



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA MECÁNICA E INDUSTRIAL
DEPARTAMENTO DE TERMOFLUIDOS**

**Temperatura de operación de una celda solar
fotovoltaica**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO MECÁNICO

P R E S E N T A:

JESÚS HORACIO CASTELLANOS AGUIRRE



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. FEDERICO MÉNDEZ LAVIELLE
CIUDAD.UNIVERSITARIA,.CD..MX.**

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente: Dr. Francisco Javier Solorio Ordaz

Vocal: Dr. Federico Méndez Lavielle

Secretario: Dr. Marco Antonio Reyes Huesca

1^{er}. Suplente: M.C. Roberto Guzmán González

2^{do}. Suplente: Dra. Alba Covelo Villar

A Rita

Agradecimientos

*Comienzo con una palabra que todos los hombres,
desde que el hombre es hombre, han proferido: gracias.
Es una palabra que tiene equivalentes en todas las lenguas.
Y en todas es rica la gama de significados...
Gracia es perdón, indulto, favor, beneficio, nombre, inspiración,
felicidad en el estilo de hablar o de pintar,
ademán que revela las buenas maneras y, en fin,
acto que expresa bondad de alma.
La gracia es gratuita...
Octavio Paz*

Gracias a cada uno de las personas que nos ayudaron a culminar este trabajo, principalmente a Rita Aguirre Morales quién dio gran parte de su vida por cumplir este objetivo y a María Teresa Morales en el mismo sentido. Más allá, a Octavio y Francisco por ayudar a curtir el espíritu inherente en este trabajo. A Juan Francisco N., Ricardo, José Luis, Javier, Reina, Martín, Fidel, Abel, Ramón, Arturo, Saraluz, Arturo, Julio, Bren y David, Fabio F., Wiki, Elí, Wiktor, Cesarín, Pinto, José, Diego, Jack, Torben, Jan-Oliver, Französisch, Miguel A., Sam, Jonas, Cynthia, Rocío, Isabelle, Gwendal, Stefan, C. Heidelmann, Florent K., Stephi, Likas M., Till, Assmann, Michael Mauer, Stefan S., T. Stiehl, T. Prisching, Judith W., Ivo, Bach B. M., Hassoni Al, Daniel Felipe, Cuauhtémoc Benitez, Yatzel, Tona, Memo B., Jorge A., Miguel S., Ere, Monsieur Pliego, Chésare, Nabila, Gabilu, Careli, J. Coyotzin, J. Alberto, J. León, Mario Sosa, Sam R., Oswaldo S., Gil, Oki, Jorge, Charlie, Paquito, Lalo, Inderjeet, Topi, Zoran, Antía, Andreas, Alan T., Valeria Peza, Ginta, Jacinta, Andrés A., Gaby, Gaby, Maika, C. Baez, Junnuen, Brenda P., Elise, Jim, J. Bellier, Günter Braunsberg, Chris Cooke, Gotti, Andrés y Santiago M., Octavious, Dario, Charlie, L. Jafet, Ivan TP, Valeria M., Juanito, Marcel, Carla T., Pato, Erika F., Abiu, David G., Pablo Nicolás, Carlotta, Francesco Pio, Arnaud E., Hierro, Sarine, Lionel, Alan Tsang, D., Yohann, B. Colvert, Hanliang, Anthony, Marco, David R., Sebastián M., S. Ordoñez, Tutu, Toto, Roberto M., Shibuya, Lu, Marco y Niza, Pepito y Dorota, Cedric, Romi, Osiris, Merris, Mius, Luisa, Rosa M., todos mis primos y primas, Erick Véjar, Ed Torrero, Emrah, Dieguito, Zuko, Juan Jaramillo, Majo, Diana, Jorge Esparza, Jooschi y Silvia, Jairo, Eva Mehringer, Constanza, Teo y todos los que en los últimos días han colaborado de alguna manera para culminar este trabajo. Elementalmente: gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, a la facultad de Ingeniería, a la mayoría de sus profesores, a todo su equipo técnico y de mantenimiento. A la Universidad Técnica de Múnich por su acogimiento; y a la Universidad del Sur de California por abrir sus puertas para una investigación de verano.

Resumen

Llevamos a cabo una optimización termodinámica de una celda solar en este trabajo. Tomamos como base la propuesta general de T. Markvart de la generación de entropía de una fotocelda. El modelaje de esta optimización se realiza al hacer una analogía de la celda solar con una máquina térmica: la conservación de fotones se da en el proceso de absorción de fotones provenientes de un reservorio a una temperatura alta, la realización de trabajo por parte de la celda, al tiempo que irradia calor y reemite fotones a una temperatura menor; a la vez que transportan energía y entropía.

Se consideran tres fenómenos básicos que generan entropía: el movimiento cinemático de electrones dentro de la celda, esto es, las corrientes presentes en su funcionamiento, el enfriamiento de los fotones y la expansión de los haces de luz en la celda solar.

En este trabajo refinamos el modelo general de T. Markvart, elegimos ecuaciones de las corrientes presentes en el funcionamiento de una celda solar ideal, mientras que respetamos el modelo en sus elementos representativos del enfriamiento de los fotones y despreciamos la generación de entropía por parte de la expansión de luz, ya que no tiene una relación explícita con la variación de la temperatura. Más adelante adimensionalizamos el modelo refinado con parámetros propuestos. Ocupamos el método matemático de los multiplicadores de Lagrange para optimizar la función obtenida y damos solución a la ecuación resultante con el uso de un software estudiantil comercial, para después realizar el análisis de los resultados. Llevamos acabo, así, la primer solución para la temperatura del modelo de generación de entropía propuesto. Y concluimos con propuestas de diseño y funcionamiento de la celda solar ideal.

Notación

Símbolo		Unidad
T_s	Temperatura de la superficie solar	K
T_c	Temperatura de la celda	K
u_{in}/u_{out}	Energía interna de entrada/salida	J
w/W	Trabajo	J
q	Carga elemental del electrón	C
V	Voltaje	V
q_w	Calor rechazado tras un trabajo	J
q_{ph}	Calor rechazado tras la emisión y absorción de fotones	J
s_{in}/s_{out}	Entropía de entrada/salida	J/K
σ_i	Entropía generada	J/K
μ_{out}	Potencial químico de un fotón emitido por la celda	J
$\delta\varepsilon$	Elemento diferencial de étendue	m^2
n	Índice de refracción	-
δA	Elemento diferencial de área	m^2
E_{gap}	Energía de activación	eV
$\dot{N}_{in}/\dot{N}_{out}$	Flujo de fotones incidentes/emitados	-
I_l	Corriente foto-generada	A
I_{sat}	Corriente de saturación	A
k	Constante de Boltzmann	J/K
T_R	Temperatura de referencia	K
R_i	Irradiación solar	W/m^2
I_{sc}	Corriente de corto circuito	A
k_i	Coefficiente de temperatura de I_{sc}	A/K
I_{rr}	Corriente de saturación de referencia	A
λ_z	Multiplicadores de Lagrange	-
φ_z	Funciones restrictivas	-

Índice

Prefacio	8
Introducción	11
Objetivo	13
Antecedentes	
Celda solar: convertidor cuántico solar y su termodinámica	14
Celda solar como máquina térmica	15
Generación de entropía en términos de un balance de fotones	16
Haz de fotones como un gas ideal en dos dimensiones	17
Metodología	
Planteamiento y adimensionalización de la rapidez de la generación de entropía	20
Multiplicadores de Lagrange	23
Eficiencia entrópica	25
Resultados y su análisis	25
Conclusiones	32
Anexo A	
Conceptos básicos de termodinámica	
El sistema, su frontera y sus alrededores	34
Función de estado	35
Energía y el primer principio de la termodinámica: conservación de la energía	35
El segundo principio de la termodinámica: entropía	38
Elementos de termodinámica avanzada	40
Exergía y el teorema de Gouy-Stodola	40
Análisis entrópicos	41
Minimización de la generación de entropía	41
Anexo B	
Física del semiconductor	
El semiconductor	42
Estructura cristalina	42
Teoría de banda de sólidos	44
Distribuciones de Fermi: el umbral en la generación del par hueco-electrón	46
Impurezas	48
Recombinación	50
Unión N-P	50
Circuito equivalente	52
Bibliografía	54

Prefacio

*La luz devasta las alturas
Manadas de imperios en derrota
El ojo retrocede cercado de reflejos
Octavio Paz*

La innegable afectación a la vida por el actuar humano nos ha traído a un grado de irreversibilidad grave, sin precedente y muy preocupante. El incremento de la temperatura global y sus consecuencias – la desaparición de costas por la elevación del nivel del mar, acidificación del océano, sequías, migraciones – originadas por el abuso en el uso de carbón, petróleo y gas natural, entre otros combustibles fósiles (van Zyl, 2017) (Scripps, 2017) (Krauss, 2017), (véase las figuras 1, 2 y 3), nos han conllevado a poner nuestra atención en otras fuentes de energía con características sustentables y aplicables a corto, mediano y largo plazo.

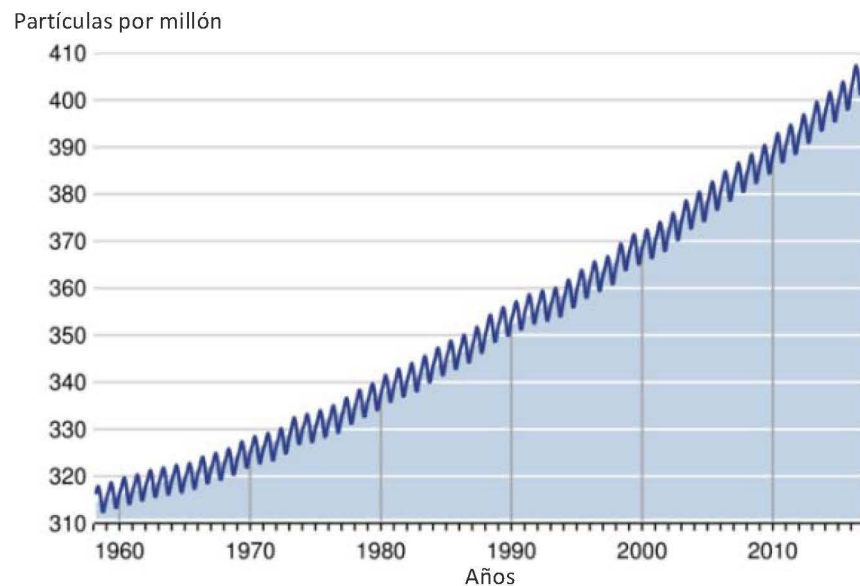


Figura 1 (Scripps, 2017)

Curva de Keeling: concentración mensual de dióxido de carbono

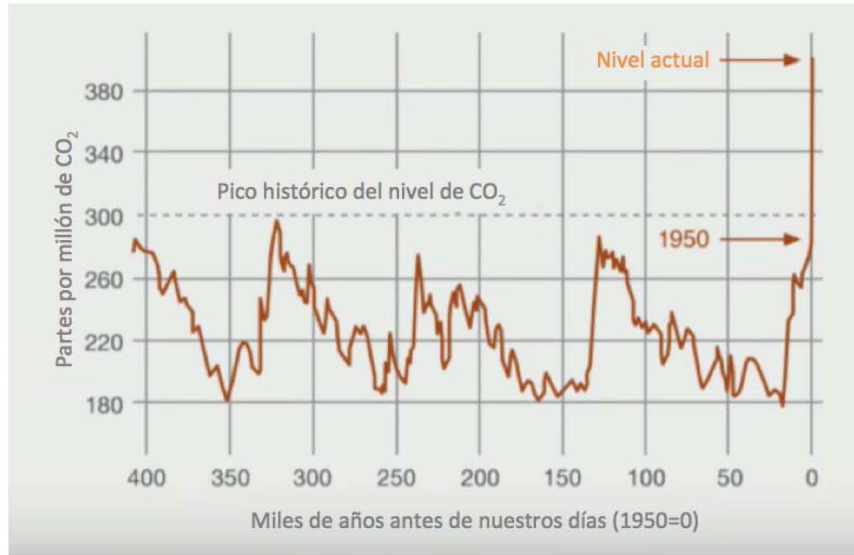


Figura 2 (Krauss, 2017)

Concentración mensual de dióxido de carbono en el tiempo

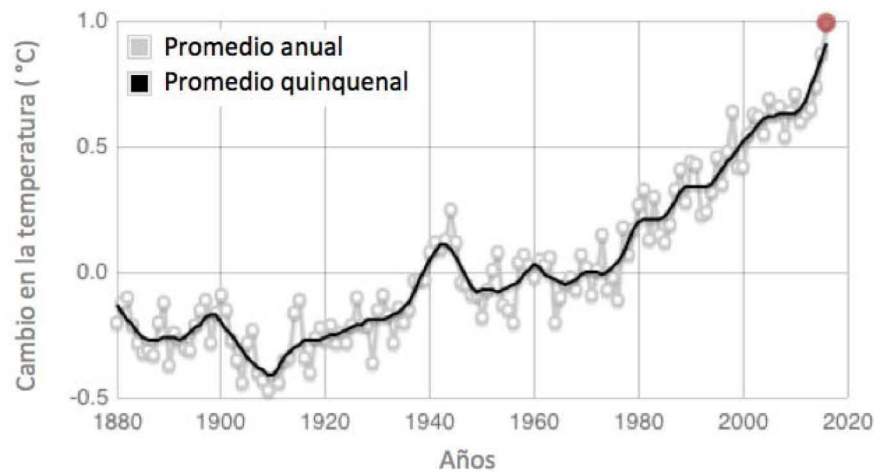


Figura 3 (NASA's Goddard Institute for Space, 2017)

Cambio de la temperatura promedio de la atmósfera en el tiempo

En años recientes los estudios de energía producida por medios eólicos, biomasa, geotérmicos, solar o mareomotriz han incrementado, como lo podemos notar claramente en la revista internacional *Energía Renovable* (Renewable Energy), entre otras. Más allá, nuestro interés y el potencial social, académico, energético, industrial y económico en la energía solar nos llevó a revisar el tema de las celdas solares, desde una perspectiva con fundamentos básicos de la ingeniería mecánica, pero bastante novedoso, como lo es la minimización de generación de entropía de un sistema en particular.

Los análisis entrópicos se han llevado a la práctica para diversos sistemas que involucran la dinámica de fluidos y transferencia de calor, sistemas que incluyen la transferencia de masa, reacciones químicas y otros fenómenos de transporte. Consideramos ideas fundamentales como los principios de Carnot (1897) para sistemas termodinámicos, donde una máquina térmica ideal es el límite para el trabajo producido por la misma, así como el principio de Gouy y Stodola (Bejan, 1996), quienes plantean una optimización de un sistema buscando la menor generación de entropía. Estos principios fueron formalizados en el análisis entrópico por A. Bejan (1996) entre otros. Continuando esta aplicación del análisis, consideramos el trabajo desarrollado por T. Markvart (2008), quien propone una analogía directa entre la fotocelda y una máquina de Carnot tomando en cuenta la primera y segunda ley de la termodinámica. Permitiendo así identificar cuál fenómeno, de los identificados en el funcionamiento de la celda solar, es el generador más importante de entropía, análisis que se desarrolla en esta tesis.

En este trabajo presentamos el análisis de la generación de entropía, tomando como base el modelo propuesto por Markvart, pero seleccionando las ecuaciones, más fáciles de manejar para cada fenómeno, de entre las presentes en la bibliografía revisada. Para tener una base teórica mínima de las consideraciones que sustentan el modelo propuesto, anexamos un par de apéndices: el anexo A hace una revisión sucinta de termodinámica; mientras que el anexo B es una somera introducción a la física del semiconductor. Al mismo tiempo, vemos que es un trabajo puramente teórico, el cual sólo nos dará una pauta para en su momento comprobar experimentalmente los resultados. Este trabajo es un primer acercamiento numérico del modelo adoptado y una práctica de investigación de licenciatura; un paso para futuras experiencias en la investigación.

Es importante mencionar las discusiones y comentarios, desarrolladas y recibidos, respectivamente, sobre este trabajo que se realizaron con los profesores Méndez Lavielle, Reyes Huesca, Covelo Villar, Guzmán González y Solorio Ordaz; agradecer todo el apoyo brindado por el Departamento de Termofluidos de la División de Ingeniería Mecánica e Industrial de la Facultad de Ingeniería, encabezado por el profesor González Oropeza, y el acceso brindado a la biblioteca de los profesores Cervantes de Gortari y Solorio Ordaz, espacio mágico y fecundo para el estudio.

Introducción

La generosa aportación energética del sol entre las varias fuentes de energía renovable ha invitado a una gran parte de la comunidad científica a su estudio - se menciona una revista internacional en el prefacio que puede funcionar como acercamiento a otras fuentes-, como consecuencia, el análisis de su aprovechamiento, particularmente, a través de las celdas solar, ha sido analizado por varios estudiosos en la historia; muchas veces considerando trabajos previos.

En 1921, Albert Einstein describió el efecto fotoeléctrico con ayuda de su teoría cuántica pero lo realizó con materiales metálicos. Mientras que, 33 años después, la celda solar a base de silicio (Si) fue inventada (Chapin, Fuller, & Pearson, 1954), como un medio importante del desarrollo espacial y terrestre. En la década de los 90's, la celda fotovoltaica basada en Si se comercializó industrialmente a gran escala y desde entonces se ha incrementado significativamente la instalación de celdas solares en viviendas o instalaciones públicas. Durante los últimos 15 años, la fotocelda basada en Si ha alcanzado su período maduro porque el mercado fotovoltaico (PV, del término en inglés: photovoltaic) está creciendo rápidamente a una tasa anual del 35-40% (la célula solar basada en Si cubre el 90% del mercado fotovoltaico), con una instalación fotovoltaica de alrededor de 25 GW en 2012 (Kaften, 2012). En general, la luz se absorbe en una región más o menos cercana a la superficie de la celda solar debido a las propiedades de absorción del material. Cuando la celda absorbe la luz incidente se generan pares de huecos-electrones y, si se evita su recombinación, pueden alcanzar la unión donde están separados por el campo eléctrico llamado incorporado, que, en sí, es generado por el arreglo del material. Incluso para semiconductores de absorción débil como el silicio, la mayoría de los portadores se generan cerca de la superficie. Esto conduce a la típica estructura de la celda solar: la unión p-n que separa el emisor y la capa base está muy cerca de la superficie para tener una alta probabilidad de recolección de portadores libres. La delgada capa

de emisor sobre la unión tiene una conductancia relativamente alta que requiere un contacto bien diseñado para conducir la corriente foto-generada¹.

Landsberg y Badescu (1998) ofrecen una propuesta, donde se desprecia la generación de entropía, pero destacan aspectos geométricos tales como el grosor de cada parte de la unión n-p, las longitudes de estos elementos y características similares. Más adelante, presenta un análisis termodinámico en el cual relacionan la iluminación en la celda y una eficiencia de Carnot, tomando como referencia la temperatura de la superficie solar (Landsberg & Badescu, 2000). Por otro lado, Brauch, De Vos, Landsberg, et al. (1994) plantean que los límites superiores de la eficiencia de conversión teórica para una célula solar se pueden derivar, ya sea a través de un argumento termodinámico, que involucra energía y equilibrio de entropía, o a través del equilibrio detallado de la generación y recombinación de portadores de carga en un semiconductor. Afirmando que los dos enfoques son equivalentes y producen las máximas eficiencias sin necesidad de conocimiento del diseño de la celda.

De forma semejante al caso de Brauch, Markvart propone un análisis de la generación de entropía considerando la conversión de fotones incidentes en energía eléctrica; apoyándose en el concepto óptico de *étendue* para la propagación de radiación luminiscente, y la transformación de esa radiación en un medio semiconductor: *étendue* es la medida de rayos de luz en un haz que permite la definición de entropía y la transición al formalismo de la mecánica estadística. Así, plantea un balance entrópico y energético en el proceso de conversión, para dar con una expresión del voltaje y entropía foto-generados. Los cambios en los parámetros termodinámicos de un rayo de luz tras la absorción y reemisión son propuestos en términos de los correspondientes cambios resultantes de la adición o sustracción de fotones del haz incidente y el rayo emitido (Markvart, 2008) (Markvart, The thermodynamics of optical étendue, 2007) (Markvart, Thermodynamics of losses in photovoltaic conversion, 2007). Partiendo de una postura termodinámica se deduce el comportamiento electrónico de la celda como lo realizaron Schockley y Queisser (1960).

Por otro lado, Abrams (2012) propone un acercamiento análogo, en donde realiza una conexión entre la termodinámica de la celda con teorías de la información. Dando los últimos dos autores un peso importante al concepto de *étendue*, o expansión de la luz, como apoyo para la formulación de cada modelo, mas no como fenómeno preponderante en la generación de entropía.

¹ El mecanismo de la física de la fotocelda se toca levemente en el anexo B presente al final de este trabajo y no se abordará más por el momento.

Objetivo

El objetivo de este trabajo es obtener temperaturas óptimas de funcionamiento para una fotocelda a partir de su mínima generación de entropía. Asimismo, sugerir las características ideales del material de la fotocelda para las temperaturas de trabajo obtenidas.

Objetivos particulares

- Definir un modelo de generación de entropía con mayor profundidad al propuesto por Markvart para una celda solar fotovoltaica
- Obtener temperaturas de menor generación de entropía para una celda solar fotovoltaica
- Ponderar los fenómenos presentes en la generación de entropía de una celda solar fotovoltaica
- Obtener familia de curvas teóricas para los distintos parámetros del modelo
- Obtener la generación de entropía de la celda solar
- Obtener eficiencias termodinámicas
- Sugerir recomendaciones de diseño

Antecedentes

Celda solar: convertidor cuántico solar y su termodinámica

Una celda solar o convertidor fotovoltaico es un dispositivo de material semiconductor que transforma energía solar, mediante el efecto fotovoltaico, a energía eléctrica – también se les conoce como celdas fotovoltaicas o células solares –. Las más comunes son fabricadas de materiales semiconductores tales como el Si, germanio (Ge), entre otros, de unión n-p . La conversión fotovoltaica de energía se basa en un proceso cuántico-mecánico por el cual fotones incidentes en la celda liberan portadores de carga de las bandas de valencia para tomar un nivel energético mayor en la banda de conducción. Una celda fotovoltaica; una unión n-p, recolecta las cargas liberadas y las fuerza a ir por contactos dirigidos a una resistencia eléctrica cualesquiera (Rauschenbach, 1976).

El acomodo espacial de electrones y huecos ionizan el material dando origen a una serie de corrientes eléctricas en el mismo. Las corrientes eléctricas son, por un lado, la corriente de saturación que, si bien es particular de cada material, su temperatura y su geometría, podemos ocupar expresiones que no consideren las características geométricas y factores de difusión; y por otro lado, la corriente foto generada en cada sección de la unión o de corto circuito, que se ve disminuida por la corriente de saturación. Más adelante se presentan las dos funciones.

Celda solar como máquina térmica

Markvart (2008) considera la luminiscencia y conversión de un fotón de la radiación incidente en corriente eléctrica al realizar un balance de absorción y emisión de haces de luz o fotones, para así obtener una expresión general de la generación de entropía; modelando los haces de fotones como un gas ideal en dos dimensiones, conservando constantes sus parámetros termodinámicos y siendo éstos los estados de los dos reservorios o estados de equilibrio, a la entrada y la salida, análogamente a una máquina térmica. La transferencia de fotones a través de ellos produce trabajo o energía eléctrica, así como pérdidas de calor. Este balance da el contexto adecuado para determinar la generación de entropía y las consiguientes pérdidas energéticas en el proceso de conversión.

El modelo propuesto por Markwart permite una descripción cuantitativa de las cuatro pérdidas de voltaje principales en la conversión fotovoltaica: la cinética dentro de la celda fotovoltaica o gracias al flujo de electrones, la expansión de la luz, descrito como la relación del *étendue* entre absorción y emisión de luz, una recombinación de electrones no radiativa, o iónica, y el enfriamiento del fotón de la temperatura de radiación solar a la temperatura de reemisión del convertidor. La recombinación iónica es despreciada por Markwart y nosotros lo aceptamos por simplicidad, pero puede ser vuelta a evaluar.

El proceso de conversión energética en una celda solar se divide en dos partes: la absorción y emisión de la radiación incidente; y la conversión de los fotones absorbidos en trabajo útil.

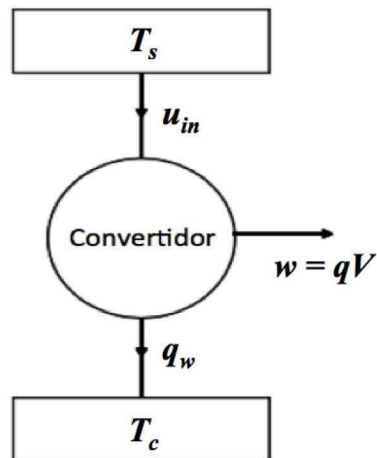


Figura 4 (Markwart, 2008)

Balance energético de un convertidor fotovoltaico

Entonces el esquema energético para cada fotón absorbido de la radiación incidente que es convertido en trabajo W , se muestra en la figura 4. Podemos observar que la energía del fotón está representada como la energía interna a la entrada u_{in} , que es calor absorbido por la celda de un depósito a temperatura T_s . Durante el proceso de conversión calor q_w es rechazado a un depósito a temperatura T_c de la celda solar. Así, la primer ley de la termodinámica nos da

$$u_{in} = w + q_w. \tag{1}$$

En un balance de entropía del mismo proceso

$$s_{in} = \frac{q_w}{T_c} - \sigma_i, \tag{2}$$

donde s_{in} es la entropía del fotón absorbido. La entropía emitida al depósito de baja temperatura es $\frac{q_w}{T_c}$ y hay también una generación de entropía en el proceso de conversión σ_i . Fundamentada por la segunda ley de la termodinámica: $\sigma_i \geq 0$. El trabajo realizado por fotón es igual a qV , donde q es la carga del electrón y V es el voltaje producido por la celda solar.

De las ecuaciones (1) y (2), el trabajo fotogenerado entre dos depósitos a temperaturas T_s y T_c es

$$w = qV = \left(1 - \frac{T_c}{T_s}\right) u_{in} - T_c \sigma_i. \quad (3)$$

Generación de entropía en términos de un balance de fotones

Fuera del ideal de cortocircuito, la celda solar no sólo absorbe fotones, sino que también los emite. Consideramos ahora un balance de energía/entropía en el proceso de absorción-emisión (véase la figura 5). La absorción de un fotón contribuye con la energía u_{in} , mientras que un fotón emitido porta la energía u_{out} , y cada evento de absorción o emisión resulta en una disipación de calor q_{ph} a un depósito de temperatura baja. A la vez, estos fotones portan entropía s_{in} y s_{out} , respectivamente y la entropía asociada a la emisión de calor q_{ph} es igual a $\frac{q_{ph}}{T_c}$. De esta forma llegamos a los siguientes balances

$$u_{in} = u_{out} + q_{ph} \quad (4)$$

$$s_{in} = s_{out} + \frac{q_{ph}}{T_c} - \sigma_i \quad (5)$$

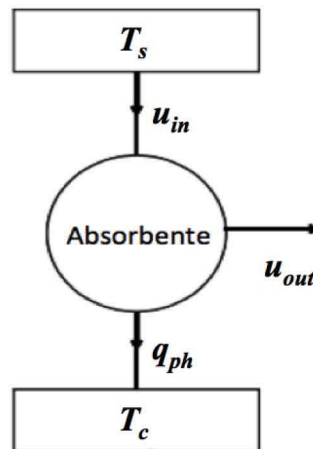


Figura 5 (Markvart, 2008)
Balance energético para la absorción y emisión de radiación

De estos balances obtenemos la generación de entropía por fotón en la forma

$$T_c \sigma_i = (u_{in} - u_{out}) - T_c (s_{in} - s_{out}). \quad (6)$$

Podemos observar que la generación de entropía es la diferencia de disponibilidad entre los fotones absorbidos y los emitidos para un proceso a volumen constante. Al sustituir la ecuación (6) en la ecuación (3) obtenemos

$$qV = u_{out} - T_c s_{out} = \mu_{out} \quad (7)$$

en otras palabras, el trabajo realizado por la conversión de un fotón en energía electrostática o química es igual al potencial químico del fotón emitido.

Las ecuaciones (3) y (6) contienen la descripción termodinámica de la operación de un convertidor fotovoltaico. Notamos que no se ha hecho ninguna referencia al material con que está manufacturada la celda: el voltaje está dado en términos de la transferencia de fotones entre los haces incidentes y emitidos.

Haz de fotones como un gas ideal en dos dimensiones

La estadística del fotón comparte características con la mecánica estadística de un gas ideal en dos dimensiones, ya que por simplicidad, son necesarias dos coordenadas angulares para definir la dirección del haz de fotones. Esta abstracción ingenieril toma como fundamento físico-matemático el concepto *étendue*, un invariante (Winston, Miñano, & Benitez, 2005), el cual nos ayuda a pasar de fotones en un haz de luz a un flujo de fotones en un volumen de control; utilizado en óptica geométrica para describir la propagación de la luz a través de un sistema óptico, donde despreciamos interferencias, efectos de difracción previos al haz incidente en el material y pérdidas debido a dispersión, absorción o reflexión (Markvart, 2007) (Markvart, 2008).

Para un haz con direcciones de rayos dentro de un pequeño ángulo sólido $\delta\omega$ que pasa a través de un área δA de un material caracterizado por su índice de refracción n , el elemento de *étendue* $\delta\epsilon$ se define como

$$\delta\epsilon = n^2 \cos\vartheta \delta\omega \delta A, \quad (8)$$

donde ϑ es el ángulo entre la dirección de propagación y la normal a δA (Winston, Miñano, & Benitez, 2005) (Markvart, 2007).

Complementariamente se considera que la celda solar es de un material caracterizado por una energía de activación E_{gap} . Los fotones inciden provenientes del Sol a una razón de \dot{N}_{in} y son re-emitidos a una razón de \dot{N}_{out} ; estos fotones transportan energía y entropía, así podemos considerarlos como flujos de energía y entropía transportados por los haces de luz (Markvart, 2008).

De la ecuación (6) y las consideraciones anteriores, la razón de generación de entropía total puede ser planteada,

$$\sigma_i = \sigma_{kin} + \sigma_{cool} + \sigma_{exp} \quad (9)$$

donde σ_{kin} es la generación de entropía debido a la corriente finita extraída de la celda solar. Consideremos una celda ideal, donde los fotones absorbidos son emitidos o transformados en energía eléctrica. La entropía generada por la extracción de la corriente de la celda es la diferencia de entropía en el flujo de fotones de entrada y salida a temperatura de la celda y *étendue* de salida, ambos constantes,

$$\sigma_{kin} = k \ln \left(\frac{\dot{N}_{in}}{\dot{N}_{out}} \right) = k \ln \left(\frac{I_l + I_{sat}}{I_l + I_{sat} - I} \right) \quad (10)$$

los fotones incidentes otorgan la energía necesaria para generar tanto la corriente foto-generada I_l , como la corriente de saturación de la fotocelda, I_{sat} ; mientras que los fotones emitidos son el resultado de la resta de estas dos corrientes menos la corriente neta de la celda I ,

$$\sigma_{kin} = k \ln \left(\frac{I_l + I_{sat}}{I_{sat} \exp\left(\frac{E_{gap}}{kT_c}\right)} \right). \quad (11)$$

La corriente neta de la celda está definida como (Markvart, 2007) (Wenham, Watt, Green, & Corkish, 2007)

$$I = I_l - I_{sat} \left[\exp\left(\frac{E_{gap}}{kT_c}\right) - 1 \right]. \quad (12)$$

La corriente foto-generada a una temperatura de referencia T_R y una irradiación Ri (como iluminación modesta, Ri toma valores de entre 1000 a 800 W/m²) en función de la corriente de corto circuito I_{sc} de la celda seleccionada (Tang, Chao, Chao, & Chen, 2011) y que viene dada como la suma de las contribuciones de las tres secciones de la unión n-p, y k_i tomando el valor de 0.0016 (Amoudi & Zhang, 2000) se comporta de esta manera

$$I_l = [I_{sc} + k_i(T_c - T_R)] \frac{Ri}{1000}. \quad (13)$$

La corriente de saturación es una función que depende fuertemente de la energía de activación E_{gap} , temperatura de la celda T_c , de una corriente de saturación de referencia I_{rr} a

una temperatura de referencia T_R , la carga del electrón q y la constante de Boltzmann k (Tang, Chao, Chao, & Chen, 2011)

$$I_{sat} = I_{rr} \left(\frac{T_c}{T_R} \right)^3 \exp \left[\frac{E_{gap}}{k} \left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_c} \right) \right]. \quad (14)$$

El modelo de la corriente de saturación está relacionado exponencialmente con la energía de activación del material mediante la expresión siguiente (Ravindra, 1980) (Goetzberg, Knobloch, & Voss, 1998)

$$I_{rr} = 2.95 \times 10^5 \exp \left[\frac{-E_{gap}}{kT_c} \right]. \quad (15)$$

El segundo término del lado derecho de la ecuación (9) modela el comportamiento de la generación de entropía debido al enfriamiento del fotón desde la temperatura T_s , referenciada al Sol, a la temperatura de funcionamiento de la celda T_c , considerando un *étendue* y el flujo de fotones de entrada constantes,

$$\sigma_{cool} = k \left(\frac{T_s}{T_c} - 1 \right) - k \ln \left(\frac{T_s}{T_c} \right). \quad (16)$$

Por último, tenemos la entropía generada por la expansión de la luz entre los rayos incidentes y emitidos en, y a través del medio o relación de *étendues*. Puede escribir como

$$\sigma_{exp} = k \ln \left(\frac{\varepsilon_{out}}{\varepsilon_{in}} \right). \quad (17)$$

Este fenómeno puede darse en un caso irreversible, pero de forma normal el haz de luz emitido presenta una mayor expansión que el incidente, $\varepsilon_{out} \geq \varepsilon_{in}$, por lo cual $\sigma_{exp} \geq 1$. De las ecuaciones (8) y (17) Podemos observar la no dependencia del *étendue* con respecto a la temperatura de la celda.

Es bueno aclarar que los modelos de corrientes utilizadas en este trabajo fueron seleccionadas entre las muchas que hay en la literatura (revisar bibliografía) por su sencillez y fácil manejo. Asimismo, adoptamos fielmente los modelos propuestos por Markvart para las generación de entropía debida al enfriamiento del fotón y expansión de la luz.

Metodología

Presentamos ahora el caso más simple de una celda solar ideal, en la cual todos los fotones absorbidos son re-emitidos o convertidos en corrientes eléctricas, cómo es que genera entropía y minimizarla mediante el uso de artificios matemáticos: optimizar el funcionamiento de la celda.

Planteamiento y adimensionalización de la rapidez de la generación de entropía

Con este breve bagaje podemos plantear el modelo de generación de entropía de una celda solar. Por facilidad de su manejo, realizaremos su adimensionalización; ésta nos ayudará a ponderar los parámetros propuestos, priorizando la afectación en la generación de entropía. Evidentemente, debemos definir los parámetros a analizar, de forma tal que representen los fenómenos elementales en la generación de entropía y no perdamos información de cada uno de ellos.

Así, de las ecuaciones (9), (11), (16) y (17), la generación de entropía, sin simplificación algebraica alguna, está dada por

$$\sigma_i = k \ln \left(\frac{i_l + 1}{\frac{i_{sat}}{\exp\left(\frac{E_{gap}}{kT_c}\right)}} \right) + k \ln \left(\frac{\varepsilon_{out}}{\varepsilon_{in}} \right) + k \left(\frac{T_s}{T_c} - 1 \right) - k \ln \left(\frac{T_s}{T_c} \right). \quad (18)$$

Proponemos los siguientes parámetros adimensionales

$$\psi = \frac{\sigma_i}{k}, \quad i_l = \frac{i_l}{i_{sc}}, \quad i_s = \frac{i_{sat}}{i_{rr}}, \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon_{out}}{\varepsilon_{in}}, \quad \alpha = \frac{i_{sc}}{i_{rr}}, \quad \beta = \frac{E_{gap}}{kT_s}, \quad \gamma = \frac{k_i T_s}{i_{sc}}, \quad \delta = \frac{T_s}{T_R}, \quad \theta_c = \frac{T_c}{T_s}$$

la ecuación (18) se transforma en términos adimensionales a la expresión (19)

$$\psi(i_l, i_s, \theta_c, \varepsilon) = \ln \left(\alpha \frac{i_l}{i_s} + 1 \right) + \ln(\varepsilon) + \ln(\theta_c) + (1 - \beta) \frac{1}{\theta_c} - 1 \quad (19)$$

considerando las ecuaciones (13), (14) y (15) y los parámetros propuestos, obtenemos

$$i_l(\theta_c) = \left[1 + \gamma \left(\theta_c - \frac{1}{\delta} \right) \right] \frac{Si}{1000} \quad (20)$$

e

$$i_s(\theta_c) = \delta^3 \theta_c^3 \exp \left[\beta \left(\delta - \frac{1}{\theta_c} \right) \right]. \quad (21)$$

De la ecuación (19), se puede apreciar la influencia del factor α , que representa la competencia entre la corriente de saturación de referencia y la corriente de cortocircuito; ambas corrientes nos ayudan a observar las variaciones de las corrientes principales dependientes de la temperatura.

El valor de I_{rr} ha sido propuesto por Ravindra (1980), dentro de un rango que va de 1×10^{-8} A por unidad de área de la celda para una energía de activación de 0.8 eV, hasta los 3.8×10^{-27} A para una E_{gap} de 1.9 eV, considerando el rango de E_g obtenido por Ravindra y Srivastava (1979) para celdas solares de Si. Para la corriente I_{sc} encontramos la propuesta de Goetzberg et al., la cual va de los 30 a 44 mA por unidad de área como máximo para celdas de Si con energías de activación bajas (Goetzberg, Knobloch, & Voss, 1998); por Green 25 mA por unidad de área para 1.4 eV y 8 mA para 2.2 eV (Green, 1982).

β es un parámetro adimensional fuertemente ligado a la energía de activación de la celda, mientras que la carga del electrón, la constante de Boltzmann y la temperatura de la superficie solar son valores fijos; de donde podemos notar un rango iniciando en 1.1 hasta 2.3 (Wenham, Watt, Green, & Corkish, 2007) (Tang, Chao, Chao, & Chen, 2011) (Würfel, 2005) (Luque & Hegedus, 2003) (Kitai, 2011) (Green, 1982).

ξ es la relación geométrica del haz de luz incidente y emitido en la celda fotovoltaica. El parámetro γ toma en cuenta un factor de corrección de corriente por temperatura k_i , que Amouidi y Zahng (2000) proponen como 0.0017 A/K y por otro lado Chenlo da el intervalo de [0.0003, 0.006] (2002), una temperatura de referencia, T_R , son 298K (Tang, Chao, Chao, & Chen, 2011) con la corriente de saturación antes mencionada.

Mientras que los parámetros δ y θ_c son relaciones, arriba definidas, de las temperaturas T_s , de la fotosfera, de 6000 K, la superficie de celda solar, T_c , a determinar y una temperatura de referencia T_R , (Green, 1982) (Goetzberg, Knobloch, & Voss, 1998) (Wenham, Watt, Green, & Corkish, 2007) (Würfel, 2005) (Wang & Wang, 2014) (Rauschenbach, 1976) (Luque & Hegedus, 2003).

Se resumen de forma ordenada los valores encontrados en la siguiente tabla.

Tabla de valores para los parámetros propuestos		
Elemento del parámetro	Valor(es)	Fuente
E_{gap}	0.8 – 1.9 eV	(Ravindra, 1980)
I_{rr}	$1.1 \times 10^{-8} - 3.8 \times 10^{-27} \frac{A}{\text{unidad de área}}$	(Ravindra, 1980)
I_{sc}	$44 - 10 \frac{mA}{\text{unidad de área}}$	(Goetzberg, Knobloch, & Voss, 1998)
T_s	$\approx 6000 K$	(Wenham, Watt, Green, & Corkish, 2007)
k	$1.3810 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$	(Wenham, Watt, Green, & Corkish, 2007)
k_i	0.0017	(Amoudi & Zhang, 2000)
T_R	298 K	(Tang, Chao, Chao, & Chen, 2011)
q	$1.6022 \times 10^{-23} C$	(Wenham, Watt, Green, & Corkish, 2007)
Ri	$800 - 1000 \frac{W}{m^2}$	(Tang, Chao, Chao, & Chen, 2011)

Tabla 1

Teniendo en cuenta las ecuaciones (19), (20) y (21), podemos observar que tenemos un sistema de ecuaciones no lineales. Ecuaciones que, además de ser un poco incómodas de manejar, dependen de la misma variable, θ_c , dado que α , β , γ y δ son parámetros que tienen un intervalo de valores delimitado. Por otro lado, la relación de *étendue* a la entrada y salida es independiente de la temperatura idealmente. Así, la generación de entropía por este fenómeno es algebraicamente despreciable, sin olvidar su importancia ingenieril. La ecuación (19) es la función que buscamos minimizar, mientras que las ecuaciones (20) y (21) limitan su comportamiento. Notamos que podemos relacionar las tres funciones y maniobrar una única función; optamos por ocupar un método matemático conocido como Multiplicadores de Lagrange: método que ofrece un manejo más sencillo y, por lo tanto, elegante de nuestro sistema (Arfken & Weber, 2005).

Multiplicadores de Lagrange y su aplicación

Este práctico método matemático nos ayuda a encontrar puntos extremos de una función supeditada a otras; es tan sólo una perspectiva distinta para la eliminación de variables, bastante bondadosa y fácil de utilizar: una gran herramienta matemática. El método se puede sintetizar con la siguiente expresión

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_z \lambda_z \frac{\partial \varphi_z}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (22)$$

con las restricciones

$$\varphi_z = 0 \quad (23)$$

donde z es el número de funciones restrictivas, x_i las i variables involucradas y λ_z los multiplicadores de Lagrange. Observamos que habrá un multiplicador por función restricción. Al resolver esta ecuación, donde los multiplicadores nos ayudarán a relacionar nuestras variables y parámetros, obtendremos los valores extremos para nuestro análisis. *A posteriori* tomaremos estos resultados para calcular la eficiencia del sistema.

Procedemos con el método: una vez definida la función a optimizar, identificamos qué variables delimitan el comportamiento de la función principal, en nuestro caso tenemos dos restricciones: i_l e i_s . Por cada restricción tendremos un multiplicador de Lagrange. Así,

$$\psi = \ln\left(\alpha \frac{i_l}{i_s} + 1\right) + \ln(\varepsilon) + \ln(\theta_c) + (1 - \beta) \frac{1}{\theta_c} - 1 \quad (24)$$

$$\varphi_1 = i_l - [1 + \gamma(\delta\theta_c - 1)] \frac{Si}{1000} = 0 \quad (25)$$

$$\varphi_2 = i_s - \delta^3 \theta_c^3 \exp\left[\beta\left(\delta - \frac{1}{\theta_c}\right)\right] = 0 \quad (26)$$

Para así resolver el sistema de ecuaciones,

$$\frac{\partial \psi}{\partial \theta_c} + \lambda_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \theta_c} + \lambda_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \theta_c} = 0 \quad (27)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial i_l} + \lambda_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial i_l} + \lambda_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial i_l} = 0 \quad (28)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial i_s} + \lambda_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial i_s} + \lambda_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial i_s} = 0 \quad (29)$$

Una vez que aplicamos el método de los multiplicadores de Lagrange, obtenemos la siguiente ecuación trascendental,

$$\beta - 1 + \theta_c + \frac{\alpha \delta \gamma S i}{1000(\alpha i_l + i_s)} \theta_c^2 - \frac{\alpha i_l \delta^3}{i_s(\alpha i_l + i_s)} \exp \left[\beta \left(\delta - \frac{1}{\theta_c} \right) \right] (\beta + 3\theta_c) \theta_c^3 = 0 \quad (30)$$

observamos que es altamente no lineal con nuestra variable θ_c en un cuarto orden, sin olvidar que no hemos sustituido los comportamientos tanto de i_l como i_s , no solo por estética, sino por practicidad. Para resolver esta ecuación las veces necesarias ocupamos el software escolar MATLAB R2016a (9.0.0.341360) de 64-bit, con licencia estudiantil.

Eficiencia entrópica

Tras analizar cuales son las temperaturas que minimicen la generación de entropía, podemos obtener las corrientes i_l e i_s , con el uso de las ecuaciones (20) y (21), respectivamente. De forma similar podemos obtener el trabajo, ecuación (3), ideal y el real, o con generación de entropía, realizado por la celda solar para obtener una eficiencia termodinámica de la fotocelda; donde consideramos la energía interna de la celda como la energía necesaria para generar un par hueco-electrón, E_{gap} , (Landsberg & Badescu, 1998). De esta forma y ocupando la ecuación (3), definimos en este trabajo una nueva eficiencia termodinámica:

$$\eta_{termo} = \frac{w_R}{w_i} = \frac{qV_R}{qV_i} \quad (31)$$

$$\eta_{termo} = \frac{\left(1 - \frac{T_c}{T_s}\right) u_{in} - T_c \sigma_i}{\left(1 - \frac{T_c}{T_s}\right) u_{in}}, \quad (32)$$

de forma adimensional,

$$\eta_{termoA} = 1 - \frac{\theta_c \psi}{(1 - \theta_c)\beta} \quad (33)$$

Resultados y su análisis

Tras resolver la ecuación (30) obtenemos las temperaturas óptimas para una celda solar, ya que son aquellas que satisfacen la mínima generación de entropía. Ligado a cada número adimensional que manejemos, tenemos una relación de propiedades termodinámicas, constantes físicas o corrientes eléctricas; las cuales pueden ser revisadas en la página 20 del presente trabajo.

Comenzamos obteniendo soluciones para un rango de α y variando β , mientras que los valores de $\delta = 19.99$ y $\gamma = 4.3465 \times 10^4$ quedan fijos. No olvidemos que para obtener el valor de la temperatura ideal de la celda debemos multiplicar a θ_c por la temperatura de la fotosfera.

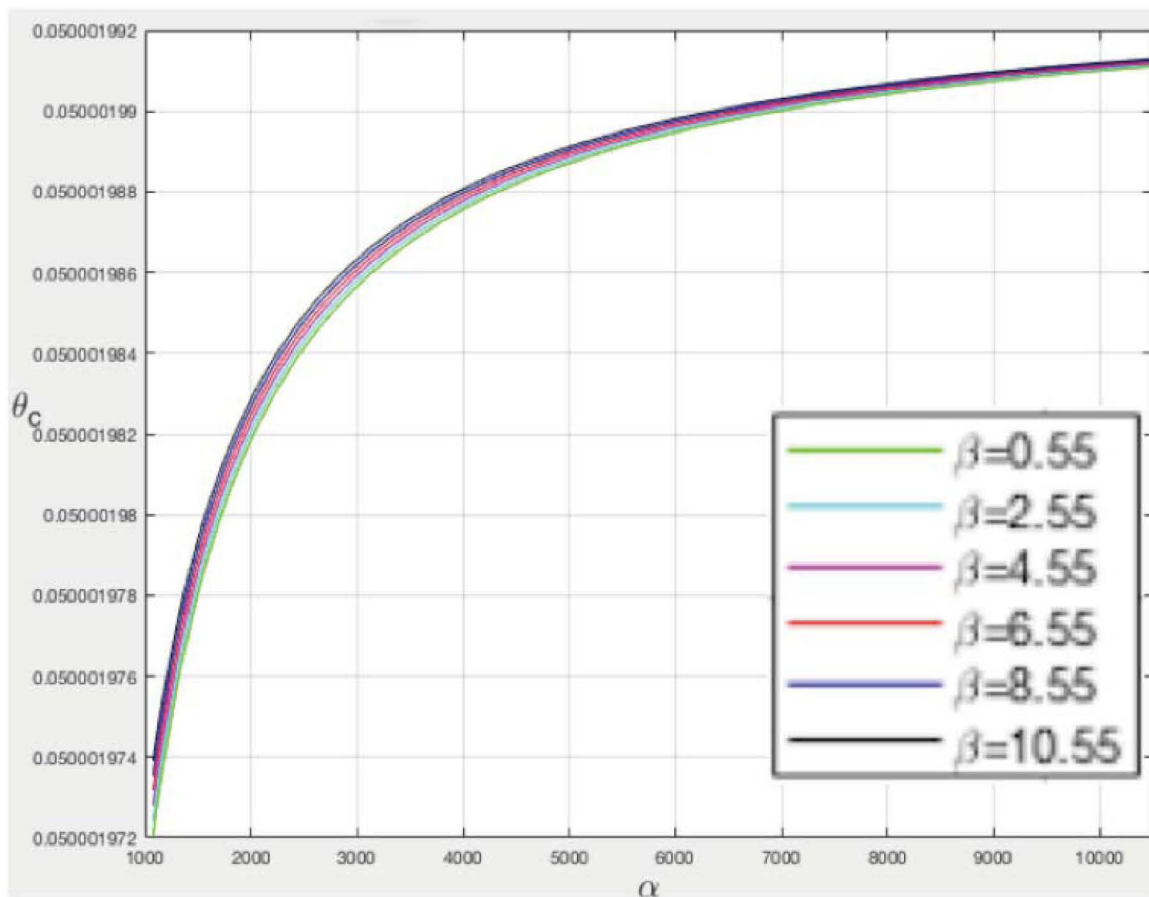


Figura 6

Temperaturas adimensionales óptimas de la celda como función de α variando β

En la figura 6, observamos un comportamiento semejante al logarítmico al recorrer el parámetro α ; así mismo existe una tendencia asintótica frente al valor de $\theta_c = 0.050001993$

equivalente a y que se encuentra en los 300 K , de tal forma que sólo presentamos la gráfica hasta un valor de $\alpha = 10 \times 10^3$. Este valor asintótico es prácticamente el valor de referencia o del entorno y se vuelve constante, a partir de que α supera el orden de 10^6 , lo cual indica que la relación entre las corrientes de saturación y foto-generada con la temperatura ideal, θ_c , es alta. Por otro lado, vemos que la variación de θ_c con respecto a β es mínima, sin dejar de lado que conforme β disminuye, también lo hace θ_c .

Para el caso de γ , figura 7, fijamos $\delta = 19.99$ y $\beta = 3.05$. Tenemos un comportamiento constante a lo largo de α , pero hay variación en los valores de θ_c para cada γ , de los cuales el mayor es $\theta_c = 0.04989$ y el menor es $\theta_c = 0.03892$. Dado que γ tiene una relación inversa con la corriente I_{sc} , podemos expresar que la temperatura ideal disminuye conforme la corriente de cortocircuito aumenta. De la gráfica, observamos saltos variables de la temperatura adimensional al aproximarse al valor de $\theta_c = 0.05$; estos saltos comienzan siendo grandes: de $\gamma = 90.05$ a $\gamma = 150$ con $\theta_c = 0.03892$ y $\theta_c = 0.04336$, respectivamente, una diferencia de 0.00444 ó 26 K ; mientras que para $\gamma = 7670$ y $\gamma = 1606$ la diferencia se reduce a 0.00049 ó 2.94 K .

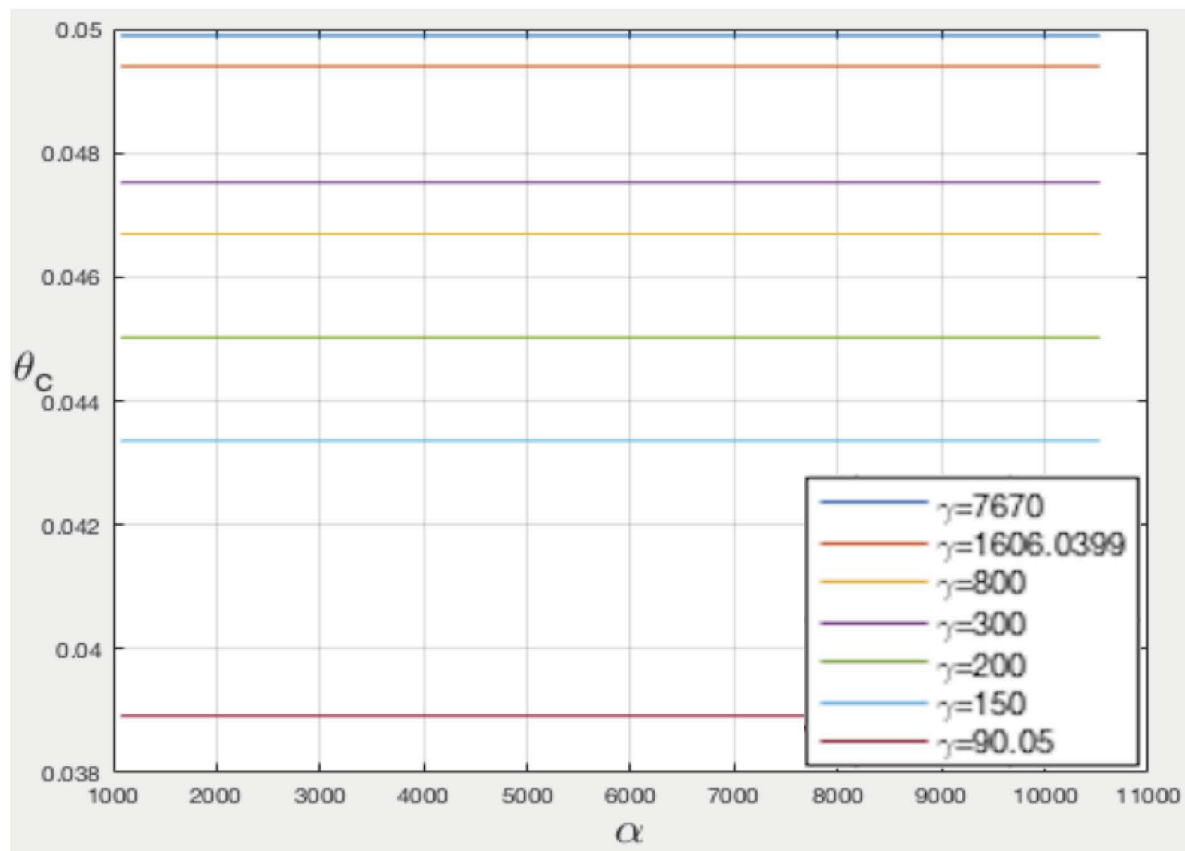


Figura 7
Temperaturas adimensionales óptimas de la celda como función de α variando γ

En la figura 8 vemos el caso de la variación de δ , fijando $\beta = 3.05$ y $\gamma = 4.3465 \times 10^4$. Observamos la relación inversa entre θ_c y δ , la cual se liga a la temperatura de referencia, T_R . Al mismo tiempo se observan cambios en θ_c en relación a la variación de δ , pero no con la variación de α . Los valores de la temperatura adimensional θ_c se acerca bastante a la temperatura de referencia.

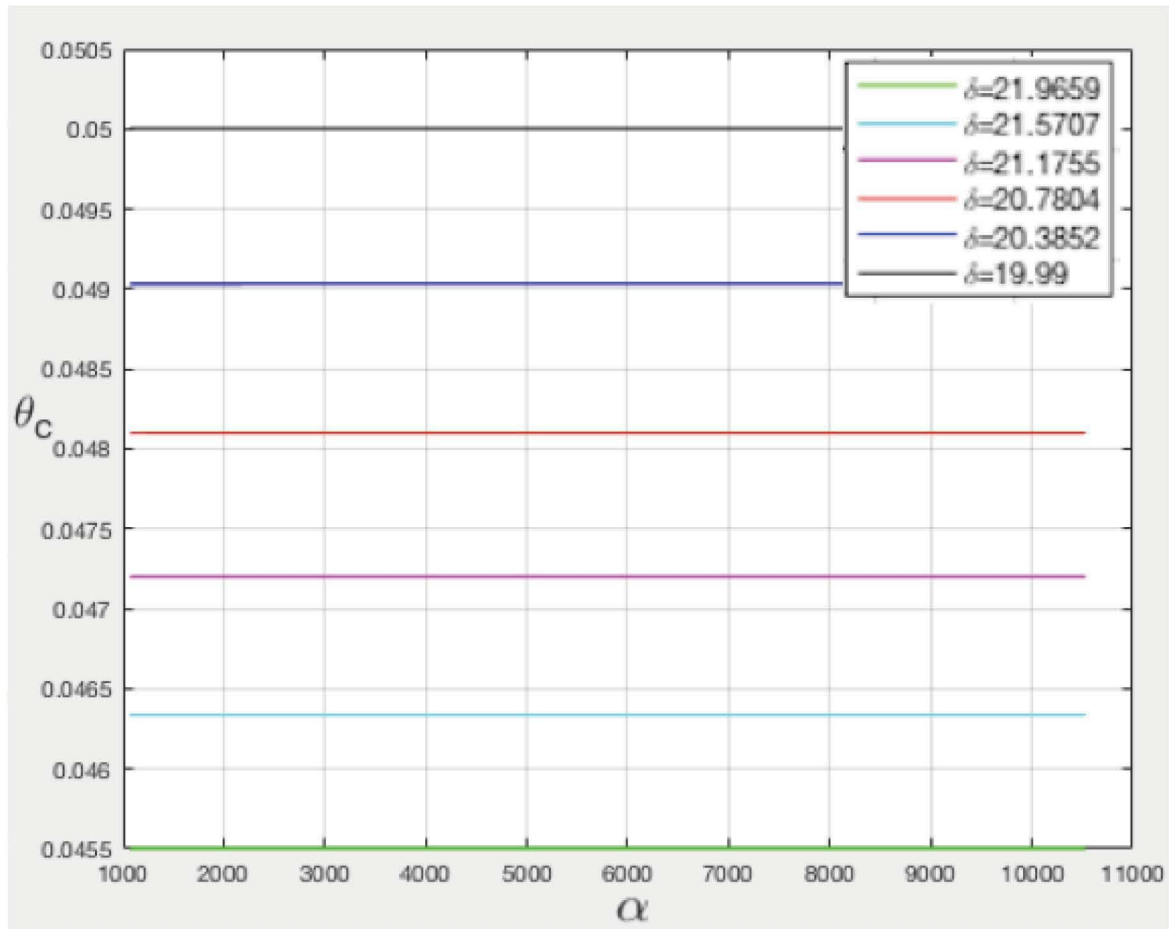


Figura 8

Temperaturas adimensionales óptimas de la celda como función de α variando δ

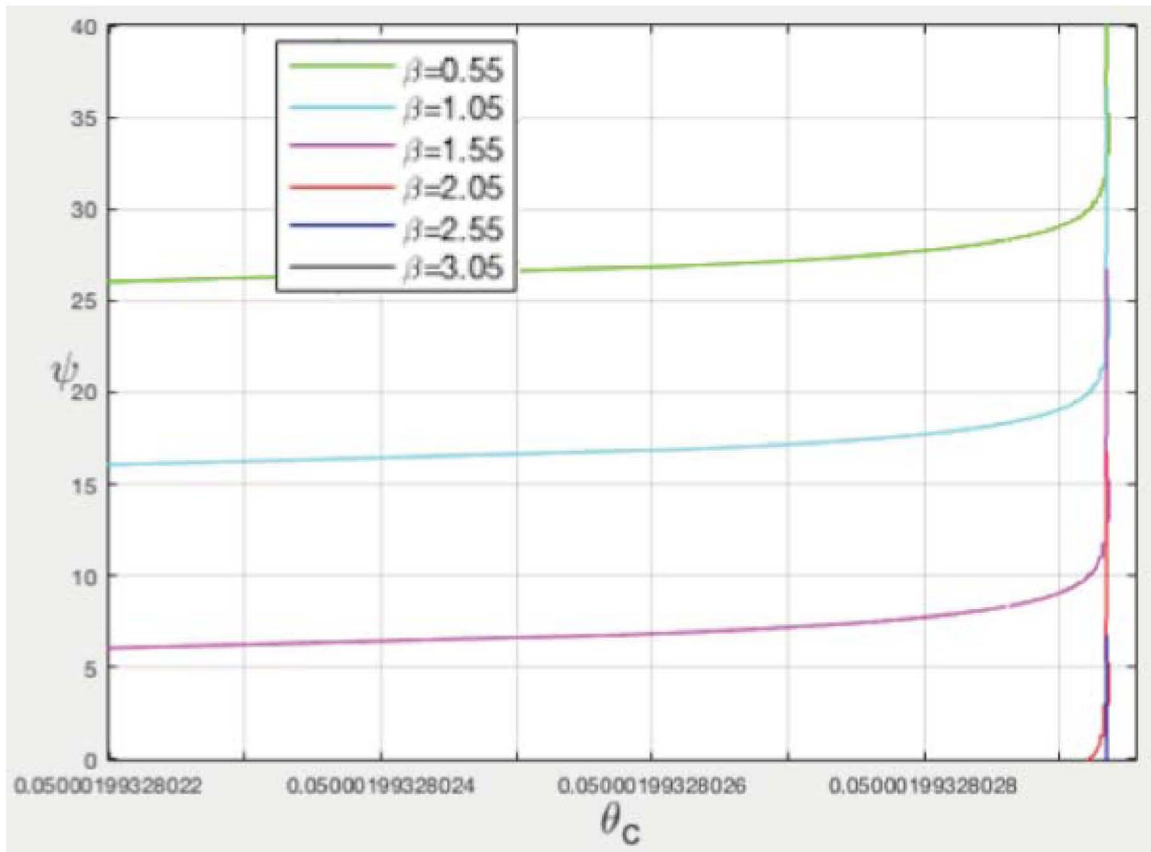


Figura 9

Generación de entropía como función de la temperatura variando β

De la figura 9 notamos como ψ , la generación de entropía adimensional, incrementa conforme aumenta el valor θ_c ; hasta el valor asintótico de $\theta_c = 0.050001993$. Hay una variación con respecto a los cambios en el valor de β : al disminuir β disminuye la entropía generada.

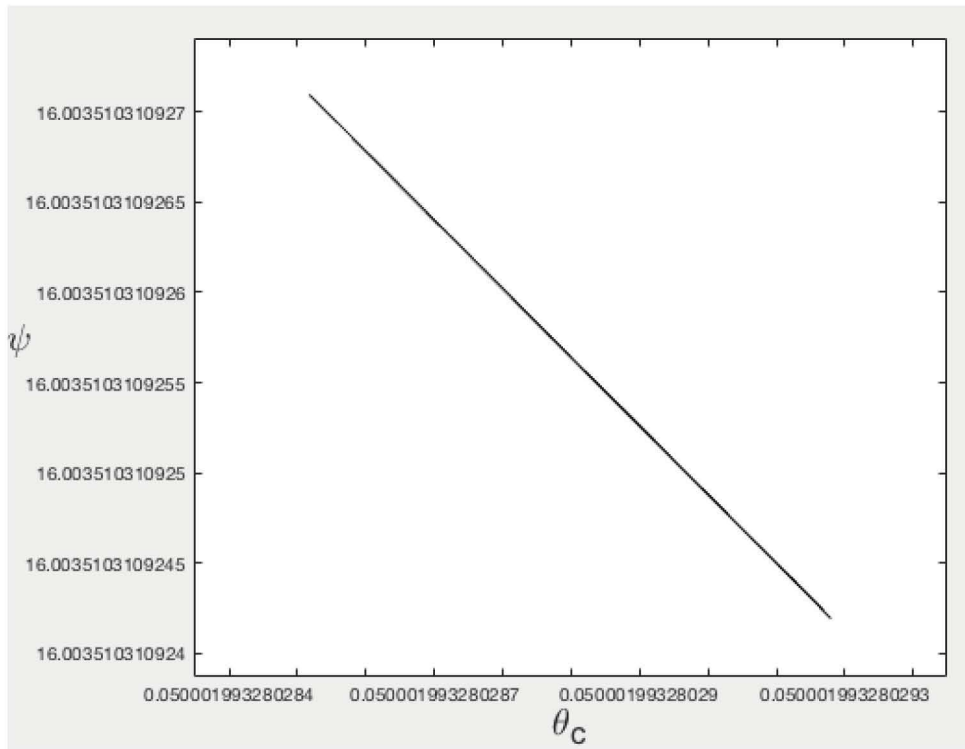


Figura 10

Entropía generada por el enfriamiento del fotón

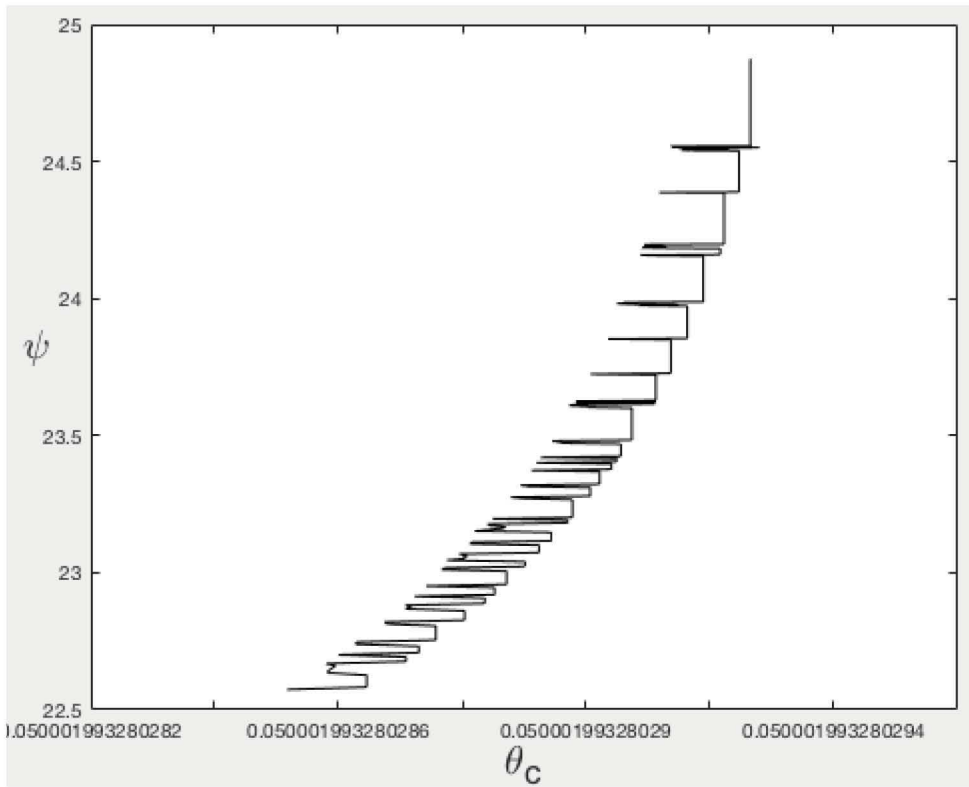


Figura 11

Entropía generada por las corrientes en la celda solar

Las figuras 10 y 11 muestran el comportamiento de la generación de entropía separando los fenómenos dependientes de la temperatura. Ambas gráficas ocuparon una cantidad mínima de iteraciones para disminuir el tiempo de computo, puesto que sólo buscamos los comportamientos generales de cada una. Notamos que hay un comportamiento opuesto entre cada fenómeno; la generación de entropía debida al enfriamiento del fotón disminuye conforme la temperatura ideal aumenta, mientras que el movimiento de electrones en la celda incrementa su generación de entropía con el aumento en la temperatura. De la figura 11, podemos especular que el método de solución utilizado no es muy estable; esto se puede dar gracias a que dos de las soluciones son muy cercanas y el paso de avance de la solución propuesta es muy burdo.

Eficiencia termodinámica-entrópica

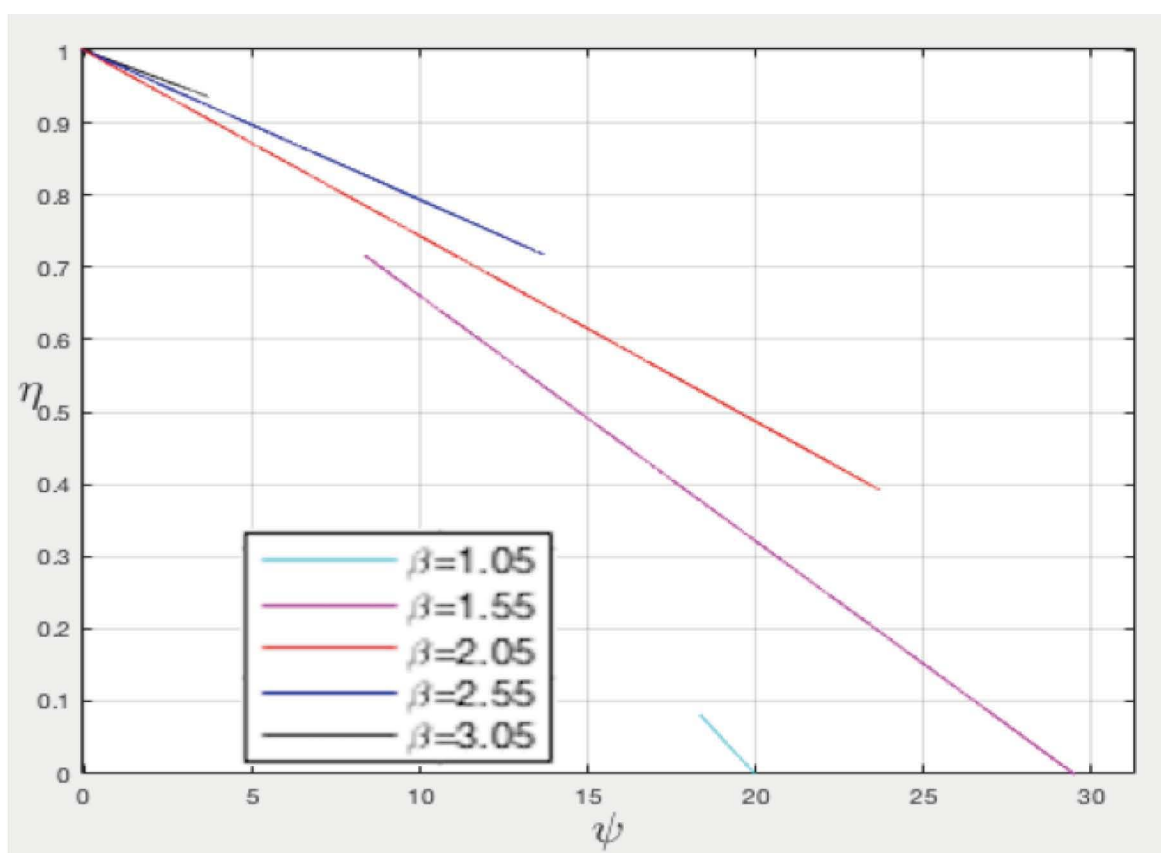


Figura 12

Eficiencia termodinámica variando β

Sin perder de vista que esta eficiencia es completamente termodinámica de una celda solar idealizada, es decir, dejamos de lado las pérdidas por contactos y encapsulamiento de la

fotocelda, así como la iluminación indirecta de la misma. Se observa, en la figura 12, la relación inversa de β con la eficiencia dada por la ecuación (33). Por otro lado claramente vemos la tendencia de la eficiencia a incrementar conforme la entropía generada disminuye, dando así un caso ideal.

Conclusiones

Se desarrolló un modelo adimensional de la generación de entropía de una celda solar, utilizando al silicio como material de prueba; sin embargo, la bondad de este análisis es que se puede aplicar indistintamente a cualquier celda solar que preserve las hipótesis del presente estudio: sea un material fotoeléctrico semiconductor y tenga un arreglo n-p. Para optimizar este modelo idealizado utilizamos el método de los multiplicadores de Lagrange; el cual facilitó el manejo de la extensa función. Como resultado del método, obtuvimos una función trascendental, de la cual se extrajo información respecto a su comportamiento general y particular, a través de la variación de cada parámetro adimensional de la misma.

Se variaron los distintos parámetros adimensionales propuestos para obtener las temperaturas de menor generación de entropía. De la ecuación (33) y la figura 12, concluimos que la eficiencia de la celda aumenta al aumentar β : al incrementar su valor indica que tenemos una E_{gap} más alta, misma que puede aprovechar rayos más energéticos; de la figura 9, al ser β mayor hay una menor generación de entropía. Por lo tanto, recomendaríamos una celda solar con una energía de activación gradual que pueda aprovechar haces de luz con un espectro energético más amplio.

Del efecto de las variaciones de γ , notamos la relación directa con la corriente de cortocircuito: al ser mayor esta corriente, la temperatura ideal disminuye. Por lo tanto, el semiconductor se comportará de mejor manera a una temperatura baja con una corriente de cortocircuito alta y consecuentemente, de la ecuación (13), una corriente foto-generada más alta. Las diferencias en los incrementos de θ_c se vuelven cada vez menores al incrementar γ .

Tomando en cuenta la variación de δ , inversamente proporcional a la temperatura de referencia, T_R , concluimos que las temperaturas ideales se aproximan bastante a las temperaturas de referencia. Por lo tanto, la operación de la celda debe de ser cercana a la temperatura del ambiente, o de referencia, en que se encuentre, procurando ésta ser la menor, considerando la figura 9, y claro está, si alcanzar el cero absoluto.

De la figura 9 se concluye que hay una generación de entropía mayor conforme la capacidad de la celda para absorber luz con más energía disminuye, i.e., con una energía de

activación menor, directamente proporcional al parámetro β . En cualquier caso, a menor temperatura, menor generación de entropía.

Resumiendo las conclusiones tratadas anteriormente: una celda solar estará en un funcionamiento termodinámico óptimo teniendo una energía de activación gradual, a una temperatura muy cercana a sus alrededores, procurando ser la temperatura menor posible.

Anexo A

Aquí presentamos nociones básicas de termodinámica; útil para recordar los conceptos que sustentan las postulaciones en este trabajo y otros más.

En uno de los puntos de vista más generales, la termodinámica se ocupa de estudiar, a través del entendimiento e interpretación las propiedades de la materia, en que medida son afectadas por cambios de temperatura y/o energía (Pippard, 1966).

Conceptos básicos de termodinámica

El sistema, su frontera y sus alrededores

Termodinámica es una materia de gran generalidad, aplicable a sistemas de estructuras elaboradas con propiedades complejas; así, idealizamos y simplificamos los elementos de estudio y análisis, priorizando las propiedades térmicas. Entonces, definimos una entidad de materia o región en el espacio para estudiar y nos referiremos a ésta como sistema. La precisa definición del sistema es crítica para el análisis, al estudiar sus propiedades termodinámicas (Bejan, 2006). El sistema puede ser sólido, fluido, mezclas de ambos o incluso espacio al vacío con radiación electromagnética (Pippard, 1966).

Simultáneamente cuando definimos el sistema definimos sus fronteras, las cuales delimitan al mismo y sus alrededores. Los alrededores están constituidos por la porción de materia o región de espacio inmediato y contiguo que puede interactuar con el sistema, donde la frontera es simplemente una superficie. Por lo tanto, la frontera no tiene espesor y no puede contener ni materia ni un volumen de espacio. En otras palabras, el valor de una propiedad medida en un punto de la frontera debe ser compartido tanto por el sistema como por sus alrededores, ya que, ante todo, ambos están en contacto en toda la superficie (Bejan, 2006).

Las interacciones presentes en la frontera nos ayudarán a identificar y clasificar el tipo de sistema en observación y sus fronteras. Así, una característica definitoria básica es el flujo de masa a través de la frontera; si hay flujo másico denominamos abierto al sistema, por el contrario, si no hay flujo másico, el sistema sería cerrado (Bejan, 2006). Por otro lado, en el caso de una transferencia de energía en forma de calor el sistema tendrá fronteras diatérmicas, si no serán fronteras adiabáticas. Un tercer caso es cual aísla al sistema de efectos eléctricos,

mecánicos, térmicos y magnéticos, donde también podemos desprestigiar los efectos gravitatorios: frontera aislante (García-Colín, 1972).

Función de estado

Podemos describir las condiciones de un sistema en un momento particular relacionando cantidades llamadas propiedades termodinámicas, que pueden estar a razón de la masa ó independiente de ella; son intensivas ó de lo contrario las llamamos extensivas. Así, nos podemos referir a la condición descrita por estas propiedades como un estado. Estas propiedades son magnitudes “sin memoria”; son cantidades cuyo valor numérico no depende de la historia del sistema, mientras que el sistema se observa entre dos estados distintos.

Cantidades tales como la presión y la temperatura son propiedades termodinámicas puesto que sus valores dependen estrictamente de la condición durante la cual son medidas. Ejemplos de cantidades que no son propiedades termodinámicas son trabajo, calor, transferencia de masa, calor o entropía, generación de entropía, pérdida de exergía o pérdida de trabajo disponible; términos que aclararemos más adelante. Físicamente sólo podemos medir directamente algunas de estas propiedades, e.g. presión, volumen, temperatura, mientras que otras condiciones del sistema pueden ser derivadas con base en esas mediciones, verbigracia, energía interna, entropía, entalpía, exergía (Bejan, 2006).

Un estado termodinámico de un sistema puede definirse completamente mediante la relación de ciertas variables independientes, por ejemplo, volumen, presión y el número de moles. De este modo, cualquier función que puede ser expresada en términos de variables independientes es llamada función de estado. Ejemplificando, tomamos al índice de refracción, presente en el modelo analítico de este trabajo. Este índice puede ser expresado en términos de la composición del material, su volumen y presión, lo cual es una función de estado. (Prigogine, 1967)

Energía y el primer principio de la termodinámica: conservación de la energía

El entendimiento e interpretación de los fenómenos físicos que ocupan a la termodinámica están supeditados por la naturaleza (Bridgman, 1943); las leyes de la termodinámica no pueden ser derivadas de algo más básico: son primitivas. Por consiguiente, cuando expresamos estas leyes necesitamos intrínsecamente conceptos primarios esencialmente (Abbot & Van Ness, 1972).

La palabra “energía” tiene su origen en el griego *ἐνέργεια* que significa eficacia o fuerza efectiva. (Müller, 2007). Viendo el principio de conservación de la energía en su forma general; éste principio postula la existencia de una función de estado llamada energía del sistema, tal que su cambio por unidad de tiempo es igual a la integral sobre los límites del sistema. El argumento de la integral es el producto escalar del vector unitario normal a la superficie del sistema y el flujo de energía. En su forma diferencial,

$$dE = d_e E \quad \text{ó} \quad dE_i = 0. \quad (23)$$

Este principio de conservación nos dice que el cambio en la energía dE de un sistema es igual a la energía suministrada por un agente externo al sistema $d_e E$ ó, análogamente, el cambio en la energía interna es igual a cero. La energía interna del sistema está ligada perpetuamente a un estado de referencia de energía cero. La energía del sistema en otro estado, en comparación con el estado de referencia, es llamada energía interna.

En un sistema cerrado con fronteras aislantes la energía suministrada desde el exterior, durante un intervalo diferencial de tiempo dt , es igual a la suma de calor dQ y trabajo dW , realizado en la frontera del sistema (Prigogine, 1967). Y en palabras de Max Plank, “no es más que el principio de conservación de la energía aplicado a fenómenos que implican la producción o absorción de calor”

$$dE = dQ - dW. \quad (24)$$

Aunando a que “si el estado por lo demás aislado es modificado por la realización de trabajo, la magnitud de trabajo necesario depende solamente del cambio alcanzado, y no de los medios por los cuales el trabajo es realizado, ni de las etapas intermedias a través de las que pasa el sistema entre el estado inicial y final” (Pippard, 1966). Así pues, encontramos diversos tipos o formas de realizar un trabajo.

El trabajo realizado por el sistema, comúnmente se considera trabajo de eje. Por esto, y la gran variedad de formas de realizarlo, mencionaremos algunos tipos de trabajo para dar una pauta. Un ejemplo básico es el trabajo realizado por el cambio de presión p de un sistema en relación a su cambio de volumen dV

$$dW = p dV. \quad (25)$$

Otro tipo de trabajo se puede llevarse a cabo por un líquido mediante la fuerza de tensión superficial γ y la variación del área que delimita la superficie líquida dA

$$dW = \gamma dA. \quad (26)$$

Trabajo relativo a un sólido elástico. considerando un hilo estirado con una fuerza de tensión f , que sufre un incremento dl en su longitud y asumiendo una deformación elástica sin histéresis - uso de más energía para volver al estado inicial- e isotérmica (Prigogine, 1967)

$$dW = f dl. \quad (27)$$

En el caso de algún dispositivo transportador de electrones, como lo es una celda fotovoltaica, se observa un trabajo generado por un electrón con carga q en proporción dada por una variación de voltaje dv (Markvart, 2008)

$$dW = q dv. \quad (28)$$

En el caso de tener un campo magnético y un material con cambio infinitesimal dM en su magnetización bajo el efecto de un campo magnético H (Romero, 2014)

$$dW = H dM. \quad (29)$$

En el caso de sistemas abiertos, se debe considerar el flujo másico y el transporte de energía desde el sistema hacia el entorno o viceversa

$$dE = d\phi + dW, \quad (30)$$

donde $d\phi$ es un flujo de energía durante el intervalo de tiempo dt , debido a una transferencia de calor y un intercambio de materia (Prigogine, 1967).

El análisis de un sistema abierto o volumen de control exige la selección adecuada de las fronteras. A la superficie de esta frontera se le llama también superficie de control, la cual puede tener varias entradas y salidas para la transferencia de masa, comúnmente rígidas. Por lo cual es difícil que se le transfiera trabajo a través de fuerzas normales. El uso de fuerzas tangenciales, así como pares de fuerza, son más comunes, ejercidos mediante el uso de ejes, como se mencionó antes.

Para este análisis, a diferencia de un sistema cerrado, debemos de incluir el flujo o transporte de masa a través del sistema, esto es, la variación de masa en el tiempo dentro del sistema

$$\sum_{in} \dot{m} - \sum_{out} \dot{m} = \frac{\partial M}{\partial t} \quad (31)$$

donde el símbolo ∂ se utiliza para denotar que estos son diferenciales inexactas pues dependen de la trayectoria. La primer ley de la termodinámica para sistemas abiertos se escribe

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \sum_{in} \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gZ \right) - \sum_{out} \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gZ \right) + \dot{Q} - \dot{W} \quad (32)$$

donde h es la entalpía específica, v la velocidad del fluido, y Z la altura de la frontera a partir de una referencia $Z=0$. E es la energía del sistema.

El segundo principio de la termodinámica: entropía

En la sección anterior observamos que podemos expresar la conservación de energía genéricamente considerando al calor y al trabajo, lo cual restringe los cambios de estado que el sistema puede experimentar, permitiendo únicamente aquellos que conservan energía. Mas en la realidad estos cambios que satisfacen esta ley son ideales.

Así, el segundo principio de la termodinámica postula la existencia de una función de estado, llamada entropía, del griego *εντροπη* que significa evolución o transformación (Bejan, 1988); la cual posee las siguientes características (Prigogine, 1967).

- La entropía de del sistema es una propiedad extensiva del sistema. Si el sistema consta de varias partes, entonces la entropía total es igual a la suma de la entropía de cada parte
- El cambio en la entropía dS puede dividirse en dos partes. Denotando como $d_e S$ el flujo de entropía debido a las interacciones con el exterior, y por $d_i S$ la contribución de los cambios dentro del sistema

Teniendo

$$dS = d_e S + d_i S . \quad (33)$$

El incremento de entropía $d_i S$, debido a cambios dentro del sistema, nunca es negativo; es igual a cero cuando el sistema se somete únicamente a cambios reversibles, pero es positivo si el sistema se expone a procesos irreversibles.

$$d_i S = 0 \text{ (proceso reversible)} \quad (34)$$

$$d_i S > 0 \text{ (proceso irreversible)} \quad (35)$$

Así, para el caso de sistemas cerrados, sin flujo de entropía,

$$d_i S \geq 0 \text{ (sistema cerrado)} \quad (36)$$

Ecuación equivalente al postulado donde se enuncia que la entropía no puede disminuir, volviéndose así un criterio que nos permite detectar la presencia de procesos irreversibles en estos sistemas.

Por definición, el segundo principio de la termodinámica también se expresa matemáticamente como

$$dS \geq \frac{dQ}{T_f} \quad (37)$$

donde podemos observar la relación entre el cambio en entropía, la transferencia de calor y la temperatura de la frontera. A la vez, notamos que hay una transferencia de entropía siempre y cuando se presente una transferencia de calor; y no cuando se transfiera energía en forma de trabajo.

Integrando entre dos estados, 1 y 2,

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\partial Q}{T_f} \quad (38)$$

notamos la esencia de la segunda ley de la termodinámica se presenta en la desigualdad, la cual se acentuará en función del calor y el posible camino por el cuál se integre. Así, podemos conocer en qué medida el sistema analizado genera entropía; con un pequeño paso algebraico,

$$S_{gen} = S_2 - S_1 - \int_1^2 \frac{\partial Q}{T_f} \geq 0. \quad (39)$$

Podemos concluir, con base en la segunda ley, que cualquier proceso termodinámico está acompañado de una generación de entropía. Como corolario: tendremos el caso en que la igualdad se cumpla: el caso reversible; y los casos con una mayor o menor generación de entropía. También es bueno aclarar que la generación de entropía no es una propiedad termodinámica, ya que depende de la trayectoria del cambio de estado (Bejan, 1996).

La diferencia sustancial del segundo principio de la termodinámica para sistemas cerrados con respecto a los sistemas abiertos es el transporte de entropía ocasionado por el flujo másico

$$\frac{\partial S}{\partial t} \geq \sum_{in} \dot{m}s - \sum_{out} \dot{m}s + \frac{\dot{Q}}{T}. \quad (40)$$

Con fin de analizar el grado de irreversibilidad del sistema, es conveniente acomodar la desigualdad de la segunda ley como un ritmo de generación de entropía, con unidades [W/K], siempre positiva y con el caso particular reversible

$$\dot{S}_{gen} = \frac{\partial S}{\partial t} - \frac{\dot{Q}}{T} + \sum_{out} \dot{m}s - \sum_{in} \dot{m}s \geq 0. \quad (41)$$

Por otra parte, nos es útil mencionar la relación entre las funciones de estado de energía interna y entropía (Pippard, 1966),

$$dU = TdS + W \quad (42)$$

Elementos de termodinámica avanzada

Exergía y el teorema de Gouy-Stodola

La exergía representa cuantitativamente la energía "útil", el trabajo máximo teórico que puede extraerse, ó la medida de la calidad de distintos tipos de energía, de algún sistema mientras que el sistema pasa de un estado dado a otro en equilibrio con el ambiente. Un atributo crucial de esta propiedad es que permite comparar en una base común diferentes interacciones energéticas (entradas, salidas, trabajo, calor, etc.) (Bejan, 2002) (Szargut, 1998).

Ahora, consideremos el caso ideal de un proceso: que sea reversible; en este caso, utilizando la primera y segunda ley de la termodinámica podemos determinar el trabajo máximo que puede generar un sistema

$$\dot{W}_{max} = \sum_{in} \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gZ - T_0 s \right) - \sum_{out} \dot{m} \left(h + \frac{1}{2} v^2 + gZ - T_0 s \right) - \frac{\partial}{\partial t} (E - T_0 S). \quad (43)$$

La diferencia entre el trabajo máximo o ideal producido por el sistema y el trabajo real la conocemos como pérdida de trabajo disponible \dot{W}_{lost} , ó exergía destruida. Por definición, la exergía destruida es cero cuando el sistema opera de forma reversible (Bejan, 1996).

$$\dot{W}_{lost} = \dot{W}_{max} - \dot{W}_{real} \quad (44)$$

Utilizando las ecuaciones (41) y (42) en (43) obtenemos

$$\dot{W}_{lost} = T_0 \dot{S}_{gen}; \quad (45)$$

esta ecuación es el llamado Teorema de Gouy-Stodola. De esta forma podemos conocer cuanta exergía se pierde o destruye; la exergía destruida es proporcional a la entropía generada (Bejan, 2002).

Análisis entrópicos

El método termodinámico de optimización de la minimización de generación de entropía es un campo de estudio interdisciplinario, conformado principalmente por la mecánica de fluidos, transferencia de calor y la termodinámica (Bejan, 2002) (Bejan, 1996). Así, el método se fundamenta en los principios de estas materias, entre otras, para definir modelos “reales” de los procesos que analiza; modelos que consideren la irreversibilidad inherente en todo sistema y sus procesos, para poder realizar pautas de diseño con base en una generación de entropía menor (Sciacovelli, Verda, & Sciubba, 2014).

El aspecto crítico de este método es la minimización del ritmo de generación de entropía. Para minimizar la irreversibilidad de un sistema, el analista debe utilizar las relaciones entre las diferencias de temperatura y transferencias de calor, diferencias de presión, y flujos másicos: planteamiento entrópico clásico; tradicionalmente. El analista debe expresar la no ideal termodinámica del diseño, \dot{S}_{gen} , como función de la topología y características físicas del sistema (Bejan, 1996).

Minimización de la generación de entropía

Es un método de optimización termodinámica de sistemas reales; con esto nos referimos a la minimización de la irreversibilidad ineludible debida a la transferencia de calor, el transporte o transferencia de masa, o el flujo de algún fluido; consideramos los principios de cada fenómeno en su nivel más fundamental de forma interdisciplinar, para, así, definir la razón con la cual el sistema genera entropía y disminuirlo. Una vez definida esta relación, se minimiza el ritmo de generación de entropía de un sistema (Bejan, 1996).

Anexo B

Para poder comprender con un poco más de profundidad el comportamiento de una celda fotovoltaica, es importante identificar el material con el que está hecha, y cómo se comporta éste al interactuar con la luz, i.e., al efectuar una conversión fotovoltaica.

Física del semiconductor

El semiconductor

Comencemos por ubicar a un semiconductor. Estos son materiales que tienen electrones débilmente enlazados en sus bandas de valencia (Rauschenbach, 1976). Cuando incrementamos la energía de un electrón en la banda de valencia de tal forma que exceda un umbral energético particular - la llamada brecha energética, energía de activación o gap de banda - los enlaces se rompen y el electrón queda “libre” para moverse alrededor a una banda con un nivel superior de energía, llamada banda de conducción. Así, una serie de electrones puede formar una corriente eléctrica en el material (Luque & Hegedus, 2003).

En términos de la conductividad del material tenemos la siguiente clasificación (Goetzberg, Knobloch, & Voss, 1998):

- Conductores $\kappa \geq 10^4(\Omega \cdot cm)^{-1}$
- Semiconductores $10^4(\Omega \cdot cm)^{-1} > \kappa \geq 10^{-8}(\Omega \cdot cm)^{-1}$
- Aislantes $\kappa < 10^{-8}(\Omega \cdot cm)^{-1}$

Estructura cristalina

El silicio, entre otros materiales fotovoltaicos, es un material cristalino. Los materiales cristalinos están caracterizados por un arreglo atómico ordenado y periódico. Así, es posible formar un cristal de este material juntando subsecciones idénticas. La subsección más pequeña que mantiene este arreglo ordenado se llama celda primitiva. Esta celda contiene la información necesaria para localizar cada átomo en el cristal, pero comúnmente tienen formas muy raras (Green, 1982). Consecuentemente, se ha optado por considerar celdas más grandes, conocidas como celdas unitarias, que también contienen la información del arreglo atómico, pero tienen formas más familiares. La figura A1 (a) muestra la celda unitaria para el arreglo atómico cúbico centrado en la cara y la (b) muestra su celda primitiva.

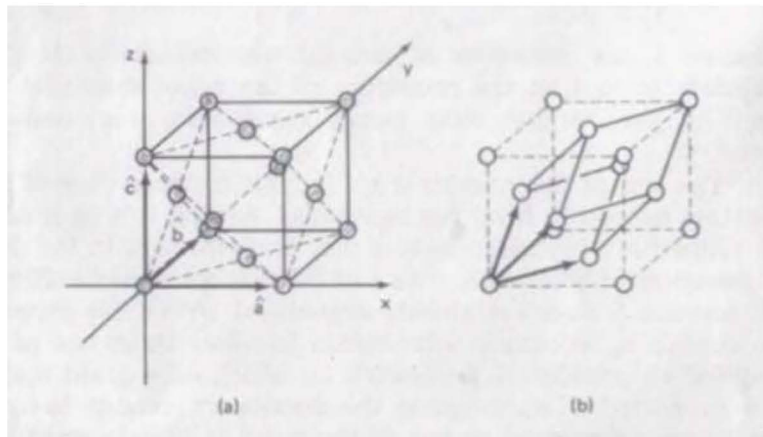


Figura B1 (Green, 1982)

Podemos expresar las direcciones dentro de un cristal de forma condensada en notación vectorial. Un vector en la dirección de interés es escalado, tal que lo expresamos de la forma $p\hat{a} + q\hat{b} + r\hat{c}$, donde \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} son los vectores unitarios del sistema coordinado. Así, en notación más compacta podemos plantear esta dirección como $[p\ q\ r]$.

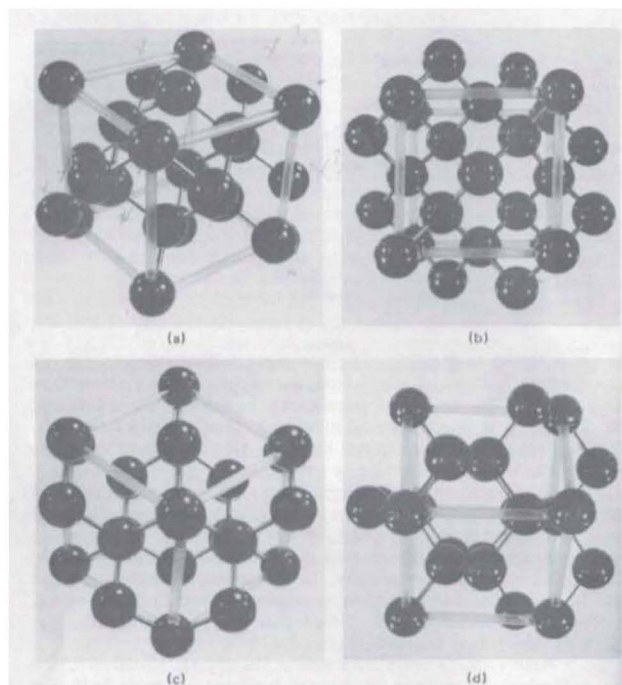


Figura B2 (Green, 1982)

(a) Modelo de una celda unitaria de Si. (b) Vista de la misma estructura en la dirección [100] (c) y (d) son las vistas en las direcciones [111] y [110], respectivamente.

La figura anterior, B2, muestra el arreglo atómico para cristales de silicio (Si), entre otros materiales semiconductores; arreglo conocido como red diamante. Esta celda unitaria se

muestra en varias direcciones. Estas perspectivas resaltan diferencias físicas en el arreglo atómico en distintas direcciones, lo cual provoca variaciones direccionales en el funcionamiento de la celda solar (Green, 1982).

La teoría de bandas de sólidos

Una forma muy apropiada de aproximarnos a este tema es mediante la teoría de bandas; ésta ofrece una explicación sobre el comportamiento del electrón en los sólidos cristalinos de manera sencilla.

Consideremos un átomo con su conjunto de niveles discretos de energía para sus electrones. Los electrones ocupan estados cuánticos con los números cuánticos n , l , m y s ; denotando el nivel energético, forma de su orbital, orientación espacial y el sentido de su spin, respectivamente. Ahora, si un número de N átomos idénticos son reunidos en una pequeña vecindad de unos cuantos Å, como en el caso de una red cristalina, habrá un traslapeo espacial de los orbitales electrónicos exteriores (Würfel, 2005). Esto da oportunidad a que cualquier par de electrones exteriores de átomos adyacentes intercambien lugares. Sin embargo, el principio de Pauli para partículas con un spin no entero, como en el caso de los electrones con un spin $\hbar/2$, establece que no puede haber dos partículas en el mismo estado cuántico (Kitai, 2011).

Satisfacer este principio se vuelve en un hecho complicado, ya que los electrones que intercambian posiciones, ocupan nuevos niveles energéticos extendidos o expandidos espacialmente: los dos electrones aparentemente ocupan el mismo estado energético extendido espacialmente (véase figura B3). Más aún, todos los electrones exteriores de todos los átomos adyacentes pueden intercambiar posiciones los unos con los otros y por lo tanto éste conjunto de electrones exteriores de los N átomos parecen compartir un estado energético extendido espacialmente a través de todo el cristal: una banda energética en la red cristalina.

Así, el principio de exclusión de Pauli sólo puede ser satisfecho si los electrones exteriores ocupan un conjunto de estados energéticos extendidos espacialmente, donde cada nivel energético tendrá como máximo dos electrones con un spin opuesto. Lo cual nos lleva a una serie de niveles energéticos ligeramente diferentes para los electrones que se originaron del mismo orbital atómico. Así, podemos decir que las órbitas atómicas se dividen en una serie de bandas energéticas que contienen un conjunto de estados electrónicos con niveles energéticos muy cercanos. Estas bandas energéticas se hacen más anchas conforme la interacción de los átomos vecinos es más fuerte, lo cual se presenta con mayor facilidad en niveles energéticos altos (Green, 1982).

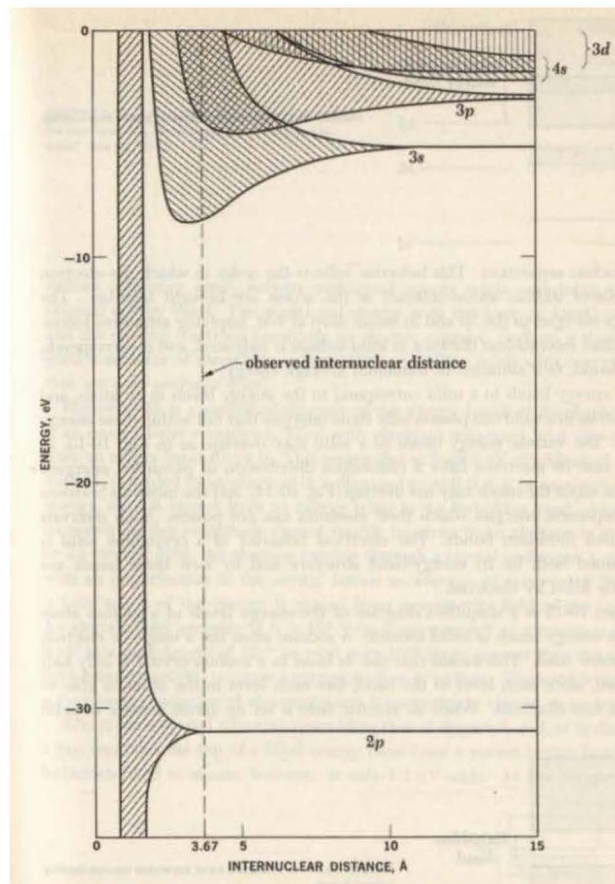


Figura B3

Bandas energéticas de un átomo de sodio (Beiser, 1973)

Por lo tanto, existiran bandas de energía si hay un grado de traslape espacial de los electrones en orbitales inferiores o más cercanos al núcleo. Esto resulta, por ejemplo, en un grupo de bandas de energía en un cristal o material cristalino. Esta idea nos sugiere que la conductividad eléctrica puede surgir en un cristal debido a la formación de estados electrónicos espacialmente extendidos, mas no nos permite cuantificar y describir a detalle el comportamiento de los electrones (Kitai, 2011).

Un modelo más detallado se puede conformar haciendo las siguientes consideraciones. Los electrones móviles en un semiconductor cristalino están influenciados por el potencial eléctrico del material. Este potencial tiene una periodicidad a una escala atómica gracias a la estructura cristalina. Así, zonas atómicas cargadas positivamente ofrecen valles potenciales para un electrón móvil o libre y zonas atómicas cargadas negativamente ofrecen picos potenciales o barreras. Sería una descripción cuantitativa de los electrones espacialmente extendidos, que requiere del uso de funciones de ondas que incluyen tanto la distribución

espacial, así como su energía y momentum. Estas funciones se pueden obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger (Kronig & Penny, 1930).

Distribuciones de Fermi: el umbral en la generación del par hueco-electrón

Dos bandas de energía son de particular importancia en los semiconductores, ya que el movimiento de electrones en ellas es fundamental para el efecto fotovoltaico. La banda más alejada es la banda de conducción, dado que un flujo de electrones puede ir en ella y fluir atravesando la red cristalina, ésto es, a través del material. La siguiente banda es la de valencia, la cual está casi llena de electrones de valencia, que forman enlaces covalentes en semiconductores como el silicio (Si). En la figura 4 se muestran las bandas de un semiconductor en relación con su energía a una temperatura tal que hay un estado de equilibrio. Este nivel energético es conocido como *nivel de Fermi* o *energía de Fermi*.

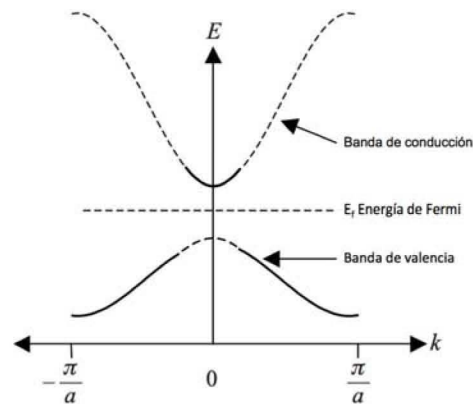


Figura B4 (Kitai, 2011)

Los huecos de la banda de valencia se forman debido a que los electrones se promueven a través de la brecha de energía. La energía de Fermi se encuentra entre las bandas. Las líneas continuas representan estados de energía que tienen una gran posibilidad de ser llenados

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}}, \quad (46)$$

donde la k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta del material. Al graficar esta función, se observa que, en el cero absoluto, $f(E)$ es igual a la unidad para valores iguales o menores que E_f y cero para valores mayores a ésta. Conforme la temperatura incrementa, la

probabilidad de ocupar estados con energía mayor a la Fermi se vuelve mayor, siendo ésta aún baja (Green, 1982).

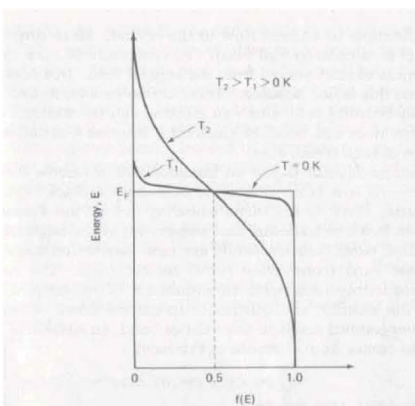


Figura B5 (Green, 1982)

Distribución de Fermi-Dirac. Se observa que estados con energía mayor al nivel de Fermi E_f tienen baja probabilidad de ser ocupados por electrones, mientras es el caso contrario para los estados con energía menor

De esta forma podemos observar claramente por qué estos materiales son llamados semiconductores: en el cero absoluto ($T = 0K$) la banda de valencia está completa, o no tiene ningún hueco; mientras que la banda de conducción se conserva vacía. Las bandas son separadas por una brecha energética, que es la energía mínima necesaria para liberar un electrón del enlace covalente y mandarlo a la banda de conducción: una energía de activación E_g impulsa al electrón. Esta energía de activación disminuye con el arreglo atómico; si hay una distancia menor entre bandas, será menor la energía que necesite un electrón para pasar de la banda de valencia a la de conducción (Kitai, 2011). A la vez, se observa que la capacidad de los semiconductores para conducir electrones, varía con su temperatura. En el caso de un material conductor, estas bandas siempre permiten el flujo de la corriente; en otras palabras: la banda de valencia tiene huecos para el intercambio de electrones, y la banda de conducción tiene electrones dispuestos a fluir; un aislante es todo lo contrario a un conductor.

Una forma gráfica de mostrar la banda de valencia del Si se muestra en la siguiente figura B6. Cada enlace covalente requiere dos electrones, y a pesar del fuerte enlace molecular, es posible que los electrones de valencia puedan absorber suficiente energía cinética, para poder romper el enlace covalente y alcanzar estados libres; un electrón de valencia puede ser

térmica u ópticamente excitado, para, de esta forma, dejar el enlace en la banda de valencia y pasar a la banda de conducción, con la libertad de moverse en el cristal formando un par hueco-electron: dos portadores de carga independientes.

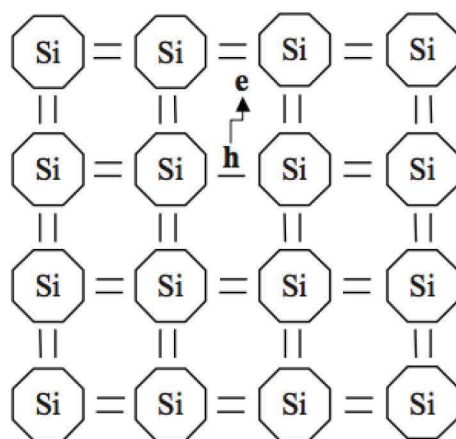


Figura B6 (Kitai, 2011)

Los átomos de silicio tienen cuatro enlaces covalentes. A pesar de que los átomos tienen una estructura tetrahedrica, son ilustrados en dos dimensiones por simplicidad. Cada enlace necesita dos electrones, pero uno de estos puede ser excitado y superar la diferencia de energía para tener como resultado un par hueco-electrón, en la banda de valencia y en la banda de conducción respectivamente, libres de moverse independientemente el uno del otro.

Impurezas

Hasta ahora hemos revisado generalidades de las propiedades de los semiconductores, las cuales nos ayudan a presentar los efectos de incorporar impurezas en estos materiales. Este proceso se conoce como dopaje o formación de semiconductores extrínsecos. Las impurezas en los átomos pueden ser incorporadas en una estructura cristalina de dos maneras; pueden ocupar intersticios, siendo así impurezas intersticiales u ocupar el lugar de un átomo del cristal huésped, llamadas impurezas sustitucionales (Green, 1982) (Wenham, Watt, Green, & Corkish, 2007) (Würfel, 2005) (Kitai, 2011).

Llamamos donadores a átomos que tienen un electrón de valencia más que los necesarios para el enlace químico con los átomos vecinos: impurezas. El electrón sobrante queda enlazado al átomo por fuerzas de Coulomb, o iónicas, como carga negativa en el campo de una carga positiva del núcleo. Así, genera un nuevo nivel energético ubicado espacialmente apenas abajo -del orden de 10^{-2} eV- del mínimo de la banda de conducción, nivel energético del donador. Como la energía que requieren los electrones de los donadores es muy pequeña para desplazarse de átomo en átomo, no es inesperado que a temperatura ambiente la mayoría de

estos electrones adquieran esta energía. Por ello, la mayoría de estos electrones abandonan al átomo dopante, con su carga neta positiva, para moverse libremente a través del cristal. Dopar un semiconductor con donadores da por resultado un semiconductor *tipo n*: conductor de electrones o cargas negativas (Würfel, 2005) (Kitai, 2011).

Aceptores son dopantes que tienen un electrón menos que los necesarios para el enlace químico con los átomos vecinos. En este caso el electrón que toma esa posición necesita una fuerza de atracción de Coulomb por parte de la impureza; consecuentemente, no está enlazado con tal fuerza como un electrón en la banda de valencia. Como sabemos que estas fuerzas son relativamente pequeñas, el nivel energético del electrón en el aceptor es ligeramente mayor que el máximo de la banda de valencia. La diferencia energética es del orden de la del electrón extra en los donadores. Por lo tanto, los aceptores reciben fácilmente electrones de la banda de valencia y los huecos se trasladan a la banda de valencia. Al dopar un semiconductor con aceptores obtenemos un semiconductor *tipo p*: conductor de huecos o cargas positivas (Würfel, 2005) (Kitai, 2011).

Los dopantes más comunes para el silicio son el fósforo (P) y el arsénico (As) – ambos con cinco electrones de valencia- mientras que el boro (B), y el indio (In) – ambos con tres electrones en sus banda de valencia- son los aceptores más usuales.

En ambos casos se pretende tener un control de la concentración de los dopantes. La forma de obtener un dopaje homogéneo es fundiendo la mezcla. Para obtener un dopaje no homogéneo se ponen en contacto un vapor o líquido del elemento dopante con el elemento base a altas temperaturas y se provoca una difusión (Würfel, 2005). Los valores de concentraciones típicas de dopaje están en el rango de $10^{15}/\text{cm}^3$ a $10^{19}/\text{cm}^3$. Lo cual es relativamente pequeño con la densidad de átomos en la red, la cual es del orden de $10^{23}/\text{cm}^3$.

Las distribuciones de energía permitidas para electrones y hoyos en un semiconductor están restringidos por varios factores: la separación de las bandas de conducción y valencia, una densidad de estados permitidos y la probabilidad de ocupación de cada uno de estos estados. Las concentraciones de impurezas harán variar el nivel energético de Fermi, tendiendo éste hacia la banda con mayor dopaje.

Recombinación

La recombinación es el proceso de vuelta de los electrones foto-excitados a la banda de valencia de la banda de conducción. Este proceso se origina cuando la celda solar deja de recibir energía externa y todos los pares hueco – electrón vuelven a un estado de equilibrio.

Este proceso puede ser radiativo: el electrón ocupando un nivel energético superior al que tendría en un equilibrio térmico hace una transición a un estado energético con una energía menor, irradiando la diferencia de energía como luz, muy común en semiconductores de energía de activación directa; efecto Auger: el exceso energético del electrón pasa a otro electrón al colisionar con él, en vez de emitir luz, a la vez que el electrón chocado se relaja generando fonones, común en semiconductores de brecha energética indirecta; en impurezas y defectos que forman niveles energéticos intermedios en la brecha energética: una recombinación de dos pasos: los electrones se relajan de la banda de conducción al nivel energético del defecto y luego se relajan a la banda de valencia; por último está la recombinación en la superficie, ya que las superficies presentan defectos severos en la estructura cristalina, lo cual permite una relajación semejante a las permitidas por impurezas y otros defectos dentro del material. Todas las recombinaciones suceden simultáneamente y el ritmo total de recombinaciones es la suma de los ritmos de cada tipo de recombinación (Kitai, 2011) (Green, 1982) (Goetzberg, Knobloch, & Voss, 1998).

Unión n-p



Figura B7 (Kitai, 2011)

*Mayoría de huecos,
pocos electrones*

*Mayoría de electrones,
pocos hoyos*

El requisito básico del mecanismo para la conversión de energía fotovoltaica es una asimetría electrónica en la estructura del semiconductor, i.e., la unión n-p. Dicha unión forma un semiconductor cristalino que se junta con otro, tal que parte del cristal dopado tipo *p* entra en contacto con la parte dopada tipo *n*, normalmente con concentraciones del orden de 10^{15} a 10^{16} átomos de dopante por centímetro cúbico. En equilibrio térmico, por definición no hay un flujo

de corriente neto, la difusión y el deslizamiento de los huecos y electrones, está en equilibrio, mientras que la energía de Fermi en ambos lados de la unión es la misma, además, una parte mayoritaria tanto de los donadores como de los aceptores se encuentran ionizados; alrededor de 10^4 huecos y 10^4 electrones permanecen en los dopantes neutros (Goetzberg, Knobloch, & Voss, 1998) (Wenham, Watt, Green, & Corkish, 2007) (Wang & Wang, 2014) (Würfel, 2005) (Luque & Hegedus, 2003) (Green, 1982).

Este arreglo así muestra tres regiones con distintas concentraciones: la región de carga espacial, región a no más de una longitud de difusión, supeditada al tiempo de vida o recombinación de las cargas y un coeficiente de difusión, donde hay un gradiente de electrones y hoyos; y las dos regiones casi- neutrales de las partes n y p de la unión.

La unión puede ser abrupta si la transición es extremadamente angosta, o con un gradiente en una distancia más larga. Su manufactura puede ser aleación, crecimiento epitaxial, difusión térmica o por implementación de iones. Esta unión da direccionalidad a los pares de huecos y electrones liberados por el fenómeno foto eléctrico.

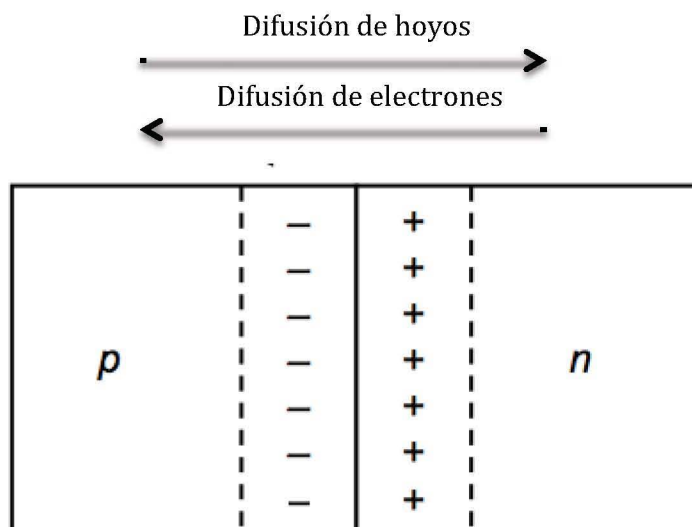


Figura B8 (Würfel, 2005)

De esta forma, los portadores de carga libres se moverán por diferencia de concentraciones; esto es, los huecos en la región p se moverán a la región n, y los electrones de la región n se difundirán en la región p; surgirá una corriente de difusión y un campo eléctrico. Dejando, como se observa en la figura B8, regiones neutras a los costados de la unión y en la mera unión una polarización que llevará de regreso a los electrones de la difusión, hasta alcanzar un equilibrio entre el campo eléctrico y la corriente generada por la difusión.

La aleación es la más abrupta de las uniones n-p. Esta unión se comienza partiendo de una oblea o laminilla de material tipo n , sobre la cual se coloca una oblea de una impureza dopante y calentándolo hasta que la impureza reacciona con el semiconductor. El máximo número de átomos dopantes tras esta aleación se le llama máxima solubilidad sólida.

El crecimiento epitaxial de una capa de semiconductor sobre un sustrato de un cristal semiconductor también puede dar como resultado una unión n-p abrupta. Esta técnica se lleva a cabo calentando una oblea del semiconductor y haciendo fluir un gas con silicio e hidrogeno más las impurezas de forma controlada.

La difusión térmica permite una transición gradual de la unión n-p; se realiza con un gas inerte, una concentración de impurezas en la superficie de la oblea de Si. Como se espera, la concentración de impurezas es mayor cercana a la superficie disminuyendo al ir profundizando en el material: es una unión con un gradiente de concentración.

Circuito típico equivalente

El comportamiento de la celda solar se ha representado de varias maneras en el ámbito electrónico y adoptado en otros, pero el modelo más sencillo y compacto que respeta las características básicas de la misma es el que se muestra en la figura B9.

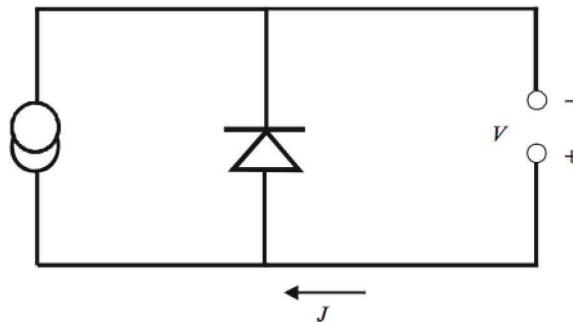


Figura B9 (Wang & Wang, 2014)

Vemos la notación de la corriente de la celda como se acostumbra en la electrónica: J . El circuito equivalente más sencillo de la celda solar es una fuente de corriente directa en paralelo a un diodo. De este diagrama y las leyes de conservación de corriente de Kirchhoff se tiene la ecuación (12) (Wang & Wang, 2014) (Markvart, 2008)

$$I = I_l + I_{sat} \left[1 - \exp\left(\frac{E_{gap}}{kT_c}\right) \right], \quad (12)$$

donde el primer término del lado derecho es la corriente foto-generada y el segundo es la corriente en el diodo; el lado izquierdo es la corriente de la celda solar.

BIBLIOGRAFÍA

- Landsberg, & Badescu. (1998). Solar energy conversion: list of efficiencies and some theoretical considerations Part II-Results. *Progress in Quantum Electronics* .
- Landsberg, & Badescu. (1998). Solar energy conversion: list of efficiencies and some theoretical considerations Part I-Theoretical. *Progress in Quantum Electronics* .
- Landsberg, P. T., & Badescu, V. (2000). Carnot factor in solar cell efficiencies . *Journal of physics: applied physics* .
- Chapin, D., Fuller, C., & Pearson, G. (1954). A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power .pdf. *Journal of applied physics* .
- Cehnlo, R. (2002). *Cálculo de la temperatura de operación de células solares en un panel fotovoltaico plano*. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Departamento de energías renovables. Madrid: CIEMAT.
- Luque, A., & Hegedus, S. (2003). *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons Ltd.
- Abbot, M., & Van Ness, H. (1972). *Theory and problems of thermodynamics*. United States of America: McGraw-Hill.
- Abrams, Z. R. (2012). *Thermodynamics, entropy, information and efficiency of solar cells*. University of California, Berkeley, Electronic Thesis and Dissertations, Berkeley.
- Amoudi, A., & Zhang, L. (2000). Application of radial basis function networks for solar-array modeling and maximum power-point prediction. *IEEE proceedings generation, transmission and distribution* , 147.
- Arfken, G., & Weber, H. (2005). *Mathematical methods for physicists* (Sixth edition ed.). Elsevier.
- Beiser, A. (1973). *Concepts of modern physics* (Segunda ed.). Tokyo, Japón: McGraw-Hill Kogakusha.
- Bejan, A. (2006). *Advanced engineering thermodynamics*. New Jersey: Wiley John Wiley & Sons.
- Bejan, A. (1996). *Entropy generation minimization*. Boca Raton: CRC Press LLC.
- Bejan, A. (2002). Fundamentals of exergy analysis, entropy generation minimization, and the generation of flow architecture. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH* .
- Bejan, A. (1988). Research into the origins of engineering thermodynamics. (P. press, Ed.) *Heat Mass Transfer* .
- Brauch, P., De Vos, A., Landsberg, P., & Parrot, J. (1994). On some thermodynamics of photovoltaic solar energy conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells* .

- Bridgman, P. W. (1943). *The nature of thermodynamics*. Massachusetts: Harvard University Press.
- García-Colín, L. (1972). *Introducción a la termodinámica clásica*. Ciudad de México: Editorial Trillas.
- Goetzberg, A., Knobloch, J., & Voss, B. (1998). *Cristalline solar cells*. Freiburg, Germany: John Wiley & Sons.
- Green, A. M. (1982). *Solar cells. Operating principles*. New Jersey, United States of America: Prentice Hall.
- Kaften, C. (10 de 07 de 2012). *pv magazine*. Obtenido de pv magazine: http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/mid-year-pv-review_100007695/#axzz2-KCHj6DvK
- Keeling, C. D. (08 de 01 de 2017). *Scripps CO2 Program*. Obtenido de Scripps CO2 Program: <http://scrippsco2.ucsd.edu/>
- Kitai, A. (2011). *Principles of solar cells, LEDs and diodes*. Ontario, Canada: Wiley.
- Krauss, L. M. (2017). Cambio climático. Consecuencias ambientales para México y el mundo. *Cambio climático. Consecuencias ambientales para México y el mundo*. UNAM.
- Kronig, R. L., & Penny, W. G. (1930). *Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices*. London: Royal Society Publishing.
- Müller, I. (2007). *A history of thermodynamics*. Berlin: Springer Verlag.
- Markvart, T. (2008). Solar cell as a heat engine: energy-entropy analysis of photovoltaic conversion. *Physica Status Solidi (a)* , 2752-2756.
- Markvart, T. (2007). The thermodynamics of optical étendue. *Journal of Optics A: pure and applied optics* , 7.
- Markvart, T. (2007). Thermodynamics of losses in photovoltaic conversion. *APPLIED PHYSICS LETTERS* .
- NASA's Goddard Institute for Space, S. (20 de 01 de 2017). *NASA*. Obtenido de NASA: <https://climate.nasa.gov/>
- Pippard, A. B. (1966). *Elements of classical thermodynamics*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Prigogine, I. (1967). *Thermodynamics of irreversible processes*. Brussels: Interscience Publishers.
- Rauschenbach, H. (1976). *Solar cell array handbook* (Vol. 1). Pasadena, EUA.
- Ravindra, N. M. (1980). *Saturation current in solar cells: an analysis*. Roorkee: Elsevier Sequoia S.A.

- Ravindra, N. M., & Srivastava, V. (1979). Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physics and chemistry of solids* .
- Romero, V. (2014). Termodinámica . *Termo2014* , 1-13.
- Sciacovelli, A., Verda, V., & Sciubba, E. (2014). Entropy generation analysis as a design tool—A review . *Renewable and Sustainable Energy Reviews* .
- Shockley, W., & Queisser, H. (1960). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics* .
- Szargut, J. (1998). Exergy in the thermal systems analysis. En A. Bejan, & E. Mamut, *Thermodynamic Optimization of Complex Energy Systems* (págs. 138-140). Springer Verlag.
- Tang, K.-H., Chao, K.-H., Chao, Y.-W., & Chen, J.-P. (2011). Desing and implementation of a simulator for photovoltaic modules. (H. P. Corporation, Ed.) *International Journal of Photoenergy* .
- Van Zyl, W. (26 de 05 de 2017). *World Economic Forum*. Obtenido de World Economic Forum: https://www.weforum.org/agenda/2017/05/solar-has-brightest-sustainable-energy-future?utm_content=buffer35bc0&utm_medium=social&utm_source=facebook.com&utm_campaign=buffer
- Würfel, P. (2005). *Physics of solar cells*. Weinheim: Wiley - VCH.
- Wang, X., & Wang, Z. M. (2014). *High-efficiency solar cells. Physics, materials and devices*. Beijing: Springer.
- Wenham, S., Watt, M., Green, M., & Corkish, R. (2007). *Applied photovoltaics* (second ed.). London, United Kingdom: Earthscan.
- Winston, R., Miñano, J., & Benitez, P. (2005). *Nonimaging optics*. San Diego, California: Elsevier.