



Emisión láser en películas delgadas

TITULACIÓN: *Graduado/a en Física por la ULL*

AUTORA: *Sonia Bueno Felipe*

TUTOR: *Fernando Lahoz Zamarro*

Índice

1	Introducción	6
2	Objetivos	10
3	Metodología	11
3.1	Muestras, aparatos y montajes experimentales	11
3.1.1	Rubreno	11
3.1.2	Perovskitas	13
3.1.3	MEH-PPV	14
4	Resultados y discusión	19
4.1	Resultados en rubreno	19
4.2	Resultados en perovskitas	22
4.3	Resultados en MEH-PPV	24
4.3.1	Láser	25
4.3.2	ASE	28
5	Conclusiones	33

Resumen

In this work we make an approach to some spectroscopy related concepts such as luminescence, emission spectra, the characteristics of absorption and emission, laser and amplified spontaneous emission. We address specifically the concept of fluorescence as it is the phenomenon in which the current line of investigation of this work is based, starting by giving a theoretical background in some basic aspects and then proceeding to a more detailed study of our state-of-the-art samples, commenting the importance of each one of the samples separately and focusing in the optical properties that make them some of the most important components in the field. These samples are thin film composites with different active layers including the organic polymer poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene] (MEH-PPV), the organic semiconductor 5,6,11,12-Tetraphenyltetracene (rubrene) and organometallic TiO_2 perovskites. These material have an extensive literature being one of the most popular topics due to their high charge carrier mobility, astounding growth rates of their efficiencies, advantageous costs of production, among other issues.

We set the main objectives: the optical the characterization of the different materials, and the analysis of various types of setups to try to obtain different types of emission like laser, or amplified spontaneous emission.

We show the specifications of the samples of rubrene, perovskites and MEH-PPV; to cover the characteristics of the thin film composites. Then we briefly talk about the devices used for the optical characterization, mentioning some of their specifications and proceed to show the set ups that we utilized for the absorption, emission, lifetimes, etc. A theoretical background is given for a better comprehension of the results derived from the optical characterization.

The experimental results are displayed and discussed separately for each one of the materials. We study thoroughly the processes that take place, highlighting the particular peculiarities of each sample. For the rubrene samples the absorption spectrum was analyzed for different samples and their lifetimes were studied according to the diagram levels of the rubrene. No ASE emission was observed. For the perovskite based samples we study the lifetime of compact and porous perovskites, giving also an analysis of their emission spectra. For the MEH-PPV we start with the absorption and emission spectra of different composites, no laser phenomenon was observed for the samples but narrow emission peaks were observed, showing variable wavelength according to the angle of detection; as well as ASE, whose threshold power was studied for the different composites.

All the results were compared with those that can be found in the literature and delve into the possible causes for ones that do not adjust to what we expect.

Finally we sum up the measurements we made and present the conclusions we reached in this project.

1 Introducción

In this chapter we are going to address a brief introduction to some theoretical basis of some concepts, necessary to be able to completely understand what has been done in this work. We will also overview what has been done along the years to the materials that we studied.

Llamamos *luminiscencia* a la emisión de luz por parte de cualquier sustancia. Ésta ocurre desde estados electrónicamente excitados. Podemos dividir la luminiscencia en dos grandes grupos: la fluorescencia y la fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado. En estados singlete excitados, el electrón en el orbital excitado está emparejado (con espín opuesto) al segundo electrón en el orbital del estado fundamental. Con lo que el decaimiento al estado fundamental está permitido por el espín y ocurre rápidamente mediante la emisión de un fotón. La tasa de emisión de la *fluorescencia* es típicamente de 10^8 s^{-1} , es decir que un tiempo de vida de fluorescencia típico estaría cerca de los 10 ns. Cuando hablamos de *tiempo de vida*, nos referimos al tiempo medio que tarda un fluorocromo (compuesto químico que es capaz de reemitir luz cuando es excitado) en volver al estado fundamental desde su excitación. La *fosforescencia* se produce desde estados triplete excitados. No se pueden dar los decaimientos al estado fundamental y la tasa de emisión es lenta ($10^3 - 10^0 \text{ s}^{-1}$), con lo que los tiempos de vida típicos van desde milisegundos a segundos (aunque los hay incluso de minutos).

Los datos espectrales de fluorescencia son representados normalmente con espectros de emisión. Un *espectro de emisión* de fluorescencia es una representación de la intensidad de fluorescencia frente a la longitud de onda (en nanómetros).

En general la energía típica de la emisión va a ser menos que la energía absorbida, por lo que la fluorescencia se dará a energías menores o, de forma equivalente, a longitudes de onda mayores que la absorción. Este fenómeno se conoce como *desplazamiento de Stokes* (ver figura 1).

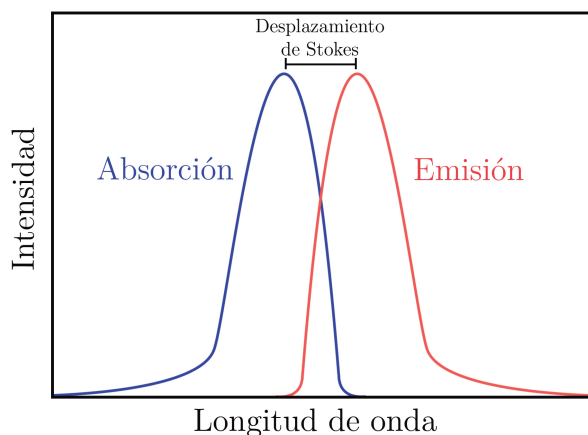


Figura 1: Desplazamiento de Stokes

Otra propiedad importante de la fluorescencia es que la emisión es independiente de en qué zona del espectro excitamos la muestra. Tras excitar en niveles electrónicos y vibracionales más altos, el exceso de energía es disipado rápidamente, dejando al fluorocromo en el nivel vibracional más bajo del primer estado excitado. Esta relajación es debida presumiblemente a una fuerte superposición de un gran número de energías muy parecidas. Es por ello que la absorción y la emisión son fenómenos independientes^[1].

Los procesos de luminiscencia se dan por emisión espontánea de las moléculas, sin embargo existen otros procesos que se deben a la emisión estimulada de las mismas, uno de ellos es el láser. Las siglas *LASER* vienen del inglés “light amplification by stimulated emission of radiation” es decir *amplificación de luz por emisión estimulada de radiación*. La luz láser presenta una serie de características como directividad, monocromaticidad, alta densidad de potencia de la que se puede obtener un campo eléctrico extremadamente fuerte (concentración muy alta de fotones) y posibilidad de obtener pulsos muy cortos de luz.

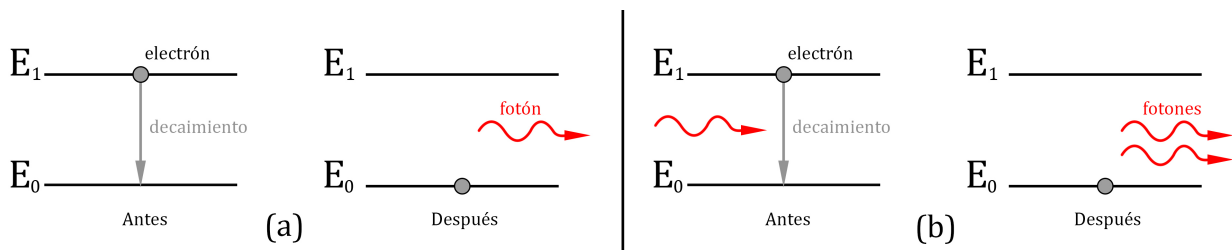


Figura 2: (a) Emisión espontánea; (b) Emisión estimulada

La *estructura básica de un láser* consta de un *medio de ganancia* (o medio activo) con *inversión de población* entre dos espejos.

Cuando ocurre una transición en átomos entre dos niveles de energía, los átomos en el nivel más alto emitirán luz y los átomos en el nivel más bajo absorberán luz. La *emisión estimulada* y la *absorción* ocurren simultáneamente mientras los átomos estén distribuidos en el nivel fundamental y los niveles excitados. La probabilidad de una transición inducida de un nivel excitado a otro de menor energía es la misma que la probabilidad de transición del nivel con menor energía a otro superior. De forma normal, un medio tiene más átomos en su estado fundamental que en el excitado, dando como resultado una absorción neta de luz.

Para obtener *emisión láser* partimos de un sistema experimental en el que un material, que llamaremos *medio activo*, formado por moléculas con dos niveles de energía, colocado entre dos espejos planos paralelos, es excitado con un bombeo tal que excita del nivel fundamental al nivel excitado; aumentando la población de moléculas en el estado excitado. Al tener moléculas excitadas se dará el fenómeno de *emisión espontánea* (que es la que se produce cuando los electrones de un cierto elemento se encuentran en niveles excitados y espontáneamente decaen, emitiendo así fotones en cualquier dirección; ver fig. 2). Estos fotones tendrán energía equivalente a la diferencia entre el nivel excitado y el fundamental. Como la dirección es aleatoria, podemos suponer que parte de los fotones emitidos tendrá dirección perpendicular a los espejos, lo que hará que éstos se reflejen en dichos espejos, volviendo a pasar por el medio activo y provocando *emisión inducida* (la cual se puede producir cuando, al incidir una onda electromagnética sobre un electrón excitado, éste decae el nivel fundamental, emitiendo radiación con la misma dirección y frecuencia que la incidente; ver fig. 2). A medida que este proceso se va repitiendo, la intensidad de radiación en dicho eje aumenta y, si uno de los espejos se construye tal que su transmisividad sea ligeramente superior de 0, parte de la radiación de los fotones podrá escapar de los espejos al exterior creando lo que conocemos como láser.

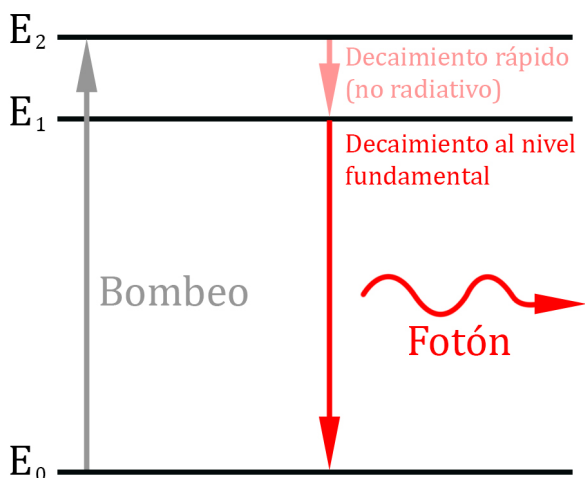


Figura 3: Esquema de la emisión láser en un sistema de tres niveles

versión de población y es lo que permite superar la condición umbral del láser^[2].

La *emisión espontánea estimulada o ASE* (del inglés “Amplified Spontaneous Emission”) es un proceso en que la emisión emitida espontáneamente (luminiscencia) es amplificada^[3]. Está íntimamente relacionado al bombeo láser. Esta emisión ASE consiste en una radiación intensa, altamente direccional emitida por un medio alargado que ha sido preparado con inversión de población, en ausencia de una cavidad láser. La condición umbral del ASE se cumpliría cuando un fotón emitido espontáneamente en un extremo de la muestra induce otro en el otro extremo^[4]. En general, el ASE va acompañado por la guía de onda y propiedades de polarización de la emisión del medio activo^[5].

En los últimos años el uso del láser se ha extendido considerablemente. Una gran variedad de láseres tanto de estado sólido, como de colorante y de gas están fuertemente consolidados en la industria. Sin embargo entre la comunidad científica ha crecido el interés en láseres con medios activos poco convencionales^[6]. En este trabajo siguiendo esta línea hemos intentado encontrar emisión láser en varios materiales orgánicos, e híbridos orgánico-inorgánicos. En concreto se ha hecho un estudio de varias películas delgadas de rubreno, MEH-PPV y perovskitas organometálicas.

En 1990, Burroughes et al.^[7] desarrollaron un diodo emisor de luz basado en polímeros orgánicos. Este trabajo pionero atrajo mucha atención en el ámbito de las aplicaciones optoelectrónicas, destacándose el uso de estos polímeros como medio para conseguir emisión láser y colocando los polímeros orgánicos como una alternativa viable y barata como fuentes de luz. Siendo además posible modificar la longitud de onda de emisión en un amplio rango espectral mediante modificaciones a la estructura molecular de los polímeros^[8].

Pero este proceso requiere una condición, conocida como *condición umbral del láser* para que la radiación comience a amplificarse. Esta condición dicta que, para niveles con igual degeneración, el número de moléculas en el estado excitado debe ser superior al fundamental. Lo cual es en principio imposible en un sistema de dos niveles. Por ello debe cambiarse el medio activo. Suponiendo un medio ahora de tres niveles (E_0 , E_1 , E_2), si el bombeo es tal que excitamos directamente los electrones desde el estado fundamental E_0 al segundo nivel E_2 (en lugar del primero E_1) y se cumple que el decaimiento de electrones entre estos dos niveles ($E_2 \rightarrow E_1$) es más rápido que la velocidad de bombeo, entonces podemos conseguir que la población de E_1 sea mayor que la de E_0 . Esto se conoce como in-

Entre los polímeros orgánicos encontramos el *5,6,11,12-Tetraphenyltetracene* o *rubreno* que es un semiconductor orgánico que presenta una gran movilidad de portadores de carga^{[9][10]}, con aplicaciones en electrónica como la fabricación de transistores orgánicos OFET^[11] o diodos orgánicos de emisión de luz OLED^[12]. Se ha observado una mayor distancia de dispersión de excitones en comparación con otros semiconductores^[13], además de otras propiedades ópticas^{[14][15][16]}.

Una de las ventajas de este hidrocarburo es que se puede obtener cristales con morfologías que abarcan desde láminas delgadas hasta cristales gruesos^[17], lo que lo convierte en un material versátil a la hora de realizar estudios sobre él.

Sin embargo, los procesos de fotoluminiscencia en el rubreno siguen sin entenderse en profundidad, en parte debido a que estos procesos son muy sensibles a las impurezas que pueda haber en el cristal^[18]. Encontrándose, por ejemplo, emisión debida a *band-gap states* relacionada con las impurezas del cristal^[19].

El *poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]* o *MEH-PPV* es uno de los polímeros semiconductores más investigados para sistemas optofluídicos. Uno de los primeros diodos LED basado en un polímero orgánico empleó MEH-PPV en contacto con calcio, alcanzando eficiencias cuánticas de aproximadamente un 1%^[20]. Este alto rendimiento cuántico sugería la posibilidad de conseguir emisión láser de varias formas, por ejemplo láseres basados en tintes orgánicos, donde el polímero conjugado actúa como un cromóforo activo ya sea en solución o combinado con otro polímero que haga las veces de receptor o láseres basados en polímeros sólidos. Todo ha contribuido a la popularización del MEH-PPV, que a día de hoy es uno de los polímeros orgánicos más estudiados, habiéndose reportado ya con anterioridad el uso de este polímero para conseguir emisión láser en placas delgadas^[8], además de en muchas otras configuraciones.

Por último tenemos las perovskitas organometálicas. Se denomina de forma general como *perovskita* a aquellos materiales óxidos con la fórmula ABO_3 , donde A se corresponde típicamente con un metal alcalinotérreo o un ion lantánido y B con un ion de metal de transición. Las perovskitas organometálicas son perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas las cuales muestran un gran potencial en el campo optoelectrónico dadas las eficiencias relativamente altas que se han encontrado en diodos, láseres y transistores emisores de luz en los últimos años^[21]. Más concretamente se ha encontrado su atractivo comercial para placas solares desde su demostración para uso en células solares en 2009^[22], lo que las popularizó rápidamente entre la comunidad científica dado su bajo coste^{[23][24]} y alta eficiencia, que lo convertían en uno de los candidatos más prometedores para reemplazar al silicio. Desde esa primera demostración en 2009 con una modesta eficiencia del 4%, rápidamente se lograron eficiencias del 10% en 2012^{[23][25]} hasta eficiencias superiores al 20% entre 2017 y 2018^{[26][27][28][29][30]}, llegando incluso a eficiencias del 25% en 2019^[31]. De entre los materiales de transporte de electrones que se usan en perovskitas, el TiO_2 ha destacado por su alta movilidad de electrones, alta transparencia óptica y récords de eficiencia^{[32][33]} siendo las capas transportadoras de electrones de TiO_2 las más extendidas en el estudio de células solares híbridas basadas en perovskitas.

2 Objetivos

Now we will name the main goals and expectations of this work.

El objetivo de este trabajo es la caracterización óptica de las muestras de rubreno, perovskitas y MEH-PPV ya mencionadas. Siendo las principales metas la obtención de emisión láser y emisión espontánea amplificada (ASE). O al menos la comprobación de si nuestras muestras tienen la capacidad para presentar estos fenómenos. Con este fin se estudió la absorción de los materiales, los tiempos de vida y la emisión en función de la potencia incidente.

3 Metodología

In this section we make an approach to the samples, showing their technical specifications. We address also the equipment that we utilized to make the different measurements. Finally we mention how we treated later some of the results to make some theoretical fits.

3.1 Muestras, aparatos y montajes experimentales

3.1.1 Rubreno

Se midieron seis láminas delgadas de Rubreno depositadas sobre un sustrato de vidrio, cedidas por el Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla (ICMSE).



Figura 4: Muestra de rubreno Ru018

Nombre de la muestra	Espesor de la muestra [nm]	Índice de refracción $n(600 \text{ nm})$
Ru010	100	1.75
Ru011	100	1.69
Ru012	100	1.70
Ru018	100	1.71

Tabla 1: Especificaciones de las muestras de rubreno sin recubrimiento

Nombre de la muestra	Espesor de la muestra [nm]	Índice de refracción de la muestra $n(600 \text{ nm})$	Espesor del recubrimiento [nm]	Índice de refracción del recubrimiento $n(600 \text{ nm})$
Ru017	100	1.74	250	1.55
Ru019	100	1.74	300	1.55

Tabla 2: Especificaciones de las muestras con recubrimiento de adamantano

Se efectuaron varias medidas de diferentes parámetros: Espectros de absorción, que se llevaron a cabo con un espectrofotómetro de doble haz, modelo Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer de la casa Agilent Technologies; tiempos de vida, que se midieron con un espectrómetro de conteo de fotones LifeSpec II de la casa Edinburgh Instruments; se midió también la emisión de las muestras, excitando con un láser continuo de longitud de onda 405 nm, utilizando el mismo espectrómetro LifeSpec II.



Figura 5: (a) Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer; (b) LifeSpec II

La intensidad del decaimiento de los tiempos de vida observados se pueden ajustar a una doble exponencial de la forma

$$I(t) = B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2} \quad (1)$$

El tiempo de vida medio viene dado por^[1]

$$\tau_{av} = \frac{B_1 \tau_1^2 + B_2 \tau_2^2}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2} \quad (2)$$

Si llamamos f_1 y f_2 a las dos componentes fraccionales del decaimiento

$$f_i = \frac{B_i \tau_i}{\sum_i B_j \tau_j} \quad (3)$$

$$i, j = 1, 2$$

Con lo que se puede reescribir el tiempo de vida medio como

$$\tau_{av} = f_1 \tau_1 + f_2 \tau_2 \quad (4)$$

3.1.2 Perovskitas

Las muestras de perovskitas fueron fabricadas por el Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla (ICMSE).



Figura 6: Muestra de perovskita compacta con recubrimiento de PMMA

Las perovskitas que utilizamos son perovskitas de óxido de titanio (TiO_2). Las muestras tenían tres morfologías diferentes, dos eran porosas y una compacta. Colocadas las tres sobre un sustrato de vidrio.

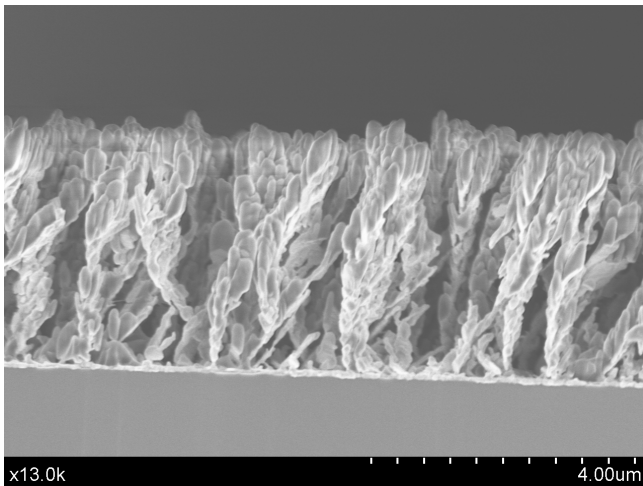


Figura 7: Imagen de microscopía electrónica de una perovskita porosa. Imagen propiedad del ICMSE

Nos referiremos a las perovskitas porosas como Perovskita 70° y Perovskita 85° (por sus parámetros de fabricación), y a la perovskita compacta con recubrimiento de PMMA como Perovskita compacta.

Como se puede observar en la figura 7, la perovskita presenta una estructura columnar, ésta es la responsable de la porosidad de la misma.

Para las muestras de perovskitas también se realizaron medidas de los tiempos de vida así como de la emisión con el mismo instrumento que utilizamos para el rubreno (fig. 5b) siguiendo un procedimiento completamente análogo. Esta vez excitando en 470 nm.

3.1.3 MEH-PPV

Las muestras de MEH-PPV fueron fabricadas por el Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla (ICMSE).

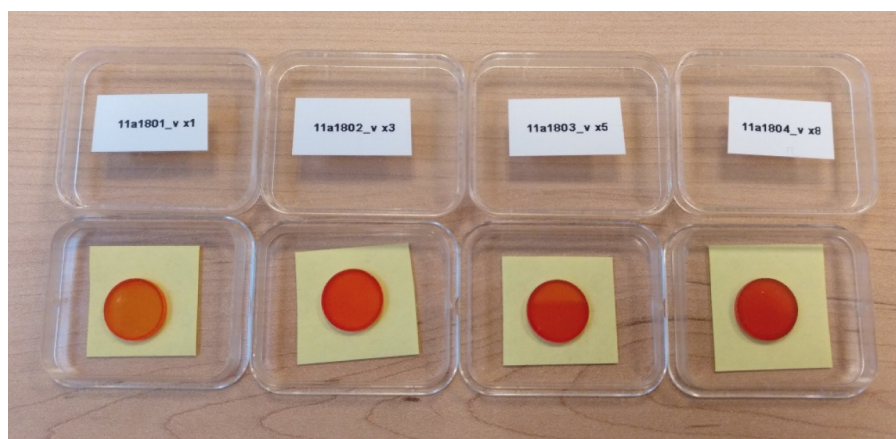


Figura 8: Muestras de MEH-PPV con diferente número de capas de polímero sobre un sustrato de vidrio

En la figura anterior vemos las muestras que consisten en una o más capas de polímero depositadas sobre un sustrato de vidrio. No tienen estructura de cavidad resonante. A la hora de representar los datos que medimos nos referiremos a ellas como x1, x3, x5 y x8; según su número de capas.

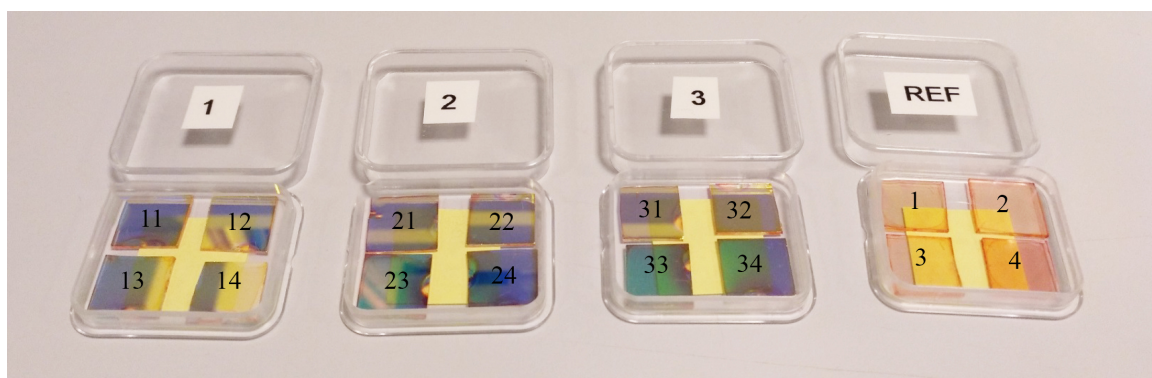


Figura 9: Resonadores luminiscentes de MEH-PPV (cavidades) y muestras de referencia

Realizamos también medidas sobre resonadores luminiscentes de MEH-PPV, muestras de MEH-PPV depositadas sobre un sustrato de cuarzo y recubiertas por varias capas finas de cuarzo y pentaóxido de diniobio, que tienen índice de refracción muy diferente y forman la estructura de cavidad resonante. En la siguiente figura se puede ver un esquema detallado

nm; ya que este láser tiene pulsos de entre 3 ns y 6 ns que alcanzan una potencia máxima de 1 J, muy superior a las potencias que podíamos obtener con los láseres continuos de los que disponíamos en el laboratorio. Focalizando la emisión con una lente biconvexa en una fibra óptica, acoplada a las rendijas de entrada de un equipo Andor SR-500i-B2, y detectando con una cámara CCD Newton 970EMCCD.

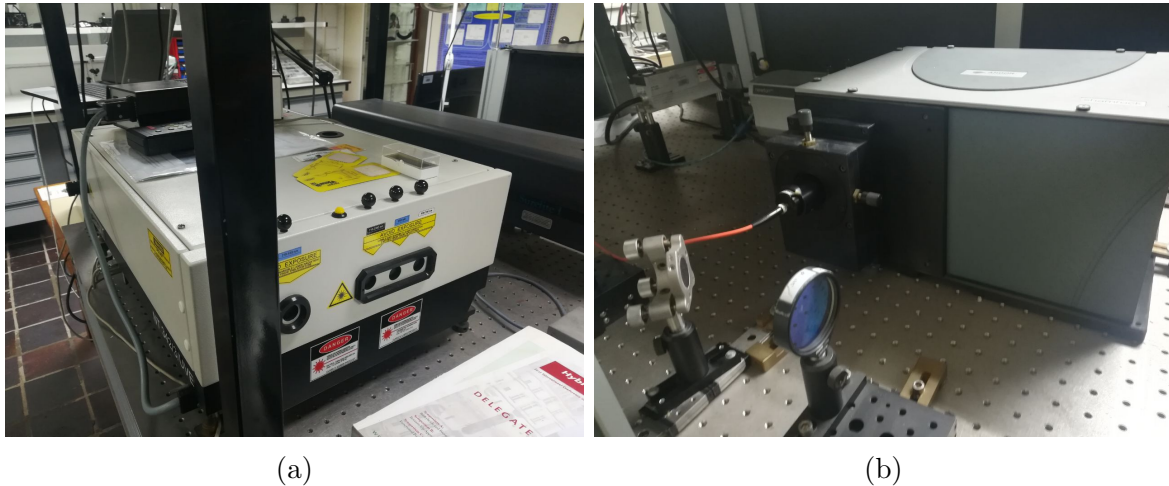


Figura 12: (a) OPO NT 342/3/YVE; (b) Andor SR-500i-B2

Para intentar obtener emisión láser y ASE se utilizaron los siguientes montajes, similares al descrito anteriormente para la emisión, pero variando el ángulo de incidencia de la fuente de excitación sobre la muestra.

Montaje láser

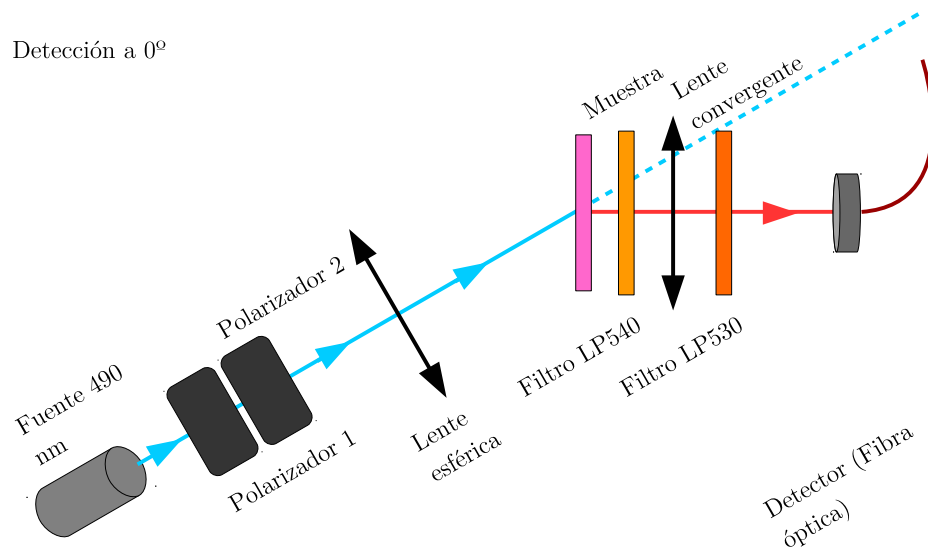


Figura 13: Montaje adecuado para obtener emisión láser

Montaje ASE

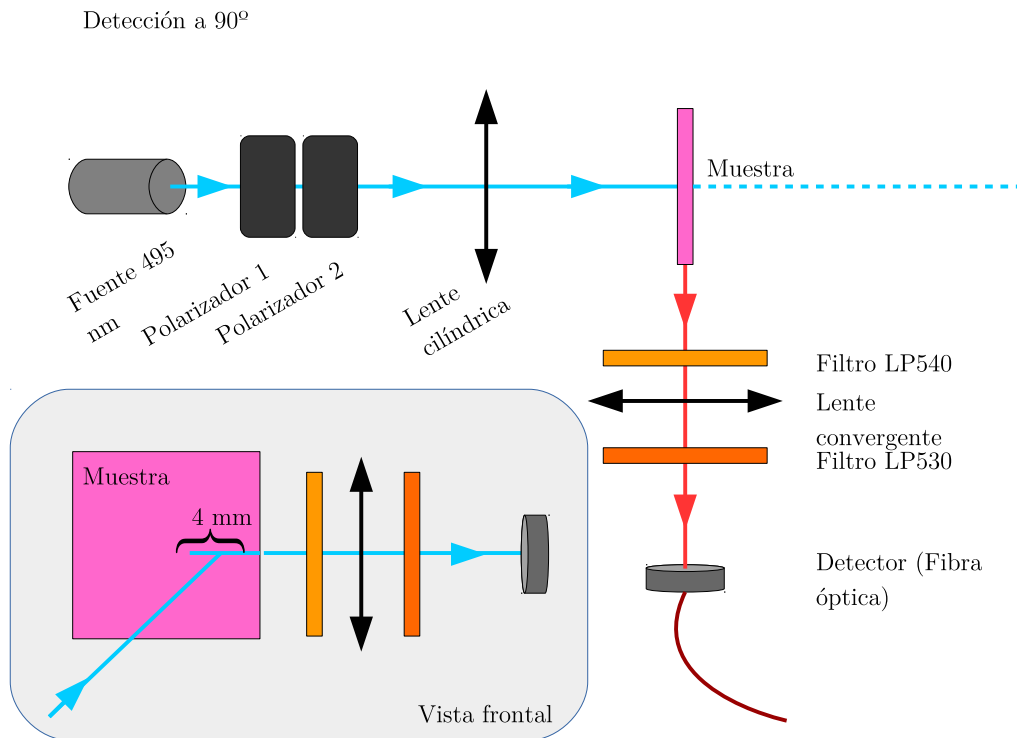


Figura 14: Montaje adecuado para obtener ASE

Como puede verse en la figura 13 y en la figura 14, en primer lugar se usaron dos polarizadores para controlar la potencia de excitación. Además de esto, un slit horizontal permitía regular el spot del láser sobre la muestra y un trigger mecánico el tiempo de exposición sobre ella para evitar posibles daños debido a las altas potencias de excitación.

4 Resultados y discusión

The results obtained from the experiments are presented hereunder separated by samples. They will be explained and discussed from a scientific point of view.

4.1 Resultados en rubreno

En primer lugar medimos la absorbancia de las muestras

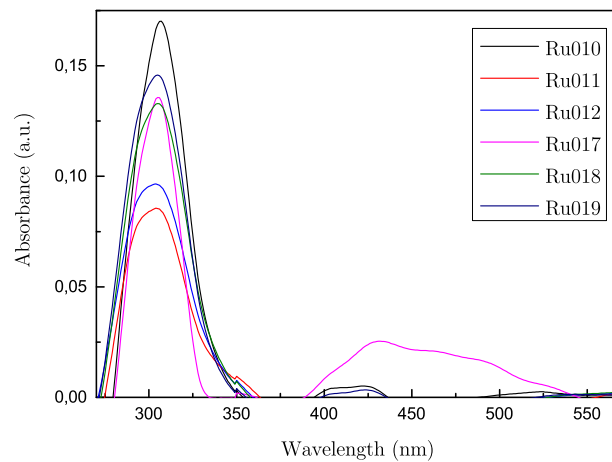


Figura 15: Absorbancia de las muestras de rubreno

En la gráfica anterior se ha sustraído el baseline para que sea posible observar mejor la absorbancia de las muestras.

A partir de la absorbancia (A) del material se obtuvo la transmitancia (T)

$$A = -\log_{10}T \quad (5)$$

$$T = 10^{-A} \quad (6)$$

Y el coeficiente de atenuación (σ)

$$\sigma = \frac{A \ln 10}{n l} \quad (7)$$

donde l es la longitud del camino óptico recorrido por la luz en la muestra y n es la densidad numérica del material, que para moléculas con una masa molecular bien definida se calcula como $n = \frac{N_A}{M} \rho$, siendo N_A el número de Avogadro, M la masa molecular y ρ la densidad de masa del material. Con estos tres parámetros nos podemos hacer una idea de en qué parte del espectro absorbe la muestra y con qué eficiencia.

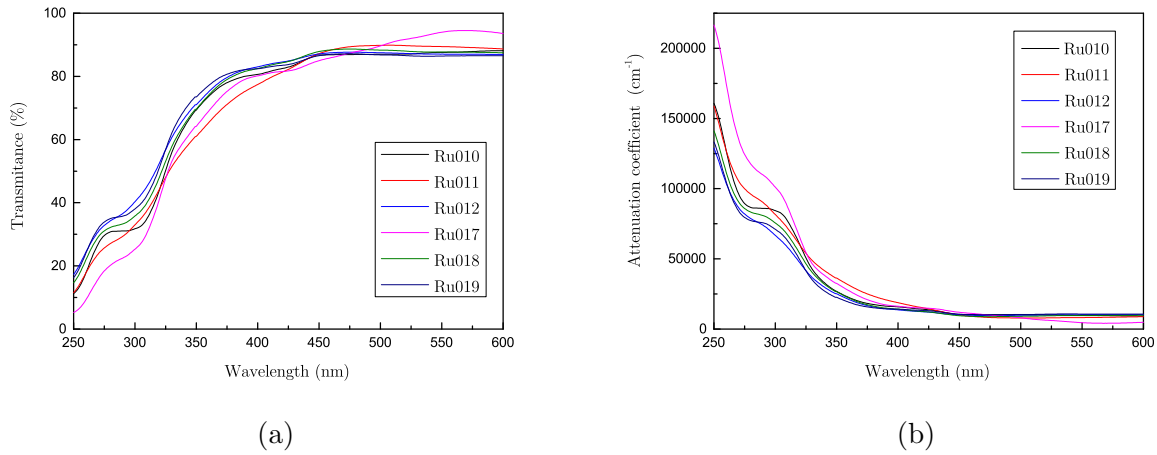


Figura 16: (a) Transmitancia de las muestras; (b) Coeficiente de atenuación de las muestras

El rubreno presenta su máximo de absorbancia en 305 nm y tiene una banda menor centrada en 415 nm. Posteriormente excitaríamos la muestra en esta última, en el borde de altas energías, dados los láseres disponibles en el laboratorio.

Ajustamos el decaimiento de las muestras de rubrenon a una doble exponencial según la ecuación 1, utilizando los valores experimentales que se muestran en la siguiente tabla

Nombre de la muestra	B1	B2	f1	f2	τ_1	τ_2
Ru010	910088	1225	0.9940	0.0059	0.781	3.4907
Ru012	2.4502E9	8776	0.9999	1.6604	0.3811	1.7668
Ru011	3278	1.2973E8	0.0001	0.9998	2.0838	0.47046
Ru019	126445	1392	0.9561	0.04381	1.0772	4.48405
Ru018	20579	697879	0.0987	0.9012	3.0559	0.8224
Ru017	495831	1172	0.9870	54.472	0.0129	4.8576

Tabla 3: Datos del ajuste del decaimiento a una doble exponencial (ver eq. 1)

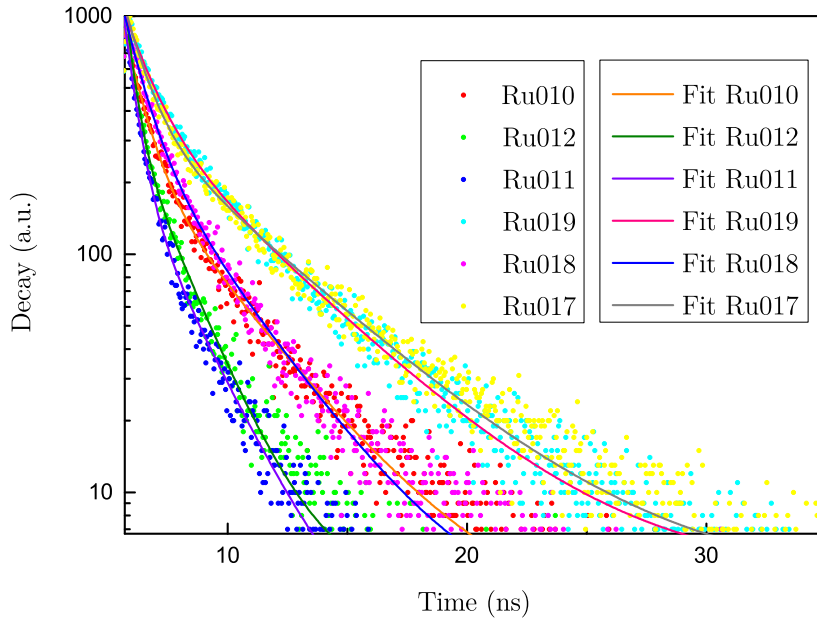
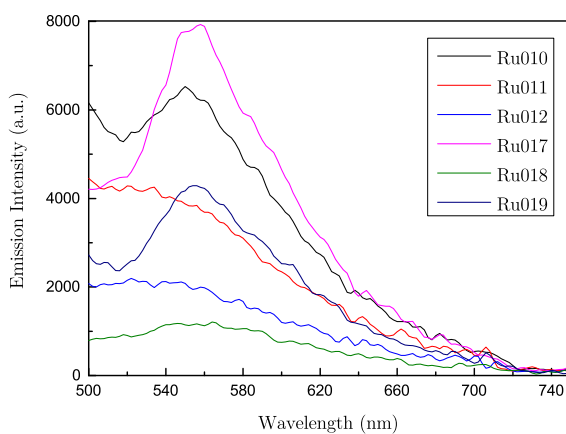
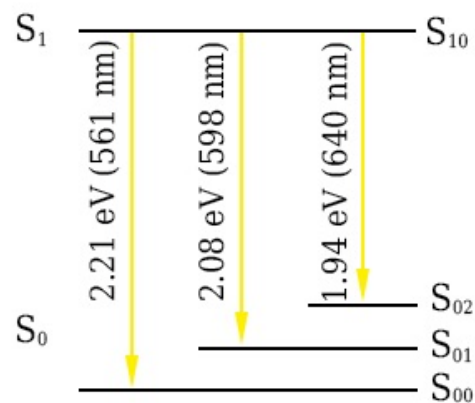


Figura 17: Decaimiento de las muestras de rubreno

La figura 17 muestra que las muestras con recubrimiento de adamantano Ru017 y Ru019 presentan un tiempo de decaimiento mayor. Los diferentes tiempos de decaimiento en el resto de las muestras se deben a los distintos procesos de decaimiento no radiativo que se dan en cada una de ellas.



(a)



(b)

Figura 18: (a) Emisión de las muestras; (b) Niveles de energía del rubreno

Como podemos observar, el espectro de emisión obtenido para el rubreno coincide con el

esperado según la literatura^[34], el cual muestra su máximo de emisión centrado en 560 nm y que decae hasta desaparecer alrededor de los 700 nm. Esta banda se debe a las transiciones entre el primer nivel del rubreno y su estado fundamental degenerado, tal como puede verse en la figura 18b.

Finalmente procedimos a buscar ASE, sin embargo no nos fue posible obtener este tipo de emisión. Esto se debe a que la intensidad de emisión era muy baja, en otras palabras, era un material poco eficiente en términos de luminiscencia. Para poder observar la emisión ASE la intensidad de la emisión estimulada tendría que dominar sobre la intensidad de la espontánea.

4.2 Resultados en perovskitas

De forma análoga a lo realizado en la subsección anterior, los datos del decaimiento de las perovskitas se pueden ajustar a una doble exponencial (ver ec. 1) con los datos de la siguiente tabla, también calculamos el tiempo de vida medio que viene dado por la ecuación 4

Muestra	B1	B2	f1	f2	τ_1	τ_2	τ_{av}
Perovskita compacta	437.26	481.55	20.085	79.915	20.452	73.893	63.160
Perovskita porosa 70°	800.18	225.69	47.372	52.628	7.048	27.760	17.948
Perovskita porosa 85°	855.84	183.25	45.035	54.965	6.407	36.518	22.960

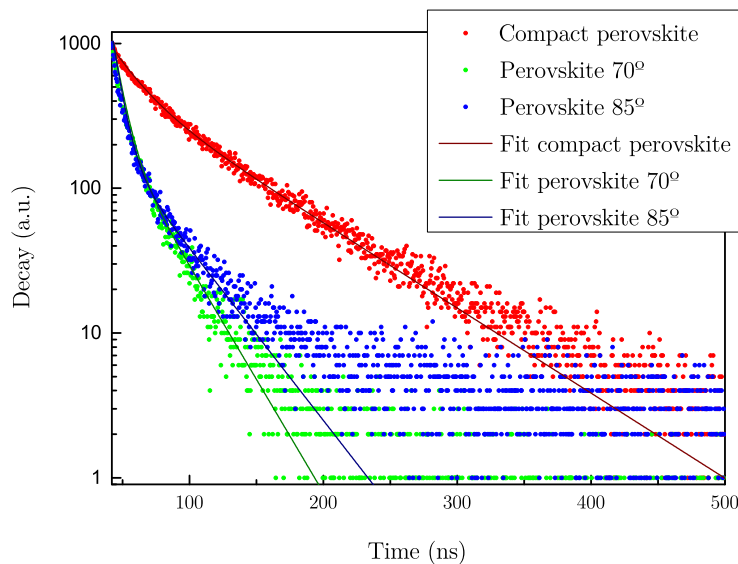


Figura 19: Decaimiento de las perovskitas

En la gráfica anterior observamos el decaimiento de las muestras tras excitarlas en 470 nm. Vemos que éste depende de la polarización de la muestra, que son los resultados esperados dado que las perovskitas depositadas a 70° y 85° son fibras verticales de perovskitas (ver fig.

7), que se asocian en una dirección dando lugar a una anisotropía óptica, y se ha observado previamente que el tamaño del cristal está relacionado con los tiempos de vida: cuanto más pequeño es el tamaño del cristal, menor es el tiempo de vida^[35].

Además es notable que el tiempo de decaimiento de las perovskitas porosas es mucho menor que el de la perovskita compacta. Esto se debe a que las perovskitas porosas absorben la humedad del ambiente y por ello presentan más canales de desexcitación no radiativa. La perovskita que llamamos compacta, por otro lado, no absorbe tanta humedad gracias al recubrimiento de PMMA y decae más lentamente.

Que la perovskita sea porosa implica que absorbe la humedad del ambiente y disminuye su eficiencia lumínica: La humedad hace que se relajen no radiativamente ya que ceden su energía a las moléculas de agua. Es por esta baja eficiencia lumínica por la que posteriormente no buscaríamos emisión ASE.

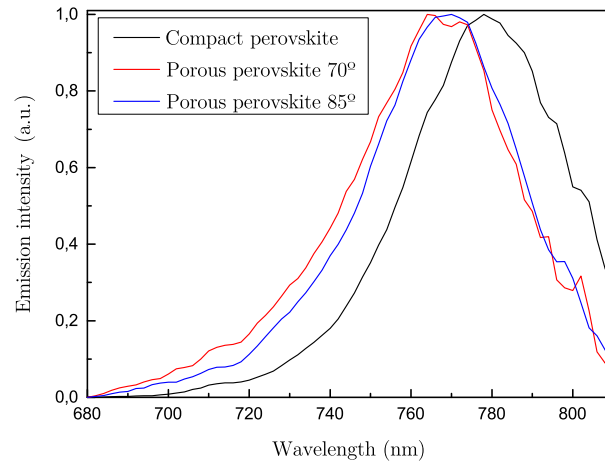


Figura 20: Emisión de las perovskitas

Cuando representamos los datos de la emisión observamos también una dependencia con la porosidad. Hay un desplazamiento hacia el azul de las muestras porosas respecto a la perovskita compacta.

4.3 Resultados en MEH-PPV

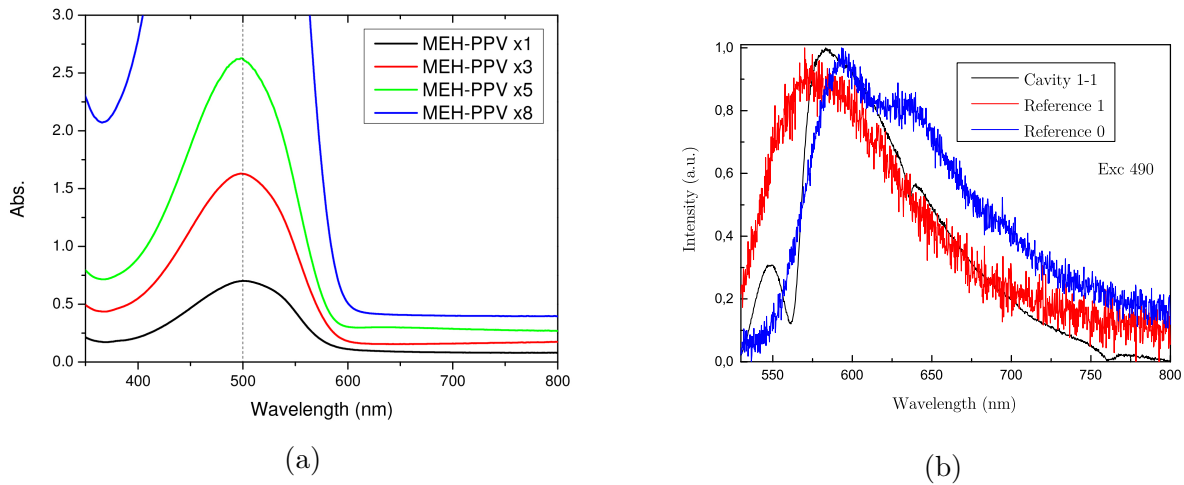


Figura 21: (a) Espectro de absorción de las muestras. Imagen propiedad del ICMSE; (b) Espectro de emisión de las muestras

El espectro de absorción de las muestras presenta una banda ancha centrada aproximadamente en 500 nm que coincide con lo descrito en la literatura^[36] y que se atribuye a las transiciones electrónicas $\pi - \pi^*$ del MEH-PPV^[37]. Siguiendo este espectro de absorción se utilizaron láseres de 473 nm (continuo), 490 nm (pulsado) y 495 nm (pulsado) para obtener espectros de emisión de las muestras (fig. 21b). Como se observa en la figura 21b la emisión presenta una banda ancha similar a la de absorción, centrada en 625 nm, típica del desplazamiento Stokes, que también coincide con la descrita en la literatura^[36].

Otro fenómeno que observamos en la figura 21b es un desplazamiento a longitudes de onda más altas en una muestra antigua en la que habíamos estado trabajando durante algún tiempo. Este fenómeno ha sido ya descrito en la literatura^[36] ya que al excitar este tipo de polímeros durante largos períodos de tiempo se compromete la fotoestabilidad del mismo debido a la pérdida de longitud de conjugación efectiva o escisión de la cadena de polímeros.

Una vez caracterizadas ópticamente las muestras procedimos a hacer el montaje de la figura 13 para buscar emisión láser. Al no obtenerlo en ninguna de las muestras en las que medimos, procedimos a modificar el montaje (figura 14) para intentar obtener ASE: variando los ángulos de los polarizadores encontramos que llegados a una determinada potencia umbral la intensidad de la emisión aumentaba radicalmente, cambiando también el perfil del espectro de emisión, apareciendo un pico estrecho (fig. 25).

4.3.1 Láser

Para la búsqueda de emisión láser empleamos el montaje descrito en la figura 13

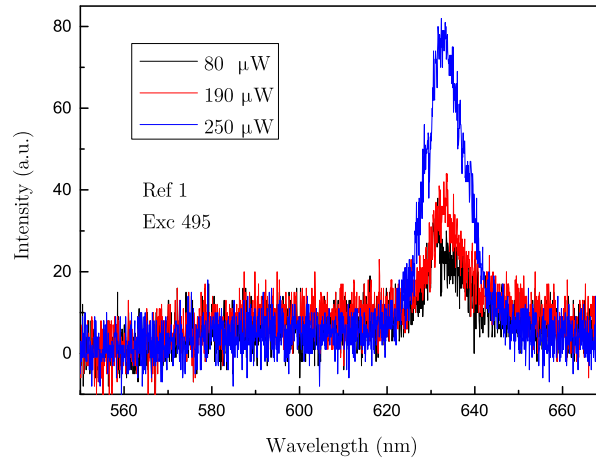


Figura 22: Espectro de emisión de la muestra de referencia 1 de MEH-PPV

Primero hicimos medidas para varias de las muestras de referencia (las que no tienen estructura de cavidad) excitando en 495 nm (ya que dicha longitud de onda está muy cerca de un máximo de absorción y por tanto se podría esperar una buena emisión) y variando la potencia que hacíamos incidir sobre las mismas.

Los resultados que obtuvimos fueron los espectros de emisión de las muestras. Como era de esperar, ya que al no ser cavidades resonantes no sería posible encontrar emisión láser.

Para la muestra de referencia 1 (fig. 22), observamos espectros con un máximo claro de emisión sobre 635 nm. Que aumentaba su intensidad cuanto mayor era la potencia incidente.

Para las cavidades resonantes sí podríamos esperar que se diera el fenómeno láser, ya que al excitar en la longitud de onda adecuada sí podrían desencadenarse los procesos de emisión inducida que amplificarían la señal y darían lugar a este tipo de emisión.

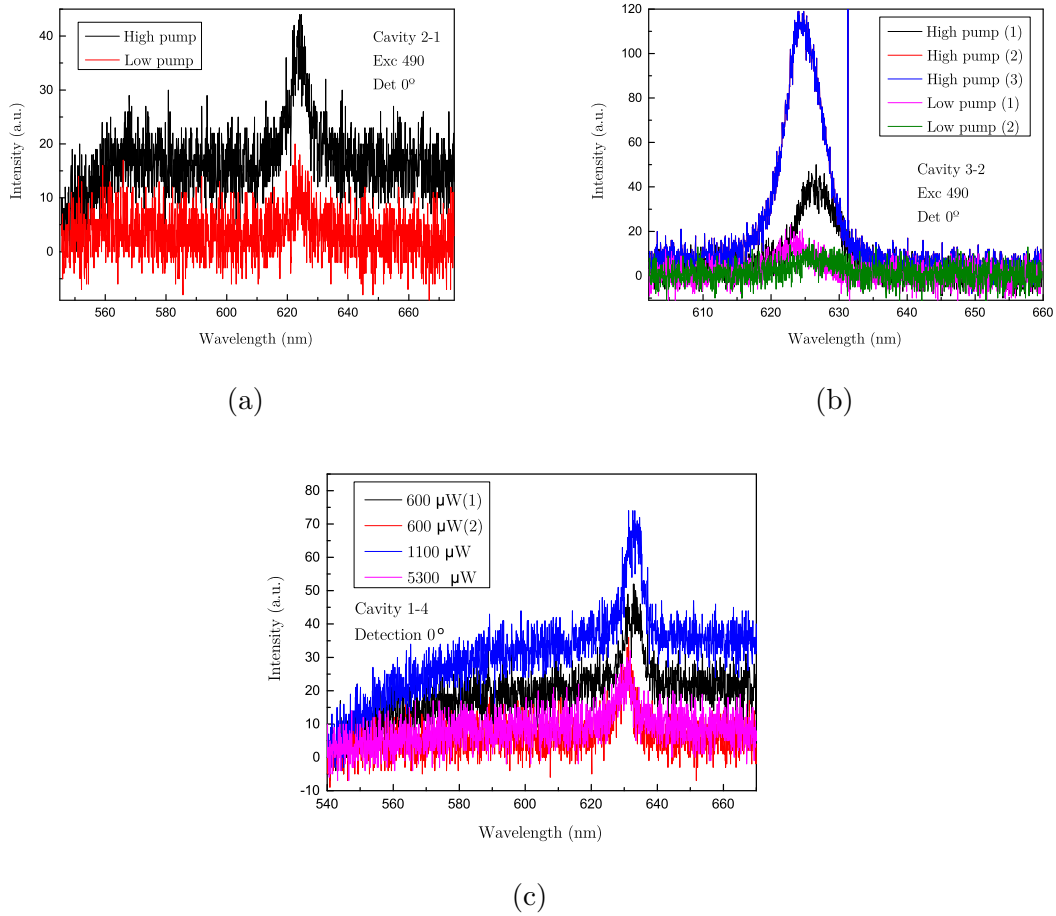


Figura 23: Esmisión de las muestras con estructura de cavidad resonante

Sin embargo no se observó emisión láser. Esto se debe a que la potencia umbral necesaria para la emisión láser era demasiado alta. Ya que, antes de alcanzarla, las muestras comenzaban a dañarse y a sublimarse.

Al igual que para las muestras de referencia, lo que vimos fueron espectros de emisión, que aumentaban o disminuían en intensidad de emisión según variáramos la potencia de bombeo.

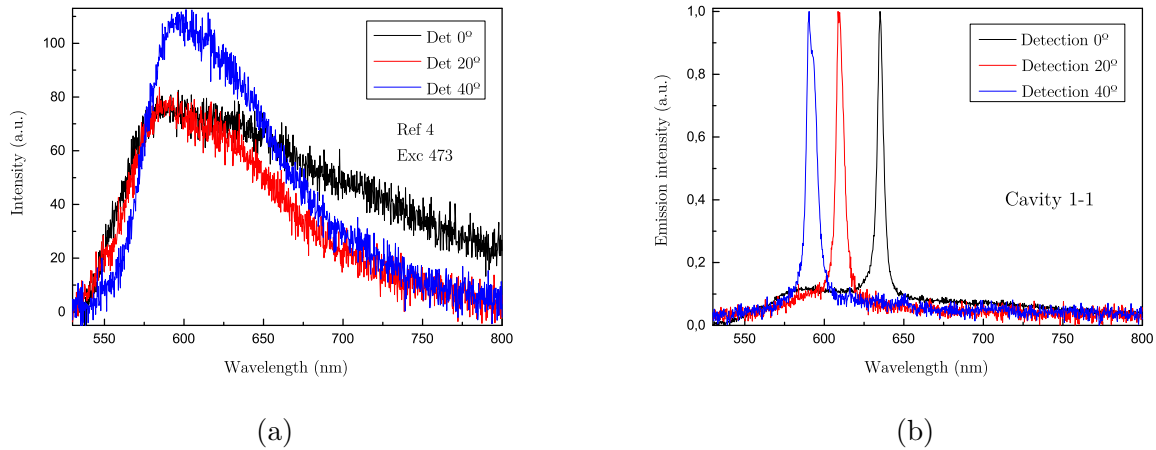


Figura 24: (a) Emisión de la Ref 4 (sin cavidad); (b) Emisión de la Cavidad 1-1

Un fenómeno interesante que observamos fue que, al variar el ángulo de detección en las muestras de referencia no se observaban cambios significativos en la emisión, tan solo ligeros cambios en la intensidad o en la anchura a mitad de altura; por otro lado, cuando variábamos el ángulo de detección para las cavidades, esta variación en el ángulo de detección se traducían en un desplazamiento a longitudes de onda menores del pico de luminiscencia del orden de decenas de nanómetros cuanto mayor era el ángulo de detección. O en otras palabras, obtuvimos un pico de emisión en el que podíamos seleccionar nosotros la longitud de onda de trabajo, de forma similar a un láser sintonizable. Podemos concluir que este hecho se debe a la cavidad. O en otras palabras, la resonancia de la cavidad depende del ángulo.

Además a causa también de la resonancia de la cavidad, la emisión toma forma de pico, quedando así mucho más localizada en un rango pequeño de longitudes de onda.

4.3.2 ASE

Para medir la emisión ASE se realizó el montaje descrito en la fig. 14

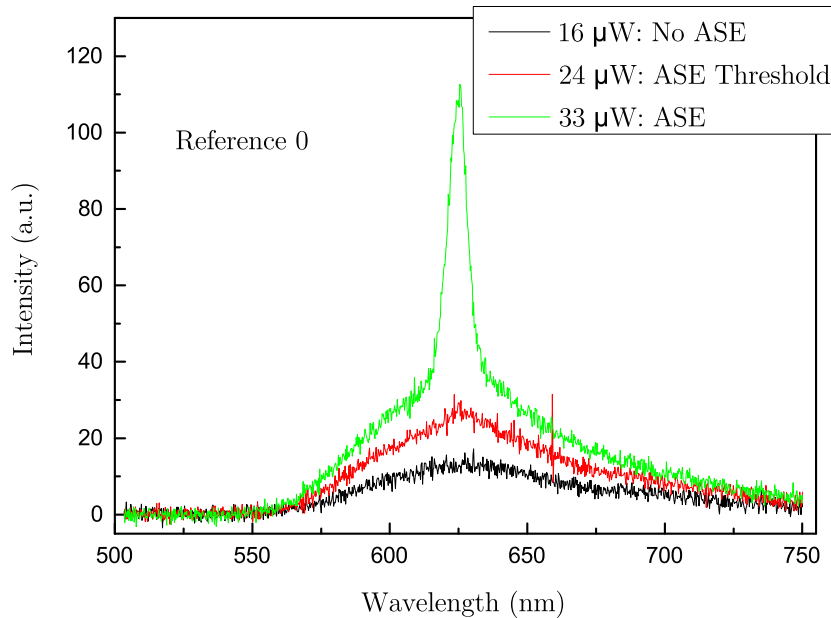


Figura 25: Medidas del umbral del ase en la muestra de referencia 0

En la gráfica anterior podemos observar el umbral de ASE que muestra la referencia 0 en función de la potencia. Esta muestra de referencia 0 es una muestra de MEH-PPV sobre un sustrato de vidrio de la que ya disponíamos en el laboratorio, había sido ya caracterizada y sabíamos que presentaba emisión ASE. Se utilizó con el objetivo de comparar la emisión de ésta con la de las nuevas muestras.

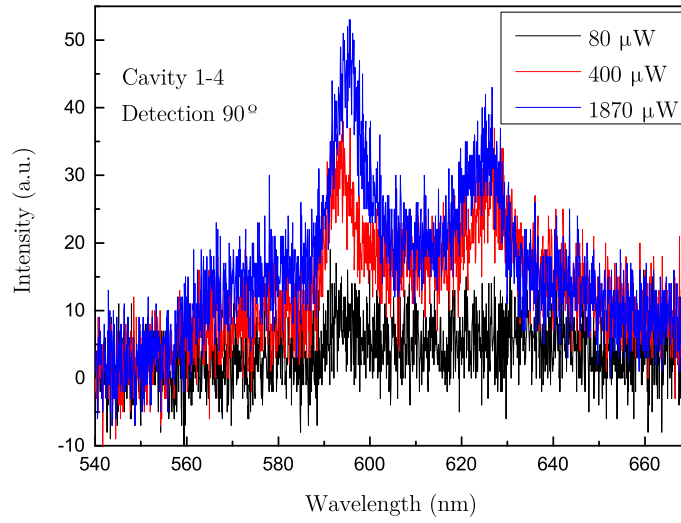


Figura 26: Emisión ASE en la cavidad 1-4

En la gráfica anterior lo que se observa es el umbral de la emisión ASE para la cavidad 1-4. Vemos que los picos debidos a la emisión ASE tienen una longitud de onda diferente al pico de luminiscencia.

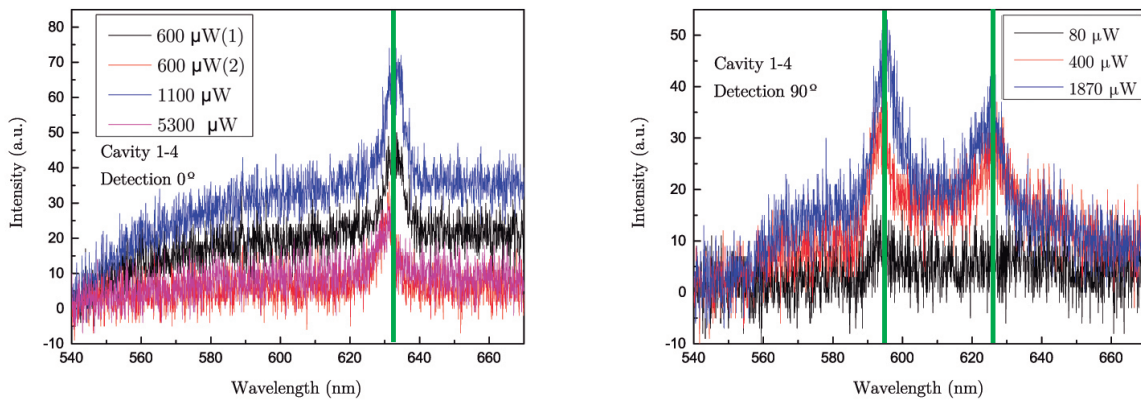


Figura 27: Luminiscencia vs ASE en la cavidad 1-4

En la figura 27 se pone esto de manifiesto. El pico correspondiente a la emisión se encuentra sobre los 632 nm, mientras que los provocados por el ASE están en 595 nm y 625 nm.

Medimos también la emisión ASE en las muestras de referencia de la figura 8:

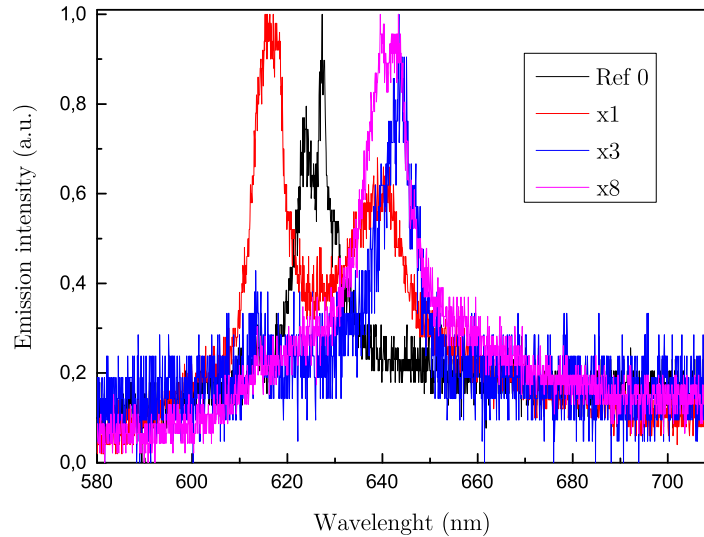


Figura 28: Emisión ASE en varias muestras de referencia

Como se muestra en las figuras 26 y 28, tanto las cavidades como las muestras del polímero sobre un sustrato presentan emisión ASE, con lo que podemos concluir que el fenómeno ASE no depende de la estructura de cavidad resonante de las muestras.

Si bien es cierto que encontramos emisión ASE, éste fenómeno se observó solo en parte de las muestras. Encontramos ASE en todas las muestras de referencia, sin embargo, únicamente lo pudimos obtener en algunas de las cavidades.

En la tabla que se presenta a continuación se puede observar para qué muestras observamos este fenómeno, así como la potencia umbral del ASE (en función del ángulo entre polarizadores) y la intensidad de emisión en el pico.

Muestra	Potencia umbral ASE	I en el pico (c.p.s.) ~ 590 nm
Ref 0*	6°	40
Ref 4*	50°	30
Ref 1*	13°	30
Ref 2*	15°	20
Ref 3*	16°	30
Cavidad 1-2	-	-
Cavidad 1-1	30°	30
Cavidad 1-3	-	-
Cavidad 1-4	20°	30
Cavidad 2-1	-	-
Cavidad 2-2	-	-
Cavidad 2-3	-	-
Cavidad 2-4	-	-
Cavidad 3-1	-	-
Cavidad 3-2	-	-
Cavidad 3-3	-	-
Cavidad 3-4	-	-

Tabla 4: Potencias umbrales ASE (en función del ángulo entre los polarizadores) e intensidad máxima en el pico.

*muestras con inhomogeneidades.

Destaca en la tabla anterior que, a pesar de ser capaces algunas de las muestras de emitir ASE, lo hacían tras excitarlas con potencias relativamente altas. Mientras que en la referencia 0 encontrábamos ASE a potencias mucho menores.

Por encima de los 40° del polarizador las muestras de las cavidades comenzaban a sublimarse. Haciendo imposible excitar a potencias más altas.

Probablemente debido a este deterioro fue por lo que no pudimos replicar la obtención de ASE para la cavidad 1-1.

Polarizador (°)	Energía ($\mu J/s$)
0*	1.4
6*	33
8*	56
8	80
10	190
14	400
16	600
18	800
20	1100
22	1500

Tabla 5: Equivalencias entre la orientación del polarizador y la energía transmitida.
*sin filtro. Exc 495 nm.

5 Conclusiones

The conclusions that the experimental results led us to are listed in this chapter.

En resumen, tanto las muestras de rubreno, como las de perovskita, como las de MEH-PPV fueron caracterizadas de forma exitosa.

En las muestras de rubreno medimos la absorbancia, calculamos la transmitancia y el coeficiente de atenuación, medimos los tiempos de vida y finalmente la emisión. Aparentemente el recubrimiento de adamantano hace que las muestras presenten un tiempo de decaimiento mayor. El espectro de emisión obtenido es el esperado, con un máximo de emisión en 560 nm (más o menos acusado dependiendo de la muestra estudiada). No fue posible encontrar emisión ASE en las muestras de rubreno, probablemente por culpa de la baja intensidad de emisión de las muestras.

Para las perovskitas no fue necesario hacer medidas de la absorción, ya que esa información ya se nos había dado junto a las muestras. Medimos los tiempos de vida y la emisión. Y observamos que la muestra de perovskita compacta¹ decaía mucho más lentamente que las perovskitas porosas dado que la primera absorbía menos humedad. Se observó también que las perovskitas porosas tenían su máximo de emisión desplazado hacia longitudes de onda menores. Además esta porosidad de las muestras causaba que su eficiencia lumínica fuera mucho peor lo que impidió la búsqueda de ASE.

Por último estudiamos las muestras de MEH-PPV. Se realizaron espectros de emisión para diversas muestras con distintas morfologías. Observamos un cambio en la longitud de onda del máximo de emisión debido al deterioro de las muestras debido al estrés provocado por la exposición prolongada a fuentes de excitación. Se realizó un montaje adecuado para la obtención de emisión láser y se excitó las distintas muestras a diferentes potencias. En las muestras de referencia obtuvimos los espectros de emisión, con picos en diferentes regiones del espectro por lo ya mencionado anteriormente. Posteriormente, en las muestras con estructura de cavidades resonantes sí esperábamos encontrar emisión láser, sin embargo lo que obtuvimos fueron una vez más los espectros de emisión. Debido, probablemente a la construcción de estas cavidades resonantes. Se pudo observar también que la longitud de onda de emisión de las cavidades dependía de el ángulo de detección.

Variando el montaje para las muestras de MEH-PPV encontramos ASE tanto en las muestras de referencia como en algunas de las cavidades. Sin embargo en la mayoría de las cavidades esto no fue posible a causa también presumiblemente del recubrimiento de las mismas. Además es destacable también que las potencias necesarias para obtener ASE eran demasiado altas, teniendo en cuenta que a potencias ligeramente mayores las muestras comenzaban a sublimarse.

¹Perovskita porosa con recubrimiento de PMMA que impide que la humedad penetre en la muestra

Referencias

- [1] Lakowicz. (2010). JR, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer.
- [2] Shimoda, K. (1991). *Introduction to laser physics* (Vol. 44). Springer.
- [3] R. Paschotta, article on 'amplified spontaneous emission' in the *RP Photonics Encyclopedia*, < https://www.rp-photonics.com/amplified_spontaneous_emission.html >, accessed on 2019-07-02
- [4] Peters, G. I., & Allen, L. (1971). Amplified spontaneous emission I. The threshold condition. *Journal of Physics A: General Physics*, 4(2), 238.
- [5] Tang, B., Zhang, Z., Liu, H., & Zhang, H. (2017). Amplified spontaneous emission, optical waveguide and polarized emission based on 2, 5-diaminoterephthalates. *Chinese Chemical Letters*, 28(11), 2129-2132.
- [6] Lahoz, F., Martín, I. R., Urgellés, M., Marrero-Alonso, J., Marín, R., Saavedra, C. J., ... & Díaz, M. (2015). Random laser in biological tissues impregnated with a fluorescent anticancer drug. *Laser Physics Letters*, 12(4), 045805.
- [7] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., ... & Holmes, A. B. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *nature*, 347(6293), 539.
- [8] Samuel, I. D. W., & Turnbull, G. A. (2007). Organic semiconductor lasers. *Chemical reviews*, 107(4), 1272-1295.
- [9] Saeki, A., Seki, S., Takenobu, T., Iwasa, Y., & Tagawa, S. (2008). Mobility and Dynamics of Charge Carriers in Rubrene Single Crystals Studied by Flash-Photolysis Microwave Conductivity and Optical Spectroscopy. *Advanced Materials*, 20(5), 920-923.
- [10] Haas, S., Stassen, A. F., Schuck, G., Pernstich, K. P., Gundlach, D. J., Batlogg, B., ... & Kirner, H. J. (2007). High charge-carrier mobility and low trap density in a rubrene derivative. *Physical Review B*, 76(11), 115203.
- [11] Podzorov, V., Sysoev, S. E., Loginova, E., Pudalov, V. M., & Gershenson, M. E. (2003). Single-crystal organic field effect transistors with the hole mobility 8 cm²/V s. *Applied Physics Letters*, 83(17), 3504-3506.
- [12] Aziz, H., & Popovic, Z. D. (2002). Study of organic light emitting devices with a 5, 6, 11, 12-tetraphenylnaphthacene (rubrene)-doped hole transport layer. *Applied physics letters*, 80(12), 2180-2182.
- [13] Najafov, H., Lee, B., Zhou, Q., Feldman, L. C., & Podzorov, V. (2010). Observation of long-range exciton diffusion in highly ordered organic semiconductors. *Nature materials*, 9(11), 938-943.
- [14] Lee, J. W., Jo, S. G., Joo, J., Kim, J. H., & Rho, H. (2012). Polarized photoluminescence characteristics of rubrene sheets with nanometer thickness. *Physical Review B*, 86(7), 075416.

- [15] Irkhin, P., Ryasnyanskiy, A., Koehler, M., & Biaggio, I. (2012). Absorption and photoluminescence spectroscopy of rubrene single crystals. *Physical Review B*, 86(8), 085143.
- [16] Petrenko, T., Krylova, O., Neese, F., & Sokolowski, M. (2009). Optical absorption and emission properties of rubrene: insight from a combined experimental and theoretical study. *New journal of physics*, 11(1), 015001.
- [17] Huang, L., Liao, Q., Shi, Q., Fu, H., Ma, J., & Yao, J. (2010). Rubrene micro-crystals from solution routes: their crystallography, morphology and optical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 20(1), 159-166.
- [18] Tsetseris, L., & Pantelides, S. T. (2008). Large impurity effects in rubrene crystals: First-principles calculations. *Physical Review B*, 78(11), 115205.
- [19] Mitrofanov, O., Lang, D. V., Kloc, C., Wikberg, J. M., Siegrist, T., So, W. Y., ... & Ramirez, A. P. (2006). Oxygen-related band gap state in single crystal rubrene. *Physical review letters*, 97(16), 166601.
- [20] Braun, D., & Heeger, A. J. (1991). Visible light emission from semiconducting polymer diodes. *Applied Physics Letters*, 58(18), 1982-1984.
- [21] Veldhuis, S. A., Boix, P. P., Yantara, N., Li, M., Sum, T. C., Mathews, N., & Mhaisalkar, S. G. (2016). Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers. *Advanced materials*, 28(32), 6804-6834.
- [22] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050-6051.
- [23] Loi, M. A., & Hummelen, J. C. (2013). Hybrid solar cells: perovskites under the sun. *Nature materials*, 12(12), 1087.
- [24] Connell, A., Wang, Z., Lin, Y. H., Greenwood, P. C., Wiles, A. A., Jones, E. W., ... & Snaith, H. J. (2019). Low cost triazatruxene hole transporting material for > 20% efficiency perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*.
- [25] Kim, H. S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., ... & Grätzel, M. (2012). Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific reports*, 2, 591.
- [26] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., & Snaith, H. J. (2012). Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338(6107), 643-647.
- [27] Nie, W., Tsai, H., Asadpour, R., Blancon, J. C., Neukirch, A. J., Gupta, G., ... & Wang, H. L. (2015). High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science*, 347(6221), 522-525.

- [28] Turren-Cruz, S. H., Saliba, M., Mayer, M. T., Juárez-Santiesteban, H., Mathew, X., Nienhaus, L., ... & Grätzel, M. (2018). Enhanced charge carrier mobility and lifetime suppress hysteresis and improve efficiency in planar perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 11(1), 78-86.
- [29] Tsai, H., Asadpour, R., Blancon, J. C., Stoumpos, C. C., Durand, O., Strzalka, J. W., ... & Even, J. (2018). Light-induced lattice expansion leads to high-efficiency perovskite solar cells. *Science*, 360(6384), 67-70.
- [30] Huang, J., Xiang, S., Yu, J., & Li, C. Z. (2019). Highly efficient prismatic perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*.
- [31] Tong, J., Song, Z., Kim, D., Chen, X., Chen, C., Palmstrom, A., ... & Liu, J. (2019). Carrier Lifetimes of >1 microseconds in Sn-Pb Perovskites Enable Efficient All-Perovskite Tandem Solar Cells (No. NREL/JA-5900-72619). National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States). Tong, J., Song, Z., Kim, D., Chen, X., Chen, C., Palmstrom, A., ... & Liu, J. (2019). Carrier Lifetimes of >1 microseconds in Sn-Pb Perovskites Enable Efficient All-Perovskite Tandem Solar Cells (No. NREL/JA-5900-72619). National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States).
- [32] Wang, X., Li, Z., Xu, W., Kulkarni, S. A., Batabyal, S. K., Zhang, S., ... & Wong, L. H. (2015). TiO₂ nanotube arrays based flexible perovskite solar cells with transparent carbon nanotube electrode. *Nano Energy*, 11, 728-735.
- [33] Ren, X., Xie, L., Kim, W. B., Lee, G. G., Jung, H. S., & Liu, S. Chemical Bath Deposition of Co-doped TiO₂ ETL for Hysteresis-Suppressed High-Efficiency Planar Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*.
- [34] Zhang, L., & Cheah, K. W. (2018). Thermally Activated Delayed Fluorescence Host for High Performance Organic Light-Emitting Diodes. *Scientific reports*, 8(1), 8832.
- [35] D'Innocenzo, V., Srimath Kandada, A. R., De Bastiani, M., Gandini, M., & Petrozza, A. (2014). Tuning the light emission properties by band gap engineering in hybrid lead halide perovskite. *Journal of the American Chemical Society*, 136(51), 17730-17733.
- [36] Atreya, M., Li, S., Kang, E. T., Neoh, K. G., Ma, Z. H., Tan, K. L., & Huang, W. (1999). Stability studies of poly (2-methoxy-5-(2'-ethyl hexyloxy)-p-(phenylene vinylene)[MEH-PPV]. *Polymer degradation and Stability*, 65(2), 287-296.
- [37] Gettinger, C. L., Heeger, A. J., Drake, J. M., & Pine, D. J. (1994). The effect of intrinsic rigidity on the optical properties of PPV derivatives. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 256(1), 507-512.