



UNIVERSIDAD DE CHILE

**Estudio de celdas solares  
sensibilizadas por colorantes acopladas  
a fósforos inorgánicos**

**Tesis**

**Entregada a la  
Universidad de Chile  
En cumplimiento parcial de los requisitos  
para optar al grado de**

**Doctor en Química**

**Facultad De Ciencias**

**Por**

**Darío Jesús Espinoza Pizarro**

**Junio, 2019**

**Directores de Tesis Dr: Jaime Llanos Silva**

**Víctor Manríquez Castro**

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION  
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.

Darío Jesús Espinoza Pizarro

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 13 de noviembre de 2018.

Directores de Tesis:

Dr. Jaime Llanos Silva .....  
Dr. Víctor Manríquez Castro .....

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Nicolas Yutronic .....  
Dra. Barbara Loeb .....  
Dr. Antonio Galdámez .....  
Dr. Germán Günther .....

## DEDICATORIA

“Enseñar no es transferir conocimiento, sino crear las  
posibilidades para su propia producción o construcción”

Paulo Freire

A mi familia, amigos  
y formadores.

## BIOGRAFÍA



Darío Espinoza Pizarro, nacido el 06 de junio de 1988, en Santiago, realizó sus estudios secundarios en el Liceo A-10 de hombres “Liceo Manuel Barros Borgoño, los estudios de pregrado los realizó en la Universidad Católica del Norte, Antofagasta, donde obtuvo el grado de Licenciado en Química bajo la dirección del Dr. Jaime Llanos Silva. En la graduación es reconocido como el mejor alumno de la promoción y como alumno destacado de la Facultad de Ciencias. En el año 2013 ingresa al programa de Doctorado en Química de la Universidad de Chile, siendo becado por CONICYT. En la Universidad de Chile es parte del Laboratorio de Química de Estado Sólido bajo la supervisión del Dr. Víctor Manríquez.

Su línea de interés se centra en química de estado sólido, materiales fotoluminiscentes, su caracterización, sus propiedades y su aplicación en dispositivos conversores de energía, como celdas solares.

## AGRADECIMIENTOS

- i. Un especial y muy sincero agradecimiento a mis tutores; Dr. Jaime Llanos y Dr. Víctor Manríquez, por su dedicación, consejos, paciencia y creer en mí.
- ii. A la comisión, por sus consejos y paciencia.
- iii. Al equipo humano del Laboratorio de Química del Estado Sólido, Departamento de Química, Universidad de Chile, por recibirme y apoyarme sin condiciones.
- iv. Al Laboratorio de Química Inorgánica del Estado Sólido, Departamento de Química, Universidad Católica del Norte, por ser mi lugar desde mi formación de pregrado.
- v. Al Laboratorio de Espectroscopia laser y de altas presiones, Departamento de Física, Universidad de La Laguna, dirigido por el Dr. Inocencio Martín, por recibirme en mi pasantía en el extranjero.
- vi. A CONICYT, por:
  - Beca Doctorado Nacional año académico 2013, número 21130796.
  - Beneficio de pasantía en el extranjero, número 21130796.
  - Beneficio de gastos operacionales, número 21130796.
  - FONDECYT Proyecto 1130248. *"Synthesis, characterization, and optical properties of  $\text{Ln}_{2-x}\text{RE}_x\text{WO}_6$  ( $\text{Ln}=\text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}$ ;  $\text{RE}=\text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ ) down-conversion luminescent materials and their application in dye sensitized solar cells"*.
  - FONDEQUIP Proyecto 130135. *"Fortalecimiento de las capacidades de Investigación en Química de Estado Sólido mediante la adquisición de DSC-TG"*.
  - FONDAP Proyecto 15110019. *"Solar Energy Research Center", SERC-Chile.*
- vii. Y finalmente a mi familia y amigos, por ser y estar en cada momento.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>DEDICATORIA</b> .....	<b>iii</b>
<b>BIOGRAFÍA</b> .....	<b>iv</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>v</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>x</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>xii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS O NOMENCLATURA</b> .....	<b>xviii</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>xx</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xxiii</b>
<b>Capítulo I:</b> .....	<b>1</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>2</b>
<b>1.1 Celdas solares y efecto fotovoltaico</b> .....	<b>2</b>
<b>1.2 Celdas fotoelectroquímicas</b> .....	<b>4</b>
<b>1.3 Celdas solares sensibilizadas por colorantes</b> .....	<b>5</b>
<b>1.4 Fósforos inorgánicos</b> .....	<b>9</b>
<b>1.5 Hipótesis</b> .....	<b>14</b>
<b>1.6 Objetivos Generales</b> .....	<b>15</b>
<b>1.7 Objetivos Específicos</b> .....	<b>15</b>
<b>1.8 Evaluación de los fósforos</b> .....	<b>17</b>
1.8.1 Estimación de la transferencia de energía .....	17
1.8.2 Modelo de Inokuti-Hirayama para la transferencia electrónica. ....	18
1.8.3 Modelo de Parent.....	21
1.8.4 Desactivación radiativa.....	22
<b>1.9 Evaluación de las celdas solares sensibilizadas por colorantes</b> .....	<b>23</b>

1.9.1	Curva I-V .....	23
1.9.2	Eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente IPCE.....	25
<b>Capítulo II:.....</b>		<b>28</b>
<b>2</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>29</b>
2.1	Síntesis de los fósforos .....	29
2.1.1	Síntesis mediante reacción en estado sólido (RES).....	30
2.2	Montaje de la celda solar .....	31
2.3	Caracterización .....	33
<b>Capítulo III:.....</b>		<b>37</b>
<b>3</b>	<b>Fases obtenidas mediante reacción de estado sólido. ....</b>	<b>38</b>
3.1	Análisis estructural.....	39
<b>4</b>	<b>Resultados por ion activador, para las fases obtenidas mediante reacción de estado sólido. ....</b>	<b>45</b>
4.1	<b>Y<sub>2-x</sub>Yb<sub>x</sub>WO<sub>6</sub>, fases monoclinicas con ion activador iterbio.....</b>	<b>46</b>
4.1.1	Espectros de emisión y excitación.....	46
4.1.2	Transferencias de energía. ....	48
4.1.3	Curvas de decaimiento de emisión. ....	49
4.1.4	Método de Parent .....	53
4.1.5	Reflectancia difusa UV-visible. ....	54
4.1.6	Coordenadas colorimétricas CIE-1931. ....	56
4.1.7	Desactivación radiativa.....	57
4.2	<b>Y<sub>2-x</sub>Sm<sub>x</sub>WO<sub>6</sub>, fases monoclinicas con ion activador samario.....</b>	<b>58</b>
4.2.1	Espectros de emisión y excitación.....	58
4.2.2	Transferencias de energía. ....	61
4.2.3	Curvas de decaimiento de emisión. ....	62
4.2.4	Método de Parent .....	66
4.2.5	Reflectancia difusa UV-visible. ....	67
4.2.6	Coordenadas colorimétricas CIE-1931. ....	68

4.2.7	Desactivación radiativa.....	69
<b>4.3</b>	<b>Y<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>WO<sub>6</sub>, fases monoclinicas con ion activador europeo.....</b>	<b>71</b>
4.3.1	Microscopia electrónica de barrido.....	71
4.3.2	Análisis térmico .....	72
4.3.3	Espectros de emisión y excitación.....	73
4.3.4	Transferencia de energía.....	76
4.3.5	Curvas de decaimiento de emisión.....	77
4.3.6	Método de Parent .....	81
4.3.7	Reflectancia difusa UV-visible.....	82
4.3.8	Coordenadas colorimétricas CIE-1931.....	83
4.3.9	Desactivación radiativa.....	84
<b>5</b>	<b>Co-dopadas con ion Bi<sup>3+</sup> .....</b>	<b>85</b>
5.1	De la estructura para las fases Y <sub>2-x-y</sub> RE <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub> WO <sub>6</sub> .....	86
5.2	Espectros de emisión y excitación.....	87
<b>6</b>	<b>Dispositivo.....</b>	<b>90</b>
6.1	Fase Y <sub>1.86</sub> Eu <sub>0.14</sub> WO <sub>6</sub> depositada con TiO <sub>2</sub> sobre vidrios .....	91
6.1.1	Caracterización de los vidrios.....	91
6.1.2	Espectros de emisión de los fósforos en vidrios .....	93
6.1.3	Reflectancia difusa UV-visible de los fósforos en vidrios .....	94
6.1.4	Superficie de los fósforos en vidrios.....	95
6.2	Colorante.....	96
<b>7</b>	<b>Evaluación del dispositivo.....</b>	<b>99</b>
7.1	Curva I-V.....	99
7.2	Eficiencia de conversión de fotón incidente, IPCE.....	101
<b>Capítulo IV:.....</b>		<b>103</b>
<b>8</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>104</b>
<b>Capítulo V:.....</b>		<b>106</b>



<b>9</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>107</b>
<b>10</b>	<b>Anexos .....</b>	<b>119</b>
<b>10.1</b>	<b>Fases obtenidas mediante combustión a baja temperatura (CBT). Muestras monoclinicas.....</b>	<b>119</b>
10.1.1	Síntesis mediante combustión a baja temperatura (CBT).....	119
10.1.2	Análisis estructural fases ortorrómbicas. ....	120
10.1.3	Y <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> :Yb <sup>3+</sup> , fase ortorrómbica.....	125
10.1.4	Y <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> :Sm <sup>3+</sup> , fase ortorrómbica.....	126
10.1.5	Y <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> :Eu <sup>3+</sup> , fase ortorrómbica.....	127
<b>10.2</b>	<b>Espectroscopia de impedancia electroquímica para electrodo: Vidrio/TiO<sub>2</sub> con y sin fósforo inorgánico sintetizado por reacción en estado sólido.....</b>	<b>131</b>
<b>10.3</b>	<b>Longitud del camino óptico, Z.....</b>	<b>132</b>
<b>11</b>	<b>Producción científica y reconocimientos .....</b>	<b>138</b>
<b>11.1</b>	<b>Artículos .....</b>	<b>138</b>
<b>11.2</b>	<b>Congresos .....</b>	<b>139</b>
11.2.1	Presentación oral:.....	139
11.2.2	Presentación en poster.....	140
<b>11.3</b>	<b>Reconocimiento .....</b>	<b>142</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1. Valores calculados para las fases $Y_{2-x}RE_xWO_6$ (RE= Eu, Sm e Yb). .....	41
Tabla 3.2. Parámetros de celda, factor de ocupación, parámetros del refinamiento y composición refinada para las muestras $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ (x=0.00, 0.02 y 0.18) .....	44
Tabla 4.1. Eficiencia de transferencia de energía y eficiencia de emisión del ion activador para las fases monoclinicas de formula $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ .....	49
Tabla 4.2. Parámetros de ajuste de las curvas de decaimiento al modelo de Inokuti-Hirayama. ....	51
Tabla 4.3. Parámetros $R_0$ , $C_{DA}$ y $C_0$ para ion $Yb^{3+}$ . ....	52
Tabla 4.4. Valores bandgap fases $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ monoclinicas.....	55
Tabla 4.5. Coordenadas colorimétricas CIE-1931 para $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ . ....	56
Tabla 4.6. Transiciones f-f del ion $Sm^{3+}$ .....	58
Tabla 4.7. Eficiencia de transferencia de energía y eficiencia de emisión del ion activador para las fases monoclinicas de formula $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ . ....	61
Tabla 4.8. Ajuste de las curvas de decaimiento al modelo de Inokuti-Hirayama.....	63
Tabla 4.9. Parámetros $R_0$ , $C_{DA}$ y $C_0$ para cada ion $Sm^{3+}$ . ....	66
Tabla 4.10. Valores bandgap fases $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ monoclinicas.....	68
Tabla 4.11. Coordenadas colorimétricas CIE-1931 para $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ . ....	69
Tabla 4.12. Transiciones f-f del ion $Eu^{3+}$ .....	74
Tabla 4.13. Eficiencia de transferencia de energía y eficiencia cuántica para la fase monoclinica. ....	77
Tabla 4.14. Ajuste de las curvas de decaimiento al modelo de Inokuti-Hirayama.....	79
Tabla 4.15. Parámetros $R_0$ , $C_{DA}$ y $C_0$ para cada ion $Eu^{3+}$ . ....	81
Tabla 4.16. Valores bandgap fases $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ monoclinicas.....	83
Tabla 4.17. Coordenadas colorimétricas CIE-1931 para $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ .....	83
Tabla 6.1. Concentración de colorante N-719 por centímetro cuadrado, de las muestras analizadas. Se sintetizan dos fotoánodos son fòsforo y tres sin fòsforo. ....	97

Tabla 7.1. Tabla de $R_s$ y $R_{sh}$ para las celdas solares sensibilizadas por colorante sin y con fósforo $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ .....	100
Tabla 10.1. Valores calculados para las fases $Y_{2-x}RE_xWO_6$ (RE= Eu, Sm e Yb). .....	123

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1. Diagrama de banda de una celda fotovoltaica (Carlson, 1985) .....	2
Fig. 1.2. Estructura tipo celda fotovoltaica: A: Encapsulante. B: rejilla de contacto. C: anti-reflectante. D: semiconductor tipo n. E: semiconductor tipo p. F: contacto posterior. ...	3
Fig. 1.3. Tipos de celdas solares fotoelectroquímicas <sup>6</sup> . A) Celda de transferencia de electrones en ensambles donador-aceptor. B) Celda solar sensibilizada por tintura o colorante. C) Celda solar sensibilizada por puntos cuánticos. D) Celda solar basada en nanotubos de carbono. ....	4
Fig. 1.4. Componente de una celda solar fotoelectroquímica sensibilizadas por colorante (CSSC), esquema propuesto por Hagfeldt y colaboradores <sup>15</sup> . ....	6
Fig. 1.5. Esquema y operación de una celda solar fotoelectroquímica sensibilizadas por colorante <sup>15</sup> . La radiación incidente excita al colorante, este transfiere un electrón al oxido. La mezcla redox regenera al colorante oxidado y un electrón inyectado por el contra electrodo regenera al electrolito, cerrando el circuito. ....	7
Fig. 1.6. Fósforos comerciales, en polvo, comúnmente aplicados en lámparas fluorescente y pantallas. Arriba: con iluminación de luz blanca; inferior: irradiados con luz UV (254nm longitud de onda de excitación) <sup>29</sup> .....	9
Fig. 1.7. Representación esquemática del proceso luminiscente: Superior; un activador (A) en la red huésped (H). Inferior; un sensibilizador (S) y su relación con un activador (A) y la red huésped (H) <sup>33</sup> .....	10
Fig. 1.8. Procesos de emisión radiativos: Desplazamiento descendente; un fotón de alta energía emite un fotón de baja energía. Conversión descendente; un fotón de alta energía emite dos fotones de baja energía. Conversión ascendente; dos fotones de alta energía emiten un fotón de baja energía <sup>67</sup> . Imagen editada. ....	12
Fig. 2.1. Diagrama de las dos rutas de trabajo, donde se plantea qué fases se van a sintetizar.....	29
Fig. 2.2. Diagrama del procedimiento experimental de la reacción en estado sólido. ...	30

Fig. 3.1 Difractograma de polvo de $Y_{2-x}RE_xWO_6$ ( $x= 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.10, 0.14, 0.18$ y $RE = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Yb^{3+}$ ), síntesis en estado sólido. ....	39
Fig. 3.2. Entornos de coordinación con átomos de oxígeno e itrio, en la fase $Y_2WO_6$ . Para las $Y_{2-x}RE_xWO_6$ ( $RE = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Yb^{3+}$ ) RE sustituye a Y.....	40
Fig. 3.3. Resultado refinamiento Rietveld para $Y_2WO_6$ , $Y_{1.98}Eu_{0.02}WO_6$ y $Y_{1.82}Eu_{0.18}WO_6$ . La línea azul muestra la diferencia entre los datos observado y calculados. ....	43
Fig. 4.1. Espectro de emisión fósforos $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ , longitud de excitación 300nm .....	46
Fig. 4.2. Comportamiento experimental de la emisión respecto a la concentración de ion $Yb^{3+}$ . En azul, la emisión de la matriz y en negro, la emisión del ion activador.....	47
Fig. 4.3. Espectro de excitación fósforo $Y_{1.98}Yb_{0.02}WO_6$ , fase monoclinica con longitud de emisión de 450nm.....	48
Fig. 4.4. a) Curva de decaimiento de emisión, excitadas a 300nm y seguimiento a 980nm, b) ajuste al modelo de Inokuti-Hirayama y c) perdida de la linealidad producto de procesos de transferencia. Fases monoclinicas de formula general $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ . ....	50
Fig. 4.5. Comportamiento de Q respecto a la concentración de $Yb^{3+}$ , en las fases monoclinicas de formula general $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ .....	52
Fig. 4.6. Relación de $C/C_0$ vs. $(4C\pi/3)$ . $C/C_0$ es el valor del ajuste de las interacciones dipolares respecto a la concentración de $Yb^{3+}$ , en las fases monoclinicas de formula general $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ .....	53
Fig. 4.7. Comportamiento simulado (izquierda) y experimental (derecha) de la emisión en función de la concentración de ion $Yb^{3+}$ . En azul, emisión de la matriz y en negro, emisión del ion activador. ....	54
Fig. 4.8. Reflectancia difusa UV-visible de $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ , fase monoclinica. ....	55
Fig. 4.9. Esquema de coordenadas CIE para las fases monoclinicas de formula general $Y_{2-x}RE_xWO_6$ .....	56
Fig. 4.10. Intensidad emitida respecto al voltaje producido por la fuente de excitación, para el ion $Yb^{3+}$ en la fase monoclinica $Y_{1.98}Yb_{0.02}WO_6$ . ....	57
Fig. 4.11. Espectro de emisión fósforos $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ , longitud de excitación 300nm .....	59

Fig. 4.12. Comportamiento experimental de la emisión respecto a la concentración de ion $\text{Sm}^{3+}$ . En azul, la emisión de la matriz y en negro, la emisión del ion activador.....	60
Fig. 4.13. Espectro de excitación fósforos $\text{Y}_{1.94}\text{Sm}_{0.06}\text{WO}_6$ , fase monoclinica con longitud de emisión de 612nm.....	60
Fig. 4.14. a) Curva de decaimiento de emisión para las fases monoclinicas de formula general $\text{Y}_{2-x}\text{RE}_x\text{WO}_6$ , excitadas a 300nm y seguimiento a 612nm, b) en línea amarilla punteada se muestra el ajuste al modelo de Inokuti-Hirayama, c) en línea negra punteada se muestra la perdida de la linealidad producto de procesos de transferencia. ....	62
Fig. 4.15. Comportamiento de Q respecto a la concentración de $\text{Sm}^{3+}$ , en las fases monoclinicas de formula general $\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{WO}_6$ .....	64
Fig. 4.16. Comportamiento de $W_D$ respecto a la concentración de $\text{Sm}^{3+}$ , en las fases monoclinicas de formula general $\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{WO}_6$ .....	65
Fig. 4.17. Relación de $C/C_0$ vs. $(4C\pi/3)$ . $C/C_0$ es el valor del ajuste de las interacciones dipolares respecto a la concentración de $\text{Sm}^{3+}$ , en las fases monoclinicas de formula general $\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{WO}_6$ .....	65
Fig. 4.18. Comportamiento simulado (izquierda) y experimental (derecha) de la emisión en función de la concentración de ion $\text{Sm}^{3+}$ . En azul, emisión de la matriz y en negro, emisión del ion activador. ....	67
Fig. 4.19. Reflectancia difusa UV-visible de $\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{WO}_6$ , fase monoclinica. ....	68
Fig. 4.20. Esquema de coordenadas CIE para las fases monoclinicas de formula general $\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{WO}_6$ .....	69
Fig. 4.21. Intensidad emitida respecto al voltaje producido por la fuente de excitación a 300nm y se siguió la emisión a 612nm, para el ion $\text{Sm}^{3+}$ en la fase monoclinica $\text{Y}_{1.94}\text{Sm}_{0.06}\text{WO}_6$ .....	70
Fig. 4.22. Fotografía de microscopia electrónica de barrido para la fase $\text{Y}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{WO}_6$ sintetizada mediante reacción en estado sólido. ....	71
Fig. 4.23. Espectro de dispersión de rayos x para la fase $\text{Y}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{WO}_6$ . ....	72

Fig. 4.24. Análisis térmico diferencial (DSC) en línea roja y el análisis termogravimétrico (TG) de color azul, para la fase $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ sintetizada por reacción en estado sólido. ....	73
Fig. 4.25. Espectro de emisión fósforos $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ , longitud de excitación 300nm. ....	74
Fig. 4.26. Comportamiento experimental de la emisión respecto a la concentración de ion $Eu^{3+}$ . En azul, emisión de la matriz y en negro, emisión del ion activador. ....	75
Fig. 4.27. Espectro de excitación de los fósforos $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ , fase monoclinica con longitud de emisión de 610nm. ....	76
Fig. 4.28. a) Curva de decaimiento de emisión para las fases monoclinicas de formula general $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ , excitadas a 300nm y seguimiento a 704nm, b) Acercamiento a la zona inicial de las curvas, c) en línea amarilla punteada se muestra el ajuste al modelo de Inokuti-Hirayama en la zona de caída de las curvas, c) intensidades expresadas en escala logarítmica. ....	78
Fig. 4.29. Esquema de Q vs. Concentración de $Eu^{3+}$ . ....	80
Fig. 4.30. Relación de $C/C_0$ vs. $(4C\pi/3)$ . $C/C_0$ es el valor del ajuste de las interacciones dipolares respecto a la concentración de $Sm^{3+}$ , en las fases monoclinicas de formula general $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ . ....	80
Fig. 4.31. Comportamiento simulado (izquierda) y experimental (derecha) de la emisión en función de la concentración de ion $Eu^{3+}$ . En azul, emisión de la matriz y en negro, emisión del ion activador. ....	82
Fig. 4.32. Reflectancia difusa UV-visible de $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ , fase monoclinica. ....	82
Fig. 4.33. Esquema de coordenadas CIE para las fases monoclinicas de formula general $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ . ....	83
Fig. 4.34. Intensidad de luz emitida vs. Voltaje de la fuente de excitación ....	84
Fig. 5.1. Difractograma de polvo para fases co-dopadas con ion $Bi^{3+}$ monoclinicas optimizadas. ....	86
Fig. 5.2. Espectro de emisión fósforos co-dopados con ion $Bi^{3+}$ (negro, rojo y verde) en azul fósforo optimizado sin co-dopar, longitud de excitación 300nm ....	87

Fig. 5.3. Espectro de emisión fósforos co-dopados con ion $\text{Bi}^{3+}$ (negro, rojo y verde) en azul fósforo optimizado sin co-dopar, zona comprendida entre 350 a 575nm. ....	88
Fig. 5.4. Espectro de excitación de fases optimizadas sin co-dopar (izquierda) y co-dopadas con ion $\text{Bi}^{3+}$ (derecha).....	88
Fig. 6.1. Difractogramas de mezcla de $\text{TiO}_2$ y $\text{Y}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{WO}_6$ depositado en vidrios. Difractograma rojo (superior), fósforo puro. Difractograma verde (inferior), óxido de titanio puro. Difractogramas negros, mezclas de fósforo y óxido de titanio depositados en vidrios.....	91
Fig. 6.2. Acercamiento de difractogramas entre 27 a 30 grados. Difractograma rojo (superior), fósforo puro. Difractograma verde (inferior), óxido de titanio puro. Difractogramas negros, mezclas de fósforo y óxido de titanio depositados en vidrios. .	92
Fig. 6.3. Espectro de emisión de la mezcla de $\text{TiO}_2$ y $\text{Y}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{WO}_6$ depositado en vidrios, longitud de excitación 300nm.....	93
Fig. 6.4. Reflectancia difusa UV-visible de $\text{TiO}_2:\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{WO}_6$ (derecha, línea roja) y de $\text{TiO}_2$ (izquierda, línea azul). ....	94
Fig. 6.5. Vidrios sinterizados, MEB con la mezcla de $\text{TiO}_2$ sin fósforo (a) y con fósforo (b), MFA con la mezcla de $\text{TiO}_2$ sin fósforo (c) y con fósforo (d). ....	95
Fig. 6.6. Curva de calibrado colorante N-719.....	96
Fig. 6.7. Absorción espectral de colorante N-719 liberado del fotoánodo con fósforo (línea roja) y sin fósforo (línea azul).....	98
Fig. 7.1. Curva IV para celda con (línea roja) y sin (línea negra y segmentada) fósforo $\text{Y}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{WO}_6$ .....	99
Fig. 7.2. IPCE% CSSC con fósforo (línea roja) y sin fósforo (línea azul). ....	101
Fig. 10.1. Diagrama procedimiento experimental método de combustión a baja temperatura .....	119
Fig. 10.2 Difractograma de polvo de $\text{Y}_{2-x}\text{RE}_x\text{WO}_6$ ( $x= 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.10, 0.14, 0.18$ y $\text{RE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ), formador por combustión a baja temperatura.....	121



Fig. 10.3. Entornos de coordinación con átomos de oxígeno Y(RE) en $Y_{2-x}RE_xWO_6$ RE = $Eu^{3+}$ , $Sm^{3+}$ , $Yb^{3+}$ .....	122
Fig. 10.4. Espectro de emisión fósforos $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ , con excitación a 300nm. ....	125
Fig. 10.5. Espectro de emisión fósforos $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ , longitud de excitación 300nm. ...	126
Fig. 10.6. Espectro de emisión fósforos $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ , longitud de excitación 300nm ....	127
Fig. 10.7. Comportamiento experimental de la emisión respecto a la concentración de ion $Eu^{3+}$ .....	128
Fig. 10.8. Espectro de excitación fósforos $Y_{1.98}Yb_{0.02}WO_6$ fases monoclinicas. ....	128
Fig. 10.9. Fotografía de mi microscopia electrónica de barrido para la fase $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ sintetizada por combustión a baja temperatura. ....	129
Fig. 10.10. Espectro de dispersión de rayos x para la fase $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ sintetizada por combustión a baja temperatura. ....	130
Fig. 10.11. Análisis térmico diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TG) de la fase $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ sintetizada por combustión a baja temperatura. ....	131
Fig. 10.12. Diagramas de Nyquit para los dispositivos con fósforo y sin fósforo .....	132
Fig. 10.13 Factor de mejora de la longitud de la trayectoria óptica Z ( $\lambda$ ) para los dispositivos con fósforo (línea roja) y sin fósforo (línea negra).....	137

## LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS O NOMENCLATURA

FV	Efecto fotovoltaico
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
CSSC	Celdas solares sensibilizadas por colorantes
N-719	Colorante [di-tetrabutilamonio cis-bis(isocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutenio (II)]
N-749	colorante [triotiocianato-(2,2':6',2'-terpiridil-4,4',4''-tricarboxilato) tris(tetra-butilamonio) rutenio (II)]
UV	Ultravioleta
IR	Infrarrojo
DD	Desplazamiento descendente
CD	Conversión descendente
AC	Conversión ascendente
I-V	Corriente-voltaje
Voc	Voltaje de circuito abierto
Jsc	Corriente de circuito cerrado
FF	Factor de llenado
n	Eficiencia global de conversión solar a eléctrica
IPCE	Eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente
RES	Reacción en estado sólido
CBT	Combustión a baja temperatura
PN21	Nanopartícula de 21nm
AM1.5G	Coefficiente Aire Masa.
c-Si	Silicio cristalino.
Eg	Energía de la banda prohibida.
eV	Electrón-Volt

hν	Fotón
I	Intensidad de emisión.
I <sub>0</sub>	Intensidad de la luz incidente.
nm	Nanómetro.
ms	Milisegundo
μs	Microsegundo.
TE	Transferencia de Energía
DRXP	Difracción de Rayos X de Polvo
CCD	Dispositivo de carga acoplada
SEM	Microscopía electrónica de barrido
EDRX	Energía Dispersiva de Rayos X
λ	Longitud de onda
mW	miliwatt
W	Watt
Vis	Visible
NIR	Infrarrojo cercano
Å	Ångström, 1Å = 10 <sup>-10</sup> m

## RESUMEN

Las celdas fotoelectroquímicas transforman la luz en electricidad, debido a un proceso redox, el cual determina el potencial eléctrico de la celda. Dentro de las posibles celdas de este tipo se encuentran las celdas solares sensibilizadas por colorantes (CSSC), las cuales son una alternativa tecnológica por su bajo costo, flexibilidad, disponibilidad de color y su potencial para ser utilizarlas en espacios de interior.

Las CSSC están constituidas en sus extremos por vidrios conductores (ITO o FTO), sinterizado al vidrio se encuentra un óxido semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ), y anclada al óxido una molécula coloreada (colorante orgánico u organometálico) responsable de la fotoexcitación. En el centro del dispositivo se encuentra la fase líquida, compuesta por electrolitos que generan una reacción redox ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) capaz de regenerar el colorante oxidado producto de la fotoexcitación.

Un problema para las CSSC, es que el tinte y el electrolito en esta celda se ven afectados negativamente a períodos largos de exposición a la luz solar, ya que, la radiación ultravioleta (UV) incidente, degrada el electrolito disminuyendo la vida útil de la celda.

En este trabajo se propuso mejorar los parámetros fotovoltaicos de eficiencia de una CSSC, acoplado fósforos inorgánicos de fórmula general  $\text{Ln}_{2-x}\text{RE}_x\text{WO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$ ,  $\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ ) co-dopados con el ion  $\text{Bi}^{3+}$ , para transformar la radiación UV en radiación en el rango del visible, y así inyectar un número mayor de fotones al tinte e impedir la degradación del electrolito.

La síntesis de los fósforos inorgánicos de fórmula general  $\text{Ln}_{2-x}\text{RE}_x\text{WO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$ ,  $\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ ) co-dopados con el ion  $\text{Bi}^{3+}$ , se realizó mediante reacción en estado sólido a altas temperaturas (700°C a 1100°C).

Las fases obtenidas se caracterizaron mediante difracción de rayos-x de polvo, con el fin de verificar la formación de éstas. Se registraron los espectros de emisión y excitación de las fases obtenidas, de las cuales se analizaron los máximos de emisión y se estudió la transferencia de energía matriz-ion activador. De igual forma se caracterizó el color de la emisión en función de las coordenadas CIE1931. Se registraron las curvas de decaimiento de emisión en función del tiempo, para así estudiar los procesos de transferencia de energía presentes, con base al modelo de Inokuti-Hirayama. Con los datos obtenidos se simuló la emisión de la matriz y del ion activador y se comparó con el comportamiento experimental, además de dilucidar el tipo de desactivación radiativa que presentaba el material, resultando ser un proceso de desplazamiento descendente, el cual es un proceso de óptica lineal.

Se construyeron las celdas solares sensibilizadas por colorantes con y sin fósforo inorgánico. Se estudió la eficiencia global de conversión solar a eléctrica y el índice de conversión de fotón incidente a corriente, también se estudió la relación óptima de fósforo en el fotoánodo de la celda solar y del colorante presente.

En relación a la aplicación en fotoelectrodos para celdas solares sensibilizadas por colorantes se logró:

- 
- Aumentar en un 25,8% la eficiencia global de conversión solar a eléctrica.
- Aumentar en un 43% la corriente producida por centímetro cuadrado.
- Aumentar en todo el espectro analizado la eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente (IPCE)

Con todos los resultados obtenidos se puede asegurar que la incorporación de fósforos inorgánicos mejora el funcionamiento de la celda solar sensibilizada por colorante.

## ABSTRACT

Photoelectrochemical cells transform light into electricity, owing to a redox process, which determines the electrical potential of the cell. Among the possible cells of this type, dye-sensitized solar cells (DSSC) are a technological alternative due to their low cost, flexibility, color availability and their potential use in indoor environments.

The DSSC are constituted at their ends by conductive glass (ITO or FTO), and sintered on this glass is a semiconductor oxide ( $\text{TiO}_2$ ), and anchored to the oxide a colored molecule (organic or organometallic dye) responsible for photoexcitation. In the center of the device is located the liquid phase, which is composed of electrolytes that generate a redox reaction ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) capable of regenerating the oxidized dye after the photoexcitation process.

The main problem for the DSSC is connected to the dye and electrolyte, since they are affected negatively by long periods of exposure to the sunlight. Basically, the ultraviolet radiation (UV) degrades the electrolyte, and consequently the lifetime of the cell decreases.

In this work we propose to improve the photovoltaic parameters of a DSSC, by coupling inorganic phosphors of general formula  $\text{Ln}_{2-x}\text{RE}_x\text{WO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$ ,  $\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ ) co-doped with  $\text{Bi}^{3+}$  ion, in order to transform UV radiation into the visible range, thus injecting a large number of photons to the dye and preventing the degradation of the electrolyte.

The whole synthesis reaction to obtain the inorganic phosphors  $\text{Ln}_{2-x}\text{RE}_x\text{WO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$ ,  $\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ ) co-doped with the  $\text{Bi}^{3+}$  ion was carried out in solid state at high temperatures (700°C to 1100°C).

The samples were characterized by the powder X-rays diffraction (PXRD) in order to verify the formation of our phases. The emission and excitation spectra of the phases were recorded, of which the emission maxima were analyzed and then the matrix-ion activator energy transfer was studied. The color of the emission was also characterized according to the CIE1931 coordinates. The emission decay curves were recorded so as to get insights into the energy transfer processes, based on the Inokuti-Hirayama model. The data collected was used to simulate the emission of the matrix and the activating ion. Elucidating the type of radiative deactivation that is present in the material, when compared with experiment. Our results suggest a down shifting process, which is a process of linear optics.

We built dye sensitized solar cells with and without inorganic phosphors, and we studied power conversion efficiency and the incident photon-to-current efficiency (IPCE), the optimum phosphors ratio in the photoanode and dye of the solar cell.

With respect to the application of photoelectrodes for DSSC, the results obtained were:

- An increase of the global efficiency in 25.8%.
- An increase of the current produced per square centimeter in 43%.
- An increase IPCE throughout the spectrum analyzed

Our results show undoubtedly that the incorporation of inorganic phosphors improves the efficiency of the dye-sensitized solar cells.



# Capítulo I:

## Introducción

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Celdas solares y efecto fotovoltaico

La evolución tecnológica de las celdas solares desde su aparición en 1954 descrita por Chapin y colaboradores<sup>1</sup>, muestra una diversificación en las matrices y en su forma, las cuales han mejorado hasta hoy alcanzando un 46% en eficiencia según informa el National Renewable Energy Laboratory<sup>2</sup>.

Las celdas solares fotovoltaicas se basan en el concepto de separación de carga en una interfaz de dos materiales semiconductores. El proceso que ocurre cuando una celda solar convierte la energía solar en energía eléctrica; es el llamado efecto fotovoltaico (FV). Los fotones al incidir en la celda FV pueden ser absorbidos, reflejados o transmitidos. Los fotones absorbidos son los responsables del proceso FV. El material que absorbe dichos fotones en una celda FV es un semiconductor de tipo p, los electrones excitados del material son transferidos a un segundo semiconductor (tipo n), como se muestra en la Fig. 1.1.

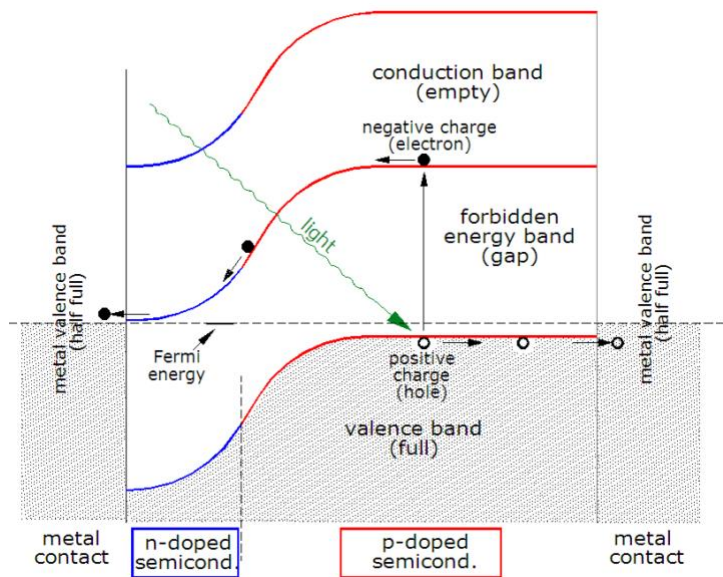


Fig. 1.1. Diagrama de banda de una celda fotovoltaica (Carlson, 1985)

Los fotones absorbidos promueven a los electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) del semiconductor de tipo p; los cuales son transferidos al semiconductor de tipo n para ser incorporados a un circuito produciendo la energía eléctrica. Los electrones promovidos pueden moverse en una sola dirección debido a la diferencia de potenciales en la unión n-p. En la Fig. 1.2 se muestra el esquema de una celda solar común, donde A corresponde al encapsulante; vidrio u otro material transparente que separa los componentes de la celda del exterior. B es la rejilla de contacto; conductor metálico que sirve como un colector de electrones. C es el anti-reflectante; material que guía la radiación en la celda solar, sin esta capa, gran parte de la luz se dispersa. D es el semiconductor tipo n; comúnmente silicio dopado u otro material. E es el semiconductor tipo p; comúnmente silicio dopado u otro material. F es el contacto posterior; metal que cubre la superficie posterior de la celda solar.



Fig. 1.2. Estructura tipo celda fotovoltaica: A: Encapsulante. B: rejilla de contacto. C: anti-reflectante. D: semiconductor tipo n. E: semiconductor tipo p. F: contacto posterior.

Este campo ha sido dominado por los dispositivos en estado sólido, basados principalmente en silicio monocristalino. En las últimas décadas, dispositivos formados por nanocristales y polímeros conductores han ganado terreno, mostrando buenos resultados en eficiencia y costos. Una nueva generación de celdas solares que sustituyen la fase de contacto por un electrolito líquido, gel o sólido abrió una nueva forma de conversión, esta nueva forma se basa en celdas fotoelectroquímica<sup>3,4</sup>.

## 1.2 Celdas fotoelectroquímicas

Las celdas fotoelectroquímicas transforman la luz (fotones) en electricidad, mediante un proceso redox el cual determina el potencial eléctrico de la celda<sup>5</sup>. Si los materiales a utilizar son semiconductores fabricados con nanomateriales, podemos clasificar a estas celdas solares en cuatro tipos<sup>6</sup>, como muestra la Fig. 1.3, donde se presenta la celda de transferencia de electrones en ensambles donador-aceptor (A). Celdas solares sensibilizadas por tinturas o colorantes (B). Celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos (C) y celdas solares basadas en nanotubos de carbono (D).

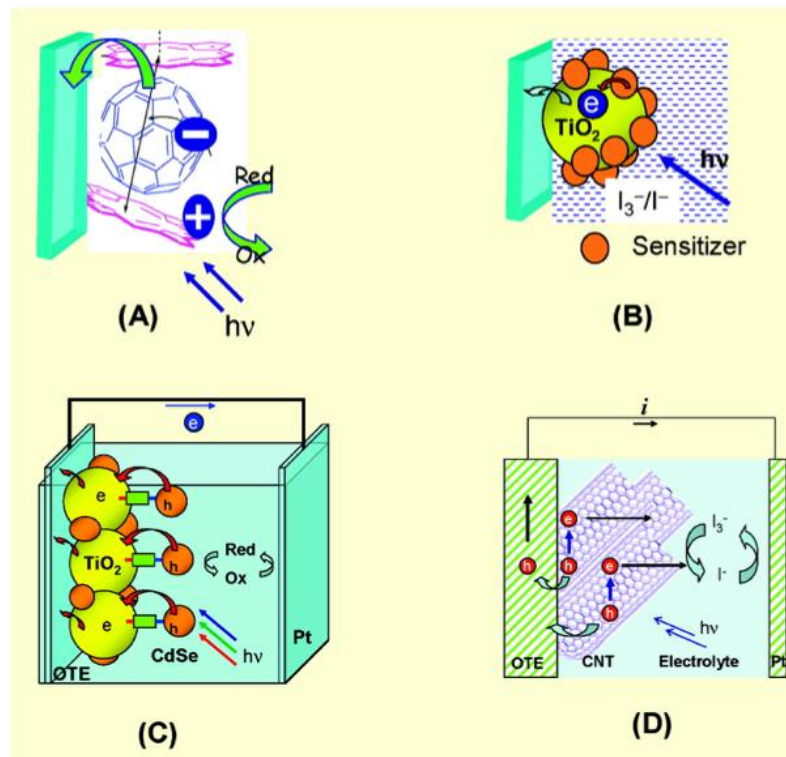


Fig. 1.3. Tipos de celdas solares fotoelectroquímicas<sup>6</sup>. A) Celda de transferencia de electrones en ensambles donador-aceptor. B) Celda solar sensibilizada por tintura o colorante. C) Celda solar sensibilizada por puntos cuánticos. D) Celda solar basada en nanotubos de carbono.

### 1.3 Celdas solares sensibilizadas por colorantes

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes (CSSC) o dye-sensitized solar cell en inglés, son una alternativa tecnológica y económica. En estas celdas, la absorción y el transporte de carga se realiza por separado<sup>7</sup>, no necesariamente son dispositivos rígidos, existe disponibilidad de color (el cual depende del colorante utilizado), se pueden llegar a aplicación en el interior y son económicamente de bajo costo<sup>8</sup>.

Las CSSC fueron propuestas por O'Regan y Grätzel en 1991<sup>9</sup> y estas funcionan, según reportan sus inventores de la siguiente manera:

*“El corazón del sistema es una capa nanométrica de óxido mesoporoso de  $\text{TiO}_2$  (anatasa). Junto a la película nanocrystalina se fija una monocapa del colorante que transferirá la carga. La fotoexcitación inyecta un electrón en la banda de conducción del óxido. El estado original del colorante es restaurado por donación de un electrón del electrolito, por lo general un disolvente orgánico que contiene un sistema redox, tal como la cupla yoduro/triyoduro”<sup>10</sup>.*

Esquemáticamente una CSSC consiste en un fotoánodo, que es un óxido semiconductor de banda ancha, por ejemplo, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). El fotoánodo está fotosensibilizado por el colorante. El colorante o también llamado fotosensibilizador es un componente crítico en las CSSC, ya que, es el único componente activo que absorbe fotones en el espectro solar<sup>11,12</sup>. El fotoánodo y el fotocátodo están en contacto entre sí, mediante el electrolito, el cual contiene una pareja redox de yoduro/triyoduro ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ), finalmente el dispositivo contiene platino como contraelectrodo<sup>13,14</sup>. En la Fig. 1.4 se muestra un esquema de cómo están formadas este tipo de celdas<sup>15</sup>.

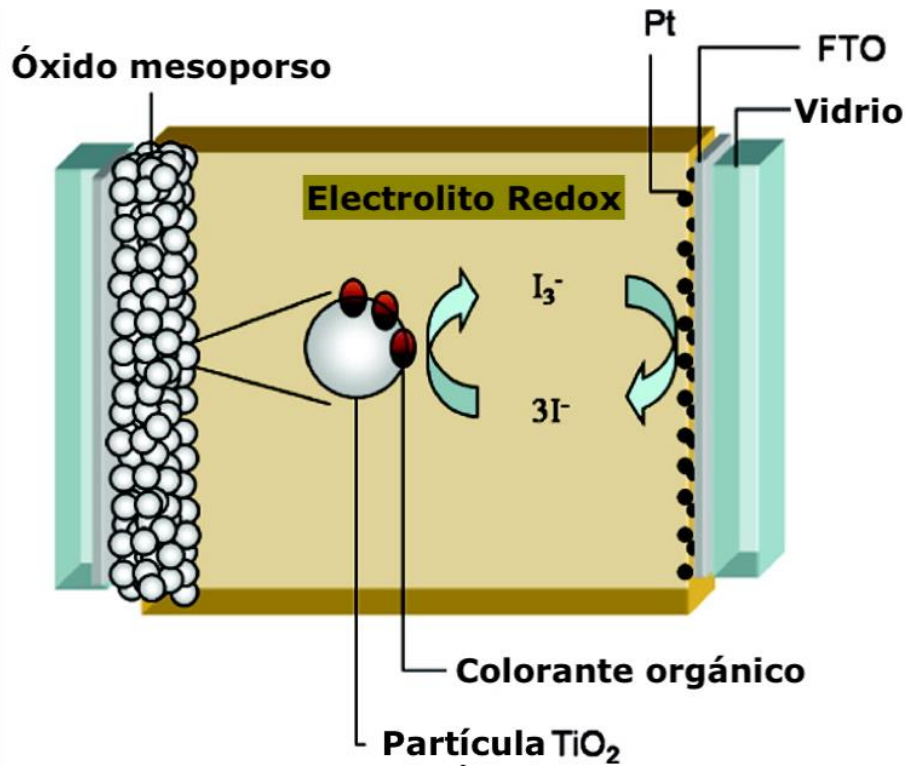


Fig. 1.4. Componente de una celda solar fotoelectroquímica sensibilizadas por colorante (CSSC), esquema propuesto por Hagfeldt y colaboradores<sup>15</sup>.

El dispositivo genera energía eléctrica a partir de la radiación solar incidente, sin transformación química permanente<sup>16</sup>. El voltaje generado bajo irradiación corresponde a la diferencia entre el nivel de Fermi del electrón en el óxido y el potencial redox del electrolito<sup>17</sup>, como se muestra en la Fig. 1.5.

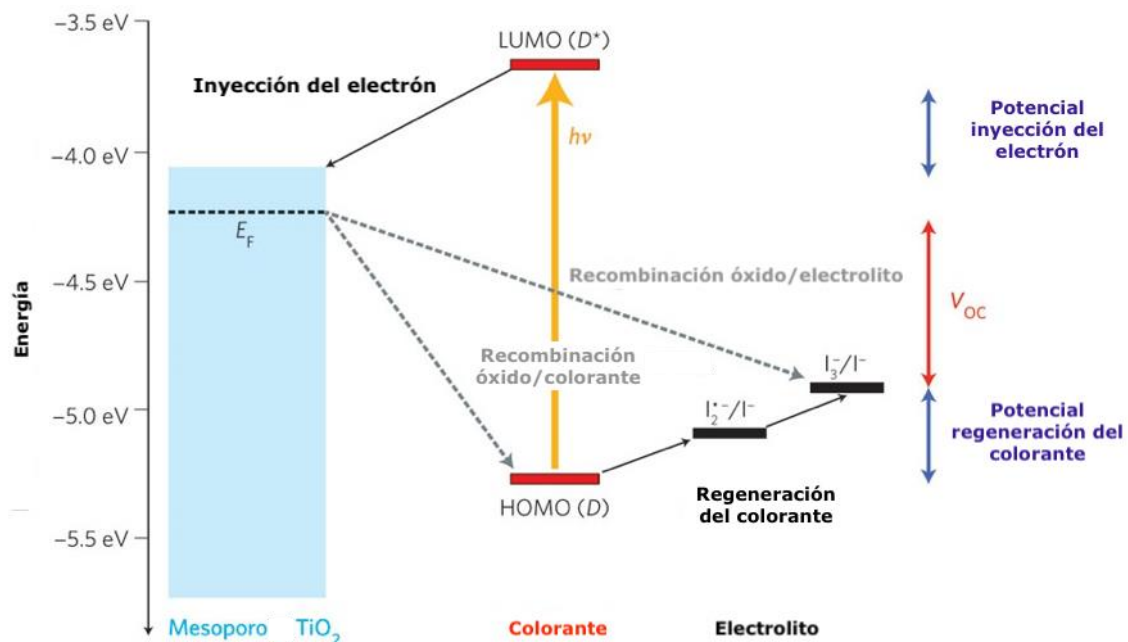


Fig. 1.5. Esquema y operación de una celda solar fotoelectroquímica sensibilizadas por colorante<sup>15</sup>. La radiación incidente excita al colorante, este transfiere un electrón al óxido. La mezcla redox regenera al colorante oxidado y un electrón inyectado por el contra electrodo regenera al electrolito, cerrando el circuito.

El colorante comúnmente es un complejo de metal basado en rutenio (Ru) como por ejemplo los colorantes N-719 [di-tetrabutilamonio cis-bis(isocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutenio (II)] de fórmula  $C_{58}H_{86}N_8O_8RuS_2$  y N-749 [trisiocianato - (2,2':6',2' - terpiridil - 4,4',4'' - tricarboxilato) tris (tetra - butilamonio) rutenio(II)] de fórmula  $C_{69}H_{116}N_9O_6RuS_3$ , los cuales se usan principalmente como sensibilizadores en CSSC. El colorante N-719 se excita entre 300 nm a 600 nm, es decir utiliza para su excitación el rango visible del espectro, por lo tanto, zonas como el ultravioleta (UV) o infrarroja (IR) no son aprovechadas en la fotoconversión<sup>18</sup>, debido a esto, surge la necesidad de ampliar su rango espectral de operación.

La respuesta espectral de las CSSC es acotada en comparación con el rango de longitud de onda de la radiación solar, esto debido a que dicha respuesta se encuentra comprendida en el rango visible del espectro electromagnético, esta región representa

aproximadamente el 43% de la energía radiante total del sol<sup>19</sup>, así mismo, los complejos de rutilo presentan un baja respuesta en las regiones del rojo <sup>20,21</sup>. Para recolectar energía en las regiones roja e infrarrojo cercano del espectro solar, se están desarrollando nuevos tipos de colorantes, puntos cuánticos y co-sensibilizadores <sup>22-25</sup>; sin embargo, todas estas rutas tienen algunas desventajas, tales como:

- i) Los nuevos colorantes no absorben a longitudes de onda superiores a 750 nm, es decir, en la región del infrarrojo cercano.
- ii) Los colorantes orgánicos se descomponen con relativa facilidad al interactuar con el electrolito y/o con la radiación UV incidente.
- iii) Los puntos cuánticos son sensibles a la presencia de humedad u oxígeno<sup>26-29</sup>.

Una nueva forma de mejorar la eficiencia de conversión en CSSC es el uso de materiales fotoluminiscentes capaces de transformar la radiación UV y/o IR a radiación visible, con el fin de que un mayor número de fotones sean absorbidos por el colorante. Desde este punto de vista la incorporación de fósforos inorgánicos a las CSSC es una alternativa posible para mejorar su eficiencia.



## 1.4 Fósforos inorgánicos

Si un material es irradiado y este absorbe la energía para luego re-emitirla en forma de fotones, entonces el material presenta propiedades luminiscentes<sup>30,31</sup>.

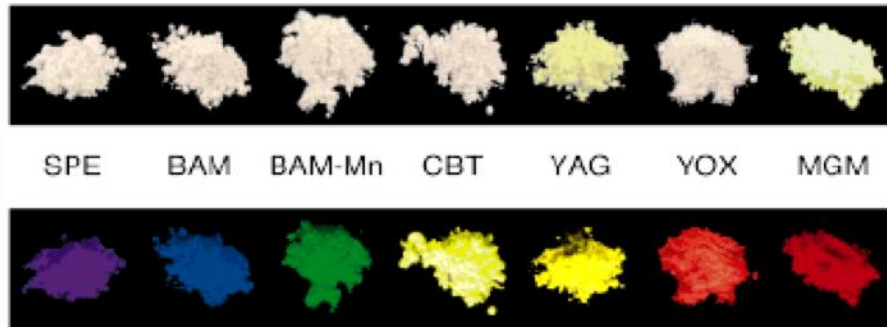


Fig. 1.6. Fósforos comerciales, en polvo, comúnmente aplicados en lámparas fluorescente y pantallas. Arriba: con iluminación de luz blanca; inferior: irradiados con luz UV (254nm longitud de onda de excitación)<sup>29</sup>

Un fósforo inorgánico, es un material luminiscente y se puede considerar como un convertor de longitudes de onda<sup>30,31</sup>, como se muestra en la Fig. 1.6. A su vez, estos consisten en una matriz anfitriona o red huésped (óxido, silicato, fosfato, tungstato, vanadato, fluoratos, etc.), que contienen un ion activador responsable del proceso luminiscente, comúnmente un elemento de transición (3d) o una tierra rara (4f). Puede que exista una segunda especie, un sensibilizador el cual transfiere energía al ion activador para mejorar el proceso luminiscente<sup>32,33</sup> como se muestra en la figura Fig. 1.7.

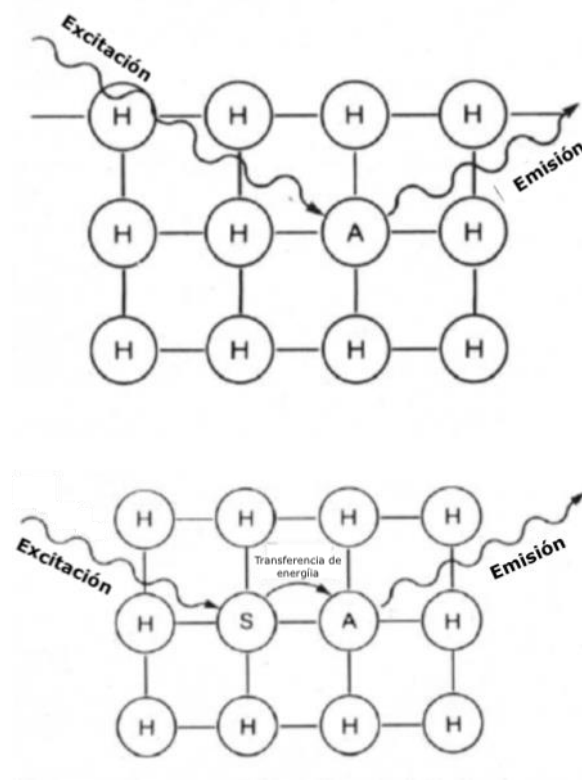


Fig. 1.7. Representación esquemática del proceso luminiscente: Superior; un activador (A) en la red huésped (H). Inferior; un sensibilizador (S) y su relación con un activador (A) y la red huésped (H)<sup>33</sup>

La elección de los iones activadores y la matriz depende específicamente de la aplicación para la cual se les requiere. La matriz en si misma restringe las opciones disponibles. En este sentido, el radio iónico del ion activador debe ser similar al del catión huésped para una sustitución apropiada en el dopaje<sup>34-36</sup>. Los iones activadores se pueden clasificar en dos grandes categorías. En la primera, los niveles de energía de los iones dopantes implicados durante la emisión interactúan débilmente con la red huésped, un ejemplo de esto son los iones lantánidos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ), las transiciones ópticas sólo involucran los orbitales 4f. Para el segundo tipo de activador, los electrones en los orbitales de tipo "s" o tipo "d" están involucrados en la transición<sup>37,38</sup>. De acuerdo con Jüstel y colaboradores, el fuerte acoplamiento del estado electrónico en las vibraciones de la red son cercanas a las bandas anchas en el espectro<sup>30</sup>.

La presencia de sensibilizadores es relevante, debido a que, estos son iones co-dopantes que transfieren energía al ion activador, mejorando así el proceso luminiscente. Las bases de la transferencia sensibilizador-ion activador las propusieron Förster<sup>39</sup> y Dexter<sup>40</sup>, pero en 1967 Blasse y Bril<sup>41</sup> estudiaron la transferencia de energía producida por los sensibilizadores ( $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ ) a los iones activadores ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$ ). En 1968 se estudió al ion  $\text{Bi}^{3+}$  como sensibilizador, esto debido a sus buenos resultados en el codopaje de fósforos<sup>42</sup>. Al año siguiente, Blasse<sup>43</sup> calculó la distancia crítica entre los iones activadores y como influye en la transferencia de energía en un fósforo. Desde entonces un gran número de estudios ha abordado esta temática<sup>44-47</sup>.

En el estudio de estos materiales, la red huésped o matriz también juegan un rol importante y se pueden dividir en dos tipos; ópticamente inertes y ópticamente activas. Para materiales ópticamente inertes (óxidos, silicatos, fosfatos y fluoruros, entre otros), sólo el activador está involucrado durante la luminiscencia<sup>45,48</sup>. Por su parte las redes aniónicas ópticamente activas (tungstato y vanadato) también están involucradas en el proceso luminiscente<sup>49-51</sup>, por lo tanto, los tungstatos de tierras raras, tales como; tungstatos dobles de tierras raras de metales alcalinos,  $\text{A}_x\text{RE}_y(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{A} = \text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{RE} = \text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ ) han aportado un interés significativo. En particular han sido ampliamente investigados debido a sus propiedades ópticas y excelente estabilidad térmica y química<sup>52-57</sup>. Los tungstatos con estequiometría,  $\text{Ln}_2\text{WO}_6$ , se han estudiado en menor grado, debido a la dificultad para obtener fases puras<sup>58</sup>. Se sabe que el tungstato de itrio, con una fórmula de  $\text{Y}_2\text{WO}_6$ , presenta diferentes formas cristalográficas; monoclinicas, tetragonales, ortorrómbica, etc<sup>58-60</sup>.

El proceso de emisión de estos materiales está asociado al ion activador, o a la unión ion activador-sensibilizador, y se pueden entender como procesos de desactivación radiativa o no-radiativa<sup>33</sup>. El proceso de emisión puede involucrar el mismo

número de fotones o distinto número de fotones al comparar con la excitación, en la Fig. 1.8 se muestra el proceso de desplazamiento descendente (DD), conversión descendente (CD) y conversión ascendente (AC).

La emisión de un fotón de longitud de onda mayor respecto a la excitación de un fotón de baja longitud de onda, se denomina desplazamiento descendente (DD), mientras que la emisión de dos o más fotones con longitudes de onda mayores asociadas al excitar con un fotón de longitud de onda corta; se conoce como conversión descendente (CD)<sup>61-63</sup>. Si la emisión es de un fotón de longitud de onda corta asociada a la excitación con dos o más fotones de longitudes de onda largas, el proceso se conoce como conversión ascendente (CA)<sup>64-66</sup>.

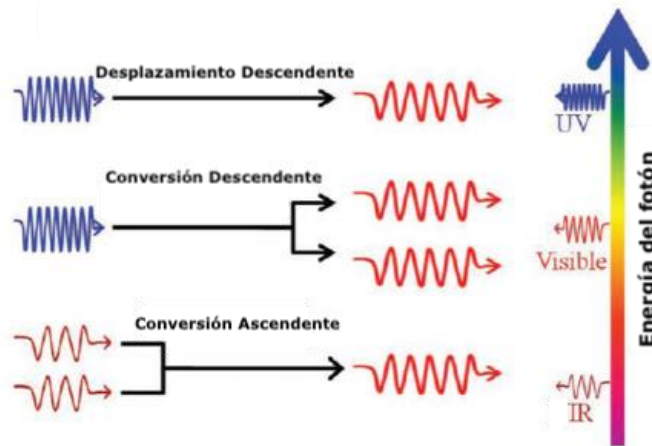


Fig. 1.8. Procesos de emisión radiativos: Desplazamiento descendente; un fotón de alta energía emite un fotón de baja energía. Conversión descendente; un fotón de alta energía emite dos fotones de baja energía. Conversión ascendente; dos fotones de alta energía emiten un fotón de baja energía<sup>67</sup>. Imagen editada.

Las propiedades ópticas<sup>37</sup> y el funcionamiento<sup>33,48</sup> de este tipo de materiales luminiscentes, ha orientado el uso de los fósforo en iluminación en estado sólido<sup>44,68</sup>, en LEDs, iluminación domiciliar e industrial, en pantallas de dispositivos electrónicos y detectores<sup>30,32</sup>. En los últimos años se han aplicado también para mejorar la eficiencia de

fotoconversión de celdas solares, ya sea, de celdas basadas en silicio cristalino o policristalino y en celdas solares sensibilizadas por colorantes<sup>69,70</sup>.

En este trabajo se propuso la incorporación de fósforos inorgánicos en celdas solares sensibilizadas por colorantes, con el fin de analizar su respuesta fotovoltaica y estudiar la modificación respecto de celdas, a las cuales no se le han incorporado estos materiales fotoluminiscentes.

## 1.5 Hipótesis

- I. Las celdas solares sensibilizadas por colorantes mejoran su eficiencia y prolongan su vida útil al incorporar fósforos inorgánicos de fórmula general  $\text{Ln}_{2-x}\text{RE}_x\text{WO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$ ;  $\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ ) co-dopados con  $\text{Bi}^{3+}$ . Esto debido (i) al aporte de un mayor número de fotones que serán aprovechados por el colorante en la celda solar para la conversión fotoeléctrica, (ii) estos materiales al utilizar la radiación ultravioleta incidente podrían proteger al electrolito que es dañado por la radiación UV.
- II. La presencia de  $\text{Bi}^{3+}$  como co-dopante debe producir un desplazamiento hacia el rojo de la banda de transferencia de carga, ampliándola, y por lo tanto mejoraría la eficiencia de la absorción en una amplia gama de la radiación UV del espectro electromagnético.
- III. La presencia del ion  $\text{W}^{6+}$  en la matriz de los fósforos inorgánicos de fórmula general  $\text{Ln}_{2-x}\text{RE}_x\text{WO}_6$  la convierte en una matriz activa en el proceso luminiscente de conversión UV a Visible. Este hecho haría a este tipo de matriz más apta para incorporarlas en dispositivos celdas solares sensibilizadas por colorantes.
- IV. Al cambiar la cantidad de iones activadores ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ ) en los fósforos inorgánicos, se modelarán las propiedades ópticas de estos, esta variación influirá directamente en el rendimiento de las celdas solares sensibilizadas por colorantes.

## 1.6 Objetivos Generales

- I. Sintetizar y caracterizar los fósforos inorgánicos de fórmula general  $\text{Ln}_{2-x}\text{RE}_x\text{WO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$ ;  $\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ ) co-dopados con  $\text{Bi}^{3+}$ .
- II. Determinar el efecto de los fósforos inorgánicos de fórmula general  $\text{Ln}_{2-x}\text{RE}_x\text{WO}_6$  co-dopados con  $\text{Bi}^{3+}$  en el proceso de fotoconversión en la celda solar sensibilizada por colorantes.
- III. Ensamblar y medir la eficiencia, mediante un simulador solar, de un set de celdas solares sensibilizadas por colorantes con y sin la incorporación de fósforos inorgánicos de fórmula general  $\text{Ln}_{2-x}\text{RE}_x\text{WO}_6$  co-dopados con  $\text{Bi}^{3+}$ .

## 1.7 Objetivos Específicos

- i. Sintetizar y caracterizar estructuralmente la  $\text{Ln}_2\text{WO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$ ) wolfratos de tierras raras y determinar sus propiedades ópticas.
- ii. Preparar y caracterizar los fósforos inorgánicos de la fórmula general  $\text{Ln}_{2-x}\text{RE}_x\text{WO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$ ;  $\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ ) con valores de  $x = 0.02$  a  $0.10$
- iii. Preparar y caracterizar los fósforos inorgánicos de la fórmula general  $\text{Ln}_{2-x-y}\text{RE}_x\text{Bi}_y\text{WO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$ ;  $\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ ) co-dopados con  $\text{Bi}^{3+}$  ( $y = 0.01$ ,  $0.04$  y  $0.06$ )
- iv. Estudiar como la matriz y los iones de activador interactúan en el proceso de luminiscencia de los fósforos inorgánicos.

- v. Analizar los espectros de reflectancia difusa, los espectros de emisión y excitación de todas las fases, determinar cómo la concentración del ion activador y copropante afecta a las propiedades de fotoluminiscencia de los fósforos.
- vi. Ensamblar un conjunto de celdas solares sensibilizadas por colorantes con y sin fósforos inorgánicos.
- vii. Medir la eficiencia global de conversión solar a eléctrica ( $\eta$ ), la eficiencia de conversión de fotón incidente en corriente (IPCE) de las celdas solares sensibilizadas por colorantes con y sin los fósforos inorgánicos.
- viii. Determinar cómo afecta la incorporación de los fósforos inorgánicos en la recolección de luz y los procesos de foto-conversión de la celda solar sensibilizada por colorantes.



## 1.8 Evaluación de los fósforos

Los materiales y dispositivos fueron evaluados de la siguiente forma:

- Para poder evaluar los fósforos preparados se estudió la transferencia de energía ( $\eta_{ET}$ ) entre la matriz y el ion activador, y la eficiencia de emisión del ion activador respecto a la matriz ( $\eta_{RE^{3+}}$ ).
- Adicionalmente, se estudió el comportamiento de la emisión en el tiempo mediante el modelo de Inokuti-Hirayama<sup>71,72</sup>.
- Aplicando el modelo de Parent<sup>73</sup> se simularon las emisiones producidas por la matriz y el ion activador, con el fin de comparar si con los datos recolectados del modelo de Inokuti-Hirayama dan respuesta al fenómeno luminiscente registrado experimentalmente.
- Por otra parte, se determinó el proceso de desactivación radiativa de los fósforos inorgánicos.

Estos aspectos serán discutidos en detalle en la siguiente sección.

### 1.8.1 Estimación de la transferencia de energía

Se puede medir la eficiencia de transferencia de energía ( $\eta_{ET}$ ) entre el la matriz y el ion activado, utilizando los espectros de emisión corregidos y aplicando la Ec. 1<sup>47</sup>,

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{I_s}{I_{s_0}}$$

Ec. 1

Donde  $I_s$  y  $I_{s_0}$  son las intensidades de emisión de la muestra en presencia del activador y en ausencia de ion activador, respectivamente.

De igual manera se puede estimar la eficiencia de emisión del ion activador ( $\eta_{RE^{3+}}$ ) respecto a la matriz donde está inserto, este valor es válido si las transferencia matriz-ion activador es aprovechada radiativamente, para esto, se utilizan los espectros de emisión y la Ec. 2 <sup>47</sup>

$$\eta_{RE^{3+}} = \frac{\int_{hv}^{I_{RE^{3+}}} d\lambda}{\int_{hv}^{I_{s_0} - I_s} d\lambda} = \frac{\int \lambda I_{RE^{3+}} d\lambda}{\int \lambda (I_{s_0} - I_s) d\lambda}$$

Ec. 2

Donde  $I_{RE^{3+}}$  es la intensidad de emisión del ion activador y el resto de los términos son los nombrados anteriormente.

### 1.8.2 Modelo de Inokuti-Hirayama para la transferencia electrónica.

La dependencia de la intensidad de emisión respecto al tiempo,  $I_t$ , puede ser descrita utilizando la Ec. 3, derivada del modelo de Inokuti-Hirayama<sup>71,72</sup>

$$I_t = I_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right) - \left(\frac{C}{C_0}\right) \Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right) \left(\frac{t}{\tau}\right)^{3/S}\right]$$

Ec. 3

Donde  $I_0$  es la intensidad al tiempo cero,  $\tau$  es el tiempo de vida intrínseco,  $S$  depende del tipo de interacción, para interacciones dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y

cuadrupolo-cuadrupolo  $S$  tendrá valores de 6, 8 ó 10 respectivamente,  $C$  es la concentración del aceptor, y  $C_0$  a su vez es la concentración crítica, la cual puede calcularse como:

$$C_0 = \frac{3}{4\pi(R_0)^3}$$

*Ec. 4*

Donde  $R_0$  es la distancia crítica de transferencia, definida como la separación dador-aceptor para la cual la tasa de transferencia de energía de los aceptores, es igual a la tasa de decaimiento intrínseco de los dadores.

La *Ec. 3* se puede reescribir quedando de la siguiente forma:

$$I_t = I_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right) - Q\left(\frac{t}{\tau}\right)^{3/s}\right]$$

*Ec. 5*

Donde  $Q$  es un parámetro de transferencia de energía, el cual se puede expresar en función de la distancia de los iones quedando definido como:

$$Q = \frac{4\pi}{3} \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) C(R_0)^3$$

*Ec. 6*

$\Gamma$  es la función gama, la cual en el caso de interacciones dipolo-dipolo, toma el valor:

$$\Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) = \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} = 1.77$$

*Ec. 7*

Para interacción dipolo-cuadrupolo e interacción cuadrupolo-cuadrupolo,  $\Gamma$  toma valores de 1.43 y 1.3 respectivamente. Por otra parte, si  $Q$  se expresa en función de la energía, la ecuación queda definida como:

$$Q = \frac{4\pi}{3} \Gamma \left(1 - \frac{3}{s}\right) C (C_{DA}\tau)^{3/s}$$

*Ec. 8*

Donde  $C_{DA}$  es un parámetro de transferencia de energía entre el dador y aceptor que indica la constante de acoplamiento dador-aceptor.

De estas dos formas de expresar  $Q$  (*Ec. 6* y *Ec. 8*) se desprende que  $C_{DA}$  y  $R_0$  se relacionan de la siguiente manera

$$C_{DA} = \frac{(R_0)^6}{\tau}$$

*Ec. 9*

Para poder encontrar el valor de  $R_0$  se grafica  $\frac{c}{c_0}$  vs.  $\frac{4\pi}{3}C$ , estando la concentración expresada en iones por centímetro cúbico. De la pendiente del ajuste, se desprende el valor de  $R_0$ <sup>72</sup>.

Al realizar el ajuste mediante el modelo Inokuti-Hirayama, se debe probar si el ajuste mejora considerando el proceso de migración de energía entre donores, para esto se introduce un término en el modelo de Inokuti-Hirayama, quedando la *Ec. 5* de la siguiente forma.

$$I_t = I_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right) - Q\left(\frac{t}{\tau}\right)^{3/s} - W_D t\right]$$

*Ec. 10*

El término  $W_D$  es la probabilidad del proceso de migración y depende de  $C_{DA}$  y  $C_{DD}$ , este último es el parámetro de transferencia de energía dador-dador.

### 1.8.3 Modelo de Parent

Parent y colaboradores<sup>73</sup> estudiaron el proceso de transferencia de energía entre los iones cercanos en relación con la dependencia  $C_{DA}$  y  $C_{DD}$ . Para estudiar el comportamiento de éstos, se asume que la intensidad de la emisión se puede relacionar a la concentración de los iones activadores y se puede expresar de la siguiente forma:

$$I \propto N^* = \frac{6\phi A}{1/\tau + W_T}$$

Ec. 11

Donde  $\phi$  es el flujo de fotones por área en  $\text{cm}^2$  y  $W_T$  es la probabilidad de transferencia, la que se puede calcular usando

$$W_T = \frac{\eta_T}{(1 + \eta_T)}$$

Ec. 12

Donde  $\eta_T$  es la eficiencia de transferencia.

Para calcular la eficiencia de transferencia en una interacción dipolo-dipolo se puede usar la siguiente expresión:

$$\eta_T = \sqrt{\pi} x \exp(x^2) [1 - \text{erf}(x)]$$

Ec. 13

Donde  $\text{erf}(x)$  es la función error y  $x$  esta dada por:

$$x = \frac{2\pi^{1/3}}{3} A \sqrt{C_{DA}\tau}$$

Ec. 14

Considerando  $S = 6$ ,  $x$  se puede expresar en términos de  $Q$  como:

$$x = \frac{Q}{2}$$

Ec. 15

Para un proceso donde la migración es importante el modelo plantea que la probabilidad de transferencia está dada por

$$\eta_{T'} = \frac{\sqrt{\pi} x' \exp(x'^2) [1 - \operatorname{erf}(x')] + \tau W_D}{1 + \tau W_D}$$

Ec. 16

Donde  $x'$  esta dada por

$$x' = \frac{2\pi^{1/3}}{3} A \sqrt{C_{DA} \frac{\tau}{1 + \tau W_D}}$$

Ec. 17

#### 1.8.4 Desactivación radiativa

Para dilucidar el tipo de desactivación radiativa; si corresponde a un proceso de desplazamiento descendente, conversión descendente o conversión ascendente (Fig. 1.8). Se utiliza la relación estimada en la Ec. 18, donde la intensidad emitida,  $I_{em}$ , es proporcional a la intensidad excitación  $I_{ex}$ , donde  $n$  es el número de fotones involucrados en el proceso luminiscente<sup>74-77</sup>.

$$I_{em} \propto I_{ex}^n$$

Ec. 18

Si  $n$  tiende a valores iguales a 1, significa que un fotón excitado produce un fotón emitido, si  $n$  tiende a valores cercanos o superiores a 2, significa que dos o más fotones están involucrado en el proceso luminiscente.

## 1.9 Evaluación de las celdas solares sensibilizadas por colorantes

La evaluación de los dispositivos se estudió analizando la relación corriente-tensión, midiendo las curvas I-V y el índice IPCE.

### 1.9.1 Curva I-V

I-V es la abreviatura de las características de corriente-voltaje, que es la medida básica de un dispositivo semiconductor, por lo general, el valor normalizado de densidad de corriente-voltaje (I-V) se usa para evaluar el rendimiento de la generación de corriente y la eficiencia correspondiente.

#### 1.9.1.1 Voltaje de circuito abierto $V_{oc}$

$V_{oc}$  es la tensión de circuito abierto que es el valor de la tensión en extremos de la celda en ausencia de corriente eléctrica.

### 1.9.1.2 Corriente de circuito cerrado $J_{sc}$

$J_{sc}$  se define como el máximo valor de corriente que circula por una celda solar y se da cuando ésta en cortocircuito, tensión cero.

### 1.9.1.3 Factor de llenado $FF$

Está definido por la relación del potencial máximo ( $P_{max}$ ) de la celda solar por unidad de superficie dividido por  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ . El factor  $FF$  tomar valores desde 0 a 1.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

Ec. 19

A su vez  $P_{max}$  es el valor máximo del producto entre los valores de fotocorriente y tensión de fotovoltaje en la curva IV.

$$P_{max} = V_{max} \cdot J_{max}$$

Ec. 20

### 1.9.1.4 Eficiencia global de conversión solar a eléctrica

El parámetro de eficiencia global de conversión solar a eléctrica ( $\eta$ ), indica el porcentaje de fotones incidente que es convertido corriente eléctrica. Este valor está dado por la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), la tensión de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), el factor de llenado ( $FF$ ) y la intensidad de la luz incidente ( $P_{in}$ )



$$\eta(\%) = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}} = \frac{P_{max} \cdot FF}{P_{in}}$$

Ec. 21

### 1.9.2 Eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente IPCE

La eficiencia de conversión de fotón incidente (IPCE por sus siglas en inglés, incident photon-to-current efficiency), informa cuánta corriente se genera en una celda solar a una determinada longitud de onda, y se calcula de la siguiente manera.

$$IPCE\% = \frac{I(A)}{P(W)} \cdot \frac{1240}{\lambda(nm)} \cdot 100\%$$

Ec. 22

El IPCE% se puede relacionar con el rendimiento cuántico de la celda,  $\phi$ .

$$\phi = \frac{n}{N}$$

Ec. 23

Donde  $n$  es el número de fotones transformados y  $N$  es el número de fotones incidentes. En la celda los fotones transformados son proporcionales al número de electrones ( $en$ ) responsables de la fotocorriente de la siguiente forma

$$\phi = \frac{en}{eN} = \frac{en/s}{eN/s} = \frac{I(amp)}{eN/s}$$

Ec. 24

Como el flujo depende del área de la celda se puede expresar

$$\phi = \frac{I(\text{amp}) / \text{cm}^2}{eN/s / \text{cm}^2}$$

Ec. 25

Analizando el poder incidente, que es igual a la energía de los fotones que excitan la celda solar:

$$P = Nh\nu$$

Ec. 26

Por lo tanto

$$P \left( \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2} \text{ o } \frac{\text{Joules}}{\text{seg} \cdot \text{cm}^2} \right) = Nh \frac{c}{\lambda}$$

Ec. 27

Reordenando los términos

$$P \left( \frac{J}{s \cdot \text{cm}^2} \right) = \left( \frac{N}{s \cdot \text{cm}^2} \right) (6.62 \cdot 10^{-34} \text{Js}) \left( \frac{3 \cdot 10^8 \text{m/s}}{\lambda(\text{nm}) \cdot 10^{-9} \text{m}} \right)$$

Ec. 28

y despejando

$$\frac{N}{s \cdot \text{cm}^2} = \frac{P \left( \frac{J}{s \cdot \text{cm}^2} \text{ o } \frac{W}{\text{cm}^2} \right) \cdot \lambda(\text{nm})}{(6.62 \cdot 10^{-17}) \cdot 3}$$

Ec. 29

Queda

$$\frac{N}{s \cdot cm^2} = \frac{P \left( \frac{W}{cm^2} \right) \cdot \lambda(nm) \cdot 10^{17}}{19.86}$$

Ec. 30

Reemplazando en la expresión anterior en la expresión de rendimiento cuántico:

$$\phi = \frac{\left( I(amp) / cm^2 \right) \cdot 19.86}{e \cdot P \left( \frac{W}{cm^2} \right) \cdot \lambda(nm) \cdot 10^{17}}$$

Ec. 31

$$\phi = \frac{\left( I(amp) / cm^2 \right) \cdot 19.86}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot P \left( \frac{W}{cm^2} \right) \cdot \lambda(nm) \cdot 10^{17}}$$

Ec. 32

$$\phi = \frac{\left( I(amp) / cm^2 \right) \cdot 1240}{P \left( \frac{W}{cm^2} \right) \cdot \lambda(nm)}$$

Ec. 33

Se puede considerar que

$$\phi \% = IPCE\% = \frac{I(amp) / cm^2}{P \left( \frac{W}{cm^2} \right)} \cdot \frac{1240}{\lambda(nm)} \cdot 100\%$$

Ec. 34

Si el área analizada es la misma en el dispositivo la expresión queda descrita por la Ec. 22.

# Capítulo II:

## Materiales y métodos

## 2 MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Síntesis de los fósforos

Para sintetizar los fósforos propuestos, se eligieron dos rutas de trabajo. La primera ruta se basó en el método de combustión a baja temperatura (ver en anexo 10.1). Mientras la segunda ruta se basó en la reacción en estado sólido a altas temperaturas (ver Fig. 2.1), siendo esta última la de mejores resultados.

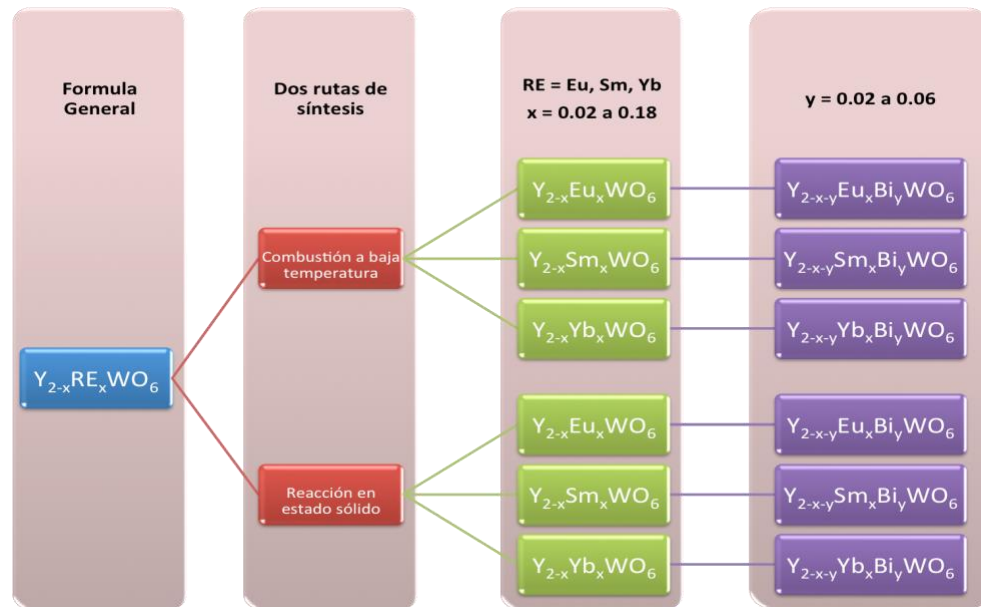


Fig. 2.1. Diagrama de las dos rutas de trabajo, donde se plantea qué fases se van a sintetizar.

Una vez formadas las matrices por ambos métodos, se procedió a sintetizar los fósforos con los iones de tierras raras  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  como iones activadores. Luego de la caracterización estructural y la medición de sus propiedades ópticas, se determinaron los fósforos optimizados en función de la cantidad de luz emitida en el rango del espectro visible. Conociendo las fases optimizadas, se procede a co-doparlas con  $Bi^{3+}$ , para su posterior evaluación.

### 2.1.1 Síntesis mediante reacción en estado sólido (RES)

El método a utilizar consiste en preparar mezclas sólidas de los óxidos precursores ( $Y_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $RE_2O_3$  y  $Bi_2O_3$  Aldrich 99.995% de pureza) y calcinarlas para obtener las fases deseadas<sup>44,78</sup>, tal como se muestra en la Fig. 2.2.

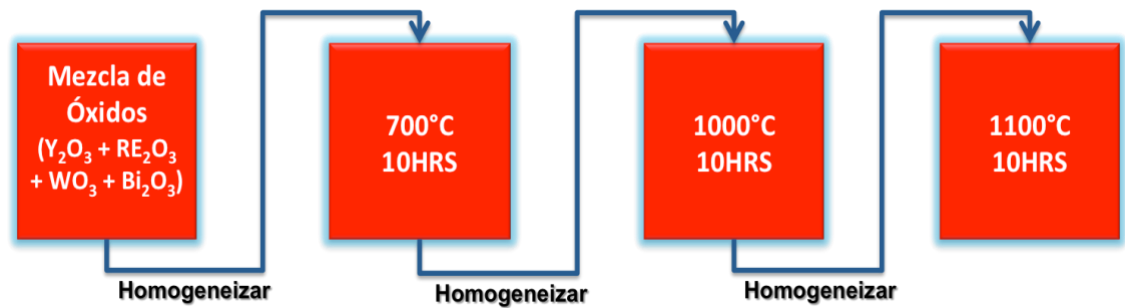


Fig. 2.2. Diagrama del procedimiento experimental de la reacción en estado sólido.

La suma total de los moles de los óxidos precursores se mantuvo constante en 2 mmol. La cantidad de cada especie depende de la razón estequiométrica de las fases que se quiso formar. Igual número de moles (2mmol) de  $WO_3$  (Aldrich 99.995% de pureza) se mezclaron en un mortero de ágata con la mezcla anterior de óxidos ( $Y_2O_3$ ,  $RE_2O_3$  y  $Bi_2O_3$ ). La mezcla resultante de óxidos se homogenizó por 30 minutos manualmente en un mortero de ágata, para luego trasvasijarlos a un recipiente (bote) de alúmina, el cual se lleva a una mufla para hacerlos reaccionar por 10h a  $700^\circ C$ . Una vez fría, la mezcla se homogeniza, y se repite el proceso en la mufla a  $1000^\circ C$  por 10h, se vuelve a homogeneizar y posteriormente se vuelve a calcinar a  $1100^\circ C$  por 10h para su posterior análisis.

## 2.2 Montaje de la celda solar

Para realizar el montaje de la celda solar sensibilizada por colorante se deben seguir los siguientes pasos:

Preparación de vidrios conductores	Lavado de los vidrios conductores: se lavan repetidas veces y se sónicas por 15 minutos; el primer lavado se realiza con agua potable, el segundo con agua destilada, el tercero con acetona, y finalmente el cuarto lavado se realiza con alcohol absoluto, para luego secar a 100° C por una hora.
	Cátodo: utilizando la técnica de “sputtering” se deposita platino (HMW 99,9%) sobre la superficie conductora del vidrio, con una corriente de 50mV por 45 segundos.
	Ánodo: se depositó la pasta de TiO <sub>2</sub> NP21 (Aldrich 99.8%) sobre la superficie conductora del vidrio y se sinteriza.
Pasta de TiO <sub>2</sub>	A 400mg de una mezcla de TiO <sub>2</sub> NP21-fósforo, se le agregó 400μL de agua destilada y 1μL de acetyl acetona. La mezcla se lleva a un mortero de ágata donde con agitación mecánica se mezcla hasta genera una pasta, la cual se agita hasta casi la evaporar total los solventes. Luego se agregó 100μL de agua destilada y 100μL de tensioactivo (Triton X-100), mezclando constantemente hasta obtener una pasta viscosa, la que luego se sónica para lograr una mayor disgregación.
Deposito	Se marcó la zona de trabajo con cinta adhesiva, en este caso 1cm <sup>2</sup> . Una vez definida el área se deposita la pasta anterior mediante la técnica Dr. Blade, posteriormente se retiran las cintas adhesivas.
Sinterizado	Sinterizar por 30 minutos a 450°C, desde temperatura ambiente se eleva hasta 450°C, a una velocidad de 5° por minuto, luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, sin abrir el horno.

Tinción del vidrio	<p>Solución de colorante N-719: <math>3 \cdot 10^{-4} \text{M}</math> de N-719 (vide supra) en etanol absoluto (Sigma Aldrich 99.7%).</p> <p>El electrodo de <math>\text{TiO}_2</math>, se sumergió en solución de colorante durante 24 horas, protegida de la luz y el ambiente.</p>
Electrolito	<p>Se prepara una solución <math>\text{I}_2</math> (Aldrich 99.99%) 0.05M – LiI (Aldrich 99%) 0.10M – 0.60M TBAI (yoduro de tetrabutilamonio, Sigma Aldrich 98%) con acetonitrilo (Sigma Aldrich 99.8%) como solvente.</p>
Montaje	<p>Con una prensa exterior, se mantienen unidos ambos electrodos, procurando que las partes conductoras estén en contacto. Finalmente, el electrolito se inyecta poco a poco hasta humedecer todo el óxido dentro de la celda.</p>



## 2.3 Caracterización

- i. La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X de polvo policristalino; para esto se utilizó un Difractómetro Bruker D8 Advance equipado con un monocromador de grafito utilizando radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54057 \text{ \AA}$ ) operando a 40kV y 30mA y el registro se realizó en el rango de medición de  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ , dependiendo de la fase estudiada. Los datos experimentales fueron comparados con los datos obtenidos desde la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), para corroborar la estructura obtenida.
- ii. Para determinar la relación óptima de ion activador en el fósforo se registraron los espectros de emisión y excitación.

Los espectros de emisión se obtuvieron excitando las muestras a 300 nm usando una lámpara de Xenón Oriel de 400 W. Los espectros se registraron con un sistema de dos lentes convexos que colimaban y focalizaban la emisión en una fibra óptica acoplada a un espectrómetro de rejilla simple de 0.3m (Andor Shamrock-3031-B). La medición final se realizó utilizando un detector CCD enfriado (Newton DU920 N) con una resolución de 0.7 nm y un tiempo de integración de 2 s.

Los espectros de excitación se midieron usando un espectrómetro JASCO FP-6500 con una lámpara de 150Wxenon como fuente de excitación, los cuales se registraron fijando una longitud de onda, correspondiente a una emisión característica para cada ion activador, y se realizó un barrido en las excitaciones entre 220nm y 550nm aproximadamente.

Todos los espectros fueron recolectados a temperatura ambiente. La cantidad de muestra se normalizó a la masa en todas las mediciones.

- iii. Se determinaron las coordenadas colorimétricas CIE-1931 con los espectros de emisión utilizando el software FORECE 2.0.
- iv. Se registró la evolución en el tiempo de emisión, para así estudiar los tiempos de vida intrínsecos y las posibles transferencias de energía en el proceso luminiscente, utilizando un oscilador paramétrico óptico ajustable (OPO) como fuente de excitación (velocidad de repetición de 10 Hz, ancho temporal de pulso de 8 ns) y la emisión resuelta en el tiempo se centró en la rendija de entrada de un monocromador (Triax 180) con un fotomultiplicador (Hamamatsu R928). La señal fue adquirida por un osciloscopio (Lecroy Wavesurfer 424).
- v. Se estudió cómo las intensidades de emisión varían en función de la potencia de excitación, y así dilucidar si los materiales sintetizados desactivan radiativamente de forma de desplazamiento o conversión descendente.

Las muestras se excitaron a 300 nm utilizando una lámpara de xenon Oriel de 400 W y junto a un diafragma óptico de uso manual para regular la cantidad de luz incidente. La intensidad de la fuente de excitación se determinó mediante un fotodiodo de silicio-germanio (Electro-Optical Systems DSS-SG020A), unido a un picoamperímetro (Keithley 6485 PICOMMTER) con fuente de poder Electro-Optical Systems PS-1.

La emisión de la muestra se direccionó con un sistema de dos lentes convexas que colimaban y focalizaban la emisión en una fibra óptica acoplada a un espectrómetro de rejilla simple de 0.3m (Andor Shamrock-3031-B). La medición final se realizó utilizando un detector CCD enfriado (Newton DU920 N) con una resolución de 0.7 nm y un tiempo de integración de 2 s.

- vi. Los espectros de reflectancia difusa y los espectros de absorción se registraron usando un espectrofotómetro UV/Vis/NIR (VARIANT CARY 5000).
- vii. Los análisis de termogravimetría (TG) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevaron a cabo en un analizador térmico simultáneo STA 449 Jupiter F3 (Netzsch). Las muestras usadas para TG y DSC fueron polvos de aproximadamente 20 mg de peso. Las muestras fueron contenidas en crisoles de óxidos de aluminio. El programa de temperatura dio inicio a temperatura ambiente hasta 1373 K a una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  a un flujo de nitrógeno a  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- viii. La morfología de la superficie del fósforo se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL, JSM-6360LV) equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX).
- ix. Se realizó el montaje de los vidrios conductores sinterizados con los materiales optimizados haciendo la mezcla; semiconductor  $\text{TiO}_2$  con fósforo y sin fósforos. Estos se estudiaron mediante:
  - a. Difracción de rayos X; utilizando un Difractómetro Bruker D8 Advance equipado con un monocromador de grafito, con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54057 \text{ \AA}$ ) a 40kV y 30mA.
  - b. Espectros de emisión usando un espectrómetro JASCO FP-6500 con una lámpara de 150Wxenon como fuente de excitación.
  - c. Reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 20 UV-Vis equipado con un accesorio de reflectancia difusa Labsphere RSA-PE-20

- d. La morfología se inspeccionó utilizando un Microscopio de fuerza atómica (AFM, Witec) en modo de contacto.
  
- e. Para determinar la cantidad de colorante desorbido del fotoelectrodo, se usó una solución de NaOH 1M y los espectros de UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 25.
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
- x. Para determinar los parámetros fotovoltaicos, se utilizó un Simulador Solar PET (modelo CT80AAA, Photo Emission Tech., Inc. EE. UU.), bajo iluminación solar AM 1.5 simulada de un sol ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) de una lámpara Xe de 300 W. La intensidad se ajustó usando una celda solar calibrada de c-Si y las mediciones I-V se lograron usando I-V Test System Keithley Sourcemeter modelo 2400.
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
- xi. El análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se llevó a cabo con el analizador de impedancia Solartron 1280. Los diagramas de Nyquist se midieron a voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) en un rango de frecuencia de  $1-10^4$  bajo iluminación de un sol.

# Capítulo III:

## Resultados y discusión

### **3 Fases obtenidas mediante reacción de estado sólido.**

Muestras monoclinicas

### 3.1 Análisis estructural.

Las fases preparadas fueron analizadas mediante difracción de rayos X en polvo, con el fin de verificar su pureza y estudiar el efecto de la presencia de dopante. Se puede observar que en las fases dopadas no varía la estructura cristalina en todo el rango de dopaje. Tampoco se observan impurezas (dentro de los límites de detección de la técnica), ni precursores. El registro de los difractogramas de rayos-X de polvo experimental se ilustra en la Fig. 3.1, en ellos se puede observar que todas las fases, sin importar la concentración de ion de tierra rara, son isoestructurales a la fase monoclinica  $Y_2WO_6$  (ICSD 20955).

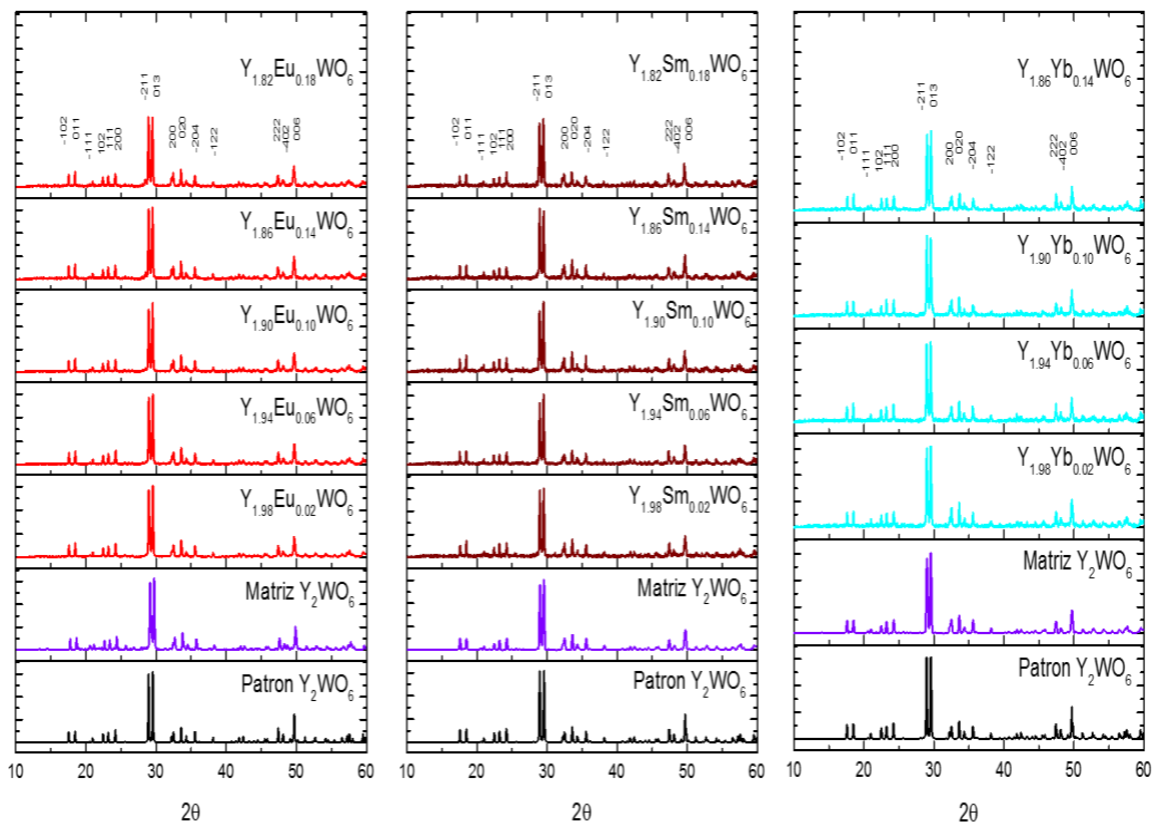
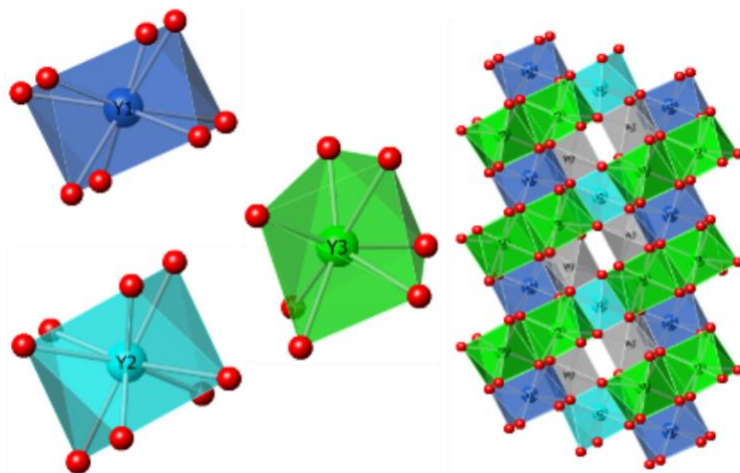


Fig. 3.1 Difractograma de polvo de  $Y_{2-x}RE_xWO_6$  ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.10, 0.14, 0.18$  y  $RE = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Yb^{3+}$ ), síntesis en estado sólido.

Al comparar los patrones de difracción de las muestras preparadas por reacción en estado sólido, con el difractograma del patrón  $Y_2WO_6$  (número ICSD 20955) resultan ser patrones de difracción coincidentes entre si, por lo que se puede afirmar que las fases preparadas cristalizan en sistema monoclinico con grupo espacial  $P2/c^{79}$ , formando capas de iones  $WO_6^{6-}$ , mientras que los cationes trivalentes ( $Y^{3+}$  o  $RE^{3+}$ ) se sitúan en tres posiciones cristalográficas diferentes dentro de la red. Dos iones ( $Y_1$ ,  $Y_2$ ) se sitúan en posiciones con coordinación ocho y simetría local  $C_2$ , y el tercer ion ( $Y_3$ ) ocupa una posición con coordinación siete y simetría local  $C_1$  (ver Fig. 3.2).



### Sistema cristalino: Monoclinico

Fig. 3.2. Entornos de coordinación con átomos de oxígeno e itrio, en la fase  $Y_2WO_6$ . Para las  $Y_{2-x}RE_xWO_6$  ( $RE = Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) RE sustituye a Y.

Los parámetros de celda para cada fase fueron determinados utilizando el programa CheckCell<sup>80</sup>. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.1



Tabla 3.1. Valores calculados para las fases  $Y_{2-x}RE_xWO_6$  (RE= Eu, Sm e Yb).

	Monoclónica							
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (grados)	Vol (Å <sup>3</sup> )	Peak más int. (2 $\theta$ )	T* (nm)	Rc (Å)
$Y_2WO_6$	7.592(4)	5.334(1)	11.36(1)	104.4(1)	445.6(5)	29.73	92.1	-
$Y_{1.98}Eu_{0.02}WO_6$	7.589(7)	5.335(2)	11.36(1)	104.4(1)	445.6(9)	29.55	99.7	22.0
$Y_{1.94}Eu_{0.06}WO_6$	7.592(7)	5.336(2)	11.36(1)	104.4(1)	445.8(9)	29.55	92.7	15.3
$Y_{1.90}Eu_{0.10}WO_6$	7.594(4)	5.339(1)	11.37(1)	104.4(1)	446.7(5)	29.51	95.2	12.9
$Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$	7.594(4)	5.340(1)	11.37(1)	104.4(1)	446.7(5)	29.51	96.6	11.5
$Y_{1.82}Eu_{0.18}WO_6$	7.594(3)	5.342(1)	11.38(1)	104.4(1)	447.0(4)	29.49	90.2	10.6
$Y_{1.98}Sm_{0.02}WO_6$	7.592(8)	5.334(2)	11.36(1)	104.4(1)	445.7(11)	29.53	92.7	17.2
$Y_{1.94}Sm_{0.06}WO_6$	7.589(7)	5.336(2)	11.37(1)	104.4(1)	446.2(13)	29.50	93.2	12.1
$Y_{1.90}Sm_{0.10}WO_6$	7.586(8)	5.339(2)	11.38(1)	104.4(1)	446.5(11)	29.50	90.8	10.2
$Y_{1.86}Sm_{0.14}WO_6$	7.587(7)	5.340(2)	11.37(1)	104.3(1)	446.6(9)	29.50	92.5	9.13
$Y_{1.82}Sm_{0.18}WO_6$	7.596(5)	5.345(1)	11.37(1)	104.4(1)	447.2(6)	29.48	85.2	8.40
$Y_{1.98}Yb_{0.02}WO_6$	7.581(6)	5.333(2)	11.37(1)	104.4(1)	445.0(8)	29.55	90.7	17.5
$Y_{1.94}Yb_{0.06}WO_6$	7.587(5)	5.332(2)	11.37(1)	104.4(1)	445.5(8)	29.54	95.4	12.1
$Y_{1.90}Yb_{0.10}WO_6$	7.586(6)	5.331(2)	11.36(1)	104.4(1)	445.1(8)	29.54	92.5	10.2
$Y_{1.86}Yb_{0.14}WO_6$	7.584(10)	5.329(3)	11.35(1)	104.4(2)	444.2(13)	29.58	95.1	9.13

\*Tamaño de partícula promedio

Adicionalmente, se pudo estimar el tamaño de partícula promedio utilizando la ecuación de Scherrer<sup>81</sup>, Ec. 35

$$T = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ec. 35

Donde  $T$  es el tamaño de partícula promedio estimado,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada,  $\beta$  es el ancho medio de peak estudiado y  $\theta$  es el ángulo de la difracción.

Para realizar los cálculos de tamaño de partícula, se modeló cada máximo de difracción utilizando la función Pseudo-Voigt, esto mediante el programa OriginLab™ (Versión 9.0.0, OriginLab Corporation, USA), obteniendo así el valor de  $2\theta$  correspondiente a cada máximo de difracción estudiado y su respectivo valor de ancho en la zona media.

El tamaño promedio estimado de las partículas para la fase monoclinica esta entre los valores de  $85.2nm$  y  $99.7nm$ , con un valor promedio de  $92.2 \pm 2.0nm$ . El radio crítico para cada concentración de ion activador en las fases sintetizadas, se determinó con el fin estimar la relación entre los centros activos de luminiscencia.

Se calculó el radio crítico con la información obtenida de la indexación de los difractogramas experimentales, utilizando la ecuación propuesta por Blasse<sup>56</sup> y colaboradores

$$R_c = 2 \left( \frac{3V}{4\pi\chi_c N} \right)^{1/3}$$

Ec. 36

Donde  $R_c$  es el radio crítico,  $V$  es el volumen de la celda unidad,  $\chi_c$  la concentración del ion activador y  $N$  es el número de unidades en la celda unidad.

Los resultados calculados de los parámetros cristalográficos, tamaño de partícula promedio y radio crítico, se muestra en la Tabla 3.1. Adicionalmente se informa la

posición de la reflexión de Bragg más intensa para cada una de las fases, y así analizar el desplazamiento de este.

Con el fin de estudiar el comportamiento cristalográfico de estas fases, se realizó el análisis Rietveld a las fases preparadas con ion europeo, utilizando el software Jana 2006<sup>82</sup>. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2.

La Fig. 3.3 muestra los difractogramas experimentales y comparación con los obtenidos mediante el refinamiento por el método de Rietveld.

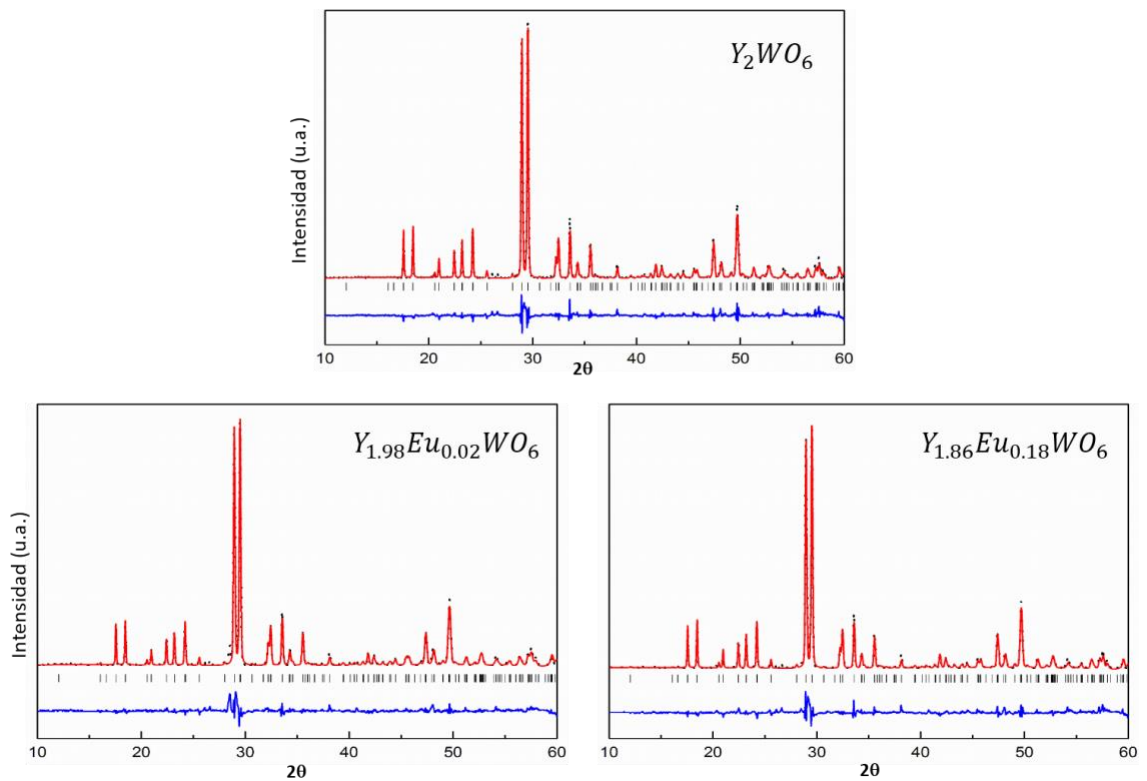


Fig. 3.3. Resultado refinamiento Rietveld para  $Y_2WO_6$ ,  $Y_{1.98}Eu_{0.02}WO_6$  y  $Y_{1.86}Eu_{0.18}WO_6$ . La línea azul muestra la diferencia entre los datos observado y calculados.

Tabla 3.2. Parámetros de celda, factor de ocupación, parámetros del refinamiento y composición refinada para las muestras  $Y_{2-x}Eu_xWO_6$  ( $x=0.00, 0.02$  y  $0.18$ )

Fase	$Y_2WO_6$	$Y_{1.98}Eu_{0.02}WO_6$	$Y_{1.82}Eu_{0.18}WO_6$
a (Å)	7.578(12)	7.578(14)	7.581(15)
b (Å)	5.330(8)	5.331(10)	5.335(10)
c (Å)	11.361(18)	11.364(2)	11.372(2)
$\beta$ (°)	104.36(9)	104.36(11)	104.32(12)
Vol. (Å <sup>3</sup> )	444.6(12)	444.8(14)	445.7(16)
<b>Sitios ocupados</b>			
Y1/Eu1 (2e)	1.00(4)	1.00(3)/0.00(3)	0.83(7)/0.17(7)
Y2/Eu2 (2f)	1.00(5)	0.95(7)/0.05(7)	0.86(7)/0.14(7)
Y3/Eu3 (4g)	1.00(3)	0.98(5)/0.02(5)	0.90(5)/0.10(5)
<b>Rp (%)</b>	13.51	13.87	12.77
<b>Rwp (%)</b>	20.41	20.89	20.13
<b>Rf (%)</b>	5.89	7.03	6.57
<b>Composición refinada</b>	$Y_{2.00(5)}WO_6$	$Y_{1.96(3)}Eu_{0.04(3)}WO_6$	$Y_{1.75(9)}Eu_{0.25(9)}WO_6$

Los cambios en los parámetros de la celda se correlacionan con la ocupación de los iones  $Eu^{3+}$  en las posiciones del ion  $Y^{3+}$ . Se puede ver que a bajas concentraciones los iones  $Eu^{3+}$  ocupan preferentemente los sitios Y2 (2f), mientras que la ocupación de los sitios Y1 (2e) e Y3 (4g) se vuelve relevante a medida que aumenta la concentración de ion activador.

Esta tendencia en la ocupación de los diferentes sitios explica algunas de las irregularidades en la variación de los parámetros de celda unitaria para las fases dopadas. Por otro lado, las composiciones refinadas obtenidas a través del refinamiento de Rietveld están en buen acuerdo con la estequiometría propuesta.

## 4 Resultados por ion activador, para las fases obtenidas mediante reacción de estado sólido.

Muestras monoclinicas  $Y_{2-x}RE_xWO_6$   $RE = Eu, Sm$  e  $Yb$

## 4.1 $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ , fases monoclinicas con ion activador iterbio.

### 4.1.1 Espectros de emisión y excitación.

Para las fases  $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ , se registraron los espectros de emisión, Fig. 4.1, donde se observa la banda correspondiente al complejo  $WO_6^{6-}$ , la cual es ancha y centrada próxima a 450nm, la intensidad de esta banda decrece al aumentar la concentración de ion  $Yb^{3+}$  presente.

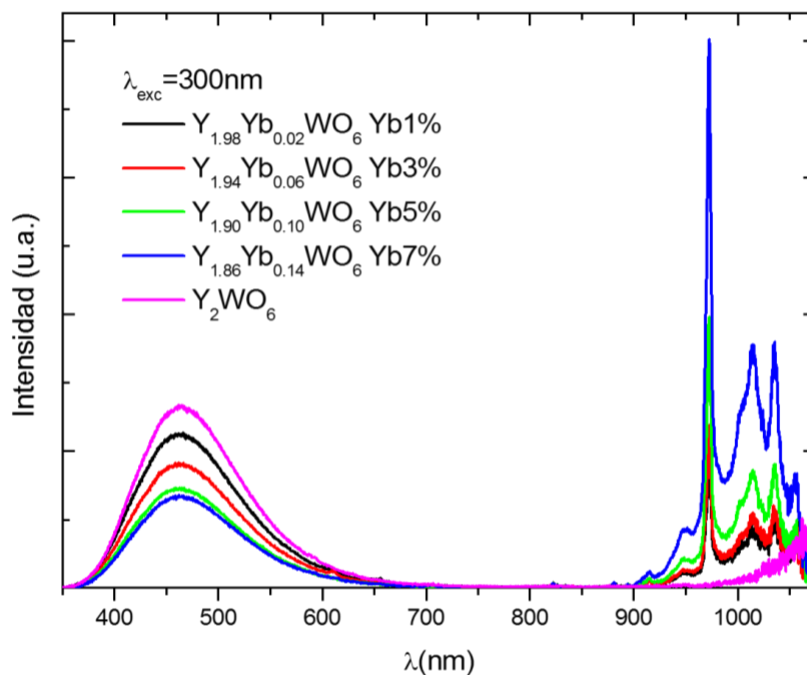


Fig. 4.1. Espectro de emisión fósforos  $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ , longitud de excitación 300nm

Se aprecia adicionalmente la única transición <sup>77,87</sup> del ion  $Yb^{3+}$  en la configuración  $4f^{13}$ , esta transición corresponde a  $^2F_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  la cual se observa en una banda del

espectro infrarrojo (IR) cercana a los 980nm, las bandas de menor energía en la zona del IR son atribuibles las transiciones de los niveles Stark <sup>88-90</sup>.

La comparación de la emisión cercana a 980nm del ion activador y la emisión de los iones  $WO_6^{6-}$ , en función de la concentración de ion  $Yb^{3+}$ , se muestra en la Fig. 4.2, dejando de manifiesto el efecto de sensibilización de la matriz hacia el ion  $Yb^{3+}$ , esto debido a que al decrecer la emisión de la matriz y aumentar la del ion activador, implica la transferencia de energía para producir el proceso luminiscente.

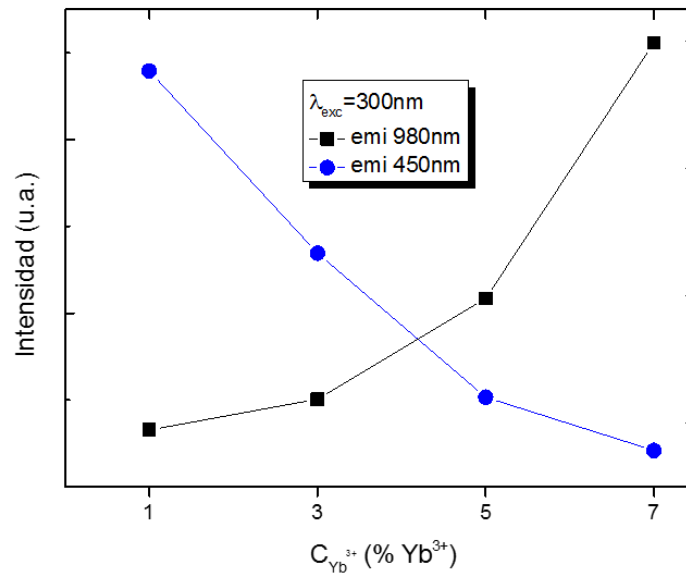


Fig. 4.2. Comportamiento experimental de la emisión respecto a la concentración de ion  $Yb^{3+}$ . En azul, la emisión de la matriz y en negro, la emisión del ion activador.

Para registrar el espectro de excitación, se hizo el seguimiento a la emisión de  $WO_6^{6-}$  ( $\lambda_{emi}=450nm$ ), para la fase  $Y_{1.98}Yb_{0.02}WO_6$  monoclinica, esto debido a una dificultad técnica de seguir la banda de emisión en el rango infrarrojo. El registro de este se muestra en la Fig. 4.3.

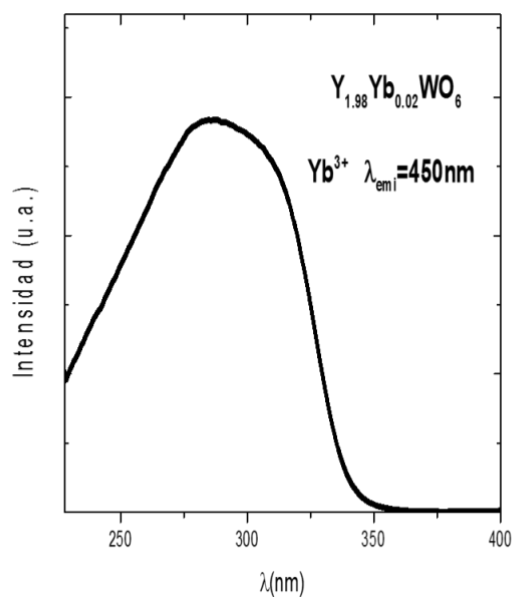


Fig. 4.3. Espectro de excitación fósforo  $Y_{1.98}Yb_{0.02}WO_6$ , fase monoclinica con longitud de emisión de 450nm.

En espectro de excitación se aprecia sólo una banda ancha entre 200 nm a 350 nm, la cual se puede atribuir a la banda de transferencia de carga (TC), en este caso esta debe estar compuesta de las transferencias  $O^{2-} - Yb^{3+}$  y  $O^{2-} - W^{6+}$ , adicional a esto, no se observa la transición del ion activador.

#### 4.1.2 Transferencias de energía.

El efecto de la sensibilización de la matriz hacia el ion  $Yb^{3+}$  en las fases monoclinicas, se calculó en forma de eficiencia de transferencia de energía ( $\eta_{ET}$ ) y la eficiencia de emisión del ion activador respecto a la matriz donde está inserto ( $\eta_{RE^{3+}}$ ), recordar que este valor es válido si las transferencia matriz-ion activador es aprovechada radiativamente. Para esto se utilizó los espectros de emisión corregidos y los resultados se muestra en la Tabla 4.1.



Tabla 4.1. Eficiencia de transferencia de energía y eficiencia de emisión del ion activador para las fases monoclinicas de formula  $Y_{2-x}Yb_xWO_6$

$Yb^{3+}$	$\eta_{ET}$ (%)	$\eta_{Yb^{3+}}$ (%)
$Y_{1.98}Yb_{0.02}WO_6$	14.7	113.5
$Y_{1.94}Yb_{0.06}WO_6$	31.0	64.4
$Y_{1.90}Yb_{0.10}WO_6$	45.2	74.2
$Y_{1.86}Yb_{0.14}WO_6$	49.5	139.4

Al analizar los resultados de la tabla anterior se observa que a medida que aumenta la cantidad de ion  $Yb^{3+}$ , la transferencia de energía  $WO_6^{6-} - Yb^{3+}$  se ve favorecida. El valor más alto se determina para la fase  $Y_{1.86}Yb_{0.14}WO_6$ . Este comportamiento es coherente con la intensidad de emisión experimental, registrada en el espectro de emisión (Fig. 4.2). En tanto, para la fase  $Y_{1.98}Yb_{0.02}WO_6$  se observa una diferencia entre el valor calculado de  $\eta_{Yb^{3+}}$  y la intensidad de emisión experimental. La intensidad experimental para esta fase fue la menor intensidad registrada. Esto puede explicarse, ya que, en el proceso de transferencia de energía matriz-ion activador, la transferencia no es total haciendo presente la existencia de otro proceso que excita al ion activador para producir la emisión.

#### 4.1.3 Curvas de decaimiento de emisión.

Para registrar la curva de decaimiento de emisión, se realizó el seguimiento de la emisión a 980nm al excitar a 300nm, así poder estudiar el comportamiento del ion  $Yb^{3+}$ . Las curvas obtenidas se ajustaron al modelo de Inokuti-Hirayama.

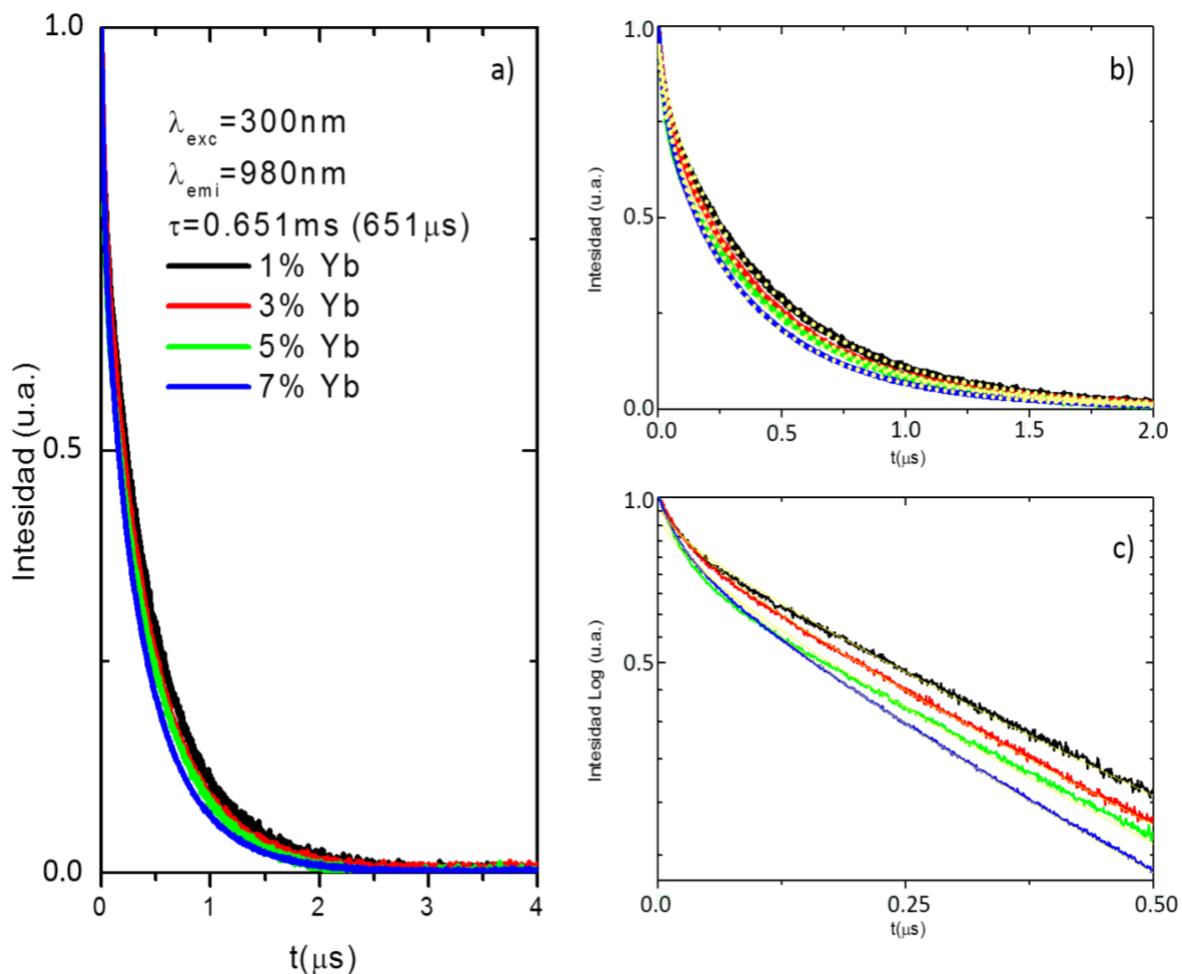


Fig. 4.4. a) Curva de decaimiento de emisión, excitadas a 300nm y seguimiento a 980nm, b) ajuste al modelo de Inokuti-Hirayama y c) pérdida de la linealidad producto de procesos de transferencia. Fases monoclinicas de formula general  $\text{Y}_{2-x}\text{Yb}_x\text{WO}_6$ .

El registro de la evolución de la emisión respecto al tiempo se muestra en la Fig. 4.4-a, se muestra cómo a medida que aumenta la concentración de ion activador, el decaimiento se vuelve más rápido. En la Fig. 4.4-b, se muestra el ajuste de las curvas utilizando el modelo de Inokuti-Hirayama, el cual se ajusta de manera aceptable, los parámetros ajustados se muestran en la Tabla 4.2. En la Fig. 4.4c, se muestra la intensidad de emisión en escala logarítmica; aquí se puede apreciar la existencia de transferencia de energía, la caída inicial rápida y luego un poco menos pronunciado, esto indica que existe transferencia de energía en el proceso de emisión.

Tabla 4.2. Parámetros de ajuste de las curvas de decaimiento al modelo de Inokuti-Hirayama.

	$I_0$	$Q$	$\chi^2 (10^{-4})$	$R^2$
$Y_{1.98}Yb_{0.02}WO_6$	0.976	0.528	5.00	0.969
$Y_{1.94}Yb_{0.06}WO_6$	1.01	0.703	4.82	0.966
$Y_{1.90}Yb_{0.10}WO_6$	0.950	0.726	5.37	0.958
$Y_{1.86}Yb_{0.14}WO_6$	1.01	0.944	4.49	0.962

Para realizar el ajuste al modelo de Inokuti-Hirayama se utilizó la curva del menor dopaje de ion  $Yb^{3+}$ , para así determinar el tiempo de vida intrínseco, esto debido a que, a menor concentración de ion activador, es menor la transferencia de energía presente.

El tiempo de vida intrínseco es de 0.65ms; con este valor se ajustaron las curvas en la zona de caída, encontrando así los valores del parámetro  $Q$  para cada una de las fases analizadas, ver Tabla 4.2.

En la Fig. 4.5 se muestra el comportamiento del parámetro de transferencia  $Q$  del ion  $Yb^{3+}$ , se ve como aumenta al aumentar la concentración de ion activador y como este no parte desde el origen al ajustar a una recta, indicando que a concentración cero (sólo matriz) existen transferencias de energía, por lo tanto, no se puede descartar la presencia de cluster en la muestra u otras interacciones que el modelo no contempla.

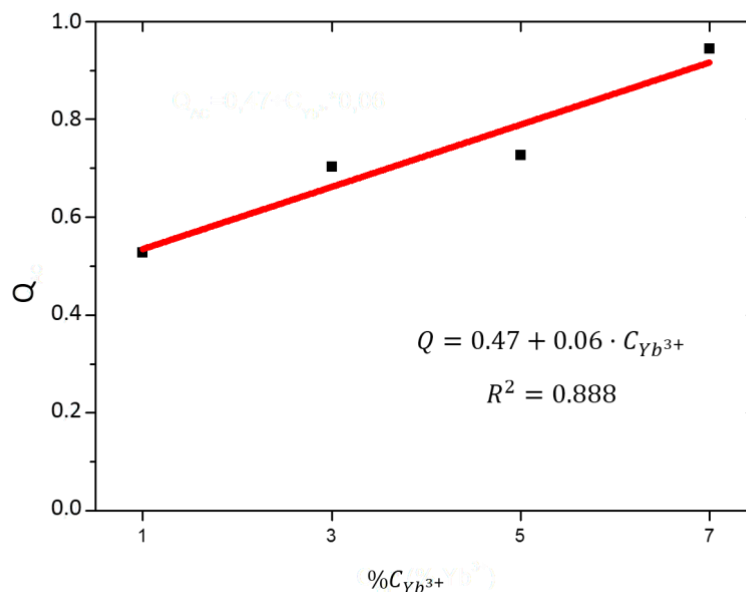


Fig. 4.5. Comportamiento de Q respecto a la concentración de Yb<sup>3+</sup>, en las fases monoclinicas de formula general Y<sub>2-x</sub>Yb<sub>x</sub>WO<sub>6</sub>

Con estos datos se procedió a calcular la distancia critica de transferencia,  $R_0$ , para esto se iguala  $\frac{c}{c_0}$  a  $\frac{Q}{r^{(1-\frac{3}{5})}}$ , obteniendo un valor de  $R_0$  igual a  $3.62\text{\AA}$ , esto se muestra en la Fig. 4.6. Conociendo este valor también se determinó  $C_{DA}$ , y  $C_0$ , valores descritos en Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros  $R_0$ ,  $C_{DA}$  y  $C_0$  para ion Yb<sup>3+</sup>.

	Yb <sup>3+</sup>
$R_0/(\text{\AA})$	3.62
$C_{DA}/\left(\frac{cm^6}{s}\right)$	$3.47 \cdot 10^{-42}$
$C_0/\left(\frac{ion}{cm^3}\right)$	$5.03 \cdot 10^{21}$

Los valores de  $C_{DA}$  y  $C_0$  son semejantes en ordenes de magnitud a los de los iones antes estudiados, el valor de  $R_0$  difiere con el calculado para  $R_C$  ( $17.2\text{\AA}$ ), la diferencia que puede ser debido al asumir que  $C$  es igual a la concentración del ion activador.

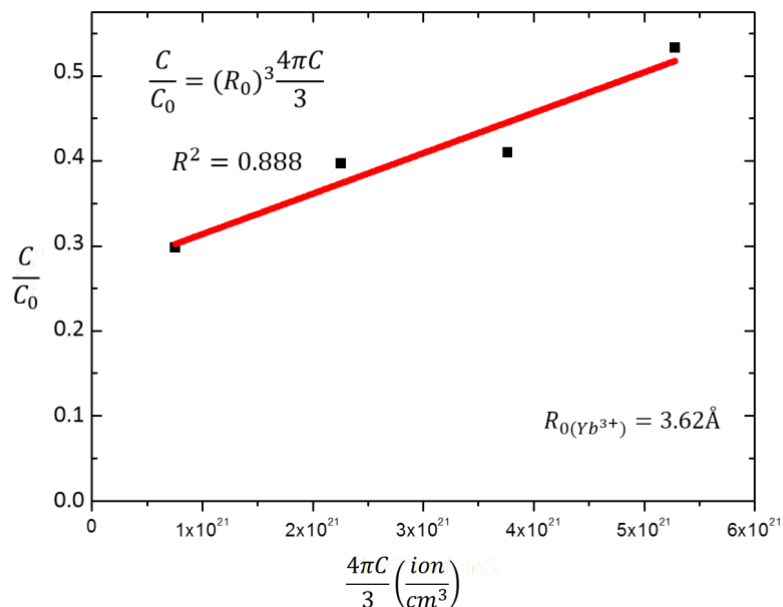


Fig. 4.6. Relación de  $C/C_0$  vs.  $(4\pi C/3)$ .  $C/C_0$  es el valor del ajuste de las interacciones dipolares respecto a la concentración de  $Yb^{3+}$ , en las fases monoclinicas de formula general  $Y_{2-x}Yb_xWO_6$

El valor de la constante de acoplamiento  $C_{DA}$ , a pesar de ser pequeño es coherente si se compara con el comportamiento del parámetro de transferencia de energía  $Q$  en función de la concentración, ya que, al aumentar la concentración del ion activador, no hay un aumento significativo del parámetro  $Q$ .

#### 4.1.4 Método de Parent

Mediante el software FORECE 2.0, se simularon las respectivas emisiones de las fases dopadas, usando el método de Parent. El comportamiento de las emisiones simuladas se realizó para los iones  $Yb^{3+}$  y la emisión del complejo  $WO_6^{6-}$  en la matriz, esto en función de la concentración de la tierra rara, utilizando los datos obtenidos del análisis del modelo de Inokuti-Hirayama. Los resultados se muestran a continuación.

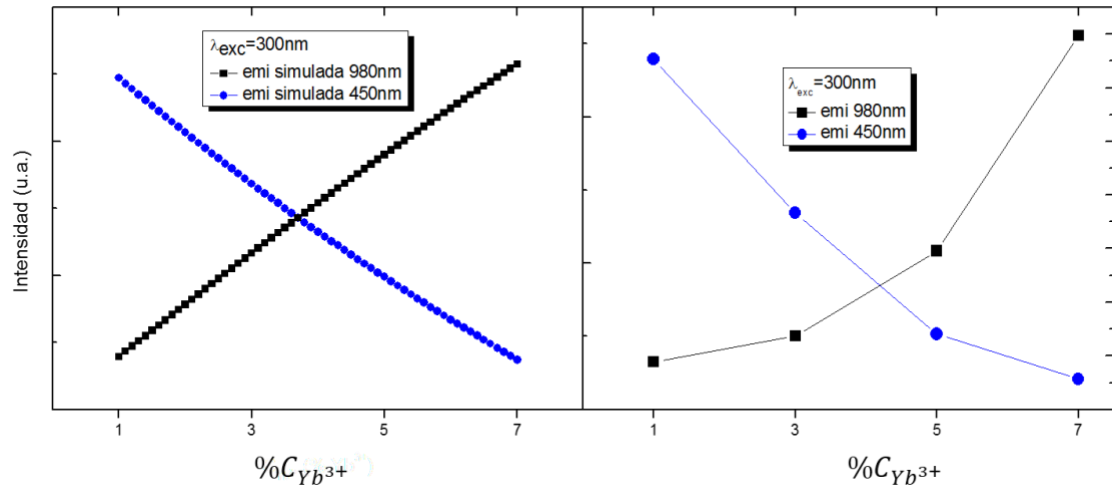


Fig. 4.7. Comportamiento simulado (izquierda) y experimental (derecha) de la emisión en función de la concentración de ion Yb<sup>3+</sup>. En azul, emisión de la matriz y en negro, emisión del ion activador.

La simulación de las emisiones y los datos experimental, en función de la concentración, muestran una tendencia similar, pero no son realmente comparables, el descenso de la emisión experimental de la matriz, es una caída rápida y luego discreta, mientras que el aumento de la emisión experimental de ion activador, es discreta y luego rápida, a diferencia de la simulación que muestra procesos constantes en el aumento y descenso de las emisiones, por lo tanto, el modelo presentan una idea de lo que ocurre pero no da respuesta clara a los procesos de transferencia de energía entre la matriz ópticamente activa y el ion activador.

#### 4.1.5 Reflectancia difusa UV-visible.

Las medidas de reflectancia difusa UV-visible se realizaron para estimar el bandgap óptico (E<sub>g</sub>) de las fases, los resultados se muestran a continuación.

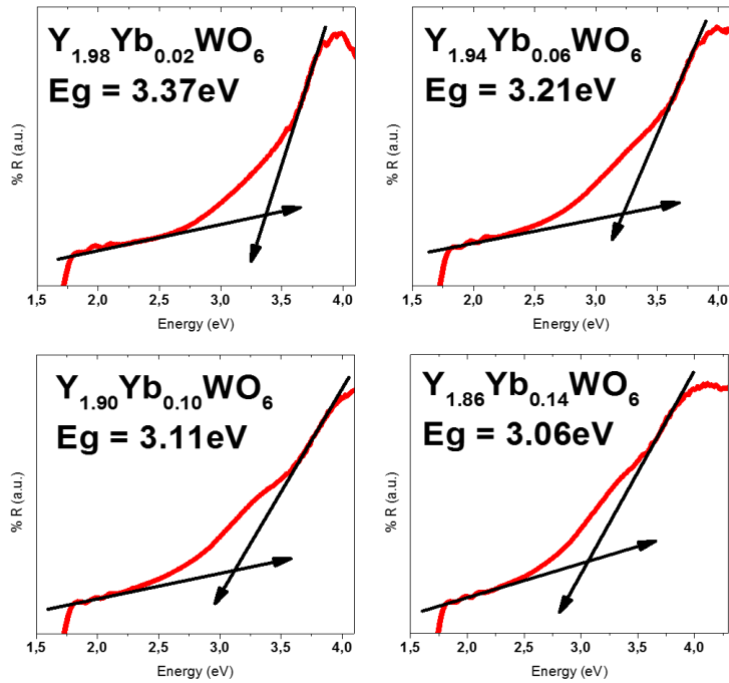


Fig. 4.8. Reflectancia difusa UV-visible de  $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ , fase monoclinica.

El valor obteniendo para la matriz  $Y_2WO_6$  monoclinica de 3.00 eV y para el resto de las fases estudiada los valores se muestran a continuacion en la Tabla 4.4. Estos valores fueron estimados utilizando el método de Tauc<sup>91</sup>.

Tabla 4.4. Valores bandgap fases  $Y_{2-x}Yb_xWO_6$  monoclinicas.

$Yb^{3+}$	Y	Yb	WO	Y	Yb	WO	Y	Yb	WO	Y	Yb	WO
	1.98	0.02	6	1.94	0.06	6	1.90	0.10	6	1.86	0.14	6
$E_g(eV)$	3.37			3.21			3.11			3.06		

Se puede observar que el bandgap decrece a medida que aumenta la concentracion de ion activador.

#### 4.1.6 Coordenadas colorimétricas CIE-1931.

Utilizando el software FORCE 2.0, se procesaron los espectros de emisión de las fases y así se calcularon las coordenadas colorimétricas según los parámetros CIE-1931; con esto se caracterizó el color de las fases estudiadas, una herramienta más para dilucidar de mejor manera cuál es el material luminiscente más adecuado para las CSSC. Las coordenadas calculadas se informan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Coordenadas colorimétricas CIE-1931 para  $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ .

Muestra	Y <sub>1.98</sub>	Yb <sub>0.02</sub>	WO <sub>6</sub>	Y <sub>1.94</sub>	Yb <sub>0.06</sub>	WO <sub>6</sub>	Y <sub>1.90</sub>	Yb <sub>0.10</sub>	WO <sub>6</sub>	Y <sub>1.86</sub>	Yb <sub>0.14</sub>	WO <sub>6</sub>
<i>x</i>	0.19			0.19			0.19			0.19		
<i>y</i>	0.23			0.23			0.23			0.23		

No se observa cambio en el color observado a medida que varía la concentración de ion  $Yb^{3+}$  en las muestras, las coordenadas para esta fase comprenden al color cian en el CIE, al igual que la matriz monoclinica, tal como se muestra en Fig. 4.9.

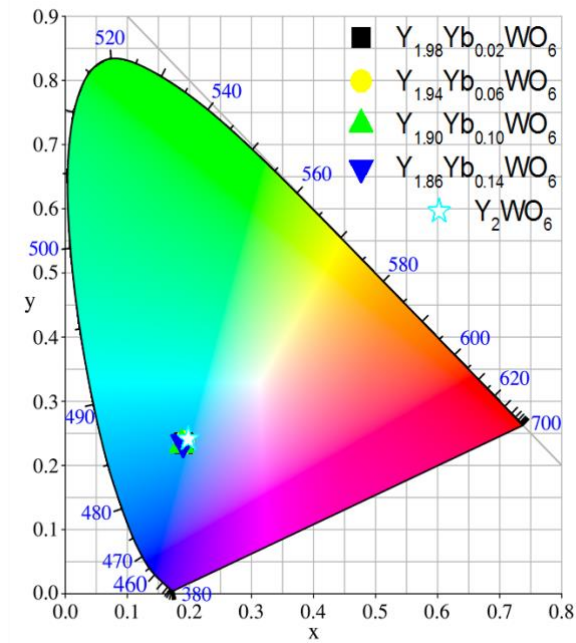


Fig. 4.9. Esquema de coordenadas CIE para las fases monoclinicas de formula general  $Y_{2-x}RE_xWO_6$



#### 4.1.7 Desactivación radiativa

Para dilucidar el mecanismo de desactivación radiativa de las fases sintetizadas, se registró la intensidad de la emisión en función de la energía de la fuente de excitación. Para el registro de esto se excitó a 300nm, monitoreando la emisión a 980nm. El ajuste lineal de la dependencia del logaritmo de intensidad en función de la potencia de la lámpara, expresado en miliamperimer (mA), para la muestra optimizada  $Y_{1.98}Yb_{0.02}WO_6$ , (ver Fig. 4.10.) muestra un valor de pendiente igual a 0.91, con esto se puede afirmar que el proceso de desactivación radiativa corresponde a un proceso de desplazamiento descendente<sup>69,92</sup>, donde un fotón de alta energía excita la muestra y se emite un fotón de menor energía.

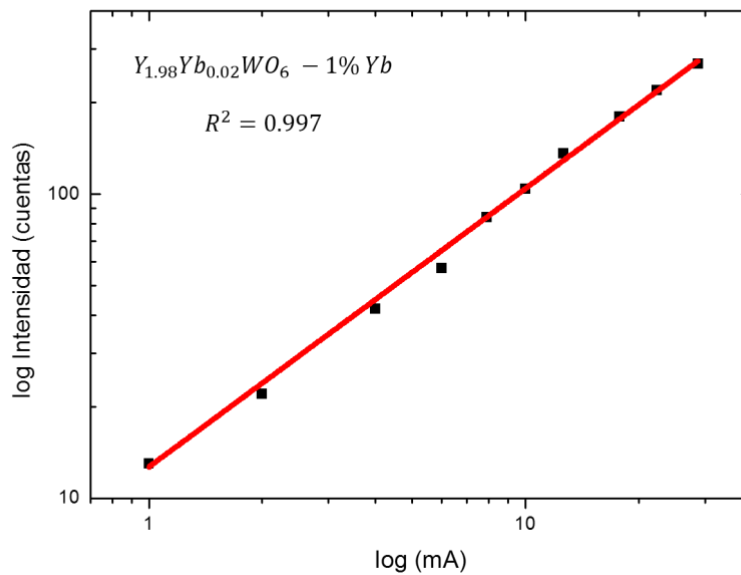


Fig. 4.10. Intensidad emitida respecto al voltaje producido por la fuente de excitación, para el ion  $Yb^{3+}$  en la fase monoclinica  $Y_{1.98}Yb_{0.02}WO_6$ .

## 4.2 $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ , fases monoclinicas con ion activador samario.

### 4.2.1 Espectros de emisión y excitación.

Al estudiar los espectros de emisión de las fases  $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ , se aprecian las transiciones características<sup>93-95</sup> del ion  $Sm^{3+}$  en la configuración  $4f^5$ , estas transiciones se informan en la Tabla 4.6 y los espectros se reportan en la Fig. 4.11.

Tabla 4.6. Transiciones f-f del ion  $Sm^{3+}$ .

Ion	Transición	$\lambda$ (nm)
$Sm^{3+}$	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^{2s+1}L_j$	
	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	565nm
	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	612nm
	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	655nm
	$\rightarrow {}^6H_{11/2}$	708nm
	$\rightarrow {}^6H_{13/2}$	798nm
	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$	887nm
	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	956nm

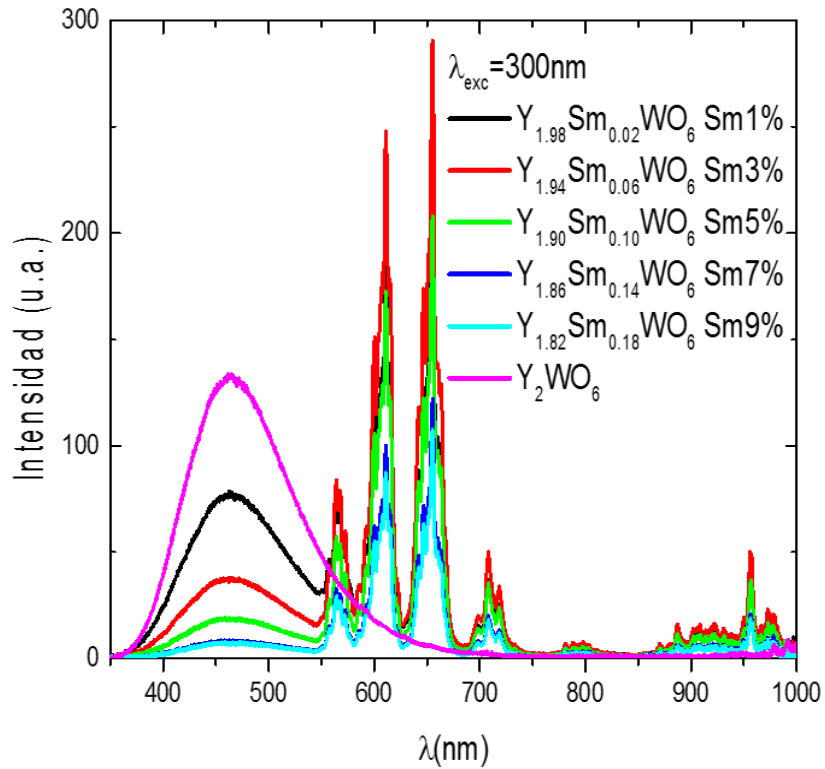


Fig. 4.11. Espectro de emisión fósforos  $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ , longitud de excitación 300nm

Al estudiar las muestras dopadas con ion  $Sm^{3+}$  se observa la emisión ancha y centrada próxima a 450nm correspondiente al complejo  $WO_6^{6-}$ , la cual cambia su intensidad al variar la cantidad de ion  $Sm^{3+}$ , conjunto a esto, se observan las transiciones<sup>93-95</sup>  $f \rightarrow f$  del ion activador ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_j$ ;  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_j$ ). La intensidad máxima de ion activador corresponde a la especie dopada en un 3% de  $Sm^{3+}$ , correspondiente a la fase  $Y_{1.94}Sm_{0.06}WO_6$ .

El comportamiento de la emisión  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  (612nm) y la emisión de los iones  $WO_6^{6-}$  (450nm), en función de la concentración de ion  $Sm^{3+}$  se muestra en la Fig. 4.12; el espectro exhibe un máximo para la emisión del ion activador en la fase  $Y_{1.94}Sm_{0.06}WO_6$ , de igual forma se observa que al aumentar la concentración de ion activador la emisión de la matriz decrece.

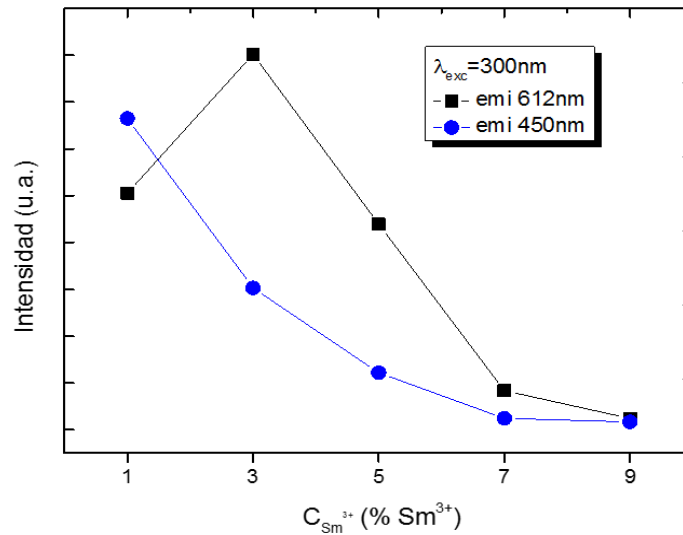


Fig. 4.12. Comportamiento experimental de la emisión respecto a la concentración de ion  $Sm^{3+}$ . En azul, la emisión de la matriz y en negro, la emisión del ion activador.

Para registrar el espectro de excitación, se hizo el registro a la longitud de onda de 612nm, que correspondiente a la transición  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ , para la fase  $Y_{1.94}Sm_{0.06}WO_6$  (Fig. 4.13). El espectro se compone de dos partes, la banda ancha de T-C entre 200 a 350nm debido a las transferencias  $O^{2-} - Sm^{3+}$  y  $O^{2-} - W^{6+}$ , y las bandas ente 350nm y 550nm se atribuyen a las transiciones del ion  $Sm^{3+}$ . Se observa como la emisión está gobernada por la banda de T-C frente a las transiciones  $f \rightarrow f$ .

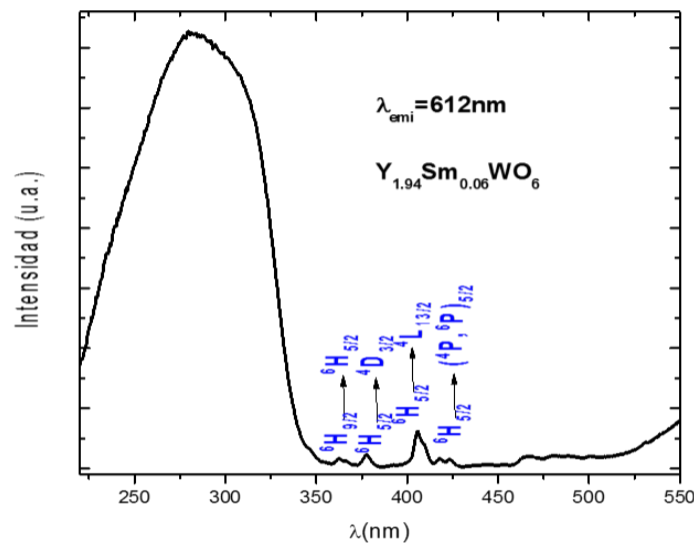


Fig. 4.13. Espectro de excitación fósforos  $Y_{1.94}Sm_{0.06}WO_6$ , fase monoclinica con longitud de emisión de 612nm.

#### 4.2.2 Transferencias de energía.

Para evaluar la sensibilización de la matriz hacia el ion  $Sm^{3+}$ , se calculó la eficiencia de transferencia de energía ( $\eta_{ET}$ ) y la eficiencia del ion activador respecto a la matriz ( $\eta_{RE^{3+}}$ ), para esto se utilizaron los espectros de emisión corregidos. Los resultados se informan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Eficiencia de transferencia de energía y eficiencia de emisión del ion activador para las fases monoclinicas de formula  $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ .

$Sm^{3+}$	$\eta_{ET}$ (%)	$\eta_{Sm^{3+}}$ (%)
$Y_{1.98}Sm_{0.02}WO_6$	41.5	124.8
$Y_{1.94}Sm_{0.06}WO_6$	71.6	99.2
$Y_{1.90}Sm_{0.10}WO_6$	85.8	58.4
$Y_{1.86}Sm_{0.14}WO_6$	86.5	25.1
$Y_{1.82}Sm_{0.18}WO_6$	88.8	22.5

De los datos obtenidos se observa que la transferencia de energía  $WO_6^{6-} - Sm^{3+}$  se ve favorecida al aumentar la cantidad de ion  $Sm^{3+}$ . La máxima eficiencia de emisión del ion activador es para la fase  $Y_{1.98}Sm_{0.02}WO_6$ , luego de esto decrece, lo que no se refleja experimentalmente (Fig. 4.12), por lo tanto, la transferencia matriz-ion activador no es el único proceso que excita al ion activador para producir la emisión. Esto es coherente al analizar el espectro de excitación (Fig. 4.13), donde se observa que la emisión del ion activador está gobernada por la excitación de la banda de transferencia de carga y las transiciones  $f \rightarrow f$  del ion activador.

### 4.2.3 Curvas de decaimiento de emisión.

Se registraron las curvas de decaimiento de emisión, con el fin de analizar el comportamiento del ion activador en los fósforos formados. Se estudió el comportamiento de la banda de emisión a 612nm al utilizar una longitud de excitación de 300nm. Las curvas obtenidas se ajustaron al modelo de Inokuti-Hirayama. En este estudio se debió contemplar la presencia de migración ( $W_D$ ) para un mejor ajuste al modelo, lo que evidencia procesos dador-dador en estas fases.

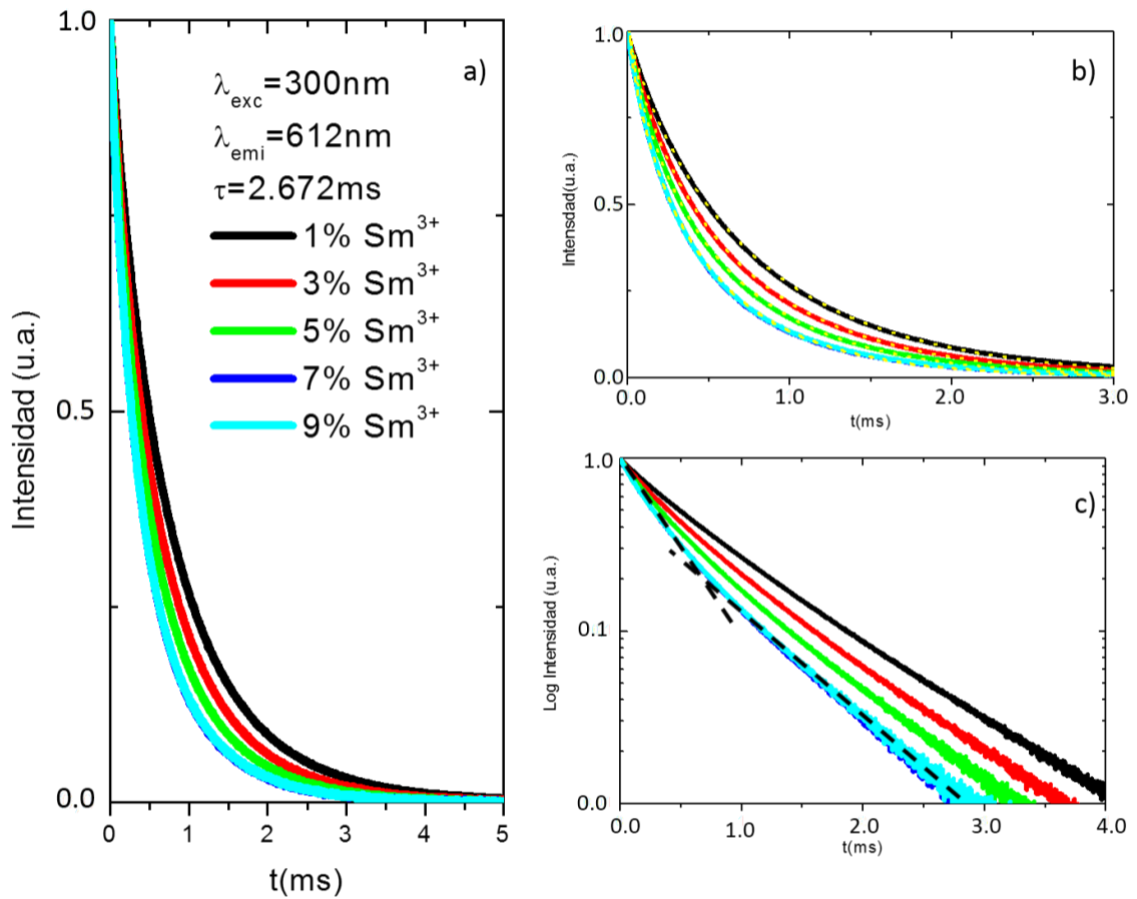


Fig. 4.14. a) Curva de decaimiento de emisión para las fases monoclinicas de formula general  $Y_{2-x}RE_xWO_6$ , excitadas a 300nm y seguimiento a 612nm, b) en línea amarilla punteada se muestra el ajuste al modelo de Inokuti-Hirayama, c) en línea negra punteada se muestra la perdida de la linealidad producto de procesos de transferencia.

En la Fig. 4.14 se muestra los registros obtenidos, en Fig. 4.14-a, se informa el comportamiento de las curvas, las cuales a medida que aumentan la concentración de ion activador, decaen más rápido. En Fig. 4.14-b, se muestra el ajuste de las curvas utilizando el modelo de Inokuti-Hirayama, el cual se ajusta de buena manera a cada una de ellas, los resultados del ajuste se informan en la Tabla 4.8. En el Fig. 4.14-c, se presenta la intensidad de la emisión estudiada en escala logarítmica, con esto se hace notar que a medida que aumenta la concentración de ion  $Sm^{3+}$ , se pierde la linealidad en la emisión, indicando la presencia de transferencia de energía en el proceso.

Tabla 4.8. Ajuste de las curvas de decaimiento al modelo de Inokuti-Hirayama.

	$I_0$	$Q$	$W_D$	$\chi^2 (10^{-5})$	$R^2$
$Y_{1.98}Sm_{0.02}WO_6$	1.05	0.579	0.626	0.913	0.9998
$Y_{1.94}Sm_{0.06}WO_6$	1.06	0.841	0.704	1.39	0.9997
$Y_{1.90}Sm_{0.10}WO_6$	1.08	1.12	0.764	1.93	0.9995
$Y_{1.86}Sm_{0.14}WO_6$	1.09	1.37	0.893	2.32	0.9994
$Y_{1.82}Sm_{0.18}WO_6$	1.10	1.43	0.853	2.45	0.9993

Para realizar el ajuste al modelo de Inokuti-Hirayama, se utilizó la curva de menor concentración de ion  $Sm^{3+}$  y así determinar el tiempo de vida intrínseco, esto debido a que, a menor concentración de ion activador, los procesos de transferencia son menores. El tiempo de vida intrínseco determinado fue de 2.67ms, con este valor se ajustaron las curvas en la zona de caída, encontrando así los valores del parámetro  $Q$  y  $W_D$  para cada una.

El comportamiento del parámetro de transferencia  $Q$ , se muestra en la Fig. 4.15, se observa que éste aumenta a medida que aumenta la concentración de ion activador, esto es debido a que, al aumentar la concentración, aumentan los procesos de transferencia electrónica. El ajuste lineal muestra que el intercepto no está en el origen,

lo que indica que a concentración cero de ion  $Sm^{3+}$  existen transferencias de energía. Lo que está fuera de la interpretación de este modelo.

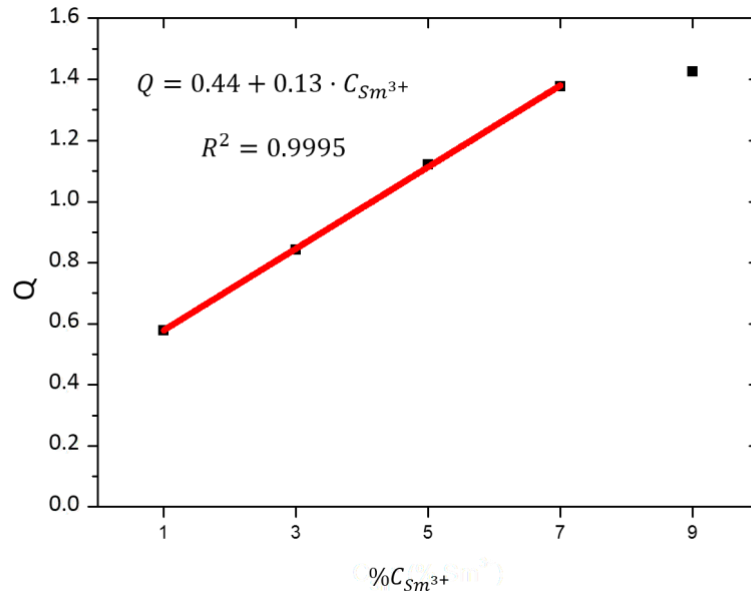


Fig. 4.15. Comportamiento de Q respecto a la concentración de  $Sm^{3+}$ , en las fases monoclinicas de formula general  $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ .

El comportamiento de  $W_D$  respecto a la concentración de ion  $Sm^{3+}$  se ilustra en la Fig. 4.16. Encontrando que este crece a medida que aumenta la cantidad de ion activador hasta un máximo para luego empezar a decrecer, lo que nos indica que además de la transferencia  $WO_6^{6-} - Sm^{3+}$ , también existe un grado de transferencia  $Sm^{3+} - Sm^{3+}$ , donde el ion activador también funciona como dador, presentando un valor máximo en la fase  $Y_{1.86}Sm_{0.14}WO_6$ .



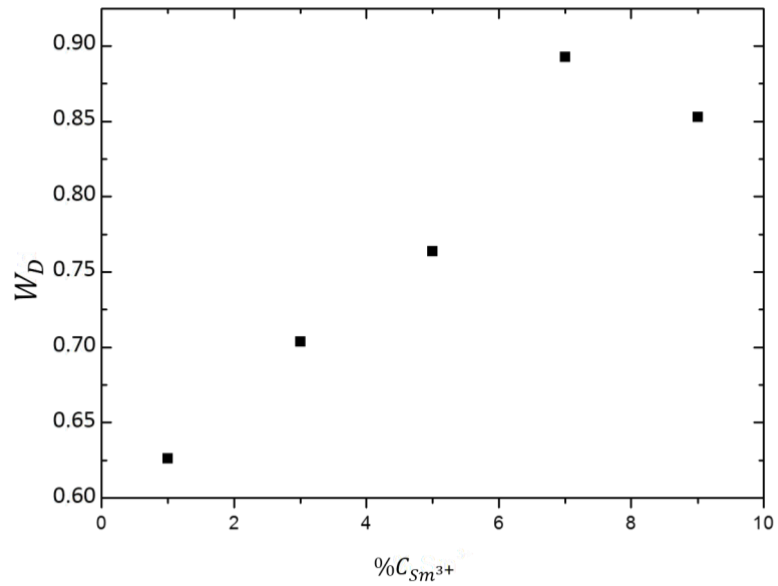


Fig. 4.16. Comportamiento de  $W_D$  respecto a la concentración de  $Sm^{3+}$ , en las fases monoclinicas de formula general  $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ .

Para determinar la distancia critica  $R_0$  entre los iones  $Sm^{3+}$ , se igualo  $\frac{C}{C_0}$  a  $\frac{Q}{r^{(1-\frac{3}{S})}}$ , esto se muestra en la Fig. 4.17, obteniendo un valor de  $4.65\text{\AA}$ .

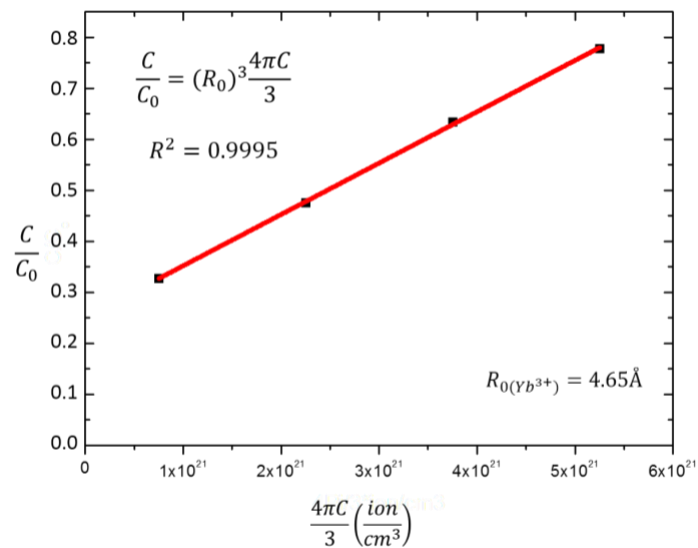


Fig. 4.17. Relación de  $C/C_0$  vs.  $(4\pi C/3)$ .  $C/C_0$  es el valor del ajuste de las interacciones dipolares respecto a la concentración de  $Sm^{3+}$ , en las fases monoclinicas de formula general  $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ .

Conociendo este valor, se determinó el parámetro de transferencia de energía entre el dador y aceptor  $C_{DA}$ , y la concentración crítica  $C_0$ . A pesar de ser pequeño el valor de  $C_{DA}$ , al estudiar el comportamiento del valor de  $Q$  respecto a la concentración, el aumento no es significativo cuando aumenta la cantidad de ion. Los valores de  $C_{DA}$  y  $C_0$  son semejantes a los reportados<sup>96</sup> y son semejantes a los determinados en el ion antes estudiado ( $Yb^{3+}$ ) y los resultados se informan en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Parámetros  $R_0$ ,  $C_{DA}$  y  $C_0$  para cada ion  $Sm^{3+}$ .

	$Sm^{3+}$
$R_0/(\text{Å})$	4.65
$C_{DA}/(\frac{cm^6}{s})$	$3.78 \cdot 10^{-42}$
$C_0/(\frac{ion}{cm^3})$	$2.37 \cdot 10^{21}$

#### 4.2.4 Método de Parent

Para simular el comportamiento de la emisión en función de la concentración, mediante el modelo de Parent, se utilizó el software FORECE 2.0.

Como se observa en la Fig. 4.18, la simulación de la emisión en función de la concentración y el comportamiento experimental en función de la concentración, se asemejan entre sí en forma, pero difieren en el máximo y la forma de la caída de la emisión del ion activador.

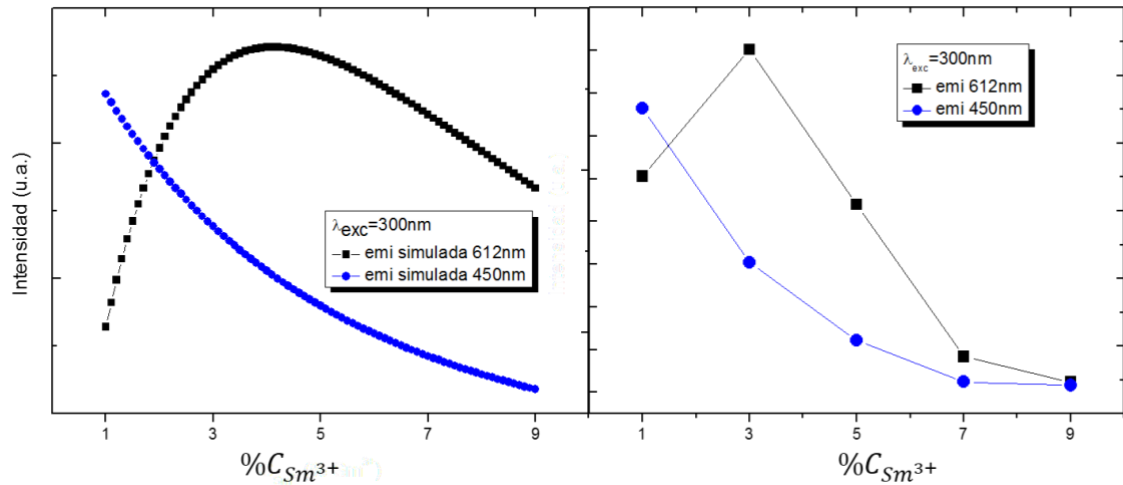


Fig. 4.18. Comportamiento simulado (izquierda) y experimental (derecha) de la emisión en función de la concentración de ion  $Sm^{3+}$ . En azul, emisión de la matriz y en negro, emisión del ion activador.

El comportamiento de la emisión de la matriz se ajusta de buena manera a la simulación, pero la emisión del ion activador difiere. El máximo experimental fue al 3% de ion activador, mientras que la simulación es de 4.5% en concentración de ion activador. Otra diferencia es que se observa una fuerte caída luego del máximo en la emisión experimental, mientras que en la curva simulada presenta una suave caída, esto puede deberse a que el modelo de Parent no contempla la migración entre ion activador – ion activador. Este decaimiento de la curva se puede atribuir a un proceso no radiativo, lo cual haría que decaiga más rápidamente la intensidad de la emisión.

#### 4.2.5 Reflectancia difusa UV-visible.

Para estimar el bandgap óptico ( $E_g$ ) se realizaron las medidas de reflectancia difusa UV-visible de cada una de las fases estudiadas Fig. 4.19.

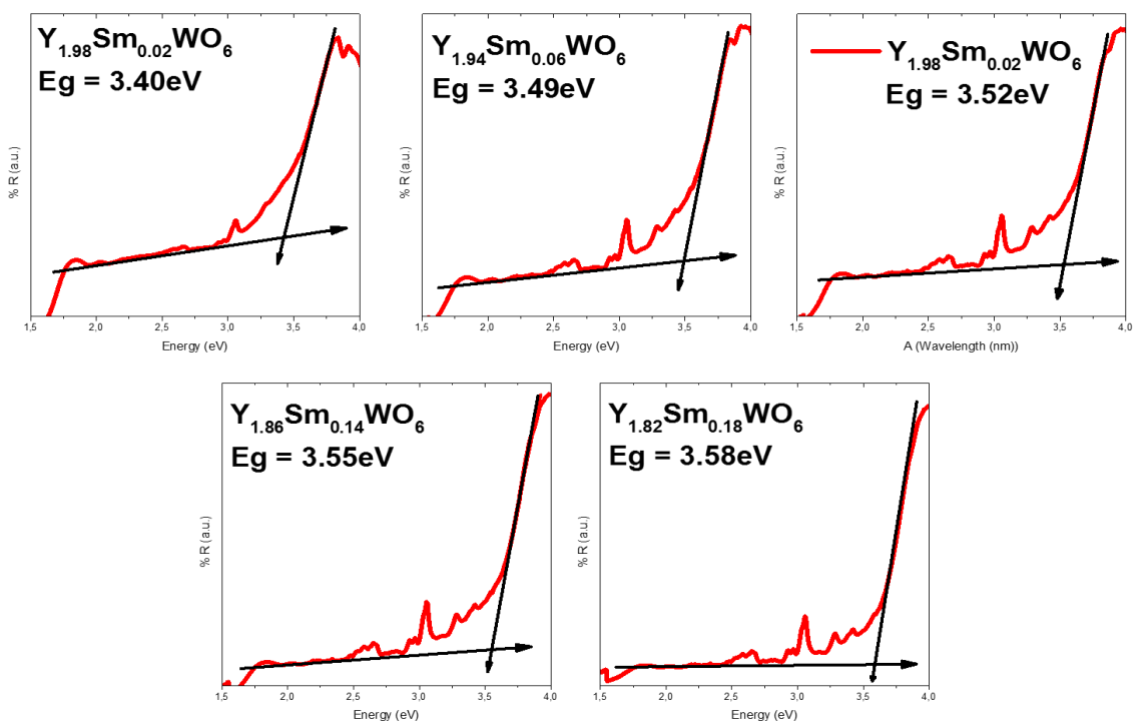


Fig. 4.19. Reflectancia difusa UV-visible de  $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ , fase monoclinica.

En la Tabla 4.10, se informa el valor obtenido para la matriz  $Y_2WO_6$  monoclinica de 3.00 eV y las fases antes estudiadas. Al estudiar estos valores se observa que a medida que aumenta la concentración de ion activador, el bandgap crece.

Tabla 4.10. Valores bandgap fases  $Y_{2-x}Sm_xWO_6$  monoclinicas

$Sm^{3+}$	Y 1.98 Sm 0.02 WO 6	Y 1.94 Sm 0.06 WO 6	Y 1.90 Sm 0.10 WO 6	Y 1.86 Sm 0.14 WO 6	Y 1.82 Sm 0.18 WO 6
$E_g(eV)$	3.40	3.49	3.52	3.55	3.58

#### 4.2.6 Coordenadas colorimétricas CIE-1931.

Utilizando el software FORCE 2.0, se procesaron los espectros de emisión con el fin de caracterizar el color. Las coordenadas colorimétricas según los parámetros CIE-1931 se informan en la Tabla 4.11

Tabla 4.11. Coordenadas colorimétricas CIE-1931 para  $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ .

Muestra	$Y_{1.98}Sm_{0.02}WO_6$	$Y_{1.94}Sm_{0.06}WO_6$	$Y_{1.90}Sm_{0.10}WO_6$	$Y_{1.86}Sm_{0.14}WO_6$	$Y_{1.82}Sm_{0.18}WO_6$
$x$	0.35	0.46	0.49	0.52	0.52
$y$	0.29	0.32	0.33	0.34	0.34

Dependiendo de la concentración de ion  $Sm^{3+}$  en las muestras, las coordenadas varían según se muestra en la Fig. 4.20.

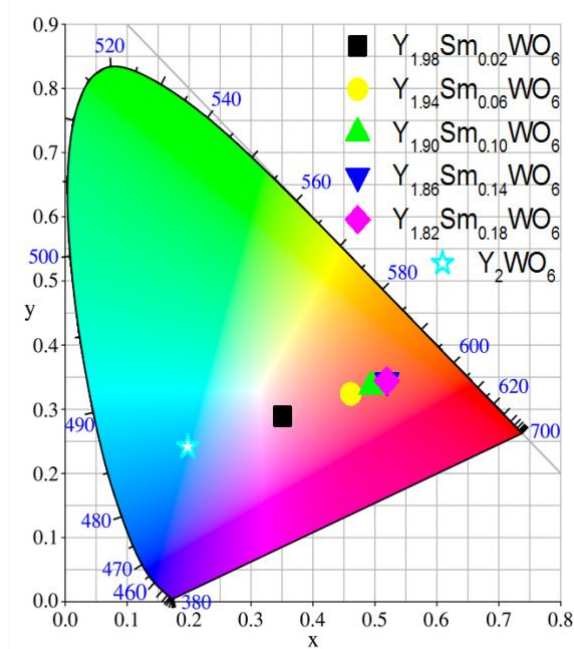


Fig. 4.20. Esquema de coordenadas CIE para las fases monoclinicas de formula general  $Y_{2-x}Sm_xWO_6$

#### 4.2.7 Desactivación radiativa

Con el fin de dilucidar el mecanismo de desactivación se estudió la variación de la intensidad de emisión en función de la energía de la fuente de excitación. La gráfica obtenida se muestra en la Fig. 4.21.

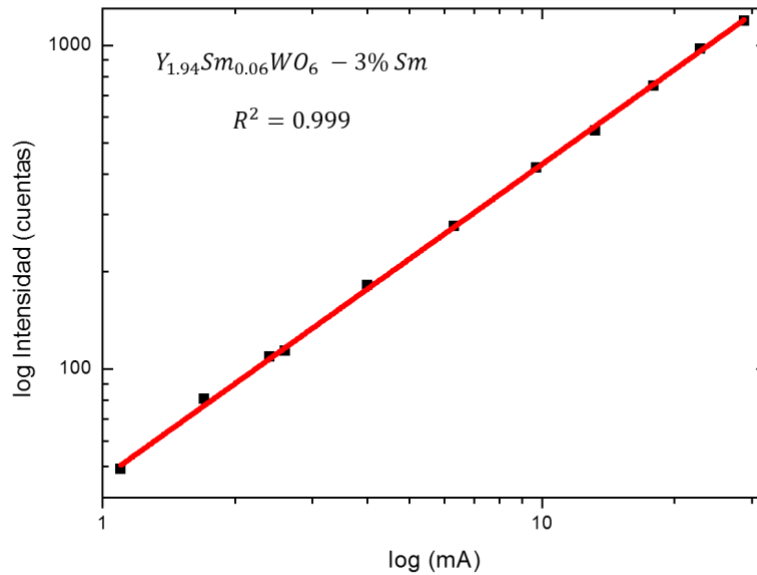


Fig. 4.21. Intensidad emitida respecto al voltaje producido por la fuente de excitación a 300nm y se siguió la emisión a 612nm, para el ion Sm<sup>3+</sup> en la fase monoclinica Y<sub>1.94</sub>Sm<sub>0.06</sub>WO<sub>6</sub>

El ajuste lineal de la dependencia del logaritmo de intensidad en función de la potencia de la lámpara, expresado en miliamperios (mA), para la fase Y<sub>1.94</sub>Sm<sub>0.06</sub>WO<sub>6</sub>, muestra un valor de pendiente igual a 0.97. Con esto se puede afirmar que el proceso de desactivación radiativa corresponde a un proceso de desplazamiento descendente<sup>69,92</sup>, donde un fotón de alta energía excita la muestra y se emite un fotón de menor energía.

### 4.3 $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ , fases monoclinicas con ion activador europio.

#### 4.3.1 Microscopia electrónica de barrido.

El estudio de la morfología de la muestra se realizó a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido.

La imagen indica la tendencia a formar aglomerados (Fig. 4.22).

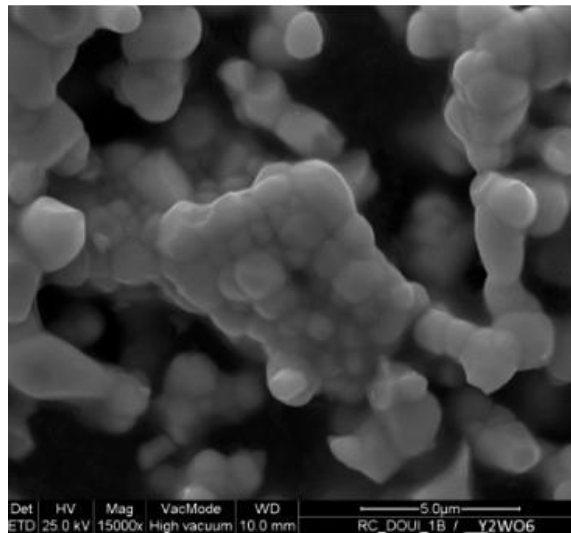


Fig. 4.22. Fotografía de microscopia electrónica de barrido para la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  sintetizada mediante reacción en estado sólido.

Mediante la técnica de espectroscopia de dispersión de rayos-x realizada al momento de registrar la imagen anterior, se corroboró la presencia de los elementos que conforman la fase estudiada,  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ . El resultado se muestra en la Fig. 4.23.

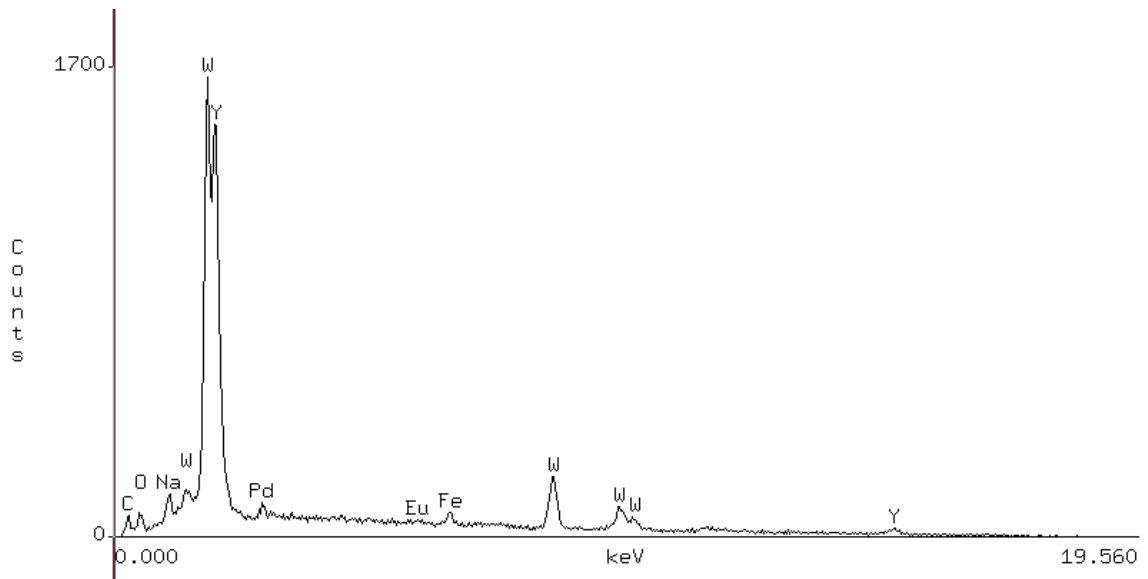


Fig. 4.23. Espectro de dispersión de rayos x para la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ .

En la figura anterior se observa la presencia de todos los elementos pertenecientes a la fase estudiada, viendo una coherencia en las bandas de más intensas respecto a los elementos mayoritarios esperados.

#### 4.3.2 Análisis térmico

Para estudiar la estabilidad térmica de la fase formada se realizó un análisis térmico diferencial (DSC) y un análisis térmico gravimétrico (TG), ambos medidos de forma simultánea.



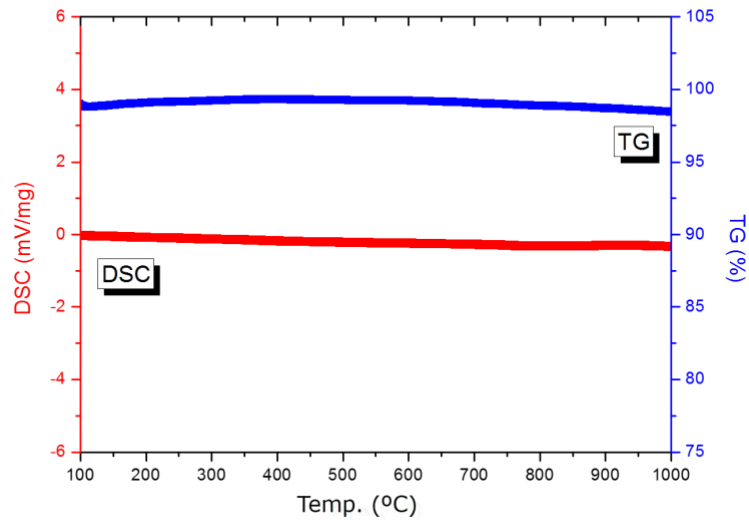


Fig. 4.24. Análisis térmico diferencial (DSC) en línea roja y el análisis termogravimétrico (TG) de color azul, para la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  sintetizada por reacción en estado sólido.

En análisis DSC no muestra cambio de fase, en el rango de temperatura estudiado. De manera similar, en el análisis TG no presenta pérdida de masa, con lo que se puede afirmar que la muestra es estable en todo el rango de temperatura estudiado.

### 4.3.3 Espectros de emisión y excitación.

En la Fig. 4.25 se muestran los espectros de emisión para las fases  $Y_{2-x}Eu_xWO_6$  monoclinica, donde se pueden apreciar las transiciones características para la configuración  $4f^6$  del ion  $Eu^{3+}$ , las cuales se informan en la Tabla 4.12.

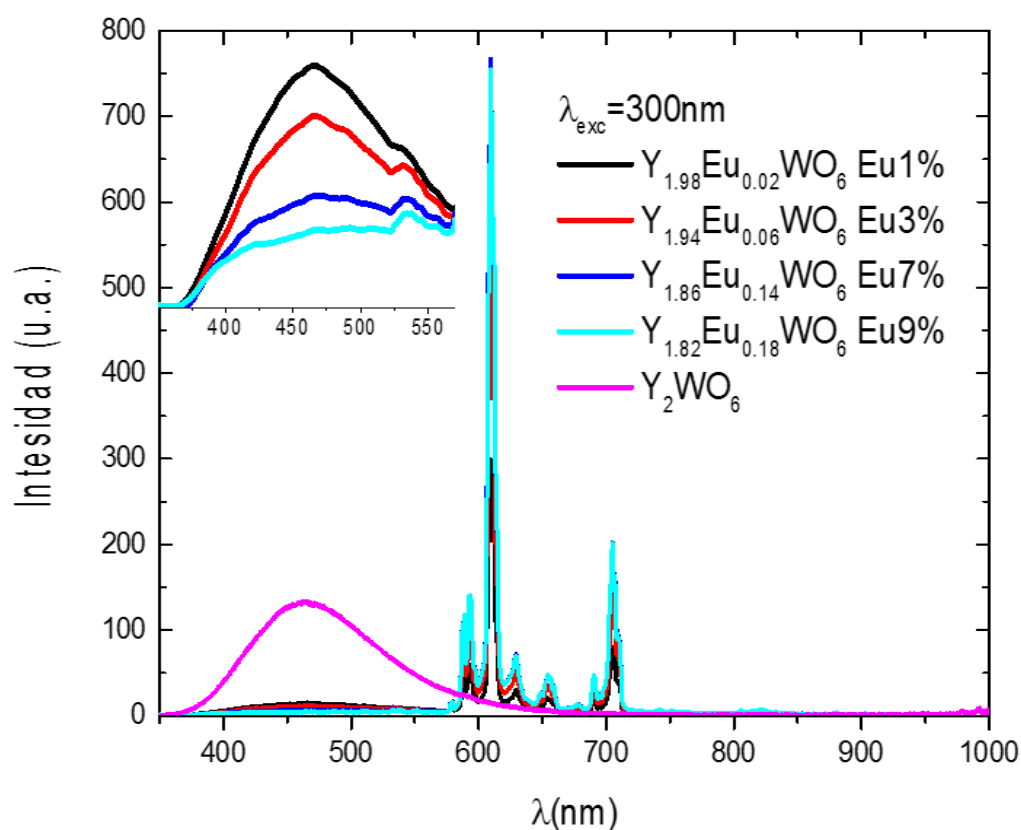


Fig. 4.25. Espectro de emisión fósforos  $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ , longitud de excitación 300nm.

Tabla 4.12. Transiciones f-f del ion  $Eu^{3+}$ .

Ion	Transición	$\lambda$ (nm)
$Eu^{3+}$	${}^5D_0 \rightarrow {}^{2s+1}L_j$	
	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	535nm
	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	590nm
	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	610nm
	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	655nm
	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	704nm

Al estudiar las muestras dopadas con ion  $Eu^{3+}$ , se presenta el máximo de emisión en la concentración de 7%, correspondiente a la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ . Adicional a las transiciones  $f \rightarrow f$  del ion activador, está presente una emisión ancha y centrada alrededor de 450nm, emisión correspondiente al complejo  $WO_6^{6-}$ , la cual disminuye su

intensidad en función del aumento de la concentración de ion activador. En el inserto de la Fig. 4.25 se puede observar como decrece la emisión a 450nm al incrementar el porcentaje de  $Eu^{3+}$  en las muestras. En la Fig. 4.26, queda de manifiesto el efecto de sensibilización de la matriz al ion europeo, ya que, a medida que decrece la intensidad de emisión de la matriz, aumenta la del ion activador.

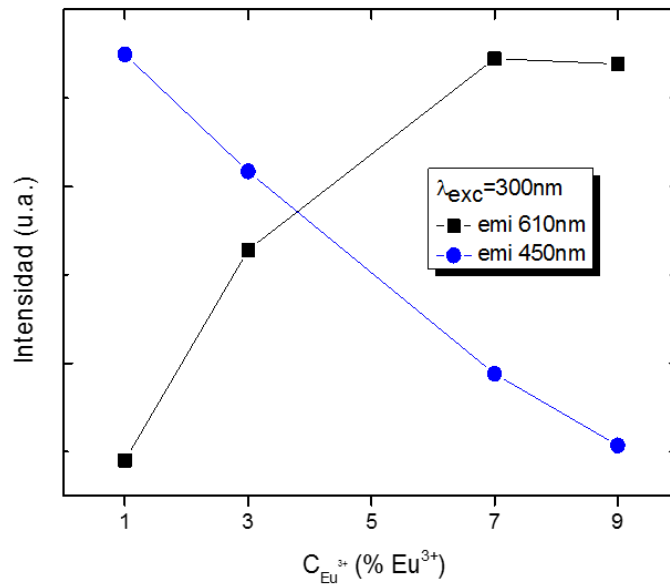


Fig. 4.26. Comportamiento experimental de la emisión respecto a la concentración de ion  $Eu^{3+}$ . En azul, emisión de la matriz y en negro, emisión del ion activador.

En la Fig. 4.27 se muestra el espectro de excitación para las fases optimizada,  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ , este espectro se obtuvo mediante el registro de la intensidad de emisión del ion  $Eu^{3+}$  a 610nm, transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . El espectro de excitación contiene las transiciones  $4f \rightarrow 4f$  del ion activador<sup>55,70,97,98</sup> ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  y  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ), además de estas transiciones, se presenta una banda ancha e intensa, centrada cerca de 280nm, la cual consiste en las bandas de transferencia de carga, debido a la interacción  $O^{2-} - Eu^{3+}$  y  $O^{2-} - W^{6+}$ . Una característica interesante de la banda de transferencia de carga es su caída en el rango UV cercano, que es similar a la observada en espectros de excitación para algunos vanadatos<sup>55</sup>.

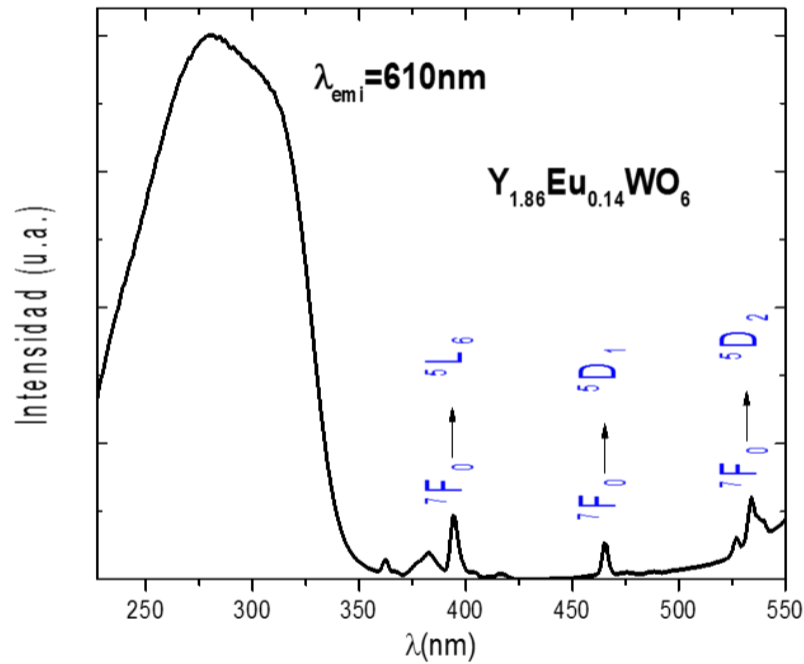


Fig. 4.27. Espectro de excitación de los fósforos  $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ , fase monoclinica con longitud de emisión de 610nm.

Al analizar la zona de excitación de los iones  $Eu^{3+}$ , se desprende que están gobernadas tanto por las transiciones  $f \rightarrow f$  y por la banda de transferencia de carga  $O^{2-} - Eu^{3+}$  y  $O^{2-} - W^{6+}$ , esta última siendo la más importante en el proceso de emisión, lo que refuerza el hecho de la transferencia de energía  $WO_6^{6-} - Eu^{3+}$ .

#### 4.3.4 Transferencia de energía.

Para estimar el efecto de la sensibilización de la matriz hacia el ion  $Eu^{3+}$ , se calculó la eficiencia de transferencia de energía ( $\eta_{ET}$ ) y la eficiencia del ion activador respecto a la matriz ( $\eta_{RE^{3+}}$ ), utilizando los espectros de emisión corregidos. Los resultados se muestran en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Eficiencia de transferencia de energía y eficiencia cuántica para la fase monoclinica.

$Eu^{3+}$	$\eta_{ET}$ (%)	$\eta_{Eu^{3+}}$ (%)
$Y_{1.98}Eu_{0.02}WO_6$	89.3	27.7
$Y_{1.94}Eu_{0.06}WO_6$	91.1	47.5
$Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$	94.8	63.1
$Y_{1.82}Eu_{0.18}WO_6$	96.6	61.2

De los resultados se desprende que a medida que aumenta la cantidad de ion  $Eu^{3+}$  la transferencia de energía  $WO_6^{6-} - Eu^{3+}$  se ve favorecida, siendo esta mayor que las encontradas en los iones previamente estudiados ( $Sm^{3+}$  y  $Yb^{3+}$ ).

Al analizar la eficiencia del ion activador respecto a la matriz, la mejor eficiencia se registró en la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ , lo cual coincide con lo estudiado experimentalmente Fig. 4.26, por lo tanto, en el proceso luminiscente del ion activador, la transferencia de energía matriz-ion activador debe ser completa, sin perdidas no radiativas.

#### 4.3.5 Curvas de decaimiento de emisión.

Con el fin de analizar el comportamiento de ion activador en los fósforos formados, se registraron las curvas de decaimiento de emisión, para esto se monitoreo la banda de emisión de 704nm al ser excitadas las muestras a una longitud de onda de 300nm. Los resultados obtenidos se ajustaron al modelo de Inokuti-Hirayama

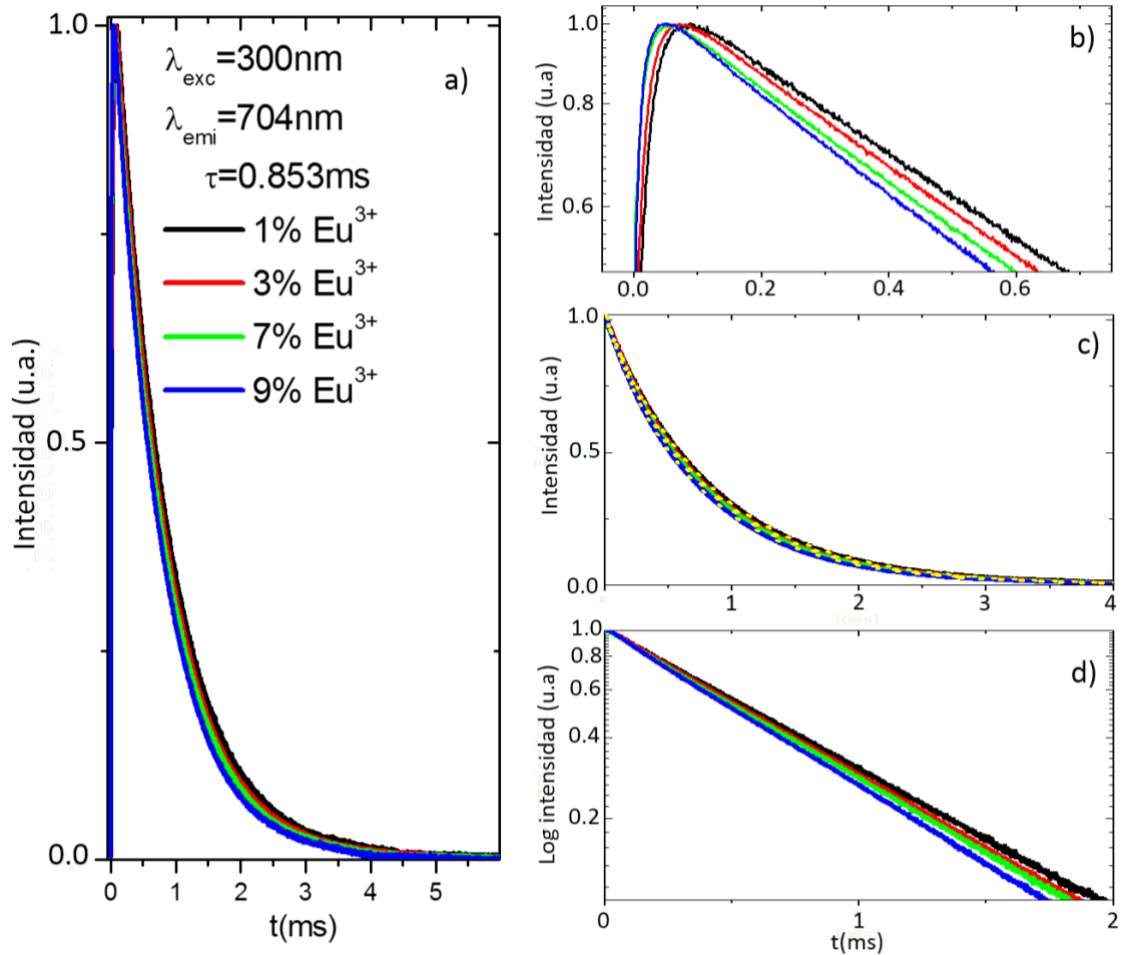


Fig. 4.28. a) Curva de decaimiento de emisión para las fases monoclinicas de formula general  $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ , excitadas a 300nm y seguimiento a 704nm, b) Acercamiento a la zona inicial de las curvas, c) en línea amarilla punteada se muestra el ajuste al modelo de Inokuti-Hirayama en la zona de caída de las curvas, c) intensidades expresadas en escala logarítmica.

En la Fig. 4.28 se muestran el registro de las curvas de decaimiento, en la Fig. 4.28-*a*, se observa como a medida que aumenta la concentración de ion activador el decaimiento se vuelve más rápido, lo que es coherente, ya que, a mayor concentración mayor deben ser las interacciones presentes. En la Fig. 4.28-*b*, se muestra una ampliación a la zona inicial de la curva de decaimiento, donde observa una subida al inicio y luego el descenso, lo que se conoce como *risetime*; esto es producto del mayor tiempo que tarda en poblarse el nivel emisor. En la Fig. 4.28-*c*, se muestra el ajuste de las curvas utilizando

el modelo de Inokuti-Hirayama, el cual se realizó sólo en la zona de caída, luego del *risetime*. Los parámetros ajustados se informan en la Tabla 4.14. En la Fig. 4.28-d, se presenta la zona de caída de las curvas en escala logarítmica, esto para ver si hay pérdida de la linealidad, lo cual no se aprecia en este grupo fases estudiadas.

Tabla 4.14. Ajuste de las curvas de decaimiento al modelo de Inokuti-Hirayama.

	$I_0$	$Q$	$\chi^2 \cdot 10^{-5}$	$R^2$
$Y_{1.98}Eu_{0.02}WO_6$	1.02	0.0267	1.04	0.9998
$Y_{1.94}Eu_{0.06}WO_6$	1.04	0.0856	0.977	0.9998
$Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$	1.04	0.115	0.913	0.9999
$Y_{1.82}Eu_{0.18}WO_6$	1.06	0.193	1.86	0.9997

El ajuste al modelo de Inokuti-Hirayama se realizó utilizando la curva del menor dopaje de ion  $Eu^{3+}$ , con el fin de determinar el tiempo de vida intrínseco, esto debido; a menor concentración de ion activador, menores serán los procesos de transferencias de energía presentes. El tiempo de vida intrínseco es de 0.853ms. Con este valor, se ajustaron las curvas en la zona de caída, encontrando así los valores del parámetro  $Q$  para cada una.

En la Fig. 4.29 se muestra el comportamiento del parámetro de transferencia  $Q$  del ion  $Eu^{3+}$ , donde se observa que a medida que la concentración del ion activador aumenta, el parámetro aumenta, esto quiere decir, a mayor cantidad de ion activador mayor es el grado de transferencia de energía en la muestra. El ajuste lineal muestra que el intercepto de este parte desde el origen, descartando así la presencia de interacciones que el modelo no contemple, tales como la formación de clusters.

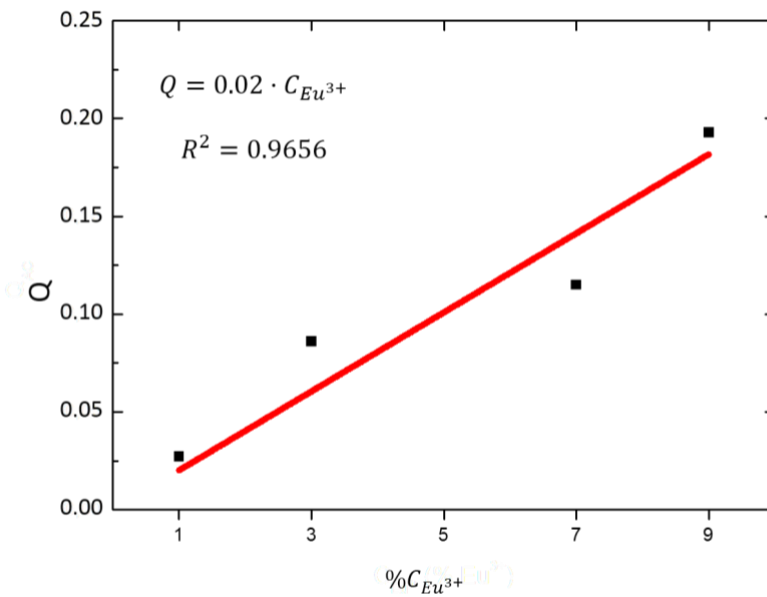


Fig. 4.29. Esquema de Q vs. Concentración de Eu<sup>3+</sup>.

Con el fin de calcular el radio crítico  $R_0$  se igualó  $\frac{c}{c_0}$  a  $\frac{Q}{\Gamma(1-\frac{3}{5})}$ , el ajuste de esto se muestra en la Fig. 4.30, obteniendo así un valor de  $R_0$  igual a 2.48Å.

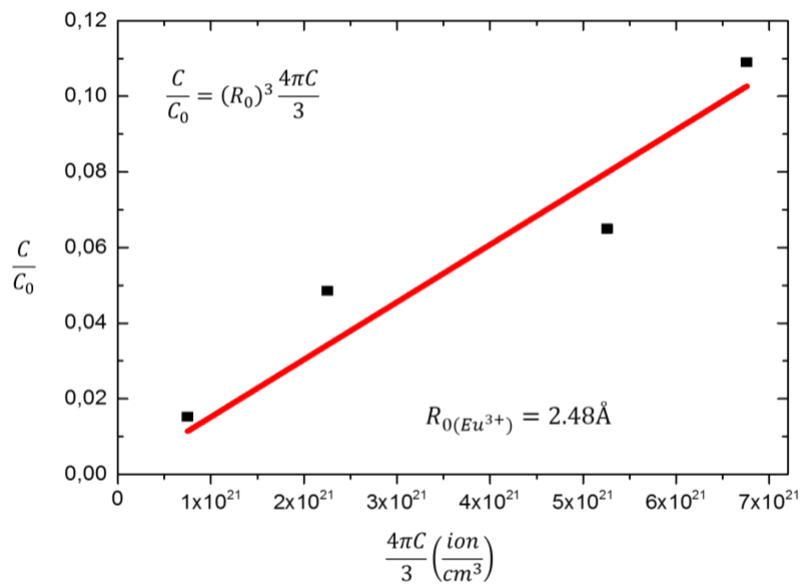


Fig. 4.30. Relación de  $C/C_0$  vs.  $(4\pi C/3)$ .  $C/C_0$  es el valor del ajuste de las interacciones dipolares respecto a la concentración de Sm<sup>3+</sup>, en las fases monoclinicas de formula general  $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ .



Conociendo el radio crítico se determinó el valor de  $C_{DA}$  y  $C_0$  para el ion  $Eu^{3+}$ , valores informados en la Tabla 4.15. El valor de  $C_{DA}$  a pesar de ser pequeño, es coherente si se contrasta con el comportamiento del parámetro de transferencia de energía  $Q$  respecto a la concentración, ya que, al aumentar la concentración del ion activador, aumenta  $Q$  pero no de forma significativa, adicional a esto, este valor de  $C_{DA}$  y  $C_0$  son similar a los reportado en literatura por Xinmin Zhang y colaboradores<sup>98</sup> en otra matriz.

Tabla 4.15. Parámetros  $R_0$ ,  $C_{DA}$  y  $C_0$  para cada ion  $Eu^{3+}$ .

	$Eu^{3+}$
$R_0/(\text{Å})$	2.48
$C_{DA}/(\frac{cm^6}{s})$	$2.73 \cdot 10^{-43}$
$C_0/(\frac{ion}{cm^3})$	$1.57 \cdot 10^{22}$

#### 4.3.6 Método de Parent

Utilizando el software FORECE 2.0, se simuló el comportamiento de la emisión en función de la concentración, como lo plantea Parent.

Como se observa en la Fig. 4.31, la simulación de la emisión en función de la concentración y el comportamiento experimental en función de la concentración, es concordante entre sí, ambas alcanzan el máximo de emisión del ion activador cuando la concentración es igual al 7% de europio, correspondiendo a la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ , tal como se registró experimentalmente. En ambos casos, la emisión del ion activador es gradual hasta llegar al máximo, luego de esto se presenta una suave disminución. De igual forma la emisión, correspondiente a la matriz, disminuye gradualmente. Con esto, se puede afirmar que el modelo antes planteado da explicación a los procesos de transferencia de energía entre la matriz ópticamente activa y el ion activador.

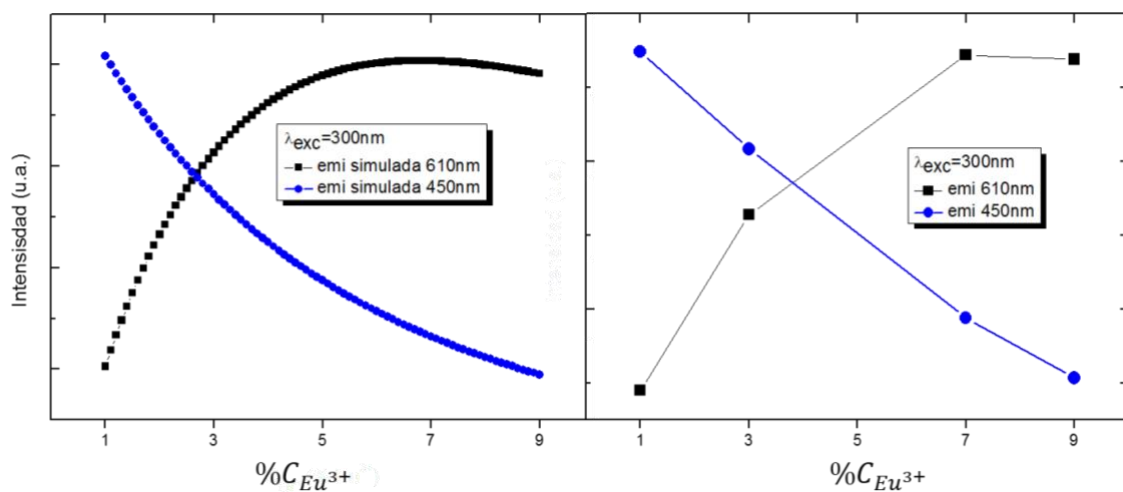


Fig. 4.31. Comportamiento simulado (izquierda) y experimental (derecha) de la emisión en función de la concentración de ion  $\text{Eu}^{3+}$ . En azul, emisión de la matriz y en negro, emisión del ion activador.

### 4.3.7 Reflectancia difusa UV-visible.

Para estimar el bandgap óptico ( $E_g$ ) se realizaron las medidas de reflectancia difusa UV-visible de cada una de las fases estudiadas, las que se muestran en la siguiente figura.

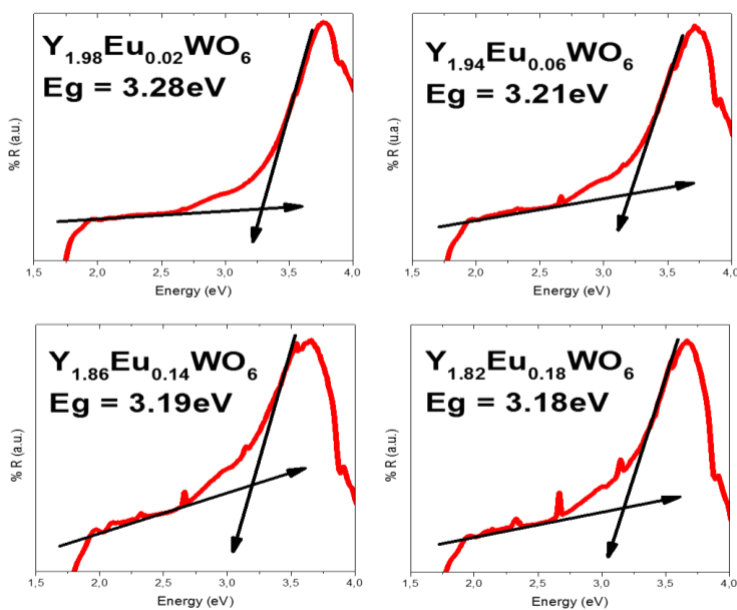


Fig. 4.32. Reflectancia difusa UV-visible de  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{WO}_6$ , fase monoclinica.

En la Tabla 4.16 se informan los valores de las fases antes estudiadas, mientras que el valor obtenido para la matriz  $Y_2WO_6$  es de 3.00 eV.

Tabla 4.16. Valores bandgap fases  $Y_{2-x}Eu_xWO_6$  monoclinicas.

$Eu^{3+}$	Y <sub>1.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> WO <sub>6</sub>	Y <sub>1.94</sub> Eu <sub>0.06</sub> WO <sub>6</sub>	Y <sub>1.86</sub> Eu <sub>0.14</sub> WO <sub>6</sub>	Y <sub>1.82</sub> Eu <sub>0.18</sub> WO <sub>6</sub>
$E_g$ (eV)	3.28	3.21	3.19	3.18

### 4.3.8 Coordenadas colorimétricas CIE-1931.

La caracterización del color se realizó utilizando el software FORCE 2.0, mediante el cual se procesaron los espectros de emisión con el fin de obtener los parámetros CIE-1931. Los valores de las coordenadas  $x$  e  $y$  para cada una de las fases estudiadas se detalla en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17. Coordenadas colorimétricas CIE-1931 para  $Y_{2-x}Eu_xWO_6$

$Eu^{3+}$	Y <sub>1.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> WO <sub>6</sub>	Y <sub>1.94</sub> Eu <sub>0.06</sub> WO <sub>6</sub>	Y <sub>1.86</sub> Eu <sub>0.14</sub> WO <sub>6</sub>	Y <sub>1.82</sub> Eu <sub>0.18</sub> WO <sub>6</sub>
$x$	0.51	0.58	0.62	0.63
$y$	0.32	0.33	0.34	0.34

A medida que aumenta la concentración de ion  $Eu^{3+}$  en las muestras, las coordenadas colorimétricas se desplazan tal como se muestra en Fig. 4.33.

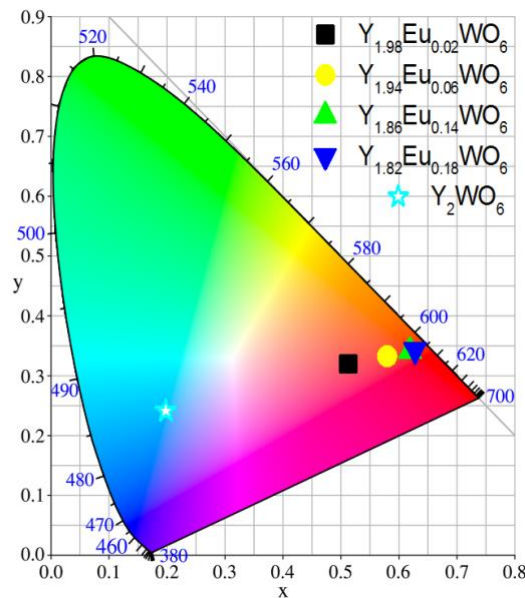


Fig. 4.33. Esquema de coordenadas CIE para las fases monoclinicas de formula general  $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ .

### 4.3.9 Desactivación radiativa

Para dilucidar el tipo de desactivación radiativa, se registró la intensidad de la luz emitida en función de la energía de la fuente de excitación (ver Fig. 4.34), donde se excitó a 300nm y se siguió la emisión a 610nm. El ajuste lineal de la dependencia del logaritmo de intensidad en función de la potencia de la lámpara, expresado en logaritmo de miliamperios (mA), para la muestra optimizada  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ , muestra un valor de pendiente igual a 1.02. Con esto se puede afirmar que el proceso de desactivación radiativa corresponde a un proceso de desplazamiento descendente<sup>69,92</sup>, donde un fotón de alta energía excita la muestra y se emite un fotón de menor energía.

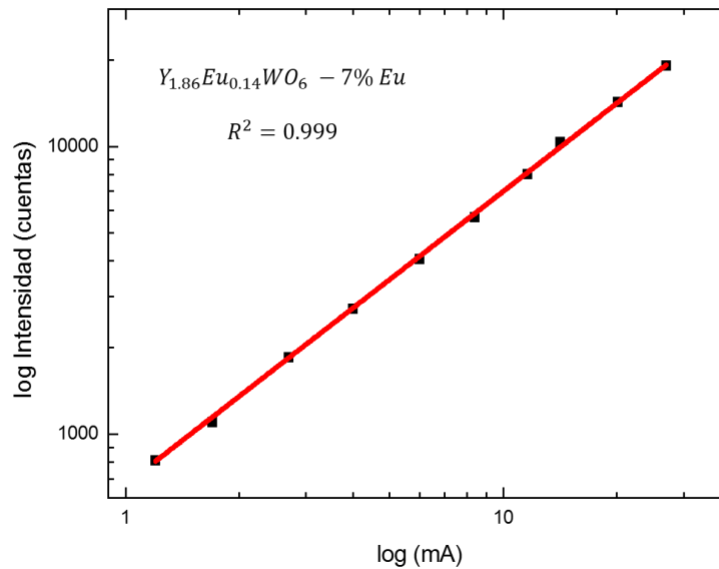


Fig. 4.34. Intensidad de luz emitida vs. Voltaje de la fuente de excitación

## 5 Co-dopadas con ion $\text{Bi}^{3+}$

Fases optimizadas y co-dopadas.

## 5.1 De la estructura para las fases $Y_{2-x-y}RE_xBi_yWO_6$

Una vez obtenidas las fases optimizadas para cada ion activador, se procedió a estudiar las propiedades ópticas al incorporar ion  $Bi^{3+}$ . Obteniendo compuestos de formula general  $Y_{2-x-y}RE_xBi_yWO_6$  donde "y" es 0.02, 0.04 y 0.06 de acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente. Los registros de los difractogramas se muestran en la Fig. 5.1.

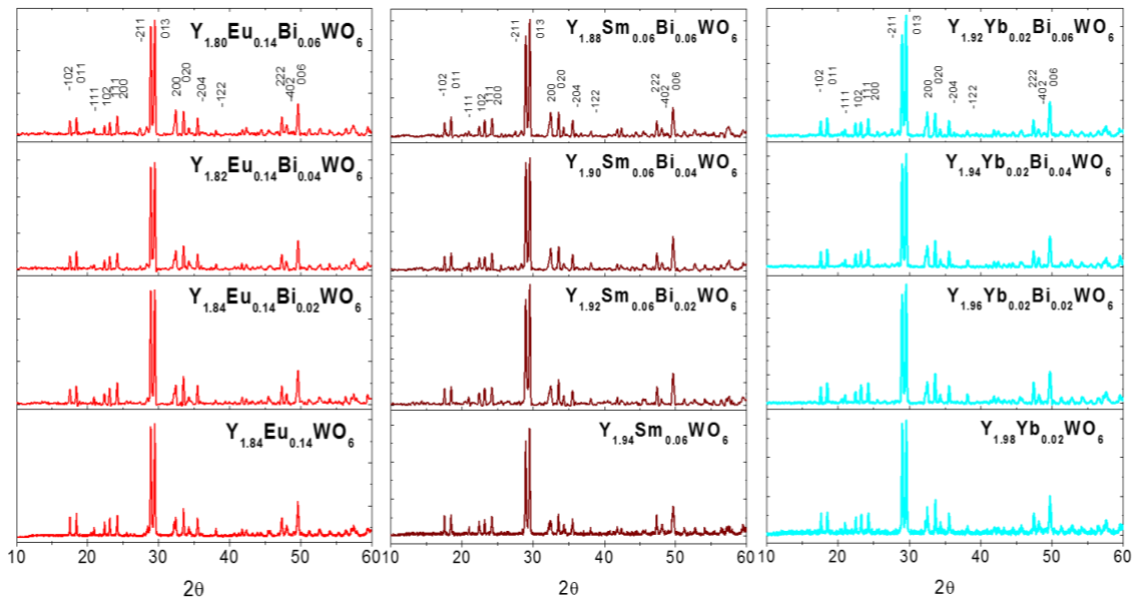


Fig. 5.1. Difractograma de polvo para fases co-dopadas con ion  $Bi^{3+}$  monoclinicas optimizadas.

Estos resultados se muestran que las fases sintetizadas mediante la reacción en estado sólido, al incorporar el ion  $Bi^{3+}$ , son isoestructurales con su respectiva fase optimizada, es decir, cristalizan en el sistema monoclinico ya descrito para la fase  $Y_2WO_6$ . En estas fases tampoco se observan impurezas presentes.

## 5.2 Espectros de emisión y excitación.

Una vez sintetizadas las muestras se registraron las propiedades ópticas, para este esto se registraron los espectros de emisión, los cuales se muestran en la Fig. 5.2.

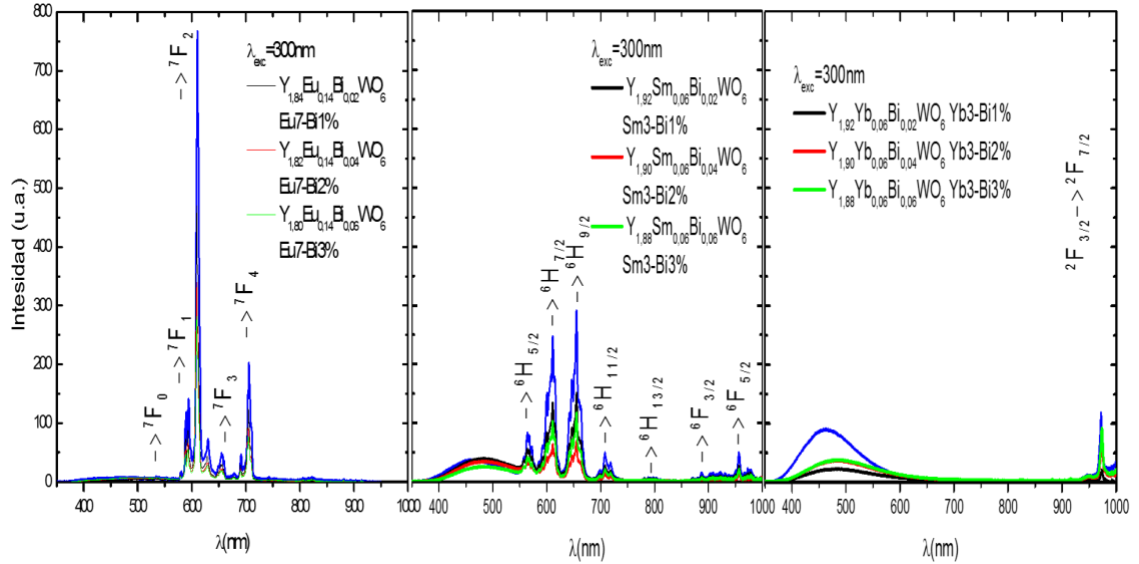


Fig. 5.2. Espectro de emisión fósforos co-dopados con ion  $Bi^{3+}$  (negro, rojo y verde) en azul fósforo optimizado sin co-dopar, longitud de excitación 300nm

En cada uno de estos espectros, se observó que la intensidad de la emisión disminuye al incorporar ion  $Bi^{3+}$ , indicando distintos procesos en la emisión de estos fósforos.

Al estudiar la región cercana a 450nm en estas fases se observa un desplazamiento a longitudes de onda mayor de las fases co-dopadas con ion  $Bi^{3+}$ , respecto a las sin co-dopar. Este desplazamiento se puede atribuir a la emisión característica del ion bismuto<sup>100,101</sup>, ver Fig. 5.3. Se puede inferir que la emisión independiente del ion  $Bi^{3+}$ , compite con los procesos de emisión de los iones activadores ( $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ )

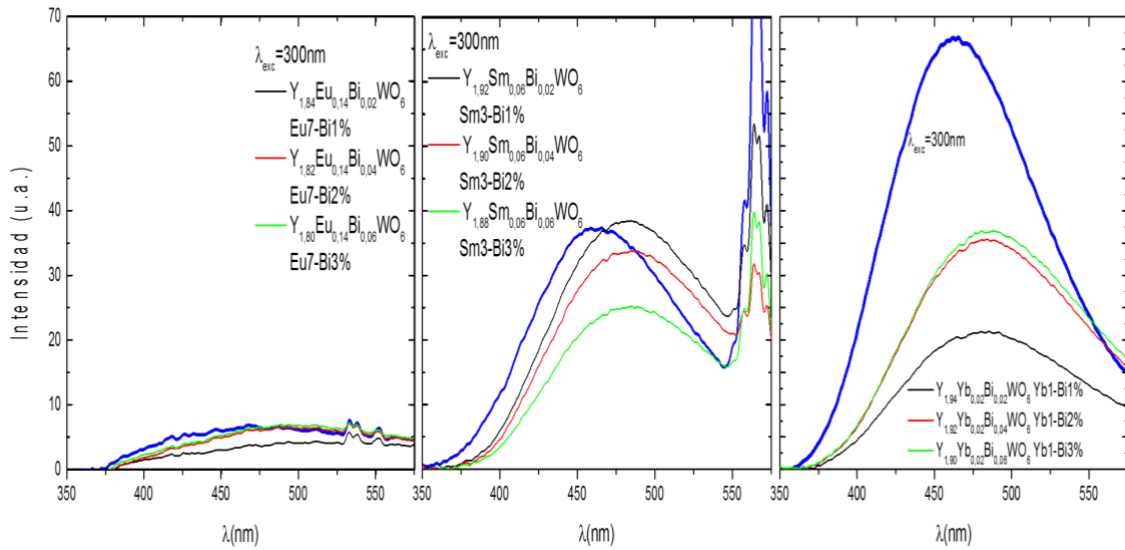


Fig. 5.3. Espectro de emisión fósforos co-dopados con ion  $\text{Bi}^{3+}$  (negro, rojo y verde) en azul fósforo optimizado sin co-dopar, zona comprendida entre 350 a 575nm.

Se registraron los espectros de excitación de las fases co-dopadas realizando el seguimiento a los iones activadores, el registro de estos espectros se comparó con las fases optimizadas y con la incorporación de  $\text{Bi}^{3+}$ , tal como se muestra en la Fig. 5.4.

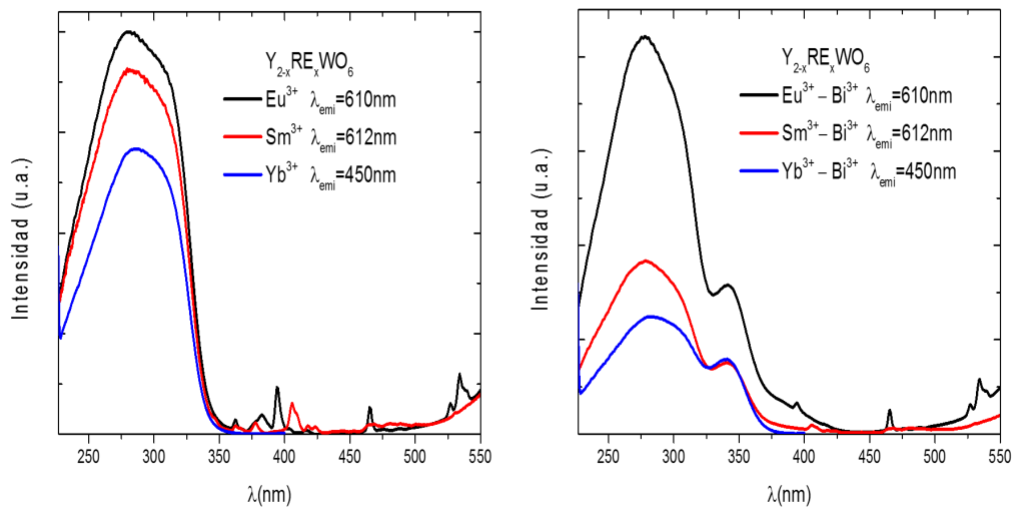


Fig. 5.4. Espectro de excitación de fases optimizadas sin co-dopar (izquierda) y co-dopadas con ion  $\text{Bi}^{3+}$  (derecha).



Cuando está presente el ion co-dopante, se observa una nueva banda cercana a los 330nm<sup>102,103</sup>, la cual se puede atribuir a banda de transferencia de carga  $Bi^{3+} - O^{2-}$ .

Con lo estudiado hasta ahora y con la información de los espectros de emisión y excitación, se puede afirmar que el ion  $Bi^{3+}$  no transfiere energía al ion activador. Es posible postular que al incorporar el agente co-dopante los procesos de emisión de los iones, compiten entre sí, no favoreciendo la emisión total de las muestras, por lo tanto, la incorporación del ion no favorece la emisión de los fósforos inorgánicos propuestos en el rango visible del espectro, por lo que se descarta su utilización como conversores de energía en celdas solares sensibilizadas por colorantes.

## **6 Dispositivo.**

Celdas solares sensibilizadas por colorantes

## 6.1 Fase $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ depositada con $TiO_2$ sobre vidrios

### 6.1.1 Caracterización de los vidrios

El estudio comparativo de cada una de las fases dopadas, indica que el fósforo con mejor posibilidad para ser utilizado en la celda sensibilizada por colorante fue la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ . En la Fig. 6.1 se muestra el difractograma de  $TiO_2$ , donde se ha incorporado  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  en distintas proporciones, formando una mezcla física.

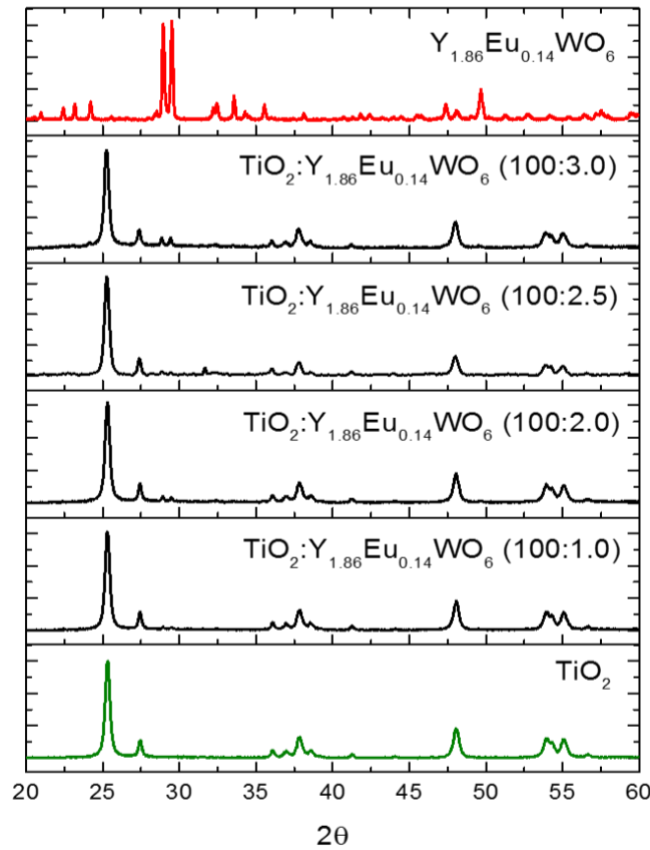


Fig. 6.1. Difractogramas de mezcla de  $TiO_2$  y  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  depositado en vidrios. Difractograma rojo (superior), fósforo puro. Difractograma verde (inferior), óxido de titanio puro. Difractogramas negros, mezclas de fósforo y óxido de titanio depositados en vidrios

A medida que aumenta la cantidad de fósforo en la mezcla, empieza a aparecer unos máximos cercanos a  $29^\circ$  en escala de  $2\theta$  del difractograma. En la Fig. 6.2 se muestra un estudio detallado de la zona comprendida entre  $27^\circ$  y  $30^\circ$  en escala de  $2\theta$ , correspondientes a los planos de la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ , en la mezcla física.

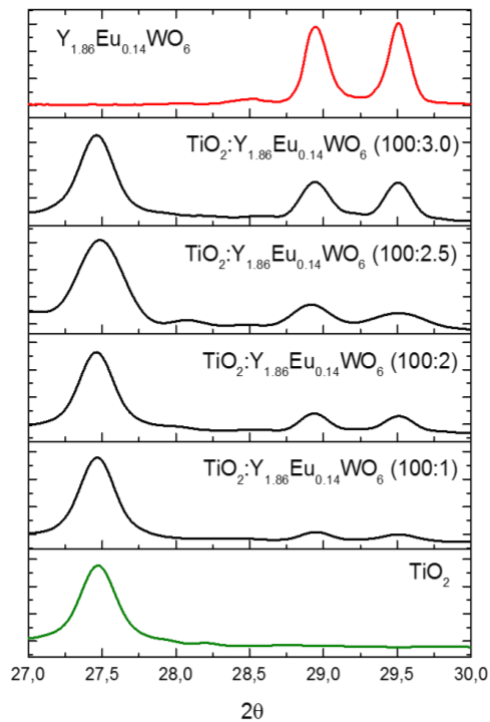


Fig. 6.2. Acercamiento de difractogramas entre 27 a 30 grados. Difractograma rojo (superior), fósforo puro. Difractograma verde (inferior), óxido de titanio puro. Difractogramas negros, mezclas de fósforo y óxido de titanio depositados en vidrios.

### 6.1.2 Espectros de emisión de los fósforos en vidrios

Los espectros de emisión se registraron excitando los fotoánodos con radiación de 300nm y realizando un barrido en las emisiones desde 350nm a 750nm, como se muestra en la Fig. 6.3. La máxima emisión se alcanzó cuando la mezcla  $TiO_2:Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  está en la proporción 100: 2.5 (2.5% de fósforo en masa). Por esta razón, se elige esta mezcla para montar los dispositivos.

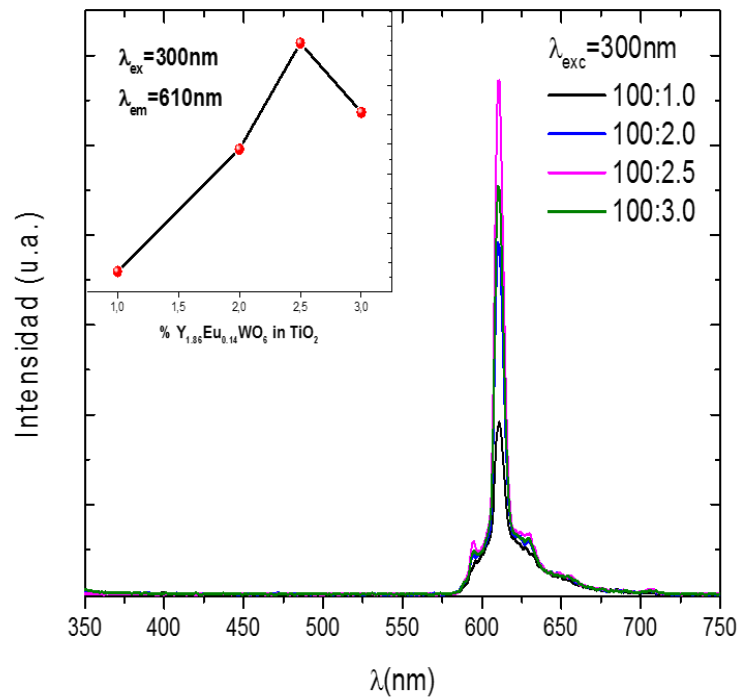


Fig. 6.3. Espectro de emisión de la mezcla de  $TiO_2$  y  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  depositado en vidrios, longitud de excitación 300nm.

### 6.1.3 Reflectancia difusa UV-visible de los fósforos en vidrios

Con el propósito de comparar el ancho de absorción ( $E_g$ ) de  $TiO_2$  puro y en relación con  $TiO_2$  mezclado con el fósforo  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ , se analizó el espectro de reflectancia difusa, Fig. 6.4. El valor de  $E_g$  para el  $TiO_2$  es de 3.13 eV, en tanto que,  $TiO_2:Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  muestra un valor de 3.14 eV.

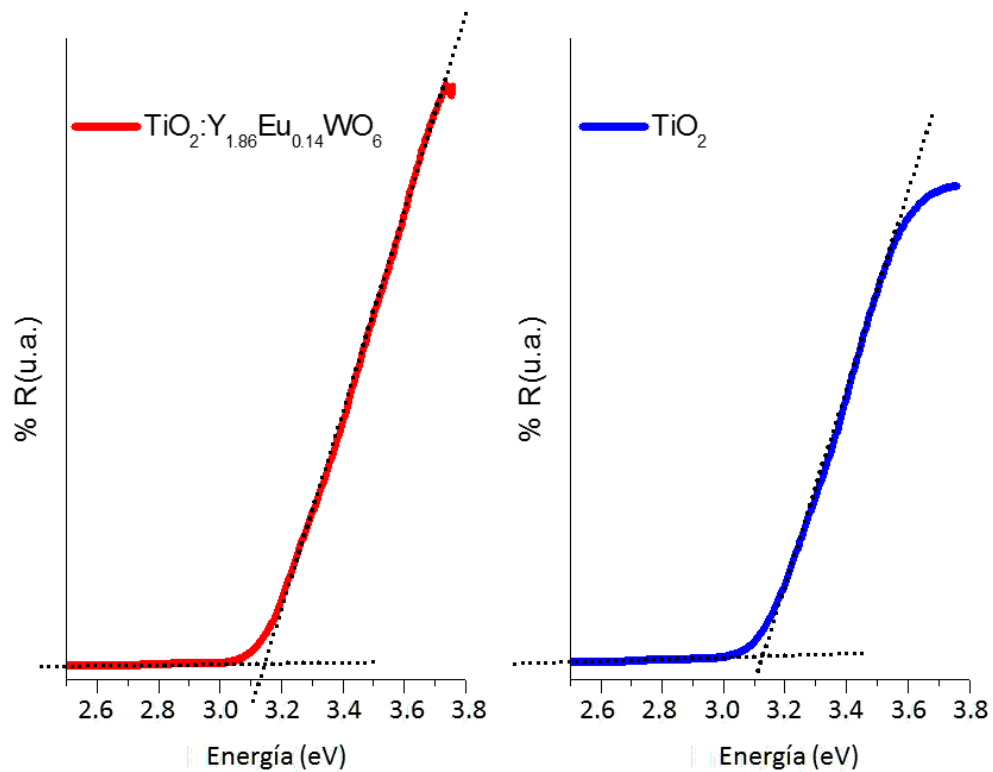


Fig. 6.4. Reflectancia difusa UV-visible de  $TiO_2:Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  (derecha, línea roja) y de  $TiO_2$  (izquierda, línea azul).

#### 6.1.4 Superficie de los fósforos en vidrios

El análisis de la superficie de los fotoánodos de  $TiO_2$  y  $TiO_2:Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ , fue realizado por microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia de fuerza atómica (MFA). Este análisis muestra que, en el ánodo con fase dopada presenta una disminución del número de poros respecto al  $TiO_2$  puro, lo mismo se pudo apreciar en las imágenes MFA (ver Fig. 6.5).

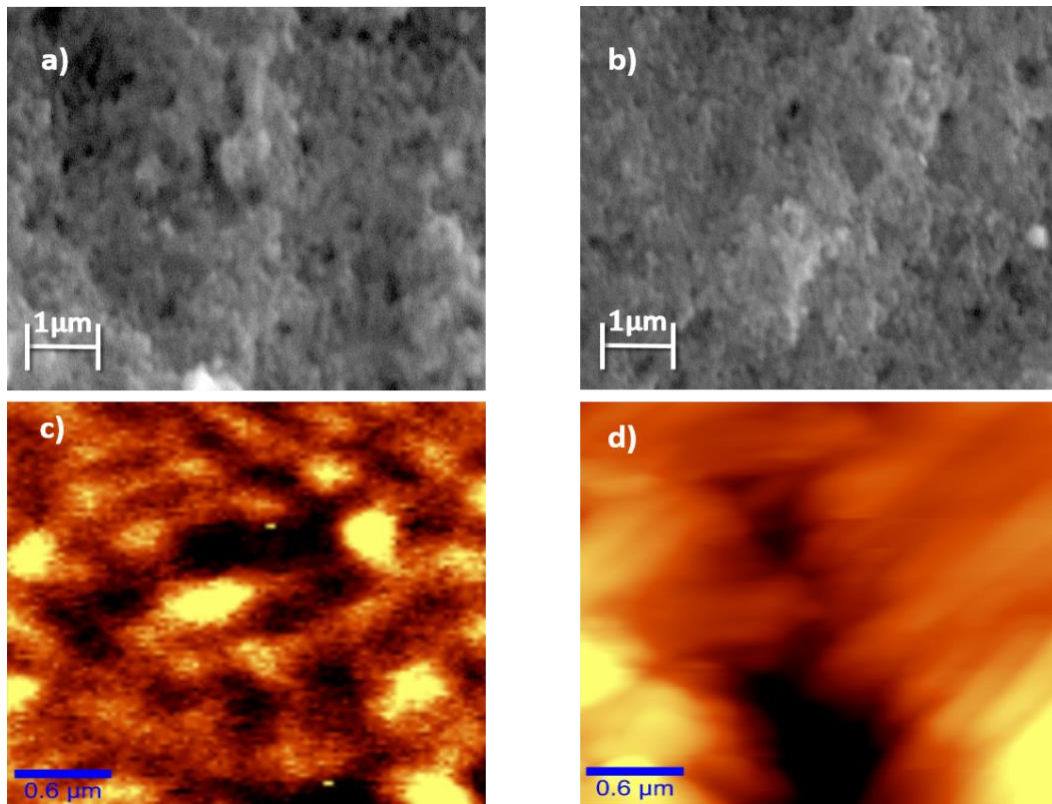


Fig. 6.5. Vidrios sinterizados, MEB con la mezcla de  $TiO_2$  sin fósforo (a) y con fósforo (b), MFA con la mezcla de  $TiO_2$  sin fósforo (c) y con fósforo (d).

## 6.2 Colorante

Se analizó la cantidad de colorante absorbido por los fotoánodos de las celdas solares sensibilizadas por colorantes. Este es un factor importante, ya que, la cantidad de colorante absorbido tiene incidencia en la eficiencia de la celda<sup>104</sup>.

El análisis del colorante absorbido se realizó mediante espectroscopia de absorción UV-Vis. El colorante es removido del fotoánodo, mediante inmersión en solución 1M de NaOH. Las soluciones obtenidas se estandarizan y se analizan. Para cuantificar la concentración de colorante, se utilizó la curva de calibración que se muestra en la Fig. 6.6.

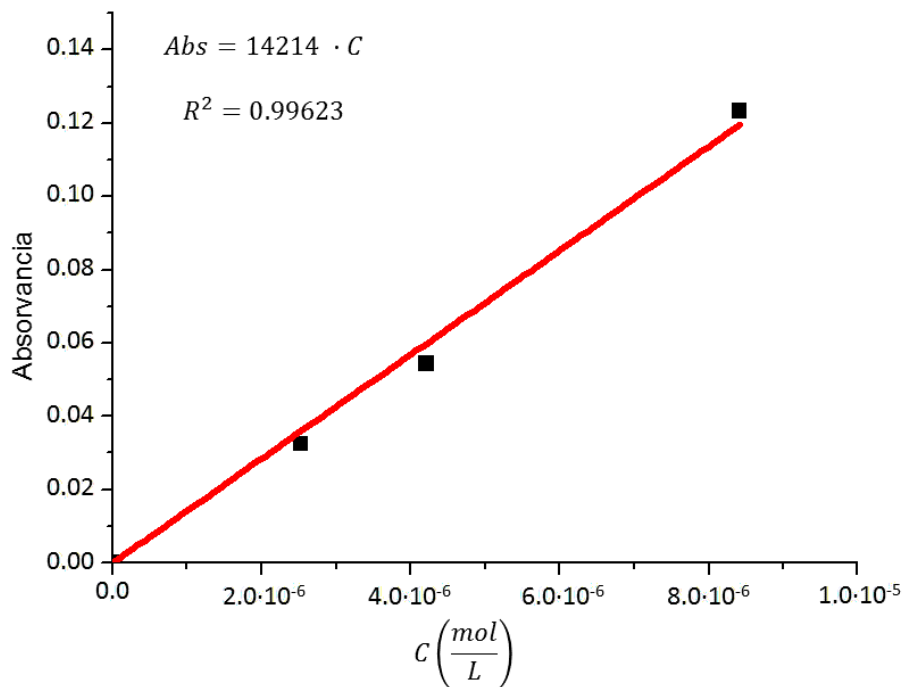


Fig. 6.6. Curva de calibrado colorante N-719



De esta curva se obtiene el coeficiente de extinción molar, valor concordante con lo reportado en literatura.

Los resultados muestran que los fotoánodos preparados con la mezcla  $TiO_2:Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  en proporción 100: 2.5 absorben menos colorante por centímetro cuadrado, 48% menos de colorante en comparación al ánodo prístino. En la Tabla 6.1 se muestran los resultados de este análisis.

*Tabla 6.1. Concentración de colorante N-719 por centímetro cuadrado, de las muestras analizadas. Se sintetizan dos fotoánodos con fósforo y tres sin fósforo.*

Vidrio	$\frac{Mol}{cm^2}$
Con fósforo – A	$0.9 \cdot 10^{-7}$
Con fósforo – B	$1.0 \cdot 10^{-7}$
Sin fósforo – 1	$1.6 \cdot 10^{-7}$
Sin fósforo – 2	$1.4 \cdot 10^{-7}$
Sin fósforo – 3	$1.5 \cdot 10^{-7}$

En la Fig. 6.7 se muestra que el ánodo preparado con la mezcla  $TiO_2:Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  en proporción 100: 2.5 absorbió menos colorante, resultado que va en directa concordancia con el menor número de mesoporos observado por microscopia electrónica de barrido.

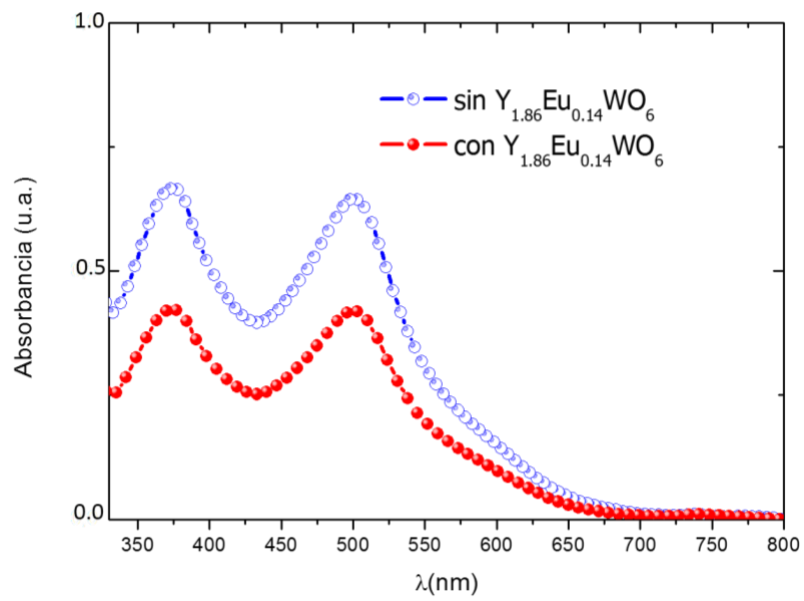


Fig. 6.7. Absorción espectral de colorante N-719 liberado del fotoánodo con fósforo (línea roja) y sin fósforo (línea azul).

## 7 Evaluación del dispositivo.

### 7.1 Curva I-V

Se ensamblan celdas solares sensibilizadas por colorante donde el fotoánodo contiene  $TiO_2$  puro y otra donde contiene  $TiO_2$  mezclado con el fósforo inorgánico  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ .

La curva I-V de ambas celdas, se muestra en la Fig. 7.1.

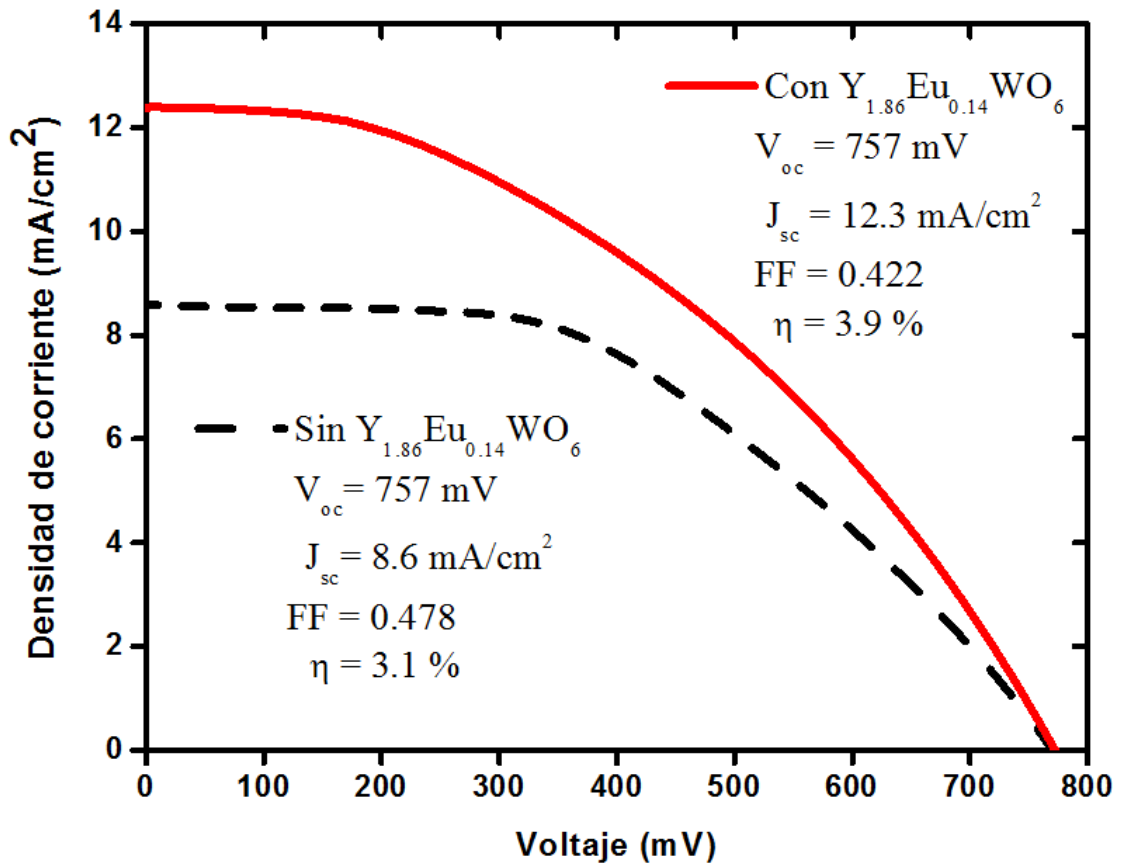


Fig. 7.1. Curva IV para celda con (línea roja) y sin (línea negra y segmentada) fósforo  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ .

Como se puede observar en la Fig. 7.1 la eficiencia global de conversión solar a eléctrica ( $\eta$ ), es mayor en el caso de la muestra con fósforo, lo que evidencia una mayor generación de corriente en ese dispositivo. Este parámetro aumento en un 25.8%, respecto a la celda sin fósforo. Igualmente, la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) aumento en un 43%. La tensión de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) se mantiene en ambas muestras, con y sin fósforo.

Este análisis permite obtener los valores de resistencia serial ( $R_s$ ) y resistencia de derivación ( $R_{sh}$ ). El valor de  $R_s$  depende de los contactos y semiconductores en una celda convencional, mientras que  $R_{sh}$  depende de los defectos dentro de la celda. Los valores obtenidos para cada celda se informan en la *Tabla 7.1*.

*Tabla 7.1. Tabla de  $R_s$  y  $R_{sh}$  para las celdas solares sensibilizadas por colorante sin y con fósforo  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ .*

	<i>Sin <math>Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6</math></i>	<i>Con <math>Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6</math></i>
$R_s$ (Ohm/cm <sup>2</sup> )	10.8	9.8
$R_{sh}$ (Ohm/cm <sup>2</sup> )	2036	1657

Los resultados de la *Tabla 7.1* muestran que la celda con fósforo tiene valores menores de resistencias, lo cual es coherente con el valor de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) obtenido. Si la resistencia disminuye, mayor número de electrones se transportan y por consecuencia un aumento en la eficiencia.

El valor de la resistencia de transporte de carga,  $R_{CT}$  (ver anexo 10.2), indica que, a menor valor de resistencia de transporte de carga, el transporte de electrones será más rápido, en consecuencia, una mejora en la eficiencia de conversión para el dispositivo. Los valores de  $R_{CT}$  para la celda con fósforo es de  $3.6\Omega$ , y para la celda formada sólo con  $TiO_2$  es de  $4.8\Omega$ . Esto implica que la transferencia de electrones del  $TiO_2:Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  es más eficiente que la del electrodo de  $TiO_2$  prístino<sup>105,106</sup>.

## 7.2 Eficiencia de conversión de fotón incidente, IPCE.

También se analizó la eficiencia de conversión de fotón incidente (IPCE por sus siglas en inglés, incident photon-to-current efficiency), el cuál se calcula conociendo la corriente producida por la celda solar a una determinada longitud de onda de excitación. En la Fig. 7.2 se muestra el espectro IPCE para el dispositivo con fósforo y sin fósforo

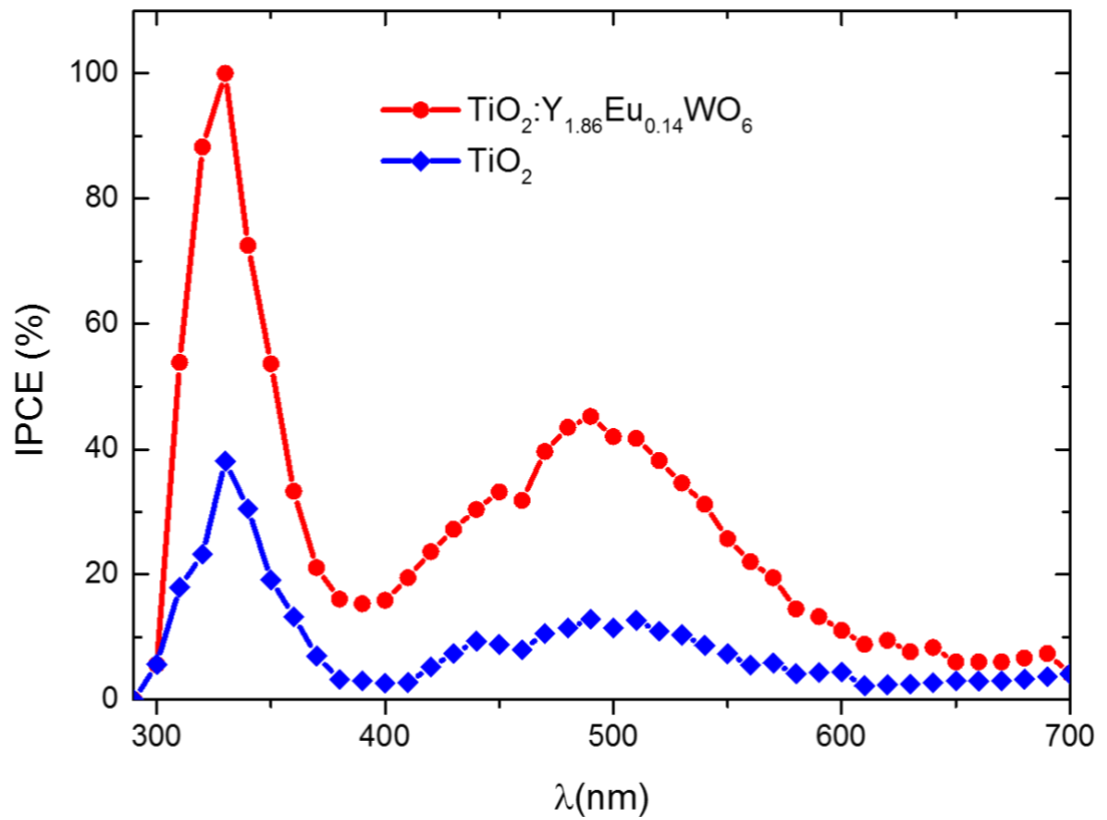


Fig. 7.2. IPCE% CSSC con fósforo (línea roja) y sin fósforo (línea azul).

Como se aprecia en la Fig. 7.2, un mayor número de fotones son fotoconvertidos en electricidad en la celda solar sensibilizada por colorante acoplada con el fósforo  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ .

Esto va en coherencia con lo calculado por el parámetro  $Z$ , ver anexo 10.3. Este parámetro es un factor que proporciona información sobre la eficiencia de la celda solar respecto a la longitud de onda que se excita. La celda modificada presentó máximos muy cercanos a las bandas de excitación del ion activador, demostrando así que es la emisión del ion activador la responsable en el aumento del valor de %IPCE calculado.

Este aumento en el IPCE% se puede atribuir a la conversión de luz producida por la presencia del fósforo  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  en el fotoelectrodo<sup>104</sup>. En el rango de 300nm a hasta aproximadamente 400nm se puede asociar a la excitación de la banda de transferencia de carga  $O^{2-} - Eu^{3+}$  y de 400nm a hasta aproximadamente 600nm se puede asociar a la excitación producto de las transiciones  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  del ion europio. La excitación antes mencionada produce la emisión del ion  $Eu^{3+}$ , transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^2F_j$ . La luz convertida es absorbida por el colorante N-719 causando un IPCE% más alto<sup>107</sup>. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en literatura, donde las capas de fósforo inorgánicos se integrarán directamente en la superficie de la CSSC para aumentar la respuesta espectral de la celda<sup>108,109</sup>.

Esto demuestra que los fotones producidos por la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  son aprovechados por el colorante, realizando así una mejora en la fotoconversión del dispositivo, lo que está de acuerdo con trabajos previos, reportados en literatura<sup>110,111</sup>.

# Capítulo IV:

## Conclusiones

## 8 Conclusiones

Se logró la formación de las fases propuestas, esto mediante la reacción en estado sólido. Los resultados obtenidos por difracción de rayos-X y el posterior análisis de los datos obtenidos, indica que las fases sintetizadas son isoestructurales entre sí, no se observaron fases secundarias al comparar los patrones de difracción experimental con el patrón de difracción obtenido de la base de datos ICSD. Esto último es reforzado por los análisis Rietveld.

Para cada uno de los fósforos inorgánicos sintetizados hay un porcentaje de dopaje óptimo, es decir, donde se observa la mejor emisión. Estas fases así obtenidas, son las que se utilizan para dopar con bismuto o elegidas como potenciales conversores de energía en celdas solares sensibilizadas por colorantes.

Queda en evidencia que la incorporación del ion  $\text{Bi}^{3+}$  disminuye la intensidad de la emisión de los fósforos sintetizados. Este fenómeno, nos hace concluir que la presencia de ion  $\text{Bi}^{3+}$  genera una serie de procesos competitivos en la emisión de estas fases.

Se pudo estudiar las transferencias de energía presentes en las fases a través de datos experimentales y modelos teóricos además de cuantificar cómo se modelan las propiedades de los fósforos formados en función de la variación de ion activador. Así se puede entender de mejor manera cómo ocurre el fenómeno luminiscente en las fases formadas.

Se logró caracterizar el color de la luz emitida de las fases formadas, en función de parámetros internacionales como son las coordenadas CIE1931. Con esta información se puede orientar de mejor forma la mezcla fósforo añadido versus colorante que esté presente en la celda solar sensibilizada por colorante.



Se pudo dilucidar el mecanismo de desactivación radiativa de los fósforos formados, resultando ser desplazamiento descendente y en consecuencia un fenómeno de óptica lineal.

Se comprobó que la luz emitida por los fósforos es absorbida por el colorante en la celda, esto gracias al estudio de la eficiencia de conversión de fotón incidente (IPCE) y el estudio teórico de densidad de corriente fotogenerada, donde se muestra el efecto del fósforo en la generación de corriente de la celda solar.

Se comprobó el efecto positivo de la incorporación de fósforos inorgánicos en celdas solares sensibilizadas por colorantes, donde la eficiencia global de conversión solar a eléctrica ( $\eta$ ) mostró una mejora de un 25,8% al momento de incluir los fósforos en la celda, esto respecto a una celda sin la incorporación.

# Capítulo V:

Referencias, anexos y producción científica

## 9 Referencias

1. Chapin, D. M., Fuller, C. S. & Pearson, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954).
2. National Renewable Energy Laboratory, G. C. Best Research-Cell Efficiencies. Available at: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190103.pdf>. (Accessed: 13th January 2019)
3. Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **4**, 145–153 (2003).
4. Gratzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **414**, (2001).
5. Archer, M. D. Photovoltaics and photoelectrochemistry : similarities and differences. *Phys. E* **14**, 61–64 (2002).
6. Kamat, P. V. Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. C* **111**, 2834–2860 (2007).
7. Katoh, R. & Furube, A. Electron injection efficiency in dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **20**, 1–16 (2014).
8. Ye, M. et al. Recent advances in dye-sensitized solar cells: From photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Mater. Today* **18**, 155–162 (2015).
9. O'Regan, B. & Gratzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Lett. to Nat.* **353**, 737–379 (1991).
10. Grätzel, M. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **8**, 171–185 (2000).
11. Zhou, H., Wu, L., Gao, Y. & Ma, T. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **219**, 188–194 (2011).

12. Ramkumar, S. & Anandan, S. Synthesis of bianchored metal free organic dyes for dye sensitized solar cells. *Dye. Pigment.* **97**, 397–404 (2013).
13. Kuo, H.-P. & Wu, C.-T. Speed up dye-sensitized solar cell fabrication by rapid dye solution droplets bombardment. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120**, 81–86 (2014).
14. Ramkumar, S., Manoharan, S. & Anandan, S. Synthesis of D-( $\pi$ -A)<sub>2</sub> organic chromophores for dye-sensitized solar cells. *Dye. Pigment.* **94**, 503–511 (2012).
15. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* **110**, 6595–663 (2010).
16. Grätzel, M. Photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized meosocopic solar cells. *Comptes Rendus Chim.* **9**, 578–583 (2006).
17. Hardin, B. E., Snaith, H. J. & McGehee, M. D. The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nat. Photonics* **6**, 162–169 (2012).
18. Sun, Y., Onicha, A. C., Myahkostupov, M. & Castellano, F. N. Viable alternative to N719 for dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 2039–45 (2010).
19. Gao, X.-D., Li, X.-M. & G, X.-Y. Enhancing the Light Harvesting Capacity of the Photoanode Films in Dye-Sensitized Solar Cells. in *Solar Cells - Research and Application Perspectives (InTech, 2013)*. doi:10.5772/51633
20. Hosseini, Z. et al. Enhanced Light Harvesting with a Reflective Luminescent Down-Shifting Layer for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 5397–5402 (2013).
21. Kim, C. W. et al. Phosphor positioning for effective wavelength conversion in dye-sensitized solar cells. *Nano Energy* **13**, 573–581 (2015).
22. Chen, B.-S. et al. Donor–acceptor dyes with fluorine substituted phenylene spacer for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* **21**, 1937–1945 (2011).
23. Soliman, A. A., Amin, M. A., El-Sherif, A. A., Sahin, C. & Varlikli, C. Synthesis,

- characterization and molecular modeling of new ruthenium(II) complexes with nitrogen and nitrogen/oxygen donor ligands. Arab. J. Chem. 10, 389–397 (2017).*
24. *Hardin, B. E. et al. Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes. Nat. Photonics 3, 406–411 (2009).*
  25. *Hu, F., Xia, Y., Guan, Z., Yin, X. & He, T. Low temperature fabrication of ZnO compact layer for high performance plastic dye-sensitized ZnO solar cells. Electrochim. Acta 69, 97–101 (2012).*
  26. *Leonardi, E., Penna, S., Brown, T. M., Di Carlo, A. & Reale, A. Stability of dye-sensitized solar cells under light soaking test. J. Non. Cryst. Solids 356, 2049–2052 (2010).*
  27. *Topi, M. Solar Energy Materials & Solar Cells Ageing of DSSC studied by electroluminescence and transmission imaging. 117, 67–72 (2013).*
  28. *Jun, H. K., Careem, M. A. & Arof, A. K. Quantum dot-sensitized solar cells- perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers. Renew. Sustain. Energy Rev. 22, 148–167 (2013).*
  29. *Kuang, D. et al. Co-sensitization of organic dyes for efficient ionic liquid electrolyte-based dye-sensitized solar cells. Langmuir 23, 10906–10909 (2007).*
  30. *Jüstel, T., Nikol, H. & Ronda, C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. Angewandte Chemie - International Edition 37, 3084–3103 (1998).*
  31. *Donell, B. M. O., Sandoval, J. D. & Paukste, F. Fuentes Luminosas. in Iluminacion Eficiente (2002).*
  32. *Schaub, M., Schwiegerling, J., Fest, E. C. & Symmons, A. Nitride Phosphors and Solid-State Lighting. (2011).*
  33. *DeLuca, J. A. An introduction to luminescence in inorganic solids. J. Chem. Educ. 57, 541 (1980).*

34. Blasse, G. & Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*. (Springer Berlin Heidelberg, 1994).
35. Silver, J. & Withnall, R. *Probes of structural and electronic environments of phosphor activators: Mössbauer and Raman spectroscopy*. *Chem. Rev.* **104**, 2833–2855 (2004).
36. Lo, C.-L., Duh, J.-G., Chiou, B.-S., Peng, C.-C. & Ozawa, L. *Synthesis of Eu<sup>3+</sup>-activated yttrium oxysulfide red phosphor by flux fusion method*. *Mater. Chem. Phys.* **71**, 179–189 (2001).
37. Alemany, P., Moreira, I. D. P. R., Castillo, R. & Llanos, J. *Electronic, structural, and optical properties of host materials for inorganic phosphors*. *J. Alloys Compd.* **513**, 630–640 (2012).
38. Song, C. et al. *Microstructures and luminescence behaviors of Mn<sup>2+</sup> doped ZnS nanoparticle clusters with different core/shell assembled orders*. *J. Alloys Compd.* **590**, 546–552 (2014).
39. Förster, T. *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*. *Ann. Phys.* **437**, 55–75 (1948).
40. Dexter, D. L. *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*. *J. Chem. Phys.* **21**, 836–850 (1953).
41. Blasse, G. & Bril, A. *Study of Energy Transfer from Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> to Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>*. *J. Chem. Phys.* **47**, 1920–1926 (1967).
42. Blasse, G. & Bril, A. *Investigations on Bi<sup>3+</sup>-Activated Phosphors*. *J. Chem. Phys.* **48**, 217–222 (1968).
43. Blasse, G. *Energy transfer between inequivalent Eu<sup>2+</sup> ions*. *J. Solid State Chem.* **62**, 207–211 (1986).
44. Tian, L., Yang, P., Wu, H. & Li, F. *Luminescence properties of Y<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> incorporated with Mo<sup>6+</sup> or Bi<sup>3+</sup> ions as red phosphors for light-emitting diode*

- applications. *J. Lumin.* **130**, 717–721 (2010).
45. Huang, M. N., Ma, Y. Y., Huang, X. Y., Ye, S. & Zhang, Q. Y. The luminescence properties of Bi<sup>3+</sup> sensitized Gd<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>:RE<sup>3+</sup> (RE = Eu or Sm) phosphors for solar spectral conversion. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **115**, 767–771 (2013).
  46. Kong, E.-H. et al. Bi-functional ion exchangers for enhanced performance of dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun. (Camb)*. **49**, 6671–3 (2013).
  47. Ju, G. et al. Luminescence properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup> (Ln=Sm, Eu, Dy, Er, Ho) and the sensitization of Ln<sup>3+</sup> by Bi<sup>3+</sup>. *J. Lumin.* **132**, 1853–1859 (2012).
  48. Llanos, J. et al. Energy transfer processes in Eu<sup>3+</sup> doped nanocrystalline La<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> phosphor. *J. Lumin.* **145**, 553–556 (2014).
  49. Raju, G. S. R. & Buddhudu, S. Emission analysis of Tb<sup>3+</sup>:MgLaLiSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> powder phosphor. *Mater. Lett.* **62**, 1259–1262 (2008).
  50. Furman, J. D., Gundiah, G., Page, K., Pizarro, N. & Cheetham, A. K. Local structure and time-resolved photoluminescence of emulsion prepared YAG nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* **465**, 67–72 (2008).
  51. Wang, H. et al. Enhanced upconversion luminescence and single-band red emission of NaErF<sub>4</sub> nanocrystals via Mn<sup>2+</sup> doping. *J. Alloys Compd.* **618**, 776–780 (2015).
  52. Huang, Y., Feng, X. & Zhu, W. Thermal annealing behavior of luminescence of Gd<sup>3+</sup>-doped PbWO<sub>4</sub> single crystal in air atmosphere. *Appl. Phys. A* **80**, 409–413 (2005).
  53. Liu, J., Yao, Q. & Li, Y. Effects of downconversion luminescent film in dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 1–4 (2006).
  54. Yu, X. et al. Hydrothermal synthesis and upconversion luminescence of NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> co-doped with Ho<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>. *J. Lumin.* **153**, 1–4 (2014).

55. Zhou, L. et al. A new red phosphor  $\text{LaNb}_0.7\text{VO}_3\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  for white light-emitting diodes. *J. Alloys Compd.* **495**, 268–271 (2010).
56. Blasse, G. & Bril, A. Luminescence of tungsten-activated tellurates. *J. Solid State Chem.* **2**, 291–294 (1970).
57. Bode, J. H. G., Kuijt, H. R., Lahey, M. A. J. T. & Blasse, G. Vibrational spectra of compounds  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$  and  $\text{Ln}_2\text{WO}_6$ . *J. Solid State Chem.* **8**, 114–119 (1973).
58. Huang, J. et al. Determining the structure of tetragonal  $\text{Y}_2\text{WO}_6$  and the site occupation of  $\text{Eu}^{3+}$  dopant. *J. Solid State Chem.* **184**, 843–847 (2011).
59. Borchardt, H. J. Yttrium-Tungsten Oxides. *Inorg. Chem.* **2**, 170–173 (1963).
60. Hao, R., Meng, Q., Liu, W. & Liu, H. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{WO}_6$  nanophosphors. *J. Rare Earths* **31**, 864–870 (2013).
61. Richards, B. S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 1189–1207 (2006).
62. Strümpel, C. et al. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—An overview of available materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 238–249 (2007).
63. Oskam, K. ., Wegh, R. ., Donker, H., van Loef, E. V. . & Meijerink, A. Downconversion: a new route to visible quantum cutting. *J. Alloys Compd.* **300**, 421–425 (2000).
64. Auzel, F. Upconversion processes in coupled ion systems. *J. Lumin.* **45**, 341–345 (1990).
65. Board, E. Transition Metal and Rare Earth Compounds. (2001). doi:10.1007/3-540-44474-2\_1
66. Shalav, a., Richards, B. S. & Green, M. a. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 829–842 (2007).



67. Wang, H.-Q., Batentschuk, M., Osvet, A., Pinna, L. & Brabec, C. J. *Rare-Earth Ion Doped Up-Conversion Materials for Photovoltaic Applications*. *Adv. Mater.* **23**, 2675–2680 (2011).
68. Qin, C. et al. *Luminescence properties of a red phosphor europium tungsten oxide Eu<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>*. *Mater. Lett.* **63**, 1162–1164 (2009).
69. Lian, H. et al. *Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells*. *Energy* **57**, 270–283 (2013).
70. Rowbury, R. J. & Green, M. *Science progress*. *Nature* **196**, 722 (1962).
71. Inokuti, M. & Hirayama, F. *Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence*. *J. Chem. Phys.* **43**, 1978 (1965).
72. Sohn, K., Choi, G., Choi, Y. & Dong, H. *Energy Transfer Between Tb<sup>3+</sup> Ions in YAlO<sub>3</sub> Host*. **147**, 3552–3558 (2000).
73. Parent, C., Lurin, C., Le Flem, G. & Hagemuller, P. *Nd<sup>3+</sup> → Yb<sup>3+</sup> energy transfer in glasses with composition close to LiLnP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> metaphosphate (Ln = La, Nd, Yb)*. *J. Lumin.* **36**, 49–55 (1986).
74. Vega, M., Fuentes, S., Martín, I. R. & Llanos, J. *Up-conversion photoluminescence of BaTiO<sub>3</sub> doped with Er<sup>3+</sup> under excitation at 1500nm*. *Mater. Res. Bull.* **86**, 95–100 (2017).
75. van der Ende, B. M., Aarts, L. & Meijerink, A. *Lanthanide ions as spectral converters for solar cells*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 11081–11095 (2009).
76. Huang, X. et al. *Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters*. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 173–201 (2013).
77. Yu, W. et al. *Up-conversion luminescence of NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Yb, Er under 1550 and 980 nm excitation*. *Mater. Res. Bull.* **80**, 223–229 (2016).
78. Zhang, Q. et al. *Luminescent properties of Eu<sup>3+</sup> doped Gd<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and Gd<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nanophosphors prepared via co-precipitation method*. *J. Rare Earths* **29**, 815–821

- (2011).
79. Llanos, J., Olivares, D., Manríquez, V., Espinoza, D. & Brito, I. Synthesis and luminescent properties of two different  $Y_2WO_6:Eu^{3+}$  phosphor phases. *J. Alloys Compd.* **628**, 352–356 (2015).
  80. CCP14 Homepage - Tutorials and Examples - LMGP suite for Windows by Jean Laugier and Bernard Bochu - Performing automatic cell/spacegroup determination via the Chekcell Graphical Powder Indexing helper and Spacegroup Assignment Software on a Multiphase System with 7 unindexed peaks. Available at: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/achekcelld.htm>. (Accessed: 21st June 2017)
  81. Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **56**, 978–982 (1939).
  82. Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Zeitschrift für Kristallographie* **229**, 345–352 (2014).
  83. Efremov, V.A.; Tyulin, A.V.; Trunov, V.K.; Kudin, O.V.; Yanovskij, V.K.; Voronkova, V. I. Crystal structure of monoclinic  $Y_2WO_6$  and  $Yb_2WO_6$ . *Kristallografiya* **28(5)**, 904–909 (1956).
  84. *Inorganic Crystal Structure Database, ICSD*. Fachinformationzentrum Karlsruhe **Coll. Code**, (2016).
  85. Shannon Radii. Available at: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>. (Accessed: 20th June 2017)
  86. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).
  87. Cacho, V. D., Kassab, L. R. P., Oliveira, S. L., Mansano, R. D. & Verdonck, P. Blue cooperative luminescence properties in  $Yb^{3+}$  doped  $GeO_2$ - $PbO$ - $Bi_2O_3$  vitreous

- system for the production of thin films. *Thin Solid Films* **515**, 764–767 (2006).
88. R., P. et al. Near-infrared and blue cooperative Yb<sup>3+</sup> luminescence in Lu<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> nano-garnets. *Mater. Res. Bull.* **101**, 347–352 (2018).
  89. Babu, P. et al. Blue–green cooperative upconverted luminescence and radiative energy transfer in Yb<sup>3+</sup>-doped tungsten tellurite glass. *J. Lumin.* **169**, 233–237 (2016).
  90. Liang, Y.-J. et al. New function of the Yb<sup>3+</sup> ion as an efficient emitter of persistent luminescence in the short-wave infrared. *Light Sci. Appl.* **5**, e16124–e16124 (2016).
  91. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **3**, 37–46 (1968).
  92. Dong, H. et al. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 1608–1634 (2015).
  93. Weiguang Ran et al. Luminescence properties and energy transfer of CdWO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, M<sup>+</sup> (M=Li, Na, K) phosphors for white LEDs. *Ceram. Int.* **41**, 4301–4307 (2015).
  94. Lei, B., Man, S.-Q., Liu, Y. & Yue, S. Luminescence properties of Sm<sup>3+</sup>-doped Sr<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphor. *Mater. Chem. Phys.* **124**, 912–915 (2010).
  95. Liu, Y. et al. Synthesis and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> doped (Y<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Si<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup> long-lasting phosphor. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **17**, 347–352 (2010).
  96. Llanos, J., Espinoza, D. & Castillo, R. Energy transfer in single phase Eu<sup>3+</sup>-doped Y<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> phosphors. *RSC Adv.* **7**, 14974–14980 (2017).
  97. Llanos, J., Castillo, R., Espinoza, D., Olivares, R. & Brito, I. Red-emitting Ln<sub>2-x</sub>EuxTe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:RE (Ln=La, Y; RE=Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>) phosphors prepared by the Pechini sol–gel method. *J. Alloys Compd.* **509**, 5295–5299 (2011).

98. Zhang, X., Zhang, Z., Kim, S. Il, Moon Yu, Y. & Seo, H. J. Photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  polycrystalline ceramics. *Ceram. Int.* **40**, 2173–2178 (2014).
99. Dieke, G. H., Crosswhite, H. M. & Dunn, B. Emission Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *J. Opt. Soc. Am.* **51**, 820 (1961).
100. Liu, G.-X. et al. Efficient  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  energy transfer in  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ . *Opt. Mater. (Amst.)* **34**, 313–316 (2011).
101. Devi, H. J., Singh, W. R. & Loitongbam, R. S. Red, Yellow, Blue and Green Emission from  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  Doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nano-Phosphors. *J. Fluoresc.* **26**, 875–889 (2016).
102. Huang, X. Y. et al. Spectral conversion for solar cell efficiency enhancement using  $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$  (Ln Dy, Er, Ho, Eu, Sm, and Yb) phosphors. *J. Appl. Phys.* **109**, 1–8 (2011).
103. Yan, S. et al. Enhanced Red Emission in  $\text{CaMoO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ . *J. Phys. Chem. C* **111**, 13256–13260 (2007).
104. Wang, Z. S., Kawauchi, H., Kashima, T. & Arakawa, H. Significant influence of  $\text{TiO}_2$  photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1381–1389 (2004).
105. Li, Q. et al. Enhancing photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell by rare-earth doped oxide of  $\text{Lu}_2\text{O}_3:(\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ . *Electrochim. Acta* **56**, 4980–4984 (2011).
106. Dong, F. et al. Hydrothermal growth of  $\text{MoS}_2/\text{Co}_3\text{S}_4$  composites as efficient Pt-free counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Sci. China Mater.* **60**, 295–303 (2017).
107. Koo, H.-J. et al. Size-dependent scattering efficiency in dye-sensitized solar cell. *Inorganica Chim. Acta* **361**, 677–683 (2008).

108. Shen, J. et al. *Eu<sup>3+</sup>-Doped NaGdF<sub>4</sub> Nanocrystal Down-Converting Layer for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells*. ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 17454–17462 (2014).
109. Hafez, H., Saif, M. & Abdel-Mottaleb, M. S. A. *Down-converting lanthanide doped TiO<sub>2</sub> photoelectrodes for efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells*. J. Power Sources **196**, 5792–5796 (2011).
110. Hafez, H. et al. *Enhancing the photoelectrical performance of dye-sensitized solar cells using TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanorods*. Nanotechnology **21**, (2010).
111. Huang, J. H., Hung, P. Y., Hu, S. F. & Liu, R. S. *Improvement efficiency of a dye-sensitized solar cell using Eu<sup>3+</sup> modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles as a secondary layer electrode*. J. Mater. Chem. **20**, 6505–6511 (2010).
112. Xue, H., Li, Z., Wang, X. & Fu, X. *Facile synthesis of nanocrystalline zinc ferrite via a self-propagating combustion method*. Mater. Lett. **61**, 347–350 (2007).
113. Wu, L., Yu, J. C., Zhang, L., Wang, X. & Li, S. *Selective self-propagating combustion synthesis of hexagonal and orthorhombic nanocrystalline yttrium iron oxide*. J. Solid State Chem. **177**, 3666–3674 (2004).
114. McDowell, N. a, Knight, K. S. & Lightfoot, P. *Unusual high-temperature structural behaviour in ferroelectric Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>*. Chem. Eur. J. **12**, 1493–1499 (2006).
115. Mączka, M., Fuentes, a. F., Kępiński, L., Diaz-Guillen, M. R. & Hanuza, J. *Synthesis and electrical, optical and phonon properties of nanosized Aurivillius phase Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>*. Mater. Chem. Phys. **120**, 289–295 (2010).
116. Berdonosov, P. S. et al. *Bi<sub>2-x</sub>Ln<sub>x</sub>WO<sub>6</sub>: a novel layered structure type related to the Aurivillius phases*. J. Solid State Chem. **177**, 2632–2634 (2004).
117. Qiao, X., Tsuboi, T. & Seo, H. J. *Correlation among the cooperative luminescence, cooperative energy transferred Eu<sup>3+</sup>-emission, and near-infrared Yb<sup>3+</sup> emission of Eu<sup>3+</sup>-doped LiYb(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*. J. Alloys Compd. (2016).

*doi:10.1016/j.jallcom.2016.06.125*

118. Chen, X.-Y. et al. *Preparation, and characterizations of a novel luminescence Lu<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> film as potential scintillator*. *Appl. Surf. Sci.* **317**, 730–736 (2014).
119. Abenante, L. *Optical Path Length Factor at Near-Bandgap Wavelengths in Si Solar Cells*. *IEEE Trans. Electron Devices* **53**, 3047–3053 (2006).
120. Rand, J. A. & Basore, P. A. *Light-trapping silicon solar cells-experimental results and analysis*. in *The Conference Record of the Twenty-Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1991* 192–197 vol.1 (1991).  
*doi:10.1109/PVSC.1991.169207*
121. Yablonovitch, E. & Cody, G. D. *Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells*. *IEEE Trans. Electron Devices* **29**, 300–305 (1982).
122. Baker-Finch, S. C. & McIntosh, K. R. *A freeware program for precise optical analysis of the front surface of a solar cell*. in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 2184–2187 (2010). *doi:10.1109/PVSC.2010.5616132*
123. Fell, A. & McIntosh, K. R. *Determining the generation profile for silicon solar cells from lumped optical parameters*. in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)* 1–5 (2015). *doi:10.1109/PVSC.2015.7355952*
124. Yang, Y. et al. *Combining ray tracing with device modeling to evaluate experiments for an optical analysis of crystalline Si solar cells and modules*. *Energy Procedia* **124**, 240–249 (2017).

## 10 Anexos

### 10.1 Fases obtenidas mediante combustión a baja temperatura (CBT).

#### Muestras monoclinicas

##### 10.1.1 Síntesis mediante combustión a baja temperatura (CBT)

El primer método se basa en la reacción exotérmica entre un combustible (glicina en este caso) y el nitrato de metal. En la Fig. 10.1 se muestra el diagrama explicativo del método<sup>112,113</sup>. Cuando se da inicio a la reacción, la liberación de energía facilita la formación del producto en un corto tiempo. Debido a que el proceso es exotérmico, la mezcla necesita ser calentada a una temperatura mucho menor para la formación de fase, esto comparando con la reacción en estado sólido. Al comparar con otros métodos, hay ventajas como; ser muy exotérmica, eficiencia energética, alta tasa de producción, buen control de la estequiometría, fácil manejo, menores tiempos de reacción.

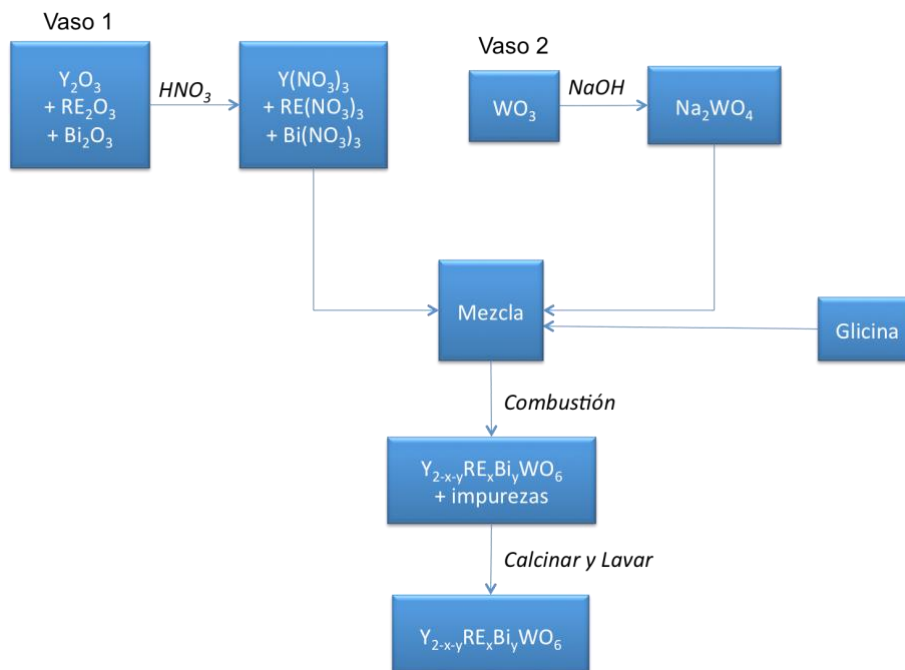


Fig. 10.1. Diagrama procedimiento experimental método de combustión a baja temperatura

Los precursores utilizados son  $Y_2O_3$ ,  $RE_2O_3$  ( $RE = Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  y  $Yb^{3+}$ ) y  $Bi_2O_3$ , los que se mezclaron según la razón estequiometrica de cada fase que se fuese a preparar. La suma total de moles de precursores se mantuvo constantes (2 mmol). Esta mezcla se disolvió en 5 mL de ácido nítrico 2 M. Por separado igual número de moles de  $WO_3$  (2mmol) se trataron con 5mL de hidróxido de sodio 2 M hasta la solubilizar el óxido. Ambas soluciones se ajustaron a pH cercanos a 7, procurando no superar los 10 mL de solución en cada vaso y se mezclaron formando una suspensión.

Una vez realizada la mezcla y siempre con agitación magnética, se agregó glicina en relación molar 5:1 (glicina: $RE^{3+}$ ), y se dejó agitar por 30 minutos. La mezcla se calienta sobre una plaza calefactora a  $200^\circ C$  hasta sequedad. Una vez evaporado el solvente, la mezcla se empezó a quemar y volver de color marrón. Se producen pequeñas explosiones y liberación de gas, por lo que se debió trabajar bajo campana en todo momento al calentar. Una vez iniciada la reacción de combustión se produjo una explosión mayor con gran liberación de energía. El producto formado fue un polvo fino de color blanco. Se enfrió el producto de la reacción y se trasvasijó a un bote de alúmina para calcinar a  $400^\circ C$  por una hora con la finalidad de eliminar material orgánico no deseado. Una vez fría la muestra se centrifugó 5 veces, utilizando un volumen de 5 mL de agua destilada por cada lavado, esto para eliminar trazas de nitratos e hidróxidos remanentes. El producto obtenido se secó a  $100^\circ C$  por 12h para su posterior análisis.

### **10.1.2 Análisis estructural fases ortorrómbicas.**

El registro de los difractogramas de rayos-X de muestras de polvo policristalino experimentales se ilustra en la Fig. 10.2, en ellos se puede observar que todas las fases son isoestructurales entre sí, esto sin importar la concentración del ion de tierra rara incorporado.



Cabe destacar que la intensidad de los difractogramas es baja para tratarse de muestras cristalinas, mostrando máximos anchos, pero claramente definidos, no se observa presencia de los compuestos precursores, ni tampoco se observan impurezas mediante esta técnica (dentro de los límites de detección), por lo que se pudo verificar la estabilidad estructural de las fases sólida formadas, en todo el rango de concentración estudiado.

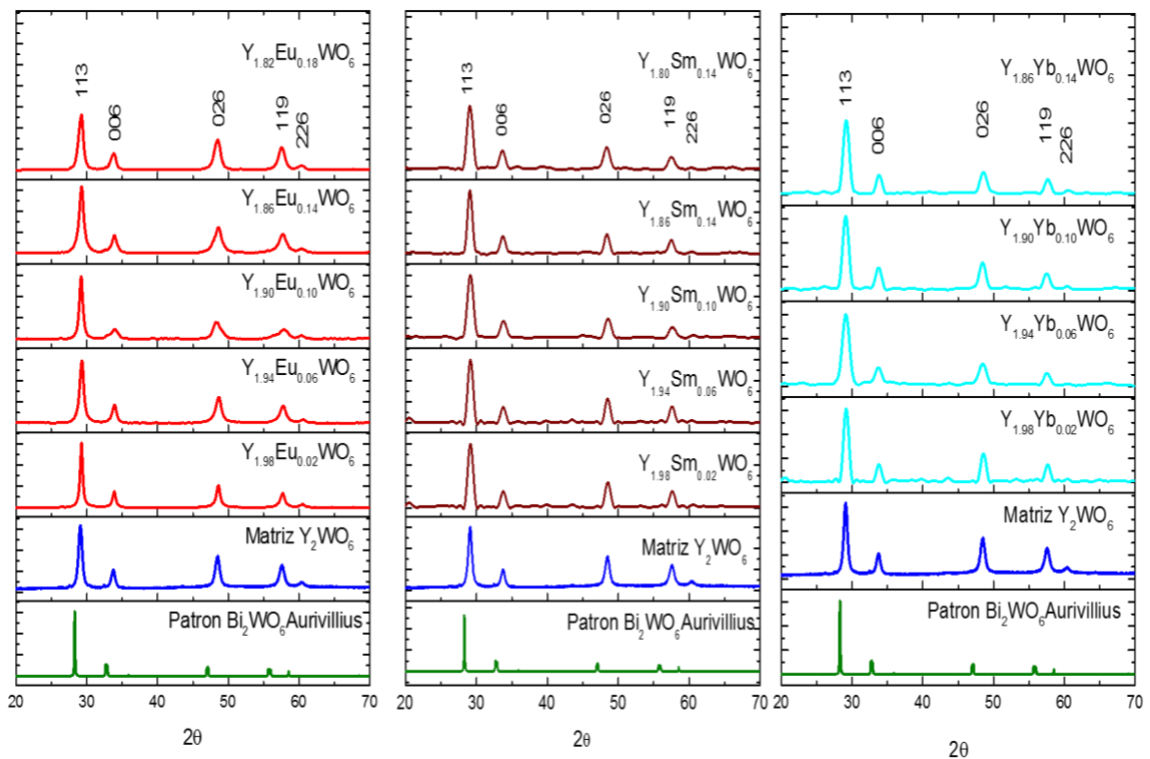
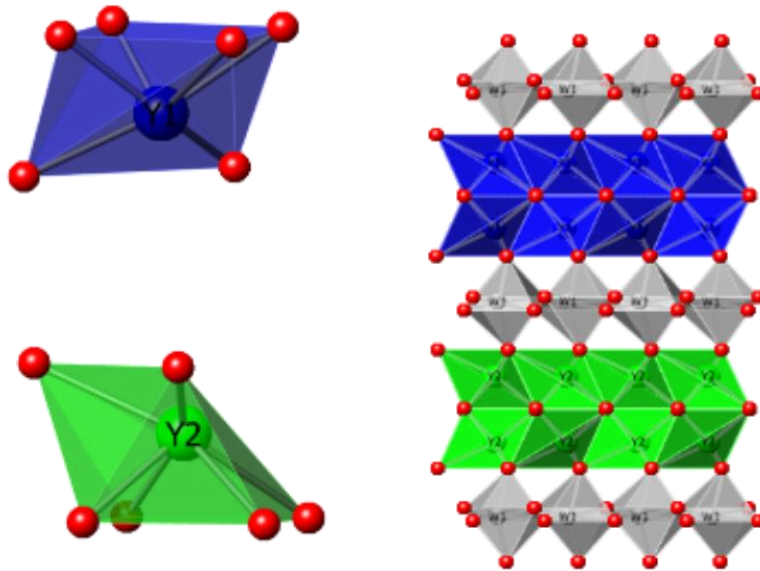


Fig. 10.2 Difractograma de polvo de  $Y_{2-x}RE_xWO_6$  ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.10, 0.14, 0.18$  y  $RE = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Yb^{3+}$ ), formador por combustión a baja temperatura.

Las muestras sintetizadas por combustión a baja temperatura cristalizan en el sistema ortorrómbico con grupo espacial  $P2_1ab$ , siendo isoestructurales a la fase Aurivillius<sup>114–116</sup>, la cual está formada por láminas de  $WO_6^{6-}$  e iones  $Y^{3+}$  que ocupan dos posiciones cristalográficas, ambas ( $Y'_1, Y'_2$ ) con coordinación seis y simetría local  $C_1$ . Los modelos planteados se ven en la Fig. 10.3.



## Sistema cristalino: Ortorrómico

Fig. 10.3. Entornos de coordinación con átomos de oxígeno Y(RE) en  $Y_{2-x}RE_xWO_6$  RE =  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ .

Los parámetros cristalográficos de las fases sintetizadas fueron determinados mediante el programa CheckCell<sup>80</sup> y los resultados se informan en la Tabla 10.1.

Adicionalmente se estimó el tamaño de partícula promedio utilizando la ecuación de Scherrer<sup>81</sup>, Ec. 35.

$$T = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde  $T$  es el tamaño de partícula promedio estimado,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada,  $\beta$  es el ancho medio del máximo de la difracción estudiada, y  $\theta$  es el ángulo de la difracción.

Los cálculos de  $T$  se realizaron modelando cada máximo (reflexión de bragg) utilizando la función Pseudo-Voigt, esto mediante el programa OriginLab™ (Versión 9.0.0, OriginLab Corporation, USA).

Tabla 10.1. Valores calculados para las fases  $Y_{2-x}RE_xWO_6$  (RE= Eu, Sm e Yb).

	Ortorrónica						
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å <sup>3</sup> )	máximo más intenso (2θ)	T* (nm)	Rc (Å)
$Y_2WO_6$	5.316(3)	5.308(3)	15.94(1)	449.8	29.10	24.1	-
$Y_{1.98}Eu_{0.02}WO_6$	5.308(9)	5.329(7)	15.96(1)	451.4	29.25	30.4	17.5
$Y_{1.94}Eu_{0.06}WO_6$	5.304(7)	5.310(5)	15.95(1)	449.1	29.29	20.8	12.1
$Y_{1.90}Eu_{0.10}WO_6$	5.284(12)	5.411(10)	15.91(1)	455.0	29.23	16.6	10.3
$Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$	5.342(21)	5.323(16)	15.96(2)	453.8	29.25	17.5	9.18
$Y_{1.82}Eu_{0.18}WO_6$	5.335(13)	5.320(94)	15.99(1)	453.9	29.18	18.2	8.44
$Y_{1.98}Sm_{0.02}WO_6$	5.317(5)	5.011(4)	15.92(1)	448.7	29.15	39.2	17.5
$Y_{1.94}Sm_{0.06}WO_6$	5.296(2)	5.299(1)	15.93(1)	446.9	29.15	39.5	12.1
$Y_{1.90}Sm_{0.10}WO_6$	5.278(33)	5.293(25)	15.90(3)	444.2	29.14	20.9	10.2
$Y_{1.86}Sm_{0.14}WO_6$	5.332(13)	5.332(9)	15.91(1)	450.8	29.08	29.2	9.16
$Y_{1.82}Sm_{0.18}WO_6$	5.306(20)	5.326(15)	15.93(2)	450.2	29.08	25.6	8.42
$Y_{1.98}Yb_{0.02}WO_6$	5.310(4)	5.300(3)	15.91(1)	447.6	29.18	36.7	17.5
$Y_{1.94}Yb_{0.06}WO_6$	5.285(9)	5.307(7)	15.94(1)	447.1	29.13	32.3	12.1
$Y_{1.90}Yb_{0.10}WO_6$	5.292(12)	5.314(9)	15.94(1)	448.4	29.12	23.3	10.2
$Y_{1.86}Yb_{0.14}WO_6$	5.283(5)	5.303(4)	15.90(1)	445.6	29.18	23.3	9.13

\*Tamaño de partícula promedio

El tamaño de partícula promedio estimado, estimado con la ecuación de Scherrer, para las fases ortorrónica esta entre los valores de 16.6nm y 39.5nm, con un valor promedio de  $26.9 \pm 4.6nm$ .

Utilizando al *Ec. 36* se calculó el radio crítico para concentración de ion activador en las fases sintetizadas con la información obtenida de la indexación de los difractogramas experimentales utilizando la ecuación propuesta por Blasse<sup>56</sup> y colaboradores

$$R_c = 2 \left( \frac{3V}{4\pi\chi_c N} \right)^{1/3}$$

$R_c$  es el radio crítico,  $V$  es el volumen de la celda unidad,  $\chi_c$  la concentración del ion activador y  $N$  es el número de unidades en la celda unidad.

En la Tabla 10.1 se informan los resultados calculados de parámetros cristalográficos, tamaño de partícula promedio y radio crítico. Adicional a esto se informa la posición del máximo más intenso en cada una de las fases para así analizar el desplazamiento de este.

### 10.1.3 $Y_2WO_6:Yb^{3+}$ , fase ortorrómbica

#### 10.1.3.1 Espectros de emisión.

Para las fases  $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ , se registraron los espectros de emisión, Fig. 10.4, donde no se pudo visualizar la transición del ion  $Yb^{3+}$  presente, tampoco se observó emisión de la matriz.

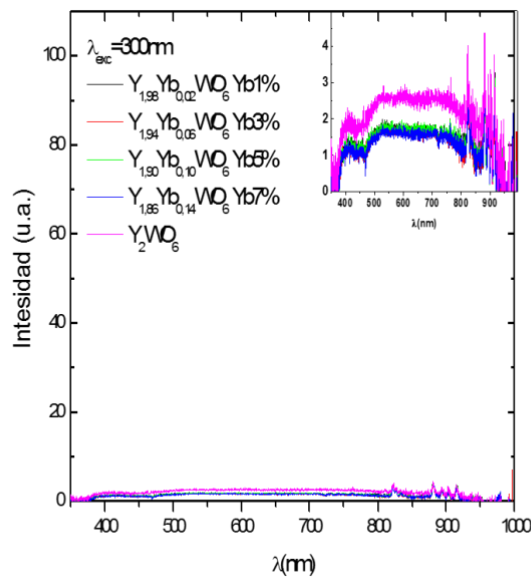


Fig. 10.4. Espectro de emisión fósforos  $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ , con excitación a 300nm.

En esta experiencia se esperaba poder apreciar la única transición del ion  $Yb^{3+}$  en la configuración  $4f^{13}$ , transición corresponde a  $^2F_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  la cual debía registrarse en la región del espectro infrarrojo (IR) cercana a los 980nm<sup>77,87</sup>.

Al no poder registrar las transiciones del ion  $Yb^{3+}$  se decide descartar su utilización como conversores de energía en este trabajo.

## 10.1.4 $Y_2WO_6:Sm^{3+}$ , fase ortorrómbica

### 10.1.4.1 Espectros de emisión.

A las fases de fórmula general  $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ , se le registraron sus espectros de emisión, Fig. 10.5.

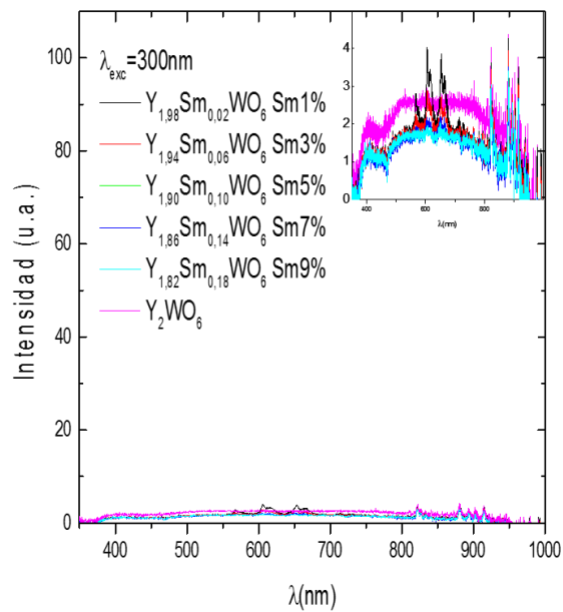


Fig. 10.5. Espectro de emisión fósforos  $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ , longitud de excitación 300nm.

La intensidad emitida por las muestras es muy baja, se aprecian muy sutilmente las transiciones  $f \rightarrow f$  del ion  $Sm^{3+}$  las cuales corresponden a las transiciones<sup>93-95</sup>  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_j$  y  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_j$ , ver inserto de la Fig. 10.5.

La intensidad registrada en esta fase, resulto ser muy baja, esto nos hace descartar su utilización como posibles conversores de energía, por lo cual, no se continuó trabajando con estas fases.

### 10.1.5 $Y_2WO_6:Eu^{3+}$ , fase ortorrómbica

#### 10.1.5.1 Espectros de emisión y excitación.

Para las fases  $Y_{2-x}Eu_xWO_6$ , se considera optimizada la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  ortorrómbica, la cual en comparación con su homóloga monoclinica de igual estequiometria, presenta una emisión 8 veces menos intensa, por esta razón no se consideró como un convertor de energía a utilizar en las celdas solares sensibilizadas por colorantes. Los espectros de emisión de estas fases se informan en la Fig. 10.6.

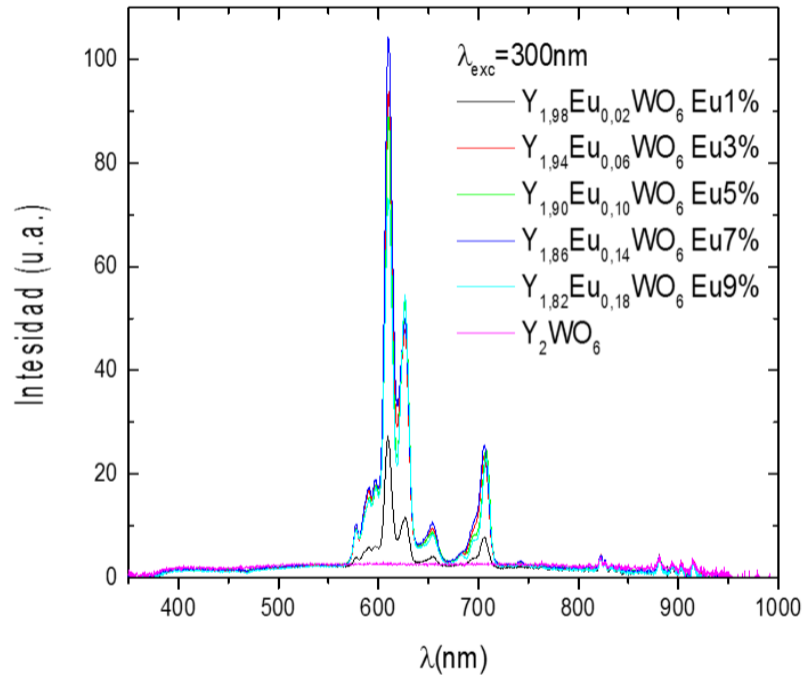


Fig. 10.6. Espectro de emisión fósforos  $Y_{2-x}Yb_xWO_6$ , longitud de excitación 300nm

Se aprecian las transiciones  $f \rightarrow f$  del ion activador<sup>48,70,97</sup>  $Eu^{3+}$ , transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ , en la configuración  $4f^6$ , predominando la banda a 610nm correspondiente a la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . El comportamiento de la emisión a 610nm en función de la concentración de ion  $Eu^{3+}$  se muestra en la Fig. 10.7 donde se puede observar que a

medida que aumenta la concentración de ion activador, aumenta la emisión, hasta llegar a un máximo al 7% de concentración, muestra  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ .

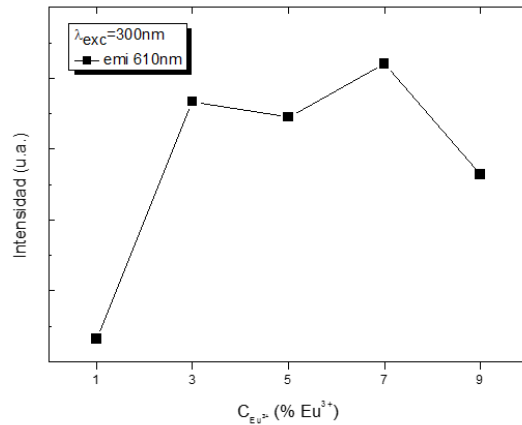


Fig. 10.7. Comportamiento experimental de la emisión respecto a la concentración de ion  $Eu^{3+}$ .

Este punto donde se alcanza la máxima emisión en función de la concentración se le conoce como quenching por concentración<sup>33</sup> o extinción por concentración.

A diferencia de los iones antes estudiados ( $Sm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ ), se registró el espectro de excitación, para esto se le hizo un seguimiento a la emisión de 610nm para la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  ortorrómbica, en función de la variación de longitud de excitación, Fig. 10.8.

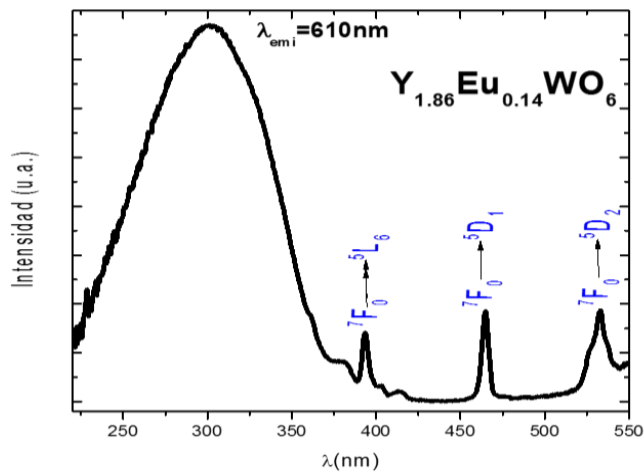


Fig. 10.8. Espectro de excitación fósforos  $Y_{1.98}Yb_{0.02}WO_6$  fases monoclinicas.



El espectro se compone de la banda ancha entre 200nm a 375nm debido a las transferencias de carga de los iones  $O^{2-} - Eu^{3+}$  y  $O^{2-} - W^{6+}$ , adicional se logra observar transición del ion activador, siendo estas últimas transiciones de menor energía además de ser menos intensas, por lo tanto, la emisión del ion activador está gobernada por la banda de T-C. El máximo del espectro se encuentra alrededor de 288nm, valor similar a las bandas de transferencia de carga metal-oxígeno en coordinación octaédrica, de acuerdo a lo reportado por Zhang y colaboradores<sup>118</sup>

#### 10.1.5.2 Microscopia electrónica de barrido.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, se estudió la morfología de la muestra, Fig. 10.9. La imagen indica la tendencia a formar aglomerados con un aspecto esponjoso.

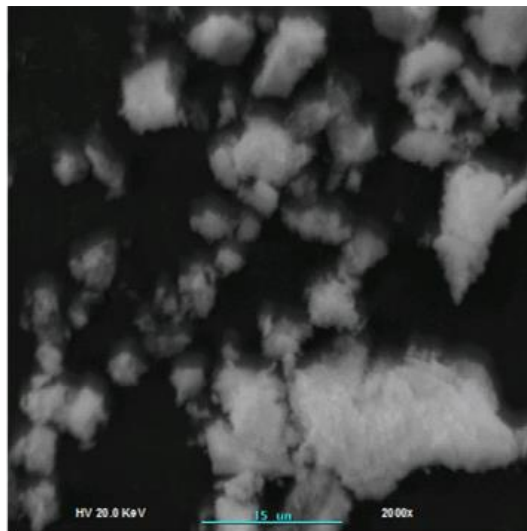
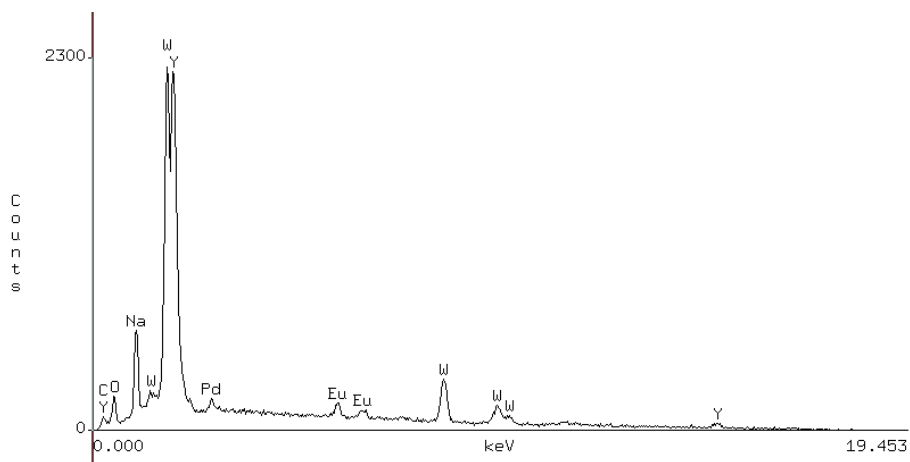


Fig. 10.9. Fotografía de mi microscopia electrónica de barrido para la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  sintetizada por combustión a baja temperatura.

Se corroboró la presencia de los elementos que conforman la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$ , utilizando la técnica de espectroscopia de dispersión de rayos-X, el

resultado de esto se muestra en la Fig. 10.10. En la cual se muestran la presencia de todos de la fase estudiada, viendo una coherencia en las bandas de más intensas respecto a los elementos mayoritarios esperados.



**Fig. 10.10.** Espectro de dispersión de rayos x para la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  sintetizada por combustión a baja temperatura.

### 10.1.5.3 Análisis térmico.

La estabilidad de la fase formada se analizó mediante el análisis térmico diferencial (DSC) y análisis térmico gravimétrico (TG), medidos de forma simultánea. El análisis DSC no muestra cambio de fase en el rango de temperatura estudiado, de manera similar, en el análisis TG no presenta pérdida de masa, por lo que se puede afirmar que la muestra es estable en todo el rango de temperatura estudiado.

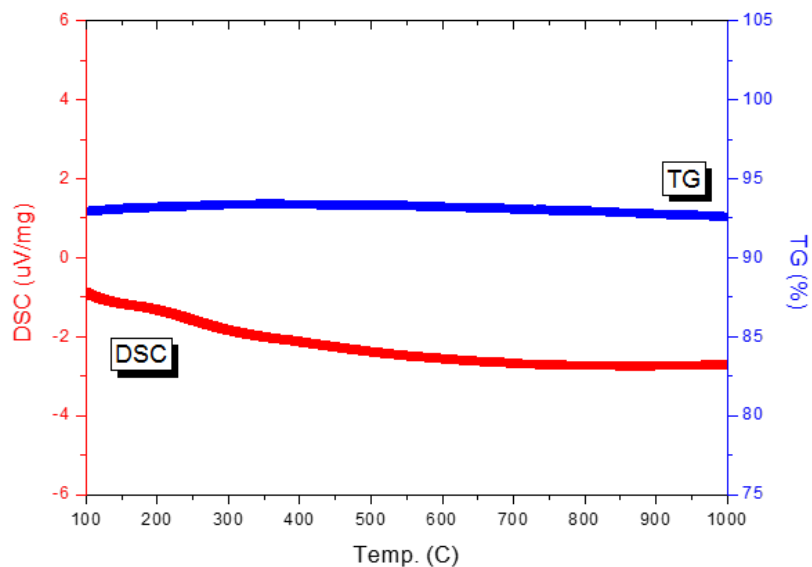


Fig. 10.11. Análisis térmico diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TG) de la fase  $Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  sintetizada por combustión a baja temperatura.

## 10.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica para electrodo: Vidrio/ $TiO_2$ con y sin fósforo inorgánico sintetizado por reacción en estado sólido.

En colaboración con el Dr. Paul Raj y el Dr. Ramkumar, ambos funcionarios de la Universidad de Concepción, se realizaron las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), para analizar estos resultados se realizaron los diagramas de Nyquit y así poder calcular el valor de la resistencia de transporte de carga,  $R_{CT}$ . El cual indica que, a menor valor de resistencia de transporte de carga, el transporte de electrones será más rápido, en consecuencia, una mejora en la eficiencia de conversión para el dispositivo.

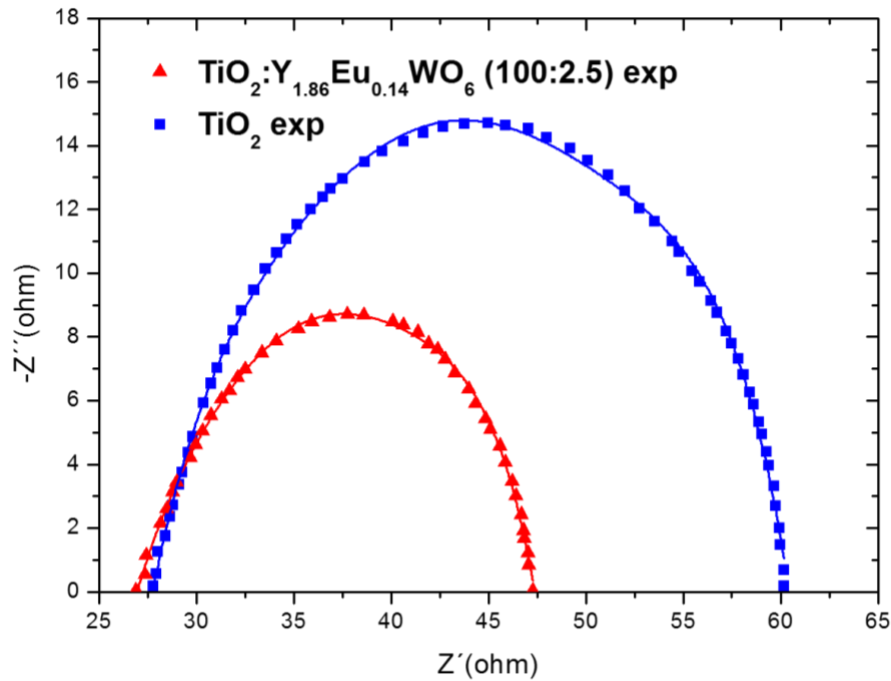


Fig. 10.12. Diagramas de Nyquit para los dispositivos con fósforo y sin fósforo

Los valores de  $R_{CT}$  para la celda con fósforo  $TiO_2:Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  en relación 100:2.5 es de  $3.6\Omega$ , y para la celda formada sólo con  $TiO_2$  es de  $4.8\Omega$ . Esto implica que la transferencia de electrones del  $TiO_2:Y_{1.86}Eu_{0.14}WO_6$  es más eficiente que la del electrodo de  $TiO_2$  prístino<sup>105,106</sup>.

### 10.3 Longitud del camino óptico, Z.

En conjunto al Dr. Pablo Ferrada, Dr(c) Daniel Díaz y colaboradores de la Universidad de Antofagasta, se estudió la longitud del camino óptico (Z), factor que proporciona información sobre la eficiencia de recolección de la celda solar.

Se han desarrollado e implementado factores para evaluar las celdas solares, por ejemplo, en 2006, Abenante desarrolló una expresión analítica para el factor de mejora de la longitud de la trayectoria óptica, cerca del intervalo entre bandas con respecto a la

absorción parasitaria<sup>119</sup>. Para eso, sugirió el uso del modelo físico de Rand y Basore para atrapar la luz<sup>120</sup> en combinación con el factor de mejora de la absorción de Yablonovitch y Cody<sup>121</sup>. Por otro lado, Baker-Finch y McIntosh calcularon las pérdidas de densidad de corriente foto generadas asociadas con la reflexión y absorción de la superficie frontal mediante el uso del factor de mejora de la longitud de trayectoria que surge de las reflexiones internas en la celda<sup>122</sup>. Además, se aplicó un factor de mejora de la longitud de la trayectoria óptica determinado a partir del IQE (rendimiento cuántico interno o %IPCE) experimental para cuantificar las pérdidas ópticas de la celda solar en términos de una "corriente de generación perdida" en un espectro AM1.5 incidente<sup>123</sup>.

Se ha introducido el factor de mejora de la longitud del camino óptico,  $Z$ , con el fin de mejorar la precisión de la metodología aplicada para el cálculo del valor teórico máximo de la densidad de corriente fotogenerada,  $J_{sc}$ <sup>122</sup> y relacionarla con los parámetros de celda para obtener resultados más confiables.

La expresión analítica para la densidad de corriente máxima generada por la fotogeneración se muestra en la Ec. 37 :

$$J_{max}(\lambda) = \frac{q}{hc} \int_{\lambda_0}^{\lambda_g} d\lambda \lambda \Phi_{in}(\lambda) EQE(\lambda)$$

Ec. 37

Donde,  $q$  es la carga elemental de la partícula,  $h$  la constante del Planck,  $c$  la velocidad de la luz,  $\lambda$  la longitud de onda,  $\Phi$  es la irradiancia espectral incidente en  $W \cdot m^{-2} \cdot nm^{-1}$ , y  $EQE$  es la eficiencia cuántica externa.  $EQE$  está relacionado con la eficiencia cuántica interna  $IQE$  como:

$$EQE(\lambda) = T_{front}(\lambda)IQE(\lambda)$$

Ec. 38

Donde  $T_{front}$  es la transmitancia en la capa frontal, que está dada por  $T_{front} = 1 - R_{front}$ . Si se considera la absorción parasitaria, la transmitancia puede expresarse como  $T_{front} = R_{front} - A_{par}$ <sup>119</sup>. El  $IQE$  se define como el producto de la absorción en el semiconductor debido a la generación de electrón-hueco,  $A_{eh}$ , y la eficiencia de recolección del portador,  $\eta_{col}$ , de la siguiente forma:

$$IQE(\lambda) = \eta_{col}(\lambda)A_{eh}(\lambda)$$

Ec. 39

donde para longitudes de onda cortas, la absorción debida a la generación de pares electrón-hueco es igual a la unidad<sup>124</sup>. De lo contrario, la absorción  $A_{eh}$  se define en términos del coeficiente de absorción,  $\alpha(\lambda)$ , y el grosor de la celda,  $W$ , como se muestra en la Ec. 40.

$$A_{eh}(\lambda) = 1 - e^{-\alpha(\lambda)W}$$

Ec. 40

Además, se sabe que las propiedades ópticas de una estructura que atrapa la luz se pueden caracterizar mediante la introducción de un factor de mejora de la longitud de la trayectoria óptica efectiva,  $Z(\lambda)$ , así como un factor de la longitud de la trayectoria efectiva para la luz de separación de banda casi uniformemente absorbida<sup>120</sup>,  $Z_0$ . Este factor de mejora se define como el múltiplo del grosor de celda requerido para absorber la fracción  $A_{eh}(\lambda)$  de los fotones transmitidos. Por lo tanto, el grosor del dispositivo se reemplaza por  $Z(\lambda) \cdot W$ , en la Ec. 40, lo que resulta en:

$$A_{eh} = 1 - e^{-\alpha(\lambda)Z(\lambda)W}$$

Ec. 41

Con respecto a la relación entre las propiedades ópticas de los dispositivos fotovoltaicos y las eficiencias cuánticas, la introducción de la *Ec. 41* en la *Ec. 38* el parámetro EQE queda como una función de  $\lambda$ , ahora se escribe en términos de la eficiencia de recolección y la longitud de trayectoria óptica efectiva.

Como la efectividad de la captura de luz depende de la reflectividad interna y de la textura de la superficie del dispositivo, se obtiene una expresión que evalúa las propiedades ópticas de la estructura<sup>123</sup>:

$$EQE(\lambda) = (1 - R_f(\lambda)) \eta_{col}(\lambda) (1 - e^{-\alpha(\lambda)Z(\lambda)W})$$

*Ec. 42*

Resolviendo para  $Z(\lambda)$ ;

$$Z(\lambda) = -\frac{\delta_p(\lambda)}{W} \ln \left( 1 - \frac{EQE(\lambda)}{(1 - R_f(\lambda)) \eta_{col}(\lambda)} \right)$$

*Ec. 43*

Donde  $\delta_p$  es la profundidad de penetración definida como el inverso del coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda)$ . En el caso de que la relación  $IQE(\lambda) \cdot \eta_{col}^{-1} \ll 1$  (que ocurre cuando  $\alpha(\lambda)$  se aproxima a cero), se convierte en un caso límite de  $Z$ , aplicando la expansión de Taylor y resolviendo  $Z(\lambda)$ ;

$$Z_0(\lambda) = \frac{\delta_p(\lambda)}{W} \left[ \frac{EQE(\lambda)}{(1 - R_f(\lambda)) \eta_{col}(\lambda)} \right]$$

*Ec. 44*

Después de definir el factor de mejora de la longitud de la trayectoria óptica  $Z$  en términos de los parámetros internos de la celda solar, se puede calcular la densidad de corriente máxima fotogenerada para extraer información adicional sobre la estructura de los dispositivos y evaluar los dispositivos fotovoltaicos de nueva generación con más confiabilidad. Luego, la introducción de la Ec. 43 en la Ec. 37, la densidad de corriente máxima se encuentra dada por la siguiente expresión en términos de  $Z$ ;

$$J_{max}(\lambda) = \frac{q}{hc} \int_{\lambda_0}^{\lambda_g} d\lambda \lambda \Phi_{in}(\lambda) \eta_{col}(\lambda) (1 - R_f(\lambda)) (1 - e^{-\alpha(\lambda)Z(\lambda)w})$$

Ec. 45

Los resultados del cálculo  $Z(\lambda)$  para los dispositivos con fósforo y sin fósforo, se muestran en la Fig. 10.13, donde se observa que el dispositivo con fósforo exhibe valores de  $Z$  más altos debido al aumento de fotones generados en la región visible.



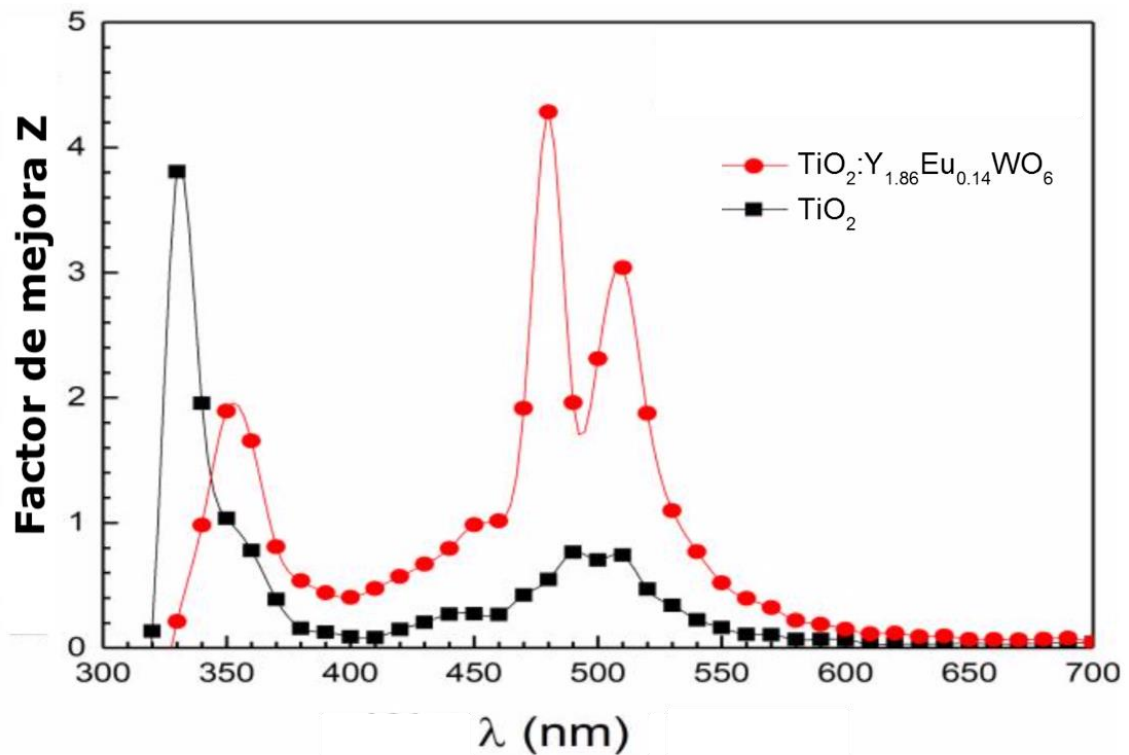


Fig. 10.13 Factor de mejora de la longitud de la trayectoria óptica  $Z$  ( $\lambda$ ) para los dispositivos con fósforo (línea roja) y sin fósforo (línea negra).

Si se compara con los resultados de %IPCE de las celdas, se observa una alta respuesta al fotón incidente entre 330-400nm y 450-550nm aproximadamente, respuesta similar a la del factor  $Z$ . Además de esto, en la Fig. 10.13 se muestran tres máximos del factor  $Z$ , comparables con las bandas de excitación del ión activador ( $Eu^{3+}$ ) en el fósforo (ver Fig. 4.27 en página 76) lo que da cuenta de cómo el fósforo es el responsable de la mejora en la eficiencia de fotoconversión.

## 11 Producción científica y reconocimientos

### 11.1 Artículos

- “THEORETICAL CALCULATION OF THE PHOTO-GENERATED CURRENT DENSITY BY USING OPTICAL PATH-LENGTH ENHANCEMENT FACTOR FOR SI-BASED PV DEVICES IN THE ATACAMA DESERT”.  
D. Díaz-Almeida, P. Ferrada, A. Marzo, E. Cabrera, E. Urrejola, Darío Espinoza, R. Castillo, J. Llanos, C. Portillo.  
IEEE - 7<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, (2018), 3237-3242.
- “DUAL ROLE OF  $Y_{1.86}WO_6(Eu_{0.14})^{3+}$  PHOSPHOR COMPOUND TO IMPROVE THE EFFICIENCY OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS”.  
S. Ramkumar, J. Llanos, Darío Espinoza y M. Paulraj.  
Materials Chemistry and Physics, 206 (2018), 12-20.
- “A DOWN-SHIFTING  $Eu^{3+}$ -DOPED  $Y_2WO_6/TiO_2$  PHOTOELECTRODE FOR IMPROVED LIGHT HARVESTING IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS”.  
J. Llanos, I. Brito, Darío Espinoza, S., Ramkumar y M. Paulraj.  
Royal Society Open Science, 5 (2018), 171054.
- “ENERGY TRANSFER IN SINGLE PHASE  $Eu^{3+}$  DOPED  $Y_2WO_6$  PHOSPHORS”  
J. Llanos, Darío Espinoza, Rodrigo Castillos.  
Royal Society of Chemistry, RSC Advances, 7 (2017), 14974
- “SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF TWO DIFFERENT  $Y_2WO_6:Eu^{3+}$  PHOSPHOR PHASES”  
J. Llanos, D. Olivares, V. Manríquez, Darío Espinoza and I. Brito.  
Journal of Alloys and Compounds, 628 (2015), 352-356.

## 11.2 Congresos

### 11.2.1 Presentación oral:

- “ENERGY TRANSFER IN  $Y_2WO_6:Eu^{3+}$  PHOSPHORS “  
18º International Conference on Luminescence ICL2017– agosto 2017, João Pessoa – Brasil.  
Rodrigo Castillo, Jaime Llanos y Darío Espinoza.
- “DETERMINACIÓN DE MECANISMOS DE DESACTIVACIÓN DE FÓSFOROS DE FORMULA GENERAL  $Y_{2-x-y}RE_xBi_yWO_6$  PARA APLICACIONES EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES”  
XVI Encuentro de Química Inorgánica EQI2016, noviembre 2016, La Serena – Chile.  
Darío Espinoza Pizarro, Jaime Llanos Silva y Víctor Manríquez.
- “FÓSFOROS INORGÁNICOS CON POSIBLES APLICACIONES EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES”  
IV Encuentro de Investigadores Emergentes – diciembre 2015, Antofagasta – Chile  
Darío Espinoza Pizarro.
- “THE CHEMISTRY OF RARE-EARTH ELEMENTS: APPLICATIONS IN FUNCTIONAL MATERIALS”  
32º Congreso Latinoamericano de Química CLAQ2016 – XXXI Jornadas Chilenas de Química JChQ2016 – Enero 2016, Concepción – Chile.  
Jaime Llanos Silva, Darío Espinoza Pizarro, Mauricio Vega Pallauta.

### 11.2.2 Presentación en poster

- ENERSOL 2018, encuentro organizado por Solar Energy Research Center SERC-Chile – diciembre 2018, Santiago – Chile.  
“ESTUDIO DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES ACOPLADAS A FÓSFOROS INORGÁNICOS”. Darío Espinoza y Jaime Llanos.
- XXV International Materials Research Congress IMRC2016– agosto 2016, Cancún – México.  
“SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF TWO DIFFERENT  $Y_{2-x-y}Eu_xBi_yWO_6$  PHOSPHOR PHASES “. Darío Espinoza y Jaime Llanos.
- XVI Encuentro de Química Inorgánica EQI2016, noviembre 2016, La Serena – Chile.  
“DEPOSITO DE FÓSFOROS INORGÁNICOS EN VIDRIOS CONDUCTORES PARA UTILIZACION EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES”. C. Sánchez, D. Espinoza, J. Llanos y R. Sekar.
- XVI Encuentro de Química Inorgánica EQI2016, noviembre 2016, La Serena – Chile.  
“AMPLIACIÓN DEL RANGO DE EXCITACIÓN DE FÓSFOROS INORGÁNICOS DE MATRICES OPTICAMENTE ACTIVAS CO-DOPADOS CON ION  $Bi^{3+}$ ”. D. Ulloa, D. Espinoza y J. Llanos.
- 32º Congreso Latinoamericano de Química CLAQ2016 – XXXI Jornadas Chilenas de Química JChQ2016 – enero 2016, Concepcion – Chile.  
“SINTESIS DE LA FASE DE FORMULA  $La_{14}W_8O_{45}:Eu^{3+}$  MEDIANTE REACCION EN ESTADO SÓLIDO A ALTAS TEMPERATURAS”. Darío Espinoza Pizarro, Jaime Llanos Silva, Carlos Sanchez.

- 32º Congreso Latinoamericano de Química CLAQ2016 – XXXI Jornadas Chilenas de Química JChQ2016 – Enero 2016, Concepción – Chile.

“SINTESIS DE DOS FASES DIFERENTES DE FÓSFOROS EMISORES DE LUZ BLANCA DE FORMULA  $Y_{2-x}Sm_xWO_6$ ”. Darío Espinoza Pizarro, Jaime Llanos Silva.
- 32º Congreso Latinoamericano de Química CLAQ2016 – XXXI Jornadas Chilenas de Química JChQ2016 – enero 2016, Concepción – Chile.

“SINTESIS DE LA FASE DE FORMULA  $La_{14}W_8O_{45} \cdot Eu^{3+}$  MEDIANTE REACCION EN ESTADO SÓLIDO A ALTAS TEMPERATURAS”. Darío Espinoza Pizarro, Jaime Llanos Silva, Carlos Sánchez.
- 22nd Latin American Symposium on Solid State Physic - 30 noviembre/4 diciembre 2015 – SLAFES2015, Puerto Varas - Chile.

“SYNTHESIS OF PHOSPHORS OF  $Yb^{3+}$  IN MATRIX OF  $WO_6$  OF TWO DIFFERENT STRUCTURS”. Darío Espinoza Pizarro, Jaime Llanos Silva.
- The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Divices - ICOM2015 31 agosto - 4 Septiembre 2015, Budva – Montenegro (ex Yugoslavia).

“LOW – TEMPERATURE COMBUSTION SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE PROPIERTIES OF  $Y_{2-x-y}Eu_xBi_yWO_6$ ”. Jaime Llanos Silva, Darío Espinoza Pizarro.
- Encuentro de Química Inorgánica – diciembre 2014, Parral – Chile.

“NANOFÓSFOROS ROJOS SINTETIZADOS POR COMBUSTIÓN A BAJA TEMPERATURA CON POSIBLES APLICACIONES EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES” XV”. Darío Espinoza Pizarro, Jaime Llanos Silva, Víctor Manríquez.

### 11.3 Reconocimiento

- Primero lugar en ENERSOL 2018, encuentro organizado por Solar Energy Research Center SERC-Chile – diciembre 2018, con el trabajo titulado “Estudio de celdas solares sensibilizadas por colorantes acopladas a fósforos inorgánicos”.



#### CERTIFICADO

Se certifica que el señor Darío Espinoza Pizarro realizó presentación de poster titulado “Estudio de celdas solares sensibilizadas por colorantes acopladas a fósforos inorgánicos”, en el Foro Solar EnerSOL 2018, realizado en Santiago, Chile, los días 5 y 6 de diciembre de 2018.

Certificamos además que el señor Espinoza fue ganador del 1º lugar del concurso realizado entre los alumnos de doctorado que expusieron sus papers en el seminario.

Rodrigo Palma  
Director  
SERC Chile

Santiago, diciembre 2018