

2

JUNIO
2012

ISSN: 2248-5252

ELEMENTOS

INSTITUCIÓN UNIVERSITARIA POLITÉCNICO GRANCOLOMBIANO
ELEMENTOS VOLUMEN 2 NÚMERO 1 - JUNIO DE 2012
INGENIERÍA Y CIENCIAS BÁSICAS



VOL.2 No.1 ELEMENTOS

E L E M E N T O S

VOLUMEN 2. NÚMERO 1. JUNIO DE 2012. E ISSN: 2248-5252

Elementos recibirá artículos escritos principalmente por docentes, investigadores, empresarios, investigadores externos (nacionales y extranjeros) y semilleros de investigación, quienes aportarán a los campos de conocimiento de la Ingeniería y Ciencias Básicas.

REVISTA ELEMENTOS

Elementos

E ISSN: 2248-5252

Revista Académica

Institución Universitaria
Politécnico Grancolombiano.

Volumen 2. Número 1

Junio de 2012

Rector

Fernando Dávila Ladrón de Guevara

Facultad de Ingeniería y Ciencias Básicas

Rafael Armando García Gómez

Director Revista Elementos

Rafael Armando García Gómez

Coordinación Editorial

Efraín Moreno Sarmiento

Hugo Eduardo Ramírez Jaime

Editorial Politécnico Grancolombiano**Editor**

Eduardo Norman Acevedo

Coordinador de producción

David Ricciulli Duarte

Diseño y armada electrónica

Jaime Andrés Posada Restrepo

Corrección de estilo

npg. comunicaciones

npg.comunicaciones@gmail.com

Ilustraciones y carátula

Santiago Arciniegas

Impresión

Xpress estudio gráfico y digital

Traducciones

Departamento de Idiomas

Raquel Breton de Schultze-Kraft

Andrea Ladino Castillo

Comité Científico y Editorial

Mauricio Ayala

Universidade de Brasília

Brasil

ayala@unb.br

Gabriela Barrantes

Universidad de Costa Rica

Costa Rica

gabriela.barrantes@ecci.ucr.ac.cr

Walter Bender

Sugarlabs

Estados Unidos

walter@sugarlabs.org

Luis Cáceres

Universidad Tarapacá de Arica

Chile

lcaceres@uta.cl

Jonice de Oliveira Sampaio

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Brasil

jonice@dcc.ufrj.br

Fabio González

Universidad Nacional de Colombia

Colombia

fgonzalezo@unal.edu.co

Alexis Irlande

Université Blaise Pascal

Francia

airlande@unal.edu.co

Hermann Mena

Escuela Politécnica Nacional

Ecuador

hermann.mena@epn.edu.ec

César Muñoz

National Aeronautics and Space

Administration, NASA

Estados Unidos

cesar.a.munoz@nasa.gov

Carlos Paternina

Fundación Universidad del Norte

Colombia

cpaterni@uninorte.edu.co

César Quiñones

Politécnico Grancolombiano

Colombia

caquinones@poli.edu.co

Jairo Rocha

Universitat de les Illes Balears

España

jairo@uib.es

Las opiniones expresadas en cada uno de los artículos son de exclusiva responsabilidad de los autores.

Versión electrónica: www.poligran.edu.co/editorial

Índice general

Editorial	5
Medición y evaluación de parámetros meteorológicos para el centro de Bogotá, Colombia	11
<i>Andrés Julián Aristizábal Cardona, Daniel Rolando Peña Wilches, Mónica Andrea Botero Londoño</i>	
Diseño e implementación de un sistema fotovoltaico híbrido y desarrollo de su regulador de carga aplicando instrumentación virtual	29
<i>Johan Sebastián Patiño Abella, Juan Sebastian Tello Reyes, Johann Alexander Hernández Mora</i>	
Celdas solares en Colombia: síntesis y optimización de películas delgadas de Molibdeno por <i>sputtering</i> para ser usadas en la fabricación de celdas solares tipo <i>tándem</i>	47
<i>Josué Itsman Clavijo Penagos</i>	
Dependencia de la tensión superficial con el método de medida	57
<i>Julio Alberto Clavijo Penagos</i>	
Diseño y dimensionamiento de plantas solares autónomas para viviendas típicas de la zona rural del Departamento de Córdoba	67
<i>José Rafael Narvaez Altamiranda, Félix de Jesús Aguas Lastre, Juan Manuel Oviedo Cuéter</i>	
Síntesis de capas <i>buffer</i> para celdas solares de película delgada	83
<i>William Andres Vallejo Lozada</i>	
Raman investigation of electric field induced molecular modifications in organic field effect transistors	93
<i>Beynor Antonio Paez Sierra, Fredy Giovanni Mesa Rodríguez</i>	
Aplicación de la lógica difusa en el ámbito de las energías renovables	101
<i>Matilde Santos Peñas, Edurne Miranda Suescun</i>	
Estado actual de las celdas solares basadas en capas absorbentes de bajo costo $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, perspectivas y nuevos aportes realizados	117
<i>Mikel Fernando Hurtado Morales</i>	
Estudio de temperatura de síntesis sobre las propiedades estructurales de AgInS_2 y AgInSe_2 para ser empleados como capa absorbente en celdas solares tipo <i>tándem</i>	133
<i>Carlos Andrés Arredondo Orozco, Gerardo Gordillo</i>	

Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro	139
<i>William Adolfo Chamorro Coral, Sara Urrego Riveros</i>	
Síntesis, caracterización y aplicación de poli-3,4-dialcoxitiofenos	151
<i>Sara Urrego Riveros, César Sierra Ávila, Oscar Rodríguez Bejarano</i>	
Síntesis de películas transparentes y conductoras utilizadas en celdas solares sensibilizadas por colorantes	169
<i>Cesar Augusto Quiñones Segura</i>	

Editorial

Es innegable la importancia que en el panorama energético mundial tienen las energías renovables. Sin embargo, según el último reporte REN21 (*Renewable Energy Policy Network for the 21st Century*) las energías renovables solo contribuyen con el 16 % del mercado mundial de energía, los combustibles fósiles contribuyen con el 81 % y la energía nuclear con el 2.8 %. El 16 % está compuesto por diversos tipos de energías consideradas como renovables, entre ellas, biocombustibles, biomasa, energía geotérmica, pequeñas hidroeléctricas, solar térmica, solar fotovoltaica y eólica.

La energía solar fotovoltaica y la energía eólica son, sin ninguna duda, las más conocidas y aportan menos del 0,7 % al mercado mundial de energía a pesar de que en esta pequeña cantidad se inviertan grandes sumas en investigación, desarrollo e incentivos estatales para la impulsar su desarrollo. Así, la producción global de energía solar fotovoltaica fue en el 2011 el doble en comparación con el 2009.

Alemania instaló más sistemas fotovoltaicos en 2010 que el resto del mundo en 2009, la capacidad de generación eólica pasó de 150 gigawatts en 2009 a 198 gigawatts en 2010, y también en 2010 Estados Unidos excedió todas sus perspectivas para estos dos tipos de energía. Todas estas cifras de crecimiento son muy alentadoras ya que se producen en tiempos de recesión económica a pesar de que el precio del gas natural a nivel mundial bajó y que el costo de generación por métodos no renovables sigue siendo muy bajo.

Se espera que la población mundial aumente en 1,5 billones de personas para 2030, lo que incrementará la demanda de energía en un 35 % para ese mismo año, en el que el 80 % de esa demanda aún será cubierta por energías no renovables. Visto de esta manera, el mercado de la energía es un negocio de crecimiento asegurado donde cualquier inversión será seguramente recuperada con creces. Esto se ve reflejado en hechos como los siguientes: la inversión mundial en investigación en 2010 alcanzó 211 billones de dólares, 51 billones más que el año anterior, todas las compañías petroleras tradicionales actualmente invierten en energías renovables (ExxonMobil invirtió 5 billones de dólares en los últimos cinco años), Alemania invirtió 41 billones de dólares en el último año y China 50.

Es importante mencionar el papel de los países en desarrollo y de las economías emergentes. Por ejemplo, Brasil produce prácticamente todo el etanol proveniente de azúcar y otros países en desarrollo tienen en conjunto más de la mitad de la potencia de la energía renovable global. De los 95 países que tienen algún tipo de soporte para la generación de energía renovable, al menos la mitad son países en desarrollo y se espera que la mayor parte del crecimiento en la demanda de energía ocurra en los países en desarrollo.

La investigación en energía solar fotovoltaica cubre principalmente tres áreas: investigación en desarrollo de materiales y celdas solares, investigación en sistemas fotovoltaicos y determinación de las condiciones de radiación en sitios geográficos específicos.

La primera de estas líneas de investigación busca principalmente producir dispositivos de mayor eficiencia y/o menor costo, lo que puede redundar en la disminución del costo de producción por cada kW y por ende mayor utilidad en las inversiones. Desde la aparición en 1954 de la primera celda solar con 6 % de eficiencia en los laboratorios Bell U.S.A., construida utilizando silicio cristalino, hasta el día de hoy, han hecho su aparición diferentes tipos de tecnologías de generación basados en materiales como silicio amorfo, arseniuros de galio, materiales tipo calcopirita, óxido de titanio y polímeros orgánicos. Todos ellos buscando fundamentalmente lo mismo: aumentar la eficiencia y disminuir los costos de producción.

Una vez se tienen desarrollados módulos solares a partir de celdas solares, es necesario hacer una instalación eléctrica que permita recolectar y almacenar (de ser necesario) la energía producida. Este tipo de instalaciones debe lograr el aprovechamiento máximo de energía al menor costo posible. Finalmente, el estudio de la radiación solar y el potencial eólico en un lugar geográfico particular, constituye la determinación misma del recurso natural disponible para la generación energética, parámetro importante en la planeación económica de un proyecto energético.

En el primer tópico referente a la síntesis y caracterización de materiales, Vallejo presenta un trabajo relacionado con la síntesis de capas *buffer* libres de cadmio, un elemento de alta toxicidad. Estas capas también son utilizadas en celdas solares de capa delgada. Vallejo también muestra la estructura general de las celdas y hace una breve reseña de su funcionamiento.

Por su parte Arredondo y J. I. Clavijo nos hablan de la síntesis de materiales que pueden ser utilizados como capa absorbente (AgInS_2 y AgInSe_2) y contacto eléctrico (Mo) respectivamente en celdas solares tipo *tándem*. En este tipo de celdas se utilizan varias junturas para aprovechar al máximo la radiación solar. Ambos autores explican los detalles experimentales de la obtención de los compuestos por métodos avanzados de deposición de las películas y la caracterización de las mismas.

Chamorro habla de celdas solares orgánicas colocándolas dentro del contexto general de las tecnologías de generación fotovoltaica y mostrando diferentes tipos de estructura. Más adelante, Rodríguez et. al. nos muestran la síntesis y caracterización de polímeros semiconductores, una alternativa muy interesante frente a los semiconductores inorgánicos ya que a diferencia de estos, pueden ser sintetizados por métodos sencillos y de bajo costo. Los autores hacen además una

cuidadosa exposición de la estructura y funcionamiento de estos tipos diferentes de polimerización.

También relacionado con materiales orgánicos aplicables a celdas solares o leds, Mesa et. al. aprovechan las características de la espectroscopia Raman para el estudio de los estados energéticos que pueden presentarse en este tipo de materiales. Nos muestran además del procedimiento experimental, una simulación teórica que evidencia la alteración del band gap molecular y los estados electrónicos y vibracionales del pentaceno.

Quiñones por su parte habla acerca de las capas transparentes y conductoras utilizadas en las celdas solares electroquímicas las cuales son caracterizadas morfológica y estructuralmente. Para entender la importancia de este tipo de celdas el autor describe la estructura y funcionamiento de esta tecnología de generación solar.

Hurtado hace una completa exposición del estado actual de las celdas solares basadas en capas absorbentes del tipo $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pasando por su historia, las propiedades de los compuestos, diversos métodos de síntesis y su caracterización estructural, óptica y morfológica.

En el segundo tema relacionado con el dimensionamiento y diseño de sistemas fotovoltaicos, Narvaez et. al. nos muestran el dimensionamiento de un sistema fotovoltaico autónomo acondicionado a la radiación disponible y las necesidades energéticas de una vivienda rural del departamento de Córdoba en Colombia. Este tipo de trabajo es de suma importancia ya que busca llevar una fuente de energía a zonas de difícil acceso de la geografía nacional.

Dentro de la misma área temática, pero de manera complementaria, Hernández et. al. diseñan e implementan un sistema híbrido capaz de garantizar el suministro constante de energía y el manejo de cargas críticas. Dentro del mismo trabajo se muestra la implementación de un regulador de carga, componente fundamental de un sistema fotovoltaico que cuente con un conjunto de baterías para el almacenamiento de carga.

En el tercer tema, correspondiente a recursos, Aristizabal et. al. hacen la medición y la evaluación de parámetros meteorológicos para el centro de Bogotá, presentando detalles del diseño de un sistema de medición de los parámetros y presentando resultados que constatan el funcionamiento del sistema de medición.

Santos et. al. hacen una valiosa contribución a este número dedicado a energías renovables aplicando la lógica difusa al control de un generador eólico. Exponen los puntos fundamentales del control difuso, así como el funcionamiento de un aerogenerador, la potencia eléctrica vs la velocidad del viento, y la implementación del controlador del aerogenerador.

Hemos querido incluir dentro de este número de la revista un artículo de J. A. Clavijo, en el que hace una interesante exposición de la medida de la tensión superficial de soluciones y de cómo ésta depende del método de medida, lo que hace necesario el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas e inclusive termodinámicas de la solución para la escogencia del método adecuado de medida.

Finalmente queremos agradecer al Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá y en especial al Doctor Gerardo Gordillo Guzmán, ya que gran parte de los trabajos presentados en este número fueron apoyados por o desarrollados dentro de ese grupo, como consta en la sección de agradecimientos de los artículos correspondientes.

Junio de 2012

Cesar Augusto Quiñones Segura
Editor Invitado
Politécnico Grancolombiano
caquinones@poli.edu.co



Medición y evaluación de parámetros
meteorológicos para el centro de Bogotá, Colombia
Andrés Julián Aristizábal Cardona, Daniel Rolando
Peña Wilches, Mónica Andrea Botero Londoño

Medición y evaluación de parámetros meteorológicos para el centro de Bogotá, Colombia

Andrés Julián Aristizábal Cardona^{1*}, Daniel Rolando Peña Wilches^{1**}, Mónica Andrea Botero Londoño^{2***}

¹ Departamento de Ingeniería Electrónica

² Departamento de Ciencias Naturales

Universidad Central

Bogotá, Colombia

FECHA DE ENTREGA: MARZO 14 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: ABRIL 4 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Resumen Mediante el empleo de instrumentación virtual, El Grupo de Procesos y Soluciones Energéticas (GP&SE) de la Universidad Central en Bogotá, adelanta investigaciones relacionadas con la medición y evaluación de radiación solar global, temperatura ambiente y velocidad y dirección de viento en la capital del país.

Los análisis resultantes permiten caracterizar las variables mencionadas para el diseño de sistemas fotovoltaicos debido a que el potencial de electricidad solar de un lugar depende de la temperatura y de la radiación solar de la localidad.

En este trabajo se presentan detalles del diseño del sistema de medición de los parámetros, la instrumentación electrónica implementada y las evaluaciones estadísticas del primer proyecto piloto desarrollado en el 2010.

Palabras Clave: radiación solar, viento, temperatura, instrumento virtual, sensores.

* Posdoctorado Proyecto de Distribución Eléctrica Inteligente SILICE, Universidad Nacional de Colombia, 2010. Doctorado en Ciencias Física, Universidad Nacional de Colombia, 2008. Ingeniería Eléctrica, Universidad Nacional de Colombia, 2004. Docente de Tiempo Completo – Universidad Central, 2009 – Actual. Áreas de interés: Energía Solar, Instrumentación Electrónica y Sensores, Calidad de Energía, Generación Eléctrica Distribuida. jaristizabal@ucentral.edu.co

** Ingeniería Electrónica – Universidad Central, 2010. Áreas de interés: Energías Renovables, Instrumentación Electrónica, Automatización y Control. dpenaw@ucentral.edu.co

*** Doctorado en Ciencias Física, Universidad Nacional de Colombia, 2008. Maestría en Física, Universidad Nacional de Colombia, 2003. Especialización Materiales, Universidad Nacional de Colombia, 2002. Áreas de interés: Materiales Semiconductores, Espectrofotometría, Propiedades Ópticas y Eléctricas de los materiales. mboterol@ucentral.edu.co

Abstract Grupo de Procesos y Soluciones Energéticas (GP&SE) of Universidad Central in Bogotá carries out investigations related to the measurement and evaluation of global solar radiation, environmental temperature, and wind speed and direction in the capital of Colombia by using virtual instruments. The resulting analysis allows characterizing all these variables for the design of photovoltaic systems due to the fact that the solar electricity potential of a place depends on the temperature and solar radiation of the location.

This paper presents details on the measure system design of the electronic instrumentation implemented and the statistical evaluations of the first pilot project developed in 2010.

Keywords: solar radiation, wind, temperature, virtual instrument, sensors.

1. Introducción

Las nuevas tecnologías han permitido encontrar un gran número de soluciones a problemas que antes eran incuestionables. De esta manera, el uso y aprovechamiento de la energía eléctrica en sus diferentes manifestaciones provee una gran cantidad de propuestas interesantes para suplir definitivamente los combustibles fósiles como gas, petróleo y carbón. La ingeniería entonces debe buscar y justificar cuál de las soluciones se adapta mejor al problema y realizar una serie de cuestionamientos para así determinar la mejor alternativa a implementar.

En el mercado mundial existen diferentes mecanismos de generación limpia capaces de entregar potenciales muy significativos de energía, aunque con un elevado costo de implementación. Es necesario realizar un estudio de campo que permita determinar la viabilidad de los recursos renovables con el fin de no caer en sobrecostos y pérdidas generadas en las distintas etapas de producción de dichos sistemas.

Es bien conocido que en la actualidad una de las grandes prioridades a escala mundial, y en particular de nuestro país, es el desarrollo de fuentes alternas de generación de energía eléctrica, y en especial de fuentes renovables que produzcan una baja contaminación ambiental. En este contexto, la generación fotovoltaica de energía eléctrica es uno de los más firmes candidatos; ya que además de existir un gran potencial solar en el país, no genera contaminación ambiental.

La adquisición de datos en sistemas de monitoreo de variables ambientales y de sistemas fotovoltaicos, en general siguen una arquitectura tradicional que emplea *dataloggers* o microcontroladores [1,2], con funciones como, establecer el tiempo en que se debe tomar una muestra de los sensores, transformar señales análogas de los sensores en señales digitales y almacenarlas en la memoria del computador y finalmente, controlar un módulo de comunicaciones para transmitir la información a través del puerto serial del PC (puerto RS-232); para esto, una amplia variedad de tarjetas de adquisición de datos, DAQ, han sido usadas [3,4,5,6].

Aunque parece sencillo, medir parámetros físicos es bastante complicado. En primer lugar se debe establecer el tipo de variable a tratar, el sensor a instrumentar,

el sistema de almacenamiento de datos y finalmente el tratamiento estadístico de los mismos; sin embargo en este proceso se realizan ajustes de calibración para realizar un análisis más preciso y brindar un estudio de campo lo suficientemente amplio como para cumplir el objetivo primordial de la investigación. En este punto es donde se debe verificar la veracidad de la información obtenida por los sensores, es decir: los valores corresponden a la magnitud física de la variable estudiada?, con estos datos realmente es posible dimensionar un sistema?, y finalmente, se dispone del tiempo necesario para realizar el estudio?. Estos interrogantes describen perfectamente el problema de las estaciones meteorológicas con las que contamos en la actualidad, ya que muchas de ellas no tienen los sensores adecuados, carecen de medición en tiempo real, baja precisión y un monitoreo escaso ya que se revisan con periodos de tiempo seleccionados al azar o se ubican en lugares inadecuados para tal propósito.

2. Características de implementación

Dentro de las primeras actividades del proyecto, se seleccionaron los sensores adecuados para la medición de cada una las variables físicas, así como el lugar de instalación de la estación de medición. Una vez analizados estos criterios y dado que se debe estimar la velocidad y dirección del viento, es conveniente instalar una torre en un lugar de al menos diez metros de altura, donde se pueda colocar este dispositivo, y además permita la incorporación a una distancia razonable del piranómetro para medir la radiación solar global y el termistor para estimar la temperatura ambiente.

Luego de este proceso es necesario recopilar o adquirir la información en una computadora para su posterior análisis. Para ello es necesario utilizar el *software* LabVIEW de National Instruments, como sistema de adquisición de datos mediante el desarrollo de un instrumento virtual capaz de interpretar, convertir y guardar la información de los sensores descritos anteriormente. La figura 1 presenta el diagrama de bloques general de la estación de medición.

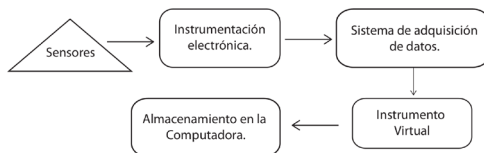


Figura 1. Esquema de funcionamiento del sistema de monitoreo.

El acondicionamiento de los sensores del sistema de medida sigue siendo tradicional, es decir que se debe seguir el proceso normal de traducción de las señales análogas de cada uno de los sensores para que los valores de tensión y corriente sean acordes a cada una de las variables físicas establecidas.

En principio se realizó un estado del arte de dispositivos similares para determinar las necesidades técnicas para la implementación de la plataforma de estudio y el acondicionamiento de los sensores para adquirir la información. Luego de establecer dichas necesidades se asignaron las siguientes prioridades para obtener mejores resultados en el proyecto.

- Diseño físico de la estación para instalar los sensores.
- Elementos de hardware necesarios para la estación.
- Caracterización de la variable y circuitos electrónicos de acondicionamiento.

2.1. Diseño y disposición de la estación de medición

Dentro de los predios de la Universidad Central se ha dispuesto una terraza en la torre de la carrera de Economía, ya que al tratarse de un lugar elevado no es necesario incorporar un pedestal de gran tamaño para la instalación de los sensores del sistema. Se estimó que las dimensiones del pedestal deben ser de tres metros de altura para la colocación del anemómetro en la parte más alta, sin la necesidad de incorporar un pararrayos de protección adicional, ya que las instalaciones de la universidad cuentan con apantallamiento a tierra y los mecanismos de monitoreo también lo poseen de manera independiente.

Para brindar sostén al pedestal se diseñó una plataforma metálica de 30×30 cm y $\frac{1}{2}$ pulgada de espesor con perforaciones en sus cuatro esquinas para la colocación de pernos expansivos de $\frac{1}{2} \times 3$ pulgadas y tener mayor agarre a la terraza. Además de incluir cuatro soportes laterales adicionales de 15×15 cm en platina de $\frac{3}{8}$ de pulgada para conservar la verticalidad el pedestal. En la parte superior del pedestal se han añadido cuatro platinas de dos pulgadas de ancho y 15 cm largo donde se colocaron los perfiles de aluminio de 40 cm de largo, teniendo la precaución de orientarlos en diferentes direcciones para evitar la interferencia entre sensores. La figura 2 presenta la disposición de los sensores.

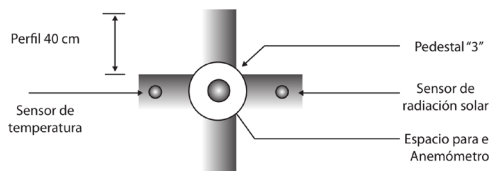


Figura 2. Soporte superior de instalación de los sensores.

En cada uno de los perfiles laterales se muestra un sensor diferente, reservando la parte superior para el anemómetro ya que se debe acoplar con una unión de $\frac{3}{4}$ de pulgada y dos agarraderas de la misma medida, esto evita que oscile por el movimiento de las cazoletas y lo mantiene separado al menos 30 cm de los demás sensores.

2.2. Sistema de adquisición de datos

Es conveniente establecer el tipo de señal y sus características especiales como impedancia de entrada y salida, tensiones de alimentación y protecciones necesarias en los circuitos, para garantizar que las mediciones tengan la mayor precisión posible.

El instrumento de adquisición de datos seleccionado fue un Compact Field-Point CFP 2020 de fabricación americana de la compañía National Instruments, diseñado para aplicaciones de tipo industrial en procesos de adquisición de datos y sistemas de control o PID. Tiene la posibilidad de conexión a *Ethernet*, RS-232, RS-485 y RJ-45 de tal manera que cumple con las características necesarias para determinar las variaciones de los sensores e interpretarlas mediante un instrumento virtual desarrollado en el *software* de aplicación LabVIEW [8]. El dispositivo CFP 2020 es una interface que permite la comunicación de los módulos de control conectados al chasis de expansión y la computadora, es decir que no posee canales de entrada como tal para adquirir señales de tensión o corriente. Es necesario contar con un módulo de conexiones CFP AL-110 que posee los canales necesarios para que el primer dispositivo gestione la información recibida y finalmente la procese el instrumento virtual [8]. En el siguiente cuadro de presentan las especificaciones de éste módulo.

<i>Características del Compact FieldPoint CFP AL-110</i>	
Número de canales	8 input / output.
Resolución	16 Bits.
Tipo de entrada	Voltaje / Intensidad.
Rango de las señales	± 60 mV, ± 300 mV, ± 1 V, ± 5 V, ± 10 V y de 0 a 10 V ± 20 mA, 200 mA y de 4 a 20 mA
Filtro de ruido 50/60 Hz	Por selección de <i>software</i> de 5 Hz a 0,66 Hz.
Impedancia de entrada	100 M Ω .
Protección de sobrevoltaje	40 V
Temperatura de operación	-40 °C a 70 °C

Cuadro 1. Especificaciones técnicas del CFP AL-110 [8].

Finalmente el chasis ensamblado, se conecta por el puerto serial RS-232 para adquirir los datos en los canales de entrada y por el puerto *Ethernet* para gestionar la comunicación con la computadora en tiempo real y realizar un posterior análisis con la información almacenada.

2.3. Selección y diseño de instrumentos

En los cuadros 2 y 3 se presentan las especificaciones técnicas de los sensores para medir las variables de interés.

Propiedades	Piranómetro Sp-Lite
Rango espectral	400 nm – 1100 nm
Sensibilidad	72 $\mu\text{V}/\text{Wm}^2$
Tiempo de respuesta	<1 s
Radiación máxima	2000 Wm^2
Dependencia de temperatura	+0, 15 %/°C (típica)
Rango de temperatura	–30 °C a 70 °C
Error de dirección	$\pm 65\%$ para ángulos $>80^\circ$

Cuadro 2. Características del instrumento para medir radiación solar global.

Propiedades	Anemómetro Met One
Exactitud	$\pm 0,12$ m/s para vel. de viento $<10,10$ m/s $\pm 1.1\%$ para vel. de viento $>10,1$ m/s
Umbral	0,40 m/s
Rango de operación	0 a 49 m/s
Señal de salida	Contacto de cerrado

Cuadro 3. Características del instrumento para medir velocidad y dirección del viento.

Para la medición de la temperatura, se utilizó un termistor NTC de 5 k Ω y se emplea una resistencia para limitar la corriente eléctrica que circula a través del mismo, garantizando la estabilidad eléctrica en su operación y la confiabilidad en las medidas de temperatura, por esto, es necesario polarizar con una tensión regulada, que en este caso es generada con un regulador LM7805.

Acondicionamiento del sensor de viento. Empleamos un anemómetro MET ONE modelo 034B de cazoletas, de tal manera que para encontrar la velocidad del viento se debe tomar el pulso de conteo por cada instrucción, con el interruptor en configuración de cierre.

Fue necesario realizar un conversor de frecuencia a voltaje debido a que la señal de salida en configuración de pulsador cerrado es una onda cuadrada; es decir que al completar una revolución, envía una señal pulso proporcional al caudal de viento de manera similar a un encoder.

Se pudo determinar que se requería utilizar un filtro pasa-bajas con una frecuencia de corte de 159 Hz que es el rebote de la señal producida por la fuente de alimentación de 60 Hz y la frecuencia máxima esperada del dispositivo, alrededor de 75 Hz. Sin embargo, existe una desventaja y es que se añade un *offset* de 5 VDC a la señal de entrada por lo que debe ser reconstruida con un circuito restador como se muestra en la figura 3.

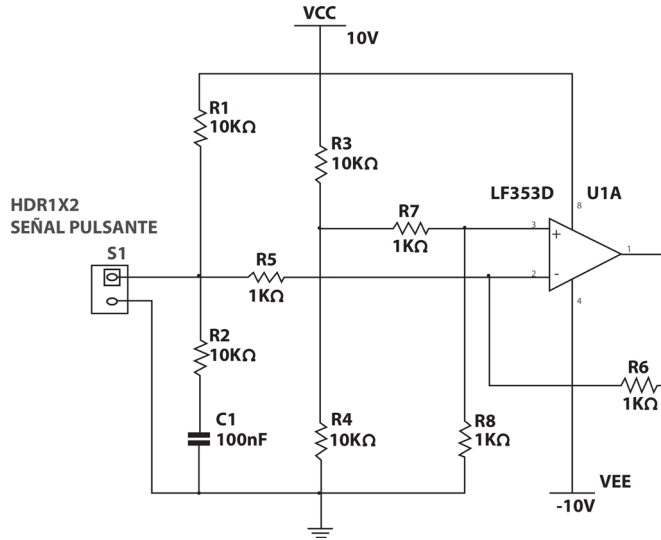


Figura 3. Filtro pasa-bajas de primer orden, con restador como reconstructor de la señal de entrada del anemómetro.

Según datos del fabricante, si se estima que la frecuencia máxima es de 74,76 Hz, se obtiene una excitación de voltaje de 10 V, con corriente máxima de cierre de 5 mA que equivalen a 60 m/s.

De esta manera se puede decir que el conversor adecuado para tener un error mínimo es el LM331, ya que dependiendo de la configuración seleccionada, puede conservar una linealidad que varía entre el 1 % y el 6 %, dependiendo de la velocidad de respuesta y el tiempo de conversión, suministrando valores de tensión proporcionales al caudal de viento medido. Teniendo en cuenta estos aspectos se seleccionó el circuito mostrado en la figura 4.

Acondicionamiento del sensor de radiación solar global. La salida proporcional de voltaje estará dada por la relación de energía:

$$E_{solar} = \frac{v_{emf}}{s} = \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad (1)$$

Después de evaluar la señal de salida, se concluyó que es necesario amplificar la señal de entrada 11 veces para que el CFP 2020 pueda estimar los cambios de radiación global.

De tal manera que la salida del amplificador no inversor es:

$$V_{out} = V_{in} \left(1 + \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (2)$$

$$V_{out} = V_{in} (11) \quad (3)$$

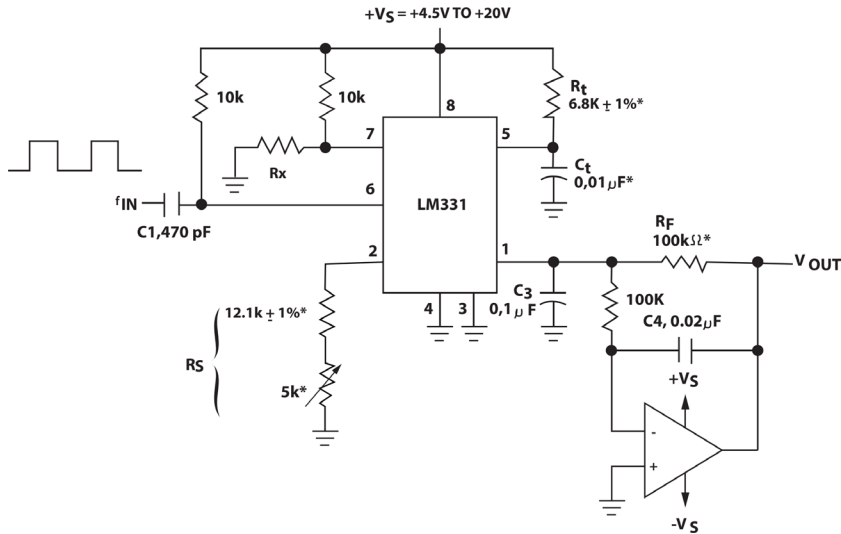


Figura 4. Conversor de frecuencia a voltaje de 0–10 kHz de alta precisión con filtro pasa-bajas de segundo orden y $\pm 0,01\%$ de no linealidad máxima.

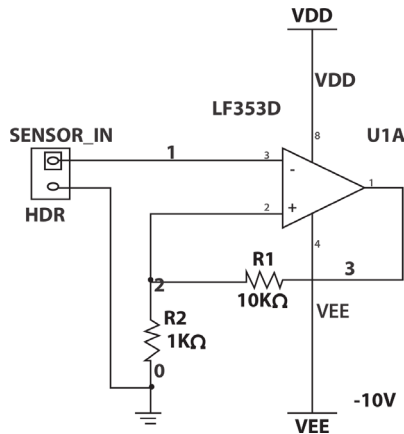


Figura 5. Configuración del amplificador no inversor para el sensor de radiación global.

Acondicionamiento del sensor de temperatura–termistor NTC. De una forma aproximada, pero no por ello lejos de lo real, la variación de la resistencia eléctrica de un metal a raíz de la temperatura puede presentarse mediante la expresión:

$$R(t) = R_0(1 + at) \quad (4)$$

Donde $R(t)$: resistencia eléctrica dependiente de la temperatura es proporcional a R_0 : resistencia eléctrica a la temperatura de 0°C y a : coeficiente de variación.

En el caso práctico se emplea una NTC: termoresistencia que disminuye el valor de su coeficiente térmico conforme va aumentando la temperatura reflejando los diferentes valores de temperatura en valores de voltaje. Las termorresistencias de uso más común se fabrican de alambres finos soportados por un material aislante y luego encapsulados. El elemento encapsulado se inserta luego dentro de una vaina o tubo metálico cerrado en un extremo que se llena con un polvo aislante y se sella con cemento para impedir que absorba humedad. Los materiales utilizados para los arrollamientos son fundamentalmente Platino, Níquel, Níquel-Hierro, Cobre y Tungsteno.

Utilizando una resistencia $5\text{ k}\Omega$ denotada en la figura 6 como R_1 , se limita la corriente eléctrica que circula a través del termistor; garantizando la estabilidad eléctrica en la operación del termistor y la confiabilidad en las medidas de temperatura. Por esto, es necesario polarizar con una tensión regulada que en este caso es generada con un regulador LM7805. R_1 es una resistencia de precisión donde de la tensión resultante en el termistor es directamente proporcional a la resistencia del mismo y se emplea como señal eléctrica indirecta para la medida de la temperatura.

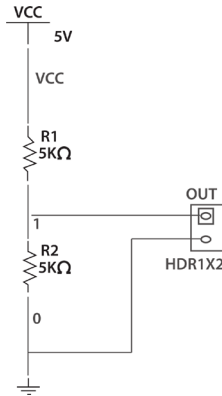


Figura 6. Configuración del divisor de voltaje donde R_2 es el termistor.

La temperatura cambia en función de patrones climáticos establecidos aunque la ubicación geográfica del lugar se encuentre cerca del Ecuador. Se ha determinado realizar mediciones de ciclos completos de 24 horas con intervalos de 2 a 5 segundos, porque las variaciones del coeficiente térmico son amplias al tener una gran sensibilidad al medio y poca histéresis.

2.4. Configuración del sistema de adquisición de datos y desarrollo de instrumentos virtuales

La instrumentación virtual es una herramienta relativamente nueva en el campo de aplicación y medición de variables físicas. En el caso de Colombia, los productos de National Instruments son una innovación tecnológica que permiten flexibilizar los métodos de estimación, al incorporar interfaces electrónicas de fácil manipulación y para propósitos específicos. Para este estudio se dispone de un Compact FieldPoint CFP 2020 como interface para realizar dicha tarea, aunque por sí solo no realiza ningún tipo de análisis. El dispositivo físico debe ser gobernado por un instrumento virtual a partir de las necesidades que se han establecido en el proceso de investigación y desarrollar un modelo gráfico para lograr una interpretación clara de los resultados.

Luego de analizar las variables se encontraron tres características vitales para su proceso de estimación:

- El diseño del instrumento virtual debe proporcionar un intervalo de medición en minutos, horas y días para realizar el estudio de campo.
- Cada una de las señales eléctricas de tensión provistas por los sensores, deben ser convertidas en un valor estándar de medición para ser almacenados en la computadora en los intervalos descritos anteriormente y luego ser analizados.
- Desarrollo del *software* mediante instrumentación virtual para la configuración del sistema de adquisición de datos, procesamiento y almacenamiento de la información.

Empleando el *software* de configuración “Measurement & Automation Explores–MAX” de National Instruments presentado en la figura 7, fue configurado el sistema CFP 2020 – CFP AL–110 y asignados los canales de adquisición de datos tal y como se expone en el cuadro 4.

<i>Resumen y asignación de canales de entrada</i>			
Canal de entrada	Variable	Vin COM	
<i>Channel 0</i>	Radiación Global	1	18
<i>Channel 1</i>	Temperatura	3	20
<i>Channel 2</i>	Velocidad de viento	5	22
<i>Channel 3</i>	Dirección de viento	7	24

Cuadro 4. Resumen de canales asignados a cada variable.

En la figura 8 se presenta el panel frontal del VI principal, desarrollado para agrupar los diferentes sub–instrumentos virtuales (sub–VI’s) que se utilizarán en la medición de las variables de interés.

Las señales así acondicionadas electrónicamente son adquiridas por el sistema Compact FieldPoint 2020 a una velocidad de 1 kS/s y con una resolución de 16

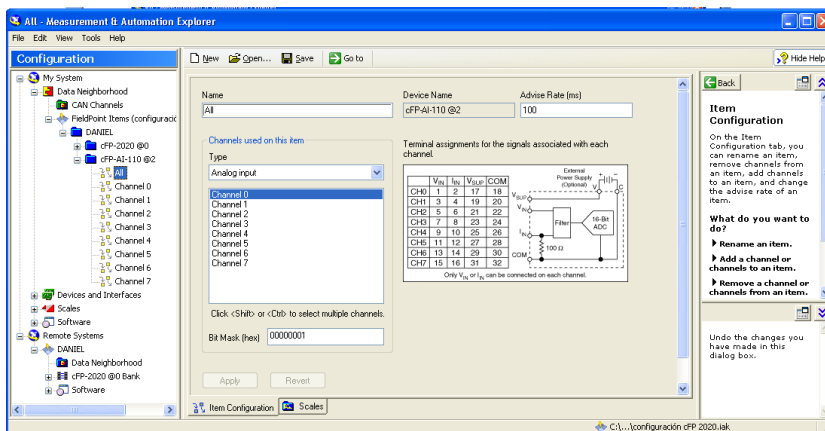


Figura 7. Configuración de cableado I/O disponibles en el CFP AL-110.

bits. Después de la adquisición, las señales son procesadas para presentarse en el panel frontal y se almacenan en registros de minutos, horas y días en formato .xls.

3. Resultados

El período de estudio está comprendido entre abril de 2010 y abril de 2011 para todas las mediciones.

En la figura 9 se presenta el comportamiento de la velocidad del viento para el mes de junio de 2010 como uno de los más representativos. Se puede observar un comportamiento constante con pocos picos de incidencia salvo los presentes en los días 14 y 20 con un promedio de 3,5 m/s y se conserva el caudal máximo de aire de 4,43 m/s en al menos 25 de los 30 días que componen el mes. Sorprende el promedio general que es de 0,82 m/s y el valor mínimo registrado de 0,28 m/s como se muestra en el cuadro 5. Estos resultados son propios del fenómeno del niño y contrastan con los días soleados y lluvias leves que se presentaron para esas fechas.

En la dirección del viento se presentaron algunas variaciones importantes entre las puntos Sureste y Noroeste, siendo predominante la primera de ellas con intervalo entre $234,1^\circ$ y 253° . En cuanto a la segunda, la dirección cambia entre los $164,9^\circ$ y $172,4^\circ$ con un caudal similar en todos los casos como se muestra en la figura 10.

El cuadro 6 expone la estadística de los datos de velocidad y dirección del viento (junio 2010) generada por el instrumento virtual encargado de la adquisición y análisis de las señales.

La dirección Sureste predomina en el mes de junio con una participación del 83.33 % mientras que el noreste presento un incremento del 3,66 % llegando a

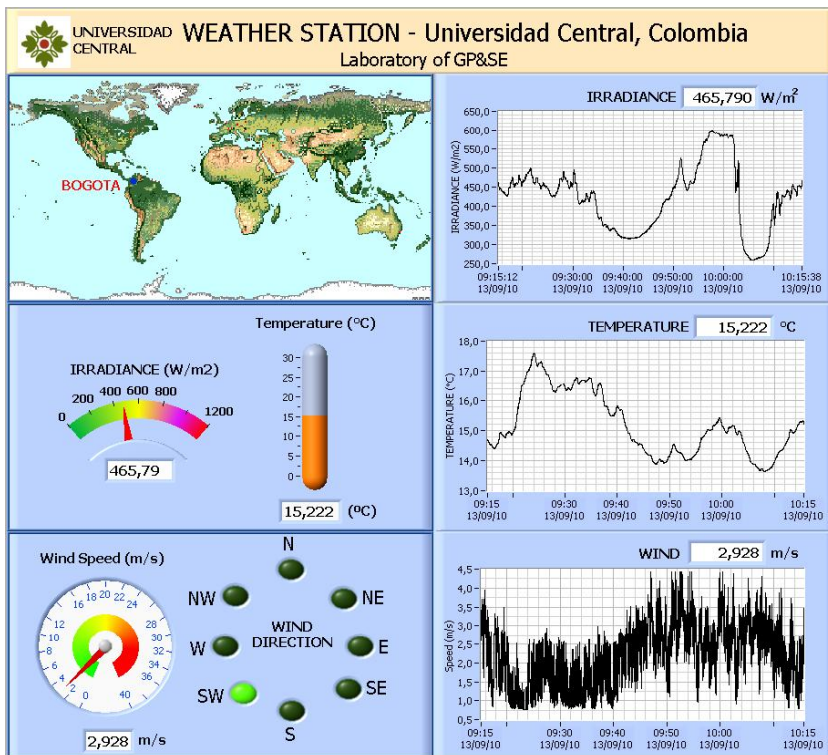


Figura 8. Panel frontal del VI para monitorear la temperatura ambiente, la radiación solar y la velocidad y dirección del viento.

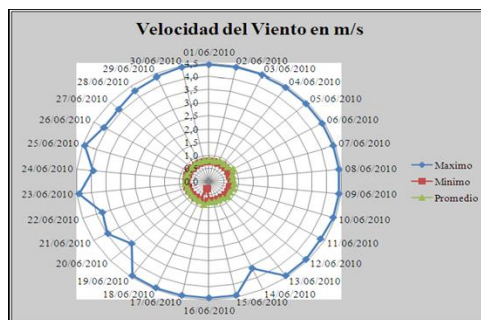


Figura 9. Perfil diario del caudal de aire para el mes de mayo de 2010.

Parámetro	Valor
Máximo	4, 4340 m/s
Mínimo	0, 2800 m/s
Promedio	0, 8212 m/s

Cuadro 5. Valores de la velocidad del viento para junio de 2010.

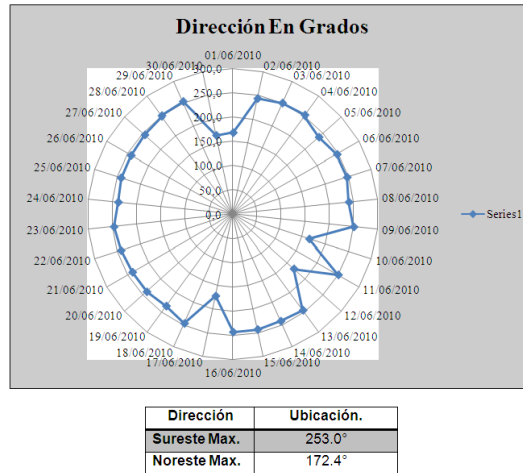


Figura 10. Comportamiento diario de la dirección del viento para el mes de junio de 2010.

una incidencia general del 16,66 %. Esta magnitud indica que no solo se trata del microclima de la ciudad como se había pensado inicialmente y se debe al caudal asociado a la turbulencia de los edificios que rodean las instalaciones de la universidad, así como fenómenos naturales.

En el cuadro 7 se muestran los valores promedio diario–mensual de la radiación solar, temperatura ambiente y velocidad del viento durante los primeros doce meses de monitoreo de la estación.

4. Conclusiones

La estación meteorológica cumple con los requerimientos de diseño inicial al proporcionar mediciones bastante precisas de la temperatura, radiación global, velocidad y dirección del viento con posibilidad de almacenarlas en una computadora y realizar un tratamiento estadístico de datos.

<i>Fecha</i>	Velocidad (m/s)			Dirección (V)		<i>Ubicación</i>
	<i>Máximo</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Promedio</i>	<i>Promedio</i>	<i>Equivalente en grados</i>	
01/06/10	4,4340	0,7680	0,8396	6,0838	168,3	NW
02/06/10	4,4340	0,7670	0,7987	5,7090	242,4	SW
03/06/10	4,4340	0,7670	0,8620	5,8743	249,4	SW
04/06/10	4,4340	0,7670	0,8400	5,9193	251,3	SW
05/06/10	4,4340	0,7640	0,8424	5,5975	237,6	SW
06/06/10	4,4340	0,7650	0,9483	5,8200	247,1	SW
07/06/10	4,4340	0,7610	0,8171	5,8110	246,7	SW
08/06/10	4,4340	0,7610	0,8027	5,6443	239,6	SW
09/06/10	4,4340	0,7590	0,8512	5,8844	249,8	SW
10/06/10	4,4340	0,7580	0,8644	6,0039	164,9	NW
11/06/10	4,3710	0,7540	0,8047	5,8903	250,1	SW
12/06/10	4,4340	0,7520	0,8643	6,0852	168,3	NW
13/06/2010	4,4340	0,7520	0,7883	5,7640	244,7	SW
14/06/2010	3,6160	0,7520	0,7777	5,6846	241,3	SW
15/06/2010	4,4340	0,7520	0,7945	5,7240	243,0	SW
16/06/2010	4,4340	0,7520	0,7858	5,7248	243,0	SW
17/06/2010	4,4340	0,2800	0,9022	6,1805	172,4	NW
18/06/2010	4,4340	0,7650	0,8090	5,8091	246,6	SW
19/06/2010	4,4340	0,7650	0,8009	5,5146	234,1	SW
20/06/2010	3,5320	0,7680	0,7895	5,6321	239,1	SW
21/06/2010	3,9630	0,7680	0,7815	5,6341	239,2	SW
22/06/2010	3,8040	0,7660	0,7805	5,7139	242,6	SW
23/06/2010	4,4340	0,7650	0,8197	5,8118	246,7	SW
24/06/2010	3,9470	0,7640	0,7862	5,6001	237,7	SW
25/06/2010	4,4340	0,7650	0,8114	5,7197	242,8	SW
26/06/2010	4,1190	0,7655	0,7959	5,7168	242,7	SW
27/06/2010	4,1190	0,7655	0,8001	5,7629	244,6	SW
28/06/2010	4,2765	0,7618	0,8323	5,8834	249,8	SW
29/06/2010	4,3553	0,7639	0,8257	5,9596	253,0	SW
30/06/2010	4,4340	0,7660	0,8191	6,0357	166,2	NW
Promedio	4,2928	0,7460	0,8212	5,8065	231,5	

Cuadro 6. Datos de dirección y velocidad del viento para el mes de junio de 2010.

Se comprobó el funcionamiento y flexibilidad de los instrumentos virtuales desarrollados en el *software* de programación LabVIEW para la medición de variables físicas y almacenamiento de los datos obtenidos junto con un diseño óptimo de instrumentación electrónica; para otorgar mediciones fiables que podrían ser empleadas en el dimensionamiento de sistemas de generación limpia de energía eléctrica.

Agradecimientos: este proyecto fue financiado por la Universidad Central y contó con el apoyo del Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar (GMS&ES) de la Universidad Nacional de Colombia.

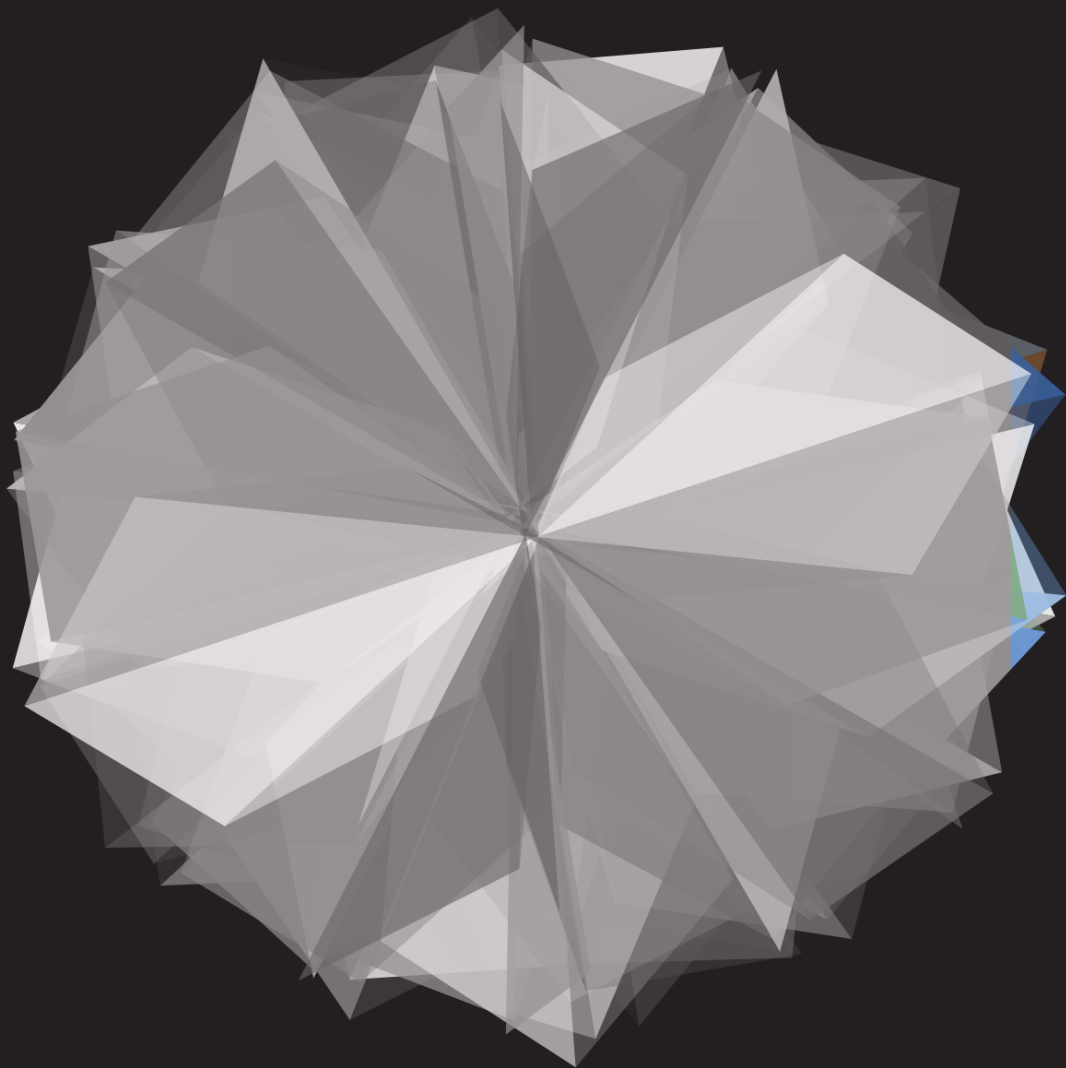
	Mes	Rad. (kWh/m ²)	Temp (°C)	Viento (m/s)
Año 2010	Abril	2,89	14,78	0,88
	Mayo	3,3	14,09	0,82
	Junio	3,73	14,6	0,82
	Julio	2,85	13,6	0,81
	Agosto	3,35	13,47	0,86
	Sept.	3,24	14,23	0,89
	Oct.	3,08	16,19	0,78
	Nov.	2,47	15,31	0,92
	Dec.	2,68	14,82	0,85
Año 2011	Enero	3,45	15,68	0,95
	Febr.	3,26	15,23	0,88
	Marzo	2,92	16,44	0,77
	Abril	3,47	14,62	0,92

Cuadro 7. Promedio mensual de las mediciones realizadas durante el primer año de operación.

Referencias

1. Mukaro, R., Carelse X.F., Olumekor, L.: First performance analysis of a silicon-cell microcontroller based solar radiation monitoring system. *Solar Energy* No. 63 313–321. (1998)
2. Mukaro, R., Carelse X.F.: A microcontroller-based data acquisition system for solar radiation and environmental monitoring, *IEEE Trans. Instrument. Meas*, 48 1232–1238. (1999)
3. Wilson, A., Pearsal, N., Hill, R.: Installation and operation of the first city center PV monitoring station in the UK, *Solar Energy*, 59 19–26. (1997)
4. Benghanem M., Maafi, A.: Data acquisition system for photovoltaic systems performance monitoring. *IEEE Trans. Instrument. Meas*, 47 30–33. (1998)
5. Santos, A., Lopez, C., Garcia, A.: Automatic data acquisition System for PV solar Plant. *Solar and Wind technology*, Vol. 3, No. 4 259. (1986)
6. Lundqvist, C., Ossenbrink, H. A.: ESTI-LOG PV Plant Monitoring system, *Solar energy Materials and Solar Cells*, 47, 289–94. (1997)
7. NI CFP-2020.: Rugged Intelligent Ethernet Controller Interface for Compact FieldPoint with Removable Storage. [En línea]. <http://sine.ni.com/nips/cds/print/p/lang/en/nid/11572> USA (2010)

8. NI CFP-AI-110.: Módulo de Entrada Analógica de Voltaje y Corriente con 8 Canales para Compact FieldPoint. [En línea]. <http://sine.ni.com/nips/cds/view/p/lang/es/nid/11581> USA (2010)
9. Forero, N.: Desarrollo de un prototipo de estación autónoma de medición automática de radiación solar velocidad de viento y temperatura ambiente. Tesis doctoral. Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, (2006)
10. Agencia Internacional de la Energía.: Photovoltaic power systems in selected IEA member countries: the second of a series of survey reports. Informe PVPS Ex.Co./TI 1997:1 (1997)
11. Kipp&Zonen.: SP lite pyranometer. [En línea]. <http://www.kippzonen.com/> (2009)
12. Borenstein, S.: The Market Value and Cost of Solar Photovoltaic Electricity Production, Center for the Study of Energy Markets (CSEM) Working Paper Series. (2008)



Diseño e implementación de un sistema fotovoltaico
híbrido y desarrollo de su regulador de carga
aplicando instrumentación virtual
Johann Alexander Hernández Mora, Johan Sebastián
Patiño Abella, Juan Sebastián Tello Reyes

Diseño e implementación de un sistema fotovoltaico híbrido y desarrollo de su regulador de carga aplicando instrumentación virtual

Johan Sebastián Patiño Abella*, Juan Sebastian Tello Reyes**, Johann Alexander Hernández Mora***

Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universidad Distrital Francisco José de Caldas,
Bogotá, Colombia

FECHA DE ENTREGA: MARZO 14 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: ABRIL 4 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Resumen El presente artículo expone las características y las condiciones operativas bajo las cuales funciona un sistema fotovoltaico híbrido desarrollado para ser la fuente de energía de respaldo para diferentes equipos AC que sean dispuestos como cargas críticas a las cuales se les deba garantizar un suministro de energía constante. El sistema se compone de los elementos básicos de un Sistema Fotovoltaico Autónomo común (módulos y baterías), una caja de maniobras que permitirá la interconexión entre los diferentes elementos del sistema, y de una UPS que funciona como interfaz para la alimentación de las cargas críticas, ya sea que esta provenga de la red de suministro eléctrico o del generador fotovoltaico. Para el control de carga del sistema, se implementó un regulador de desarrollado con instrumentación, el cual realiza un monitoreo constante de las tensiones del sistema para emitir las señales de activación de la caja de maniobra, y realizar un registro de las operaciones efectuadas.

Palabras Clave: sistemas fotovoltaicos híbridos, instrumentación virtual, reguladores de carga, LabVIEW, dimensionamiento de sistemas fotovoltaicos.

Abstract This article presents operative characteristics and conditions under which a hybrid photovoltaic system developed to be the backup electrical source of AC equipment used as critical charges that should be guaranteed to have a constant energy supply functions. The system is made up of the basic elements of a common Autonomous Photovoltaic System (modules and batteries), a box of maneuvers that will enable the interconnection among different elements of the system, and a UPS that acts as an interface to feed critical charges that come from the electrical supply network or from the photovoltaic generator.

* jsebastian.patino@gmail.com

** jstello87@gmail.com

*** jahernandezm@udistrital.edu.co

For controlling the system charge, we implemented a developed regulator with instruments. This regulator constantly monitors the tensions of the system for issuing activation signals and registering the operations that were carried out.

Keywords: hybrid photovoltaic systems, virtual instruments, load regulators, LabVIEW, photovoltaic system design.

1. Introducción

La tecnología de la energía fotovoltaica tiene cada vez más acogida en su implementación para la generación distribuida, ya que además de usar una fuente primaria de energía inagotable, posee gran facilidad de instalación y requiere un mantenimiento mínimo. Otra característica de esta tecnología es la facilidad con la que se puede integrar a la red eléctrica, por lo que los lugares en los que se adopte pueden llegar a convertirse en sitios energéticamente autónomos que entregan electricidad a la red en lugar de realizar un consumo de la misma [1].

Las redes de suministro eléctrico están expuestas a la ocurrencia de una gran diversidad de eventos que causan fallas en el sistema, lo que finalmente se ve reflejado en cortes de energía. La energía solar se muestra como una de las posibles viables soluciones a esta problemática, ya que puede funcionar como respaldo si en el sitio afectado por la falla operan equipos a los cuales se les debe garantizar un suministro de energía constante por la importancia de las funciones que desarrollan [2].

Este estudio presenta el desarrollo de un sistema al cual se encuentra asociada una carga con las anteriores características, la cual en adelante llamaremos carga crítica, donde el caso de aplicación corresponde a un sistema de monitoreo de variables ambientales y eléctricas que opera durante las 24 horas del día [3]. La novedad del sistema propuesto se basa en tener una disposición no convencional de sistemas fotovoltaicos, ya que este posee características de sistemas fotovoltaicos autónomos y sistemas fotovoltaicos interconectados, entendiéndose un sistema autónomo como aquel que energiza cargas a partir del uso de baterías y módulos fotovoltaicos; y un sistema interconectado como aquel donde la energía solar generada se orienta hacia un inversor para conectarse a la red de suministro eléctrico en el punto de acople común. Por otra parte, se desarrolló un regulador de carga mediante instrumentación virtual que puede reemplazar los reguladores convencionales dispuestos para sistemas fotovoltaicos, lo que permite adicionar mayores herramientas de adquisición y procesamiento de señales del sistema, realizar cambios de los parámetros operativos del mismo según los equipos utilizados, realizar operaciones de conexión y desconexión automática según las señales captadas, y realizar registros de eventos en forma cronológica para evaluar el desempeño del sistema.

2. Descripción del sistema desarrollado

Debido a que la carga crítica del sistema opera ininterrumpidamente durante todo el día, fue necesario desarrollar un sistema que garantizara el suministro de

energía con capacidad de mantener operando el equipo durante un largo período de tiempo en caso de que ocurran cortes del fluido eléctrico. El aporte realizado por el sistema desarrollado consiste en usar un sistema “híbrido” constituido por una fuente de energía convencional (red) y una no convencional (sistema fotovoltaico), donde esta última funciona como respaldo ante cualquier problema de discontinuidad del suministro eléctrico por fallas en la red.

El propósito del sistema planteado responde al momento en que se presente ausencia de tensión en la red de suministro eléctrico o ésta tenga un valor de tensión por debajo de los límites regulatorios, un arreglo de módulos fotovoltaicos y baterías se conecte en paralelo a la batería contenida en una UPS con la que alimenta la carga crítica, lo que permite reorientar la energía de este arreglo hacia la UPS para aumentar el monto de energía que se puede entregar durante el espacio de tiempo que dure la falla. Debido a que el arreglo de módulos fotovoltaicos y baterías alimenta la carga solo por el espacio de tiempo que dura la falla, la cantidad de equipos necesarios para realizar el suministro de energía es mínima, además si la energía demandada es menor que la energía que el arreglo está en capacidad de entregar, los excedentes de energía se destinan a recargar las baterías y de esta forma incrementar el respaldo energético realizado.

3. Composición del sistema híbrido

Como se menciona anteriormente, el sistema desarrollado se compone básicamente de los módulos fotovoltaicos y baterías que se conectan a la UPS, aunque se pueden adicionar al sistema diversas cargas de tipo DC, que sean alimentadas por el sistema fotovoltaico, es importante que la tensión de la red mantenga el valor adecuado. La figura 1 muestra un diagrama de bloques del sistema híbrido desarrollado para suministrar la demanda de energía que suponen las cargas dispuestas para el mismo:

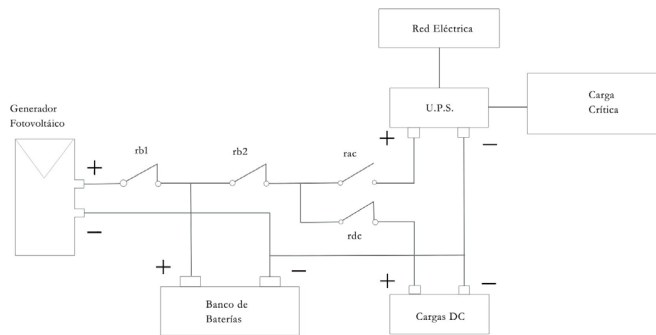


Figura 1. Esquema del sistema fotovoltaico híbrido.

Como se ve en el esquema, existen dos contactos que interconectan los elementos del sistema para adoptar diferentes disposiciones según se presente el adecuado nivel de tensión de la red y en bornes de las baterías, protegiendo estas últimas contra sobrecargas o descargas profundas que atenten contra la integridad de la batería. La activación de los relés y medición de los niveles de tensión presentes en el sistema se lleva a cabo mediante el uso un control que opera como regulador de carga a partir de instrumentación virtual, el cual captura las señales de tensión y procesa las mismas, para posteriormente emitir las señales digitales para la activación de los relés a los que se asocian los contactos antes mencionados, generando dichas señales según la idoneidad del nivel de tensión leído en la red y en las baterías. A continuación se definen las funciones de los contactos presentes en el sistema híbrido:

- RB1: este relé permite la conexión y desconexión del arreglo de módulos fotovoltaicos al sistema para controlar la sobrecarga de las baterías.
- RB2: este relé permite la conexión y desconexión de las cargas asociadas al sistema para el control de descarga de las baterías.
- RDC: este relé permite la conexión y desconexión de las cargas DC demostrativas en el sistema.
- RAC: este relé permite la conexión de la UPS al arreglo de módulos fotovoltaicos y baterías para la realización del respaldo en la alimentación del equipo de monitoreo.

4. Modos de operación del sistema híbrido

Dadas las diferentes situaciones que se pueden presentar durante el funcionamiento del sistema, se hace necesario detallar la forma en la que el sistema afronta cada una de ellas, por lo que se consideraron los siguientes casos:

- Operación normal: el sistema se encuentra en operación normal cuando el nivel de tensión leído de la red es mayor o igual al nivel de tensión mínimo establecido según las normas regulatorias locales, además que la tensión de las baterías se encuentra dentro del rango de valores en los cuales cada fabricante establece que las mismas se encuentran descargadas o sobrecargadas. Para esta condición, los relés RB1, RB2 y RDC están cerrados, mientras que RAC está abierto, para que de esta forma los paneles fotovoltaicos y baterías alimenten las cargas DC.
- Condición de falla en suministro de la red: en condición, la tensión en la red de suministro para el equipo de monitoreo está por debajo de la tensión mínima establecida, por lo que el arreglo de módulos y baterías se conecta en paralelo a la UPS para respaldar la misma. En éste estado, los relés RB1, RB2 y RAC se encuentran cerrados, mientras que RDC se encuentra abierto.
- Condición de descarga de baterías: cuando las cargas realizan una alta exigencia de corriente o lo hacen a una tasa moderada, pero por un tiempo prolongado, la tensión de las baterías disminuye hasta el punto en el que se consideran descargadas, según especificaciones establecidas por el fabricante.

En esta condición el relé RB2, se abre para aislar las cargas del sistema, mientras que RB1 se encuentra cerrado para realizar la carga sobre las baterías a partir de la energía generada por los paneles fotovoltaicos. Aunque se esté energizando la carga crítica (sistema de monitoreo), ésta se desconecta del sistema ya que es preferible cortar el suministro a la carga que causar un daño irreversible a la batería.

- Condición de sobrecarga de las baterías: cuando no hay exigencia de carga o esta es mínima, y el arreglo de módulos fotovoltaicos se encuentra sometido a una alta radiación solar, las baterías tomarán la mayor parte de la corriente foto-generada hasta llegar a un punto en que su carga está a tope. Bajo este principio de operación, los relés RB2 y RDC se encuentran cerrados mientras que RB1 se encontrará abierto, pero si la magnitud del nivel de tensión en la red no es el adecuado, el relé RAC se cierra mientras el relé RDC se abre, por lo que la demanda de carga es atendida exclusivamente por las baterías dado que los paneles no pueden entregar una corriente de magnitud constante.

5. Dimensionamiento del sistema

Dado que la luz solar es un recurso cuya intensidad no es constante y que se encuentra disponible solo en una franja horaria del día, el dimensionamiento de un Sistema Fotovoltaico se debe realizar a partir de la energía requerida por las cargas según la potencia consumida y la cantidad de horas de funcionamiento, ya que un dimensionamiento a partir de la potencia supone un suministro de corriente continuo.

5.1. Metodología de dimensionamiento

La metodología aplicada para el dimensionamiento del sistema, en una primera instancia, consiste en la definición de la energía total a suministrar, es decir, que se establece la potencia nominal de las cargas y la cantidad de horas del día en las que se encuentra funcionando. La energía que demandan las cargas DC y AC se determinan de la siguiente forma:

$$\text{Energía}_{DC} = \sum_i^k P_i \times n_i \quad [Wh] \quad (1)$$

i : elemento considerado.

P_i : potencia nominal del elemento.

n_i : número de horas al día que se encuentra en uso.

$$\text{Energía}_{AC} = \frac{\sum_i^k P_i \times n_i}{\text{factor de inversión}} \quad [Wh] \quad (2)$$

i : elemento considerado.

P_i : potencia nominal del elemento.

n_i : número de horas al día que se encuentra en uso.

En el caso de disponer de cargas AC, se necesita un inversor para la alimentación de dichas cargas, por lo que el factor de inversión está asociado a la eficiencia de operación de dicho inversor.

A continuación se define la energía que debe suministrar el sistema para atender la demanda de las cargas dispuestas para el sistema.

$$\text{Energía}_{TOTAL} = \text{Energía}_{AC} + \text{Energía}_{DC} \quad [Wh] \quad (3)$$

$$\text{Energía total corregida} = (\text{Energía}_{TOTAL}) \times (1 + FS) \quad [Wh] \quad (4)$$

El término FS corresponde al factor de seguridad, el cual se dispone para realizar un sobre-dimensionamiento en orden dar más confiabilidad al sistema y compensar cualquier tipo de pérdida de energía que se pueda presentar.

Para establecer las condiciones de carga y corriente presentes en el sistema dispuesto, las siguientes variables se encuentran a fin de seleccionar los elementos adecuados que permitirán realizar la instalación del sistema.

Tamaño del generador fotovoltaico. En este apartado se evaluará la cantidad de módulos en paralelo y en serie que conformarán el arreglo dispuesto para realizar la alimentación del sistema.

Cantidad de módulos en serie. Los módulos fotovoltaicos se encuentran en tensiones típicas de 12 Vdc o 24 Vdc, por lo que a partir del establecimiento de un voltaje nominal del sistema, se determina la cantidad de módulos que se deben conectar en serie para que el generador fotovoltaico tenga la tensión nominal que se estableció para el sistema.

$$\# \text{ Módulos en serie} = \frac{V_{\text{sistema}}}{V_{\text{nominal del módulo}}} \quad (5)$$

Cantidad de módulos en paralelo. Para establecer la cantidad de ramas de módulos fotovoltaicos que se deben colocar en paralelo, se determinan las siguientes variables:

- **C_i , Carga equivalente en corriente:** en este apartado se evalúa la corriente en A.h que debe suministrar el generador ante las exigencias de carga propuestas en la operación del sistema.

$$C_i = \frac{\text{Energía total corregida}}{V. \text{ del sistema}} \quad [A.h] \quad (6)$$

- **Corriente pico del generador:** se necesita saber la corriente entregada por el generador cuando éste se expone a la radiación *Standard* de 1000 W/m^2 , debido a que esta corriente corresponde al punto donde el generador entrega la máxima potencia.

$$I. \text{ pico del generador} = \frac{C_i}{HSS} \quad [Amp] \quad (7)$$

El término *HSS* corresponde a las horas de sol estándar presentes en el sitio de la instalación del sistema.

- **Cantidad de módulos en paralelo:** dado que la corriente pico del generador es la suma de la corriente suministrada por el conjunto de paneles que conforman el generador fotovoltaico, la cantidad de módulos en paralelo se define de la siguiente forma:

$$\# \text{ Módulos en paralelo} = \frac{I. \text{ pico del generador}}{I_m \text{ del módulo}} \quad (8)$$

I_m es la corriente en el punto de máxima potencia del módulo.

Banco de baterías. El propósito del establecimiento de dichas variables es conocer la cantidad de días de autonomía que se pueden tener bajo las condiciones de carga a las que se somete el sistema.

Cantidad de Baterías en serie. Para establecer esta cantidad, se sigue el mismo racionamiento expuesto para determinar la cantidad de módulos fotovoltaicos en serie.

$$\# \text{ Baterías en serie} = \frac{V. \text{ sistema}}{V. \text{ nominal de la batería}} \quad (9)$$

Cantidad de baterías en paralelo. Esta cantidad permite encontrar la cantidad de baterías que lograrían una capacidad de corriente suficiente para atender las cargas del sistema. Para este propósito se encuentran las siguientes variables:

- **Capacidad nominal del banco de baterías:** según los días de autonomía que se dispongan para el sistema, se encuentra la capacidad que debe tener el banco de baterías para atender la carga de acuerdo a los días de autonomía establecidos.

$$\text{Capacidad nominal del banco} = C_i \times \text{días de autonomía} \quad [A.h] \quad (10)$$

C_i es la carga equivalente en corriente que debe entregar el generador fotovoltaico.

- **Capacidad corregida del banco:** ya que las baterías no se pueden descargar totalmente, la profundidad de descarga determinará la verdadera capacidad que se debe poseer para atender los requerimientos de carga.

$$\text{Capacidad corregida del banco} = \frac{\text{Capacidad nominal del banco}}{P.d} \quad [A.h] \quad (11)$$

$P.d$: Profundidad de descarga de la batería.

- **Cantidad de baterías en paralelo:** esta cantidad se define a partir de la relación entre la capacidad corregida del banco de baterías y la capacidad que posee una sola batería.

$$\# \text{ Baterías en paralelo} = \frac{\text{Capacidad corregida del banco}}{\text{Capacidad nominal de la batería}} \quad (12)$$

5.2. Dimensionamiento del sistema híbrido para suministro de energía al equipo de monitoreo dispuesto como carga crítica

Aplicando esta metodología de dimensionamiento, se implementó un sistema fotovoltaico híbrido en el Laboratorio de Materiales Semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia, donde la carga crítica establecida corresponde a un computador y un equipo de adquisición de datos que monitorean un sistema fotovoltaico conectado a la red; así como una nevera de alimentación DC que contiene materiales químicos que son primordiales para las actividades del laboratorio. Las cargas consideradas para el sistema son las siguientes:

Cargas DC:

- Nevera: debido a que el consumo de potencia de este elemento no es constante durante el funcionamiento del mismo, se realizó un estudio del consumo de energía del elemento, y se encontró que el consumo de energía es de 208 Wh/día. Este refrigerador opera a una tensión de alimentación de 12 V.

Cargas AC:

- Computador: tensión de alimentación de 120 V y consumo de 160 W.
- Equipo de adquisición de datos: tensión de alimentación de 120 V y consumo de 60 W.
- Pantalla: tensión de alimentación de 120 V y consumo de 22 W.

En este caso en particular, al aplicar la metodología antes mencionada no se busca encontrar la cantidad de módulos fotovoltaicos y baterías que son necesarios para atender la carga que representan los elementos ya mencionadas, sino que se busca encontrar la cantidad de horas de operación que pueden tener dichos elementos durante el día para que los requerimientos de energía de las cargas se ajusten a la energía que se puede entregar con equipos ya disponibles, debido a que en el laboratorio se disponía con 4 módulos fotovoltaicos y 2 baterías para la implementación del sistema híbrido. Las características de estos elementos son las siguientes:

MÓDULOS: Schott Solar Solar ASE300–DGF/17 de 12 V nominales

- Potencia nominal: 300 Wp
- Tensión de potencia máxima: 17,2 V
- Corriente de potencia máxima: 17,4 A
- Tensión de circuito abierto: 20 V
- Corriente de corto circuito: 19,1 A

MÓDULOS: BP270F de 12 V nominales

- Potencia nominal: 70 Wp
- Tensión de potencia máxima: 17 V
- Corriente de potencia máxima: 4,1 A

- Tensión de circuito abierto: 21 V
- Corriente de corto circuito: 4,5 A

BATERÍAS: RWE Schott solar cell

- Capacidad nominal: 200 Ah
- Ciclo profundo
- Libre de mantenimiento
- Electrolito de gel

En primera instancia se determina el perfil de carga para establecer la cantidad de horas de uso de cada equipo. Este valor se establece iterativamente hasta el punto de que la cantidad de módulos necesaria para suplir dicha energía, se ajuste a la cantidad de equipos disponibles, pero esto no quiere decir que el equipo de monitoreo se use solo por 6,9 horas al día.

Equipo AC	Cantidad	Carga (W)	Horas de uso/día	Energía diaria (W.h/día)
Equipo de cómputo	1	161,2	6,9	1112,28
Equipo de adquisición de datos	1	60	6,9	414
Pantalla	1	22	0,3	6,6
Equipo DC	Cantidad	Carga (W)	Horas de uso/día	Energía diaria (W.h/día)
Nevera	1	—	—	208

Cuadro 1. Perfil de carga considerado.

Seguidamente, se fijan los requerimientos energéticos que debe suplir el sistema.

Energía AC total diaria (W.h/día)	1532,880
Energía DC (W.h/día)	208
Factor Inversor	0,9
Energía AC corregida (W.h/día)	1703,200
Energía Total (W.h/día)	1911,200
Tensión del Sistema (V)	12
HSS	4

Cuadro 2. Energía que debe suministrarse a las cargas.

A continuación se define la cantidad de módulos en serie que se ajustan a la tensión nominal establecida para el sistema.

Tensión sistema (V) 12
Tensión módulo (V) 12
Módulos en serie 1

Cuadro 3. Cantidad de módulos en serie.

Se encuentra la corriente pico del generador y la indicación de la cantidad de módulos fotovoltaicos necesarios para atender dicha carga, para así evaluar que la cantidad calculada corresponde a la cantidad disponible.

Factor de seguridad	0,1
Energía total corregida (W.h/día)	2102,320
C_i , carga equivalente en corriente (A.h/día)	175,193
I_{pg} , intensidad pico del generador (A)	43,798
I_m , corriente de punto máximo (A)	17,4
Cantidad de módulos en paralelo	2,517

Cuadro 4. Cantidad de módulos en paralelo.

Ya que la corriente pico de los módulos de baja potencia corresponde a un 25 % de la corriente pico de los módulos de alta potencia, el tener 2 módulos de baja potencia corresponde al 50 % de un módulo de alta potencia, razón por la cual los requerimientos energéticos llevan a que la cantidad óptima de los módulos es 2,5, lo que se ajusta a la cantidad de módulos disponibles.

A continuación se establece el dimensionamiento del banco de baterías, donde al igual que se realizó con los módulos fotovoltaicos, se define la cantidad de baterías en serie.

Tensión del sistema (V) 12
Tensión de las baterías (V) 12
Baterías en serie 1

Cuadro 5. Cantidad de baterías en serie.

Posteriormente, se encuentra la cantidad de baterías en paralelo para atender la carga dispuesta para el sistema.

Días de autonomía	1,9
C_i , carga equivalente en corriente (A.h/día)	175,193
Capacidad nominal del banco de baterías (A.h)	332,867
Profundidad de descarga	0,8
Capacidad nominal del banco corregida (A.h)	416,084
Capacidad nominal de la batería (A.h)	200
Cantidad de baterías en paralelo	2,080

Cuadro 6. Cantidad de baterías en serie.

Como vemos, con la disponibilidad de 2 módulos de alta potencia, 2 módulos de baja y 2 baterías se puede suministrar una energía de 2.102 W.h diariamente, y se tienen 1,9 días de autonomía.

En SFV autónomos, se establece que los días de autonomía de un sistema fotovoltaico corresponden a la cantidad de días que las baterías son capaces de alimentar la carga bajo una radiación solar mínima o nula. Para el presente caso de SFV híbrido, dado que, en condición de falla, el suministro de energía que se entrega al sistema de monitoreo y a la nevera debe ser continuo, el concepto de días de autonomía cambia su connotación: las cargas no estarán en operación por intervalos de tiempo como se indico en la tabla de perfil de carga, por lo que el tiempo que el sistema es capaz de realizar un suministro de energía continuo hacia dichas cargas críticas no son los días de autonomía encontrados, sino que corresponde al producto de las horas de uso diario por la cantidad de días de autonomía, encontrándose que bajo las condiciones a las cuales está sujeto el sistema, se puede entregar energía de forma ininterrumpida por 13 horas con radiación solar nula.

6. Sistema de control del sistema híbrido

6.1. Adquisición de datos

La evaluación del estado del sistema se realizará a partir de la adquisición del nivel de tensión del banco de baterías para evaluar su estado de carga, y la adquisición del nivel de tensión en la red para determinar si este es suficiente para alimentar la carga crítica del sistema. Dichas señales son adquiridas mediante la tarjeta de adquisición de datos NI-USB800 a través de sus canales análogos.

6.2. Activación de los relés de interconexión

Según la evaluación de las señales de tensión adquiridas, la tarjeta de adquisición emite señales de activación para los relés de la caja de maniobra a través de

sus canales digitales. Debido a que dichas señales emitidas tiene una amplitud 5 Vdc con un máximo de 5 mA, se necesitó desarrollar un circuito amplificador de potencia para acondicionar las señales emitidas por la tarjeta a los niveles de tensión y corriente adecuados para excitar las bobinas de los relés. A continuación se muestra el circuito implementado.

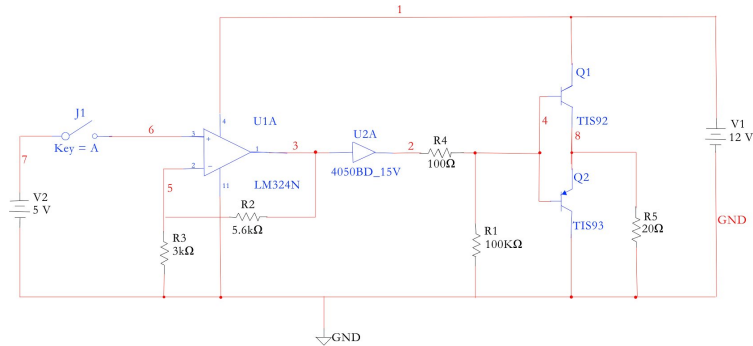


Figura 2. Circuito amplificador de potencia.

6.3. Regulador de carga

Para el desarrollo del mismo se utilizó el lenguaje de programación LabVIEW. Este permite realizar programas (llamados instrumentos virtuales, VI) en forma gráfica con los cuales es posible medir señales, hacer adquisición y procesamiento de datos y además control de equipos y procesos. En contraste con los lenguajes de programación basados en texto, donde los instrumentos determinan la ejecución del programa, en LabVIEW, el flujo de datos determina dicha ejecución.

Interfaces del regulador. Una primera parte muestra las señales adquiridas así como los valores característicos de las mismas. Para la señal de la red, se muestra su valor RMS, los valores pico positivo y negativo; para la señal del banco de baterías se muestra su valor de voltaje, así como un indicador tipo tanque para mostrar el estado de carga de las mismas.

La parte restante muestra el esquema del sistema híbrido desarrollado, así como indicadores lumínicos que denotan el estado de los relés de interconexión. Esta interfaz también posee controles manuales de activación de los relés para considerar fallas o mantenimiento de los elementos del sistema, pero por seguridad del sistema, la activación de dichos controles solo tiene efecto si se introduce la adecuada clave de activación.

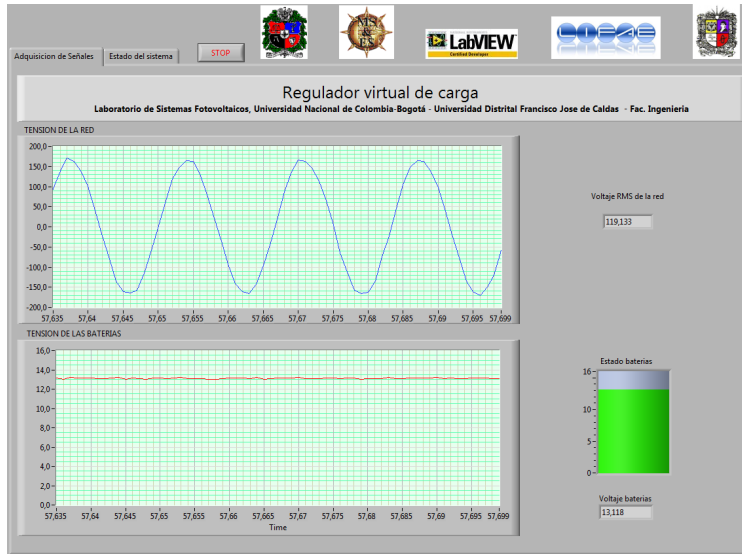


Figura 3. Señales adquiridas por el regulador.

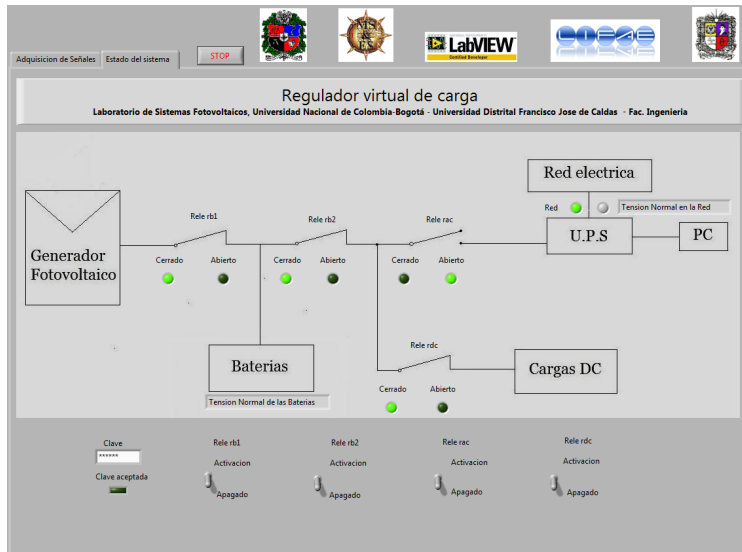


Figura 4. Revisión del estado del sistema híbrido.

Subsistemas del regulador de carga. A continuación se presentan los diferentes bloques funcionales que definen la operación el regulador virtual de carga desarrollado.

Clave de autorización. Para realizar modificaciones en el sistema o llevar a cabo operaciones manuales, en el panel frontal se debe ingresar una secuencia alfanumérica que coincida con otra secuencia definida como clave de administrador definida en el sistema.

Evaluación de la señal de la red. A la señal sinusoidal de la red se calcula el valor RMS y se compara dicho valor con constantes que indican una ausencia de tensión o sobretensión en la red, donde el valor de dichas constantes depende de los valores límite de la regulación de tensión establecidos por el ente regulador local. Además, la emisión de señales de activación de los relés depende de que el valor RMS de la señal medida de la red se encuentre dentro del rango de valores límite de la regulación de tensión.

Evaluación de la tensión del banco de baterías. En este aspecto, se consideran los estados de sobrecarga o descarga de las mismas. Para la condición de sobrecarga, la comparación del nivel de tensión se realiza respecto al valor que establezca el fabricante como sobrecarga de las baterías, y se emite una señal de activación de relés si la tensión de las baterías es igual o superior al valor establecido como sobrecarga. Para la condición de descarga se establece el valor de tensión que provee el fabricante: emitir una señal de activación hacia los relés si la tensión de las baterías es menor o igual al voltaje al cual se consideran descargadas las baterías.

Evaluación del estado del sistema y activación manual. Para evitar que el sistema guarde los valores medidos de tensión en red y baterías cada vez que realice una iteración, los valores adquiridos se almacenan; y posteriormente se realiza una comparación entre el dato actual y el dato evaluado en la iteración anterior, permitiendo la escritura de datos y generación de señales de activación solo cuando ocurran cambios en el sistema.

Para la operación manual del sistema, se configura de manera que la señal a emitirse hacia la etapa de potencia provenga tanto de la evaluación de los valores de tensión del sistema como de la señal generada por los mandos manuales dispuestos.

Escritura de datos según medición de tensión. Cuando el sistema registra que los valores de tensión incumplen las constantes de comparación establecidas anteriormente tanto para la tensión de la red como para la tensión de las baterías, se habilita la escritura de datos y según la magnitud de tensión y el tipo de evento ocurrido, el valor de tensión medido se guarda junto con la descripción del evento.

Para finalizar el proceso de escritura de datos, se hace un estampado de tiempo a cada dato guardado a fin de realizar un seguimiento cronológico al comportamiento del sistema. La siguiente figura presenta el formato bajo el cual se genera el archivo de históricos, mostrando como ejemplo el registro efectuado simulando diferentes magnitudes de las señales adquiridas.

	A	B	C	D
1	Fecha--13/02/2010--04:31 p.m.	Ausencia de Tension en la red	104,9733	Voltios RMS
2	Fecha--13/02/2010--04:31 p.m.	Conexion a la red de la UPS	119,6429	Voltios RMS
3	Fecha--13/02/2010--04:32 p.m.	Sobretension en la red	130,2082	Voltios RMS
4	Fecha--13/02/2010--04:32 p.m.	Tension de la red normal	125,3305	Voltios RMS
5	Fecha--13/02/2010--04:32 p.m.	Descarga de las baterias	10,4344	Voltios DC
6	Fecha--13/02/2010--04:33 p.m.	Reconexion de las cargas DC	11,6307	Voltios DC
7	Fecha--13/02/2010--04:33 p.m.	Sobrecarga de las baterias	14,8456	Voltios DC
8	Fecha--13/02/2010--04:33 p.m.	Reconexion de los modulos	11,8861	Voltios DC
9	Fecha--13/02/2010--04:33 p.m.	Ausencia de Tension en la red	101,6427	Voltios RMS
10	Fecha--13/02/2010--04:33 p.m.	Conexion a la red de la UPS	109,9339	Voltios RMS
11	Fecha--13/02/2010--04:33 p.m.	Sobretension en la red	134,7575	Voltios RMS
12	Fecha--13/02/2010--04:34 p.m.	Tension de la red normal	125,1355	Voltios RMS
13	Fecha--13/02/2010--04:34 p.m.	Descarga de las baterias	9,8755	Voltios DC
14	Fecha--13/02/2010--04:34 p.m.	Reconexion de las cargas DC	11,9339	Voltios DC
15	Fecha--13/02/2010--04:34 p.m.	Sobrecarga de las baterias	14,7947	Voltios DC

Figura 5. Formato de registro de eventos del sistema.

7. Pruebas y resultados

Tras haber realizado el acople entre el sistema fotovoltaico y la UPS, se realizó intencionalmente un corte al suministro de energía a la UPS y se encontró que la carga crítica demandaba una corriente entre 20 y 25 Amp. Al revisar el aporte de corriente que cada una de las partes del sistema daba a la carga, se encontró que en los primeros instantes en los cuales el sistema detectaba ausencia de tensión de la red, las baterías de la UPS aportaban casi un 65 % de la corriente demandada mientras que las baterías del sistema fotovoltaico aportaban la corriente excedente. Sin embargo, con el paso del tiempo, la batería de la UPS comienza a disminuir el monto de corriente que aporta mientras que la corriente entregada por las baterías aumenta, presentándose esta situación progresivamente conforme aumenta el tiempo de ausencia de tensión en la red, pero sin interrumpir el flujo de corriente hacia el inversor de la UPS para alimentar la carga crítica.

En el momento en que se lleva a cabo el acople del sistema fotovoltaico con la UPS, se realiza un respaldo energético de forma efectiva ya que se aumenta la capacidad de las batería que percibe la UPS para realizar el suministro de energía, además si se presenta la adecuada incidencia de luz solar, la corriente fotogenerada aporta corriente a la carga y al banco de baterías, manteniendo

constante el nivel de tensión en las mismas y evitando su descarga. En cuanto a la operación del regulador de carga, éste registra efectivamente la ausencia de tensión y emite las señales de activación de los relés para permitir que el sistema fotovoltaico se conecte con la UPS.

El sistema fotovoltaico híbrido completo, se encuentra en correcto y satisfactorio funcionamiento desde mediados de diciembre de 2009.

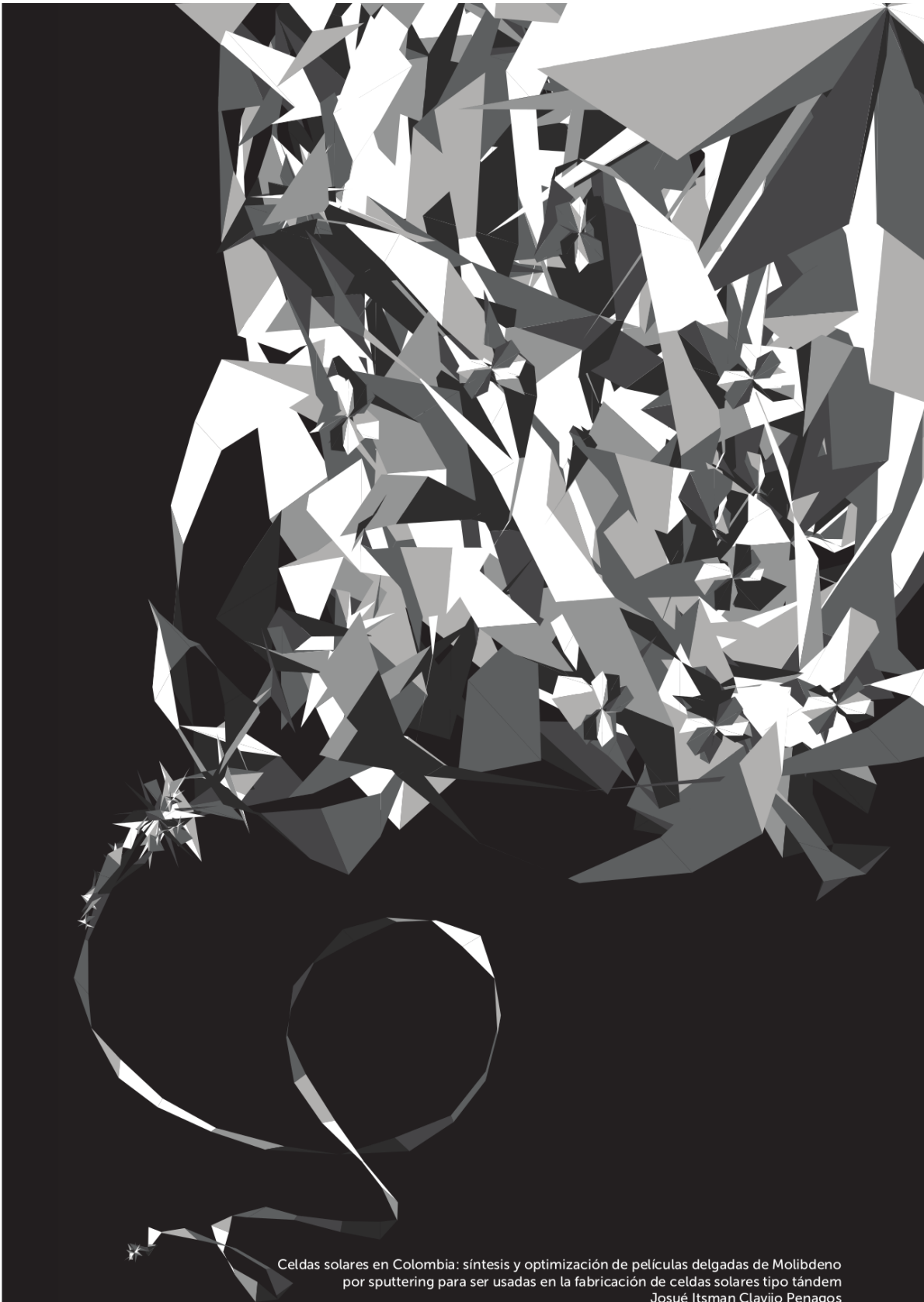
8. Conclusiones

1. Se presenta una aplicación particular de los sistemas fotovoltaicos, en la cual se establece un sistema de transferencia de fuente para alimentar cargas consideradas como críticas, donde la energía generada por los paneles fotovoltaicos se orienta para alimentar cargas DC y mantener cargado un banco de baterías que se acoplará a las baterías contenidas de una UPS, pues con ella se energiza la carga crítica cuando haya ausencia de tensión en la red de suministro eléctrico.
2. Es de tener en cuenta el hecho de que la UPS maneja su referencia de tensión a partir del establecimiento de una tierra flotante, razón por la cual se debe verificar que el sistema fotovoltaico se mantenga con referencia de tensión flotante para poder acoplar la batería embebida en la UPS, ya que de lo contrario se producirán cortocircuitos que dañarán los componentes electrónicos de la UPS.
3. Con la metodología aplicada y el correcto establecimiento de los perfiles de carga que el sistema debe alimentar, se satisfacen adecuadamente los requerimientos energéticos de las cargas con la cantidad de módulos y baterías de los cuales se disponía para el desarrollo del sistema de respaldo.
4. Para el desarrollo de trabajos futuros, se sugiere implementar un dispositivo electrónico que permita regular la corriente con la cual se cargan las baterías, evitando así que se presenten sobrecargas constantes y optimizando el estado de carga de las mismas. Esta situación se presenta debido a que frente alta radiación solar, se presenta una alta corriente fotogenerada que se inyecta a las baterías y resulta en alta pendiente de elevación de tensión en bornes de la batería, siendo este un proceso de carga inadecuado.

Referencias

1. Bayegan, M.: A Vision of the Future Grid IEEE Power Engineering Review. (2001)
2. Lawrence, R., Middlekauff, S.: The New Guy on the Block IEEE Industry Applications Magazine. January – February (2005)
3. Aristizábal J., Arredondo, C., Hernandez, J., Gordillo, G.: Development of equipment for monitoring PV power plants, using Virtual Instrumentation, 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, May. 7-12, 2006, Hawaii, U.S.A. (2006)
4. Hernández, J.: Diseño e instalación del primer sistema fotovoltaico interconectado en Colombia y desarrollo de equipo para su monitoreo [Tesis de Maestría], Bogotá, Universidad Nacional de Colombia, Maestría en Ingeniería Eléctrica. (2006)

5. Markvart, T.: Solar Electricity, John Wiley and Sons, Inc., N.Y. (2000)
6. Aguilar, J., Pérez, P., De la Casa, J.: Calculo de energía generada por un sistema fotovoltaico conectado a la red, Jaén. Universidad de Jaén, Ingeniería Técnica Industrial. (2004)
7. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE): Recommended Practice for Utility Interface of Photovoltaic (PV) Systems Std 929, EE.UU., IEEE. (2000),
8. Forero N., Hernández J., Gordillo G.: Development of a Monitoring System for a PV Solar Plant, Energy Conversion and Management. Vol.47 2329-2336, (2006)
9. Dettmer R.: Empowering Distributed Generation IEE Review January (2003)
10. Gasquet, H.: Conversión de la luz solar en Energía Eléctrica: Manual Teórico y Práctico sobre los sistemas Fotovoltaicos. Cuernavaca. Solartronics S.A (2004)
11. Wiles, J.: Photovoltaic Power System and The National Electrical Code: Sugested Practices. Las Cruces, New Mexico. Southwest Technology Development Institute. (1996)



Celdas solares en Colombia: síntesis y optimización de películas delgadas de Molibdeno por sputtering para ser usadas en la fabricación de celdas solares tipo tandem
Josué Itsman Clavijo Penagos

Celdas solares en Colombia: síntesis y optimización de películas delgadas de Molibdeno por *sputtering* para ser usadas en la fabricación de celdas solares tipo tándem

Josué Itsman Clavijo Penagos*

Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., Colombia

FECHA DE ENTREGA: ENERO 26 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: FEBRERO 16 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Resumen En el presente trabajo se sintetizaron, caracterizaron y estudiaron una serie de capas delgadas de molibdeno metálico, optimizando sus propiedades para ser usadas como contactos eléctricos en celdas solares tipo tándem. Se estableció el dispositivo experimental adecuado para la preparación de las películas delgadas ya mencionadas, y a través de medidas de resistencia eléctrica, difracción de rayos X, microscopía de fuerza atómica y perfilometría en 2D, se encontraron los parámetros de síntesis que aseguran para los materiales propiedades óptimas en términos de cristalinidad, espesor de película y resistencia de hoja R_S . Se logró optimizar las películas presentando la resistencia eléctrica, espesor y cristalinidad apropiadas para ser usadas como contacto eléctrico inferior en celdas solares tipo tándem.

Palabras Clave: celdas solares, dispositivos fotovoltaicos, películas delgadas, Molibdeno, XRD, AFM, semiconductores.

Abstract This paper summarizes, characterizes, and studies a series of thin layers of metallic molybdenum in order to optimize their properties to be used as electric contacts in tandem solar cells. We established an experimental device that was suitable for preparing those thin layers; besides, through electric resistance measures, X-ray diffraction, atomic strength, and 2D profilometry, it was possible to find synthesis parameters to ensure material with ideal properties regarding clearness, film thickness, and R_S leaf. The films were optimized because they showed the ideal electrical resistance, thickness, and clearness to be used as inferior electrical contacts in tandem solar cells.

Keywords: solar cells, photovoltaic devices, thin layers, molybdenum, XRD, AFM, semiconductors.

* Dr. Sc. en Ciencias (tesis con mención meritoria), Universidad Nacional de Colombia. Áreas de interés: celdas solares, fotocatalisis, física de semiconductores, fisicoquímica. jiclavijop@unal.edu.co

1. Introducción

La generación fotovoltaica de electricidad se realiza a través de módulos solares fabricados usando dos tecnologías diferentes. La denominada tecnología de películas delgadas (también conocida como de segunda generación) ha sido muy exitosa mediante la fabricación de módulos basados en tres tipos diferentes de materiales: Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), CdTe y silicio con estructura amorfa (a-Si). El mercado mundial de módulos está dominado por la tecnología de primera generación de silicio cristalino y policristalino [1], sin embargo la tecnología de capa delgada está creciendo actualmente a mayor velocidad que la de silicio debido a su bajo costo en comparación con la tecnología de primera generación.

Una celda solar de segunda generación requiere de varias capas para su funcionamiento: contactos eléctricos, capa absorbente, ventana óptica y capas antirreflectoras. El óptimo desempeño de la celda depende, por supuesto, de la calidad de todas y cada una de las capas constituyentes. En el presente trabajo se optimizaron las propiedades adecuadas para que las capas de molibdeno (Mo) pudieran usarse como contactos eléctricos en la fabricación de celdas solares tipo tándem. En la parte estructural, se necesita que la capa de Mo presente un alto grado de empaquetamiento para promover el transporte eléctrico, el cual se evalúa a través de medidas de propiedades eléctricas como la resistencia de hoja R_S (*Sheet Resistance*), además de poseer un alto grado de cristalinidad y un buen espesor manteniendo muy baja la resistencia de hoja, la cual debe ser del orden de $10^{-1} \Omega/\square$ (*Ohm/square*) [2], además de mantener una excelente adhesión y resistencia mecánica [3].

2. Experimental

El Mo se fabricó como películas delgadas sobre sustratos de vidrio SLG depositadas por el método de *sputtering* D.C de magnetrón (con configuración de electrodos tipo S-Gun), que es una técnica usada rutinariamente en laboratorio para la fabricación de capas delgadas de metales con mejores resultados que el *sputtering* RF [4]. El método de *sputtering* consiste en extraer átomos de un blanco (cátodo) por impacto iónico, los cuales son posteriormente condensados en un sustrato dando lugar a la formación de una película delgada del material del blanco. Los iones son generados a través de una descarga eléctrica luminiscente autosostenida o plasma, la cual se crea aplicando una diferencia de potencial del orden de 400 V entre dos electrodos que se encuentran en una cámara que contiene un gas inerte (generalmente Argón) a baja presión. De esta forma, los iones Ar⁺ generados en el plasma y acelerados por el campo eléctrico generado entre los electrodos impactan el ánodo de Mo, el cual libera átomos en fase vapor que se acumulan en el sustrato ubicado en la parte superior de la cámara de *sputtering*, generando la película delgada de Mo. Un diagrama de bloques del sistema de *sputtering* usado se muestra en la figura 1, y el cuadro 1 muestra los parámetros experimentales usados en la fabricación de las películas delgadas de molibdeno.

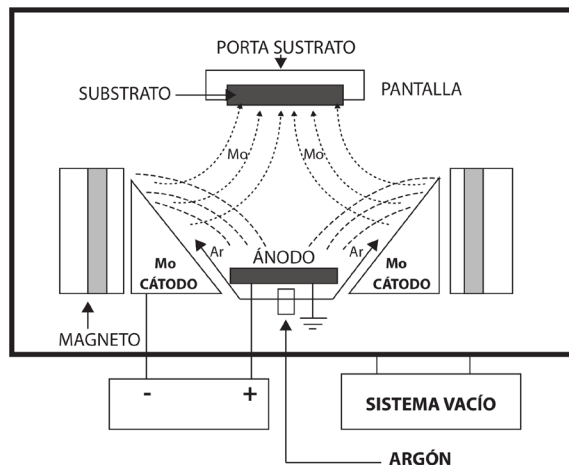


Figura 1. Diagrama de bloques del sistema de *sputtering* con configuración de electrodos tipo S-Gun, usado para la fabricación de películas delgadas de Mo.

Parámetros de fabricación de Mo		Magnitud
Potencia de la descarga (W)	200	
Presión de Argón (mbar)	2×10^{-2}	
Voltaje del cátodo (V)	400	
Corriente del cátodo (A)	0.5	
Tiempo de fabricación (min)	9	

Cuadro 1. Parámetros típicos de fabricación de películas delgadas de Mo.

3. Resultados

La fabricación del contacto inferior de Mo fue optimizada teniendo siempre como propiedad objetivo el valor de la resistencia de hoja R_S . En el presente trabajo dicho parámetro se optimizó mediante un análisis del efecto de los principales parámetros de fabricación (Presión parcial de Ar, potencia de la descarga luminiscente y corriente de iones) y del espesor sobre la resistencia de hoja. Inicialmente se varió el espesor de película de Mo variando el tiempo de *sputtering* t_{S_p} , manteniendo la corriente de iones I_{S_p} y la presión parcial de Ar constantes. Posteriormente se prepararon películas manteniendo fijo el espesor y la presión parcial de Ar y variando potencia de la descarga eléctrica. La figura 2 muestra la variación de la resistencia de hoja R_S y del espesor en función de t_{S_p} . Se observa que R_S disminuye al aumentar el espesor (determinado para todas las

películas por perfilometría en 2D) y que para espesores mayores que 1000 nm, el valor de R_S es menor que $10^{-1} \Omega/\square$ que es el valor adecuado para la aplicación como contacto eléctrico [2]. La disminución de R_S con el aumento del espesor de las películas de Mo podría ser atribuido a un aumento de la movilidad de los portadores como consecuencia del aumento de tamaño de grano (ver figura 4) al incrementar el espesor de la capa de Mo.

La figura 3 presenta resultados de la variación de R_S de películas de Mo en función de la potencia de la descarga eléctrica P_{Sp} manteniendo el espesor de las películas en un valor alrededor de 1300 nm. Se observa que R_S disminuye al aumentar la potencia probablemente como consecuencia de un aumento de la movilidad de los portadores inducida por una reducción del ancho de la zona de frontera de grano (ver figura 5). Los resultados de la figura 3 revelan adicionalmente que en el rango de potencias estudiadas todas las muestras presentan valores de R_S menores que $10^{-1} \Omega/\square$, indicando que independientemente de la potencia usada las muestras de Mo son adecuadas para ser usadas como contacto inferior de las celdas. Sin embargo se escogió fabricar las películas a 0,2 kW de potencia ya que es preferible trabajar a la menor potencia posible para que eviten un sobrecalentamiento del *target*.

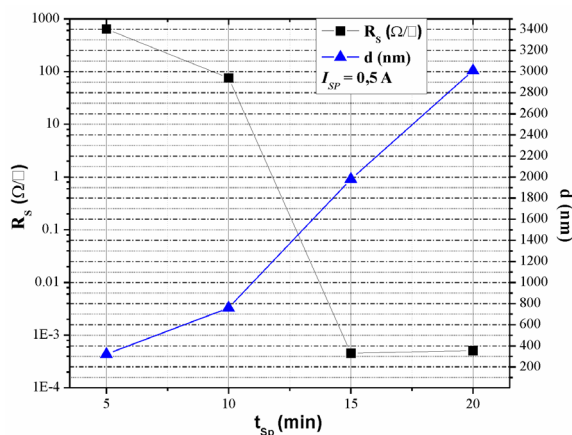


Figura 2. Variación del espesor de película y del consecuente valor de R_S en función del tiempo de *sputtering* t_{sp} para películas delgadas de Mo. Para cada tiempo, los valores de espesor de película (azul) y de resistencia de hoja (negro) corresponden a una misma muestra. Las líneas se han adicionado sólo como guía visual.

La figura 4 muestra imágenes AFM típicas de películas de Mo con espesores entre 320 y 3010 nm. Estos resultados muestran que el espesor afecta significativamente la morfología de las películas de Mo. En particular, para muestras de espesor menor que 1 μm el tamaño de grano de las capas de Mo cambia con el

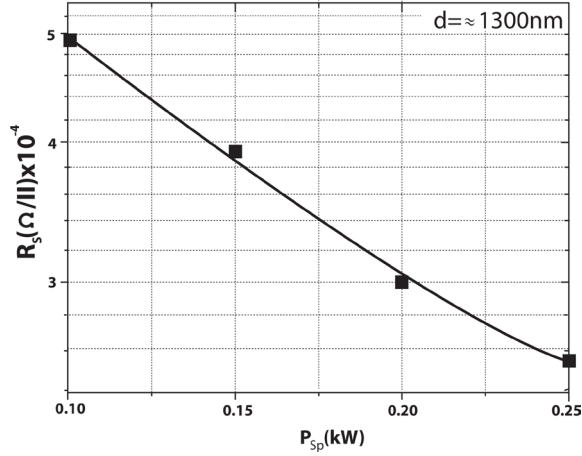


Figura 3. Variación de R_s en función de la potencia de *sputtering* P_{sp} para películas delgadas de Mo. La línea se ha adicionado sólo como guía visual.

aumento del espesor de 110 ± 5 nm para granos de forma circular a 420 ± 6 nm $\times$ 110 ± 5 nm para granos con forma alargada; sin embargo para espesores mayores de $1 \mu\text{m}$, el incremento del tamaño de grano es muy pequeño, manteniéndose la forma alargada de los mismos. Este comportamiento permite en parte explicar la disminución de R_s con el aumento del espesor, ya que la movilidad de los portadores tiende a aumentar cuando el tamaño de grano aumenta debido a que en este caso los portadores tienen que atravesar un menor número de barreras de potencial en fronteras de grano.

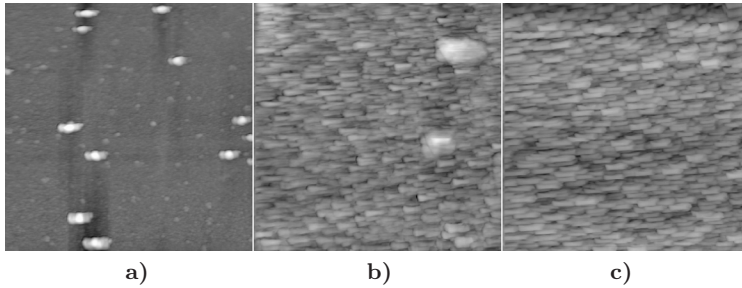


Figura 4. Imágenes AFM típicas de películas delgadas de Mo con espesores diferentes: a) $d = 320$ nm, b) $d = 3010$ nm y c) $d = 1250$ nm.

La figura 5 muestra imágenes AFM de películas de Mo de espesor similar, depositadas variando la potencia de la descarga eléctrica entre 150 y 250 W. Se observa que en este caso el tamaño de grano no es significativamente afectado por la potencia; sin embargo el ancho de la región intergrano disminuye con el aumento de la potencia. Este comportamiento permite explicar la disminución de R_S con el aumento de la potencia mostrado en la figura 3, ya que la movilidad de los portadores tiende a aumentar cuando la región intergrano en la vecindad de las fronteras de grano disminuye debido a que se disminuyen las barreras de potencial existentes en las fronteras de grano [5,6].

Las medidas de difracción de rayos X revelaron que películas de Mo con espesores menores que 1000 nm no presentan patrón de difracción, indicando que tienen una estructura amorfa; por el contrario, muestras con espesores superiores a 1000 nm presentan patrón de difracción indicando que este tipo de muestras crecen con estructura policristalina.

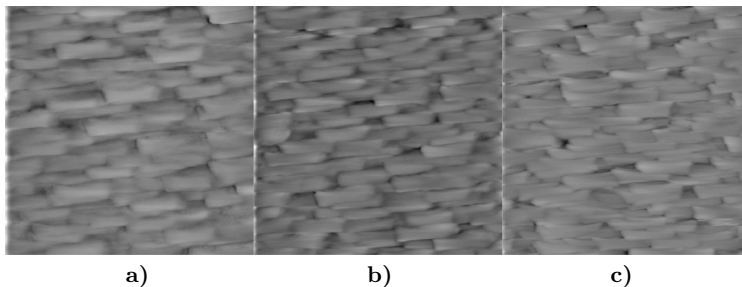


Figura 5. Imágenes AFM de películas delgadas de Mo preparadas a diferentes potencias de descarga eléctrica: **a)** 150 W, **b)** $d = 200$ W y **c)** 250 W. Espesor de película ≈ 1300 nm.

La figura 6 compara un difractograma experimental típico de una película de Mo de 1250 nm de espesor con el difractograma simulado mediante refinación por el método Rietveld [7]. La información reportada en la base de datos PDF (tarjeta #00-042-1120) y la simulación teórica indican que las películas de molibdeno crecen con una estructura cúbica, con parámetro de red de 3,125 Å y orientación preferencial [110]; dicha estructura es la deseada para este tipo de películas delgadas [8].

4. Conclusiones

Se lograron fabricar películas delgadas de Mo con propiedades óptimas para ser usadas en celdas solares tipo tándem. El espesor ideal obtenido es de 1300 nm, con lo cual se asegura la estabilidad mecánica de la película que espesores menores no garantizan. La resistencia de hoja R_S , parámetro clave para el transporte de

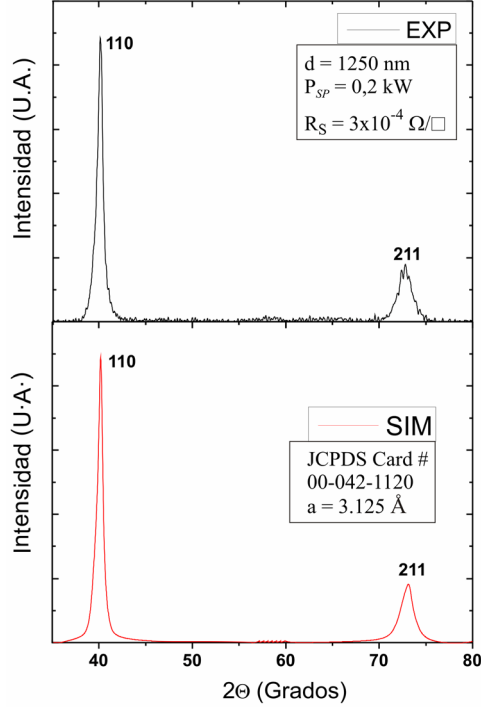


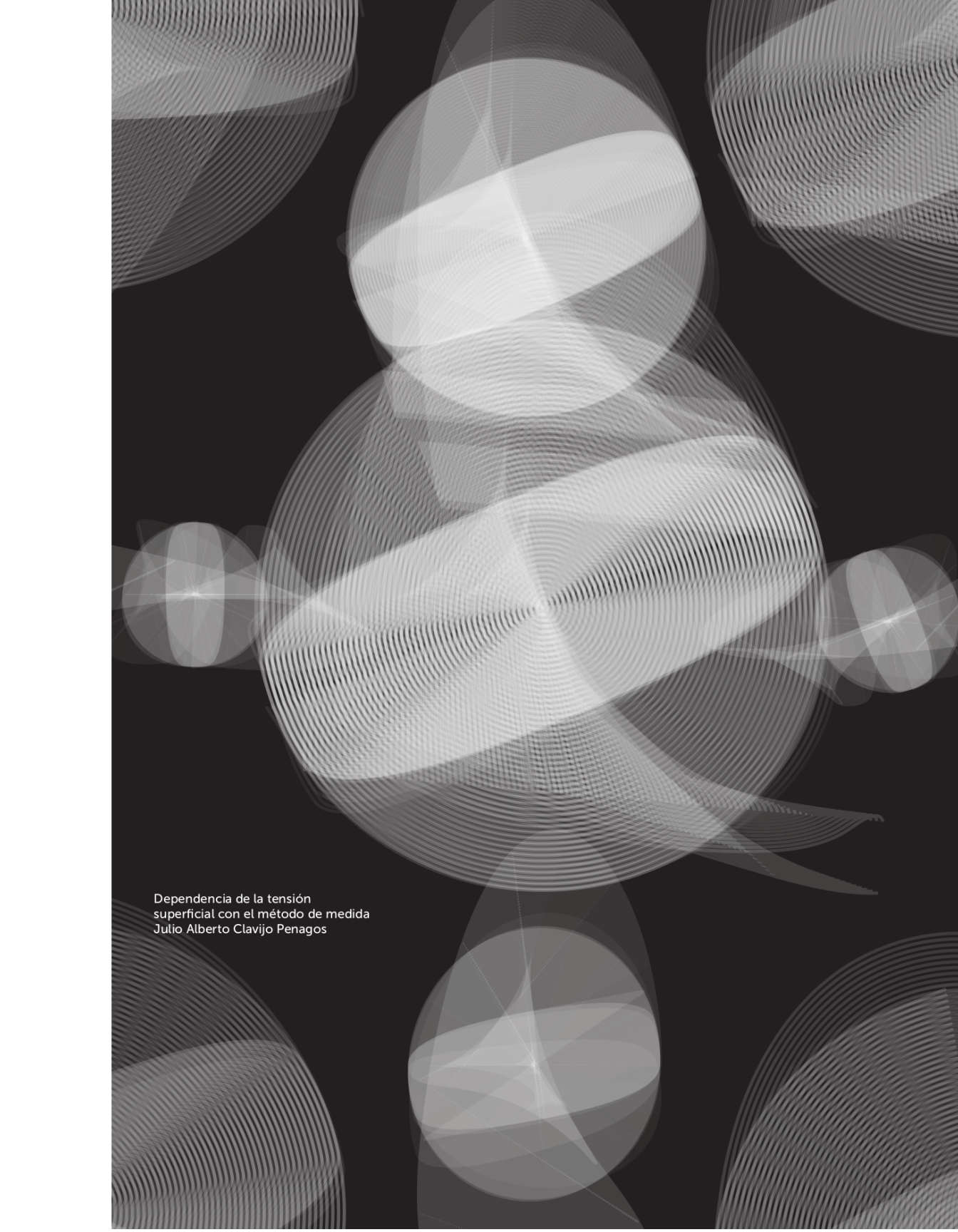
Figura 6. Comparación del difractograma de una película delgada de molibdeno fabricada con parámetros óptimos con el difractograma construido mediante simulación teórica usando el programa PowderCell.

electrones desde la celda hacia el circuito externo, es del orden de $10^{-4} \Omega/\square$, valor mucho menor que el límite máximo sugerido por NREL [2]. La cristalinidad y morfología de las muestras evidencia que la estructura es la de una capa de Mo policristalina cúbica, de alto grado de empaquetamiento y fronteras de grano reducidas que fomentan el transporte eléctrico a través de la película. Las películas de Mo así fabricadas fueron usadas con éxito en la fabricación de celdas solares, junto con las demás capas constitutivas también optimizadas dentro del proyecto investigativo del cual este trabajo hizo parte.

Agradecimientos: El autor desea agradecer al Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, a la DIB y al Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar (GMS&ES) y su director, el Dr. rer. nat. Gerardo Gordillo, por su invaluable ayuda para la realización de la tesis doctoral meritoria en la cual estuvo enmarcado el presente trabajo.

Referencias

1. Parida, B., et al.: A review of solar photovoltaic technologies. *Renewable and sustainable energy reviews* 15 1625–1636. (2011)
2. Repins, I., et al.: Required Materials Properties for High-Efficiency CIGS Modules. National Renewable Energy Laboratory (NREL), Conference Paper NREL/CP-520-46235, U.S. Department of Energy, Oak Ridge (TN), Julio de 2009, pp. 2. (2009)
3. Li, Z.H., et al.: Molybdenum thin film deposited by in-line DC magnetron sputtering as a back contact for CIGS solar cells. *Applied surface science* 257 9682-9688. (2011)
4. Jubault, M., et al.: Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells. *Solar energy materials & Solar cells* 95 S26–S31. (2011)
5. Yoon, Y.H., et al.: Optical analysis of the microstructure of a Mo back contact for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and its effects on Mo film properties and Na diffusivity. *Solar energy materials & Solar cells* 95 2959–2964. (2011)
6. Gautron, E., et al.: Investigation of intergrain compounds in sputtered Mo films applied in CIGS-based solar cell. *Surface & Coatings technology*, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.030 (2011)
7. Rietveld, H.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. *Journal of Applied Crystallography* 2 (2) 65–71. (1969)
8. Kashyout H.B. – A.E., et al.: Preparation and characterization of DC sputtered molybdenum thin films. *Alexandria Engineering Journal* 50 57–63. (2011)

The background of the page is a dark, textured composition of overlapping circles and concentric lines. These lines are drawn with varying degrees of opacity, creating a sense of depth and movement. The circles are of different sizes and are positioned across the page, with some appearing more prominent than others. The overall effect is a complex, layered geometric pattern that resembles a series of ripples or a stylized, abstract landscape.

Dependencia de la tensión
superficial con el método de medida
Julio Alberto Clavijo Penagos

Dependencia de la tensión superficial con el método de medida

Julio Alberto Clavijo Penagos^{12*}

¹ Grupo de Materiales Fotoactivos, Departamento de Química, Universidad de América, Bogotá, Colombia

² Laboratorio de investigaciones básicas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

FECHA DE ENTREGA: ENERO 26 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: FEBRERO 16 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Resumen Este trabajo presenta resultados experimentales que ilustran de manera clara y evidente la gran dependencia que tiene la tensión superficial con respecto al método de medida que se usa para determinarla. Se presentan resultados de tensión superficial de soluciones acuosas del amina macrocíclica 1,3,5,7-Tetraazatriciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano, conocido como HMT, obtenidos a 25,0 °C mediante dos métodos estáticos distintos, el método del anillo de DuNuoy y el método del volumen de gota. Se discute acerca de la variación que presenta la propiedad con respecto a las características propias de los métodos usados para determinarla y la importancia de dar soporte a la escogencia de un método de determinación experimental de la tensión superficial sobre un adecuado conocimiento de las propiedades fisicoquímicas e incluso termodinámicas del sistema acuoso a estudiar.

Palabras Clave: tensión superficial, HMT, anillo de DuNuoy, volumen de gota, propiedades superficiales.

Abstract This article presents experimental results that clearly illustrate the big dependence superficial tension has with respect to the measure method used to determine it. There were superficial tension results of watery solutions belonging to macrocyclic amine 1,3,5,7-Tetraazatricycle[3.3.1.1^{3,7}]decane, known as HMT, obtained at 25,0 °C through two different static methods: the Du Noüy Ring Method and the Drop Volume Method. We discussed about the variation the property presents with respect to the characteristics belonging to the methods used to determine it and to the importance of focusing the selection of an experimental determining method of superficial tension on an adequate knowledge of the physicochemical and thermodynamic properties of the watery system to be studied.

Keywords: superficial tension, HMT, DuNoüy Ring, Drop Volume, superficial properties.

* Químico UN, Doctor en Ciencias – Química UN. Áreas de interés: fisicoquímica y termodinámica de soluciones acuosas, termodinámica de superficies acuosas, astronomía, cosmología, astrofísica. jaclavijop@gmail.com

1. Introducción

De todas las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas que usualmente se estudian con respecto a las soluciones acuosas, ya sea en el ámbito industrial, biológico o académico, la tensión superficial es una de las de mayor aplicación e importancia, sobre todo en la ingeniería alrededor de la fabricación de una muy extensa variedad de productos químicos, farmacéuticos y alimenticios, entre muchos otros campos de aplicación. Sin embargo, la tensión superficial no es una propiedad tan simple como puede parecer, en especial, en cuanto a la forma experimental de determinarla, empezando porque no es una propiedad presente en toda la extensión de una solución acuosa, como la densidad o la temperatura, sino presente solamente en la región de la solución en contacto con otra fase distinta, sea otra solución distinta o el aire. Por ello, no es difícil encontrar en la literatura una gran cantidad de casos en los cuales los valores que diferentes investigadores reportan para la tensión superficial de un mismo sistema estudiado, a una misma temperatura y bajo los mismos conceptos teóricos de análisis, resultan divergentes y a veces hasta inaceptablemente lejanos, siendo experimentadores reconocidos.

En este orden de ideas, el objetivo de este trabajo es presentar resultados experimentales de investigación que claramente demuestran la importancia de conocer adecuadamente el sistema al cual se le desea determinar sus propiedades superficiales, para así escoger el método experimental más conveniente para obtener resultados representativos y confiables. Se presenta el caso de las soluciones acuosas del animal macrocíclico 1,3,5,7-Tetraazatriciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano, conocido como HMT, por ser una molécula de altísima solubilidad [6] y comportamiento superficial no común [8,11], y por tanto, poco reportada en la literatura.

1.1. Fundamentos teóricos de la tensión superficial

Si bien el objetivo de este trabajo no es presentar en extenso la teoría alrededor de la tensión superficial, es necesario tener un conocimiento básico de la misma para entender la influencia del método de determinación sobre los valores experimentales según el sistema estudiado; un tratamiento detallado sobre la teoría y la experimentación alrededor de la tensión superficial se encuentra fácilmente en la literatura [1,2]. Brevemente, si el área de la superficie presente entre dos fases puras 1 y 2 se denomina A , existe un trabajo reversible necesario para aumentar el área interfacial que está dado por el producto $\sigma^{1,2}dA$. La magnitud $\sigma^{1,2}$ se denomina tensión interfacial (cuando las dos fases son líquidas) o tensión superficial (cuando una de las fases es un gas – aire, por ejemplo) [1]. Como el trabajo para aumentar un área superficial o interfacial siempre es positivo, el valor de la tensión superficial siempre es positivo. De esta forma, se puede extender el concepto para hablar de tensión superficial para líquidos puros en contacto (equilibrio) con su propio vapor y de soluciones en equilibrio con el vapor del solvente, si el único componente volátil es el solvente, o con el vapor formado por todos los componentes volátiles de la solución, caso común en mezclas acuosas de líquidos. En el caso práctico más común, el solvente es agua y el soluto es un componente no volátil que afecta la tensión superficial del solvente. De esta

forma, una solución acuosa tiene una sola interfase solución-aire, por lo que la tensión superficial de la solución suele denominarse simplemente como σ .

La tensión superficial tiene unidades de energía o trabajo por unidad de área. Las unidades SI para σ son $\text{J/m}^2 = \text{N/m}$. Como los valores experimentales de σ suelen ser del orden de 10^{-3} N/m , también es frecuente encontrar valores de σ expresados como mN/m . Normalmente, σ disminuye con el aumento de la temperatura hasta el punto crítico del solvente.

Cuando un soluto está presente al interior del agua, el establecimiento de interacciones soluto-soluto y soluto-solvente da lugar a la modificación estructural del solvente, lo cual genera que haya una distribución del soluto al interior del solvente pero también sobre la interfase aire-solución [2]. Si las interacciones soluto-solvente son mucho mayores en comparación a las interacciones soluto-soluto, frecuentemente se observa que la solubilidad del soluto en el solvente es alta, pero puede pasar que si el soluto tiene en su estructura partes apolares y polares, las partes polares se asocian preferentemente con las moléculas de agua muy bien pero no así las partes apolares del soluto. Entonces, el agua se estructura de manera que una gran cantidad de moléculas de soluto quedan bien disueltas (asociadas) al interior de la solución pero también ocurre una migración de moléculas de soluto hacia la interfase (adsorción), quedando las partes polares del mismo asociadas a las moléculas de solvente presentes en la región superficial y las partes apolares orientadas hacia la fase apolar o hacia el aire [3]. Sin embargo, llega un momento cuando la superficie ya ha alojado la mayor cantidad posible de soluto y como no puede permitir mayor ocupación, las moléculas de soluto que quieren migrar a la superficie no podrán hacerlo y optan por autoasociarse formando grupos al interior de la solución acuosa, grupos donde las partes apolares del soluto se asocian unas con otras protegidas del contacto con el agua por las partes polares del mismo que sí permanecen en contacto con el agua, fenómeno llamado agregación micelar, por lo que dichos grupos de solutos se denominan micelas [3,4].

Todo esto indica que un soluto que migre hacia la superficie de una solución inevitablemente altera la tensión superficial del solvente, y un soluto que así se comporte se denomina agente superficial o surfactante. A mayor porción apolar presente en la estructura del soluto, mayor alteración de la tensión superficial del solvente. En términos ideales, el valor de σ debe ser el mismo no importando el método escogido para determinarlo, ya sea para un líquido puro o para una solución dada. Sin embargo, la realidad es que el valor de σ que se encuentra para un sistema dado depende grandemente del método escogido para determinarlo cuando el sistema estudiado no se comporta de manera común. En general, cuando el surfactante tiene grandes partes apolares, se acumula rápidamente sobre la superficie, por lo que afecta grandemente la tensión superficial del solvente aún incluso a concentraciones del orden de las ppm [3,5], como es el caso de los detergentes comunes. En estos casos comunes, el método de determinación de la tensión superficial no afecta de manera apreciable los valores de σ obtenidos para la solución porque el efecto del surfactante ya altera de manera extensa y suficiente la estructura del solvente en la superficie, por lo que un método

invasivo de determinación de σ (como los métodos de placa o de anillo) no va a alterar aún más la superficie. Pero en ciertos casos, el soluto no provoca un efecto surfactante grande sino muy escaso pero suficiente para alterar la tensión superficial del solvente, pero como la estructura del solvente está menos alterada de lo común, el método usado para la determinación de σ puede llegar a perturbar inconvenientemente la superficie y ser así responsable de las variaciones entre los valores de la propiedad encontrados mediante distintas técnicas, como a continuación los resultados presentados en este trabajo lo demuestran. El lector puede remitirse a la literatura para una mayor comprensión de las técnicas experimentales de determinación de la tensión superficial [2].

2. Parte experimental

Se determinó la tensión superficial de diversas soluciones acuosas de HMT a 25,0 °C por medio de un método superficialmente invasivo (anillo de DuNuoy) y de dos métodos no invasivos (volumen de gota y gota pendiente) para determinar si el método escogido afecta los resultados de tensión superficial de las soluciones. El soluto HMT fue adquirido comercialmente (Sigma-aldrich), con pureza $\geq 99,0\%$. El agua utilizada para la preparación de las soluciones presentó un valor de tensión superficial a 25,0 °C de $71,44 \text{ mN/m} \pm 0,09 \text{ mN/m}$ (anillo) y de $71,42 \text{ mN/m} \pm 0,083 \text{ mN/m}$ (volumen de gota). En el caso de las soluciones trabajadas mediante el método del anillo, se realizaron siete soluciones cubriendo todo el intervalo de solubilidad, es decir, hasta 43,32 % p/p [6]; en el caso del método de volumen de gota, se prepararon nueve soluciones. Todas las soluciones se prepararon por pesada. Las determinaciones realizadas mediante el método del anillo se hicieron usando un tensiómetro Tantec ST-Plus, con precisión de 0,1 mN/m; Las determinaciones realizadas mediante el método del volumen de gota se hicieron usando un tensiómetro Lauda TVT2, con precisión de 0,01 mN/m.

3. Resultados y discusión

3.1. Tensión superficial de soluciones acuosas de HMT

En el cuadro 1 se presentan los resultados experimentales de tensión superficial de las soluciones acuosas de HMT a 25,0 °C obtenidos a través del método del anillo de DuNuoy, y en cuadro 2 se presentan los resultados experimentales de tensión superficial de las soluciones acuosas de HMT a 25,0 °C obtenidos a través del método del volumen de gota.

Comparando estos resultados del cuadro 1 y de la figura 1 con lo encontrado en la literatura [7], se encuentra que al utilizar la técnica del volumen de gota, los valores son comparables y consistentes en la tendencia que se observa en ellos, pero no así con los valores obtenidos mediante el método del anillo de DuNuoy, los cuales se alejan bastante de los obtenidos por volumen de gota, aún a muy bajas concentraciones. Esto puede deberse a la naturaleza propia tanto del sistema acuoso como del método utilizado para la determinación de la tensión superficial.

La alta solubilidad del HMT en agua a 25,0 °C [6] indica que las interacciones soluto-solvente son dominantes en las mismas, lo cual se explica en virtud de los cuatro átomos de nitrógeno que cada molécula de HMT posee, tal como recientes reportes lo demuestran incluso a temperaturas alrededor de la temperatura de máxima densidad del agua, donde la estructura del agua es especialmente sensible a las interacciones soluto-soluto y soluto-solvente [8,9,10,11,12]. Así, esta misma presencia de los cuatro nitrógenos por molécula de HMT hace que las moléculas de agua puedan estructurarse alrededor de las mismas de manera que muchas de ellas pueden asociarse con el agua a través de enlaces de hidrógeno. Sin embargo, como la molécula de HMT es globular con partes apolares (los grupos metileno), es muy posible algunas de ellas migren hacia la superficie producto de la hidratación hidrofóbica, llegando así a la superficie y alterando la tensión superficial; este efecto es natural que sea más evidente al aumentar la concentración, pues el agua cada vez es menos capaz de solubilizar al soluto en tanto aumente la concentración del mismo, tal como se nota en la figura 1.

X HMT σ mN/m		
0,0921	56,54	(0,42)
0,0892	57,96	(0,52)
0,0772	61,66	(0,49)
0,0511	67,76	(0,18)
0,028	69,58	(0,08)
0,013	70,96	(0,13)
0	71,44	(0,09)

Cuadro 1. Tensiones superficiales de soluciones acuosas de HMT, a 25,0 °C por el método del Anillo de DuNuoy. Los números entre paréntesis indican la desviación estándar del valor reportado.

En este orden de ideas, dado que el método del anillo de DuNuoy requiere determinar la fuerza necesaria para lograr la ruptura de la superficie para hallar el valor de la tensión superficial, se puede afirmar que este método resulta poco adecuado para determinar la tensión superficial de soluciones de solutos de este tipo, siendo así mejores aquellos métodos donde no se requiera romper la superficie, y por tanto, los valores de tensión superficial sean realmente representativos de la superficie del sistema acuoso analizado.

A partir de los resultados reportados en este trabajo, se puede afirmar, tal como se pudo encontrar en la literatura [8,11] que la adsorción del HMT en la superficie líquido vapor de las soluciones es aparentemente muy débil, por lo que el equilibrio se ve alterado fácilmente por el método de medida. Entonces, como el método del anillo es un método superficialmente invasivo, es decir, que altera la región superficial, la adsorción se ve alterada y es necesario alcanzar un nuevo

equilibrio, pero como de por sí la adsorción es muy débil, el establecimiento de un nuevo equilibrio requiere bastante tiempo. Todo lo anterior hace muy complicado obtener valores reproducibles de la tensión superficial de las soluciones acuosas de HMT mediante un método superficialmente invasivo. En este orden de ideas, los resultados que se obtienen por métodos que alteran la superficie no son comparables con aquellos resultados obtenidos por métodos no intrusivos, como los métodos del volumen de gota, del peso de gota o de gota pendiente.

X HMT	σ mN/m
0	71,42 (0,08)
0,02107	71,35 (0,01)
0,03079	71,26 (0,02)
0,04008	71,09 (0,02)
0,04929	70,84 (0,03)
0,05985	70,36 (0,09)
0,06944	69,88 (0,26)
0,08106	69,07 (0,05)
0,09161	68,26 (0,06)
0,09322	68,12 (0,05)

Cuadro 2. Presión superficial de soluciones acuosas de HMT a 25,0 °C por el método del volumen de gota. Los números entre paréntesis indican la desviación estándar del valor reportado.

En la figura 1 se hace la comparación de los resultados obtenidos mediante los dos métodos escogidos en este trabajo para discutir sobre el posible efecto del método experimental sobre la tensión superficial. Al observar la figura 1 se nota claramente que la adsorción del HMT en la superficie líquido-vapor de la solución acuosa es muy diferente al comportamiento usual de un surfactante común, puesto que la disminución de σ en la soluciones acuosas de HMT es bastante pequeña en comparación a soluciones acuosas de dodecilsulfato de sodio (SDS) (figura 2). Esto sustenta la idea de que las moléculas de HMT se adsorben de manera muy débil, lo cual explica lo observado en los resultados de este estudio, porque si la fuerza de la adsorción del HMT es muy débil, una alteración del equilibrio hace que el mismo se reestablezca muy difícilmente, por lo que la determinación de la tensión superficial de las soluciones acuosas de HMT a través de métodos intrusivos, como el del anillo de DuNuoy, es poco reproducible, tal como los resultados de este trabajo lo muestran.

Agradecimientos. J. A. Clavijo agradece al Señor Jesús por la oportunidad de desarrollar este trabajo en el laboratorio de Superficies de la UNAM, así como al Dr. Jesús Gracia Fadrique, director del laboratorio.

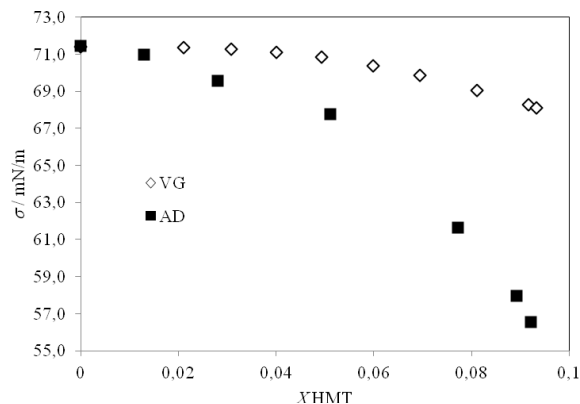


Figura 1. Tensión superficial de soluciones acuosas de HMT a 25.0 °C por el método del anillo de DuNuoy (AD) y por el método de volumen de gota (VG).

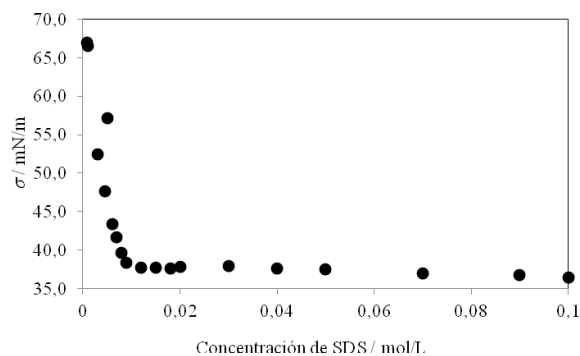


Figura 2. Tensión superficial de soluciones acuosas de SDS a 25.0 °C. Valores tomados de la referencia [5].

Referencias

1. Levine, I.N.: Fisicoquímica Vol. 1, 5 ed. Madrid: McGraw-Hill/Interamericana de España. (2004)
2. Adamson, A.W., Gast A.P.: Physical chemistry of surfaces, New York: John Wiley & Sons, Inc. (1997)
3. Viades-Trejo, J., Amigo, A., Gracia-Fadrique, J.: Fluid Phase Equilib. 250, 158–164. (2006)
4. Novelo-Torres, A.M., Gracia-Fadrique, J.: Idealidad en superficies fluidas, Educ. quím., 14[4], p. 220–224, (2003)
5. Castro, M.J.L., Ritacco, H., Kovensky, J., Fernández-Cirelli, A.J.: Chem. Educ. 78, 347–348. (2001)

6. Blanco, L.H., Sanabria, N.R., Dávila M.T.: Solubility of 1,3,5,7-tetraazatri-cyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane (HMT) in water from 275.15 K to 313.15 K. *Thermochim Acta.*, 450, 73–5. (2006)
7. Blanco, L.H., Vargas, E.F., Suárez, A.: *J. Therm. Anal. Calorim.*, 104, 100–104. (2011)
8. Clavijo–Penagos, J.A., Gracia–Fadrique, J.: *Bol. Soc. Quím. Mex.*, 4, 84. (2010)
9. Clavijo, J.A., Blanco, L.H.: *J. Solution Chem.*, DOI: 10.1007 / s10953-011-9736-9 (2011)
10. Clavijo Penagos, J.A., Blanco, L.H.: *J. Chem. Thermodyn.*, DOI:10.1016 / j.jct.2011.08.024 (2011)
11. Clavijo–Penagos, J.A., Gracia–Fadrique, J.: Surface behavior of hexamethylenete-tramine in aqueous solution. The 45th Mexican Congress of Chemistry and 29th National Congress of Chemical Education, Riviera Maya, Quintana Roo, Mexico (2010)
12. Clavijo, J., Blanco, L.: Temperature dependence of partial molal volume at infinite dilution for two macrocyclic aminals in aqueous solution between 275.15 and 278.15 K. In: 19th European conference on thermophysical properties, Thessalonica, Greece, (2011)



Diseño y
dimensionamiento
de plantas solares
autónomas para
viviendas típicas
de la zona rural del
Departamento de
Córdoba
José Rafael
Narvaez
Altamiranda, Félix
de Jesús Aguas
Lastre, Juan
Manuel Oviedo
Cuéter

Diseño y dimensionamiento de plantas solares autónomas para viviendas típicas de la zona rural del Departamento de Córdoba

José Rafael Narvaez Altamiranda^{1*}, Felix de Jesus Aguas Lastre^{1**}, Juan Manuel Oviedo Cuéter^{1***}

Grupo de Materiales y Física Aplicada, Universidad de Córdoba. Montería, Colombia

FECHA DE ENTREGA: MARZO 14 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: ABRIL 4 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Resumen Se dimensionó un sistema fotovoltaico para que opere en forma autónoma y para que suministre potencia eléctrica a la carga típica de una vivienda en zonas rurales del departamento de Córdoba. En el dimensionamiento de un sistema fotovoltaico uno de los aspectos principales a tener en cuenta es conocer las HSP (horas pico de radiación solar estándar) de la región donde se instala el sistema. Por esta razón se instaló en el municipio de Lorica un sistema de medición de radiación y temperatura adquirida a partir de un sistema de adquisición de datos de la Nacional Instruments y controlada por el software de programación gráfica LabVIEW de la National Instruments [1]. Con los resultados obtenidos de la estación, se dimensionó e instaló un sistema fotovoltaico autónomo para una vivienda localizada en la vereda Ceiba Pareja con una potencia nominal de 580 Wp.

Palabras Clave: sistema fotovoltaico, instrumentación virtual, energía solar, radiación solar, energías alternativas.

Abstract A photovoltaic system was dimensioned in order to operate autonomously and to supply electrical power to the typical charge of a house within the rural area of the state of Córdoba. One of the aspects to keep into account when dimensioning a photovoltaic system is to know the PSH (standard peak sun hours) of the region where the system is installed. For this reason, in the municipality of Lorica, we installed a system to measure the radiation and temperature acquired from a system to acquire data from National Instruments, and controlled by the graphic programming software LabVIEW from National Instruments [1]. With the results obtained from the station, we could dimension and install an autonomous photovoltaic system for a house located in the township of Ceiba Pareja with nominal power of 580 Wp.

Keywords: photovoltaic system, virtual instruments, solar energy, alternative energies.

* jonal73@hotmail.com

** felixaguas@yahoo.es

*** ocjm19@gmail.com

1. Introducción

Este trabajo se enmarca en el campo de las energías renovables con el fin de incentivar el uso de éste tipo de tecnologías en el país, y en especial la energía solar fotovoltaica (FV).

Las energías renovables son aquellas que son inagotables, tengan o no su origen en el sol. Las fuentes de energías renovables incluyen la biomasa tradicional, las grandes centrales hidroeléctricas y las nuevas fuentes renovables (solar térmica, solar fotovoltaica, eólica, biomasa moderna, biocombustible, geotérmica y pequeñas centrales hidroeléctricas). Estas contribuyeron para el año 2006 con un 18 % del suministro de energía global primaria mundial, como se muestra en la figura 1 [2].

En la figura 2 se muestra cómo ha sido el crecimiento mundial de las energía renovables entre el 2002 y el 2006 [2], destacándose la generación FV interconectada como la de mayor crecimiento (60 %) y la generación hidroeléctrica a gran escala como la de menor crecimiento (2.5 %).

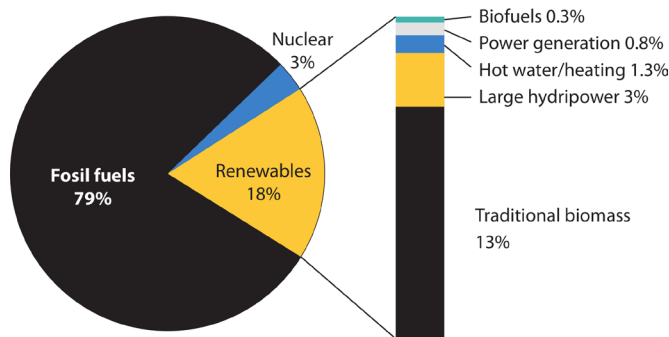


Figura 1. Contribución de la energía renovable respecto a energía primaria mundial.

El aprovechamiento de la energía solar para el suministro de energía eléctrica mediante un sistema fotovoltaico, SFV, está constituido básicamente por un generador FV y un equipo de acondicionamiento electrónico, que es diferente, dependiendo si el SFV opera en forma autónoma (SFVA) o interconectadamente (SFVI). El generador FV está constituido a su vez por un arreglo de módulos FV interconectados en serie y/o paralelo, dependiendo del tipo de carga para la cual se suministra el fluido eléctrico.

Los SFVA usan bancos de baterías de respaldo, ya que operan aisladamente de la red eléctrica y son instalados generalmente en zonas remotas y son usados para suministrar fluido eléctrico a comunidades rurales. Los elementos que conforman un sistema SFVA típico para estas regiones son: el generador fotovoltaico, banco de baterías, controlador de carga e inversor, que se usa cuando es necesario suministrar potencia eléctrica a carga AC.

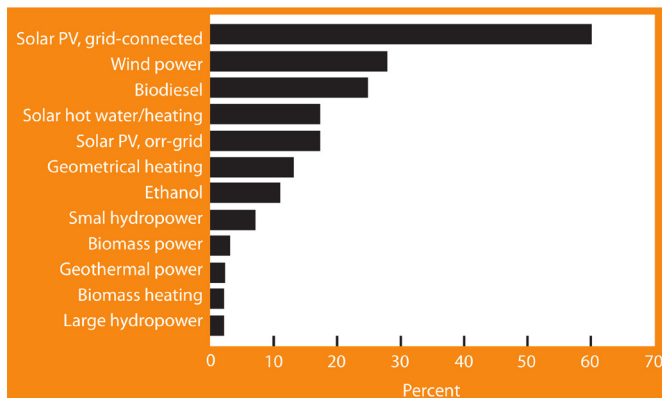


Figura 2. Crecimiento de las energías renovables a nivel mundial de 2002–2006.

En los países industrializados, gracias a los avances alcanzados en las tecnologías de dispositivos fotovoltaicos y convertidores estáticos de potencia, así como a la reducción de los costos de fabricación de módulos FV, la generación fotovoltaica se ha venido convirtiendo gradualmente en una alternativa viable en el esquema de generación distribuida. En él, una combinación de plantas centrales y un gran número de pequeños generadores dispersos en la red eléctrica satisfacen la demanda de electricidad. Este concepto es actualmente una realidad en algunos países como Holanda, Alemania, Dinamarca y Japón [1].

En Colombia se ha venido usando la energía solar fotovoltaica, generada básicamente a través de SFVA diseñada para suministrar potencia eléctrica a hogares y centros de salud en zonas remotas aisladas y para uso en telecomunicaciones. Según reportes obtenidos hasta el año 1998 [4], en Colombia habían instalados 60.000 SFVA con una potencia promedio de 60 Wp.

2. Fundamentación teórica de la generación fotovoltaica

Para convertir la energía del sol en energía eléctrica, se utilizan dispositivos semiconductores, llamados celdas solares, que convierten la radiación solar directamente en energía eléctrica, a través del fenómeno físico conocido como efecto fotovoltaico, que fue descubierto por Edmund Becquerel en 1839.

Estos dispositivos se fabrican fundamentalmente con dos tipos de estructura diferentes. En el primer tipo de estructura denominada homojuntura, los materiales semiconductores p y n que constituyen el dispositivo son iguales. Las celdas solares basadas en tecnología de silicio se fabrican con este tipo de estructura. El segundo tipo tiene una estructura denominada heterojuntura, debido a que en este caso los materiales semiconductores p y n que constituyen el dispositivo son diferentes.

La celda solar más utilizada es la unión p/n cuyo funcionamiento en la oscuridad difiere muy poco del que presenta un diodo de unión y por consiguiente las características de tensión obedecen a los resultados típicos del diodo [5]. Bajo condiciones de iluminación se crean pares electrón–hueco en exceso sobre las concentraciones de equilibrio en el volumen del semiconductor, que son separadas por el campo eléctrico de la unión p/n provocando la aparición de una corriente eléctrica en la carga conectada exteriormente.

En la figura 3 se muestra el circuito equivalente de una celda solar real. Este está constituido por un diodo que representa la juntura p/n de la celda en oscuro I_d , el cual está en paralelo con una fuente que representa la corriente generada por la celda bajo iluminación I_{ph} , una resistencia en serie R_s , que representa la resistencia óhmica a través de los materiales semiconductores, de los contactos eléctricos y de la rejilla metálica, y una resistencia en paralelo R_p a través de la cual se presentan fugas de corriente.

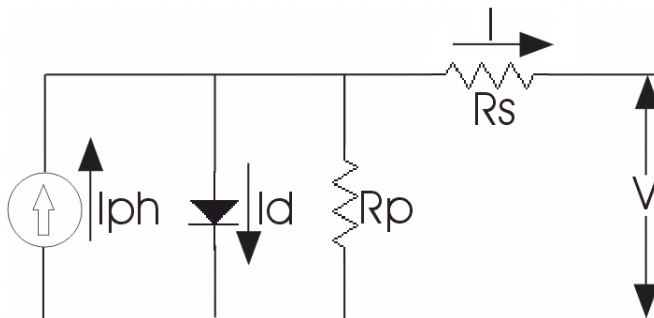


Figura 3. Circuito equivalente de una celda solar real.

El comportamiento de una celda o módulo solar, se representa en la siguiente ecuación.

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V + IR_s)}{mkT} \right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (1)$$

Donde I_0 es la corriente de saturación del diodo, m el factor de idealidad del diodo, k la constante de Boltzmann ($k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K), T es la temperatura absoluta de la celda en K, y q es la carga del electrón ($q = 1.6 \times 10^{-19}$ Coulomb). En las celdas que componen los módulos fotovoltaicos comerciales, la eficiencia es grande, por lo que la resistencia en paralelo es muy grande en relación con el numerador, el factor de idealidad del diodo para celdas de silicio es $m = 1$, y además el término kT/q se conoce como voltaje termodinámico V_T quedando la ecuación (1) de la siguiente forma:

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp \left(\frac{V + IR_s}{V_T} \right) - 1 \right] \quad (2)$$

2.1. Caracterización de una celda solar

El desempeño de una celda o módulo solar se determina generalmente a través de medidas de corriente, en función del voltaje de polarización (característica I-V). La figura 6 muestra la característica I-V típica de una celda solar en oscuro y bajo iluminación. La celda solar está constituida por un diodo que representa la juntura p/n de la celda en oscuro, I_d , que está en paralelo con una fuente de corriente que representa la fotocorriente generada por la celda bajo iluminación I_{ph} . Idealmente, en una celda solar $R_s = 0$ y $m = 1$ es el factor de idealidad del diodo.

De la curva de I-V bajo iluminación, es posible determinar los parámetros que caracterizan el desempeño de un celda solar: corriente de corto circuito (I_{SC}), voltaje de circuito abierto (V_{OC}), máxima potencia (P_M) y el factor de llenado (FF).

La corriente de corto circuito (I_{SC}) la corriente generada por la celda cuando el voltaje de polarización es cero. Esta es igual a la corriente fotogenerada por la celda y es directamente proporcional a la intensidad de la radiación solar incidente; la I_{SC} no es afectada significativamente por la temperatura ambiente [5].

El voltaje de circuito abierto (V_{OC}) es la diferencia de potencial generada por la celda, cuando la corriente total en ésta es cero. La máxima potencia (P_M) que produce la celda solar es igual a la potencia obtenida en el punto de máxima potencia “MPP” de la curva I-V. Si I_M y V_M son la corriente y voltaje generados por la celda en el MPP, entonces la potencia máxima P_M que puede ser generada por la celda es igual al producto $I_M \times V_M$.

2.2. Dimensionado de un sistema fotovoltaico autónomo

Para dimensionar un SFVA existen diversos criterios [6,7]. Sin embargo, para lograr un dimensionamiento óptimo es necesario tener datos confiables de radiación solar y temperatura ambiente del lugar donde se instala el sistema y hacer un balance confiable de la potencia que puede ser generada por el SFV y la potencia consumida por la carga [6]. Adicionalmente, se requiere tener información de la radiación solar del mes de menos radiación del año, que se expresa en HPS (horas promedio de radiación solar estándar diaria: 1000 W/m²).

Como existen épocas del año con bajo nivel de radiación solar la demanda tiende a superar la capacidad de generación del SFV, es indispensable diseñar un perfil de consumo diario del usuario para evitar una suspensión de la energía eléctrica. Este perfil se diseña teniendo en cuenta un uso racional del consumo, de tal forma que solo se gaste energía eléctrica para satisfacer las necesidades más prioritarias del usuario. El perfil incluye básicamente el número de horas

que deben diariamente estar encendidos los equipos que constituyen la carga del sistema, para que el consumo no exceda a la potencia generada por el SFV.

El cálculo del consumo de energía E_i de cada elemento de carga se realiza con base en el conocimiento de la potencia nominal de cada aparato y el número de horas que este demora diariamente en operación, y en el sistema internacional de unidades se mide en Wh.

$$E_i = P_i t_i \quad (3)$$

La energía E_d que se consume por día se calcula teniendo en cuenta los aparatos que trabajan en tensión directa (DC) y los que necesitan tensión (AC).

$$E_d = \sum E_{iDC} + \sum \frac{E_{iAC}}{\eta} \quad (4)$$

La carga de consumo diario C_d medida en Amperios-hora se obtiene dividiendo la energía (E_d) sobre la tensión nominal del banco de baterías V_B .

$$C_d = \frac{E_d}{V_B} \quad (5)$$

Como algunos electrodomésticos funcionan con tensión alterna, se hace necesario incluir en el SFV un dispositivo que convierta la tensión DC del banco de baterías en tensión AC.

El cálculo de la capacidad C_B del banco de baterías se realiza teniendo en cuenta el consumo diario de carga C_d , el número de días que la batería puede suministrar la energía necesaria para la vivienda en ausencia de radiación (días de autonomía d_a) y la profundidad de descarga de la batería P_d , que es suministrada por el fabricante.

$$C_B = \frac{C_d d_a}{P_d} \quad (6)$$

El cálculo de la potencia que el generador FV debe producir se efectúa teniendo en cuenta que ésta debe ser mayor que la energía consumida en la carga. Por consiguiente, es necesario conocer en forma confiable la radiación solar promedio que incide en el lugar de instalación. Adicionalmente, es conveniente dimensionar el generador FV, teniendo en cuenta un factor de seguridad F_S de 1.2 para compensar las pérdidas por efectos de temperatura, caída de tensión en los cables, cubrimiento de los módulos con polvo, inclinación de los módulos y otros factores.

La potencia P_G producida por el generador FV, se puede calcular mediante la siguiente relación:

$$P_G = \frac{E_d}{(HPS)F_S} \quad (7)$$

Por consiguiente, la energía eléctrica E_G producida por el generador FV es:

$$E_G = P_G(HPS) \quad (8)$$

Donde HPS es el número de horas promedio de radiación solar estándar diaria.

El número de módulos en paralelo N_p del generador FV se determina a través de la siguiente relación:

$$N_p = \frac{C_G}{I_M(HPS)} \quad (9)$$

donde I_M es la corriente pico producida por el módulo FV seleccionado y C_G es la carga que el generador debe suministrar al banco de baterías, que está dada por:

$$C_G = \left(\frac{E_G}{V_{MG}} \right) \quad (10)$$

El número de módulos en serie del generador FV se determina teniendo en cuenta la tensión del generador V_G y la tensión nominal de los módulos a través de la siguiente relación:

$$N_s = \left(\frac{V_G}{V_N} \right) \quad (11)$$

El número total de módulos N_T está dado por:

$$N_T = N_s N_p \quad (12)$$

Para evitar las sobre cargas y descargas profundas del banco de baterías que disminuyen la vida útil de las mismas, se hace necesario instalar un controlador de carga para que las características del mismo se determinen, teniendo en cuenta la corriente máxima que produce el generador fotovoltaico; un valor aproximado se puede obtener de acuerdo con el número de módulos conectados en paralelo N_p y la corriente de máxima potencia I_M de cada módulo, así:

$$I_R = N_p I_M \quad (13)$$

La potencia del inversor se selecciona teniendo en cuenta la potencia máxima de consumo en tensión alterna P_{AC} y la eficiencia de conversión del inversor η , por lo que la potencia P_{inv} que debe suministrar el inversor es:

$$P_{inv} = \frac{P_{AC}}{\eta} \quad (14)$$

Para dimensionar adecuadamente un SFV es necesario conocer los parámetros eléctricos de salida del módulo FV seleccionado, la radiación solar y temperatura ambiente promedio en el sitio de instalación del SFV y las características de la carga (potencia consumida, tensión de los equipos que conforman la carga y tiempo de consumo). Los parámetros eléctricos del módulo son suministrados por el fabricante, y son medidos bajo condiciones de radiación y temperaturas estándar usando un simulador solar.

3. Materiales y métodos

El proyecto fue desarrollado en una vivienda rural ubicada en la vereda de ceiba pareja perteneciente al corregimiento de Nariño en la margen izquierda

del Río Sinú en el municipio de Lorica en el Departamento de Córdoba. Ceiba pareja es una vereda localizada a unos 10 km de la cabecera municipal y donde habitan unas 40 familias que derivan su sustento de la agricultura y la ganadería, pero con vías de acceso muy deterioradas por el paso del invierno y la falta de mantenimiento.

3.1. Diseño de estudio

Para el dimensionamiento se consultó el perfil de usuario de la planta solar de acuerdo con la información obtenida de los habitantes de la vivienda, esta información se encuentra en el cuadro 1. La planta fue instalada el 4 de Enero de 2009 y se evaluó su comportamiento y desempeño hasta el 14 de Mayo de 2010. Se escogió el sitio porque hasta el año 2007 esta vereda no contaba con el servicio de interconexión a red y esto era determinante en la cultura del uso racional de energía. Otro aspecto importante era que se necesitaba que en el sitio existiera conexión a la red convencional para alimentar el sistema de monitoreo.

Tipo de electrodoméstico	Cantidad	Tiempo de uso por día (h)
Televisor	1	6
Radio	1	5
Ventiladores	2	8
Lámparas	5	4
Otros	1	2

Cuadro 1. Perfil de usuario de la planta solar. Fuente: información obtenida en entrevista con los habitantes de la vivienda.

3.2. Análisis estadístico

El programa desarrollado permitió medir el desempeño del sistema, lo que permitió medir las variables que inciden en el desempeño de la planta solar, como son: la radiación solar global, temperatura del aire sobre los módulos fotovoltaicos, la potencia suministrada por los módulos fotovoltaicos y la potencia de consumo de la vivienda. Estas variables fueron medidas automáticamente minuto a minuto entre 12:05 am hasta las 11:55 pm de cada día con algunas interferencias debido a fallas en el fluido eléctrico que alimentaba al sistema de monitoreo.

Con los valores medidos se hicieron promedios diarios anuales de radiación solar global, temperatura ambiente, potencia generada por la planta solar y energía suministrada por la misma. Adicionalmente se determinaron los valores promedios durante un día claro de la eficiencia de conversión de los módulos y la eficiencia del inversor.

3.3. Sistema de monitoreo para evaluar el desempeño del sistema

En sistema de monitoreo desarrollado permitió monitorear en tiempo real las siguientes variables que determinan el desempeño de la planta solar: potencia del generador, nivel de tensión del banco de baterías, consumo de energía DC y AC y con esto se determina la eficiencia del generador FV. Para obtener la información de las variables físicas involucradas se usaron los siguientes sensores y transductores [8].

- Radiación: Fotodiodo de Silicio Kipp & Zonen SP-LITE, Tiempo de respuesta: < 1 seg, sensibilidad nominal: 72 mV/W/m^2 , Rango espectral: $0, 4-1, 1 \mu\text{m}$.
- Temperatura ambiente: Un termistor NTC de $10 \text{ k}\Omega$ conectado en serie con una resistencia $R = 5,01 \text{ k}\Omega$ y alimentado por una fuente regulada de 5 V de la tarjeta NI USB 6008.
- Tensión DC: Divisor de tensión con relación $(5/1)$.
- Corriente DC: Pinza FLUKE i410, con las siguientes características: Señal de salida: 1 mV por Amperio de AC ó DC; Tensión de trabajo: 600 Vrms ; Impedancia de carga: $>1 \text{ MW}$, $<100 \text{ pF}$; Gama de corriente utilizable: $0, 5-400 \text{ A}$.

4. Resultados del dimensionado de los sistemas fotovoltaicos

Para tener en cuenta los efectos que produce la temperatura sobre los módulos, se desarrolló un programa que permite calcular las características eléctricas de módulos FV de Si-Mono o Policristalino bajo cualquier condición de radiación y temperatura a partir de los datos que suministra el fabricante y los resultados obtenidos de la estación instalada en el municipio de Lórica.

4.1. Dimensionado del sistema fotovoltaico autónomo

Para el dimensionado del sistema, se desarrolló un programa en el lenguaje de programación gráfica en LabVIEW 8.5, que calcula las características de este tipo de sistemas y que soluciona numéricamente la ecuación (2), con la información obtenida de los datos que reporta el fabricante de módulos fotovoltaicos Tenesol, el perfil de usuario que se reporta en el cuadro 1 y las medidas realizadas tanto de radiación como temperatura en el sitio de instalación [1], se realizó el dimensionamiento de la planta solar. En el cuadro 2 se muestran las características eléctricas de los principales componentes del sistema dimensionado e instalado. En la figura 4 se presenta el diagrama del sistema fotovoltaico instalado en la vereda de Ceiba Pareja en el municipio de Lórica.

4.2. Resultados del monitoreo del sistema fotovoltaico

En la figura 5 se puede observar los valores de radiación y temperatura alcanzados en días con atmósfera despejada; además se indican valores de radiación con

Elemento	Cantidad	Descripción
Módulos fotovoltaicos	4	145 Watt/12VDC
Controlador de carga	2	20 A/12VDC
Inversor	1	400 Watt/VDC
Banco de baterías	2	250 Ah/VDC

Cuadro 2. Resultado del dimensionado.

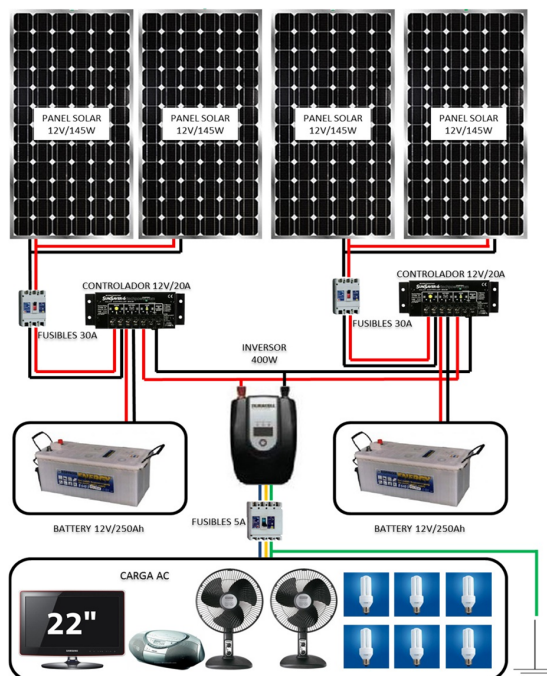


Figura 4. Esquema del sistema fotovoltaico autónomo instalado en la vereda Ceiba Pareja.

valores cercanos a los 1000 Watt/m^2 en las horas del mediodía, lo que evidencia la dispersión de la radiación solar en la atmósfera debido a que no se alcanzan valores del orden de 1300 Watt/m^2 presentes cuando hay movimiento de nubes que permiten la entrada de radiación solar directa. En relación con la temperatura, se observa una relación similar con valores de temperatura más elevada en las horas de la tarde, lo que hace que la potencia de los módulos se vea un poco disminuida por este efecto.

En la figura 6 se aprecia cómo la tensión del módulo se ve muy poco afectada por la radiación, en cambio la corriente del generador guarda una proporcionalidad con la radiación solar, lo que es entendible debido a que un módulo fotovoltaico es una fuente de corriente.

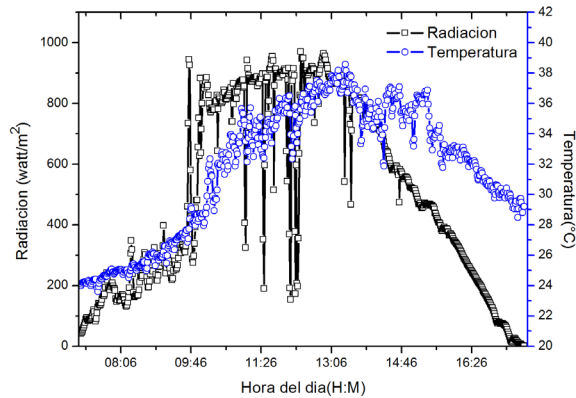


Figura 5. Se muestran los valores de radiación solar y temperatura ambiente.

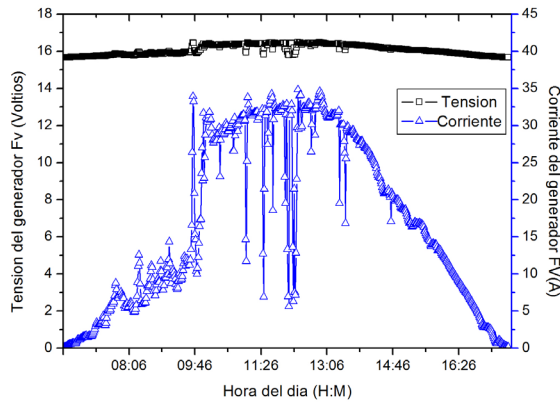


Figura 6. Tensión y corriente en generador fotovoltaico.

En las figuras 7 y 8 se observa cómo la potencia de la radiación solar es mayor que la potencia generada por el módulo fotovoltaico, y esto obedece a las pérdidas que existen en el módulo, en especial, por calentamiento, mecanismos de recombinación en la celda, pérdidas en la interconexión de celdas y otros fenómenos físicos dentro de la celda.

Para este caso calculamos la eficiencia de conversión del generador usando la ecuación (14), y se observa sus variaciones entre el 11 % y el 12 % y la eficiencia que reportan los fabricantes de los módulos fotovoltaicos son del orden del 13 %.

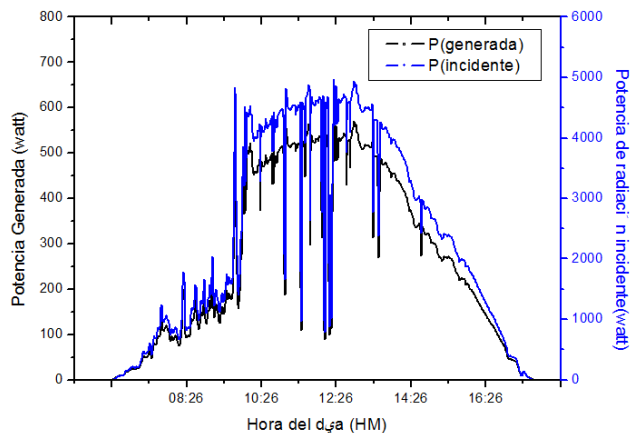


Figura 7. Se muestran los valores de potencia generada por el conjunto de módulos y la potencia contenida en la radiación incidente.

En cuanto a la eficiencia del inversor, se pudo verificar que usando la ecuación (13), haciendo medidas de potencia de entrada (DC) y salida (AC) con todos los electrodomésticos conectados y operando para el inversor Xantrex 400 Watt, la eficiencia varía entre un 85 % y 95 % siendo menor cuando se tienen operando menores electrodomésticos, es decir, la eficiencia del inversor depende de la potencia en la que opera siendo mayor cuando más cerca se está de la potencia nominal.

4.3. Resultados promedios mensuales

Los valores de energía en (Wh) y la radiación acumulada promedio (Watt/m^2) fueron promediados y los resultados se muestran en la figura 9. La energía solar incidente medida sobre la superficie de módulos fotovoltaicos, muestra que los meses de mayor generación de energía corresponden a los meses de mayores valores de radiación solar acumulada con valores máximos de generación de 3000

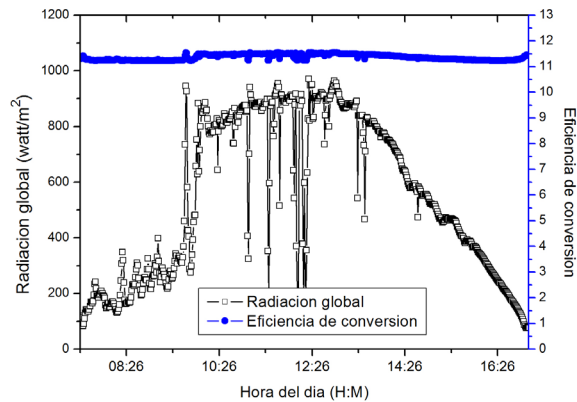


Figura 8. La radiación global y la eficiencia de conversión del generador fotovoltaico.

Wh en el mes de febrero y los valores mínimos de generación correspondientes a los meses de abril y mayo que es la temporada de mayor pluviosidad y baja radiación en el municipio de Lórica, con promedio generado de 2700 Wh, lo que generó las tres fallas presentadas en el sistema durante el año de operación.

La variación promedio de la tensión en el banco de baterías se agudiza en los meses de más baja radiación, esto se ve compensado por que en estos meses se ve disminuido el consumo de energía debido a una disminución en las horas de uso de los ventiladores y esta situación se refleja en la figura 10.

5. Análisis de los resultados

Se observa que al presentarse una temperatura más elevada en las horas de la tarde, la potencia de los módulos disminuye, este efecto obedece a las pérdidas que existen en el módulo, en especial, por calentamiento del material semiconductor que permite la reducción de la tensión, además de otros fenómenos físicos dentro de la celda, que hacen que la eficiencia de conversión sea del orden del 12,5 %.

La eficiencia del inversor varía entre 85 % y 95 % siendo menor cuando se tienen operando menores electrodomésticos, esto indica que se debe utilizar un inversor con potencia nominal un 10 % arriba de la potencia máxima de carga AC conectada simultáneamente.

La energía solar incidente medida sobre la superficie de módulos fotovoltaicos, muestra que los meses de mayor generación de energía corresponden a los meses de mayores valores de radiación solar acumulada con valores máximos de generación de 3000 Wh en el mes de febrero; y los valores mínimos de generación correspondientes a los meses de abril y mayo en el municipio de Lórica la energía

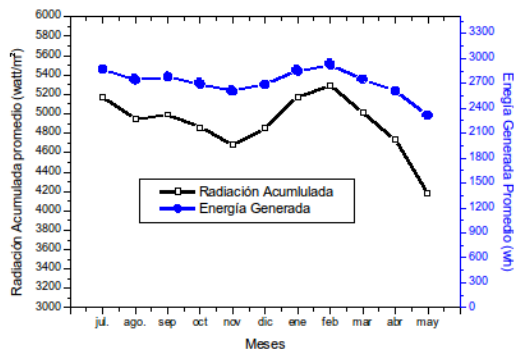


Figura 9. Radiación acumulada promedio y energía generada diaria.

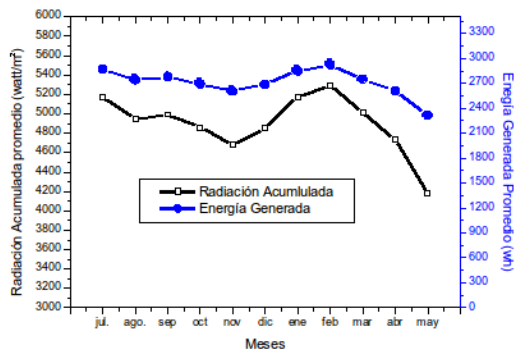


Figura 10. Energía generada o producida por la planta solar.

generada fue la más baja (2700 Wh) y fue donde se presentaron las tres fallas de la planta durante el año de operación.

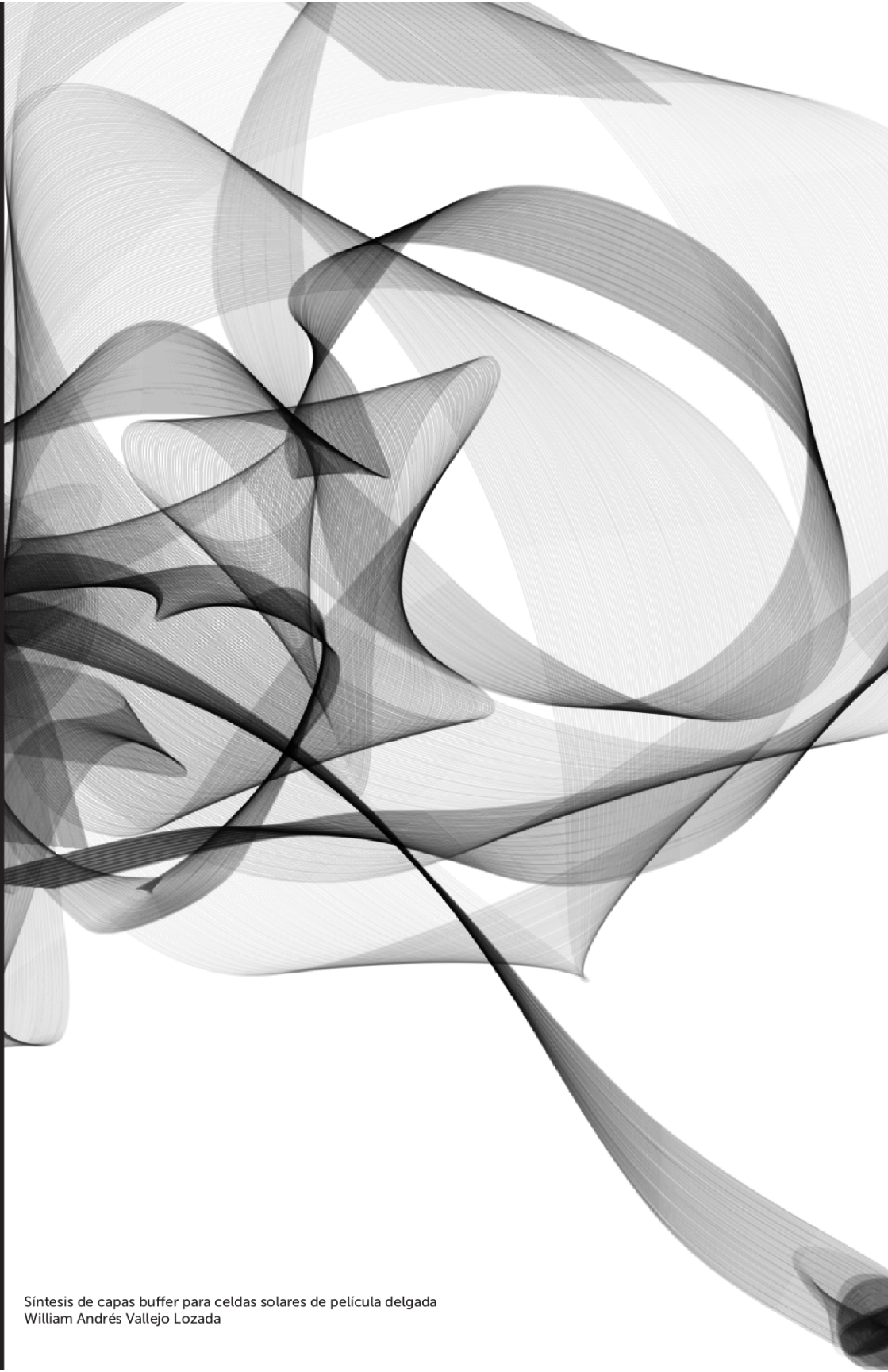
6. Conclusiones

Los resultados del dimensionamiento de la planta para esta vivienda, usando el programa DISIFVA, sugirieron la instalación de un generador fotovoltaico de 580 Watts y un banco de baterías de dos días de autonomía que forma un banco de baterías de 500 Ah/12VDC. Los resultados del monitoreo de la planta solar evidenciaron los siguientes resultados:

- La estabilidad de la tensión y corriente AC, obtenidas mediante el uso de inversores de onda sinusoidal, en contraparte con la inestabilidad en tensión y corriente predominantes en las redes de interconexión de la empresa Electricaribe en la misma zona.
- La confiabilidad de una planta solar autónoma, cuando se dimensiona teniendo en cuenta no sólo la radiación solar promedio del sitio sino la temperatura promedio; estriba cuando se hace uso racional de la energía. La planta solar presentó tres fallas durante el año de operación, mientras que la red de interconexión de la empresa Electricaribe, para la misma zona y el mismo periodo presentó veinte y seis fallas.
- Las fallas presentadas en la planta solar fueron ocasionadas en parte porque los habitantes de la vivienda usaron más de la energía definida en el perfil de usuario y también debido que a en los meses de abril y mayo fue donde se presentó más baja la radiación. Para suplir esta deficiencia se sugirió hacer un incremento en la capacidad del banco de baterías de 500Ah a 800Ah.
- La eficiencia de conversión de los módulos fotovoltaicos usados en este proyecto es de 12,3 % para temperaturas del orden de 30 °C y se ve disminuido 11,4 % en las horas del mediodía cuando la temperatura ambiente alcanza valores entre los 35 °C y 40 °C. Se dimensionó un sistema fotovoltaico para suministrar energía eléctrica a una vivienda localizada en la vereda de Ceiba Pareja en la zona rural del municipio de Lorica. Para esta vivienda se diseñó un sistema fotovoltaico con una potencia de 580 Wp.
- La viabilidad y recuperación de la inversión inicial se tiene cuando la distancia de la vivienda a la red de interconexión es mayor a 1 km. El costo que debe asumir el propietario de la vivienda rural por kilómetro de instalación es del orden \$10'000.000, lo que garantiza que la instalación de energía solar fotovoltaica es una excelente alternativa para los habitantes de la zona rural del municipio de Lorica.

Referencias

1. Narváez, J.R., Gordillo, G., Dielman, G.: Estudio del Potencial de Radiación Solar y de la Temperatura Ambiente en Lorica Córdoba, RCF vol. 40, No. 2, Julio (2008)
2. Renewable 2005,: Global Status Report. Eric Martinot, REN 21 Renewable Energy Policy Networks 2005. Washington, DC: Worldwatch Institute. (2005)
3. Diniz, A.S., Rosa, J.G.F., Almarenza, C.A.: Proc. 2nd World Conference on Solar Energy Conversion, Wien (1998)
4. Rodríguez, H., González, F.: Portafolio Colombiano de Proyectos para MDL, Academia Colombiana de Ciencias, Bogotá, agosto (2000)
5. Herrera, O., Quiñones, C., Gordillo, G., Medida y simulación teórica de la característica I-V de una Celda solar, Revista Colombiana de Física, vol. 33, No. 2. (2001)
6. Rodríguez, M.: Energías Renovables, Editorial Thompson – Paraninfo, (1999)
7. Delima, R.: Diseño de sistema fotovoltaico para vivienda rural unifamiliar, Fundación para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología, Venezuela, (2000)
8. Hernández-Mora, J., Gordillo, G.: Diseño e instalación de primer sistema fotovoltaico interconectado en Colombia y desarrollo de equipo para su monitoreo, Tesis de maestría en Ingeniería Universidad Nacional de Colombia (2006)



Síntesis de capas buffer para celdas solares de película delgada
William Andrés Vallejo Lozada

Síntesis de capas *buffer* para celdas solares de película delgada

William Andres Vallejo Lozada*

Universidad América, Avda. Circunvalar No 20-53, Bogotá, Colombia

FECHA DE ENTREGA: MARZO 14 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: ABRIL 4 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Resumen En este trabajo se hace una revisión del funcionamiento y estado actual de las capas *buffer* libres de Cadmio; componentes esenciales de las celdas solares de tecnología de película delgada. Se hace especial énfasis en diferentes tipos de compuestos que pueden ser utilizados como capas *buffer* y el proceso *Chemical Bath Deposition* como el método de síntesis más utilizado en la actualidad a escala laboratorio y a escala industrial para la fabricación de este tipo de recubrimientos.

Palabras Clave: celdas solares, capas *buffer*, película delgada.

Abstract This article reviews the function and current status of cadmium-free buffer layers. These are essential components of solar cells of thin layer technology. We emphasize on different types of components that can be used as buffer layers and on the Chemical Bath Deposition process as the synthesis method most used currently in the laboratories and industries for manufacturing this type of coating.

Keywords: solar cells, buffer layers, thin layer.

* Químico Universidad Nacional de Colombia. Doctor en Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Áreas de interés: celdas solares, fotocátalisis e instrumentación virtual. wavallejol@gmail.com

1. Introducción

En la actualidad la producción energética mundial de las energías renovables no es grande, sin embargo este tipo de energías ha tenido un crecimiento significativo en los últimos años. Por un lado la generación a través de sistemas fotovoltaicos interconectados tuvo un crecimiento anual promedio cercano al 60 %, mientras que durante este mismo periodo los biocombustibles presentaron un incremento superior al 40 % anual; esta tendencia se ha mantenido desde el año 2000. Otras tecnologías, como la biomasa y la geotérmica presentaron un crecimiento anual promedio entre el 3 % y el 5 %. Con base en estos niveles de crecimiento en la capacidad de producción energética cabe esperar que para el futuro la participación de la generación fotovoltaica en el mercado energético mundial sea importante [1].

En el mercado de la energía solar fotovoltaica existen diferentes tipos de tecnologías que ofrecen diferentes características y ventajas; actualmente la tecnología de Silicio (conocida como tecnología de primera generación) es la tecnología más utilizada para la fabricación de módulos fotovoltaicos dominado el mercado mundial, sin embargo esta tipo de tecnología requiere grandes cantidades de material de elevada pureza haciéndola muy cara. La segunda tecnología en importancia es la tecnología de película delgada (conocida como tecnología de segunda generación), este tipo de tecnología requiere cantidades mínimas de material en comparación con la tecnología de Silicio, lo que permite fabricar módulos fotovoltaicos a costos significativamente menores que sus homólogos de Silicio, en los últimos años la tecnología de película delgada ha presentado un importante crecimiento gracias a sus reducidos costos de producción [2].

A pesar de que las celdas solares, basadas en película delgada, presentan bajos costos de producción y gran estabilidad, este tipo de tecnología tienen una limitante desde el punto de vista medio ambiental debido a que incorporan en su estructura, una delgada capa de CdS (50 nm); un material altamente tóxico [3], que es peligroso para el hombre y el medio ambiente durante su fabricación, y potencialmente peligroso durante el tiempo que la celda solar está en funcionamiento. Adicionalmente el CdS tiene un *band gap* de Energía (E_g) de 2,4 eV y debido a esto, parte de la radiación incidente en la celda solar es absorbida en la capa *buffer* ocasionando pérdidas de fotocorriente [4]. En la actualidad fabricar capas *buffer* libres de Cd que permitan obtener eficiencias elevadas y que no deterioren la estabilidad de la celda solar son algunos de los principales temas de investigación en el área.

En este artículo presentamos aspectos teóricos y experimentales relacionados con la síntesis y funcionamiento de las capas *buffer* utilizadas en las celdas solares de película delgada.

2. Fundamento Teórico

2.1. Celda solar de película delgada

Las celdas solares de película delgada están conformadas por capas de diferentes semiconductores, cuyos espesores varían entre 20 nm y 5 μm ; el área activa de una celda solar de este tipo presenta un espesor máximo de 7–8 μm ; debido a esto reciben la denominación de celdas de película delgada. En la figura 1 se presenta el esquema básico de una celda solar de película delgada. Las celdas solares de este tipo son fabricadas de manera estratificada (un material crece encima del otro); estas celdas solares están constituidas por dos contactos eléctricos, la capa absorbente y la ventana óptica que a su vez están conformadas por la capa *buffer* y un óxido conductor transparente. Con el objetivo de reducir las pérdidas de fotocorriente en celdas tipo heterojuntura, estas se fabrican siguiendo un concepto denominado capa absorbente–ventana óptica.

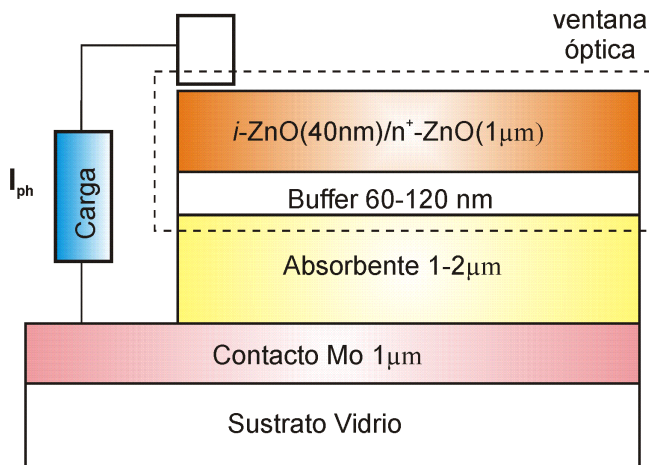


Figura 1. Sección transversal de una celda solar con estructura ventana óptica / capa absorbente.

A continuación se mencionan las principales características de los componentes de la celda solar de película delgada:

La ventana óptica. Está constituida por la capa *buffer* y la capa TCO y su función principal es facilitar que la mayor cantidad de radiación solar llegue hasta la capa absorbente; además de favorecer la generación de un campo eléctrico intenso en la ZCE del dispositivo, protege la superficie de la capa absorbente durante la deposición del TCO, reduce la cantidad de defectos interfaciales entre la capa absorbente y el TCO mejorando el acople entre las dos capas. Finalmente la capa *buffer* también reduce procesos interdifusivos desde o hacia

la capa absorbente; al final la importancia de la capa *buffer* se ve reflejada en un incremento significativo en la eficiencia de la celda solar [5].

La función de la **capa absorbente** es absorber la mayor cantidad de radiación solar dentro de la ZCE, con el propósito de generar una alta fotocorriente ya que la presencia del un gran campo eléctrico en la ZCE separará los portadores generados dentro de esta zona para poder generar la fotocorriente y adicionalmente contribuirá a reducir las pérdidas de la misma asociadas a procesos de recombinación en estados de interfase [6].

Los materiales utilizados como ventana óptica deben poseer diferentes propiedades para poder cumplir adecuadamente con la función específica dentro del dispositivo. En particular los materiales que serán utilizados como capa *buffer* deben ser altamente transparentes a la radiación incidente, deben presentar un E_g superior a 2,4 eV que es el E_g que posee el CdS; las capas deben tener espesores del orden de 50 nm – 150 nm para que la absorción de radiación sea baja y deben presentar una estructura cristalina definida.

Por su lado las películas delgadas de ZnO que serán utilizadas como parte del TCO deben ser altamente transparentes a la radiación incidente (Transmitancia ≥ 80); La capa n^+ -ZnO debe ser altamente conductora ($\rho < 10^{-3} \Omega\text{cm}$) ya que ésta actúa también como contacto eléctrico superior de la celda; la capa i -ZnO debe ser altamente resistiva ($\rho \geq 10^4 \Omega\text{cm}$) para evitar procesos inter-difusivos.

Capas *buffer*. Las celdas de película delgada utilizan una película delgada con un espesor entre 50 nm – 80 nm en su estructura, esta capa es conocida como capa *buffer*; la principal función de este recubrimiento es el de mejorar el acople mecánico entre la capa absorbente y el contacto eléctrico superior; en la figura 2 se muestra un esquema de los posibles puntos de desacople mecánico. El acople mecánico entre la capa absorbente y el TCO se ve fuertemente deteriorado por la presencia de enlaces incompletos y dislocaciones en la interfase de estos dos materiales. Las capas *buffer* enfrentan dos inconvenientes importantes: (a) el uso de materiales tóxicos para su fabricación lo que acarrea riesgos ambientales durante la fabricación de los recubrimientos; (b) un reducido *band gap*, inferior a 2,5 eV; esto ocasiona que se presenten pérdidas de fotocorriente en longitudes de onda cercanas a la región ultravioleta.

Actualmente la celda solar de película delgada que posee el record mundial en eficiencia de (conversión 20 % [7]), utiliza en su estructura una capa de CdS depositada por CBD como capa *buffer*; sin embargo, como ya se ha mencionado, el CdS es un material altamente tóxico, además su bajo E_g ocasiona que parte de la radiación incidente en la celda solar sea absorbida en la capa *buffer* produciendo pérdidas de fotocorriente. Por su lado las capas *buffer* basadas en In y Zn surgen como sustitutos para fabricar celdas solares con capas *buffer* libres de Cd. Estos compuestos además de no ser tóxicos presentan propiedades estructurales similares a las que presenta el CdS; por su lado las capas *buffer* basadas en Indio presentan una estructuras cristalinas tipo cúbica y tetragonal; adicionalmente las capas *buffer* basadas en Zinc presentan estructuras cristalinas tipo cúbica y hexagonal; ambos compuestos como sulfuros tienen un E_g superior al que

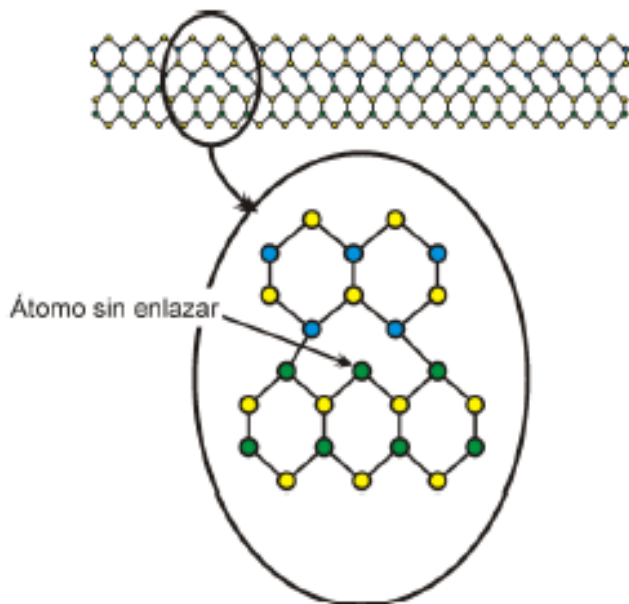


Figura 2. Esquema general de enlaces incompletos en la interfase de dos materiales.

presenta el CdS; esto aumenta la respuesta de la celda a menores longitudes de onda, ocasionando un aumento en la fotocorriente generada por la celda [8].

2.2. Metodos de síntesis: *Chemical Bath Deposition* (CBD)

Las diferentes capas *buffer* pueden ser fabricadas utilizando diferentes métodos tales como: evaporación térmica, atomic layer deposition (ALD), sulfurización, sputtering, metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), electrodeposición y CBD [9,10]; sin embargo, los mejores resultados en términos de eficiencia y en la actualidad, el proceso CBD es el método de síntesis más utilizado para la síntesis de capas *buffer*; este método permite depositar películas delgadas de diferentes semiconductores con elevada adherencia, reproducibilidad y uniformidad en los cubrimientos; además los equipos necesarios para su síntesis son de bajo costo, en la figura 3 se muestra un esquema general del reactor CBD [11]. En principio en el método CBD, un sustrato es sumergido en una solución ácida o alcalina, que contiene una fuente del calcogenuro (S, Se, Te) y una fuente del metal (Cd, Zn, In, Pb, Mg, etc); para ajustar el pH de la solución, se utiliza una solución tampón que mantiene el pH constante durante la formación de la película. Un agente acomplejante es adicionado al medio para controlar la liberación del metal como especie libre. El proceso de formación de la película sobre el sustrato se realiza a

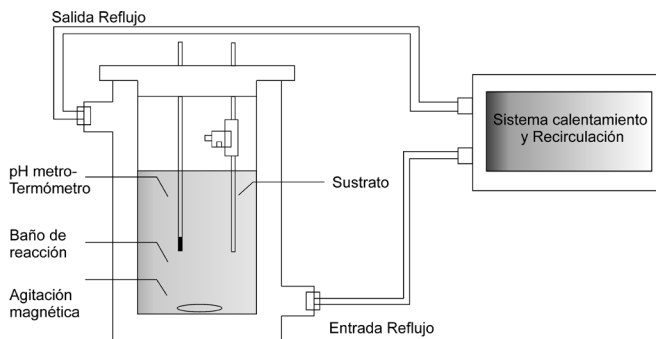


Figura 3. Esquema general del reactor usado para la síntesis de películas delgadas por el método CBD.

través de la precipitación controlada del semiconductor sobre la superficie del sustrato. La precipitación es un proceso que puede ocurrir en fase homogénea (en la solución) o en fase heterogénea (sobre la superficie del sustrato) [12].

Parámetros que afectan el proceso CBD. Es conocido que en el proceso de CBD las características finales de las películas sintetizadas dependen directamente de los parámetros de síntesis, pero son pocos los reportes que explican detalladamente esta dependencia. Al respecto puede decirse que la concentración inicial de los precursores y la temperatura son parámetros experimentales que tienen incidencia directa en la cinética de la reacción; el tiempo de reacción es un parámetro que afecta de forma directa el espesor de la película y la posible cristalinidad de las películas obtenidas. El pH es un parámetro que afecta las especies generadas en solución (complejos y cantidad de sulfuro en solución). Por otra parte, el tipo de sustrato es un parámetro muy importante ya que el proceso de formación de la película ocurre sobre la superficie del sustrato y propiedades como la rugosidad y composición química tendrán un efecto directo sobre la forma como se genera y crece la película.

Crecimiento por CBD. El perfil de crecimiento de cualquier semiconductor utilizando el método CBD sigue un comportamiento típico característico del proceso CBD. En la figura 4 se comparan los perfiles de crecimiento de películas delgadas de $\text{In}(\text{O},\text{OH})\text{S}$ sintetizadas por el método CBD en función del tiempo y el tipo de sustrato utilizado. La figura 4 muestra que para los sustratos utilizados se pueden distinguir dos regiones diferentes; una región denominada 'región de crecimiento lineal' (entre 25–50 minutos de síntesis) y una región de saturación (evidente después de los 60 minutos de síntesis); este tipo de comportamiento es típico en los procesos de crecimiento por CBD. Previo a la zona de crecimiento lineal existe un periodo denominado 'periodo de inducción', este es el paso inicial en el proceso de formación de la película, durante esta etapa, se establecen los

primeros equilibrios entre las diferentes especies y ocurren los fenómenos de nucleación para la generación de la película. Después del periodo de inducción, se observa la zona de crecimiento lineal, en esta etapa ocurre el crecimiento de los núcleos del semiconductor sintetizado y la película incrementa linealmente su espesor con el tiempo de síntesis; finalmente en la región de saturación la velocidad de crecimiento de las películas disminuye drásticamente debido a la disminución en la concentración de los precursores en el medio de reacción [15].

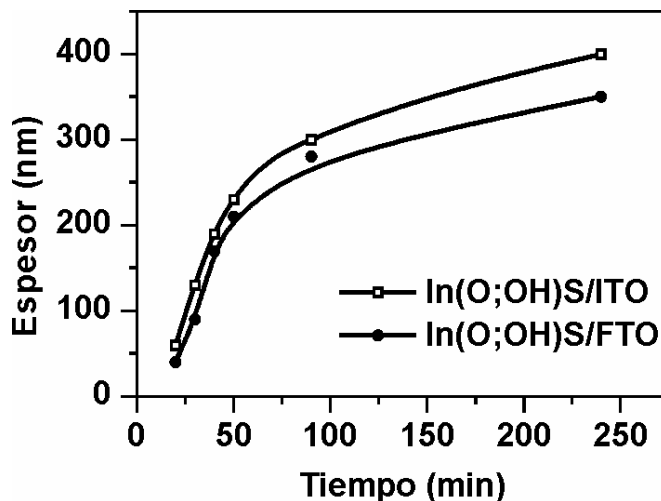


Figura 4. Variación del espesor de películas de In(O,OH)S depositadas por CBD.

2.3. Capas *buffer* libres de Cadmio

La necesidad de garantizar una fuente de energía totalmente renovable y ecológica exige la eliminación de materiales que sean tóxicos para el ambiente y/o el hombre, es así que se hace necesario garantizar que todos los constituyentes de la celda solar presenten el menor grado de toxicidad posible. Dentro de los materiales tóxicos, diferentes calcogenuros (utilizando azufre o selenio) formando compuestos con Indio, Zinc, Bismuto, Magnesio, en mezclas binarias y/o terciarios, obtenidos por diferentes métodos de síntesis, pueden utilizarse como capas *buffer*. Compuestos como In_2S_3 , In_2Se_3 , ZnSe y $(\text{Zn},\text{In})\text{Se}_x$ sintetizados por diferentes métodos han demostrado su potencial como capa *buffer* alternativa para remplazar las capas de CdS [16]. El mejor resultado obtenido con celdas solares libres de Cadmio en celdas CIGS utilizando evaporación física se ha reportado para In_2Se_3 y $(\text{Zn},\text{In})\text{Se}_x$ [17,18]; adicionalmente eficiencias del 15,3 % han sido reportadas con $(\text{Zn},\text{In})\text{Se}_x$ depositadas por co-evaporación [19]. Por su lado el $\text{In}(\text{O},\text{OH})\text{S}$ ya ha

demostrado su potencial uso como capa *buffer* alternativa, reportando eficiencias del 15,7 % con celdas solares de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [13,14]. Finalmente la ventana óptica $\text{ZnS}(\text{O,OH})/\text{ZnO}$ en celdas solares de CIGS ha reportado la mayor eficiencia en celdas solares libres de Cadmio con 18,6 % [19].

3. Perspectivas

La tecnología de película delgada hizo tránsito con éxito a la etapa de producción industrial gracias a los diferentes desarrollos tecnológicos que generaron a y en la actualidad una celda solar fabricada con estructura $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}/\text{Mo}$ tiene el record mundial de eficiencia en dispositivos de película delgada a escala de laboratorio, con un 20,1 % de eficiencia. Diferentes desarrollos a escala industrial han permitido la producción en masa de módulos CIGS con 13,5 % de eficiencia en Showa Shell [20], y módulos de CdTe con 10,9 % y 10 % de eficiencia en BP Solarex y First Solar respectivamente [21]. El concepto ventana óptica/capa absorbente le permitió a esta tecnología competir de una manera significativa con las celdas basadas en Silicio; y las capas *buffer* son uno de los componentes determinantes en la elevada eficiencia de estos dispositivos. Actualmente la búsqueda de nuevos materiales que puedan remplazar los constituyentes tóxicos de estas celdas es uno de los temas de más investigación en el área de la tecnología fotovoltaica. Se espera que los diferentes avances en tecnología de materiales permitan desarrollar nuevas herramientas y métodos de fabricación de semiconductores y seguramente el método CBD seguirá siendo una herramienta muy utilizada a pesar de los desarrollos que se logren debido a su gran versatilidad y facilidades de operación.

4. Conclusiones

Actualmente la tecnología de primera generación domina el mercado de las celdas solares, sin embargo la tecnología de película delgada desde hace varias décadas viene presentando un crecimiento significativo que le ha permitido posicionarse como una alternativa económica y novedosa. En este artículo se presentó una revisión de los conceptos referentes a las capas *buffer* y su gran importancia en las celdas solares de película delgada; adicionalmente se estudiaron conceptos teóricos relacionados con el proceso CBD, el método de síntesis de capas *buffer* más utilizado en el mundo para la obtención de este tipo de recubrimientos.

Referencias

1. Renewable Energy Policy Report.: Global Status Report. 2011 Update. P 1-80. (2001)
2. Miles, R., Zoppi, G., Forbers, I.: Mater. Today. 10, 20-28. (2007)
3. Kathleen M., Newham, J.: European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK, (2000)
4. Gode, F., Gumus, C., Zor, Á.M.: J. Cryst. Growth. 299, 136–141 (2007)

5. Conibeer, G.: Mater. Today. 10. 42-50. (2007)
6. Ben Nasr, T., Kamoun, N., Kanzari, M., Bennaceur, R.: Thin Solid Films 500, 4–8. (2006)
7. Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W.: Prog. Photovolt: Res. Appl. 17, 85. (2009)
8. Lockhande, C.D., Ennaoui, A., Patil, P.S., Giersig, M., Diesner, K., Muller, M., Tributsch, H.: Thin Solid Films. 340, 18. (1999)
9. Ladar, M., Popovici, E., Baldea, I., Grecu, R., Andrea, E.: J. All. comp. 434, 697-700. (2007)
10. Asenjo, B., Chaparro, A.M., Gutiérrez, M.T.: Thin Solid Films 515. 6036–6040. (2007)
11. Naghavi, N., Abou-Ras, D., Allsop, N., Barreau, N., Bücheler, S., Ennaoui, A., Fischer, C., Guillen, C., Hariskos, D., Herrero, J., Klenk, R., Kushiya, K., Lincot, D., Menner, R., Nakada, T., Platzer-Björkman, C., Spiering, S., Tiwari, A.N., Törndahl: Prog. Photovolt: Res. Appl. (2010)
12. Gangopadhyay, U., Kyunghae Kim, Mangalaraj, D., Junsin Yi.: Appl. Surf. Sci. 230. 364-370. (2004)
13. Hariskos, et al.: A novel cadmium free buffer layerfor Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 41-42, 345–353. (1996)
14. Spiering, et al.: CD-free Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar modules withIn₂S₃ buffer layer by ALCVD. Thin Solid films. 431/432, 359–363. (2003)
15. Hodes, G.: Chemical Solution Deposition of semiconductor films, Marcel Dekker, Inc. New York, (2002)
16. Hariskos, D., Spiering, S., Powalla, M.: Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules, Thin Solid films 480–481, 99–109 (2005)
17. Ennaoui, A., Siebentritt, S., Lux-Steiner, M.Ch., Riedl, W., Karg, F.: High-efficiency Cd-free CIGS thin film solar cells with solution grown zinc compound buffer layers, Solar Energy Materials and Solar Cells 67, 31. (2001)
18. Chaisitsak, S., Tokita, Y., Miyazaki, H., Mikami, R., Yamada, A., Konagai, M.: Control preferred orientation for Cu(In,Ga)Se₂ thin films and its effect on solar cell performance, Proceedings 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, pp. 1011. (2001)
19. Contreras, M.A., Nakada, T., Hongo, M., Pudov, O.A., Sites, J.R.: ZnO / ZnS(O,OH) / Cu(In,Ga)Se₂ / Mo solar cell with 18.6 % efficiency. 3rd World Conference on Photovoltaics Energy Conversion, Osaka. Japan (2003)
20. Tanaka, Y., Akema, N., Morishita, T., Okumura, D., Kushiya, K.: Conference Proceedings, 17th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, October 2001; 989–994. (2001)
21. Cunningham, D., Davies, K., Grammond, L., Mopas, E., O'Connor, N., Rubcich, M., Sadeghi, M., Skinner, D., Trumbly, T.: 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Alaska, September 2000; 13–18. (2000)



Raman investigation of electric field induced molecular
modifications in organic field effect transistors
Beynor Antonio Paez Sierra, Fredy Giovanni Mesa
Rodriguez

Raman investigation of electric field induced molecular modifications in organic field effect transistors

Beynor Antonio Paez Sierra^{12*}, Fredy Giovanni Mesa Rodríguez^{3**}

¹ Thin Films Group, Physics Department, Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia

² Institut für Physik, TU-Chemnitz, 09070 Chemnitz, Germany

³ Universidad Libre, Departamento de Ciencias Básicas. Bogotá, Colombia

FECHA DE ENTREGA: MARZO 14 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: ABRIL 4 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Abstract. The influence of external electric fields on the vibrational properties of Pentacene-based field effect transistors were investigated by Raman spectroscopy. The monitored Raman bands were in the range from 1100 cm^{-1} to 1200 cm^{-1} , where a broad band is present and enhanced due to the external electric field. The process is modeled by density functional theory (DFT) at the B3LYP/3-21G level. Additionally, the relaxation of the Raman bands after the removal of the external field was determined from an exponential Debye like decay fitting to be approximately 94 min, this finding indicates that a long relaxation time ca. 8 h is required in order to recover the original structure. Experimentally and theoretically was demonstrated that the applied electric fields induce artificial traps in the organic layer mediated by charge carrier-dipole interaction.

Keywords: pentacene, Raman spectroscopy, organic transistors, DFT.

Resumen. La influencia del campo eléctrico externo sobre las propiedades de transistores de efecto de campo basados en el Pentaceno fueron investigadas a través de espectroscopia Raman. El monitoreo de las bandas Raman fue en el rango de 1100 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} , donde una banda

* Físico (1996: Tesis con mención meritoria) con Maestría (1999) y énfasis en energía solar. Doctorado en la Technische Universität Chemnitz Alemania (2008) con énfasis en electrónica orgánica, espectroscopia Raman, UV vis, infrarrojo, fotoluminiscencia, experto en el área experimental de investigación y desarrollo de dispositivos basados en nanofotónica y nanotecnología. Temas de interés: nanofotónica, sensorica, electrónica plástica molecular, energía solar, aplicaciones en la industria. bpaez@javeriana.edu.co

** Licenciado en Física (2003), Magister en Física (2006) y Doctor en Física (2010 con Tesis Doctoral Meritoria) énfasis en energía solar y física de semiconductores. Los resultados del trabajo de investigación y de docencia están reportados en 38 publicaciones nacionales e internacionales. Temas de interés: energía solar fotovoltaica, semiconductores, electrónica orgánica, espintrónica. fredyg.mesar@unilibrebog.edu.co

ancha está presente y mejorada debido al campo eléctrico externo. Este proceso es modelado a través de la Teoría de Densidad Funcional (DFT) a nivel B3LYP/3-21G. Adicionalmente, la relajación de las bandas Raman después de remover el campo externo fue determinado a partir de un ajuste del decaimiento exponencial de Debye aproximado en 94 min, indicando un largo tiempo de relajación. 8 horas son requeridas para retomar su estructura original. Experimentalmente y teóricamente fue demostrado que el campo eléctrico aplicado induce a trampas artificiales en la capa orgánica mediado por la interacción carga-dipolo.

Palabras Clave: pentaceno, espectroscopia Raman, transitorios orgánicos, TDF.

1. Introduction

The advance of flexible electronics in recent years has made promising applications in electronic papers, radio-frequency identification (RFID) tags, and electronic signage etc. Therefore, organic electronic devices including organic light-emitting diodes (OLEDs) [1], organic thin-film transistors [2] and organic photovoltaic cells [3] have been investigated extensively because of their unique features such as low-temperature processing, low cost, light weight and mechanical flexibility. Today still is required a huge scientific investment to understand these materials. Some important issues to characterize the organic/inorganic or organic₁/organic₂ interfaces are trap and stress states [4]. Among the optical techniques, Raman spectroscopy allows one to derive detailed and specific information on a molecular level that other laser or electronic spectroscopic methods can provide only to a limited extent [5,6]. Raman spectroscopy is a non-destructive technique and requires minimal or no sample preparation. The vibrational spectrum is a fingerprint that belongs to a specific system. Therefore, chemical identity, reactivity, diffusion, charge states, phenomenology at interfaces, mechanical and electrical stress and many others are capable to be investigated by Raman spectroscopy [7,8]. Additionally, the vibrational investigation permits energetically to resolve fine-structure features, i.e. a 1000 cm⁻¹ Raman shift corresponds to about 123.9 meV. Here the analysis resolves energies as better as 10 meV.

In addition, taking the advantage of Raman spectroscopy to detect charge states, it is worth to apply electric fields to the molecular structure. Therefore, charge displacement of the electrons in the outer shell of the atoms is promoted. The induced electronic rearrangement results in induced dipoles. Thus, shifts of the Raman bands, and/or modifications of the modes intensity [9], enhancement or quenching [10], alteration of the normal molecular absorption and distortion are observed. The changes produced by the electric field named electronic or geometric distortions are understood as symmetry breakdown of the molecule [11].

The paper is organized as follows. In section 2, the experimental procedure is described. In section 3, the theoretical simulation based on density functional theory of the molecular orbitals of a pentacene molecule under electric fields is

illustrated. Then, the combined electric and Raman measurement in a field effect transistor with pentacene as active layer is discussed. Finally, some concluding remarks are addressed.

2. Experimental

The OFET devices were fabricated using heavily doped *p*-type silicon substrates covered by a high quality thermally grown oxide with a thickness of about 150 nm acting as gate electrode and gate oxide, respectively. Afterwards, a thin Ni wetting layer of 5 nm was deposited onto the gate dielectric, and subsequently DC-sputtering of Au on top of it was done, resulting in an improved adhesion of the gold contacts on the SiO₂ substrate. The channel was patterned by UV contact-lithography and lift-off with ultrasonic agitation in acetone. The final geometry of the channels consists of a width and length of $W \times L = 180 \mu\text{m} \times 16 \mu\text{m}$, respectively (cf. Figs. 1a-1b). As an organic material, Pentacene (Fig. 1c) purchased from Sigma Aldrich was thermally evaporated as received. The deposition rate was kept at about 1 Å/s and with a pressure of 2×10^{-6} mbar until the film reached a thickness of about 30 nm.

In order to prove the operation of the OFET a typical *ex situ* output drain-current characteristics for different gate voltages is displayed in fig. 1d, the measurement was performed at atmospheric and darkness conditions with a Keithley 238 high current source/measure unit controlled by a computer.

The Raman scanning spectroscopy (RSS) investigations were carried out in a fully atomized LabRAM ARAMIS spectrometer from Jobin Yvon HORIBA. The setup is equipped with three excitation laser lines provided by two solid state lasers (AlGa, Nd:YAG) and a gas laser (HeNe); a true confocal OLYMPUS microscope with various objectives, motorized *x-y* stage or sample holder with step resolution of about 500 nm, and motorized objective along the *z*-axis. Polarizers, knotch filters, turret with various gratings, and a high resolution Peltier-cooled CCD camera (256×1024 pixels). The OFET channel was analyzed in the back scattering configuration (cf. Figure 1a). A 632.8 nm (1.96 eV) light from the He-Ne laser and an intensity of 0.1 mW was used as excitation source. The light was focused on the sample through a ×100 objective resulting in a laser spot of ca. 1 μm diameter. The Raman setup is coupled to the drain-current voltage stage, for the combined Raman and electric field measurements, drain and source were in short circuit while the electric field was controlled by the gate terminal.

3. Influence of external electric fields on the molecular properties

3.1. Theoretical simulation

Influence of external electric fields on the molecular properties was theoretically simulated. Density functional theory (DFT) calculations were performed at the

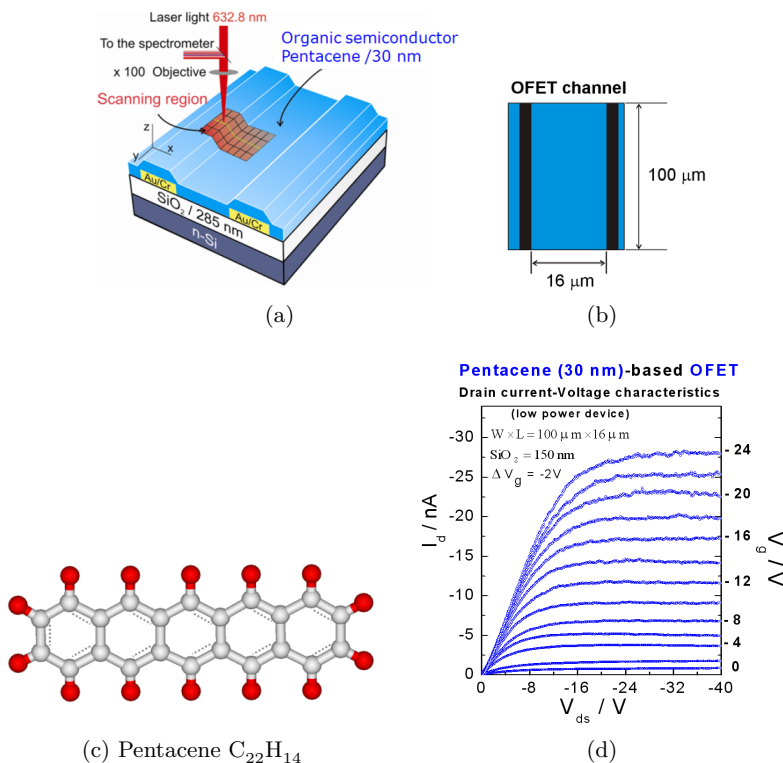


Fig. 1. Experimental (a) scheme of the organic field effect transistor (OFET) structure, (b) geometry of the channel. (c) Molecular structure of the organic semiconductor Pentacene (C₂₂H₁₄), and (d) typical *ex situ* output characteristics measured in darkness and under atmospheric conditions.

B3LYP/3-21G level in Gaussian 98. The simulation considers one pentacene molecule and exposed to electric fields. Figure 2 shows the orientation of the electric field and its effect on the molecular band-gap. It is found that the highest modification of the band-gap occurs when the electric field is applied along the *y* axis, which corresponds to the highest delocalization of the electronic cloud. According to previous results, the pentacene molecule grows perpendicular to the dielectric substrate i.e. with the “*y*-axis” perpendicular to the SiO₂ substrate. Therefore, significant changes for gate voltages are expected.

3.2. Experimental results: Raman spectroscopy measurements

In fig. 3a the experimental results of Raman spectroscopy with electric fields are shown. During the experiment the drain and source contacts were set in short circuit, while the gate contact was set to different voltages. The gate voltages

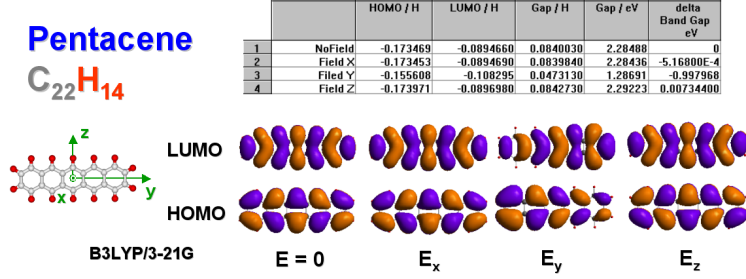


Fig. 2. DFT simulation of the influence of an applied electric field ($\mathbf{E}(o, x, y, z)$) on the molecular band gap and HOMO–LUMO states in Pentacene (H: Hatree = 27.2 eV).

were modified from 0 V and in steps of -4 V to a final voltage of -24 V. The most significant modification of the Raman bands was found to occur at the molecular in-plane C–C ring and C–H vibrations with A_g symmetry. For the experiment, the Raman intensity followed a square law dependence with the applied gate field; this is summarized in the correlated fitting illustrated in fig. 3b. Additionally, no changes in bands positions were observed. The Raman signal is dependent on the polarizability modulation of the investigated media. Consequently, one expected signature is the change of the Raman intensity (cf. Fig. 3)

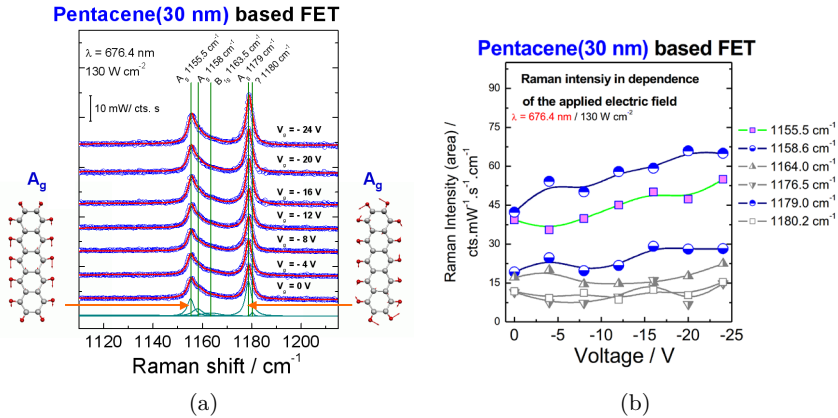


Fig. 3. Experimental measurements of the Raman bands in Pentacene (30 nm)/FET. (a) Raman spectra for different applied fields. (b) Correlated fitting of the Raman intensity as a function of the applied gate voltage.

The gradual enhancement of the Raman bands in response to the increase of the gate voltage provides an indication as to the formation of the conductive

channel in the pentacene-based FET. The experiment was then carried out by switching off the gate field and *in situ* monitoring of the vibrational bands relaxation, as illustrated in fig. 4. The timedecay constant was found to be about 94 min. This finding indicates that a long relaxation time ca. 8 h is required in order to recover the original structure.

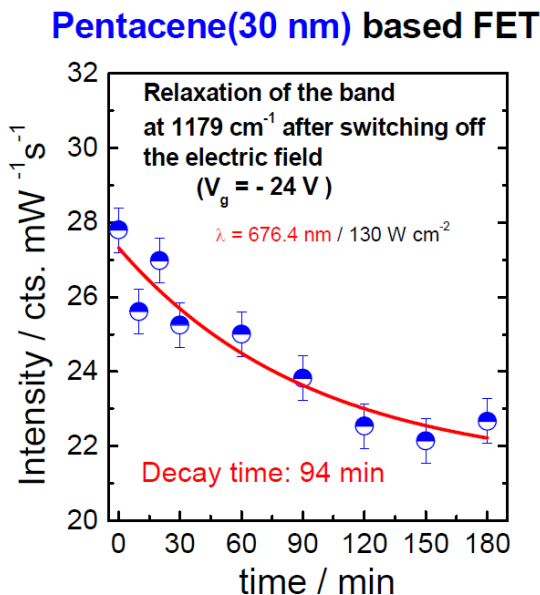


Fig. 4. Time decay of the Ag band at 1179 cm^{-1} after switching off the electric field.

4. Conclusions

The influence of electric fields on molecular properties has been investigated by density functional theory (DFT), and experimentally with a combination of Raman spectroscopy and electrical characterization. The theoretical calculations showed an alteration of the molecular band-gap, vibrational and electronic states and removal of degeneracy when the investigated structure had a multiplicity of states at a given energy level.

The experimental results of Raman spectroscopy with electric fields in OFETs demonstrated a proportionality between the Raman signal and the applied field, which for pentacene (30 nm)-based FETs increases until applied voltages of about -20 V , followed by an attenuation for higher fields. The behavior suggests

considering competing phenomena between induced charge density and the creation of dipole–anion sites induced by the external field.

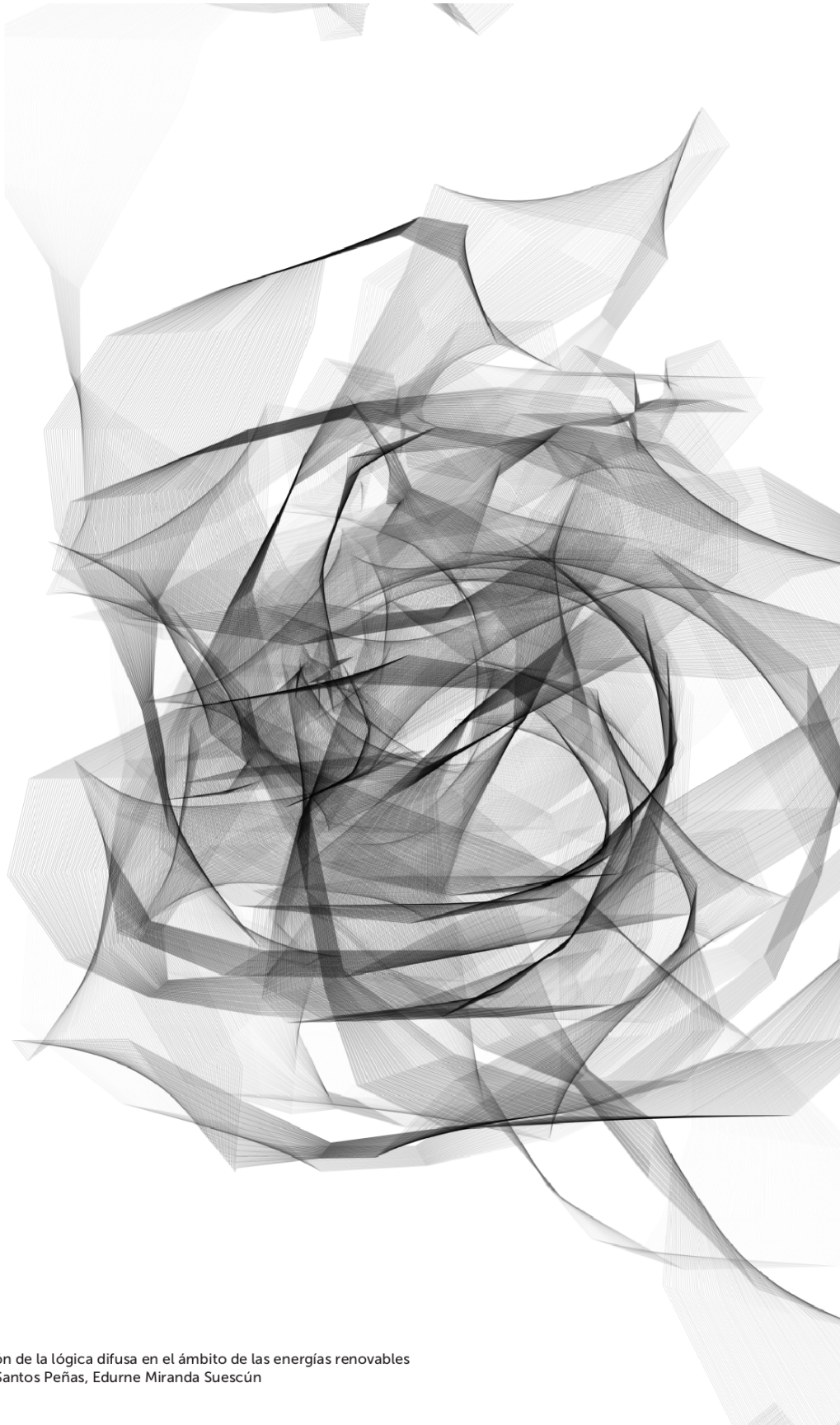
The subsequent vibrational measurements after switching–off the electric field indicate a dynamic relaxation of the Raman cross section with a time constant of about 94 min. The experiment predicted a long recovery time for the device.

5. Acknowledgements

B.A.P.S. is indebted to Klaus Schröter and Franz Padinger at NANOIDENT Technologies AG Austria, D.R.T. Zahn at TU Chemnitz, and QUBITeXp International Trade S.A.S. Colombia.

References

1. Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burns P.L., Holmes, A.B.: *Nature* 347 , p. 539. (1990)
2. Sirringhuas, H., Tessler N., Friend, R.H.: *Science* 280, p. 1741. (1998)
3. Tu, G., Gao, J., Hummelen, J.C., Wudl F., Heeger, A.J.: *Science* 270, p. 1789. (1995)
4. Thurzo, I., Paez, B., Méndez, H., Scholz, R., Zahn, D.R.T.: *phys. stat. sol. (a)* 203, p. 2326. (2006)
5. Brillante, A., Bilotti, I., Albonetti, C., Moulin, J.-F., Stoliar, P., Biscarini, F., de Leeuw, D.M.: *Adv. Mater.* 2007; p. 1. (2007)
6. Griffiths, P. R.: *Infrared and Raman Spectroscopic Imaging*, (Eds: R. Salzer and H. W. Siesler), WILEY, Weinheim , 2009, chap. 1. (2009)
7. Shand, M.L., Richter, W., Burstein, E., Gay, J.G.: *J. Nonmmetals* 1, p. 53. (1972)
8. Colomban, P.: *Spectroscopy Europe* 15, p. 8. (2003)
9. Ralph, S.E., Wolga, G.J.: *Phys. Rev. B* 42, p. 1353. (1990)
10. Jeong, T.S., Youn, C.J., Han, M.S., Yang, J.W., Lim, K.Y.: *App. Phys. Lett.* 83, p. 3483. (2003)
11. Tóbk J., Dal Corso, A.: *J. Chem. Phys.* 120, p. 9934 (2004)



Aplicación de la lógica difusa en el ámbito de las energías renovables

Matilde Santos Peñas*, Edurne Miranda Suescun**

Facultad de Informática, Universidad Complutense de Madrid, c/ Profesor García
Santesmaes s/n, 28040-Madrid, España

FECHA DE ENTREGA: FEBRERO 21 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: MARZO 13 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Resumen En este artículo se presenta la aplicación de una de las técnicas de *Soft Computing*, la lógica *fuzzy* o lógica difusa, al control de un sistema complejo y altamente no lineal como es un aerogenerador. Se describe el funcionamiento de estos sistemas eólicos, especificando las diferentes zonas de comportamiento que dan lugar a no linealidades difíciles de controlar por un solo regulador. Se han desarrollado los pasos necesarios para describir cómo se diseña y aplica un sistema basado en lógica difusa que se pueda aplicar a todas las zonas. Este controlador regula el ángulo de cabeceo y el par del aerogenerador. Se muestran resultados de simulación que validan la aplicabilidad de esta técnica inteligente para estos sistemas.

Palabras Clave: inteligencia artificial, lógica difusa, control *fuzzy*, aerogeneradores

Abstract In this paper we present an application of Soft Computing techniques to a control problem. More specifically, we have applied fuzzy logic to control a wind turbine. These wind-driven generators are complex and highly non-linear systems. Firstly, the performance of these wind systems is described. They have different operating zones and therefore they are usually controlled by several controllers, one for each zone. The main goal of this paper is to develop an intelligent controller that works on every operating point. The design of a fuzzy controller for pitch angle and electric torque of a wind turbine is detailed. Simulation results are encouraging and show how this soft computing technique is suitable in order to control these types of complex systems.

Keywords: artificial intelligence, fuzzy logic, fuzzy control, wind turbines

* msantos@dacya.ucm.es

** emiranda@cerner.com

1. Introducción

El consumo de energía está muy relacionado con el crecimiento económico de una sociedad [7]. Históricamente, los combustibles fósiles como petróleo, carbono y gas natural han dominado el mercado de energía y todavía en el año 2009 contribuyeron con un 81 % a la demanda energética mundial [2]. Sin embargo, el uso de los combustibles fósiles presenta una serie de complicaciones. Por un lado, la reproducción de los combustibles fósiles no tiene lugar a una velocidad significativa y, en consecuencia, pueden ser considerados como recursos finitos, con la repercusión que eso conlleva en el precio y el posible peligro de agotamiento de las reservas. Además, es importante hoy en día considerar el impacto ambiental derivado del uso de los combustibles fósiles, tanto a escala local como global.

Factores como éstos han contribuido al rápido crecimiento de las energías renovables en las últimas décadas [11,2,7], y aparecen como una solución importante para el futuro. Las energías renovables ofrecen la posibilidad de generar electricidad y calor prácticamente sin emisiones, a bajos precios de operación y de manera sostenible. Además, lógicamente, los distintos países tienen mucho interés en aprovechar sus recursos renovables locales. Por ejemplo, España ha evolucionado como uno de los países líderes en las áreas de energía solar y eólica. España en el 2011 tenía una contribución eólica del 16 % a la demanda anual, según el informe de la Red Eléctrica Española [6].

Las energías renovables tienen muchas ventajas, pero también presentan ciertos desafíos importantes. Una de las desventajas es la variabilidad de la fuente, sobre todo en el caso de la energía eólica. No es posible garantizar las condiciones ambientales con anticipación y, en consecuencia, tampoco el suministro. Además son sistemas difíciles de controlar debido a esta variabilidad.

Por otro lado, la *inteligencia computacional* está aportando soluciones a problemas reales hasta ahora no abordadas por su complejidad. En concreto, las técnicas de *Soft Computing* han sido aplicadas con éxito en numerosas aplicaciones, donde el control inteligente ha permitido solventar situaciones y sacar el máximo partido tanto recursos como instalaciones [10].

En esta investigación se muestra cómo se puede plantear la aplicación de la lógica difusa (*fuzzy logic*) al control de aerogeneradores, con el objetivo de hacer ver que esta técnica inteligente permite un mejor aprovechamiento de los recursos energéticos naturales.

Los aerogeneradores son sistemas complejos, no lineales, con funcionamiento dependiente de la zona de trabajo. Por ese motivo pensamos que la aproximación con lógica difusa es idónea. La motivación y objetivos del estudio son los siguientes:

- Actualmente la obtención de modelos fiables de aerogeneradores es complicada. Existen varios simuladores que permiten emular con cierta precisión aerogeneradores concretos, específicos. La mayoría de estos simuladores son capaces de calcular modelos lineales que son utilizados para el diseño de controladores, pero no dejan de ser modelos teóricos y, aunque pueden servir para el estudio de nuevas estructuras de control, normalmente los controladores diseñados con ellos no son directamente utilizables con las máquinas

reales. Por ese motivo se han comenzado a realizar trabajos de identificación de modelos. En cualquier caso, la utilización de control difuso permitiría el diseño de un controlador sin necesidad de conocer la máquina en profundidad y sólo basado en las características de su curva de funcionamiento.

- Uno de los principales problemas de los controladores actuales es su funcionamiento en la zona de transición, ya que presentan al menos dos puntos de operación. Como los controladores convencionales están compuestos por dos lazos paralelos, la transición entre las dos zonas principales de funcionamiento del aerogenerador se arregla mediante saturaciones de uno u otro lazo, pero esta solución no permite una transición clara, y lleva asociada un aumento de las cargas en el aerogenerador. Es de esperar que si se utiliza un controlador difuso en el que se definen las reglas adecuadas que sirvan para todas las zonas de funcionamiento, el control en la zona de transición proporcione mejores resultados que los obtenidos con los controladores convencionales.

Por lo tanto el objetivo final de este trabajo de investigación es diseñar un sólo controlador difuso que funcione en todas las zonas de operación del aerogenerador.

El artículo está organizado como sigue. En la sección 2 se presentan los fundamentos del control basado en lógica *fuzzy*. En la sección 3 se describe el funcionamiento de un aerogenerador. En la sección 4 se detalla el diseño de un controlador difuso para un aerogenerador y se comentan los resultados de la simulación. El artículo termina con las conclusiones.

2. Fundamentos del control basado en lógica difusa

Una de las características esenciales de la lógica difusa es que permite utilizar el lenguaje ordinario como lenguaje de descripción en un ordenador, incorporando así el conocimiento de un experto en una tarea determinada. Introduce la imprecisión y la subjetividad propia de la actividad humana en un procedimiento automatizado. La lógica difusa emula una de las funcionalidades “inteligentes” de los seres humanos: el razonamiento con incertidumbre [9].

La lógica difusa parte de la redefinición del mismo pilar básico de las matemáticas: el concepto de conjunto [12]. La función de pertenencia generalizada de un elemento x a un conjunto A , $\mu_A(x)$, no sólo valdrá 1 ó 0, sino que toma sus valores en un conjunto L , llamado conjunto de pertenencia. Ordinariamente se toma el conjunto de números reales comprendidos entre 0 y 1, inclusive: $L = [0, 1]$.

La teoría clásica de conjuntos es un caso particular de la teoría de conjuntos difusos, en los que la función de pertenencia toma exclusivamente valores 0 ó 1.

La función de pertenencia puede definirse de forma numérica, mediante un vector (para universos discretos y finitos), o de forma funcional, en cuyo caso tiene generalmente forma de campana, triangular, trapezoidal, etc. En este último caso además puede depender de algún parámetro que permita variar su forma, por ejemplo, de σ en la función $\mu_A(x)$ descrita por la siguiente ecuación:

$$\mu_A(x) = \exp\left(\frac{-(x - \mu_A(x))^2}{2\sigma_A^2}\right) \quad (1)$$

Un conjunto difuso A es un conjunto de pares ordenados de un elemento genérico x que pertenece al universo de discurso U , y su grado de pertenencia al conjunto.

$$A = \{x \mid \mu_A(x), \forall x \in U\} \quad (2)$$

Las operaciones entre conjuntos difusos se pueden aplicar de forma análoga a como se definen para los conjuntos convencionales. Se pueden definir así operaciones como la complementación, la unión o la intersección. Además, a los conjuntos difusos se les pueden aplicar operadores o reglas de modificación, que corresponden a los modificadores lingüísticos (adverbios) que se utilizan con frecuencia en el lenguaje natural.

La lógica difusa tiene el mismo aspecto sintáctico que la lógica de predicados. Sin embargo, no constituye como ella un sistema axiomático puesto que no permite a partir de unos axiomas derivar otras sentencias válidas.

La semántica de la lógica difusa se basa en el concepto de vaguedad formalizado en la teoría de conjuntos difusos, pretende interpretar las sentencias, por ello, se debe hallar su significado o, lo que es lo mismo, calcular un subconjunto difuso que corresponda a la interpretación verdadera de tal sentencia. Los subconjuntos difusos que pueden interpretar el significado de una sentencia se denominan valores de verdad lingüísticos.

Las reglas difusas son reglas de producción, de la forma condicional *si-entonces* donde tanto los valores de las variables lingüísticas del antecedente como del consecuente son conjuntos difusos, es decir, resultados lingüísticos con una semántica asociada.

2.1. Control difuso

Tradicionalmente los sistemas de control inteligente combinan la teoría clásica de control con técnicas de inteligencia artificial [10]. Los sistemas de control inteligentes de mayor implantación son los controladores difusos. El objetivo de estos controladores es intentar compensar las discrepancias entre los valores observados y los esperados, utilizando ciertas reglas de actuación, especificadas mediante descriptores lingüísticos. Por ejemplo, la utilización de términos tales como muy caluroso o poco rápido representan información cualitativa poco precisa, pero son un elemento sustancial del conocimiento humano. Estos sistemas son fáciles de entender por el experto y su implantación es sencilla.

Un sistema de lógica difusa puro está formado únicamente por dos componentes: una base de reglas difusas del tipo *si-entonces* expresadas en forma lingüística, y un mecanismo de inferencias difusas que busca en la base de reglas las que son aplicables a la situación actual y opera con ellas de forma que el espacio de entradas sea proyectado en el espacio de salidas. Sin embargo, es habitual que las entradas y las salidas de los controladores sean números precisos. Para poder utilizar reglas difusas a partir de entradas y salidas concretas se suele utilizar un *fuzzificador* a la entrada y un *defuzzificador* a la salida. Así el sistema de lógica difusa presenta la estructura del esquema de la figura 1. La *fuzzificación* es el proceso mediante el cual se transforma un valor numérico concreto en una

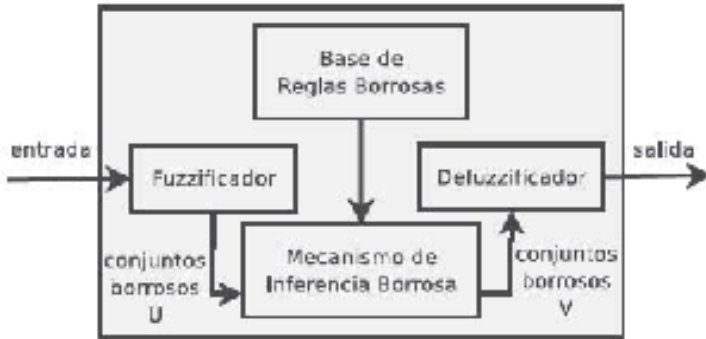


Figura 1. Sistema de lógica difusa.

variable de entrada en un conjunto difuso que representa dicho valor de forma imprecisa.

Si se desean utilizar reglas en un sistema de control, es necesario establecer qué términos lingüísticos van a ser utilizados. Para ello hay que dividir el universo de discurso o dominio en un número finito de conjuntos difusos, asociándoles una etiqueta lingüística a cada uno de ellos y asignándoles una función de pertenencia que los describa, para que puedan adoptar distintas formas.

La base de reglas difusas es la parte de la arquitectura del sistema de control difuso donde se almacena el conocimiento en forma de reglas. Un ejemplo de una de estas reglas sería:

SI x es **A** y z es **C** ENTONCES y es **F**

donde **A**, **C** y **F** son conjuntos *fuzzy*. En cada instante discreto, el mecanismo de inferencias puede activar una, varias o ninguna de las reglas. La activación de una regla significa que un conjunto difuso de entradas definido sobre $U = U_1 \times \cdots \times U_n$ (la entrada *fuzzificada*) es proyectado en un conjunto difuso de salida definido sobre V . Cada regla se activará en un grado distinto, dependiendo del grado en el que se satisfagan los antecedentes de la misma.

Durante el desarrollo de un sistema difuso, para establecer el mecanismo de inferencias de reglas, hay que seleccionar:

- Una interpretación de la implicación de las reglas *si-entonces*.
- Una regla de inferencia GMP (Modus Ponens Generalizado).
- Un operador de agregación para componer los resultados de las distintas reglas.

Una vez que la entrada ha sido procesada por el mecanismo de inferencias difusas, se obtiene una salida global, dada por un conjunto *fuzzy*. La *defuzzificación* se

utiliza para elegir un valor de salida preciso (representativo), a partir de este conjunto difuso de salida.

3. Descripción del funcionamiento de los aerogeneradores

La estructura más habitual del aerogenerador hoy en día consiste en tres palas unidas a un buje (Figura 2). Todo este conjunto gira a una velocidad relativamente baja y dependiente del viento existente. Por este motivo se acopla el eje de giro del conjunto a una caja multiplicadora cuyo eje de salida (a velocidades más altas) hace girar el generador eléctrico que produce la energía, la cual posteriormente será vertida a la red [3]. Debido a la dependencia del funcionamiento del aerogenerador



Figura 2. Aerogenerador de tres palas.

del viento existente se pueden distinguir diferentes zonas de funcionamiento, en cada una de las cuales el objetivo del sistema de control es diferente [1]. A vientos bajos, el objetivo consiste en maximizar la energía que se capta del viento; cuando el viento es suficientemente alto como para que el aerogenerador funcione a su potencia nominal, el objetivo de control debe ser mantener la máquina en dicha potencia. Entre ambas zonas de funcionamiento existe una zona de transición. La forma en la que el sistema de control actúa para obtener dichos objetivos es controlando la velocidad de giro.

Para explicar cómo se hace el control de velocidad, se puede considerar un modelo muy sencillo de aerogenerador en el que se suponen dos masas unidas

mediante un eje. Por un lado tendríamos el rotor eólico (conjunto buje + palas) y por otro el generador eléctrico (Figura 3). El conjunto girará cuando se le aplique

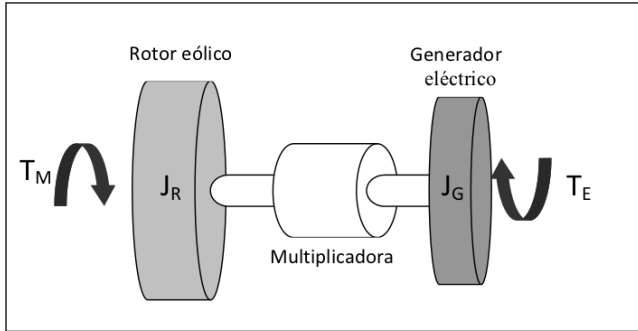


Figura 3. Aerogenerador modelado como sistema de dos masas.

un par motor (obtenido del viento) y se verá frenado por un par resistente (que corresponderá con el par eléctrico del aerogenerador). La velocidad resultante dependerá de los momentos de inercia de ambas masas.

Por lo tanto, según lo expuesto hasta ahora, el control de la velocidad del aerogenerador se puede realizar mediante el control del par obtenido del viento o mediante el control del par eléctrico del aerogenerador. Para el control de la energía obtenida del viento, lo que se hace es controlar el ángulo con el que las palas lo reciben (ángulo de *pitch* o cabeceo). De esta forma se controla el viento efectivo que las mueve y por lo tanto la fuerza obtenida. El caso del control del par eléctrico es más directo porque dicha variable puede medirse y controlarse directamente.

A la determinación de la velocidad de giro mediante la modificación de estas variables se le conoce como control de velocidad [8]. Asociado a este control se desarrolla el control del generador eléctrico, que corresponde con el funcionamiento de la electrónica de potencia necesaria para que el generador responda a las demandas de par calculadas en el control de velocidad, pero este control queda fuera del ámbito de este trabajo. Por encima de estos controles existe un control supervisor que se encarga de dar las consignas adecuadas para el control de velocidad y de potencia, según la curva de funcionamiento del aerogenerador. Esta curva de funcionamiento determina la potencia eléctrica producida para las diferentes velocidades de viento a las que el aerogenerador puede trabajar. Dicha curva tiene la forma mostrada en la figura 4. Como se puede observar en la curva de potencia, el aerogenerador sólo produce potencia entre dos velocidades de viento determinadas, denominadas velocidad de conexión y velocidad de corte. Para velocidades inferiores a la de conexión, la energía del viento es demasiado

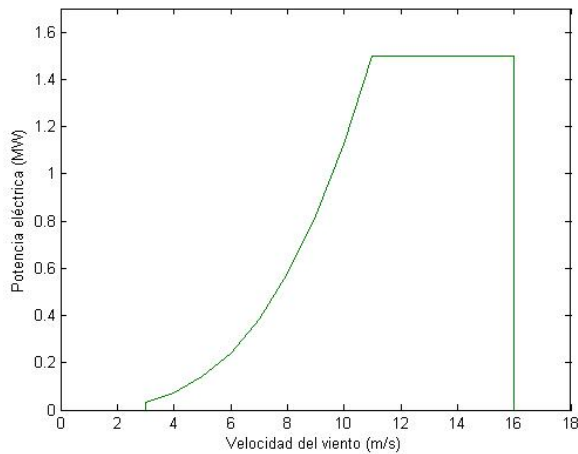


Figura 4. Potencia eléctrica *vs* velocidad del viento.

pequeña para producir potencia eléctrica, y para velocidades mayores que la velocidad de corte, podría ser peligroso para los componentes del aerogenerador.

Una vez explicado esto, se puede profundizar en el control de cada una de las zonas de funcionamiento del aerogenerador:

- **Zona 1:** cuando el viento es muy bajo se intenta mantener al aerogenerador girando a una velocidad menor que su velocidad nominal. En esta zona el control se realiza mediante la activación del lazo del par eléctrico mientras que el *pitch* es constante e igual a cierto valor de diseño.
- **Zona 2:** cuando la velocidad del viento es algo mayor pero no lo suficiente como para dar la energía correspondiente para producir la potencia nominal, lo que se intenta es obtener la máxima energía del viento posible. Esta potencia será mayor conforme aumenta la velocidad del viento ya que aumenta la energía del viento. Lo que se intenta optimizar es un parámetro que relaciona la velocidad de giro del rotor del aerogenerador con un valor de *pitch* óptimo. Por lo tanto para cada velocidad de viento (para cada punto de la curva de potencia) se pueden calcular fácilmente los valores de *pitch* y par eléctrico óptimos.
- **Zona 3:** cuando la potencia alcanza su valor nominal, ésta se debe mantener constante, por lo tanto ya no interesa obtener la máxima energía del viento sino mantener esta potencia y esa velocidad de giro constante. Para ello se varía el ángulo de *pitch* para desear par motor y mantener la potencia nominal sin que el generador eléctrico se acelere.

Teniendo en cuenta que la velocidad del generador varía dependiendo de la zona de funcionamiento, se ha generado la figura 5 donde se muestra esta dependencia.

Esto describe en general el funcionamiento del control de un aerogenerador

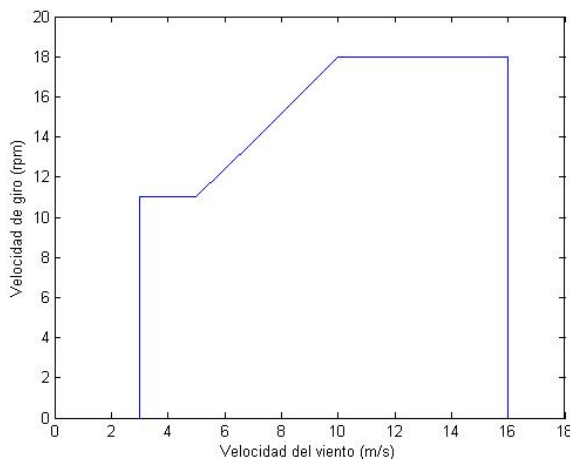


Figura 5. Velocidad de giro del rotor *vs* velocidad del viento.

aunque, hoy en día, ya que las máquinas son cada vez más grandes y están mejor diseñadas, se está restando importancia al objetivo de maximizar la potencia eléctrica obtenida, porque el control se está enfocando, en gran medida, a la disminución de las cargas a las que se ven sometidos los componentes mecánicos para poder aumentar su tiempo de vida. Con esa idea se van incorporando una serie de filtros ajustados a las diferentes frecuencias características del sistema.

4. Diseño de un controlador basado en lógica difusa para un aerogenerador

Como se ha dicho anteriormente, la estructura de control más habitual consiste en la utilización de dos lazos de control en paralelo. Ambos controles se encargan de controlar la velocidad de giro del generador pero en uno se utiliza como variable manipulada el ángulo de *pitch* y en el otro el par eléctrico del generador [5]. La activación de uno u otro lazo se realiza según la zona de funcionamiento en la que se encuentre el aerogenerador, de forma que sólo se activan cuando deben controlar la velocidad de giro y, en caso contrario, se saturan al valor correspondiente.

Por lo tanto se puede deducir que los modelos de aerogenerador necesarios para el diseño del control deben ser modelos multivariables con tres entradas (la velocidad del viento, el ángulo de *pitch* y el par del generador), y una salida, que

corresponde con la velocidad del generador eléctrico. De estas tres entradas, el viento no es una entrada propiamente, ya que no se puede manipular, por lo que sería más correcto considerarlo como una perturbación.

Mientras que las variaciones del ángulo de *pitch* son lentas, debido al gran tamaño de las palas, las variaciones del par eléctrico en el generador son algo más rápidas. Hay que tener en cuenta que en el primer caso se actúa sobre un sistema mecánico y en el segundo sobre un sistema eléctrico, el cual siempre posee dinámicas más rápidas.

Hay otra circunstancia a tener en cuenta en estos modelos. Debido al giro de las palas, el par motor captado por las palas en su barrido contiene componentes periódicas cuyo periodo, en un aerogenerador tri-pala, corresponde con un tercio del periodo de giro de las palas. Esta periodicidad está causada principalmente por tres efectos:

- Por las componentes del viento no perpendiculares al plano de giro, pues éstas provocan que la velocidad relativa del viento sobre las palas dependa de su ángulo de azimut (el ángulo barrido en su giro).
- Por la presencia de la torre que crea perturbaciones en sus alrededores y que afectan, permanentemente sobre la energía captada del viento, cada vez que una de las palas pasa cerca de la torre.
- Y por último porque, habitualmente, el plano de giro de las palas no es completamente perpendicular al plano del suelo, lo que provoca desequilibrios periódicos debidos al peso de los diferentes elementos del aerogenerador.

Por último, hay que indicar que la ganancia estática de los modelos entre velocidad del generador y ángulo de *pitch* varía dependiendo de la velocidad de viento, por lo que normalmente, en los controladores convencionales, este lazo tiene una estrategia de control de ganancia programada.

En este trabajo se ha basado en el modelo de aerogenerador descrito en [4]. Tiene en cuenta las no linealidades del comportamiento de estos dispositivos.

4.1. Estructura del regulador difuso

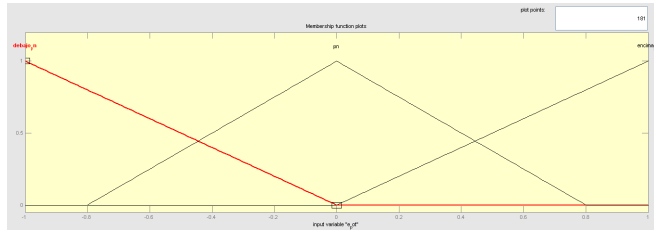
Teniendo en cuenta lo anterior, se ha definido un regulador basado en lógica *fuzzy*, tanto para el lazo que corresponde al control del ángulo de cabeceo o *pitch*, como para el par.

Como entradas de control se consideran el error en la velocidad de giro del generador (e_w) y en la potencia eléctrica (e_{pot}), así como sus derivadas (de_w , de_{pot} , respectivamente). El error se define como la diferencia entre el valor de referencia o salida deseada y el valor actual. Para trabajar con estas variables se han definido una serie de funciones de pertenencia mediante las cuales se intentan identificar las siguientes situaciones del cuadro 1. En las figuras 6 y 7 se muestran a modo de ejemplo las funciones de pertenencia asociadas a las variables error de potencia y derivada del error de velocidad del aerogenerador, respectivamente. Se han definido con forma triangular y están uniformemente distribuidas en los correspondientes universos del discurso. Como

$e_{pot} > 0$	Por debajo de la potencia nominal
$e_{pot} = 0$	En potencia nominal
$e_{pot} < 0$	Por encima de la potencia nominal
$de_{pot} > 0$	Nos alejamos de la potencia nominal
$de_{pot} = 0$	Nos mantenemos igual respecto a la potencia nominal
$de_{pot} < 0$	Nos acercamos a la potencia nominal
$e_w > 0$	Por debajo de la velocidad nominal
$e_w = 0$	En velocidad nominal
$e_w < 0$	Por encima de la velocidad nominal
$de_w > 0$	Nos alejamos de la velocidad nominal
$de_w = 0$	Nos mantenemos respecto a la velocidad nominal
$de_w < 0$	Nos acercamos a la velocidad nominal

Cuadro 1. Zonas de trabajo del aerogenerador.

se puede observar, estas funciones de pertenencia están enfocadas al control en la zona de par nominal. Para el funcionamiento en el resto de zonas es necesario definir más funciones de pertenencia que permitan conocer no sólo si se está por encima o debajo, acercándonos o alejándonos de las condiciones nominales, sino también cuánto alejados o cercanos estamos. Como el objetivo de este trabajo es mostrar la viabilidad de una de las técnicas de *soft computing* en una aplicación real, se ha mantenido el problema en términos simples para no oscurecer su comprensión.

**Figura 6.** Funciones de pertenencia para la variable de entrada “error de potencia”.

Las variables de salida con las que se está trabajando son el ángulo de *pitch* y el par del generador, para las cuales se han definido tres funciones de pertenencia como se muestra a continuación en la figura 8 tanto para el par de potencia, como para el ángulo de cabeceo.

Tanto el modelo del aerogenerador como los controladores están diseñados en Matlab /Simulink, en concreto se ha utilizado la herramienta Fuzzy de Matlab. Una vez definidas las variables, se determinan las reglas del controlador difuso

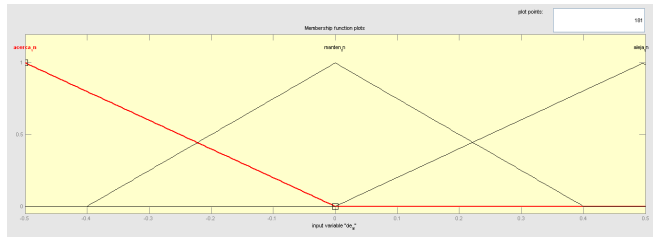


Figura 7. Funciones de pertenencia para la variable de entrada “derivada del error de velocidad”.

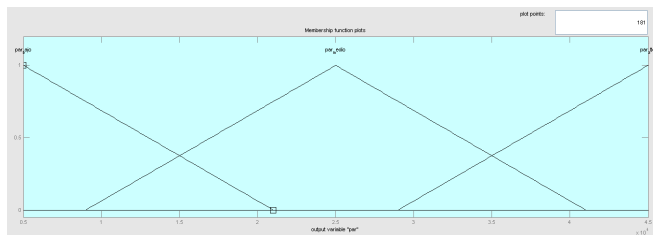


Figura 8. Funciones de pertenencia para la variable de salida par.

que inferirán la acción de control, en función de los valores de las entradas. Las reglas son del tipo:

$$\text{IF } x \text{ is } \mathbf{A} \text{ and } y \text{ is } \mathbf{B} \text{ THEN } z \text{ is } \mathbf{C}$$

donde **A**, **B**, y **C** son conjuntos difusos. En nuestro caso, se han definido realmente dos controladores *fuzzy*, cada uno de los cuales tienen dos entradas y una salida. Por lo tanto, las reglas son como se muestran en la figura 9. Estas reglas corresponden a la acción de controladores del tipo *fuzzy-PD*, con acción proporcional y derivativa. La superficie de control generada para cada uno de ellos es la presentada en la figura 10. Como se puede observar, su comportamiento es claramente no lineal. La configuración del sistema depende del diseñador. En este caso se ha implementado la conectiva “and” como el mínimo, y se ha aplicado el centro del área como método de *defuzzificación*.

En la figura 11 se muestra el resultado del controlador de potencia. Como se pueda observar, las fluctuaciones del viento influyen bastante en la estabilidad de la salida.

No se han obtenido muy buenos resultados debido a la complejidad del modelo y porque no existe un método sistemático para la sintonía de los controladores difusos. Sin embargo, el controlador sí consigue mantener la salida en torno a la referencia, a pesar de la variabilidad de las entradas.

1. If (e_pot is debajo_pn) and (de_pot is aleja_pn) then (par is par_alto) (1)
2. If (e_pot is debajo_pn) and (de_pot is manten_pn) then (par is par_alto) (1)
3. If (e_pot is debajo_pn) and (de_pot is aleja_pn) then (par is par_medio) (1)
4. If (e_pot is pn) and (de_pot is aleja_pn) then (par is par_alto) (1)
5. If (e_pot is pn) and (de_pot is manten_pn) then (par is par_medio) (1)
6. If (e_pot is pn) and (de_pot is acerca_pn) then (par is par_bajo) (1)
7. If (e_pot is encima_pn) and (de_pot is aleja_pn) then (par is par_medio) (1)
8. If (e_pot is encima_pn) and (de_pot is manten_pn) then (par is par_bajo) (1)
9. If (e_pot is encima_pn) and (de_pot is acerca_pn) then (par is par_bajo) (1)
10. If (e_w is debajo_vn) and (de_w is aleja_vn) then (pitch is pitch_grande) (1)
11. If (e_w is debajo_vn) and (de_w is manten_vn) then (pitch is pitch_grande) (1)
12. If (e_w is debajo_vn) and (de_w is acerca_vn) then (pitch is pitch_mediano) (1)
13. If (e_w is vn) and (de_w is aleja_vn) then (pitch is pitch_grande) (1)
14. If (e_w is vn) and (de_w is manten_vn) then (pitch is pitch_mediano) (1)
15. If (e_w is vn) and (de_w is acerca_vn) then (pitch is pitch_pequeño) (1)
16. If (e_w is encima_vn) and (de_w is aleja_vn) then (pitch is pitch_mediano) (1)
17. If (e_w is encima_vn) and (de_w is manten_vn) then (pitch is pitch_pequeño) (1)
18. If (e_w is encima_vn) and (de_w is acerca_vn) then (pitch is pitch_pequeño) (1)

Figura 9. Conjunto de reglas difusas de los controladores del aerogenerador.

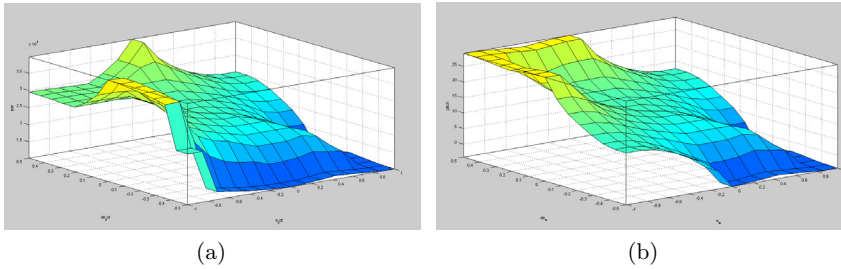


Figura 10. Superficie de control del sistema difuso para el controlador del par (a) y del ángulo de cabeceo (b).

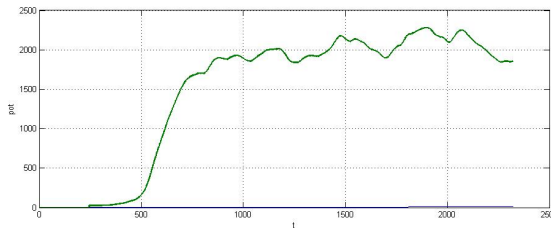


Figura 11. Salida del controlador difuso de potencia del aerogenerador.

5. Conclusiones

Se ha demostrado cómo la aplicación de una de las técnicas del *soft computing*, en concreto la lógica *fuzzy*, permite abordar problemas complejos como es el control de sistemas altamente no lineales. En este caso, se ha aplicado a un aerogenerador.

Se ha mostrado cómo se tratan las variables de este sistema de forma difusa, estableciendo conjuntos *fuzzy* dentro de su rango de variación y definiendo unas reglas que permitan inferir la salida del sistema. En concreto se han diseñado dos controladores difusos, uno para el ángulo de cabeceo y otro para el par de un aerogenerador de tres palas.

6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Proyecto CICYT DPI2009 – 14552 – C02 – 01 del Ministerio de Ciencia e Innovación de España.

Referencias

1. Burton, T., Sharpe, D., Jenkins N., Bossanyi E.: Wind energy handbook. John Wiley & Sons (2001)
2. IEA International Energy Agency. Key World Energy Statistics. <http://www.iea.org> (2011)
3. Khan, M. J., Iqbal, M.T.: Analysis of a small wind-hydrogen stand-alone hybrid energy system. Applied Energy 86, 2429-2442 (2009)
4. Mikati, M., Santos, M., Armenta, C.: Modelado y Simulación de un Sistema Conjunto de Energía Solar y Eólica para Analizar su Dependencia de la Red Eléctrica, RIAI, in press (2012)
5. Muljadi E., Butterfield C.P.: Pitch-Controlled Variable-Speed Wind Turbine Generation, IEEE Trans. on Industrial Applications, 37, 1, 240-246 (2001)
6. REE, Red eléctrica de España. Avance del informe. <http://www.ree.es/> (2011).
7. REN21 Renewable Energy Network for the 21th Century. Renewable Global Status Report. <http://www.ren21.net/> (2011)
8. González, M., Vázquez F., Morilla F.: Control Multivariable Centralizado con Desacoplo para Aerogeneradores de Velocidad Variable. RIAI 7(4), 53-64 (2010)
9. Santos, M.: Lógica fuzzy, aproximación al razonamiento humano. Cooperación Internacional, 7, 93-112 (2001).
10. Santos M.: Un enfoque aplicado del control inteligente, Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial, 8, 283-296 (2011)
11. Twidell J., Weir T.: Renewable Energy Resources. Taylor & Francis (2006)
12. Zadeh, L.A.: Fuzzy sets. Information and Control, 8, 338-353 (1965)



Estado actual de las celdas solares basadas en
capas absorbentes de bajo costo $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, per-
spectivas y nuevos aportes realizados
Mikel Fernando Hurtado Morales

Estado actual de las celdas solares basadas en capas absorbentes de bajo costo $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, perspectivas y nuevos aportes realizados

Mikel Fernando Hurtado Morales*

Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia

FECHA DE ENTREGA: ABRIL 9 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: ABRIL 30 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Resumen En este artículo se hace una revisión exhaustiva y completa del estado actual de las celdas solares que emplean el compuesto semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ como capa absorbente siguiendo los procesos de manufactura de tecnología de película delgada. Como complemento se hace un resumen de los aportes más significativos hechos dentro del grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia correspondientes a la síntesis y caracterización del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Palabras Clave: películas delgadas, semiconductores, capas absorbentes, CZTS, DRX.

Abstract This article carries out a complete and detailed review of the current status of the solar cells that use the compound semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as an absorbing layer by following the manufacturing processes of thin layer technology. As a complement, we summarize the most representative contributions developed by the Group of Semiconductor Materials and Solar Energy of Universidad Nacional de Colombia that correspond to the synthesis and characterization of the compound $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Keywords: thin films, semiconducting materials, absorbent layer, CZTS, XRD.

* Químico Universidad Nacional de Colombia. Master en Ciencias Química – Termodinámica, Universidad Nacional de Colombia. Master in Nanotechnology Applications, Universidad de Zaragoza and Aragón, Institute of Nanotechnology – Spain. Candidato PhD, Química – Termodinámica, Universidad Nacional de Colombia. Áreas de interés: química del estado sólido, electroquímica, síntesis y caracterización de materiales semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas, nanotecnología y sus aplicaciones. mfhurtadom@unal.edu.co

1. Introducción

Con la entrada en los años 70 de la segunda generación de módulos solares se inició una nueva tecnología de fabricación, denominada “*película delgada*”, con el objetivo principal de reducir costos en la generación fotovoltaica de energía eléctrica y el uso de materiales económicos frente al Silicio. Dentro de los materiales semiconductores, un gran número de materiales fotovoltaicos han sido investigados e implementados en módulos solares, sin embargo en la actualidad solo tres tipos de materiales fotovoltaicos han pasado del desarrollo a nivel de laboratorio a la producción a nivel industrial, estos son: Silicio amorfo (a-Si) [1,2], Teluro de Cadmio (CdTe) [3] y compuestos tipo Calcopirita de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSSe) y CuInS_2 (CIS) [4,5,6]. El record mundial en eficiencia obtenido con celdas solares fabricadas con tecnología de película delgada es del 19,9 % y fue logrado con celdas solares de juntura simple fabricadas usando el compuesto Cu(In,Ga)Se_2 como capa absorbente [7].

Sin embargo, desde el punto de vista ambiental, este tipo de tecnología tiene una gran limitante porque incluye metales pesados y calcógenos tóxicos en sus procesos de manufactura, al igual que materiales de baja abundancia relativa tales como el In, Cd, Te y Se. Debido a esto, existe actualmente un reto científico enfocado a desarrollar nuevos materiales con bajo nivel de toxicidad, alta abundancia y que tengan propiedades fotovoltaicas adecuadas para la fabricación de celdas solares de alta eficiencia.

Nuevos materiales fotovoltaicos libres de Cd y Se están siendo investigados actualmente como potenciales sustitutos del CdTe y el CIGSSe, entre los que se encuentran compuestos tipo Calcopirita como el CuInS_2 (CIS) [8], AgInS_2 (AIS) [9,10] y tipo Kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [11] siendo este último compuesto objetivo principal de muchos estudios recientes, ya que sustituir al Indio por metales con mayor abundancia relativa, que cumplan con las características y propiedades óptimas dentro de un dispositivo fotovoltaico, le dan relevancia a la investigación de nuevos materiales semiconductores, donde el costo de producción de los mismos tendería a disminuir, reflejándose en una mayor demanda del mercado de paneles solares fotovoltaicos y aumentando la participación de la tecnología solar frente a las demás tecnologías convencionales de aprovechamiento de energía.

El Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar (GMS&ES) de la Universidad Nacional de Colombia, ha venido investigando desde hace más de 20 años bajo la dirección del profesor Gerardo Gordillo G., en el campo de los materiales y dispositivos fotovoltaicos fabricados con tecnología de película delgada, y se han logrado resultados importantes en celdas solares con estructura Mo/CIGS/CdS/ZnO [12] y estructura Mo/SIGSSe/ZnS(O,H)/ZnO [13]. La investigación de nuevos materiales se hace día a día más importante en el grupo, lugar donde se está desarrollando materiales tipo Kestrita como el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y el $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ en reemplazo de los convencionales tipo Calcopirita, además de incursionar en celdas solares orgánicas y OLED's.

Entre los desarrollos tecnológicos más importantes que en materia de fabricación de celdas y módulos solares se han logrado hasta el momento, se destacan los siguientes [14]:

- Celdas de Silicio monocristalino: eficiencias del 25 %, liderando el mercado mundial.
- Celdas de película delgada CIGSSe: eficiencias cercanas al 20 %.
- Celdas DSC (sensibilizadas con colorantes) o electroquímicas, de bajo costo en manufactura y con eficiencias cercanas al 10 % [15].
- Celdas orgánicas basadas en polímeros conductores. Eficiencias del 6 % [16]. Actualmente presentan bajas eficiencias, sin embargo son de muy bajo costo, lo cual permite pensar que en el futuro su relación eficiencia/costo será mayor que el de los otros tipos de celdas.
- Celdas tipo tandem o multijuntura con las cuales se han logrado eficiencias de conversión mayores del 40 % cuando son iluminadas con radiación solar concentrada (1000 soles) [17]. Son bastantes costosas.
- Celdas tipo CZTS tienen alrededor de 10 % de eficiencia. Esto fue alcanzado por IBM en 2010-2011. El foco actual de la investigación se ha concentrado por su bajo costo y por sus elementos abundantes.

2. ¿Qué es el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ o CZTS?

El compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ es un semiconductor tipo P con un gap directo de alrededor de 1,45 eV y alto coeficiente de absorción (aprox 10^4 cm^{-1}), estas propiedades, que desde el punto de vista teórico, le permite ser clasificado dentro de los materiales ideales para la conversión fotovoltaica de electricidad.

Además, las celdas solares basadas en películas delgadas de compuestos que se cristalizan en celdas unitarias tipo tetragonal con estructura tipo Calcopirita como el CuInS_2 y estructura Kesterita como el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, se caracterizan por tener densidades de fotocorriente significativamente más altas que las celdas basadas en películas delgadas de CdTe y a-Si.

3. Estado actual del tema

Con las investigaciones realizadas durante los dos últimos años, el grupo de investigación (GMS&ES) espera hacer aportes importantes en un campo donde la investigación está limitada por no ser una tecnología que presenta una demanda significativamente alta en términos energéticos, tal como es el caso del petróleo o la energía nuclear, pero que podría llegar a serlo a medida que este recurso natural fósil empiece a escasear o por los devastadores impactos que pueden tener las plantas nucleares. Basados en hechos anteriormente mencionados y justificados en los principales impactos económicos y medio ambientales que puede llegar a tener la demanda de módulos solares de tecnología de película delgada, se hace importante la investigación, la sustitución y el escalado industrial de compuestos CZTS frente a los convencionales; ya que el Indio, el Selenio y el Galio están presentes en la corteza terrestre con un valor promedio inferior a 0,05 ppm frente a 75 y 2,2 ppm del Zinc y el Estaño respectivamente.

4. Principales métodos de síntesis del CZTS

El compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ha sido sintetizado por los siguientes métodos; técnica de Spray [18,19], Procesos en ausencia de vacío [20], Sol gel [21], Chemical Bath [22,23], Evaporación multietapa [24,25], vía electroquímica [26,27,28,29,30,31], método en vacío combinado con medio acuoso [32], vía técnica printing [33], deposición por Laser pulsado [34], sputtering de Magnetron DC [35], Técnica de evaporación Electron-Beam [36] y Co-Sputtering RF [37,38] como se describen a continuación:

- **Técnica por Spray:** es una técnica económica y versátil, empleada ampliamente para sintetizar Sulfuros, Seleniuros y óxidos de materiales semiconductores en película delgada. Criterios de síntesis tales como la concentración de Zinc con respecto a la proporción de etanol, el flujo de N_2 como gas de arrastre, temperatura de sustrato y velocidad de flujo del spray son fundamentales para lograr las propiedades adecuadas.

Generalmente en esta técnica se emplea soluciones acuosas de cloruro de Cobre, Acetato de Zinc, Cloruro de Estaño y Tiourea en exceso, ya que las pérdidas de Azufre por efectos térmicos son compensadas por este hecho. La etapa de recocido es un paso determinante en la obtención de un valor estequiométrico aceptable, ya que a bajos tiempos de reacción las especies metálicas no han podido difundirse y reaccionar adecuadamente entre ellas. Suelen obtenerse películas policristalinas entre $370\text{ }^\circ\text{C}$ a $410\text{ }^\circ\text{C}$, con parámetros de red de $a = 0,542$ y $c = 1,085$ nm, con *band gap* promedio entre $1,40$ y $1,45$ eV y coeficientes de absorción $> 104\text{ cm}^{-1}$ [18,19].

- **Procesos en ausencia de vacío:** dentro de estos procesos podemos nombrar sol-gel, deposición por baño químico (CBD) y sol-gel con sulfurización. Se emplea Acetato de Cobre (II) monohidratado, Acetato de Zinc dihidratado y Cloruro de Estaño dihidratado en solución alcohólica de 2-metoxietanol como solvente y monoetanolamina como estabilizante. Por este método por lo general se encuentran estequiometrias pobres en Cu y ricas en Zn, tendencia que ha mostrado el mejoramiento de la eficiencia de conversión del dispositivo. Se requieren procesos de agitación para permitir la interdifusión de especies metálicas empleando rangos de temperatura entre $45\text{ }^\circ\text{C}$ y $65\text{ }^\circ\text{C}$ en la preparación del gel, para poder dispersar la película multimetalica se requiere del uso de la técnica de *spin coating* para dispersar el gel en el sustrato a 3000 rpm por 30 s y posterior secado a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos. El proceso de *spin coating* es repetido tantas veces como se requiera para alcanzar el espesor deseado (este proceso le confiere defectos estructurales que disminuyen significativamente las propiedades de interés). Finalmente la película es llevada a horno de inducción con corriente interna de H_2S gaseoso y N_2 para sulfurizar.

Se encuentran voltajes de circuito abierto de 390 mV, densidades de corriente de corto circuito de $7,8\text{ mA/m}^2$, factor de llenado de 0,33 y eficiencia de conversión de 1,01 % bajo condiciones de irradiación AM 1,5 y 100 mW/cm^2 . Dado que este es un proceso que no emplea técnicas de vacío, se hace potencialmente versátil y económico [20,21,22,23].

- **Evaporación multietapa:** esta es una de las técnicas de evaporación más ampliamente empleadas en la fabricación de módulos solares fotovoltaicos, ya que permite obtener con facilidad y gran precisión estructuras del tipo Calcopirita.

Sigue normalmente todos los protocolos y equipamiento de las técnicas de evaporación física en fase de vapor PVD: donde se debe contar con crisoles específicos para los respectivos precursores bien sean metálicos elementales o tipo compuesto, sistemas de generación de vacío y alto vacío para trabajar en el orden de 5×10^{-4} mbar y rastreo de la velocidad de evaporación, empleando sensores piezoeléctricos tales como microbalanzas de cuarzo, además de contar con protectores de pantalla o *shutters* para permitir o impedir la llegada de material evaporado sobre el sustrato. Este último cuenta con un sistema PID acoplado a una resistencia que le permite monitorear y fijar la temperatura respectivamente.

Las técnicas de evaporación en multietapa se emplean con frecuencia para generar estructuras complejas de sistemas ternarios, cuaternarios o de cinco y seis elementos. Por ejemplo se puede emplear el compuesto Cu_2SnS_3 y hacer difundir sobre el ZnS para producir la Kesterita CZTS, para tal caso se debe conocer que el ZnS presenta problemas de adherencia a altas temperaturas, por tanto se debe contar con un exceso del reactivo. Por otra parte si tratamos de hacer el compuesto CZTS a partir de multicapas metálicas y luego sulfurizar dicho apilamiento, se debe tener en cuenta la temperatura del sustrato, la velocidad de evaporación así como las posibles reacciones que tienen lugar entre las diferentes especies presentes.

Suelen encontrarse valores de eficiencias de conversión no mayores al 1,1 % con circuitos de voltaje abierto de hasta 500 mV [24,25]. Sin embargo este tipo de procedimientos tienen asociado un alto costo de operación al igual que un alto consumo energético.

- **Vía electroquímica:** esta es una de las técnicas más económicas, versátiles y rápidas para la obtención de materiales semiconductores por vía acuosa. Se debe contar con un potencióstato, el cual es un dispositivo que permite controlar una celda de tres electrodos con los que se hacen cualquier medida electroquímica: debe estar constituido por un electrodo de referencia, un contra electrodo y un electrodo de trabajo. El sustrato una vez activa su superficie hace las veces de electrodo de trabajo y allí se puede hacer cualquier proceso de oxidación o reducción que se requiera para formar una película o hacer crecer un material. Si el proceso no está favorecido termodinámicamente, se aplica un potencial externo para permitir que lo sea.

Sin embargo las reacciones que llevan lugar en medio acuoso, dependiendo del valor del potencial externo aplicado, da paso a un complejo sistema de reacciones favorecidas por el equilibrio termodinámico, por ejemplo se pueden encontrar especies intermetálicas tales como Cu_3Sn o CuZn siendo aleaciones estables y que posteriormente no reaccionan. Se han obtenido resultados significativos tales como los de [26,27,28,29,30,31] donde se encuentran valores de eficiencia de conversión de 3,4 % en condiciones estándar de iluminación.

- **Deposición por láser pulsado:** esta es una técnica que incorpora varias ventajas, ya que dentro de su proceso de operación las muestras no se ven contaminadas por especies carbonadas, manteniéndose a una temperatura de sustrato significativamente baja ya que la energía cinética de la fuente de partículas es lo suficientemente alta para proveer movilidad. Con esta técnica se obtienen valores estequiométricos aceptables donde la morfología, la estructura y las propiedades ópticas pueden ser fijadas controlando con precisión la temperatura del sustrato, el flujo de gases y principalmente la densidad de energía incidente del láser.

La fuente láser generalmente es de KrF ($\lambda = 248$ nm a 25 ns de ancho de pulso) con velocidades de repetición de 10 Hz. La formación del compuesto se da por reacción en estado sólido de Cu_2S , ZnS y SnS_2 , los cuales se encuentran en relación molar 1:1:1, de modo tal que el polvo formado de CZTS se prensa y se coloca en una cápsula de cuarzo y se mantiene a 750 °C durante 24h en horno seco. Estos sistemas láser tienen un porta-muestras giratorio para permitir mayor homogenización durante la formación, la cual alcanza velocidades de 500 rpm durante la ablación láser.

Por ejemplo después de un recocido en atmósfera de N_2 y H_2S a 400 °C las películas que son formadas a 2,5 J/cm² son más policristalinas que las realizadas a mayores o menores energías, presentando mayor uniformidad en sus tamaños de grano con un *band gap* de 1,82 eV, pero con un valor de *band gap* de 1,48 eV después del recocido [34].

- **Sputtering de Magnetrón DC:** esta técnica es bastante empleada para hacer multicapas metálicas. Se debe asegurar un atmósfera inerte de Ar y una presión interna del orden de 2×10^{-3} mbar; ya que los metales empleados son de super alta pureza. En este proceso se obtienen capas metálicas bastante compactas y bien orientadas, lo que permite una fácil sulfurización de las multicapas y obtener materiales con propiedades semiconductoras en película delgada.

Por ejemplo en [35] emplean objetivos de Cu a 0,16 Wcm⁻², Zn entre 0,16 y 0,38 Wcm⁻² y Sn entre 0,11 y 0,16 Wcm⁻² en energías de deposición, donde el orden de evaporación juega un papel primordial en la obtención del compuesto semiconductor CZTS, una vez se emplee la correspondiente técnica de sulfurización de las multicapas metálicas. El alto costo de esta técnica por emplear instrumentación de alto vacío y gases de arrastre inertes de alta pureza, se ven compensadas con las excelentes cualidades superficiales y estructurales de los compuestos crecidos por esta técnica.

- **Técnica de evaporación *Electron-Beam*:** esta es otra de las técnicas que permite tener multicapas metálicas de excelentes cualidades estructurales y morfológicas. Como en esta técnica se puede rastrear el espesor de las capas metálicas con bastante precisión, se puede elegir el espesor adecuado para lograr una estequiometría específica, según sea el interés. En esta técnica se tiene una fuente de electrones que una vez acelerados y enfocados permiten desprender controladamente material de la superficie de los objetivos.

Por ejemplo en [36] son colocadas capas de Cu/Zn/Sn con un espesor óptimo; ya que conociendo de antemano el sistema cristalográfico de cada metal, se

conoce también su densidad, así que al tener siempre la misma área expuesta al crecimiento de la fase metálica sabremos con precisión la cantidad de átomos presentes es un determinado espesor.

Por otra parte también tenemos la técnica de *Co-Sputtering RF*, esta técnica a diferencia de la anteriormente mencionada, permite evaporar simultáneamente todos los precursores, dando paso a la disminución en los tiempos de operación, y por tanto más bajo costo a la vez que sus propiedades morfológicas y estructurales también son de excelente calidad al igual que [37,38] donde se obtuvo una eficiencia de conversión de 5,74 %.

Sin embargo un proceso de evaporación partiendo de todos sus componentes en estado elemental no se ha estudiado, lo cual conlleva a una tarea ardua y difícil de completar, ya que las reacciones colaterales que se llevan a cabo según sea la secuencia de evaporación dan paso a la mezcla de fases o a propiedades físicas y químicas alejadas de las que se esperan; así pues en la siguiente sección se muestra una alternativa viable frente a otros métodos de obtención de materiales semiconductores que tienen propiedades de capa absorbente en una celda solar de tecnología de película delgada, empleando materiales abundantes, económicos y poco contaminantes.

5. Síntesis de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

5.1. Principios fisicoquímicos de la formación del CZTS a través del método de evaporación de precursores metálicos en atmósfera de S_2

La síntesis del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ es bastante difícil de lograr, sin embargo teniendo en cuenta los diagramas de fases binarios y pseudobinarios del sistema a partir de los sulfuros primarios $\text{ZnS}-\text{SnS}_2-\text{Cu}_2\text{S}$, es posible proponer una ruta adecuada para la síntesis de este compuesto, partiendo totalmente de los elementos precursores.

En la figura 1 se puede apreciar un modelo esquemático en un tetraedro de composición para el sistema cuaternario $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{Sn}-\text{S}$ del cual podemos extraer información de la ruta de síntesis que nos conduzca a la obtención del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Sin embargo en la figura 2 encontramos el diagrama de fases ternario pseudobinario de los sulfuros primarios $\text{ZnS}-\text{SnS}_2-\text{Cu}_2\text{S}$, allí cada punto hace referencia a una fase estable.

Según el diagrama de fases del sistema ternario pseudobinario $\text{ZnS}-\text{SnS}_2-\text{Cu}_2\text{S}$, existen varias rutas químicas que dan lugar a la formación del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; sin embargo, nosotros empleamos la ruta de formación del compuesto usando como precursores los compuestos binarios $\text{ZnS}-\text{SnS}_2-\text{Cu}_2\text{S}$, los cuales a su vez, se formarán mediante co-evaporación de sus precursores (Cu , Sn , Zn) en alto vacío y atmósfera de S_2 . Esta síntesis del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ se logra en un proceso de tres etapas y en seis posibles secuencias de evaporación.

La figura 3 muestra la rutina típica de evaporación para una secuencia Zn/Sn/Cu . En los ejes verticales se puede apreciar la temperatura de sustrato

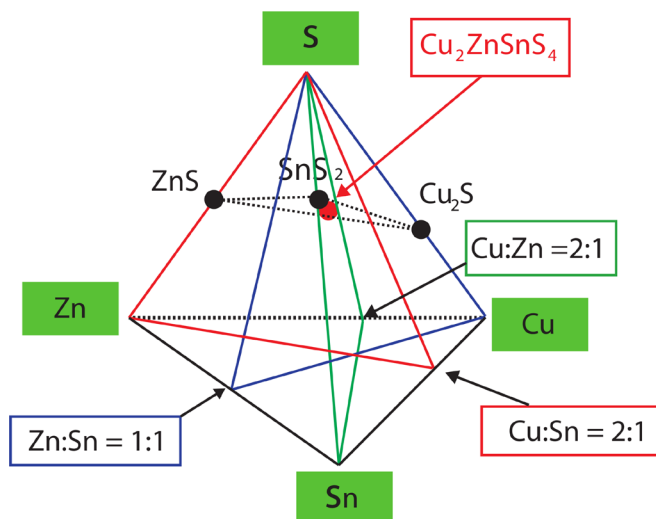


Figura 1. Diagrama de fases esquemático del sistema cuaternario Cu–Zn–Sn–S.

(izquierda) al igual que las velocidades de evaporación (derecha). También se muestra que el Azufre está presente en todas las etapas del proceso siendo evaporado a una temperatura de 140 °C. En este proceso se forma en una primera etapa ZnS a una temperatura de sustrato de 600 °C.

En una segunda etapa se forma el SnS_2 a una temperatura de sustrato de 250 °C además a esta temperatura se ve favorecido la formación de compuestos con la especie Sn^{+4} . En esta segunda etapa, la temperatura del sustrato es suficiente para permitir la reacción entre ZnS y el SnS_2 para formar el ZnSnS_3 , sin embargo no se conoce que esta estructura ZnSnS_3 exista, por tanto se propone un material compuesto entre el ZnS y el SnS_2 .

En la tercera etapa, el sustrato se lleva hasta una temperatura de 600 °C para que el Cu_2S formado, reaccione con el Sulfuro de Estaño y Zinc formado previamente y dé paso a la formación del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Esta ruta de síntesis ha sido optimizada en el grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia, dando resultados que corroboran la formación de la fase Kesterita como material semiconductor.

6. Análisis e interpretación de resultados parciales

6.1. Caracterización estructural, óptica y morfológica

Como se había mencionado anteriormente existen seis posibles secuencias de reacción para generar películas siguiendo las rutinas de proceso en tres etapas. A partir de la caracterización estructural y óptica, se concluye que las secuencias

The graph shows the substrate temperature and deposition rate for three layers: Zn, Sn, and Cu. The x-axis represents time in minutes (0 to 75). The left y-axis represents substrate temperature in °C (0 to 700), and the right y-axis represents the deposition rate in Å/s (0 to 700). The temperature (black line) is constant at 150°C for Zn and Sn, and 600°C for Cu. The deposition rate (blue line) is 2.2 Å/s for Zn, 2.8 Å/s for Sn, and 1.8 Å/s for Cu. Vertical dashed lines indicate the boundaries between the layers.

Time (min)	Substrate Temperature (°C)	Deposition Rate (Å/s)	Layer
0 - 25	150	2.2	Zn
25 - 55	150	2.8	Sn
55 - 75	600	1.8	Cu

125

Zn/Sn/Cu y Cu/Sn/Zn son las que mejores resultados muestran respecto de las demás. Las medidas de difracción de rayos-X revelan que solo las secuencias Zn/Sn/Cu y Cu/Zn/Sn presentan fase única tipo Kesterita mientras que las demás secuencias presentan mezclas de fases medidas corroboradas con transmitancia espectral.

La figura 4 muestra los patrones de difracción de películas delgadas del compuesto CZTS. De forma general las reflexiones de los planos cristalográficos corresponden a la fase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con estructura tetragonal tipo Kesterita (PDF cart 00-026-0575). Sin embargo, las secuencias Zn/Sn/Cu y Cu/Sn/Zn tienen reflexiones asociadas a la fase Kesterita preferencialmente en el plano (112). Para la secuencia Cu/Sn/Zn también se asocia la fase ZnS con estructura Zincita (PDF cart 99-100-4547).

Las medidas de DRX también revelan que las muestras donde en su última etapa de evaporación está presente el Sn (Cu/Zn/Sn y Zn/Cu/Sn), crecen con una mezcla de tres o más fases. Por ejemplo la muestra Zn/Cu/Sn presenta reflexiones características de SnS_2 tipo Berndita (PDF cart 00-023-0677), $\text{Cu}_{0.99}\text{Sn}_{0.501}\text{S}_{1.5}$ (Cu_2SnS_3) con estructura tipo Kumarita (PDF cart 99-101-1666) y CuS con estructura tipo Covalita (PDF cart 99-101-1487).

Por otra parte la figura 5 muestra los espectros de transmitancia espectral típicos de películas delgadas de CZTS de las seis diferentes secuencias. La muestra Zn/Cu/Sn no presenta espectro de transmitancia, ya que superficialmente se ha formado una capa de SnS bastante reflectiva, la cual impide el paso de la luz a través de la película.

Estos resultados muestran que la transmitancia se ve seriamente afectada por la secuencia de evaporación o ruta de síntesis que se elija. Se observa que tanto la transmitancia como la curva de transmitancia, en función de la longitud de onda, son muy pequeñas, indicando que las películas de CZTS presentan baja cristalinidad, asociado principalmente a defectos estructurales tales como dislocaciones y defectos nativos como vacancias e intersticios y defectos de anti-sitio.

Toda esta clase de defectos generan centros de absorción dentro del material. Los bajos valores de transmitancia pueden explicarse a partir de los defectos generados en el material, ya que estos causan la formación de estados profundos dentro del *gap* del material.

Las medidas de transmitancia muestran que las mejores curvas son obtenidas para las muestras Cu/Sn/Zn y Zn/Sn/Cu, mientras las peores corresponden a las de las secuencias Cu/Zn/Sn y Zn/Cu/Sn, donde esta última muestra corrimientos en el corte con la longitud de onda hacia menores valores de energía, lo que quiere decir que este material presenta un valor de *band gap* mucho menor que la del promedio. Este efecto es normal en muestras que presentan mezcla de fases como así lo mostró el análisis por DRX, siendo la contribución de las fases secundarias mayor a la del material en estudio.

El *gap* óptico de las muestras que contienen únicamente la fase Kesterita fue determinado por medio de la tendencia de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$. El coeficiente de absorción α fue determinado empleando la relación $T(\lambda) \approx 1 - R(\lambda) \exp(-\alpha d)$,

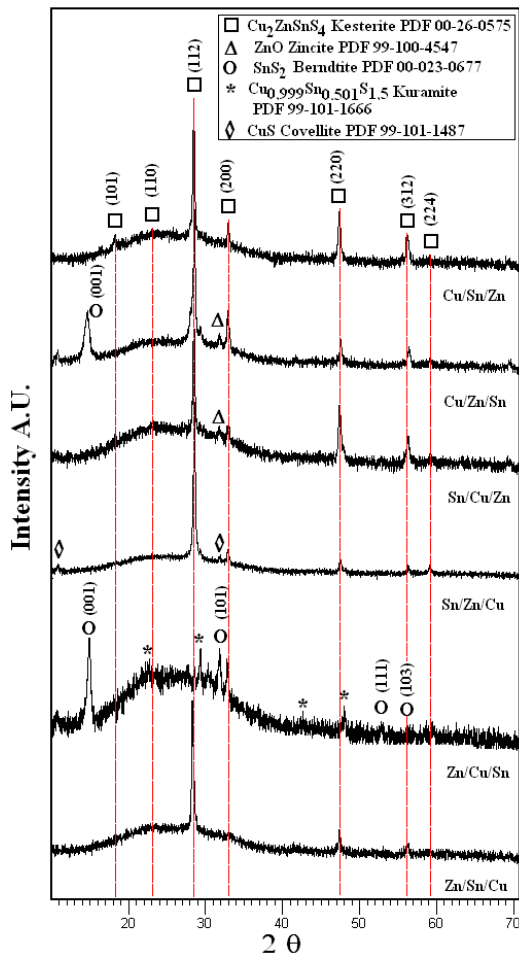


Figura 4. Patrones de difracción típicos para películas delgadas de CZTS. Empleando el método de evaporación secuencial de precursores metálicos en presencia de S_2 . Secuencias Cu/Zn/Sn , Cu/Sn/Zn , Sn/Cu/Zn , Sn/Zn/Cu , Zn/Cu/Sn , Zn/Sn/Cu .

donde $T(\lambda)$ es la transmitancia espectral, $R(\lambda)$ la reflectancia espectral y d el espesor de la película, dando un valor de 1,38 eV.

La figura 6 muestra las imágenes por Microscopía de Fuerza Atómica AFM correspondientes a las muestras Cu/Zn/Sn , Cu/Sn/Zn , Sn/Cu/Zn , Sn/Zn/Cu , y Zn/Sn/Cu donde en el cuadro 1, se pueden apreciar los correspondientes valores de tamaño de grano.

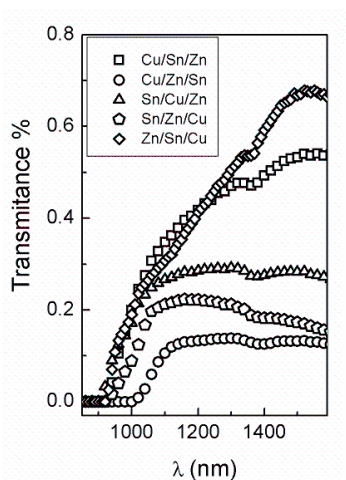


Figura 5. Transmitancia espectral de películas delgadas de CZTS.

Muestra	Tamaño de grano (μm)
Cu/Sn/Zn	0,489 μm
Cu/Zn/Sn	0,596 μm
Sn/Cu/Zn	0,661 μm
Sn/Zn/Cu	0,791 μm
Zn/Cu/Sn	0,902 μm

Cuadro 1. Valores de tamaño de grano de películas CZTS sintetizadas por diferente secuencia.

De nuevo se puede evidenciar las diferencias al cambiar la secuencia de evaporación, ya que los efectos superficiales, morfológicos y de tamaño de grano varían entre muestras. En general las películas de CZTS crecen con tamaños de grano pequeños, agrupándose entre ellos en pequeños *clusters*. El promedio en los valores de los clústeres oscila entre los 0,48 a 0,90 μm .

7. Conclusiones

La mejor ruta de evaporación debido a los resultados experimentales y después del respectivo análisis de la caracterización estructural, morfológica, óptica y superficial corresponde a la secuencia Cu/Sn/Zn. Sin embargo para completar el estudio se sugiere caracterizar el material empleando técnicas tales como XPS, AES en perfil de profundidad, SEM en *cross section mode* y empleando sonda

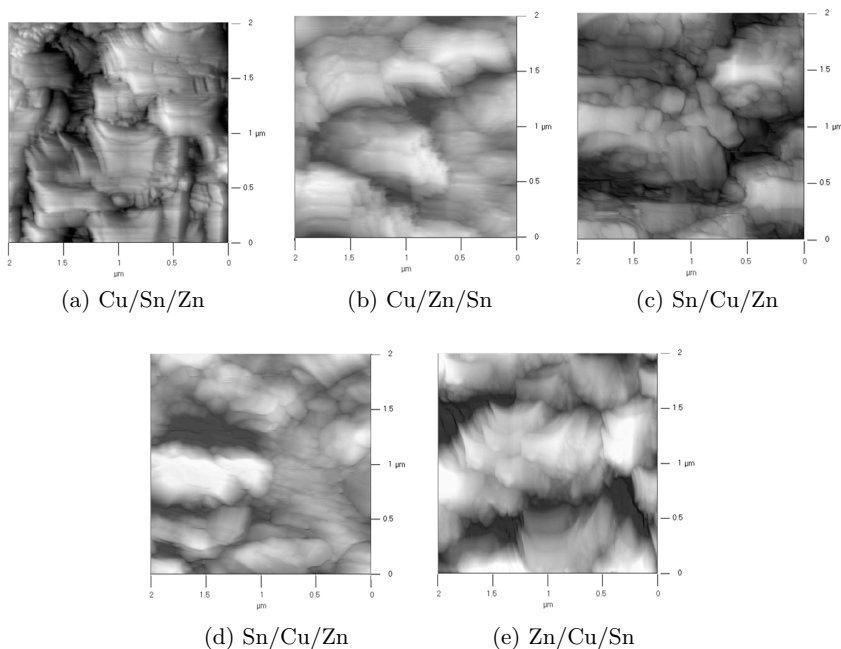


Figura 6. Imágenes por AFM de películas de Cu/Zn/Sn, Cu/Sn/Zn, Sn/Cu/Zn, Sn/Zn/Cu y Zn/Sn/Cu.

EDAX al igual que TEM, HR-TEM y EF-TEM, las cuales darán un indicio de los estados de oxidación en las diferentes zonas donde ha crecido el material, al igual que la organización dentro de los planos cristalográficos, dando paso a un análisis de micro y nanoestructura. Finalmente el ensamble completo de la celda SLG/Mo/CZTS/ZnS/ZnO/Ag, y su correspondiente medición de curva I - V permitirán conocer sus parámetros fotovoltaicos.

8. Agradecimientos

Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia bajo la dirección del profesor Gerardo Gordillo Guzmán, y al personal de investigación Diego Acero y Marcela Burgos.

Referencias

1. Maier, J. et al.: Thin Solid Films, 451-452, 518-524. (2004)
2. Carlson, D.E. et al.: J. Materials Research, Vol.13 (10), 2754 (1998)
3. Wu, X.: Proc. 17th European PV Solar Energy Conf., Munich 995 (2001)

4. Contreras, M.A. et al.: Progress in photovoltaics: Research and applications, 7, 311-316 (1999)
5. Powala, M. et al.: Proc. 29th IEEE PV Specialist Conf., New Orleans, 571 (2001)
6. Ramanathan, K. et. al.: Prog. Photovol: Research and applications, 11, 225-230. (2003)
7. Repins, I., Contreras, M.A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C.L., To, B., Noufi, R.: Short Communication: Accelerated Publication: 19.9 % efficient ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cell, with 81.2 % fill factor. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 16(3), pp. 235-239. (2008)
8. Schock, H.W.: Status and further potentials on CIS and related solar cell, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Valence (Spain) (in press) (2010)
9. Torimoto, T. et al.: J. AM. CHEM. SOC., 129, 12388-12389. (2007)
10. Vallejo, W., Arredondo, C.A., Gordillo, G.: Synthesis and characterization of Zn(O,OH)S and AgInS₂ layers to be used in thin film solar cells, Applied Surface Science 257 503-507 (2010)
11. Mitzi, D.B : Toward marketable efficiency solution-processed kesterite and chalcopyrite devices, 35th IEEE photovoltaic Specialist Conference, Hawaii-USA, (in press) (2010)
12. Calderón, C., Pérez, P.B., Gordillo, G.: Phys. Stat. Sol. (c) 1. No.S1 p.92-95 (2004)
13. Hurtado, Mikel.: Síntesis de películas delgadas de ZnS por el método CBD y su uso como capa buffer en celdas solares basadas en Cu(In,Ga)(S,Se)₂. Tesis de Maestría Universidad Nacional de Colombia. (2010)
14. NREL National Renewable Energy Laboratory, statistics efficiency 2011. (2011)
15. Surek, T.: Journal of Crystal Growth 275, 292-304. (2005)
16. Kazmerski, L.L.: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 150, 105-135 (2006)
17. Park, S.J: Bulkheterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100 %, Nature Photonic 3, 297-302 (2009)
18. Kishore Kumar, Y.B., Suresh Babu, G.: Preparation and characterization of spray-deposited Cu₂ZnSnS₄ thin films- Solar Energy Materials & Solar Cells 93 1230-1237 (2009)
19. Kamoun, N., Bouzouita, H.: Fabrication and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by spray pyrolysis technique. Thin Solid Films 515, 5949-5952 (2007)
20. Kunihiko Tanaka, Masatoshi Oonuki.: Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells prepared by non-vacuum processing Solar Energy Materials & Solar Cells 93, 583-587 (2009)
21. Kunihiko Tanaka, YukiFukui.: Chemical composition dependence of morphological and optical properties of *Cu₂ZnSnS₄* thin films deposited by sol-gel sulfurization and Cu₂ZnSnS₄ thin film solar celled efficiency. Solar Energy Materials & Solar Cells 95, 838-842 (2011)
22. Wangperawong, A., King, J.S.: Aqueous bath process for deposition of Cu₂ZnSnS₄ photovoltaic absorbers. Thin Solid Films 519, 2488-2492 (2011)
23. Todorov, T. Gunawan, O.: Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells. Thin Solid Films (2011)
24. Weber, A., Krauth, H.: Multi-stage evaporation of Cu₂ZnSnS₄ thin films. Thin Solid Films 517, 2524-2526. (2009)
25. Oishi, K., Saito, G.: Growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation. Thin Solid Films 517, 1449-1452. (2008)
26. Schurr, R., Hölzing, A.: The crystallisation of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors. Thin Solid Films 517, 2465-2468 (2009)

27. Ennaoui, A., Lux-Steiner, M.: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective. *Thin Solid Films* 517, 2511-2514 (2009)
28. Scragg, J.J., Dale, P.J.: Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Electrochemistry Communications* 10, 639-642 (2008)
29. Chan, C.P., Lam, H.: Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by electrodeposition using ionic liquids. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 207-211 (2010)
30. Guijun Ma, Tsutomu Minegishi. Photoelectrochemical hydrogen production on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ /Mo-mesh thin-film electrodes prepared by electroplating. *Chemical Physics Letters* 501 619-622 (2011)
31. Scragg, J.J., Dale, P.J.: Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber layers by an electrodeposition-annealing route. *Thin Solid Films* 517, 2481-2484 (2009)
32. Kunihiro Tanaka, Noriko Moritake. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfuring sol-gel deposited precursors. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 1199-1201 (2007)
33. Todorov, T., Kita, M., Carda, J.: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited by a soft-chemistry method. *Thin Solid Films* 517, 2541-2544 (2009)
34. Pawar, S.M., Moholkar, A.V.: Effect of laser incident energy on the structural, morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films. *Current Applied Physics* 10, 565-569 (2010)
35. Fernandes, P.A., Salomé. P.M.P.: Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Thin Solid Films* 517, 2519-2523 (2009)
36. Hironori Katagiri.: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells. *Thin Solid Films* 480-481 426-432 (2005)
37. Kazuo Jimbo, Ryoichi Kimura.: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - type thin film solar cells using abundant materials. *Thin Solid Films* 515, 5997-5999 (2007)
38. Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo.: Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films* 517, 2455-2460 (2009)
39. Maeda. T.: First principles calculations of vacancy formation in In-free photovoltaic semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Thin Solid Films* (2011)



Estudio de temperatura de síntesis sobre las
propiedades estructurales de AgInS_2 y AgInSe_2
para ser empleados como capa absorbente en
celdas solares tipo tándem
Carlos Andrés Arredondo Orozco, Gerardo
Gordillo

Estudio de temperatura de síntesis sobre las propiedades estructurales de AgInS_2 y AgInSe_2 para ser empleados como capa absorbente en celdas solares tipo tándem

Carlos Andrés Arredondo Orozco^{1*}, Gerardo Gordillo^{2**}

¹ Facultad de Ingeniería Electrónica y Biomédica, Grupo REM, Universidad Antonio Nariño.

² Departamento de Física, Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia

FECHA DE ENTREGA: ABRIL 12 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: ABRIL 3 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Resumen En este artículo se presentan los resultados obtenidos del estudio de la síntesis sobre propiedades estructurales de los compuestos AgInS_2 y AgInSe_2 para encontrar las condiciones óptimas bajo las cuales estos compuestos crecen con estructura tipo calcopirita. Se empleó el método de co-evaporación de las especies precursoras en un proceso de dos etapas para fabricar las películas delgadas de AgInS_2 y AgInSe_2 . Las propiedades estructurales fueron encontradas a partir de medidas experimentales difracción de rayos X (DRX) y de simulación teórica de los espectros de difracción de rayos X.

Ambos compuestos presentan conductividad tipo p, poseen un *gap* de 1,95 eV para AgInS_2 y de 1,37 eV para AgInSe_2 . Estas características los convierten en compuestos apropiados para ser empleados en la fabricación de celdas solares tipo tándem.

Palabras Clave: tecnología de película delgada, estructura tipo calcopirita, celdas solares tipo tándem, AgInS_2 , AgInSe_2 , XRD.

Abstract This article presents the results obtained in the study of structural properties synthesis of the compounds AgInS_2 and AgInSe_2 to find optimal conditions for these compounds to grow with chalcopyrite structure. We used the method of co-evaporation of precursor species in a two-stage process to produce thin layers of AgInS_2 and AgInSe_2 .

* Ingeniero electricista de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales Doctor en Ciencias – Física de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Áreas de interés: celdas solares (materiales, tecnología de película delgada, estudio de propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas), energía solar fotovoltaica (sistemas autónomos e interconectados a la red eléctrica de distribución), energías renovables. carredondo@uan.edu.co

** Profesor Emérito, Universidad Nacional de Colombia. ggrordillo@unal.edu.co

The structural properties were found from X-ray diffraction (DRX) and theoretical simulation of X-ray diffraction spectrum.

Both compounds show conductivity of p Type, have a 1.95 eV gap for AgInS_2 and 1.37 eV for AgInSe_2 , which is suitable for using them when producing tandem solar cells.

Keywords: thin film solar cells, chalcopyrite type structure, tandem solar cells, AgInS_2 , AgInSe_2 , XRD.

1. Introducción

La producción de energía a partir de fuentes renovables y la inversión mundial ha venido creciendo en los últimos años como se muestra en la figura 1, una muestra de ello, se observa en una mayor producción de energía solar fotovoltaica y el aporte que ésta ha brindado a la alta demanda que creció en un 70 % aproximadamente para el año 2010 [1].

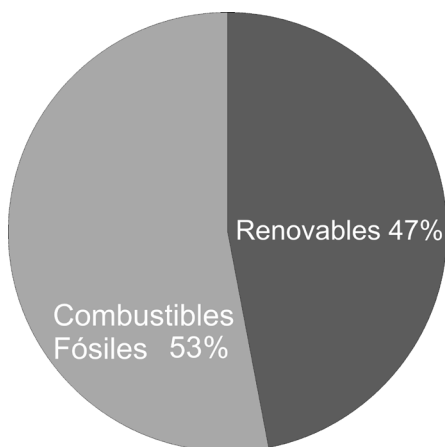


Figura 1. Crecimiento de potencia mundial nueva instalada. 2008 – 2009.

La tecnología que actualmente domina el mercado de paneles solares es la tecnología de Silicio mono y policristalino, y aunque sus costos de fabricación son altos, las eficiencias de conversión son cercanas al 25 %. Otro tipo de tecnología que también ha hecho tránsito a la producción industrial es la tecnología de película delgada, pues tanto los costos de producción y eficiencia de conversión obtenidas son menores (alrededor del 20 %) [2]; para la fabricación de ésta se emplean elementos de los grupos I – III – VI₂, en particular el $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS), pero tiene el inconveniente que en su proceso de fabricación se emplean materiales altamente tóxicos.

Dentro de la tecnología de película delgada también se encuentran los compuestos $\text{AgIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$, que son materiales que tienen buenas propiedades para ser empleados como capa absorbente de celdas solares tipo tándem. Estos compuestos han sido sintetizados por diferentes métodos como sputtering RF de magnetrón [3], evaporación térmica [4], electrodeposición [5], entre otros. Las películas delgadas de $\text{AgIn}(\text{S},\text{Se}_2)$ fueron depositadas por el método de co-evaporación de las especies precursoras en un proceso de dos etapas.

En este trabajo se hace énfasis en el estudio de la influencia de las condiciones de síntesis sobre las propiedades estructurales de los compuestos de AgInS_2 y AgInSe_2 a partir de medidas de difracción de rayos X, permitiendo encontrar las condiciones óptimas bajo las cuales dichos compuestos crecen con estructura tipo Calcopirita.

2. Experimental

Las películas delgadas de AgInS_2 y AgInSe_2 fueron depositadas sobre sustratos de vidrio soda lime, por el método de co-evaporación de las especies precursoras en un proceso de dos etapas. Este proceso se llevó a cabo en una cámara conectada a un sistema de vacío que permite trabajar a presiones del orden de los 2×10^{-5} Torr. Se emplearon dos crisoles de tungsteno para evaporar Ag e In, y celda de efusión de tantalio para evaporar S/Se. Para controlar la velocidad de deposición del In y Ag se empleó un monitor Maxtec TM-400 que tiene un cristal de cuarzo como elemento sensor, la temperatura de evaporación de S/Se y del sustrato es regulado por un controlador de temperatura PID (Eurotherm 3208). Información detallada del procedimiento empleado para sintetizar los compuestos AgInS_2 y AgInSe_2 son descritos en la referencia [6].

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron empleando un difractómetro Shimadzu 6000, los difractogramas obtenidos se analizaron inicialmente usando la información reportada en la base de datos PDF y luego el análisis se complementó con simulación teórica de los difractogramas experimentales [7].

3. Resultados y discusión

El efecto de la temperatura de sustrato (durante la segunda etapa), sobre la fase y propiedades estructurales de las películas de AgInS_2 y AgInSe_2 , fueron estudiadas con medidas de difracción de rayos X.

Los difractogramas experimentales son comparados con un difractograma simulado teóricamente con ayuda del paquete de PowderCell. Una vez empleados los datos reportados en la base de datos ICDD (International Center for Diffraction Data) y la información obtenida de la simulación teórica, se identificaron las fases presentes en las muestras estudiadas con un buen grado de confiabilidad.

Los resultados muestran que en general el compuesto AgInS_2 crece con una mezcla de fases ortorrómbica y tetragonal; sin embargo se encontró que las muestras preparadas a 500 °C y con una relación de masas $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$ de 0,89 crecen solo en la fase tetragonal, con estructura tipo Calcopirita (JCPDS #00

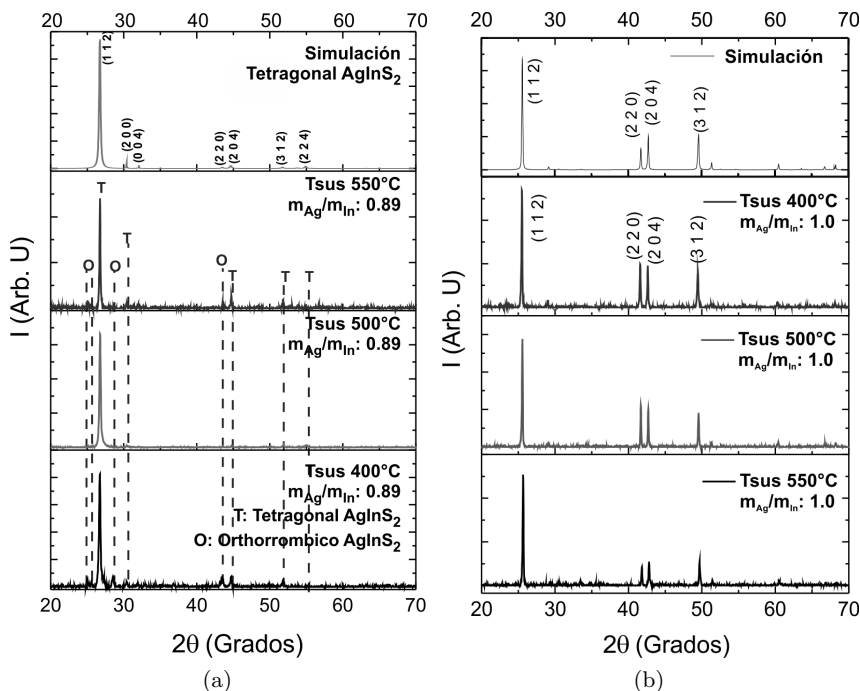


Figura 2. Difractogramas típicos correspondientes a muestras depositadas variando (a) la temperatura de síntesis del sustrato (en la segunda etapa) entre 400 °C y 550 °C (manteniendo constante la relación de masas $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}} = 0,89$) para muestras de AgInS_2 y (b) la temperatura de síntesis del sustrato (en la segunda etapa) entre 400 °C y 550 °C (manteniendo constante la relación de masas $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}} = 1,0$) para muestras de AgInSe_2 . Un difractograma simulado teóricamente para cada una de las muestras de AgInS_2 y AgInSe_2 con estructura tetragonal es incluido.

025 1330). Los parámetros de red de películas delgadas de AgInS_2 crecidas en la fase tetragonal, se calculan usando un procedimiento basado en el método de refinamiento de Rietveld, son $a = 5,8980 \text{ \AA}$ y $b = 11,1935 \text{ \AA}$.

Los resultados revelan que las películas de AgInSe_2 preparadas a temperaturas entre 400 °C y 550 °C, usando una relación de masas $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$ entre 1,0 y 1,2, crecen en la fase $\gamma\text{-AgInSe}_2$ (JCPDS # 00-038-0952) con estructura tetragonal tipo Calcopirita, este resultado concuerda con el obtenido a través de la simulación teórica. Los cálculos de las constantes de red donde se empleó el refinamiento de Rietveld, indicaron valores promedio de constante de red: $a = 6,119 \text{ \AA}$ y $c = 11,713 \text{ \AA}$.

4. Conclusiones

Se encontraron las condiciones óptimas para que las películas delgadas de AgInS_2 y AgInSe_2 sean crecidas con estructura tetragonal tipo Calcopirita que es la adecuada para ser empleadas en celdas solares de juntura simple y celdas solares tipo tándem.

Se pudo evidenciar que la variación de la temperatura de síntesis durante segunda etapa, afecta significativamente la estructura en la cual las películas de AgInS_2 crecen; mientras que para las muestras de AgInSe_2 , la temperatura de síntesis durante la segunda etapa no tiene efecto significativo sobre dichas propiedades, pues se observó que las muestras siempre crecieron con estructura tipo tetragonal.

Referencias

1. Martinot, E.: Renewables 2010 Global Status Report. REN21 – Renewable Energy Network for the 21st Century. Paris, Febrero de 2010. (2010)
2. Kazmerski, L.: Data compiled by Lawrence Kazmerski. National Renewable Energy Laboratory (NREL) PD-USGov-DOE. Septiembre de 2010. (2010)
3. Weir, R.D. et al.: Can J. Phys., 65 1033 (1987)
4. Yoshinory, E., Hamakawa, N.: Jpn J. Appl. Phys., 34 3260 (1995)
5. Ueno, Y., et al.: Thin Solid Films., 91, 189 (1990)
6. Arredondo, C.A., Clavijo J.I., Gordillo, G.: Investigation Of AgInS_2 Thin Films Grown By Co-Evaporation, Journal of Physics: Conference Series 167, (2009)
7. Rietveld, H.M.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. Journal of Applied Crystallography. 2, 65-71. (1969)

Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro
William Chamorro, Sara Urrego



Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro

William Adolfo Chamorro Coral^{1*}, Sara Urrego Riveros^{2**}

¹ Institut Jean Lamour, Département CP2S, UMR 7198 CNRS–Université de Lorraine,
Ecole des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, CS14234, 54042 Nancy, France

² Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química, Cra. 30 No 45-03,
Bogotá, Colombia

FECHA DE ENTREGA: ABRIL 13 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: ABRIL 3 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Resumen La búsqueda de fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles ha permitido el desarrollo y uso de diferentes tecnologías basadas en el uso de la energía solar. Las celdas solares basadas en compuestos orgánicos ofrecen grandes ventajas en aspectos económicos, ambientales y tecnológicos y es por eso que la evolución que ha tenido desde sus comienzos ha permitido su paso hacia la producción a mediana escala por lo que sus perspectivas de crecimiento son muy alentadoras.

Palabras Clave: energía solar, evolución, celdas solares orgánicas, capa activa, p3HT, PCBM.

Abstract The search for alternative energy sources to fossil fuels has enabled the development and use of different technologies based on the use of solar energy. Solar cells based on organic compounds offer great advantages in economic, environmental and technological, and that's why evolution has had since its beginnings has enabled them to step to medium scale production so that its growth prospects are very encouraging.

Keywords: solar energy, evolution, organic solar cells, active layer, p3HT, PCBM.

* Químico con Maestría en ciencias (Química). Actualmente Candidato a Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Áreas de interés: ZnO, pulverización catódica (*magnetron sputtering*), defectos estructurales, difracción de rayos X, fotoluminiscencia, plasmónica. william.chamorro@ijl.nancy-universite.fr

** Estudiante de Maestría en Ciencias – Química. surregor@unal.edu.co

1. Introducción

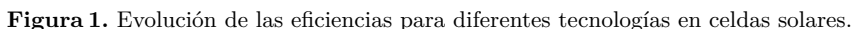
Recientemente, en una cumbre mundial de energía se encontró que la demanda energética en el 2020 podría ser entre un 50 % y 60 % más alta que la actual, por lo cual el desarrollo de fuentes energéticas alternativas ha cobrado gran importancia. Entre estas fuentes alternativas se encuentran las celdas solares fotovoltaicas que permiten la generación de electricidad aprovechando la radiación del sol. Actualmente, la fabricación de módulos solares está basada en dos tecnologías principalmente, la primera es la denominada tecnología de Silicio mono- y policristalino o de primera generación, y la segunda es la denominada tecnología de películas delgadas o de segunda generación; esta última permite fabricar módulos FV a costos significativamente más bajos que los de Silicio, sin embargo estas dos tecnologías utilizan procedimientos costosos y complejos y utilizan como materia prima elementos poco abundantes o tóxicos, por lo cual se ha generado una gran expectativa en las tecnologías emergentes, que aunque aún no son competitivas económicamente frente a las tecnologías anteriores, tienen una gran proyección por las ventajas ofrecidas.

Es así como durante los últimos 40 años, la tecnología de las celdas solares inorgánicas basadas en Silicio y películas delgadas de sus derivados, se han posicionado como una alternativa energética al petróleo, puesto que utilizan una fuente energética gratuita y prácticamente inagotable, presentan altas eficiencias de conversión de energía radiante y su producción se realiza a escala industrial, sin embargo, sus altos costos de manufactura, los efectos negativos de algunos de sus componentes sobre el medio ambiente y la escasez de la materia prima en la tierra, se presentan como serias limitantes para una mayor aplicación a nivel mundial. Las celdas solares basadas en polímeros semiconductores se presentan como una nueva alternativa, ya que las materias primas y los procesos de fabricación son de menor costo. Sin embargo es importante resaltar que a nivel local los materiales siguen teniendo costos elevados (por el transporte y los impuestos de importación), incrementando fuertemente el precio de la fabricación del dispositivo.

2. ¿Es viable el uso de energía solar fotovoltaica?

El descubrimiento del efecto fotovoltaico (PV) se atribuye comúnmente a Henry Becquerel, un físico francés, quien generó una fotocorriente al iluminar dos electrodos de platino, recubiertos con bromuro o cloruro de plata sumergidos en una solución acuosa. Smith y Adams hicieron los primeros informes de fotoconductividad, en 1873 y 1876, respectivamente, trabajando con selenio. Sin embargo solo hasta el principio de la década de 1950, los laboratorios Bell comenzaron a aplicar este efecto a través de celdas solares inorgánicas basadas en Silicio para producir energía eléctrica con una eficiencia del 6 %. Debido a la crisis energética que sufrió el mundo en la década de los 70, se generaron las oportunidades para que el uso de la energía solar entrara en el mercado de energías alternativas al petróleo [1]. Durante los últimos 30 años esta tecnología ha evolucionado por la base del

En la figura 1 se muestra la evolución en el tiempo (durante los últimos 30 años) de la eficiencia de conversión de los diferentes tipos de celdas solares que se han desarrollado con tecnologías de primera, segunda y tercera generación. También aparecen los centros de investigación que mayor aporte han hecho para la consecución de estos resultados mostrando el aumento sostenido en la eficiencia de fotoconversión de luz solar y de la misma manera una contribución cada vez más grande de tecnologías y más atractivas tanto en el aspecto económico como ambiental [2,3,5].



3. Evolución de la tecnología de celdas solares orgánicas

Una celda solar convencional consta de dos capas de material semiconductor, una positiva (tipo p) y una negativa (tipo n), que se intercalan para formar una juntura p/n. Cuando el semiconductor está expuesto a la luz, la energía ($h\nu$) de los fotones incidentes que excedan el umbral de energía (*band gap*) es absorbida por los electrones del semiconductor que tienen acceso a la banda de conducción empezando a conducir la electricidad. Para cada electrón, una carga positiva móvil o hueco es creada. Los electrones y huecos cerca de la juntura p/n se dirigen en direcciones opuestas por la acción del campo eléctrico y al separarse las cargas, estos se dirigen hacia los electrodos respectivos, generando carga eléctrica [6]. Y aunque tradicionalmente se consideraban que los polímeros eran compuestos aislantes, a partir de los años 70 el químico japonés Hideki Shirakawa, el físico estadounidense Alan Heeger y el químico estadounidense, de origen neozelandés, Alan MacDiarmid realizaron trabajos en los cuales se descubrieron propiedades conductoras en cierto tipo de polímeros, hallazgo que les valió el premio nobel en química del año 2000 y que revolucionó la tecnología de los dispositivos electrónicos, desde las actuales pantallas AMOLED hasta los trabajos desarrollados en el campo de energía fotovoltaica, pero ¿qué es un polímero semiconductor?

Un polímero semiconductor es una macromolécula que presenta unidades repetitivas denominadas monómeros que, a diferencia de los polímeros tradicionales, son altamente conjugados, presentando dentro de su estructura electrones de orbitales π , lo que permite tener cadenas con una alta densidad electrónica deslocalizada, dándole propiedades electrónicas únicas, comparables a los semiconductores inorgánicos. A partir de este hallazgo se comienza a producir a manera de prototipo las primeras celdas solares y así empieza su evolución [7].

3.1. Celdas solares orgánicas de una sola capa

El primer modelo de CSO era relativamente simple, pues el primer tipo de celdas solares orgánicas consistía únicamente de una capa de un polímero conjugado entre dos electrodos metálicos que tenían como función la generación de un campo eléctrico. Debido a la baja constante dieléctrica de los polímeros conjugados, la primera fotoexcitación no libera electrones ni huecos, si no un excitón que es un par de enlaces entre electrón y hueco; al entrar en contacto con el cátodo por efecto Schottky, el excitón se disocia generando portadores de carga libre que se dirigen hacia sus respectivos electrodos, generando la corriente eléctrica. Estos excitones solo tienen unas decenas de eV, lo que limita la eficiencia de conversión de potencia (PCE) a un 0,1 %. En la figura 2 se observa la composición y el diagrama de bandas de energía de este tipo de celdas [8].

3.2. Celdas solares orgánicas bicapa (Concepto de heterojuntura)

Al observar los bajos rendimientos en el anterior tipo de CSO se retomaron los conceptos y la misma configuración utilizada en las celdas solares inorgánicas,

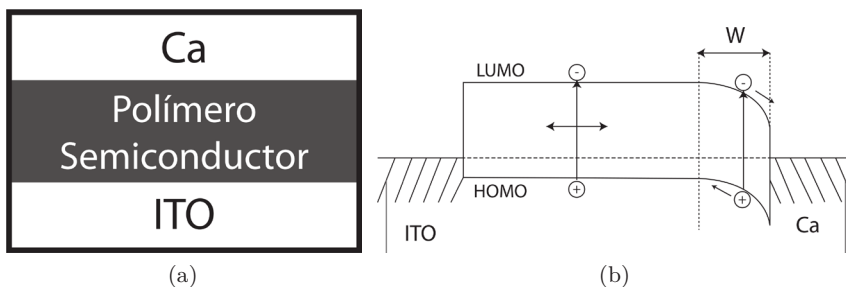


Figura 2. (a). Esquema de una celda solar de una sola capa. (b). Brecha de energía entre el HOMO y LUMO para una celda solar de una sola capa [8].

este nuevo tipo de celdas se basaba en la heterojuntura entre dos materiales con diferentes afinidades electrónicas y de potenciales de ionización (ver figura 3). Esto favorece la disociación del excitón en la interface de los dos materiales en electrones que serán aceptados por el material con mayor afinidad electrónica (material aceptor), y en huecos que se moverán a través del material con menor potencial de ionización (material donador), generando la corriente eléctrica tal como se mencionó en el proceso de funcionamiento. Sin embargo uno de los inconvenientes que presenta este tipo de celdas es que el excitón fotogenerado se disocia dentro de una longitud de difusión dentro de la interface donor/aceptor de aproximadamente 10nm, al fabricarse estas celdas, formando una capa de material sobre el otro, la distancia entre estos es mayor a 10 nm, razón por la cual este tipo de celdas solo alcanzan un rendimiento de 3 %.

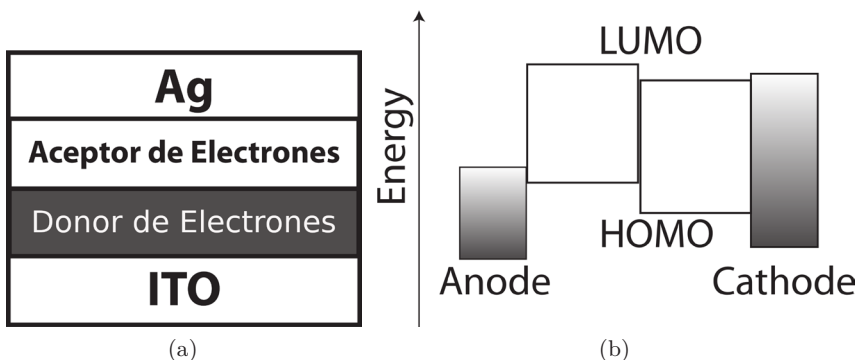


Figura 3. Celda solar con heterojuntura. (a). Esquema de una celda solar basado en la heterojuntura. (b). Disposición de las bandas de energía.

3.3. Heterojuntura en volumen o BHJ (*Bulk Heterjunction*)

Con el mismo fin, de obtener mayores eficiencias, los diferentes estudios llevaron al desarrollo de un nuevo concepto de celda solar orgánica en la cual se corregían los inconvenientes de los anteriores tipos de celdas y toma fuerza el concepto de heterojuntura en volumen, este tipo de celdas tiene como capa activa una película delgada (100 nm aprox.) que está compuesta por una mezcla homogénea de un donador (polímero semiconductor altamente conjugado) y un aceptor de electrones (generalmente un derivado de fullereno), así en cualquier punto dentro de la película se tiene una mezcla donor/aceptor, resolviendo el inconveniente de las celdas con heterojuntura, puesto que las redes interpenetrantes aumentan las interfaces entre los dos materiales, disminuyendo la distancia entre ellos, favoreciendo el proceso de disociación del excitón y disminuyendo los procesos de recombinación, lo que incrementa la eficiencia de las celdas solares orgánicas. Sin embargo es preciso describir de manera más detallada los componentes de esta *capa activa*.

La máxima eficiencia de conversión reportada para una celda solar de este tipo, de 8,3 %, usa como capa activa la mezcla de P3HT [*poly(3-hexylthiophene)*] y el derivado del fullereno PCBM [*Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl-Ester*], materiales donador y aceptor de electrones respectivamente. En la figura 4 se observa la sección transversal de celdas tipo BHJ. En este tipo de celdas la luz atraviesa el sustrato transparente (vidrio alcalino o polietileno), y es absorbida en su mayoría por parte de la capa activa, dando lugar a la generación de la fotocorriente dentro del dispositivo. Por su parte, el contacto inferior debe tener propiedades adecuadas para conducir los huecos generados, generalmente se usa PEDOT:PSS sobre ITO, siendo el primero el que facilita el transporte de huecos desde la capa activa hasta el segundo, pues es un semiconductor inorgánico transparente que actúa como ánodo. Finalmente una película de aluminio actúa como contacto superior.

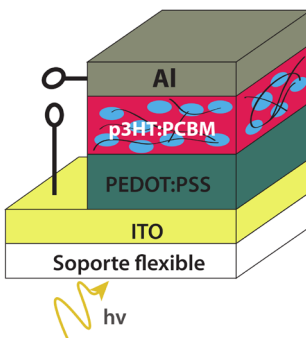


Figura 4. Sección transversal de una celda solar con estructura heterojuntura en el volumen.

3.4. Capa activa

Donor de electrones. Teniendo en cuenta la facilidad con que se puede aumentar la conjugación de electrones π , se observa que un aumento en la conjugación permite que los niveles energéticos (orbitales) de los polímeros estén cada vez más cerca entre sí, de manera que se forme una estructura de “bandas” similar a la observada en los semiconductores inorgánicos de estado sólido, que genera un ancho de banda prohibida (E_g) entre la “banda de valencia” llamada HOMO (*High Occupied Molecular Orbital*) y la “banda de conducción” LUMO (*Low Unoccupied Molecular Orbital*), lo que permite que se comporte como un semiconductor clásico [1,7]. Algunos polímeros semiconductores que tienen aplicación en dispositivos fotovoltaicos como material donador, se muestran en la figura 5.

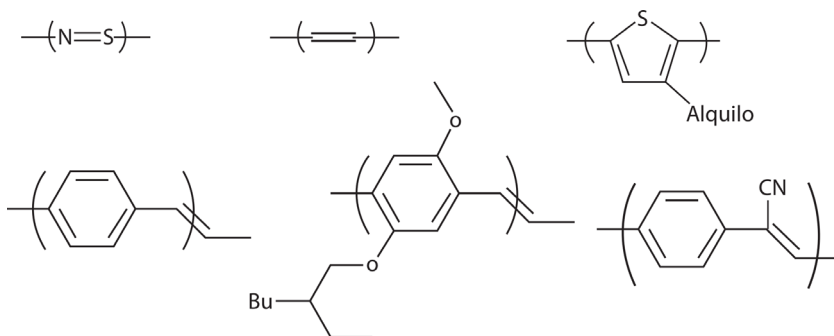


Figura 5. Algunos polímeros conjugados investigados en celdas PV. Superior: poli-(nitrógeno de azufre) (SN_x), poli-acetileno y el poli-(3-alkil-tiofeno). Inferior: poli-(p-fenilenvinileno) (PPV), poli-(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxy)-1,4-fenilvinileno) (MEH-PPV), ciano-PPV (CN-PPV) [9]

Los polímeros semiconductores con propiedades fotovoltaicas de tipo donador de electrones, deben presentar las siguientes propiedades [7,10,11,12,13,14]:

- Alta conductividad (mayor a $1,000 \text{ S cm}^{-1}$)
- Altas movilidades de los huecos generados ($0.05 - 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
- No presentar procesos radiativos
- Una diferencia energética entre HOMO y LUMO, banda prohibida (E_g) óptima que permita la mayor absorción de radiación posible. ($< 2 \text{ eV}$)
- Un coeficiente de absorción alto ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$)
- Alta solubilidad en solventes volátiles para facilitar la formación de la película, por las diferentes técnicas, como por ejemplo *spin coating* o cualquiera de tipo impresión *roll to roll*, doctor Blade, etc.

Estas propiedades se pueden mejorar mediante el uso de diferentes materiales, que a través de su síntesis, logren generar alta conjugación dentro de su estructura

o que al ser solubles en solventes adecuados y entremezclarse con el material aceptor, se logre obtener una morfología adecuada para que existan los procesos de generación de corriente y así sean de gran utilidad en las celdas solares orgánicas.

El polímero ampliamente utilizado para su uso en celdas solares orgánicas es el P3HT que gracias a su estructura cumple con las anteriores propiedades, sin embargo las investigaciones se encaminan a obtener materiales donde se aumente la solubilidad, y se mejore la absorción de luz, para que se facilite así, el uso de técnicas de fabricación en solución (*spin coating*, *roll to roll* etc.). Lo anterior resulta en prácticas para producción a gran escala y de bajo costo. [10]

Aceptor de electrones. En la capa activa de la mezcla se tiene tanto el material donador de electrones (P3HT) como de un material que acepte estos electrones, con el fin de dar paso a la generación de corriente. Como vimos anteriormente, el P3HT cumple la función de absorber la mayor cantidad posible de radiación proveniente del sol, en esta etapa los electrones son excitados; sin embargo la conversión de luz solar en corriente eléctrica necesita de un paso adicional, la transferencia de estos electrones, para lo cual es necesario hacer uso de un material aceptor de electrones que evite las pérdidas en procesos radiativos, es decir que evite la recombinación del excitón.

Actualmente el PCBM, al ser un derivado del fullereno, tiene una alta conductividad eléctrica y sus niveles de energía HOMO y LUMO se ajustan a los del P3HT; además este derivado es más soluble que el fullereno porque permite tener una mayor homogeneidad en la mezcla lo cual también beneficia las propiedades de transporte eléctrico, ya que se encuentra entremezclado correctamente con el material aceptor [15].

En la figura 6 podemos observar la estructura química de cada uno de los dos compuestos.

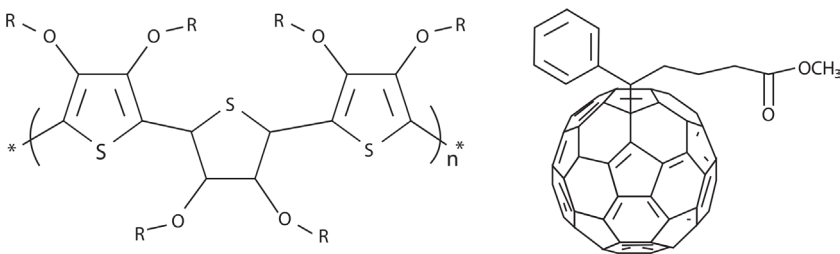


Figura 6. Estructuras químicas del P3HT (izquierda) y del PCBM (derecha).

4. Y ¿cómo funcionan?

Para entender el principio de operación en la figura 7, se muestra el diagrama de bandas de energías del material donador y aceptor, donde se observa que en las CSO, la absorción de fotones (a) por parte de la capa activa, genera una transición electrónica entre estados HOMO y LUMO del material donador, generando un sistema de pares electrón-hueco conocidos como excitones (b), localizados en la estructura del compuesto; los excitones generados se difunden hasta la interface con el material aceptor donde se disocian generando portadores de carga libres (c) que se mueven independientemente a través de cada material hasta llegar a los contactos eléctricos (d). Para alcanzar la separación de la carga es necesario un campo eléctrico, que es proporcionado por la asimetría de la energía de ionización/funciones-trabajo de los electrodos. Esta asimetría es la razón del porqué el flujo de electrones se ve favorecida desde el electrodo con menor función trabajo hacia el electrodo con mayor función-trabajo (polarización directa) [1,8]. Este tipo de celdas solares presentan como inconveniente procesos de recombinación del excitón, ya sea porque no alcance a llegar a la interface, generando dentro del material donador procesos de luminiscencia por recombinación geminal, o puede ser que se recombinen los huecos y electrones disociados en la interface, ya que al estar muy cerca estos no alcanzan a difundirse en sus respectivos materiales y genere también un efecto luminiscente dentro de toda la mezcla.

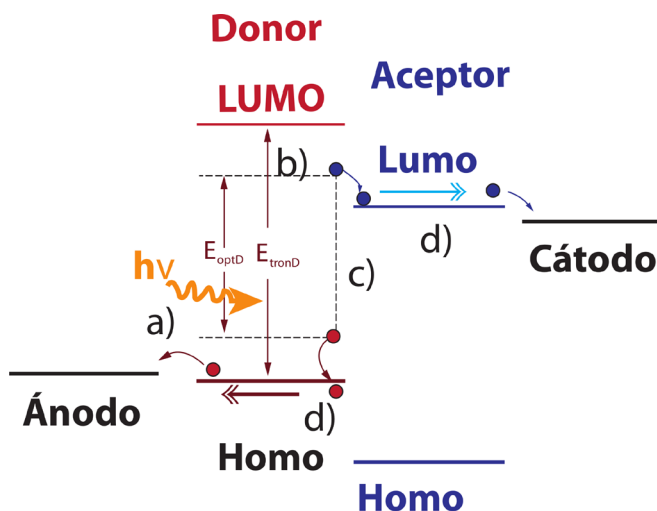


Figura 7. Procesos que ocurren dentro de la capa absorbente de una celda solar orgánica.

De una manera más detallada, en la figura 8 se puede observar cómo es el movimiento de los electrones desde el material donador hacia el aceptor.

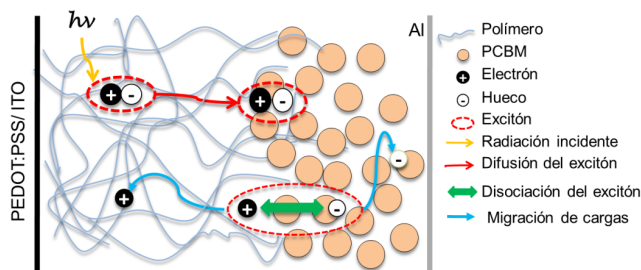


Figura 8. Esquema de la generación de carga en las celdas solares orgánicas BHJ.

5. Retos a superar

Los resultados obtenidos con las celdas solares orgánicas son positivos, ya que actualmente existen empresas produciendo módulos de celdas orgánicas a baja escala, sin embargo aún se está en la búsqueda de la optimización de las mezclas de capas activas.

A partir de la síntesis de polímeros más eficientes con reactivos de menor costo y fácil acceso, es necesario resolver varios de los problemas inherentes con la heterojuntura en solución (con el PCBM) como la miscibilidad en estado sólido. Los sistemas conjugados grandes y extendidos no son normalmente miscible por lo que se buscan compuestos que sean solubles; así mismo la fabricación de este tipo de celdas se basa en técnicas en las cuales el solvente se debe evaporar rápidamente, como en la técnica de *spin coating*, y de esta manera obtener películas delgadas y homogéneas de capa activa par poder disminuir los procesos radiativos (fluorescencia) y ampliar el rango de absorción del espectro solar. Otro de los proyectos a corto plazo es disminuir las pérdidas de corriente debidos a los contactos eléctricos y se ha propuesto utilizar capas del popular grafeno, que mejoraría la eficiencia de las CSO por ser un buen conductor, pero además por facilitar la movilidad de los huecos generados en la capa activa.

Las perspectivas muestran que las investigaciones que se realizan actualmente a nivel mundial, generarán una disminución de costos y un menor impacto al medio ambiente permitiendo así, un desarrollo cada vez más viable puesto que se generarían dispositivos que cumplen con los requisitos de la búsqueda de energías alternativas, eficientes, limpias y económicas, a partir de un recurso inagotable, la energía solar, por lo que la permitirán posicionar en un futuro próximo este tipo de tecnologías en cada hogar.

Referencias

1. Spanggaard, H., Krebs, F.: Solar Energy Materials & solar cells 83 125–146 (2004)
2. Razykov, T.M. et al.: Solar Energy, Volume 85 1580–1608 (2011)
3. Parida, B.. et al.: Renewable and sustainable energy reviews 15 1625–1636 (2011)
4. Kim, Y.H., et al.: Solar Energy materials & solar cells, 96 244–250 (2012)
5. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg citado el 30 de marzo de 2011 (2011)
6. Pagliaro, M.: Flexible Solar Cells, Wiley VCH, 31–32, 85–86 p. (2008)
7. Nobel price organization, Heeger, A., MacDiarmid, A., Shirakawa, H.: The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers – advanced information, [en línea] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf, citado el 1 de julio de 2011 (2011)
8. Hoppe, H., Sariciftci, N.: J.Mat.Res. vol.19, No.7, 1924–1945 (2004)
9. Chen, J., Cao, Y.: Accounts of chemical research, Vol 42, No.11 1709–1718. (2009)
10. Krebs, F.: Solar Energy Materials & Solar Cells 93 394–412 (2009)
11. Deibel, C., Dyakonov.: Rep.Prog.Phys.73 096401 (39pp) (2010)
12. Cheng, Y., et al: Chem. Rev. 109, 5868–5923 (2009)
13. Tracey, M., et al.: Chem. Rev. 110, 6736–6767 (2010)
14. Wang, et al.: Solar Energy materials & solar cells 98 129–145 (2012)
15. Mikroyannidis, J.A., Kabanakis, A.N., Sharma, S.S., Sharma, G.D.: Adv. Funct. Mater. 21: 746–755. (2011)

An abstract geometric artwork featuring a bright, glowing central point from which numerous thin, white lines radiate outwards. These lines intersect to form a complex, web-like pattern of polygons. The polygons are filled with varying shades of gray, creating a sense of depth and movement. The overall composition is set against a dark, almost black background, which makes the white lines and gray polygons stand out prominently. The lines and polygons appear to be layered, giving the impression of a three-dimensional structure. The central point is the most intense, with a bright white glow that fades into the surrounding gray polygons. The lines radiating from the center are of varying lengths and angles, creating a dynamic and organic feel despite the geometric nature of the shapes. The overall effect is one of complexity and intricate detail, with the viewer's eye naturally drawn to the bright center and then following the lines as they spread across the frame.

Síntesis, caracterización
y aplicación de poli-3,4-
dialcoxitiofenos
Sara Urrego Riveros, César
Sierra Avila, Oscar Rodríguez
Bejarano

Síntesis, caracterización y aplicación de poli-3,4-dialcoxitiofenos

Sara Urrego Riveros^{1*}, César Sierra Ávila^{2**}, Oscar Rodríguez Bejarano^{1***}

¹ Grupo de Electroquímica y Termodinámica Computacional

² Grupo de Macromoléculas

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia,
Bogotá, Colombia

FECHA DE ENTREGA: ABRIL 12 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: ABRIL 30 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Resumen A pesar del rápido crecimiento que ha tenido el uso de las celdas solares para la generación de electricidad, los altos costos de fabricación de los dispositivos tradicionales ha impedido su masificación. Se hace necesario desarrollar celdas solares de menor costo. Una de las nuevas tecnologías que genera mayores expectativas es la de las celdas solares orgánicas, basadas en polímeros semiconductores, las cuales, hasta el momento, presentan eficiencias de conversión inferiores al 10 %. Presentamos aquí algunos resultados de un trabajo de investigación que busca la síntesis de nuevos polímeros semiconductores, específicamente de poli-3,4-diisobutoxitiofeno y poli-3,4-dimetoxitiofeno, con propiedades ópticas, electrónicas y estructurales adecuadas para la fabricación de celdas solares con mayores eficiencias de conversión.

Palabras Clave: celdas solares orgánicas, poli-dialcoxitiofenos, polímeros conductores.

Abstract Despite the rapid growth that has gained the use of solar cells for electricity generation, high manufacturing costs of traditional devices has prevented their widespread implementation. Then, it is necessary to develop lower-cost solar cells. One of the technologies that generate greater expectations is the organic solar cell, semiconductor-based polymers, which so far have conversion efficiencies lower than 10 %. We present here some results of a research project that seeks the synthesis of new semiconducting polymers, specifically poly-3,4-diisobutoxythiophene

* Estudiante de Maestría en Ciencias – Química. surregor@unal.edu.co

** Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia. casierra@unal.edu.co

*** Químico, Dr. Sc. Profesor Asociado Departamento de Química Universidad Nacional de Colombia. Áreas de interés: Desarrollo de metodos voltamétricos de análisis para el monitoreo de iones metálicos. Desarrollo de nuevos métodos de síntesis de materiales semiconductores, los cuales incluyen CBD (*Chemical Bath Deposition*), electrodeposición e *inkjet printing*. Cálculo de diagramas de fases de algunos sistemas binarios con aplicaciones fotovoltaicas. orodriguez@unal.edu.co

and poly-3,4-dimethoxythiophene with optical, electronic and structural properties appropriate for the manufacture of solar cells with higher conversion efficiencies.

Keywords: organic solar cells, poly-dialcoxythiophenes, conducting polymers.

1. Introducción

Durante los últimos 40 años las celdas solares basadas en materiales inorgánicos, tales como Si mono y policristalino, GaAs, CdTe, CuInSe₂, etc., se han mostrado como una alternativa viable al problema de la crisis energética, puesto que utilizan una fuente energética renovable, gratuita y prácticamente inagotable, presentan altas eficiencias de conversión de energía radiante y su producción se realiza a escala industrial; sin embargo, los altos costos de manufactura, los efectos negativos de algunos de sus componentes sobre el medio ambiente y la escasez en la corteza terrestre de las materias primas para la producción de algunas de ellas, se presentan como serias limitantes para una mayor aplicación a nivel mundial. Un nuevo tipo de celdas solares basadas en polímeros semiconductores, como los poli-3,4-dialcoxitiofenos, se presentan como una nueva alternativa a las celdas solares tradicionales. A pesar de que en la actualidad aún tienen una eficiencia de conversión de energía radiante a eléctrica muy baja, las celdas solares basadas en polímeros semiconductores tienen una serie de ventajas: las materias primas son de fácil acceso y aunque son muy costosas, las cantidades utilizadas en cada celda son pequeñísimas; a diferencia de las inorgánicas, los procesos de fabricación son sencillos y de muy bajo costo, pues se pueden fabricar sobre sustratos flexibles y, dependiendo de la estructura química de los componentes, se pueden obtener módulos de diferentes colores, lo que las hace muy atractivas desde el punto de vista arquitectónico. De manera que la inclusión en el mercado de celdas solares, que sean más versátiles, flexibles y sobre todo económicas pueden propiciar un incremento notable en el uso de la energía solar, porque posiciona, en un futuro no muy lejano, a la energía solar fotovoltaica como la más promisoría para satisfacer la demanda energética de la humanidad, luego del agotamiento de los combustibles fósiles como fuente de energía.

1.1. Celdas solares orgánicas

Desde sus inicios las celdas solares orgánicas han evolucionado desde las más simples, las cuales solo hacen uso de un material altamente conductor que se encuentra entre dos electrodos, hasta llegar a las que han obtenido mejores resultados con respecto a su eficiencia de conversión eléctrica, construidas sobre la base del concepto de heterojuntura en el volumen (*Bulk heterojunction* o BHJ), en donde, la capa activa de la celda solar, es decir, la que absorbe la luz y genera los portadores de carga eléctrica, es una mezcla homogénea de un material donador de electrones (el polímero) con otro aceptor de electrones (en general un fullereno). Recientemente se han desarrollado nuevos tipos de celdas solares orgánicas, las

cuales, incluyen un copolímero que presenta las funciones de ambos materiales donador y aceptor [1,2].

Generalmente las celdas solares tipo BHJ están compuestas por un soporte transparente que puede ser flexible como el polietileno o rígido como el vidrio alcalino, y que no debe conducir la electricidad ni absorber la luz; sobre dicho sustrato se deposita una película delgada y transparente de un material que actúa como ánodo, el cual, generalmente es de óxido de estaño dopado con Indio (ITO por sus siglas en inglés), o de óxido de estaño dopado con Flúor (FTO por sus siglas en inglés). En algunos tipos de celda, sobre el ánodo se deposita un material orgánico altamente conductor, el cual, usualmente es una mezcla de poli-3,4-etilendioxitiofeno y poli-estireno sulfonato de Sodio (PEDOT:PSS, por sus siglas en inglés), y se denomina capa *buffer* al actuar de manera similar como lo hacen sus equivalentes en las celdas solares inorgánicas. Sobre la película de PEDOT:PSS se deposita la capa activa. La capa activa es una película delgada (con un espesor de 100 nm aprox.) y está compuesta por una mezcla homogénea de un donador y un aceptor de electrones. La máxima eficiencia de conversión reportada para una celda solar de este tipo, usa como capa activa la mezcla poli-3-hexiltiofeno, el donador de electrones, y un derivado del fullereno, el éster metílico del ácido fenil-C61-butírico (PCBM, por sus siglas en inglés) que actúa como aceptor de electrones. En esta capa es donde ocurre el proceso de absorción de luz, la generación de portadores de carga eléctrica, la separación de los mismos y su transporte de carga hacia los electrodos. En su estructura más básica este tipo de celdas termina con una película delgada del material que hace las veces de cátodo o contacto eléctrico superior, el cual, generalmente es aluminio metálico. En la figura 1 se observa la sección transversal de celdas tipo BHJ [1,3,4].

Tanto la capa activa como la *buffer* se depositan mediante una técnica denominada *spin-coating* en la que una solución de PEDOT:PSS o de los componentes de la capa activa, se agrega gota a gota sobre el sustrato que está en rotación a altas velocidades, encontrándose todo el sistema a baja presión y en una atmósfera libre de oxígeno (Ar o N₂) [1,3].

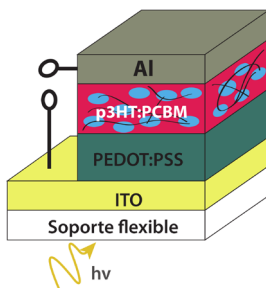


Figura 1. Sección transversal de una celda solar con estructura tipo BHJ.

1.2. Principio de operación de las celdas solares orgánicas

Este tipo de celdas utiliza compuestos orgánicos semiconductores, los cuales, al presentar una diferencia entre el HOMO y LUMO dentro de su configuración, actúan de manera similar a las bandas de valencia y conducción en los semiconductores inorgánicos tipo p y n.

En la figura 2 se muestra un esquema simplificado del diagrama de bandas de energías de la celda solar: cátodo, material donador de e^- (D), material aceptor de e^- (A) y ánodo. Se observa que en las CSO, la absorción de fotones por parte de la capa activa genera una transición electrónica entre estados HOMO y LUMO del material donador, generando un sistema de pares electrón-hueco conocidos como excitones, localizados en la estructura del compuesto; los excitones generados se difunden hasta la interface con el material aceptor donde se disocian generando portadores de carga libres (en el esquema: huecos, círculos rojos y electrones, círculos negros) que se mueven independientemente a través de cada material hasta llegar a los contactos eléctricos. Para lograr la separación de las cargas es necesaria la existencia de un campo eléctrico, que es proporcionado por la asimetría de la energía de ionización y función-trabajo de los materiales que actúan como electrodos. Esta asimetría es la razón del porqué el flujo de electrones se ve favorecido desde el electrodo con menor función-trabajo hacia el electrodo con mayor función trabajo (polarización directa) [4,5].

Estas celdas solares presentan como inconveniente fundamental la existencia de procesos de recombinación del excitón, ya sea porque puede que no alcance a llegar a la interface, generando dentro del material donador procesos de luminiscencia por recombinación geminal o puede ser que se recombinen los huecos y electrones disociados en la interface, ya que al estar muy cerca éstos no alcanzan a difundirse en sus respectivos materiales y generen también un efecto luminiscente dentro de toda la mezcla.

1.3. Propiedades de los componentes de las celdas solares orgánicas

Las propiedades de mayor interés de los semiconductores poliméricos tipo n es que transportan carga en tiempos muy rápidos (en el orden de los fs) y presentan altas constantes dieléctricas que permiten estabilizar el polaron formado luego de la disociación del excitón; estas constantes dieléctricas provienen de la deslocalización de la carga del sistema π . Los fullerenos son los sistemas más utilizados como material tipo n, debido a que aparte de las propiedades mencionadas previamente, también tienen LUMO's bajos que se combinan muy bien con los orbitales de los semiconductores tipo p [1,3].

Por otra parte los semiconductores tipo p, deben ser altamente conjugados y presentar así muy buena conductividad eléctrica y alta movilidad de huecos; deben poseer unos anchos de banda prohibida (*Band Gap*), E_g , pequeños ($E_g < 2$ eV) para que puedan absorber fotones en la mayor porción posible del espectro de radiación; debido a los métodos que se emplean para obtener las capas activas en las CSO, estos compuestos deben ser muy solubles en los solventes comunmente utilizados en la etapa de deposición (*spin-coating*, *inkjet printing*, etc.). Los

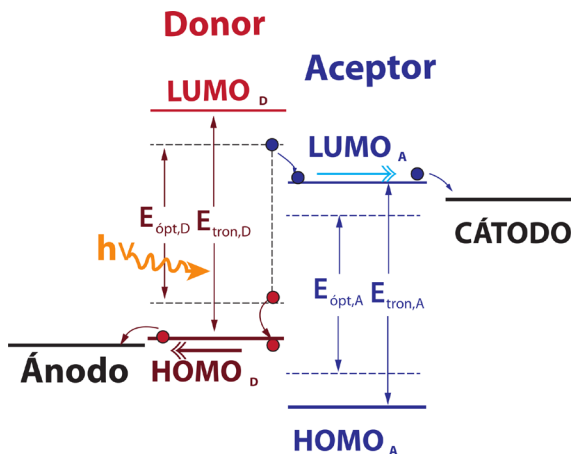


Figura 2. Procesos que ocurren dentro de la capa absorbente de una celda solar orgánica.

polímeros que generalmente son utilizados como este tipo de material son los derivados del tiofeno. En el caso de los tiofenos monosustituídos, se introduce el concepto de ordenamiento regio regular cuya geometría orienta a los anillos del tiofeno en un mismo plano, permitiendo un aumento en la conjugación y deslocalización de enlaces π ; este efecto se incrementa al utilizar azufre como hetero átomo permitiendo una fácil ionización y formación del excitón y por consiguiente un transporte de carga más eficiente.

En la figura 3 se observan los diferentes regioisómeros de los polímeros derivados del tiofeno, el regioisómero que permite una mayor conjugación es el de acoplamiento HT-HT (*Head to Tail* o cabeza-cola), es decir, que los tiofenos se enlazan a través de las posiciones 2,5 con geometría trans; esta configuración evita que hayan impedimentos estéricos de los sustituyentes entre sí y con el Azufre [6,7,8].

Para cubrir la máxima absorción de radiación solar, se puede modificar el E_g variando la distancia energética entre el HOMO y el LUMO. Esto puede ocurrir al aumentar su conjugación para que se facilite la deslocalización electrónica, lo cual, puede lograrse al sustituir los H en las posiciones 3 y 4 del tiofeno por grupos alquilo o alcoxi, logrando generar únicamente uniones HT-HT, obteniéndose así polímeros totalmente regioregulares y planos. Si se utilizan grupos alcoxi, el oxígeno al ser donador de electrones, estabiliza el intermediario de la polimerización y aumenta la energía del HOMO, disminuyendo así el E_g ; además, si se realiza una doble sustitución, la polimerización del monómero va a producir polímeros totalmente regio regulares y planos tal como se mencionó previamente [6,7,9].

Si bien las propiedades descritas son ideales para la utilización de los mencionados materiales para la fabricación de celdas solares, esto no quiere decir

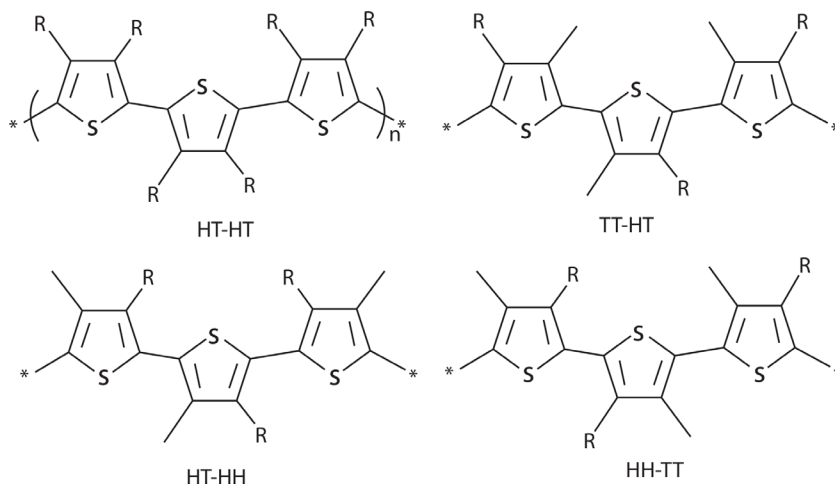


Figura 3. Disposición de los politiofenos monosustituidos en la posición 3.

necesariamente que solamente se puedan emplear para ello. En algunos casos y dependiendo de sus propiedades fotoluminiscentes pueden llegar a ser útiles también como material absorbente en otro tipo de dispositivos llamados diodos emisores de luz orgánicos (OLED's por sus siglas en inglés).

El objetivo fundamental del trabajo de investigación aquí presentado, fue el de realizar la síntesis de polímeros regioregulares, derivados de tiofeno con anchos de banda prohibida, E_g , menores que 2 eV y con bajos procesos de recombinación, es decir, que sean muy poco fluorescentes para poderlos utilizar como componentes de capas activas de celdas solares orgánicas. La estructura de los monómeros de partida para la obtención de los politiofenos regioregulares se muestra en la figura 4.

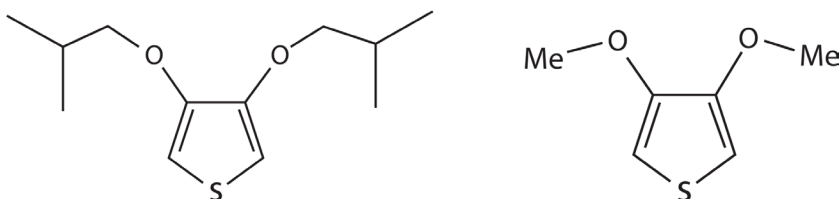


Figura 4. Estructura de los monómeros a estudiar y polymerizar (a) 3,4-dimetoxitiofeno (b) 3,4-diisobutoxitiofeno.

2. Metodología

La ruta de síntesis empleada, se puede observar esquematizada en la figura 5.

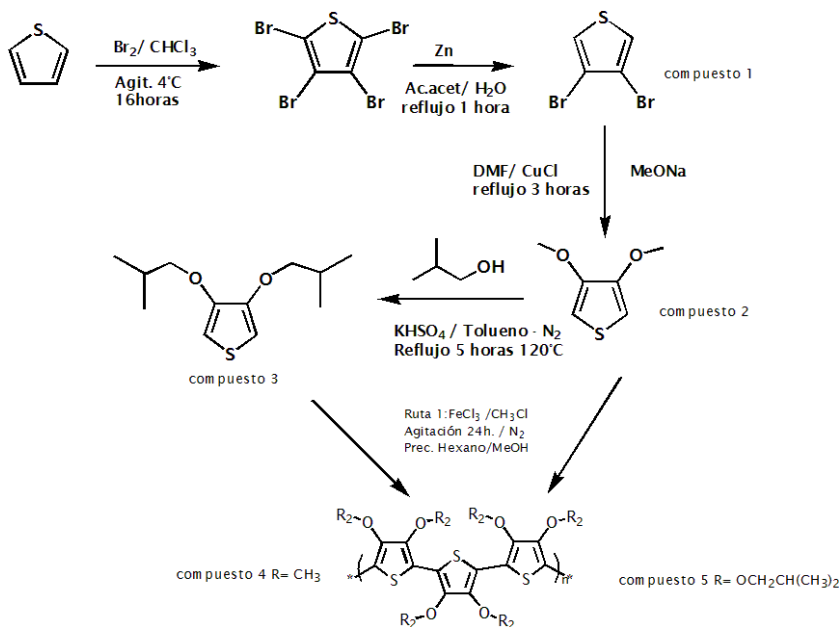


Figura 5. Ruta de síntesis empleada.

2.1. Síntesis de 3,4-dibromotiofeno (compuesto 1)

En un balón de dos bocas se coloca el tiofeno (0,125 moles, 10 mL) y el cloroformo (7 mL), se mantiene en agitación en un baño de hielo-agua; en una de las bocas del balón se conecta una trampa de vacío y ésta a su vez a una de NaOH, para neutralizar el HBr formado y evitar así su fuga.

Por otro lado mediante un embudo de adición con regulador de presión, se adiciona lentamente el Bromo (30 mL) durante 14 horas. Al transcurrir este tiempo, se retira el embudo y se coloca un refrigerante para realizar un reflujo durante 2 horas. Al finalizar el tiempo, se detiene el reflujo y la mezcla de reacción se añade a una solución concentrada de NaOH para neutralizar el Bromo; la mezcla de reacción se deja en agitación durante toda la noche.

Al día siguiente se filtra el sólido obtenido y se deja secando. Mientras esto ocurre en un balón de dos bocas, se acondiciona un refrigerante y se colocan 39 mL de ácido acético, 50 mL de agua y 37,42 g de Zn en polvo, se calienta hasta

ebullición y se mantiene bajo un reflujo. Seguido de esto, lentamente se agrega el sólido seco sintetizado previamente (2,3,4,5-tetrabromotiofeno), teniendo en cuenta que por cada adición que se realice se debe esperar un tiempo prudencial para evitar que haya una sobrepresión. Al terminar de agregar el sólido se deja durante 10 minutos en ebullición y se procede a filtrar el líquido amarillo. La purificación del líquido se realiza mediante extracción líquido-líquido utilizando diclorometano como eluyente [10]. El 3,4-dibromotiofeno sintetizado es un líquido amarillo viscoso, presentó un rendimiento global de 69,7 % y presentó un $P_e = 212$ °C, los resultados del análisis espectroscópico fueron: FT-IR (cm^{-1}) 3109, 2924, 1474, 1397, 1096, 785, d_H (400 MHz CDCl_3) 7.328 (2H, s, $\text{CH}=\text{C}$). d_C (100 MHz CDCl_3) 113.942, 123.747.

2.2. Síntesis de 3,4-dimetoxitiofeno (compuesto 2)

Primero se realiza la síntesis in-situ del metóxido de sodio, por lo que en un balón de tres bocas, se colocan 39 mL de metanol y se calienta externamente, manteniéndose bajo atmósfera inerte de nitrógeno; luego suavemente se adicionan pequeñas cantidades de Sodio 3,20 g (0,14 moles), teniendo en cuenta que entre cada adición, se debe esperar a su disolución para así evitar una sobrepresión.

Por otra parte se prepara una solución de 27,1 mmol de compuesto 1 en 25 mL de dimetilformamida (DMF) colocándose en un embudo de adición; por aparte en un adicionador de sólidos se colocan 0,33 moles de CuCl , seco.

Al terminar de formarse el metóxido de sodio la solución del compuesto 1 y el CuCl se adicionan lentamente, y se mantienen bajo atmósfera inerte, con un reflujo de 90 °C y por un lapso de tiempo de 12 horas, tiempo en el cual se realizan controles con cromatografía en capa delgada (CCD).

Al terminar el tiempo de reacción y asegurar la presencia del producto por CCD, la mezcla de reacción se vierte sobre una mezcla agua-hielo acidificada con HCl . Al diluirse el hielo la mezcla es llevada a un embudo de separación donde se realizan lavados con diclorometano, formándose una capa acuosa color verde y el producto que es amarillo-naranja, en la capa orgánica [11].

El rendimiento de la reacción fue de 55,04 %, el $P_e = 250 - 252$ °C. Los resultados del análisis espectroscópico fueron: FT-IR (cm^{-1}) 3116.97, 2947.23, 1674.21, 1504.48, 1411.89, 1211.30, 1141.86, 995.27, 856.39, 756.11, 501.49. RMN d_H (400 MHz CDCl_3) 8.990 (2H, s, $\text{S}-\text{CH}=\text{C}$), 6.655 (6H, s, $\text{O}-\text{CH}_3$), d_C (100 MHz CDCl_3) 155.296, 103.764, 64.981.

2.3. Síntesis de compuesto 3

A partir de 4,13 mmol del compuesto 2, 2 mL de tolueno, 169 mmoles de alcohol isobutílico (1,25 mL), se colocan en un balón de dos bocas, adaptado a un refrigerante y se mantiene bajo una adecuada atmósfera de Nitrógeno sin fugas. El tiempo de reacción se determinó mediante control por CCD. Luego de pasado el tiempo de reacción el precipitado se filtra y el sobrenadante oscuro aceitoso fue el 3,4-diisobutoxitiofeno [12]. El rendimiento de la reacción fue de 46,73 %, el $P_e = 250 - 252$ °C, los resultados del análisis espectroscópico fueron: FT-IR

(cm^{-1}) 2958.8, 2854, 1500, 1465.9, 1373.3, 1203.58, 1141.86, 740.67. RMN d_H (400 MHz CDCl_3) 6.163 (2H, s, S-CH=C), 3.867 (4H, t, O-CH₂-C), 2.36 (1H, s, CH-(CH₃)₂), 1.804 (6H, q, CH₃), d_C (100 MHz CDCl_3) 147.3, 96.5, 69.9, 30.76, 18.9, 13.5. o

2.4. Polimerización oxidativa del compuesto 2, poli-3,4-dimetoxitiofeno (compuesto 4)

La polimerización oxidativa del compuesto 2 se realiza a partir de una solución de 1 mol del monómero y 12 mL de cloroformo, por aparte se prepara una solución de 1 mmol FeCl_3 en 10 mL de cloroformo, las dos soluciones se llevan a un balón de dos bocas, y se dejan agitando a temperatura ambiente bajo reflujo. En el transcurso de la reacción se realiza control por CCD para poder terminarla al desaparecer el monómero. Al ocurrir esto se agrega 1,2 mL de hidracina y se deja en agitación durante toda la noche. El sólido obtenido es filtrado y lavado con hexano, y se mantiene en un soxlet durante varios días. Luego el sólido de color violeta es filtrado sobre sílica 60, realizando lavados con acetato de etilo [12]. El poli-3,4-dimetoxitiofeno obtenido presentó como resultados espectroscópicos los siguientes: FT-IR (cm^{-1}) 2939-2839 (banda ancha), 1458, 1250, 1165, 1064, 810. RMN d_H (400 MHz CDCl_3) 3.903, 0.884-1.650.

2.5. Polimerización oxidativa del compuesto 3 (compuesto 5)

La polimerización se llevó a cabo con las mismas cantidades mostradas para la síntesis del compuesto 4 pero con la diferencia que se realizó bajo atmósfera inerte de N_2 y en un baño de agua-hielo. La extracción se realizó primero con metanol para retirar las sales inorgánicas formadas y luego con hexano para retirar el monómero que no reaccionó. El sólido obtenido fue filtrado sobre sílica, realizando lavados con cloroformo [13]. El poli-3,4-diisobutoxitiofeno presentó los siguientes resultados espectroscópicos: FT-IR (cm^{-1}) 2924, 1457, 1373, 1265, 1026, 802, 740. RMN d_H (400 MHz CDCl_3) 4.187, 2.036, 1.548, 1.381, 1.221, 1.076.

2.6. Polimerización electroquímica del compuesto 3

La polimerización electroquímica se hizo con el fin de realizar una deposición más homogénea y directa del polímero semiconductor tipo p, sobre los sustratos utilizados en las celdas solares, que en este caso son de vidrio alcalino recubierto con FTO.

La celda electroquímica empleada, estaba constituida por tres electrodos en donde, como pseudo-electrodo de referencia, se utilizó un alambre de Ag (PRE Ag/Ag⁺), como contra-electrodo: un alambre de Pt, y como electrodo de trabajo: FTO soportado sobre vidrio con una ligera capa de oro. En la figura 6 se puede apreciar un esquema de la celda electroquímica utilizada.

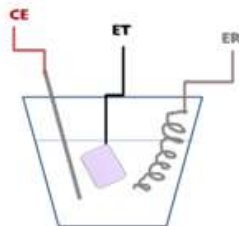


Figura 6. Disposición de la celda electroquímica utilizada para la electrosíntesis del poli-3,4-dimetoxitiofeno. CE- contraelectrodo: Pt, ET- electrodo de trabajo: vidrio recubierto con FTO con una capa delgada de oro, ER- electrodo de referencia: pseudo-electrodo de Ag.

El electrodo de trabajo fue sometido previamente a una limpieza exhaustiva que incluía, lavados con detergente no iónico, agua desionizada, solución sulfocrómica y finalmente otro lavado con agua desionizada. Cada lavado realizado, se completaba colocando el sistema electrodo-solución en ultrasonido durante cinco minutos.

Luego de esto, se formó la capa delgada de oro la cual se hizo en una celda electroquímica, utilizando como electrodo de referencia Ag/AgCl sobre una solución de Au (III) 96 ppm y aplicando un potencial constante de -20 mV durante 240 s. Por otra parte el contraelectrodo fue limpiado suavemente por abrasión con γ -alúmina.

En la celda electroquímica, se colocó una solución en acetonitrilo, 0,1 M en monómero y 0,1 M en LiClO_4 , este último utilizado como electrolito soporte. La electropolimerización se realiza por dos métodos: el primero consiste en aplicar 200 ciclos de potencial de 900 a -60 mV con velocidades de barrido de 25 y 50 mV/s; y en el segundo se aplican 200 escalones de potencial de 80 a 480 mV con una velocidad de barrido de 250 mV/s.

3. Resultados y discusión

Las señales en el FT-IR al ser diferentes en los productos de cada reacción de la ruta, ayudan a llevar un control de reacción debido a la presencia o ausencia de señales. Una de las señales más importantes es la de las flexiones $\text{C}=\text{C}-\text{S}$ la cual se presenta entre $720\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ y aparece en todos los productos incluido los polímeros pero con diferente intensidad [9].

Como prueba de la sustitución nucleofílica del MeO^- sobre el Br en el anillo aromático está la presencia de señales características entre $1160\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ que son debidas a flexiones entre $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, las cuales están presentes en los compuestos 3 y 4 excepto en el 2 (3,4-dibromotiofeno).

Mediante esta caracterización no se puede determinar si la polimerización de los monómeros se desarrolló completamente, debido a que las señales de los

polímeros coinciden con la de los monómeros, presentando solamente diferente intensidad.

Para poder identificar los polímeros sintetizados, se utilizó el ^1H RMN, en el cual se muestra la ausencia de los protones de las posiciones 2 y 5 del tiofeno, los cuales presentan un desplazamiento de 8,26 ppm para el compuesto 3 y 6,86 ppm para el compuesto 4. Los espectros de los respectivos polímeros pueden observarse en las figuras 7 y 8. Respecto al compuesto 4 no se puede asegurar completamente la estructura con este tipo de espectroscopia, y pareciera que existiera una mezcla entre el 3,4-dimetoxitiofeno y el 3,4-diisobutoxitiofeno.

En estos espectros RMN protónicos de los polímeros (figuras 7 y 8) se puede observar que algunas señales están presentes campos más altos con respecto al de sus monómeros, debido a que la estructura del polímero contiene un gran número de grupos. Este es el caso de los protones del MeO^- del compuesto 3 los cuales aparecen con un δ 6,5 ppm y al polimerizar aparecen a 3,5 ppm. Con el espectro de este polímero, también se puede observar la presencia de señales no deseadas (δ 0,884, 1,242 y 1,650 ppm), las cuales son debido a un polímero de bajo peso molecular, sin embargo no se ha explicado con exactitud de qué parte del polímero provienen.

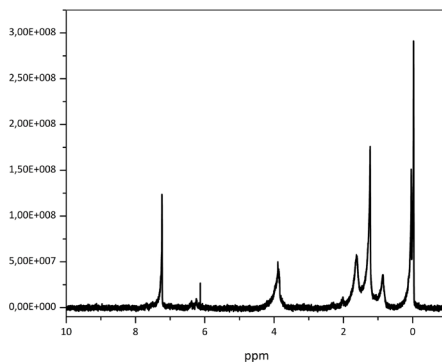


Figura 7. Espectro ^1H RMN del poli-3,4-dimetoxitiofeno.

En las figuras 9 y 10, se observan los espectros UV-Vis obtenidos para determinar el *band gap* (diferencia entre el HOMO-LUMO) de los polímeros; este se calcula a partir del corte que realiza la tangente del punto de inflexión de la banda de menor energía [14].

Además de este experimento se determinó mediante espectroscopía de fluorescencia que ninguno de los dos polímeros sintetizados presentan fluorescencia (resultados no mostrados aquí). El hecho de que no presenten fluorescencia y que tengan un *band gap* entre 2,10 y 1,97 eV, como se observa en las figuras 9 y 10 respectivamente, hace pensar que los polímeros bajo estudio absorben radiación en un rango apreciable del espectro de luz solar. Una vez absorbido, un fotón de

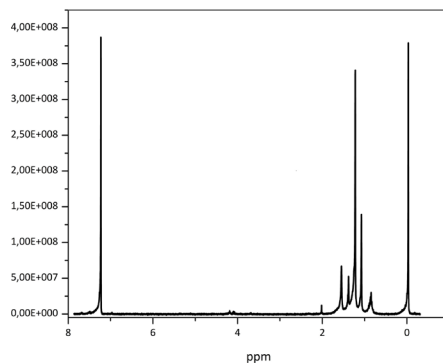


Figura 8. Espectro ^1H RMN del poli-3,4-diisobutoxitiofeno.

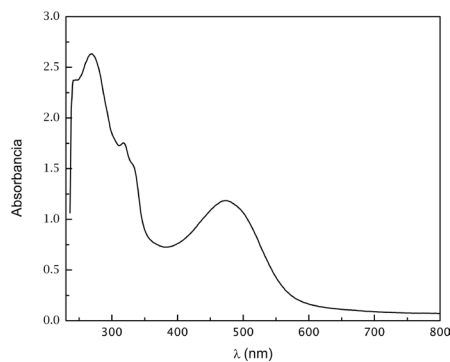


Figura 9. Espectro UV-Vis del poli-3,4-dimetoxitiofeno.

luz tiene la energía suficiente para generar el excitón dentro de los polímeros y según los resultados, es posible que no se recombine, debido a que los polímeros no presentan procesos radiativos en forma de fluorescencia. Por lo tanto de acuerdo a estas propiedades, se puede decir que tanto el poli-3,4-dimetoxitiofeno como el poli-3,4-diisobutoxitiofeno, presentan dos de las características más importantes para ser utilizados como semiconductores tipo p en una celda solar orgánica.

Se puede añadir estos dos polímeros son muy solubles en los solventes orgánicos que se utilizan regularmente en la obtención de las capas activas de las CSO, como son el cloroformo y el diclorobenceno; esta propiedad le da una ventaja potencial adicional al uso de estos dos polímeros como material donador de electrones en la capa absorbente de CSO.

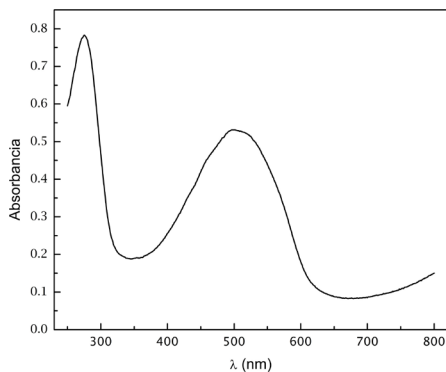


Figura 10. Espectro UV-Vis del poli-3,4-diisobutoxitiofeno.

3.1. Electropolimerización

La electropolimerización se llevó acabo con el objetivo de depositar los polímeros directamente sobre el ánodo de la CSO, y desarrollar de esta manera una ruta de fabricación de los dispositivos mucho mas corta; ya que se evitaría la polimerización química, la purificación y la disolución del polímero para depositarlo luego mediante *spin coating* o alguna otra técnica que utilice tintas o disoluciones del polímero [15,16,17,18].

El único monómero que se pudo electropolimerizar fue el 3,4-dimetoxitiofeno, debido a que el otro (3,4-diisobutoxitiofeno) estaba en bajas concentraciones y presentaba impurezas que no pudieron retirarse por la poca cantidad obtenida de la síntesis.

En esta síntesis electroquímica del polímero se utilizó como electrodo de trabajo una placa de vidrio alcalino recubierto con FTO y con una delgada capa de oro, la cual tuvo que ser depositada para obtener una mayor eficiencia del proceso de electropolimerización.

En la figura 11 se muestra el voltamograma de un ensayo previo de polimerización en el que se aplicó sobre el electrodo de trabajo dos barridos cíclicos de potencial en un rango entre -500 a -1300 mV. Se observa que la oxidación del monómero ocurre entre 1000 y 1300 mV y el crecimiento del polímero entre -100 a 1000 mV.

Del estudio anterior se deduce que el rango de potenciales en el que se debe hacer la electro-polimerización es de -100 hasta 1000 mV (vs. PRE Ag/Ag⁺) en el cual no se oxida completamente al monómero, permitiendo así que el catión radical, que es el iniciador, se produzca y continúe con la reacción de síntesis del polímero [18]. La polimerización culmina al dejar de hacer los barridos anódicos de potencial. La cantidad de polímero producido depende tanto de la forma del potencial aplicado (pulsos, ciclos, etc.) como del rango de potenciales utilizado y del número de barridos o de ciclos.

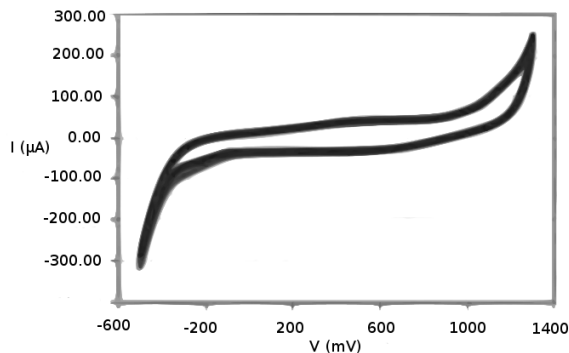


Figura 11. Comportamiento electroquímico, bajo ciclos de potencial del 3,4-dimetoxitiofeno.

En la figura 12 se muestra el voltamperograma de la polimerización electroquímica del compuesto 2. Los potenciales catódicos y anódicos se encuentran dentro del rango que generalmente presentan este tipo de compuestos (200 mV – 600 mV) y lo que se observa, el aumento de magnitud de las corrientes anódicas y la disminución de las corrientes catódicas a medida que aumentan los barridos, es un comportamiento similar a la deposición de metales, y corresponde a un crecimiento de la capa de polímero sobre el electrodo [18].

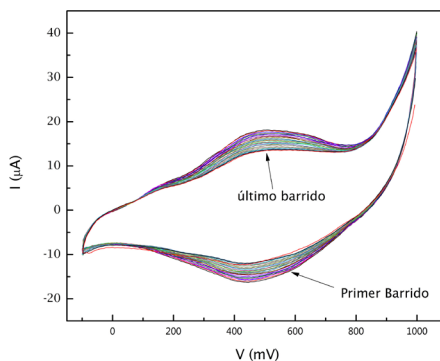


Figura 12. Electropolimerización del 3,4-dimetoxitiofeno, utilizando barridos de potencial.

En la figura 13 se muestran los voltamperogramas correspondientes al estudio del comportamiento electroquímico del poli-3,4-dimetoxitiofeno obtenido tanto por vía electroquímica como por medio de polimerización química utilizando

el FeCl_3 . El comportamiento electroquímico del polímero electrosintetizado es completamente diferente a aquel que se observa para el polímero sintetizado por vía química; se aprecian cambios notables de comportamiento tanto para los procesos anódicos como catódicos, los cuales, están bajo estudio en este momento y los resultados serán publicados próximamente.

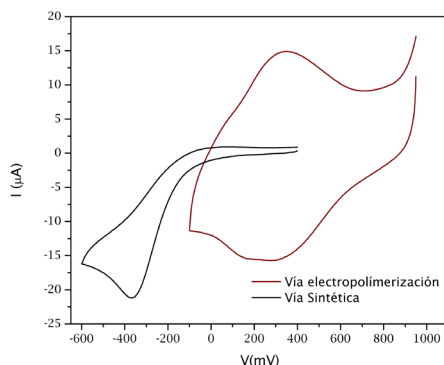


Figura 13. Comportamiento electroquímico del poli-3,4-dimetoxitiofeno, sintetizado mediante las dos rutas electroquímica (ciclos de potencial) y oxidativa, utilizando FeCl_3 .

De un estudio realizado por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), cuyos resultados no se muestran aquí, se pudo establecer que el mejor método electroquímico de polimerización es el de aplicación de barridos de potencial; ya que con éste método se obtienen depósitos de poli-3,4-dimetoxitiofeno que cubren totalmente el substrato y que son más uniformes que los depósitos obtenidos utilizando pulsos de potencial. En este momento se hacen estudios de electropolimerización sobre electrodos de vidrio recubiertos de ITO en reemplazo del FTO, pues al parecer los polímeros tienen mayor afinidad ITO, y además, no es necesario recubrir el ITO con Au o con Pt para catalizar la electropolimerización de los tiofenos disustituidos [15,17,18].

4. Conclusiones

Se realizó la síntesis y caracterización del poli-3,4-dimetoxitiofeno y de una mezcla de poli-3,4-diisobutoxitiofeno/3,4-dimetoxitiofeno, mediante técnicas espectroscópicas de FT-IR, ^1H RMN, fluorescencia, UV-VIS. Esta caracterización fue complementada mediante voltamperometría cíclica y microscopía de fuerza atómica.

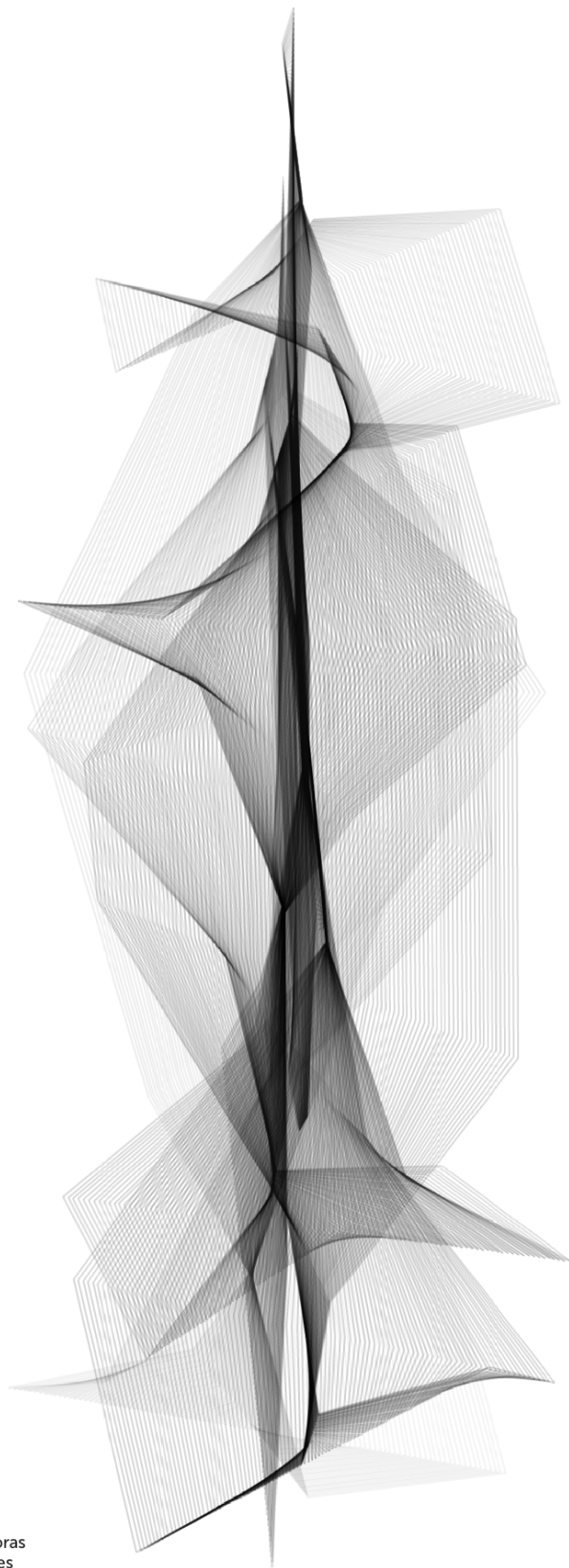
Los resultados demostraron que al tener *band gap* bajos, entre 2,10 y 1,97 eV, y no presentar fluorescencia, los polímeros sintetizados pueden ser utilizados como materiales semiconductores tipo p (donores de electrones) en celdas solares

orgánicas, lo cual es un avance importante en las investigaciones futuras a desarrollar en el grupo de investigación.

También al observar que hay una electro-polimerización efectiva sobre el mismo sustrato-ánodo se abre la posibilidad de desarrollar, en un futuro cercano, métodos más simples y económicos de fabricación de CSO, que reduzcan el uso de los solventes orgánicos empleados en otros procesos.

Referencias

1. Krebs, F.C.: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83 125–146 (2004)
2. Zhang, S., Wang, J.: *J. Mater. Chem.*, 22, 4178–4187 (2012)
3. Pagliaro, M.: *Flexible Solar Cells*, Wiley VCH, 31-32, 85–86 p. (2008)
4. Hoppe, H., Sariciftci, N.: *J. Mat. Res.* vol.19, No.7, 1924–1945 (2004)
5. Spanggaard, H., Krebs, F.: *Solar Energy Materials & solar cells* 83 125–146 (2004)
6. Roncali, J.: *Chem Rev*, 109, 711–738 (2009)
7. McCullough, R.: *Adv. Mat.* 10, No 2, 93–116 (1998)
8. Deibel, C., Dyakonov.: *Rep. Prog. Phys.* 73 096401, 39 (2010)
9. Cheng, Y., et al: *Chem Rev*, 109, 5868–5923 (2009)
10. Nielsen, C., Bjørnholm, T.: *Organic letters*, Vol.6, No 19, 3381–3384 (2004)
11. Tripathi, A.K., Sama, J.K., Taneja, S.C.: *Indian Journal of Chemistry*, Vol.49B, pp 379–381. (2010)
12. Zotti, G., Gallazzi, M.C., Zerbi, G., Meille, S.V.: *Synthetic Metals* 73 217–225. (1995)
13. Amou, S. et al.: *Journal of polymer science: part A: polymer chemistry*, vol 37, 1943–1948 (1999)
14. Qi, Z., Wei, B., Sun, Y., Wan, X., Kang, F., Hong, M., Tang, L.: *Polym. Bull.* (2010)
15. Refczynska, M., Mieczkowski, J., Skompska, M.: *Electrochimica Acta* 53 2984–993. (2008)
16. Szkurlat, A., Palys, B., Mieczkowski, J., Skompska, M.: *Electrochimica Acta* 48 3665–3676. (2003)
17. Valaski, R., Canestraro, C.D., Micaroni, L., Mello, R.M.Q., Roman, L.S.: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 684–688 (2007)
18. Mühlbacher, D., Neugebauer, H., Cravino, A., Sariciftci, N.S., van Duren, J.K.J., Dhanabalan, A., van Hal, P.A., Janssen, R.A.J.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 385, pp. 205/85–212/92. (2002)



Síntesis de películas
transparentes y conductoras
utilizadas en celdas solares
sensibilizadas por colorantes
César Augusto Quiñones Segura

Síntesis de películas transparentes y conductoras utilizadas en celdas solares sensibilizadas por colorantes

Cesar Augusto Quiñones Segura*

Facultad de Ingeniería y Ciencias Básicas, Politécnico Grancolombiano. Bogotá, Colombia

FECHA DE ENTREGA: ABRIL 12 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: ABRIL 30 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Resumen Este trabajo presenta la síntesis y caracterización de materiales transparentes y conductores utilizados en celdas solares fotoelectrocatalíticas. Específicamente, recubrimientos de óxido de Estaño conductor sintetizados por el método *spray pyrolysis* utilizando como precursores soluciones de cloruro de estaño y cloruro de Indio comerciales o fabricadas en el laboratorio. Las muestras se caracterizaron morfológicamente con microscopía de fuerza atómica, estructuralmente por difracción de rayos x y ópticamente con medidas de transmitancia espectral.

Palabras Clave: celdas solares sensibilizadas por colorante, DSSC, TCO, platino, *spray pyrolysis*.

Abstract This paper presents the summary and characterization of transparent and conductor materials used in photoelectrocatalytic solar cells; more specifically, conducting tin oxide synthesized with the spray pyrolysis method, using commercial or lab-made tin chloride and indium chloride as precursors. The samples were morphologically characterized with atomic force microscopy, structurally by X-ray diffraction, and optically, with spectral transmittance measures.

Keywords: solar cells sensitized with coloring, DSSC, TCO, platinum, spray pyrolysis.

* Químico Universidad Nacional de Colombia. Doctor en Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Áreas de interés: electroquímica, celdas solares fotoelectroquímicas, fotocatalisis e instrumentación virtual. caquinones@poli.edu.co

1. Introducción

En Octubre de 1991, Brian O'Regan y Michael Grätzel publicaron en la revista Nature un artículo reportando por primera vez resultados obtenidos con una novedosa celda solar basada en fotoelectrodo de óxido de titanio (TiO_2) sensibilizado por colorante que en adelante se conocería como celda solar de Gratzel o simplemente celda solar DSSC (*dye sensitized solar cell*) [1]; este tipo de celda solar fue especialmente atractiva desde su aparición debido a su eficiencia del 7,1–7,9 %. Este tipo de celda presentaba dos características novedosas: la primera, el óxido de titanio puede formar capas porosas de algunos micrómetros de espesor conformadas por nanopartículas de 10–15 nm de tamaño, lo que permite lograr áreas superficiales de aproximadamente 780 cm^2 por cada cm^2 de área geométrica del foto electrodo. Por otra parte, la naturaleza del colorante utilizado, un complejo organometálico de rutenio, permitía una buena absorción del espectro de luz visible y una buena transferencia electrónica desde el colorante a las nanopartículas de óxido de titanio. Así, se superaban dos de los principales inconvenientes de la generación fotovoltaica con este tipo de celdas y se inició un campo de investigación muy próspero que permitió en un tiempo muy corto lograr eficiencias superiores al 10 % [2].

1.1. Estructura de las celdas DSSC

En la figura 1 se muestra un esquema de la estructura básica de la celda DSSC tipo Gratzel. Estas celdas están compuestas por tres elementos principales: Fotoelectrodo, contraelectrodo y electrolito.

El fotoelectrodo es el elemento fundamental de la celda solar, el cual está conformado por un sustrato de vidrio recubierto con una capa delgada de un óxido transparente y conductor (TCO), sobre el cual se deposita una capa delgada porosa de óxido de titanio nanoparticulado recubierto a su vez con un colorante. La función general del fotoelectrodo es generar pares electrón–hueco mediante absorción de la luz y facilitar el transporte de electrones hacia el contacto eléctrico a través de la capa de TCO; el contacto eléctrico debe ser óhmico para facilitar el tránsito de electrones desde el semiconductor hacia el circuito externo.

El contraelectrodo está conformado por un sustrato de vidrio recubierto con una capa delgada de TCO, sobre el cual se deposita una capa delgada de platino. La función del contraelectrodo es cerrar el circuito eléctrico exterior de la celda para lo cual debe facilitar la transferencia electrónica desde la película de platino hacia el electrolito, con lo cual se induce una reacción de oxidación que regenera el electrolito.

El electrolito preferido en las celdas DSSC es una solución iónica del par redox yodo – triyoduro disuelto en un solvente orgánico, generalmente acetonitrilo. La función del electrolito es neutralizar las moléculas ionizadas del colorante, el cual, a su vez es regenerado por los electrones provenientes del circuito exterior que ingresan al electrolito a través del contraelectrodo de Pt. Aunque se ha realizado numerosos estudios para encontrar electrolitos poliméricos, sólidos o en gel, solamente los electrolitos líquidos han reportado altas eficiencias.

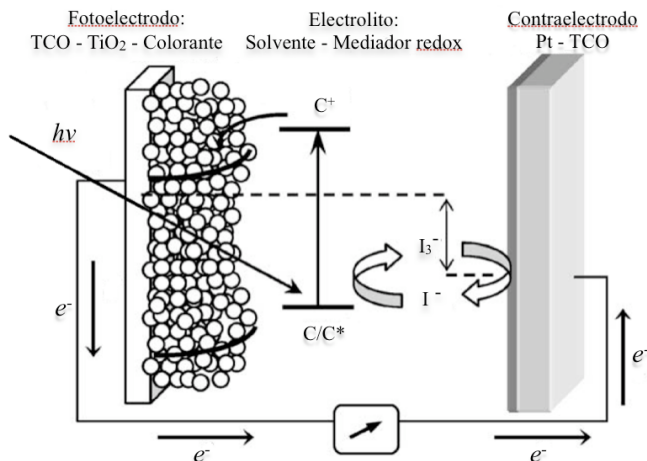


Figura 1. Estructura típica de una celda solar DSSC tipo Gratzel.

1.2. Funcionamiento de las celdas solares DSSC

La figura 2 muestra el diagrama de bandas de energía de una celda DSSC que incluye las bandas de energía del TCO y del óxido de titanio así como también los niveles asociados a los orbitales moleculares ocupado y desocupados del colorante y los correspondientes al par redox.

Se observan las bandas de valencia y de conducción del óxido de titanio características en materiales semiconductores, las cuales están separadas por la brecha de energía prohibida (*band gap*) del material, que en este caso es 3.2 eV. Para el colorante, la distribución energética de orbitales moleculares originados por la combinación de orbitales atómicos en la formación del enlace, genera una separación entre los orbitales moleculares más altos ocupados HOMO (*Hi Molecular Molecular Orbital*) y los orbitales moleculares más bajos desocupados LUMO (*Low Unnoccupied Molecular Orbital*). Para el par redox se visualiza el potencial intrínseco y para el proceso de óxido reducción llamado potencial estándar de reacción cuando se mide respecto al electrodo estándar de hidrógeno. Este potencial depende de la temperatura y de la concentraciones de las especies en su forma oxidada y reducida. Finalmente, el proceso de transferencia electrónica desde el contraelectrodo a la especie oxidada del par redox en solución, tienen un potencial característico que depende del material del cual está fabricado el contraelectrodo y de las propiedades de la superficie. Solamente cuando se tienen las combinaciones correctas de bandas de energía de cada uno de los componentes, se logra un apropiado funcionamiento del dispositivo.

El funcionamiento básico del dispositivo DSSC incluye los siguientes procesos:

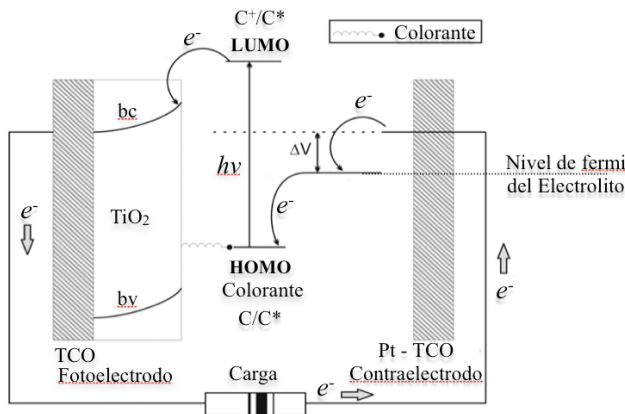


Figura 2. Diagrama de bandas de energía de una celda solar sensibilizada por colorante.

Absorción de un fotón por parte del colorante seguido de la generación de un excitón, cuando un electrón es excitado a un nivel más alto de energía de la estructura del colorante (excitación del electrón desde el orbital HOMO hasta el orbital LUMO de la molécula de colorante el cual es generalmente un orbital π antienlazante).

Inyección del electrón desde el orbital LUMO a la banda de conducción del TiO_2 , generando un portador de carga libre y una molécula de colorante oxidada ($\text{S}^+ \rightarrow \text{S}^* + e^-$).

El electrón es transportado por difusión desde el TiO_2 hasta alcanzar el TCO desde donde es inyectado al circuito externo para posteriormente ingresar al electrolito a través del contraelectrodo. La molécula oxidada de colorante es reducida por el mediador redox del electrolito, regresando así a su estado inicial que le permite ser nuevamente excitada por un fotón ($\text{S}^+ + e^- \rightarrow \text{S}$).

El mediador redox luego de reducir la molécula de colorante ha quedado oxidado y debe viajar hasta el contra electrodo para regenerarse (retomar su forma original) mediante la captura de un electrón por medio de una reacción electroquímica heterogénea. Este último paso completa el funcionamiento de la celda solar DSSC.

La separación entre el nivel HOMO y LUMO del colorante debe ser menor al *band gap* del óxido de titanio para que cumpla con la función de absorber una mayor parte del espectro visible. Además, el LUMO debe tener mayor nivel energético que la banda de conducción del semiconductor para que la transferencia electrónica pueda ocurrir. El nivel energético del par redox debe ser mayor que el nivel HOMO del colorante para que pueda ser regenerado. Finalmente, el potencial de óxido-reducción del par redox debe ser menor que el potencial

ocurrido por la reacción de transferencia electrónica desde el contraelectrodo a la solución.

1.3. Materiales conductores en las celdas DSSC

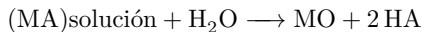
Como se evidencia en la sección anterior, la celda solar fotoelectroquímica está compuesta por sustratos inertes y transparentes, materiales conductores, semiconductores, un sensibilizante y a diferencia de los demás tipos de celdas solares, un electrolito líquido. En el funcionamiento del dispositivo es importante la función de cada uno de ellos y en este artículo se tratará específicamente lo referente a los materiales conductores.

En el caso del fotoelectrodo es requisito que sea transparente y conductor, lo primero pues los fotones deben atravesar el fotoelectrodo para llegar al semiconductor, por tal motivo la transparencia es un factor de calidad importante en la síntesis de materiales utilizados para este tipo de películas. El otro parámetro de calidad importante es la resistencia eléctrica, siempre se busca que sea la más baja posible para que los electrones puedan circular fácilmente hacia el circuito eléctrico externo una vez que son recibidos por el TiO_2 . Así, en el fotoelectrodo se busca alta transparencia y baja resistencia eléctrica.

2. Síntesis del óxido de indio dopado con indio (ITO)

El óxido de Indio dopado con Estaño más conocido como ITO (*Indium Tin Oxide*) es un material semiconductor tipo n con una brecha de energía prohibida (E_g) del orden de 3.7 eV, perteneciente al grupo de los materiales denominados TCO (óxidos transparentes-conductores) [3,4]. Se sintetizaron películas delgadas de ITO con propiedades adecuadas para usarlo como contacto eléctrico transparente en celdas solares DSSC. Las características más importantes del ITO son su baja resistividad (del orden de $10^{-4} \Omega\text{cm}$) y la alta transparencia (del orden del 85 %).

Las películas delgadas de ITO pueden ser sintetizadas por diferentes técnicas entre las que se destacan: CVD [5], evaporación reactiva [6], *Sputtering* [7] y *spray pyrolysis* [8] entre otras. La técnica de *spray pyrolysis* una de las de mayor uso, por que se logran excelentes propiedades ópto-eléctricas y el costo de implementación de la técnica es muy bajo; ya que no se requiere vacío pues permite crecer capas delgadas mediante una reacción pirolítica de las especies contenidas en una solución finamente atomizada en un sustrato caliente [9,10]. La reacción química general para la formación de óxidos metálicos por el método de *spray* puede escribirse de la siguiente forma:



Donde M representa al metal y A al anión. La síntesis de películas delgadas por el método de *spray pyrolysis* involucra tres procesos básicos: (a) formación del *spray* de una solución que contiene las especies precursoras, (b) aspersión del *spray* sobre el sustrato caliente y (c) formación de la película mediante una

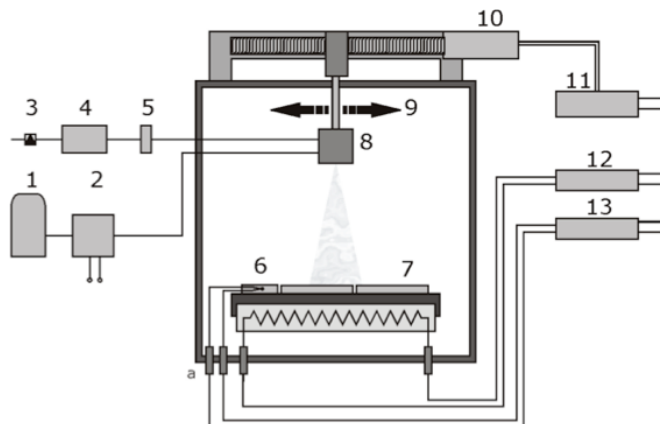


Figura 3. Diagrama del sistema de *spray pyrolysis* usado para la síntesis del ITO.

reacción pirolítica. En la figura 3 se muestra un diagrama del sistema usado en este trabajo para la síntesis del ITO por el método de *spray pyrolysis*.

Los componentes principales de este sistema son los siguientes: **1.** Depósito de la solución que contiene las especies precursoras del ITO, **2.** Bomba peristáltica usada para controlar el flujo de solución hacia la tobera, **3.** Manómetro que permite regular la presión del gas de transporte, que en nuestro caso fue aire, **4.** Filtros de aceite y agua para conseguir que a la tobera llegue aire seco libre de aceite, **5.** Flujómetro para controlar el flujo de aire hacia la tobera, **6.** Termocupla tipo K (incrustada en un testigo de vidrio) usada para medir la temperatura del sustrato a la cual ocurre la reacción pirolítica. Los sustratos empleados son de vidrio soda-líme de dimensiones 20 cm × 40 cm **8.** Tobera para producir el *spray* de la solución precursora del ITO, **11.** Sistema de movimiento automático de la tobera que permite aumentar el área de deposición manteniendo una buena homogeneidad (en espesor y en propiedades) de las películas de ITO. Esto se realizó por medio de un sistema electrónico que permite a la tobera hacer un barrido lineal sobre el sustrato, el cual se repite cíclicamente en forma automática, mediante un motor y una guía (9, 10), **12.** Sistema de calentamiento, consistente en una plancha de acero inoxidable que se calienta a través de una resistencia de cantal conectada a una fuente de potencia variable que suministra la corriente que permite controlar la temperatura del sustrato, **13.** Display que indica el valor de la temperatura del sustrato.

3. Influencia de parámetros de síntesis sobre las propiedades de películas delgadas de ITO

En este trabajo se utilizaron como soluciones precursoras cloruros de indio y estaño de dos tipos. En el primer tipo las soluciones se prepararon a partir

de los metales puros y ácido clorhídrico. En el segundo caso, las sales para la preparación de las soluciones fueron adquiridas comercialmente como cloruros de alta pureza.

Las películas de ITO son usadas en celdas DSSC como material TCO por consiguiente es conveniente que este material sea altamente conductor y a la vez altamente transparente. Como bajo ciertas condiciones de síntesis, el aumento de conductividad eléctrica va acompañado de una disminución de la transmitancia, se usa una figura de mérito φ_M definida en función de la transmitancia T y de la resistividad eléctrica ρ como método de diagnóstico para determinar los parámetros de síntesis que conducen a películas de ITO con propiedades adecuadas para ser usadas en celdas DSSC. Este parámetro es definido como $\varphi_M = T^{10}/\rho$ [11], el cual es adecuado para celdas solares debido a que ofrece más peso a la transmitancia.

Las curvas mostradas en la figura 4 muestran la influencia de los principales parámetros de síntesis (temperatura de sustrato T_s , concentración molar de la especie precursora $[\text{In}_3^+]$, concentración molar de la especie dopante $[\text{Sn}_2^+]/[\text{In}_3^+]$) sobre la transmitancia T (medida en $\lambda = 550$ nm), resistividad eléctrica ρ y figura de mérito de las películas delgadas de ITO preparadas que usan tanto solución tipo I como solución tipo II.

Los resultados de la figura 4 muestran que todos los parámetros de síntesis estudiados afectan significativamente la transmitancia y la resistividad de las películas de ITO. Usando los datos de la figura de mérito, fue posible encontrar un conjunto de parámetros que permiten preparar películas de ITO con propiedades adecuadas para la aplicación deseada y se muestran en el cuadro 1.

Material	Solución	$[\text{In}_3^+]$	$[\text{Sn}_2^+]$	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	Resultados		
					T (%)	ρ ($\Omega\text{-cm}$)	Φ_M
ITO	TIPO I. Preparada a partir de InCl_3 y SnCl_2 obtenidos por disolución de metales en HCl.	0,4 M	0,016 M	440	90	$6,7 \times 10^{-4}$	504
	TIPO II. Preparada a partir de InCl_3 y SnCl_2 comerciales.	0,5 M	0,025 M	450	86	$6,0 \times 10^{-4}$	352

Cuadro 1. Valores de los parámetros que condujeron a los mejores resultados para la síntesis de películas delgadas de ITO, usando los dos tipos de soluciones investigadas.

Los resultados del cuadro 1 muestran que con los dos tipos de soluciones se pueden sintetizar películas delgadas de ITO altamente transparentes y conductoras que son adecuadas para usarlas como contacto eléctrico transparente en celdas solares. Sin embargo las películas delgadas de ITO sintetizadas, que usan

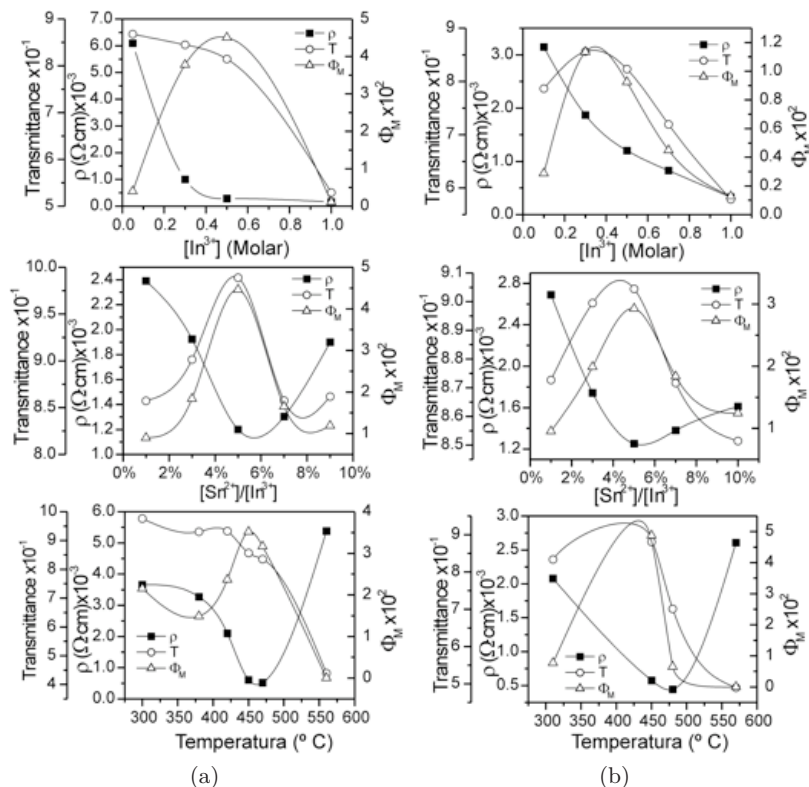


Figura 4. Influencia de los parámetros de síntesis (T_s , $[In_3^+]$ y $[Sn_2^+]/[In_3^+]$) sobre la transmitancia, resistividad eléctrica y figura de mérito de películas delgadas de ITO sintetizadas, usando soluciones (a) Tipo I y (b) Tipo II.

la solución tipo I, presentan una figura de mérito mayor que las sintetizadas a partir de una solución preparada a partir de sales de In y Sn, grado analítico distribuidas comercialmente y que en el país son de difícil consecución y su costo es muy alto. Por el contrario, la síntesis del ITO a partir de una solución constituida por sales de In y de Sn, obtenidas por disolución de los metales en HCl, se puede lograr fácilmente y a un costo muy bajo, ya que ésta se puede realizar con facilidad en el laboratorio.

En la figura 5 se muestra una curva de transmitancia espectral típica de las películas delgadas de ITO sintetizadas en este trabajo, usando la solución tipo I y los parámetros listados en el cuadro 1. Los resultados indicaron que en general, las películas delgadas de ITO con transmitancias mayores del 80 % (en el visible y en el IR cercano) pueden ser obtenidas usando cualquiera de los dos tipos de soluciones estudiadas, indicando que las películas de ITO sintetizadas son adecuadas para su uso como contacto transparente y conductor de celdas DSSC.

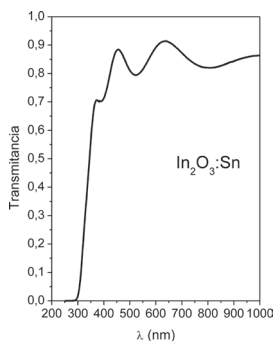


Figura 5. Transmitancia espectral típica de las películas delgadas de ITO sintetizadas dentro de este trabajo.

Las películas delgadas de ITO fueron caracterizadas adicionalmente a través de medidas de difracción de rayos-X (XRD) para determinar en qué fase y estructura cristalina crece este compuesto, así como también las correspondientes constantes de red. En la figura 6 se muestra un difractograma típico de las películas delgadas de ITO sintetizadas por *spray pyrolysis*, usando los parámetros listados en el cuadro 1.

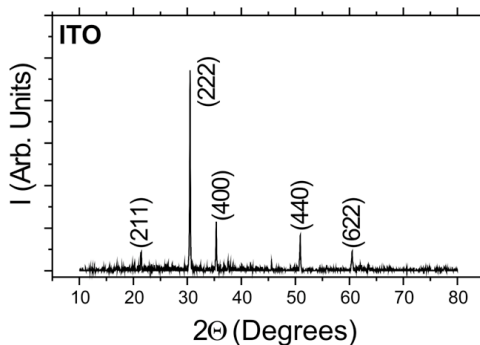


Figura 6. Espectro de difracción de rayos-x típico de películas delgadas de ITO altamente transparentes y conductoras, sintetizadas por *spray pyrolysis*.

Los resultados indican que independientemente del tipo de solución utilizada, las películas sintetizadas presentan únicamente reflexiones correspondientes a la fase $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (ITO), las cuales crecen con estructura cúbica. En el cuadro 2 se presentan los resultados obtenidos de las medidas de XRD.

Muestra	Fase identificada	Estructura	Constante de red (Å)
ITO	$\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (PDF-Card: 01-071-2195 [59])	Cúbica	10,117

Cuadro 2. Fase, estructura cristalina y constantes de red correspondientes a películas delgadas de ITO preparadas por *spray pyrolysis* usando los parámetros listados en el cuadro 1.

Estudios realizados con microscopía AFM indicaron que en general la morfología de las muestras de ITO es afectada por los diferentes parámetros de síntesis, sin embargo el parámetro que más fuertemente afecta la morfología es la temperatura de síntesis. En la figura 7 se comparan las imágenes AFM correspondientes a películas delgadas de ITO sintetizadas sobre sustrato de vidrio usando la solución tipo I, bajo condiciones similares pero a temperatura de síntesis diferentes. Estos resultados muestran que la rugosidad y el tamaño de grano de las películas de ITO aumentan significativamente al aumentar la temperatura de síntesis. Las curvas graficadas en la figura 8 muestran cómo varía el valor promedio del tamaño de grano y de la rugosidad de las películas delgadas de ITO en dependencia de la temperatura de síntesis. Estos datos fueron obtenidos evaluando las imágenes AFM de la figura 7 con ayuda del programa ProScan Data.

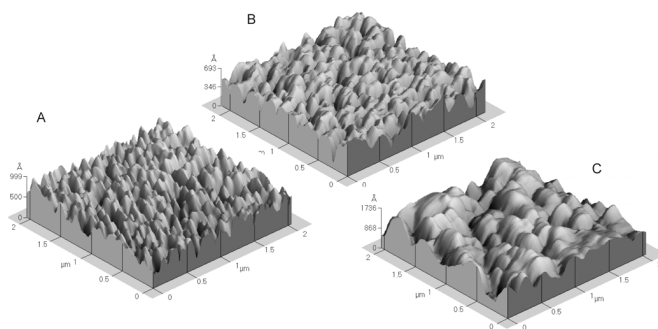


Figura 7. Imágenes AFM de películas delgadas de ITO depositadas a diferentes temperaturas: A) 350 °C, B) 450 °C, C) 500 °C.

Los resultados de la figura 8 muestran que la temperatura de síntesis afecta significativamente la morfología de las películas de ITO; en particular, la rugosidad aumenta de 70 a 300 nm y el tamaño de grano 0,1 a 0,4 μm al aumentar la temperatura de síntesis de 350 a 500 °C.

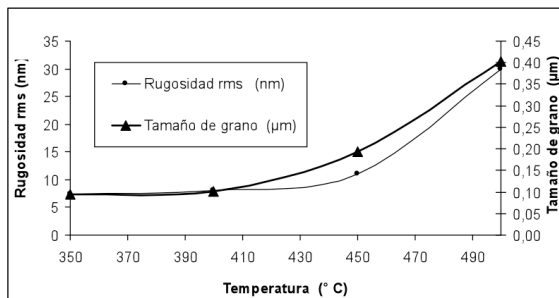


Figura 8. Variación del valor promedio del tamaño de grano y de la rugosidad (valor rms) de películas delgadas de ITO sintetizadas usando la solución tipo I, en dependencia de la temperatura de síntesis.

Correlacionando los resultados de la figura 8 con los de la figura 4 se puede deducir que la disminución de la resistividad y de la transmitancia del ITO, al aumentar la temperatura de síntesis, es en parte debido a un aumento de la rugosidad y del tamaño de grano. El aumento de rugosidad causa un aumento de la absorción de luz, lo que a su vez conduce a una disminución de la transmitancia; mientras que el incremento del tamaño de grano, causa una disminución de la densidad de fronteras de grano lo cual da lugar a un aumento de la movilidad de los portadores y con ello de la conductividad eléctrica. El aumento de la resistividad a temperaturas mayores de 450 °C, parece ser causado por una reducción de vacancias de oxígeno que causan una compensación de las impurezas donoras producidas extrínsecamente mediante sustitución de In por Sn en la red del ITO.

4. Conclusión

Se sintetizaron películas transparentes y conductoras de óxido de Estaño dopado con Indio por la técnica de *spray pyrolysis* y soluciones preparadas a partir de sales comerciales y sales preparadas en el laboratorio. Las características de las películas preparadas con ambos tipos de soluciones cumplen con los requisitos necesarios para ser utilizados en celdas tipo DSSC. Sin embargo, las sales preparadas en el laboratorio produjeron mejores resultados.

Referencias

1. O'Regan, B., Grätzel, M.: Nature. 353, 737–739. (1991)
2. Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J.E., Weissörtels, F., Salbeck, J., Spreitzer, H., Grätzel, M.: Nature. 395 583–585. (1998)
3. Chopra, K.L.; Thin Film Solar Cells, Prentice Hall, New York and London, 195–270.

4. Demichelis, F., Minetti-Mezzetti, E., Smurro, V., Tagliaferro A., Tresso, E.: Physical properties of chemically sprayed tin oxide and indium tin oxide transparent conductive films, *J. Appl. Phys* 18 1825–1832. (1985)
5. Chopra, K.L., Major, S., Pandya, D.K.: Transparent conductors – a status review, *Thin Solid Films* 102 1–46. (1983)
6. Habermeier, H.: Properties of Indium Tin Oxide thin films prepared by Reactive Evaporation, *Thin Solid Films* 80 157–160. (1981)
7. Kulkarni, A.K., Schulz, K.H., Lim, T.S., Khan, M.: Dependence of Sheet Resistance of Indium–Tin–Oxide Thin Films on Grain Size and Orientation Determined from X–ray Diffraction, *Thin Solid Films* 345 273–277. (1999)
8. Benamar, E., Rami, M., Messaoudi, C., Sayah, D., Ennaoui, A.: Structural, optical and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by spray pyrolysis, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 56 125–139. (1999)
9. Puetz, J., Gasparro, G., Aegerter, M.A.: Liquid film spray deposition of transparent conducting oxide coatings, *Thin Solid Films* 442 40–43. (2003)
10. Rozati, S.M., Ganj, T.: Transparent conductive Sn-doped indium oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Renewable Energy* 29 1671–1676 (2004)
11. Haacke, G. : *J. Appl. Phys.* 47 4086 (1976)

REVISTA ELEMENTOS

Información para los autores

Las instrucciones que a continuación se presentan tienen el propósito de estandarizar la presentación de artículos para ser sometidos al proceso de evaluación del comité editorial. Pretenden establecer una coherencia en la presentación que dé identidad y estructura a la publicación y, además, tener presente variables importantes en el momento de evaluar la calidad de los artículos por autoridades externas.

Se publicarán artículos de investigación científica y tecnológica, de reflexión y de revisión, en su mayoría. Los mismos serán escritos tanto por investigadores de la institución como por profesionales externos. Aunque se pueden publicar artículos de cualquiera de los once tipos existentes, el mayor énfasis se hará en artículos de los tipos: 1, 2 y 3, de acuerdo con las definiciones dadas por Colciencias para su proceso de indexación. A saber:

1. **Artículo de investigación científica y tecnológica.** Documento que presenta de manera detallada los resultados originales de un proyecto de investigación. La estructura por lo general utilizada contiene cuatro apartes importantes: introducción, metodología, resultados y discusión.
2. **Artículo de reflexión.** Documento que presenta resultados de investigación, desde una perspectiva analítica, interpretativa o crítica del autor, sobre un tema específico, recurriendo a fuentes originales.
3. **Artículo de revisión.** Documento que surge de una investigación en la que se analizan, sistematizan e integran los resultados de investigaciones, publicadas o no, sobre un campo en ciencia o tecnología con el fin de dar cuenta de los avances y las tendencias de desarrollo. Se caracteriza por presentar una cuidadosa revisión bibliográfica de por lo menos cincuenta referencias.
4. **Artículo corto.** Documento breve que presenta resultados originales, preliminares o parciales, de una investigación científica o tecnológica, que por lo general requiere de una pronta difusión.
5. **Reporte de caso.** Documento que presenta los resultados de un estudio sobre una situación particular, con el fin de dar a conocer las experiencias técnicas y metodológicas consideradas en un caso específico. Incluye una revisión sistemática comentada de la literatura sobre casos análogos.
6. **Revisión de tema.** Documento que resulta de la revisión crítica de literatura sobre un tema en particular.
7. **Cartas al editor.** Posiciones críticas, analíticas o interpretativas sobre los documentos publicados en la revista que, a juicio del comité editorial, constituyen un aporte a la discusión del tema por parte de la comunidad científica de referencia.
8. **Editorial.** Documento escrito por el editor, un miembro del comité editorial o un investigador invitado, sobre orientaciones en el dominio temático de la revista.
9. **Traducción.** Traducciones de textos clásicos o de actualidad, o transcripciones de documentos históricos o de interés particular en el dominio de publicación de la revista.
10. **Documento de reflexión que no es producto de una investigación.**
11. **Reseña bibliográfica.**
12. **Otros.**

Temáticas

ELEMENTOS recibirá artículos escritos principalmente por docentes, investigadores, empresarios, investigadores externos (nacionales y extranjeros) y semilleros de investigación, quienes aportarán a los campos de conocimiento de la Ingeniería y Ciencias Básicas. Los textos pueden referirse, entre otros, a los siguientes temas de las disciplinas de Computación e Informática, Ingeniería Industrial, Ingeniería de Telecomunicaciones y Ciencias Básicas:

Infraestructura de *hardware* y *software*.

Desarrollo y construcción de *software*.

Análisis y diseño de algoritmos.

Informática y sociedad.

Nuevas tecnologías: NGN, *cloud computing*, virtualización, etc.

Matemáticas puras (álgebra, análisis, topología, lógica)

Matemáticas aplicadas (criptografía, procesamiento de señales, computación gráfica, bioinformática, etc)

Matemáticas discretas.

Análisis multivariado y factorial.

Series de tiempo.

Educación matemática.

Investigación de operaciones.

Optimización.

Minería de datos.

Modelamiento, simulación y gestión de producción y de procesos.

Cadenas productivas.

Instrumentación virtual.

Matemáticas financieras.

Análisis de riesgo.

Presentación de los Artículos

Originalidad de los textos

Los trabajos presentados deben ser inéditos y no pueden ser sometidos simultáneamente a consideración por parte de otras revistas. De la misma manera, no se recibirá ningún texto que haya sido publicado total o parcialmente en otra revista. El proceso editorial correspondiente sólo iniciará cuando se haga entrega del formato de presentación de artículos (disponible en www.poligran.edu.co/editorial), en el cual los autores avalan su publicación en ELEMENTOS y asumen la autoría del mismo.

Arbitraje

Los textos que han atravesado el proceso de entrega serán sometidos a un proceso de evaluación por parte de expertos (árbitros o pares académicos) bajo la modalidad doble ciego. Así como el par desconoce la identidad del autor, este desconoce la identidad sus evaluadores. Los árbitros son expertos en el área, seleccionados por el comité editorial y científico, que revisarán cada artículo y emitirán un dictamen sobre la viabilidad de su publicación.

Los autores serán notificados sobre los resultados de la evaluación y se les brindará un plazo para la entrega de los ajustes, determinado por el comité editorial. Este plazo puede variar de acuerdo a la cantidad de correcciones que requiera el texto. En caso de ser aceptado, los autores conocerán la decisión sobre el artículo y se adelantará el proceso editorial correspondiente.

Recepción de artículos

Proceso abierto durante todo el año.

Cierre editorial

Los artículos pueden ser entregados en la facultad a la que pertenece o pertenecen los respectivos docentes. En caso de que sean el resultado de una investigación institucional, serán recibidos en el Departamento de Investigación, si el artículo es de un autor externo se debe remitir a:

Departamento Editorial del Politécnico Grancolombiano
Calle 57 No. 3-00 este
Bloque A, primer piso
Bogotá, Colombia
Correo electrónico: ednorman@poligran.edu.co, elementos@poli.edu.co.

La editorial solo iniciará el proceso de edición con los artículos que cumplan con las características incluidas en este documento. En caso de que un artículo no clasifique, el editor enviará una comunicación formal al autor o a los autores por correo electrónico o carta impresa.

Características de Recepción de los Artículos

1. Los trabajos que se propongan deben presentar resultados de investigación originales o reportes con experiencias relevantes y no deben estar publicados ni en proceso de evaluación para otras revistas.
2. Se recibirán artículos en el formato $\text{\LaTeX 2\epsilon}$. Para lo anterior se debe usar la plantilla **LNCS** de Springer disponible en <http://www.springer.com/lncs>.
3. Los artículos deben ser enviados en formato **tex** y también su versión en **pdf**, al correo electrónico elementos@poli.edu.co.
4. En la primera página debe estar la siguiente información: título del artículo (en español), datos del autor o los autores con los nombres y apellidos completos, fecha de recepción y aceptación del artículo, una corta reseña del autor o de los autores con una extensión máxima de 700 caracteres, correo electrónico del autor o de los autores, dirección, teléfono fijo, celular y filiación institucional.
5. En caso de contener mapas, cuadros, tablas, fórmulas o ilustraciones deben estar claramente descritas, y en orden. Se prefiere la entrega de gráficas externas en formatos vectoriales como **pdf** o **eps**, o también en formato **jpg** o **png**. Tener en cuenta que la revista es en blanco y negro y por tanto se debe usar escala de grises o convenciones adecuadas para este perfil. La información de texto, gráficos e imágenes debe ser presentada en una sola tinta y presentar la correspondiente autorización para su publicación. Los cuadros se enumerarán en forma consecutiva y lo mismo se hará con las figuras, que deben llevar una enumeración independiente.
6. El artículo debe traer un resumen en español con una extensión máxima de 700 caracteres, en el que se sinteticen los objetivos, métodos de estudio, resultados y conclusiones. Se deben adicionar las palabras clave (de 4 a 6).
7. Además, se debe presentar el resumen (*Abstract*) y las palabras clave (*Key Words*) en inglés. En caso de no contener esto, la editorial procederá a realizar la traducción por medio del Departamento Académico de Idiomas de la institución.
8. Se recibirán artículos presentados con el sistema de referencias correspondiente al ejemplo de uso **typeinst.zip** de la plantilla **LNCS** de Springer disponible en <http://www.springer.com/lncs>. A continuación se ilustra dicho tipo de referencia:
 1. Foster, I., Kesselman, C.: The Grid: Blueprint for a New Computing Infrastructure. Morgan Kaufmann, San Francisco (1999)

ELEMENTOS MAGAZINE

Information for Authors

The instructions presented below are intended to standardize the presentation of articles to be evaluated by the editorial committee. These instructions establish coherence in the presentation that provides the publication with identity and structure. Also, they establish important variables when external authorities evaluate the quality of articles.

Mostly, articles of scientific and technological research, reflection and revision will be published. These will be written not only by researches of the institution, but also by external professionals. Although articles of any of the eleven existing types can be published, the biggest emphasis will be made in articles of 1, 2, and 3 types, according to the definitions given by Colciencias for its indexation process. As follows:

1. **Scientific and Technological Research Article.** Document that presents, in detail, the original results of the research projects that were finished. Generally, the structure used has four important parts: introduction, methodology, results, and discussion.
2. **Reflection Article.** Document that presents the results of a research that was finished from an analytical, interpretative, or critical point of view of the author on a specific topic, based on original sources.
3. **Review Article.** Document that is the result of a finished research where the results of published and unpublished researches about science or technology are analyzed and systematized. This is in order to report development advances and tendencies. It is characterized by presenting a thorough bibliographic review of at least fifty references.
4. **Short Article.** Brief document that presents original, preliminary, or partial results of scientific or technological research that usually requires a quick spreading.
5. **Case Study.** Document that presents the results of a study about a particular situation in order to present the methodological and technical experiences considered in a specific case. It includes a commented systematic review of the literature about analog cases.
6. **Topic Review.** Document that results from the critical review of the literature of a specific topic.
7. **Letters to the Editor.** Critical, analytical, or interpretative positions about the documents published in the magazine, and that, according to the editorial committee, contribute to the discussion of the topic by the scientific community being referred to.
8. **Editorial.** Document written by the editor, a member of the editorial committee, or a guest researcher about orientations related to the thematic command of the magazine.
9. **Translation.** Translations of classic or current texts, or transcriptions of historical or of particular interest documents related to the publishing command of the magazine.
10. **Reflection document that is not product of a research.**
11. **Bibliographic Review.**
12. **Others.**

Topics

ELEMENTOS will receive articles written mainly by teachers, researches, entrepreneurs, external researches (national and foreigner) and research seedbed, who will contribute to the knowledge fields of Engineering and Basic Sciences. The texts can refer, among others, to the following topics of Computing and Computer Science, Industrial Engineering, Telecommunication Engineering, and Basic Sciences:

Hardware and Software Infrastructure.
Software Development and Construction.
Algorithm Analysis and Design.
Computer Science and Society.
New Technologies: NGN, cloud computing, virtualization, etc.
Pure Mathematics (algebra, analysis, topology, logic).
Applied Mathematics (cryptography, sign processing, graphic computing, bioinformatics, etc.)
Discrete Mathematics.
Multi-varied and factorial analysis.

Time Series.
Mathematical Education.
Operation Research.
Optimization.
Data Mining.
Production and Process Modeling, Simulation, and Management.
Productive Chains.
Virtual Implementation.
Financial Mathematics.
Risk Analysis

Presentation of the Articles

Originality of the Text

All submitted papers must be unpublished and cannot be simultaneously submitted for consideration in other magazines. Similarly, ELEMENTOS will not receive any papers that have been whole or partially published in another journal. The respective editorial process will only start when the Article Presentation Form is received (available at: www.poligran.edu.co/editorial). In this form, the authors approve the publication of the paper in the magazine and assume their authorship.

Peer Review

Papers that have been delivered will be reviewed by experts (judges or academic peers) under the blind experiment mode. Both the peer and the author are unaware of each other's identity.

Judges are experts in the area, selected by the editorial and scientific committee. They review each paper and decide on the viability of its publication.

Authors will be notified about the results of the evaluation and will be given a deadline for delivering the adjustments. This term may vary according to the number of corrections required. If accepted, authors will be notified about the decision on the article and the editorial process will be carried out accordingly.

Reception of the Articles

This process is open throughout the year.

Editorial Closing Date

The articles can be handed in the school the respective teacher or teachers belong to. If they are the result of an institutional research, they will be received at the Research Department. If the article belongs to an external author, it should be sent to:

Departamento Editorial del Politécnico Grancolombiano
Calle 57 No. 3-00 este
Bloque A, primer piso
Bogotá, Colombia
Correo electrónico: ednorman@poligran.edu.co, elementos@poli.edu.co.

The editorial will start the editing process with the articles that fulfill all the characteristics included in this document. If an article is not classified, the editor will send a formal communication to the author or authors by email or printed letter.

Reception Characteristics of the Articles

1. The articles to be proposed must present original research results or reports with relevant experiences and must not be published or being evaluated by other magazines.
2. Articles in $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ format will be received. For this, it is necessary to use the Springer **LNCS** template, available at <http://www.springer.com/lncs>.
3. The articles must be sent in **tex** format along with their **pdf** version to the email elementos@poli.edu.co.
4. The following information should be on the first page: title of the article (in Spanish), data of the author or authors with the full name, reception date, and article acceptance, a brief review of the author or authors with a maximum extension of 700 characters, email of the author or authors, address, landline number, cell phone number, and institutional relationship.
5. If the article has maps, charts, formulas, or drawings, they must be clearly described and in order. We prefer the delivery of external graphics in vectorial formats, such as **pdf** or **eps**, or also in **jpg** or **png** format. Keep into account that the magazine is black and white and for this reason, you should use gray scale or conventions suitable for this profile. The information of text, graphics, and images must be presented in one ink along with its corresponding publishing authorization. The charts and the figures will be numbered consecutively, but the latter will also have to have an independent numbering.
6. The article must have an abstract in Spanish with a maximum extension of 700 characters, where the objectives, study methods, results, and conclusions are synthesized. Keywords must be added (from 4 to 6.)
7. Also, the abstract and the keywords must be presented in English. If the article does not have this, the editorial will translate it through the Academic Language Department of the institution.
8. Articles presented with the reference system corresponding to the **typeinst.zip** use example of the Springer **LNCS** template, available at <http://www.springer.com/lncs>, will be received. This type of reference is illustrated below:
 1. Foster, I., Kesselman, C.: The Grid: Blueprint for a New Computing Infrastructure. Morgan Kaufmann, San Francisco (1999)

MEDICIÓN Y EVALUACIÓN DE PARÁMETROS METEOROLÓGICOS PARA EL CENTRO DE BOGOTÁ, COLOMBIA

ANDRÉS JULIÁN ARISTIZÁBAL CARDONA, DANIEL ROLANDO PEÑA WILCHES,
MÓNICA ANDREA BOTERO LONDOÑO

DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA FOTOVOLTAICO HÍBRIDO Y DESARROLLO DE SU REGULADOR DE CARGA APLICANDO INSTRUMENTACIÓN VIRTUAL

JOHANN ALEXANDER HERNÁNDEZ MORA, JOHAN SEBASTIÁN PATIÑO ABELLA,
JUAN SEBASTIÁN TELLO REYES

CELDA SOLARES EN COLOMBIA: SÍNTESIS Y OPTIMIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE MOLIBDENO POR SPUTTERING PARA SER USADAS EN LA FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES TIPO TÁNDEM

WILLIAM ADOLFO CHAMORRO CORAL, SARA URREGO RIVEROS

DEPENDENCIA DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL CON EL MÉTODO DE MEDIDA

JULIO ALBERTO CLAVIJO PENAGOS

DISEÑO Y DIMENSIONAMIENTO DE PLANTAS SOLARES AUTÓNOMAS PARA VIVIENDAS TÍPICAS DE LA ZONA RURAL DEL DEPARTAMENTO DE CÓRDOBA

JOSÉ RAFAEL NARVAEZ ALTAMIRANDA, FÉLIX DE JESÚS AGUAS LASTRE, JUAN
MANUEL OVIEDO CUÉTER

SÍNTESIS DE CAPAS BUFFER PARA CELDAS SOLARES DE PELÍCULA DELGADA

WILLIAM ANDRÉS VALLEJO LOZADA

RAMAN INVESTIGATION OF ELECTRIC FIELD INDUCED MOLECULAR MODIFICATIONS IN ORGANIC FIELD EFFECT TRANSISTORS

BEYNOR ANTONIO PAEZ SIERRA, FREDY GIOVANNI MESA RODRIGUEZ, JUAN
MANUEL OVIEDO CUÉTER

APLICACIÓN DE LA LÓGICA DIFUSA EN EL ÁMBITO DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES

MATILDE SANTOS PEÑAS, EDURNE MIRANDA SUESCÚN

ESTADO ACTUAL DE LAS CELDAS SOLARES BASADAS EN CAPAS ABSORBENTES DE BAJO COSTO $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, PERSPECTIVAS Y NUEVOS APORTES REALIZADOS

MIKEL FERNANDO HURTADO MORALES

ESTUDIO DE TEMPERATURA DE SÍNTESIS SOBRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE AgInS_2 Y AgInSe_2 , PARA SER EMPLEADOS COMO CAPA ABSORBENTE EN CELDA SOLARES TIPO TÁNDEM

CARLOS ANDRÉS ARREDONDO OROZCO, GERARDO GORDILLO

CELDA SOLARES ORGÁNICAS, UNA PERSPECTIVA HACIA EL FUTURO

WILLIAM CHAMORRO, SARA URREGO

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE POLI-3,4-DIALCOXITIOFENOS

SARA URREGO RIVEROS, CÉSAR SIERRA AVILA, OSCAR RODRÍGUEZ BEJARANO

SÍNTESIS DE PELÍCULAS TRANSPARENTES Y CONDUCTORAS UTILIZADAS EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES

CÉSAR AUGUSTO QUINONES SEGURA

SÍNTESIS DE CAPAS BUFFER PARA CELDAS SOLARES DE PELÍCULA DELGADA

WILLIAM ANDRÉS VALLEJO LOZADA