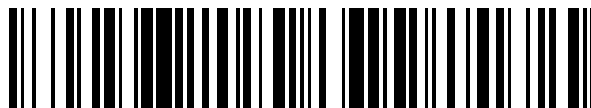


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 630**

21 Número de solicitud: 201530954

51 Int. Cl.:

H01S 3/14 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

C08G 61/10 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

02.07.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

07.10.2015

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE ALICANTE (50.0%)
Crt. San Vicente del Raspeig, s/n
03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES y
UNIVERSITY OF TOKYO (50.0%)**

72 Inventor/es:

**NAKAMURA, Eiichi;
TSUJI, Hayato;
DÍAZ GARCÍA, María Angeles;
MORALES VIDAL, Marta;
BOJ GIMÉNEZ, Pedro;
VILLALVILLA SORIA, José Moisés y
QUINTANA ARÉVALO, José Antonio**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **Oligo(p-fenilenvinilenos) con puente de carbono como colorantes láser para láseres orgánicos de estado sólido**

57 Resumen:

Oligo(p-fenilenvinilenos) con puente de carbono como colorantes láser para láseres orgánicos de estado sólido.

La presente solicitud de patente se refiere a un dispositivo de láser que comprende oligo(p-fenilenvinileno) con puentes de carbono (COPV) como compuesto orgánico con actividad láser. La presente solicitud de patente se refiere también a un procedimiento para la fabricación del dispositivo láser de la presente invención.

ES 2 547 630 A1

DESCRIPCIÓN**OLIGO(p-FENILENVINILENOS) CON PUENTE DE CARBONO COMO COLORANTES
LÁSER PARA LÁSERES ORGÁNICOS DE ESTADO SÓLIDO****Campo de la invención**

5

La presente solicitud de patente se refiere a un dispositivo de láser que comprende oligo(p-fenilenvinileno) con puentes de carbono (COPV) como compuesto orgánico con actividad láser.

10 **Estado de de la técnica**

Los láseres orgánicos han recibido una gran atención durante varias décadas, siendo la capacidad de sintonizar la longitud de onda de emisión dentro del rango visible, su propiedad más interesante con respecto a otros tipos de láseres. Actualmente, los láseres de colorante, en los que el medio activo consiste en una disolución líquida (generalmente un disolvente orgánico, por ejemplo etanol) están disponibles comercialmente y se utilizan frecuentemente en espectroscopia, fotoquímica, fotofísica, pruebas no destructivas y medicina. Debido a limitaciones importantes de estos dispositivos, esto es, tamaño grande, necesidad de fuentes de bombeo de alta potencia, dificultades en el manejo debido a la necesidad de recircular la solución líquida para evitar la fotodegradación del colorante, etc., los investigadores han perseguido durante años el desarrollo de láseres orgánicos en estado sólido (OSL, del inglés "Organic Solid-state Laser") compactos y fáciles de manejar (Chénais, S. & Forget, S. Recent advances in solid-state organic lasers. *Polym. Int.* **61**, 390–406 (2012)). Entre ellos, de especial importancia hacia el logro de la compactación, flexibilidad mecánica y fácil integración con otros dispositivos, están aquellos en los cuales el material activo está preparado en forma de una película delgada, de manera que constituya un guía de ondas de buena calidad óptica (bajas pérdidas por propagación). Este tipo de dispositivos conforman la subclase de OSLs de película delgada. Dentro de esta subclase, aquellos en los cuales la película activa puede ser preparada por métodos a partir de disolución, tales como recubrimiento por rotación, impresión, etc., son preferibles con vistas a la reducción del coste del dispositivo y ya han demostrado potencial para

aplicaciones en el campo de la espectroscopia, de las comunicaciones ópticas (Clark, J. & Lanzani, G. Organic photonics for communications. *Nature Photon.* **4**, 438–446 (2010).) y de la detección de sustancias químicas y biológicas (Heydari, E. *et al.* Label-free biosensor based on an all-polymer DFB laser. *Adv. Optical Mater.* **2**, 137–141 (2014)).

5

Entre las diversas posibles configuraciones para resonador láser para OSL de película delgada, el basado en una red (o corrugación) de relieve difractora, que conforma el así denominado láser con realimentación distribuida (DFB), es particularmente atractivo como una de las realizaciones del estado del arte para los materiales activos con láser. Otra realización sería del tipo de transistor de efecto campo, muy interesante para el caso de que el material para láser activo pueda ser excitado por un campo eléctrico, similar a diodos de emisión de luz orgánicos o transistores de efecto de campo emisores de luz. Debido a que este último tipo de láser requiere aún mucha optimización, se considera serían los sistemas del futuro cercano. De aquí en adelante se centra la atención en el láser DFB bombeado ópticamente. Entre algunas de las ventajas de los láseres DFB se encuentran las siguientes: provee emisión un único modo (importante para ciertas aplicaciones); requiere baja energía de bombeo para su operación (permitiendo bombeo con fuentes compactas y baratas); el resonador puede ser integrado fácilmente en otros dispositivos; puede ser flexible mecánicamente; tiene un coste de producción potencialmente bajo; y puede ser integrado fácilmente con la geometría de transistores con efecto de campo, siendo prometedores para el desarrollo de OSLs bombeados eléctricamente. En tal láser DFB, la retroalimentación óptica es provista por una red de relieve incluida en la estructura del dispositivo en una de las siguientes configuraciones: (i) red sobre un sustrato, sobre la cual se pone como recubrimiento la película activa; (ii) película activa, con la red sobre la superficie superior, depositada sobre un sustrato; (iii) red sobre una capa superior depositada sobre la película activa, la cual está colocada sobre un sustrato. La fabricación de la red se realiza mediante técnicas tales como la litografía por haz de electrones, litografía holográfica (HL, del término inglés “Holographic Lithography”), transferencia de nanoredes o litografía de nanoimpresión (NIL, del término inglés “nanoimprint lithography”), mostrando esta última el potencial más alto para la fabricación escalable a producción en masa.

30

Con arquitecturas altamente prometedoras de dispositivo disponibles, el reto principal que permanece para la realización de un OSL de película delgada compacto y barato es el material orgánico activo, el cual debería ser simultáneamente eficiente, estable, sintonizable en longitud de onda, procesable en disolución, y mostrar alta miscibilidad en la matriz. En el presente, no existe un material que combine simultáneamente todas estas propiedades al nivel de rendimiento necesario para las aplicaciones.

Los avances principales en el campo con respecto al material activo han involucrado tres tipos de sistemas: (i) semiconductores orgánicos - principalmente polímeros, tales como el polifenilenvinileno (PPV) o el polifluoreno (PF) (Díaz-García, M.A. *et al.* Conjugated Polymers as Materials for Solid State Laser Patente de los Estados Unidos No. 5881083) – pero también oligómeros, dendrímeros y pequeñas moléculas, en todos los casos preparadas como películas con sólo ese material (sin dilución en matriz inerte); (ii) colorantes para láser, tales como rodamina, colorantes de dicianometileno (DCMs), pirrometenos (PMs), perilendiimidias (PDIs), etc., dispersados en matrices orgánicas, inorgánicas o híbridas; y (iii) mezclas de materiales activos de las clases (i) y (ii), explotando el concepto de transferencia de energía. El ejemplo arquetípico de esta última clase, para el cual se ha informado de muchas investigaciones, es la combinación de la molécula semiconductor orgánica Alq₃ dopada con el colorante para láser DCM. Sin embargo, este material no es procesable a partir de disolución (las películas delgadas son preparadas por sublimación térmica), de modo que carece de una propiedad relevante para las aplicaciones, esto es, el coste del dispositivo, además del rango limitado de longitud de onda de emisión, restringido a la parte roja del espectro. Desde ahora, nos focalizaremos solamente en materiales procesables a partir de disolución para OSLs de película delgada. Este requerimiento impone también restricciones para la selección de la matriz para materiales tipo (ii), siendo los polímeros termoplásticos, tales como el poliestireno (PS) o el polimetilmetacrilato (PMMA), los más convenientes puesto que pueden ser preparados como guías de onda de buena calidad y también porque pueden ser impresos fácilmente por NIL de tal manera que incluyan los resonadores DFB en sí mismos.

30

Muchos materiales procesables en solución de las clases (i) y (ii) han sido empleados ampliamente para fabricar OSLs de película delgada, pero no con éxito suficiente con respecto a todos los aspectos necesarios para las aplicaciones. Los estudios sobre semiconductores orgánicos se han focalizado principalmente en la disminución del umbral del láser, y menos frecuentemente en la mejora de su fotoestabilidad. Por ejemplo, muchos semiconductores orgánicos, colocados como recubrimientos sobre las redes DFB, muestran valores de umbral por debajo de 1 kW/cm^2 , el cual provee un prospecto de bombeo con un láser de bombeo de diodos barato y compacto, o incluso con un diodo emisor de luz (LED). Su carencia de fotoestabilidad suficiente bajo condiciones ambientales y el tiempo de vida operacional resultante corto, sin embargo, necesita generalmente de la protección del dispositivo frente al oxígeno molecular. Por otro lado, los dispositivos OSL que utilizan colorantes PM y PDI, dispersados en PS o PMMA, muestran tiempos de vida operacionales tan largos como 10^5 pp, mientras que sus umbrales son frecuentemente altos, típicamente $10\text{-}100 \text{ kW/cm}^2$ y 3 kW/cm^2 como mínimo Ramírez, M. G. *et al.* Improved performance of perylenediimide-based lasers. *J. Mater. Chem. C*, **1**, 1182–1191 (2013).). El mayor umbral de estos materiales respecto a los de clase (i) es debido a la alta dilución del compuesto activo en la matriz, lo cual es necesario para evitar la aniquilación del estado excitado en agregación. Una limitación importante de los colorantes convencionales es que se requieren estructuras químicas completamente diferentes para cubrir un amplio rango de longitudes de onda de emisión. Por ejemplo, en el caso de los PDIs, aunque hay estrategias para sintonizar sus propiedades de absorción y fotoluminiscencia, hasta la fecha los PDI altamente eficientes y fotoestables para láser emiten en un rango muy restringido (de 580-620 nm). Los colorantes basados en pireno, utilizados como películas puras, satisfacen los criterios de bajo umbral (hasta 38 W/cm^2) y alta estabilidad en el aire ($> 10^5$ pp), pero la capacidad de sintonización del color varía solamente entre 471-512 nm (R. Xia et al. Low-Threshold Distributed-Feedback Lasers Based on Pyrene-Cored Starburst Molecules with 1,3,6,8- Attached Oligo(9,9-Dialkylfluorene) Arms, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2844–2850 (2009).).

Por lo tanto, existe la necesidad de proveer un material para ser usado como material activo en un OSL de película delgada que muestre simultáneamente buen rendimiento en diversos

aspectos relevantes. Debería ser: (i) suficientemente fotoestable, de manera que se obtenga un largo tiempo de vida operacional del dispositivo, de al menos 10^5 pp; (ii) suficientemente eficiente en la generación de luz láser, de tal manera que muestre un umbral suficientemente bajo ($< 0.8 \text{ kW/cm}^2$) para permitir el bombeo con una fuente óptica compacta y barata; (iii) capaz de emitir en diversas longitudes de onda a través de la sintonización estructural; (iv) suficientemente soluble en disolventes comunes y miscible con matrices que faciliten la posibilidad de fabricación como películas delgadas con buena calidad óptica y mecánica y maximización de la concentración de colorante en la matriz sin que se produzca agregación. Sin embargo, hay impedimentos para el diseño de tales materiales activos, incluyendo degradación fotoquímica y aniquilación en estado excitado en canales de desactivación intra e intermoleculares radiactivos y/o no radiactivos, los cuales son causadas por fragmentación de enlaces σ y π (típicamente polarizados), rotación del enlace σ y autoagregación. Se carece de un diseño molecular y síntesis que permita una sintonización sistemática de la longitud de onda de emisión, lo cual representa otra limitación fundamental del diseño convencional de materiales para láseres orgánicos.

Breve descripción de la invención

La presente invención resuelve los problemas descritos más arriba, puesto que se refiere a un láser OSL que comprende un cuerpo sólido que contiene COPV como material activo.

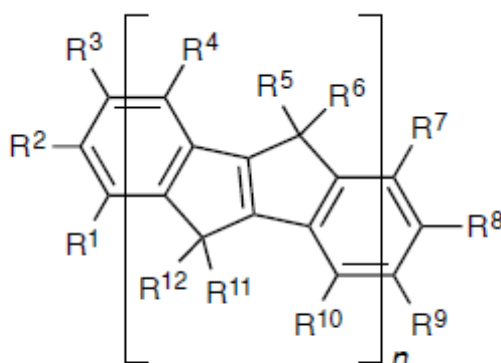
Los COPVs son nuevos colorantes orgánicos con los cuales se eliminan notablemente los impedimentos antes mencionados, haciéndolos únicos en muchas formas entre los sistemas orgánicos de láser conocidos: (i) se dispone de un esqueleto robusto solo de átomos de carbono, aquí en una serie homóloga hecha de unidades repetitivas, el cual les da un rendimiento cuántico de emisión fluorescente alto, cercano a la unidad, a lo largo del amplio rango de la región de luz visible (cerca de 380-590 nm), así como una alta estabilidad contra la irradiación lumínica e inyección del portador, (ii) un sistema π plano y rígido con subestructura biciclo[3.3.0]octeno tensionada, puede ser excitado con baja energía de fotoexcitación, y (iii) los sustituyentes sobre los átomos de carbono de puente y las

periposiciones están disponibles, lo que permite equiparlos con miscibilidad y dispersabilidad en matrices.

Por lo tanto, de acuerdo con un primer objeto de la presente invención, se refiere a un dispositivo para láser (de ahora en adelante, dispositivo para láser de la presente invención) que comprende un cuerpo sólido caracterizado porque el cuerpo sólido contiene oligo(p-fenilenvinileno) con puente de carbono, COPVn, en donde n está comprendido entre 1-18, preferiblemente, n está comprendido entre 1-6.

En la presente solicitud de patente, COPVn se refiere a polímeros, oligómeros, homopolímeros, homooligómeros y polímeros mixtos y oligómeros mixtos (Figura 1).

COPVn comprende la fórmula general (I):



En donde n está comprendido entre 1-18 y en donde R¹-R¹² son iguales o diferentes y son seleccionados independientemente de grupos H, alquilo, alqueno, alquino, alilo, arilo, heteroarilo, hidroxilo, alcoxi, amino, imino, carbonilo, ciano, nitro, nitroso, o azo con su estructura bien sea lineal, ramificada o cíclica o policíclica y puede formar estructuras cíclicas o policíclicas que conectan una con otra desde más de una de las posiciones. R¹-R¹² incluyen grupos heteroatómicos con el grupo de 13-17 elementos con cualquier posible estado de valencia, que posee cualquier carbono lineal, ramificado o cíclico, hidrógeno o cualquier otro grupo funcional heteroatómico. R¹-R¹² también incluye cualquier isótopo estable, tal como deuterio, ¹⁰B, ¹³C, y ¹⁸O.

En otra realización preferida de la invención, el COPVn es puesto sobre un sustrato.

5 En una realización preferida de la invención, el COPVn es dispersado en una matriz, en donde la matriz es una matriz de material orgánico o material inorgánico o mezclas de los mismos.

10 En una realización preferida de la invención, la matriz es una matriz de polímero termoplástico.

En una realización preferida de la invención, el cuerpo sólido es una película.

En una realización preferida de la invención, la película es puesta sobre un sustrato.

15 En una realización preferida de la invención, el sustrato es vidrio, sílica fundida, SiO_2 o una película polimérica.

20 En una realización preferida de la invención, el COPVn es dispersado en un polímero termoplástico a una tasa de dopaje comprendida entre 0.5-100% en peso de COPVn.

En una realización preferida de la invención, la película de COPVn en un polímero termoplástico que tiene un espesor comprendido entre 0.01- 500 μm .

25 En una realización preferida adicional, el dispositivo de láser de la invención comprende una capa adicional de un material polimérico fotosensible, llamado fotoresina.

En una realización preferida adicional, el dispositivo de láser de la presente invención comprende una red de relieve.

30 En una realización preferida de la invención, la red de relieve está grabada o impresa sobre la parte superior de la capa de sustrato, o sobre la parte superior de la capa adicional de una

fotoresina o sobre la parte superior de la película que contiene COPVn. En una realización preferida, el material de la fotoresina sobre la que se encuentra la red de relieve, es gelatina dicromatada (DCG), o poli(vinil alcohol) (DCPVA).

- 5 En una realización adicional preferida, el dispositivo de láser de la presente invención es un láser con realimentación distribuida (DFB).

Otro objeto de la invención se refiere a un láser DFB que comprende una película de material orgánico puesta sobre una capa que está sobre un sustrato, o directamente sobre un sustrato, que tiene grabada una red de relieve, caracterizado porque el material orgánico contiene COPVn en donde n está comprendido entre 1 a 18.

Otro objeto de la invención se refiere al uso de COPVn para aplicaciones láser.

- 15 Otro objeto de la invención se relaciona con un proceso para la fabricación del dispositivo de láser de la presente invención (de ahora en adelante, proceso de la presente invención), que comprende las siguientes etapas:

20 a) preparación de la película que contiene COPVn,

b) deposición de la película que contiene COPVn de la etapa a) sobre una capa que está sobre un sustrato, o directamente sobre un sustrato.

25 En una realización preferida, el proceso de la presente invención comprende una etapa adicional antes de la etapa a) consistente en la dispersión del compuesto COPVn en una matriz.

En una realización preferida, el COPVn es dispersado en PS.

30 En una realización preferida la capa de sustrato es vidrio, sílica o sílica fundida.

En una realización preferida, la película de COPVn o el COPVn dispersado en PS es depositado por recubrimiento por rotación sobre el sustrato.

5 En otra realización preferida, el proceso de la presente invención comprende una etapa adicional que consiste de la deposición de una capa adicional de una fotoresina sobre la superficie del sustrato o sobre la superficie de la película que contiene COPVn.

10 En otra realización preferida, el proceso de la presente invención comprende una etapa adicional que consiste en grabar una ref de relieve sobre la superficie del sustrato, o encima de la capa adicional de una fotoresina o encima de la película que contiene COPVn.

En una realización preferida de la presente invención la red de relieve es grabada sobre la superficie de la capa utilizando litografía holográfica o litografía de nanoimpresión térmica.

15 Descripción de las figuras

20 La Figura 1, a) provee la estructura química general de COPVn con $n= 1-18$; b) muestra la estructura química de derivados de COPVn con $n= 1$ a 6, $R_1 = R_2 = R_3 = R_7 = R_8 = R_9 = H$, el resto de grupos R son bien sea arilo o fenilo como se muestra. Estos compuestos serán citados en el manuscrito como COPV1 a COPV6; c) muestra la estructura química de COPV1-IPR y COV2-IPR; d) muestra la estructura química de poli-COPV1.

25 La Figura 2 muestra esquemas de los diferentes tipos de geometrías del dispositivo DFB de la presente invención: (I) red sobre sustratos de SiO_2 , sílica fundida o vidrio y película activa sobre la misma; (II) red sobre capa de fotoresina depositada sobre la película activa; (III) red sobre capa de fotoresina depositada sobre sílica fundida, y película activa encima de ella; (IV) red sobre película activa fabricada por NIL térmica.

30 La Figura 3, a) es un diagrama esquemático de un aparato capaz de probar la presencia de emisión espontánea amplificada (ASE, del término inglés "Amplified Spontaneous emission" desde una película que contiene COPVn, que constituye una guía de ondas. El aparato

incluye los siguientes elementos: (1) Láser Nd:YAG pulsado; (2) Desplazador Raman; (3) Prisma; (4) Galilei Invertido; (5) Filtros de densidad neutra; (6) Lente cilíndrica; (7) Apertura; (8) Muestra; (9) Fibra óptica; (10) Espectrómetro; (11) Ordenador; b) se refiere a una visión ampliada de los elementos 7 y 8; c) muestra la geometría utilizada para excitar un dispositivo DFB de la presente invención y para recolectar la luz láser emitida. El sistema completo utilizado para la caracterización de DFB es como el mostrado en a), excepto por el reemplazo de la lente cilíndrica por una lente esférica, además de la geometría de excitación y recolección.

La Figura 4 muestra la anchura del espectro de emisión, definida como la anchura completa a la altura a la que la intensidad es la mitad de la máxima, FWHM (cuadrados vacíos, eje derecho) como una función de la intensidad de la bombeo, I_{bombeo} , para una película de PS que contiene 5.0% en peso de COPV2. El umbral ASE, $I_{\text{th-ASE}}$ es denominado como el I_{bombeo} , en el cual FWHM decae a la mitad de su valor máximo. Los datos de intensidad de salida (I_{salida}) a la longitud de onda a la cual aparece ASE, 464.0 nm en este caso (cuadrados llenos, eje izquierdo) en función de I_{bombeo} también han sido representados (cuadrados llenos, eje izquierdo) para ilustrar el incremento súbito en pendiente alrededor del umbral .

Las Figuras 5 a) a f) muestran los espectros de absorbancia (ABS, línea sólida gruesa, eje izquierdo), fotoluminiscencia y ASE (PL, línea punteada y línea sólida delgada, respectivamente; eje derecho) para películas de PS que contienen un derivado de COPVn, para $n = 1$ a 6, respectivamente (tasa de dopaje indicada en la leyenda) depositadas sobre sustratos de sílica fundida sin redes; g) muestra espectros de ASE para todos los compuestos para ilustrar cómo la emisión de COPVn cubre todo el espectro visible.

La Figura 6 muestra la intensidad de ASE en función del tiempo, t , y en función del número de pulsos de bombeo, pp , del inglés “pump pulses” (ejes inferior y superior, respectivamente), para una película de PS que contiene 2% en peso de COPV6, depositado sobre un sustrato de sílice fundida sin red bajo condiciones de bombeo suave (línea continua, intensidad de bombeo 2 veces por encima del umbral ASE) o bombeo fuerte (línea punteada, intensidad de bomba 1000 veces por encima del umbral).

La Figura 7 muestra la vida media de fotoestabilidad de ASE, $\tau_{1/2}^{ASE}$ (determinada a partir de gráficas tales como la mostrada en la Figura 6 y definida como el tiempo o número de pulsos de bombeo a los cuales la intensidad de ASE decae a la mitad de su valor inicial) en función del coeficiente de absorción a la longitud de onda de bombeo, $\alpha[\lambda_{bomba}]$, de películas con diferentes concentraciones de COPV6 (mostradas en el eje superior) bajo condiciones de bombeo suave (■) y de bombeo fuerte (▲).

La Figura 8 muestra los valores $\tau_{1/2}^{ASE}$ para todos los COPVn, para $n = 1$ a 6 (las tasas de dopaje en PS son las mismas que en la Figura 5) bajo condiciones de bombeo suave (■) y bombeo fuerte (▲).

La Figura 9 muestra los umbrales para ASE (determinados como en la Figura 4) para todos los COPVn, para $n = 1$ a 6, en función de $\alpha[\lambda_{bomba}]$. La línea continua es una guía para el ojo para mostrar la tendencia de comportamiento para COPV3-6.

La Figura 10 muestra el rendimiento cuántico de PL en película (PLQY) para COPV6 en función de $\alpha[\lambda_{bomba}]$ y en función de la concentración de colorante (ejes inferior y superior, respectivamente) en la película PS.

La Figura 11 muestra los espectros de emisión de láseres DFB en los cuales la película activa está hecha de PS y un compuesto COPVn, para $n = 1$ a 6. Descripción de la etiqueta del dispositivo: el número Árabe denota n ; en el superíndice el número romano denota el tipo de dispositivo DFB de acuerdo con la Figura 2 y la letra mayúscula acompañante se refiere a un dispositivo en particular, cuyos parámetros (periodo y profundidad de red; espesor de película activa, longitud de onda de excitación, material resonador) aparecen en lista en la Tabla 2.

La Figura 12 muestra los espectros de emisión de diversos láseres DFB basados en películas de PS que contienen COPV6, con el objetivo de ilustrar la capacidad de sintonización de la longitud de onda de emisión para un derivado de COPV dado,

cambiando el espesor de la película activa o el periodo de rejilla del dispositivo. Todos los parámetros del dispositivo (tipo de geometría DFB, periodo y profundidad de la red; espesor de película activa, longitud de onda de excitación, material de sustrato y/o capa superior) aparecen en lista en la Tabla 2.

5

La Figura 13 muestra el espectro de DFB para uno de los láseres basados en COPV6 (dispositivo 6^{1-D}) en una escala expandida para ilustrar que la emisión se produce en un único modo.

10 La Figura 14 representa gráficamente I_{salida} en función de I_{bombeo} para diversos dispositivos COPV6. Las líneas continuas son guías para el ojo. El umbral DFB ($I_{\text{th-DFB}}$) se define como el I_{bombeo} en el cual la curva de la pendiente se incrementa drásticamente.

15 La Figura 15 muestra trazos de análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) de COPV6. La temperatura de descomposición (5% de pérdida de peso) fue encontrada a 439° C.

20 La Figura 16 muestra el espectro de ASE de una película de PMMA que contiene 3% en peso de COPV4 (línea continua), en comparación con el espectro de una película PS con el mismo contenido de COPV4 (línea punteada).

25 La Figura 17 muestra los espectros de absorbancia de películas de PS que contienen COPV1-IPR o COPV2-IPR, en comparación con los de las películas que contienen COPV1 y COPV2. El contenido de colorante en las películas COPV1 y COPV2 es 3% en peso y los porcentajes para COPV1-IPR y COPV2-IPR fueron ajustados para tener la misma concentración molar.

30 La Figura 18 muestra los espectros de PL (la intensidad ha sido dividida por el espesor de la película) y los espectros ASE de películas de PS que contienen COPV1-IPR (a) o COPV2-IPR (b), en comparación con los de COPV1 y COPV2, respectivamente. Los contenidos de colorante en las películas son los mismos que en la Figura 17.

La Figura 19 muestra los espectros de absorbancia (ABS, línea continua gruesa, eje izquierdo), fotoluminiscencia y ASE (PL, línea punteada y línea continua delgada, respectivamente; eje derecho) para una película pura de poli-COPV1. También se muestra el espectro de un láser DFB basado en este compuesto.

Descripción detallada de la invención

Se sintetizaron los compuestos COPVn (Figura 1) a partir de materiales comercialmente disponibles. Un método sintético representativo para COPVn, con $n = 1$ a 6 (Figura 1b) ha sido descrito previamente (Zhu, X. *et al.*, Carbon-Bridged Oligo(phenylenevinylene)s: Stable π -Systems with High Responsiveness to Doping and Excitation, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (46), 19254–19259). Las estructuras de los COPVn junto con su pureza fueron confirmadas por espectroscopía RMN ^1H y ^{13}C y espectrometría de masas.

Preparación de película delgada y fabricación del resonador de DFB. Se preparó una película delgada sobre un sustrato mediante la técnica de recubrimiento por rotación. La película consistía en un polímero termoplástico tal como PS o PMMA, en el cual se había dispersado un derivado de COPV (entre COPVn, con $n = 1$ a 6, COPV1-IPR y COPV2-IPR). El porcentaje de polímero termoplástico en el disolvente (tolueno) fue ajustado para controlar el espesor de la película, que alcanzó valores hasta 0.6-0.7 μm , para PS, y hasta 1.1 μm , para PMMA. Se agregó también COPV a la solución a un porcentaje, con respecto a PS, entre 0.5 y 5% en peso (hasta 20% en peso para COPV4 y COPV6). La película con el compuesto poli-COPV1 (Figura 1d) solo tenía ese material (no había dilución en una matriz) y también fue preparada por recubrimiento por rotación, utilizando tolueno como disolvente. El espesor de la película fue determinado a partir del patrón de franjas de interferencia del espectro de absorción. Para las mediciones de absorción, de fotoluminiscencia (PL) y de emisión espontánea amplificada (ASE) se utilizaron sustratos transparentes de sílica fundida (FS), comercialmente disponibles, de 1 mm de espesor para todos los compuestos, excepto para el polímero poli-COPV1, para el cual se utilizaron sustratos de vidrio. Para la fabricación del resonador de láser de DFB, las redes de relieve en superficie se registraron

utilizando litografía holográfica (HL) o litografía de nanoimpresión térmica (NIL). Los dispositivos de DFB pueden tener cualquiera de las siguientes geometrías (véase Figura 2): (I) red sobre un sustrato de FS o vidrio o sobre una capa de SiO₂ de 1 μm de espesor que se ha formado sobre silicio por oxidación térmica, fabricada por NIL térmica o HL y subsecuente grabado, y película activa depositada sobre ella; (II) red fabricada por HL sobre una capa de fotoresina, depositada por recubrimiento por rotación a partir de una solución en agua sobre la película activa, la cual ha sido previamente depositada sobre un sustrato limpio (FS, vidrio, SiO₂, etc.); (III) red fabricada por LH sobre una capa de fotoresina, depositada por recubrimiento por rotación a partir de una solución en agua sobre un sustrato de FS, y película activa depositada sobre ella; (IV) red fabricada por NIL térmica sobre película activa depositada sobre una capa de SiO₂ sobre silicio. Las dimensiones de la red del dispositivo fueron 2.5 cm x 2.5 cm y 2 mm x 2 mm para las redes hechas por HL y NIL térmica, respectivamente.

15

Caracterización óptica.

Las mediciones de absorción fueron llevadas a cabo en un espectrofotómetro Jasco V-650. El coeficiente de absorción para una película de espesor (h) a una longitud de onda dada (α_λ) fue calculado de acuerdo con $\alpha_\lambda = 2.3 A_\lambda / h$, en donde A_λ es la absorbancia. Los espectros PL estándar fueron obtenidos en un fluorímetro Jasco FP-6500, excitando a un ángulo de 60° con respecto a la normal de la película. La emisión de PL fue recolectada en reflexión a un ángulo de 30°, con el fin de evitar el haz de bombeo. La longitud de onda de excitación fue aquella a la cual la intensidad de PL era máxima en cada caso (336, 379, 438, 436, 478, 490 nm para películas dopadas con COPV1, 2, 3, 4, 5, y 6, respectivamente). El rendimiento cuántico de fotoluminiscencia de la película de COPVn (PLQY) fue medido utilizando una esfera integradora Jasco ISF-513, montada en el fluorímetro Jasco FP-6500. La longitud de onda de excitación para cada derivado fue la misma que la usada para las mediciones de PL.

La manera más sencilla de probar la capacidad de un material dado para ser usado como medio activo en un OSL basado en una guía de ondas, tal como un láser de DFB, consiste en

el estudio de sus propiedades ASE, cuando éste se deposita como una película delgada de manera que constituya una guía de ondas. La presencia de ASE se identifica fácilmente por la observación de un estrechamiento brusco de su espectro PL, así como un aumento drástico de la intensidad de salida, cuando la intensidad de la bombeo alcanza un cierto valor (denominado como el umbral ASE), véase Figura 4. El valor numérico de I_{th-ASE} para una película dada fue determinado a partir de la gráfica de su anchura de línea de emisión (definida como la intensidad completa definida como la anchura total a la mitad de la intensidad máxima, FWHM) versus la intensidad de bombeo (I_{bombeo}), así como el valor I_{bombeo} al cual FWHM decae a la mitad de su valor máximo. Nótese que la determinación del umbral a partir de la gráfica de la intensidad de salida (I_{salida}) versus I_{bombeo} (también incluida en la Figura 4) así como el valor I_{bombeo} al cual se presenta un cambio de pendiente drástico (método utilizado para la determinación del umbral de DFB) involucraría errores más grandes, puesto que el cambio en pendiente es gradual y por lo tanto no bien definido.

Una caracterización combinada de las propiedades ASE y de DFB permite optimizar separadamente el material activo y la cavidad del láser. Tales estudios fueron llevados a cabo bajo excitación óptica con un láser Nd:YAG pulsado (YAG: itrio aluminio granate) (anchura de pulso de 10 ns, ritmo de repetición de 10 Hz). Para ASE (Figuras 3a y 3b), el haz de bombeo (de forma rectangular con dimensiones de 3.5 mm x 0.5 mm) incidía perpendicularmente sobre la superficie de la muestra, y la luz emitida se recolectaba desde el borde de la película con un espectrómetro para fibras (resolución 1.3 nm). Para la caracterización de DFB, el haz de bombeo sobre la muestra (elíptico con un eje menor de 1.1 mm y un área de 1.0 mm²) incidía a $\sim 20^\circ$ con respecto a la normal al plano de la película (Figura 3c). Esta pequeña desviación de la incidencia normal fue escogida para facilitar la recolección de la luz, por medio de un espectrómetro de fibra de resolución de 0.13 nm, en una dirección perpendicular a la superficie de la muestra. El valor del tamaño del haz de bombeo sobre la muestra fue escogido de manera que fuese suficientemente grande para asegurar que el umbral del láser obtenido, expresado en unidades de potencia o de densidad de energía, es un parámetro útil para propósitos de comparación. El sistema completo utilizado para la caracterización de DFB es similar al empleado para probar el ASE (mostrado en la Figura 3a), excepto por el reemplazo de la lente cilíndrica por una lente

esférica, además de la geometría de excitación y recolección. El término "intensidad de bombeo" utilizado a lo largo de la descripción se refiere a la "intensidad de bombeo incidente". Para ambos estudios, de ASE y DFB, λ_{bombeo} fue: 355 nm para COPV1, COPV2, COPV1-IPR y COPV2-IPR; 532 nm para COPV5 y COPV6; y 436 nm (provisto por una celda Raman bombeada con la línea de 532 nm del láser Nd:YAG) para COPV3, COPV4 y poli-COPV1. Para cada una de las concentraciones y los compuestos, llevamos a cabo mediciones de ASE y DFB sobre diversas muestras nominalmente idénticas, procurando asegurar la reproducibilidad de los resultados.

10

Resultados de ASE

15 Una propiedad prominente de los COPVn es la alta eficiencia en PL de película, así como una estabilidad excepcionalmente alta de los multipolarones (hasta tetrapolarón) para COPVn con $n > 3$. La conjugación es suficientemente eficiente para deslocalizar las cargas sobre los dos terminales (véase Figura 1b) y por lo tanto, para estabilizar los multipolarones. La estabilidad puede ser adscrita también a la protección estérica del sistema π contra las interacciones intermoleculares mediante los grupos p-octilfenilo ilustrados en la parte superior de la Figura 1b para COPV1. Estos grupos arilo son responsables por la alta solubilidad del COPVn en solventes orgánicos - una propiedad inusual entre tales sistemas π planos altamente conjugados.

25 Un estudio de las propiedades ASE de COPVn, disperso en películas PS, indica que la longitud de onda de emisión (λ_{ASE}) cubre un amplio rango del espectro visible, esto es, desde 385 nm en COPV1, hasta 583 nm en COPV6, véase Figura 5. La sintonizabilidad de λ_{ASE} de forma sencilla, mediante el cambio en el número de unidades repetitivas de conjugación (cf. Figura 1a) representa un aspecto relevante del sistema colorante COPV en comparación con la estrategia de sintonización con colorantes convencionales, en la cual se requieren estructuras químicas enteramente diferentes para cubrir un amplio rango de luz

30

visible (por ejemplo, PDIs con buen cubrimiento de rendimiento láser solamente entre 580 y 620 nm). Una estrategia similar para sintonización de la longitud de onda láser incrementando el número de unidades repetitivas ha sido empleada para algunos oligómeros conjugados π estructuralmente flexibles Choi, E. Y. *et al.* Photophysical, amplified spontaneous emission and charge transport properties of oligofluorene derivatives in thin films. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **16**,16941-16956 (2014)) y polímeros Laquai, E. *et al.* Photophysical properties of a series of poly(ladder-type phenylene)s. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3231–3240 (2007).), los cuales sin embargo incrementan su movilidad estructural, lo cual reduce significativamente su estabilidad química y por lo tanto dificulta la obtención de bajos umbrales y tiempos de vida ASE largos.

La alta fotoestabilidad de COPVn bajo condiciones ambiente es una característica notable. Para una película de PS con 2% en peso de COPV6 (Figura 6), la intensidad ASE permanece sin cambios después de 3.5×10^5 pp (cerca de 8 horas). Su vida media de fotoestabilidad ASE ($\tau_{1/2}^{ASE}$), definida como el tiempo (o número de pulsos de bombeo) en el cual la intensidad ASE decae hasta la mitad de su valor inicial, fue cerca de 1×10^6 pp, o > 24 horas (Figura 7), bajo condiciones de bombeo suave, esto es, una intensidad (I_{bomba}) solamente dos veces por encima de la de I_{th-ASE} (cerca de 3 kW/cm^2 , o 600 nJ/pulso). Esta fotoestabilidad está en contraste agudo con la de las contrapartes flexibles de los COPVs tales como los oligómeros y polímeros de fenilenvinileno, cuyos ASE bajo condiciones ambiente duran sólo unos pocos minutos. Además, la fotoestabilidad de COPVn en películas PS es incluso mejor que los mejores resultados reportados para colorantes para láser aromáticos dopados en una matriz polimérica. La alta fotoestabilidad de COPVn fue establecida adicionalmente por un experimento bombeando la película que contenía COPV6 con una luz extremadamente intensa (Figura 6), denotada aquí como condiciones de bombeo fuertes ($I_{bomba} = 2.5 \times 10^3 \text{ kW/cm}^2$, $\sim 10^3$ veces más intensa que su umbral), donde $\tau_{1/2}^{ASE}$ disminuyó solamente en un factor de 20, hasta 5.5×10^4 pp (cerca de 92 minutos).

Los COPV3-5 en películas PS son también muy fotoestables ($\tau_{1/2}^{ASE} \sim 10^5$ pp bajo SP, Figura 8) bajo aire a temperatura ambiente, mientras que $\tau_{1/2}^{ASE}$ disminuye gradualmente de COPV6 a COPV3. Por otro lado, la fotoestabilidad disminuye significativamente para COPV1

y COPV2, probablemente debido a su alta energía de estado fotoexcitado. El COPV1 se descompone con demasiada rapidez bajo condiciones de bombeo suaves comp para ser estudiado en cuanto a su vida media. Consideramos que las altas fotoestabilidades de COPV3-6 reflejan la robustez de sus estados excitados – una propiedad que tiene su origen probablemente en la protección estérica y de la conjugación π efectiva, tal como lo demuestra la espectroscopía Raman de los COPVs neutros y catiónicos. Los experimentos llevados a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno para COPV1-2 y COPV6 mostraron que sus vidas medias se incrementan en dos veces, sugiriendo que el proceso de degradación involucra oxidación por el aire.

10

Los umbrales de ASE para todas las películas de PS con COPVn, para $n = 1$ a 6, se muestran en la Figura 9. La correlación entre $\alpha[\lambda_{\text{bombeo}}]$ y $I_{\text{th-ASE}}$ provee soporte adicional para la diferencia entre COPV1-2 y COPV3-6 (véase Tabla 1 para parámetros físicos, ópticos y ASE). Se observa que los datos para cada uno de los compuestos muestran una correlación inversa entre $\alpha[\lambda_{\text{bombeo}}]$ y $I_{\text{th-ASE}}$, y todos los datos excepto para COPV1-2 y COPV4 y COPV6 altamente dopados (esto, mayor que $\alpha[\lambda_{\text{bomba}}]$) están alineados sobre una misma línea de tendencia. Tomados en conjunto con los datos de $\tau_{1/2}^{\text{ASE}}$ en las Figuras 7 y 8 y los efectos adversos del oxígeno molecular para ASE (véase más arriba), sugerimos que los valores $I_{\text{th-ASE}}$ más altos y los tiempos operacionales cortos de COPV1 y COPV2 están relacionados con la activación del estado excitado a fotorreacción a través de las posiciones terminales no protegidas de la misma manera que la reacción con oxígeno molecular.

El rendimiento cuántico PL (PLQY) para todos los derivados de COPVn, para $n = 1$ a 6, en películas PS permanece, como en solución, extremadamente alto (> 90%) hasta 5% en peso y disminuye para tasas de dopaje más altas (véase Tabla 1 y Figura 10) sugiriendo que la inhibición de la fluorescencia es debida a la agregación intermolecular. En efecto, la correlación encontrada entre $\alpha[\lambda_{\text{bombeo}}]/I_{\text{th-ASE}}$ en la Figura 9 y $\alpha[\lambda_{\text{bombeo}}]/\text{PLQY}$ en la Figura 10 sugiere que la aniquilación en estado excitado intermolecular ya aparece como un factor limitante a una relación de dopaje alta. Se ha observado previamente una correlación similar con películas PS dopadas con PDI.

30

Tabla 1: Parámetros ópticos y de ASE de COPVn dispersados en películas inertes de polímeros termoplásticos, depositadas sobre sílica fundida.

| COPVn | ^a COPVn (% en peso) en Ps | ^b h (μm) | ^c PLQY (%) | ^d λ _{bombeo} (nm) | ^e fα[λ _{bombeo}] (cm ⁻¹) | ^f λ _{ASE} (nm) | ^g I _{th-ASE} (kW/cm ²) | ^h τ _{1/2} ^{ASE} Bombeo suave (pulsos de bombeo) | ⁱ τ _{1/2} ^{ASE} Bombeo extremo (pulsos de bombeo) | ^j FWHM _{ASE} (nm) |
|-------|---|------------------------|--------------------------|--|--|---------------------------------------|---|--|--|--|
| 1 | 3.0 | 0.61 | 100 | 355 | 1.13×10 ³ | 384.5 | 250 | 1.2×10 ² | - | 7 |
| | 5.0 | 0.72 | 100 | | 1.88×10 ³ | 385.2 | 90 | 1.8×10 ² | - | 6 |
| 2 | 3.0 | 0.61 | 100 | 355 | 6.0×10 ² | 462.7 | 33 | 1.7×10 ⁴ | 1.2×10 ³ | 9 |
| | 5.0 | 0.68 | 100 | | 9.3×10 ² | 464.0 | 18 | 1.6×10 ⁴ | - | 6 |
| 3 | 2.0 | 0.65 | 100 | 436 | 1.91×10 ³ | 514.8 | 4.0 | 8.4×10 ⁴ | 6.0×10 ³ | 8 |
| 4 | 1.7 | 0.54 | 100 | 436 | 0.90×10 ² | 548.2 | 8 | 2.2×10 ⁵ | 1.7×10 ⁴ | 9 |
| 5 | 0.5 | 0.63 | 100 | 532 | 50 | 571.1 | 90 | 3.0×10 ⁵ | 1.8×10 ⁴ | 8 |
| | 1.0 | 0.62 | 100 | | 1.0×10 ² | 571.8 | 55 | 3.7×10 ⁵ | 2.2×10 ⁴ | 8 |
| 6 | 0.5 | 0.62 | 100 | 532 | 3.9×10 ² | 582.4 | 17 | 7.7×10 ⁵ | 5.1×10 ⁴ | 8 |
| | 1.0 | 0.64 | 94 | | 6.1×10 ² | 582.7 | 10 | 7.5×10 ⁵ | 4.7×10 ⁴ | 9 |
| | 2.0 | 0.69 | 99 | | 1.6×10 ³ | 583.4 | 3.0 | 9.6×10 ⁵ | 5.0×10 ⁴ | 8 |
| | 4.0 | 0.77 | 94 | | 2.89×10 ³ | 583.7 | 1.7 | 3.6×10 ⁵ | 2.4×10 ⁴ | 8 |
| | 8.0 | 0.52 | 78 | | 6.5×10 ³ | 584.4 | 2.5 | 1.2×10 ⁵ | 1.3×10 ⁴ | 7 |
| | 20.1 | 0.49 | 40 | | 1.59×10 ⁴ | 585.0 | 2.0 | 3.5×10 ⁴ | 2.5×10 ³ | 6 |

5 ^aError ~ 0.1% en peso; ^bPS: poliestireno, PMMA: polimetilmetacrilato; ^cespesor de película (error ~5%); ^dRendimiento cuántico en fotoluminiscencia (errores para películas con COPV6 en la Figura 10); ^elongitud de onda de bombeo; ^fCoeficiente de absorción a la longitud de onda de bombeo (errores en Figura 9); ^gLongitud de onda ASE (el error es ±0.5 nm); ^humbral ASE (errores en figura 9, estimados a partir de mediciones sobre varias muestras nominalmente idénticas); ⁱVida media de fotoestabilidad ASE bajo $I_{\text{bombeo}} \sim (2 \times I_{\text{th-ASE}})$,
10 excepto aquellos con * para los cuales $I_{\text{bombeo}} \sim 200 \text{ kW/cm}^2$, a 10 Hz de bombeo (error ~ 10%, estimado como en [g]); ^jigual que [h], pero a $I_{\text{bombeo}} = 2.5 \times 10^3 \text{ kW/cm}^2$; ^kAncho de línea ASE (el error es ±1 nm)

El rendimiento de ASE de películas que contienen COPVn puede ser explotado
15 completamente para la fabricación de láseres de DFB, los cuales simultáneamente muestran un bajo umbral $I_{\text{th-DFB}}$, larga vida media operacional $\tau_{1/2}^{\text{DFB}}$ y amplia capacidad de sintonización de longitud de onda, superior a los sistemas orgánicos conocidos. Los periodos de red (Λ) fueron escogidos para producir láseres que operan en el segundo orden,

emitiendo así en una dirección perpendicular a la superficie de la película. Una lista de parámetros geométricos y de rendimiento relevantes para diversos láseres de DFB preparados, basados en películas activas de PS que contienen un derivado de COPVn, está en la Tabla 2 y se muestran espectros de DFB representativos en la Figura 11. Nos focalizamos ahora principalmente en el mejor sistema de rendimiento, COPV6. La longitud de onda de generación de láser λ_{DFB} fue sintonizada dentro de un rango espectral de aproximadamente 20 nm, centrado en la longitud de onda de ganancia máxima (λ_{ASE}), cambiando Λ y/o el espesor de la película de COPV (h), véase Tabla 2 y Figura 12. Se obtuvo una emisión en un único modo en todos los casos, siendo la anchura de línea < 0.13 nm (Figura. 13). Los dispositivos basados en películas de PS dopadas con COPV6 al 8% en peso, que emitían cerca de λ_{ASE} (dispositivos 6^{I-C} y 6^{I-D}, Tabla 2; 6^{I-C} también en la Figura 14) han demostrado un $I_{\text{th-DFB}}$ tan bajo como 0.7 ± 0.1 kW/cm² o 70 ± 10 nJ/pulso - un valor que es el más bajo entre los DFBs reportados con materiales activos poliméricos dopados con colorante, y muy cercanos a los requerimientos para el bombeo con LED (Herrnsdorf, J. *et al.* Micro-LED pumped polymer laser: a discussion of future pump sources for organic lasers. *Laser Photonics Rev.* **7**, 1065–1078 (2013).). Además, estos dispositivos con dopaje al 8% en peso registraron tiempos de vida operacionales tan largos como $\tau_{1/2}^{\text{DFB}} = 1.0 \times 10^5$ pp. Un láser con COPV preparado con una película de PS que contiene 2% en peso de COPV6 mostró un tiempo de vida aún más largo (dispositivo 6^{I-B} en la Tabla 2, $\tau_{1/2}^{\text{DFB}} = 1.0 \times 10^6$ pp), a expensas de un valor de umbral ligeramente más alto, $I_{\text{th-DFB}} = 2.1 \pm 0.2$ kW/cm², o 210 ± 20 nJ/pulso (Figura 14). El umbral de DFB más alto del dispositivo 6^B se debe principalmente al contenido más bajo en COPV y consecuentemente a un coeficiente de absorción más bajo y a un umbral ASE más alto como se muestra en la Figura 9. También es debido a que la separación de λ_{DFB} de λ_{ASE} de este dispositivo es más grande que la del dispositivo 6^{I-C} (Tabla 2) puesto que se sabe que este parámetro ejercer la mayor influencia sobre el umbral (Navarro-Fuster, V. *et al.* Film thickness and grating depth variation in organic second-order distributed feedback lasers. *J. Appl. Phys.* **112**, 043104 (2012).). La eficiencia de los láseres DFB basados en películas activas de PS que contienen 8% en peso de COPV6 se estima como menor de 2%, un valor inferior al reportado para algunos DFBs basados en películas puras de polímeros semiconductores. Esto se debe principalmente a los coeficientes de absorción más pequeños de las películas con COPV6 (cerca de un orden de magnitud)

debido a la dilución de COPV6 en la matriz polimérica, lo cual a su vez contribuye a mejorar su fotoestabilidad.

Otra propiedad prominente de los COPVn es su alta estabilidad térmica. La temperatura de descomposición del COPV6 es 439 °C (5% de pérdida de peso, véase Figura 15), y las propiedades de PL y ASE de una película de PS que contiene COPV6 permanecen sin cambios después de calentar a 155 °C durante 15 minutos - condiciones térmicas similares a las usadas para el procesamiento de NIL térmico. Así los COPVn sobrepasan de lejos los polímeros conjugados del estado del arte (los cuales son, además, térmicamente lábiles) y rivalizan con derivados de PDI estructuralmente robustos. Por lo tanto, esperamos que los COPVn también permitirán una impresión NIL térmica de los resonadores de DFB directamente sobre la película activa (dispositivo tipo IV mostrado en la Figura 2), como fue demostrado previamente para los láseres DFB basados en PS dopado con PDI (Ramírez, M. G. *et al.* Efficient organic distributed feedback lasers with imprinted active films. *Opt. Express* **19**, 22443–22454 (2011).).

Hemos explorado el efecto sobre las propiedades ASE y DFB del reemplazo de PS por PMMA, como matriz polimérica para dispersar los COPVn. El espesor de la película de PMMA fue mayor que el de la de PS, con el fin de obtener un confinamiento similar del modo de la guía de ondas (el índice de refracción del PMMA es inferior al de PS). El rendimiento en ASE y DFB, en términos de umbral y tiempo de vida de fotoestabilidad, es muy similar al obtenido cuando se utiliza PS (véanse Tablas 1 y 2). La longitud de onda de ASE está ligeramente desplazada hacia el azul cuando se utiliza PMMA (Figura 16) como consecuencia del ambiente local diferente para los COPVn.

25

Tabla 2. Parámetros de láseres de DFB de segundo orden unidimensionales basados en películas inertes de polímeros termoplásticos inertes conteniendo COPVn.

| ^a COPVn Dispositivo | Tipo de Dispositivo | ^b Polimero inerte | ^c COPVn % en peso en polimero | ^d h (μm) | ^f Material resonador | ^f d (nm) | ^g Λ (nm) | ^h λ _{ASE} (nm) | ⁱ λ _{DFB} (nm) | ^{j,†} I _{th-DFB} (kW/cm ²) | ^{k,†} τ _{1/2} ^{DFB} (pp) |
|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---|------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|--|
| 6 ^{I-A} | I | PS | 0.5 | 0.62 | SiO ₂ | 95 | 368 | 582.4 | 573.0 | 11 | 8.0×10 ⁵ |
| 6 ^{I-B} | I | PS | 2.0 | 0.47 | SiO ₂ | 30 | 380 | 583.4 | 579.6 | 2.1 | 1.0×10 ⁶ |
| 6 ^{I-C} | I | PS | 8.0 | 0.49 | SiO ₂ | 75 | 380 | 584.4 | 586.7 | 0.7 | 1.0×10 ⁵ |
| 6 ^{I-D} | I | PS | 8.0 | 0.49 | FS | 60 | 380 | 584.4 | 586.6 | 0.7 | 1.1×10 ⁵ |
| 6 ^{I-E} | I | PS | 20.1 | 0.57 | FS | 60 | 380 | 585.0 | 591.4 | 0.8 | 1.1×10 ⁴ |
| 6 ^{II-F} | II | PS | 2.0 | 0.57 | DCG | 65 | 370 | 583.4 | 581.3 | 0.9 | 9.5×10 ⁵ |
| 5 ^I | I | PS | 1.0 | 0.63 | SiO ₂ | 95 | 368 | 571.1 | 573.1 | 20 | 4.0×10 ⁵ |
| 4 ^{II-A} | II | PS | 2.0 | 0.64 | DCG | 71 | 351 | 548.2 | 553.8 | 1.1 | 1.8×10 ⁵ |
| 4 ^{II-B} | II | PMMA | 2.0 | 1.1 | DCG | 86 | 369 | 544.6 | 548.1 | 1.3 | 1.7×10 ⁵ |
| 4 ^{II-C} | II | PS | 5.0 | 0.60 | DCG | 90 | 353 | 549.2 | 556.6 | 1.0 | 1.3×10 ⁵ |
| 4 ^{II-D} | II | PS | 10.0 | 0.56 | DCG | 85 | 349 | 550.8 | 551.0 | 0.6 | 1.1×10 ⁵ |
| 3 ^{II} | II | PS | 2.0 | 0.65 | DCG | 80 | 321 | 514.8 | 516.4 | 1.0 | 8.1×10 ⁴ |
| 2 ^{III-A} | III | PS | 5.0 | 0.65 | DCG | 50 | 308 | 464.0 | 490.9 | 90 | 4.0×10 ³ |
| 2 ^{III-B} | III | PS | 5.0 | 0.38 | DCPVA | 40 | 296 | 464.0 | 464.7 | 550 | 8.0×10 ² |
| 2-IPR ^{III} | III | PS | 6.9 | 0.78 | DCG | 60 | 308 | 475.1 | 476.9 | 91 | 1.0×10 ⁴ |
| 1 ^I | I | PS | 3.0 | 0.61 | Vidrio | 70 | 270 | 384.5 | 407.8 | >8,000 | - |

^aEl número arábigo sobre la etiqueta se refiere a n, el número romano en los superíndices se refiere al tipo de dispositivo DFB de acuerdo con la Figura 2; ^bPS: poliestireno, PMMA: polimetilmetacrilato; ^cError ~ 0.1%; ^dEspesor de película (error ~ 5%); ^efs: sílica fundida, SiO₂: capa de SiO₂ sobre silicio, DCG: capa de fotoresina de gelatina dicromatada sobre FS, DCPVA: capa de fotoresina de poli(vinil alcohol) dicromatado sobre FS; ^fProfundidad de la red; ^gPeriodo de la red; ^hLongitud de onda ASE (el error es ± 0.5 nm); ⁱLongitud de onda DFB (el error es ± 0.1 nm); ^jUmbral DFB; ^kVida media de fotoestabilidad de DFB bajo I_{bombeo} ~ (2 × I_{th-DFB}), a 10 Hz; [†] Error ~ 10%, estimado como desviación estándar a partir de mediciones sobre muestras nominalmente idénticas.

También hemos explorado las propiedades ASE de los derivados COPV1-IPR y COPV2-IPR, los cuales difieren de los correspondientes COPV1 y COPV2, en los grupos unidos a las posiciones terminales (Figura 1c). Los espectros de absorbancia de las películas que contenían COPV1-IPR o COPV2-IPR están desplazados hacia el rojo con respecto a los de COPV1 y COPV2, respectivamente, aunque sus formas son similares, véase Figura 17. La absorción total (área bajo el espectro) de COPV1-IPR es mayor la de COPV1, mientras que para COPV2 y COPV2-IPR la absorción total es aproximadamente la misma. Con relación a los espectros PL de las películas que contienen los COPVn sustituidos por IPR, también están desplazados al rojo con respecto a sus correspondientes COPVn sin sustituyentes IPR (véase Figura 18). Como consecuencia, la ASE aparece a una longitud de onda diferente. La observación de estos desplazamientos en los compuestos con IPR puede ser debida a un incremento de la conjugación. Aunque la conformación de los sustituyentes IPR en el estado fundamental es perpendicular al núcleo de COPV, podría no ser el caso para el estado excitado. Además, la conformación de los sustituyentes IPR podría influir en la distancia entre moléculas vecinas, lo cual podría ser importante para películas con altas relaciones de dopaje. Los parámetros ASE para los compuestos con IPR han sido incluidos en la Tabla 1. El umbral para la película que contiene COPV1-IPR es alrededor de cuatro veces inferior al dopado con COPV1. Esto es debido a que la absorción del primero a la longitud de onda del bombeo es mayor, y por lo tanto su intensidad PL. En el caso de la película con COPV2-IPR, su umbral es aproximadamente dos veces mayor que el de la que contiene COPV2. Nótese que a pesar de que la absorción de la primera a la longitud de onda de intensidad máxima es mayor, la absorción a la longitud de onda de bombeo es menor. Con respecto a la fotoestabilidad ASE, es alrededor de 3 veces más grande para los compuestos con IPR con respecto a aquellos sin IPRs. El uso de COPVn-IPRs para la fabricación de láseres DFB está ilustrado por la preparación del dispositivo con COPV2-IPR (véase Tabla 2).

También se exploraron las propiedades ASE y DFB de una película pura de poli-COPV1 (Figura 1d) (véase Figura 19). Puesto que en este caso el compuesto no está diluido en una matriz, la absorbancia de la película es significativamente más alta que la obtenida con películas en las que los COPVn están dispersados en PS o en PMMA. También es notable

el alto PLQY de la película de poli-COPV1 (alrededor del 70%). La ASE aparece a una longitud de onda de alrededor de 527 nm, y su umbral es de 4 kW/cm². Particularmente destacable es su vida media de fotoestabilidad, $\tau_{1/2}^{ASE} = 7.7 \times 10^4$ pp, bajo condiciones de bombeo suave, la cual es dos órdenes de magnitud más grande que la del COPV1 dispersado en PS. Se ha preparado un láser de DFB con geometría tipo I con este material que emite a una longitud de onda de 542.2 nm, ha mostrado un umbral tan bajo como 1 kW/cm². Actualmente, los LEDs más potentes disponibles en el mercado emiten a una longitud de onda de 450 nm, de manera que este compuesto poli-COPV1, y también COPV4, muestran un gran prospecto para ser bombeados con LEDs.

10

Conclusiones y perspectivas futuras

Los COPVs (incluyendo todos los compuestos mostrados en la Figura 1) son híbridos de polímeros conjugados y colorantes aromáticos de moléculas pequeñas óptimos para la generación de luz láser. Esto es debido a que reúnen las mejores propiedades de cada uno, gracias a que poseen un núcleo molecular grande, rígido y plano, todo en carbono, protegido por sustituyentes arilo voluminosos. Su longitud de conjugación puede ser sintonizada con precisión mediante una síntesis química escalable. A diferencia de los colorantes aromáticos, los COPVs permiten sintonizar sistemáticamente la longitud de onda láser a lo largo de un amplio rango de luz visible. Su núcleo plano conjugado en π es ideal para obtener una máxima intensidad PL y consecuentemente un umbral ASE bajo. Los sustituyentes p-octilfenilo, los cuales pueden ser cambiados, mediante diseño sintético, en un cierto número por otro tipo de grupos, proveen solubilidad en disolventes orgánicos comunes, y por lo tanto facilitan su procesado en forma de película delgada mediante métodos basados en disolución. También imparten protección al sistema π y minimizan la degradación química y la autoagregación, en favor de tiempos de vida operacionales de láser muy largos. Los láseres DFB han demostrado aquí satisfacer los diversos requerimientos necesarios para aplicaciones - sintonizabilidad en la longitud de onda, tiempo de vida operacional alto, umbral pequeño, facilidad de procesamiento y bajo coste de fabricación. Es importante señalar que aún es posible mejorar los diversos parámetros de láser y realizar para desarrollos tecnológicos adicionales; por ejemplo, el uso de redes DFB

25

30

subestructuradas, la optimización de la geometría de excitación, la longitud de onda de excitación o la matriz polimérica, podrían permitir mejoras del umbral y del tiempo de vida operacional. La posibilidad de obtener transferencia de energía entre diferentes derivados de COPV codopados en la misma película, o entre COPVn y otros tipos de materiales activos, ofrece un campo de investigación futuro muy atractivo con vistas a la sintonización de la longitud de onda. La fabricación de un láser con sintonizabilidad continua en un único dispositivo podría ser posible combinando la sintonización química con recientes desarrollos tecnológicos tales como el uso de películas activas con espesores variables de manera continua (esto es, configuración en forma de cuña). Finalmente, los sobresalientes rendimientos de láser de COPV son prometedores no solamente para los láseres de DFB sino también para OSLs con otros tipos de resonadores de láser, así como para la explotación de nuevos conceptos de láseres orgánicos, tales como láseres plasmónicos y máseres.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo de láser que comprende un cuerpo sólido caracterizado porque el cuerpo sólido contiene oligo(p-fenilenvinileno) con puentes de carbono, COPVn, donde n está
5 comprendido entre 1-18.
2. Un dispositivo de láser según la reivindicación 1, donde COPVn está en la forma de polímero, oligómero, homopolímero, homooligómero o polímero mixto u oligómero mixto.
- 10 3. Un dispositivo de láser según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el COPVn está dispersado en una matriz.
4. Un dispositivo de láser, según la reivindicación 3, donde la matriz es un material orgánico o un material inorgánico o mezclas de los mismos.
15
5. Un dispositivo de láser según cualquiera de las reivindicaciones 3-4, donde la matriz es un polímero termoplástico.
6. Un dispositivo de láser según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el cuerpo
20 sólido es una película.
7. Un dispositivo de láser, según la reivindicación 6, donde la película es puesta sobre un sustrato.
- 25 8. Un dispositivo de láser, según la reivindicación 7, donde el sustrato es vidrio, sílica fundida, SiO₂, o una película polimérica.
9. Un dispositivo de láser según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde el COPVn está dispersado en un polímero termoplástico a una tasa de dopaje comprendida entre 0.5-
30 50% en peso de COPVn.

10. Un dispositivo de láser según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde la película de COPVn dispersada en un polímero termoplástico tiene un espesor comprendido entre 0.1-500 μm .
- 5 11. Un dispositivo de láser según cualquiera de las reivindicaciones 6-10, que comprende una capa adicional de un material polimérico fotosensible (una fotoresina).
12. Un dispositivo de láser según cualquiera de las reivindicaciones 6-11, que comprende una red de relieve.
- 10 13. Un dispositivo de láser, según la reivindicación 12, donde la red de relieve está impresa o grabada sobre la parte superior de la capa de sustrato, o sobre la parte superior de la capa adicional de fotoresina o sobre la parte superior de la película que contiene COPVn.
- 15 14. Un dispositivo de láser según cualquiera de las reivindicaciones 12-13, donde la redde relieve está grabada sobre una fotoresina, siendo ésta de degelatina dicromatada (DCG) o de poli (vinil alcohol) dicromatado (DCPVA).
- 20 15. Un dispositivo de láser según cualquiera de las reivindicaciones 1-14, donde el dispositivo láser es un láser con realimentación distribuida (DFB).
- 25 16. Láser DFB que comprende una película de un material orgánico puesto sobre un sustrato, o sobre una capa depositada sobre un sustrato, con una red de relieve, caracterizado por que el material orgánico contiene COPVn, donde n está comprendido entre 1 y 18.
17. Uso de COPVn para aplicaciones de láser.
18. Un proceso para la fabricación del dispositivo láser según cualquiera de las
30 reivindicaciones 1-16, que comprende las siguientes etapas:
a) preparación de la película que contiene COPVn,

b) deposición de la película que contiene COPVn de la etapa a) sobre la capa de sustrato

19. Proceso según la reivindicación 18, que comprende una etapa adicional antes de la etapa a) consistente de dispersar el compuesto COPVn en una matriz.

5

20. Proceso según la reivindicación 19, donde el COPVn es dispersado en PS.

21. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 11-12, donde el sustrato es vidrio, sílica o sílica fundida.

10

22. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 19-20, donde la película de COPVn o el COPVn dispersado en PS es depositado por recubrimiento por rotación sobre la capa de sustrato.

15

23. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 18-22 que comprende una etapa adicional consistente de la deposición de una capa adicional de fotoresina sobre la superficie de la capa de sustrato o sobre la superficie de la película que contiene COPVn.

20

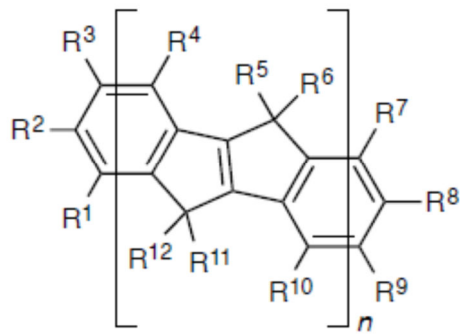
24. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 18-23, que comprende una etapa adicional consistente del grabado de una red de relieve sobre la superficie de la capa depositada sobre un sustrato, sobre un substrato, o sobre la parte superior de la capa adicional de fotoresina, o sobre la parte superior de la película que contiene COPVn .

25

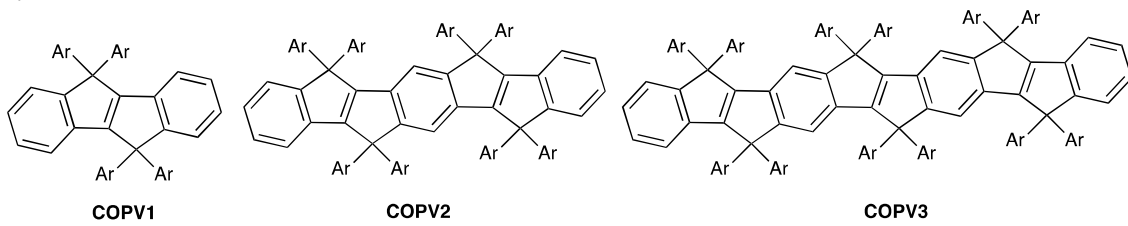
25. Proceso según la reivindicación 24, donde la red de relieve es grabada sobre la superficie de la capa utilizando litografía holográfica o litografía de nanoimpresión térmica.

FIG. 1

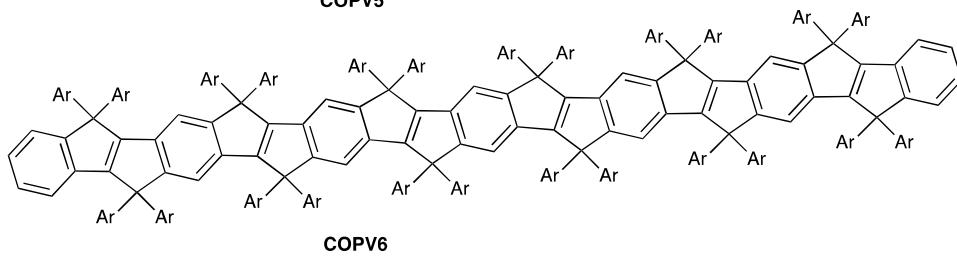
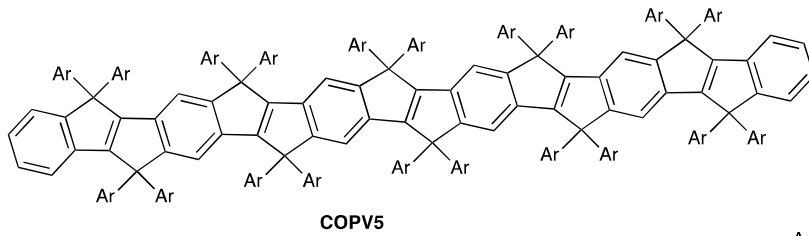
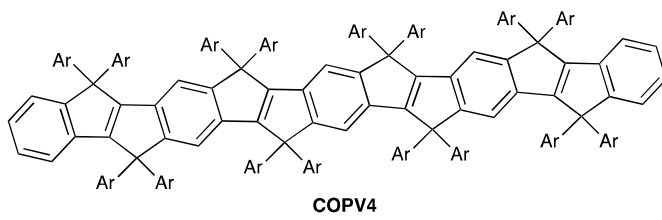
a)



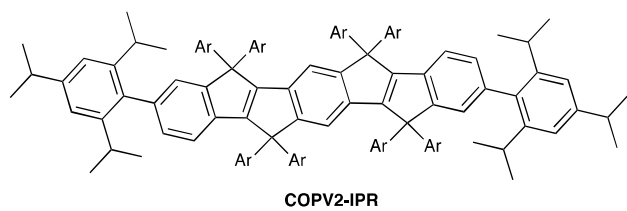
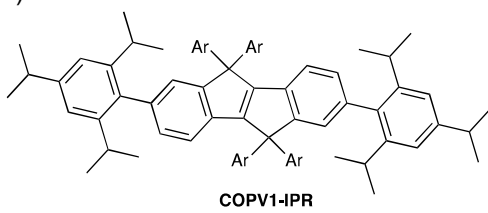
b)



(Ar = phenyl or 4-octylphenyl)



c)



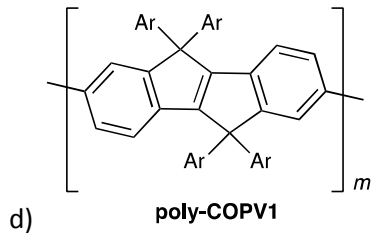


FIG. 2

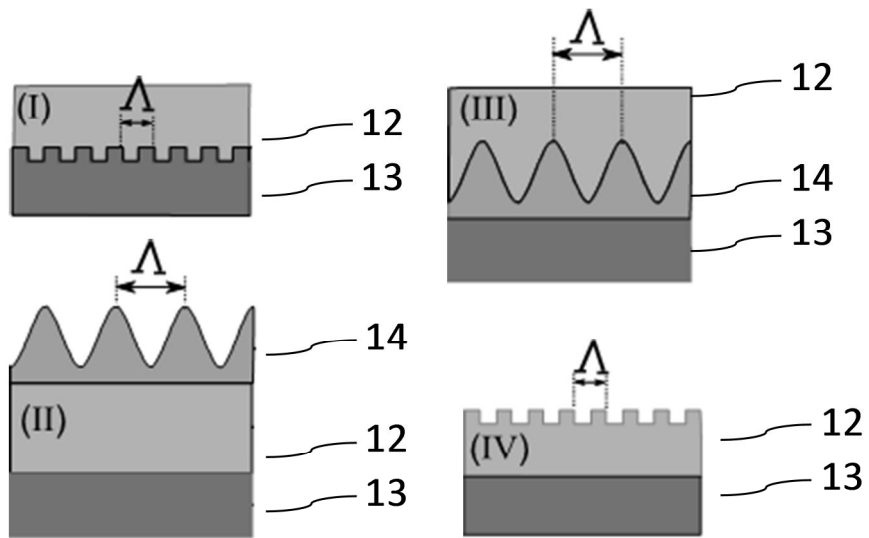
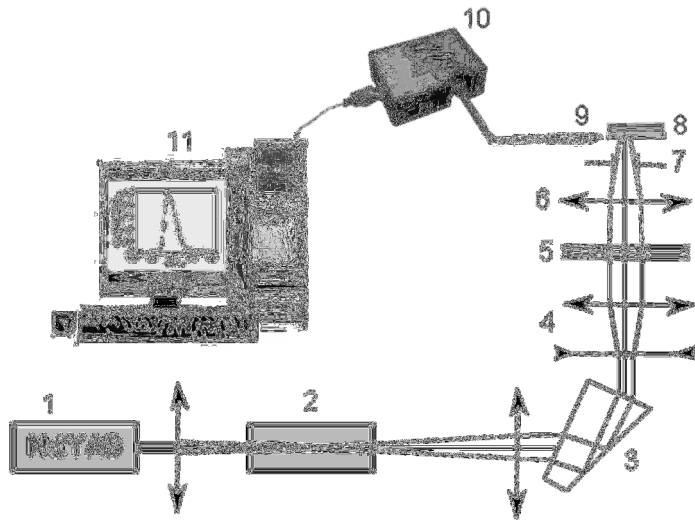
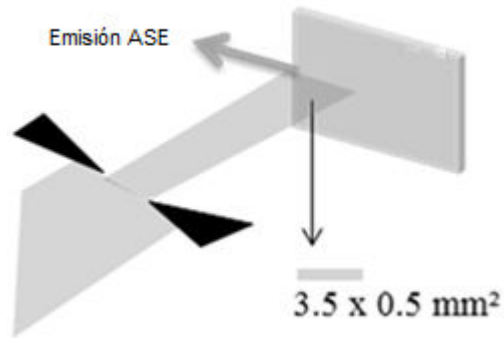


FIG. 3

a)



b)



c)

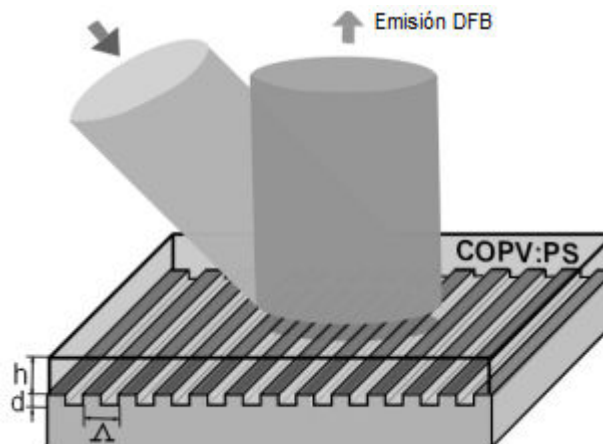


FIG. 4

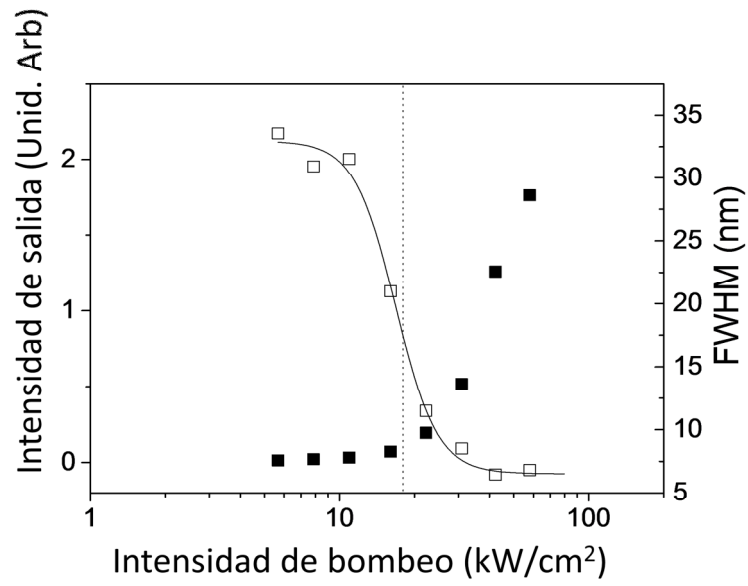
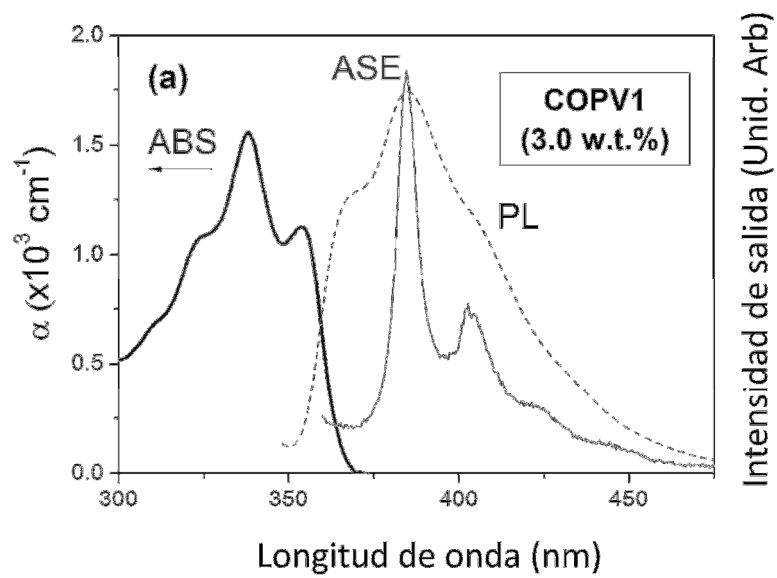
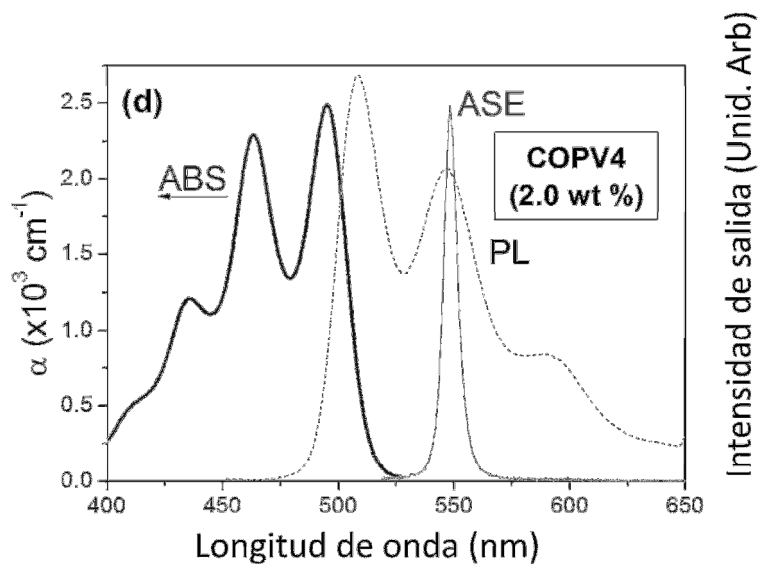
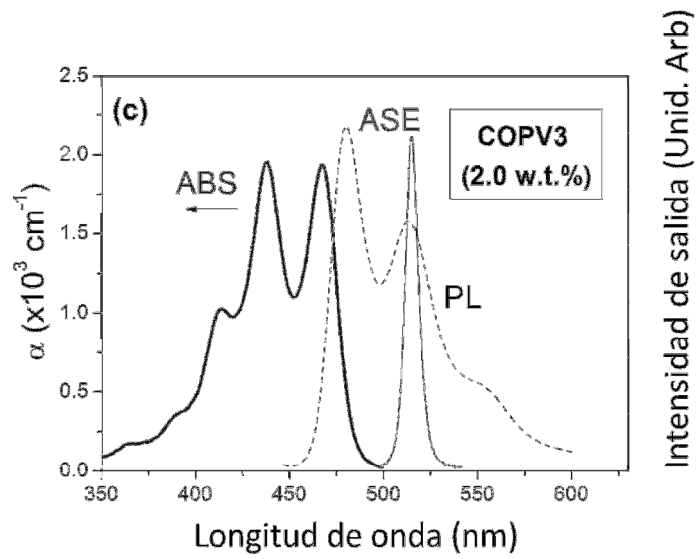
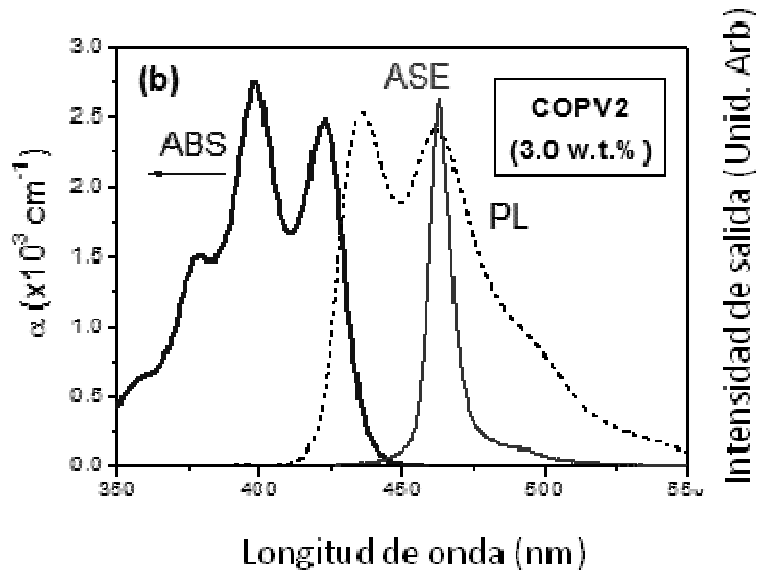


FIG. 5





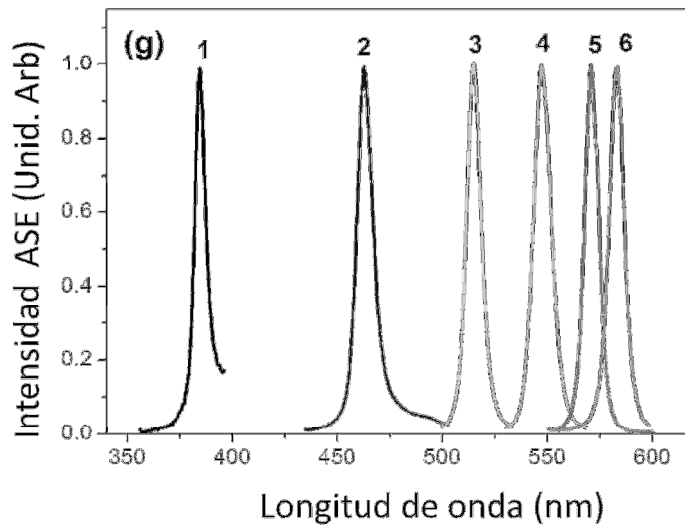
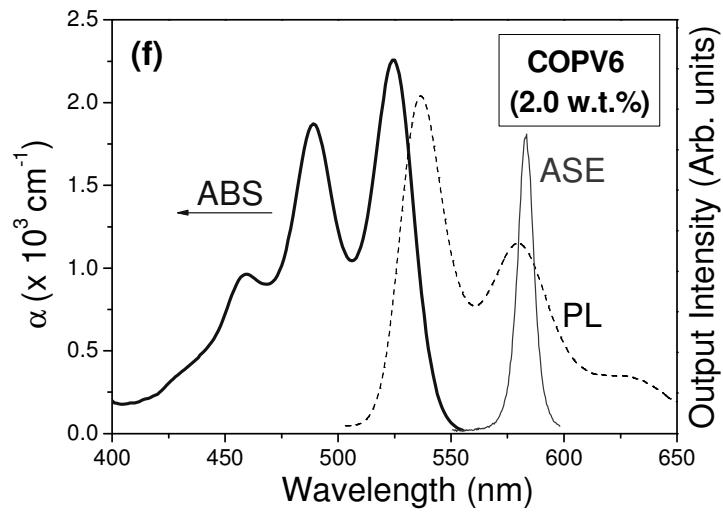
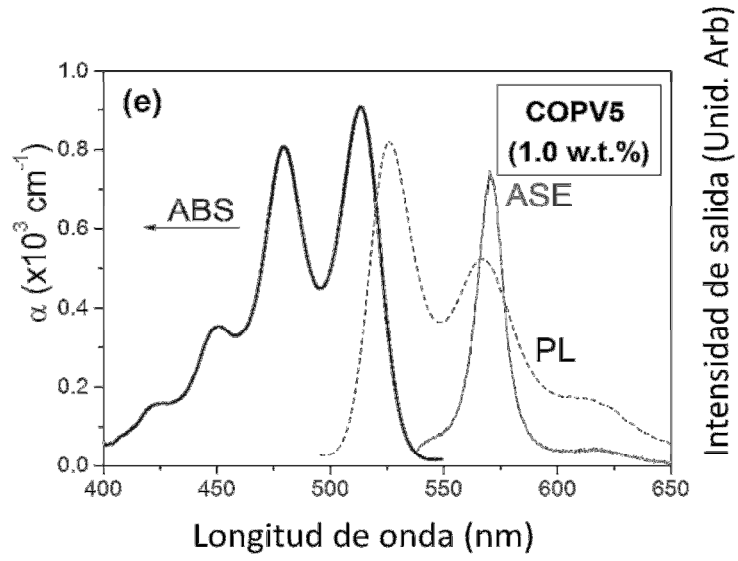


FIG.6

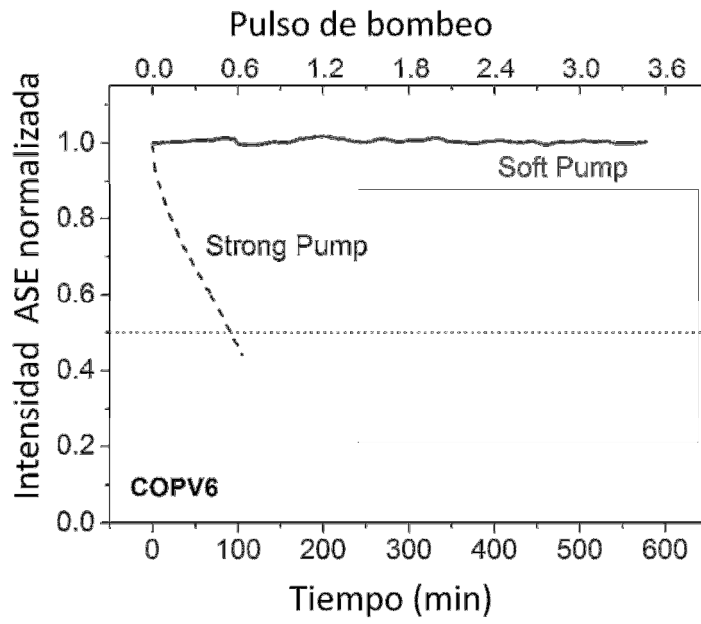


FIG.7

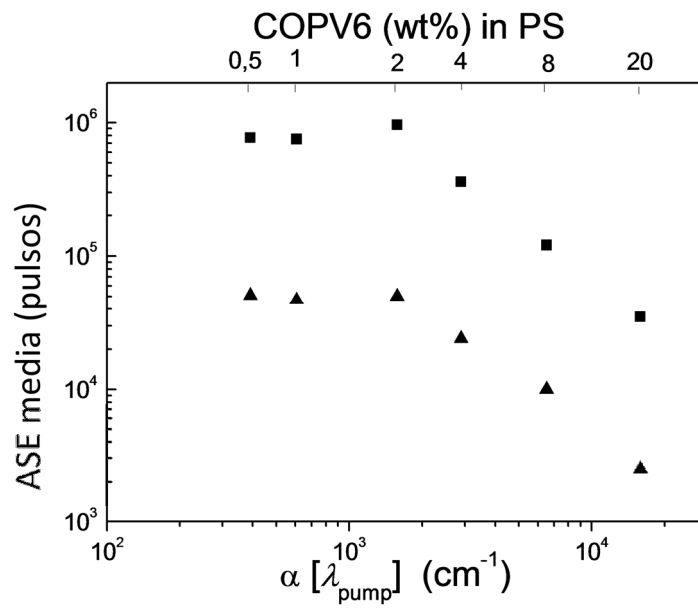


FIG.8

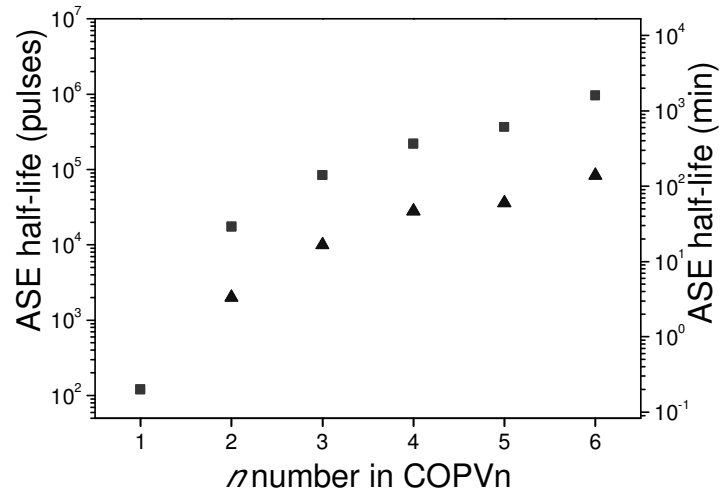


FIG.9

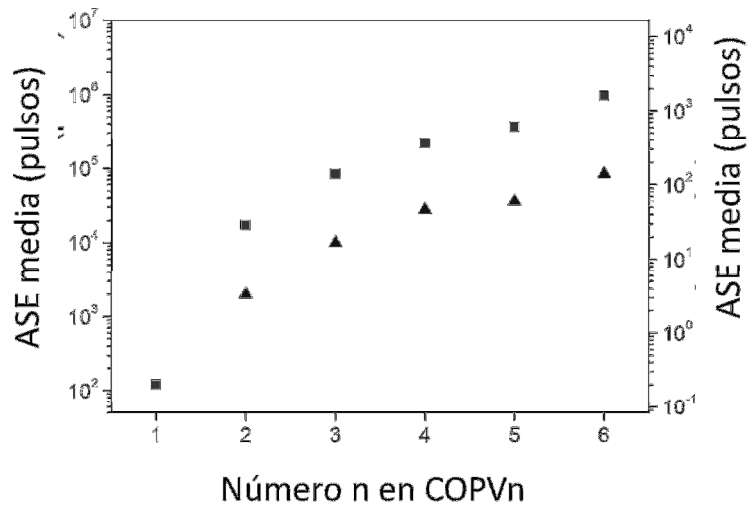


FIG.10

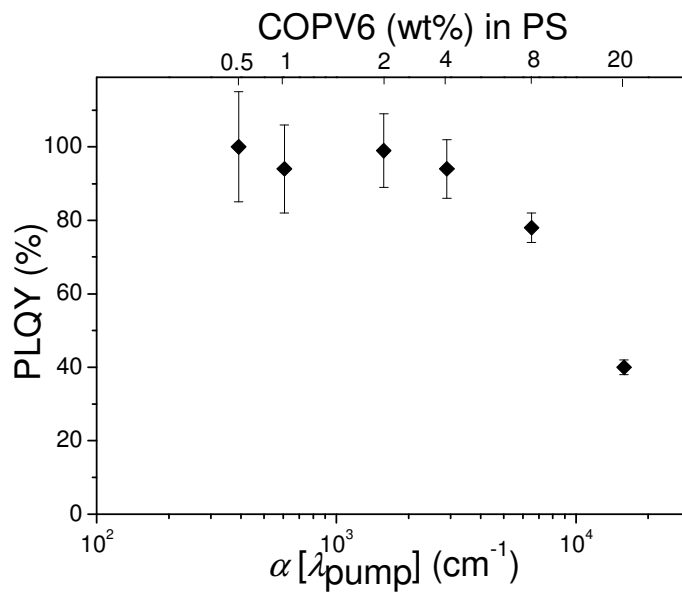


FIG.11

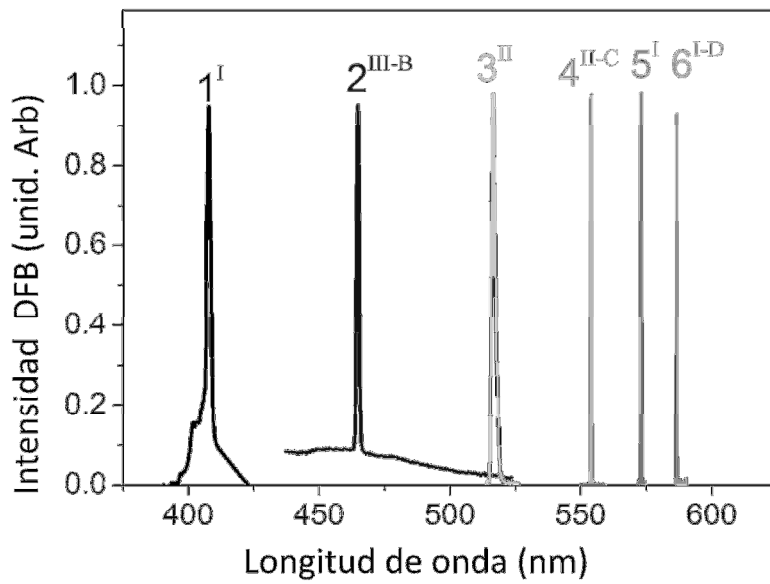


FIG.12

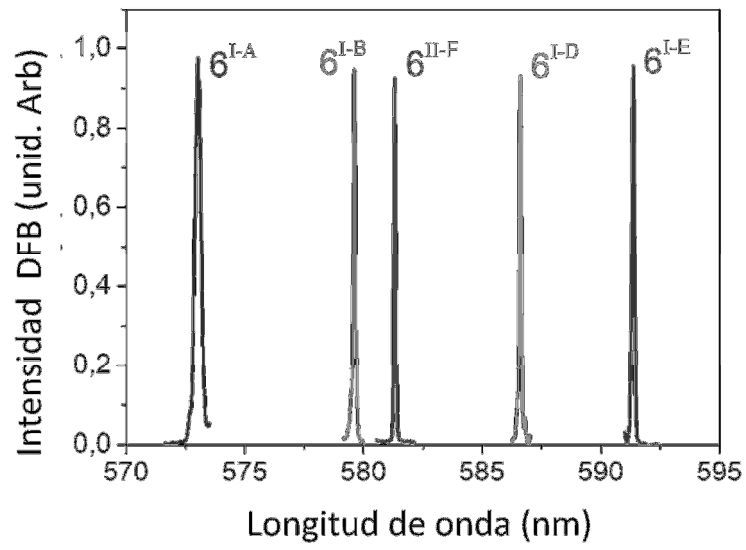


FIG.13

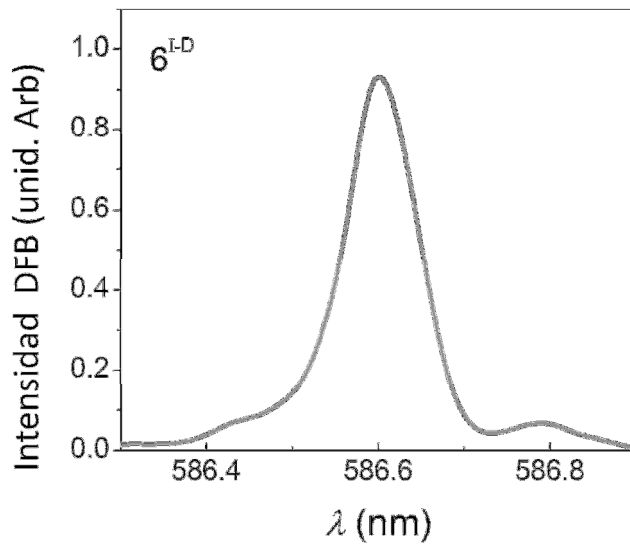


FIG.14

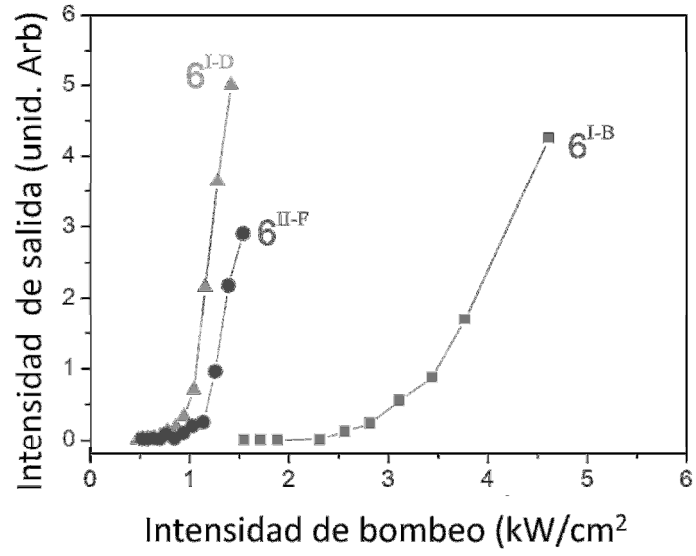


FIG.15

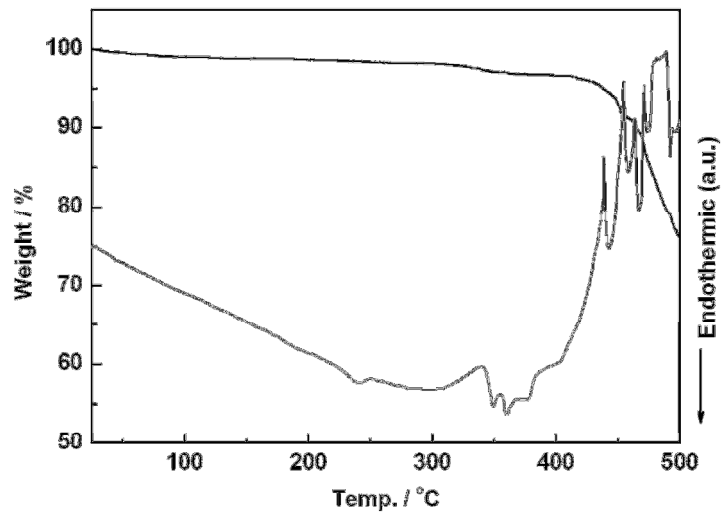


FIG.16

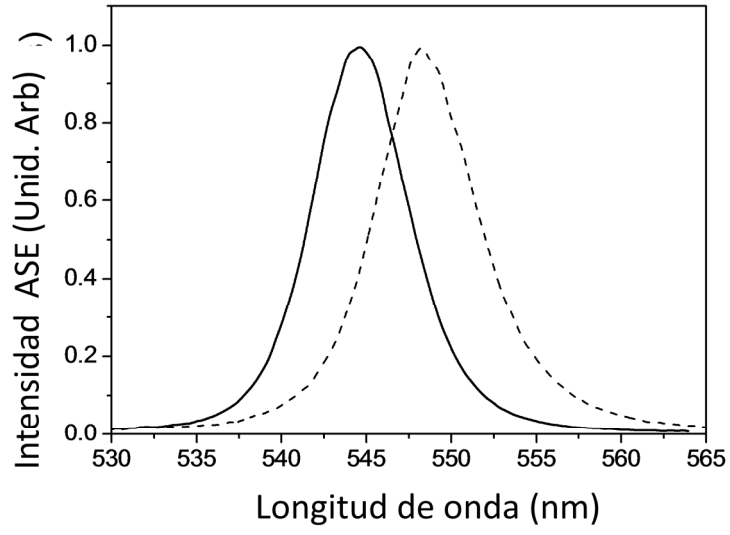


FIG.17

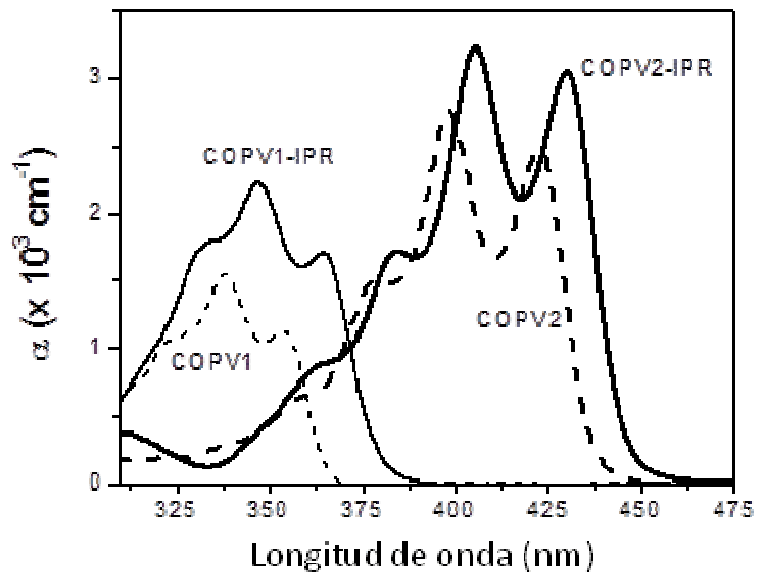
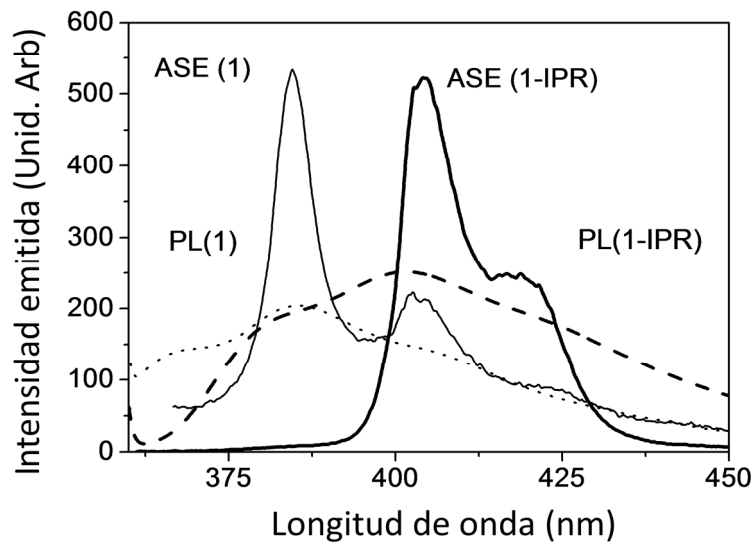


FIG. 18

a)



b)

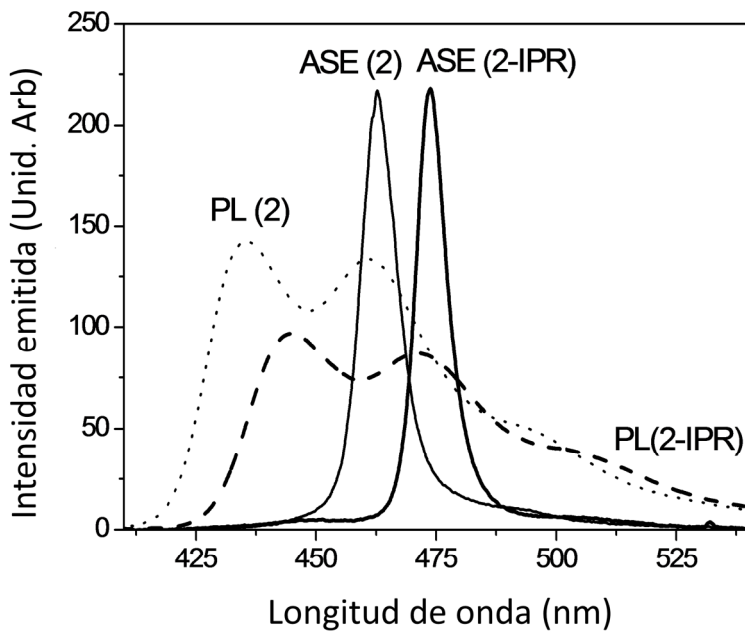
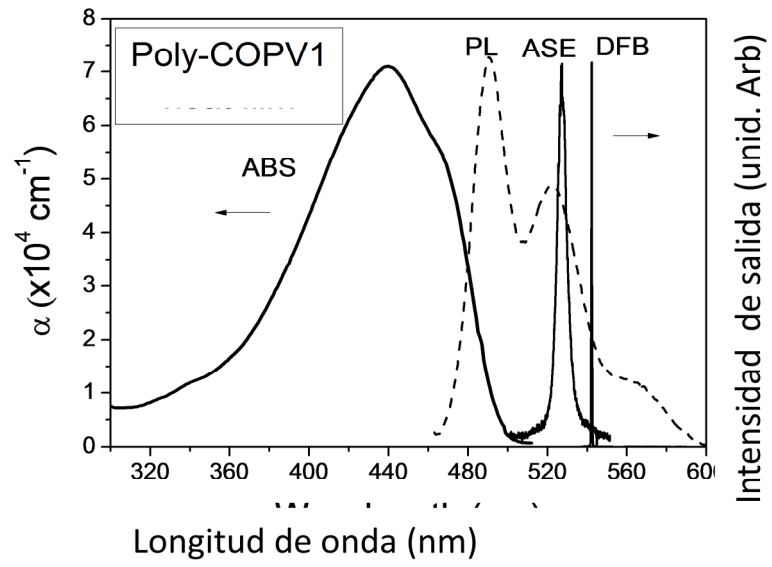


FIG 19





- ②① N.º solicitud: 201530954
②② Fecha de presentación de la solicitud: 02.07.2015
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| A | X. ZHU et al., "Carbon-bridged oligo(phenylenevinylene): Stable π -systems with high responsiveness to doping and excitation", Journal of American Chemical Society, 2012, vol. 134, nº 46, páginas 19254-19259. | 1-25 |
| A | F. SCOTOGNELLA et al., "Two-photon poly(phenylenevinylene) DFB laser", Chemistry of Materials, 2011, vol. 23, nº 3, páginas 805-809. | 1-25 |
| A | J. TANG et al., "Photoluminescence properties of an oligo-phenylene vinylene derivative doped in polymer/silica hybrid sol-gel matrix", Material Letters, 2001, vol. 50, páginas 371-374. | 1-25 |
| A | US 5881083 A (M. DIAZ-GARCIA et al.) 09.03.1999, reivindicaciones; figura 1. | 1-25 |
| A | X. SUN, "Synthesis of carbon-bridged oligo(phenylenevinylene)s (COPV)", 2013, https://www.s.u-tokyo.ac.jp/en/utrip/archive/2013/pdf/23SunXiaohan.pdf | 1-25 |
| A | X. ZHU et al., "New sensitizers for dye-sensitized solar cells featuring a carbon-bridged phenylenevinylene", Chemical Communications, 2013, vol. 49, páginas 582-584. | 1-25 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.09.2015

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

H01S3/14 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

C08G61/10 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01S, H01L, C09K, C08G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS, BD-TXT, IEEE, GOOGLE SCHOLAR

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.09.2015

Declaración

| | | |
|---|-----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 1-25 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 1-25 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|---|-------------------|
| D01 | X. ZHU et al., JACS, 2012, vol. 134, nº 46, pp. 19254-19259 | 2012 |
| D02 | F. SCOTOGNELLA et al., Chem. Mat., 2011, vol. 23, nº 3, pp. 805-809 | 2011 |
| D03 | J. TANG et al., Mater. Lett., 2001, vol. 50, pp. 371-374 | 2001 |
| D04 | US 5881083 A (M. DIAZ-GARCIA et al.) | 09.03.1999 |
| D05 | X. SUN, https://www.s.u-tokyo.ac.jp/en/utrip/archive/2013/pdf/23SunXiaohan.pdf | 2013 |
| D06 | X. ZHU et al., Chem. Commun., 2013, vol. 49, pp. 582-584 | 2013 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un dispositivo de láser en estado sólido que comprende un derivado oligo(p-fenilenovinileno) con puentes de carbono COPV_n como compuesto orgánico con actividad láser. La invención también se refiere al proceso de fabricación del dispositivo láser, al uso del compuesto COPV_n para aplicaciones de láser y por último al láser DBF con realimentación distribuida que lo contiene.

El documento D01 divulga compuestos de estructura oligo(p-fenilenovinileno) con puentes de carbono COPV_n (n=1-6) y la preparación de los mismos, así como el estudio de sus propiedades de absorción y emisión así como sus propiedades electroquímicas. Se menciona su utilidad como sistemas π -conjugados en aplicaciones optoelectrónicas. La diferencia entre el objeto de la invención y lo divulgado en D01 es que no se menciona su utilización en dispositivos o aplicaciones de láser.

El documento D02 divulga un dispositivo láser DFB constituido por un compuesto poli(fenilenovinileno) PPV incorporado en una estructura híbrida orgánica/inorgánica de tipo PPV-TiO₂-SiO₂ donde el material activo PPV es dispersado entre capas alternas de nanopartículas de TiO₂ y SiO₂ formando un cristal fotónico monodimensional (1D-PC). La diferencia en este caso con el objeto de la invención radica en que el compuesto con actividad láser no es de tipo p-fenilenovinileno con puentes de carbono.

El documento D03 divulga un derivado oligo-(fenilenovinileno), en concreto el 4,4'-(1,4-fenilenoditenileno)-bis-(yoduro N-metilpridinio) OPVD, dispersado en una matriz polimérica orgánica-inorgánica de poli(hidroxietilmetacrilato)-sílice PHMEA-SiO₂ que se deposita sobre un sustrato de vidrio mediante recubrimiento por rotación (spin-coating) formando una película de material compuesto con propiedades luminescentes. La diferencia entre lo divulgado en D03 y el objeto de la invención está en no se trata de derivados oligo(p-fenilenovinileno) con puentes de carbono.

El documento D04 divulga dispositivos láser en estado sólido constituidos por polímeros conjugados semiconductores luminescentes a base de polímeros como polifenilenovinileno (PPV) o polifluoreno (PF) funcionalizados. Entre los derivados polifenilenovinileno divulgados en el documento D04 en ningún caso se trata de oligómeros con puentes de carbono y tampoco están dispersados en matrices inertes.

Los documentos D05 y D06 se refieren a la síntesis de distintos oligo(p-fenileno vinilenos) con puentes de carbono COPV_n (n=1-6) y se mencionan sus buenas propiedades fotofísicas que los hacen adecuados para su utilización en células solares sensibilizadas por colorante (DSSC).

Ninguno de dichos documentos D01-D06, solos ni en combinación, divulgan ni dirigen al experto en la materia hacia un dispositivo de láser en estado sólido que comprende un oligo(p-fenilenovinileno) con puentes de carbono COPV_n como compuesto orgánico con actividad láser dispersado en una matriz orgánica polimérica depositada sobre un sustrato, ni tampoco su procedimiento de fabricación. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir un dispositivo láser DFB que comprende un compuesto COPV_n como material orgánico, ni tampoco su utilización para aplicaciones de láser.

En consecuencia, las características de las reivindicaciones 1-25 se consideran nuevas y con actividad inventiva y aplicación industrial según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.