

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



INSTITUTO DE INGENIERÍA
Universidad Autónoma de Baja California
EXCELENCIA E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA

“Desarrollo de dispositivos de enfriamiento óptico pasivos basados en puntos cuánticos (QD’s) de CdSe/ZnS bajo resonancia superficial”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

MTRA. MONSERRAT VARGAS MORENO

DIRECTORES DE TESIS:

DR. CARLOS VILLA ANGULO

DR. RICARDO MORALES CARBAJAL

DEDICATORIA

El presente trabajo de Tesis se encuentra dedicado a mi esposo, por estar conmigo en este duro camino con su amor y comprensión a lo largo de estos cuatro años de carrera. Gracias por creer en mí y ayudarme a superar obstáculos que amenazaban con detenerme y nunca dejarme sola.

A mis padres y hermano, por su amor y apoyo, gracias por creer en mí, por creer que podía llegar a hacer grandes cosas con mi vida. Saber que ustedes estarían de mi lado en las buenas y las malas me ha permitido llegar hasta este momento, donde cumpla un sueño más.

A mis directores de Tesis, por brindarme apoyo y comprensión, este trabajo es el fruto del esfuerzo que hemos realizado en estos últimos cuatro años, ya que, sin ustedes, este trabajo podría haberse tomado más tiempo del esperado o quizá no existir, espero que se encuentren tan orgullosos de él como yo me siento.

A mis compañeros de laboratorio, su amistad y compañía es algo muy valioso para mí. Gracias por su ayuda.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Carlos Villa por su apoyo incondicional, por creer en mí y en mi trabajo, le agradezco infinitamente por permitirme trabajar con usted. Todas las enseñanzas impartidas a lo largo de estos años me han abierto el camino para llegar hasta aquí. Gracias por ser un modelo a seguir de amor y dedicación al trabajo, así como al crecimiento académico de los demás.

Al Dr. Ricardo Morales, por sus consejos y apoyo en la elaboración de las pruebas experimentales, gracias por todas las observaciones realizadas que me permitieron aprender y crecer.

Al Dr. Néstor Santillán Soto, por su apoyo en la realización de las pruebas de medición de temperatura al permitirnos utilizar su cámara térmica. Estas pruebas forman las bases de este trabajo de Tesis, por lo que su apoyo fue invaluable.

A la Universidad Autónoma de Baja California y al Instituto de Ingeniería por abrirme sus puertas, dándome la oportunidad de continuar con mis estudios y mis sueños.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías CONAHCYT por el apoyo económico brindado en estos cuatro años de estudios doctorales, lo cual me permitió enfocarme en mis estudios y elaboración de este trabajo.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	Plano de incidencia	2
FIGURA 1.2	Ángulo de Brewster	3
FIGURA 1.3	Ángulo crítico	5
FIGURA 1.4	Fotoluminiscencia de Stokes y fotoluminiscencia anti-Stokes	8
FIGURA 1.5	Resonancia superficial de plasmones	11
FIGURA 1.6	Configuraciones para generación de SPR, sistema de prisma + TIR	12
FIGURA 1.7	Influencia del tamaño del punto cuántico sobre su color de emisión	13
FIGURA 1.8	Punto cuántico tipo <i>core/shell</i>	15
FIGURA 1.9	Representación gráfica de los niveles energéticos de la banda de conducción (BC) y valencia (BV) para cada uno de los tipos de QD <i>core/shell</i>	15
FIGURA 1.10	Deposición por baño químico	16
FIGURA 1.11	Etapas básicas de la deposición por giro	17
FIGURA 1.12	Deposición por rocío pirolítico	18
FIGURA 3.1	Implementación de prisma	25
FIGURA 3.2	Efecto visual característico	26
FIGURA 3.3	Espectro de absorción y fotoluminiscencia de los QD	27
FIGURA 3.4	Intensidad de fotoluminiscencia a distintas longitudes de onda	27
FIGURA 4.1	Vista gráfica de la toma de mediciones de temperatura	30
FIGURA 4.2	Arreglo para generación de SPR (vista gráfica)	31
FIGURA 4.3	Arreglo para generación de SPR (vista física)	31
FIGURA 4.4	Efecto visual del SPR, donde el haz de luz “se parte en dos”	34
FIGURA 4.5	Fotografías térmicas FLIR T640	35
FIGURA 4.6	Fotografías térmicas, láser violeta (405nm), sin resonancia y sin puntos cuánticos	36
FIGURA 4.7	Fotografías térmicas, láser violeta (405nm), con resonancia y sin puntos cuánticos	37
FIGURA 4.8	Fotografías térmicas, láser verde (532nm), sin resonancia y sin puntos cuánticos	38
FIGURA 4.9	Fotografías térmicas, láser verde (532nm), con resonancia y sin puntos cuánticos	39

FIGURA 4.10 Fotografías térmicas, láser rojo (640nm), sin resonancia y sin puntos cuánticos	40
FIGURA 4.11 Fotografías térmicas, láser rojo (640nm), con resonancia y sin puntos cuánticos	41
FIGURA 4.12 Preparación de sustratos y solución	42
FIGURA 4.13 Deposición de películas de QD	43
FIGURA 4.14 Fotografías térmicas, láser violeta (405nm), sin resonancia y con puntos cuánticos	44
FIGURA 4.15 Fotografías térmicas, láser violeta (405nm), con resonancia y con puntos cuánticos	45
FIGURA 4.16 Fotografías térmicas, láser verde (532nm), sin resonancia y con puntos cuánticos	46
FIGURA 4.17 Fotografías térmicas, láser verde (532nm), con resonancia y con puntos cuánticos	47
FIGURA 4.18 Fotografías térmicas, láser rojo (640nm), sin resonancia y con puntos cuánticos	48
FIGURA 4.19 Fotografías térmicas, láser rojo (640nm), con resonancia y con puntos cuánticos	49
FIGURA 5.1 Comparación gráfica de las tomas de temperatura para el láser violeta	51
FIGURA 5.2 Comparación gráfica de las tomas de temperatura para el láser verde	52
FIGURA 5.3 Comparación gráfica de las tomas de temperatura para el láser rojo	54
FIGURA 5.4 Comparación gráfica de las tomas de temperatura para sustrato con puntos cuánticos y bajo resonancia superficial de plasmones	55
FIGURA 6.1 Prototipo de dispositivo de pruebas. a) Vista superior de dispositivo de pruebas, b) Vista interna de dispositivo de pruebas, c) Prototipo 1 de estructura de enfriamiento. El filtro óptico se encuentra separado de la estructura de enfriamiento principal.	57
FIGURA 6.2 Fabricación de dispositivo de pruebas. a) Caja protectora contra medio ambiente, b) Caja protectora recubierta con foam, el cual servirá de molde para los cortes de foamular, c) Caja molde de foam	58

LISTA DE TABLAS

TABLA 3.1	Índices de refracción complejos	24
TABLA 3.2	Ángulos SPR para cada longitud de onda	25
TABLA 3.3	Eficiencia de generación de frecuencias anti-Stokes para cada longitud de onda	28
TABLA 3.4	Eficiencia cuántica absoluta para cada longitud de onda	29
TABLA 4.1	Materiales y equipo utilizado para las mediciones de temperatura	32
TABLA 4.2	Ángulos de impacto θ_1 y ángulos de resonancia θ_{SPR}	34
TABLA 5.1	Mediciones de temperatura para las muestras impactadas con un láser violeta	50
TABLA 5.2	Mediciones de temperatura para las muestras impactadas con un láser verde	51
TABLA 5.3	Mediciones de temperatura para las muestras impactadas con un láser rojo	53

ACRONIMOS Y ABREVIATURAS

ASPL	Fotoluminiscencia Anti-Stokes (<i>Anti-Stokes Photoluminescence</i>)
CdSe	Seleniuro de Cadmio
E_g	Brecha de energía (<i>Energy gap</i>)
f	Fracción de excitaciones que no tienen conversión ascendente
ITO	Óxido de Indio y Estaño (<i>Indium Tin Oxide</i>)
k	Atenuación o absorción de la onda de luz
LSPR	Resonancia Superficial de Plasmones Localizada (<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>)
n	Cambio de velocidad de la onda de luz al impactar en una interfase
$n_1 n_2$	Índice de refracción complejo
n_{ASPL}	Eficiencia de generación de frecuencias anti-Stokes
nm	Nanómetro
\tilde{n}	Índice de refracción complejo
PL	Fotoluminiscencia (<i>Photoluminescence</i>)
Q_{cool}	Energía térmica eliminada con ASPL
Q_{heat}	Energía térmica introducida al sistema
QD	Puntos cuánticos (<i>Quantum Dots</i>)
QY	Eficiencia cuántica (<i>Quantum Yield</i>)
QY_{abs}	Eficiencia cuántica absoluta
QY_{crit}	Eficiencia cuántica crítica
SPR	Resonancia Superficial de Plasmones (<i>Surface Plasmon Resonance</i>)
TIR	Reflexión Interna Total (<i>Total Internal Reflection</i>)
ZnS	Sulfuro de Zinc
θ_B	Ángulo de Brewster
θ_{crit}	Ángulo crítico
θ_{SPR}	Ángulo de resonancia superficial de plasmones

RESUMEN

Han pasado ya casi 100 años desde que se comenzó a estudiar la posibilidad del uso de la luz como método de enfriamiento de materiales, método conocido hoy en día como enfriamiento óptico o fluorescencia anti-Stokes. Estos métodos de enfriamiento utilizan como base la aplicación de luz con ciertas características de fotoluminiscencia sobre una superficie, la cual genera una caída de temperatura sobre el material, provocando su enfriamiento.

Aunque este método de enfriamiento tendría muchas ventajas sobre otros métodos como por ejemplo la eliminación de fluidos o la reducción de espacio para el equipo, no es muy utilizado debido a la baja eficiencia de enfriamiento logrado en semiconductores (los reportes de enfriamiento neto solo se han reportado en vidrio con dopajes de los elementos de tierras raras). Estudios demuestran que, para lograr el enfriamiento del material, es necesario que el material cuente con una alta eficiencia cuántica y que se disminuya la reabsorción de los fotones con frecuencias anti-Stokes. Para mejorar estas condiciones, se ha propuesto la utilización de puntos cuánticos en conjunto con los materiales semiconductores. Los puntos cuánticos logran aumentar la eficiencia cuántica en comparación con el material por sí solo, pero esta no es suficiente para lograr un enfriamiento notable, debido a la presencia de estados trampa en la superficie del punto que restringen el movimiento de electrones y huecos para la recombinación.

En este trabajo de tesis, se ha propuesto el uso de puntos cuánticos tipo *core/shell* para pasivar los estados trampa, así como del fenómeno llamado resonancia superficial de plasmones como herramienta para aumentar la fotoluminiscencia de los puntos cuánticos y, por ende, su enfriamiento óptico. Como parte de la implementación práctica se realizó la medición de temperatura de dos muestras distintas, bajo condiciones de resonancia y sin ella. La primera muestra fue un sustrato de vidrio con recubrimiento de ITO, mientras que para la segunda muestra se realizó una deposición de puntos cuánticos de CdSe/ZnS sobre un segundo sustrato de vidrio con recubrimiento de ITO. A ambas muestras se les realizaron doce pruebas distintas con tres láseres de longitudes de 405nm, 532nm y 640nm en las que cada cierto periodo de tiempo se tomaba muestra de temperatura por medio de una cámara térmica. Los resultados se muestran favorables para el enfriamiento óptico, sobre todo en las muestras que utilizan puntos cuánticos bajo resonancia superficial con impacto de luz a longitudes de onda de 640 nm.

En el **capítulo uno** se encuentran definiciones de los elementos que forman las bases de este trabajo de tesis, incluidos la resonancia superficial de plasmones, la fotoluminiscencia anti-Stokes y los puntos cuánticos.

En el **capítulo dos** se detalla la justificación para la elaboración de esta tesis, así como la exposición del objetivo general, los objetivos específicos y la hipótesis que se plantea como base para esta investigación.

En el **capítulo tres** se muestra parte del diseño teórico del experimento, en el cual se calculan parámetros importantes como el ángulo de resonancia, eficiencia cuántica e implementación de la configuración de Kretschmann para lograr la resonancia.

En el **capítulo cuatro** se encuentra de manera detallada el proceso de experimentación para la toma de temperatura a las distintas muestras. Se describe la colocación de la mesa de experimentación, búsqueda de ángulo de resonancia, toma de mediciones de temperatura y deposición de puntos cuánticos sobre el sustrato.

En el **capítulo cinco** se muestra el análisis de los resultados obtenidos durante la experimentación. Se pueden observar las comparaciones entre las muestras con puntos cuánticos y sin ellos, bajo resonancia y sin resonancia, cuando estas fueron impactadas con luz láser de tres longitudes de onda distintas.

En el **capítulo seis** se encuentran las conclusiones obtenidas tras el análisis de los resultados obtenidos de la experimentación, así como el planteamiento de trabajo futuro relacionado a este trabajo.

Dentro de los productos más notorios durante estos 4 años de estudios se encuentran 2 artículos, el primer artículo publicado en la Revista Aristas (UABC) bajo el título de *“Practical implementation of photovoltaic devices with structure glass/ITO/CdS/CdSe/Ag using low cost air blast spraying tools”* (Anexo 1) es la culminación de dos años de estudios de maestría. En este artículo se detalla el procedimiento de deposición por rocío pirolítico para la fabricación de celdas solares, procedimiento que también fue utilizado en este trabajo de tesis para la deposición de la película de puntos cuánticos. El segundo artículo, publicado en la Revista *Chemical Physics* (ELSEVIER) con el título *“Optical cooling at the optimal SPR angle of a glass-ITO-CdSe/ZnS(QDs) interface”* (Anexo 2), muestra los resultados obtenidos a partir de los análisis, procedimientos y pruebas detallados en este trabajo. En él se demuestra la posibilidad y las ventajas de utilizar puntos cuánticos en conjunto

con la resonancia superficial de plasmones para aumentar la eficiencia de enfriamiento óptico, lo cual se puede observar con las diferencias de temperatura entre las muestras bajo estas condiciones en comparación con aquellas que no cuentan con ninguno de estos factores.

ABSTRACT

Almost one hundred years have passed since we began to study the possibility of using light as a method of cooling materials, a method now known as optical cooling or anti-Stokes fluorescence. This cooling methods use as a base the application of light with certain characteristics on a surface, then this light generates a drop in temperature of the material, causing it to cool down.

Even though this method would have many advantages over other cooling methods, like the elimination of fluids or the reduction of the space needed for the equipment, it's rarely used because of the low cooling efficiency achieved in semiconductors (data of net cooling have only been reported in glasses with doping of rare earth elements). Studies show that, to achieve the cooling of a material, is necessary for the material to have a high quantum efficiency and that the reabsorption of photons with anti-Stokes frequencies is decreased. To improve these conditions, it has been proposed the use of quantum dots in conjunction with semiconductors. Quantum dots have been shown to be able to increase the quantum efficiency compared to materials working on their own, but even then, it's still not enough to be able to achieve a notable cooling, due to the presence of trap states on the surface of the dot that restrict the movement of electrons and holes for recombination.

In this thesis, the use of core/shell type quantum dots has been proposed to passivate the trap states, as well as the phenomenon called surface plasmon resonance as a tool to increase the photoluminescence of quantum dots and, therefore, its optical cooling. As part of the practical implementation, the temperature measurement of two different samples was conducted, under resonance conditions and without it. The first sample was an ITO-coated glass substrate, while for the second sample, CdSe/ZnS quantum dot deposition was performed on a second ITO-coated glass substrate. Twelve different tests were carried out on both samples with three lasers of lengths of 405nm, 532nm and 640nm in which a temperature sample was taken every certain period using a thermal camera. The results appear favorable for optical cooling, especially in the samples that use quantum dots under surface resonance with light impact at wavelengths of 640 nm.

Chapter one contains definitions of the elements that form the basis of this thesis, including surface plasmon resonance, anti-Stokes photoluminescence, and quantum dots.

Chapter two details the justification for the preparation of this thesis, as well as the presentation of the general objective, the specific objectives and the hypothesis that is proposed as the basis for this research.

Chapter three shows part of the theoretical design of the experiment, in which important parameters such as the resonance angle, quantum efficiency and implementation of the Kretschmann configuration are calculated to achieve resonance.

Chapter four details the experimental process for taking the temperature of different samples. The placement of the experiment table, search for the resonance angle, the taking of temperature measurements and deposition of quantum dots on the substrate are described here.

Chapter five shows the analysis of the results obtained during the experimentation. Comparisons can be observed between samples with and without quantum dots, under resonance and without resonance, when they were impacted with laser light of three different wavelengths.

Chapter six contains the conclusions obtained after the analysis of the results obtained from the experimentation, as well as the approach to future work related to this research.

Among the most notable products during these 4 years of studies are 2 articles, the first article published in *Aristas Journal* (UABC) under the title of *“Practical implementation of photovoltaic devices with structure glass/ITO/CdS/CdSe/Ag using low cost air blast spraying tools”* (Anexo 1) is the culmination of two years of master's studies. This article details the pyrolytic spray deposition procedure for the manufacture of solar cells, a procedure that was also used in this thesis work for the deposition of the quantum dot film. The second article, published in the *Chemical Physics Journal* (ELSEVIER) with the title *“Optical cooling at the optimal SPR angle of a glass-ITO-CdSe/ZnS(QDs) interface”* (Anexo 2), shows the results obtained from the analyses, procedures and tests detailed in this work. It demonstrates the possibility and advantages of using quantum dots in conjunction with surface plasmon resonance to increase optical cooling efficiency, which can be observed with the temperature differences between the samples under these conditions compared to those that do not have any of these factors.

Índice

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS	II
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABLAS	V
ACRONIMOS Y ABREVIATURAS.....	VI
RESUMEN	VII
ABSTRACT.....	X
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO	1
1.1 Análisis de ángulos	1
1.1.1 Ley de Snell.....	1
1.1.2 Ángulo de incidencia	2
1.1.3 Ángulo de Brewster.....	3
1.1.4 Ángulo crítico.....	4
1.1.5 Índice de refracción complejo	5
1.2 Fotoluminiscencia Stokes y anti-Stokes.....	6
1.3 Enfriamiento láser de sólidos y enfriamiento anti-Stokes	7
1.3.1 Eficiencia cuántica.....	8
1.3.2 Eficiencia de generación de frecuencias anti-Stokes	9
1.4 Resonancia superficial de plasmones	10
1.4.1 Definición	10
1.4.2 Antecedentes.....	10
1.4.3 Resonancia superficial de plasmones (SPR) y resonancia superficial de plasmones localizada (LSPR).....	11
1.5 Configuración de Kretschmann y de Otto	11
1.6 Puntos cuánticos	12
1.6.1 Puntos cuánticos tipo <i>core/shell</i>	13
1.7 Técnicas de deposición de películas	16
1.7.1 Deposición por baño químico.....	16
1.7.2 Deposición por giro	17
1.7.3 Deposición por rocío pirolítico	18
1.7.4 Selección de técnica de deposición	19

CAPÍTULO 2 INTRODUCCIÓN	20
2.1 Justificación del problema	20
2.2 Objetivos del proyecto.....	21
2.2.1 Objetivo general	21
2.2.2 Objetivos específicos.....	21
2.3 Hipótesis	22
CAPÍTULO 3 DISEÑO TEÓRICO	23
3.1 Cálculo teórico de ángulo SPR.....	23
3.2 Implementación de la configuración de Kretschmann	25
3.3 Cálculo de eficiencia anti-Stokes	26
3.4 Cálculo de eficiencia cuántica	28
Capítulo 4 EXPERIMENTACIÓN	30
4.1 Preparación de mesa de trabajo	30
4.1.1 Listado de materiales utilizados para pruebas	32
4.2 Medición de ángulos de resonancia	33
4.3 Mediciones de temperatura	35
4.3.1 Descripción de la prueba y el equipo	35
4.3.2 Violeta (405 nm)	36
4.3.3 Verde (532 nm).....	38
4.3.4 Rojo (640 nm)	40
4.4 Deposición de puntos cuánticos.....	42
4.4.1 Proceso de deposición de puntos cuánticos	42
4.5 Mediciones de temperatura para puntos cuánticos	43
4.5.1 Violeta (405 nm)	44
4.5.2 Verde (532 nm).....	46
4.5.3 Rojo (640 nm)	48
Capítulo 5 RESULTADOS	50
5.1 Resumen de los resultados obtenidos en la implementación práctica.	50
5.1.1 Violeta (405nm)	50
5.1.2 Verde (532nm).....	51
5.1.3 Rojo (640 nm)	53
5.1.4 Comparación de resultados.....	54

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES	56
6.1 Conclusiones	56
6.2 Trabajo futuro	56
BIBLIOGRAFÍA	59
ANEXOS	63
ANEXO 1 ARTÍCULO “ <i>PRACTICAL IMPLEMENTATION OF PHOTOVOLTAIC DEVICES WITH STRUCTURE GLASS/ITO/CdS/CdSe/Ag USING LOW-COST AIR BLAST SPRAYING TOOLS</i> ” EN REVISTA ARISTAS PUBLICADA POR UABC.....	63
ANEXO 2 ARTÍCULO “ <i>OPTICAL COOLING AT THE OPTIMAL SPR ANGLE OF A GLSS-ITO-CdSe/ZnS (QD’s) INTERFACE</i> ” EN REVISTA <i>CHEMICAL PHYSICS</i> PUBLICADA POR ELSEVIER	64

CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO

En este primer capítulo se describen los conceptos más importantes y necesarios para lograr el entendimiento de lo que se plantea como los objetivos e hipótesis de este trabajo de tesis, así como un poco de información adicional que facilitará la comprensión de algunos de los términos utilizados en los capítulos posteriores.

1.1 Análisis de ángulos

1.1.1 Ley de Snell

Desde la antigüedad, la óptica ha estudiado las distintas formas en la que la luz interactúa con la materia, así como sus propiedades y las formas en las que esta puede ser aprovechada por la humanidad. Dentro de estos estudios, se descubrió el fenómeno de la refracción. La refracción se puede definir como la alteración que sufre la dirección de una onda (en este caso, luz) cuando esta pasa a través de un medio con un índice de refracción distinto al medio del que proviene originalmente [1]. Este fenómeno se describe en conjunto a su relación con los ángulos de incidencia en lo que hoy en día se conoce como la Ley de Snell (ley de Snell-Descartes, ley de refracción o ley de ibn-Sahl). Esta ley fue descubierta por primera vez en el año de 984 por el matemático musulmán ibn-Sahl, quien utilizó dicho conocimiento para el diseño de lentes convexos [2]. A pesar del conocimiento sobre la existencia de este fenómeno, fue hasta el año de 1621 cuando el astrónomo holandés Willebrord Snellius logró establecer las bases matemáticas necesarias para fundamentar este fenómeno, en 1637 el científico francés Renee Descartes fue quien realizó la publicación de su trabajo como “Ley de senos” con algunas modificaciones y el debido reconocimiento [3].

Usualmente, la ley de Snell se puede escribir de la siguiente manera:

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2 \quad (1)$$

Donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de ambos medios por el que pasa el rayo de luz, mientras θ_1 y θ_2 representan los ángulos de incidencia y refracción respectivamente.

1.1.3 Ángulo de Brewster

Como se puede observar en la Figura 1.1, cuando un rayo de luz impacta sobre una interfaz entre dos medios con distinto índice de refracción n , parte de este rayo de luz será reflejada y otra parte será refractada. Ahora bien, existe un ángulo de incidencia especial en el cual, al impactar un rayo de luz sin polarizar, la luz que es reflejada se convierte en luz polarizada tipo s mientras que el coeficiente de reflexión de la luz polarizada tipo p se convierte en 0, es decir, este tipo de polarización no es reflejada, a este ángulo se le conoce como ángulo de polarización o ángulo de Brewster. Para que esto ocurra, es necesario que el ángulo entre el rayo de luz reflejado y el rayo de luz refractado mida 90° . Es posible calcular el ángulo de Brewster (θ_B) utilizando la ley de Snell [5], tomando en consideración que el ángulo entre el rayo de luz refractado y luz reflejada debe medir 90° . Si tenemos que:

$$\theta_1 + \theta_2 = 90^\circ \quad (2)$$

El ángulo de Brewster, que se calcula mediante la ecuación (3), tiene sus orígenes en las ecuaciones (1-2):

$$n_1 \sin \theta_B = n_2 \sin \theta_2$$

$$\theta_B = \tan^{-1} \frac{n_2}{n_1} \quad (3)$$

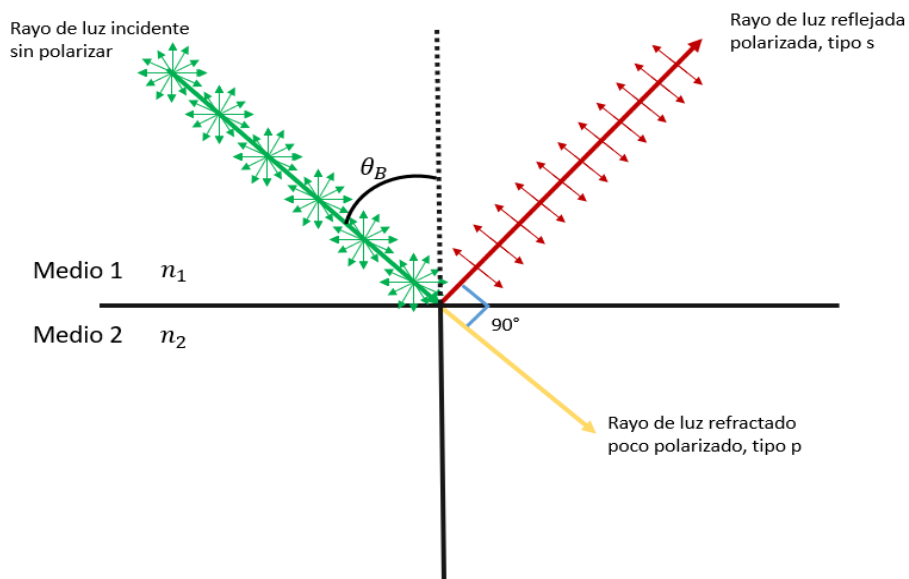


Figura 1.2. Ángulo de Brewster.

1.1.4 Ángulo crítico

Se le conoce comúnmente como ángulo crítico al mayor ángulo de incidencia, en este caso, de un rayo de luz, que provoca que el rayo de luz refractado tenga un ángulo de refracción de 90° con respecto a la normal (Figura1.3) o también puede ser visto como el menor ángulo de incidencia de un rayo de luz capaz de provocar el fenómeno de reflexión interna total [6].

Como se ha mencionado anteriormente, cuando un rayo de luz impacta en la frontera entre dos materiales con distinto índice de refracción pueden ocurrir dos fenómenos físicos que generalmente vienen acompañados el uno del otro:

- ❖ La refracción en el cual se provoca una redirección del rayo de luz al cruzar a un nuevo medio.
- ❖ La reflexión en el cual igual se provoca una redirección del rayo de rayo de luz al entrar en contacto con la interfaz o frontera entre los 2 medios, pero es de tal forma que el rayo regresa al medio del que provenía.

En ciertas ocasiones, cuando el ángulo de incidencia sobrepasa al ángulo crítico, y se deja de cumplir con las condiciones necesarias para lograr el efecto de la refracción, ocurre lo que se le conoce como reflexión interna total, este se define como fenómeno en el cual la luz, al impactar en la frontera entre dos medios de distinto índice de refracción, ninguna parte de ella es refractada hacia el segundo medio, si no que toda la luz es reflejada de regreso al primer medio. Para que este fenómeno pueda ocurrir, también es necesario que el rayo de luz provenga de un medio con un índice de refracción mayor al del segundo medio.

Tomando en consideración la ecuación de Snell (1), que $\theta_1 = \theta_c$ y $\theta_2 = 90^\circ$, es posible calcular mediante sustitución y despeje el ángulo crítico (θ_c) tal y como se muestra en las ecuaciones (4-5):

$$n_1 \sin \theta_c = n_2 \sin 90^\circ \quad (4)$$

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1} \quad (5)$$

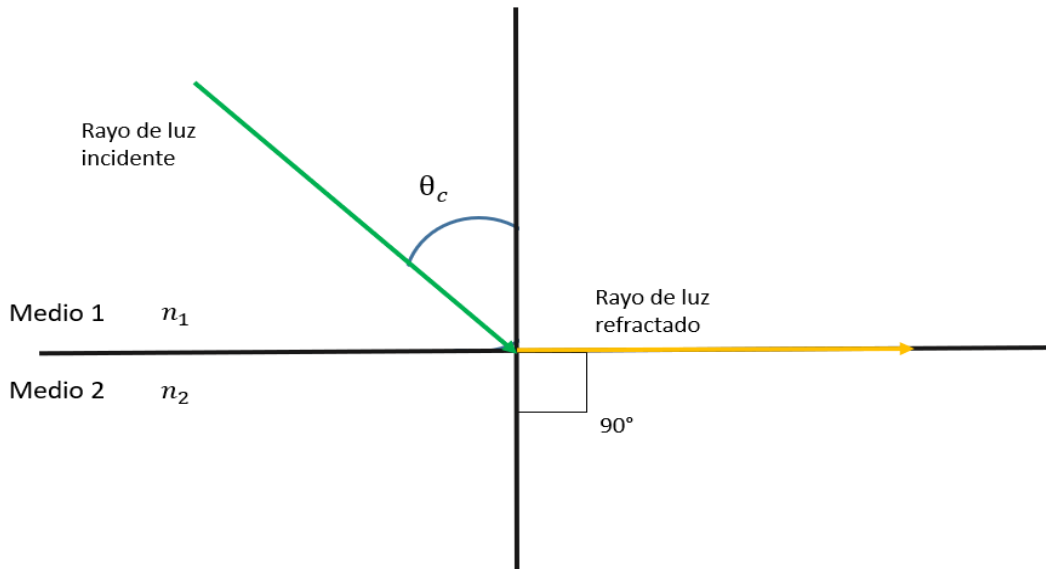


Figura 1.3. Ángulo crítico.

1.1.5 Índice de refracción complejo

El índice de refracción es un parámetro fundamental en los estudios de la óptica, ya que este se encarga de describir la interacción de la luz cuando esta entra en contacto con algún material. Por ejemplo, nos puede decir que tanta luz es desviada o refractada al impactar con una zona de cierto material [7].

El índice de refracción complejo (\tilde{n}), el cual toma en consideración que parte de la luz será absorbida por el material, se encuentra definido por la ecuación (6):

$$\tilde{n} = n + ik \quad (6)$$

Donde la parte real n representa el cambio en la velocidad de la onda de luz al atravesar una frontera, mientras que la parte imaginaria k se utiliza para describir la atenuación o absorción que sufre la onda de luz en un medio al propagarse a través de él [8].

El índice de refracción complejo es dependiente de varios factores, entre los más importantes tenemos la temperatura, longitud de onda de la luz que impacta sobre el material, la constante dieléctrica, densidad, concentración del material, entre otros. Debido a esto, el índice de

refracción de cada material es distinto y en ocasiones, se requiere de equipo o técnicas de medición diferentes entre cada material [8].

1.2 Fotoluminiscencia Stokes y anti-Stokes

La fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés) es el fenómeno óptico en el que ciertos cuerpos (en nuestro caso, semiconductores) realizan emisiones de luz después de haber absorbido fotones (en forma de luz incidente) que tienen energía mayor a la energía de la banda prohibida (*band gap*) del material [9]. La fotoluminiscencia se puede clasificar en fotoluminiscencia coherente y no coherente, así como subdividirse en fluorescencia y fosforescencia.

Cuando la luz incidente en el material no se encuentra dispersa en el medio, si no que tienen una forma de haz muy angosta en el espacio, al efecto que produce esta luz sobre el material se le conoce como fotoluminiscencia coherente, por ejemplo, la luz proveniente de un láser. En caso contrario, cuando la luz incidente se encuentra dispersa por todo el medio, se le conoce como fotoluminiscencia no coherente, algunos ejemplos de fuentes de luz incidente serían el sol o las lámparas que usamos diariamente.

Como fue mencionado, la fotoluminiscencia se puede dividir en fluorescencia y fosforescencia, ambas son emisiones de luz espontáneas que ocurren cuando los materiales son expuestos a radiación, la diferencia entre ambas radica en el tiempo que la emisión de luz dure después de que el material deje de ser expuesto a una fuente de radiación. En el caso de la fluorescencia, el brillo del material se detiene una vez que la fuente de luz con la que está siendo irradiado se apaga o es retirada del medio, mientras que, en el caso de la fosforescencia, el material puede continuar brillando debido a que absorbió y almacenó energía para utilizarla una vez que la fuente de luz ha sido removida [10].

Existen dos efectos ligados a la fotoluminiscencia, la fotoluminiscencia de Stokes (*Stokes Shift*) y la fotoluminiscencia anti-Stokes (*anti-Stokes Shift, anti-Stokes PL*). El desplazamiento de Stokes es la diferencia entre la posición de banda máxima del espectro de absorción y del espectro de emisión [11]. Para entender mejor estos conceptos, es necesario tener en mente las definiciones de fonón y de fotón. Un fonón se puede definir como la energía vibracional (sonido o calor) proveniente de un grupo de oscilaciones de átomos o iones dentro de una estructura cristalina [12], mientras que un fotón es aquella partícula que lleva luz u otra radiación electromagnética [13]

Cuando un material absorbe un fotón debido a un medio de luz incidente, sus moléculas o átomos entran en estado de excitación, una forma en la que las moléculas/átomos se pueden relajar es mediante la emisión de un fotón, donde perdería energía. Cuando el fotón emitido tiene menos energía que el fotón que fue absorbido por el material, a esta diferencia de energía se le conoce como *Stokes Shift* [14]. En caso contrario, cuando el fotón emitido tiene mayor energía que el fotón absorbido por el material, se le conoce como *anti-Stokes Shift* [15].

1.3 Enfriamiento láser de sólidos y enfriamiento anti-Stokes

El término conocido como enfriamiento láser se utiliza para describir la captura y el enfriamiento de átomos e iones a temperaturas muy bajas (muy cerca del cero absoluto) mediante el uso de distintas técnicas, como por ejemplo el Enfriamiento Doppler, Enfriamiento de Sísifo, Enfriamiento anti-Stokes (Óptico), etc.

El fenómeno de enfriamiento anti-Stokes fue propuesto por primera vez por el científico Peter Pringsheim (1929). Se ha logrado demostrar que existen materiales que emiten luz a longitudes de onda más pequeñas que aquellas a las que el material fue iluminado debido a las interacciones térmicas (fonones) con los átomos excitados. Fue nombrado fluorescencia anti-Stokes debido a que en este proceso ocurre lo contrario a la fluorescencia Stokes, en donde la luz emitida tiene una longitud de onda mayor a la absorbida. La fluorescencia anti-Stokes provoca el enfriamiento debido a la emisión de fotones con energía mayor a la que fue absorbida, lo cual resulta en la eliminación de la energía y, por ende, el enfriamiento del material que está siendo iluminado. Para que esto sea posible, es necesaria una eficiencia cuántica alta y que la mayoría, si no es que toda la fluorescencia anti-Stokes pueda abandonar el material sin ser reabsorbida [16].

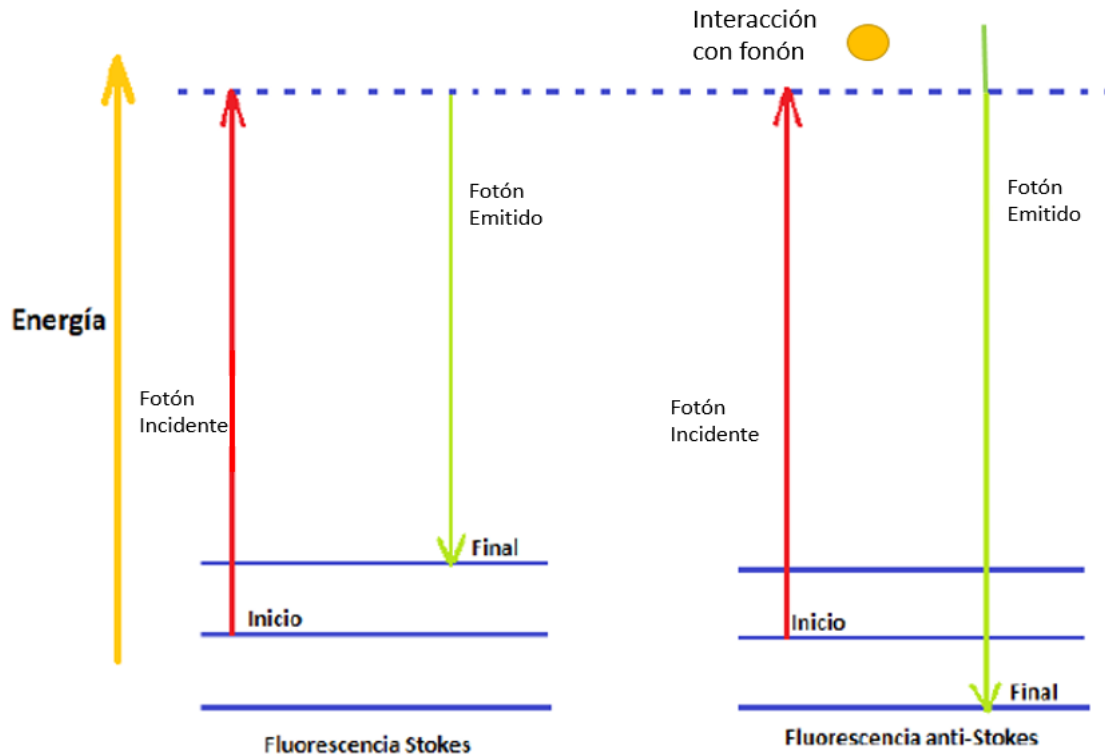


Figura 1.4. Fotoluminiscencia de Stokes y fotoluminiscencia anti-Stokes.

Para que esta técnica funcione, es necesario tener en cuenta las siguientes consideraciones [17]:

- ❖ La longitud de onda del láser seleccionado debe ser más larga que la longitud de onda promedio de la fluorescencia resultante. Esto significa que la energía de los fotones absorbidos es menor que la energía promedio de los fotones emitidos, es decir, se está removiendo energía del cristal.
- ❖ Debe de existir una alta eficiencia cuántica para disminuir el calentamiento asociado con el decaimiento no radiativo y la emisión multifonónica.
- ❖ La mayoría de la luz fluorescente debe de ser capaz de abandonar el cristal sin ser absorbida, por ejemplo, por impurezas.

1.3.1 Eficiencia cuántica

Se le conoce como eficiencia cuántica (QY por sus siglas en inglés) a la relación entre el número de fotones emitidos y el de fotones absorbidos, es decir, la eficiencia de un material para convertir luz

absorbida en luz emitida, mientras mayor sea la eficiencia cuántica, mayor será la fluorescencia de un material [18].

La eficiencia cuántica (Φ_f) puede ser calculada utilizando la ecuación (7):

$$\Phi_f = \frac{\text{número de fotones emitidos}}{\text{número de fotones absorbidos}} \quad (7)$$

La eficiencia cuántica suele estar representada dentro de la escala de 0 a 1, donde 1 es el valor de eficiencia cuántica máxima y significa que cada fotón que es absorbido por el sistema provoca la emisión de otro fotón.

1.3.2 Eficiencia de generación de frecuencias anti-Stokes

Para alcanzar el enfriamiento láser de una nanoestructura, es necesario un QY (QY_{crit}) resultante de un balance energético entre los procesos de calentamiento y de enfriamiento que se estén llevando a cabo en la nanoestructura. Si tomamos en consideración que el enfriamiento obtenido por medio de la fotoluminiscencia anti-Stokes (Q_{cool}) se puede expresar como [19]:

$$Q_{cool} = M\eta_{ASPL}QY\Delta E \quad (8)$$

En la ecuación (8), M representa el número de excitaciones inducidas en las bandas prohibidas secundarias, ΔE es el desafinamiento energético del láser en la brecha del semiconductor y η_{ASPL} es aquella pequeña cantidad de excitaciones promovidas a la orilla de la banda de la nanoestructura. Si también definimos a la energía térmica que entra al sistema durante la relajación no radiativa (Q_{heat}) (9) [19]:

$$Q_{heat} = M\eta_{ASPL}(1 - QY)(E_g - \Delta E) + M(1 - \eta_{ASPL})f(E_g - \Delta E) \quad (9)$$

Donde la primera parte simboliza la fracción de excitaciones de conversión ascendente que son recombinadas en forma no radiativa y la segunda parte simboliza la fracción de excitaciones que no tienen conversión ascendente y que también se recombinan de forma no radiativa. La QY crítica se obtiene cuando $Q_{cool} = Q_{heat}$, entonces obtenemos (10) [19]:

$$QY_{crit} = \left(\frac{E_g - \Delta E}{E_g} \right) \left[\frac{\eta_{ASPL} + (1 - \eta_{ASPL})f}{\eta_{ASPL}} \right] \quad (10)$$

1.4 Resonancia superficial de plasmones

1.4.1 Definición

Se le conoce como resonancia por plasmón superficial o SPR al fenómeno en el cual los electrones que se encuentran en una película superficial metálica son excitados por los fotones provenientes de una luz con cierto ángulo de incidencia y después se propagan paralelamente a la superficie del metal. Si se cuenta con una fuente de luz constante y una superficie metálica delgada, el ángulo que induce la SPR es dependiente al índice de refracción complejo del material cercano a la superficie metálica [20].

La resonancia superficial se genera a partir de dos condiciones generales: un rayo polarizado “p” de luz monocromática golpea una interfaz dieléctrico-metal, y la reflexión interna total (TIR) toma lugar en esa interfaz.

1.4.2 Antecedentes

La primera observación del fenómeno de la resonancia superficial de plasmones fue en el año de 1902, cuando el físico americano Robert W. Wood se encontraba realizando experimentos en la Universidad Johns Hopkins y pudo notar unas bandas oscuras sobre la luz reflejada cuando iluminaba una rejilla de difracción con luz polarizada [21].

Las primeras teorías referentes a este fenómeno aparecieron en el año de 1907, cuando el físico británico John William Strutt, también conocido como Lord Rayleigh, comenzó a realizar estudios referentes a la red de difracción basando su análisis en la consideración de un campo electromagnético disperso solo en términos de las ondas salientes. Durante su experimentación pudo notar que las bandas oscuras solo aparecían cuando el campo se encontraba polarizado perpendicularmente (polarización tipo S) [22]. Años más tarde se pudieron observar dichas bandas en polarización tipo P, pero bajo condiciones muy específicas.

En el año de 1941, el físico italiano Ugo Fano llegó a la conclusión de que las bandas oscuras presentes en los reflejos de luz se debían a la presencia de ondas superficiales o plasmones superficiales en la red de rejillas [23].

1.4.3 Resonancia superficial de plasmones (SPR) y resonancia superficial de plasmones localizada (LSPR)

La resonancia superficial de plasmones se puede dividir en de dos formas, la resonancia superficial de plasmones propagadora (SPR) y la resonancia superficial de plasmones localizada (LSPR). La resonancia SPR es aquella resonancia que ocurre en sustratos metálicos, es decir, la propagación de la resonancia ocurre en una superficie metálica con grandes dimensiones. Mientras tanto, la resonancia LSPR es una resonancia que se encuentra limitada en espacio por una nano partícula. Esto provoca que la longitud de extinción del campo electromagnético sea muy reducida en el caso de LSPR (6 nm) en comparación con SPR (hasta 200 nm), esta reducción aumenta la sensibilidad a los cambios en el índice de refracción de la superficie [24].

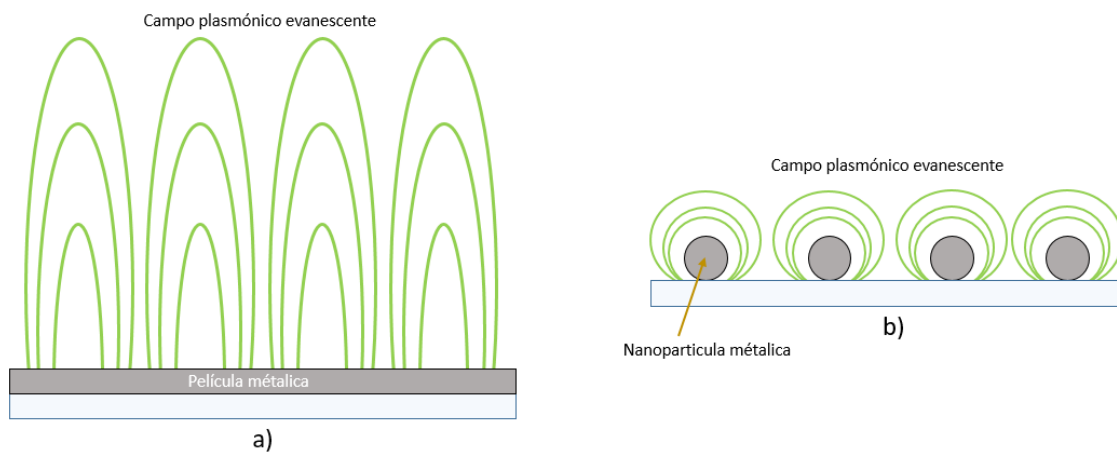


Figura 1.5. Resonancia superficial de plasmones. A) SPR, b) LSPR.

Debido a que LSPR utiliza nanopartículas, la propagación de la resonancia tiene una dependencia a ciertas características de estas nanopartículas, como al tamaño, forma, composición y distancia entre ellas [25].

1.5 Configuración de Kretschmann y de Otto

Existen distintas formas capaces de generar la resonancia superficial de plasmones, como, por ejemplo, mediante la utilización de prismas, fibras ópticas, sistemas de rejillas, etc. Unas de las configuraciones más sencillas y fáciles de replicar son las configuraciones de prismas llamadas

configuración de Otto y configuración de Kretschmann. En la configuración de Otto, la luz ilumina la pared de un bloque de vidrio, el cual es usualmente un prisma, y es reflejada en su totalidad internamente. La película metálica es colocada muy cercana a la pared del prisma de manera que la onda evanescente pueda interactuar con las ondas de plasma en la superficie y de esta manera excitar los plasmones. La configuración de Kretschmann o Kretschmann-Raether, es cuando la película de metal es evaporada en el bloque de vidrio. Cuando la luz ilumina el bloque de vidrio, la onda evanescente atraviesa la película metálica y los plasmones son excitados en la parte externa de la película [26].

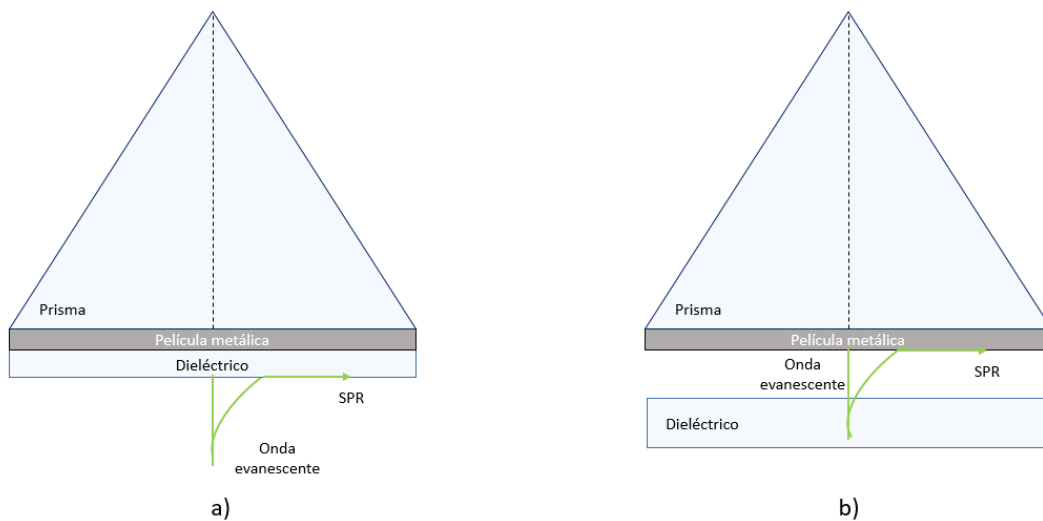


Figura 1.6. Configuraciones para generación de SPR, sistema de prisma + TIR.
a) Configuración de Kretschmann, b) configuración de Otto.

De entre estas dos configuraciones, la más utilizada y la que fue seleccionada para este trabajo es la configuración de Kretschmann, esto debido a su facilidad de manejo, alta sensibilidad y bajos costos [27] en comparación con la configuración de Otto, en la cual la distancia entre la película metálica y la superficie del prisma puede llegar a reducir la eficiencia de la resonancia superficial de plasmones [28] a menos que se controle la distancia a medidas submicrónicas [29], algo muy difícil de controlar sin el equipo de laboratorio adecuado.

1.6 Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos, también conocidos como *Quantum Dots* (QD) son un tipo de material/cristal semiconductor de tamaño nanométrico que contienen entre unos cientos y miles de átomos.

Debido a su tamaño nanométrico, los electrones y los pares de electrones/huecos (excitones) se encuentran en extremo confinamiento en las 3 dimensiones [30]. Los puntos cuánticos son un tema central en la nanotecnología y se han vuelto el centro de estudio de varios artículos en las últimas 2 décadas.

Los puntos cuánticos tienen la curiosa peculiaridad de que el tamaño y forma con la que estos sean fabricados afecta las propiedades optoelectrónicas, por ejemplo, puntos cuánticos que cuentan con un diámetro entre los 6-5 nm emiten a longitudes de onda largas, correspondientes a los colores naranjas o rojos, mientras que los puntos cuánticos con diámetros de 2-3 nm emiten a longitudes menores, con colores entre azules y verdes [31]. Para colores muy específicos, es necesario también tomar en consideración el material de que estén fabricados los puntos [32].

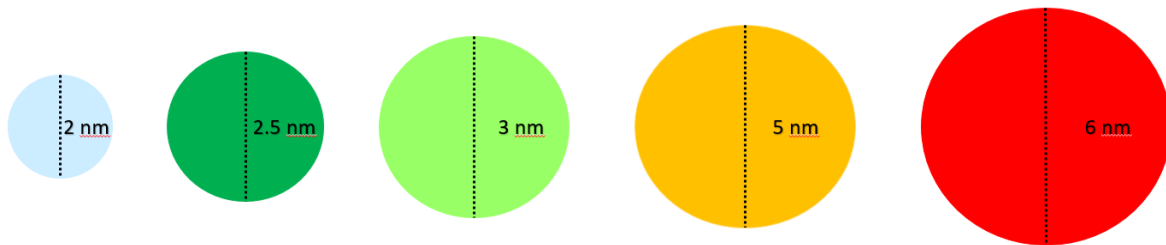


Figura 1.7. Influencia del tamaño del punto cuántico sobre su color de emisión.

1.6.1 Puntos cuánticos tipo *core/shell*

Las propiedades luminiscentes de los puntos cuánticos son provenientes de la recombinación de los pares electrón-hueco tanto por vías radiativas (donde parte del exceso de energía se transforma en luminiscencia) y no radiativas (donde la emisión de fonones provoca la conversión de la energía extra en calor) [33].

Debido a que la eficiencia cuántica se calcula de la siguiente manera [34]:

$$\eta = \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} = \frac{\text{recombinación radiativa}}{\text{recombinación total}} \leq 1 \quad (11)$$

Donde:

η = eficiencia cuántica

τ_r = tiempo de vida radiativa

τ_{nr} = tiempo de vida no radiativa

La presencia de la recombinación no radiativa disminuye la eficiencia cuántica de los puntos cuánticos. Una forma de aumentar esta eficiencia consiste en cubrir los puntos cuánticos (ahora referido como núcleo) con un recubrimiento de otro material semiconductor que posea un band gap mayor al del núcleo. Los puntos cuánticos sufren de baja eficiencia cuántica debido a la recombinación no radiativa provocada por los estados trampa *trap states* (los cuales atrapan a los portadores hasta que estos se recombinan [35]), el recubrimiento con otro material semiconductor pasiva estos estados en la superficie, además, otorga protección contra condiciones ambientales, degradación por fotooxidación, entre otras.

Existe un tipo de puntos cuánticos conocidos como punto cuántico *core/shell* o *QD core/shell type*, estos tienen la característica especial de estar fabricados con al menos dos tipos de material, uno para su núcleo (*core*) y otro para su recubrimiento (*shell*). De acuerdo con la alineación de las bandas de conducción y valencia del núcleo y del recubrimiento se pueden clasificar en otras 3 formas [36]:

- ❖ Tipo I: huecos y electrones quedan mayoritariamente en el núcleo, debido a que la banda de conducción del recubrimiento tiene mayor energía que la del núcleo, pero la banda de valencia del recubrimiento tiene menor energía que la del núcleo.
- ❖ Tipo I Inverso: El núcleo tiene mayor *bandgap* en comparación con el recubrimiento, por lo que las orillas de las bandas de conducción y valencia del recubrimiento se encuentran dentro de las del núcleo.
- ❖ Tipo II: En este tipo de configuración, las bandas de conducción y de valencia del núcleo tienen menor o mayor energía que las del recubrimiento, de forma que se mantenga una alineación escalonada, ocasionando que, por ejemplo, los electrones se encuentren confinados mayoritariamente dentro del núcleo y los huecos dentro del recubrimiento o viceversa, huecos en el núcleo y electrones en el recubrimiento.

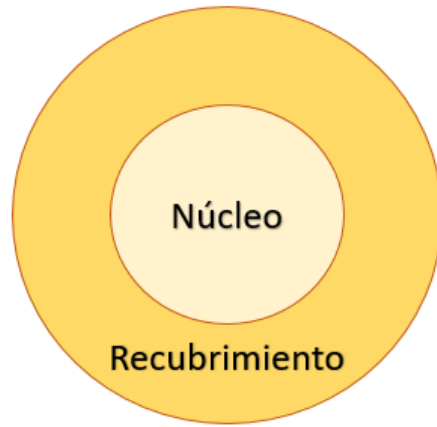


Figura 1.8. Punto cuántico tipo *core/shell*.

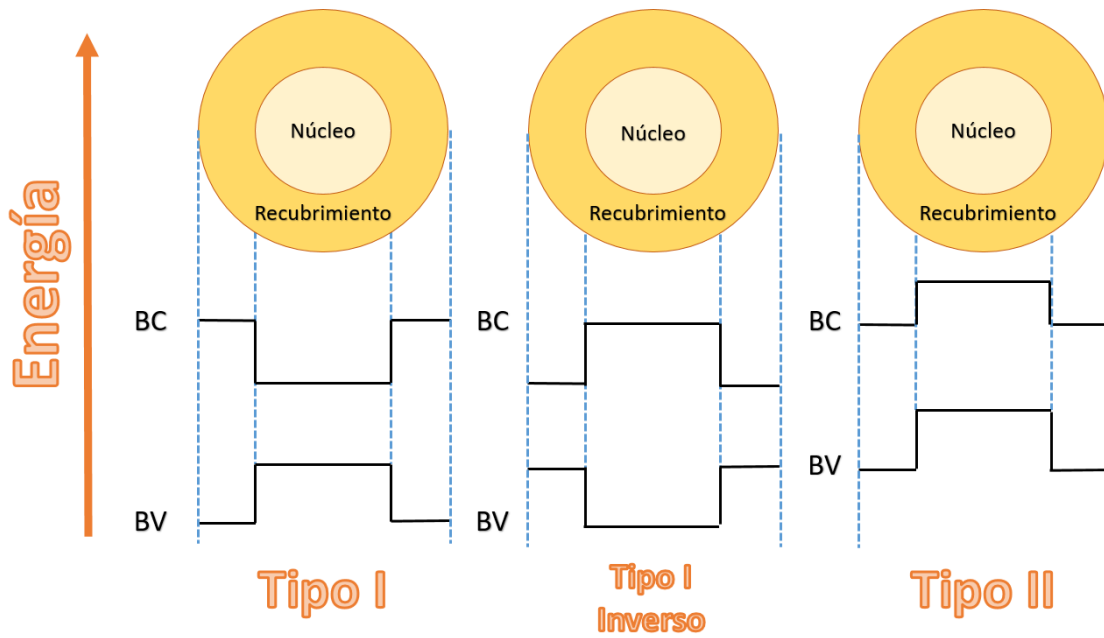


Figura 1.9. Representación gráfica de los niveles energéticos de la banda de conducción (BC) y valencia (BV) para cada uno de los tipos de QD *core/shell*.

1.7 Técnicas de deposición de películas

Existen distintas técnicas de deposición de películas delgadas sobre sustratos, cada una de ellas con características y ventajas que las vuelven únicas en comparación con las otras. A continuación, se describen algunas de las técnicas que fueron consideradas para este trabajo.

1.7.1 Deposición por baño químico

La deposición por baño químico es uno de los métodos más conocidos para la deposición de películas delgadas debido a sus bajos costos, facilidad de manejo y replicación de resultados. Este método busca crear una serie de reacciones químicas al sumergir un sustrato sólido en una mezcla reactiva de manera que el producto se deposite sobre el sustrato y forme una película [37]. Algunas desventajas de este método es la cantidad de material que se desperdicia entre cada una de las deposiciones, así como restricciones en los tipos de materiales que pueden ser utilizados como sustratos además de que no se puede utilizar para realizar deposiciones de películas muy gruesas.

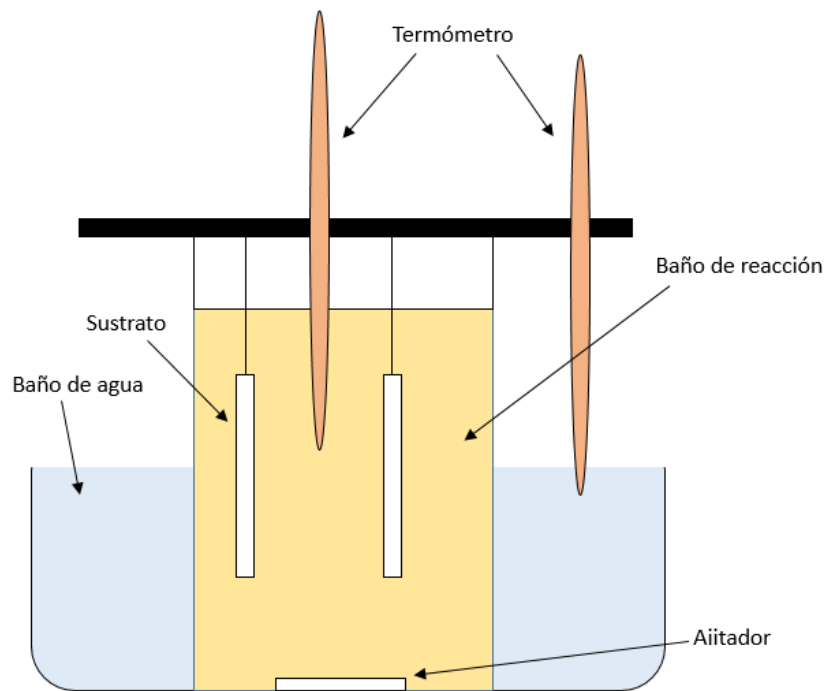


Figura 1.10. Deposición por baño químico.

1.7.2 Deposición por giro

La deposición por giro, también conocida como deposición *Spin Coating*, es una técnica muy utilizada debido a su facilidad de uso. Esta técnica consiste en depositar una pequeña cantidad de solución (aquel material que se desea utilizar como película) sobre un sustrato que se encuentra colocado sobre una base rotatoria y hacer rotar este sustrato, de tal forma que la aceleración centrípeta provoque que la solución se extienda a lo largo del sustrato formando la película delgada.

De forma general, este método de deposición se puede dividir en 4 etapas (2 etapas se pueden unir en una sola como se muestra en la Figura 1.11): La primera etapa consiste en la deposición de la solución sobre el sustrato al que se le desea colocar la película, en la etapa 2 se comienza la rotación del sustrato a altas velocidades para comenzar la expansión de la película mientras que en la etapa 3 la velocidad del sustrato se mantiene constante de forma en el que el exceso de material es retirado del sustrato, en la etapa 4 se lleva a cabo la evaporación del solvente utilizado en la solución y el secado de la película [38]. El grosor de la película dependerá de la naturaleza de la solución (viscosidad, evaporación, contenido sólido, etc.), la velocidad de giro, temperatura ambiente, entre otras. Algunas desventajas de este método es el desperdicio e ineficiencia del material utilizado, puede existir dificultad en el control del grosor de la película y que el sustrato debe ser de tamaño pequeño.



Figura 1.11. Etapas básicas de la deposición por giro.

1.7.3 Deposición por rocío pirolítico

Este tipo de deposición es un método rápido y sencillo, para realizarse sólo se requiere de un atomizador, el sustrato donde se desea realizar la deposición, la solución a depositar y una placa calefactora a la cual se le pueda regular la temperatura. Como se puede observar en la Figura 1.12, el sustrato se debe colocar sobre la placa calefactora la cual ha sido precalentada para después rociar la solución sobre este. Algunos de los factores que se deben considerar antes de realizar la deposición es la composición de la solución (afectación en las características y propiedades de las películas depositadas), la distancia entre el atomizador y el sustrato (espesor de la película), así como la temperatura (aparición de la película) [39].

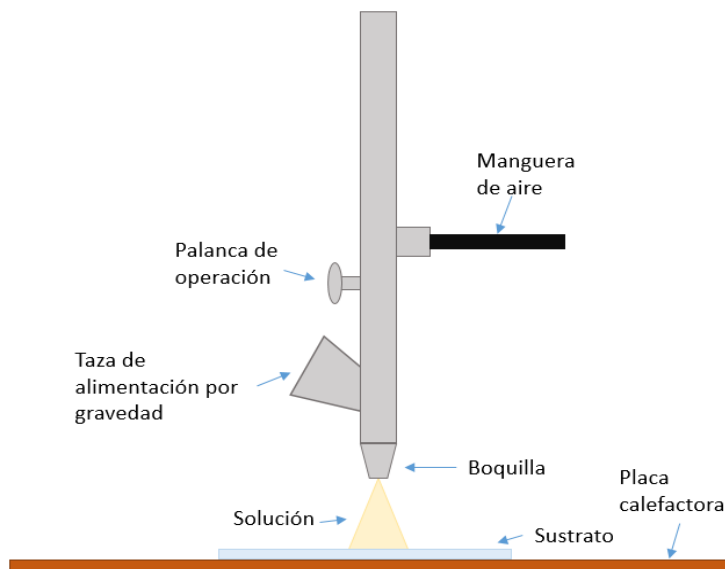


Figura 1.12. Deposición por rocío pirolítico.

Para la formación de la película, se debe tomar en consideración el tipo de solvente utilizado, idealmente, el solvente debe ser removido de la solución, ya sea por evaporación o consumo, dejando sobre el sustrato solo el compuesto que forma la solución.

Como se mencionó anteriormente, esta técnica de deposición es fácil de realizar y bastante económica en comparación con otras técnicas de deposición, debido a que el equipo requerido es fácil de adquirir y no se requieren de químicos o soluciones con alta pureza. Algunas ventajas sobre los otros métodos es que se puede realizar la deposición sobre cualquier sustrato sin importar su

forma, las películas depositadas suelen ser uniformes y no requiere de altas temperaturas para funcionar.

1.7.4 Selección de técnica de deposición

De entre estas tres técnicas de deposición de películas delgadas se ha optado por la técnica de deposición por rocío pirolítico para la preparación de los sustratos con puntos cuánticos, esto debido a la familiaridad del proceso (ya se había utilizado anteriormente en trabajo de tesis para maestría, sumado a esto, también se publicó un artículo referente al tema que se puede consultar en la sección de Anexos), los bajos costos de deposición (no es necesario adquirir equipo extra, a comparación de las otras técnicas) y facilidad en la ejecución de los procesos incluyendo la ventaja de que se puede depositar en cualquier sustrato sin importar su forma o tamaño.

CAPÍTULO 2 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se encuentra la justificación para la selección de este tema de tesis, así como los objetivos a cumplir y la hipótesis a verificar.

2.1 Justificación del problema

El aumento de la cantidad de personas alrededor del mundo en los últimos años ha provocado el incremento de la cantidad de recursos requeridos para cubrir las necesidades básicas de una vida digna, como lo son el alimento y la energía. Es por esto por lo que las administraciones gubernamentales en todo el mundo han invertido en la búsqueda de nuevas y mejores formas de ahorro de energía, que ayuden a disminuir el desperdicio de recursos naturales y financieros que a la larga provocan efectos negativos en la vida de sus ciudadanos.

Uno de los métodos de ahorro de energía que se está explorando en la actualidad son los sistemas de enfriamiento pasivos, estos sistemas son capaces de lograr el enfriamiento de un objeto sin la necesidad de utilizar una fuente de energía. Este tipo de enfriamiento tiene algunas ventajas en comparación con los otros métodos de enfriamiento, algunas de estas ventajas incluyen que pueden ser sistemas de enfriamiento compactos, así como la ausencia de líquidos, vibraciones mecánicas o partes móviles que se requieran para su correcto funcionamiento.

Entre estos métodos de enfriamiento, existe un método llamado enfriamiento óptico, el cual es uno de los más importantes y estudiados en la actualidad. Este método de enfriamiento es capaz de lograr la reducción de temperatura de un sólido a partir del uso de un rayo láser y cuyo efecto se basa en el principio de la fluorescencia anti-Stokes. Este método de enfriamiento suele contar con un tiempo de vida operacional largo, baja interferencia y no se requiere el contacto directo con el objeto que se desea enfriar. Una de sus desventajas es que no puede enfriar objetos demasiado calientes ya que, hasta este momento, las temperaturas más bajas son de 80°K.

Aunque en la actualidad han existido varios avances respecto a los dispositivos de enfriamiento óptico, es necesaria la búsqueda de nuevos materiales, optimización de estructuras y aumento de parámetros de enfriamiento (absorbancia, fotoluminiscencia, eficiencia, etc.) por lo que este trabajo de tesis busca confirmar que es posible utilizar distintos semiconductores del grupo II-VI como opciones viables para la construcción de dispositivos de enfriamiento óptico.

2.2 Objetivos del proyecto

2.2.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de tesis es el diseño, fabricación y caracterización de dispositivos de enfriamiento óptico-pasivos basados en la utilización de puntos cuánticos (QD) CdSe/ZnS y de la resonancia superficial, mediante la elaboración de algoritmos de diseño utilizando principios de mecánica cuántica y la teoría de enfriamiento óptico de sólidos incluyendo la fabricación y prueba de los dispositivos resultantes de los diseños teóricos a través de estructuras de capas múltiples de material depositadas sobre un sustrato.

2.2.2 Objetivos específicos

Los objetivos específicos de este trabajo de tesis se enumeran a continuación:

1. Proponer una heteroestructura absorbente de fotones con capacidad de generar frecuencias anti-Stokes.
2. Desarrollar los modelos matemáticos y calcular de manera teórica los parámetros que caracterizan el desempeño del dispositivo, así como los fenómenos de absorción de fotones y enfriamiento.
3. Definir los espectros de absorción y fotoluminiscencia.
4. Implementar la resonancia superficial de plasmones (SPR) en el diseño del dispositivo de enfriamiento.
5. Analizar distintas técnicas de deposición de películas delgadas para seleccionar la que más se adhiera a las necesidades del diseño final de la heteroestructura.
6. Implementar de manera práctica sobre un sustrato de vidrio soda-lima la heteroestructura diseñada con los puntos cuánticos de CdSe/ZnS.
7. Medir de manera práctica los parámetros que caracterizan el desempeño del dispositivo implementado.
8. Realizar la correlación teórica-práctica de los valores de los parámetros obtenidos en el diseño teórico con los obtenidos en las mediciones prácticas.

2.3 Hipótesis

Se ha demostrado a lo largo de los años que es posible el enfriamiento óptico de sólidos dopados de iones y también de semiconductores (alcanzando temperaturas entre los ~ 55 °K y ~ 80 °K) si nos basamos en el efecto conocido como fluorescencia anti-Stokes, en el cual el fotón emitido tiene una mayor energía que el fotón absorbido. Existe la posibilidad de realizar mayores mejoras al método de enfriamiento al explorar el uso de distintos materiales y estructuras.

El mayor obstáculo para obtener el enfriamiento de sólidos mediante el uso de fluorescencia anti-Stokes, es el hecho de lograr que los efectos de enfriamiento predominen sobre los efectos de calentamiento, fenómeno que se encuentra altamente ligado a una baja eficiencia cuántica (decaimiento no radiativo, defectos en la estructura, recombinaciones en la superficie). Para aliviar un poco este problema, se comenzó la utilización de estructuras cuánticas, principalmente puntos cuánticos, como parte del diseño de los dispositivos de enfriamiento. Pero, aun así, estos no cuentan por sí solos con una alta eficiencia cuántica debido a los estados trampa relacionados a los defectos en sus superficies, por ello es necesario el uso de puntos cuánticos tipo *core/shell*, puntos cuyo recubrimiento compuesto por un material distinto al del núcleo, es capaz de pasivar estos estados trampa superficiales, además de ofrecer protección extra en contra del ambiente y degradación.

En los últimos años, se han realizado distintos estudios que demuestran que es posible aumentar la fotoluminiscencia (y a su vez, la eficiencia cuántica) de los puntos cuánticos utilizando la resonancia superficial de plasmones.

Por tal motivo, la hipótesis de este trabajo de tesis se establece de la siguiente manera; utilizando principios de mecánica cuántica y la teoría de enfriamiento óptico de sólidos incluyendo la fabricación de estructuras de capas múltiples utilizando la técnica de deposición por rocío en frío se puede realizar el diseño y la fabricación de un dispositivo de enfriamiento óptico-pasivo de pequeña dimensión basados en la utilización de puntos cuánticos de CdSe/ZnS y de la resonancia superficial de plasmones, con la intención de provocar un incremento en los efectos de la fotoluminiscencia anti-Stokes al iluminar las estructuras que se desean enfriar a distintas longitudes de onda.

CAPÍTULO 3 DISEÑO TEÓRICO

En este capítulo se realiza el cálculo teórico de algunos de los parámetros más importantes para esta experimentación. Estos parámetros son: el ángulo de resonancia superficial (SPR), el cual se utiliza para optimizar la generación de fotoluminiscencia en los puntos cuánticos, así como la eficiencia de generación de frecuencias anti-Stokes η_{ASPL} y la eficiencia cuántica QY_{obs} , ambos factores importantes para el conocer que tanto se está logrando enfriar la pieza en comparación con el calor que se puede generar en ella.

3.1 Cálculo teórico de ángulo SPR

El análisis de SPR se realizó en la interfaz prisma/ITO – CdSe/ZnS (QD) y, tomando en consideración que la resonancia superficial de plasmones se genera bajo las siguientes condiciones:

- 1- Una luz monocromática con polarización tipo p debe impactar una interfaz dieléctrico-metal.
- 2- Reflexión Interna Total debe estar ocurriendo en la interfaz.

Es posible calcular el ángulo SPR (θ_{SPR}) mediante la ecuación (12) [40]:

$$\theta_{SPR} = \sin^{-1} \left(\frac{1}{n_1} \sqrt{\frac{n_3^2 n_2^2}{n_3^2 + n_2^2}} \right) \quad (12)$$

Donde n_1 , n_2 y n_3 representan los índices de refracción complejos de los distintos materiales que forman la pieza, específicamente, n_1 es el índice de refracción complejo del aire, n_2 es del prisma y n_3 del ITO. La tabla 3.1 muestra los valores de índice de refracción complejo para el prisma de borosilicato y el ITO a distintas longitudes de onda (405 nm, 532 nm y 640 nm), los cuales fueron obtenidos a través de la página www.refractiveindex.info.

Tabla 3.1. Índices de refracción complejos [41-42].

<i>Longitud de onda del láser</i>	<i>Prisma borosilicato</i>	<i>ITO</i>	<i>Aire</i>
405 nm	1.5302 + (j6.5853 x 10 ⁻⁷)	2.0574 + j0.0113	1
532 nm	1.5225 + (j5.4382 x 10 ⁻⁸)	1.9370 + j0.0022	1
640 nm	1.5174 + (j2.698 x 10 ⁻⁸)	1.8645 + j0027	1

Tomando como ejemplo los cálculos para una longitud de onda de 640 nm, sustituimos los valores en (12) y obtenemos:

$$\theta_{SPR} = \sin^{-1} \left(\frac{1}{1} \sqrt{\frac{(1.8645 + j0027)^2 (1.5174 + (j2.698 \times 10^{-8}))^2}{(1.8645 + j0027)^2 + (1.5174 + (j2.698 \times 10^{-8}))^2}} \right)$$

$$\theta_{SPR} = 89.937 + j33.597$$

Aplicamos la tangente inversa al número complejo θ_{SPR} para encontrar el ángulo:

$$\theta_{SPR F} = \tan^{-1} \frac{33.597}{\sqrt{89.937^2 + 33.597^2}}$$

$$\theta_{SPR F} = 19.287^\circ$$

En la tabla 3.2, se muestran los ángulos obtenidos utilizando el mismo método expuesto anteriormente para cada una de las distintas longitudes de onda utilizadas.

Tabla 3.2. Ángulos SPR para cada longitud de onda.

<i>Longitud de onda del láser</i>	θ_{SPR}
405 nm	21.338°
532 nm	20.112°
640 nm	19.287°

3.2 Implementación de la configuración de Kretschmann

La toma de medición del ángulo de incidencia se realizó en base al trabajo del Dr. Ruiz [40] de la siguiente manera. La configuración utilizada para encontrar el característico efecto visual del SPR de la forma más rápida y sencilla fue por medio del acoplamiento óptico prismático de Kretschmann (Figura 3.1a) el cual se obtuvo al colocar un prisma de borosilicato como el que se muestra en la Figura 3.1b sobre una base giratoria graduada de 360°. Esta base graduada se hizo girar hasta que se logró observar en el efecto visual característico de la SPR, cuando el haz de luz se “parte en dos”. Más detalles respecto a la colocación del equipo se pueden obtener en el Capítulo 4.

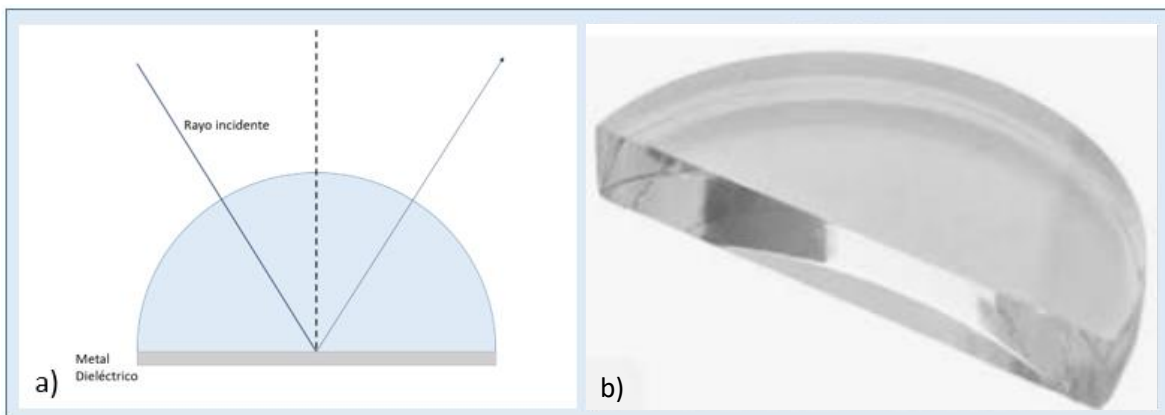


Figura 3.1. Implementación de prisma. a) Configuración de Kretschmann utilizado para este experimento, b) prisma de borosilicato.

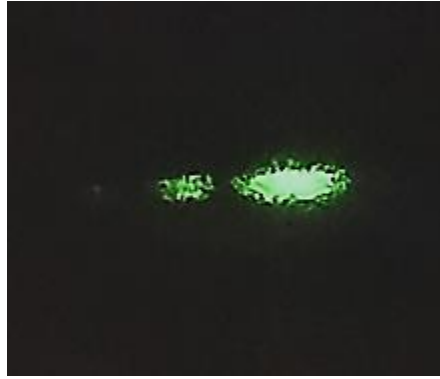


Figura 3.2. Efecto visual característico.

3.3 Cálculo de eficiencia anti-Stokes

La eficiencia de generación de frecuencias anti-Stokes (eficiencia de conversión ascendente) es un parámetro muy importante debido a que, en conjunto con la eficiencia cuántica, se encarga de medir la relación entre el enfriamiento y el calentamiento de un material [19].

Los valores experimentales de η_{ASPL} pueden ser calculados con la ecuación (13) que se muestra a continuación:

$$\eta_{ASPL} = \frac{I_{exc,Stoke} * A_{Stokes}}{I_{exc,ASPL} * A_{anti-Stokes}} \quad (13)$$

Donde A_{Stokes} y $A_{anti-Stokes}$ representan los valores de absorbancia para las frecuencias Stokes/anti-Stokes, que se pueden encontrar mediante el uso de la ecuación (14) y donde α es la absorbancia en las intensidades de excitación Stokes/anti-Stokes $I_{exc,Stoke}$ y $I_{exc,ASPL}$.

$$A = 1 - 10^{-\alpha} \quad (14)$$

Para este trabajo de tesis, los valores requeridos para la solución de las ecuaciones (13-14) fueron obtenidos por medio de métodos gráficos. En la Figura 3.3 se muestra es espectro de absorción y fotoluminiscencia de los puntos cuánticos de CdSe/ZnS, mientras que en la Figura 3.4 se

pueden observar la intensidad de la fotoluminiscencia a las distintas longitudes de onda utilizadas para este experimento (405nm, 532nm y 640nm).

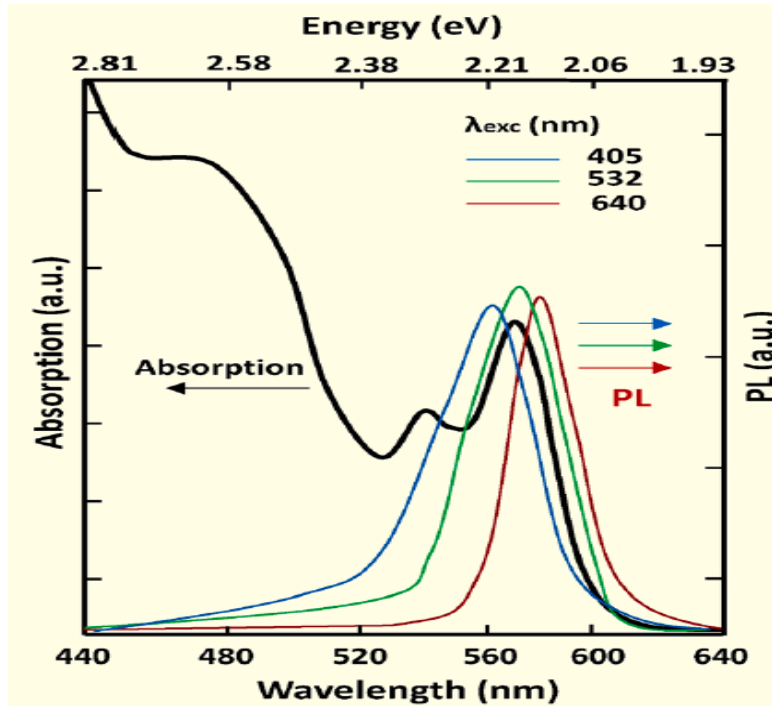


Figura 3.3. Espectro de absorción y fotoluminiscencia de los QD [43].

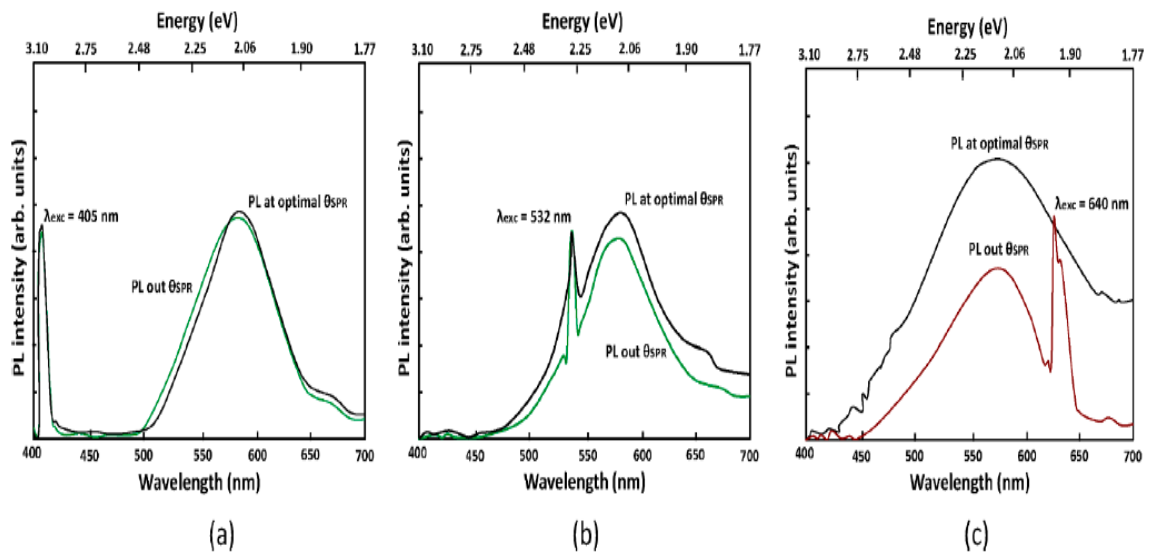


Figura 3.4. Intensidad de fotoluminiscencia a distintas longitudes de onda, a) 405nm, b) 532nm, c) 640nm [44].

A continuación, se muestra la obtención de η_{ASPL} para una longitud de onda de excitación de 640 nm, utilizando las ecuaciones (13-14) así como la información obtenida de las Figuras (3.3 – 3.4).

$$A_{Stoke} = 1 - 10^{0.28}$$

$$A_{Stoke} = -0.9055$$

$$A_{anti-Stoke} = 1 - 10^{0.357}$$

$$A_{anti-Stoke} = -1.2751$$

$$\eta_{ASPL} = \frac{0.5 * -0.9055}{0.75 * -1.2751}$$

$$\eta_{ASPL} = 0.4734$$

La tabla 3.3 recopila los valores obtenidos de η_{ASPL} para cada una de las longitudes de onda.

Tabla 3.3. Eficiencia de generación de frecuencias anti-Stokes para cada longitud de onda.

<i>Longitud de onda del láser</i>	η_{ASPL}
405 nm	0.013
532 nm	0.2
640 nm	0.4734

3.4 Cálculo de eficiencia cuántica

El cálculo de la eficiencia cuántica se divide en 2 parámetros, la eficiencia cuántica observada QY_{obs} que se puede calcular por medio de la ecuación (15) donde I_{em} representa la intensidad de emisión del material que se encuentra bajo el impacto de un haz de luz. Tomando en consideración los efectos de la reabsorción y la capacidad de respuesta espectral de los puntos cuánticos, es posible

corregir el cálculo de la eficiencia utilizando la ecuación (16), en la cual r representa la probabilidad de reabsorción del QD [19].

$$QY_{obs} = \frac{I_{em}}{I_{exc,ref} - I_{exc,s}} \quad (15)$$

$$QY_{absoluto} = \frac{QY_{obs}}{1 - r(1 - QY_{obs})} \quad (16)$$

Tomando en consideración los valores del material como $QY_{obs} = 0.9$ y $r = 0.2$ para una longitud de onda de 640 nm [45], podemos calcular $QY_{absoluto}$ mediante el uso de la ecuación 16, como se muestra a continuación:

$$QY_{absoluto} = \frac{0.9}{1 - 0.2(1 - 0.9)}$$

$$QY_{absoluto} \approx 92\%$$

La tabla 3.4 muestra los valores obtenidos para cada una de las longitudes de onda.

Tabla 3.4. Eficiencia cuántica absoluta para cada longitud de onda.

<i>Longitud de onda del láser</i>	<i>QY_{absoluto}</i>
405 nm	72
532 nm	84
640 nm	92

Como se puede observar en las tablas 3.3 y 3.4, teóricamente, el láser con longitud de onda de 640 nm presenta una mayor eficiencia de generación de frecuencias anti-Stokes así como una mejor eficiencia cuántica en comparación con las otras longitudes de onda seleccionadas para este experimento, por lo que, de entre las tres posibles opciones, el láser rojo de 640 nm cuenta con las mayores posibilidades de lograr el enfriamiento óptico en la muestra experimental.

Capítulo 4 EXPERIMENTACIÓN

En este capítulo se encuentra la descripción detallada de los materiales y de los procedimientos que fueron utilizados tanto para la toma de mediciones de los ángulos de resonancia SPR como de la temperatura en las interfaces dieléctrico-metal y dieléctrico-metal/QD utilizando tres longitudes de onda diferentes (405nm, 532nm y 640nm) como haz de luz impactante, así como mediciones con QD, sin QD, bajo resonancia y sin resonancia.

Como se mencionó en el capítulo anterior, este trabajo tomó como una de sus bases la tesis realizada por el Dr. Ruiz [40], por lo que se retomó la mesa de trabajo utilizada con algunas mínimas modificaciones. En la Figura 4.1 se muestra de manera general las pruebas de temperatura realizadas para este experimento.

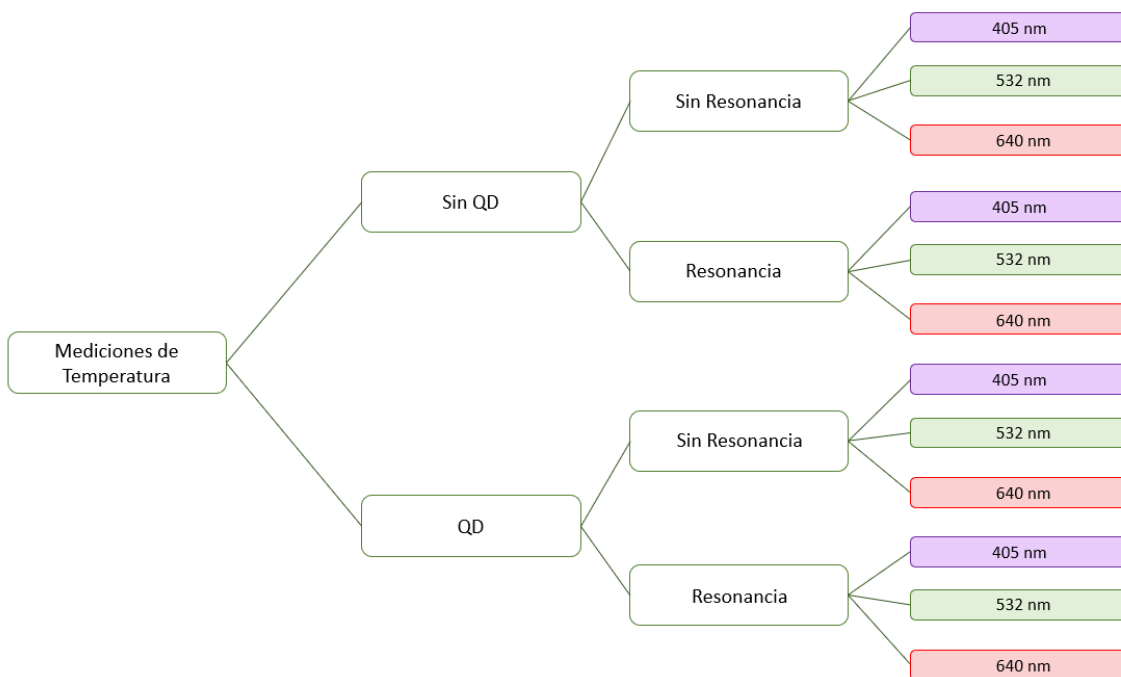


Figura 4.1. Vista gráfica de la toma de mediciones de temperatura.

4.1 Preparación de mesa de trabajo

Con la intención de utilizar la forma más sencilla y rápida de alcanzar el efecto SPR, se optó por la selección de la configuración de acoplamiento prismático de Kretschmann. La mesa de trabajo se encuentra formada por un prisma de medio círculo de vidrio boro silicato, el cual fue colocado sobre

una base rígida y circular graduada (0 – 360°). Para asegurar el trabajo continuo y sin interrupciones de los láseres durante las pruebas, estos fueron alambrados de forma que puedan operar mediante el uso de una fuente de energía en lugar de una batería. También se utilizó un polarizador cúbico, el cual se encargó de polarizar la luz proveniente del láser a tipo “p”.

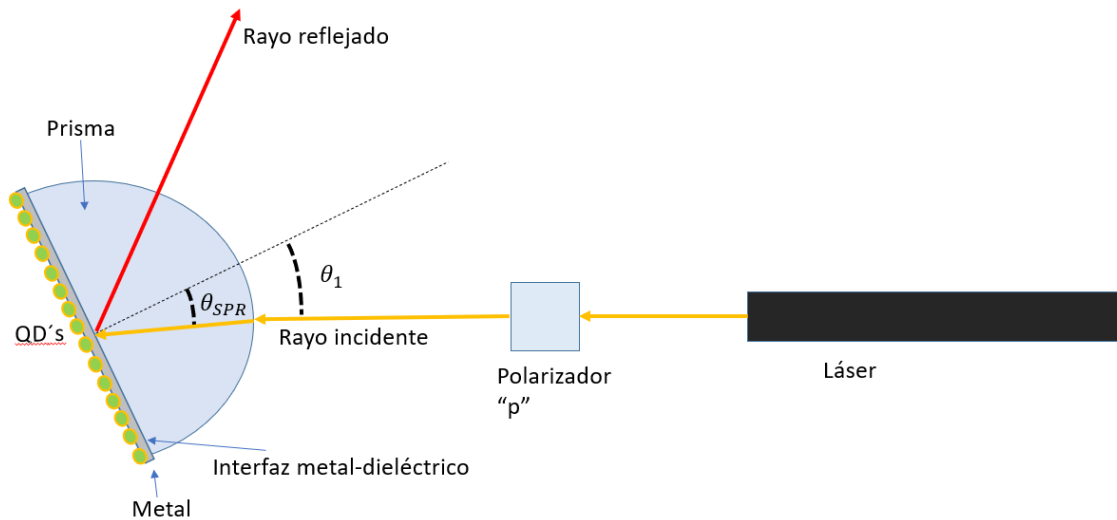


Figura 4.2. Arreglo para generación de SPR (vista gráfica).

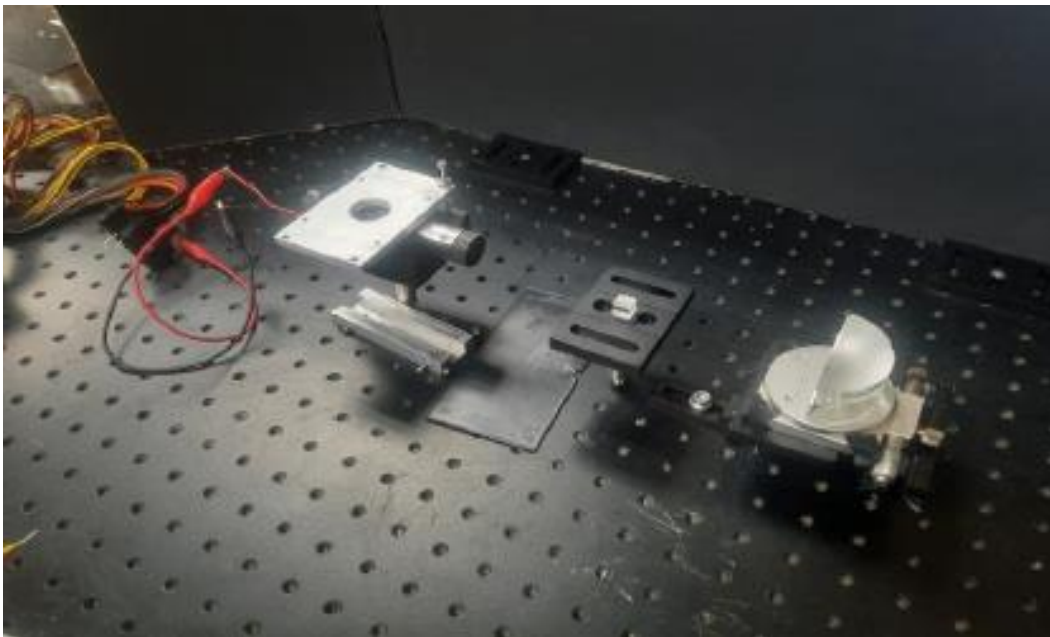


Figura 4.3. Arreglo para generación de SPR (vista física).

4.1.1 Listado de materiales utilizados para pruebas

La tabla 4.1 muestra una imagen y características principales de cada uno de los materiales utilizados para la encontrar el ángulo de resonancia y para la fabricación de la interfaz dieléctrico-metal/QD. En orden descendente se muestran los 3 láseres monocromáticos con longitudes de onda de 405nm (violeta), 532nm (verde) y 640nm (rojo), prisma semicircular de vidrio boro silicato con dimensiones 6cm x 3cm x 2.5 cm, un sustrato de vidrio con un recubrimiento de ITO de 200nm y con las dimensiones 50mm x 25cm x 1.1mm. Al sustrato antes mencionado se le fue depositada una película de puntos cuánticos tipo *core/shell* de CdSe/ZnS con longitud de emisión entre los 530nm – 550nm y una eficiencia cuántica $\geq 50\%$, hexano con pureza del 94.5% y un porcentaje de residuos tras evaporación del 0.0003%.

Tabla 4.1. Materiales y equipo utilizado para las mediciones de temperatura.

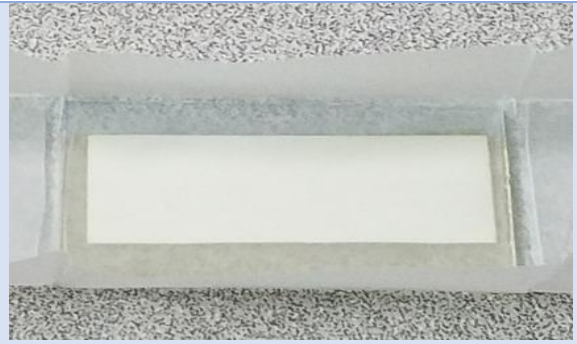
Nombre/Características	Imagen
<p><i>Láser monocromático</i></p> <p>-Longitudes de onda: 405nm (violeta), 532nm (verde), 640nm (rojo)</p>	
<p><i>Prisma semicircular de vidrio boro silicato</i></p> <p>-Dimensiones: 6 x 3 x 2.5 cm</p> <p>-Peso: 49.89 gramos</p> <p>-Apariencia: Vidrio transparente, no presenta ninguna obstrucción al paso de la luz.</p>	

Sustrato de vidrio con recubrimiento de óxido de indio estaño

-Dimensiones: 50 x 250 x 1.1 mm

-Recubrimiento de ITO de 200 nm

-Resistividad < 10 Ω /cuadro



Puntos cuánticos tipo core/shell de Seleniuro de Cadmio/Sulfuro de Zinc (CdSe/ZnS)

-Apariencia: Sólida

-Longitud de onda de emisión: 530 – 550nm

-Eficiencia cuántica: \geq 50%



Hexano

-Peso de la fórmula: 86.18 g/mol

-Apariencia: Líquido transparente

-Índice de refracción: 1.373-1.377

-Pureza: \geq 94.5%

-Residuo tras evaporación: 0.0003%



4.2 Medición de ángulos de resonancia

A continuación, se describe el proceso general utilizado para la medición del ángulo SPR para cada uno de los 3 láseres con longitudes de onda distintas. Como se mencionó en el apartado 4.1, el experimento utilizó un láser monocromático de cierta longitud de onda (405, 532 o 640 nm), un polarizador cúbico tipo “p” para polarizar la luz proveniente del láser y un conjunto dieléctrico-metal en configuración de Kretschmann formado por un prisma semicircular y un sustrato de vidrio con recubrimiento de ITO (asegurándose especialmente en que no quede ningún espacio entre el prisma y el metal), estos últimos colocados sobre una base giratoria y graduada de 0° a 360°. En base al procedimiento detallado en el trabajo del Dr. Ruiz [35], la base giratoria fue alineada junto al láser de tal forma que el láser impactara tanto en la marca de los 0° en la base como a la mitad del prisma (normal del prisma), esto para facilitar la medición del ángulo SPR como se muestra más adelante.

Como se puede observar en la Figura 4.2, para lograr la medición del ángulo SPR para cada longitud de onda que impacta sobre la interfaz se toma en consideración que el ángulo θ_1 corresponde al ángulo formado al impactar el láser sobre la referencia de la base rotatoria mientras que el ángulo θ_{SPR} corresponde al ángulo formado cuando el haz de luz pasa a través de medios con distinta densidad. Una vez lista la mesa de trabajo, el láser es encendido y se comienza a girar la base del prisma con mucho cuidado hasta obtener el efecto visual característico de la resonancia que se puede observar en las Figuras. 4.4a, 4.4b y 4.4c.

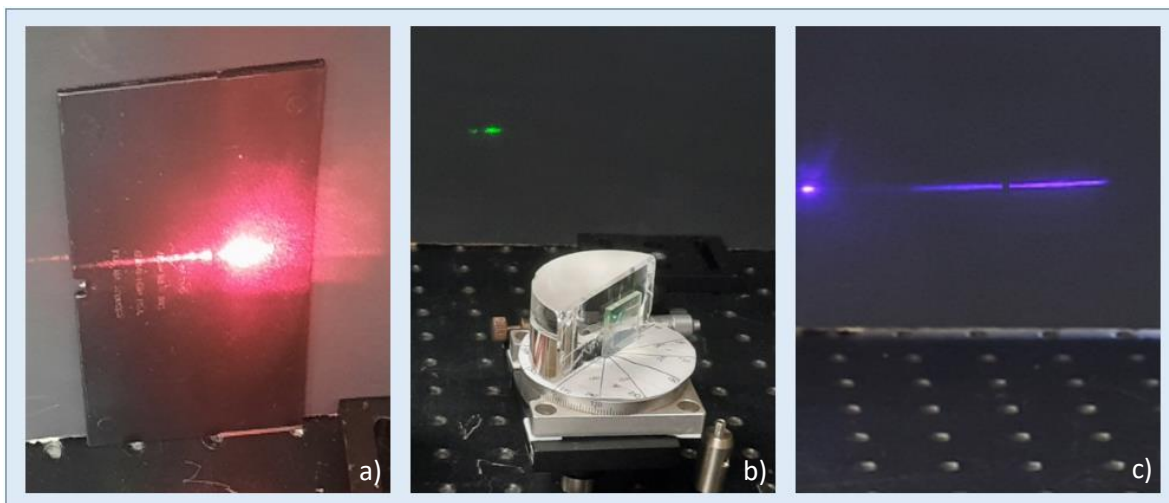


Figura 4.4. Efecto visual del SPR, donde el haz de luz “se parte en dos”, a) 640 nm, b) 532 nm, c) 405 nm.

Para obtener el valor de θ_{SPR} se utiliza la Ley de Snell $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$, tomando como θ_1 el valor obtenido por medio de la base graduada en el momento que se logró registrar de manera visual el efecto de resonancia. La tabla 4.2 muestra un resumen de las mediciones de los ángulos de resonancia obtenidos.

Tabla 4.2. Ángulos de impacto θ_1 y ángulos de resonancia θ_{SPR} .

<i>Metal</i>	<i>ITO</i>		
<i>Longitud de onda</i>	405 nm	532 nm	640 nm
θ_1	33°	30°	31°
θ_{SPR}	20.98°	19.381°	19.694°

4.3 Mediciones de temperatura

4.3.1 Descripción de la prueba y el equipo

Como se puede observar en la Figura 4.1, para este experimento se realizó la toma de mediciones de temperatura con cada una de las 3 longitudes de onda (violeta, verde, rojo), sin resonancia y con resonancia, sin puntos cuánticos y con puntos cuánticos, con una fotografía cada 5 minutos por un periodo de 50 minutos. Las fotografías térmicas fueron tomadas con el apoyo de una cámara térmica FLIR modelo T620, dicha cámara cuenta con una sensibilidad de 0.04 °C y una resolución de 0.1 °C.

Para las mediciones de temperatura sin resonancia, se realizó la preparación de la mesa tal y como se detalla en la sección 4.2, con la única diferencia de que el prisma no cambia de posición una vez que está siendo impactado por el láser (el láser impacta en la parte central del prisma y la base giratoria marca 0°). Para evitar interferencia de los alrededores con la toma de fotografías, se construyó una cubierta negra con una ventana para el sustrato. La cámara fue colocada sobre una mesa recta a 1.3 metros de distancia del experimento, en la Figura 4.5 se muestra un ejemplo de las tomas que se realizaron.

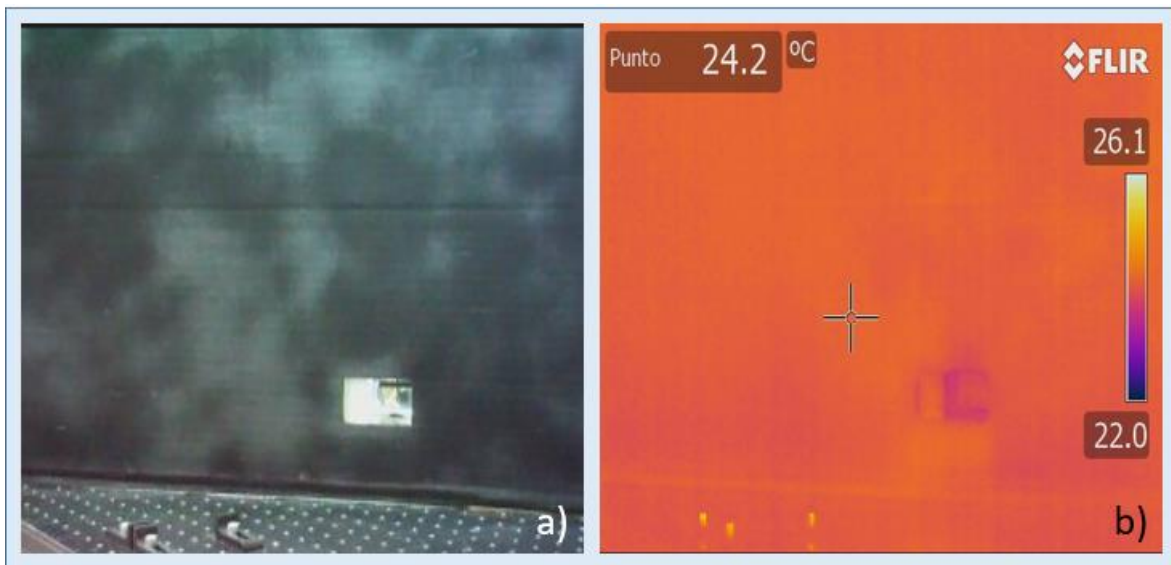


Figura 4.5. Fotografías térmicas FLIR T640, a) fotografía de la zona de medición, b) fotografía térmica de a).

La toma de medición de temperatura bajo resonancia superficial se realizó de manera muy similar, con la única diferencia siendo que las mediciones de temperatura se toman una vez que el sistema entra en resonancia (se puede observar el efecto SPR en el haz de luz).

4.3.2 Violeta (405 nm)

En las Figura 4.6 (sin resonancia) y la Figura 4.7 (con resonancia) se muestran las fotografías térmicas tomadas con el láser violeta (405 nm) para la muestra sin puntos cuánticos.

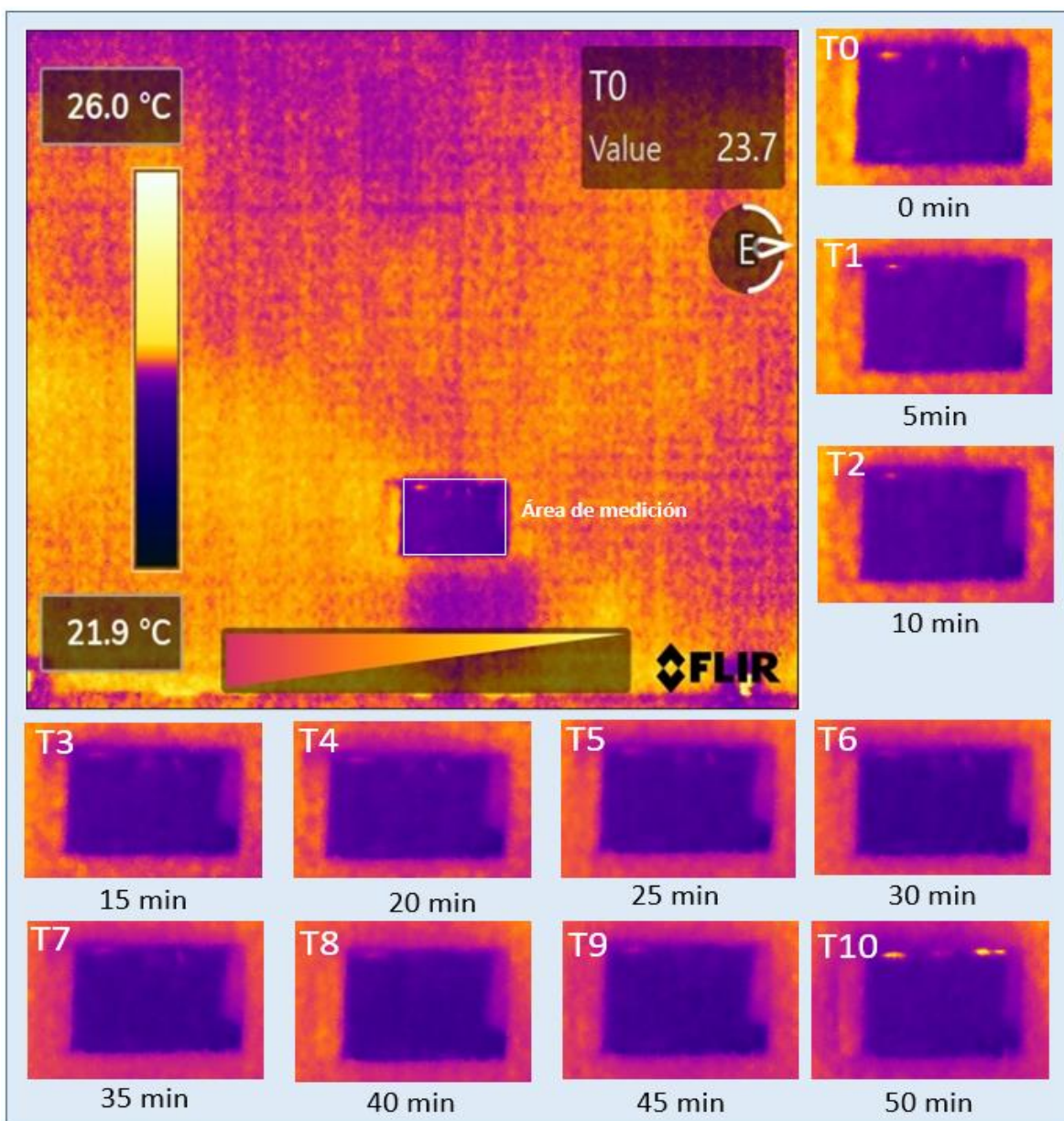


Figura 4.6. Fotografías térmicas, láser violeta (405 nm), sin resonancia y sin puntos cuánticos.

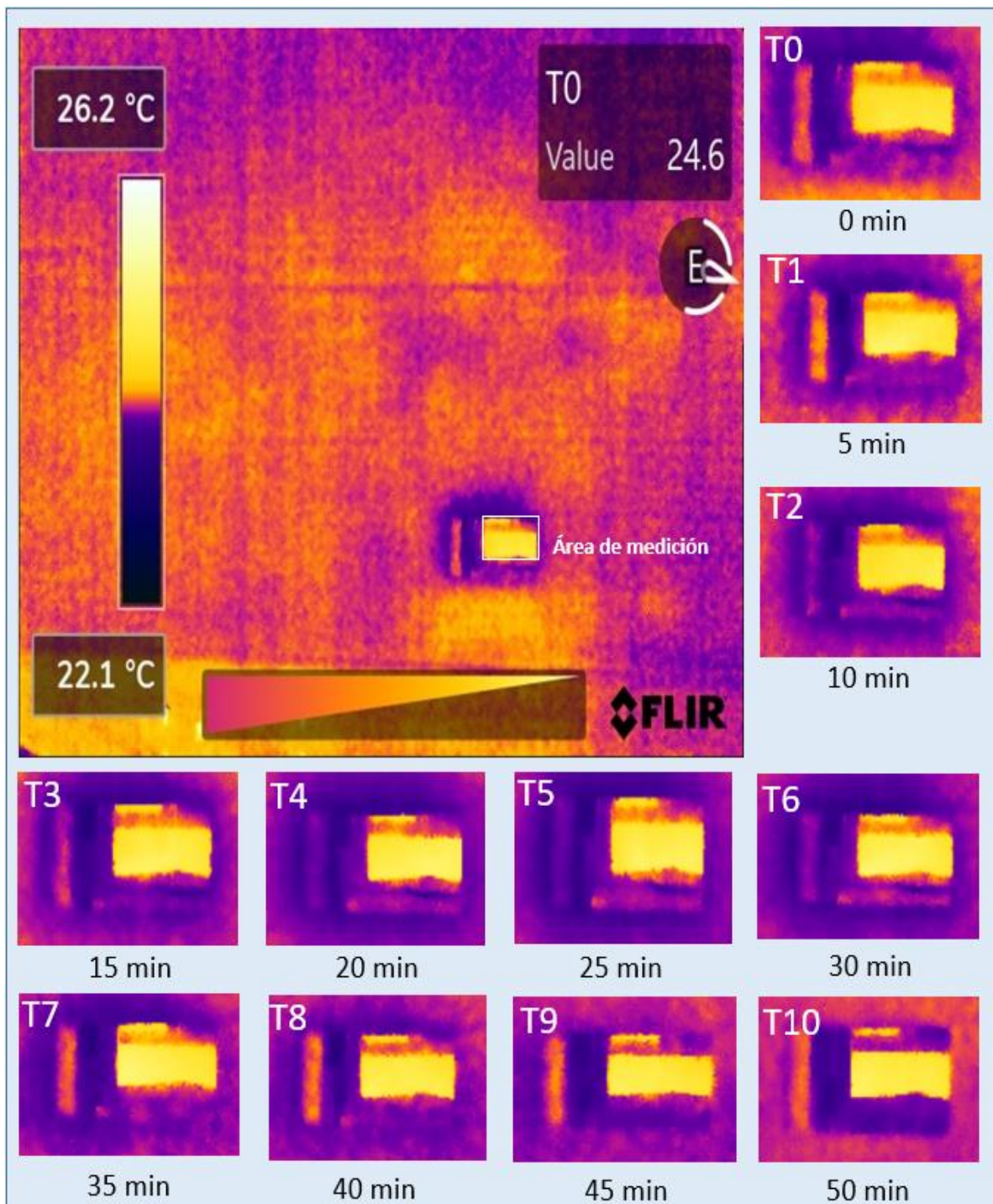


Figura 4.7. Fotografías térmicas, láser violeta (405 nm), con resonancia y sin puntos cuánticos.

4.3.3 Verde (532 nm)

En las Figura 4.8 (sin resonancia) y la Figura 4.9 (con resonancia) se muestran las fotografías térmicas tomadas con el láser verde (532 nm) para la muestra sin puntos cuánticos.

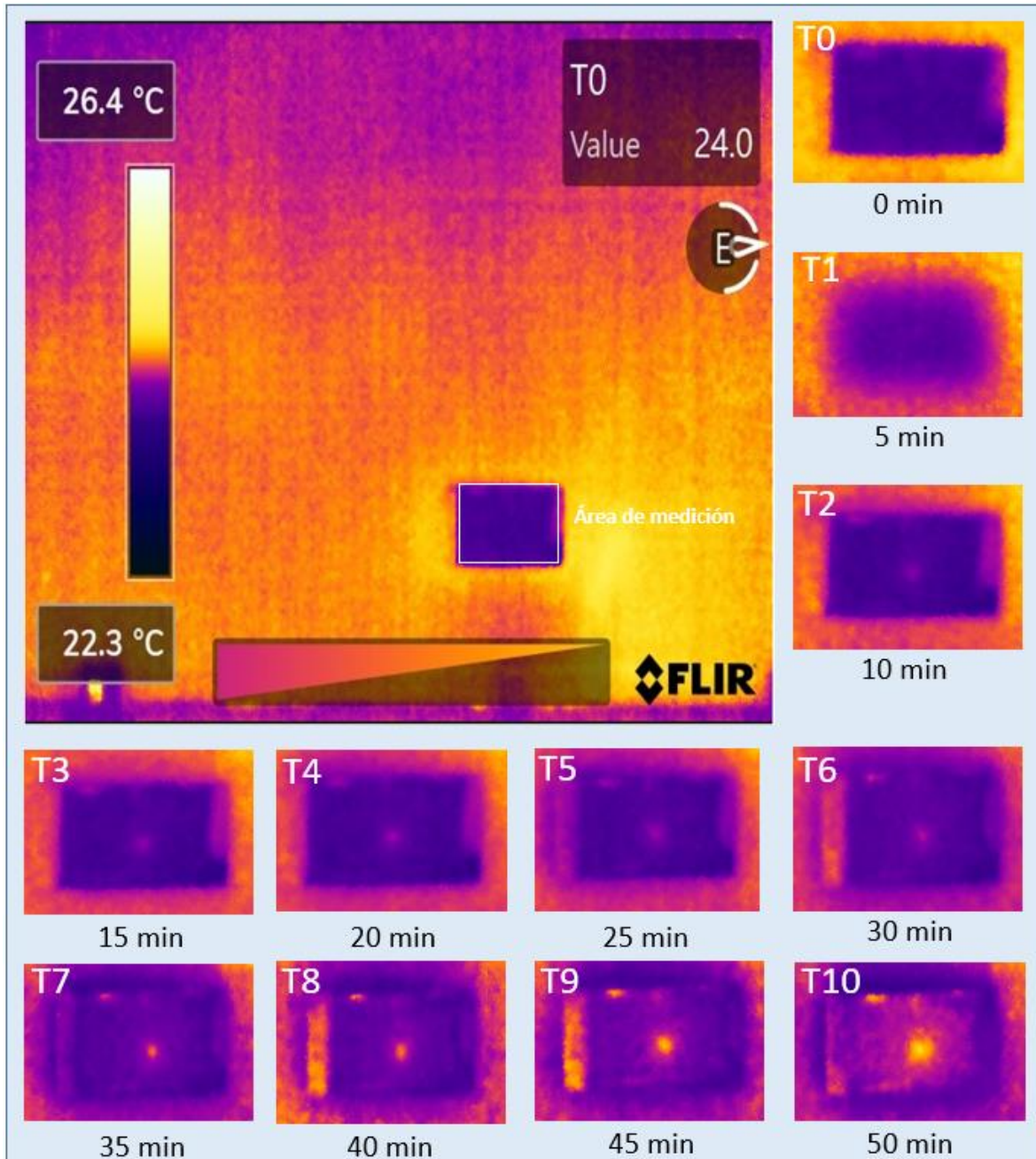


Figura 4.8. Fotografías térmicas, láser verde (532 nm), sin resonancia y sin puntos cuánticos.

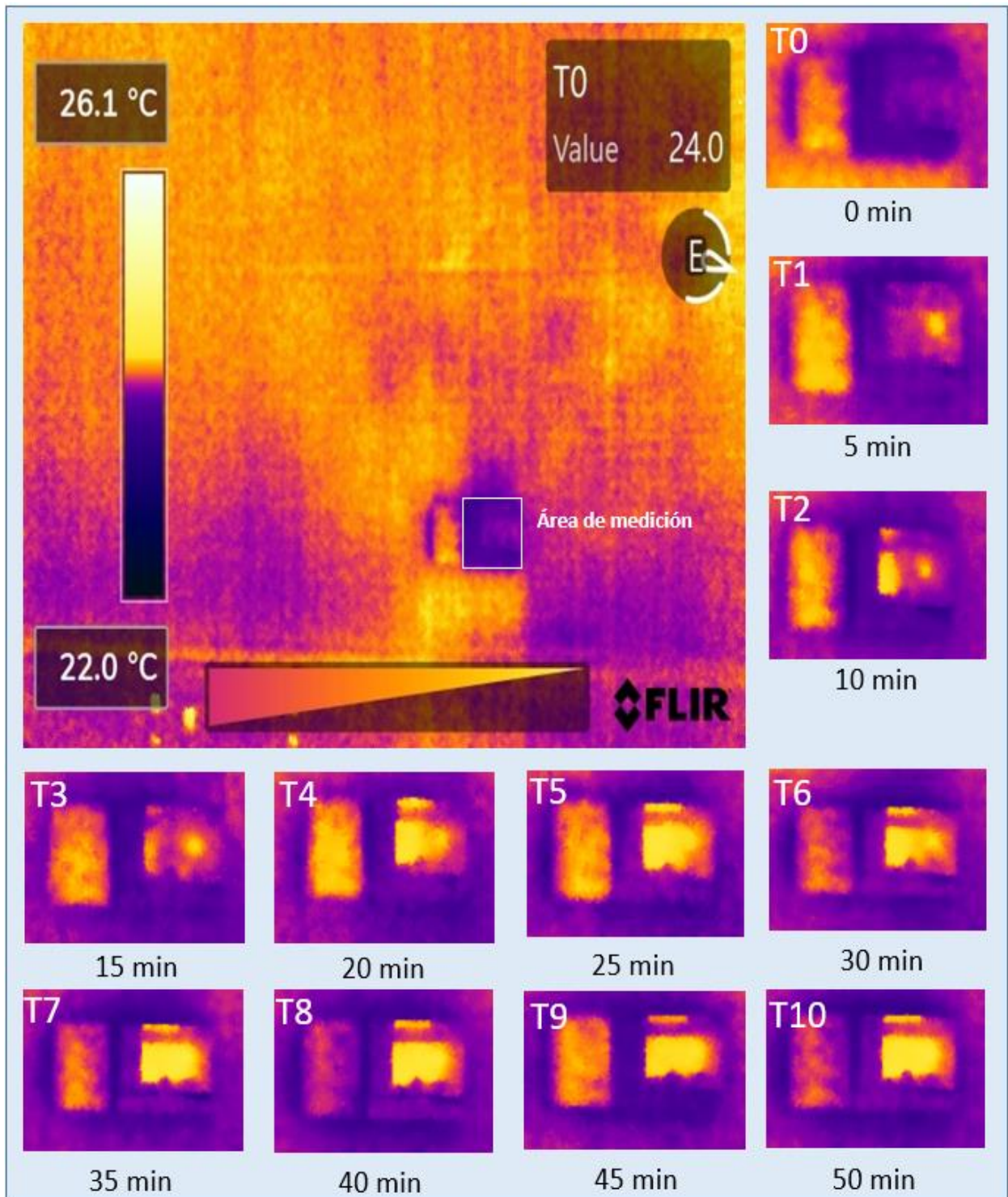


Figura 4.9. Fotografías térmicas, láser verde (532 nm), con resonancia y sin puntos cuánticos.

4.3.4 Rojo (640 nm)

En la Figura 4.10 (sin resonancia) y la Figura 4.11 (con resonancia) se muestran las fotografías térmicas tomadas con el láser rojo (640 nm) para la muestra sin puntos cuánticos.

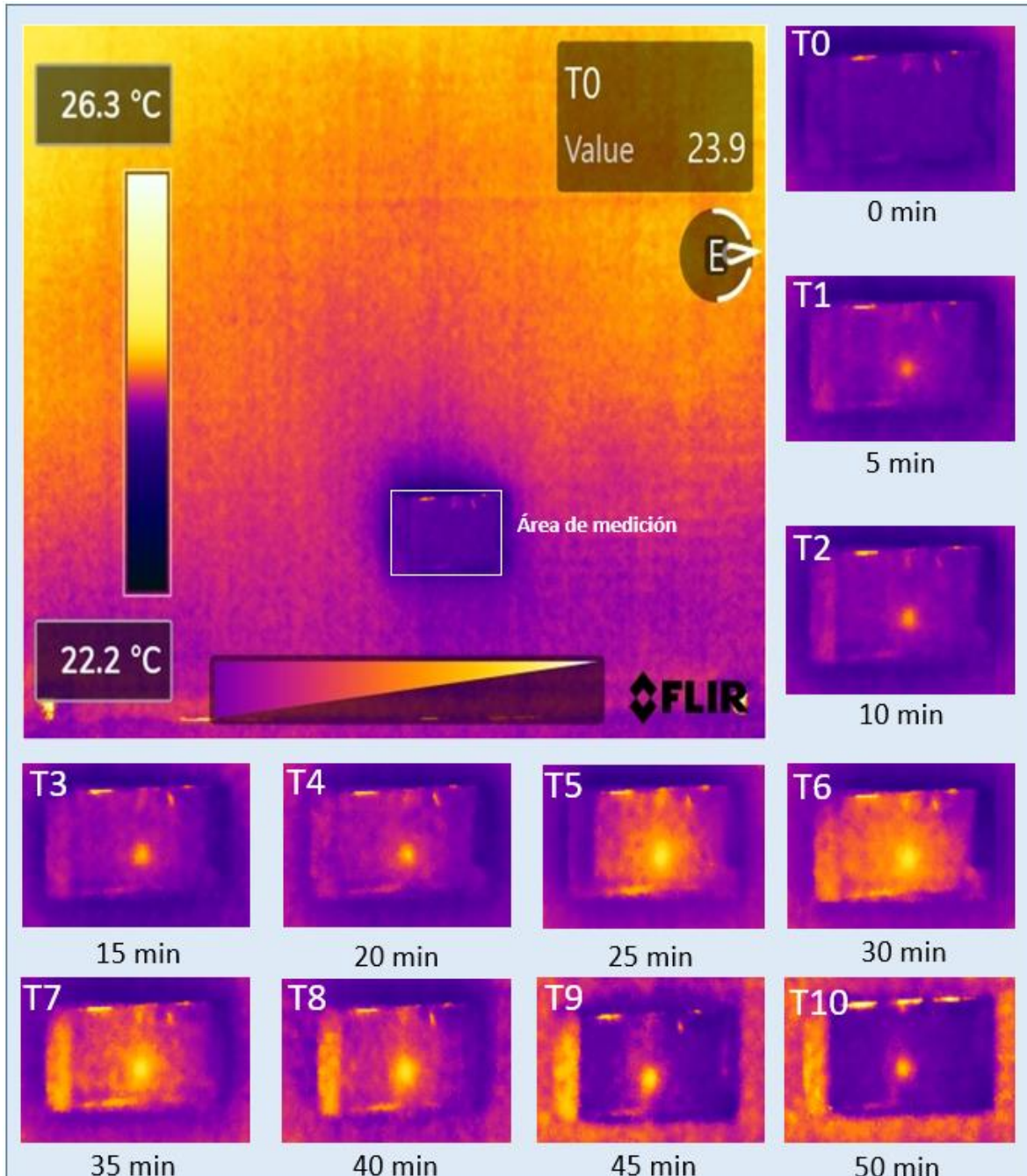


Figura 4.10. Fotografías térmicas, láser rojo (640 nm), sin resonancia y sin puntos cuánticos.

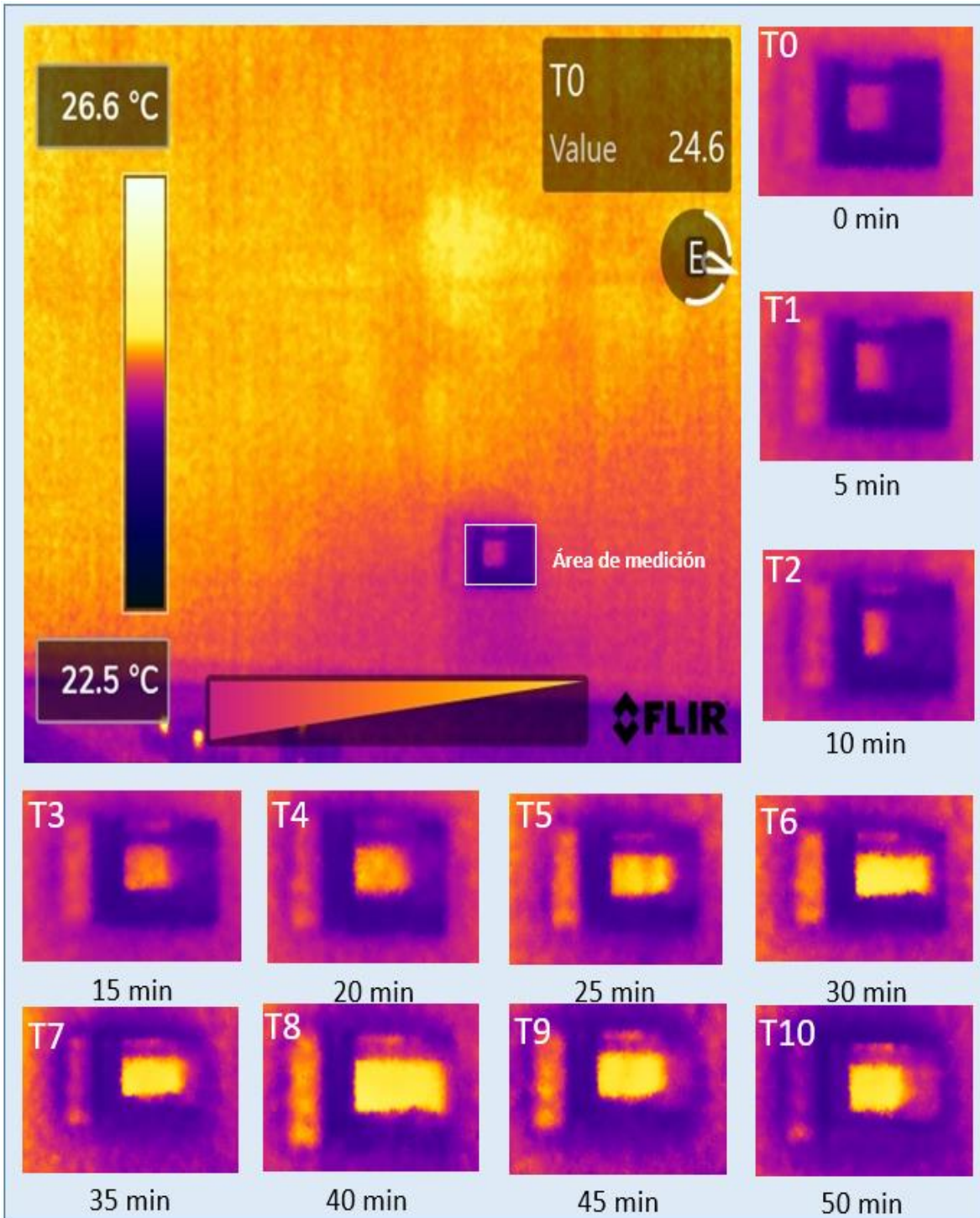


Figura 4.11. Fotografías térmicas, láser rojo (640 nm), con resonancia y sin puntos cuánticos.

4.4 Deposición de puntos cuánticos

Para este trabajo de tesis se adquirieron 10.25 mg de puntos cuánticos tipo *core/shell* de CdSe/ZnS en estado sólido por medio de la compañía Sigma-Aldrich, algunos datos específicos mencionados en la tabla 4.1 es que estos puntos cuentan con una fluorescencia $\lambda_{em} = 540 \text{ nm}$ y una eficiencia cuántica de $\geq 50\%$. Para preparar la solución a depositar, los puntos cuánticos fueron diluidos en 10 ml de hexano con el apoyo de un mezclador TURBO MIXER UNICO. La solución fue depositada sobre los sustratos de vidrio con recubrimiento de ITO (200 nm) utilizados durante las mediciones de las secciones 4.2 y 4.3, estos sustratos pasaron por un proceso de limpieza en un limpiador ultrasónico BAKU BK-3550 de la marca Hanker. Las películas fueron depositadas por medio de un aerógrafo Truper AERO-35 y como apoyo de temperatura una plancha de calentamiento Corning Scholar 170 de cerámica. Debido a que los materiales depositados son nocivos para la salud, durante todo el proceso de depósito y manejo posterior, se utilizaron batas de laboratorio, guantes y mascarilla para gases peligrosos.

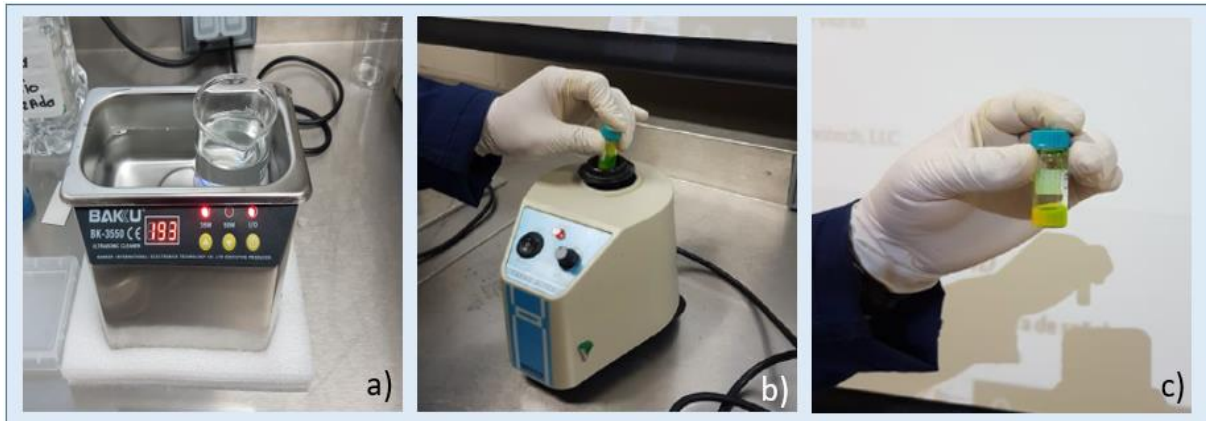


Figura 4.12. Preparación de sustratos y solución, a) limpieza de sustratos, b) colocación de QD + hexano en mezcladora, c) solución lista para depositar.

4.4.1 Proceso de deposición de puntos cuánticos

Para la preparación de la solución se colocaron 10.25 mg de puntos cuánticos de CdSe/ZnS dentro de un vial de vidrio junto a 10 ml de hexano. Este vial fue colocado dentro de la mezcladora ultrasónica durante 60 segundos para asegurar la correcta dilución de los puntos en el hexano. Una

vez lista la solución, esta fue colocada dentro del depósito del aerógrafo de aspersión a chorro para llevar a cabo la deposición por rocío pirolítico.

Mientras se realizaba la mezcla de la solución, el sustrato con recubrimiento de ITO fue colocado dentro de un limpiador ultrasónico por un tiempo de 5 minutos, esto para asegurar la pureza del sustrato (eliminación de grasa y polvo) y, una vez seco, fue colocado sobre una placa calefactora por 30 segundos a una temperatura de 71 °C, con la intención de facilitar la deposición de la película de puntos cuánticos sobre el sustrato. Una vez acabado el proceso de limpieza y calentamiento, se depositó la película sobre el sustrato dentro de una campana de extracción con el apoyo del aerógrafo hasta dejar una capa uniforme de puntos cuánticos sobre la cara del sustrato con el ITO. Al terminar la deposición, se dejó reposar el sustrato por un periodo de 24 horas en una caja estéril antes de continuar con los experimentos.

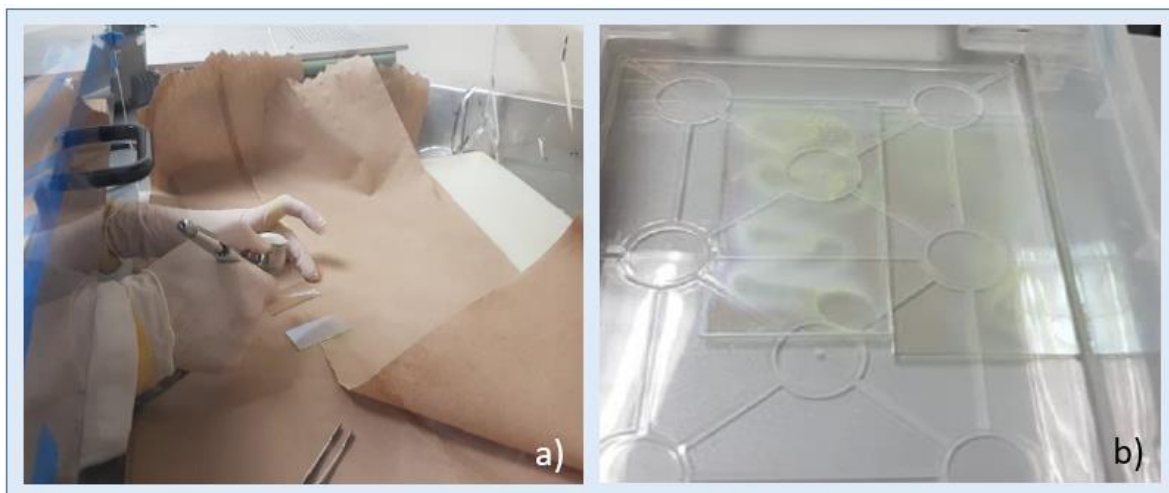


Figura 4.13. Deposición de películas de QD, a) deposición por aerógrafo dentro de campana de extracción, b) sustratos con película de puntos cuánticos de CdSe/ZnS.

4.5 Mediciones de temperatura para puntos cuánticos

El procedimiento de medición de temperatura para los sustratos con película de puntos cuánticos fue idéntico al descrito en las secciones 4.2 y 4.3 de este capítulo. Primero se realizó la búsqueda manual del ángulo de resonancia superficial mediante la colocación del conjunto prisma/sustrato/QD sobre una base giratoria graduada, la cual se hizo girar hasta lograr observar el efecto de “haz partido en dos” característico de la resonancia. Debido a que los puntos cuánticos no

forman una película uniforme a lo largo del sustrato, el ángulo SPR se mantuvo igual al de las mediciones para los sustratos sin puntos.

Una vez que la muestra se encontraba en resonancia, se procedió con la medición de la temperatura en el sustrato. Para ello se utilizaron los 3 láseres con longitudes de onda de 405 nm (violeta), 532 nm (verde) y 640 nm (rojo) en conjunto con la cámara FLIR T620 utilizada en las mediciones detalladas anteriormente. La toma de fotografías fue cada 5 minutos durante un periodo de 50 minutos.

4.5.1 Violeta (405 nm)

En las Figura 4.14 (sin resonancia) y Figura 4.15 (con resonancia) se tienen las fotografías térmicas tomadas con el láser violeta (405 nm) para la muestra con puntos cuánticos.

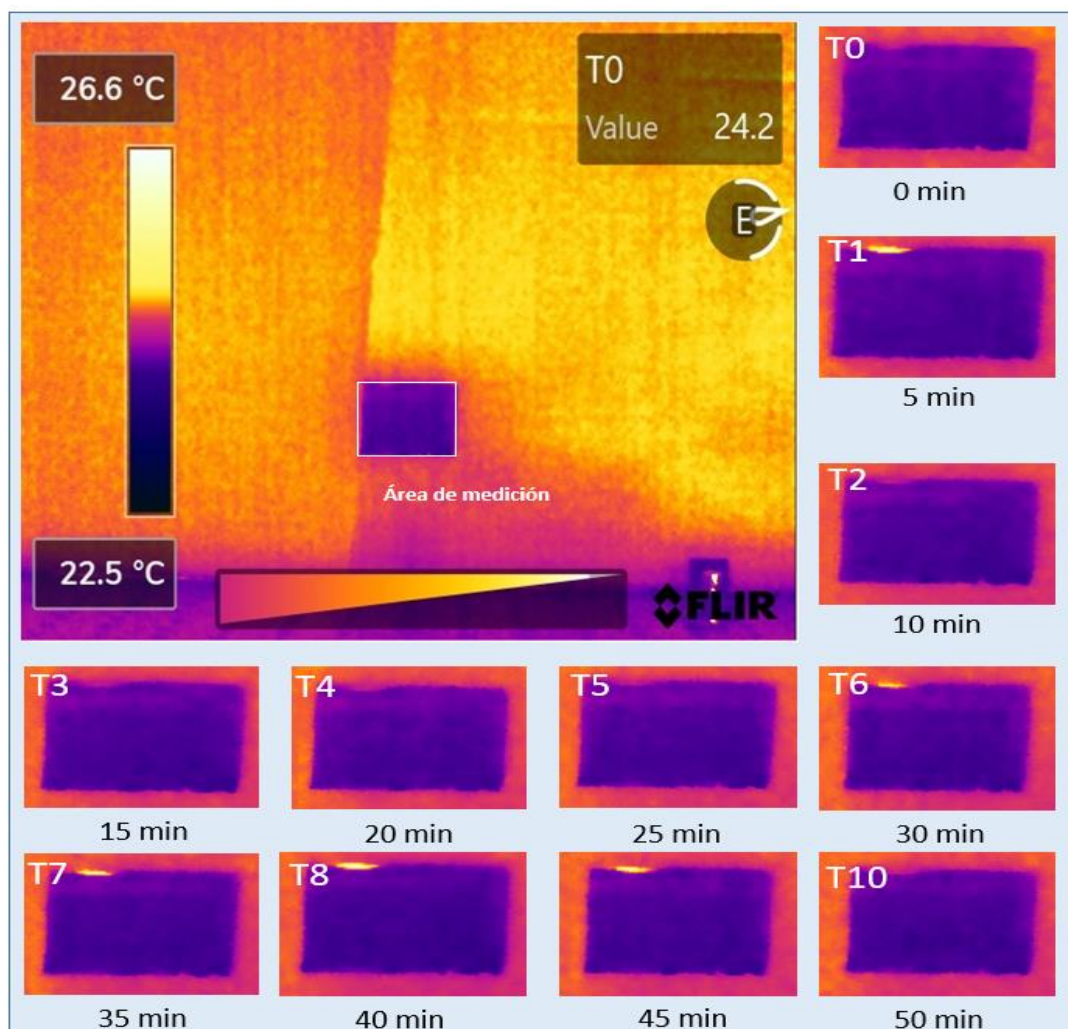


Figura 4.14. Fotografías térmicas, láser violeta (405 nm), sin resonancia y con puntos cuánticos.

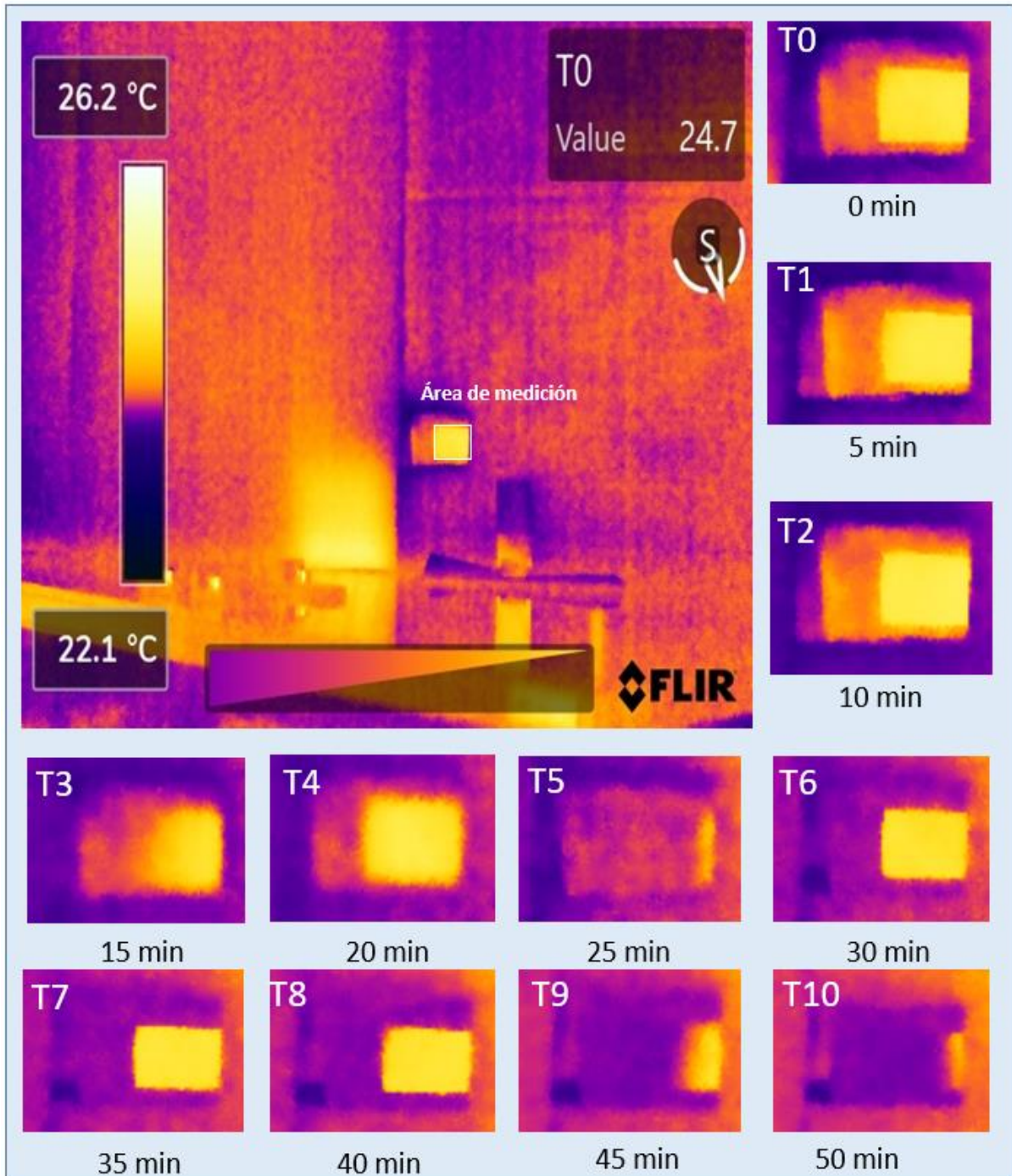


Figura 4.15. Fotografías térmicas, láser violeta (405 nm), con resonancia y con puntos cuánticos.

4.5.2 Verde (532 nm)

En las Figura 4.16 (sin resonancia) y Figura 4.17 (con resonancia) se tienen las fotografías térmicas tomadas con el láser verde (532 nm) para la muestra con puntos cuánticos.

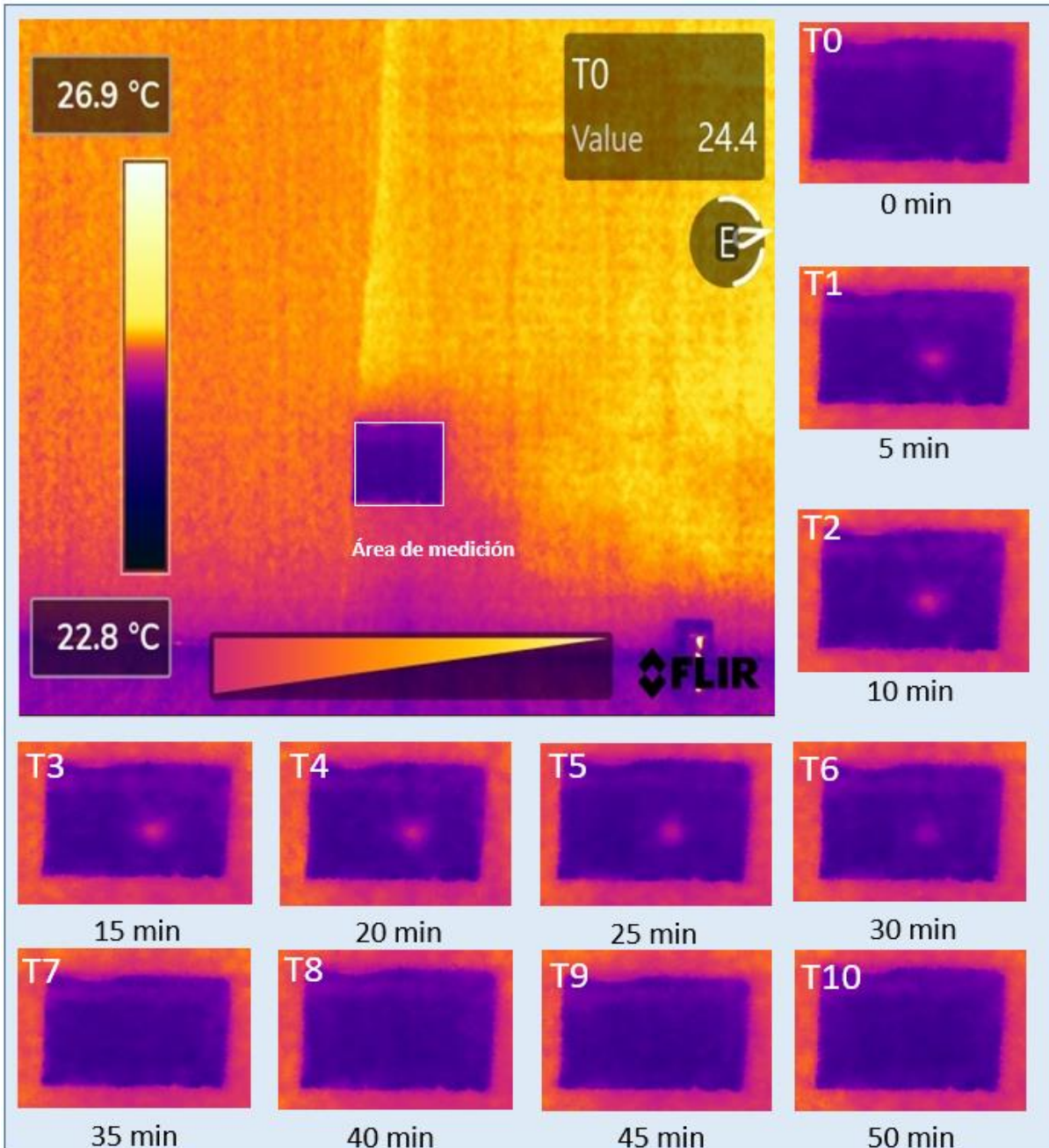


Figura 4.16. Fotografías térmicas, láser verde (532 nm), sin resonancia y con puntos cuánticos.

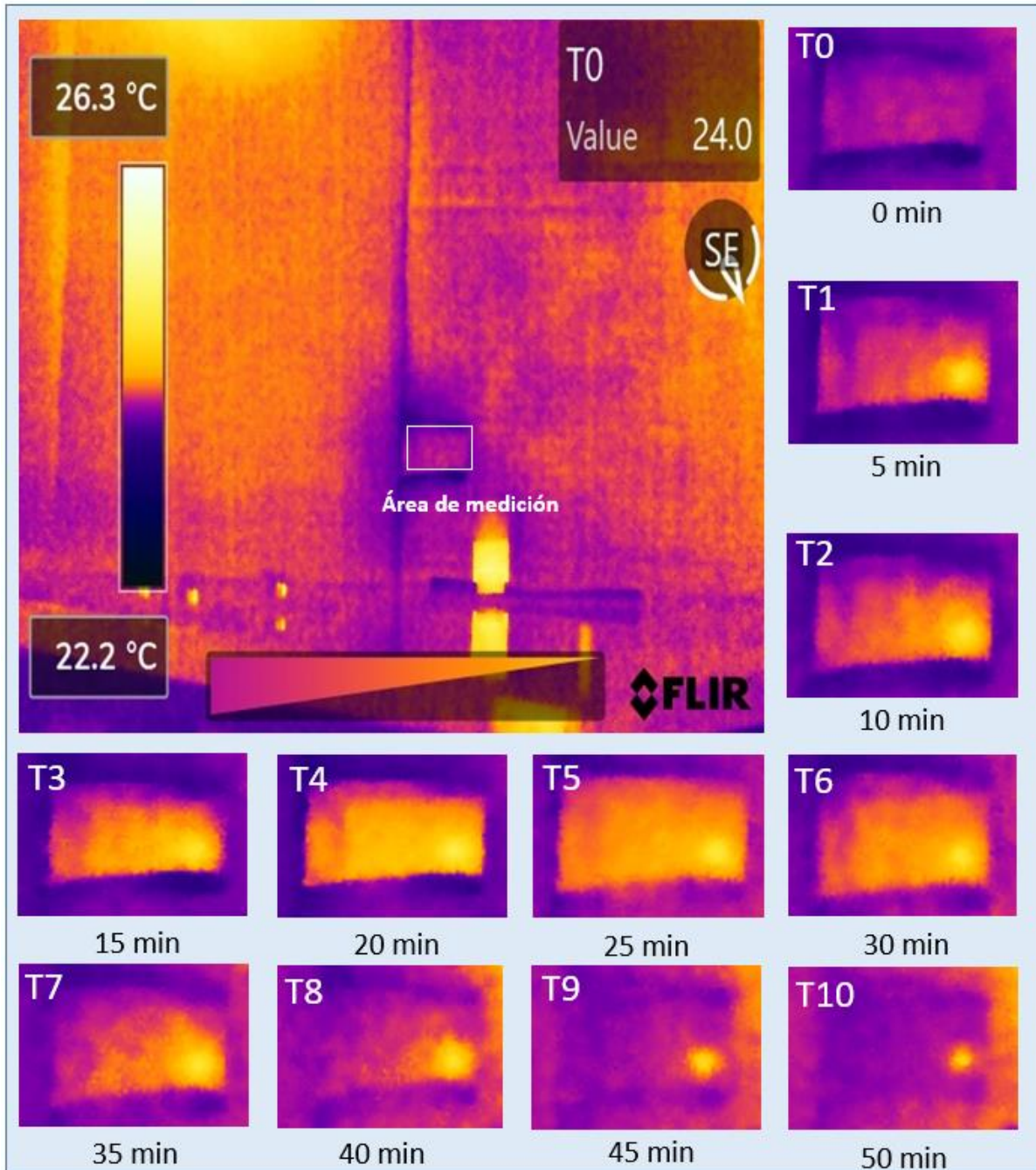


Figura 4.17. Fotografías térmicas, láser verde (532 nm), con resonancia y con puntos cuánticos.

4.5.3 Rojo (640 nm)

En las Figura 4.18 (sin resonancia) y Figura 4.19 (con resonancia) se tienen las fotografías térmicas tomadas con el láser rojo (640 nm) para la muestra con puntos cuánticos.

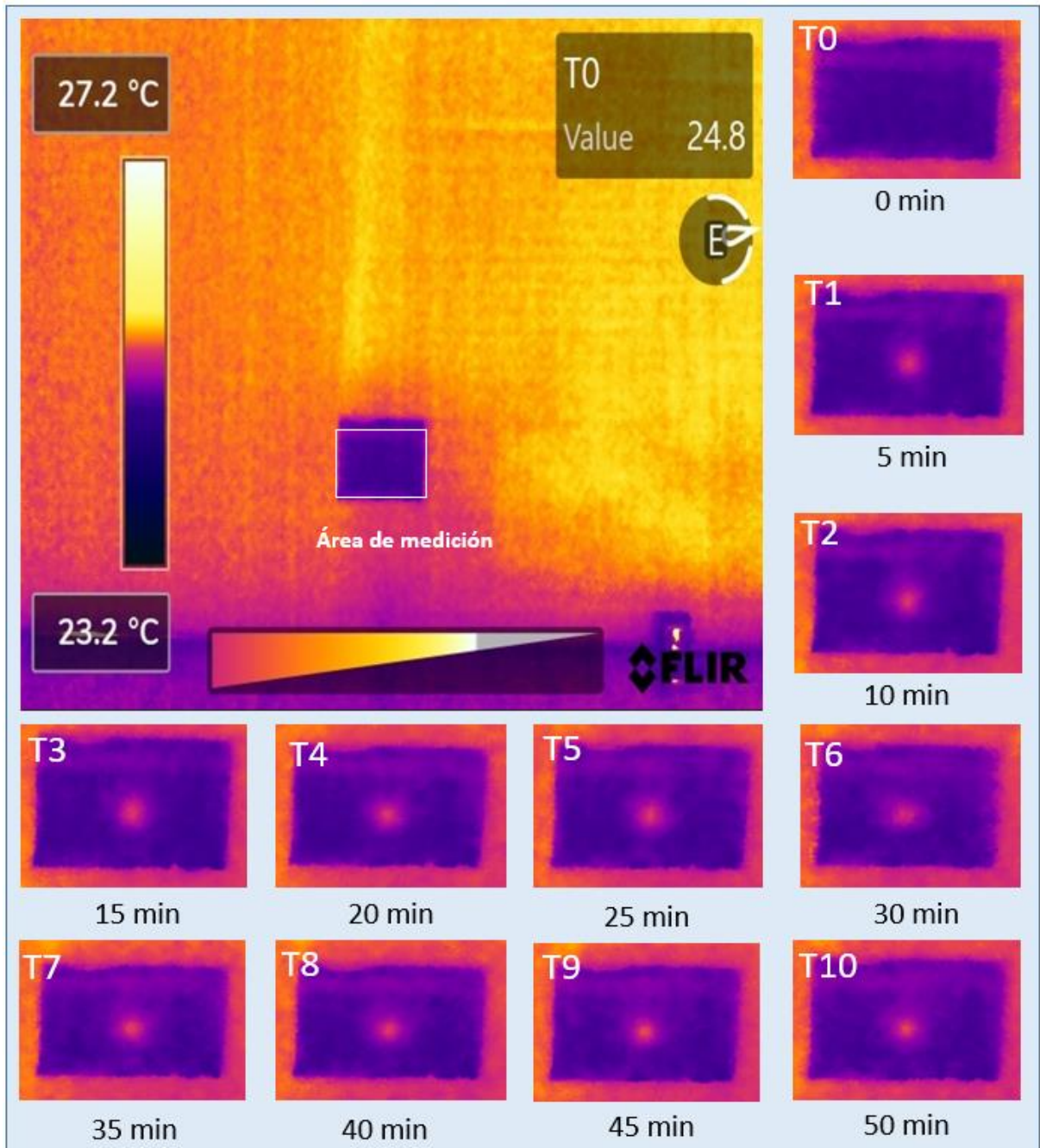


Figura 4.18. Fotografías térmicas, láser rojo (640 nm), sin resonancia y con puntos cuánticos.

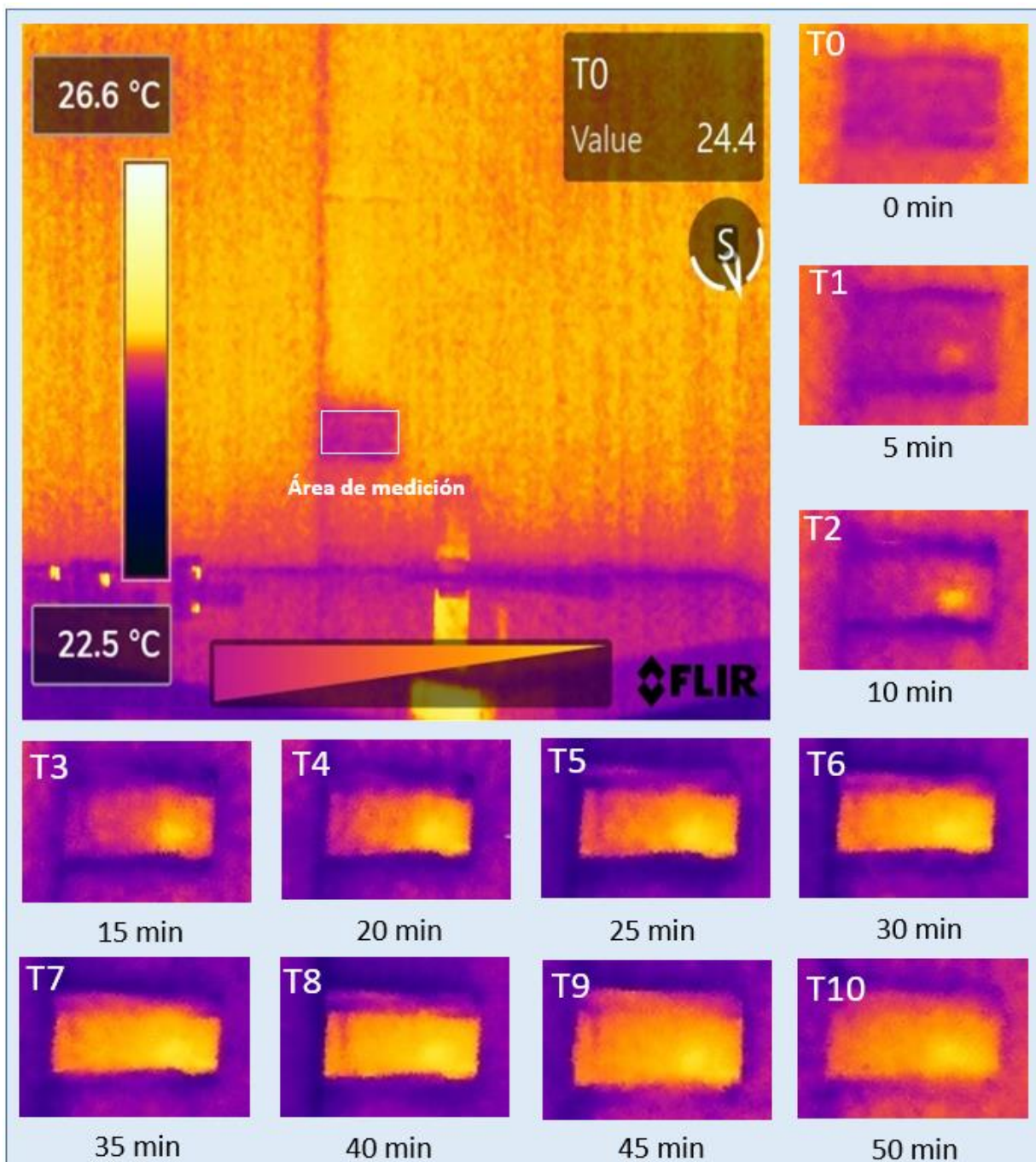


Figura 4.19. Fotografías térmicas, láser rojo (640 nm), con resonancia y con puntos cuánticos.

Capítulo 5 RESULTADOS

En este capítulo se muestra una recopilación de los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos realizados en este trabajo, así como una comparación entre los ángulos de resonancia calculados y medidos.

5.1 Resumen de los resultados obtenidos en la implementación práctica.

A continuación, se dividen los resultados de acuerdo con la longitud de onda del láser utilizado para la experimentación. Se muestran las tablas de mediciones de temperaturas tomadas a lo largo de 50 minutos, así como las gráficas de comparación entre los distintos procedimientos realizados con las muestras.

5.1.1 Violeta (405nm)

Tabla 5.1. Mediciones de temperatura para las muestras impactadas con un láser violeta.

	Sin Resonancia		En Resonancia	
	Sin puntos cuánticos	Con puntos cuánticos	Sin puntos cuánticos	Con puntos cuánticos
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)
0	23.7	23.7	23.7	23.7
5	23.8	23.7	23.9	23.4
10	23.9	23.7	23.7	23.4
15	24	23.7	23.8	23.3
20	24	23.7	23.8	23.3
25	24	23.7	23.8	22.8
30	24	23.7	23.8	23.5
35	24	23.8	23.8	23.5
40	24	23.8	23.8	23.6
45	24	23.8	23.8	23.5
50	24	23.8	23.8	23.5

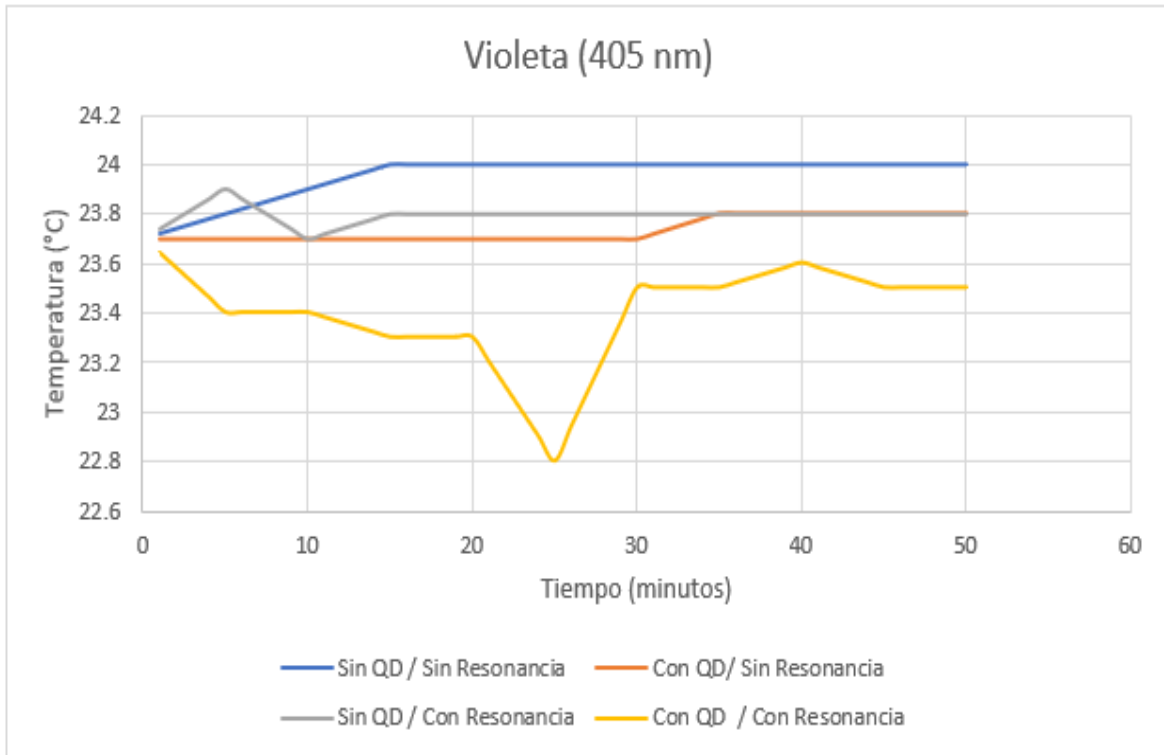


Figura 5.1. Comparación gráfica de las tomas de temperatura para el láser violeta.

Como se puede observar en la tabla 5.1 y en la Figura 5.1, de entre las 4 pruebas realizadas para las muestras impactadas con el láser violeta, la que logró conseguir un poco de enfriamiento fue la muestra con puntos cuánticos bajo resonancia. Entre los minutos 20 y 30, se observa una caída en la temperatura de aproximadamente 0.5 °C, el problema es que, después de unos minutos, la temperatura vuelve a elevarse hasta mantenerse constante hasta el fin de la prueba.

5.1.2 Verde (532nm)

Tabla 5.2. Mediciones de temperatura para las muestras impactadas con un láser verde.

	Sin Resonancia		En Resonancia	
	Sin puntos cuánticos	Con puntos cuánticos	Sin puntos cuánticos	Con puntos cuánticos
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)
0	24	24	24	24
5	24.3	24.9	24.2	24.2

10	24.2	25	24.2	24.1
15	24.3	25	24.3	24.1
20	24.3	25	24.2	24.1
25	24.3	24.8	24.2	24
30	24.4	24.7	24.2	24
35	24.4	24.5	24.5	24.1
40	24.3	24.5	24.4	24.2
45	24.3	24.5	24.4	24.2
50	24.3	24.6	24.4	24.2

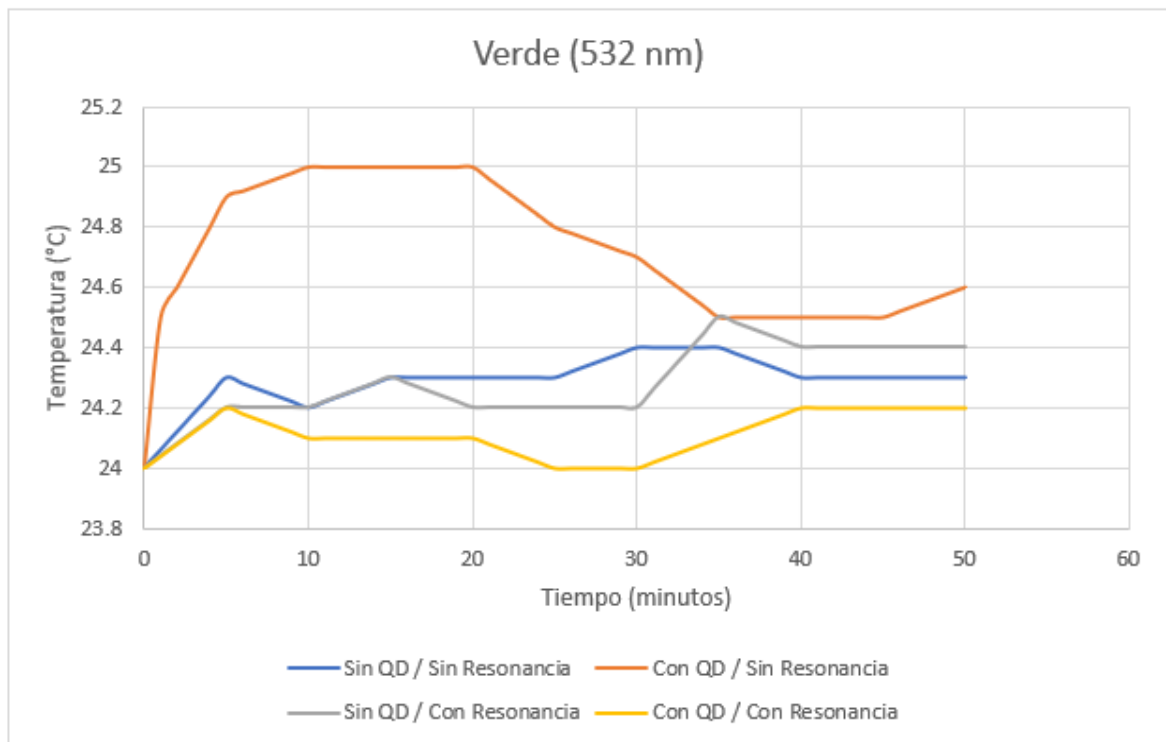


Figura 5.2. Comparación gráfica de las tomas de temperatura para el láser verde.

Tanto la tabla 5.2 como la Figura 5.2 muestran que, con el láser verde, no se logró obtener un enfriamiento mayor a los 0.2°C. La muestra bajo resonancia y sin puntos cuánticos tuvo un calentamiento de hasta 1 °C antes de comenzar a enfriarse por unos minutos para finalizar elevando

su temperatura de nuevo. La muestra con puntos cuánticos y bajo resonancia solo pudo mantenerse constante la mayor parte del tiempo.

5.1.3 Rojo (640 nm)

Tabla 5.3. Mediciones de temperatura para las muestras impactadas con un láser rojo.

	Sin Resonancia		En Resonancia	
	Sin puntos cuánticos	Con puntos cuánticos	Sin puntos cuánticos	Con puntos cuánticos
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)
0	23.9	23.9	23.9	23.9
5	24.2	24.3	23.9	23.9
10	24.3	24.4	23.8	23.8
15	24.3	24.4	23.9	23.8
20	24.3	24.3	23.9	23.8
25	24.2	24.3	23.8	23.8
30	24.2	24.3	24.2	23.8
35	24.1	24.3	23.8	23.7
40	24.1	24.4	24	23.7
45	24.3	24.4	23.8	23.6
50	24.1	24.4	23.8	23.6

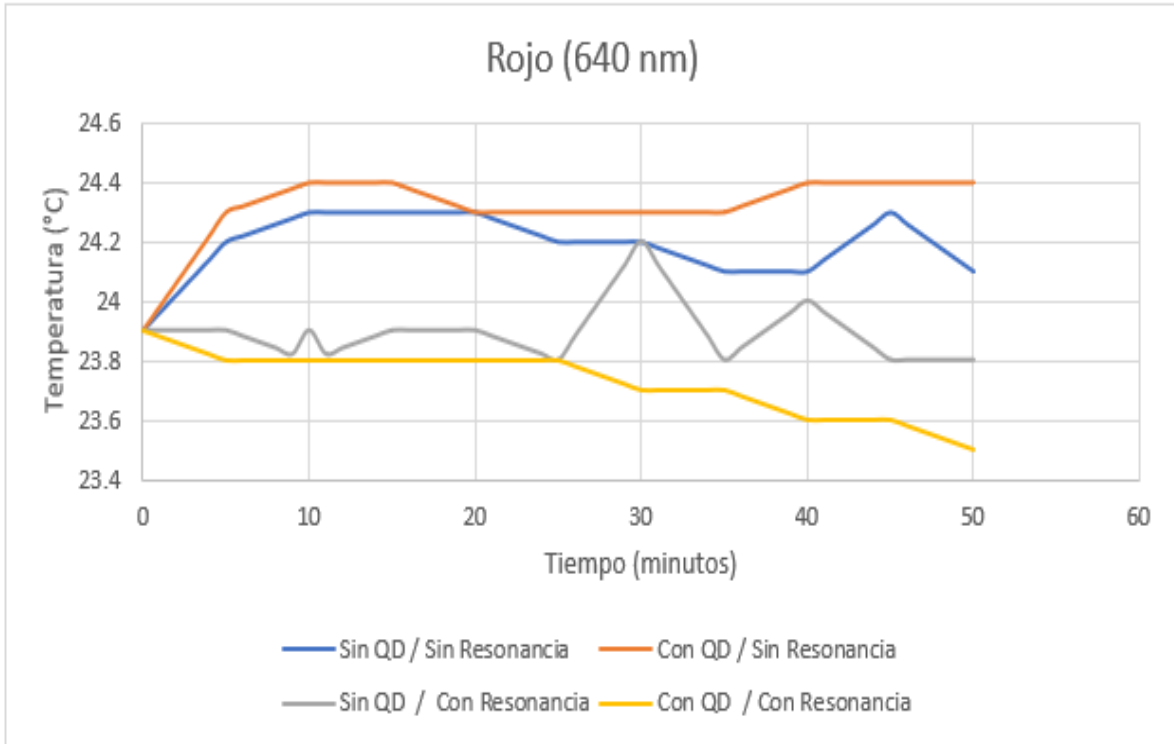


Figura 5.3. Comparación gráfica de las tomas de temperatura para el láser rojo.

Tabla 5.3 y Figura 5.3 muestran como la muestra impactada con láser rojo, bajo resonancia y con una película de puntos cuánticos logró obtener un enfriamiento de hasta 0.4 °C a lo largo del periodo de prueba, mientras que las otras pruebas continuaron con la tendencia a mantenerse constantes o aumentar su temperatura.

5.1.4 Comparación de resultados

Realizando una comparación entre la Figura 5.1, la Figura 5.2 y la Figura 5.3 podemos observar cómo, en la mayoría de las pruebas realizadas a las muestras, la tendencia de la temperatura es a aumentar, con excepción de las pruebas realizadas bajo resonancia y con puntos cuánticos. La Figura 5.4 muestra una comparación de temperatura entre las 3 longitudes de onda distintas para esta última prueba ajustadas para iniciar el mismo punto y facilitar la comparación.

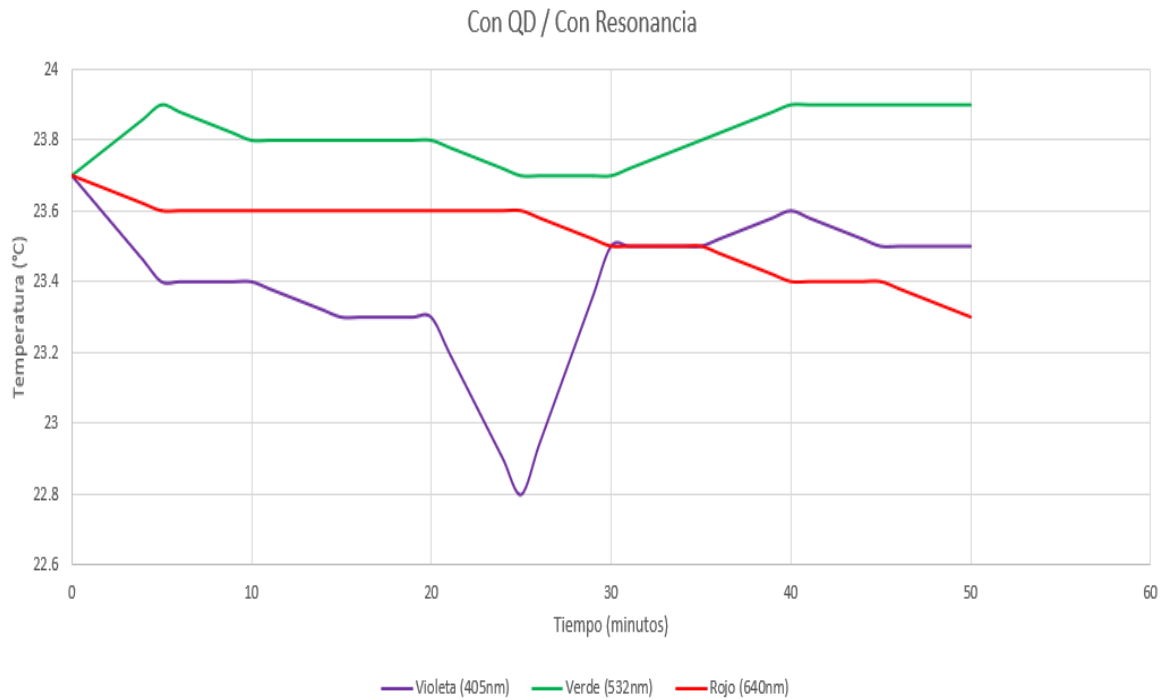


Figura 5.4. Comparación gráfica de las tomas de temperatura para sustrato con puntos cuánticos y bajo resonancia superficial de plasmones.

La comparación realizada en la Figura 5.4 nos permite observar que las muestras impactadas con los láseres violeta y rojo lograron conseguir enfriamiento en sus sustratos. El problema presentado con el láser violeta es que, aunque logró obtener un mayor enfriamiento en un corto período de tiempo, la temperatura en la muestra volvió a aumentar de manera repentina. Caso contrario en la muestra impactada con el láser rojo, ya que, aunque el cambio de temperatura no fue repentino, este logró mantenerse constante en su caída y en ningún momento recuperó la temperatura perdida.

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES

En este capítulo se describen las conclusiones obtenidas a lo largo de la realización de esta tesis, así como el planteamiento de trabajos futuros complementarios para expandir más las metas alcanzadas.

6.1 Conclusiones

En el capítulo anterior se puede observar como en todas las pruebas de temperatura realizadas, las muestras que se encontraban bajo resonancia superficial de plasmones y que contaban con un recubrimiento de puntos cuánticos de CdSe/ZnS mostraron tener una mayor resistencia a calentarse y, en algunas ocasiones, lograron alcanzar el enfriamiento óptico, como se pudo observar con la muestra impactada con luz de longitud de onda de 405 nm y 640 nm. El problema principal con el láser de 405 nm, es que, aunque durante 30 minutos tuvo un mayor enfriamiento en comparación con el láser de 640 nm, un poco antes de los 30 minutos, este comenzó a calentar el sustrato de manera repentina y rápida, en comparación con el láser de 640 nm que, aunque su descenso fue un poco más lento, este se mantuvo constante en la caída de temperatura, la cual continuó más allá de los 50 minutos de prueba, en cambio, la temperatura del laser de 405 nm incrementó aun más su temperatura pasados los 50 minutos.

Los ángulos de resonancia superficial calculados tuvieron una alta coincidencia con los valores medidos de manera práctica, por lo que se puede determinar que la deposición de puntos cuánticos por medio de la técnica de rocío pirolítico no altera en gran parte el ángulo de resonancia para las muestras con puntos cuánticos y sin ellos. La eficiencia cuántica muestra tener un aumento bajo los efectos de la resonancia superficial de plasmones en comparación con los datos obtenidos para muestras de materiales similares reportados en la investigación de Zhang, Zhukovskyi, Jankó & Kuno [19].

Por lo tanto, podemos llegar a la conclusión de que la presencia de la resonancia superficial de plasmones sí logra mejorar la fotoluminiscencia y eficiencia cuántica de los puntos, lo cual provoca la disminución de energía térmica.

6.2 Trabajo futuro

Debido a restricciones de tiempo y complicaciones con la obtención del material, no fue posible lograr la fabricación del dispositivo de enfriamiento óptico después de las tomas de temperatura

con los arreglos mostrados en el Capítulo 4. En las Figuras 6.1a), 6.1b) y 6.1c) se muestra un posible dispositivo de enfriamiento basado en parte al trabajo realizado por los Dres. Raman, Anoma y Zhu [46].

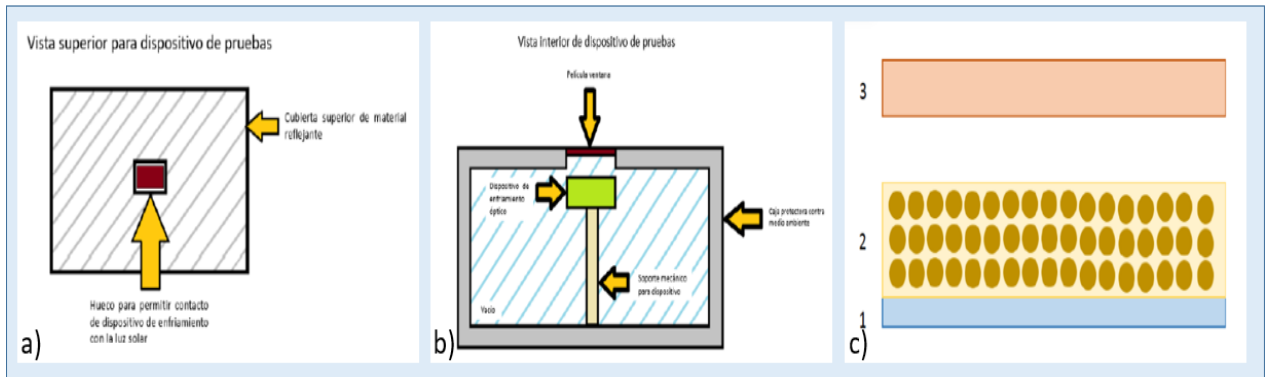


Figura 6.1. Prototipo de dispositivo de pruebas. a) Vista superior de dispositivo de pruebas, b) Vista interna de dispositivo de pruebas, c) Prototipo 1 de estructura de enfriamiento. El filtro óptico se encuentra separado de la estructura de enfriamiento principal.

Para este dispositivo de prueba, se ha optado por construir una caja de madera de forma rectangular para ser utilizada como la principal forma de protección para el dispositivo de enfriamiento. Está construida de madera ya que se considera un buen aislante térmico. Por la parte exterior, contará con un recubrimiento extra de foamular como asilamiento extra en contra del calentamiento que pueda provenir del medio ambiente. La parte superior de la caja cuenta con un hueco rectangular que se cubrirá con un material ventana y en el cual se colocará el dispositivo de enfriamiento para que este entre en contacto con la luz solar.

Dentro de la caja se tiene planeada la instalación de una varilla de madera que tenga como función el soporte mecánico del dispositivo, este debe tener el ancho suficiente como para mantener fija la pieza en su posición sin presentar problemas de equilibrio debido a los movimientos repentinos, pero también debe tener el menor contacto con la pieza posible.

En la Figura 6.2 se muestra lo que se ha logrado avanzar con la caja de pruebas para el dispositivo de enfriamiento. Como trabajo futuro se plantea la finalización de la caja de pruebas, así como la realización de pruebas en contacto con el exterior, la idea es colocar un filtro en el dispositivo de pruebas capaz de aislar aquellas longitudes de onda provenientes de la luz solar que

no son beneficiosas para la generación de frecuencias anti-Stokes y observar en qué condiciones es posible replicar los resultados obtenidos en el laboratorio.



Figura 6.2. Fabricación de dispositivo de pruebas. a) Caja protectora contra medio ambiente, b) Caja protectora recubierta con foam, el cual servirá de molde para los cortes de foamar, c) Caja molde de foam

BIBLIOGRAFÍA

- [1]-. Britannica, T. E. (24 de Agosto de 2023). *Refraction*. Obtenido de Encyclopedia Britannica: <https://www.britannica.com/science/refraction>
- [2]-. Rashed, R. (1990). A Pioneer in Anaclastics: Ibn Sahl on Burning Mirrors and Lenses. *Isis*, 81(3), 464-491. doi:10.1086/355456
- [3]-. Whewell, W. (2010). *History of the Inductive Sciences: From the Earliest to the Present Times (Cambridge Library Collection - Philosophy)*. Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511734335
- [4]-. Marghany, M. (2020). Chapter 8 - Principle theories of synthetic aperture radar. En M. Marghany, & Elsevier (Ed.), *Synthetic Aperture Radar Imaging Mechanism for Oil Spills* (págs. 127-150). Houston: Gulf Professional Publishing. doi:10.1016/B978-0-12-818111-9.00008-2
- [5]-. Emery, W., & Camps, A. (2017). Chapter 2 - Basic Electromagnetic Concepts and Applications to Optical Sensors. En W. Emery, & A. Camps, *Introduction to Satellite Remote Sensing* (págs. 43-83). Elsevier. doi:doi.org/10.1016/B978-0-12-809254-5.00002-6.
- [6]-. Jenkins, F., & White, H. (1976). *Fundamentals of Optics* (4th ed.). New York: McGraw-Hill. doi:10.1107/S0365110X58002723
- [7]-. Park, W. (2010). Negative Refractive Index. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1-6. doi:10.1016/B978-0-08043152-9.02257-0
- [8]-. Rawle, A. (2017). Refractive Index Measurements. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 936-945. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.12090-6
- [9]-. Wang, F., Liu, X.-K., & Gao, F. (2019). *Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes*. (F. Gao, Ed.) Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-813647-8.00001-1.
- [10]-. Dreier, K. (4 de Abril de 2017). *What are Fluorescence and Phosphorescence*. Obtenido de ChemistryViews: https://www.chemistryviews.org/details/education/10468955/What_are_Fluorescence_and_Phosphorescence/
- [11]-. Ribas Gispert, J. (2008). *Coordination Chemistry*. Wiley-Vch. doi:10.1002/aoc.1550
- [12]-. Poplavko, Y. M. (2019). Chapter 4 - Quasiparticles in solids. En Y. M. Poplavko, *Electronic Materials: Principles and Applied Science* (págs. 121-164). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-815780-0.00004-9.
- [13]-. Chandler, D. L., & MIT News Office. (8 de Julio de 2010). *Explained: Phonons*. Obtenido de MIT : <https://news.mit.edu/2010/explained-phonons-0706>
- [14]-. Tiwari, A. (2014). *Photocured Materials* (1st ed.). (A. Tiwari, & A. Polykarpov, Edits.) Royal Society of Chemistry. doi:10.13140/2.1.1233.3447

- [15]-. Murshed, H. (2019). *Fundamentals of Radiation Oncology*. Academic Press. doi:10.1016/B978-0-12-814128-1.00001-5.
- [16]-. Nemona, G., & Raman, K. (2010). Laser cooling of solids. *Reports on Progress in Physics*. doi:10.1088/0034-4885/73/8/086501
- [17]-. Paschotta, R. (2022). *Optical Refrigeration*. Obtenido de RP Photonics Encyclopedia: https://www.rp-photonics.com/optical_refrigeration.html
- [18]-. Sadjadi, S. (2021). Chapter 4 - The utility of carbon dots for photocatalysis. En S. Samahe (Ed.), *Emerging Carbon Materials for Catalysis* (págs. 123-160). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-817561-3.00004-4.
- [19]-. Zhang, S., Zhukovskyi, M., Jankó, B., & Kuno, M. (2019). Progress in laser cooling semiconductor nanocrystals and nanostructures. *NPG Asia Materials*. doi:10.1038/s41427-019-0156-4
- [20]-. Zhu, X., & Gao, T. (2019). Chapter 10 - Spectrometry. En G. Li (Ed.), *Nano-Inspired Biosensors for Protein Assay with Clinical Applications* (págs. 237-264). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-815053-5.00010-6.
- [21]-. Wood, R. W. (1912). XXVII. Diffraction gratings with controlled groove form and abnormal distribution of intensity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 310-317. doi:10.1080/14786440208637224
- [22]-. Hessel, A., & Oliner, A. A. (1965). A New Theory of Wood's Anomalies on Optical Gratings. *Applied Optics*, 1275-1297. doi:10.1364/AO.4.001275
- [23]-. Fano, U. (1941). The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Soomerfeld's Waves). *Journal of the Optical Society of America*, 213-222. doi:10.1364/JOSA.31.000213
- [24]-. Hammond, J. L., Bhalla, N., Rafiee, S. D., & Estrela, P. (2014). Localized Surface Plasmon Resonance as a Biosensing Platform for Developing Countries. *Biosensors*, 172-188. doi:10.3390/bios4020172
- [25]-. Petryayeva, E., & Krull, U. J. (2011). Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review. *Analytica Chimica Acta*, 8-24. doi:10.1016/j.aca.2011.08.020.
- [26]-. Maradudin, A. A. (2014). Chapter 1 - Introduction: Plasmonics and its Building Blocks. En A. A. Maradudin, J. R. Sambles, & W. L. Barnes (Edits.), *Modern Plasmonics* (págs. 1-23). Elsevier Science. doi:10.1016/B978-0-444-59526-3.00016-1
- [27]-. Shukla, N., Chetri, P., Boruah, R., Gogoi, A., & Ahmed, G. A. (2022). Surface Plasmon Resonance Biosensors Based on Kretschmann Configuration: Basic Instrumentation and Applications. *Recent Advances in Plasmonic Probes*, 191-222. doi:10.1007/978-3-030-99491-4_6

- [28]- Nagata, K., & Handa, H. (2013). *Real-Time Analysis of Biomolecular Interactions*. Springer Tokyo. doi:10.1007/978-4-431-66970-8
- [29]- Lee, Y., Kim, J., Sim, S., Llamas-Garro, I., & Kim, J. (2021). Air-Gap Interrogation of Surface Plasmon Resonance in Otto Configuration. *Micromachines*. doi:10.3390/mi12080998
- [30]- Kumar, D. S., Kumar, B. J., & Mahesh, H. M. (2018). Chapter 3 - Quantum Nanostructures (QDs) : An Overview. En S. M. Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, & S. Thomas (Edits.), *Synthesis of Inorganic Nanomaterials - Advances and Key Technologies* (págs. 59-88). Woodhead Publishing. doi:10.1016/B978-0-08-101975-7.00003-8.
- [31]- Brus, L. E. (2007). *Chemistry and Physics of Semiconductor Nanocrystals*. Obtenido de Columbia University in the City of New York: http://www.columbia.edu/cu/chemistry/fac-bios/brus/group/pdf_files/semi_nano_website_2007.pdf
- [32]- Yarlagadda, T. (1 de Febrero de 2022). *Building our digital future one quantum dot at a time*. Obtenido de Nanosys: <https://nanosys.com/blog/building-our-digital-future-one-quantum-dot-at-a-time#:~:text=Quantum%20dots%20are%20tiny%20crystals,a%20few%20nanometers%20in%20width.>
- [33]- Bailey, R. E., & Nie, S. (2004). Chapter 12 - Core-Shell Semiconductor Nanocrystals for Biological Labeling. En C. N. Rao, A. Müller, & A. K. Cheerham (Edits.), *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (págs. 405-417). Wiley-Vch. doi:10.1002/352760247X.ch12
- [34]- Pelant, I., & Valenta, J. (2012). Chapter 9 - Luminiscence of disordered semiconductors. En I. Pelant, & J. Valenta, *Luminiscence Spectroscopy of Semiconductors* (págs. 242-262). Oxford Academic. doi:10.1093/acprof:oso/9780199588336.003.0009
- [35]- Shockley, W., & Read, W. T. (1952). Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review Journals*, 835-842. doi:<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.87.835>
- [36]- Reiss, P., Protière, M., & Li, L. (2009). Core/Shell Nanocrystals. *Small*, 154-168. doi:10.1002/smll.200800841
- [37]- Leon, A. d., & Advincula, R. C. (2015). Chapter 11 - Conducting Polymers with Superhydrophobic Effects as Anticorrosion Coating. En A. Tiwari, J. Rawlins, & L. H. Hihara (Edits.), *Intelligent Coatings for Corrosion Control* (págs. 409-430). Butterworth-Heinmann. doi:10.1016/B978-0-12-411467-8.00011-8.
- [38]- Yilbas, B. S., Al-Sarafi, A., & Ali, H. (2019). Chapter 3 - Surfaces for Self-Cleaning. En B. S. Yilbas, A. Al-Sarafi, & H. Ali (Edits.), *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility* (págs. 45-98). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-814776-4.00003-3.
- [39]- Kaneko, S. (2009). Spray Pirolisis Deposition for Thin-Film Formation and Its Application to SCD Study. *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Hamburg.

- [40]- Ruiz-Ramirez, A., Villa-Angulo, C., & Hernandez-Fuentes, I. O. (2020). Wavelength sensitivity of indium tin oxide on surface plasmon resonance angles. *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Science*, 2483-2492. doi:10.3906/elk-1909-44
- [41]- Zemax, S. (2017). *BK7G18*. Obtenido de RefractiveIndex Info: <https://refractiveindex.info/?shelf=glass&book=SCHOTT-BK&page=BK7G18>
- [42]- Moerland, & Hoogenboom. (2016). *Optical constants of In2O3-SnO2*. Obtenido de RefractiveIndex Info: <https://refractiveindex.info/?shelf=other&book=In2O3-SnO2&page=Moerland>
- [43]- Santos, J. R., Vasilevski, M. I., & Filonovich, S. A. (2008). Cascade upconversion of photoluminescence in quantum dot ensembles. *Physical Review B*, 245422. doi:10.1103/PhysRevB.78.245422
- [44]- Garshasbi, S., Huang, S., Valenta, J., & Santamouris, M. (2022). Adjusting optical and fluorescent properties of quantum dots: Moving towards best optical heat-rejecting materials. *Solar Energy*, 272-279. doi:10.1016/j.solener.2022.04.026.
- [45]- Eidenburgh Instruments (2012). Guide for the Measurements of Absolute Quantum Yields of Liquid Samples. Obtenido de Edinburgh Instruments: Spectrometer | Molecular Spectroscopy, <https://www.edinst.com/wp-content/uploads/2019/08/Technical-Note.pdf>.
- [46]- Raman, A., Anoma, M., & Zhu, L. (2014). Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight. *Nature*, 540-544. doi:10.1038/nature13883

ANEXOS

ANEXO 1 ARTÍCULO “PRACTICAL IMPLEMENTATION OF PHOTOVOLTAIC DEVICES WITH STRUCTURE GLASS/ITO/CdS/CdSe/Ag USING LOW-COST AIR BLAST SPRAYING TOOLS” EN REVISTA ARISTAS PUBLICADA POR UABC.

Número Especial de la Revista Aristas: Investigación Básica y Aplicada. ISSN 2007-9478, Vol.10, Núm. 18. Año 2023

Practical implementation of photovoltaic devices with structure Glass/ITO/CdS/CdSe/Ag using low cost air blast spraying tools

M.I. Monserrat Vargas-Moreno^a, Ph. D. Ricardo Morales-Carbajal^b, Ph. D. Carlos Villa-Angulo^c

^{a,b,c} Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez S/N, C.P. 21280, Mexicali, B.C., monserrat.vargas@uabc.edu.mx, ricardo.morales@uabc.edu.mx, villac@uabc.edu.mx, Mexicali, Baja California, México.

Resumen

En los últimos años, ha crecido la importancia de buscar mejores y económicas formas en utilizar diferentes tipos de energías renovables. En esta búsqueda, se ha logrado demostrar que la energía solar es una forma de energía de bajo costo en muchos países. En México, por ejemplo, este tipo de energía podría prosperar debido al gran potencial que le otorga el nivel de insolación en la mayoría de su territorio. Aunque la energía solar puede considerarse un tipo de energía de bajo costo, el costo de las celdas solares en ocasiones puede detener el avance de su uso a gran escala. Las películas delgadas de Sulfuro de Cadmio han sido una opción atractiva en la fabricación de paneles solares desde hace ya varios años gracias a su amplia banda prohibida y su capacidad para absorber gran parte del espectro solar. En este trabajo se implementó prácticamente un dispositivo fotovoltaico con una estructura óxido indio estaño/sulfuro de cadmio/seleniuro de cadmio/plata (ITO/CdS/CdSe/Ag) utilizando herramientas de aspersión por chorro de aire presurizado de bajo costo. La implementación práctica del dispositivo fotovoltaico consistió en la deposición de múltiples capas de material semiconductor sobre un sustrato de vidrio borosilicato utilizando una combinación de deposición pirolítica y goteo en frío. Los resultados obtenidos a partir de las mediciones prácticas mostraron la factibilidad de las herramientas utilizadas para fabricar dispositivos fotovoltaicos experimentales a bajo costo.

Palabras clave—Deposición por rocío pirolítico, dispositivo fotovoltaico, plata, Seleniuro de Cadmio, Sulfuro de Cadmio

Abstract

In the last few years, it has dramatically increased the search for better and economic ways to use different types of renewable energy. In this search, it has been demonstrated that solar energy is a low cost energy with great possibilities for many countries. In Mexico, for example, this type of energy would prosper thanks to the great solar irradiation in most of its territory. Although solar power can be considered a low-cost type of energy, the cost of the solar cells can sometimes stall the advancement of their large-scale use. Cadmium Sulfide thin films have been an attractive option in solar panel manufacturing for several years due to their wide bandgap and ability to absorb much of the solar spectrum. In this work, a photovoltaic device with structure indium tin oxide/cadmium sulfide/cadmium selenide/silver (ITO/CdS/CdSe/Ag) was practically implemented, using low cost pressurized air blast spraying tools. The practical

implementation was realized by the deposition of multiple semiconductor layers in a soda lime glass substrate using a combination of pyrolytic deposition and cold dripping. The result showed the feasibility to fabricate experimental photovoltaic device at low cost using the proposed tools.

Keywords— Cadmium Selenide, Cadmium Sulfide, photovoltaic device, silver, spray pyrolysis deposition.

1. INTRODUCCIÓN



El desarrollo de un país va altamente ligado a la riqueza de sus tierras y a la oportunidad de crecimiento económico que se vea en él. Este crecimiento implica el consumo de energía en grandes cantidades [1] para la realización de procesos de manufactura cuyo consumo principal es de energía eléctrica. En estos últimos años, se han realizado cambios en las estructuras del consumo de energía, buscando la forma de disminuir el consumo de energías fósiles y aumentar la generación y utilización de energías renovables [2], esto en consecuencia a que día a día se pueden observar los estragos ocasionados en el medio ambiente por el consumo descontrolado de hidrocarburos para satisfacer las necesidades energéticas tanto de la industria como de la población. De acuerdo a la Agencia Internacional de la Energía, en el 2021, la energía solar tuvo un crecimiento mundial del 22% en comparación con las otras energías renovables [3]. A pesar de ser un tipo de energía económica, es necesaria una costosa inversión para la instalación del equipo necesario para su correcta utilización [4], como lo es la adquisición de paneles solares, inversores, baterías, etc. Estos costos suelen ser altos debido a los materiales utilizados para la construcción de los dispositivos, principalmente, de las celdas solares.

El alto costo de las celdas suele estar ligado al precio de los materiales con las que están hechas y a los procesos de fabricación. En la búsqueda de disminuir estos costos, se ha optado por herramientas de fabricación con un proceso de manufactura que compita con las celdas solares comerciales [5], también se ha optado por buscar entre distintos materiales de los que destacan los calcogenuros de cadmio [6], los cuales muestran propiedades optoelectrónicas superiores en comparación con otros materiales, como una mayor ventana absorbente [7] y generación de mayor potencia [8], además de que este tipo de materiales pueden ser utilizados en distintas técnicas de deposición de películas delgadas.




En este trabajo, se realizó la fabricación de un dispositivo fotovoltaico con estructura vidrio/ITO/CdS/CdSe/Ag usando herramientas de aspersión por chorro de aire presurizado de bajo costo. La caracterización resultante de los dispositivos fotovoltaicos fabricados demuestra la factibilidad de la utilización de las herramientas utilizadas para la fabricación de dispositivos experimentales de bajo costo, además, al ser un método sencillo, se facilita su utilización para pruebas didácticas de fabricación.



Optical cooling at the optimal SPR angle of a glass–ITO–CdSe/ZnS(QDs) interface

Montserrat Vargas-Moreno, Ricardo Morales-Carbajal, Rafael Villa-Angulo,
Iván Olaf Hernández-Fuentes, Carlos Villa-Angulo  

Show more 

 Add to Mendeley  Share  Cite

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2023.111963> 

[Get rights and content](#) 

Abstract

In practice, cooling effects must dominate over heating associated with nonradiative decay and multiphonon emission to attain optical cooling in semiconductors. Although quantum confinement nanostructures (e.g., quantum dots [QDs]) have been used to reduce the self-absorption of anti-Stokes luminescence, their low quantum efficiency precludes high light extraction, thus reducing net cooling generation. Superficial plasmon resonance (SPR) generated in some metal–dielectric interfaces provides an efficient way to tune and enhance the optical properties and photoluminescence (PL) of QDs. In this work, the optimal SPR angle (θ_{SPR}) was used to enhance the PL of CdSe/ZnS core–shell QDs, and hence their cooling properties, in a glass–indium tin oxide–QD interface. Three excitation wavelengths ($\lambda_{\text{exc}}=405, 532, \text{ and } 640\text{ nm}$) were used to evaluate the cooling properties. The best results were obtained when $\lambda_{\text{exc}}=640\text{ nm}$. A PL increment and temperature decrement (Δt) of 2-fold and 4°C , respectively, were obtained at θ_{SPR} in 50 min due to the generation of anti-Stokes PL by the QDs and the enlargement of such generated PL because of the presence of the SPR effect at the interface.