



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CONVERTIDORES ESPECTRALES
BASADOS EN IONES LANTÁNIDOS PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS**

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

**PRESENTA:
FIS. EULISES REGALADO PÉREZ**

**TUTOR:
DR. XAVIER MATHEW
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DRA. MA. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA
ENES, UNIDAD LEÓN, UNAM
DR. JOSÉ SANTOS CRUZ
FACULTAD DE QUÍMICA, UAQ**

CD. DE MÉXICO, MARZO, 2016



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mis padres.

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a Dios por concederme el tiempo y espacio para culminar una meta más en mi camino.

Indudablemente, debo agradecer a mi director de tesis, el Dr. Xavier Mathew, quien ha guiado mi formación tanto académica como humana. Por sus valiosos comentarios y apoyo incondicional a lo largo de este proyecto.

A la Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena y al Dr. José Santos Cruz por formar parte de mi comité tutor.

A mi jurado de examen: Dr. Isac Pilatovsky Figueroa, Dr. José Norberto Farfán García, Dr. Guillermo Santana Rodriguez y Dra. Mou Pal, por las revisiones y sugerencias realizadas para mejorar el presente trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de posgrado, y a los proyectos PAPIIT-UNAM IN113214, CeMIE-Sol PY-207450/25, y CeMIE-Sol PY-207450/28 por los apoyos recibidos para la realización de esta tesis.

Al Instituto de Energías Renovables de la UNAM, por haberme permitido llevar a cabo este trabajo como un miembro más de su comunidad. En especial al Mtro. Gildardo Casarrubias Segura por su valioso apoyo técnico en varios de los estudios experimentales aquí presentados.

Agradezco de igual manera la buena relación que me han brindado mis compañeros del laboratorio de Celdas Solares del IER-UNAM.

Así también, ha sido imprescindible el apoyo de grandes amigos que siempre me han acompañado: Maritza, Evelyn, Alejandro y Gonzalo. Por todos esos buenos momentos.

Finalmente, y de una manera muy especial, a mi familia que me ha dado más de lo que nunca podré devolverles. A mis hermanos, les debo agradecer sus valiosos consejos y apoyo incondicional. Y a mis padres, ejemplos siempre de valentía y tesón, el inculcarme que con trabajo y perseverancia se consigue cualquier objetivo.

Índice general

Resumen	VI
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Mecanismos de pérdidas en las celdas solares	2
1.3. La conversión espectral aplicada a las celdas solares	3
1.4. Conversión descendente en celdas de CdTe/CdS	6
2. Materiales fotoluminiscentes: los Lantánidos trivalentes	9
2.1. Introducción	9
2.2. Configuración electrónica	9
2.3. Las transiciones ópticas de los iones lantánidos	11
2.4. Emisión de un lantánido sensibilizado	16
3. Instrumentación, Materiales y Síntesis	20
3.1. Instrumentación	20
3.1.1. Difracción de rayos X (XRD) de polvos	20
3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	22
3.1.3. Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)	24
3.1.4. Espectroscopía infrarroja	25
3.1.5. Espectroscopía UV/VIS	26
3.1.6. Espectroscopía de Fotoluminiscencia	27
3.1.7. Rendimiento Cuántico Luminiscente (LQY o φ)	28
3.2. Síntesis de complejos lantánidos	29
3.3. Síntesis de composites Polímero/Eu(TTA) ₃ Phen	31
3.4. Caracterización de las celdas solares de CdTe/CdS con capa luminiscente	33
3.4.1. Eficiencia de conversión de la celda.	33
3.4.2. Respuesta espectral de la celda	34

4. Resultados y Discusiones	37
5. Conclusiones y Futuras Investigaciones	60
5.1. Logros	61
Referencias	62

Resumen

El presente trabajo está dirigido a mejorar el aprovechamiento de la radiación solar en los dispositivos fotovoltaicos, utilizando el concepto de la conversión descendente o *down-conversion*. Este concepto se ha utilizado aquí para beneficiarse de la parte de altas energías del espectro solar, a través del diseño de materiales que absorben selectivamente en la región UV, y emiten en la región visible, donde las principales tecnologías fotovoltaicas poseen un mejor aprovechamiento de la luz. Para ello se ha sintetizado un complejo de Eu³⁺ con propiedades luminiscentes, donde los iones de europio se encuentran en un ambiente de coordinación con ligandos de tenoiltrifluoroacetona (TTA) y de 1,10-fenantrolina (Phen). A partir de este complejo, denotado como Eu(TTA)₃Phen, también se fabricaron y estudiaron compositos transparentes basados en matrices poliméricas de polivinil butiral (PVB), etilvinilacetato (EVA) y polimetilmetacrilato (PMMA), a las cuales se les agregó el complejo de europio en diferentes concentraciones.

Las propiedades del complejo puro Eu(TTA)₃Phen y de los compositos fueron analizadas por estudios de composición elemental, estructura cristalográfica, morfología, y propiedades ópticas. Los resultados de estos estudios muestran que las transiciones electrónicas del complejo luminiscente son sensibles al tipo de entorno del ión Eu³⁺. En los compositos, la interacción entre la matriz polimérica y el complejo lantánido es suficientemente intensa para producir una variación en las propiedades fotoluminiscentes del complejo. Por ejemplo, el Eu(TTA)₃Phen mostró un rendimiento cuántico luminiscente (LQY o φ) de 32 %, mientras el composito PVB/complejo-Eu³⁺ mostró una reducción del LQY a 28 %. Sin embargo, se observó un incremento del LQY a 54 y 58 % para los compositos basados en las matrices EVA y PMMA, respectivamente. Esto sugiere que mientras algunos polímeros pueden interactuar eficientemente con el complejo de europio, motivando los procesos de transferencia de energía al ion central Eu³⁺, otros pueden pasivar la luminiscencia del complejo lantánido. La concentración óptima del complejo dentro de las diferentes matrices poliméricas fue del 1 % w/w. Más allá de esta concentración se produce una saturación de la solubilidad del complejo dentro de las matrices.

Basado en su alto rendimiento cuántico luminiscente, estos compositos con iones Eu³⁺ pueden ser utilizados en aplicaciones fotovoltaicas, para incrementar la respuesta espectral

de las celdas solares. Además, los polímeros que se utilizaron tienen una alta transmisión a la radiación solar y poseen una buena estabilidad frente a la radiación UV, lo cual permite que estos materiales puedan también ser empleados como encapsulantes de una celda solar, protegiéndola de un deterioro acelerado. Para probar estos conceptos, los composites fueron aplicados como recubrimiento encapsulante en celdas solares basadas en CdTe. De este proceso se observó un incremento de cerca de 6 % en la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) de la celda solar, así como incrementos en la eficiencia cuántica externa (EQE) de hasta 15 % en la región del UV. En conjunto esto permite incrementar la eficiencia de conversión de una celda de CdTe de 8.7 % a 9.6 %.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

La radiación proveniente del Sol ha sido captada en nuestro planeta durante millones de años por micro-organismos y plantas que dieron origen a la formación de los combustibles fósiles. Pero en los últimos 100 años el consumo de estos recursos se ha incrementado substancialmente, lo que hace necesario cada vez más el uso de fuentes de energías alternativas que puedan satisfacer la demanda energética global y reducir la emisión de gases de efecto invernadero. De las diferentes fuentes de energías alternativas, la energía solar parece ser la mas prometedora: el Sol provee a la Tierra en 1 hora una cantidad de energía similar ($43 \times 10^{18} J$) al consumo anual de energía en el planeta ($41 \times 10^{18} J$) [1]. La energía solar representa además una oportunidad tecnológica para países en vías de desarrollo que, como México, cuentan con gran potencial de exposición solar, debido a su localización geográfica y a su extenso territorio.

Un método para aprovechar la energía solar es a través de las celdas solares, con las cuales es posible convertir la energía del Sol en energía eléctrica. El uso de las celdas solares representa una fuente sustentable y limpia para la producción de energía. Pero la eficiencia de la celdas solares está limitada por su grado de aprovechamiento del espectro solar. Los dispositivos fotovoltaicos no extraen eficientemente toda la energía del Sol debido a que el espectro solar y el espectro de absorción del material activo de las celdas solares nunca coinciden completamente. Al respecto, uno de los retos de la ciencia de materiales que ha motivado el presente trabajo, es el de utilizar el conocimiento en el campo de los materiales convertidores de luz para aprovechar de forma más eficiente la radiación solar en las tecnologías fotovoltaicas actuales. Las celdas solares que implementan materiales de conversión espectral pertenecen a la fotovoltaica de tercera generación. Los aspectos técnicos y conceptuales que están involucrados en este tema son presentados a continuación.

1.2. Mecanismos de pérdidas en las celdas solares

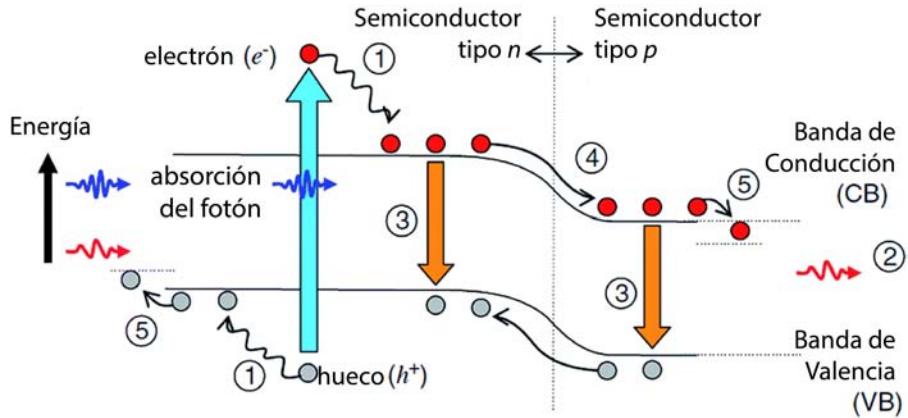


Figura 1.1. Procesos de pérdidas en una celda solar de unión simple: ①-pérdidas por termalización, ②-pérdidas por no absorción, ③-pérdidas por recombinación, ④-pérdidas de voltaje en la unión y ⑤-en el contacto eléctrico. (adaptado de ref. [3])

Las celdas solares convencionales se forman a partir de la unión de un semiconductor tipo *n* y un semiconductor tipo *p* (Fig. 1.1). Esta unión *n-p* produce un campo eléctrico interno, similar al de un capacitor de placas paralelas. Cuando la celda solar absorbe un fotón con energía mayor al *band gap* (E_g) del semiconductor *absorbedor*, se genera un par electrón-hueco ($e^- - h^+$). Los electrones (e^-) excitados a la banda de conducción (*CB*) se mueven hacia el lado *n* de la unión debido al campo eléctrico interno, mientras los huecos (h^+) en la banda de valencia (*VB*) se mueven hacia el lado *p* de la unión. Esto eventualmente resulta en una corriente eléctrica que puede extraerse de la celda solar a través de un circuito eléctrico externo [2]. A la par de estos procesos de transporte existen mecanismos de pérdidas que limitan la eficiencia de las celdas solares de unión simple. En la Fig. 1.1 se muestran los mecanismos de pérdidas más importantes en las celdas solares de unión *n-p*: ① la relajación de portadores de carga “calientes” que se producen luego de la absorción de un fotón de alta energía, y ② no son absorbidos los fotones con energías menores al *band gap* del material semiconductor. En el primer caso, el exceso de energía de los fotones es disipado rápidamente en forma de calor por el movimiento de los electrones y de los huecos hacia los bordes de las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. Estas pérdidas son conocidas como pérdidas por termalización, y son substanciales en las celdas solares basadas en semiconductores con *band gap* pequeño. En el segundo caso, las pérdidas por no absorción afectan especialmente a las celdas solares de *band gap* grande, básicamente porque la parte de bajas energías del espectro solar no puede ser absorbida [3]. En la misma figura, el proceso ③ indica las pérdidas por recombinación de pares $e^- - h^+$.

h^+ , las cuales pueden ser minimizadas incrementando el tiempo de vida de los portadores minoritarios en el material semiconductor. Teóricamente, el modelo de balance detallado propuesto por Shockley y Queisser [4] asume que todas las pérdidas por recombinación son radiativas y considera las pérdidas ①-③, pero también toma en cuenta las caídas de voltaje a través de los contactos ④ y de la unión *n-p* ⑤. De acuerdo con Shockley y Queisser, la eficiencia de conversión máxima calculada para una celda solar de silicio cristalino con un band gap de 1.1 eV es de 30 %. Es importante destacar que el 70 % de las pérdidas de energía en las celdas solares son relacionadas a los procesos ① y ②, conocidos en conjunto como el *desacople espectral*. Este es el tema en el que se enfoca el presente trabajo.

1.3. La conversión espectral aplicada a las celdas solares

Existen dos formas de reducir las pérdidas causadas por el desacople espectral: adaptar la celda solar para aprovechar mejor el espectro solar o adaptar el espectro solar a la celda. La primera estrategia se ha aplicado exitosamente en las llamadas celdas solares *tandem* o de multiunión para las cuales se han obtenido eficiencias de 40 % bajo luz solar concentrada [5]. Esto se obtiene por un apilamiento de varias celdas solares fabricadas de diferentes materiales semiconductores que tienen diferentes band gap. Cada una de estas celdas absorberá entonces una región distinta del espectro solar. Con un número infinito de uniones se ha estimado una eficiencia teórica máxima de 86 %, pero para apilamientos de 2 y 3 celdas las eficiencias máximas calculadas son de 40 % y 50 %, respectivamente [6]. Las celdas solares *tandem* son utilizadas comercialmente en aplicaciones espaciales, donde la eficiencia es más importante que el costo, ya que éste último es aún alto para esta tecnología solar.

Otra propuesta más reciente para adaptar las celdas solares al espectro solar es la generación de múltiples excitones (MEG) en puntos cuánticos [7, 8]. Aquí el principio de funcionamiento implica que los portadores calientes crean múltiples pares $e^- - h^+$, antes de que se relajen hacia los bordes de las bandas. Se ha estimado que la MEG puede incrementar la eficiencia de las celdas solares de unión simple hasta en un 44 % [7, 8]. Sin embargo, este aumento de eficiencia sólo puede darse si la eficiencia MEG es equivalente a producir un par $e^- - h^+$ extra por cada incremento del orden de E_g en la energía del fotón incidente. Se han publicado eficiencias de producción de pares $e^- - h^+$ de hasta 700 % para una energía de fotón de $8E_g$, pero experimentos posteriores mostraron que las eficiencias reales son mucho menores y que de hecho son muy similares a las eficiencias de generación $e^- - h^+$ en materiales de centelleo y en fósforos utilizados para rayos catódicos [9]. En estos últimos se requiere un incremento de $2.5E_g$ en la energía del fotón para crear cada par

e^- - h^+ extra. Pero en el caso del proceso MEG, con este mismo incremento en la energía del fotón, se obtendrían incrementos marginales en la eficiencia de las celdas solares [9].

El segundo enfoque para incrementar la eficiencia de las celdas solares consiste en adaptar el espectro solar para tener un mejor acoplamiento con el rango de absorción de la celda solar. Esto puede lograrse a través de la conversión de la energía de los fotones que inciden en la celda solar. Se puede producir una conversión ascendente (*upconversion* o UC) o bien una conversión descendente (*downconversion* o DC) de los fotones [10]. Acoplando a las celdas solares una capa de un material UC o DC es posible reducir las pérdidas de energía debido al desacople espectral entre las celdas y el espectro solar. En el caso de la conversión ascendente, dos fotones de baja energía se agrupan para dar origen a un fotón de mayor energía [11], de tal forma que los fotones con energía menor al band gap, que normalmente se perderían, pueden ser convertidos en fotones con una energía mayor al band gap, los cuales sí pueden ser absorbidos por la celda solar [12, 13]. Por otra parte, la conversión descendente es un proceso opuesto, donde un fotón de alta energía es dividido en dos fotones de baja energía. Este proceso puede reducir las pérdidas de termalización que ocurren luego de la absorción de un fotón de alta energía. Si los dos fotones de baja energía pueden ser absorbidos por la celda solar, se puede duplicar la photocorriente de la celda para los fotones del espectro solar con energías mayores a $2E_g$ [14, 15]. El resultado neto sería similar al efecto MEG, que se describió antes. Sin embargo, en el caso del MEG los múltiples pares e^- - h^+ son creados por un solo fotón luego de su absorción en la celda, mientras en el DC los dos pares e^- - h^+ creados se deben a dos fotones convertidos antes de ser absorbidos por la celda. El *Downshifting* (DS) también puede incrementar la eficiencia de una celda solar, al convertir un fotón de alta energía en un fotón de menor energía que es eficientemente absorbido por la celda solar [16]. Se pueden utilizar diferentes medios para producir el efecto downshifting, empleando puntos cuánticos [17], iones lantánidos [18], y otros tipos de materiales orgánicos [19] e inorgánicos [20]. La Fig. 1.2 muestra el espectro solar terrestre estándar (coeficiente masa-aire AM1.5) y la fracción de energía que es utilizada comúnmente por una celda solar de c-Si de unión simple. La parte que no es utilizada, está disponible para conversión descendente y ascendente. Así, un 32% (149 W/m²) extra del espectro solar es accesible a través de la conversión descendente, y un 35% (164 W/m²) extra del espectro solar es accesible mediante la conversión ascendente [3].

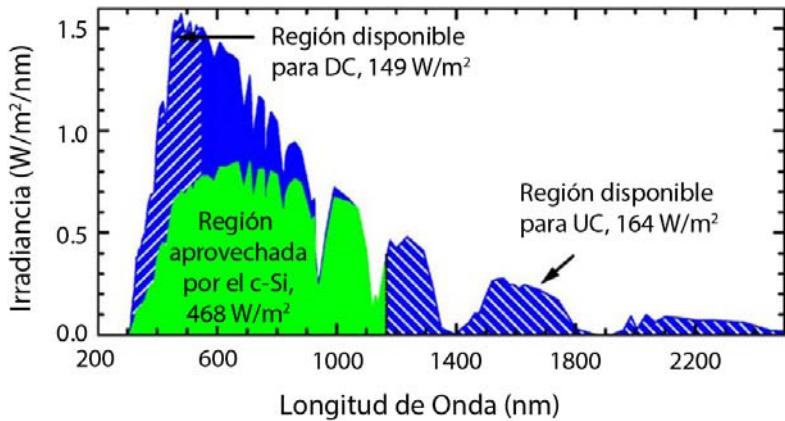


Figura 1.2. El espectro solar AM1.5G mostrando la fracción de luz solar terrestre que es absorbida y utilizada efectivamente por una celda solar de silicio cristalino (c-Si). Se indican las regiones disponibles para conversión descendente (DC) y ascendente (UC). (adaptado de ref. [3])

Existe un gran número de trabajos acerca de la conversión ascendente. La mayoría de éstas se enfocan en la conversión de luz del infrarrojo cercano (NIR, 800-1000 nm) a luz visible. Pero para aplicaciones fotovoltaicas son más importantes aquellos materiales UC que absorben fotones más allá del NIR y que luego emiten en el NIR, ya que éstos pueden generar una fotocorriente adicional para la celda y producir así una ganancia real. Una ventaja importante de la conversión ascendente es que la capa de material UC puede aplicarse en la parte posterior de la celda solar, sin afectar el rendimiento del dispositivo para los fotones con energías mayores o iguales a E_g . Para asegurar que la luminiscencia útil no escapa por la parte posterior de la celda solar es posible colocar un reflector adecuado detrás de la capa UC. La mayor desventaja del UC es que es un proceso no lineal que se vuelve eficiente únicamente para radiaciones incidentes de alta potencia. Para un proceso UC de dos pasos (donde dos fotones de baja energía son convertidos en un fotón de mayor energía) la intensidad de la luz convertida, I , se relaciona con la intensidad de la luz incidente, I_0 , de forma tal que $I \propto I_0^2$. Para el UC de tres pasos, la relación es $I \propto I_0^3$.

Contrario al UC, el DC es un proceso lineal y su eficiencia es independiente de la potencia de la radiación incidente. La capa DC es colocada en la superficie frontal de la celda solar, así que es la primera en recibir la radiación solar. Sin embargo, cierta fracción de la luminiscencia producida se pierde antes de llegar a la celda solar, escapando de la capa DC a través de sus fronteras. Para especies luminiscentes dentro de un material huésped con índice de refracción $n=1.5$, la fracción de los fotones convertidos que escapan de la capa DC es del 12.7%. Estas pérdidas pueden reducirse aplicando una cubierta antireflejante que permita redireccionar la emisión DC hacia la celda solar.

De las diferentes especies luminiscentes que pueden emplearse en la conversión

espectral, los iones lantánidos son los candidatos ideales, debido a que tienen una multitud de niveles de energía en las regiones UV, visible e IR del espectro, pero además tienen una alta eficiencia luminiscente y una buena estabilidad química. Las propiedades que hacen únicos a los iones lantánidos serán discutidas en el siguiente capítulo.

1.4. Conversión descendente en celdas de CdTe/CdS

Las celdas solares de heterounión CdTe/CdS son la principal tecnología de película delgada y representan actualmente el 4% (1.9GWp) de la producción fotovoltaica (FV) mundial, por encima de las celdas de CIGS (1.7GWp) y de a-Si (0.8GWp) [21]. El CdTe es la única tecnología FV de película delgada que ha tenido un precio de mercado menor que las celdas solares convencionales de c-Si, en sistemas de varios kilowatts [22, 23]. Y en base al ciclo de vida, tienen la menor huella de carbono y el menor tiempo de retorno de energía (<1 año) de todas las tecnologías FV actuales [24, 25].

Existen dos configuraciones de fabricación para las celdas solares basadas en CdTe: *estrato* y *superestrato*. La segunda de éstas (Fig. 1.3, izquierda) es la más común en las celdas de alta eficiencia, y su secuencia de fabricación comprende: (i) un substrato de vidrio; (ii) una capa de óxido conductor transparente (SnO_2/F) como contacto eléctrico frontal; (iii) una capa ventana de $n\text{-CdS}$; (iv) una capa absorbadora de $p\text{-CdTe}$; y (v) un contacto eléctrico posterior (Cu-Au).

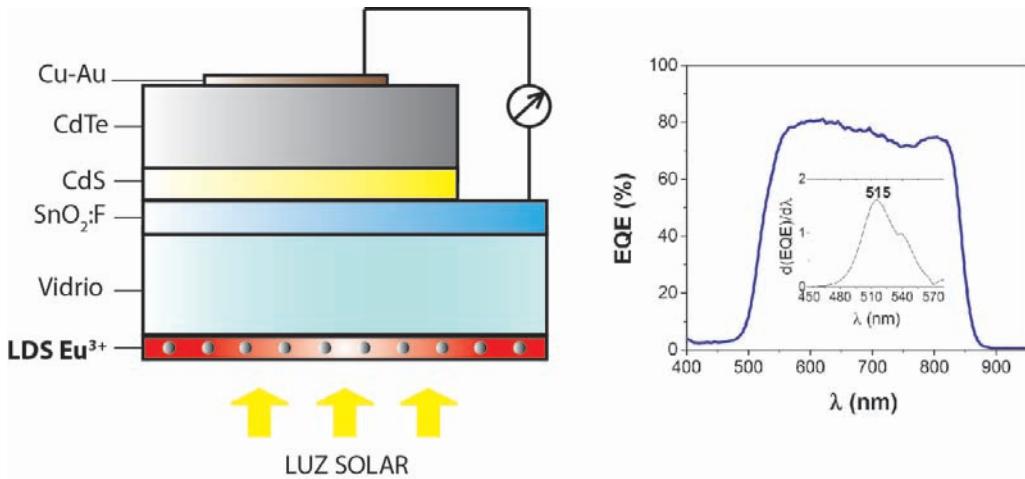


Figura 1.3. Configuración superestrato de una celda solar de heterounión CdTe/CdS (izquierda). Curva de EQE de una celda de CdTe/CdS típica (derecha); en el inseto se indica el punto de inflexión asociado con la caída abrupta de la EQE en 515nm, que corresponde al borde de absorción del CdS.

Basado en la curva de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas de CdTe/CdS

(Fig. 1.3, derecha), estos dispositivos son buenos candidatos para ser acoplados con una capa down-shifting (LDS) que permita incrementar su respuesta espectral. Esto se justifica por la reducción de la EQE para $\lambda < 515\text{nm}$, valor que corresponde al band gap del CdS. Con una capa LDS, que pueda absorber por debajo de 515nm y emitir arriba de esta longitud de onda, la celda solar puede incrementar su respuesta espectral, y así su eficiencia. Esto ha sido probado usando tintes orgánicos comerciales basados en perileno [26, 27], y también utilizando puntos cuánticos semiconductores [28], con los cuales se ha aprovechado la región de longitudes de onda cortas del espectro solar para mejorar la eficiencia de las celdas basadas en CdTe.

A diferencia de los trabajos anteriores, en este proyecto se utilizan iones lantánidos como material luminiscente, debido a que tienen una mayor fotoestabilidad que los tintes orgánicos y una mayor eficiencia luminiscente que los puntos cuánticos. Por otro lado, el problema del bajo coeficiente de absorción, característico de los lantánidos, se supera formando un complejo donde el ion lantánido tiene un entorno de ligandos de alta absorción que le transfieren energía eficientemente. La matriz que se utilizó para alojar el complejo lantánido es un polímero, de tal forma que los compositos fabricados poseen las ventajas de la luminiscencia de los iones lantánidos y además muestran las excelentes propiedades mecánicas de los plásticos, tales como peso ligero, buena transparencia, resistencia al impacto y baja temperatura de procesamiento.

El composito LDS es aplicado como una capa superficial en las celdas solares, de tal forma que no interfiere eléctricamente con el material activo del dispositivo fotovoltaico. En la Fig. 1.3 se esquematiza una capa LDS, ubicada sobre el substrato de vidrio de la celda de CdTe/CdS. Las posibles trayectorias de la luz cuando incide sobre una capa LDS son mostradas en la Fig. 1.4: ① la luz incidente es parcialmente reflejada por la superficie; ② los fotones con $\lambda > 500\text{nm}$ serán transmitidos a la celda sin interacción con los elementos luminiscentes; ③ los fotones con $\lambda < 500\text{nm}$ pueden ser absorbidos por el elemento luminiscente, que emite fotones con longitud de onda mayor (efecto down-shifting). De estos fotones convertidos, la mayoría ④ alcanzarán de forma directa a la celda solar; otros ⑤ alcanzarán la celda solar después de una reflexión interna en la interfase capaLDS/aire; ⑥ algunos otros fotones serán reabsorbidos por otro centro luminiscente y luego reemitidos, dándose un efecto down-shifting adicional. Por otra parte, cierta cantidad de los fotones convertidos no llegarán a la celda, ⑦ unos saldrán de la capa LDS a través del cono de escape, y ⑧ otros saldrán por la cara lateral de la capa LDS. Adicionalmente, siempre existe una pequeña pérdida de la luz incidente por la absorción misma de la capa LDS y del material luminiscente, así como por la reflexión en la interfase celda/capaLDS. Todas estas pérdidas por supuesto deben ser minimizadas para obtener una mejora significativa en el rendimiento de las celdas solares.

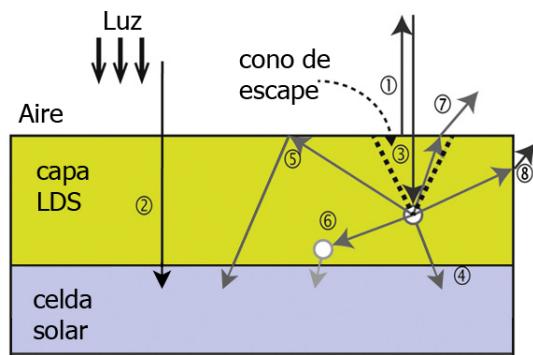


Figura 1.4. Diagrama de los diferentes caminos ópticos que puede tener la luz que incide sobre una capa LDS; ver el texto para detalles.

Capítulo 2

Materiales fotoluminiscentes: los Lantánidos trivalentes

2.1. Introducción

Los lantánidos trivalentes son caracterizados por sus capas $4f$ parcialmente llenas, excepto por el lantano (La^{3+}) que no tiene electrones en la capa $4f$, y por el lutecio (Lu^{3+}) que tiene completamente llena la capa $4f$. Algunos de estos iones lantánidos y sus complejos orgánicos son conocidos por mostrar fotoluminiscencia en solución y en estado sólido, caracterizadas por bandas de emisión estrechas, tiempos de vida luminiscentes relativamente largos, y una fuerte sensibilidad hacia el “apantallamiento” o *quenching* de la luminiscencia ocasionado por vibraciones de alta frecuencia, como por ejemplo las vibraciones O-H, N-H y C-H [29, 30]. Una característica importante de los iones lantánidos es que su luminiscencia puede ser fácilmente fotosensibilizada por un apropiado cromóforo “antena” o sensibilizador [29, 30]. En este proceso, que puede ser muy eficiente, el sensibilizador dona su energía de excitación al ion lantánido, lo que lleva a un poblamiento del estado luminiscente del lantánido y así a un incremento en su tasa de emisión. En este capítulo, se discutirán las propiedades fotofísicas de los iones lantánidos y de sus complejos, y en particular, el proceso de sensibilización del lantánido.

2.2. Configuración electrónica

Los iones lantánidos, desde el Lantano ($Z=57$) hasta el Lutecio ($Z=71$) conforman 15 elementos de la Tabla Periódica cuyas propiedades químicas son muy similares entre sí. Sus configuraciones electrónicas (Tabla 2.1 [31]) son denotadas por $[\text{Xe}]4f^n$, donde $[\text{Xe}]$ representa la configuración electrónica del Xenón, y n representa el número de electrones en la capa f , que van desde 0 (para el La) a 14 (para el Lu). El estado de oxidación más

estable, y por tanto predominante de los iones lantánidos es $3+$ [32]. Los electrones 4f son “blindados” por una capa externa de orbitales 5s y 5p que se encuentran llenos, lo que tiene un efecto determinante sobre las propiedades de coordinación de los iones lantánidos: los iones son esencialmente esféricos y los orbitales 4f no están generalmente disponibles para enlazarse químicamente debido a este blindaje. Además, en contraste con los metales de transición, la estabilización debida a los efectos del campo cristalino es pequeña para los lantánidos [33].

Tabla 2.1. Configuración electrónica de los átomos lantánidos y de sus iones trivalentes, así como sus radios iónicos [31].

Z	Elemento	Símbolo	Átomo	Ión (3+)	Radio iónico (Å)
57	Lantano	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]	1.061
58	Cerio	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	1.034
59	Praseodimio	Pr	[Xe]4f ² 6s ²	[Xe]4f ²	1.013
60	Neodimio	Nd	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ³	0.995
61	Prometio	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	0.979
62	Samario	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	0.964
63	Europio	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	0.950
64	Gadolino	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	0.938
65	Terbio	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	0.923
66	Disprosio	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	0.908
67	Holmio	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	0.899
68	Erbio	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹	0.881
69	Tulio	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	0.869
70	Iterbio	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	0.858
71	Lutecio	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	0.848

En la serie de los lantánidos existe una disminución del radio iónico conforme aumenta el número atómico, lo cual se origina por un incremento de la carga nuclear efectiva (los electrones en las subcapas 4f no apantallan eficientemente a los electrones de los orbitales externos 5s y 5p, y por tanto estos últimos no están protegidos del incremento de la carga nuclear positiva). El efecto neto es la contracción del sistema atómico, lo cual es conocido como la *contracción lantánida*. Químicamente, los iones lantánidos pertenecen a la clase de ácidos duros de acuerdo con la designación de Pearson [34]; los iones de esta clase se unen a las bases duras, sobre todo a aquellas que contienen oxígeno y nitrógeno como átomos donadores. Como resultado, los cationes trivalentes de los lantánidos tienen una

fuerte tendencia a enlazarse con el agua. El número de hidratación o solvatación de los iones lantánidos en solución acuosa cambia a lo largo de la serie lantánida, desde 9 hasta 8 alrededor del Gd^{3+} , debido a la disminución del radio iónico.

2.3. Las transiciones ópticas de los iones lantánidos

Los iones lantánidos trivalentes y sus correspondientes complejos son conocidos por su luminiscencia, que se caracteriza por bandas de emisión muy estrechas (tipo línea) generadas por transiciones intraconfiguracionales $4f$. Esta peculiar forma de las bandas de emisión se explica por el hecho de que los estados base y los estados excitados de estas transiciones tienen la misma geometría de equilibrio, ya que la excitación sólo involucra la redistribución de electrones dentro de los orbitales f . Además, debido a que los orbitales $4f$ están blindados del ambiente por los orbitales externos $5s$ y $5p$, las bandas de emisión permanecen estrechas, incluso cuando el lantánido se encuentra en una solución o en una matriz orgánica a temperatura ambiente. Judd [35] y Ofelt [36] obtuvieron independiente expresiones para las intensidades de las transiciones electrónicas dentro de la configuración $4f^n$. Ya que sus resultados son similares, y fueron publicados simultáneamente, la teoría básica correspondiente se conoce como la teoría Judd-Ofelt. Esta teoría permite interpretar el espectro de absorción de los iones lantánidos en términos de las transiciones intraconfiguracionales $4f$.

Los niveles de energía de los orbitales $4f$ son altamente degenerados, i.e. estos niveles son desdoblados en múltiples subniveles de energía (Fig. 2.1)[37]. Esto es causado por tres interacciones: la repulsión inter-electrónica, el acoplamiento espín-órbita, y, cuando el ion está en un ambiente de coordinación, también por el campo eléctrico de la matriz (un ligando orgánico o una estructura cristalina inorgánica). La interacción más fuerte es la repulsión electrostática entre electrones dentro de los orbitales, que incrementa la degeneración de los niveles de energía $4f$ y produce términos espectroscópicos con separaciones del orden de 10^4 cm^{-1} . Por otro lado, el acoplamiento espín-órbita es la interacción entre los momentos magnéticos de los electrones debido a sus espines (momento angular de espín), lo que causa un desdoblamiento adicional de los niveles de energía produciendo los llamados estados J . El desdoblamiento de estos niveles de energía es del orden de 10^3 cm^{-1} . La degeneración J es parcialmente removida en un ambiente de coordinación, por el campo de la matriz. Los desdoblamientos debidos al campo eléctrico de la matriz son del orden de 10^2 cm^{-1} , y normalmente no son tan pronunciados ya que los electrones $4f$ se encuentran blindados de forma efectiva por los orbitales $5s$ y $5p$.

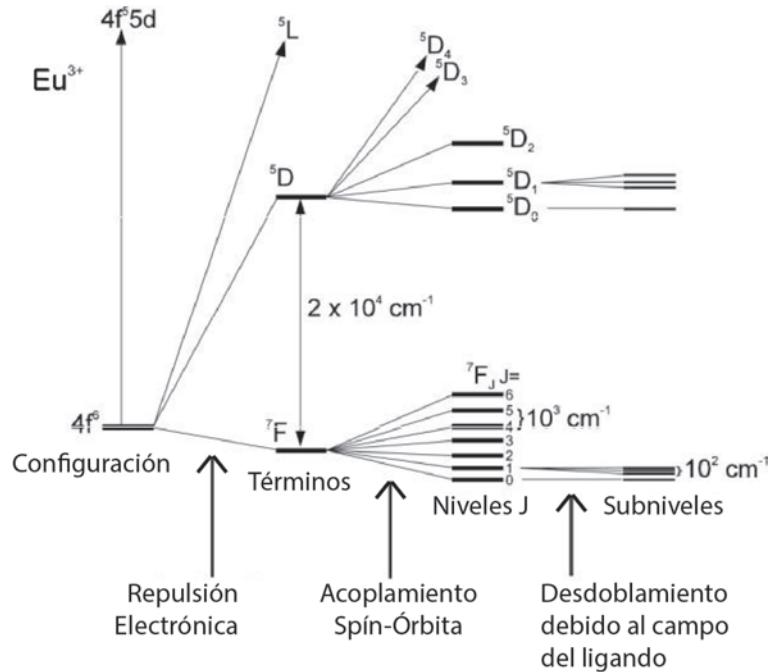


Figura 2.1. Diagrama donde se muestra el desdoblamiento de los niveles de energía 4f del ion Eu^{3+} , como resultado de la repulsión electrónica, el acoplamiento espín-orbita, y el campo del ligando (adaptado de [37]).

Los términos espectroscópicos correspondientes a los estados J son escritos como $2S+1L_J$, según el esquema de acoplamiento Russel-Saunders [38]. La *multiplicidad* del espín denotada por $2S + 1$, donde S es el momento de espín total del sistema, permite conocer el número máximo posible de orientaciones del espín, y representa la degeneración de los estados J . El valor del momento angular orbital total L es representado por los símbolos $S(L=0)$, $P(L=1)$, $D(L=2)$, $F(L=3)$, $G(L=4)$, etc. El valor de L es obtenido por acoplamiento de los momentos angulares orbitales individuales l_i : $L = (l_1 + l_2 + \dots + l_i)$, $(l_1 + l_2 + \dots + l_i - 1), \dots, |(l_1 - l_2 - \dots - l_i)|$. El momento angular total J indica la orientación relativa entre el espín y el momento orbital: $J = L + S$, $L + S - 1$, $L + S - 2, \dots, |L - S|$.

El grado de degeneración de los iones lantánidos puede ser estimado a partir del cálculo de los coeficientes espectroscópicos de las configuraciones f^n [39]. Por ejemplo, las configuraciones $4f^6$ y $4f^8$ para el Eu^{3+} y el Tb^{3+} , respectivamente, se desdoblzan en 119 términos espectroscópicos ^{2S+1}L . Cada uno de estos términos es desdoblado a su vez en $2S+1$ subniveles (si $S \leq L$) o en $2L+1$ subniveles (si $L \geq S$), generando un total de 295 niveles espectroscópicos $^{2S+1}L_J$. La degeneración máxima final (o desdoblamiento fino) es causada por el campo del ligando, donde cada nivel electrónico es degenerado hasta en $2J+1$ subniveles Stark (dependiendo de la simetría del ion lantánido) [40].

Los niveles de energía $4f$ a los cuales se debe la luminiscencia de los lantánidos son

mostrados en la Fig. 2.2 y fueron publicados por Stein y Würzberg [41]. Estos niveles son basados en los espectros de iones lantánidos hidratados en soluciones ácidas diluidas [42].

En general, el espectro atómico debe cumplir las siguientes reglas de selección:

- La regla del espín: las transiciones electrónicas que involucran un cambio en la multiplicidad son prohibidas. De acuerdo a esta regla, cualquier transición para la cual $\Delta S = 0$ es permitida y $\Delta S \neq 0$ es prohibida.
- $\Delta L = 0, \pm 1$ con $\Delta l = \pm 1$; el momento angular orbital de un electrón individual debe cambiar ($\Delta l = \pm 1$), pero el cambio del momento angular total (ΔL) depende del acoplamiento.
- $\Delta J = 0, \pm 1$, pero la transición $J = 0 \leftrightarrow J = 0$ es prohibida.
- La regla de Laporte: sólo son permitidas aquellas transiciones que ocurren entre niveles con distinta paridad (simetría). Es decir, transiciones $d \leftrightarrow d$ y $f \leftrightarrow f$ son prohibidas.

Las transiciones no permitidas por las reglas de selección se dice que son prohibidas, lo cual significa que teóricamente no deberían ocurrir, pero en la práctica pueden ocurrir con muy bajas probabilidades. Además, estas reglas suelen ser menos rígidas para el caso de átomos pesados. En el caso de los iones lantánidos, las *transiciones dipolares magnéticas* dentro de la configuración $4f^n$ obedecen a la regla de selección $\Delta J = 0, 1$ (excepto de $J=0$ a $J'=0$), y por tanto son permitidas, pero tienen una baja intensidad del oscilador. Por otra parte, las *transiciones dipolares eléctricas* dentro de la capa $4f$ son prohibidas por la regla de Laporte. Sin embargo, en un ambiente asimétrico del ion, las transiciones $f-f$ de carácter dipolar eléctrico se vuelven parcialmente permitidas (con una intensidad del oscilador de 10^{-6}) debido a una mezcla de funciones de onda de paridad opuesta, principalmente las funciones de onda $5d$, con las funciones de onda $4f$. En otras palabras, las transiciones intraconfiguracionales $4f$ de paridad prohibida “adquieren” cierta intensidad de las transiciones permitidas $4f-5d$.

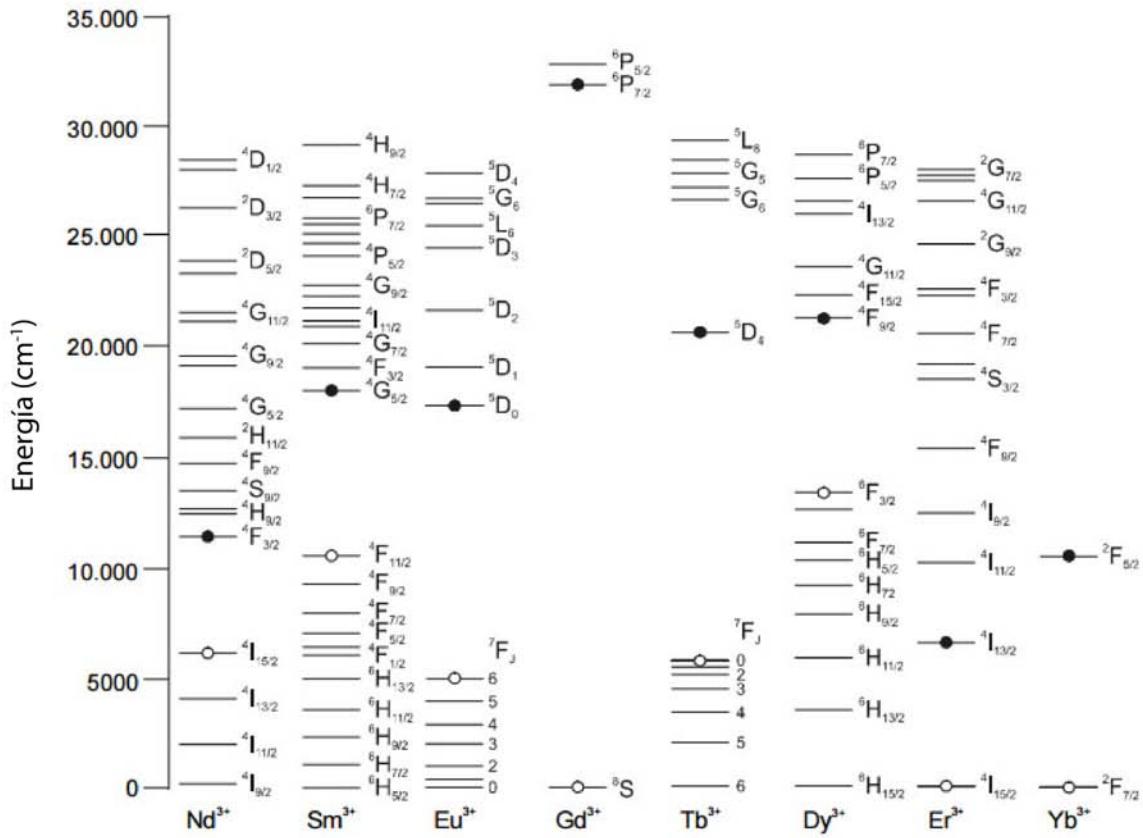


Figura 2.2. Diagrama de energía de los niveles $4f$ responsables de la luminiscencia de los lantánidos. Los círculos rellenos indican el estado excitado de menor energía, y los círculos vacíos indican el subnivel de mayor energía del estado basal [41].

La regla del espín es flexible en su cumplimiento para el caso de los lantánidos, por el hecho de que los átomos pesados tienen acoplamientos espín-órbita grandes. La intensidad del oscilador en las transiciones dipolares eléctricas *inducidas* son del mismo orden de magnitud que las transiciones dipolares magnéticas, por esto ambas transiciones pueden ser observadas en los espectros de absorción y de emisión de los lantánidos. Sin embargo, el carácter prohibido de las transiciones $4f$ causan que los lantánidos tengan bajas absorbividades, con coeficientes de absorción (en el visible) menores a $10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, y tiempos de vida luminiscentes relativamente largos (entre μs y ms). Las transiciones dipolares eléctricas inducidas que tienen $|\Delta J| < 2$, $|\Delta L| < 2$, y $\Delta S = 0$, tienen intensidades mucho más sensibles al proceso de complejación, y por ello son conocidas como transiciones *hipersensibles*. Las intensidades de estas transiciones pueden ser hasta 200 veces más grandes que la luminiscencia del ion hidratado, mientras las otras transiciones permanecen aproximadamente iguales.

Tabla 2.2. Emisiones típicas de los iones lantánidos Eu^{+3} , Tb^{+3} , Nd^{+3} , Er^{+3} , e Yb^{+3} en solución. Las transiciones hipersensibles se muestran resaltadas en negritas.

Ión	Transición	Emisión	Ión	Transición	Emisión
Eu³⁺	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	580 nm	Nd³⁺	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	880 nm
	$^7\text{F}_1$	590 nm		$^4\text{F}_{11/2}$	1060 nm
	$^7\text{F}_2$	613 nm		$^4\text{F}_{13/2}$	1330 nm
	$^7\text{F}_3$	650 nm		$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1550 nm
	$^7\text{F}_4$	690 nm		$^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$	980 nm
	$^7\text{F}_5$	710 nm			
Tb³⁺	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$	490 nm	Yb³⁺		
	$^7\text{F}_5$	545 nm			
	$^7\text{F}_4$	590 nm			
	$^7\text{F}_3$	620 nm			
	$^7\text{F}_2$	650 nm			

Cuando el espectro de emisión de un ion lantánido formando un complejo es comparado al del ion hidratado, se observan tres efectos: primero, usualmente hay pequeños corrimientos de las bandas hacia mayores longitudes de onda; segundo, las bandas experimentan un desdoblamiento adicional de los niveles J (o al menos muestran un desdoblamiento distinto al esperado); y finalmente, hay un cambio significativo en la absorbividad molar de las bandas individuales (típicamente menor a un orden de magnitud). Cada uno de estos efectos pueden ser relacionado con cambios en la intensidad y en la simetría del campo cristalino producido por los ligandos. Con excepción de las transiciones hipersensibles, la complejación no altera de forma trascendental el espectro de un ion lantánido trivalente. En la Tabla 2.2 son resumidas las emisiones típicas de los complejos de Eu^{+3} , Tb^{+3} , Nd^{+3} , Er^{+3} , e Yb^{+3} , en solución. En la mayoría de los casos, el decaimiento de los estados excitados del lantánido es controlado por procesos no radiativos. Para los iones lantánidos, los procesos no radiativos más importantes son aquellos que se generan de la interacción de los estados electrónicos $4f$ con ciertos modos vibracionales del ambiente del ion. A pesar de que las propiedades químicas de los lantánidos son muy similares, sus propiedades luminiscentes difieren substancialmente. Así, los lantánidos trivalentes de acuerdo a sus propiedades luminiscentes son clasificados en tres grupos.

El primer grupo de lantánidos consiste de praseodimio, neodimio, holmio, erbio, tulio, e iterbio. Estos elementos presentan una luminiscencia débil en la región del visible y/o en la del infrarrojo cercano. La principal razón para esto es que la diferencia energética (ΔE) entre el estado basal y el primer estado excitado es relativamente pequeña (ver Fig. 2.2). Este pequeño gap de energía hace que la desexcitación vía no radiativa sea más probable, lo que ocurre a través de la desactivación (*quenching*) vibrónica por osciladores de alta frecuencia.

El segundo grupo está formado por samario, europio, terbio, y dispropio. Éstos muestran una fuerte luminiscencia, ya que tienen diferencias energéticas adecuadas entre el estado base y los primeros estados excitados (ΔE de 7400, 12300, 14200 y 7850 cm^{-1} , respectivamente) [43], y entonces son menos sensibles a la desactivación de los estados excitados por osciladores de alta frecuencia.

El tercer grupo de los iones lantánidos consiste de: lantano, lutecio, y gadolinio, los cuales no presentan luminiscencia o bien presentan una luminiscencia escasa. Esto se debe a que las subcapas $4f$ están completamente vacías o completamente llenas en el caso del La^{+3} y del Lu^{+3} , respectivamente, y las transiciones intraconfiguracionales $4f$ no son posibles. Para el Ga^{+3} raramente se observa luminiscencia, debido a la gran diferencia de energía entre el estado base y el primer estado excitado ($\Delta E=32000 \text{ cm}^{-1}$).

2.4. Emisión de un lantánido sensibilizado

Como se ha mencionado, los iones lantánidos poseen propiedades luminiscentes importantes, pero también tienen bajos coeficientes de absorción, lo cual es un gran inconveniente para tener una emisión eficiente. Para superar esta desventaja, los iones lantánidos pueden ser excitados a través de un cromóforo orgánico “antena”, que tiene un coeficiente de absorción mucho mayor ($10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y que además protege por complejación al ion lantánido, evitando efectos de desactivación no radiativa [44, 45]. Posterior a la excitación del cromóforo antena, la energía de excitación es transferida al ion lantánido, lo que incrementa la población de sus estados luminiscentes. Se ha establecido que este proceso de transferencia de energía toma lugar vía el estado triplete del cromóforo a través de un mecanismo de intercambio de electrones (mecanismo Dexter) [46]. Este mecanismo requiere un traslape entre los orbitales del donador y del aceptor de energía, y por tanto es fuertemente dependiente de la separación entre estos orbitales. De hecho, la tasa de transferencia de energía disminuye rápidamente conforme esta distancia supera los 5 Å.

La luminiscencia de los lantánidos sensibilizada por ligandos es un mecanismo complicado, pero fundamentalmente ocurre en tres etapas. Primero, el ligando antena

absorbe la luz de excitación. Luego esta energía absorbida es transferida al ion lantánido (ion central) y, finalmente, el ion emite luz [47]. Además de los niveles de energía del ion lantánido, existen varios niveles de energía del ligando involucrados en el proceso de sensibilización [48]. Muchos de estos procesos permanecen aún sin ser completamente entendidos. El diagrama de Jablonski puede ser utilizado para ilustrar los procesos relacionados con la luminiscencia del complejo lantánido. Los niveles de energía en un diagrama de Jablonski son arreglados de tal forma que en la dirección vertical se indica la energía y en la dirección horizontal la multiplicidad del espín (o desdoblamiento de los niveles de energía). El diagrama de Jablonski simplificado para un ion lantánido es mostrado en la Fig. 2.3. Los procesos básicos involucrados son detallados a continuación.

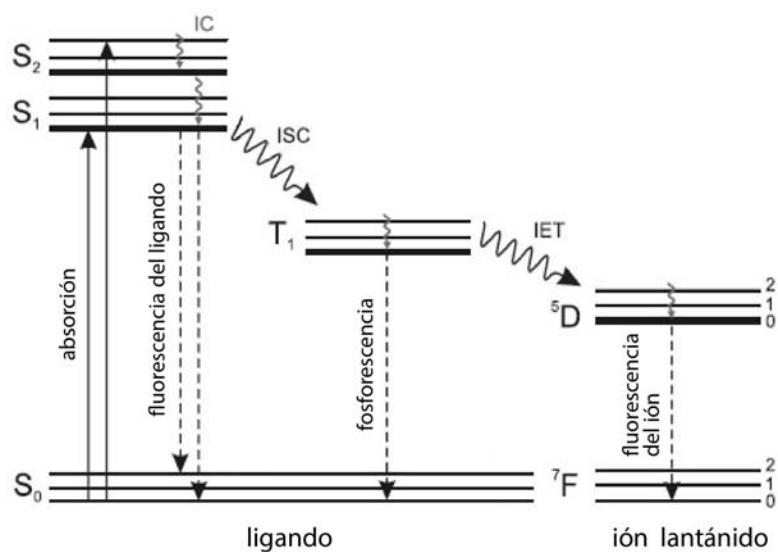


Figura 2.3. Diagrama simplificado que representa las transiciones y transferencias de energía en un complejo ligando-lantánido. En el ligando, las líneas horizontales gruesas representan los niveles electrónicos de energía, y las líneas delgadas los niveles vibracionales de energía. Las flechas sólidas representan la absorción del fotón, las flechas onduladas son transiciones no radiativas entre niveles de energía excitados, y las flechas discontinuas corresponden a las emisiones radiativas. La excitación y relajación pueden terminar en diferentes niveles de energía, pero por simplicidad la mayoría de estas transiciones se han omitido. IC= conversión interna, ISC= cruce entre sistemas, IET= transferencia de energía intramolecular.

Primero, la absorción de un fotón es un proceso muy rápido (del orden de 10^{-15} s). En el complejo ligando-lantánido la absorción ocurre desde el estado fundamental S_0 , ya que los electrones tienden a ocupar estos niveles en una molécula en estado base. La mayoría de los complejos lantánidos son excitados con luz del UV cercano, a diferentes estados excitados S_1 , S_2 . Desde el nivel de energía excitado más alto S_2 del ligando, los electrones pueden decaer de forma no radiativa vía conversión interna (IC, lo que lleva cerca de 10^{-12}

s) a alguno de los niveles vibracionales excitados, o bien a un nivel electrónico excitado inferior S_1 (permaneciendo ahí durante 10^{-8} s aproximadamente). Luego de esto, pueden ocurrir dos cosas: la molécula puede desexcitarse mediante una transición radiativa para regresar a S_0 (fluorescencia del ligando), o bien puede pasar a un estado triplete T_1 mediante un proceso de cruce entre sistemas (ISC). Ahora, desde el estado triplete T_1 la molécula del ligando tiene de nuevo dos opciones: puede volver al estado fundamental, lo que implica una transición de espín prohibida (fosforescencia), o bien la energía puede ser transferida (IET) a un nivel $4f$ apropiado del ion lantánido (proceso con duración de 10^{-5} - 10^{-9} s)[44, 49, 50]. Esto último es el objetivo principal del proceso de sensibilización de los lantánidos. En algunos casos, el estado singulete S_1 del ligando puede transferir directamente la energía al ion lantánido. Sin embargo, esto no es común ya que el estado singulete es de vida corta, y eso hace que este proceso no sea eficiente [47, 51]. Finalmente, la desexcitación del ion lantánido puede producirse mediante un proceso no radiativo o bien producir una emisión de luz (fluorescencia del ion). Como consecuencia de estos procesos se obtiene una diferencia grande entre la longitud de onda de absorción y la de emisión (corrimiento de Stokes). Al ser mayor este corrimiento, no existe un traslape entre las bandas de emisión y absorción, lo que lleva a reducir las pérdidas por reabsorción, además de incrementar la sensibilidad en la detección de la emisión del ion lantánido, en comparación con las sondas fluorescentes basadas en fluoróforos orgánicos.

Dentro de los diferentes procesos que ocurren en el complejo ligando-lantánido, existen algunos que compiten entre sí: la fluorescencia del ligando compite con el cruce entre sistemas (ISC); y la desactivación del estado triplete T_1 del ligando compite con la transferencia de energía intramolecular (IET) al ion lantánido. El *rendimiento cuántico* total de la emisión sensibilizada (φ_{ES}) es entonces el producto del rendimiento cuántico del ISC (φ_{ISC}), el rendimiento cuántico del IET (φ_{IET}), y el rendimiento cuántico de la luminiscencia del lantánido (φ_{lum}):

$$\varphi_{ES} = \varphi_{ISC} \cdot \varphi_{IET} \cdot \varphi_{lum} \quad (2.1)$$

El rendimiento cuántico luminiscente del ion lantánido indica la eficiencia de la luminiscencia del ion una vez que la energía absorbida se ha transferido al mismo. Se puede ver de la ecuación anterior que la sensibilización del lantánido no puede incrementar el rendimiento cuántico más allá de la luminiscencia del lantánido, i.e. $\varphi_{ES} \leq \varphi_{lum}$. Sin embargo, la efectividad del proceso de sensibilización puede demostrarse cuando consideramos que la intensidad de la luminiscencia es el producto del coeficiente de absorción (en la longitud de onda de excitación) y el rendimiento cuántico, $\varepsilon \cdot \varphi_{ES}$. Ya que los cromóforos antena normalmente tienen coeficientes de absorción de 10^3 - 10^6 M $^{-1}$ cm $^{-1}$

en comparación a $1\text{-}10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ de los iones lantánidos, entonces la sensibilización puede incrementar la intensidad de la luminiscencia hasta 10^6 veces, si el proceso de transferencia de energía es eficiente, i.e. $\varphi_{ISC}=1$, y $\varphi_{ET}=1$.

Para un proceso eficiente de sensibilización en los complejos lantánidos se requieren ciertas condiciones:

- El rendimiento ISC del cromóforo antena debe ser alto, aunque el ion lantánido puede incrementar el ISC vía el efecto de átomo pesado externo [52]. En este efecto, la presencia de átomos pesados externos (lantánidos) con gran carga nuclear generan un elevado campo magnético en las cercanías de las moléculas del cromóforo, lo cual incrementa de forma directa el ISC desde valores tan bajos como 0.01 hasta valores iguales a 1.
- El cromóforo antena debe tener niveles de energía de estado triplete acoplados de forma óptima para transferir energía a los estados luminiscentes del lantánido. Si la diferencia de energía entre el donador y el aceptor es demasiado pequeña, puede darse una transferencia de energía en dirección contraria debido a efectos térmicos, mientras que si la diferencia de energía es muy grande entonces pueden tenerse tasas de transferencia de energía muy lentas.
- La antena debe tener un alto coeficiente de absorción, con en fin de obtener una alta intensidad de luminiscencia ($\varepsilon \cdot \varphi_{ES}$).
- El cromóforo antena debe estar en estrecha proximidad con el ion lantánido, ya que el proceso de transferencia de energía es fuertemente dependiente de la distancia (mecanismo Dexter).

Entre los diferentes cromóforos antena que han sido estudiados, uno de los ligandos más interesantes es el β -dicetonato, en vista de su estabilidad química, fácil preparación, y notables propiedades de emisión generados por una efectiva transferencia de energía hacia el ion lantánido [53, 54]. Particularmente, el complejo β -dicetonato de europio ha atraído un gran interés para aplicaciones optoelectrónicas debido a su intensa emisión de banda estrecha. Este complejo consiste de iones Eu^{3+} , rodeados por ligandos tenoiltrifluoroacetona (TTA) y 1,10-fenantrolina (Phen), por lo que se denota como $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$. El ligando β -dicetonato de TTA tiene una alta absorción en la región UV y puede transferir energía al ion central de Eu^{3+} , mientras la función del Phen es estabilizar la estructura molecular y reducir los procesos no radiativos. Es decir, la presencia del ligando Phen permite incrementar la estabilidad térmica y la fotoluminiscencia del lantánido [55, 56].

Capítulo 3

Instrumentación, Materiales y Síntesis

En recientes años se ha generado un fuerte interés en los materiales híbridos basados en lantánidos. En estos materiales, un complejo lantánido molecular está inmerso en una matriz polimérica orgánica. El estudio de los compuestos lantánidos luminiscentes no es sólo de interés fundamental, sino además estos materiales tienen también un alto potencial para diferentes aplicaciones (amplificadores ópticos, guías de ondas, LEDs orgánicos, convertidores de luz, etc.). Un complejo lantánido al estar inmerso dentro de una matriz híbrida puede incrementar su estabilidad térmica y su eficiencia luminiscente.

Este capítulo describe las técnicas experimentales que fueron utilizadas para la fabricación y caracterización de materiales convertidores de luz basados en iones de europio. Se inicia con la descripción las técnicas de caracterización utilizadas, luego se describen los métodos de síntesis de un complejo basado en europio, así como la fabricación de películas híbridas basadas en tres diferentes matrices poliméricas dopadas con el complejo de europio. Finalmente se detalla la incorporación de estos compositos en celdas solares de CdTe.

3.1. Instrumentación

3.1.1. Difracción de rayos X (XRD) de polvos

El fundamento de esta técnica consiste en la interacción entre un haz de rayos X y un material cristalino. Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible pero que tienen una longitud de onda mucho más corta (típicamente 0.7-2 Å) y que poseen la suficiente energía para penetrar materiales sólidos y darnos información acerca de su estructura cristalina interna.

Cuando un haz de rayos X interactúa con un material, las ondas incidentes son dispersadas por las fases cristalinas que forman el material. Bajo ciertas condiciones estas

ondas dispersadas pueden interferir constructivamente entre sí dando origen a un patrón de interferencia, directamente relacionado con las posiciones atómicas en el cristal. La ley de Bragg describe la condición necesaria pero no suficiente para que ocurra el fenómeno de la difracción:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_c}, \quad (3.1)$$

donde d_{hkl} es la separación entre planos atómicos de la fase cristalina y λ es la longitud de onda de los rayos X. La geometría básica de la difracción es mostrada en la Fig. 3.1. Las ondas inciden a un ángulo θ sobre la superficie y son dispersadas al mismo ángulo. Entre dos planos consecutivos de la red cristalina, las ondas difractadas por éstos tienen una diferencia de fase de 2θ . En términos generales, la intensidad de los rayos “reflejados” nos dan información acerca de las posiciones atómicas y consecuentemente, acerca de la estructura de un cristal.

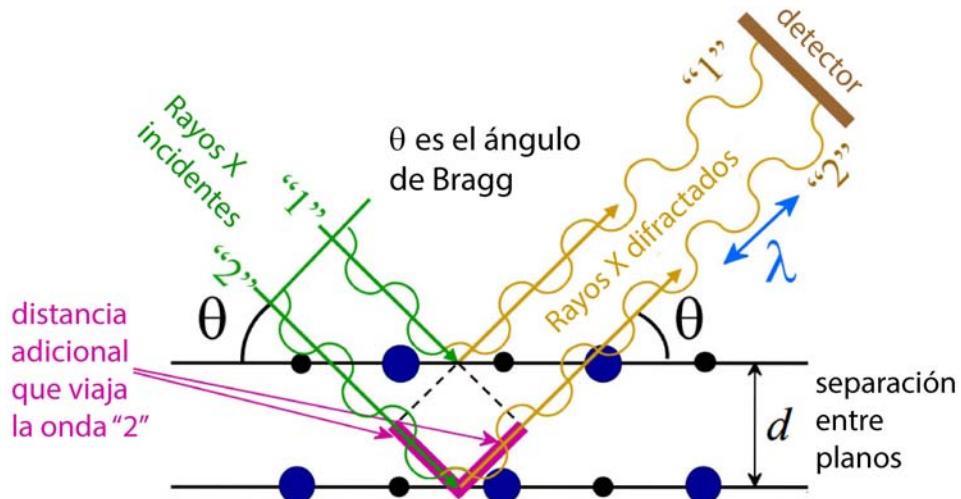


Figura 3.1. Representación esquemática de la difracción de rayos X que ocurre en un cristal que tiene planos atómicos separados por una distancia d , paralelos a la superficie del material.

La ley de Bragg no es condición suficiente de la difracción, ya que sólo define la condición de difracción para celdas unitarias primitivas, en las cuales únicamente hay átomos en las esquinas de la celda unitaria. En el caso de celdas unitarias no primitivas se tienen átomos en sitios de red adicionales, por ejemplo en las bases. Estos centros de dispersión extras pueden causar dispersiones desfasadas que ocurrían a ciertos ángulos de Bragg. El resultado neto es que parte de la difracción predicha por la Ley de Bragg no ocurre, i.e. ciertos conjuntos de planos no existen (reflexiones prohibidas).

En esta tesis, se utilizó la difracción de rayos X *de polvos* debido a que los materiales que fueron estudiados están compuestos de agregados policristalinos [57]. La difracción de rayos X de polvos es una técnica no destructiva que es ampliamente utilizada para caracterizar materiales cristalinos. Los patrones o difractogramas obtenidos son como una huella digital y son característicos de cada material. Estos difractogramas son comparados con la base de datos del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) para identificar qué fases están presentes en determinada muestra. Los patrones XRD descritos en esta tesis fueron obtenidos utilizando un difractómetro Rigaku D/Max 2200 con geometría Bragg-Brentano y un contador de centelleo como detector. La radiación Cu-K α ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$) se obtiene de un tubo de rayos X operado a 30kV y 35mA. El intervalo de medición angular 2θ fue de 5 a 60°, con un paso angular de 0.02° y una velocidad de barrido de 1s/paso. El análisis de los difractogramas obtenidos se llevó a cabo con el software JADE 6.5.

En esta tesis, la técnica XRD permitió analizar las estructuras cristalinas de los materiales estudiados, e identificar las fases presentes.

3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica *de barrido* es la técnica de microscopía electrónica más utilizada en el campo de la ciencia de los materiales. En un equipo SEM típico, una fuente de electrones produce un haz dirigido con un punto focal muy fino ($\sim 5\text{ nm}$), y con una energía que va de algunos cientos de eV hasta decenas de keV. Este punto focal determina la resolución de la imagen SEM, la cual se obtiene de un barrido con el haz de electrones. Cuando los electrones acelerados inciden sobre la superficie de la muestra se producen diferentes tipos de interacciones. En el *volumen de interacción* se generan electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE), electrones Auger, rayos X, y catodoluminiscencia (ver Fig. 3.2). Esta región de interacción entre el haz y la muestra puede tener una forma que va desde una gota de agua hasta un semicírculo. La profundidad y el diámetro de este volumen de interacción dependen de la energía de los electrones incidentes y de la densidad de la muestra analizada.

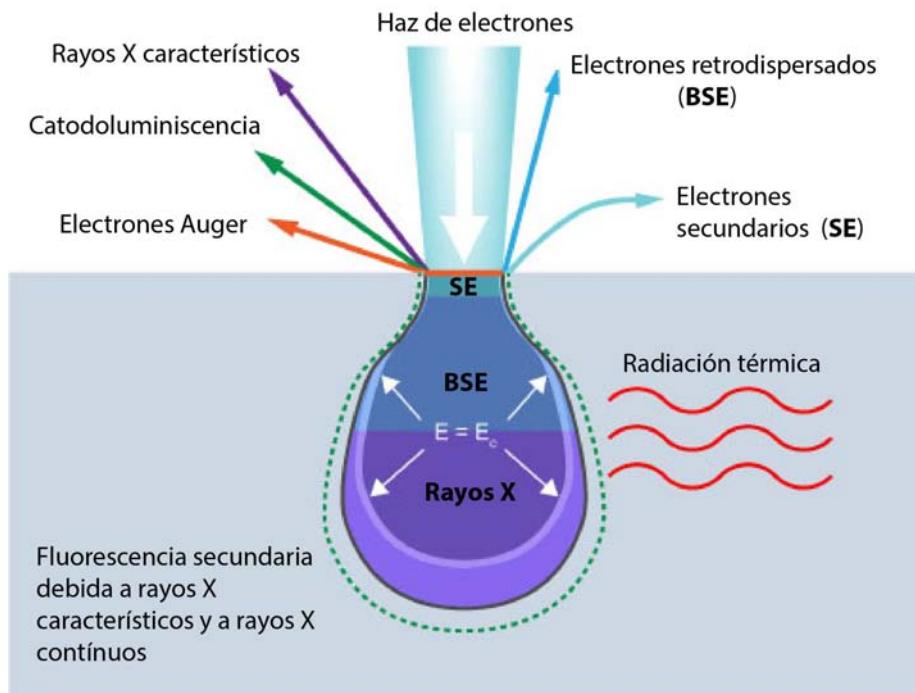


Figura 3.2. Las diferentes interacciones que se producen del bombardeo de electrones sobre la muestra. Algunas, tal como el calentamiento de la muestra permanecen dentro del especímen. Las diferentes regiones resaltadas dentro del volumen de interacción corresponden a las zonas donde el efecto indicado domina (SE, BSE, Rayos X). Por ejemplo, los rayos X provienen de partes profundas del volumen de interacción.

Debido a que el haz de electrones puede enfocarse sobre muestras que son rugosas o de formas irregulares, la preparación de las muestras para un análisis SEM es relativamente sencillo. En algunos casos, cuando la muestra no es un buen conductor eléctrico es recomendable evaporar una capa delgada metálica sobre la muestra para mejorar su conductividad. En este caso, las muestras analizadas fueron preparadas dispersando ultrasónicamente el material en polvo en etanol (10 mg/mL) y depositando varias gotas de la suspensión sobre una lámina delgada de aluminio. Esta lámina a su vez fue colocada en un portamuestras fijándola con pintura conductora de grafito. Se obtuvieron imágenes de electrones secundarios (SE) utilizando un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FE-SEM) Hitachi S-5500, operado a un voltaje de aceleración de 20 kV, usando una distancia de trabajo de 8 mm, y magnificaciones en el rango de 5000-40000x.

En este trabajo, la técnica SEM fue utilizada para estudiar la microestructura de las muestras sintetizadas.

3.1.3. Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

Una de las técnicas más importantes incorporadas en un equipo SEM es la espectrometría de rayos X por dispersión de energía (EDS). Un sistema EDS puede suministrar información cualitativa y, contando con muestras estándar de calibración, también se obtiene información cuantitativa de los elementos químicos presentes en la muestra. La técnica se basa en analizar los rayos X emitidos por la muestra en respuesta a un bombardeo de partículas cargadas (electrones acelerados), tal como se describió en la Fig. 3.2. Las capacidades de este análisis se deben en gran parte al principio fundamental de que cada elemento químico tienen una estructura atómica única. Esto permite que los rayos X “característicos” de cada estructura atómica permitan identificar de forma única cada elemento químico.

Los rayos X característicos de un elemento son resultado de transiciones electrónicas entre orbitales internos, los cuales están comúnmente llenos. Primero un electrón debe ser removido de alguna capa interna y la vacancia originada se llena con un electrón de una capa superior, y así sucesivamente. Cada una de estas transiciones implica una pérdida de energía que aparece como un fotón característico (o de fluorescencia) de la transición en cuestión. En la técnica EDS las vacancias en las capas internas son producidas por el bombardeo con los electrones acelerados.

El objetivo del análisis EDS cualitativo es encontrar qué elementos están presentes en una muestra, identificando las líneas del espectro EDS a través de una base de datos. Las ambigüedades en la identificación rara vez se presentan, pero invariablemente pueden ser resueltas considerando líneas adicionales del elemento. Por otro lado, el análisis cuantitativo implica determinar la concentración de los elementos presentes, y se basa en medir las intensidades de las líneas del espectro EDS para cada elemento presente en la muestra y compararlas con estándares de calibración que contengan los mismos elementos en una composición conocida.

Existen algunas limitantes del análisis EDS. Por ejemplo, los detectores EDS comúnmente no pueden detectar la presencia de elementos ligeros ($Z < 11$). El Hidrógeno ($Z = 1$) y el He ($Z = 2$) no tienen rayos X característicos, y el Li ($Z = 2$) produce rayos X característicos pero éstos tienen una energía demasiado pequeña para ser detectados por EDS. Desde el Berilio ($Z = 4$) al Ne ($Z = 10$) los rayos X pueden ser detectados por EDS, pero existen dos complicaciones al respecto. En primer lugar, son rayos X de baja energía sujetos a una fuerte absorción por parte de la muestra. En segundo lugar, los electrones involucrados en producir los rayos X característicos son también los electrones de valencia involucrados en el enlace químico del elemento, de tal manera que las formas y posiciones de los picos EDS asociados a estos elementos pueden cambiar dependiendo del compuesto en el que se encuentren. Por ejemplo, muchos minerales contienen oxígeno enlazado con

una variedad de cationes. En la técnica EDS es común estimar la cantidad de oxígeno en la muestra midiendo los porcentajes de los cationes y calculando el porcentaje de oxígeno por estequiométría. Esto generalmente es más preciso que la cuantificación directa del oxígeno. Sin embargo, el cálculo de oxígeno por estequiométría requiere conocer el estado de valencia de los cationes a los cuales está enlazado y tal información no se puede obtener a partir del análisis EDS.

Los espectros EDS aquí descritos fueron obtenidos con un analizador Bruker Quantax acoplado al microscopio electrónico FE-SEM Hitachi S-5500. La calibración del canal de energía fue realizada con las líneas $K\alpha$ de una muestra de cobre puro. La técnica EDS ha sido utilizada en este trabajo para la identificación cualitativa de elementos presentes en las muestras sintetizadas.

3.1.4. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica utilizada para determinar los modos vibracionales de una molécula, lo que permite identificar la presencia de grupos funcionales. Para que una molécula tenga modos IR activos, i.e. espectro IR, se requiere que ocurra un cambio en su momento dipolar cuando absorbe la radiación IR. La absorción de radiación IR es consecuencia de la excitación por deformación de enlaces, ya sean de tensión (stretching) o de flexión (bending); la primera implica cambios en la frecuencia mientras que la segunda implica movimientos de los átomos fuera del eje de enlace.

En la técnica FTIR se obtiene un espectro infrarrojo de la muestra analizada, pero en lugar de registrar la cantidad de energía absorbida cuando la frecuencia de la luz IR es variada, como en un monocromador, en la medición FTIR la luz IR es guiada a través de un interferómetro de Michelson. Este interferómetro (ver Fig. 3.3) consiste de una fuente IR, un divisor de haz, dos espejos, un láser y un detector. El funcionamiento es el siguiente: la radiación IR de la fuente es dirigida al divisor de haz, el cual divide el haz en dos. Uno de éstos es reflejado a un ángulo de 90° e incide sobre un espejo plano fijo, mientras el otro haz es transmitido e incide sobre un espejo plano que se mueve a una velocidad constante. Cada haz es reflejado por sus respectivos espejos, para luego volverse a juntar como un sólo haz (haz recombinado) cuando regresan al divisor. Este haz recombinado incide en la muestra y después de cruzarla la señal medida por el detector corresponde a un patrón de interferencia. Al realizar una transformada de Fourier a esta señal se obtiene un espectro idéntico al que se obtendría por espectroscopía infrarroja convencional (dispersiva). Los espectrómetros FTIR son más económicos que los espectrómetros convencionales debido a que la construcción de un interferómetro es más sencilla que la de un monocromador. Además, la medición de un espectro es más rápido por la técnica FTIR debido a que

agrupa la información de todas las frecuencias de forma simultánea. Prácticamente todos los espectrómetros infrarrojos modernos son instrumentos FTIR.

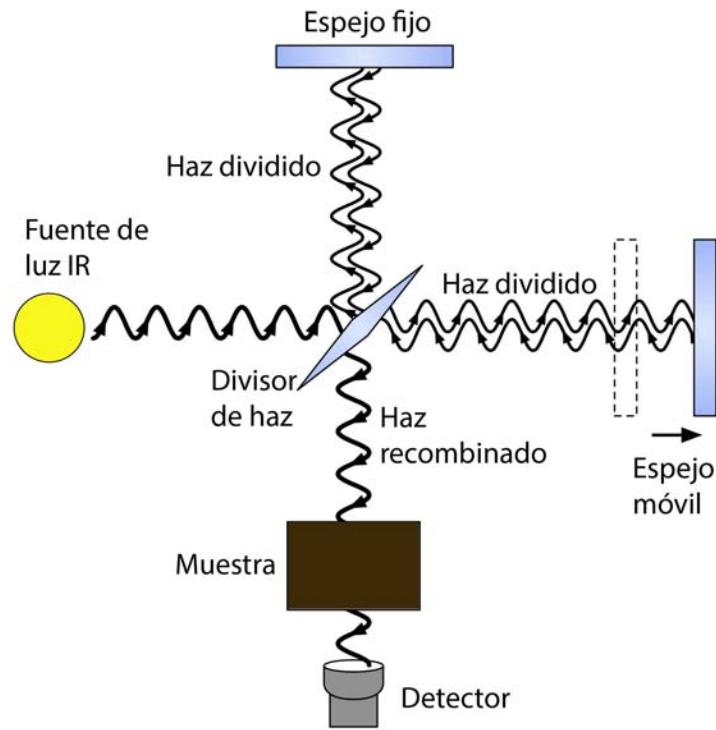


Figura 3.3. Esquema de un interferómetro de Michelson.

La espectrometría FTIR fue realizada usando un espectrómetro Bruker Vector 33 en el modo de reflectancia total atenuada (ATR), haciendo un promedio de 32 barridos con una resoluciónpectral de 1 cm^{-1} , en un intervalo $550\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. La calibración del espectrómetro se verificó con un patrón de poliestireno. El análisis de los espectros FTIR fue realizado con el software comercial EssentialFTIR.

Dentro de esta tesis, la técnica FTIR fue utilizada para confirmar la formación de los complejos sintetizados y analizar la presencia de distintos grupos funcionales en las muestras.

3.1.5. Espectroscopía UV/VIS

La absorción es la fracción de la radiación incidente que es absorbida por los electrones, iones o moléculas de un material dentro de un rango espectral de luz. La radiación absorbida, puede, bien ser reemitida o bien transformarse en otro tipo de energía, como calor o energía eléctrica. En la espectroscopía UV-Vis, la ley de Beer-Lambert relaciona

la absorción de luz y las propiedades del material a través del cual viaja la luz:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (3.2)$$

donde I es la intensidad de la luz que sale de la muestra, I_0 es la intensidad de la luz incidente, α es el coeficiente de absorción y d es el espesor de la muestra que cruza el haz. El cociente I/I_0 es la *transmitancia* de la muestra y se suele expresar como un porcentaje de luz transmitida: $T\% = I/I_0 \cdot 100\%$. A partir de ésta, se define la *absorbancia* de la muestra como: $A = 2 - \log(1/T\%)$. Tanto la absorbancia como la transmitancia son magnitudes que se obtienen directamente en un espectrofotómetro.

Los espectros de absorbancia y transmitancia UV-Vis fueron medidos utilizando un espectrofotómetro Shimadzu 3101PC UV-Vis-NIR. El intervalopectral analizado fue de 200-1000 nm y la señal fue capturada en intervalos de 1 nm con un tiempo de integración de 0.2 s, y con un ancho de rendija de 2nm.

Esta técnica fue utilizada en esta tesis para obtener información acerca del intervalo de absorción del complejo de europio y de las películas híbridas fabricadas. La referencia utilizada de las mediciones en solución fue etanol, y en las mediciones de las películas híbridas se utilizó como referencia la matriz polimérica pura.

3.1.6. Espectroscopía de Fotoluminiscencia

Con la mayoría de los espectrofluorímetros actuales es posible obtener los espectros de excitación y de emisión de materiales fluorescentes. Un espectro de emisión es la distribución de longitudes de onda de una emisión, medida a una longitud de onda de excitación fija. Por otra parte, un espectro de excitación es la dependencia de la intensidad de emisión (medida a una longitud de emisión fija) sobre un barrido de la longitud de onda de excitación.

Las mediciones de fotoluminiscencia a temperatura ambiente fueron realizadas con un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS-55, equipado con una lámpara de Xe de 50W como fuente de excitación. El ancho de las rendijas de excitación y de emisión fueron ajustadas al valor mínimo (2.5 nm) para incrementar la resolución. El espectro de emisión fue medido entre 450-900nm en intervalos de 1 nm, a una longitud de onda de excitación de 340 nm. Esta longitud de onda fue elegida basado en los espectros de absorción obtenidos por espectroscopía UV-Vis en una etapa previa. Durante las mediciones de fluorescencia se utilizó un filtro cut-off de 390 nm para evitar la presencia del segundo armónico (en 680 nm) de la luz de excitación, que se encuentra en el intervalopectral del análisis. Por otra parte, el espectro de excitación fue medido entre 200-450nm fijando la longitud de

onda de emisión en 613 nm. Este valor corresponde a la banda más intensa observada en el espectro de emisión.

Se analizaron de forma independiente los espectros de emisión de las mismas muestras utilizando una fuente láser como medio de excitación. El sistema de medición en este caso está compuesto de un láser de He-Cd Kimmon de 200 mW que emite en 325nm, un conjunto de lentes de captura, y un espectrómetro Horiba iHR550 con resoluciónpectral de 0.1 nm acoplado con un detector CCD Synapse.

Los complejos y los compositos fabricados fueron caracterizados por la técnica de fotoluminiscencia para obtener información acerca de sus características luminiscentes, su estructura y sus cambios químicos.

3.1.7. Rendimiento Cuántico Luminiscente (LQY o φ)

El rendimiento cuántico luminiscente (LQY) es una relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones de excitación absorbidos por la muestra. En otras palabras, el LQY da la probabilidad de que los estados excitados sean desactivados por emisión más que por mecanismos no radiativos. Existen métodos absolutos y métodos relativos para la medición del LQY. Los métodos relativos comparan la intensidad de un estándar con la luminiscencia de la muestra, para así calcular el LQY de la muestra. De esta forma los resultados obtenidos dependen de la precisión del valor de LQY del estándar. Por otro lado, un método absoluto permite obtener el LQY de forma directa, ya que estos métodos permiten detectar toda la emisión de fluorescencia de la muestra e integrarla utilizando una esfera integradora, lo que resulta en mediciones más precisas. El interior de la esfera integradora se considera una superficie Lambertiana, i.e. una superficie que permite distribuir uniformemente la radiación incidente de forma especular, con despreciable absorción.

En el presente trabajo, las mediciones de LQY del complejo de europio en solución y de las películas híbridas se determinaron utilizando el método de la esfera integradora (Fig. 3.4) propuesto por Mello et al. [58]. Como fuente de excitación se utilizó un láser de He-Cd (325 nm). Las muestras son colocadas en el interior de la esfera integradora, y la señal de fotoluminiscencia de las muestras es llevada a un espectrofotómetro a través de una fibra óptica. El conteo de fotones se realiza a partir del valor del área bajo la curva del espectro de fotoluminiscencia. Todos los espectros fueron corregidos para la respuesta del detector.

El método absoluto utilizado se basa en la medición de los espectros de emisión de cada muestra en tres casos: (a) incidencia del haz sobre la esfera vacía; (b) la muestra se coloca dentro de la esfera pero el haz láser no incide directamente sobre ella, sino en las paredes de la esfera; (c) el haz láser incide directamente sobre la muestra ubicada en el

centro de la esfera. Los tres espectros de emisión obtenidos son utilizados para calcular directamente la eficiencia cuántica luminiscente [58]:

$$LQY = \frac{P_c L_b - P_b L_c}{L_a (L_b - L_c)}, \quad (3.3)$$

donde los términos P y L corresponden a las emisiones integradas de la muestra y del pico del láser, respectivamente. Los subíndices se refieren a los tres experimentos realizados, en el orden descrito. La calibración del sistema se realizó midiendo el LQY de la Rodamina 6G disuelta en etanol (10^{-6} mol/L).

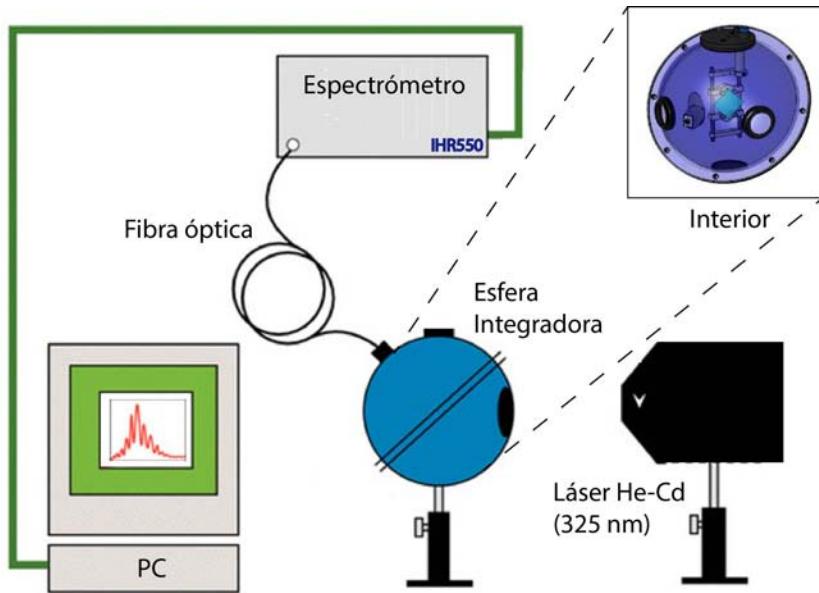


Figura 3.4. Esquema del arreglo de medición de eficiencia cuántica luminiscente (LQY), utilizando el método de la esfera integradora [58].

3.2. Síntesis de complejos lantánidos

El procedimiento para coordinar los ligandos TTA y Phen con los iones Eu^{3+} fue publicado por primera vez por Melby et al. [59]. En el presente trabajo se utilizó una versión modificada para formar el complejo de europio [60]. Los reactivos utilizados fueron: cloruro de europio hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Phen, y TTA, adquiridos de Sigma Aldrich, y utilizados sin ninguna purificación adicional. Primero, 6 mmol de TTA, 2 mmol de Phen y 6mmol de NaOH se agregaron lentamente en 20 ml de etanol a 60°C bajo agitación. Tanto el cloruro de europio como los ligandos son solubles en etanol. El NaOH sirve como una base para desprotonar el TTA (o β -dicetonato), creando así un β -dicetonato cargado

negativamente. Se diluyeron aparte 2 mmol de cloruro de europio en 10 ml de agua, lo cual se agregó por goteo a la primera mezcla, formando un precipitado blanco. La solución caliente del complejo y etanol se mantuvo en agitación por 3.5 horas, mientras la mezcla alcanza la temperatura ambiente. Los iones de cloro coordinados son reemplazados por tres ligandos TTA con carga neta negativa, para formar el complejo con carga neutra. Los ligandos TTA ocupan un total de seis sitios de coordinación, y dos sitios mas de coordinación son ocupados por el ligando Phen neutral. El complejo obtenido fue filtrado y lavado tres veces con etanol absoluto y agua desionizada. Después se dejó secar durante varias horas a 80°C en un horno al vacío, para finalmente ser almacenado en un recipiente sellado. Un esquema resumido del proceso de preparación del complejo Eu(TTA)₃Phen es mostrado en la Figura 3.5.

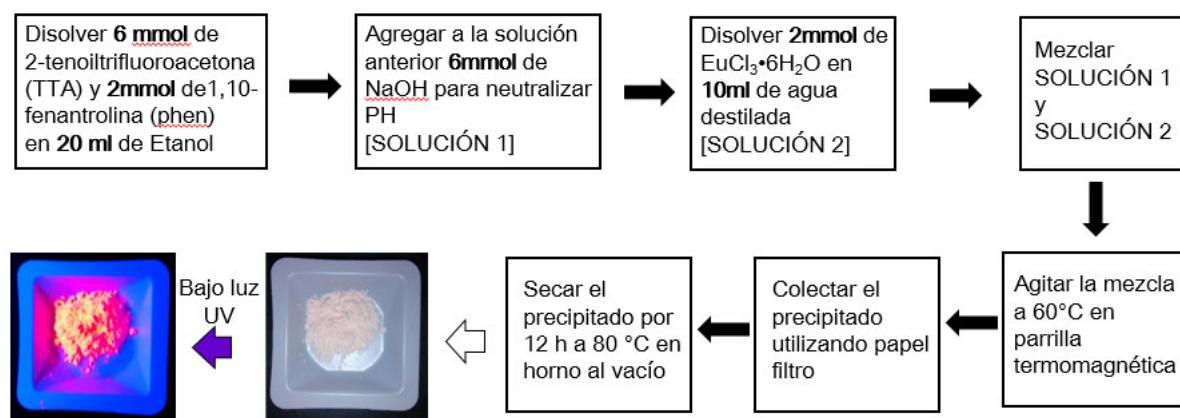
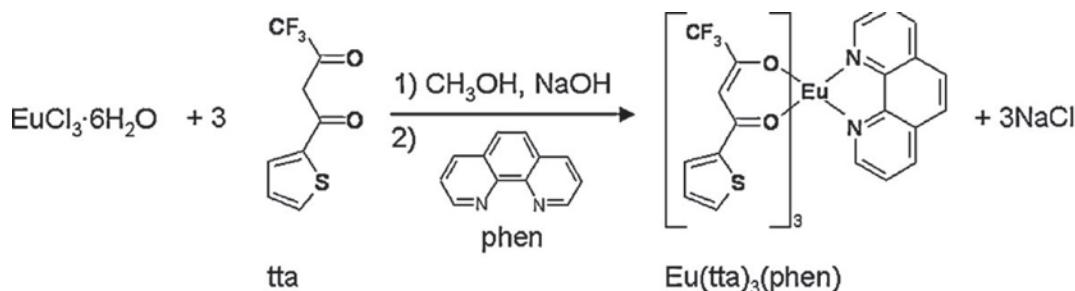


Figura 3.5. Esquema de la síntesis del complejo Eu(TTA)₃Phen. El polvo obtenido es mostrado bajo luz natural e iluminado con luz ultravioleta.

El mecanismo de reacción que da lugar al complejo lantánido $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ es el siguiente:



3.3. Síntesis de composites Polímero/Eu(TTA)₃Phen

Se prepararon placas y películas híbridas basadas en matrices poliméricas dopadas con el complejo Eu(TTA)₃Phen, a diferentes concentraciones. Los polímeros utilizados fueron PMMA, EVA y PVB. El mecanismo básico en la formación de los composites luminiscentes es el atrapamiento físico del complejo lantánido dentro de las microcavidades de cada matriz.

En una primera etapa, los materiales híbridos fueron preparados utilizando una mezcla del polímero (disuelto en un solvente) y diferentes cantidades del complejo Eu(TTA)₃Phen, para estudiar el efecto de la concentración del complejo en la matriz polimérica. Los solventes utilizados fueron tolueno, diclorometano y etanol, para los polímeros PMMA, EVA y PVB, respectivamente. Cada polímero fue agregado en el solvente en una concentración de 20mg/mL, y la mezcla se llevó a agitación durante 20 min a temperatura ambiente. Posteriormente se agregó el complejo de europio y el proceso de agitación continuó durante 20 min más. La mezcla obtenida fue depositada sobre substratos de vidrio Corning por la técnica *Dr. Blade* [61]. El espesor de las películas fue controlado delimitando la región de depósito con cinta Capton. El proceso de solidificación y curado de las películas se llevó a cabo a 70°C en un horno al vacío por 8 h. Las propiedades ópticas de estas películas se analizaron por UV-Vis y Fotoluminiscencia.

Los materiales híbridos Polímero/Eu(TTA)₃Phen fueron depositados también como recubrimiento en celdas solares de CdTe/CdS, para estudiar su efecto de conversión de fotones sobre un dispositivo fotovoltaico. El proceso de solidificación y curado del recubrimiento se realizó bajo las mismas condiciones que las películas depositadas sobre vidrio Corning. Se midieron los parámetros fotovoltaicos de las celdas de CdTe/CdS con y sin recubrimiento luminiscente, como se describe en la siguiente sección.

Los resultados indicaron mejores propiedades ópticas en los materiales híbridos basados en PMMA. Para analizar a detalle las características de este composito, se fabricaron placas sólidas de este material (en las cuales no hay contribución de ningún substrato). La técnica utilizada para la fabricación de las placas es comúnmente usada para elaborar hojas de PMMA. En este proceso, el monómero es utilizado como precursor, y la mezcla que resulta durante el proceso de polimerización tiene una viscosidad que permite manipularla fácilmente para el vaciado en moldes. El molde consiste de dos placas de vidrio separadas por una cinta gruesa de caucho, la cual le permite a las placas ajustarse conforme ocurre el proceso de polimerización y contracción de la mezcla. Esta cinta flexible cubre tres de los lados de las placas y los vidrios son sujetados entre sí mediante clips metálicos. Esto deja un lado libre en la moldura de vidrio, a través del cual es vaciada la mezcla monómero/complejo, para luego sellar el molde con el extremo libre de la cinta de

caucho. La moldura fabricada y el proceso de polimerización son ilustrados en la Fig. 3.6.

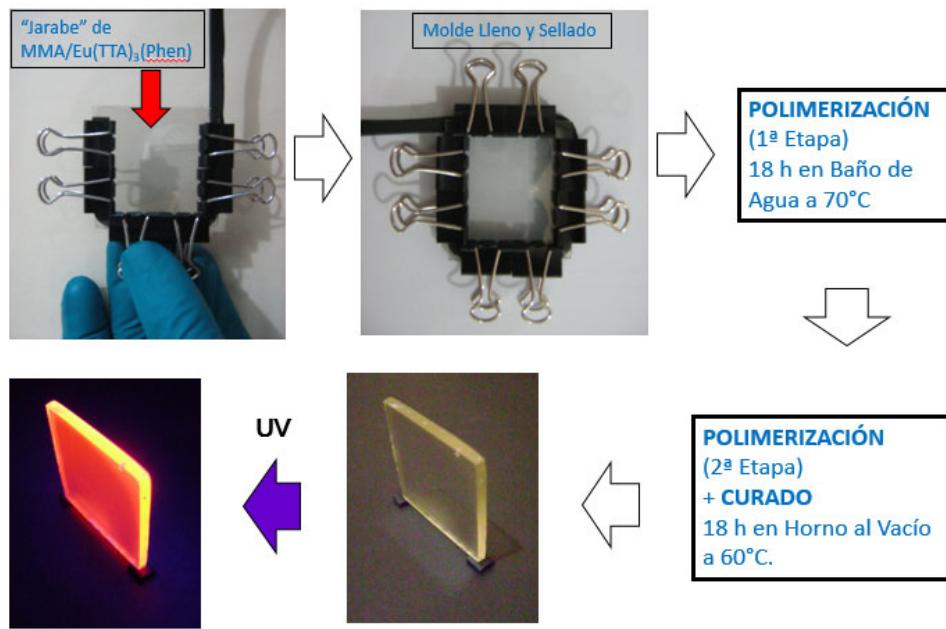


Figura 3.6. Proceso de polimerización para la obtención de los materiales híbridos polímero/Eu(TTA)₃Phen, con propiedades fotoluminiscentes.

El método anterior se utilizó para obtener placas pequeñas, de 5x5 cm² y 2mm de grosor. Los pasos de fabricación son descritos a detalle a continuación:

1. El complejo lantánido es incorporado en el monómero MMA (10 ml) en diferentes concentraciones (0.02, 0.04, 0.08 y 1% w/w), y es disuelto con ayuda de un baño ultrasónico durante 20 min. La baja viscosidad del monómero permite disolver fácilmente al complejo. La temperatura de la mezcla incrementa durante este proceso.
2. Se agrega 0.1% w/w (9.3 mg) de peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador a la mezcla anterior (monómero+complejo de europio), y el recipiente es nuevamente llevado a baño ultrasónico por 10 min.
3. La mezcla final fue sometida a agitación magnética a 90 rpm durante 30 min a 70 °C. La mezcla obtenida se vacía en el molde de vidrio descrito previamente (Fig. 3.6), con ayuda de una jeringa a flujo constante para evitar la formación de burbujas dentro del molde. Una vez lleno el molde, el extremo de la junta elástica es doblada para cubrir el extremo abierto del molde.
4. El molde que contiene la mezcla se lleva a un baño de agua a 70 °C para continuar el proceso de polimerización. El molde permanece en el baño de agua por 18 horas

para obtener el material híbrido.

5. Para evaporar los restos de solvente y curar el material las placas obtenidas son llevadas a un horno al vacío por 18 horas, a 60 °C.

3.4. Caracterización de las celdas solares de CdTe/CdS con capa luminiscente

Los dispositivos finales fabricados en esta tesis fueron caracterizados por mediciones de eficiencia de conversión de energía y de conversión espectral, para estudiar el efecto del recubrimiento luminiscente en el rendimiento de las celdas de CdTe/CdS.

3.4.1. Eficiencia de conversión de la celda.

Como sabemos, las celdas solares son construidas para convertir luz solar en electricidad, por lo que el parámetro más importante para clasificarlas es su eficiencia de conversión de energía, η . La conversión de energía es definida como el cociente entre la potencia eléctrica máxima de salida de la celda (P_m) y la potencia de la radiación incidente (P_{in}). La potencia máxima de salida está relacionada directamente con otro parámetro importante, el factor de llenado (FF). Este último es una medida de la “cuadratura” de la curva J-V.

Para conocer el valor de la eficiencia de conversión de una celda solar es necesario obtener su curva de corriente-voltaje (J-V). Bajo iluminación, existen dos puntos de la curva J-V que tienen una importancia especial en el análisis de un dispositivo fotovoltaico, la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}). La J_{sc} corresponde a la corriente por unidad de área que fluye a través de la celda cuando el voltaje de polarización aplicado en el dispositivo es nulo. Por otro lado, el V_{oc} se mide cuando no hay corriente fluyendo a través del dispositivo (modo de circuito abierto) y no hay pérdidas resistivas. Basado en lo anterior, la ecuación que define a la eficiencia de conversión de energía es:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}. \quad (3.4)$$

Las celdas de CdTe/CdS que se utilizaron en esta tesis fueron fabricadas bajo un proceso previamente desarrollado [62]. Las curvas J-V de las celdas de CdTe/CdS fueron medidas bajo iluminación utilizando un simulador solar (Oriel Sol3A Class AAA, 450W) y un Keithley 2400 10A (Keithley Instruments, Inc. Cleveland, OH). El sistema de medición

es mostrado en la Fig. 3.7. Para la calibración del simulador solar al espectro estándar AM 1.5 se utiliza una celda de referencia de silicio monocristalino certificada por el NIST.

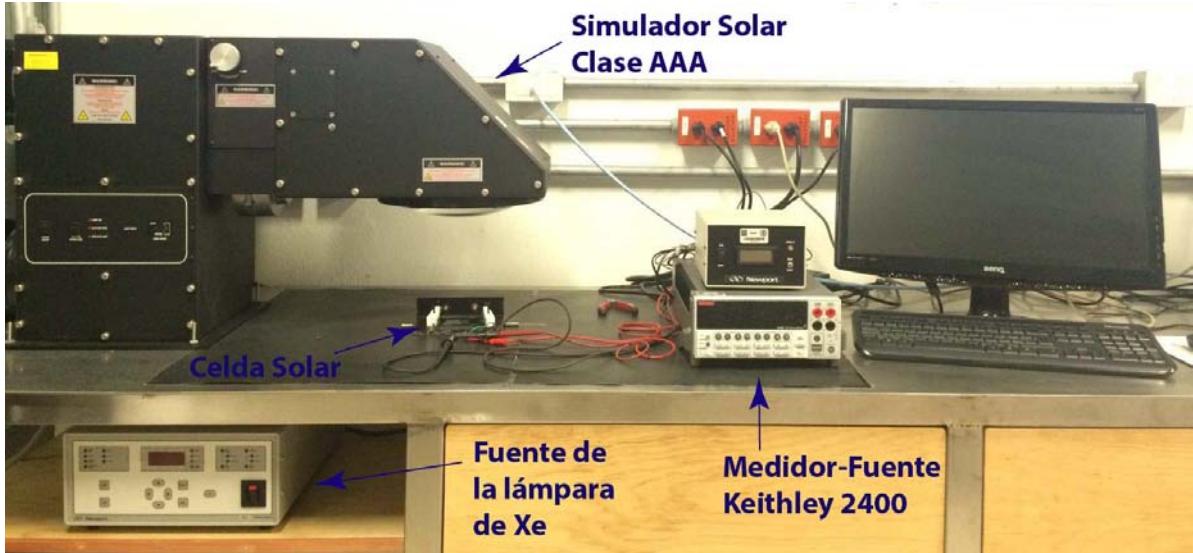


Figura 3.7. Sistema de medición de eficiencia de conversión de una celda solar.

Los valores J-V son capturados en una PC a través de una tarjeta de adquisición de datos GPIB y un software (PVIV versión 2.0) que permite controlar el intervalo de voltajes de polarización aplicados en la celda, y registra los valores de corriente generados por el dispositivo. Este software también calcula los parámetros básicos de la celda solar: J_{sc} , V_{oc} , FF , η , además de la resistencia en serie (R_s), y la resistencia en paralelo (R_{sh}). Para obtener valores representativos de los dispositivos, la medición J-V se realizó en 8 contactos (de un total de 12) de cada celda, y los valores promedio son los que se reportan en el presente trabajo. El área individual de los contactos es de 0.25 cm^2 , y cada uno de ellos ha sido delimitado por rayado mecánico para evitar una sobreestimación de la J_{sc} [63, 64].

3.4.2. Respuestapectral de la celda

La eficiencia cuántica externa (EQE) es un cociente entre el número de portadores de carga colectados y el número de fotones que inciden sobre el área activa del dispositivo, a una longitud de onda dada. De esta forma, una EQE de 100 significa que cada fotón incidente contribuye con un portador de carga a la corriente fotogenerada. El principio de la medición de EQE se basa en iluminar la celda con luz monocromática y medir la corriente eléctrica que genera el dispositivo (número de portadores fotogenerados). Al variar la frecuencia de la luz se obtiene una curva de corriente como función de la longitud

de onda. El área bajo esta curva representa el número total de portadores creados por el dispositivo bajo un espectro completo de iluminación (normalmente de 300-1100 nm). En otras palabras, la integración de la curva de EQE da una estimación de la densidad de corriente de corto circuito de la celda. El valor esperado de J_{sc} bajo condiciones estándar (voltaje de polarización cero y espectro solar AM1.5) se obtiene de integrar la $EQE(\lambda)$ sobre el rangopectral de la respuesta del dispositivo bajo análisis:

$$J_{sc} = \frac{q}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \ EQE(\lambda) \ \Phi_s(\lambda) \ d\lambda, \quad (3.5)$$

donde $\Phi_s(\lambda)$ es el espectro de referencia AM1.5, q es la carga eléctrica elemental, h la constante de Planck, y c la velocidad de la luz en el vacío.

Las mediciones de EQE fueron realizadas con un sistema preconfigurado (Oriel QEPVSI-b) mostrado en la Figura 3.8. El sistema emplea como fuente de luz una lámpara de Xe de 300 W, la cual es colimada y enfocada mediante un sistema de lentes. El haz de salida se propaga horizontalmente y pasa a través de un “chopper” que modula la luz a una frecuencia de 30 Hz, permitiendo discriminar el ruido ambiental y amplificar la señal con la técnica Lock-In. El amplificador lock-in (SRS 810, Stanford Research Systems) se emplea para la detección sensible a la fase. Posteriormente, la luz modulada a 30 Hz ingresa a un monocromador (Oriel Cornerstone 260), el cual selecciona la longitud de onda de salida del haz. La luz monocromática así obtenida llega a una lente condensadora que enfoca el haz sobre la celda solar. Los fotones que inciden en la celda solar y son absorbidos pueden contribuir a la densidad de corriente de cortocircuito del dispositivo. Esta corriente fotogenerada se mide a través del amplificador lock-in. El valor medido es capturado como función de la longitud de onda, mediante una PC que automatiza el proceso.



Figura 3.8. Equipo de medición de eficiencia cuántica externa de una celda solar.

La medición del espectro de photocorriente (I vs. λ) se realiza en pasos de 5 nm, con un tiempo por paso de 10 seg. Esto permite suponer que el flujo de fotones permanece constante a lo largo de todas las mediciones, dando confiabilidad al sistema frente a fluctuaciones en la linea de tensión que alimenta a la lámpara de Xe.

Para asegurar la precisión en la estimación de los fotones incidentes, se utiliza como dispositivo de referencia un fotodiodo de silicio calibrado. Se mide el espectro de photocorriente para este fotodiodo de referencia y para la celda de CdTe/CdS. La eficiencia cuántica externa de la celda de CdTe/CdS, $EQE_{celda}(\lambda)$, se calcula como:

$$EQE_{celda}(\lambda) = \frac{I_{sc,celda}(\lambda)}{I_{sc,ref}(\lambda)} EQE_{ref}(\lambda), \quad (3.6)$$

donde $I_{sc,ref}$ e $I_{sc,celda}$ son las photocorrientes medidas para el fotodiodo de referencia y para la celda de CdTe/CdS, respectivamente.

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

Microestructura

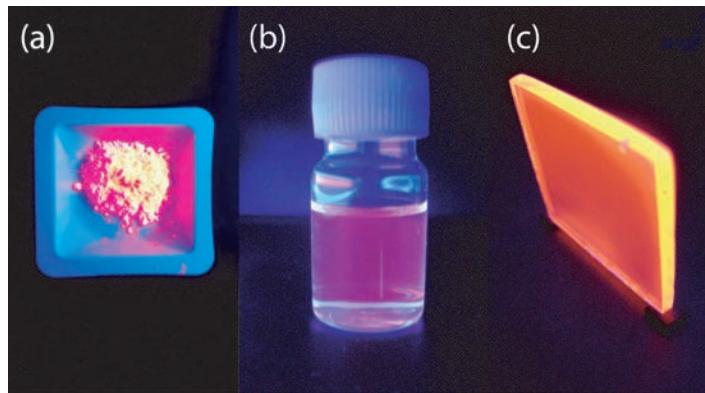


Figura 4.1. Complejo Eu(TTA)₃Phen, (a) recién obtenido, (b) disuelto en etanol, y (c) inmerso en una matriz polimérica. Las muestras son iluminadas con luz UV.

Las muestras del complejo Eu(TTA)₃Phen en polvo presentan una luminiscencia roja intensa claramente visible cuando son iluminadas con luz UV. Esto se observa también cuando el complejo es disuelto en etanol, y cuando el complejo se encuentra inmerso en una matriz polimérica (Fig. 4.1).

Los polímeros luminiscentes fabricados se observan continuos y homogéneos, sin agujeros macroscópicos que pudieran aparecer durante la evaporación del solvente. Al iluminar los materiales híbridos con luz UV, se destacan dos puntos: (1) una fuerte emisión de fluorescencia en todo el composito y (2) la ausencia de puntos rojos intensos, los cuales pueden ser atribuidos a conglomerados del complejo de europio en la matriz. Estas dos características revelan una distribución uniforme del complejo dentro de la matriz polimérica.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del complejo Eu(TTA)₃Phen

muestran una morfología basada en microcristales con formas prismáticas (Fig.4.2). Los cristales del complejo se han reportado con estructura triclinica, grupo espacial P1 [65]. Esto se ha comprobado al obtener el difractograma de polvos del complejo.

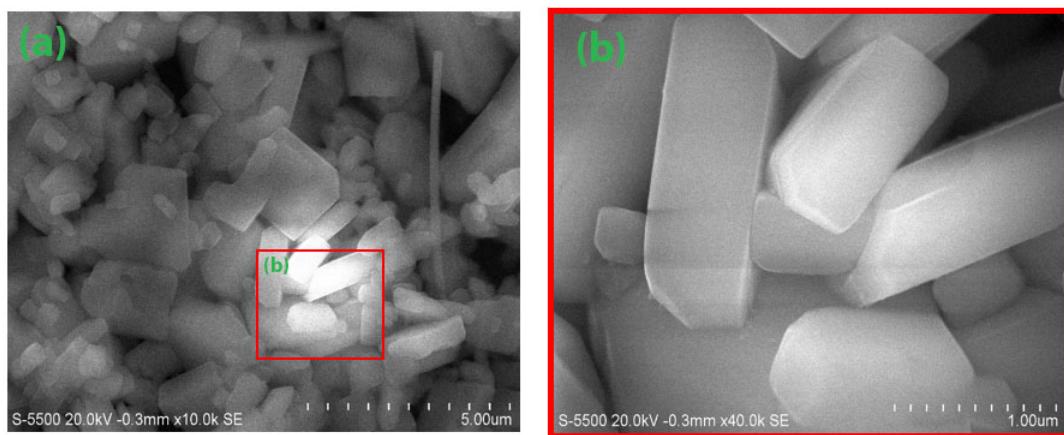


Figura 4.2. (a) Imagen SEM de electrones secundarios (SE) del complejo Eu(TTA)₃Phen en polvo. (b) Región amplificada mostrando una morfología de prismas.

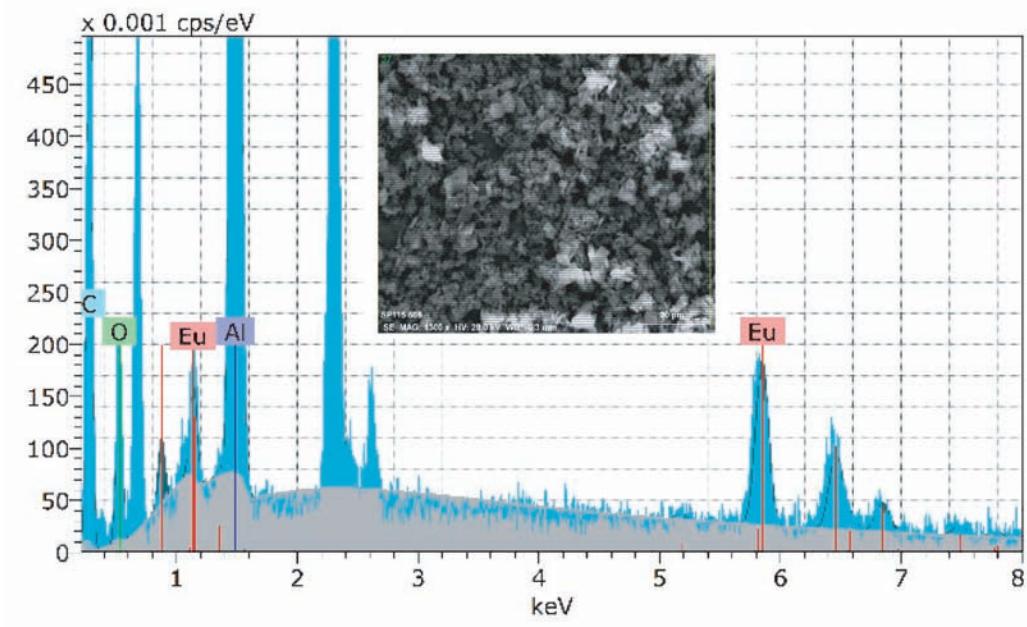


Figura 4.3. Espectro EDS del complejo lantánido Eu(TTA)₃Phen.

El espectro EDS (Fig.4.3) permitió corroborar la presencia de los elementos que

forman el complejo Eu(TTA)₃Phen. La presencia del Cl resulta de la formación de NaCl durante la reacción de formación del complejo de europio. Se observa también la presencia de Al, debido al substrato utilizado en la técnica SEM de polvos. Los demás elementos observados en el espectro EDS corresponden al complejo Eu(TTA)₃Phen.

La naturaleza cristalina del complejo Eu(TTA)₃Phen es confirmada a partir del estudio de difracción de rayos X, según se muestra en el difractograma de polvos de la Fig. 4.4. Los picos de difracción observados corresponden con los picos del MOYFEL [65], código de referencia que utiliza la Cambridge Structural Database para el complejo Eu(TTA)₃Phen. Esto indica que los cristales del complejo tienen una estructura triclínica, grupo espacial P1(No.2). La geometría de coordinación de los átomos de Eu consiste en un antiprisma cuadrado distorsionado (Inset de Fig. 4.4), formado de seis átomos de oxígeno y 2 átomos de nitrógeno. La distancia entre el Eu y los átomos de O varía entre 0.2351(7) y 0.2373(7) nm dada su estructura distorsionada, mientras la distancia entre el Eu y los dos átomos de N es 0.2577(7) y 0.2606(7) nm para N1 y N2, respectivamente.

De acuerdo con este resultado se puede deducir que el proceso de complejación ocurre, formándose así la mesoestructura del sistema Eu-ligandos. El complejo Eu(TTA)₃Phen obtenido presenta una fase única, y debido a su celda unitaria de baja simetría presenta un gran número de reflexiones. El compuesto precursor EuCl₃ 6H₂O [66] no aparece en el difractograma del compuesto sintetizado, lo que confirma la formación del complejo Eu(TTA)₃Phen. Utilizando la fórmula de Scherrer ($D=0.89\lambda/\beta\cos\theta$), se obtiene un tamaño de cristalita $D=6.04$ nm. Este valor representa la dimensión promedio de los dominios coherentes de difracción en el cristal [67]. En la estructura de mosaico [68], cada cristalita representa un elemento de mosaico que tiene una ligera inclinación respecto a cada elemento de mosaico vecino. En este caso, las dimensiones de estas entidades estructurales son mucho menores que las partículas microcristalinas observadas por la técnica SEM, debido a la naturaleza policristalina de la muestra estudiada.

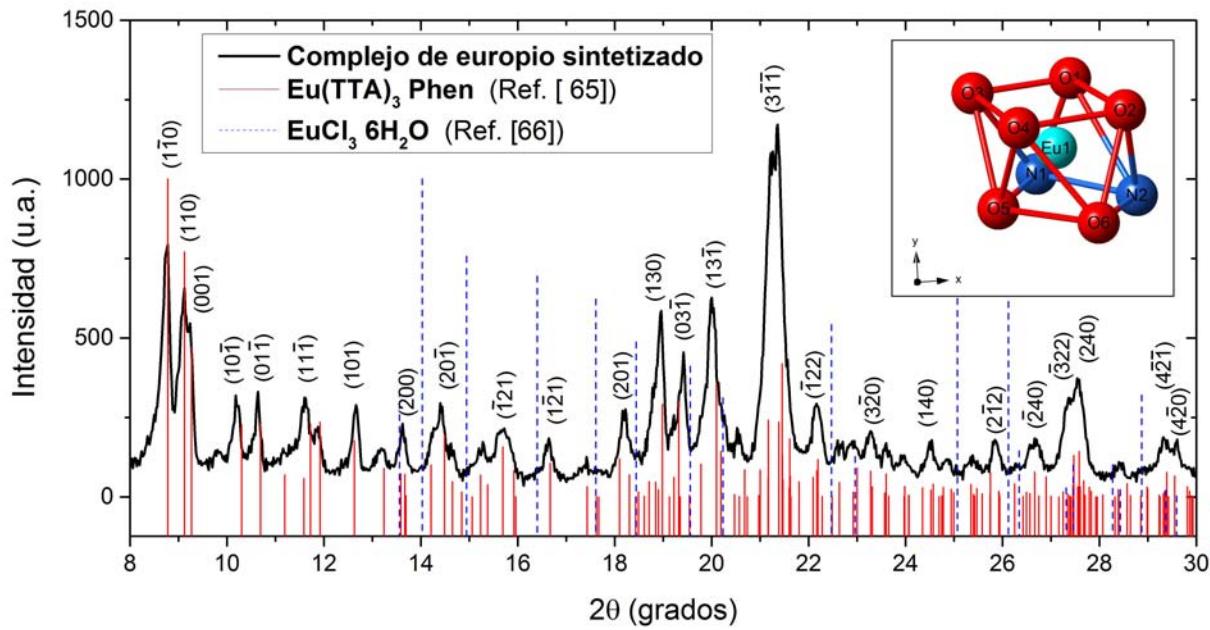


Figura 4.4. Difractograma de polvos del complejo de europio con ligandos TTA y Phen. Se incluyen para fines comparativos los patrones de difracción del Eu(TTA)₃Phen [65] y del compuesto precursor EuCl₃ 6H₂O [66].

El espectro FTIR del complejo Eu(TTA)₃Phen representa la huella digital de los diferentes grupos químicos asociados con este material. El espectro IR del complejo muestra bandas en 1625 y 1578 cm⁻¹, que corresponden al modo de vibración *stretching* de los dos grupos C=O del ligando TTA, el primero debido al C=O cerca del tenoil y el segundo cerca de la base trifluoro [69, 70]. Otros modos de vibración característicos del ligando TTA que se observan son: (a) 1412 cm⁻¹ que corresponde a modos de vibración stretching del C=S, (b) 788 y 715 cm⁻¹ atribuidos al modo *bending* del C-H (tenoil) y (c) 1355, 1305, 932 y 642 cm⁻¹ asociados al modo de vibración stretching del C-F. Por otra parte, las bandas de vibración del anillo característico del ligando Phen aparecen en: (d) 1596 cm⁻¹ correspondiente a ν (C=N), (e) 1538, 1507 y 1467 cm⁻¹ atribuidos a ν_{as} (C=C); 1184, 1142 cm⁻¹ asignados a ν_s (C=C), y (f) 843 cm⁻¹ es debido al ν (C-H) del anillo aromático del Phen. Finalmente, la banda de baja frecuencia en 463 cm⁻¹ es atribuida a la vibración stretching del enlace Eu-O [71, 72]. Mientras que otras bandas débiles en 409 y 418 cm⁻¹ son asignadas al ν (Eu-N) [73]. La comparación de la posición de los picos previos con las bandas características observadas en los ligandos libres revela un corrimiento en las bandas del complejo. Estos resultados confirman la presencia de los ligandos TTA y Phen en la primera esfera de coordinación del ion lantánido. La asignación de las bandas hecha en este trabajo está en acuerdo con lo que se reporta en la literatura [69, 70]. Los enlaces del ion metálico Eu³⁺ con el oxígeno (Eu-O) y con el nitrógeno (Eu-N)

en el complejo muestran un número de onda pequeño debido a la masa considerable del ion Eu^{3+} .

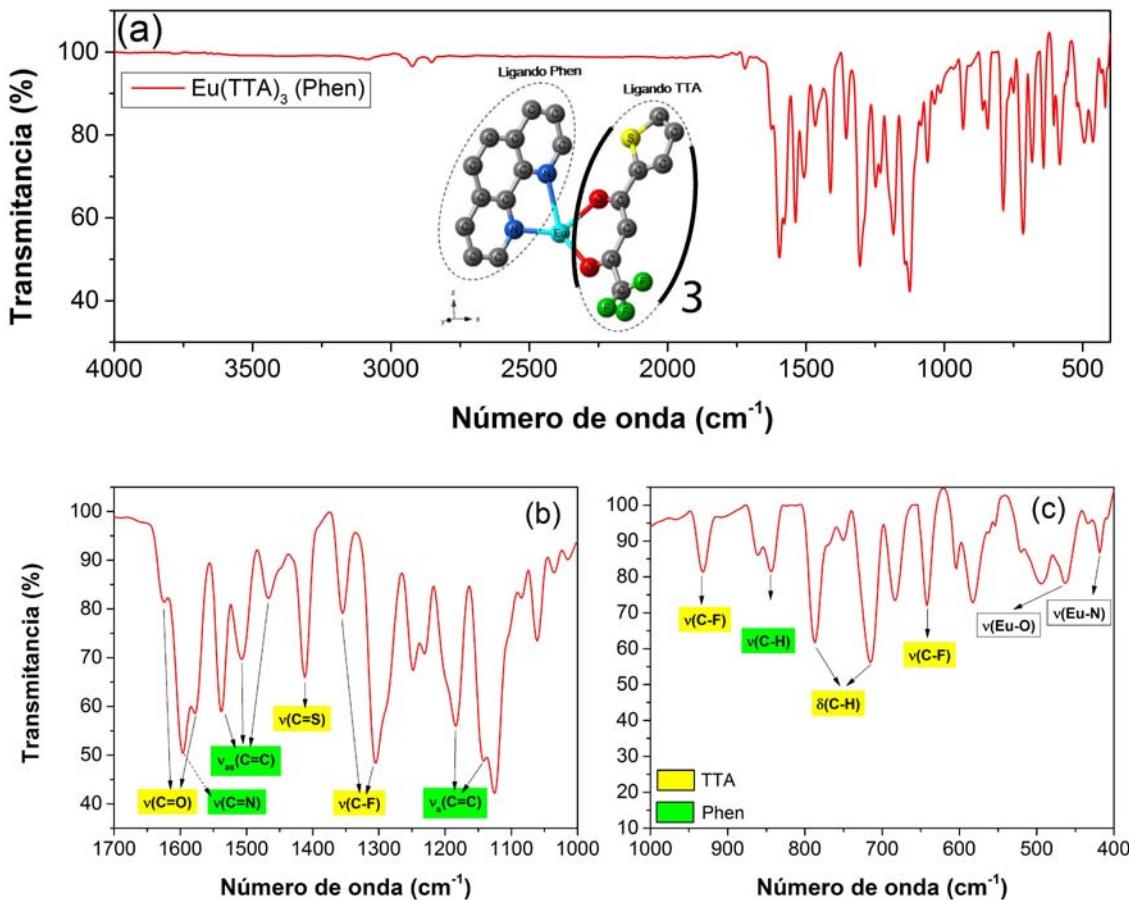


Figura 4.5. (a) Espectro FTIR-ATR del complejo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ puro. (b) y (c) corresponden a regiones amplificadas del espectro mostrado en (a).

Para discernir sobre el rol que juega una matriz polimérica huésped en la coordinación de los iones Eu^{3+} , se realizaron también mediciones FTIR en los materiales híbridos fabricados. Los espectros de estos composites son comparados con los del complejo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ puro, y con los espectros de los polímeros puros. Con el fin de tener una señal apreciable del complejo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$, su cantidad en el compuesto se incrementó a 2 w/w %. El análisis mostró que no todos los picos del complejo de europio son observados cuando el $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ se aloja en una matriz polimérica, lo que puede deberse a un traslape de los picos del complejo con los de la matriz huésped, o bien a una baja intensidad de señal asociada con la reducida cantidad del complejo en el material híbrido. Una revisión detallada de los espectros FTIR revela un corrimiento en el número de onda de algunos de los picos del complejo luego de ser incorporado en el polímero (ver Tabla 4.1). Por ejemplo,

en el material híbrido basado en EVA los picos que tienen un corrimiento significativo son: los modos de vibración C=O (1578 cm^{-1}) y C=S (1412 cm^{-1}) del ligando TTA, que se desplazan a 1582 y 1415 cm^{-1} , respectivamente. También, el C=N en 1596 cm^{-1} del ligando Phen se ve desplazado a 1600 cm^{-1} . Estos desplazamientos también se presentan en los picos asociados a los enlaces Eu-O y Eu-N. Es importante destacar que el corrimiento más significativo se observa para el modo C=O, lo cual indica una interacción predominante del EVA con los grupos carbonil del complejo Eu(TTA)₃Phen. Por otro lado, también se observa el corrimiento de ciertos picos asociados con la matriz EVA. Estos corresponden al modo stretching de los enlaces C=O y a los bending C-O-C, indicando así también una interacción del polímero con el complejo.

El mismo análisis de los espectros FTIR ha sido aplicado para los materiales híbridos basados en PVB y PMMA, y los resultados son resumidos en la Tabla 4.1. Los mayores corrimientos observados en los picos del material híbrido basado en PVB fueron para los modos de vibración C=O, C=S y C=N, que se desplazan de 1625 , 1412 y 1596 cm^{-1} a 1634 , 1426 y 1614 cm^{-1} , respectivamente. Finalmente, los espectros de los materiales híbridos basados en PMMA indican que los picos que muestran un corrimiento en su posición son los asociados a los modos de vibración C=O, C=N, y C=S. Los modos Eu-O y Eu-N también experimentan un significativo corrimiento de su posición original. De nuevo, algunos picos que corresponden al polímero PMMA puro se ven desplazados en el material híbrido, lo que se atribuye a la interacción polímero-complejo. El punto más importante aquí es que todo indica que el corrimiento de los picos puede ser atribuido a los modos de vibración de los grupos funcionales *característicos* de cada polímero. Esto implica que la interacción se produce a través de pares electrónicos deslocalizados (itinerantes) presentes en los grupos *pendientes*, lo que produce interacciones dipolo-dipolo con el complejo de europio. Es también importante destacar que los corrimientos de los picos de la matriz polimérica fueron más significativos en los materiales híbridos basados en EVA y PMMA, consecuencia posiblemente de una interacción más fuerte del complejo con estos polímeros.

Algunas conclusiones interesantes pueden ser obtenidas a partir de los resultados anteriores. Por un lado, se ha detectado una interacción entre el complejo Eu(TTA)₃Phen y la matriz polimérica en todos los composites. Por otro lado, cada polímero tiene un modo de interacción distinto con el complejo de europio, y la intensidad de la interacción depende del polímero utilizado. Todos estos resultados sugieren que la incorporación apropiada del complejo dentro de la matriz puede conducir a ciertos cambios en el sistema, a través de la coordinación de los ligandos orgánicos con el ion central Eu³⁺. Así, es posible que la intensidad de la interacción entre el complejo de europio y los diferentes polímeros pueda influir en las propiedades fotofísicas de los composites. Esto se analiza y se discute más adelante.

Tabla 4.1. Número de onda (en cm^{-1}) de los diferentes modos de vibración del complejo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ puro, e incorporado en diferentes polímeros (PVB, EVA y PMMA).

Ligando	Enlace	$\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$	PVB	EVA	PMMA
TTA	ν (C=O)*	1625	1634	1641	-
	ν (C=O)**	1578	-	1582	-
	ν (C=S)	1412	1426	1415	-
	ν (C-F)	1355	-	-	-
		1305	-	1306	-
		932	-	936	937
		642	643	-	-
	δ (C-H)	788	-	788	-
		715	721	718	724
Phen	ν (C=N)	1596	1614	1600	-
	ν_{as} (C=C)	1538	1542	-	-
		1507	1510	-	-
		1467	-	-	-
	ν_s (C=C)	1184	-	-	-
		1142	-	-	-
	ν (C-H)	843	-	-	-
Eu^{3+}	ν (Eu-O)	463	462	455	465
	ν (Eu-N)	418	-	410	407
		409	-	405	402

* Carbonil cerca del grupo tenoil; ** Carbonil cerca del grupo CF_3 .

Propiedades Fotofísicas

El análisis FTIR descrito previamente confirma la formación del complejo Eu(TTA)₃Phen y su incorporación en las matrices poliméricas. Ahora se analizan los espectros UV-Vis del complejo Eu(TTA)₃Phen en solución y en los composites. La Fig. 4.6 muestra el espectro de absorbancia normalizado del complejo de europio en etanol. Los espectros de los precursores TTA y Phen también fueron obtenidos y se muestran en la gráfica para fines comparativos. A partir de estos datos se observa que las bandas asociadas a los ligandos TTA y Phen están presentes en el espectro del complejo. Esto indica que los estados excitados simples de los ligandos no se ven afectados significativamente en la formación del complejo. Los picos que aparecen en el espectro de absorbancia del complejo son asociados con enlaces *Pi* de los ligandos. Para el ligando Phen se reportan picos en 228 y 265 correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ [74, 75, 76]. Para el ligando TTA son reportados tres picos principales atribuidos a: la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo tiofeno en 265nm, la transición $n \rightarrow \pi^*$ del enlace C=O en 291nm, y al enlace $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligando TTA en 355nm [75, 76, 77]. En el caso del complejo, los picos en 264nm y 341nm se encuentran ligeramente desplazados hacia el rojo, en comparación con los espectros de los ligandos, lo cual puede ser una consecuencia de la perturbación inducida por la coordinación del ion Eu³⁺.

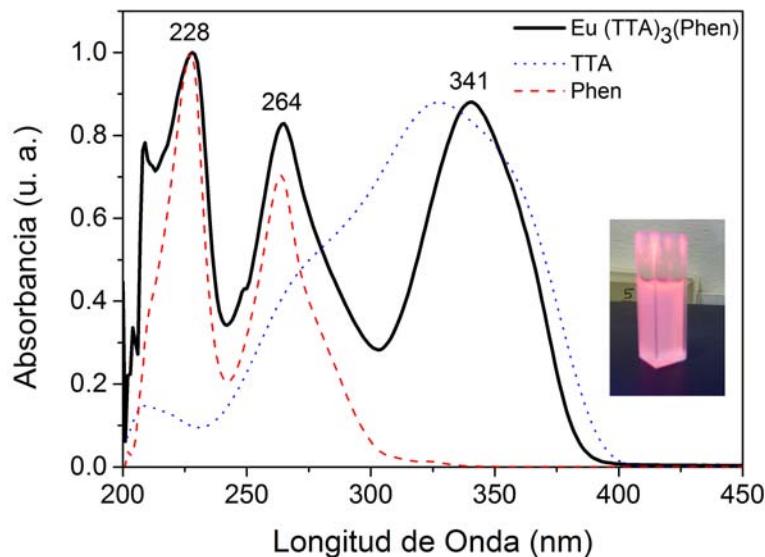


Figura 4.6. Espectro de absorbancia UV-Vis de: ligando TTA (línea punteada), ligando Phen (línea discontinua) y complejo Eu(TTA)₃Phen (línea continua), todos medidos en solución de etanol.

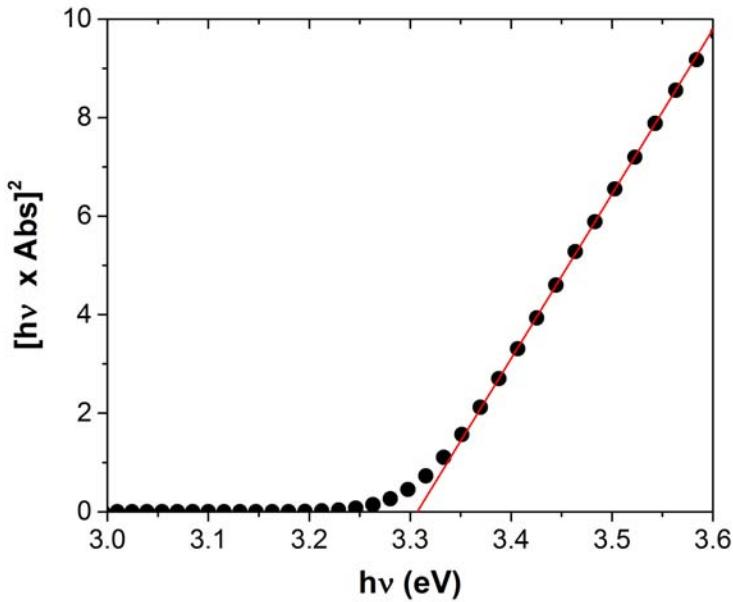


Figura 4.7. Determinación del band gap del complejo Eu(TTA)₃Phen en etanol.

Utilizando el procedimiento descrito por Morita et al. [78] se determinó el band gap del complejo Eu(TTA)₃Phen en etanol, $E_g=3.31$ eV (Fig. 4.7). Este valor es cercano a los reportados para este complejo [79, 80]. Sin embargo, el band gap estimado puede diferir ligeramente dependiendo del solvente en el que se encuentre el complejo. Por ejemplo, Kalyani et al. [80] reportan valores de 3.42, 3.41, 3.39, 3.38, y 3.35 eV para el Eu(TTA)₃Phen disuelto en cloroformo, tolueno, tetrahidrofurano, ácido acético, y ácido fórmico, respectivamente. El carácter polar (momento dipolar) y el índice de refracción del solvente determinan una asociación débil o fuerte del complejo con el solvente. Esto lleva a que algunas transiciones debidas a los ligandos puedan o no observarse en el espectro de absorción.

Por otra parte, la incorporación del complejo de europio en una matriz polimérica puede ir acompañada de cierto grado de absorción debida a la matriz. Para estimar el nivel de estas pérdidas, y conocer su efecto neto sobre el rendimiento de una celda solar, se realizaron mediciones de transmitancia (T %) de compositos Eu(TTA)₃Phen/Polímero de 2 mm de espesor. En la Fig. 4.8 se muestra la comparativa entre una matriz de PMMA pura y el compuesto Eu(TTA)₃Phen/PMMA. Se puede verificar que el complejo de europio dentro de la matriz absorbe en el rango 200-400nm, lo que coincide con los espectros de absorción obtenidos para el complejo en solución. La matriz de PMMA posee una alta transmisión a la luz visible (~90 %), similar a los óxidos conductores transparentes (TCO) que se utilizan en la fabricación de celdas solares. Esto indica que las pérdidas por absorción debidas a la matriz son mínimos, lo cual es deseable para aplicaciones fotovoltaicas.

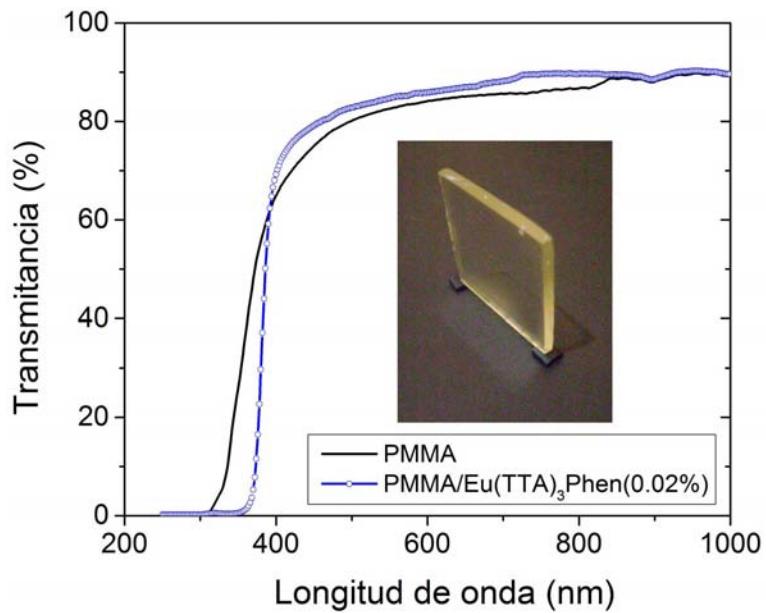


Figura 4.8. Espectros de transmitancia del polímero PMMA y del composito PMMA/Eu(TTA)₃Phen. Las muestras analizadas son placas de 2mm de espesor.

Los espectros de absorbancia de los materiales híbridos basados en EVA y PMMA son comparados en la Fig. 4.9. Aquí se observa que la única transición presente en ambos composites es la $\pi \rightarrow \pi^*$ asociada con el ligando TTA, que genera la banda en 341 nm (ver Fig. 4.6). Las otras bandas que fueron observadas a menores longitudes de onda (200-300 nm) en el complejo de europio en solución no se detectan en los composites, presumiblemente por la superposición de estas bandas con la región de alta absorción de los polímeros. La misma tendencia se observa para el composito basado en PVB, aunque en este último caso existe una mayor absorción de luz visible entre 350-400nm debida a la matriz. Esto tiene un efecto no deseable, ya que esta región de absorción se traslapea con la región de absorción del complejo Eu(TTA)₃Phen. Por tanto, cierta cantidad de fotones útiles para el complejo pueden ser absorbidos por la matriz de PVB.

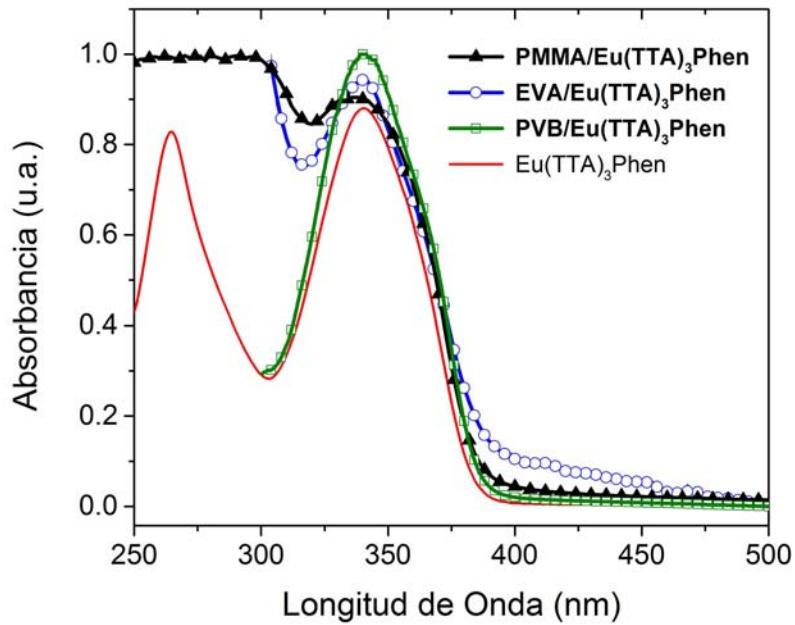


Figura 4.9. Espectros de absorbancia UV-Vis de: composito PMMA/Eu(TTA_3Phen) (línea+triángulos), composito EVA/Eu(TTA_3Phen) (línea+círculos), composito EVA/Eu(TTA_3Phen) (línea+cuadrados) y Eu(TTA_3Phen) (línea continua).

Otra característica de los espectros de absorbancia de los composites es el corrimiento de la banda en 341nm, lo cual sugiere una interacción entre el complejo y el polímero. Más aún, el corrimiento de esta banda depende de la naturaleza del polímero. El corrimiento es mayor en los materiales basados en EVA y PMMA indicando una mayor interacción entre estos polímeros y el complejo de europio. Estos resultados coinciden con la tendencia observada por espectroscopía FTIR. Es de esperar que el grado (fuerte o débil) de la interacción entre el complejo de europio y el polímero den origen a un cambio en el estado electrónico del complejo, lo que a su vez pueda modificar sus propiedades fotoluminiscentes.

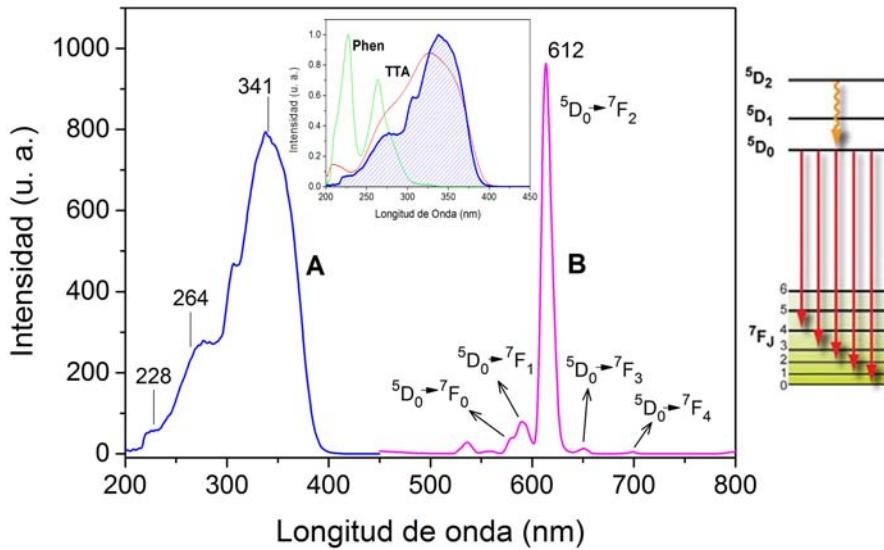


Figura 4.10. Espectro de (A) Excitación y (B) emisión del complejo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ en solución de etanol. El inset muestra el traslape de los espectros de absorción de los ligandos (Phen y TTA) con el espectro de excitación del complejo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$. Todos los espectros están normalizados.

El espectro de excitación del complejo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ en solución es mostrado en la Fig. 4.10A. Este espectro, obtenido monitoreando en $\lambda_{em}=612$ nm, muestra una banda ancha entre 300 y 400 nm que es atribuída a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los ligandos coordinados. Una característica a destacar es la ausencia de bandas debidas a las transiciones $f-f$ de los iones Eu^{3+} , lo que demuestra que la sensibilización de la luminiscencia vía excitación de los ligandos es más efectiva que la excitación directa de los estados electrónicos f de los iones Eu^{3+} . Por otra parte, existe un traslape considerable entre los espectros de absorción de los ligandos y el espectro de excitación del complejo (ver inset de la Fig. 4.10), lo que indica que los ligandos pueden sensibilizar la luminiscencia del ion Eu^{3+} . Este es otro argumento que confirma que los iones Eu^{3+} se encuentran coordinados con los ligandos TTA y Phen [81]. Además, se observó que el grado de traslape de las bandas es mayor para el ligando TTA que para el ligando Phen, lo que sugiere que el TTA es un sensibilizador más eficiente que el Phen para la luminiscencia de los iones Eu^{3+} .

La tendencia del espectro de emisión del complejo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ (obtenido a $\lambda_{ex}=341$ nm, Fig. 4.10B) muestra las emisiones características del ion metálico Eu^{3+} que aparecen en el rango de 450-700 nm. Los picos de emisión corresponden a las transiciones que se producen del estado excitado 5D_0 al estado base multiplete 7D_J [54]. Las emisiones con máximos en 579, 590, 612, 651 y 700 nm son atribuidos a $J = 0, 1, 2, 3$, y 4 respectivamente. Las bandas de emisión en 579 y 651 nm son muy débiles ya que sus

transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7D_0$ y $^5D_0 \rightarrow ^7D_3$, respectivamente, son prohibidas por la regla de selección de las transiciones dipolares forzadas [82]. La intensidad de la banda de emisión en 590 nm es relativamente débil e independiente del ambiente de coordinación debido a que su transición $^5D_0 \rightarrow ^7D_1$ es de carácter dipolar magnético. Debido a la independencia de esta transición con el campo del ligando, puede ser utilizada como un estándar interno que da información de las diferencias entre ligandos. Por el contrario, la transición $^5D_0 \rightarrow ^7D_2$ en 612 nm, conocida como la *transición hipersensible* tiene naturaleza dipolar eléctrica y es la emisión más intensa del complejo. Ésta es la responsable de la luminiscencia de color rojo en el Eu(TTA)₃Phen y su intensidad es muy sensible al ambiente de coordinación de los iones Eu³⁺ [83].

Es importante destacar que en el espectro de emisión del complejo no se detecta ninguna transición debida a los ligandos TTA y Phen, lo que indica que la energía absorbida por los ligandos no es emitida directamente por éstos sino que es transferida al ion de europio [83]. Esto confirma desde otra perspectiva la coordinación del ion Eu³⁺ con los ligandos TTA y Phen.

Basado en lo establecido previamente, el cociente de intensidades de la transición dipolar eléctrica y la transición dipolar magnética ($R = ^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) se suele utilizar como un indicador de la simetría de la esfera de coordinación de los iones Eu³⁺ [72]. Cuanto mayor es el valor de R , mayor es el desorden del ambiente del ion Eu³⁺. En otras palabras, un valor alto de R se asocia con una falta de simetría en el ambiente de coordinación de los iones de europio. Cuando este es el caso, los iones Eu³⁺ se encuentran coordinados en un sitio local sin ningún centro de inversión (centro de simetría) [84]. En la Tabla 4.2 se muestran los valores de R calculados para el complejo de europio y para los diferentes materiales híbridos fabricados. Los valores obtenidos sugieren que cuando el complejo Eu(TTA)₃Phen es incorporado en las microcavidades de una matriz polimérica, los iones Eu³⁺ muestran un ambiente local diferente debido a la influencia del polímero circundante. El complejo Eu(TTA)₃Phen puro y en solución muestran un valor alto de R , pero la simetría de la esfera de coordinación para los iones Eu³⁺ cambia dentro de los materiales híbridos. Así, cuando el complejo es incorporado en la matriz de PVB, el grado de desorden del entorno del ion Eu³⁺ se reduce considerablemente. Este resultado puede ser atribuido a una mayor rigidez de las matrices de PMMA y EVA, las cuales poseen microcavidades de mayor tamaño y por tanto podrían acomodar más fácilmente el complejo de europio. De acuerdo a estos resultados, los diferentes polímeros claramente influyen en el ambiente de coordinación de los iones Eu³⁺, lo que a su vez tiene un impacto sobre las probabilidades de transferencia de energía, y por tanto sobre las propiedades fotoluminiscentes de los materiales híbridos.

Aunque los espectros de emisión de los materiales híbridos son cualitativamente

Tabla 4.2. Cociente de intensidades, R , entre la transición dipolar eléctrica y la transición dipolar magnética, para el complejo puro y los materiales híbridos.

Material	$R = ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$
Eu(TTA) ₃ Phen	21.6
Eu(TTA) ₃ Phen/Etanol	22.8
Eu(TTA) ₃ Phen/PMMA	16.1
Eu(TTA) ₃ Phen/EVA	15.6
Eu(TTA) ₃ Phen/PVB	12.3

similares a los mostrados para el complejo Eu(TTA)₃Phen puro, se observan algunas diferencias en la longitud de onda del máximo de los picos y en el ancho de los picos a media altura (FWHM) para las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_{0-4}$. Por una lado, se presenta un ligero corrimiento de la energía para estas transiciones cuando el complejo de Eu³⁺ se agrega en una matriz polimérica. Por otro lado, el FWHM incrementa de forma importante cuando el complejo Eu(TTA)₃Phen puro se encuentra inmerso en la matriz huésped (ver Fig. 4.11). Estos resultados indican una interacción efectiva entre los iones Eu³⁺ y la matriz.

El incremento del FWMH que se observa en las emisiones de los materiales híbridos se ha asociado con un incremento en la distribución no homogénea del complejo, debido a cambios fuera del poliedro de coordinación [85, 86]. Sin embargo, se ha reportado [87, 88] recientemente que los incrementos del FWHM también pueden ser relacionados a la estructura local amorfá de la matriz huésped, la cual acomoda las primeras esferas de coordinación de los iones Eu³⁺ de formas ligeramente distorsionadas, lo que lleva a modificaciones en la distribución de la densidad de fonones. Además, un bajo o nulo número de componentes Stark (debidas al campo eléctrico del entorno) en el espectro de emisión de los compositos sugieren un ambiente cristalino menos ordenado de los iones Eu³⁺ dentro de estos materiales [85, 87, 88]. En este sentido, y tomando en cuenta el bajo o nulo número de componentes Stark observados en los compositos y la luminiscencia homogénea que muestran éstos bajo radiación UV (Fig. 4.1), el incremento en el FWHM de los picos de emisión lo podemos atribuir a la estructura local amorfá de la matriz huésped más que a una distribución no homogénea del complejo de europio.

La transición hipersensible en 612 nm se ha mostrado como una banda única al ser analizada con un espectrofluorímetro con resolución de 1 nm. Sin embargo, cuando la fotoluminiscencia se analizó con un espectrofotómetro de mayor resolución (0.1 nm) y con excitación láser, fue posible resolver esta emisión de forma más detallada, según se

muestra en la Fig. 4.11. Al menos tres bandas (con máximos en 612, 618, y 626nm) pueden identificarse para la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ cuando el espectro de emisión es deconvolucionado (Fig. 4.12). La tendencia observada para las transiciones del ión Eu³⁺ se reproduce en las componentes de esta emisión, i.e. un corrimiento y un ensanchamiento de los picos cuando el complejo de europio se encuentra inmerso en una matriz.

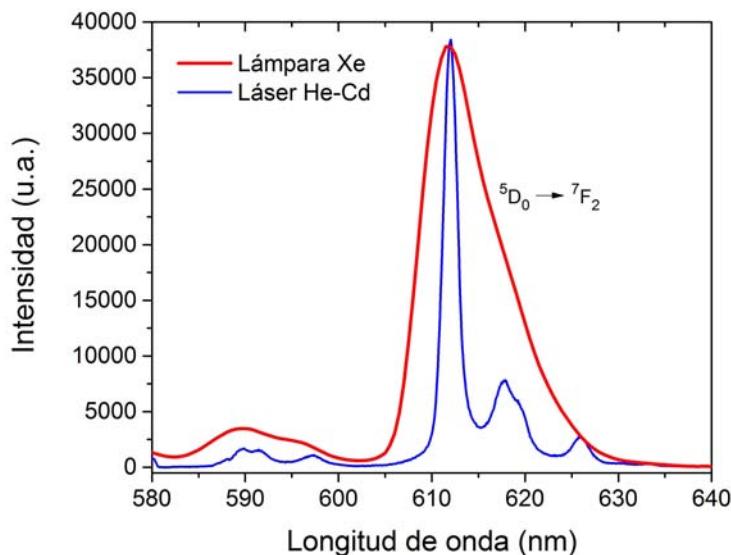


Figura 4.11. Espectros de emisión del complejo Eu(TTA)₃Phen puro, obtenidos con lámpara de Xe en un espectrofluorímetro, y con una fuente láser de 325nm en un espectrofotómetro de alta resolución.

Los espectros de emisión de alta resolución fueron obtenidos para el complejo puro, el complejo disuelto en etanol, y para los diferentes materiales híbridos. La deconvolución de la transición hipersensible de cada una de las muestras permite identificar tres bandas principales, denotadas como A, B y C en la Fig. 4.12. La banda A tiene un máximo en 612nm para el complejo puro, pero este valor incrementa ligeramente cuando el complejo se encuentra dentro de una matriz. También, se observa un evidente ensanchamiento de las tres bandas cuando se comparan los materiales híbridos con el complejo puro. Los máximos de emisión y el ancho de las bandas para las diferentes muestras analizadas son resumidos en la Tabla 4.3. El mayor corrimiento de las bandas es observado para el composito Eu(TTA)₃Phen/PVB, mientras que los ensanchamientos mayores se observan cuando el complejo de europio se encuentra en etanol. El incremento en las intensidades relativas entre la banda A y la banda B muestra una evolución interesante. La banda B aumenta su intensidad relativa en los materiales híbridos, y una nueva banda aparece en 614nm para el caso del Eu(TTA)₃Phen/Etanol. De nuevo, esto sugiere una interacción efectiva entre el complejo y la matriz.

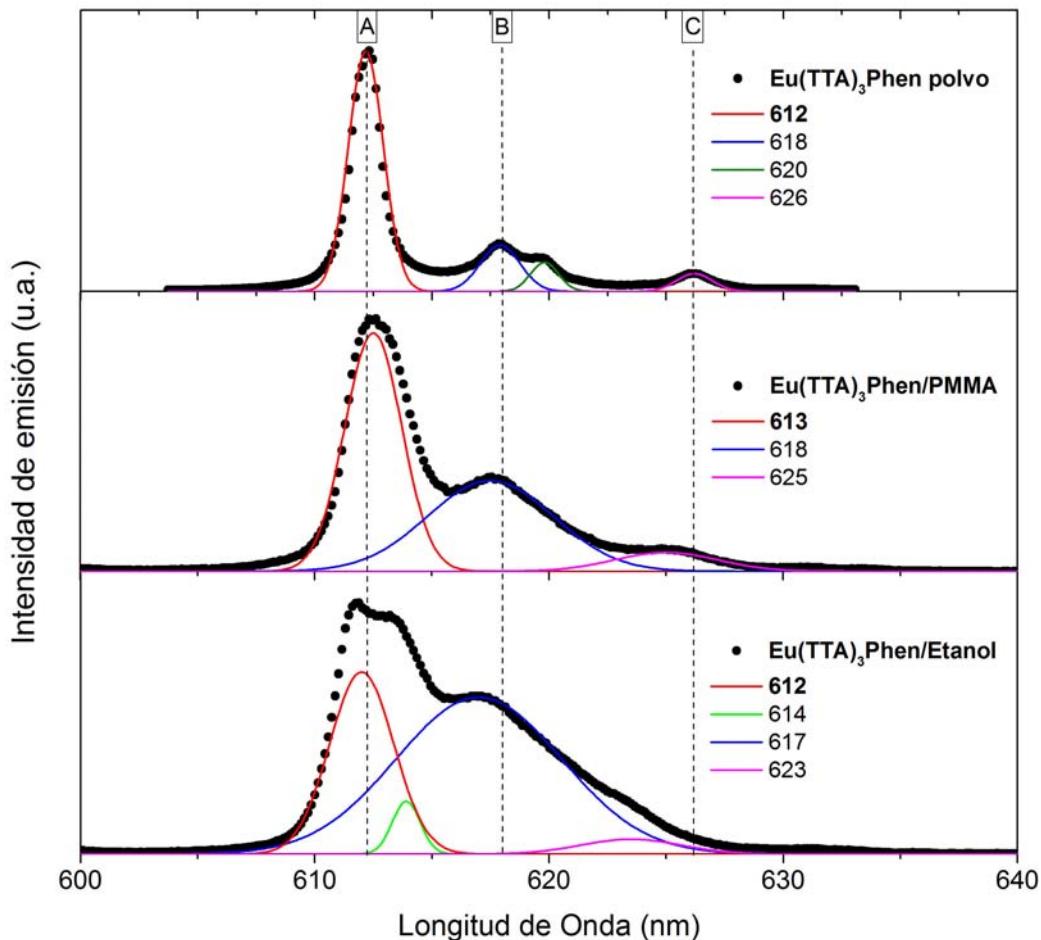


Figura 4.12. Espectros de emisión deconvolucionados de $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ en polvo (arriba), $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen/PMMA}$ (al medio) y $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen/Etanol}$ (abajo), obtenidos con excitación láser de 325 nm y un espectrofotómetro de alta resolución.

Un análisis complementario de las emisiones de fotoluminiscencia se realizó variando la potencia de la excitación óptica (láser). Los resultados muestran que a mayor potencia de excitación se produce una reducción en el FWHM de la emisión hipersensible de los composites, principalmente en el $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen/PMMA}$. Este efecto es característico del proceso de emisión estimulada y ha sido observado en algunos otros complejos de europio [89, 90]. Estos resultados sugieren que el complejo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ disperso en un polímero puede ser un material con aplicación en arquitecturas láser.

Por último, el rendimiento cuántico luminiscente, LQY, es el parámetro más importante para estimar la eficiencia de los procesos de emisión. Los valores de LQY medidos para el complejo puro y para los diferentes composites se muestran en la Tabla 4.4. Los valores más altos de LQY son observados en los materiales híbridos basados en PMMA y EVA: 58 % y 54 %, respectivamente. Mientras tanto, el material híbrido

Tabla 4.3. Centro y ancho (FWHM) de las bandas asociadas a la transición hipersensible en el complejo Eu(TTA)₃Phen puro, y en los diferentes materiales híbridos.

Material	Banda A		Banda B		Banda C	
	λ (nm)	FWHM (nm)	λ (nm)	FWHM (nm)	λ (nm)	FWHM (nm)
Complejo puro	612	0.9	618	1	626	0.9
Complejo/Etanol	612	1.6	617	4.2	624	2.5
Complejo/PMMA	613	1.4	618	3.2	625	2.5
Complejo/EVA	613	1.5	618	3.3	625	2.6
Complejo/PVB	614	1.5	620	3.3	626	2.7

Tabla 4.4. Rendimiento cuántico luminiscente (LQY) del complejo Eu(TTA)₃Phen puro, e incorporado en diferentes matrices (EVA, PVB y PMMA).

Material	Rendimiento cuántico luminiscente, LQY(%)
Eu(TTA) ₃ Phen/Etanol	32
Eu(TTA) ₃ Phen/EVA	28
Eu(TTA) ₃ Phen/PVB	54
Eu(TTA) ₃ Phen/PMMA	58

basado en PVB posee un LQY de 28 %. A partir de estos valores se puede deducir que la intensidad de la interacción complejo-polímero juega un rol clave en la eficiencia del proceso de transferencia de energía al ion Eu³⁺. En este sentido, los polímeros EVA y PMMA absorben luz y la canalizan a los iones Eu³⁺ de manera más eficiente que el PVB, debido a la fuerte interacción con el complejo, previamente detectada por espectroscopía IR, UV-Vis y fotoluminiscencia. Los materiales híbridos basados en PVB tienen los valores de rendimiento cuántico más bajos medidos en este estudio (28 %), incluso más bajo que el complejo puro Eu(TTA)₃Phen (32 %). Esto puede ser asociado a diferentes causas: primero, debido a que la intensidad de la luz emitida no depende únicamente del rendimiento cuántico sino también de la cantidad de luz que es absorbida por el complejo. En este contexto, el bajo valor de LQY observado en los materiales híbridos basados en PVB podrían ser atribuídos a pérdidas por absorción de luz debidas a la matriz, la cual absorbe una mayor cantidad de luz entre 350-400nm, necesaria para excitar el complejo de europio. Segundo, los procesos de desactivación no radiativa que conducen a pérdidas de energía pueden ocurrir de forma más efectiva en este polímero debido a su menor rigidez (menor tamaño de sus microcavidades). Debido a este último factor es más complicado incorporar el complejo en la matriz PVB.

Tabla 4.5. Valores de rendimiento luminiscente de materiales basados en el complejo Eu(TTA)₃Phen, publicados previamente por otros autores.

Material	Rendimiento cuántico luminiscente, LQY(%)
Eu(TTA) ₃ Phen-PMO [91]	27.9
Eu(TTA) ₃ Phen-3-(5-carboxypropyl)-1-methylimidazolium bromide) [91]	48
Eu(TTA) ₃ Phen-Attapulgite clay (silicato natural) [92]	33
Eu(TTA) ₃ Phen-SBA15 [93]	37.6
Eu(TTA) ₃ Phen-1-hexyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-PMMA [94]	46

Finalmente, en la Tabla 4.5 se muestran los valores de rendimiento cuántico publicados por otros autores en materiales luminiscentes basados en Eu(TTA)₃Phen. De esta tabla es claro que los estudios se han concentrado en el uso de sílica sol-gel y/o matrices sílica/ionogel. Sin embargo, el uso de sílica para soportar materiales luminiscentes tiene un inconveniente principal: la presencia de grupos hidroxilo (-OH), que pueden reducir la intensidad de la emisión luminiscente por efecto *quenching*. Por otra parte, examinando

estas publicaciones y algunos reviews recientes [91, 54], solo uno de los trabajos describe el rendimiento cuántico de un material Eu(TTA)₃Phen/Polímero [95]. Dicho estudio trata el enlace covalente entre el complejo Eu(TTA)₃Phen y una resina Merrifield, y obtienen un valor de LQY=22 %. Sin embargo, no se publican trabajos sobre la incorporación física del complejo Eu(TTA)₃Phen en una matriz polimérica. Basado en los resultados aquí presentados, podemos concluir que para obtener materiales con alta luminiscencia la incorporación física de complejos lantánidos en polímeros parece ser una muy buena alternativa a los enlaces químicos en matrices basadas en sílica.

Respuestapectral (EQE) de los dispositivos fotovoltaicos

Finalmente, para analizar el efecto que tiene un recubrimiento basado en los materiales híbridos Eu(TTA)₃Phen/Polímero cuando son aplicados en una celda solar de CdTe/CdS, a continuación se describen los resultados de las mediciones de corriente-voltaje y de respuestapectral (o eficiencia cuántica externa) realizadas en las celdas solares.

Primero, las curvas de eficiencia cuántica externa de las celdas solares de CdTe/CdS con y sin capa de Eu(TTA)₃Phen/Polímero son mostradas en la Fig. 4.13. Se analizaron tres tipos de celdas: la Celda1 es una típica celda de CdTe/CdS, la Celda2 corresponde a una celda cuyo espesor de su capa ventana (CdS) se ha optimizado, y las celdas restantes son celdas de tipo2 pero incorporan además el recubrimiento de Eu(TTA)₃Phen/Polímero. La celda típica exhibe una curva EQE con caída pronunciada en 512nm ($\sim 2.42\text{eV}$) que corresponde a la energía de la brecha prohibida del CdS. Esta reducción abrupta de la EQE implica que los fotones con energías mayores a $\sim 2.42\text{eV}$ no contribuyen a la photocorriente de la celda solar. Así, es este tipo de celdas sólo son aprovechados los fotones cuya longitud de onda se encuentra entre 500 y 850nm, según se puede observar en la EQE de la Celda1. Por otro lado, cuando se reduce el espesor de la capa de CdS (Celda2), se produce una mejora importante de la EQE en la región de ondas cortas (300-500nm). Este incremento se debe a una reducción de la absorción óptica de la película de CdS debido a su menor espesor. Los dispositivos de tipo 2 muestran un incremento adicional en su respuestapectral cuando se les agrega el recubrimiento híbrido Eu(TTA)₃Phen/Polímero. La EQE de los dispositivos de CdTe/CdS con capa híbrida luminiscente muestran una mejora de 4-15 % en la región 300-400nm, respecto a la celda2. El mayor incremento de EQE se obtiene para el recubrimiento híbrido basado en PMMA, lo cual es esperado considerando que este material ha mostrado tener una mayor LQY en comparación con los híbridos basados en EVA y PVB. La conversión de fotones que tiene lugar en la capa híbrida luminiscente permite incrementar la photocorriente de la celda, aprovechando los fotones con longitudes de onda menores a 400nm que son convertidos a fotones de luz roja. Estos

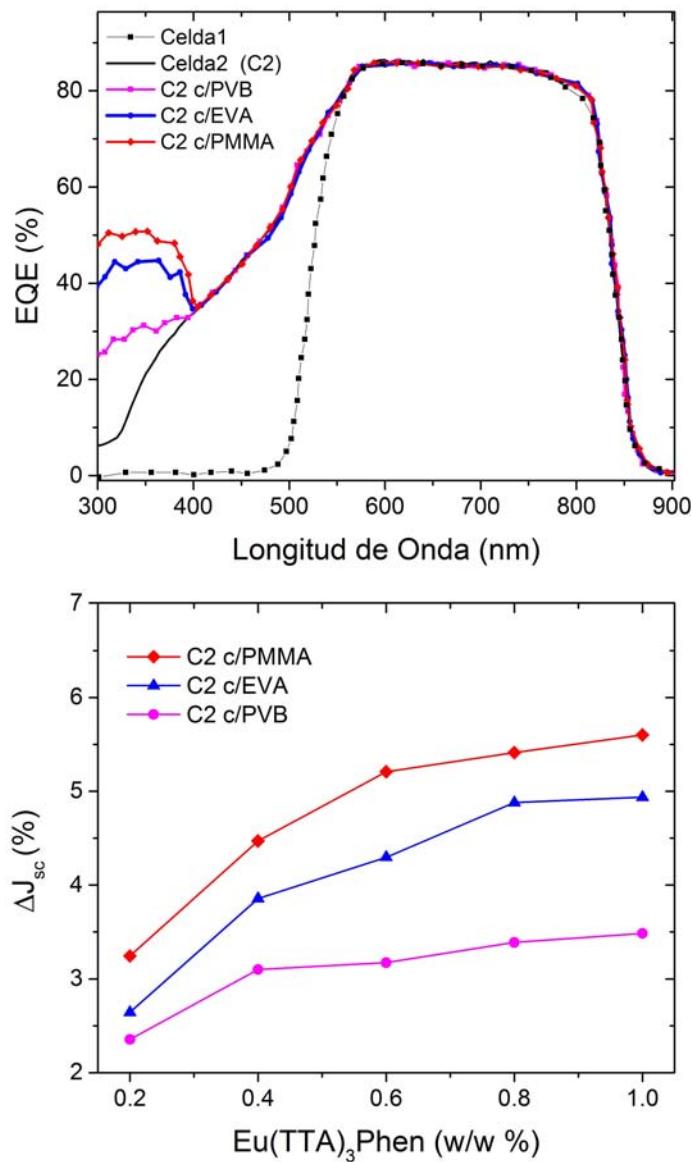


Figura 4.13. (arriba) Curvas de eficiencia cuántica externa de los dispositivos de CdS/CdTe con y sin recubrimientos híbridos luminiscentes. La celda 1 corresponde a una típica celda de CdTe/CdS, mientras la celda 2 se ha fabricado con una capa de CdS optimizada, (abajo) Incrementos en la densidad de corriente de corto circuito que mostraron las celdas de CdTe con los diferentes recubrimientos (calculados con la Ec. 3.5).

resultados sugieren que los recubrimientos mejoran el aprovechamiento de la radiación solar en la celda. El máximo incremento en la fotocorriente (calculada con la Ec. 3.5) es de 5.6 % y corresponde a la celda recubierta con el híbrido Eu(TTA)₃Phen/PMMA. Los híbridos basados en EVA y PVB producen incrementos máximos de ΔJ_{sc} de 4.9 % y 3.5 %, respectivamente. Estos incrementos se obtienen para una concentración de 1 %

del complejo Eu(TTA)₃Phen. Más allá de esta concentración los incrementos obtenidos no varían significativamente. Para una concentración aproximada de 2 % el complejo alcanza la saturación de solubilidad en el polímero. Los valores ΔJ_{sc} calculados permanecen aún lejos del valor teórico de 20 % estimado para celdas solares de CdTe bajo espectro AM1.5. Esto puede deberse a la pérdida de fotones convertidos que escapan a través de la superficie y de los bordes la capa luminiscente [96, 97, 98]. Aún así, es significativo el incremento máximo de 5.6 % en la J_{sc} de las celdas de CdTe, considerando que el material híbrido puede funcionar también como un recubrimiento encapsulante que protege a la celda solar del ambiente, basado en la buena estabilidad química y mínima degradación que muestran los polímeros utilizados. Esto propone un valor agregado a las capas luminiscentes de conversión descendente (LDS).

Rendimiento fotovoltaico de las celdas solares.

El rendimiento de las celdas de CdTe/CdS para las diferentes matrices poliméricas dopadas con el complejo de europio fue evaluada a través de los parámetros fotovoltaicos. Las curvas J-V de las celdas solares con y sin recubrimientos híbridos fueron obtenidas bajo iluminación. Para fines prácticos, en la Fig. 4.14 únicamente se muestran las curvas representativas (celdas promedio) de la Celda2 sin y con recubrimiento de Eu(TTA)₃Phen/PMMA. Estos resultados prueban la utilidad de la conversión de fotones producida por los materiales híbridos, ya que revelan un claro incremento en la corriente de corto circuito y en el factor de llenado de las celdas de CdTe. Los valores del V_{oc} prácticamente no muestran variaciones. Esto es de esperar considerando que el valor de J_{sc} está relacionado con la captura de fotones y generación de portadores de carga, mientras el V_{oc} tiene que ver más con los mecanismos de transporte y el grado de recombinación en la celda.

Un resumen de la evolución de los parámetros fotovoltaicos, en función de la concentración del complejo Eu(TTA)₃Phen, se ilustra en la Fig. 4.15. Cada punto de la gráfica corresponde al valor promedio de 8 mediciones J-V y las barras de error representan la desviación estándar de los valores medidos. El valor promedio y la desviación estándar de cada dato dejan ver el grado de uniformidad de las celdas. Los datos mostrados en Fig. 4.15 corresponden al recubrimiento Eu(TTA)₃Phen/PMMA, que fue el que mostró mejores resultados. Según se puede observar, la J_{sc} de la celda solar incrementa a mayor concentración del complejo de europio en la matriz, lo cual coincide con lo observado en las mediciones de EQE. La celda sin recubrimiento (w/w %Eu=0) tiene una $J_{sc}= 23.09$ mA/cm², valor que aumenta a 24.46 mA/cm² cuando se incorpora el recubrimiento PMMA con 1 % de Eu(TTA)₃Phen en la celda. Esto representa un incremento real $\Delta J_{sc}=5.9$ %.

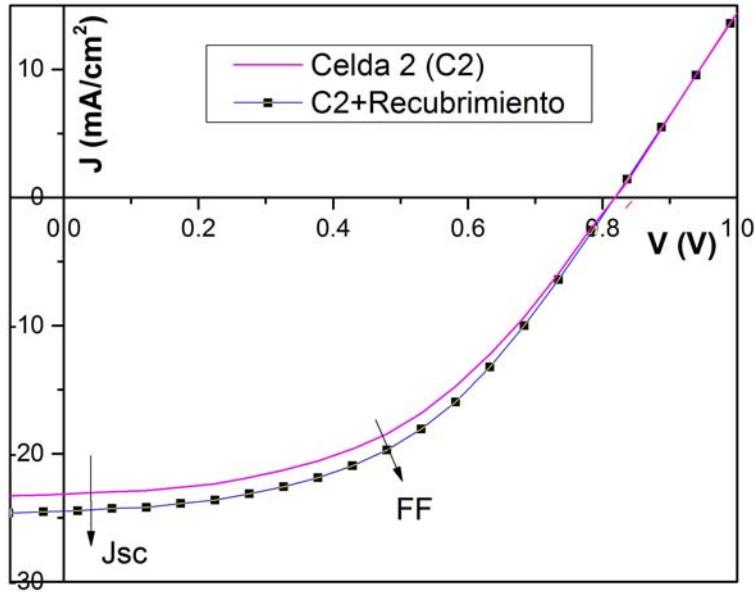


Figura 4.14. Curvas J-V para una celda con espesor de CdS optimizado (celda2) y para la celda2 con recubrimiento híbrido basado en PMMA.

Este valor, a pesar de ser promedio, es ligeramente mayor que el calculado a partir de la curva de EQE (5.6 %). Esto es un fenómeno común que suele verse en los dispositivos fotovoltaicos de películas delgadas. Cuando el valor calculado por EQE es menor que el valor medido por J-V, como en nuestro caso, puede deberse a dos factores [99]: 1) la presencia de una barrera de potencial para la fotocorriente, que es grande cuando la intensidad de la luz es baja o bien la iluminación es monocromática (caso de la medición de EQE), pero que disminuye por fotodoping del material activo cuando se ilumina la celda con un espectro AM1.5 (caso de la medición J-V), y 2) el área de iluminación en la medición EQE no coincide exactamente con el área activa de la celda. Cuando este es el caso, las partes no iluminadas de la celda actúan como una carga resistiva. Entonces, parte de la fotocorriente generada por la celda puede perderse al ser desviada hacia esta carga.

Dentro de los parámetros fotovoltaicos graficados en la Fig. 4.15, se observa también un incremento máximo de 3.9 % en el *FF*. Esto lleva a que la eficiencia de conversión de la celda incremente de 8.75 (sin recubrimiento) a 9.64 % (con recubrimiento, w/w%Eu =1). Así, una ganancia real máxima de 0.89 % en la eficiencia de la celda es obtenida con el recubrimiento basado en PMMA. Los otros materiales híbridos muestran ganancias de 0.74 % (EVA) y 0.48 % (PVB) en la eficiencia de conversión.

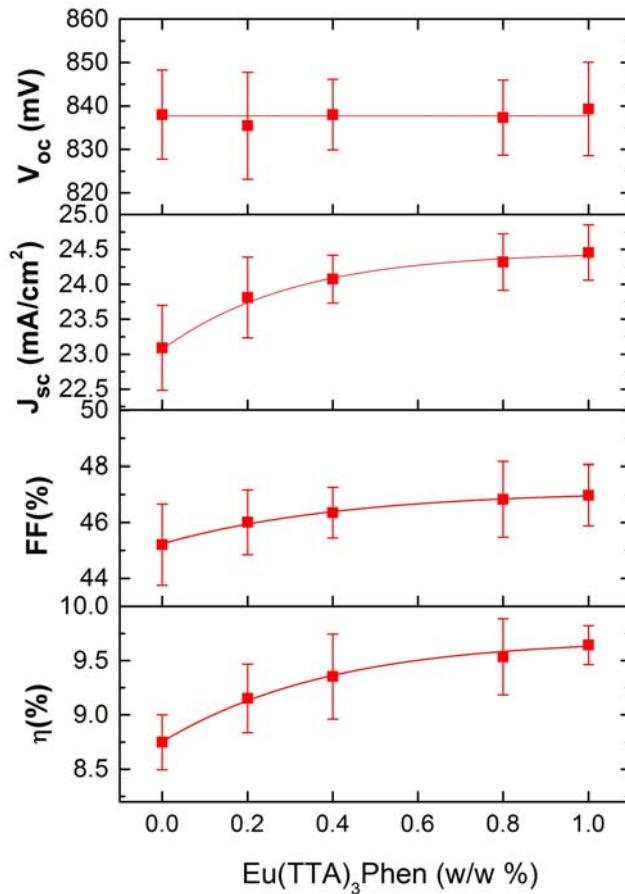


Figura 4.15. Parámetros fotovoltaicos de celdas de CdTe/CdS, en función de la concentración de $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ en una matriz de PMMA.

A través de las mediciones J-V y de eficiencia cuántica externa se ha podido probar que los materiales híbridos de tipo complejo Eu^{3+} -polímero pueden ser utilizados como materiales de conversión descendente en celdas solares basadas en CdTe. Los incrementos son importantes aunque pueden ser mejorados reduciendo las pérdidas por fuga de fotones que ocurren a través de las fronteras del material. Los materiales aquí fabricados pueden ser acoplados en principio a cualquier celda solar que tenga una respuesta espectral activa en el visible. Ejemplos de éstas son las celdas de Si, CZTS, CIGS, y las de capas activas con estructura tipo Perovskita. Además de la aplicación aquí planteada, los materiales que se fabricaron en esta tesis pueden tener aplicaciones en arquitecturas láser y sensores de radiación UV.

Capítulo 5

Conclusiones y Futuras Investigaciones

En el presente trabajo se sintetizó el complejo luminiscente Eu(TTA)₃Phen y se fabricaron materiales híbridos de tipo Eu(TTA)₃(Phen)/Polímero. La microestructura fue caracterizada por SEM y FTIR-ATR. La caracterización SEM revela una preparación de películas continuas, con una morfología regular y homogénea. El uso de la espectroscopía infrarroja permitió detectar la interacción entre el complejo de europio y el polímero, interacción que es más intensa para materiales híbridos basados en PMMA y EVA. Estos resultados están de acuerdo con los observados por espectroscopía UV-Vis en los cuales se presenta un mayor corrimiento de las bandas de absorción de estos polímeros. Además, los espectros de emisión y de excitación permitieron identificar el efecto de sensibilización de los ligandos hacia el ión central Eu³⁺, la distribución homogénea del complejo Eu(TTA)₃Phen en el polímero y el ambiente amorfo en el que se encuentran los iones de Eu³⁺ dentro de la matriz huésped. Los materiales híbridos despliegan un amplio intervalo de valores de rendimiento cuántico luminiscente (28-58 %), siendo el material híbrido basado en PMMA el que muestra el más alto rendimiento. Como nuestros resultados sugieren, los composites en general poseen una emisión más eficiente en comparación con el complejo aislado, y también tienen una mayor estabilidad térmica y al ambiente, debido a que las matrices interactúan fuertemente con el complejo de europio.

El uso de estos materiales luminiscentes en celdas solares resulta ser benéfico. La incorporación de un recubrimiento del composite Eu(TTA)₃(Phen)/PMMA permite incrementar la fotocorriente en las celdas solares de CdTe/CdS, y en principio esto es aplicable a las diferentes tecnologías de películas delgadas. El recubrimiento permite además encapsular y proteger a la celdas del ambiente, debido a su buena estabilidad química y mínima degradación.

La mejora que producen los materiales convertidores del espectro solar en los dispositivos fotovoltaicos ha resultado ser un concepto probado que puede escalarse a diferentes tecnologías solares e inclusive a sistemas de concentración solar. Esta

implementación representa una alternativa para mejorar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos con un costo aceptable debido a la alta luminiscencia de los composites fabricados.

El diseño del recubrimiento convertidor puede aún ser mejorado, implementando una capa antireflejante dentro del diseño, o bien utilizando una matriz con propiedades antireflejantes, lo que permitirá reducir las pérdidas por fuga de fotones e incrementar así el rendimiento de los dispositivos. En definitiva, los complejos de europio inmersos en matrices poliméricas resultan ser materiales interesantes para aplicaciones fotofísicas.

5.1. Logros

Los siguientes logros fueron obtenidos durante la realización del proyecto de tesis:

Patente

- Recubrimiento convertidor de fotones para mejorar la eficiencia de celdas solares y proceso de fabricación del mismo. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, solicitud de patente: MX/a/2016/001588, 4 de Febrero de 2016.

Publicaciones

- E. Regalado-Pérez, Martín G. Reyes-Banda, X. Mathew, Thin Solid Films 582 (2015) 134-138.
- Omar S. Martinez, E. Regalado-Pérez, N.R. Mathews, Erik R. Morales, David Reyes-Coronado, Geovanni Hernández Galvez, Xavier Mathew, Thin Solid Films 582 (2015) 120-123.
- L.A. Kosyachenko, T.I. Mykytyuk, I.M. Fodchuk, O.L. Maslyanchuk, O.S. Martinez, E.R. Perez, X. Mathew, Solar Energy 109 (2014) 144-152.

Congresos y Simposiums

- Development and characterization of perovskite layers as a function of annealing temperature. XXIV International Materials Research Congress 2015, Cancun, Q.R., Mexico.
- Vail Global Energy Forum 2015. Organized by: Stanford University, Precourt Institute for Energy, and the Vail Valley Foundation. Vail, Colorado, USA.
- Influence of oxygen concentration in the CdCl_2 treatment process on the photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells. E-MRS 2014 Spring Meeting, Lille, France.
- Photovoltaic Performance of a $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}/\text{CdS}$ Top-Cell Structure. E-MRS 2014 Spring Meeting, Lille, France.

Referencias

- [1] N. Lewis, D. Nocera, PNAS 103 (2006) 15729.
- [2] M. Green, Physica E 14 (2002) 11.
- [3] B. Richards, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 2329.
- [4] W. Shockley and H. Queisser, J. Appl. Phys. 32 (1961) 510.
- [5] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, Prog. Photovolt. Res. Appl. 17 (2009) 85.
- [6] M. Green, Third Generation Photovoltaics: Ultra-High Efficiency at Low Cost, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2003.
- [7] A.J. Nozik, Physica E 14 (2002) 115.
- [8] M. Hanna and A. Nozik, J. Appl. Phys. 100 (2006) 074510.
- [9] M. Trinh, A. Houtepen, J. Schins, T. Hanrath, J. Piris, W. Knulst, A. Goossens, and L. Siebbeles, Nano Lett. 8 (2008) 1713.
- [10] C. Strümpel, M. McCanna, G. Beaucarneb, V. Arkhipovb, A. Slaoui, V. Svrcek, C. del Cañizod, and I. Tobias, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 (2007) 238.
- [11] F. Auzel, Chem. Rev. 104 (2004) 139.
- [12] A. Shalav, B. Richards, and M. Green, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 (2007) 829.
- [13] T. Trupke, M. Green, and P. Würfel, J. Appl. Phys. 92 (2002) 4117.
- [14] T. Trupke, M. Green, and P. Würfel, J. Appl. Phys. 92 (2002) 1668.
- [15] B. Richards, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 1189.
- [16] B. Richards and A. Shalav, Synth. Met. 154 (2005) 61.
- [17] W. van Sark, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 151117.

- [18] S. Ye, B. Zhu, Y. Teng, J. Chen, G. Lakshminarayana, G. Qian, and J. Qiu, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 181110.
- [19] G. Maggioni, S. Carturan, M. Tonezzer, M. Buffa, A. Quaranta, E. Negro, and G. Mea, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 3628.
- [20] M. Peng and L. Wondraczek, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 627.
- [21] Fraunhofer ISE Photovoltaics Report, 19 October 2015, pp. 19-20.
<http://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photovoltaics-report-in-englischer-sprache.pdf>
- [22] K. Zweibel, J. Mason and V. Fthenakis, A solar grand plan, *Sci. Am.* (January 2008).
- [23] D. Biello, Solar Power Lightens Up with Thin-Film Technology, *Sci. Am.* (April 2008).
- [24] J. Peng and L. Lu, H. Yang, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 19 (2013) 255.
- [25] M.J. de Wild-Scholten, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 119 (2013) 296.
- [26] T. Maruyama, R. Kitamura, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 69 (2001) 207.
- [27] B.S. Richards, K.R. McIntosh, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 15 (2007) 27.
- [28] S.D. Hodgson, W.S.M. Brooks, A.J. Clayton, G. Kartopu, V. Barrioz, S.J.C. Irvine, *Nano Energy* 2 (2013) 21.
- [29] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 201.
- [30] D. Parker, J.A.G. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 3613.
- [31] K.A. Gschneider Jr., L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1979.
- [32] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker Inc., New York, 1985.
- [33] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [34] R.G. Pearson, J.J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1827.
- [35] B.R. Judd, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750.
- [36] G.S.J. Ofelt, *Chem. Phys.* 37 (1962) 511.
- [37] M.H. Werts, *Sci. Prog.* 88 (2005) 101.

- [38] M. Karplus, R. N. Porter, Atoms and Molecules, The Benjamin-Cummings Publishing Company, Amsterdam, 1970.
- [39] C.W. Nielson, G.F. Koster, Spectroscopic Coefficients for the pn, dn, and fn Configurations. Cambridge, Mass., M.I.T. Press, 1963.
- [40] J.C. Bünzli and G.R. Choppin, Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice, Amsterdam: Elsevier Science, 1989.
- [41] G. Stein, E. Würzberg, *J. Chem. Phys.* 208 (1975) 62.
- [42] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. J. Rajnak, *Chem. Phys.* 49 (1968) 4424.
- [43] W. de W. Horrocks, M. Albin, *Prog. Inorg. Chem.* 31 (1984) 1.
- [44] S.I. Weissman, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 214.
- [45] N. Sabbatini, S. Perathoner, V. Balzani, B. Alpha, Supramolecular Photochemistry, Springer, 1987.
- [46] D.L.J. Dexter, *Chem. Phys.* 21 (1953) 836.
- [47] J.C. Bünzli, and C. Piguet, *Chem Soc Rev* 34 (2005) 1048.
- [48] G.F de Sá, O.L Malta, C. de Mello Donegá, A.M Simas, R.L Longo, P.A Santa-Cruz, E.F da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165.
- [49] G.A. Crosby, R.E. Whan and R.M. Alire, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 743.
- [50] M.H. Werts, M.A. Duin, J.W. Hofstraat and J.W. Verhoeven, *Chem. Commun.* 1999 (1999) 799.
- [51] C. Yang, L.M. Fu, Y. Wang, J.P. Zhang, W.T. Wong, X.C. Ai, Y.F. Qiao, B.S. Zou, L.L. Gui, *Angew. Chem. Int. Edn.* 43 (2004) 5010.
- [52] S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2697.
- [53] W.F. Sager, N. Filipescu, F. A. Serafin, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 1092.
- [54] K. Binnemans, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4283.
- [55] Y. Luo, Q. Yan, S. Wu, W. Wu, Q. Zhang, *J. Photochem. Photobiol. A* 191 (2007) 91.
- [56] A.K. Singh, S.K. Singh, H. Mishra, R. Prakash, S.B. Rai, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 13042.

- [57] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, Materials Science and Technology, Characterization of Materials Part I, Vol. 2A Wiley-VCH, 1997.
- [58] J.C. Mello, F. Wittmann, R.H. Friend, *Adv. Mater.* 9 (1997) 230.
- [59] L.R. Melby, N.J. Rose, E. Abramson and J.C. Caris, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5117.
- [60] H. Gallardo, G. Conte, P. Tuzimoto, A. Bortoluzzi, R.A. Peralta and A. Neves, *Inorg. Chem. Commun.* 11 (2008) 1292.
- [61] M.J. Madou, Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization, 2nd ed. CRC Press, 2002.
- [62] E. Regalado-Pérez, M.G. Reyes-Banda, X. Mathew, *Thin Solid Films* 582 (2015) 134.
- [63] X. Li, D.W. Niles, F.S. Hasoon, R.J. Matson, and P. Sheldon, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999) 805.
- [64] A. Rios-Flores, J.L. Peña, V. Castro-Peña, O. Ares, R. Castro-Rodríguez, and A. Bosio, *Solar Energy* 84 (2010) 1020.
- [65] H. Mao-Lin, H. Zhen-Yan, C. Ya-Qian, W. Shm, L. Juan-Juan, H. Yi, X. Duan-Jun, X. Yuan-Zhi, *Chinese J. Chem.* 17 (1999) 637; MOYFEL, The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>, acceso: 16/Nov/2015.
- [66] F. Tambornino, P. Bielec, C. Hoch, *Acta Cryst. E70* (2014) i27; [EuCl₂(H₂O)₆]Cl, COD ID 2239529, Crystallography Open Database, <http://qiserver.ugr.es/cod/search.html>, acceso: 16/Nov/2015.
- [67] V.A. Druts, C. Tchoubar, X-Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures: Theory and Applications to Microdivided Silicates and Carbons, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1990.
- [68] B.D. Cullity and S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Ed. Prentice-Hall NJ, 2001.
- [69] A.P. Duarte, M. Gressier, M.J. Menu, J. Dexpert-Ghys, J.M.A. Caiut, S.J.L. Ribeiro, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 505.
- [70] S. Zhao, L. Zhang, W. Li, L. Li, *Polym. J.* 38 (6) (2006) 523.
- [71] K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Chemical Industry Press, Wiley 3rd ed. Beijing, 1986.

- [72] Y.F. Shao, B. Yan, Z.Y. Jiang, RSC Adv. 2 (2012) 9192.
- [73] Z.Y. Yang, R.D. Yang, F.S. Li, K.B. Yu, Polyhedron 19 (2000) 2599.
- [74] A. Bencini and V. Lippolis, Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 2096.
- [75] P.A. Tanner, B. Yan and H. Zhang, J. Mater. Sci. 35 (2000) 4325.
- [76] Q. M. Wang, B. Yan and X.H. Zhang, J. Photochem. Photobiol. A 174 (2005) 119.
- [77] Z. Chen, Y. Wu, F. Huang, D. Gu and F. Gan, Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 66 (2007) 1024.
- [78] S. Morita, T. Akashi, A. Fujii, M. Yoshida, Y. Ohmori, K. Yoshimato, T. Kawai, A.A. Zakhidov, S.B. Lee and K. Yoshino, Synth. Met. 69 (1995) 433.
- [79] V.I. Verlan, M.S. Iovu, I. Culeac, Y.H. Nistor, C.I. Turtă, V.E. Zubareva, J. Optoelectronics Adv. Mater. 13 (2011) 1590.
- [80] N.T. Kalyani, S.J. Dhoble, J.S. Ahn and R. Pode, J. Korean Phys. Soc. 57 (2010) 746.
- [81] M. Kawa, J.M.J. Fréchet, Chem. Mater. 10 (1998) 286.
- [82] T. Posati, F. Bellezza, A. Cipiciani, F. Costantino, M. Nocchetti, L. Tarpani, L. Latterini, Cryst. Growth Des. 10 (2010) 2847.
- [83] D.B. Ambili Raj, B. Francis, M.L.P. Reddy, R.R. Butorac, V.M. Lynch, A.H. Cowley, Inorg. Chem. 49 (2010) 9055.
- [84] J. Graffion, X. Cattoën, M.W.C. Man, V.R. Fernandes, P.S. André, R.A. Ferreira, L.D. Carlos, Chem. Mater. 23 (2011) 4773.
- [85] M.H. Bartl, B.J. Scott, H.C. Huang, G. Winsberger, A. Popitsch, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Chem. Commun. 21 (2002) 2474.
- [86] S. Polizzi, M. Battagliarin, M. Bettinelli, A. Speghini, G. Fagherazzi, J. Mater. Chem. 12 (2002) 742.
- [87] P.P. Lima, R.A. Sá Ferreira, R.O. Freire, F.A.A. Paz, L. Fu, S. Alves, L. Carlos, D.O. Malta, Chem. Phys. Chem. 7 (2006) 735.
- [88] M. Fernandes, V. De Zea Bermudez, R.A. Sá Ferreira, L.D. Carlos, A. Charas, J. Morgado, M.M. Silva, J. Smith, Chem. Mater. 19 (2007) 3892.

- [89] K. Nakamura, Y. Hasegawa, H. Kawai, N. Yasuda, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Alloys Compd.* 408 (2006) 771.
- [90] K. Nakamura, Y. Hasegawa, H. Kawai, N. Yasuda, N. Kanehisa, Y. Kai, T. Nagamura, S. Yanagida, and Y. Wada, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 3029.
- [91] J. Feng, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 387.
- [92] Y. Ma, H. Wang, W. Liu, Q. Wang, J. Xu, Y. Tang, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 14139.
- [93] C.Y. Peng, H.J. Zhang, J.B. Yu, Q.G. Meng, L.S. Fu, H.R. Li, L.N. Sun, X.M. Guo, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15278.
- [94] K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, L. Viau, P.H. Mutin, A. Vioux, K. Binnemans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1879.
- [95] P. Lenaerts, A. Storms, J. Mullens, C.D. Haen, K. Gorller-Walrand, K. Binnemans, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5194.
- [96] H.J. Hovel, R.T. Hodgson and J.M. Woodall, *Sol. Energy Mater.* 2 (1979) 19.
- [97] W. Viehmann, *Meas. Opt. Radiat.* 196 (1979) 90.
- [98] G.C. Glaeser and U. Rau, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5964.
- [99] R. Scheer, H.W. Schock, *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*, WILEY-VCH Verlag & Co., 2011.