

t
530
FG5

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



CONCENTRADORES LUMINISCENTES PARA APLICACIONES
FOTOVOLTAICAS

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

AUTOR:

STHY WARREN FLORES DAORTA

ASESOR DE TESIS:

DR. WALTER FLORES VEGA

CALLAO, OCTUBRE 2015

DEDICATORIA

*A mi esposa e hijas:
Karina, Luciana y Katerina.*

*A mi madre y hermana:
María Luisa y Karen.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero usar esta página para agradecer infinitamente al Profesor Lucio Claudio Andreani del Departamento de Física de la Universidad de Pavía, quien me dio la oportunidad de dedicarme exclusivamente a la realización de esta tesis. Así también a los investigadores del Instituto Eni-Donegani – Roberto Fusco entre ellos – quienes han contribuido con infinidad de ideas durante el desarrollo de esta investigación.

Quiero también agradecer al Profesor Carlos Quiñones Monteverde de la Universidad del Callao quien siempre con sus rapidísimas y bien detalladas respuestas me ha ayudado en preparación de mi Proyecto de Tesis. Y no solo eso, él también ha sido mi profesor de física. Yo lo recuerdo sobre todo por su precisión y exigencia durante las lecciones – elementos fundamentales de la excelencia.

Agradezco también al Profesor Walter Flores Vega – vaya coincidencia que compartimos el mismo apellido – quien muy gentilmente acepto ser mi asesor de tesis, proporcionándome todo el material necesario para la ejecución del Proyecto de Tesis, y ha revisado en detalle este libro. Él ha sido mi profesor de física nuclear. Yo lo recuerdo por el entusiasmo que despertaba en sus lecciones contándonos acerca de las aplicaciones de la física nuclear en el campo de la medicina. En efecto me guio en la elaboración de mi tesina (sobre procesamiento de imágenes tomográficas) para obtener el Bachillerato. Ahora después de varios años nuevamente es mi asesor – pero para la obtención de la Licenciatura.

SUMARIO

Dedicatoria.....	i
Agradecimientos	ii
Sumario.....	iii
Lista de figuras.....	vi
Lista de tablas	viii
Resumen	ix
Abstract.....	x
Capítulo I Planteamiento de la investigación	1
1.1. Identificación del problema	1
1.2. Formulación del problema	1
1.3. Objetivos de la investigación.....	1
1.3.1. Objetivo general	1
1.3.2. Objetivos específicos	1
1.4. Justificación.....	2
1.5. Importancia	2
Capítulo II Marco teórico	3
2.1. Definición de términos básicos	3
2.2. El concentrador luminiscente.....	4
2.2.1. Aplicaciones	5
2.2.2. Factor de concentración geométrica y efectiva	7
2.2.3. Teoría del concentrador luminiscente.....	7
2.2.4. Mecanismos internos del CSL.....	7
2.2.5. Eficiencia.....	12
2.2.6. Densidad de corriente	13
2.3. Estado del arte del CSL	14
2.3.1. Estrategias de confinamiento.....	14
2.3.2. Reducción del auto-absorbimiento	16
2.3.3. Tipos de colorantes	16
2.3.4. Otros estudios	19

2.4. Simulación de CSLs	20
2.4.1. Modelado geométrico	21
2.4.2. Eventos	23
2.4.3. Identificación del objeto incidido por un fotón	25
2.4.4. Emisión casual de fotones	26
Capítulo III Variables e hipótesis	32
3.1. Variables de la investigación	32
3.2. Operacionalización de variables	32
3.3. Hipótesis general e hipótesis específicas	32
Capítulo IV Metodología	33
4.1. Tipo de investigación	33
4.2. Diseño de la investigación	33
4.3. Población y muestra	33
4.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos	33
4.5. Procedimientos de recolección de datos	37
4.6. Procesamiento estadístico y análisis de datos	37
Capítulo V Resultados	38
5.1. Muestras estudiadas	38
5.2. Determinación de los coeficientes de absorción	39
5.3. Experimentos	42
5.3.1. Medición de las curvas I-V	42
5.3.2. Excitación puntual	46
5.4. Estimaciones teóricas	48
5.4.1. Corriente en función de las dimensiones	48
5.4.2. Densidad de corriente y eficiencia	51
5.5. Estructuras alternativas	54
5.5.1. CSL-sándwich	54
5.5.2. CSL-bi-estrato	55
5.5.3. CSL tipo cascada	57
Capítulo VI Discusión de resultados	61
6.1. Contratación de hipótesis con los resultados	61
6.2. Contratación de resultados con otros estudios similares	62

Capítulo VII Conclusiones	63
Capítulo VIII Recomendaciones.....	66
Capítulo IX Publicaciones y patentes.....	67
9.1. Publicaciones.....	67
9.2. Patentes	67
Capítulo X Referencias bibliográficas	68
Anexo A Matriz de consistencia.....	77
Anexo B La celda fotovoltaica	78
B.1. Generación fotovoltaica	78
B.1.1. La celda fotovoltaica	78
B.1.2. Las tecnologías fotovoltaicas.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura II-1. El concentrador solar luminiscente.....	4
Figura II-2. (a) Luz entrando al interior de CSL. (b) Luz confinada en el interior del CSL.....	5
Figura II-3. El CSL y la integración arquitectónica.....	6
Figura II-4. Mecanismos internos en un CSL: (1) Luz en el cono de fuga; (2) Luminóforo que re-absorbe la emisión de otro luminóforo; (3a) Luminóforo con banda de absorción angosta respecto a la luz externa; (3b) Inestabilidad química del luminóforo; (3c) Decaimiento no radiactivo; (4) Eficiencia cuántica de la celda; (5a) Reflexión de la luz externa; (5b) Absorción parasitaria del material de la guía; (5c) Difusión por defectos estructurales del material de la guía; (5d) Difusión superficial debida a la rugosidad superficial de la guía.....	8
Figura II-5. Absorción y reflexiones sucesivas internas en el CSL.....	8
Figura II-6. Confinamiento de la fluorescencia: cono de fuga, ángulo crítico y reflexión total interna.....	10
Figura II-7. Superposición de los espectros de absorción y emisión de un colorante. La luz emitida en el interior del CSL, puede ser re-absorbida en parte por el mismo colorante.....	11
Figura II-8. (a) Mecanismos de reflexión difusa. Tipos de reflexión: (b) especular, (c) lambertiana, (d) extendida, (e) mixta, y (f) esparcida.....	11
Figura II-9. Una superficie triangular separa dos medios diferentes, uno en el sentido de su vector normal y otro en la dirección contraria.....	22
Figura II-10. Los principales objetos en una simulación de un CSL, descompuestos en triángulos.....	23
Figura II-11. Reflexión y refracción de Fresnel.....	25
Figura II-12. El punto P_f pertenece al triángulo solo si todos los vectores u_i apuntan en el mismo sentido.....	26
Figura II-13. Vectores casuales distribuidos uniformemente en un segmento esférico.....	28
Figura II-14. (a) Espectro de irradiación discreto, y (b) su función de distribución acumulada. Notar que $FDC_i = 1 > 0$	29
Figura II-15. Probabilidad y posición de absorción de un fotón en el interior del CSL.....	30
Figura IV-1. Instrumentos: (a) Espectrofotómetro Varian Cary6000i, (b) Alojamiento de lámpara de xenón Oriel 66022, (c) Simulador solar Abet Technologies Sun 2000, y (d) Fuente de potencia y multímetro Keithley 2400.....	34
Figura IV-2. Estructuras de CSLs simuladas: (a) simple, (b) sándwich, (c) bi-estrato, y (d) cascada.....	36
Figura V-1. Láminas de PMMA dopadas con los colorantes ENI.....	39
Figura V-2. Contenedor de cuarzo de alta transparencia conteniendo una disolución de DTB en 1,2-diclorobenceno.....	40
Figura V-3. Espectros de excitación (escala derecha) y emisión (escala izquierda) del: (a) DPA, (b) DTB, (c) DTN, (d) F500 y (e) F521. (f) Coeficientes de absorción del PMMA. (g) Espectro de irradiación solar (escala izquierda) y eficiencia cuántica de la celda fotovoltaica (escala derecha).....	41
Figura V-4. CSL dopado con DTB iluminado enteramente por el simulador solar.....	42
Figura V-5. Curva característica de las celdas solares y los CSLs obtenidas bajo iluminación total usando el simulador solar. (a) Curvas I-V, (b) Densidad de corriente versus voltaje, y (c) Potencia versus voltaje.....	43
Figura V-6. Espectro de irradiación AM1.5 y espectro del simulador solar.....	45
Figura V-7. Excitación puntual del CSL.....	46
Figura V-8. Eficiencia cuántica externa versus posición de la lámpara excitadora. (a) Datos experimentales. (b) Estima teórica.....	47

Figura V-9. Eficiencia cuántica externa versus posición de la lámpara excitadora a lo largo del eje-x (teoría y experimentos).....	48
Figura V-10. Estimaciones de la fotocorriente en función de la concentración del colorante y el lado de CSLs dopados con: (a) DPA, (b) DTB, (c) DTN, (d) F500 y (e) F521.....	49
Figura V-11. Estimaciones de la fotocorriente en función de la concentración del colorante y del espesor de CSLs de lado $L = 50$ cm dopados con: (a) DPA, (b) DTB, (c) DTN, (d) F500 y (e) F521.	50
Figura V-12. Estimaciones de la densidad de corriente en función de la concentración del colorante y el lado de CSLs dopados con: (a) DPA, (b) DTB, (c) DTN, (d) F500 y (e) F521.	52
Figura V-13. Estimaciones de la eficiencia en función de la concentración del colorante y el lado de CSLs dopados con: (a) DPA, (b) DTB, (c) DTN, (d) F500 y (e) F521.....	53
Figura V-14. Estimaciones de la fotocorriente generada por una CSL-sandwich en función de la concentración del colorante y del espesor de la zona activa.....	55
Figura V-15. Estimaciones de la fotocorriente en función de la concentraciones de los colorantes de un CSL-bi-estrato en dos configuraciones: la primera con un estrato DTB arriba y F521 abajo, y la segunda en orden invertido. Las figuras (a) y (d) corresponden a las corrientes generadas solo en los estratos superiores, (b) y (e) a los inferiores, y (c) y (f) a la suma de las corrientes de ambos estratos.	56
Figura V-16. Dopado para un CSL-cascada con colorantes ideales y reales.	58
Figura V-17. Estimaciones de (a) la densidad de corriente y (b) la eficiencia en función del lado, para el CLS-simple, el CSL-cascada dopados con colorantes ideales y el CSL-cascada dopado con DTB y FRED305.	59
Figura V-18. Prototipo de CSL-cascada construido en los laboratorios de la Universidad de Pavia. Este prototipo tiene el primario dopado con DTB y los secundarios con FRED305.....	60
Figura B-1. Principio de funcionamiento de la celda fotovoltaica.	79

LISTA DE TABLAS

Tabla V-1. Principales parámetros de un dispositivo fotovoltaico.....	44
Tabla V-2. Comparación entre las fotocorrientes obtenidas de mediciones experimentales y sus correspondientes estimaciones teóricas.	45
Tabla V-3. Máximas fotocorrientes generadas en un CSL-simple y un CSL-bi-estrato. Ambos casos conformados por estratos de 10 cm × 10 cm × 6 mm.....	57

RESUMEN

El concentrador solar luminiscente es un tipo de dispositivo de forma plana y de pocos milímetros de espesor, que absorbe la energía solar a través de su gran superficie y la concentra en su borde recubierto por celdas solares. A diferencia de los concentradores ópticos de lentes y espejos basados en la reflexión y refracción de la luz, el concentrador luminiscente usa la fluorescencia como mecanismo para cambiar el momento de la energía proveniente del externo y direccionarla hacia sus bordes.

A diferencia de los opacos paneles de silicio, el concentrador luminiscente puede ser fabricado con materiales de bajo costo y en una multitud de colores y tonos de transparencia. Estas propiedades los hacen candidatos para ser parte integral en la moderna arquitectura en la que juegan papel la funcionalidad y la belleza.

En esta tesis se presenta un estudio teórico y experimental del concentrador solar luminiscente. En la parte teórica se describen dos argumentos: (i) los diferentes mecanismos y/o fenómenos que suceden en este dispositivo, y (ii) un instrumento de simulación numérica computacional basado en un algoritmo que combina la física óptica y el método Montecarlo. Por otro lado, en la parte experimental, se estudian algunos colorantes fluorescentes desarrollados por la compañía italiana Eni.Spa para ser utilizados como los componentes activos del concentrador luminiscente.

Esta tesis sinteriza una parte de las investigaciones financiadas por el programa "Along with Petroleum - Materiali fotoattivi" en el ámbito de las actividades de investigación y desarrollo de Eni.Spa en el campo de las fuentes de energía no convencionales. Esta investigación es el resultado de una estrecha colaboración entre el Departamento de Física de la Universidad de Pavia y el Centro para la Investigación de Energías No-Convencionales del Instituto Eni-Donegani.

ABSTRACT

The luminescent solar concentrator is a planar device of few millimeter of thick, which absorbs solar energy through its large area and concentrates it on the pv cells attached to its edges. While the optical concentrator of lenses and mirrors uses the reflection and refraction to guide the light to the PV cell, the luminescent concentrator is based on luminescence to change the momentum of the photons.

Unlike opaque panels of silicon, the luminescent concentrator can be made of low-cost material of multitude of colors and transparency levels. These properties make them candidates to be integrated in modern architecture by combining functionality and beauty.

This thesis presents a theoretical and experimental study of the luminescent solar concentrator. The theoretical part describes two subjects: (i) the principles and internal mechanisms of this device, and (ii) a simulation instrument based on optical physics and a Monte Carlo method, useful to make estimation of the performance of different structures of luminescent concentrators. On the other hand, the experimental part presents the results of the characterization of some of the fluorescent dyes developed by the company Eni.Spa to be used as active materials of the luminescent concentrators.

This thesis summarizes a part of the research funded by the Research and Development Program of Eni "Along With Petroleum - Photoactive materials", focused in the study of non-conventional energy sources. This research is a result of a close collaboration between the Department of Physics at the University of Pavia and the Center for Research of Non- Conventional Energy of the Eni-Donegani Institute.

Capítulo I

PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. Identificación del problema

Actualmente existe mucho interés en el desarrollo de nuevas tecnologías de generación energética basadas en recursos renovables, impulsadas mayormente por los diversos acuerdos multilaterales, como el que propuso la Unión Europea en el 2010 para la reducción de los cambios climáticos y una mejor sostenibilidad energética; fijando para el 2020: (i) una reducción del 20% respecto al 1990 de las emisiones de gases invernadero, (ii) cambiar un 20% de las matrices energéticas convencionales por renovables, e (iii) incrementar en un 20% la eficiencia energética.

Entre las diferentes alternativas energéticas, la fotovoltaica, es una alternativa con un gran número de iniciativas en cuanto a interés científico, tecnológico e industrial. Esta tecnología se divide en muchos subgrupos: mono- y poli-cristalino, películas delgadas, multi-unión, concentración, etc. En esta tesis se tratará específicamente el estudio teórico y experimental del concentrador solar luminiscente (CSL).

1.2. Formulación del problema.

Se pretende resolver la siguiente interrogante:

¿Es posible estimar la eficiencia de una estructura de CSL como una función de la concentración de su colorante y sus dimensiones?

1.3. Objetivos de la investigación.

1.3.1. Objetivo general

Estudiar y modelar los mecanismos que suceden al interior de un CSL para estimar la eficiencia de este dispositivo en función de su tamaño y de la concentración del colorante con el que es dopado.

1.3.2. Objetivos específicos

- Realizar mediciones experimentales sobre muestras de CSLs dopados con diferentes colorantes ENI.
- Escribir un código de simulación basado en un enfoque Montecarlo y la física óptica, para estimar la eficiencia de diferentes estructuras de CSLs en función de sus tamaños y la concentración de su colorante.

1.4. Justificación

Los dispositivos fotovoltaicos basados en el silicio son opacos, es decir, no permiten el paso de la luz a través de ellos. Un CSL, por el contrario, tiene un carácter semitransparente, lo que les permite el paso de una determinada porción de luz. Esto los hace ideales para aplicaciones en los que la transparencia sea requerida como ocurre en la integración arquitectónica; lo que constituye una justificación para su estudio desde el punto de vista tecnológico. Un CLS puede dejar pasar la componente visible del espectro solar, foto-convirtiendo solo la energía UV e IR. Bajo este concepto una ventana basada en CSLs puede ser a la vez un generador de electricidad. El CSL apunta a ser un dispositivo muy versátil con diferentes aplicaciones.

1.5. Importancia

La importancia del estudio de dispositivos fotovoltaicos tiene que ver con las nuevas políticas a nivel internacional para promover el empleo de energías limpias y la reducción de gases invernadero responsable del cambio climático a escala mundial. Entre las diferentes líneas de investigación fotovoltaica están las tecnologías de concentración fluorescente; dispositivos construidos con materiales de bajo costo y buena adaptabilidad estética. Por ahora se trabaja mucho para incrementar sus actuales eficiencias y hacerlos atractivos candidatos para la integración arquitectónica. Para lograr esto es muy importante contar con herramientas estimación numérica computacional como la que se presentara en esta tesis. La precisión de las estimaciones depende en gran medida de específicos valores de iniciales, obtenidos a través de la caracterización experimental de los colorantes con los cuales se dopa el CSL, el material de matriz y la celdas fotovoltaicas. Es muy importante el empleo de las adecuadas estrategias de medición experimental.

Capítulo II

MARCO TEÓRICO

Este capítulo contiene la descripción conceptual del concentrador solar luminiscente (CSL), de los fenómenos que hacen posible transformar la luz que incide sobre él en electricidad y los principales parámetros que sirven para caracterizarlo. Se incluye también una breve reseña acerca de las investigaciones realizadas acerca del CSL desde su aparición en los 70s. Este capítulo se complementa con la descripción de un instrumento para la simulación numérica del CSLs.

2.1. Definición de términos básicos

- **Concentrador solar luminiscente (CSL):** Dispositivo de concentración de luz basado en el principio de la fluorescencia, que absorbe la luz solar y la re-emite en forma de fluorescencia en su interior, guiándola hacia los bordes del CSL, donde es convertida en electricidad.
- **Código ray-tracing Montecarlo:** Algoritmo de simulación que se basa en la óptica geométrica para el cálculo de la trayectoria de un fotón al interno de CSL. Une conceptos de la física, generación de eventos casuales y modelado geométrico.
- **Celda fotovoltaica:** Dispositivo que convierte la luz en electricidad basado en el efecto fotoeléctrico, en el cual un fotón otorga a un electrón la energía necesaria para pasar a la banda de conducción. Un campo eléctrico promueve la generación de corriente eléctrica.
- **Integración arquitectónica:** En el específico caso del fotovoltaico se trata de la integración armoniosa de un dispositivo fotovoltaico a una estructura arquitectónica y/o urbana, con el menor impacto posible sobre el medio circundante.
- **Material polimérico:** Material plástico. En el caso del CLS se trata básicamente de láminas de plástico, originalmente transparentes, que son dopadas con colorantes fluorescentes.
- **Colorante fluorescente:** Sustancia que es excitada (absorbe) en un específico rango de energías (o longitudes de onda) y re-emite tal energía en forma de fluorescencia.
- **Fluorescencia:** Re-emisión radiactiva de energía previamente absorbida, generalmente de energía inferior a aquella excitadora.
- **ENI.SPA:** Importante compañía italiana del sector energético.
- **Dopado:** Agregación de sustancias diferentes a un material llamado matriz con la finalidad de otorgarle propiedades particulares. En el específico caso del CSL se dice que un polímero, inicialmente transparente, es dopado con un colorante fluorescente.

2.2. El concentrador luminiscente

El concentrador solar luminiscente (CSL) – motivo principal de esta tesis – es esencialmente una lámina de plástico o vidrio (inicialmente transparente) dopada con colorantes luminiscentes (que determinan su color) y cuyos bordes están enteramente cubiertos con celdas fotovoltaicas. En este dispositivo la energía solar es absorbida por el colorante y re-emitida en forma de fluorescencia en el interior de la lámina, que actúa como una guía para los fotones de la fluorescencia. Estos fotones son guiados hacia los bordes del CSL y convertidos en electricidad por las celdas fotovoltaicas (Véase Figura II-1).

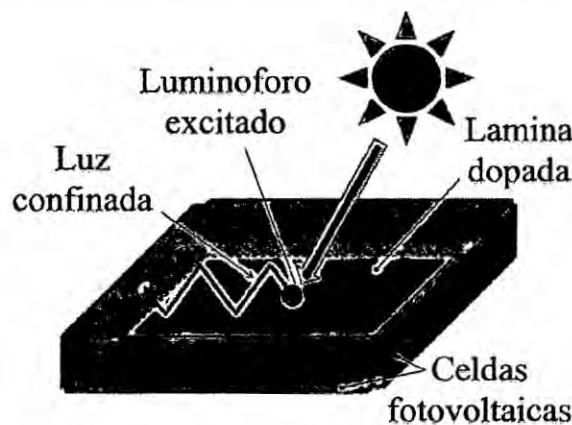


Figura II-1. El concentrador solar luminiscente.

Un colorante luminiscente se caracteriza por sus espectros de excitación (o absorción) y luminiscencia (o emisión), los cuales generalmente presentan regiones espectrales en superposición. A la separación espectral entre los picos de ambos espectros se le conoce en inglés como Stokes shift. Este tipo de colorante absorbe la luz del sol de una cierta energía y la re-emite a energía inferior. Los colorantes adecuados para un CSL son aquellos con un gran Stokes shift y altos rendimientos cuánticos.

El CSL actúa también como un filtro no absorbiendo la indeseada radiación infrarroja responsable del recalentamiento del sistema y de la degradación química de los materiales que constituyen el CSL. Una condición deseada es encontrar un colorante que pueda absorber el mayor ancho espectral de la radiación solar y a vez su pico de emisión coincida con el pico de eficiencia cuántica de la celda fotovoltaica.

El guiado de la fluorescencia en el interior del CSL se debe al fenómeno de la reflexión interna total (RIT) que se presenta cuando un rayo de luz en un medio de índice de refracción n_{inc} , incide sobre un medio de índice de refracción inferior n_{tra} , ($n_{tra} < n_{inc}$), a un ángulo mayor al ángulo crítico (definido de la teoría de Fresnel).

El índice de refracción de CSL – de norma mayor al del aire – hace que la luz del sol proveniente de todas las direcciones pueda entrar en el CSL y la luz de fluorescencia reste confinada en parte en su interior. Estos efectos se ven claramente en la Figura II-2 para un CLS de índice de refracción $n_{gui} = 1.5$ inmerso en aire $n_{air} = 1$. En la Figura II-2-a se puede ver como las componentes polarizadas eléctricas perpendicular T_s y paralela T_p incidentes a grandes ángulos pasan en buena proporción al interior de CSL. Por otro lado, en la Figura II-2-b se ve como las componentes R_s y R_p quedan confinadas a ángulos mayores al crítico.

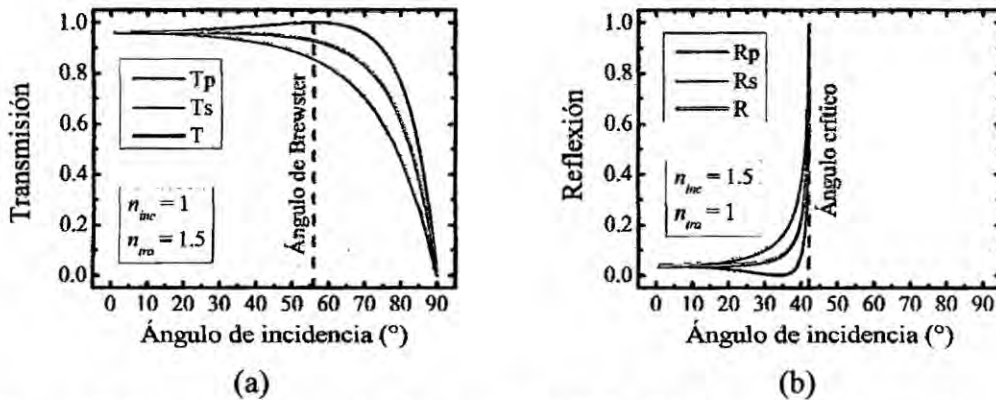


Figura II-2. (a) Luz entrando al interior de CSL. (b) Luz confinada en el interior del CSL.

De la Figura II-2-a se deduce que una las principales ventajas del CSL es su gran ángulo de aceptación, lo cual le permite absorber tanto la luz directa como luz difusa. Gracias a esta característica el CSL puede ser instalado en diferentes posiciones y/o orientaciones sin sacrificar significativamente su eficiencia. Por otro lado tiene la desventaja de dejar escapar una parte de la fluorescencia – aquella que incide desde el interior de la guía a menor ángulo crítico.

2.2.1. Aplicaciones

El CSL se presenta como una alternativa a las típicas celdas fotovoltaicas basadas en silicio. Los CSLs apuntan a la integración arquitectónica sobre edificios, muros, grandes infraestructuras urbanas, etc., en las cuales además de la generación fotovoltaica, interesa mucho el impacto visual – un aspecto muy criticado en la tecnología del silicio. Los CSLs pueden ser proyectados con específicos colorantes para atribuirles ciertas propiedades, como por ejemplo, ser dopados con colorantes que sólo absorben la radiación UV e IR, en tal modo de ser transparentes a los colores visibles. Con estos CSLs se pueden construir puertas y ventanas capaces de generar electricidad a la vez de permitir la visión a través de ellas. Un CSL es más eficiente cuanto mayor es la radiación solar que

puede absorber. CLSs de diferentes colores pueden integrarse tanto en edificios de moderna arquitectura como aquellos ya existentes. Otras potenciales aplicaciones son las paradas de autobús, paneles publicitarios, etc. Los CSLs pueden ser utilizados en modo inverso en sistemas de iluminación.

Algunos ejemplos de CSL integrados a la arquitectura se muestran en la Figura II-3. Particularmente la Figura II-3-a, muestra un cobertizo fotovoltaico construido por ENI – compañía patrocinadora de la investigación presentada en esta tesis. En efecto, los paneles amarillos del cobertizo fotovoltaico han sido proyectados en base a las estimaciones teóricas que se presentarán en la Sección 5.4 “Estimaciones teóricas”.

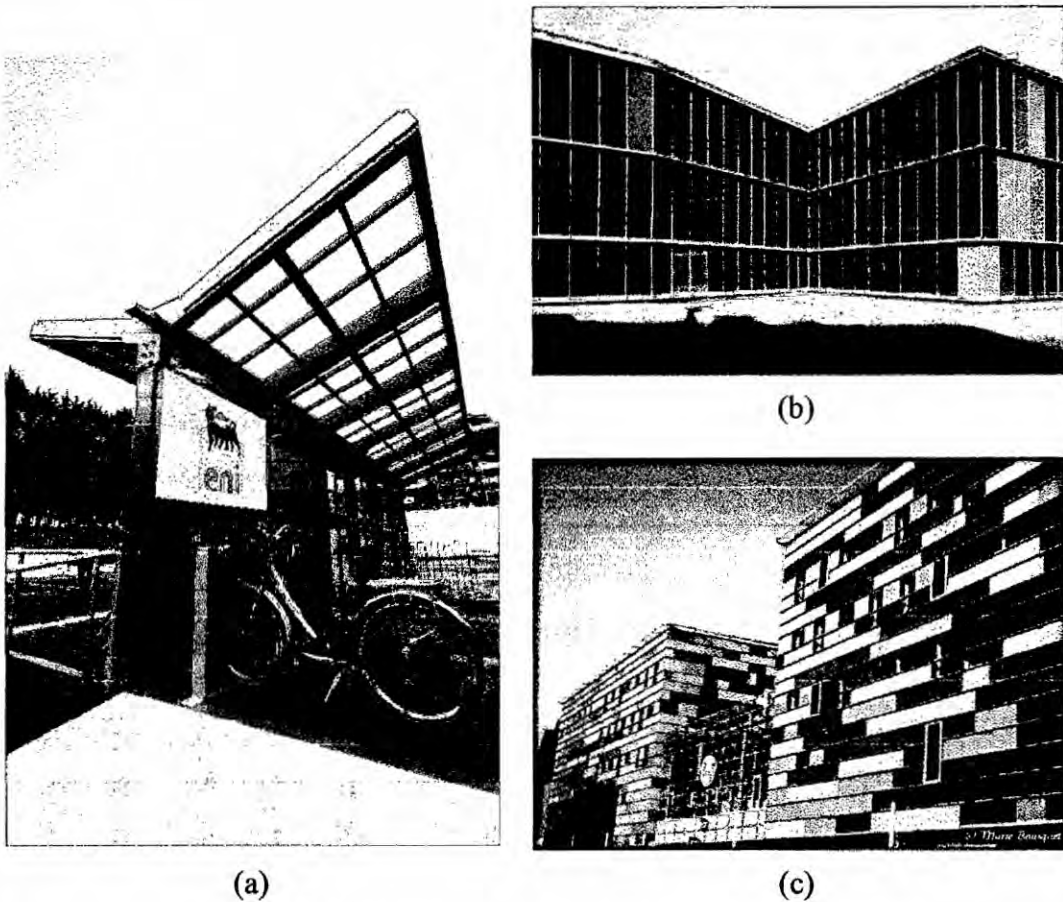


Figura II-3. El CSL y la integración arquitectónica.

2.2.2. Factor de concentración geométrica y efectiva

En general en un cualquier sistema de concentración existen dos zonas bien definidas, la apertura y el colector. La primera es el lugar por donde ingresa la luz al sistema (es decir aquella que mira al sol) mientras que la segunda es la zona donde la luz termina concentrada.

En un CSL, su factor de concentración geométrico FC_{geo} , se define como el cociente entre el área expuesta al sol (apertura) y el área de los bordes cubiertos por las celdas fotovoltaicas (colectora). Este factor no considera la cantidad de luz que entra o sale del CSL; depende exclusivamente de su forma geométrica. Un CSL es realmente un concentrador sólo si su FC_{geo} es mayor que 1. Si esto no se cumple se trataría de un sistema que desconcentra. El FC_{geo} indica de cuantas veces se reduce el uso de las celdas solares respecto al área de la apertura.

Un CSL presenta una serie de mecanismos de pérdida, por lo que no toda la luz que ingresa a través de su apertura es conducida al área de recolección. Se define así la eficiencia relativa η_{rel} como el cociente entre la cantidad de corriente generada por este dispositivo y aquella generada únicamente por una celda fotovoltaica de área idéntica a la apertura del CSL.

Por otro lado, el factor de concentración efectiva FC_{eff} tiene un enfoque distinto pues se basa en la comparación de las densidades de corriente generadas en la celda pegada al CSL y aquella obtenida exponiendo la celda directamente al sol. Se define también como el producto $FC_{eff} = FC_{geo} \times \eta_{rel}$, que a diferencia del FC_{geo} , indica en cuantas veces se incrementa efectivamente la J_{sc} de una celda.

En un sistema de concentración se consideran dos costos, el de la celda fotovoltaica y el del concentrador en sí. Por lo que un sistema con $FC_{eff} = 1$ indica que el empleo de un concentrador no aporta ninguna ventaja, muy por el contrario está incrementando el costo inútilmente.

2.2.3. Teoría del concentrador luminiscente

En esta sección se presenta la descripción teórica del más elemental CSL, conocido como "CSL simple", que consiste en una lámina de espesor d e índice de refracción n , dopada con un colorante de coeficiente de absorción lineal $\alpha(E)$ en función de la energía E .

2.2.4. Mecanismos internos del CSL

En un CSL existen una serie de eventos desde el momento que la luz incide sobre él hasta la generación de corriente (véase Figura II-4). Tales eventos son explicados analíticamente en esta sección con la finalidad de determinar como estas cantidades influyen en la performance de un CSL.

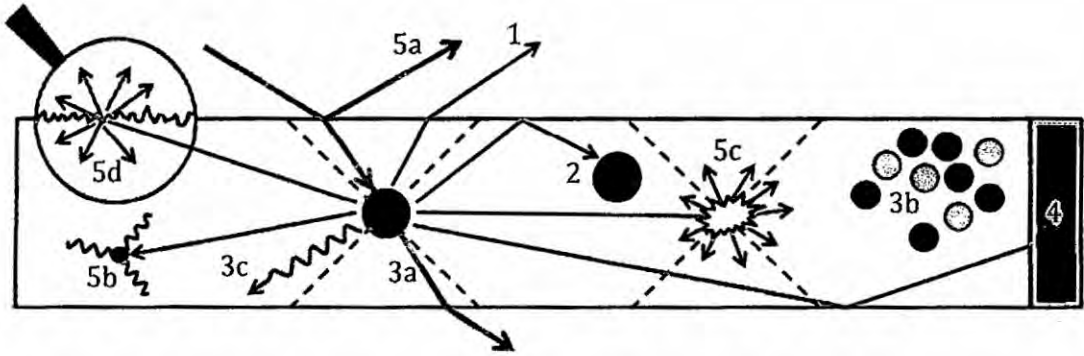


Figura II-4. Mecanismos internos en un CSL: (1) Luz en el cono de fuga; (2) Luminóforo que re-absorbe la emisión de otro luminóforo; (3a) Luminóforo con banda de absorción angosta respecto a la luz externa; (3b) Inestabilidad química del luminóforo; (3c) Decaimiento no radiactivo; (4) Eficiencia cuántica de la celda; (5a) Reflexión de la luz externa; (5b) Absorción parasitaria del material de la guía; (5c) Difusión por defectos estructurales del material de la guía; (5d) Difusión superficial debida a la rugosidad superficial de la guía.

a. Absorción de la luz solar

Cuando un rayo de luz incide sobre una superficie que separa dos medios de diferente índice de refracción, se divide en una componente reflejada y otra refractada, cuyas intensidades se definen con los coeficientes de Fresnel. Para un rayo que viaja en el aire e incide a ángulo normal sobre un CSL de índice de refracción n , se define la reflectancia $r = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ y la transmitancia $t = 1 - r$. Estos coeficientes son validos también para la luz que pasa del CSL al aire.

Cuando un rayo de intensidad I_0 atraviesa la cara superior de un CSL de espesor d , comienza a ser absorbido por el colorante de tal modo que su intensidad al tocar la cara inferior del CSL se reduce a $I_0 t e^{-ad}$. En este punto el rayo se divide nuevamente en dos componentes. Aquella reflejada regresa hacia el interior de CSL y el proceso se repite sucesivamente como se puede ver en la Figura II-5.

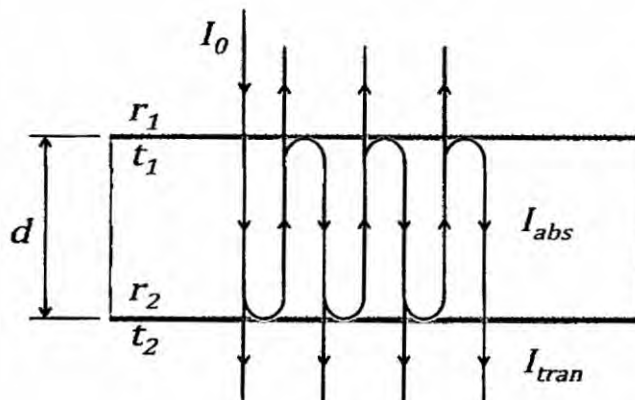


Figura II-5. Absorción y reflexiones sucesivas internas en el CSL.

Con la finalidad de generalizar, se considera una CSL cuyas cara superior e inferior están en contacto con medios de índice de refracción diferentes, tal que sus reflectancias sean r_1 e r_2 respectivamente. La suma de todas componentes confinadas es el absorbimiento total $A(E)$ que se define como

$$A(E) = (1 - r_1)(1 - e^{-\alpha(E).d}) \frac{1 - r_2 \cdot e^{-\alpha(E).d}}{1 - r_1 r_2 \cdot e^{-2\alpha(E).d}} \quad (\text{II.1})$$

Análogamente se define la transmisión total

$$T(E) = (1 - r_1)(1 - r_2) \frac{e^{-\alpha(E).d}}{1 - r_1 r_2 e^{-2\alpha(E).d}} \quad (\text{II.2})$$

y la reflexión total

$$R(E) = 1 - T(E) - A(E) \quad (\text{II.3})$$

b. Rendimiento cuántico del colorante

El rendimiento cuántico QY (acrónimo de *quantum yield*) es un parámetro característico de las sustancias luminiscentes como los colorantes que dopan un CSL. Se define como el cociente entre el número de fotones que el colorante absorbe y aquellos que re-emite,

$$QY = \frac{\text{fotones emitidos}}{\text{fotones absorbidos}} \quad (\text{II.4})$$

Los colorantes para dopar CSLs son sustancias que absorben la radiación solar y la re-emiten en parte a energías inferiores. La luz absorbida excita las moléculas del colorante hacia altos estados energéticos desde donde mediante diferentes mecanismos de decaimiento regresan a su estado fundamental. En estos procesos una parte de la energía se disipa en forma de calor, por lo que la energía de los fotones re-emitidos resulta inferior a la energía de los fotones absorbidos. No se debe confundir la QY con la eficiencia. Un colorante puede tener una $QY = 1$ pero aun así su eficiencia energética es intrínsecamente inferior.

c. Confinamiento de la fluorescencia

Un CSL es básicamente un tipo de trampa de energía que permite el ingreso de la luz solar y confina en parte la luz de fluorescencia. Debido a su un índice de refracción mayor que del medio circundante (típicamente aire), los fotones de fluorescencia que inciden en sus caras superior e inferior internas con ángulos mayores que el ángulo crítico θ_c restan confinados gracias a la *reflexión total interna* (RTI). Para un CSL de índice de refracción n inmerso en aire, el ángulo crítico se obtiene de

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{1}{n}\right) \quad (\text{II.5})$$

Los rayos internos a ángulos menores a θ_c son siempre divididos en dos componentes, una reflejada y otra transmitida. La componente reflejada continúa siendo guiada en el interior del CSL pero disminuyendo de intensidad a cada sucesiva reflexión. Existe una región espacial denominada *cono de fuga* cuyo vértice de ángulo θ_c coincide con un emisor (fluoroforo) y su base con una superficie del CSL (véase Figura II-6). Los rayos emitidos dentro de esta región que inciden sobre las superficies del CSL escapan en parte (esto es, la componente transmitida) fuera de él.

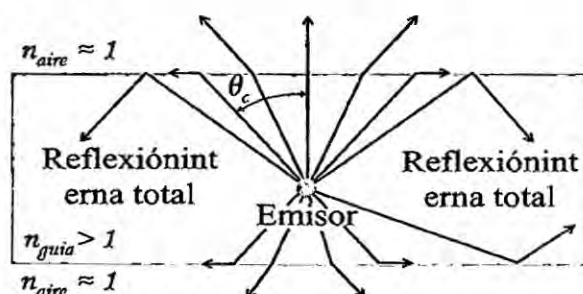


Figura II-6. Confinamiento de la fluorescencia: cono de fuga, ángulo crítico y reflexión total interna.

La luz de los conos en las cercanías de los bordes del CSL, logran en buena parte incidir sobre el borde, reduciéndose los arribos conforme los emisores (y sus conos) se alejan del borde. En grandes CSL, es una buena aproximación, considerar que la emisión dentro del cono de fuga ha escapado totalmente. Haciendo así, se define el ángulo sólido del cono de fuga como $\Omega_{cono} = 2\pi(1 - \cos\theta_c)$ y el ángulo sólido de una emisión isotrópica (esférica) como $\Omega_{esfera} = 4\pi$. La probabilidad de recolección P_c de fotones en los bordes de un CSL extenso se obtiene de

$$P_c = (\Omega_{esfera} - 2\Omega_{cono}) / \Omega_{esfera} = \cos\theta_c \quad (\text{II.6})$$

d. Auto-absorbimiento de la fluorescencia

En un colorante fluorescente existe una típica superposición entre sus espectros de excitación y luminiscencia (véase Figura II-7). Esto hace que parte de la fluorescencia sea re-absorbida por el mismo colorante, re-excitando sus partículas y produciendo una segunda re-emisión. A este proceso que se repite indefinidamente se le denomina auto-absorbimiento.

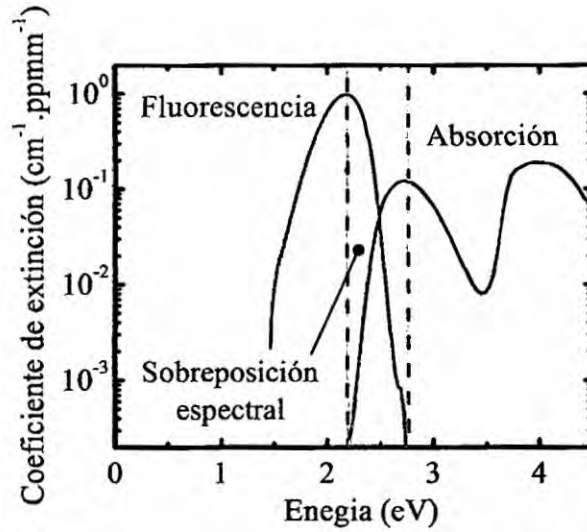


Figura II-7. Superposición de los espectros de absorción y emisión de un colorante. La luz emitida en el interior del CSL, puede ser re-absorbida en parte por el mismo colorante.

Se hace notar que en cada ciclo de re-absorción, la re-emisión es afectada por el rendimiento cuántico del colorante y por el cono de fuga. Para reducir estas pérdidas en un CSL, es deseado un colorante con un gran Stokes shift y alto rendimiento cuántico.

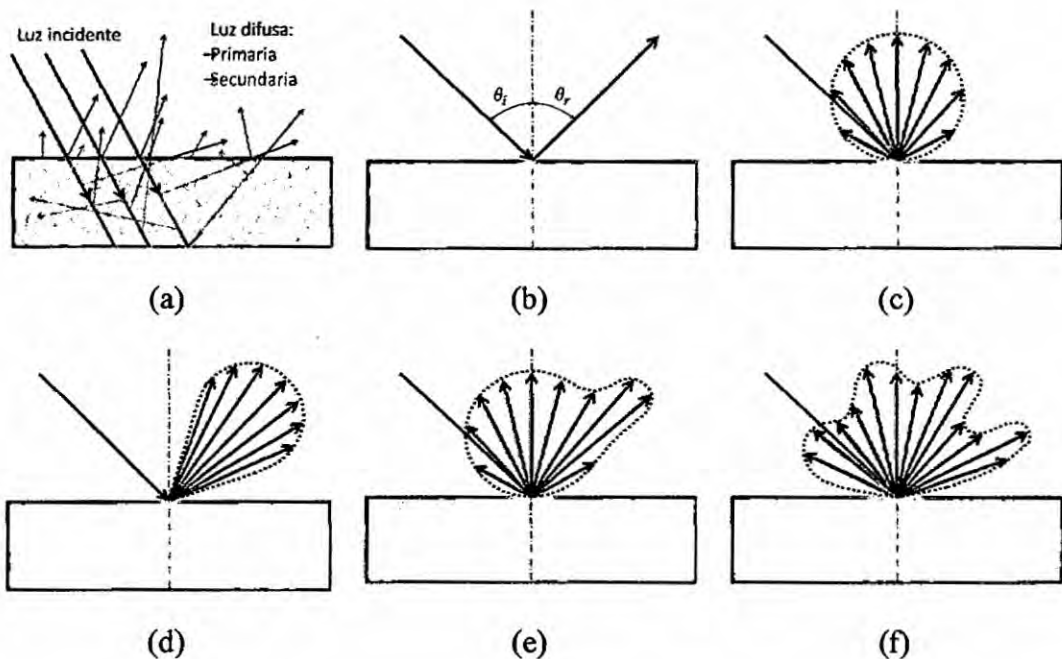


Figura II-8. (a) Mecanismos de reflexión difusa. Tipos de reflexión: (b) especular, (c) lambertiana, (d) extendida, (e) mixta, y (f) esparcida.

e. Reflexiones difusas

Las reflexiones difusas se producen cuando un rayo golpea una superficie – debido principalmente a su rugosidad y a la micro-estructura debajo de los primeros estratos del material (véase Figura II-8-a). La dispersión de la luz (*scattering* en inglés) es el desorden producido respecto a la normal dirección de la reflexión y/o refracción. La distribución de la luz difusa es inherente a cada tipo de material. En la Figura II-8 se presentan los diferentes tipos de reflexión difusa. La más común es la de tipo lambertiana en la que la luz se difunde uniformemente en todas las direcciones (véase Figura II-8-c).

En el mundo real todos los materiales difunden en cierto grado la luz. Una reflexión se compone de una componente especular y otra difusa. Ambas componentes en diferente proporción. En el caso del CSL, se desea que la luz difusa en proporción D sea mínima respecto a la especular de proporción $(1 - D)$, generalmente $D \ll 1\%$.

2.2.5. Eficiencia

En el estudio de un CSL se define dos tipos de eficiencia: relativa y absoluta, las cuales se explican a continuación.

a. Eficiencia relativa

La eficiencia relativa es útil para comparar dos sistemas de generación fotovoltaica de igual superficie e iluminados por un mismo tipo de fuente (típicamente el sol). En el caso de un CSL, éste se compara con una celda fotovoltaica desnuda. La eficiencia relativa del CSL se define como

$$\eta_{rel} = \frac{I_{sc}^{CSL}}{I_{sc}^{Cel}} \tag{II.7}$$

donde I_{sc}^{CSL} y I_{sc}^{Cel} son las corrientes de corto circuito generadas respectivamente por el CSL y la celda desnuda. Se aclara que las celdas pegadas en los bordes del CSL son de mismo tipo de la celda desnuda de comparación.

b. Eficiencia absoluta

La eficiencia absoluta indica en cual proporción la energía solar que incide sobre el CSL ha sido convertida en electricidad. Es el cociente entre energía solar y energía eléctrica. Se obtiene también del producto

$$\eta = \eta_{rel} \cdot \eta_{cel} \tag{II.8}$$

donde η_{cel} es la eficiencia de la celda bajo iluminación solar directa.

2.2.6. Densidad de corriente

La densidad de corriente J_{sc}^{CSL} se obtiene de la integral

$$J_{sc}^{CSL} = \frac{e}{S_{bordi}} \int EQE(E) b_c(E) dE \quad (II.9)$$

donde:

e : Carga eléctrica del electrón.

S_{bordi} : Área de los bordes.

$EQE(E)$: Eficiencia cuántica externa de la celda fotovoltaica.

$b_c(E)$: Numero de fotones en función de la energía que inciden en los bordes.

Se llama probabilidad de recolección $P_c(E)$ del CSL a la proporción entre el número de fotones $b_c(E)$ que alcanzan a los bordes y el número de fotones $b_e(E)$ emitidos por el colorante cuando es apenas excitado por sol. Se define como

$$b_c(E) = P_c(E) b_e(E) \quad (II.10)$$

El número de fotones $b_e(E)$ corresponde sólo a aquellos fotones emitidos por el colorante apenas excitado por la irradiación solar y no a los fotones re-emitidos después del auto-absorbimiento. En efecto, el cálculo de $P_c(E)$ no es sencillo. Una técnica para su estima será presentada en la Sección 2.4 “*Simulación de CSLs*”.

Los fotones solares $b_s(E)$ que excitan un luminóforo promueven una primera emisión $b_{e,1}(E)$ con una probabilidad de recolección $P_{c,1}(E)$. Después – a causa del auto-absorbimiento – se produce una segunda emisión $b_{e,2}(E)$ con una distribución espectral distinta a la emisión $b_{e,1}(E)$ y de consecuencia una probabilidad de recolección $P_{c,2}(E)$ también distinta. Ya que los ciclos de re-absorbimiento y re-emisión se repiten indefinidamente, la expresión I.10 se re-escrive como

$$b_c(E) = \sum_i P_{c,i}(E) b_{e,i}(E) \quad (II.11)$$

El rendimiento cuántico QY del colorante determina el rendimiento de su luminiscencia, es decir, la relación entre los fotones absorbidos y aquellos re-emitidos. Así de la primera excitación de un luminóforo se tiene

$$N_{e,1} = QY \cdot N_{a,1} = \int b_{e,1}(E) dE \quad (II.12)$$

donde $N_{e,1}$ es el número total de fotones emitidos por primera vez, y $N_{a,1}$ es el número total de fotones solares absorbidos por el colorante – número que se obtiene de la integral

$$N_{a,1} = \int A(E)b_s(E) dE \quad (\text{II.13})$$

donde $A(E)$ es la probabilidad de absorción de la luz incidente sobre el CSL (véase expresión 1.1). El número de fotones solares incidentes sobre el CSL se obtiene del producto $b_s(E) = \Phi \cdot S_{ap}$, donde Φ es el flujo de fotones solares y S_{ap} es el área de la apertura del CSL.

El número total de fotones $N_{a,i}$ absorbidos en cada ciclo de auto-absorción si define como

$$N_{a,i} = \int A_i(E)b_{e,i-1}(E) dE \quad (\text{II.14})$$

donde ($i = 1, 2, 3 \dots$) y $A_i(E)$ es la probabilidad de absorción de los fotones $b_{e,i-1}$. En esta expresión $b_{e,0} = b_s$. Nótese que $b_{e,i} < b_{e,i-1}$ debido principalmente a la QY del colorante y al cono de fuga.

2.3. Estado del arte del CSL

El primer prototipo del concentrador luminiscente fue construido por Lerner [1] en el 1973, y consistía en dos láminas de vidrio conteniendo un colorante láser. Más tarde en el 1976 Weber e Lambe [1] proponen usar el concentrador luminiscente como un dispositivo para la conversión fotovoltaica, lo que despertó – en sus primeros años – mucho entusiasmo entre los investigadores, pero que perdió intensidad en los años '80. Últimamente debido a las políticas de reducción del impacto ambiental de los hidrocarburos, las investigaciones respecto a las tecnologías basadas en energía alternativas – entre ellas los CSL – han retomado un fuerte impulso. En esta sección se presenta una recopilación – clasificada por argumentos – de las investigaciones realizadas con la finalidad de mejorar la performance del CSL.

2.3.1. Estrategias de confinamiento

Las estrategias de confinamiento responden a la necesidad de recuperar la luz emitida dentro del cono de fuga que escapa fuera del CSL. En la literatura resaltan dos estrategias: el control de emisiones anisótropas y el empleo de espejos selectivos.

a. Fluorescencia anisótropa

Para reducir las pérdidas de la luz emitida dentro del cono de fuga es deseado el control de la dirección de la emisión, para hacer que la mayor parte de la fluorescencia sea emitida a ángulos superiores al ángulo crítico y que permanezca en mayor parte confinada dentro de la guía (CSL). La estrategia para lograrlo es hacer que los luminóforos operen como pequeñas antenas [2–5]. Algunas de las técnicas de alineamiento de los luminóforos esta basadas principalmente en (i) el empleo nano-bastones fluorescentes auto-alineados[6], (ii) alineamiento de

cadenas moleculares poliméricas mediante estiramiento mecánico [7], y (iii) combinaciones de cristales líquidos (CL) alineados espontáneamente [8].

En un CSL sus luminóforos pueden asumir (en conjunto) diferentes direcciones con respecto al plano de la guía. Pueden estar orientados en sentido paralelo, perpendicular u oblicuo. Cada una de estas configuraciones con diferentes ventajas y desventajas.

Algunos estudios sobre luminóforos orientados perpendicularmente al plano de guías poliméricas, reportan reducciones del 10 % de las pérdidas en el cono de fuga [9–11]. En esta configuración se reducen las pérdidas superficiales internas pero tiene como desventaja un bajo absorbimiento de la luz externa. Una comparación entre iluminación colimada e isotropa ha verificado para esta última un mejoramiento del 65 al 80% de la eficiencia de recolección [12,13].

En el caso de luminóforos paralelos al plano de la guía, se observa que la dirección de la emisión presenta una mayor preferencia hacia un par de bordes paralelos y menor hacia el otro par. Un estudio reporta diferencias de recolección del 60 % entre uno los de pares y el otro [8]. El resultado total de recolección sobre todos los bordes en este caso no cambia respecto al de una emisión isotropa. La ventaja de esta configuración no es el mejoramiento de la eficiencia sino la reducción del material fotovoltaico a solo dos lados [14].

El punto intermedio entre las configuraciones precedentes es la alineación oblicua de luminóforos [6,14], que por ahora presenta cierta dificultad tecnológica para mantener una determinada orientación sobre CSLs de grande superficie [15].

b. Espejos selectivos

Uno espejo selectivo permite el paso de la luz al interno de la guía, pero bloquea por reflexión la fluorescencia, manteniéndola confinándola. Algunas simulaciones hechas considerando reflectores ideales en la cara superior de la guía estiman incrementos del 50% de la recolección en los bordes [16]. Entre los diferentes tipos de espejos se tienen: (i) los CL colestéricos [17], (ii) los reflectores de Bragg [16,18], y (iii) los filtros Rugate [19].

Los CL colestéricos presentan bandas de reflexión visibles de anchos espectrales entre 50 y 75nm – estrechas respecto las largas bandas de emisión de un colorante orgánico. Debido a la estructura helicoidal de los colesteroles, una parte la luz polarizada con la misma helicidad es reflejada. Para reflejar la otra parte de la luz se agrega otro estrato colestéricos con quiralidad en el sentido contrario. Estos reflectores orgánicos se pueden aplicar fácilmente mediante técnicas de impresión o rociado, de costo inferior a los multi-estratos inorgánicos como los reflectores de Bragg [20].

En la literatura se encuentra que reflectores colestéricos aplicados sobre una guía dopada con Lumogen FRed305, incrementa en 12 % la recolección en sus bordes [17]. Otro estudio con reflectores inorgánicos tipo filtro Rugate (estructura fotónica cuyo índice de refracción varía en modo sinusoidal) con

bandas de reflexión de 150 nm, aplicado sobre CSL dopados con BA241, revela un incremento del 20 % de la eficiencia relativa [19,21].

2.3.2. Reducción del auto-absorbimiento

En esta sección se resume algunas de las estrategias investigadas para la reducción del auto-absorbimiento sin necesariamente cambiar de colorante, conduciendo la luz por regiones de baja o nula absorción. A continuación se listan algunas propuestas encontradas en la literatura:

- La tionina (un colorante meta-cromático ampliamente utilizado en la coloración biológica) agregada a un polímero fundido antes de su solidificación, altera los estados electrónicos de las moléculas circundantes induciendo un incremento del Stokes shift del colorante [22].
- Un CSL compuesto por una pila de estratos o guías separadas, en la que cada una absorbe en una región diferente. Generalmente los colorantes con estrechos espectros de absorción resultan tener un mayor rendimiento cuántico [35,36].
- Un CSL compuesto por tres estratos unidos a contacto óptico – un estrato central dopado pegado en sus caras superior e inferior a dos estratos transparentes. En esta estructura la fluorescencia puede dar grandes saltos en las regiones transparentes sin ser absorbida. El re-absorbimiento se produce sólo cuando atraviesa la región dopada. En esta estructura no se han encontrado diferencias de performance respecto al típico CSL de un único estrato [36,37].
- En mezclas de luminóforos altamente concentrados, se evidencia un fenómeno de transferencia energética altamente eficiente conocido como FRET (acrónimo en inglés de *Forster resonance energy transfer*). Se trata básicamente de sucesivas emisiones y absorciones virtuales entre las moléculas de colorante debido a su cercanía [38,39].
- CSLs dopados en zonas específicas a modo de diseños – líneas y retículos, con la finalidad de reducir el auto-absorbimiento. En estas configuraciones con zonas transparentes y absorbentes, la fluorescencia es guiada con una mayor performance. Evidentemente al existir zonas transparentes en la guía, se penaliza en parte el absorbimiento de la luz solar [40].
- Se ha propuesto el empleo de lentes – organizados a forma de retículo – sobre una guía dopada sólo en las regiones que coinciden con las focales de los lentes [41].

2.3.3. Tipos de colorantes

Un colorante para dopar CSLs se caracteriza por: (i) sus rangos espectrales de absorción y de emisión, (ii) la eficiencia de absorción, (iii) su Stokes shift, (iv) el rendimiento cuántico, (v) la estabilidad molecular en el tiempo, y (vi) su solubilidad en el material anfitrión. Los tres grandes grupos de colorantes para CSLs son: los colorantes orgánicos, los puntos cuánticos y las tierras raras.

a. Colorantes orgánicos

Los colorantes orgánicos han sido las primeras sustancias usadas en los CSLs debido sobre todo a su óptima solubilidad en polímeros, alto rendimiento cuántico y grandes coeficientes de absorción. En la literatura se ha encontrado lo siguiente:

- Los tipos más comunes son las rodaminas, las cumarinas y los perilenos (bisimidias). Las rodaminas son notables por su alto rendimiento cuántico y alto coeficiente de extinción molar, pero penalizadas de su pequeño Stokes shift[20].
- La Rodamina 6G disuelta en polimetilmetacrilato (PMMA) presenta una fluorescencia inferior respecto al caso en solución líquida. Por el contrario la Cumarina 540 y el dicianometil (DCM) presenta mayor fluorescencia en PMMA que en solución [43].
- Las rodaminas 590, 575, 6G e B son menos foto-estables que los perilenos y algunas cumarinas[31,32].
- Las cumarinas presentan mayores Stokes shifts que las rodaminas[2], y altos rendimientos cuánticos como por ejemplo: el 80 % de la Cumarina Red G y el 98% de la Cumarina 540A y el CRS040 [16,32].
- Los perilenos y sus derivados: perilenibisimidias, perilenibisimidazoles y los (iso)violantrones, poseen una intensa fluorescencia y óptima foto-estabilidad, superior a la de las cumarinas. Tienen como desventaja que son poco solubles. Sin embargo, esto todavía puede ser mejorado con la agregación de aromáticos orto-alquilados. Sus rendimientos cuánticos son del orden del 96, 80 e 55 % respectivamente para los perilenebisimidios, perilenibisimidazoles e (iso)violantrones [33,34].
- La combinación de varios perilenos en un único CSL puede ofrecer un rango de absorción del orden del entero espectro visible, a la vez de un no despreciable rendimiento cuántico [48].
- Un extenso estudio acerca de la foto-estabilidad de diferentes colorantes orgánicos a puesto en evidencia la superioridad de los perilenos de la serie Lumogen (producidos por BASF) en cuanto a foto-estabilidad a la luz visible e UV [45].

b. Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos QD (acrónimo de *quantum dot*) son nano-estructuras de materiales semiconductores del orden de algunas decenas de nanómetro, que confinan electrones excitados y exhiben características ópticas y electromagnéticas similares a la de los átomos [20]. Sus características electrónicas están relacionadas con sus dimensiones y la forma de su estructura cristalina. Cuanto más pequeños, mayor es el band-gap entre sus bandas de valencia y conducción, requiriéndose mayor energía para excitarlo [49]. En la literatura acerca de QDs se ha encontrado lo siguiente:

- La facilidad de controlar las dimensiones de los cristales de QDs permite un preciso control de sus propiedades ópticas. Como por ejemplo, se

puede controlar el umbral de absorción de coloides de InP de tal modo que puedan absorber el entero espectro visible [37].

- Los QDs prometen buena estabilidad cuando están inmersos dentro de un material anfitrión sólido, pero fuera de éste son sensibles al oxígeno y a la luz [38–40]. Durante el proceso de fabricación de la matriz sólida con QDs, la oxidación puede provocar un desplazamiento hacia el azul de sus espectros de absorción y emisión [39,41,42].
- Los QDs de CdSe/ZnS (coeficiente de extinción molar $3 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ e QY = 50%) en una matriz sólida, pierden entre el 22.5 y 96 % de su intensidad de emisión respecto al caso en solución [41].
- El espectro de emisión de los QDs se sintoniza regulando sus dimensiones durante su fabricación. Por ejemplo, aumentando la temperatura durante la fijación de QDs de CdS en una película delgada de dióxido de silicio, la luminiscencia se desplaza hacia el rojo [43].
- Los QDs de PdS (coeficiente de extinción molar $2 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ y QY = 30%) presentan una banda de absorción centrada en $\lambda_{\text{abs}} = 750 \text{ nm}$ (encima del IR) y un grande Stokes shift de 122 nm, que reduce notablemente la superposición de sus espectros de absorción y emisión [44].
- Un estudio comparativo entre, un CSL dopado con QDs de CdSe/ZnS (QY entre 10 y 60%) y otro dopado con el colorante orgánico Lumogen F Red 300 (QY= 100%), señala una superioridad del 58 % en eficiencia del primer caso respecto al segundo [56].

Las investigaciones acerca de QDs están obteniendo interesantes resultados, aunque queda todavía el delicado argumento de su toxicidad [45,46]. Para contrastar sus efectos nocivos de tales materiales, las investigaciones están apuntando hacia sustancias denominadas en inglés como “jelly quantum dots” [47], o QDs a base de materiales benignos como el silicio [48,49].

c. Tierras raras

Las tierras raras son estudiadas debido a su alta foto-estabilidad y grandes Stokes shifts. De la literatura tenemos:

- Prometientes materiales inorgánicos tales como vidrios cerámicos dopados con iones de Nd^{3+} y Yb^{3+} [50–54]. El neodimio absorbe principalmente a 580 nm – además de otras longitudes de onda, y re-emite a 880 y 1060 nm. Aquella de 880 nm es re-absorbida por el mismo neodimio y luego re-emitada a 1060 nm – emisión inferior al gap del silicio [51]. Agregando iones de iterbio, el neodimio transfiere su energía a este último, que luego la re-emite a 970 nm – energía ligeramente superior al bandgap del silicio. La desventaja de esta combinación es su baja eficiencia de absorción [70].
- Los iones de uranilo UO_2^{2+} tienen altísimas eficiencias de absorción de hasta 5 veces superior al neodimio pero tienen como desventaja que sólo absorben en el azul a 430 nm aproximadamente. Su máximo de emisión se encuentra entre los 500 y 530 nm y su QY = 67 % [54].

- Los iones de cromo (III) tienen grandes espectros de absorción con picos en 450 e 650 nm, pero con una discreta QY = 25 %. En vidrios de litio lantano fosfato dopados con cromo (III), neodimio e iterbio, el cromo transfiere la energía absorbida al neodimio y al iterbio con eficiencias de transferencia del 92 e 88 % respectivamente [56].
- Un complejo es el producto de la formación de una ligadura entre un átomo (o ion central denominados ion coordinante) y los átomos (iones o moléculas denominados ligados o "iones coordinados") que circundan el átomo central [57]. En un complejo, un átomo liga otras especies químicas en número superior a su número de oxidación. En un complejo de tierras raras como coordinantes, la energía absorbida, empuja al electrón desde el nivel S_0 al S_1 , del S_1 la energía se trasfiere al triplete T_1 via *inter-system-crossing*, y desde este estado al ion de tierra rara. Debido a estas sucesivas transferencias de energía, los complejos de tierras raras tienen grandes Stokes shifts por encima de los 200 nm [20]. Como ejemplo, el (Eu(esafuoroacetilacetone)₃(bis(2-(difenilfosfino)fenil)etereossido) – un complejo de Eu^{3+} embebido en PMMA – absorbe a 350 nm y re-emite a 613 nm con una QY=86% [58].

2.3.4. Otros estudios

A continuación se listan algunas investigaciones adicionales realizadas en busca del aumento de la eficiencia de los CSLs.

a. Dispersores

Los dispersores son elementos que reflejan en forma difusa la luz que incide sobre ellos. En los CSL se han empleado con el fin de incrementar el camino de la luz solar en su interior y aumentar la probabilidad de absorberla. Inicialmente se han empleado espejos de plata unidos a contacto óptico con el CSL [23]. Un defecto de esta estrategia es que la plata absorbe – aunque muy ligeramente – una parte de la luz en cada reflexión. No siendo aconsejable en CSLs de gran superficie. De otra parte también se ha estudiado el empleo de dispersores colocados debajo de un CSL sin estar en contacto óptico [16,59–62].

b. Plasmones

Un plasmón es una excitación colectiva asociada a las oscilaciones del plasma de los electrones contenidos en un sistema. El plasmón es un cuanto de las oscilaciones del plasma, es decir, es una cuasi-partícula resultante de la cuantización de las oscilaciones del plasma de la misma forma que un fotón o un fonón son cuantizaciones de ondas electromagnéticas y mecánicas.

En la mayoría de los metales su frecuencia de plasma está por encima del UV, por lo que son muy reflectivos en el rango de la luz visible. Cuando una molécula fluorescente es llevada en la cercanía de una pequeña partícula metálica, como la plata, la fluorescencia se incrementa considerablemente [63–68].

c. Celdas fotovoltaicas

Uno de los puntos críticos de un CSL tiene que ver con el espectro de la luz que llega a los bordes y la eficiencia cuántica las celdas fotovoltaicas adheridas a ellos. La situación ideal es aquella en la que la mayor parte de los fotones en los bordes coinciden en energía con la región de mayor eficiencia cuántica de la celda fotovoltaica. En un CSL con una óptima transmisión de la luz, la conversión fotovoltaica podría verse penalizada si la celda no es en grado de transformar eficientemente la luz en electricidad.

Las celdas de silicio tienen su bandgap a 1.1 eV (1100 nm). Al no absorber el IR su performance no es afectada por el recalentamiento [59,69]. Las mayores eficiencias se han alcanzado con celdas GaAs y InGaP pero su uso masivo se encuentra todavía limitado debido a sus altos precios [41,70].

d. Materiales para la guía

Los CSLs son fabricados en su mayoría con materiales poliméricos los cuales de modo intrínseco absorben en el NIR e IR. Este absorbimiento parasitario es independiente al absorbimiento agregado por el dopante (colorante). La luz absorbida por el CSL se divide en dos partes, una absorbida por el polímero y otra por el dopante. Obviamente se desea que mayor parte sea aquella absorbida por el colorante para asegurar así una mayor luminiscencia. Por el contrario la parte absorbida por el material de matriz se disipa en forma de calor [71–74].

En general se buscan materiales económicos y de óptimas propiedades ópticas como el polimetilmetacrilato (PMMA) y los polímeros perfluorados usados en las fibras ópticas [75]. Otros candidatos son el policarbonato ($n = 1.59$) [76] y otros vidrios especiales ($n = 1.5$ a 1.8) [24,38,76]. Existen también propuestas de guías flexibles hechas de silicona [77,78].

Aparte de la típica forma cuadrada o rectangular, se han estudiado también las formas circulares y hexagonales revelándose una mayor performance en estas últimas, aunque en la práctica son menos adaptables a la mayoría de aplicaciones [16,61]. Una patente americana propone el empleo de paneles curvos como una alternativa para reducir las pérdidas a través del cono fuga [79]. Existen también estudios acerca de CSLs tubulares en los que las celdas se colocan sólo en los extremos [80].

2.4. Simulación de CSLs

En la caracterización de un CSL el principal indicador de su eficiencia es la corriente eléctrica que puede generar en función (i) de su tamaño y (ii) de la concentración de su colorante. Tal parámetro, debido a la multitud de mecanismos internos del CSL, es muy difícil de estimar mediante un método analítico. Situación que se complica en el estudio de CSLs con especiales configuraciones y estructuras, como por ejemplo: CSLs con espejos y celdas fotovoltaicas colocadas en diferentes posiciones o CSLs con más de un estrato y colorantes.

Una forma de conocer las características de una estructura particulares es construirla y realizar la medición experimental de las magnitudes que nos interesa conocer – generalmente la corriente. Pero para el estudio de muchas configuraciones, proceder de este modo puede tomar demasiado tiempo y a la vez ser muy costoso. Una alternativa menos costosa es la simulación numérica, la cual tiene como finalidad realizar estimaciones del comportamiento de un sistema encuadrado entre ciertos parámetros y límites[81].

La técnica de simulación que se propone en esta tesis se llama *Ray-tracing Montecarlo*, debido a que sus principales tareas son (i) la creación de fotones casuales y (ii) el cálculo de su trayectoria dentro de un CSL virtual. Esta técnica combina diferentes conceptos de la física y la matemática, de la óptica geométrica, de la generación de eventos casuales y del modelado geométrico.

El método Montecarlo es un algoritmo de cálculo basado en la generación y muestreo casual de los eventos presentes en un modelo físico o matemático simulado en una computadora. El ray-tracing es una técnica que se basa en la óptica geométrica para calcular la trayectoria de la luz que atraviesa un medio y sus interacciones con diferentes objetos tales como espejos, difusores, medios con diferente índice de refracción, etc. El ray-tracing sigue un fotón desde el momento en el que es emitido hasta que alcance un blanco específico – como ejemplo: una celda fotovoltaica en los bordes del CSL.

La implementación de la técnica del ray-tracing Montecarlo se divide en tres partes, (i) el modelado geométrico del sistema, es decir de la guía, las fuentes de fotones, espejos, celdas fotovoltaicas, difusores, etc., (ii) la definición de los procesos que se desencadenan apenas sucede un evento como por ejemplo, lo que sucede cuando un fotón incide sobre una superficie rugosa y es dispersado, y (iii) la generación de eventos casuales basados en la estadística de un fenómeno como por ejemplo, la emisión de un fotón desde una posición casual con energía y dirección también casuales.

2.4.1. Modelado geométrico

El modelado geométrico consiste en la representación de los objetos a simular mediante representaciones matemáticas, tales como puntos y vectores que determinan su posición, orientación y posición. Un ejemplo es el plano, el que se define como un conjunto infinito de puntos p relacionados por la expresión vectorial

$$0 = (p - p_0) \cdot N \quad (\text{II.15})$$

donde N es la normal al plano y p_0 es un punto conocido del plano, como por ejemplo el origen de N .

En una simulación ray-tracing un fotón se propaga interactuando con los objetos que encuentra a lo largo de su trayectoria. En la Sección 2.4.3 se presentara una estrategia para identificar el primer objeto incidido por el fotón. Se anticipa que tal estrategia requiere que todos los objetos geométricos sean

compuestos por conjuntos de triángulos. Esto significa que la guía, las fuentes de fotones, las celdas fotovoltaicas y demás objetos se deben triangularizar. Un ejemplo es el CSL en si mismo conformado por seis caras rectangulares las cuales se descomponen en dos triángulos cada una, haciendo un total de doce triángulos.

Un triángulo – a diferencia del plano infinito definido en la ecuación (II.15) – es una región limitada y definida por sus vértices A , B y C . Su normal N se obtiene del producto vectorial

$$N = \frac{\overrightarrow{AB} \times \overrightarrow{CB}}{|\overrightarrow{AB} \times \overrightarrow{CB}|} \quad (\text{II.16})$$

En la simulación de un CSL, los triángulos se utilizan para definir una región de interface o separación de dos medios diferentes. Para indicar cual material esta de un lado y cual de otro, se utilizan las normales N y $-N$. Es decir se asigna un material del lado de N y otro del lado de $-N$.

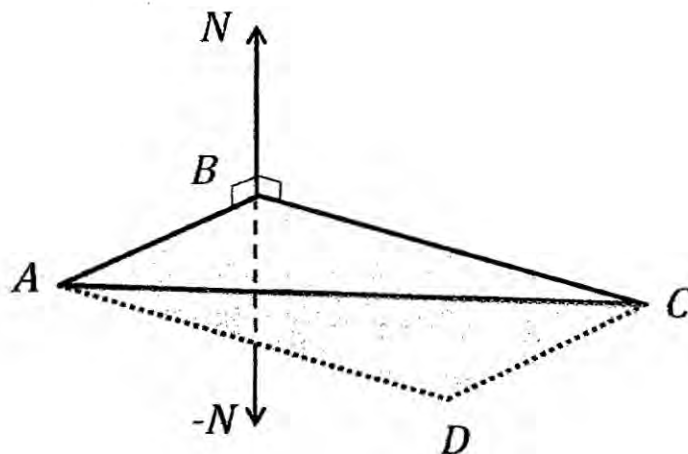


Figura II-9. Una superficie triangular separa dos medios diferentes, uno en el sentido de su vector normal y otro en la dirección contraria.

Un triángulo además de separar medios distintos puede usarse para definir otros objetos con específicas propiedades tales como celdas solares, espejos, fuentes de fotones, dispersores, absorbentes, etc. Cuando un triángulo se define como la interfaz entre dos medios, un fotón que incide sobre él tiene dos posibilidades: ser reflejado o ser refractado. Si además se define como una celda solar existe una probabilidad que el fotón genere un electrón. Los principales objetos presentes en la simulación de un CSL son:

- *El CSL.* Su estructura más elemental es un paralelepípedo descompuesto en 12 triángulos cuyas normales apuntan hacia el interior del CSL. Se define entonces el medio en la dirección de las normales como un medio

fluorescente (porque absorbe y re-emite) de índice de refracción mayor al del medio circundante externo al CSL, típicamente aire. A diferencia de las caras superior e inferior del CSL que separan dos medios distintos, las caras de los bordes tienen una función adicional, ser celdas fotovoltaicas.

- *La fuente de luz.* Es la región en la cual se crean los fotones. Su posición, tamaño y forma se eligen en función del CSL o porción de él que se requiere iluminar. Un CSL puede ser iluminado total o parcialmente. En las simulaciones más elementales se define como un rectángulo (descompuesto en dos triángulos) colocado apenas encima de CSL.
- *El límite de la simulación (world).* Se define como una enorme caja que contiene enteramente a todos los demás objetos de la simulación. Los fotones que arriban a ella se consideran como fotones alejándose indefinidamente. Cuando esto sucede el programa detiene el seguimiento de fotón y lanza uno nuevo desde la fuente de fotones.

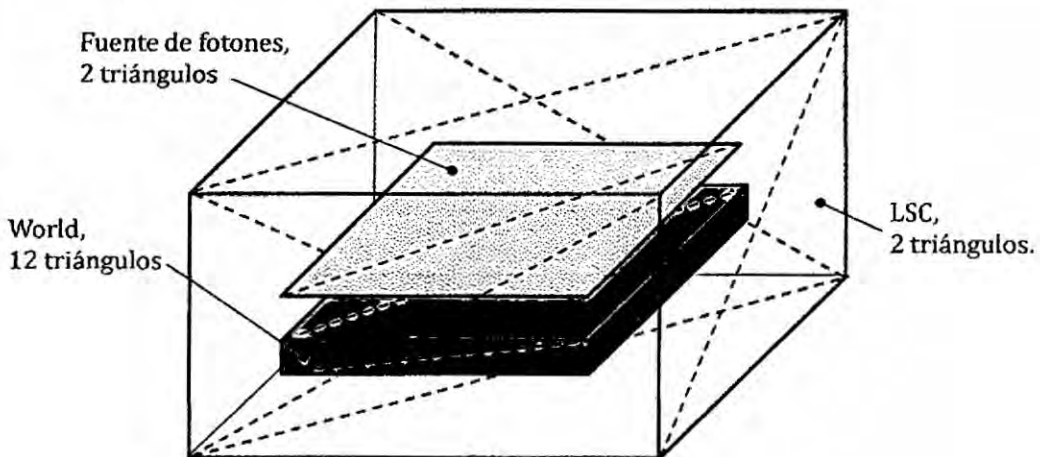


Figura II-10. Los principales objetos en una simulación de un CSL, descompuestos en triángulos.

2.4.2. Eventos

En esta sección se detallan los eventos relacionados al fotón y sus interacciones con el medio y los elementos de la simulación. A continuación se detallan brevemente

- *Emisión de fotones solares.* Son creados como partículas en un punto p_0 casual de una superficie (denominada la fuente) con dirección \hat{v} y energía E también casuales.
- *Absorbimiento y re-emisión en un medio fluorescente.* Se produce cuando un fotón atraviesa un medio absorbente con una probabilidad $P_a = 1 -$

$e^{-\alpha d}$ de ser absorbido, donde α es el coeficiente de absorbimiento lineal del medio y d la distancia atravesada por el fotón. Cuando un fotón es absorbido existen dos posibilidades: (i) su energía se disipa en forma no radiactiva, o (ii) es re-emitido como otro fotón de energía generalmente inferior y dirección casual.

- *Reflexión especular y difusa.* Son dos tipos de reflexión que dependen de las características de la superficie sobre la que incide el fotón. La reflexión especular sucede cuando la superficie incidida es un espejo. En este caso un fotón incidente en dirección \hat{v}_i sobre un plano de normal N , cambia su dirección a

$$\hat{v}_r = \hat{v}_i - 2N(\hat{v}_i \cdot N) \quad (\text{II.17})$$

Por otro lado la reflexión difusa depende de la rugosidad o microestructura de la superficie sobre la cual incide un fotón. En este caso el fotón cambia su dirección en modo casual.

- *La reflexión y refracción de Fresnel.* Estos fenómenos se hacen presentes cuando el fotón incide sobre la interface que separa dos medios de índice de refracción diferente. Cuando un rayo incide sobre la interface a un ángulo θ_i , se divide en dos partes, una parte reflejada y otra refractada, a ángulos θ_r e θ_t respectivamente (véase

-
- Figura II-11). La relación entre estos ángulos se determina de la ley de Snell $n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t$, donde n_i es el índice de refracción del medio en el cual arriba el rayo incidente, y n_t es el índice del medio en el cual se refracta. Un fotón incidente con dirección \hat{v}_i sobre un plano de normal N , se refracta en la dirección

$$\hat{v}_t = \hat{v}_i g + N(\cos \theta_t - g \cos \theta_i) \quad , \quad (\text{II.18})$$

donde

$$g = \frac{\sin \theta_t}{\sin \theta_i}$$

La probabilidad de reflexión R y transmisión T de un fotón se obtienen de las ecuaciones de Fresnel para la luz no polarizada

$$R = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\sin(\theta_t - \theta_i)}{\sin(\theta_t + \theta_i)} \right)^2 + \left(\frac{\tan(\theta_t - \theta_i)}{\tan(\theta_t + \theta_i)} \right)^2 \right] \quad (\text{II.19})$$

$$T = 1 - R \quad (\text{II.20})$$

- *Conversión fotovoltaica.* Sucede cuando un fotón alcanza una celda fotovoltaica. La probabilidad que un fotón excite un electrón a la banda de conducción depende de la eficiencia cuántica de la celda. Si no se

produce la creación de una carga eléctrica su energía se disipa en forma de calor.

- *Superficies negras y límites de simulación.* En el programa existen dos tipos de superficies especiales. Una es un absorbedor en la que todo fotón que incide sobre ella es absorbido. Es útil para simular particulares experimentos. El otro tipo de superficie son los límites de la simulación. Si un fotón la golpea significa que se está alejando hacia el infinito. En ambos tipos de superficies el programa detiene el seguimiento del fotón y reinicia con la creación de un nuevo fotón desde una fuente.

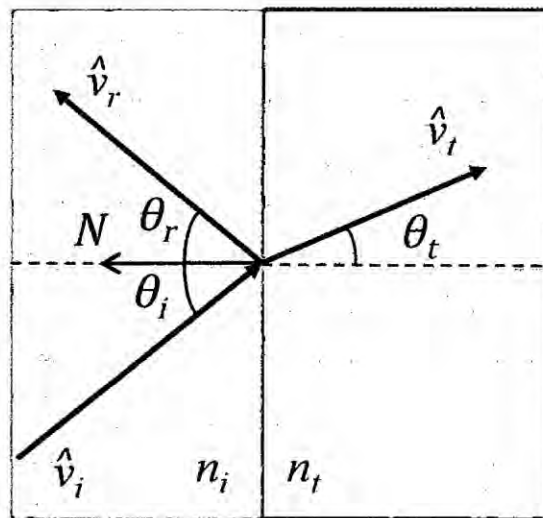


Figura II-11. Reflexión y refracción de Fresnel.

2.4.3. Identificación del objeto incidido por un fotón

En una simulación basada en ray-tracing un fotón es perseguido hasta que incide sobre algún objeto o más precisamente un triángulo. Sea un fotón emitido en el punto p_o con dirección \hat{v} . Se calculan los puntos de intersección p_{f_i} de la proyección de \hat{v} sobre todos los planos que contienen a los triángulos del modelo geométrico. Considerando que cada triángulo i tiene un vértice A_i y una normal N_i , entonces

$$p_{f_i} = p_o + s_i \hat{v} \tag{II.21}$$

$$s_i = - \frac{\sum_j N_{ij} (p_{o_j} - A_{ij})}{\sum_j N_{ij} \hat{v}_j} \tag{II.22}$$

donde s_i es un escalar que multiplica el vector dirección. El índice $j = 1, 2$ y 3 indica las componentes del sistema de referencia cartesiano. El plano más cercano

es aquel con el menor valor positivo de s_i , pero no necesariamente aquel que contiene al triángulo golpeado por el fotón.

Para determinar si un p_f se encuentra dentro o fuera de un triángulo ABC , se calcula

$$\vec{u}_1 = \overrightarrow{AB} \times \overrightarrow{CB} \quad (\text{II.23})$$

$$\vec{u}_2 = \overrightarrow{P_f B} \times \overrightarrow{CB} \quad (\text{II.24})$$

$$\vec{u}_3 = \overrightarrow{P_f C} \times \overrightarrow{AC} \quad (\text{II.25})$$

$$\vec{u}_4 = \overrightarrow{P_f A} \times \overrightarrow{BA} \quad (\text{II.26})$$

El punto p_f pertenece al triángulo ABC , sólo si todos los vectores \vec{u}_i ($i = 1,2,3$ y 4) apuntan en la misma dirección. En la Figura II-12 se puede ver que todos los productos vectoriales han sido hechos en el mismo sentido de giro. Basta que sólo uno de los productos vectoriales apunte en sentido contrario para determinar qué tal punto p_f no pertenece al triángulo.

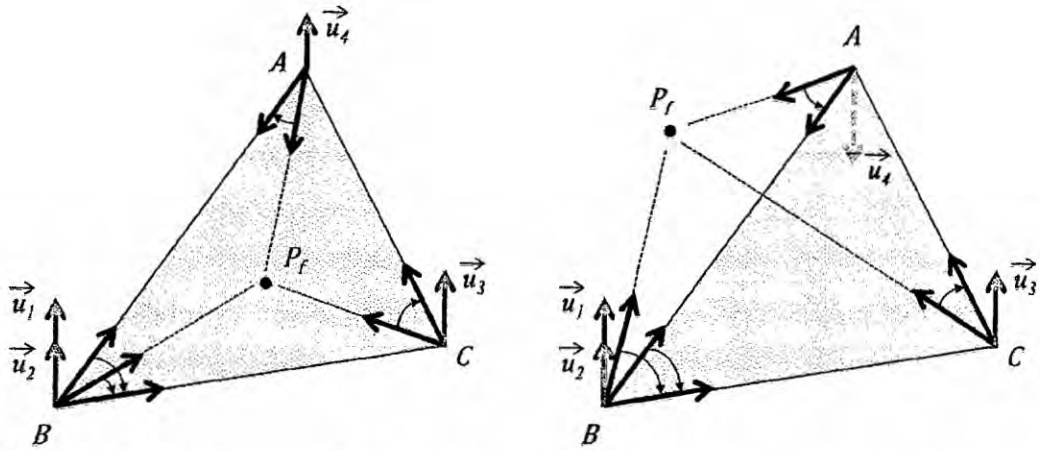


Figura II-12. El punto P_f pertenece al triángulo solo si todos los vectores \vec{u}_i apuntan en el mismo sentido.

2.4.4. Emisión casual de fotones

En la simulación de un CSL existen dos tipos de fuentes emisoras de fotones, una que simula la irradiación solar y otra la emisión fluorescente. Una fuente es la región espacial en donde se crean los fotones. En la simulación cada fotón casual es definido por tres parámetros: origen p , dirección v y energía E . Todos ellos de valor casual.

a. Fotones solares

En la simulación, la fuente de fotones solares se define como una superficie de dimensión finita que puede ser plana o curvada. Aunque por simplicidad en el caso de la simulación de CSLs se ha optado por un plano rectangular (caso particular de paralelepípedo).

Origen

Como ya se ha mencionado anteriormente el ray-tracing requiere que todos los objetos sean compuestos por triángulos, esto significa que una fuente rectangular $ABCD$ se debe descomponer en dos triángulos ABC y ADC . Sea el paralelogramo definido por los vectores \vec{AB} y \vec{CB} con origen en B , un punto casual p dentro del paralelogramo se obtiene de

$$p = B + x_1 \cdot \vec{AB} + x_2 \cdot \vec{CB} \tag{II.27}$$

donde x_1 y x_2 son dos números casuales uniformemente distribuidos entre 0 y 1, $x_1 \wedge x_2 \in [0,1]$. Para individuar desde cual de los triángulos ha sido emitido el fotón se recurre a la estrategia mostrada en la Sección 2.4.3.

Dirección

La dirección casual de los fotones se obtiene de $\hat{v} = v/\|v\|$, donde $v = N + \Delta$, N es la normal del plano y Δ es una variable que asume un valor vectorial casual de una distribución angular o direcciones posibles del rayo. Más precisamente, el vector unitario \hat{v} puede asumir un valor cualquiera dentro de un segmento esférico de semiángulos θ_s , cuyo eje de simetría coincide con N (véase Figura II-13).

Debido a las diferentes posiciones de los planos en la simulación de un CSL, el cálculo de un vector \hat{v} , se puede simplificar creándolo en un segmento esférico con eje de simetría en zenit, y girándolo después en la dirección N . Esto es, se genera un vector unitario casual $\hat{v}'(\theta', \phi')$ en la vecindad del zenit:

$$z = \cos \theta_s \tag{II.28}$$

$$\theta' = \arccos(z + (1 - z)x_1) \tag{II.29}$$

$$\phi' = 2\pi x_2 \tag{II.30}$$

donde $x_1 \wedge x_2 \in [0,1]$ son números casuales uniformemente distribuidos. Este vector que no pertenece al segmento esférico con eje en N debe ser rotado. Para esto se deben conocer los ángulos de Euler Φ , Θ y Ψ que hacen rotar el vector $\hat{v}_z(0,0,1)$ en la dirección de la normal N , tal que $N = M(\Phi, \Theta, \Psi)\hat{v}_z$, donde M es el operador de rotación. Una vez conocido el operador $M(\Phi, \Theta, \Psi)$ es entonces usado para girar $\hat{v}'(\theta', \phi')$. Ósea $\hat{v}(\theta, \phi) = M(\Phi, \Theta, \Psi)\hat{v}'(\theta', \phi')$.

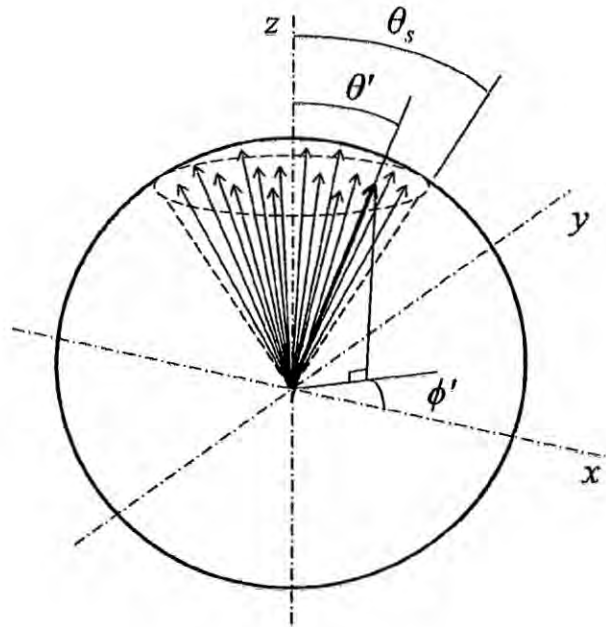


Figura II-13. Vectores casuales distribuidos uniformemente en un segmento esférico.

Energía

Los valores de energía que puede asumir el fotón dependen del espectro de irradiación solar, en el que evidentemente ciertas energías son más probables que otras. Tal espectro de irradiación solar es un dato de ingreso de la simulación que en la práctica es una lista de pares energía-irradiación. Generalmente estos datos no son equiespaciados en función de la energía por lo que el primer paso es crear un retículo equiespaciado de m puntos entre los límites de energía E_{inf} y E_{sup} . A cada uno de estos nuevos puntos E_i corresponde una irradiación I_i cuyo valor es calculado por interpolación.

A partir de la nueva lista de pares (E_i, I_i) se calcula la siguiente *función de distribución acumulada* (FDC) normalizada y discreta

$$FDC_i = \frac{\sum_{j=1}^i I_j}{\sum_{j=1}^m I_j} \quad (II.31)$$

que se puede re-escribir como una lista de pares (i, FDC_i) y su función inversa como (FDC_i, i) . Cada FDC_i puede asumir un valor entre 0 y 1 (Véase Figura II-14).

Sea x un número casual uniformemente distribuido entre 0 y 1, y $FDC_{i=t}$ el valor superior más cercano a x , entonces E_t es la energía casual asignada al fotón.

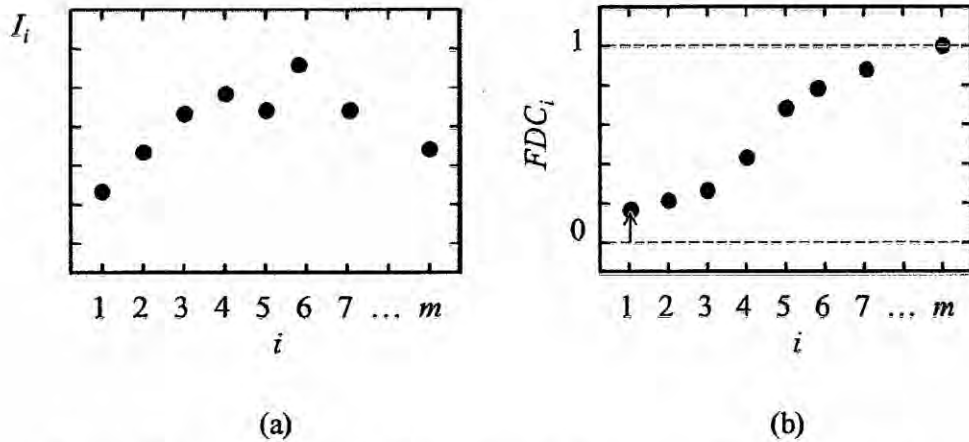


Figura II-14. (a) Espectro de irradiación discreto, y (b) su función de distribución acumulada. Notar que $FDC_{i=1} > 0$.

b. Fotones de fluorescencia

Este fenómeno sucede sólo cuando un fotón ha sido absorbido por un medio fluorescente. En este caso el origen de un fotón de fluorescencia coincide con el punto de absorción del fotón excitador.

Punto de absorción e/o emisión

El absorbimiento de un fotón dentro de un CSL responde a un fenómeno de tipo probabilístico, que depende del coeficiente de absorción α , y a la distancia d atravesada por el fotón entre su punto de partida p_o y el punto p_f que intercepta la proyección de su vector dirección \hat{v} con el primer plano golpeado. La probabilidad P_a que un fotón sea absorbido se determina de la ley de Beer de la cual se deriva

$$P_a = 1 - e^{-\alpha \cdot d} \quad (\text{II.32})$$

En el programa de simulación la decisión de absorber o no absorber un fotón se hace generando un número casual uniforme $u \in [0,1]$. Si $u < P_a$, entonces el fotón se considera absorbido. Si esta condición no se cumple significa que el fotón ha alcanzado el punto p_f sin ser absorbido.

La ley de Beer es un tipo de distribución exponencial $FDP(x) = e^{-\alpha x}$, donde $x \in [0, \infty)$, y a la cual corresponde la función acumulada $FDC(x) =$

$1 - e^{-\alpha x}$. Sea $FDC'(y)$ la función inversa de $FDC(x)$, $\forall y \in [0,1]$, $\exists x \in [0, \infty)$ | $FDC'(y) = x$,

$$x = -\frac{1}{\alpha} \ln(1 - y) \tag{II.33}$$

En la definición del párrafo anterior son una generalización para un fotón que atraviesa un medio infinito. Esta situación es diferente en nuestra simulación ya que x solo puede asumir valores entre 0 e d , $x \in [0, d]$. Esto limita también los valores de la función acumulada $FDC(x) = y$, tal que $y \in [0, 1 - e^{-\alpha d}]$.

Precedentemente se ha visto que si $u < P_a$ entonces se asume que el fotón ha sido absorbido. Este mismo número u se re-utiliza en la expresión (II-34) para determinar la distancia d_a recorrida por el fotón antes de ser absorbido,

$$d_a = -\frac{1}{\alpha} \ln(1 - u) \tag{II.34}$$

El punto de absorción e re-emisión se obtiene de $p_a = p_o + d_a \hat{v}$.

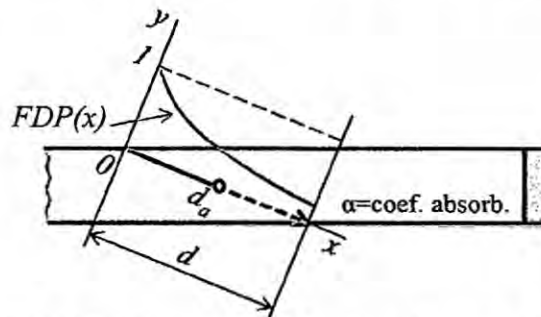


Figura II-15. Probabilidad y posición de absorbimiento de un fotón en el interior del CSL.

En un CSL polimérico dopado con más de un colorante fluorescente el absorbimiento global se obtiene de

$$\alpha = \alpha_{plas} + \sum_i \alpha_{col,i} \tag{II.35}$$

donde α_{plas} e $\alpha_{col,i}$ son los coeficientes de absorbimiento del polímero y del i -ésimo colorante. La probabilidad de re-emisión dependerá del colorante que absorbió el fotón.

Dirección

La emisión de los colorantes estudiados en esta tesis es de tipo isotrópica. Es decir las posibles direcciones de los fotones emitidos se distribuyen en una esfera.

Tales direcciones casuales $\hat{v}(\theta, \phi)$ se obtienen de las ecuaciones (II.28), (II.29) y (II.30) considerando $\theta_s = \pi$ tal que,

$$\theta = \text{acos}(2x_1 - 1) \quad (\text{II.36})$$

$$\phi = 2\pi x_2 \quad (\text{II.37})$$

donde $x_1 \wedge x_2 \in [0,1]$ son números casuales uniformemente distribuidos.

Energía

Un CSL puede ser dopado con un colorante o una combinación de varios colorantes. En este segundo caso un fotón puede ser absorbido con diferente probabilidad por cualquiera de los colorantes. Sea un CSL dopa con un único colorante i . Su probabilidad de absorbitamiento es dada por

$$f_i = 1 - e^{-\alpha_i d_a} \quad (\text{II.38})$$

donde d_a es la distancia atravesada por el fotón antes de ser absorbido. Tal probabilidad cambia si el mismo colorante es parte de una mezcla de m colorantes redefiniéndose como

$$f'_i = \frac{f_i}{\sum_{j=1}^m f_j} \quad (\text{II.39})$$

En un CSL dopado con una mezcla de colorantes que absorbe un fotón, la elección casual del colorante que absorbió el fotón se obtiene de la relación de pares (FDC_i, i) donde $FDC_i = \frac{\sum_{j=1}^i f'_j}{\sum_{j=1}^m f'_j}$ y la generación de un numero casual x uniformemente distribuido entre 0 y 1. Si $FDC_{i=t}$ es inmediatamente superior al valor de x , entonces el fotón resulta absorbido por el colorante t .

Una vez elegido el colorante que absorbió el fotón de evalúa su QY para determinar si se producirá o no una re-emisión. Esto se hace generando otro número casual uniforme. Si tal número es menor a la QY entonces el colorante re-emite un fotón cuya energía E es elegida en base al espectro de fluorescencia del colorante. El procedimiento es similar al utilizado para los fotones solares, pero en vez del espectro de irradiación solar se utiliza el espectro de fluorescencia del colorante t .

Capítulo III

VARIABLES E HIPÓTESIS

3.1. Variables de la investigación

Variables independientes: (1) concentración del colorante y (2) tamaño del CSL

Variable dependiente: eficiencia del CSL

3.2. Operacionalización de variables

VARIABLE	TIPO	DIMENSIÓN	INDICADOR	ESCALA
INDEPENDIENTE Concentración del colorante.	Cuantitativo	Concentración	Partes por millón en masa [ppmm]	0 - 10 ⁶ ppmm
INDEPENDIENTE Tamaño del CSL.	Cuantitativo	Tamaño	Largo [cm] x ancho [cm] x espesor [cm]	Largo y ancho: entre 10 y 200 cm. Espesor: entre 0.1 y 1.2 cm.
DEPENDIENTE Eficiencia del CSL.	Cuantitativo	Corriente	Amperios [A]	0 - 100 A

3.3. Hipótesis general e hipótesis específicas

Hipótesis general:

- La eficiencia de un CSLs depende de la concentración del colorante con el que es dopado y de su tamaño.

Hipótesis específicas:

- Distintos colorantes fluorescentes que absorben y emiten en diversas regiones espectrales otorgan al CSL diferentes eficiencias.
- El tamaño de los CSL influye sobre su eficiencia.

Capítulo IV

METODOLOGÍA

4.1. Tipo de investigación

Esta es una tesis de carácter teórico y experimental que consiste en modelar los mecanismos que suceden al interior de un CSL para estimar la eficiencia de este dispositivo en función del tipo y concentración de colorante con el que es dopado y de sus dimensiones. En esta investigación los resultados de medidas experimentales sirven para sustentar el modelo teórico.

4.2. Diseño de la investigación

En este trabajo se presentará una recopilación de la caracterización de una serie de CSLs dopados con colorantes comerciales y en fase de investigación. La mayoría de ellos desarrollados por el *Instituto Eni-Donegani (Italia)* y protegidos por patentes industriales. Estos colorantes absorben diferentes porciones del espectro solar y ofrecen una variedad de efectos cromáticos muy deseados en aplicaciones arquitectónicas. La parte teórica de este estudio usará un código de simulación que considera la mayoría de los fenómenos presentes en el interior de un CSL. Este código para ser atendible deberá proveer estimaciones en buen acuerdo con los resultados experimentales. Una vez validado será útil para el diseño y simulación de estructuras de CSLs de diferentes tamaños y concentración de colorante.

La parte experimental consistirá en la caracterización de los diferentes materiales que constituyen el CSL tal como el material de la guía, los colorantes, las celdas fotovoltaicas, etc. Así también incluirá la medición de la corriente generada por diferentes CSLs bajo específicas condiciones de iluminación. Entre los instrumentos que se utilizarán para la experimentación se pueden nombrar: simuladores solares, lámparas de Zenón, fibras ópticas, fuentes de voltaje y corriente, multímetros, espectrofotómetros, etc.

Esta investigación va a ser desarrollada en los laboratorios de la Universidad de Pavia y del Instituto Eni-Donegani, ambos en Italia.

4.3. Población y muestra

Debido al tipo de investigación no se requiere identificar población y muestra.

4.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos

a. Instrumentos

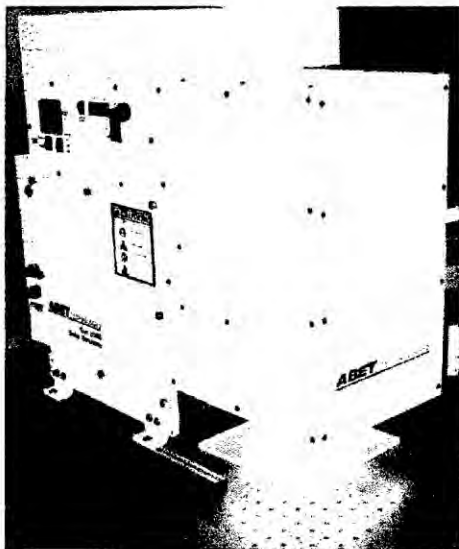
- **Espectrofotómetro modelo Varian Cary 6000i.** Instrumento de altísimas prestaciones para mediciones espectrométricas en el rango de 175 a 1800 nm, es decir UV – Vis – NIR.
- **Lámpara de Xenón en alojamiento Oriel 66002.** Instrumento alimentado por una fuente de corriente altamente estabilizada. El alojamiento posee una salida a la cual es posible adaptar diferentes dispositivos, tales como filtros y fibras ópticas.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV-1. Instrumentos: (a) Espectrofotómetro Varian Cary6000i, (b) Alojamiento de lámpara de xenón Oriel 66022, (c) Simulador solar Abet Technologies Sun 2000, y (d) Fuente de potencia y multímetro Keithley 2400.

- **Simulador solar modelo Sun 2000 fabricado por Abet Technologies.** Instrumento que simula la irradiación de la luz solar. Su luz es generada por una lámpara de xenón estabilizada. Esta luz es filtrada por una serie de filtros para obtener la forma espectral de la radiación solar, generalmente el espectro AM1.5.
- **Fuente de potencia y multímetro modelo Keithley 2400.** Este es un instrumento 5 en 1 de altísima precisión y estabilidad. Es una fuente DC de muy bajo ruido y a la vez un instrumento de medición de corriente, tensión y resistencia con una precisión de 6½ dígitos.

b. Técnicas experimentales

A continuación se listan los procedimientos a seguir para el estudio de los CSLs:

- **Determinación de los coeficientes de absorción de los colorantes.** Estos valores se obtienen a partir de medidas de transmitancia de los colorantes líquidos contenidos en un contenedor de cuarzo altamente transparente. Un espectrofotómetro revela en cual medida el colorante absorbe las diferentes longitudes de onda.
- **Obtención de curvas de respuesta corriente - voltaje (I-V).** Las curvas I-V son típicas en la caracterización de dispositivos fotovoltaicos. Específicamente se trata de medidas experimentales de la corriente generada por un CLS cuando es expuesto a la irradiación de un simulador solar. El concentrador es conectado a una fuente de potencia altamente estable (en nuestro caso, el **Keithley 2400**). Las curvas I-V se obtienen variando el voltaje de la fuente y midiendo la corriente con el mismo instrumento.
- **Mapas de respuesta a iluminación puntual del CSL.** En este experimento el CSL es iluminado usando una fibra óptica conectada a una lámpara de xenón. Este experimento sirve para medir la contribución de cada pequeña porción del CLS a la generación de electricidad.
- **Extrapolación de las medidas experimentales.** Esto consiste en la estimación de la corriente generada por CSLs de diversos tamaños y dopados con diferentes colorantes y concentraciones. Tales estimaciones son obtenidas por simulación.

c. Simulaciones

Esta es la parte de las predicciones teóricas obtenidas mediante el código de simulación de LSCs, cuyo principal objetivo es estimar la corriente que genera el dispositivo simulado. Las estructuras simuladas corresponden al CSL simple, sándwich, bi-estrato y cascada, los cuales se describen a continuación:

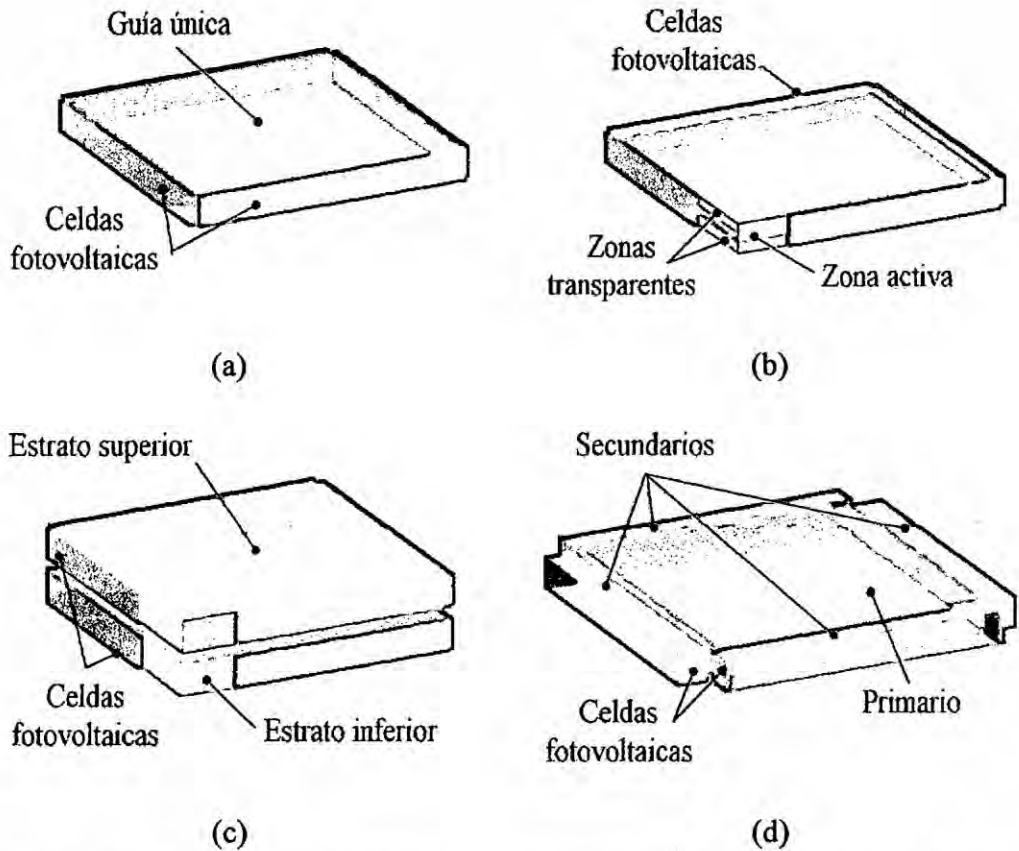


Figura IV-2. Estructuras de CSLs simuladas: (a) simple, (b) sándwich, (c) bi-estrato, y (d) cascada.

- **CSL-simple.** Es la más elemental estructura de CSL que consiste en una única lamina dopada con un colorante fluorescente con todo el borde cubierto por celdas fotovoltaicas (véase Figura IV-2-a).
- **CSL-sándwich.** Consiste en dos estratos transparentes que encapsulan un tercer estrato dopado con un colorante fluorescente (zona activa). En esta estructura los tres estratos se encuentran fusionados formando una única lámina. La luz solar es absorbida solo en la zona activa mientras que la fluorescencia es guiada dentro de esta guía dando largos saltos en las zonas transparentes (véase Figura IV-2-b).
- **CSL-bi-estrato.** Esta estructura se compone de dos estratos de CSLs (simples) colocados uno sobre el otro y dopados con colorantes distintos que absorben y re-emiten en regiones espectrales diferentes. Cada estrato funge de guía de luz independiente el uno del otro, en modo que la luz confinada por uno de ellos no pasa al otro estrato. La separación entre estratos puede ser del orden de una sección capilar. La ventaja de esta estructura es la posibilidad de doparla con colorantes de grande Stokes-shift pero con estrecho absorbimiento (véase Figura IV-2-c).

- **CSL cascada (CSL-c).** Esta estructura es una propuesta para reducir en gran parte la cantidad de celdas solares. Se compone de un extenso CLS (denominado el primario) y cuatro CSLs con forma de barras (denominados los secundarios) con las celdas fotovoltaicas pegadas en los extremos de estos últimos. En principio la energía solar es absorbida por el primario y transportada a los bordes de éste, desde donde salta a los secundarios que la re-absorben y re-emiten hacia sus extremos. La ventaja de esta estructura es que el área a cubrir con las celdas se mantiene invariante respecto a las dimensiones del primario (véase Figura IV-2-a).

4.5. Procedimientos de recolección de datos

El tipo de investigación no requiere definir un plan de recolección de datos.

4.6. Procesamiento estadístico y análisis de datos

El tipo de investigación no requiere definir un plan de análisis estadísticos de datos.

Capítulo V

RESULTADOS

5.1. Muestras estudiadas

El principal objetivo de esta tesis ha sido la caracterización de una serie CSLs dopados con colorantes ENI en función de su concentración, tamaño y tipo de iluminación. La realización de las estimaciones teóricas mediante simulación numérica ha requerido de un preciso conocimiento de ciertas magnitudes como los coeficientes de absorción de los materiales que constituyen un CSL (colorantes y guía), la eficiencia de las celdas fotovoltaicas, y del espectro de la luz que incide sobre ellos. Esto se ha logrado gracias a la caracterización de las siguientes muestras:

- **Colorantes en disolución líquida.** Estos son los colorantes desarrollados por ENI.Spa sobre los cuales se han realizado diferentes mediciones espectrométricas para la determinación de sus espectros de absorción y fluorescencia. Específicamente en los laboratorios de la universidad de Pavía se midieron los coeficientes de absorción mientras que la fluorescencia en los laboratorios del Instituto Eni-Donegani. Adicionalmente se incluyó en el estudio el colorante FRED305 producido por la compañía alemana BASF.
- **Láminas poliméricas dopadas.** Se estudiaron también láminas de polimetilmetacrilato (PMMA) producidas por la compañía francesa Altuglas y dopadas con los colorantes ENI: DPA, DTB, DTN, F500 y F521, en concentraciones de 100, 100, 150 100 y 250 ppm y rendimientos cuánticos de 90, 95, 60, 88 y 78 % respectivamente (Véase Figura V-1). El PMMA como material anfitrión para los colorantes ha sido elegido debido a su altísima transparencia, facilidad de empleo y bajo costo. Un panel de PMMA de 3 a 6 mm transmite el 92 % de la luz visible y el 85 % del entero espectro solar. Su índice de refracción en el visible es 1.49. Esto significa que un CSL de PMMA es capaz de confinar casi el 74 % de una emisión isotrópica en su interior. Obviamente si el único mecanismo de pérdida fuera el cono de fuga. Lamentablemente este límite máximo de rendimiento se reduce debido al auto-absorbimiento del colorante y la reflexión difusa debida a su rugosidad.

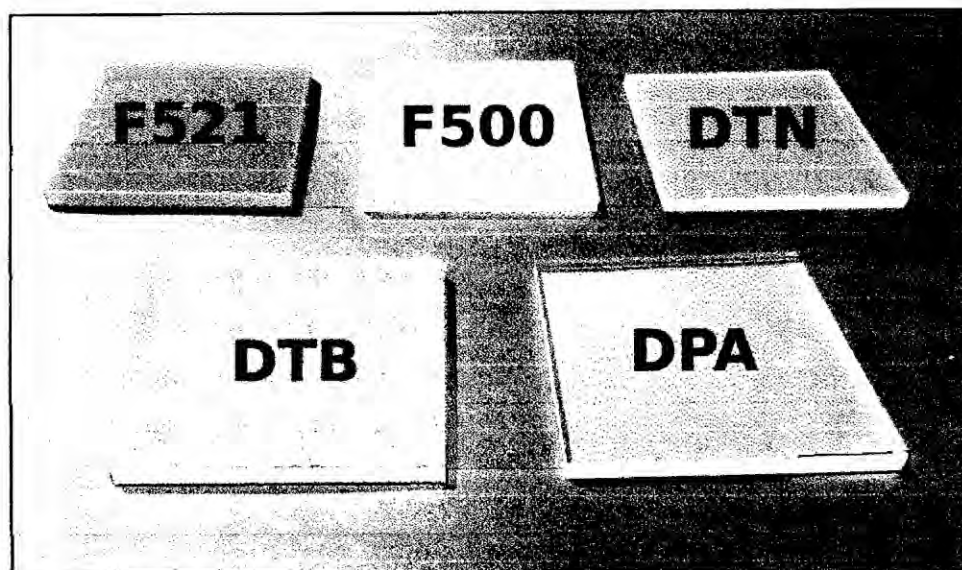


Figura V-1. Láminas de PMMA dopadas con los colorantes ENI.

- **Celdas fotovoltaicas.** En la experimentación ha sido usado el modelo KXOB22-12x1 producido por IXIS, de dimensiones $22\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 1.6\text{ mm}$, voltaje a circuito abierto $V_{oc} = 63\text{ mV}$, densidad de corriente en corto circuito $J_{sc} = 42.4\text{ mA/cm}^2$, y eficiencia $\eta = 18.6\%$. Debido a que una única celda no era suficiente para cubrir el entero borde se han debido conectar varias de ellas en paralelo. Se determinaron experimentalmente tanto su espectro de eficiencia cuántica (véase Figura V-3-g) como su característica I-V (véase Figura V-5-a).
- **Irradiación solar AM1.5.** (Siglas en inglés de *air mass 1.5*) Cuando un rayo solar atraviesa la atmosfera terrestre es absorbido en parte por ésta, atenuándose algunas de sus componentes espectrales. A mayor masa de aire mayor atenuación. Ya que la masa de aire varía de acuerdo a la latitud los investigadores han ideado catalogar la forma e intensidad de la irradiación de la siguiente forma: AM0 es la intensidad de la irradiación solar antes de penetrar la atmósfera terrestre en donde se alcanzan los 1347.9 W/m^2 , AM1 corresponde a la irradiación a nivel del mar sobre la línea ecuatorial de intensidad 1040 W/m^2 y AM1.5 corresponde a la masa de aire que atraviesa a un ángulo zenit solar de 48.2° , intensidad 1000.4 W/m^2 . Para las simulaciones numéricas se ha utilizado el espectro AM 1.5 de la *American Society for Testing and Materials*(ASTM)[82,83]; estándar utilizado en la investigación científica y la industria.

5.2. Determinación de los coeficientes de absorción

Los coeficientes de absorción de los cinco colorantes ENI como función de la energía (o longitud de onda) han sido obtenidos a partir de mediciones de la transmitancia usando un espectrofotómetro Varian 6000i, en cual se colocaba un

Determinación de los coeficientes de absorbimiento

contenedor de cuarzo SiO_2 construido específicamente para este estudio (Véase Figura V-2) conteniendo una disolución del colorante en 1,2-diclorobenceno (DCB). Este disolvente orgánico junto al contenedor de cuarzo son ideales para estas mediciones debido a sus altísimas transmittancias en las regiones de absorbimiento de nuestros colorantes. En estas condiciones se asegura que la atenuación que sufre un rayo que atraviesa una muestra se debe principalmente al colorante y no al solvente y al contenedor.

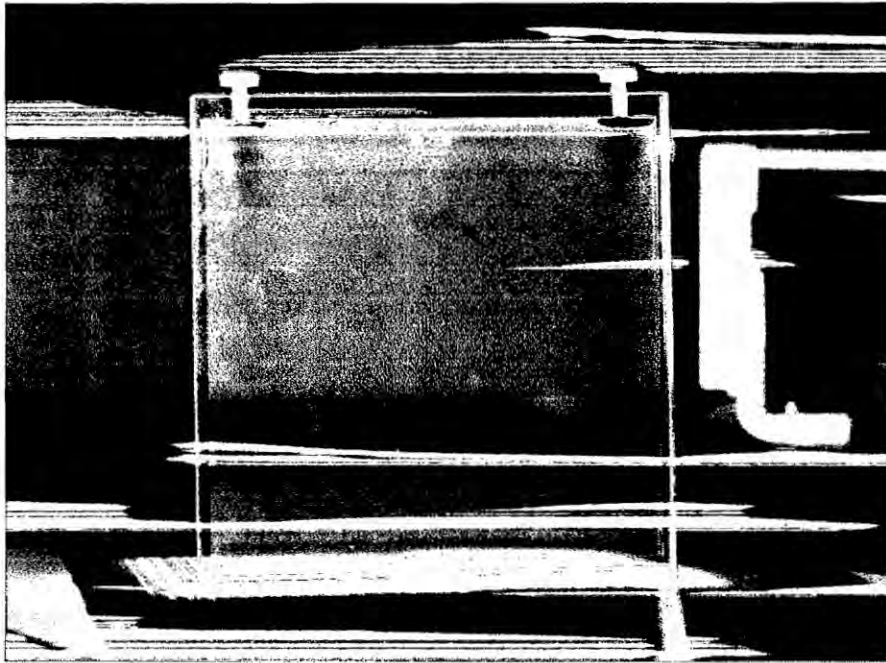


Figura V-2. Contenedor de cuarzo de alta transparencia conteniendo una disolución de DTB en 1,2-diclorobenceno.

El procedimiento ha consistido en versar una cantidad fija de solvente en el contenedor, agregar una pequeña cantidad de colorante, agitar vigorosamente para homogeneizar la mezcla, introducir el contenedor dentro del espectrofotómetro y medir la transmitancia $T(c, E)$, donde c concentración y E energía. Este proceso se ha repetido sucesivamente agregando más colorante. Se ha tenido atención de no incrementar la concentración hasta saturar la medición, la que se hace evidente por la forma plana que adquieren las curvas $T(c = sat, E)$ a tal concentración. Las mediciones después del punto de saturación no son más atendibles.

Los coeficientes de absorbimiento $\alpha(E_i)$ para cada energía E_i se han obtenido de las curvas exponenciales $T(c, E = E_i)$ mediante técnicas de linearización y ajuste de curvas. Los resultados de estas mediciones para los colorantes ENI se muestran en la Figura V-3, en la que se expresa la concentración en $\text{ppmm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y la energía en eV .

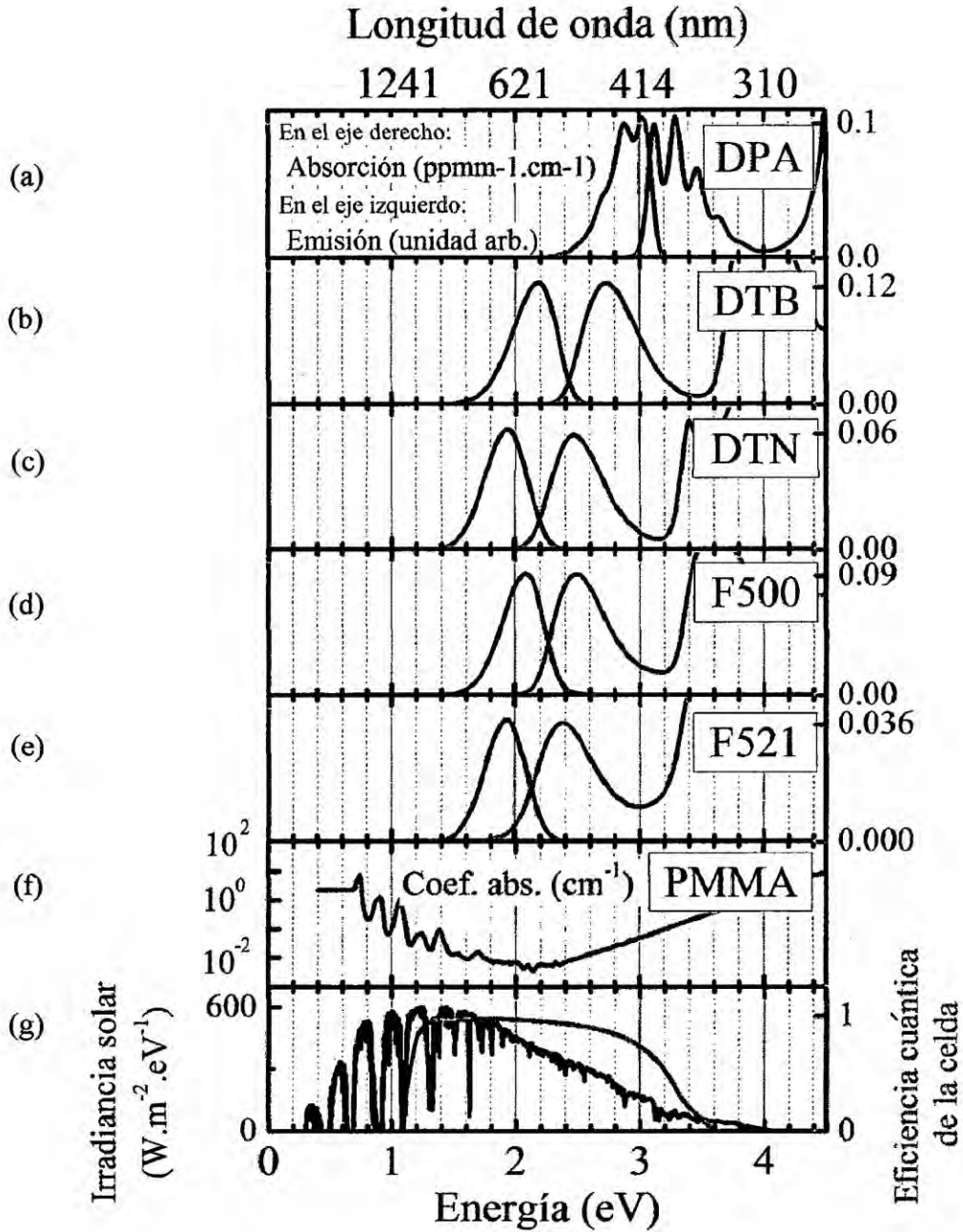


Figura V-3. Espectros de excitación (escala derecha) y emisión (escala izquierda) del: (a) DPA, (b) DTB, (c) DTN, (d) F500 y (e) F521. (f) Coeficientes de absorción del PMMA. (g) Espectro de irradiación solar (escala izquierda) y eficiencia cuántica de la celda fotovoltaica (escala derecha).

5.3. Experimentos

En esta sección se describen dos experimentos realizados con la finalidad de caracterizar una serie de CSL de PMMA dopados con los colorantes de Eni.

5.3.1. Medición de las curvas I-V

Este experimento consistió en iluminar enteramente las muestras de CLSs mostradas en la Figura V-1 con el simulador solar modelo Sun 2000 de la Abet Technologies. Este instrumento es capaz de iluminar una ventana cuadrada de lado 10 cm con una intensidad de 3.5 veces mayor a la de Sol sobre el suelo. Las muestras ENI de lado 8.8 cm y espesor 6 mm fueron cubiertas enteramente en sus bordes por 16 celdas KXOB22-12x1 conectadas en paralelo. Todo el conjunto se conectó a la fuente de potencia Kitley 2400. Las curvas I-V se han obtenido variando el voltaje con este instrumento y midiendo la corriente a cada paso. Este experimento se ha realizado para las muestras de CSLs, una celda única y las 16 celdas en paralelo. En la Figura V-4 se muestra uno de las muestras iluminada con el simulador solar.

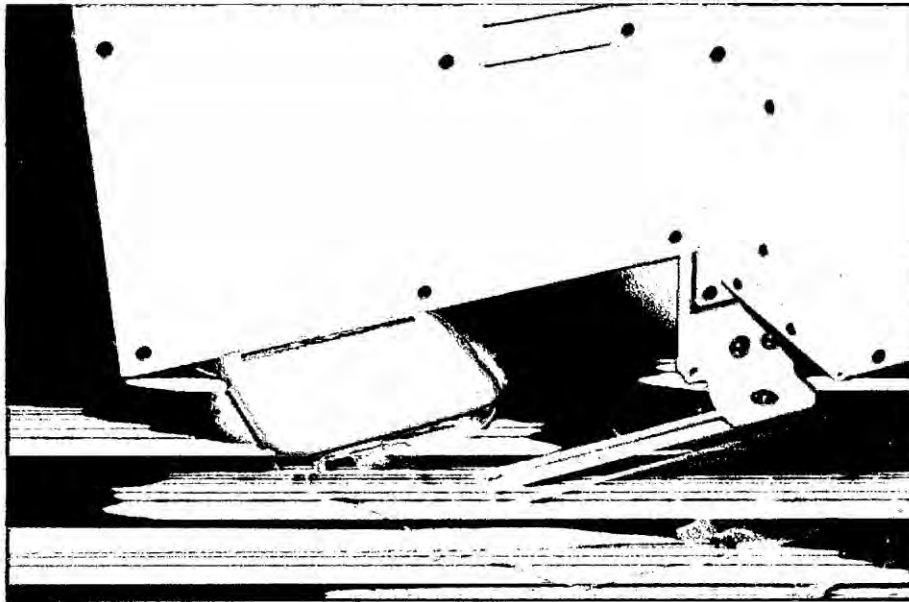


Figura V-4. CSL dopada con DMP iluminada enteramente por el simulador solar.

Los resultados de las mediciones de las curvas I-V se muestran en la Figura V-5-a. A partir de estas mediciones se han derivado las densidades de corriente (véase Figura V-5-b) y la potencia (véase Figura V-5-c).

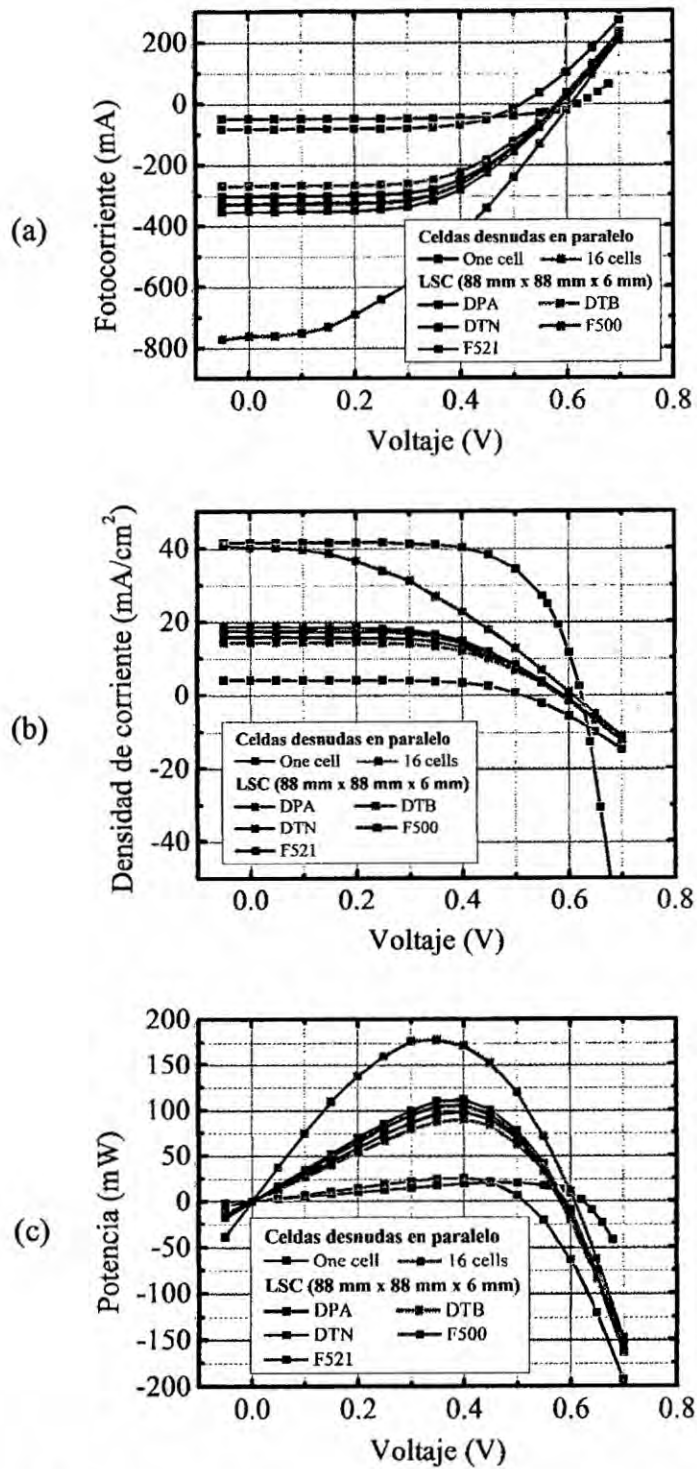


Figura V-5. Curva característica de las celdas solares y los CSLs obtenidas bajo iluminación total usando el simulador solar. (a) Curvas I-V, (b) Densidad de corriente versus voltaje, y (c) Potencia versus voltaje.

Una celda fotovoltaica se considera un tipo de fuente de corriente, es decir su valor de corriente se mantiene constante en un amplio rango de valores de tensión antes de empezar a decaer. Debido a esta característica las curvas I-V son de norma la representación estándar de la respuesta de cualquier dispositivo fotovoltaico. De ellas se obtienen los datos de la Tabla V-1 correspondientes a la (i) corriente a circuito cerrado I_{sc} , (ii) voltaje a circuito abierto V_{oc} , (iii) corriente a la máxima potencia I_{mp} , (iv) voltaje a la máxima potencia V_{mp} , (v) punto de potencia máxima P_{max} , (vi) factor de forma FF , y (vii) eficiencia η .

Tabla V-1. Principales parámetros de un dispositivo fotovoltaico.

Dispositivo	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	I_{mp} (mA)	V_{mp} (V)	P_{max} (mW)	FF	η (%)
Una celda	-49	0.623	-45	0.45	20.3	66.75	17.12
16 celdas	-760	0.608	-510	0.35	178.5	38.61	9.46
LSC con DPA	-88	0.514	-73	0.40	26.4	64.14	0.34
LSC con DTB	-296	0.518	-247	0.40	90.0	59.35	1.16
LSC con DTN	-330	0.587	-273	0.40	99.2	56.34	1.28
LSC con F500	-360	0.588	-290	0.40	105.6	25.86	1.36
LSC con F521	-388	0.592	-307	0.40	112.0	53.91	1.44

Estas mediciones experimentales se han simulado con el código ray-tracing Montecarlo utilizando el espectro de irradiación del simulador solar Sun 2000. Este espectro es el resultado del producto del espectro de irradiación de la lámpara de xenón (modelo UXL-553 fabricada por USHO) por un filtro AM1.5G (componente con número de serie 11056 de Abet Technologies). En la Figura V-6 se muestran el espectro irradiación solar AM1.5 y espectro del simulador solar. Las estimaciones teóricas obtenidas utilizando ambos espectros dan valores bastantes cercanos entre sí para dispositivos cuyo régimen de absorbitamiento es a energías inferiores a 3.5 eV. Situación diversa para energías superiores a 3.5 eV (véase Figura V-6) que se presentan como componentes de mayor intensidad para el caso del simulador solar.

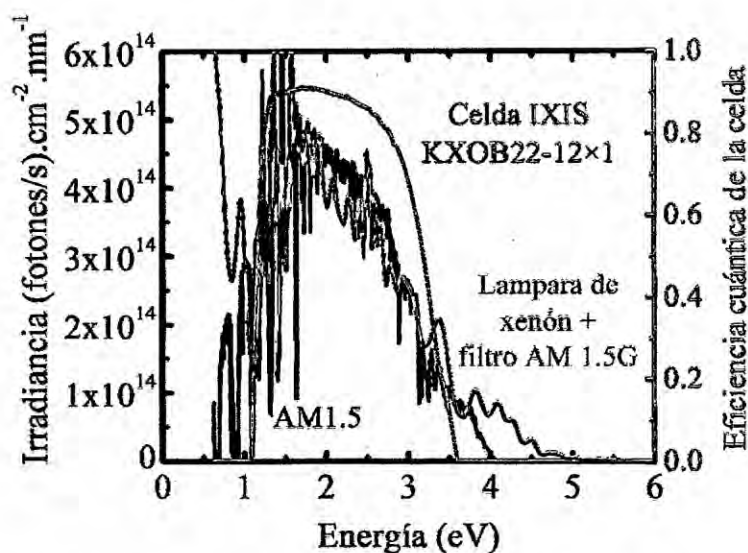


Figura V-6. Espectro de irradiación AM1.5 y espectro del simulador solar.

Los resultados de las simulaciones y las mediciones experimentales se listan en la Tabla V-2. En la última columna el cociente entre el valor medido y el valor estimado es un indicador de cuanto la simulación se aproxima a la realidad. En esta tabla se puede apreciar que las estimaciones para el caso del CSL con DTB, F500 y F521 tienen los valores más cercanos a los obtenidos experimentalmente. Hay que resaltar que la precisión del código de simulación depende fuertemente de los datos de ingreso; en lo específico de la precisión de los espectros de absorción y rendimiento cuántico de los colorantes. Precisamente el DTB, F500 y F521 fueron tratados con una mayor atención.

Tabla V-2. Comparación entre las fotocorrientes obtenidas de mediciones experimentales y sus correspondientes estimaciones teóricas.

CSL	Fotocorriente (mA)		Cociente = medida/estimada
	estimada	medida	
DPA (100 ppmm, QY = 90 %)	68	88	1.29
DTB (100 ppmm, QY = 95 %)	321	296	0.92
DTN (150 ppmm, QY = 60 %)	255	330	1.30
F500 (100 ppmm, QY = 88 %)	379	360	0.95
F521 (250 ppmm, QY = 78 %)	381	388	1.02

5.3.2. Excitación puntual

Este experimento ha tenido como objetivo medir en cuanto contribuye un punto iluminado en una específica posición del CSL a la generación de corriente. Tal iluminación se ha realizado con una fibra óptica de diámetro 5 mm conectada a una cavidad Oriel 66002 conteniendo una lámpara xenón, teniendo cuidado de no tocar CSL en estudio para evitar el acoplamiento óptico entre la fibra óptica y el CSL. El CSL estudiado ha consistido en una lamina de PMMA $48\text{ cm} \times 22.8\text{ cm} \times 0.58\text{ cm}$ dopada con una combinación de DPA y DTB a concentración 100 ppm, y con una celda de $6.6\text{ cm} \times 0.6\text{ cm}$ (que en realidad se ha tratado de tres celdas IXIS KXOB22-12x1 soldadas en paralelo) colocada en el centro de uno de los lados más cortos. Todo el concentrador ha sido colocado en un soporte que lo mantenía suspendido y alejado de otras superficies para evitar que la luz reflejada en los alrededores del experimente re-ingrese en el CSL y sume una señal de fondo a las mediciones. El esquema del experimento se puede ver en la Figura V-7.

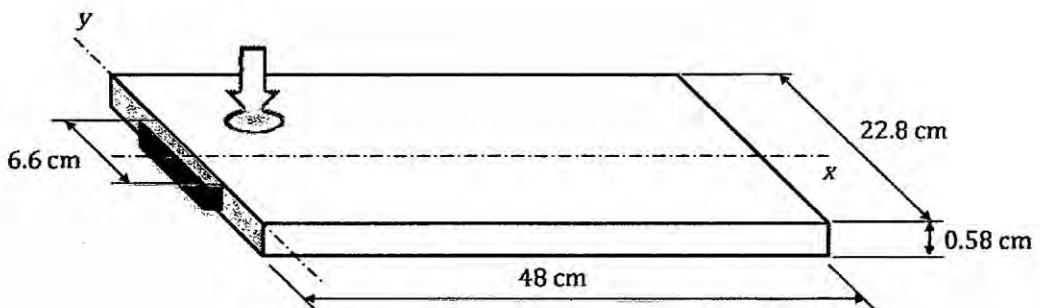
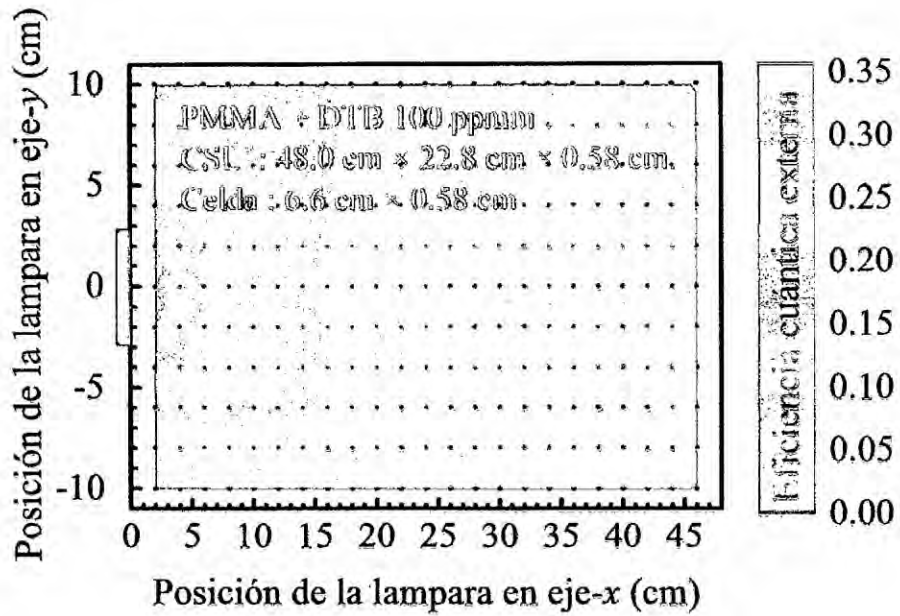
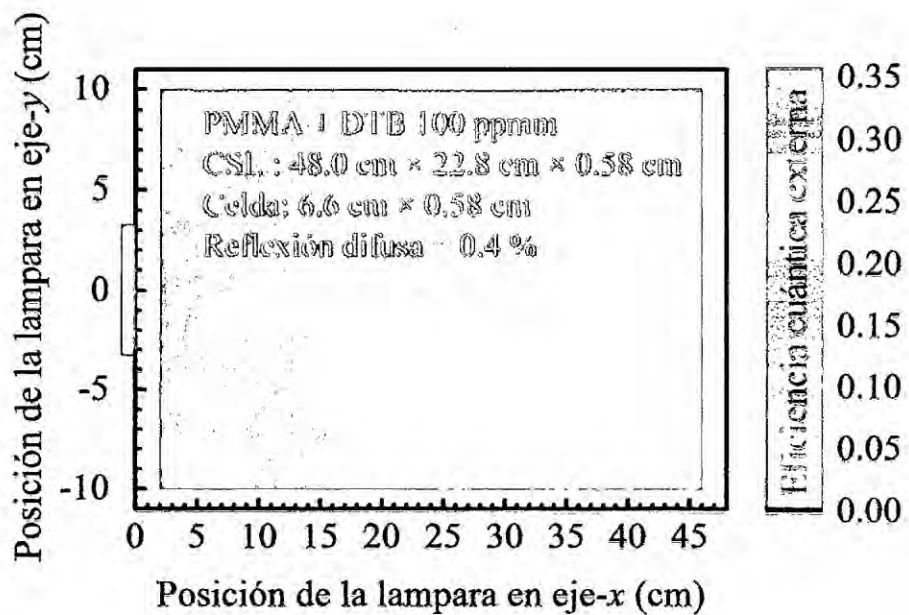


Figura V-7. Excitación puntual del CSL.

Los resultados de las mediciones en términos de la eficiencia cuántica externa se muestran en la Figura V-7-a en cual los puntos negros indican las posiciones en las que se ha colocado la lámpara puntual. Para complementar este estudio se ha realizado la simulación de este experimento cuyos resultados se muestran en la Figura V-7-b. Se puede apreciar el muy buen acuerdo entre los resultados experimentales y las estimaciones teóricas. De ambas figuras se ha extraído los datos experimentales (puntos negros) y teóricos (líneas continuas) a lo largo del eje-x (para $y=0$). En la simulación se han estimado y sumado los diferentes tipos de pérdidas presentes en un CSL; entre ellas: la luz que escapa a través del cono de fuga, el auto-absorbimiento del colorante y reflexión difusa debida a la rugosidad. Justamente considerando 0.4% de reflexión difusa la teórica coincide el experimento.



(a)



(b)

Figura V-8. Eficiencia cuántica externa versus posición de la lámpara excitadora. (a) Datos experimentales. (b) Estima teórica.

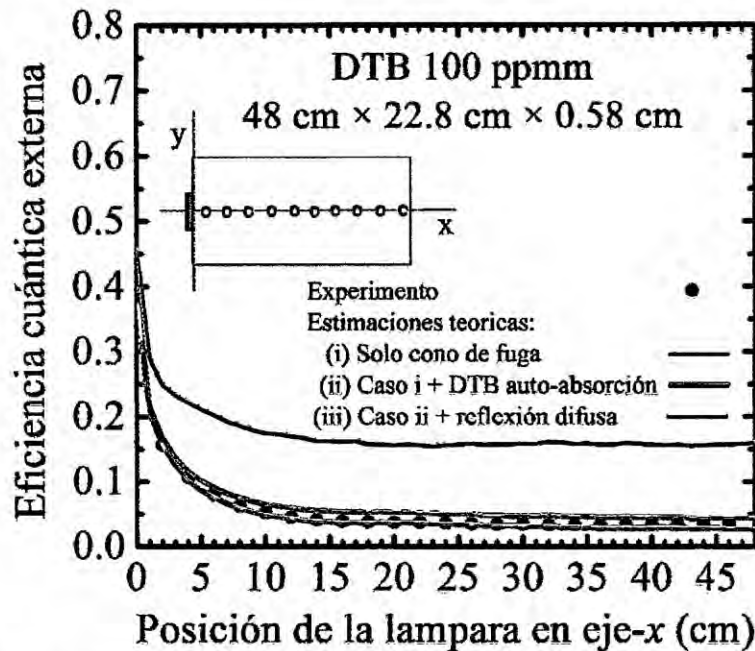


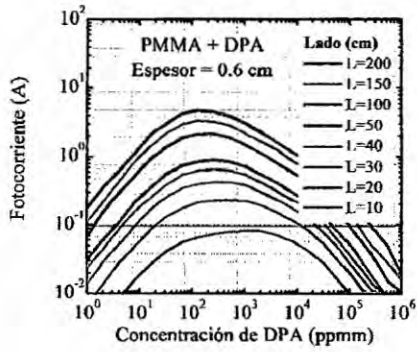
Figura V-9. Eficiencia cuántica externa versus posición de la lámpara excitadora a lo largo del eje-x (teoría y experimentos).

5.4. Estimaciones teóricas

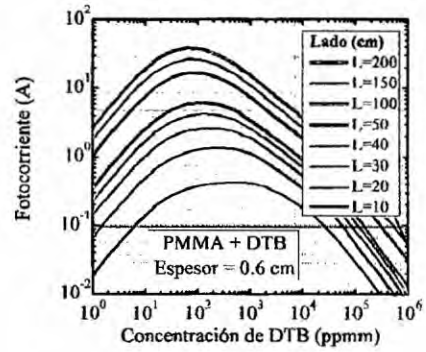
5.4.1. Corriente en función de las dimensiones

La buena concordancia entre los resultados de los experimentos anteriores y sus estimaciones teóricas usando el código de simulación, ha permitido establecer que los resultados de este último son coherentes y atendibles. Esto ha hecho posible utilizarlo como un valioso instrumento para la estimación de la respuesta de un CSL dopado con variados colorantes y de diferentes dimensiones. Sus estimaciones de fotocorriente en función del lado del CSL y la concentración del colorante se presentan en la Figura V-10. Estas figuras son muy útiles pues ayudan a determinar la concentración óptima de colorante, ósea la concentración a la cual la corriente generada es máxima.

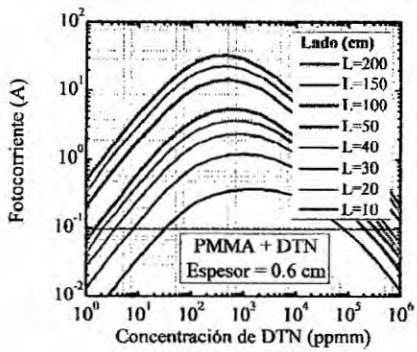
En la Figura V-10 se puede apreciar que la concentración óptima es mayor en los CSL más pequeños. Su valor se reduce hasta un cierto valor asintótico conforme aumentan las dimensiones del CSL. En un CSL de grande lado debido al auto-absorbimiento del colorante, es posible que los fotones generados lejos del borde no alcancen a estos últimos. Esto significa que después de un específico tamaño la corriente generada escala linealmente respecto a la longitud del lado.



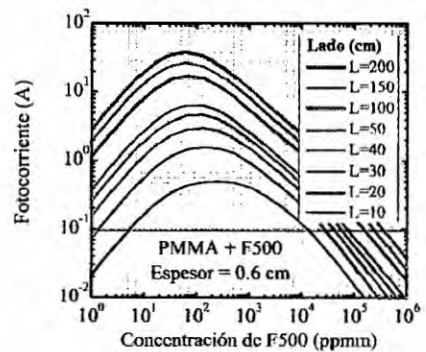
(a)



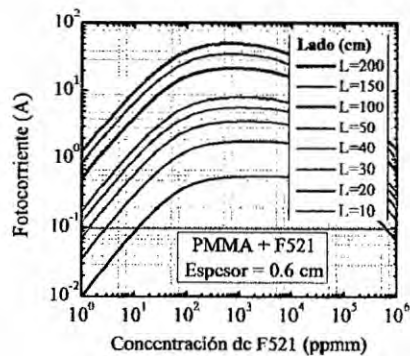
(b)



(c)

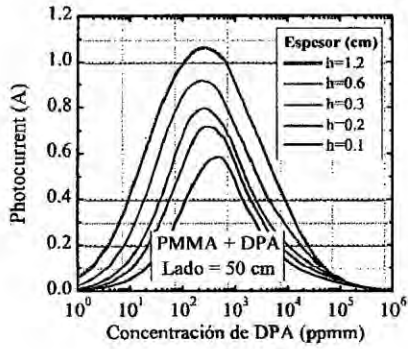


(d)

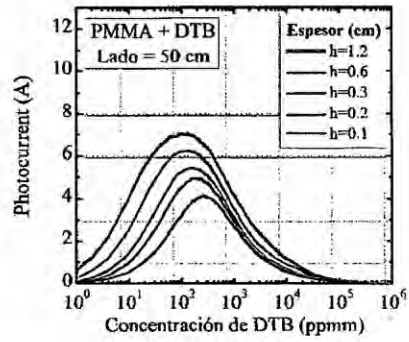


(e)

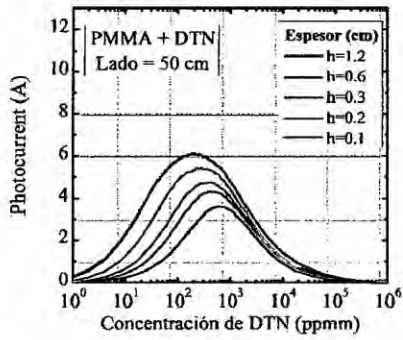
Figura V-10. Estimaciones de la fotocorriente en función de la concentración del colorante y el lado de CSLs dopados con: (a) DPA, (b) DTB, (c) DTN, (d) F500 y (e) F521.



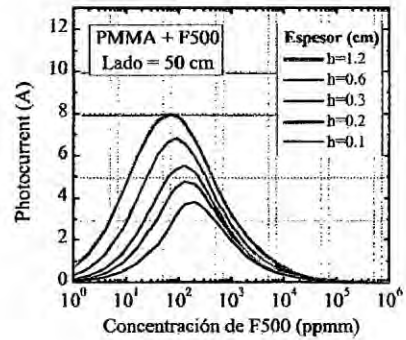
(a)



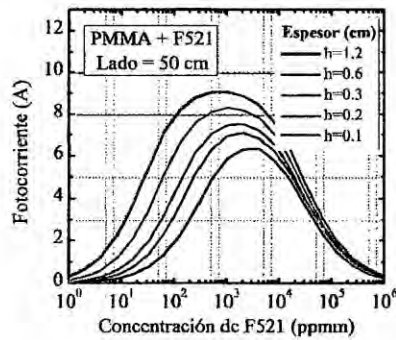
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura V-11. Estimaciones de la fotocorriente en función de la concentración del colorante y del espesor de CSLs de lado $L = 50$ cm dopados con: (a) DPA, (b) DTB, (c) DTN, (d) F500 y (e) F521.

Análogamente a las estimaciones anteriores en función del lado del CSL, este estudio se complementa con las estimaciones de corriente en función del espesor. En este caso manteniendo invariante el lado = 50 cm. En la Figura V-11 se evidencia que a mayor espesor se incrementa la corriente generada. En un CSL la cantidad de fotones re-emitidos depende principalmente de cuántos de estos han sido previamente absorbidos multiplicados por la QY. A mayor concentración mayor el número de fotones solares absorbidos pero también mayor la probabilidad de auto-absorbimiento de la fluorescencia cuando es guiada al interno del CSL. La concentración optimal es aquella que encuentra el justo compromiso entre la absorción solar y re-absorbimiento de la fluorescencia para maximizar generación eléctrica. La reducción de la concentración optimal respecto al espesor se explica a continuación.

Sea $(1 - e^{-A})$ la fracción de luz solar absorbida por un CSL. Se define la absorbancia

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot h \quad (V.1)$$

$$A = \alpha \cdot h \quad (V.2)$$

donde

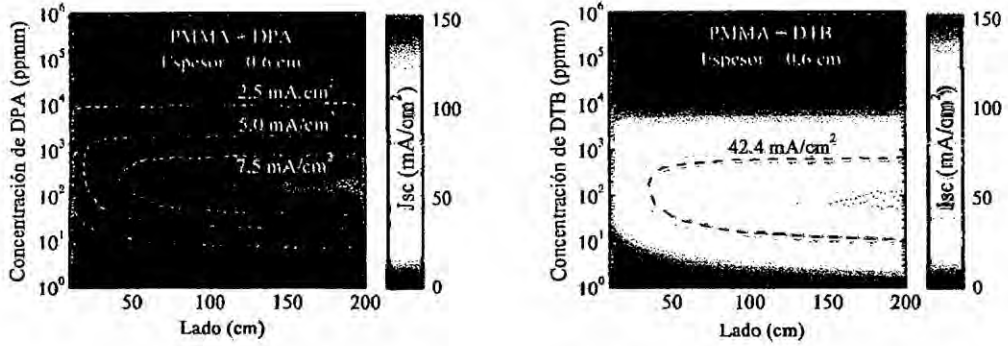
- ε : coeficiente de extinción ($\text{ppmm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
- α : coeficiente de absorbimiento (cm^{-1})
- c : concentración del colorante (ppmm)
- h : espesor del CSL (cm)

Sean dos CSLs de espesores h_1 e h_2 ($h_1 < h_2$), que absorben la misma cantidad de luz solar, es decir tienen la misma absorbancia, entonces el coeficiente de absorbimiento α_1 de CSL más delgado es necesariamente mayor al coeficiente de absorbimiento α_2 del CSL más grueso. Que $\alpha_1 > \alpha_2$ significa que en el CSL más grueso se reduce el re-absorbimiento de la fluorescencia, que favorece el arribo de fotones a los bordes de CSL y el incremento de la corriente. Se concluye que a mayor espesor se requiere una menor concentración.

5.4.2. Densidad de corriente y eficiencia

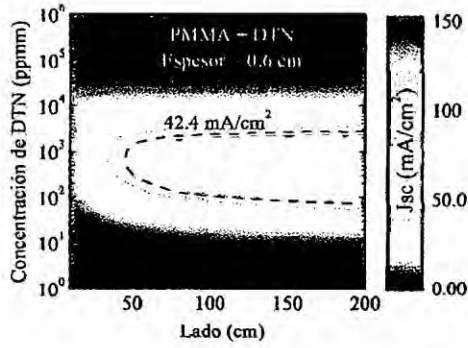
En esta sección se presentan las estimaciones teóricas de la densidad de corriente (véase Figura V-12) y de la eficiencia absoluta (véase Figura V-13) de CSLs de PMMA de espesor = 6 mm. Ambas magnitudes en función del lado del CSL y de la concentración del colorante.

La celda fotovoltaica IXIS KXOB22-12x1 expuesta directamente al sol tiene una densidad de corriente $J_{sc}^{desn} = 42.4 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. En un sistema CSL su resultado de concentración debe ser positivo. Esto se verifica cuando la densidad de corriente generada en el CSL es mayor al caso de la celda desnuda, es decir $J_{sc}^{CSL} > J_{sc}^{desn}$. Si esto no sucede el sistema esta desconcentrando. En este sentido su utilización no tiene justificación.

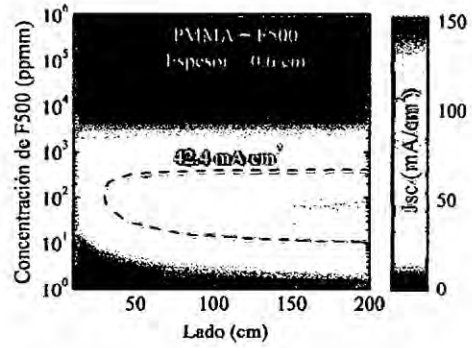


(a)

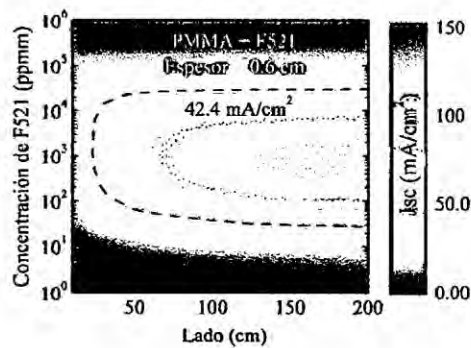
(b)



(c)

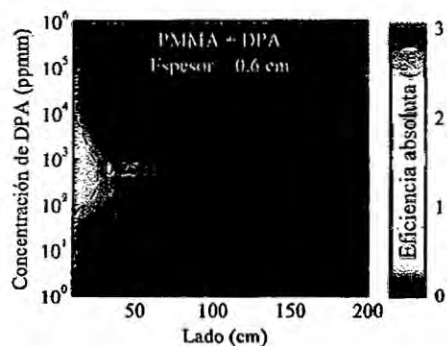


(d)

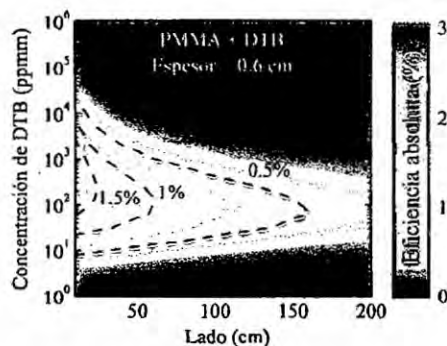


(e)

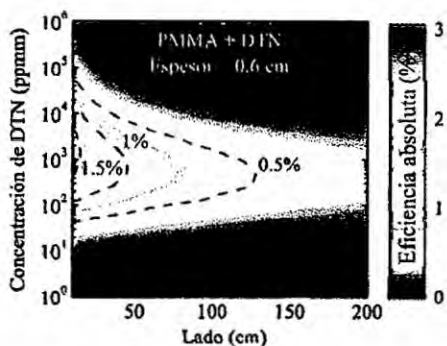
Figura V-12. Estimaciones de la densidad de corriente en función de la concentración del colorante y el lado de CSLs dopados con: (a) DPA, (b) DTB, (c) DTN, (d) F500 y (e) F521.



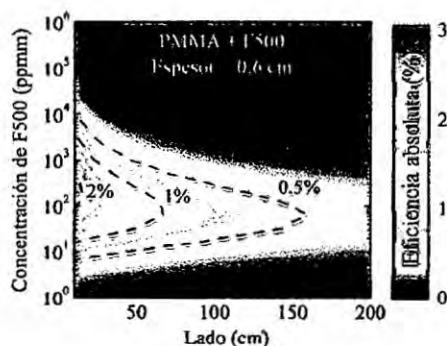
(a)



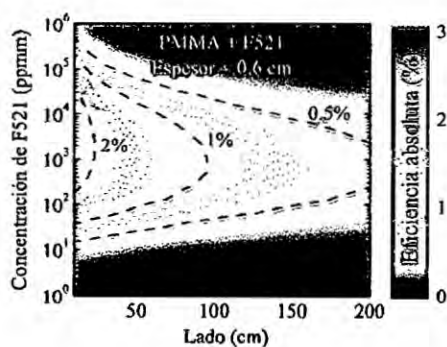
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura V-13. Estimaciones de la eficiencia en función de la concentración del colorante y el lado de CSLs dopados con: (a) DPA, (b) DTB, (c) DTN, (d) F500 y (e) F521.

5.5. Estructuras alternativas

En esta sección se presentan tres estructuras de CSLs.

5.5.1. CSL-sándwich

La estructura sándwich consiste en tres estratos de los cuales el estrato central contiene el colorante, sea en estado sólido o líquido. En efecto el estrato central puede ser: (i) de un material idéntico al de los estratos superior e inferior, (ii) un delgado adhesivo, e incluso (iii) una cavidad conteniente un colorante líquido similar al contenedor de cuarzo de la Figura V-2.

En esta sección se presentan las estimaciones teóricas para un CSL-sándwich de PMMA de $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 0.6\text{ cm}$ dopada con DTB, considerando los espesores 1, 2, 3 y 6 mm para el estrato central. En realidad el caso de 6 mm corresponde al típico CSL de un único estrato. Se incluye aquí con fines de comparación. Este estudio es diferente al caso visto en la sección anterior en el cual, lo que variaba era el espesor total del CSL.

En la Figura V-14 se muestran para cada espesor, las curvas de corriente en función de la concentración del colorante. Se puede apreciar que en ningún caso se presenta un incremento sustancial de la fotocorriente. Sólo se hace evidente un desplazamiento de las curvas hacia concentraciones mayores cada vez que se reduce el espesor del estrato activo. Esto se debe a que cuando se reduce el espesor para conservar invariante la absorbancia, se debe necesariamente incrementar la concentración. Esto, sin embargo, conduce a un incremento del auto-absorbimiento de la fluorescencia que contrarresta el libre paso de la luz en las zonas transparentes. Aun así la ventaja de un CSL-sándwich podría ser la facilidad de fabricación de CSL. El estrato drogado podría ser fabricado como económicas técnicas de impresión y pegado a un cualquier estrato polimérico o vidrio.

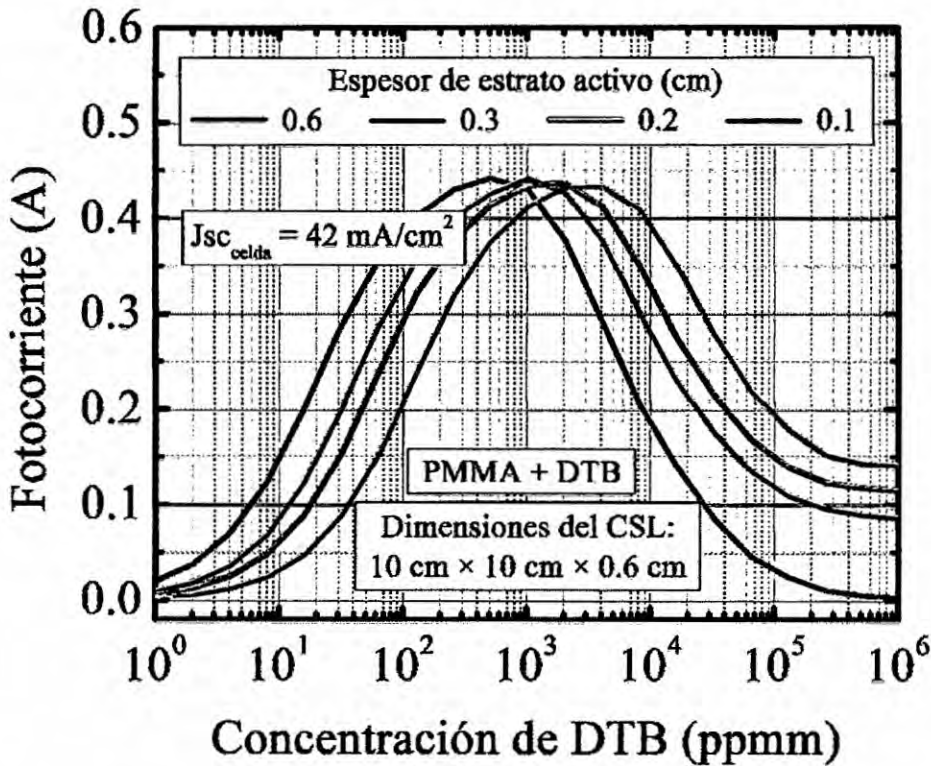


Figura V-14. Estimaciones de la fotocorriente generada por una CSL-sándwich en función de la concentración del colorante y del espesor de la zona activa.

5.5.2. CSL-bi-estrato

Esta estructura consiste de dos estratos (CSL-simples) colocados uno sobre el otro pero separados por un delgado estrato de aire. Esto evita el contacto directo entre sus superficies de modo que cada estrato se comporta como una guía independiente. Cada estrato dopado con colorantes diferentes absorbe y re-emite en diferentes regiones espectrales. En esta sección se presentan los resultados de la simulación de un CSL-bi-estrato formado por dos laminas de PMMA de dimensiones $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 0.6 \text{ cm}$ dopadas una con DTB y la otra con F521. Las simulaciones han consistido en la estimación de la fotocorriente generada en cada estrato en función de las concentraciones de los colorantes en ambos estratos. Como se puede ver en la Figura V-15 la concentración de un estrato influye a la vez sobre la corriente generada en ambos estratos. En efecto la luz que llega al estrato inferior es aquella dejada pasar por el estrato superior más aquella que escapa a través del cono de fuga también del estrato superior. Por otro lado el estrato superior absorbe la luz solar y la luz que escapa del estrato inferior.

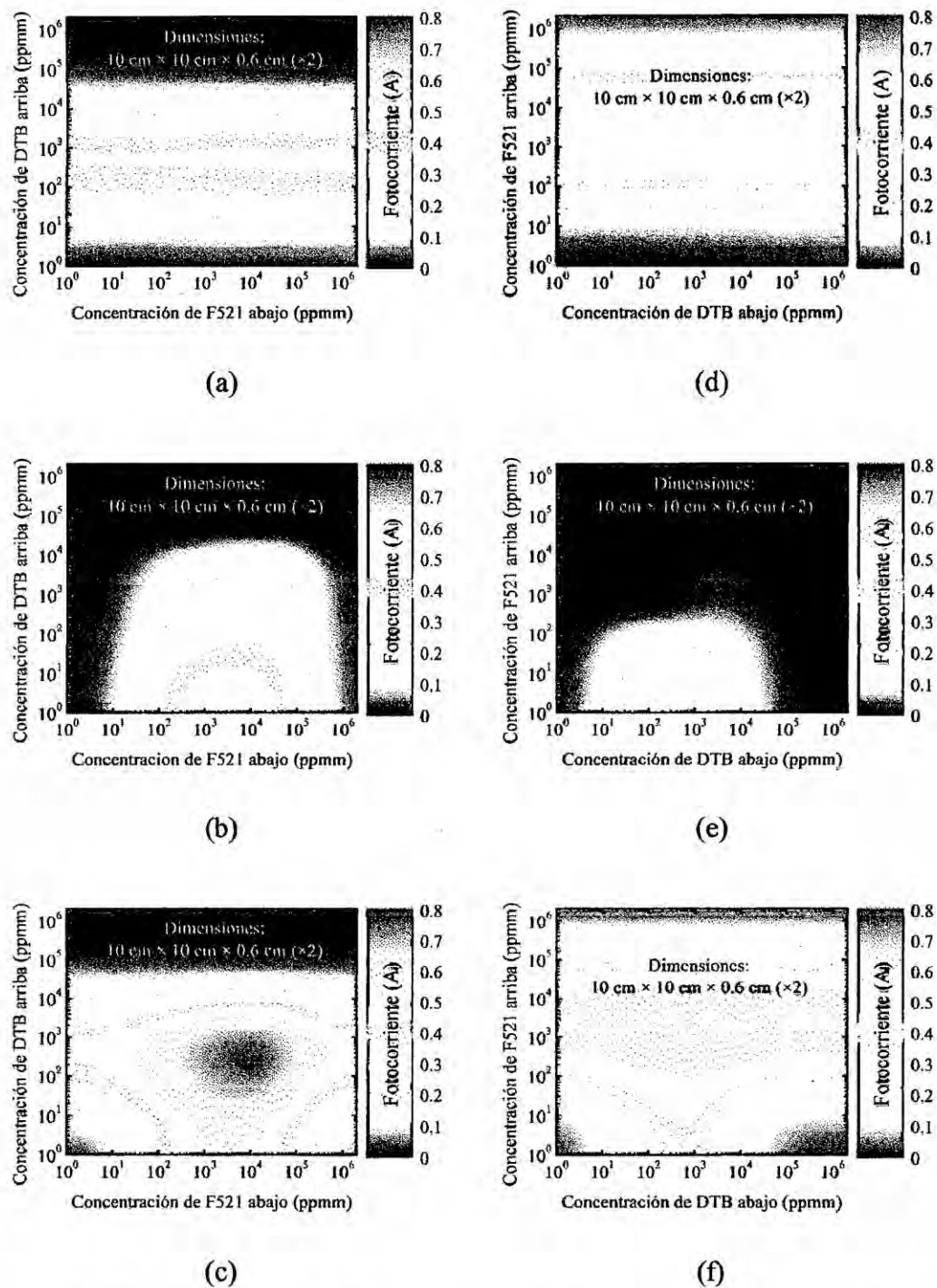


Figura V-15. Estimaciones de la fotocorriente en función de las concentraciones de los colorantes de un CSL-bi-estrato en dos configuraciones: la primera con un estrato DTB arriba y F521 abajo, y la segunda en orden invertido. Las figuras (a) y (d) corresponden a las corrientes generadas solo en los estratos superiores, (b) y (e) a los inferiores, y (c) y (f) a la suma de las corrientes de ambos estratos.

En la Tabla V-3 se muestra una comparación entre las máximas corrientes generadas por un CSL-bi-estrato formado por dos estratos de DTB y F521 colocados en diferentes órdenes y las corrientes que cada uno de estos estratos puede generar en forma independiente. Como se puede ver, las concentraciones óptimas para un mismo colorante son diferentes, si se trata de caso simple o del bi-estrato. También se observa como el orden en el que son puestos los estratos influye sobre el resultado final; el DTB sobre el F521 genera más fotocorriente que si son colocados en orden inverso.

Tabla V-3. Máximas fotocorrientes generadas en un CSL-simple y un CSL-bi-estrato. Ambos casos conformados por estratos de 10 cm × 10 cm × 6 mm.

Dispositivo	Concent. optimal (ppmm)	Fotocorriente (mA)
Mono estrato:		
DTB	512	425
F521	2048	560
Bi-estrato:		
DTB sobre F521		766
- estrato arriba	512	437
- estrato abajo	8192	329
F521 sobre DTB		563
- estrato arriba	256	499
- estrato abajo	4096	64

5.5.3. CSL tipo cascada

La estructura CSL-cascada (CSL-c) recibe su nombre debido al modo como la energía se transfiere de un CSL de grandes dimensiones (denominado primario) a un conjunto de cuatro pequeños concentradores (denominados secundarios) dispuestos en los bordes del primario. En esta estructura las celdas fotovoltaicas son colocadas en los extremos de los secundarios. La sección transversal de estos últimos no depende las dimensiones del primario. Esta característica es la principal ventaja de esta estructura pues hace que la cantidad de celdas fotovoltaicas sea independientemente de las dimensiones del primario.

Considerando un CSL-c formado por un primario cuadrado de lato a y espesor h , y cuatro secundarios de longitud igual al lado del primario y sección $h \times h$, su factor de concentración es

$$FC_{CSL-c}^{geo} = \frac{a^2}{8h^2} \quad (V.3)$$

En el concentrador primario la parte de la luz que escapa a través del cono de fuga de cada superficie es $L_{cono} = \frac{1}{2}(1 - \cos \theta_c)$ por lo que la probabilidad de recolección en los bordes se reduce a $P_{c\ pri} = \cos \theta_c$ mientras en los secundarios a $P_{c\ sec} = 2\cos \theta_c - 1$. En un CSL-c de PMMA (material de índice de refracción $n = 1.49$) debido al espacio de aire entre el primario y los secundarios solo el 92 % de luz de primario pasa al secundario. Así del producto de este número y las probabilidades de recolección del primario y los secundarios se obtiene que la probabilidad de recolección total de un CSL-c de PMMA es $P_{c\ CSL-c} = 0.33$. Obviamente este número corresponde a un límite máximo. No considera otros mecanismos de pérdidas distintos a la luz que escapa a través de cono de fuga.

Comparativamente, considerando un celda fotovoltaica, un CSL-simple y un CSL-cascada (ambos CSLs con solo pérdidas del cono de fuga) sus densidades de corriente son proporcionales a $0.74 \frac{a}{4h}$ y $0.33 \frac{a^2}{8h^2}$ respectivamente.

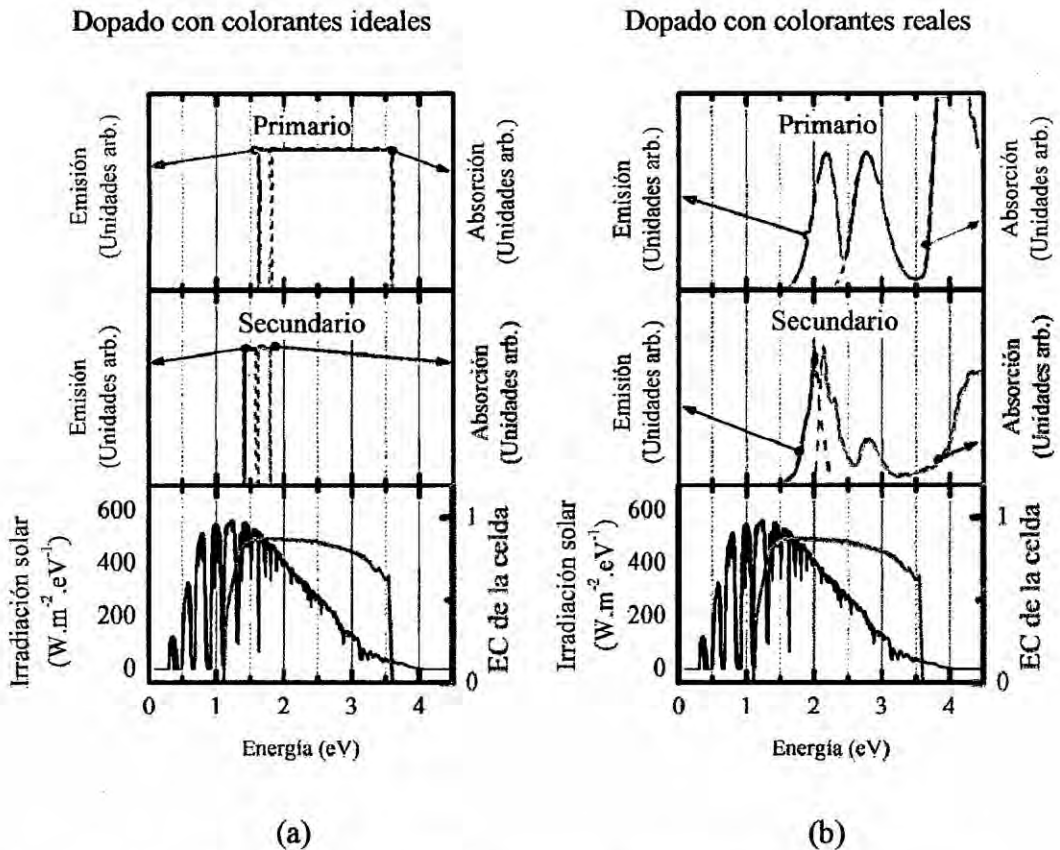


Figura V-16. Dopado para un CSL-cascada con colorantes ideales y reales.

Como parte del estudio teórico del CSL-c se han realizado diferentes simulaciones considerando dos tipos de dopado, uno ideal y otro usando colorantes reales. En la Figura V-16-a se muestra el primer caso en el cual el primario es dopado con un colorante que absorbe en un amplio rango de energía (línea azul) y re-emite uno estrecho (línea anaranjada) sin interferencia espectral. En coincidencia la emisión del colorante anterior se superpone enteramente a la banda de absorción del colorante que dopa los secundarios; evidentemente para maximizar la transferencia del primario al secundario. A su vez la re-emisión en el secundario coincide con el máximo de eficiencia cuántica de la celda fotovoltaica.

Para el caso de las simulaciones con colorantes reales se han elegido el DTB para el primario y FRED305 para los secundarios en concentraciones de 100 y 160 ppmm respectivamente (véase Figura V-16-b).

En la Figura V-17 se muestran las estimaciones teóricas de la densidad de corriente en función del lado para diferentes tipos de CSLs de PMMA de 6 mm de espesor. Se puede apreciar que aunque las eficiencias absolutas de los CSL-cascada son inferiores respecto al típico CSL-simple, sus densidades de corriente son mucho más altas. Esto podría extender la aplicación del CSL-cascada a la de un amplificador de señal.

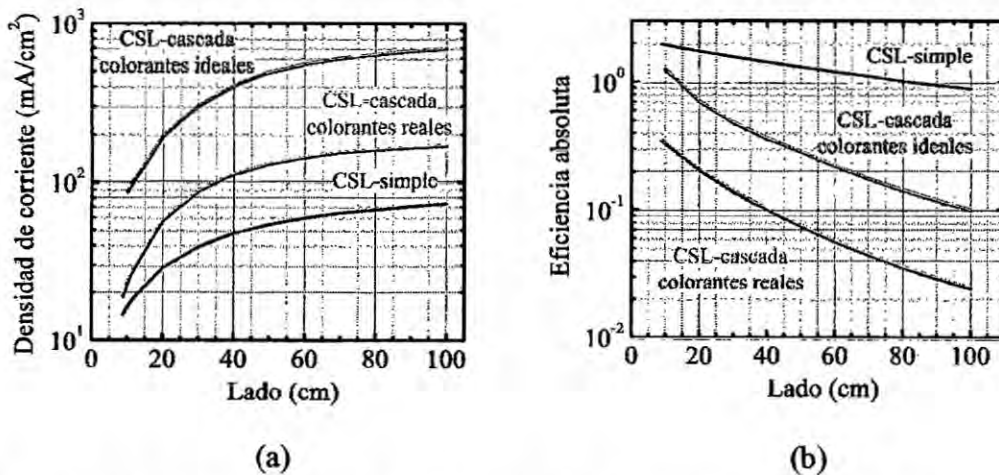


Figura V-17. Estimaciones de (a) la densidad de corriente y (b) la eficiencia en función del lado, para el CSL-simple, el CSL-cascada dopados con colorantes ideales y el CSL-cascada dopado con DTB y FRED305.

En la Figura V-18 se muestra un prototipo de CSL-cascada de PMMA construido en los laboratorios de la universidad de Pavía que consiste en (i) una lámina de $11\text{ cm} \times 11\text{ cm} \times 0.6\text{ cm}$ dopada con DTB e DPA en concentración 100 ppmm, y (ii) cuatro perfiles de $10.8\text{ cm} \times 0.6\text{ cm} \times 0.6\text{ cm}$ dopados con FRed305 a 160 ppmm. Este dispositivo bajo el simulador solar ha generado una

fotocorriente de 65 mA mientras que la simulación ha estimado 76.2 mA. En ambos casos se considera sólo iluminar el área del primario.

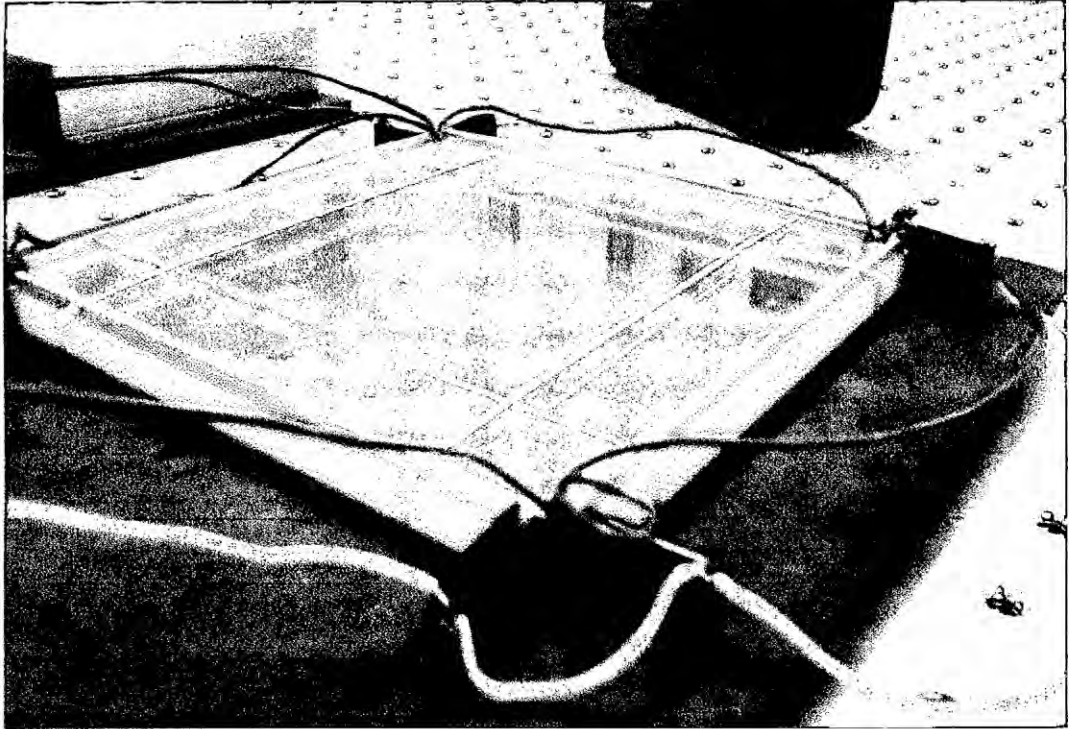


Figura V-18. Prototipo de CSL-cascada construido en los laboratorios de la Universidad de Pavia. Este prototipo tiene el primario dopado con DTB y los secundarios con FRED305.

Nota: El CSL-cascada comparte una solicitud de patente entre la Universidad de Pavia y Eni.Spa, depositada el 26 de junio del 2013 en la Camara de Comercio, Industria, Artesanado y Agricultura de Milán (Italia), con el número MI2013A001062. Inventores: SthyFlores, Marco Liscidini, Lucio Andreani, Roberto Fusco.

Capítulo VI

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Contrastación de hipótesis con los resultados

Se re-escribe aquí la hipótesis que ha motivado el desarrollo de esta tesis:

La eficiencia de un CSLs depende de la concentración del colorante con el que es dopado y de su tamaño.

y también las dos hipótesis específicas:

Distintos colorantes fluorescentes que absorben y emiten en diversas regiones espectrales otorgan al CSL diferentes eficiencias.

El tamaño de los CSL influye sobre su eficiencia.

La validación de estos enunciados se verifica en los resultados obtenidos en el Capítulo V “*Resultados*” en el cual se reportan los resultados de diferentes mediciones experimentales y las estimaciones teóricas obtenidas por simulación. Estas últimas en muy buen acuerdo con las mediciones.

La eficiencia de un CSL se define como el cociente entre la energía que incide sobre él (es decir la irradiación solar) y aquella que transforma en electricidad. Experimentalmente la magnitud medida ha sido la fotocorriente. Precisamente esta magnitud se ha utilizado como un indicador para comparar la dependencia de la eficiencia del CSL en función de la concentración de su colorante y de su tamaño. Esta dependencia se observa claramente en las estimaciones y figuras de la Sección 5.4.1 “*Corriente en función de las dimensiones*”.

En los resultados de la Sección 5.2 “*Determinación de los coeficientes de absorbimiento*” se puede observar que a cada colorante corresponde diferentes espectros de absorción y emisión. Así también que la irradiación solar en función de la energía presenta un espectro con intensas componentes hacia el rojo y tenues hacia el azul. De esto se deduce que un colorante con bandas de absorbimiento en el rojo absorbe más fotones que otro colorante en el azul. Cuanto mayor sea el número de fotones y el rendimiento cuántico del colorante, entonces mayor es el número de fotones de fluorescencia emitidos dentro del CSL y también mayor la probabilidad de fotones convertidos en cargas eléctricas, corriente. Finalmente, la eficiencia de un CSL depende también del colorante con el que es dopado.

6.2. Contrastación de resultados con otros estudios similares

Actualmente las investigaciones alrededor del CSL son muy intensas. Esta tesis en particular se ha ocupado de la eficiencia de CSLs dopados con una serie de colorantes desarrollados por ENI. A continuación presentamos algunos estudios más recientes con cierta similitud (quizás subjetiva) a esta tesis:

- *CSL: desde la validación experimental de simulaciones 3D hasta ventanas de colores en arquitectura*[84]. Este trabajo muestra una comparación entre más de 70 modelos de CSLs simulados y sus respectivas muestras experimentales. Los resultados demuestran que las estimaciones del 3D ray-tracing están en buen acuerdo con los experimentos dentro de un $\pm 5\%$, lo que hace de este algoritmo una herramienta atendible para el diseño de futuros CSLs.
- *Simulación de CSL: efectos de la polarización y alineación de los fluoróforos*[11]. Este estudio basado en el método Montecarlo incorpora los efectos de la alineación de las moléculas de un colorante fluorescente, y consiguiente control de la absorción, la emisión y propagación de la fluorescencia. Se enfoca en la estadística de las moléculas alineadas – tratadas como pequeñas antenas – y su efecto sobre el absorbimiento de fotones y la emisión polarizada.
- *Simulaciones Montecarlo de la propagación de la luz en CSL basados en nano-partículas semiconductoras*[85]. Estudio que ha usado la simulación Montecarlo para predecir la eficiencia de CSLs de grandes dimensiones basados en puntos cuánticos de “CdSe-CdTe tipo-II”. Se encontró que estas partículas particularmente alineadas reducen las pérdidas a través del cono de fuga.
- *Simulación ray-tracing de LSC dopado con múltiples colorantes*[86]. Este estudio muestra como una mezcla de colorantes puede mejorar o empeorar la eficiencia de un CSL.

Capítulo VII

CONCLUSIONES

Acerca del CSL

- El CSL es básicamente un guía de ondas delgada dopada con uno o más colorantes luminiscentes que absorbe la luz solar y la re-emite en forma de fluorescencia. Debido al mayor índice de refracción del CSL una parte de la fluorescencia es confinada y guiada hacia los bordes donde las celdas fotovoltaicas la convierten en electricidad.
- La mayor ventaja de un CSL es el no requerimiento de sistemas de seguimiento del sol pues absorbe tanto la luz directa como aquella difusa. Su orientación no penaliza significativamente sus prestaciones.
- El CSL es un potencial candidato para la integración de dispositivos generadores de electricidad a elementos arquitectónicos. Puede adaptarse muy bien a las nuevas tendencias de arquitectura moderna así como a viejos edificios.
- Las investigaciones alrededor del CSL se centran principalmente en el incremento de sus prestaciones y el control de sus mecanismos de pérdidas. Un elemento importante es el tipo de luminóforos con los cuales se dopa un CSL: orgánicos, quantum dots y tierras raras. De ellos depende la eficiencia de un CSL para absorber y re-emitar energía, y permitir su guía sin re-absorberla.
- Las principales características para determinar las prestaciones de un CSL son sus factores de concentración geométrica y eficaz, su probabilidad de recolección de fotones en los bordes y la densidad de corriente, y sus eficiencias relativa y absoluta.

Acerca del código de simulación

- Con la técnica ray-tracing Montecarlo se han simulado los diferentes fenómenos que tienen lugar en un CSL, tales como la absorción y re-emisión de fluorescente, el auto-absorbimiento, la refracción y los diferentes tipos de reflexión especular y difusa. Este potente instrumento de simulación de estructuras de CSLs se divide en tres partes: (i) el modelado geométrico, (ii) la especificación de respuesta a eventos, y (iii) la generación de fotones.
- Este código combina diferentes conceptos de la física y la matemática, de la óptica geométrica, de la generación de eventos casuales y del modelado geométrico.

Acerca de los experimentos y las estimaciones teóricas

- Los colorantes estudiados han sido DPA, DTB, DTN, F500 y F521 desarrollados por Eni.Spa, y el colorante FRed305 producido por Basf.
- Los coeficientes de absorción de los colorantes se han obtenido indirectamente a través de medidas de transmitancia usando un espectrofotómetro. Para las mediciones los colorantes en disolución líquida a diferentes concentraciones se inyectaron dentro de un contenedor de cuarzo de altísima transmitancia.
- Se realizaron mediciones de las curvas características I-V de muestras de CSL de PMMA dopados con los colorantes Eni. Estas mediciones se realizaron iluminando enteramente las muestras con un simulador solar y conectando los extremos de las celdas fotovoltaicas a una fuente de potencia de voltaje regulable, registrando un valor de corriente por cada valor de voltaje.
- Para conocer en cuanto contribuye cada pedazo de CSL a la generación de corriente se han realizado experimentos de excitación puntual del CSL. Esto ha consistido en iluminar regiones bien específicas del CSL con la luz de una lámpara de xenón guiada a través de una fibra óptica, midiendo la respuesta de una celda fotovoltaica pegada en uno de los bordes del CSL. Este estudio ha sido complementado simulando el experimento de excitación puntual. Las estimaciones de la simulación se han mostrado en muy buen acuerdo con los resultados experimentales.
- Con la finalidad de conocer compromiso justo entre la concentración de colorante y el tamaño de un CSL se han realizado diferentes simulaciones de CSLs de forma cuadrada, variando la longitud del lado y el espesor. Para cada caso, lado y espesor, se ha obtenido una curva en función de la concentración. El pico de cada curva identifica la concentración óptima, aquella que genera la mayor corriente, para un específico CSL.
- Las estimaciones de la densidad de corriente y la eficiencia han sido calculadas a partir de las estimaciones de fotocorriente, considerando el área cubierta por celdas fotovoltaicas y su eficiencia absoluta. En las figuras de densidad de corriente se indicaron con líneas segmentadas los límites entre concentración y desconcentración.
- El estudio sobre CSLs ha incluido también a diferentes estructuras diferentes el típico CSL-simple (mono-estrato), tales como el CSL sándwich, bi-layer, y cascada. En el CSL-sándwich se observó que la concentración óptima se desplaza hacia mayores valores de concentración conforme se reduce el espesor del estrato activo, sin ningún incremento de la máxima fotocorriente; que se mantiene invariante a concentración óptima. En el caso del CSL-bi-estrato se observó un incremento de la fotocorriente total respecto a aquella que generan cada estrato iluminado individualmente. Se apreció también que el máximo de fotocorriente depende del orden en el que se colocan los estratos.
- La última estructura, el CSL-cascada, reduce notoriamente la cantidad de celdas solares pues éstas se colocan sólo en los extremos de los secundarios. Su principal ventaja es la independencia del tamaño de sus

celdas respecto al tamaño de primario. Se demostró cómo este dispositivo incrementa de varias veces la densidad de corriente. Para demostrar su funcionamiento se construyó un prototipo en PMMA.

Capítulo VIII

RECOMENDACIONES

A continuación se presentan algunas propuestas para continuar la investigación relacionada a los CSL:

- Trabajar en la reducción del auto-absorbimiento que representa una de los mayores mecanismos de pérdidas en el CSL. En esta tesis se ha abordado siempre el caso de CSLs dopados homogéneamente, sin embargo una estrategia para reducir el auto-absorbimiento puede ser el empleo de patrones o diseños de regiones dopadas y transparentes. Esto podría trabajarse mucho mediante simulaciones computarizadas.
- Otro mecanismo de pérdida es el cono de fuga. Se propone el uso de filtros que permitan el paso de la luz solar pero que bloqueen las frecuencias a las cuales se produce la fluorescencia.
- En el caso del CSL-cascada al cual se aplican las mismas propuestas para el CSL-simple, se debe todavía trabajar en cómo mejorar la transferencia de luz del primario al secundario. Se propone estudiar si la rugosidad o algún tipo de estructura en la superficie de los bordes del primario, podría aumentar la eficiencia del CSL-cascada.
- En esta tesis se ha utilizado el PMMA como material de matriz para alojar a los colorantes. Este material, como cualquier otro, tiene específicas regiones espectrales de alta transparencia como de absorbimiento. En un CSL este absorbimiento de energía se disipa como calor. Se propone el estudio acerca de la respuesta espectral y estabilidad química de otros materiales.

Capítulo IX

PUBLICACIONES Y PATENTES

9.1. Publicaciones

1. S. FLORES DAORTA, A. PROTO, R. FUSCO, L.C. ANDREANI, M. LISCIDINI. **Cascade luminescent solar concentrators**, en *Applied Physics Letters*, Vol.104, 153901, abril 2014.
2. S. FLORES, M. LISCIDINI, L.C. ANDREANI, P. SCUDO, R. FUSCO. **Theoretical Study of Multilayer Luminescent Solar Concentrators Using a Monte Carlo Approach**, en *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy*. Session reference 1CV.3.11, pag.: 264-267, Hamburg, Septiembre 2011.
3. BOZZOLA, S. FLORES, M. GALLI, M. PATRINI, L.C. ANDREANI, A. ALESSI, R. FUSCO, A. PROTO, P. SCUDO. **Characterization of Multilayer Luminescent Solar Concentrators**, en *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy*. Session reference 1CV.3.10, pag.: 259-263, Hamburg, septiembre 2011.

9.2. Patentes

Patente italiana conjunta entre Eni y la Universidad de Pavia titulada "Dispositivo para la concentración de la luz", depositado el 26/06/2013 en la Cámara de Comercio, Industria, Artesanado y Agricultura de Milán, número de solicitud: MI2013A001062. Inventores: Sthy Flores, Marco Liscidini, Lucio Andreani, Roberto Fusco.

Capítulo X

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W.H. WEBER, Y J. LAMBE, **Luminescent greenhouse collector for solar radiation**, en *Applied Optics*, Vol.15, pag: 2299-2300, octubre 1976. doi:10.1364/AO.15.002299.
- [2] J.S. BATCHELDER, A.H. ZEWAIL, Y T. COLE, **Luminescent solar concentrators. 2: Experimental and theoretical analysis of their possible efficiencies**, en *Applied Optics*, Vol.20, pag: 3733-3754, noviembre 1981. doi:10.1364/AO.20.003733.
- [3] A.M. HERMANN, **Luminescent solar concentrators—A review**, en *Solar Energy*, Vol.29, pag: 323-329, 1982. doi:10.1016/0038-092X(82)90247-X.
- [4] M. VAN GURP, Y Y.K. LEVINE, **Determination of transition moment directions in molecules of low symmetry using polarized fluorescence. I. Theory**, en *The Journal of Chemical Physics*, Vol.90, pag: 4095-4102, abril 1989. doi:10.1063/1.455767.
- [5] C. SÁNCHEZ, B. VILLACAMPA, R. CASES, R. ALCALÁ, C. MARTÍNEZ, L. ORIOL, ET AL., **Polarized photoluminescence and order parameters of «in situ» photopolymerized liquid crystal films**, en *Journal of Applied Physics*, Vol.87, pag: 274-279, enero 2000. doi:10.1063/1.371913.
- [6] C. NOBILE, L. CARBONE, A. FIORE, R. CINGOLANI, L. MANNA, Y R. KRAHNE, **Self-assembly of highly fluorescent semiconductor nanorods into large scale smectic liquid crystal structures by coffee stain evaporation dynamics**, en *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.21, pag: 264013, julio 2009. doi:10.1088/0953-8984/21/26/264013.
- [7] A. MONTALI, C. BASTIAANSEN, P. SMITH, Y C. WEDER, **Polarizing energy transfer in photoluminescent materials for display applications**, en *Nature*, Vol.392, pag: 261-264, marzo 1998. doi:10.1038/32616.
- [8] P.P.C. VERBUNT, A. KAISER, K. HERMANS, C.W.M. BASTIAANSEN, D.J. BROER, Y M.G. DEBIJE, **Controlling Light Emission in Luminescent Solar Concentrators Through Use of Dye Molecules Aligned in a Planar Manner by Liquid Crystals**, en *Advanced Functional Materials*, Vol.19, pag: 2714-2719, 2009. doi:10.1002/adfm.200900542.
- [9] M.G. DEBIJE, J.-P. TEUNISSEN, M.J. KASTELIJN, P.P.C. VERBUNT, Y C.W.M. BASTIAANSEN, **The effect of a scattering layer on the edge output of a luminescent solar concentrator**, en *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.93, pag: 1345-1350, agosto 2009. doi:10.1016/j.solmat.2009.02.013.

- [10] R.W. MACQUEEN, Y.Y. CHENG, R.G.C.R. CLADY, Y T.W. SCHMIDT, **Towards an aligned luminophore solar concentrator**, en *Optics Express*, Vol.18, pag: A161-A166, junio 2010. doi:10.1364/OE.18.00A161.
- [11] S. MCDOWALL, B.L. JOHNSON, Y D.L. PATRICK, **Simulations of luminescent solar concentrators: Effects of polarization and fluorophore alignment**, en *Journal of Applied Physics*, Vol.108, pag: 053508-053508-8, septiembre 2010. doi:doi:10.1063/1.3467801.
- [12] C.L. MULDER, P.D. REUSSWIG, A.M. VELÁZQUEZ, H. KIM, C. ROTSCHILD, Y M.A. BALDO, **Dye alignment in luminescent solar concentrators: I. Vertical alignment for improved waveguide coupling**, en *Optics Express*, Vol.18, pag: A79-A90, abril 2010. doi:10.1364/OE.18.000A79.
- [13] C.L. MULDER, P.D. REUSSWIG, A.P. BEYLER, H. KIM, C. ROTSCHILD, Y M.A. BALDO, **Dye alignment in luminescent solar concentrators: II. Horizontal alignment for energy harvesting in linear polarizers**, en *Optics Express*, Vol.18, pag: A91-A99, abril 2010. doi:10.1364/OE.18.000A91.
- [14] P.P.C. VERBUNT, C.W.M. BASTIAANSEN, D.J. BROER, Y M.G. DEBIJE, **The Effect of Dyes Aligned by Liquid Crystals on Luminescent Solar Concentrator Performance**, en: Hamburg, Germany, septiembre 2009: pp. 381-384. doi:10.4229/24thEUPVSEC2009-1CV.3.56.
- [15] K.E. VAUGHN, M. SOUSA, D. KANG, Y C. ROSENBLATT, **Continuous control of liquid crystal pretilt angle from homeotropic to planar**, en *Applied Physics Letters*, Vol.90, pag: 194102-194102-3, mayo 2007. doi:doi:10.1063/1.2737427.
- [16] W.G.J.H.M. VAN SARK, K.W.J. BARNHAM, L.H. SLOOFF, A.J. CHATTEN, A. BÜCHTEMANN, A. MEYER, ET AL., **Luminescent Solar Concentrators - A review of recent results**, en *Optics Express*, Vol.16, pag: 21773-21792, diciembre 2008. doi:10.1364/OE.16.021773.
- [17] M.G. DEBIJE, M.-P. VAN, P.P.C. VERBUNT, M.J. KASTELIJN, R.H.L. VAN DER BLOM, D.J. BROER, ET AL., **Effect on the output of a luminescent solar concentrator on application of organic wavelength-selective mirrors**, en *Applied Optics*, Vol.49, pag: 745-751, febrero 2010. doi:10.1364/AO.49.000745.
- [18] B.S. RICHARDS, A. SHALAV, Y RICHARD P CORKISH, **A low escape-cone-loss luminescent solar concentrator**, en: Paris, France, WIP-Munich, 2004: pp. 110-116.
- [19] J.C. GOLDSCHMIDT, M. PETERS, L. PRÖNNEKE, L. STEIDL, R. ZENTEL, B. BLÄSI, ET AL., **Theoretical and experimental analysis of photonic structures for fluorescent concentrators with increased efficiencies**, en *physica status solidi (a)*, Vol.205, pag: 2811-2821, 2008. doi:10.1002/pssa.200880456.

- [20] M.G. DEBIJE, Y P.P.C. VERBUNT, **Thirty Years of Luminescent Solar Concentrator Research: Solar Energy for the Built Environment**, en *Advanced Energy Materials*, Vol.2, pag: 12-35, 2012. doi:10.1002/aenm.201100554.
- [21] J.C. GOLDSCHMIDT, M. PETERS, A. BÖSCH, H. HELMERS, F. DIMROTH, S.W. GLUNZ, ET AL., **Increasing the efficiency of fluorescent concentrator systems**, en *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.93, pag: 176-182, febrero 2009. doi:10.1016/j.solmat.2008.09.048.
- [22] A.M. TALEB, **Self absorption treatment for the luminescent solar concentrators**, en *Renewable Energy*, Vol.26, pag: 137-142, mayo 2002. doi:10.1016/S0960-1481(01)00103-3.
- [23] A. GOETZBERGER, Y W. GREUBE, **Solar energy conversion with fluorescent collectors**, en *Applied physics*, Vol.14, pag: 123-139, octubre 1977. doi:10.1007/BF00883080.
- [24] M.J. CURRIE, J.K. MAPEL, T.D. HEIDEL, S. GOFFRI, Y M.A. BALDO, **High-Efficiency Organic Solar Concentrators for Photovoltaics**, en *Science*, Vol.321, pag: 226-228, noviembre 2008. doi:10.1126/science.1158342.
- [25] L. DANOS, P. KITTIDACHACHAN, T.J.J. MEYER, R. GREEF, Y T. MARKVART, Characterisation of fluorescent collectors based on solid, liquid and Langmuir-Blodgett films. Diponible en: <http://eprints.soton.ac.uk/41954/> , Consultada el 19 de febrero de 2013.
- [26] S.T. BAILEY, G.E. LOKEY, M.S. HANES, J.D.M. SHEARER, J.B. MCLAFFERTY, G.T. BEAUMONT, ET AL., **Optimized excitation energy transfer in a three-dye luminescent solar concentrator**, en *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.91, pag: 67-75, enero 2007. doi:10.1016/j.solmat.2006.07.011.
- [27] R. BOSE, M. GONZALEZ, P. JENKINS, R. WALTERS, J. MORSEMAN, M. MOSS, ET AL., **Resonance energy transfer in luminescent solar concentrators**, en: 2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), junio 2010: pp. 000467 -000470. doi:10.1109/PVSC.2010.5616757.
- [28] S. TSOI, D.J. BROER, C.W. BASTIAANSEN, Y M.G. DEBIJE, **Patterned dye structures limit reabsorption in luminescent solar concentrators**, en *Optics Express*, Vol.18, pag: A536-A543, noviembre 2010. doi:10.1364/OE.18.00A536.
- [29] S. TSOI, C.W.M. BASTIAANSEN, Y M.G. DEBIJE, **Enhancing Light Output of Fluorescent Waveguides with a Microlens System**, en: Hamburg, Germany, septiembre 2009: pp. 377 - 380. doi:10.4229/24thEUPVSEC2009-1CV.3.54.
- [30] J.M. DRAKE, M.L. LESIECKI, J. SANSREGRET, Y W.R.L. THOMAS, **Organic dyes in PMMA in a planar luminescent solar collector: a performance evaluation**, en *Applied Optics*, Vol.21, pag: 2945-2952, agosto 1982. doi:10.1364/AO.21.002945.

- [31] M.A. EL-SHAHAWY, Y A.F. MANSOUR, **Optical properties of some luminescent solar concentrators**, en *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol.7, pag: 171-174, junio 1996. doi:10.1007/BF00133110.
- [32] I. BAUMBERG, O. BEREZIN, A. DRABKIN, B. GORELIK, L. KOGAN, M. VOSKOBOJNIK, ET AL., **Effect of polymer matrix on photo-stability of photo-luminescent dyes in multi-layer polymeric structures**, en *Polymer Degradation and Stability*, Vol.73, pag: 403-410, 2001. doi:10.1016/S0141-3910(01)00119-7.
- [33] G. SEYBOLD, Y G. WAGENBLAST, **New perylene and violanthrone dyestuffs for fluorescent collectors**, en *Dyes and Pigments*, Vol.11, pag: 303-317, 1989. doi:10.1016/0143-7208(89)85048-X.
- [34] R.O. AL-KAYSI, T.S. AHN, A.M. MÜLLER, Y C.J. BARDEEN, **The photophysical properties of chromophores at high (100 mM and above) concentrations in polymers and as neat solids**, en *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.8, pag: 3453-3459, julio 2006. doi:10.1039/B605925B.
- [35] L.R. WILSON, Y B.S. RICHARDS, **Measurement method for photoluminescent quantum yields of fluorescent organic dyes in polymethyl methacrylate for luminescent solar concentrators**, en *Applied Optics*, Vol.48, pag: 212-220, enero 2009. doi:10.1364/AO.48.000212.
- [36] **Quantum dot**, en *Wikipedia, the Free Encyclopedia*. ,febrero 2013. Dìponible en: http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Quantum_dot&oldid=538799403 , Consultada el 19 de febrero de 2013.
- [37] O.I. MIĆIĆ, H.M. CHEONG, H. FU, A. ZUNGER, J.R. SPRAGUE, A. MASCARENHAS, ET AL., **Size-Dependent Spectroscopy of InP Quantum Dots**, en *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.101, pag: 4904-4912, junio 1997. doi:10.1021/jp9704731.
- [38] S.J. GALLAGHER, P.C. EAMES, Y B. NORTON, **Quantum dot solar concentrator behaviour, predicted using a ray trace approach**, en *International Journal of Ambient Energy*, Vol.25, pag: 47-56, 2004. doi:10.1080/01430750.2004.9674937.
- [39] X. WANG, J. ZHANG, A. NAZZAL, Y M. XIAO, **Photo-oxidation-enhanced coupling in densely packed CdSe quantum-dot films**, en *Applied Physics Letters*, Vol.83, pag: 162-164, julio 2003. doi:doi:10.1063/1.1590735.
- [40] M. LOMASCOLO, A. CRETÌ, G. LEO, L. VASANELLI, Y L. MANNA, **Exciton relaxation processes in colloidal core/shell ZnSe/ZnS nanocrystals**, en *Applied Physics Letters*, Vol.82, pag: 418-420, enero 2003. doi:doi:10.1063/1.1537050.
- [41] S.J. GALLAGHER, B. NORTON, Y P.C. EAMES, **Quantum dot solar concentrators: Electrical conversion efficiencies and comparative**

- concentrating factors of fabricated devices**, en *Solar Energy*, Vol.81, pag: 813-821, junio 2007. doi:10.1016/j.solener.2006.09.011.
- [42] S.M. REDA, **Synthesis and optical properties of CdS quantum dots embedded in silica matrix thin films and their applications as luminescent solar concentrators**, en *Acta Materialia*, Vol.56, pag: 259-264, enero 2008. doi:10.1016/j.actamat.2007.09.017.
- [43] A. SCHÜLER, M. PYTHON, M.V. DEL OLMO, Y E. DE CHAMBRIER, **Quantum dot containing nanocomposite thin films for photoluminescent solar concentrators**, en *Solar Energy*, Vol.81, pag: 1159-1165, septiembre 2007. doi:10.1016/j.solener.2007.01.015.
- [44] G.V. SHCHERBATYUK, R.H. INMAN, C. WANG, R. WINSTON, Y S. GHOSH, **Viability of using near infrared PbS quantum dots as active materials in luminescent solar concentrators**, en *Applied Physics Letters*, Vol.96, pag: 191901-191901-3, mayo 2010. doi:doi:10.1063/1.3422485.
- [45] J.L. PELLEY, A.S. DAAR, Y M.A. SANER, **State of Academic Knowledge on Toxicity and Biological Fate of Quantum Dots**, en *Toxicological Sciences*, Vol.112, pag: 276-296, diciembre 2009. doi:10.1093/toxsci/kfp188.
- [46] M. BOTTRILL, Y M. GREEN, **Some aspects of quantum dot toxicity**, en *Chemical Communications*, Vol.47, pag: 7039-7050, junio 2011. doi:10.1039/C1CC10692A.
- [47] S.J. BYRNE, Y. WILLIAMS, A. DAVIES, S.A. CORR, A. RAKOVICH, Y.K. GUN'KO, ET AL., **«Jelly Dots»: Synthesis and Cytotoxicity Studies of CdTe Quantum Dot–Gelatin Nanocomposites**, en *Small*, Vol.3, pag: 1152–1156, 2007. doi:10.1002/smll.200700090.
- [48] F. EROGBOGBO, K.-T. YONG, I. ROY, G. XU, P.N. PRASAD, Y M.T. SWIHART, **Biocompatible Luminescent Silicon Quantum Dots for Imaging of Cancer Cells**, en *ACS Nano*, Vol.2, pag: 873-878, mayo 2008. doi:10.1021/nn700319z.
- [49] K. FUJIOKA, M. HIRUOKA, K. SATO, N. MANABE, R. MIYASAKA, S. HANADA, ET AL., **Luminescent passive-oxidized silicon quantum dots as biological staining labels and their cytotoxicity effects at high concentration**, en *Nanotechnology*, Vol.19, pag: 415102, octubre 2008. doi:10.1088/0957-4484/19/41/415102.
- [50] JAN CHRISTOPH GOLDSCHMIDT, **Novel Solar Cell Concepts**, Universität Konstanz, septiembre 2009.
- [51] R. REISFELD, Y Y. KALISKY, **Nd³⁺ and Yb³⁺ germanate and tellurite glasses for fluorescent solar energy collectors**, en *Chemical Physics Letters*, Vol.80, pag: 178-183, mayo 1981. doi:10.1016/0009-2614(81)80084-X.
- [52] R. REISFELD, **Fluorescence and Nonradiative Relaxations of Rare Earths in Amorphous Media and on High Surface Area Supports: A Review**, en

- Journal of The Electrochemical Society*, Vol.131, pag: 1360-1364, enero 1984. doi:10.1149/1.2115827.
- [53] L.J. ANDREWS, B.C. MCCOLLUM, Y A. LEMPICKI, **Luminescent solar collectors based on fluorescent glasses**, en *Journal of Luminescence*, Vol.24-25, Part 2, pag: 877-880, noviembre 1981. doi:10.1016/0022-2313(81)90109-5.
- [54] N. NEUROTH, Y R. HASPEL, **Glasses for luminescent solar concentrators**, en *Solar Energy Materials*, Vol.16, pag: 235-242, agosto 1987. doi:10.1016/0165-1633(87)90023-2.
- [55] R. REISFELD, Y S. NEUMAN, **Planar solar energy converter and concentrator based on uranyl-doped glass**, en *Published online: 13 July 1978; | doi:10.1038/274144a0*, Vol.274, pag: 144-145, julio 1978. doi:10.1038/274144a0.
- [56] R. REISFELD, **Future technological applications of rare-earth-doped materials**, en *Journal of the Less Common Metals*, Vol.93, pag: 243-251, septiembre 1983. doi:10.1016/0022-5088(83)90163-7.
- [57] **Complesso (chimica)**, en *Wikipedia*. ,febrero 2013. Diponible en: [http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Complesso_\(chimica\)&oldid=56451516](http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Complesso_(chimica)&oldid=56451516) , Consultada el 20 de febrero de 2013.
- [58] O. MOUDAM, B.C. ROWAN, M. ALAMIRY, P. RICHARDSON, B.S. RICHARDS, A.C. JONES, ET AL., **Europium complexes with high total photoluminescence quantum yields in solution and in PMMA**, en *Chemical Communications* , pag: 6649-6651, octubre 2009. doi:10.1039/B914978C.
- [59] A. GOETZBERGER, **Fluorescent solar energy collectors: Operating conditions with diffuse light**, en *Applied physics*, Vol.16, pag: 399-404, agosto 1978. doi:10.1007/BF00885865.
- [60] R. SÓTI, É. FARKAS, M. HILBERT, Z. FARKAS, Y I. KETSKEMÉTY, **Photon transport in luminescent solar concentrators**, en *Journal of Luminescence*, Vol.68, pag: 105-114, mayo 1996. doi:10.1016/0022-2313(96)00004-X.
- [61] M. SIDRACH DE CARDONA, M. CARRASCOSA, F. MESEGUER, F. CUSSO, Y F. JAQUE, **Edge effect on luminescent solar concentrators**, en *Solar Cells*, Vol.15, pag: 225-230, noviembre 1985. doi:10.1016/0379-6787(85)90079-1.
- [62] J. LOH, Y D.J. SCALAPINO, **Luminescent solar concentrators: effects of shape on efficiency**, en *Applied Optics*, Vol.25, pag: 1901-1907, junio 1986. doi:10.1364/AO.25.001901.
- [63] R. REISFELD, **New developments in luminescence for solar energy utilization**, en *Optical Materials*, Vol.32, pag: 850-856, julio 2010. doi:10.1016/j.optmat.2010.04.034.

- [64] W.R. HOLLAND, Y D.G. HALL, **Waveguide mode enhancement of molecular fluorescence**, en *Optics Letters*, Vol.10, pag: 414-416, agosto 1985. doi:10.1364/OL.10.000414.
- [65] H.R. WILSON, **Fluorescent dyes interacting with small silver particles; a system extending the spectral range of fluorescent solar concentrators**, en *Solar Energy Materials*, Vol.16, pag: 223-234, agosto 1987. doi:10.1016/0165-1633(87)90022-0.
- [66] K. ASLAN, R. BADUGU, J.R. LAKOWICZ, Y C.D. GEDDES, **Metal-Enhanced Fluorescence from Plastic Substrates**, en *Journal of Fluorescence*, Vol.15, pag: 99-104, marzo 2005. doi:10.1007/s10895-005-2515-5.
- [67] R. REISFELD, M. PIETRASZKIEWICZ, T. SARAJDAROV, Y V. LEVCHENKO, **Luminescence intensification of lanthanide complexes by silver nanoparticles incorporated in sol-gel matrix**, en *Journal of Rare Earths*, Vol.27, pag: 544-549, agosto 2009. doi:10.1016/S1002-0721(08)60285-9.
- [68] T.K. SAU, A.L. ROGACH, F. JÄCKEL, T.A. KLAR, Y J. FELDMANN, **Properties and Applications of Colloidal Nonspherical Noble Metal Nanoparticles**, en *Advanced Materials*, Vol.22, pag: 1805-1825, 2010. doi:10.1002/adma.200902557.
- [69] A. ROYNE, C.J. DEY, Y D.R. MILLS, **Cooling of photovoltaic cells under concentrated illumination: a critical review**, en *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.86, pag: 451-483, abril 2005. doi:10.1016/j.solmat.2004.09.003.
- [70] L.H. SLOOFF, E.E. BENDE, A.R. BURGERS, T. BUDEL, M. PRAVETTONI, R.P. KENNY, ET AL., **A luminescent solar concentrator with 7.1% power conversion efficiency**, en *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, Vol.2, pag: 257-259, diciembre 2008. doi:10.1002/pssr.200802186.
- [71] A.A. EARP, G.B. SMITH, P.D. SWIFT, Y J. FRANKLIN, **Maximising the light output of a Luminescent Solar Concentrator**, en *Solar Energy*, Vol.76, pag: 655-667, 2004. doi:10.1016/j.solener.2004.02.001.
- [72] G.. CHANTRY, J.. FLEMING, P.. SMITH, M. CUDBY, Y H.. WILLIS, **Far infrared and millimetre-wave absorption spectra of some low-loss polymers**, en *Chemical Physics Letters*, Vol.10, pag: 473-477, agosto 1971. doi:10.1016/0009-2614(71)80337-8.
- [73] H. MA, A. K.-Y. JEN, Y L. R. DALTON, **Polymer-Based Optical Waveguides: Materials, Processing, and Devices**, en *Advanced Materials*, Vol.14, pag: 1339-1365, 2002. doi:10.1002/1521-4095(20021002)14:19<1339::AID-ADMA1339>3.0.CO;2-O.
- [74] J. ZUBIA, Y J. ARRUE, **Plastic Optical Fibers: An Introduction to Their Technological Processes and Applications**, en *Optical Fiber Technology*, Vol.7, pag: 101-140, abril 2001. doi:10.1006/ofte.2000.0355.

- [75] P. POLISHUK, **Plastic optical fibers branch out**, en *IEEE Communications Magazine*, Vol.44, pag: 140 -148, septiembre 2006. doi:10.1109/MCOM.2006.1705991.
- [76] M.J. KASTELIJN, C.W.M. BASTIAANSEN, Y M.G. DEBIJE, **Influence of waveguide material on light emission in luminescent solar concentrators**, en *Optical Materials*, Vol.31, pag: 1720-1722, septiembre 2009. doi:10.1016/j.optmat.2009.05.003.
- [77] M. BUFFA, S. CARTURAN, M.G. DEBIJE, A. QUARANTA, Y G. MAGGIONI, **Dye-doped polysiloxane rubbers for luminescent solar concentrator systems**, en *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.103, pag: 114-118, agosto 2012. doi:10.1016/j.solmat.2012.04.019.
- [78] C.F. RAPP, Y N.L. BOLING, **Solar collector structures containing thin film polysiloxane, and solar cells**, 4173495, noviembre 1979. Diponible en: <http://www.google.it/patents?id=zbM4AAAAEBAJ> , Consultada el 19 de abril de 2013.
- [79] A.H. ZEWAİL, Y J.S. BATCHELDER, **Luminescent solar energy concentrator devices**, 4227939, octubre 1980. Diponible en: <http://www.google.com/patents/US4227939> , Consultada el 20 de febrero de 2013.
- [80] K.R. MCINTOSH, N. YAMADA, Y B.S. RICHARDS, **Theoretical comparison of cylindrical and square-planar luminescent solar concentrators**, en *Applied Physics B*, Vol.88, pag: 285-290, julio 2007. doi:10.1007/s00340-007-2705-8.
- [81] R. SHANNON, Y J.D. JOHANNES, **Systems Simulation: The Art and Science**, en *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*, Vol.SMC-6, pag: 723 -724, octubre 1976. doi:10.1109/TSMC.1976.4309432.
- [82] **Air mass (solar energy)**, en *Wikipedia, the Free Encyclopedia* , febrero 2013. Diponible en: [http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Air_mass_\(solar_energy\)&oldid=533001777](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Air_mass_(solar_energy)&oldid=533001777) , Consultada el 21 de febrero de 2013.
- [83] G03 COMMITTEE, **Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37 Tilted Surface**, ASTM International, 2012. Diponible en: <http://www.astm.org/Standards/G173.htm> , Consultada el 21 de febrero de 2013.
- [84] A. KERROUCHE, D.A. HARDY, D. ROSS, Y B.S. RICHARDS, **Luminescent solar concentrators: From experimental validation of 3D ray-tracing simulations to coloured stained-glass windows for BIPV**, en *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.122, pag: 99-106, marzo 2014. doi:10.1016/j.solmat.2013.11.026.
- [85] D. ŞAHİN, B. ILAN, Y D.F. KELLEY, **Monte-Carlo simulations of light propagation in luminescent solar concentrators based on semiconductor**

- nanoparticles**, en *Journal of Applied Physics*, Vol.110, pag: 033108, agosto 2011. doi:10.1063/1.3619809.
- [86] B.S. RICHARDS, Y K.R. MCINTOSH, **RAY-TRACING SIMULATIONS OF LUMINESCENT SOLAR CONCENTRATORS CONTAINING MULTIPLE LUMINESCENT SPECIES**, en: Dresden, Germany, septiembre 2006.
- [87] **Solar Generation 6, Solar Photovoltaic Electricity Empowering the World**, EPIA, GREENPAECE, febrero 2011.
- [88] **Renewable Energy Cost Analysis - Solar Photovoltaics**, IRENA, junio 2012.
- [89] C.J. BRABEC, **Organic Photovoltaics: Concepts and Realization**, Editorial Springer, 2003.
- [90] M.A. GREEN, K. EMERY, Y. HISHIKAWA, W. WARTA, Y E.D. DUNLOP, **Solar cell efficiency tables (version 41)**, en *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol.21, pag: 1–11, 2013. doi:10.1002/pip.2352.
- [91] M. GRÄTZEL, **Dye-sensitized solar cells**, en *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol.4, pag: 145-153, octubre 2003. doi:10.1016/S1389-5567(03)00026-1.
- [92] W.M. CAMPBELL, K.W. JOLLEY, P. WAGNER, K. WAGNER, P.J. WALSH, K.C. GORDON, ET AL., **Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells**, en *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.111, pag: 11760-11762, agosto 2007. doi:10.1021/jp0750598.
- [93] T.J. COUTTS, **Thermophotovoltaic principles, potential, and problems**, en *AIP Conference Proceedings*, Vol.404, pag: 217-233, abril 1997. doi:doi:10.1063/1.53449.
- [94] A.J. NOZIK, **Nanostructures for Photovoltaics and Solar Fuels**, ,diciembre 2011.

Anexo A

MATRIZ DE CONSISTENCIA

Problema	Objetivos	Hipótesis	Metodología
<p>¿Es posible estimar la eficiencia de una estructura de CSL como una función de la concentración de su colorante y su tamaño?</p>	<p>Objetivo general Estudiar y modelar los mecanismos que suceden al interior de un CSL para estimar la eficiencia de este dispositivo en función de su tamaño y la concentración del colorante con el que es dopado.</p> <p>Objetivos específicos</p> <ul style="list-style-type: none"> • Realizar mediciones experimentales sobre muestras de CSLs dopados con diferentes colorantes ENI para determinar su eficiencia. • Escribir un código de simulación basado en un enfoque Montecarlo y la física óptica para estimar la eficiencia de diferentes estructuras de CSLs como función de sus dimensiones y la concentración de su colorante. 	<p>Hipótesis general La eficiencia de los CSLs depende de la concentración de su colorante y de su tamaño.</p> <p>Hipótesis específicas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Distintos colorantes fluorescentes que absorben y emiten en diversas regiones espectrales otorgan al CSL diferentes eficiencias. • El tamaño de los CSL influye sobre su eficiencia. 	<p>Tipo de investigación Tesis teórica y experimental que describe los mecanismos internos de un CSL y estima su eficiencia en función de la concentración de su colorante y de sus dimensiones.</p> <p>Diseño de la investigación El trabajo consistirá en la caracterización de CSLs dopados con colorantes fluorescentes desarrollados por ENI.SPA.</p> <p>La parte teórica consistirá en el modelado y simulación de diferentes CSLs, de los cuales se estimará su eficiencia en función del tamaño y la concentración de colorante.</p> <p>La parte experimental consistirá en la caracterización de los materiales que constituyen el CSL tales como el material de la guía, los colorantes, las celdas fotovoltaicas, etc. También incluirá la medición de la corriente generada por diferentes CSLs bajo específicas condiciones de iluminación.</p> <p>Lugar Laboratorios de la Universidad de Pavia y del Instituto Eni-Donegani, ambos en Italia.</p>

Anexo B

LA CELDA FOTOVOLTAICA

B.1. Generación fotovoltaica

La tecnología fotovoltaica aprovecha la fuente más abundante y gratuita que existe en la naturaleza – el sol – que a diferencia de los combustibles fósiles, tiene un muy bajo impacto ambiental. Los sistemas fotovoltaicos pueden ser montados tanto sobre extensos terrenos, techos, dispositivos autónomos, etc., conectándose a la red eléctrica nacional o abasteciendo lugares remotos de electricidad. En los últimos años gracias a la producción en gran escala de sistemas fotovoltaicos sus precios son cada vez más accesibles.

En cuanto a la implementación de tecnologías fotovoltaicas en el Perú, el país resulta privilegiado con una irradiación solar anual en la costa de 2200 Kw h/m². Valor bastante superior a aquellos de Alemania e Italia, 1000 y 1450 Kw h/m² respectivamente. Países en los que sin embargo, a finales del 2012, se contaba con potencias instaladas con 32 y 16 GW respectivamente. Italia que es energéticamente dependiente del exterior, ha alcanzado los 123 GW en el 2014.

B.1.1. La celda fotovoltaica

Una celda fotovoltaica es un tipo de dispositivo fabricado con materiales semiconductores que transforma la energía lumínica (fotones) en energía eléctrica (flujo de electrones libres), debido al efecto fotoeléctrico. En un material conductor debido a la superposición de sus bandas de valencia y conducción, los electrones se mueven libremente, originándose una corriente si son sometidos a un campo eléctrico. En un aislante sus electrones permanecen en la banda de valencia con energías bastante inferiores para alcanzar la banda de conducción. Mientras que en un semiconductor, en modo parecido a un aislante, sus bandas de valencia y conducción se encuentran separadas por una pequeña diferencia energética, por lo cual, cuando el semiconductor es irradiado por fotones externos, sus electrones de valencia pueden pasar con facilidad a la banda de conducción convirtiéndose en un conductor.

El principio de la célula fotovoltaica se basa en la unión P-N (véase Figura B-1), que en el caso de una célula de silicio se trata de una estructura a dos estratos fusionados: (i) el estrato-N dopado con átomos de fósforo, con cinco electrones de valencia, que crea un exceso de electrones o cargas negativas, y, (ii) el estrato-P dopado con boro de valencia 3 que en la red cristalina del silicio crea zonas con defecto de electrones o lagunas. Al movimiento de un electrón en un determinado sentido corresponde el movimiento de una laguna en el sentido opuesto.

En la unión P-N, debido al íntimo contacto entre ambos estratos, los electrones del estrato-N se difunden en el estrato-P a la vez que dejan lagunas en el estrato-N. En sustancia, en la vecindad de la unión se establece un campo eléctrico E interno, el cual una vez que alcanza un estado de equilibrio, se opone a una posterior difusión de cargas. Esta región de la unión es la zona de carga espacial (ZCE), se comporta como un diodo, que permite el paso de los electrones en un sólo sentido. Cuando un fotón arranca un electrón a la vez que crea una laguna, tal electrón va a alojarse en la región N, mientras que la laguna a la región P. La creación de un par electrón-laguna es muy eficaz en cercanía a la ZCE donde la ausencia de portadores de carga anula la posibilidad de recombinación. Por el contrario un par electrón-laguna creado lejos de la ZCE tiene una mayor la probabilidad de recombinación antes de que el electrón llegue a la región N.

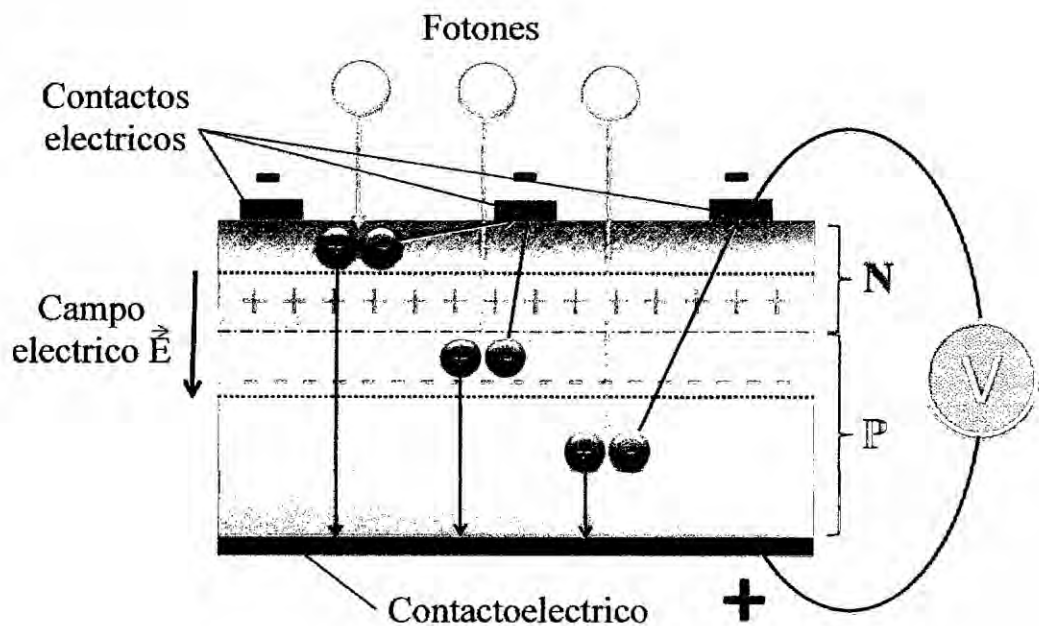


Figura B-1. Principio de funcionamiento de la celda fotovoltaica.

En una célula fotovoltaica el estrato N es muy sutil en comparación con el estrato P. En efecto el estrato N sirve sólo a la creación de la región ZCE. De otro lado, el espesor del estrato P depende del compromiso entre la absorción de fotones y la probabilidad de recombinación de pares – condiciones de las cuales se busca maximizar la primera y minimizar la segunda. En la Figura B-1 se puede ver que adicionalmente a la unión P-N se han agregado los contactos eléctricos.

B.1.2. Las tecnologías fotovoltaicas

Instituciones tales como la *European Photovoltaic Industry Association* (EPIA) y la *International Renewable Energy Agency* (IRENA), clasifican las tecnologías fotovoltaicas en tres generaciones: (i) silicio cristalino, (ii) películas

delgadas, y (iii) tecnologías de concentración, celdas orgánicas y otros nuevos conceptos [87,88]. A continuación una breve descripción de estas tecnologías:

a. Primera generación: silicio en bulk

Esta es la tecnología más ampliamente utilizada que consiste esencialmente en obleas de silicio mono- y poli-cristalino, de espesores entre 0.25 y 0.35 mm, dopados con específicas sustancias tales como el boro y el fósforo para la formación de una unión *P-N*. La fabricación de estos tipos de celdas se inicia con la purificación del silicio metalúrgico hasta alcanzar una pureza de 99.999999 %, conocido como silicio de grado solar.

- *La celda mono-cristalina.*- como su mismo nombre señala es una estructura compuesta por un único cristal de silicio (estructura tetraédrica con un átomo de silicio en cada vértice, perfectamente alineado y al estado puro), con una eficiencia entre 16 y 22 %. Este tipo de celda es costosa principalmente a causa de los complejos procesos de obtención de un único lingote de silicio mono-cristalino. Para esto se aplica el método Czochralsky, que consiste en la inmersión de una semilla de silicio altamente puro en silicio líquido, el que es luego es extraído y enfriado lentamente. Estos lingotes tienen diámetros entre 13 y 30 cm.
- *La celda poli-cristalina.*- está constituida por una serie de cristales de silicio de varias dimensiones e orientaciones que se forman al momento que el silicio fundido empieza a solidificarse formando pequeños cristales que van creciendo hasta incrustarse entre ellos mismos. Estas celdas presentan eficiencias entre 14 y 18 %. Aunque estas eficiencias son inferior a aquellas del silicio cristalino, su atractivo radica en su costo sensiblemente inferior.

b. Segunda generación: películas delgadas

Consisten principalmente en materiales fotosensibles depositados en delgados estratos de plástico, vidrio, aluminio, etc. Estas tecnologías tienen su punto de fuerza en el empleo de pequeñas cantidades de materiales generalmente costosos. Presentan eficiencias inferiores a las del silicio bulk pero su bajo costo justifica su empleo, sobretodo en lugares donde no existen limitaciones de espacio. Esto debido a que al tener eficiencias inferiores se requiere cubrir mayores extensiones. Entre los principales tipos de celdas de películas delgadas tenemos:

- *Silicio amorfo (a-Si).*- en esta celda los átomos de silicio no tienen ningún orden estructural, por el contrario están totalmente desordenados. Se fabrican depositando químicamente los átomos sobre grandes superficies de plástico y vidrio, formando sutiles estratos de espesores inferiores a 1 μm . Una celda de a-Si puede absorber tanta luz como una de silicio cristalino, pero debido a su desorden estructural los electrones fluyen con dificultad. Alcanza eficiencias entre 4 y 8%.
- *Multi-uniones de películas delgadas de silicio (a-Si/ $\mu\text{c-Si}$).*- consiste en una celda de a-Si con estratos adicionales de a-Si y silicio micro-cristalino ($\mu\text{c-Si}$). El $\mu\text{c-Si}$ tiene un gap inferior al del a-Si por lo que es en grado de

- absorber una mayor parte del espectro solar que alcanza el rojo y el infrarrojo cercano. Su eficiencia gira en torno al 10%.
- *Telurio de cadmio (CdTe)*.- es una de las tecnologías con el menor costo de producción y con una eficiencia en torno al 11%. Sus dos principales materias primas son el cadmio y el telurio. El cadmio es un subproducto de la industria de extracción del zinc mientras que el telurio (producido en cantidad inferior) es un subproducto de la industria de elaboración del cobre.
 - *CIGS (copper, indium, gallium and selenide)*.- es la más prominente tecnología de películas delgadas para aplicaciones fotovoltaicas. Se trata de una combinación de diferentes estratos de cobre, indio, galio y selenio organizados en modo tal, que su absorción en conjunto cubre el entero espectro solar. Los módulos comerciales de CIGS tienen eficiencias entre el 7 y el 12 %.

c. Tercera generación: nuevos conceptos

La tercera generación incluye nuevos conceptos de celdas fotovoltaicas y sistemas de concentración ópticos y luminiscentes. Entre estas tecnologías se tienen:

- *Las celdas solares orgánicas*.- cuyo funcionamiento es explicado por la electrónica orgánica – la ciencia que estudia el comportamiento electrónico de los polímeros orgánicos. Debido a los grandes coeficientes de absorción óptica de las moléculas orgánicas, un fino estrato de plástico absorbe grandes cantidades de luz. Sus eficiencias en laboratorio van del 6 al 8 % pero no son muy estables en el tiempo. Los actuales módulos comerciales tienen eficiencias entre 4 y 5 % [89,90].
- *La celda de Graetzel*.- es un tipo de celda orgánica híbrida sensibilizada con colorantes (DSSC o DSC, siglas en inglés de *dye-sensitized solar cell*), que consiste en dos electrodos platos y un colorante que genera electrones al contacto con la luz. Los electrodos son de dos tipos: uno llamado electrodo simple que consiste en un tipo de vidrio conductor, y el otro llamado electrodo compuesto que también en un vidrio conductor pero recubierto por pequeños nano-cristales de dióxido de titanio (nc-TiO₂). La luz que atraviesa el electrodo simple es absorbida trámite el colorante, del cual sus electrones excitados saltan a la banda de conducción del TiO₂ en el electrodo compuesto. Un filamento eléctrico transporta los electrones de regreso al primer electrodo y el ciclo se repite. La eficiencia típica de los módulos comerciales ronda el 4%, aunque si en laboratorio se reportan eficiencias del 8 al 12 % [91,92].
- *Las celdas termo-fotovoltaicas*.- son dispositivos que además de la luz pueden aprovechar el calor para la generación eléctrica. Consisten básicamente en un emisor térmico y un diodo fotovoltaico. La radiación del emisor es seleccionada mediante un filtro óptico en el rango de longitudes de onda de una celda fotovoltaica típicamente a base de germanio o antimonio de galio. En este sistema parte de la radiación reflejada por el filtro regresa a retroalimentar el emisor [93].

- *Los nuevos conceptos.*- son las tecnologías en fase de reciente desarrollo tales como las celdas basadas en puntos, filamentos y pozos cuánticos, nano-cristales, concentración óptica y luminiscente, entre otras [11,12]. Muchas de estas tecnologías apuestan por la alta eficiencia y la superación de los límites de las convencionales celdas de silicio.

Tabla B-1. Eficiencia de las diferentes tecnologías fotovoltaicas.

Tecnología	Películas delgadas					Silicio cristalino		Conc entr.
	a-Si	CdTe	CIGS	a-Si / $\mu\text{c-Si}$	Dye sensitive cells	Mono	Multi	III-V Multiunión
Eficiencia celda (%)	4-8	10-11	7-12	7-9	2-4	16-22	14-18	30-28
Eficiencia modulo (%)						13-19	11-15	~25
Rendimiento modulo (m^2/KW)	~15	~10	~10	~12		~7	~8	

Fuente: EPIA 2010. Photon International, March 2010, EPIA analysis.