

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ»**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

# **LUMINESCENT SOLAR CONCENTRATORS (LSC) FOR SILICON CRYSTALLINE SOLAR CELLS EMBEDDED IN BUILDINGS**



**ΦΟΙΤΗΤΡΙΑ: ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΑΘ. ΚΟΝΤΟΝΑΣΙΟΥ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΗΛΙΑΣ ΣΤΑΘΑΤΟΣ (ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)**

**ΠΑΤΡΑ 2015**

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Luminescent solar concentrators for silicon crystalline solar cells embedded in buildings. Thickness and materials optimization for increased performance» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο νανοτεχνολογίας και προηγμένων υλικών του Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας στην Πάτρα. Η εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας έγινε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας, με τίτλο: «Συστήματα Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας» και αναφέρεται σε μία νέα έννοια στον τομέα της τεχνολογίας συγκέντρωσης της ηλιακής ενέργειας: τους συγκεντρωτές ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας (Luminescent solar concentrators).

Η λειτουργία τους βασίζεται στην φιλοσοφία ενός αγωγού φωτός που παγιδεύει μοριακή και ιοντική φωταύγεια. Το φως που «παγιδεύεται» δύναται να συζευχθεί εξωτερικά της διάταξης με φωτοβολταϊκά ώστε οι LSC να παρέχουν μια συμπυκνωμένη ροή που να ταιριάζει φασματικά στο φωτοβολταϊκό (PV) και με αυτό τον τρόπο να αυξηθεί η ηλεκτρική απόδοση του PV. Αρχικά το θέμα προσεγγίζεται θεωρητικά και μελετώνται τα υλικά και η χρήση τους καθώς επίσης και η εφαρμογή τους. Στη συνέχεια αναπτύσσεται η πειραματική διαδικασία που αφορά την κατασκευή ενός πρότυπου συγκεντρωτή και εν τέλει παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της έρευνας και αξιολογούνται.

Από αυτή τη θέση θα ήθελα να εκφράσω θερμές ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ηλία Σταθάτο που μου παρείχε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα ενδιαφέρον θέμα και κυρίως για την καθοδήγηση που μου προσέφερε.

Παναγιώτα Κοντονάσιου

Νοέμβριος 2015

**Υπεύθυνη Δήλωση Φοιτητή:** Η κάτωθι υπογεγραμμένη φοιτήτρια έχω επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνω υπεύθυνα ότι είμαι συγγραφέας αυτής της Διπλωματικής Εργασίας, έχω δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μου όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποίησα και έλαβα ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνω επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχω ενσωματώσει στην εργασία μου προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχω πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχω αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Η φοιτήτρια

**ΚΟΝΤΟΝΑΣΙΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ**



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι συγκεντρωτές ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας (Luminescent Solar Concentrators) είναι ένα νέο τεχνολογικό εύρημα που ενσωματώνεται στα δομικά στοιχεία των κτιρίων και αποτελούν το κίνητρο συγγραφής της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η τεχνολογία τους προσφέρει σημαντικά εν δυνάμει πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών φωτοβολταϊκών πάνελ. Οι Luminescent Solar Concentrators μπορούν να ενσωματωθούν σε κτίρια ως φωτοβολταϊκά παράθυρα, προσφέροντας εξαιρετική διαφάνεια. Επιπλέον, μπορούν να παγιδεύσουν εξίσου αποτελεσματικά την άμεση και την διάχυτη ακτινοβολία του ήλιου, επομένως είναι αποτελεσματικοί ακόμη και όταν συμπορεύονται με νεφελώδεις συνθήκες. Έπειτα, ένα ακόμη σημαντικό πλεονέκτημα των Luminescent Solar Concentrators είναι ότι ο προσανατολισμός τους δεν είναι σημαντικός για την κατεύθυνση του φωτός. Είναι αρκετά οικονομικοί ως προς το κόστος κατασκευής καθώς τα υλικά κατασκευής τους είναι οικονομικά και παράλληλα επιτρέπουν τη σημαντική μείωση του πυριτίου που χρησιμοποιείται σε ισοδύναμα ηλεκτρικής ενέργειας.

Η ανάπτυξη του θέματος αναπτύσσεται στα επόμενα πέντε κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο αναλύονται σημαντικές έννοιες και ορισμοί που κατέχουν βοηθητικό ρόλο με σκοπό την κατανόηση του θέματος που εκπονείται.

Στο δεύτερο κεφάλαιο μελετώνται διεξοδικά οι συγκεντρωτές ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας (Luminescent Solar Concentrators). Αναφέρονται ιστορικά στοιχεία, αρχή λειτουργίας, υλικά κατασκευής. Στο κεφάλαιο των υλικών, αυτά αναλύονται ως προς τη χρήση τους και τις διάφορες εφαρμογές τους. Αναφέρονται οι θετικές ιδιότητές τους καθώς και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν, πάντοτε με βιβλιογραφικές παραπομπές και αποτελέσματα ερευνών. Στη συνέχεια του δευτέρου κεφαλαίου, παρουσιάζονται τα μειονεκτήματα (όπως απώλειες) που παρουσιάζουν οι συγκεντρωτές και αναφέρονται μελλοντικές προκλήσεις τους προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η χρήση τους. Τέλος, γίνεται μία επισκόπηση της διατριβής και αναφέρονται οι στόχοι εκπόνησής της.

Το τρίτο κεφάλαιο ασχολείται με την πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο νανοτεχνολογίας και προηγμένων υλικών του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών στο Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας. Αρχικά γίνεται περιγραφή της διαδικασίας με τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, τα εργαστηριακά

σκεύη, τον εξοπλισμό για τις μετρήσεις. Στη συνέχεια περιγράφεται η μέθοδος εργασίας (εναπόθεση υμενίου) και η συναρμολόγηση – εγκατάσταση του πρότυπου συγκεντρωτή.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παραθέτονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν ύστερα από την πειραματική μελέτη που εκπονήθηκε όπου και παρουσιάζονται συνοδευόμενα με γραφικές παραστάσεις - φωτογραφίες. Στο τέλος του κεφαλαίου γίνεται συζήτηση επί των αποτελεσμάτων.

Στο πέμπτο και τελευταίο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα της έρευνας και αναδεικνύονται τα αξιολογικά σημεία της διπλωματικής εργασίας.

Συμπερασματικά, προκύπτει πως η θεωρία των Luminescent Solar Concentrators συμπίπτει εντυπωσιακά με την πράξη. Ύστερα από την έρευνα σχετικά με τα υλικά των συγκεντρωτών, εντοπίζεται η κατάλληλη ουσία που ταιριάζει στην εκάστοτε περίπτωση με τις εκάστοτε απαιτήσεις και είναι ικανή να εκτινάξει θετικά την απόδοση των συγκεντρωτών. Αποδεικνύεται πως οι Luminescent Solar Concentrators είναι οικονομικά αποδοτικότεροι από τα παραδοσιακά φωτοβολταϊκά στοιχεία τόσο σε κόστος κατασκευής όσο και σε απόδοση ηλεκτρικής ενέργειας. Το διακριτό στοιχείο που αναδεικνύει την πρωτοτυπία της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποτελεί την ικανότητα των Luminescent Solar Concentrators να ενταχθούν με ομοιομορφία και να προσαρμοστούν στο κέλυφος ενός κτιρίου συνδυάζοντας τις Α.Π.Ε. με την αρχιτεκτονική έκφραση.

# ABSTRACT

Luminescent Solar Concentrators is a new technological finding embedded in the structure of buildings, constituting the authoring incentive of this thesis. Their technology offers significant potential advantages over conventional PV panels. The Luminescent Solar Concentrators can be incorporated into buildings as solar windows, providing exceptional transparency. Moreover, they can trap sufficiently both the direct and diffuse solar radiation, so they operate effectively even when they go along with cloudy weather conditions. Moreover, yet another considerable advantage of Luminescent Solar Concentrators is that their orientation is not an important factor to the direction of light. It is quite affordable, since the construction materials they are made of are cheap which simultaneously allows for significant reduction of silicon used in equivalents of electrical energy. The issue is developed in the next five chapters. The first chapter analyzes important key terms and definitions having a supporting role, aiming at the comprehension of the subject drawn up.

In the second chapter Luminescent Solar Concentrators are extensively discussed. Historical data is reported, functional principles, as well as the construction materials are indicated. In the next chapter, materials are analyzed according to their use and the various applications they have. The favorable properties of each material are specified as well as their disadvantages, always mentioned by bibliographical references and survey results. In the second chapter, the disadvantages of the concentrators (such as losses) are presented and their future challenges are reported in order to optimize their use. Finally, an overview of the thesis is presented.

The third chapter deals with the experimental procedure held in the nanotechnology and advanced materials Laboratory of the Electrical Engineering Department of the Educational Institute Of Western Greece. Initially, a description of the process is given of the materials used, lab ware and equipment for measurements. The labor process (film deposition) is then described and finally the assembly - installation of the standard concentrator.

The fourth chapter lists the results obtained after the experimental study was carried out and presented with accompanying graphs and images. At the end of this chapter there is a discussion on the results.

The fifth and final chapter presents the conclusions of the research and highlights the significant points of the thesis.

In conclusion, it is apparent that the theory of Luminescent Solar Concentrators coincides impressively with the practice. After the research relating to the materials of the concentrators, the proper substance which matches in each case is revealed and is able to give a significant boost to the performance of concentrators. This demonstrates that the Luminescent Solar Concentrators are more profitable than traditional solar cells in both manufacturing costs and efficiency in electricity. The distinguishable element that highlights the originality of this thesis is the capacity of Luminescent Solar Concentrators to integrate with uniformity and be easily adapted to the structure of a building combining RES (renewable energy sources) to the architectural expression.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ABSTRACT

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	1
<b>1. ΕΝΝΟΙΕΣ – ΟΡΙΣΜΟΙ</b>	
1.1 Συγκεντρωτικά ηλιακά συστήματα.....	7
1.2 Φωταύγεια.....	9
1.3 Εκπομπή – Φάσμα εκπομπής.....	11
1.4 Απορρόφηση – Φάσμα απορρόφησης.....	13
1.5 Φάσμα διέγερσης.....	14
1.6 Μετατόπιση Stokes.....	15
1.7 Κβαντική απόδοση.....	16
1.8 Φασματική απόκριση.....	16
1.9 Φασματοσκοπία.....	17
1.10 Επαναπορρόφηση.....	17
1.11 Υπέρυθρη ακτινοβολία.....	17
1.12 Κυματοδηγός.....	18
1.13 Ολική ανάκλαση.....	19
<b>2. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΕΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΜΕΣΩ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ</b> .....	21
2.1 Ιστορικά στοιχεία.....	23
2.2 Αρχή λειτουργίας.....	24
2.3 Υλικά.....	26
2.3.1 Οργανικές χρωστικές.....	28
2.3.2 Κβαντικές τελείες.....	39
2.3.3 Ιόντα σπάνιων γαιών.....	47
2.4 LSC σε μορφή υμενίων – μήτρας.....	51
2.5 Μειονεκτήματα και προκλήσεις των LSC.....	53
2.5.1 Απώλειες λόγω επιφάνειας.....	54
2.5.2 Απώλειες λόγω επαναπορρόφησης εκπεμπόμενων φωτονίων από μόρια χρωστικών.....	57
2.5.3 Απώλειες κυματοδηγού.....	58



2.6 Επισκόπηση διατριβής – Στόχοι.....	58
--	----

### **3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ – ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΩΝ**

3.1 Περιγραφή της διαδικασίας.....	61
3.1.1 Υλικά και εργαστηριακά σκεύη.....	61
3.1.2 Εναπόθεση υμενίου σε γυαλί μικροσκοπίου.....	70
3.1.3 Φασματοσκόπιο φθορισμού.....	73
3.1.4 Εγκατάσταση πρότυπου luminescent solar concentrator .....	74
3.2 Πειραματική διαδικασία: σύμπλοκο σπάνιας γαίας (Eu, tfa, bpy).....	77
3.2.1 Ανάμιξη με APTS, TI – ACAC, TMOS.....	79

### **4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

4.1 Μελέτη καμπύλης I – V.....	85
4.2 Συζήτηση – Σχόλια.....	89

### **5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....**

91

### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....**

95

## ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ - ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

LSC = Luminescent Solar Concentrators

PMMA = Poly (methyl methacrylate)

I - V = current–voltage curve

PV = φωτοβολταϊκό

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο ηλεκτρισμός αποτελεί τη βασικότερη απαίτηση ενός κτιρίου σε ενέργεια, καθώς συμβάλλει στο φωτισμό, στη θέρμανση και στη λειτουργία των ηλεκτρικών συσκευών. Οι ηλιακές κυψέλες, κοινώς τα φωτοβολταϊκά στοιχεία (ημιαγωγοί) τα οποία είναι “συσκευές” που μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια άμεσα σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω του φωτοβολταϊκού φαινομένου, έχουν γίνει τα πιο διαδεδομένα μέσα για την παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, τόσο στα μικρές, όσο και στα μεγάλης κλίμακας κτίρια. Κατά το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, το ηλιακό φως που προσπίπτει σε έναν ημιαγωγό δυο στρωμάτων δημιουργεί ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ τους. Η τάση αυτή μπορεί να ενεργοποιήσει μια, ανάλογης τάσης και ισχύος, συσκευή ή να διανεμηθεί στο ηλεκτρικό σύστημα. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα αποτελούν μια αξιόπιστη τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από τον ήλιο. Η απόδοση των φωτοβολταϊκών συστημάτων αυξάνεται με τη χρήση συστημάτων περιστροφής των πλαισίων τα οποία ακολουθούν την κίνηση του ήλιου, ωστόσο η εγκατάσταση τέτοιων συστημάτων δυνατό να αυξήσει σημαντικά το κόστος της επένδυσης.

Οι συνεχείς τεχνολογικές εξελίξεις στο τομέα αποσκοπούν στη μεγιστοποίηση της απόδοσης των συστημάτων αυτών και στην ταυτόχρονη μείωση του κόστους της παραγόμενης κιλοβατώρας με στόχο να καταστήσουν τα φωτοβολταϊκά συστήματα μια από τις σημαντικότερες τεχνολογίες εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας στο άμεσο μέλλον. Το βασικό μειονέκτημά τους παραμένει το υψηλό κόστος κατασκευής, ειδικά σε περιπτώσεις όπου χρειάζεται αποθήκευση υπάρχει το επιπρόσθετο κόστος των μπαταριών των οποίων η διάρκεια ζωής δεν υπερβαίνει ποτέ τη χρήσιμη ζωή των πλαισίων, δημιουργώντας επιπρόσθετο κόστος συντήρησης και αντικατάστασής τους.

Άνω του 80% των φωτοβολταϊκών ηλιακών κυψελών αποτελούν τα φωτοβολταϊκά πρώτης γενιάς από κρυσταλλικό πυρίτιο σε γυαλί ενώ το υπόλοιπο ποσοστό με βάση τα σημερινά δεδομένα καλύπτεται από αυτά της τεχνολογίας του λεπτού υμενίου (δεύτερης γενιάς) και του άμορφου πυριτίου. Το πυρίτιο, ανάλογα με την επεξεργασία του, δίνει μονοκρυσταλλικά, πολυκρυσταλλικά ή άμορφα υλικά, από τα οποία παράγονται τα φωτοβολταϊκά στοιχεία. Χάρη στο χαμηλό συγκριτικά κόστος του και της εμπειρίας της εφαρμογής του στα ηλεκτρονικά κυκλώματα, το πυρίτιο

αποτελεί την πρώτη ύλη στην βιομηχανία των φωτοβολταϊκών και ηλεκτρονικών συστημάτων. Έπειτα, το πυρίτιο υπάρχει σε αφθονία στη φύση ενώ η επεξεργασία του δεν επιβαρύνει το περιβάλλον. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία μονοκρυσταλλικού πυριτίου (Single Crystalline Silicon, sc-Si ) πρώτης γενιάς έχουν πάχος γύρω στα 0,3 χιλιοστά και η απόδοση τους στην βιομηχανία κυμαίνεται από 15 - 18% για το πλαίσιο. Σε εργαστηριακές συνθήκες η απόδοση για αυτά τα φωτοβολταϊκά αγγίζει το 24,7%. Τα πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά (MultiCrystalline Silicon, mc-Si) έχουν φθηνότερη μέθοδο παραγωγής σε σχέση με τα μονοκρυσταλλικά. Σε εργαστηριακές εφαρμογές έχουν επιτευχθεί αποδόσεις έως και 20% ενώ στο εμπόριο τα πολυκρυσταλλικά στοιχεία διατίθενται με αποδόσεις από 13 έως και 15% για τα φωτοβολταϊκά πλαίσια (πάνελ). Το χρώμα των κυττάρων τους είναι συνήθως σκούρο μαύρο ή μπλε με μία ενιαία επίπεδη δομή.

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία άμορφου πυριτίου (Amorphous ή Thin film Silicon, a-Si) παρέχουν μια ποικιλία χρωμάτων όπως κόκκινο, πορτοκαλί, πράσινο, μαύρο – μπλε, κίτρινο. Ο χαρακτηρισμός άμορφο προέρχεται από τον τυχαίο τρόπο με τον οποίο είναι διατεταγμένα τα άτομα του. Πρόκειται για ταινίες λεπτών επιστρώσεων οι οποίες παράγονται με την εναπόθεση ημιαγωγού υλικού (πυρίτιο) πάνω σε υπόστρωμα υποστήριξης, χαμηλού κόστους όπως γυαλί ή αλουμίνιο. Οι αποδόσεις που επιτυγχάνονται με χρησιμοποιώντας φωτοβολταϊκά thin films πυριτίου κυμαίνονται για το πλαίσιο από 6 έως 8% ενώ στο εργαστήριο έχουν επιτευχθεί αποδόσεις ακόμα και 14%. [Ecoδομείν, Βιοκλιματικός σχεδιασμός κτιρίων και εφαρμογές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας Sue Roaf, Manuel Fuentes, Stefanie Thomas].

Ένα μικρότερο ποσοστό των ηλιακών κυψελών παράγονται από άλλα πιο εξελιγμένα και ενεργειακά αποδοτικά υλικά όπως σεληνιούχο χαλκό – ίνδιο - γάλλιο (CIGS) και το τελλουρίδιο του καδμίου (CdTe) , το οποίο επιτρέπει τη δημιουργία λεπτότερων ηλιακών κυψελών, αρκετά ελαφρύτερων, πιο εύκαμπτων και πιο φθηνών σε σχέση με τις κυψέλες του πυριτίου. Σημαντικό μειονέκτημα όμως είναι ότι για την παραγωγή των κυψελών από τελλουρίδιο του καδμίου, πρέπει να χρησιμοποιηθεί μία τοξική και πιθανώς καρκινογόνα χημική ουσία, το χλωριούχο κάδμιο, που επίσης είναι πολύ ακριβό. Εκτός αυτού, το κόστος κατασκευής ηλιακών πάνελ με αυτά τα υλικά είναι αρκετά υψηλό καθώς συναντώνται σπάνια στη φύση. Τέλος τα φωτοβολταϊκά τρίτης γενιάς από πολυμερή και νανοϋλικά ενώ είναι πολλά υποσχόμενα από άποψη υλικών καθώς χρησιμοποιούν φωτοενεργές χρωστικές

ουσίες, αγώγιμα πολυμερή, έχουν γρήγορη διαδικασία παραγωγής αλλά η απόδοση τους είναι αρκετά χαμηλή.

Τα παραδοσιακά φωτοβολταϊκά συστήματα τοποθετούνται σε κεκλιμένες στέγες και επίπεδα δώματα, χωρίς όμως να έχουν σχεδιαστεί για κτιριακή ενσωμάτωση. Σίγουρα, μέχρι τη δεκαετία του '90, το πρωταρχικής σημασίας μέλημα ήταν η απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων. Όταν όμως η τελική εικόνα στερείται αισθητικής και θίγει τη συνολική μορφή του κτιρίου και του άμεσου περιβάλλοντος του, ο κλάδος των αρχιτεκτόνων προβληματίζεται. Συνεπώς, το θέμα της τοποθέτησής τους, αποτελεί εμπόδιο στην αρχιτεκτονική έκφραση καθώς συνηθίζεται η τοποθέτηση των φωτοβολταϊκών στοιχείων να περιορίζεται στις οροφές και στέγες των κτιρίων. Ωστόσο, τα ενσωματωμένα φωτοβολταϊκά συστήματα αποτελούν έναν σχεδιαστικό πειρασμό για τους αρχιτέκτονες, καθώς η ανάγκη για ορθή χρήση της ηλιακής ενέργειας επιβάλλει νέα κριτήρια για την κατασκευή. Οι αρχιτέκτονες μπορούν να ακολουθήσουν μια ενεργειακή στρατηγική από τα αρχικά στάδια του σχεδιασμού και όχι εκ των υστέρων. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα οφείλουν να αναδεικνύουν τον άρτιο σχεδιασμό και να εφάπτονται με τη συνθετική ιδέα του εκάστοτε κτιριακού κελύφους. Οι διαστάσεις, η υφή, το χρώμα, οι κατασκευαστικές λεπτομέρειες πρέπει να συνυπάρχουν αρμονικά με το συνολικό ύφος του κτιρίου, για ένα αισθητικά αποδεκτό αποτέλεσμα και μια ολοκληρωμένη περιβαλλοντική λύση.

Με την πρόοδο που σημειώνεται στη βιομηχανία παραγωγής δομικών υλικών καθώς και στην τεχνολογία επεξεργασίας τους, η δημιουργία πολυποίκιλων φωτοβολταϊκών στοιχείων πιο ευέλικτων και εύχρηστων αναπτύσσεται συνεχώς με αποτέλεσμα την ευκολότερη ενσωμάτωσή τους στο κτιριακό κέλυφος (Εικ. 1). Ο παθητικός ρόλος του κτιριακού κελύφους σταδιακά αλλάζει συμβάλλοντας ενεργά στην παραγωγή ενέργειας. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία έχουν πλέον την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν με ποικίλους τρόπους. Μπορούν να αντικαταστήσουν ένα μέρος των αρχιτεκτονικών εφαρμογών του γυαλιού, να υποκαταστήσουν τις κεραμοσκεπές και τα κρεμαστά παραπετάσματα.

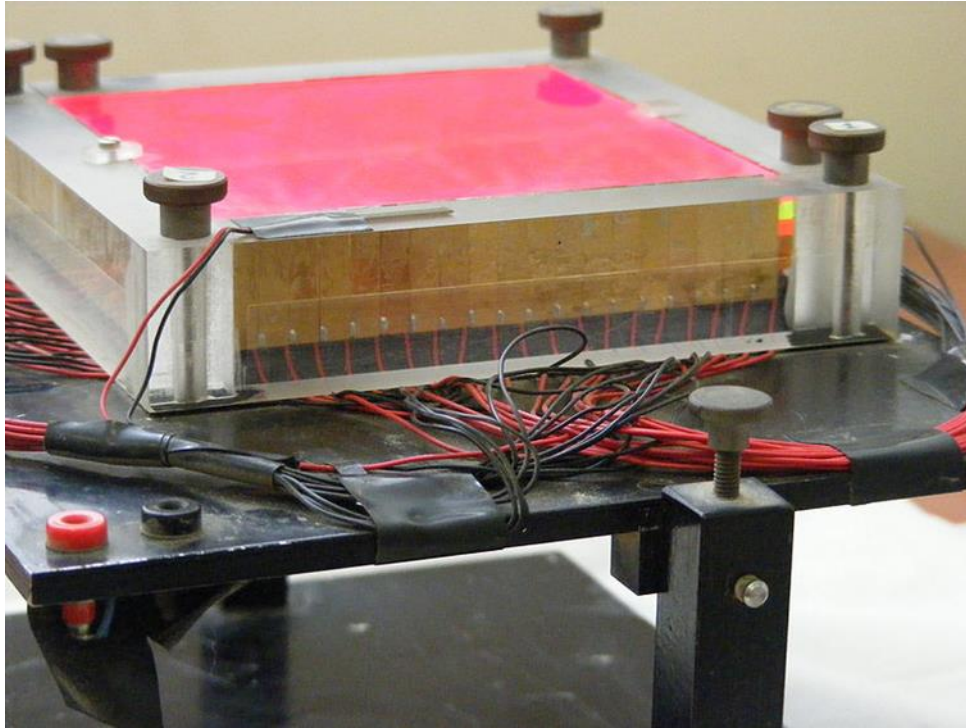
Εν τούτοις, υπάρχουν δύο παράγοντες που περιορίζουν την απόδοση των φωτοβολταϊκών με βάση το πυρίτιο. Το ένα είναι η μετάδοση του φωτός στην περιοχή του υπεριώδους και το άλλο είναι η υπερθέρμανση των φορέων των φορτίων που δημιουργήθηκαν από την απορρόφηση των φωτονίων λόγω μεγαλύτερης ενέργειας από αυτή του ημιαγωγού [Giannis Katsagounos, Elias Stathatos et.al]. Τα περιθώρια βελτίωσης των υπαρχόντων εμπορικών συστημάτων



**Εικ. 1:** Φωτοβολταϊκοί υαλοπίνακες [Πηγή: ecotimes.gr]

είναι υπαρκτά και η αύξηση του ρόλου του ήλιου ως ενεργειακό απόθεμα αποτελεί στόχο. Καθώς η ενίσχυση της αποδοτικότητας των ηλιακών στοιχείων και η πλήρης αξιοποίηση του ηλιακού φάσματος είναι θεμελιώδη ενεργειακά ζητήματα, η έρευνα της παρούσας διπλωματικής εργασίας τείνει σε αυτή την κατεύθυνση.

Πολλές εναλλακτικές τεχνολογίες βρίσκονται υπό εξέλιξη και θα μπορούν στο μέλλον να συναγωνίζονται τα φωτοβολταϊκά με τεχνολογία πυριτίου. Τέτοιου είδους τεχνολογίες είναι αυτές των ανόργανων λεπτών υμενίων καθώς επίσης συγκεντρωτικά συστήματα φωτός. Μία πρόσφατη εξέλιξη στον τομέα αυτό και οικονομικά αποδοτική, είναι οι συγκεντρωτές ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας (Luminescent Solar Concentrators - LCS), δηλαδή διαφανείς πίνακες όπου επάνω τους διαχέονται φθορίζουσες ουσίες [Εικ. 2]. Οι χρωστικές απορροφούν τόσο την άμεση όσο και την διάχυτη ηλιακή ακτινοβολία και μπορούν να την επανεκπέμψουν σε μεγαλύτερο μήκος κύματος επάνω σε μια ηλιακή κυψέλη η οποία είναι συνδεδεμένη για να την μετατρέψει σε ηλεκτρισμό.



**Εικ. 2:** Luminescent Solar Concentrators [Πηγή: Wikipedia]

Ουσιαστικά οι LCS αποτελούν μία μέθοδο παγίδευσης της ηλιακής ακτινοβολίας αξιοποιώντας τις ιδιότητες φθορισμού αυτών των οργανικών χρωστικών ουσιών. Κατασκευάζονται από υλικά τα οποία δεν απορροφούν το φως, έτσι ώστε να φαίνονται ημιδιάφανα στο ανθρώπινο μάτι. Με τον σωστό συντονισμό των υλικών συλλέγουν επιλεκτικά, αόρατα μέρη του ηλιακού φάσματος, το υπεριώδες και το υπέρυθρο, και στη συνέχεια φωτίζουν στο υπέρυθρο μήκος κύματος. Το υπέρυθρο στη συνέχεια οδηγείται στην άκρη του πίνακα και μετατρέπεται σε ηλεκτρισμό με τη βοήθεια των συνδεδεμένων φωτοβολταϊκών ηλιακών κυττάρων. Μπορούν να διαμορφωθούν σε οποιοδήποτε σχήμα και χρώμα, πλεονέκτημα που τους καθιστά κατάλληλους για χρήση ως δομικά στοιχεία σε μία κτιριακή πρόσοψη και από αισθητικής πλευράς ιδιαίτερα ελκυστικούς.

Το μέγεθος μίας φωτοβολταϊκής εγκατάστασης θα μπορούσε να μειωθεί λόγω των LSC περισσότερο από 90% και τα υλικά με τα οποία παρασκευάζονται κοστίζουν λίγο συρρικνώνοντας την τιμή των φωτοβολταϊκών πλαισίων [*Progress in Luminescent Solar Concentrator Research: Solar Energy for the Built Environment. Paul P. C. Verbunt, Michael G. Debije, Sweden, 2011*]. Ο κυματοδηγός τους κατασκευασμένος από πλαστικό, είναι ελαφρύτερος από τα πανελ πυριτίου

μειώνοντας το βάρος για ευκολότερη ενσωμάτωση στο κτιριακό περιβάλλον. Αυτός ο νέος τύπος ηλιακού πάνελ μπορεί να τοποθετηθεί απευθείας επάνω σε ένα παράθυρο και να το μετατρέψει σε γεννήτρια ηλιακής ενέργειας. Από οποιοδήποτε τμήμα του παραθύρου θα είναι δυνατή η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος χωρίς να παρεμποδίζεται η διέλευση του φωτός και η θέα. Όλα αυτά τα θετικά χαρακτηριστικά των LCS θα μπορούσαν να συνηγορήσουν υπέρ μιας αυξημένης κοινωνικής αποδοχής της ηλιακής ενέργειας η οποία παρόλα αυτά καθυστερεί εξαιτίας των προβλημάτων που περιορίζουν την απόδοσή τους. Αυτά τα προβλήματα σχετίζονται με απώλειες από μη απορροφούμενες ακτινοβολίες, από ανάκλαση στην επιφάνειά τους και απώλειες του κώνου διαφυγής.



# 1. ΕΝΝΟΙΕΣ – ΟΡΙΣΜΟΙ

## 1.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΗΛΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Η θεμελιώδης ανάγκη για να γίνουν τα φωτοβολταϊκά περισσότερο ανταγωνιστικά σαν παραγωγοί ηλεκτρικής ενέργειας σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους ενεργειακού εφοδιασμού, είναι να μειωθεί το κόστος τους μέσω της μείωσης του κόστους των υλικών, μειώνοντας την υποδομή και το χρόνο που απαιτείται για την κατασκευή και βελτιώνοντας την ηλεκτρονική τους απόδοση. Εφαρμόζοντας τα ηλιακά συγκεντρωτικά συστήματα αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για χαμηλότερο αρχικό κόστος, καθώς μειώνει την ποσότητα των υλικών που απαιτούνται για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων.

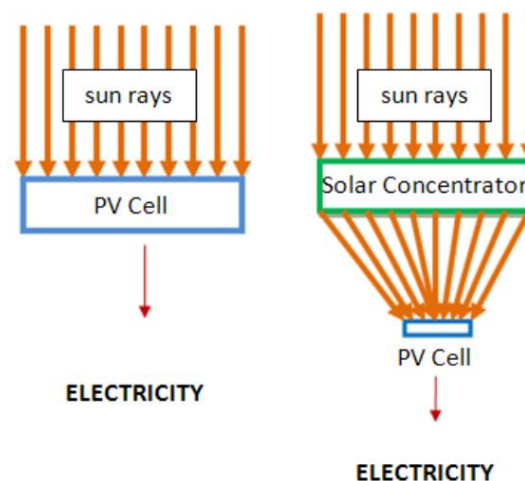
Η ηλιακή ακτινοβολία, εκτός από τους φωτοβολταϊκούς ηλιακούς συλλέκτες, μπορεί επίσης να αξιοποιηθεί και στην παραγωγή ηλιακής συγκεντρωτικής ενέργειας. Τα συγκεντρωτικά μέσα χρησιμοποιούν φακούς ή κάτοπτρα για να συγκεντρώσουν το φως του ήλιου επάνω σε ένα δέκτη. Αυτό επιτρέπει την μείωση της επιφάνειας των φωτοβολταϊκών κυττάρων που απαιτείται για να παραχθεί ένα δεδομένο ποσό ισχύος.

Τα Συγκεντρωτικά Ηλιακά Συστήματα είναι διατάξεις που συγκεντρώνουν την ηλιακή ενέργεια εστιάζοντας την ηλιακή ακτινοβολία σ' ένα σημείο ή μια γραμμή εστίασης. Βρίσκονται ήδη στο στάδιο της εμπορευματοποίησης, και μονάδες ισχύος πολλών MW παράγουν τη φθηνότερη ηλιακή ηλεκτρική ενέργεια παγκοσμίως τα τελευταία 15 έτη [*econews.gr*]. Τα είδη των συγκεντρωτών ηλιακής ενέργειας είναι δύο κυρίως. Το ένα είδος τους βασίζεται στη γεωμετρική οπτική και ονομάζεται παθητικός συγκεντρωτής. Το δεύτερο είδος βασίζεται στην κβαντική οπτική και καλείται ενεργός συγκεντρωτής ηλιακής ενέργειας. Οι παθητικοί συγκεντρωτές περιέχουν τους παραβολικούς συγκεντρωτές (Compound Parabolic Concentrator) και φακούς Fresnel. Οι ενεργοί συγκεντρωτές περιλαμβάνουν τους συγκεντρωτές ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας (LSCs).

Εντούτοις, παρουσιάζουν αρκετά τεχνικά προβλήματα που κυρίως οφείλονται στην ανάγκη των συγκεντρωτικών συστημάτων για αντοχή κάτω από υψηλές τιμές ροής θερμότητας και στην μεγάλη ηλεκτρική πυκνότητα ρεύματος, καθώς επίσης στην ανάγκη για οικονομικώς πιο αποδοτικά και αξιόπιστα συστήματα

παρακολούθησης του ήλιου. Εμπόδιο στην εφαρμογή τους, αποτελεί η ανάγκη παρακολούθησης του ήλιου καθώς επίσης ότι τα συγκεντρωτικά συστήματα δεν εξυπηρετούν τις εφαρμογές στα κτίρια.

Οι συγκεντρωτές ηλιακής ακτινοβολίας είναι συστήματα που επιτρέπουν τη συλλογή ηλιακού φωτός από μία μεγάλη περιοχή και έχουν τη δυνατότητα να την εστιάζουν σε μία μικρότερη επιφάνεια ενός δέκτη ή μιας εξόδου. Το συμπυκνωμένο φως σε αυτή τη μικρή επιφάνεια μετατρέπεται σε θερμότητα και παράγει ηλεκτρισμό (Εικ. 3).



**Εικ. 3:** Παραγωγή ηλεκτρισμού από τον ήλιο με και χωρίς ηλιακό συγκεντρωτή.

Οι συγκεντρωτικοί συλλέκτες με σύστημα παρακολούθησης της πορείας του ηλίου έχουν συνήθως κοίλες ανακλαστικές επιφάνειες για να παγιδεύουν και να συγκεντρώνουν την ηλιακή ακτινοβολία σε μικρότερη περιοχή με αποτέλεσμα να αυξάνεται η παροχή ακτινοβολίας. Οι συγκεντρωτικοί συλλέκτες είναι κατάλληλοι για εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας. Το υλικό των συγκεντρωτών εξαρτάται από τη χρήση για την οποία κατασκευάζεται. Για ηλιακά θερμικά συστήματα ως επί το πλείστον χρησιμοποιούνται οι καθρέπτες ενώ για φωτοβολταϊκά στοιχεία ενσωματωμένα σε κτίρια (BIPV systems) γυαλί και πλαστικό [C.F. Chen, C.H. Lin, H.T. Jan & Y.L. Yang, “*Design of a Solar Concentrator Combining Paraboloidal and Hyperbolic Mirrors Using Ray Tracing Method*”, *Optics Communication*, 282: 360-366, 2009]. Οι πρώτες ύλες τους κοστίζουν πολύ λιγότερο από αυτές των

φωτοβολταϊκών πυριτίου και μειώνουν κατά πολύ το ολικό κόστος μιας φωτοβολταϊκής εγκατάστασης ενώ παράγουν την ίδια ποσότητα ενέργειας.

Βασικά πλεονεκτήματα των ηλιακών συγκεντρωτών αποτελούν η μείωση της εξάρτησής τους από τα κύτταρα πυριτίου, η αύξηση της απόδοσης και η μείωση του κόστους για την κατασκευή του συστήματος. Στα μειονεκτήματα εκτός της μείωσης του χρόνου ζωής των κυττάρων, συγκαταλέγονται η απαίτηση για σύστημα παρακολούθησης του ήλιου και η ανάγκη για ψύξη του φωτοβολταϊκού ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση.

## 1.2 ΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (LUMINESCENCE)

Φωταύγεια (luminescence) χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε εκπομπή φωτός από συγκεκριμένες ουσίες όταν έχουν σχετικά ψυχρές θερμοκρασίες, δηλαδή προκαλείται χωρίς θέρμανση. Αυτή η εκπομπή φωτός δεν προκύπτει από υλικό που η θερμοκρασία του ξεπερνά τη θερμοκρασία δωματίου και για αυτό το λόγο ονομάζεται και ψυχρό φως. Η πρακτική αξία των υλικών που εκπέμπουν φωταύγεια έγκειται στην ικανότητά τους να μετασχηματίσουν μη όρατες μορφές ενέργειας σε ορατό φως.

Η φωταύγεια χαρακτηρίζεται από ηλεκτρόνια που υφίστανται μεταβάσεις από διεγερμένες κβαντικές καταστάσεις. Η διεγερση των ηλεκτρονίων φωταύγειας δεν συνδέεται με αξιόλογες αναταραχές των ατόμων στα οποία τα ηλεκτρόνια ανήκουν. Το φαινόμενο της φωταύγειας είναι αυτό που παρατηρείται στα διάφορα σώματα όταν εκπέμπουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που η έντασή της σε ορισμένα μήκη κύματος ή στενές περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματός τους είναι μεγαλύτερη από εκείνη της θερμικής ακτινοβολίας που εκπέμπουν τα ίδια αυτά σώματα στην ίδια θερμοκρασία (Εικ. 4) [el.wikipedia.org].

Η φωταύγεια παρατηρείται τόσο σε στερεές όσο και σε ρευστές ουσίες, ανόργανες ή οργανικές. Η φωταύγεια μπορεί να προκληθεί με διάφορους τρόπους (μηχανική ενέργεια, έκθεση σε υπεριώδες φως, ακτίνες-Χ, καθοδικές ακτίνες) και εμφανίζεται σε ορυκτά που περιέχουν "ξένα" ως προς τη σύστασή τους ιόντα που ονομάζονται ενεργοποιητές. Διακρίνεται σε φθορισμό και φωσφορισμό.



**Εικ. 4:** Το φαινόμενο της φωταύγειας στις Μαλδίβες [από τη βρετανική εφημερίδα *Telegraph*]

Ειδικότερα ως **φθορισμός**, ορίζεται η εκπομπή φωτός, η οποία προκαλείται από την ακτινοβόληση ενός δείγματος με φως. Το φως που προσπίπτει στο δείγμα προωθεί τα άτομα, τα ιόντα ή τα μόρια του δείγματος σε διεγερμένες στάθμες (λόγω της απορρόφησης των φωτονίων), από τις οποίες επανέρχονται στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις με την αυθόρμητη εκπομπή φωτονίων φθορισμού. Επομένως κατά το φαινόμενο του φθορισμού, ένα μόριο απορροφά ένα φωτόνιο υψηλής ενέργειας και το επανεκπέμπει ως ένα φωτόνιο χαμηλότερης ενέργειας αλλά μεγαλύτερου μήκους κύματος. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των απορροφούμενων και των εκπεμπόμενων φωτονίων αποδίδεται ως μοριακή διέγερση ή θέρμανση. Συνήθως το απορροφούμενο φωτόνιο είναι στο υπεριώδες και το εκπεμπόμενο φωτόνιο είναι στο ορατό, αλλά το μήκος κύματος εκπομπής εξαρτάται από την καμπύλη απορρόφησης και την μετατόπιση Stokes της κάθε ουσίας. Ο φθορισμός πήρε την ονομασία του από το ορυκτό fluorite το οποίο παρουσιάζει το φαινόμενο του φθορισμού.

Φθορίζοντα είναι τα ορυκτά τα οποία φωταυγάζουν με έκθεση σε υπεριώδες φως, ακτίνες-Χ ή καθοδικές ακτίνες, αλλά σταματούν να φωταυγάζουν μετά τη διακοπή της ακτινοβολίας. Παράδειγμα φθορίζοντος ορυκτού είναι ο φθορίτης, από τον οποίο το φαινόμενο πήρε το όνομά του. Αλλά φθορίζοντα ορυκτά είναι ο σεελίτης, ο βιλλεμίτης, ο ασβεστίτης, ο σκαπόλιθος, το διαμάντι. Ο ανοικτοκύανος φθορισμός του

φθορίτη αποδίδεται σε οργανική ύλη ή σε ιόντα σπανίων γαιών, ενώ ο φθορισμός του βιλλεμίτη και του ασβεστίτη σε ιόντα μαγγανίου. Ο φθορισμός είναι μια φυσική ιδιότητα καθόλου προβλέψιμη με την έννοια ότι μπορεί να παρατηρηθεί σε ένα δείγμα ενός ορυκτού ενώ σε άλλα όμοια δείγματα από την ίδια περιοχή δεν εμφανίζεται.

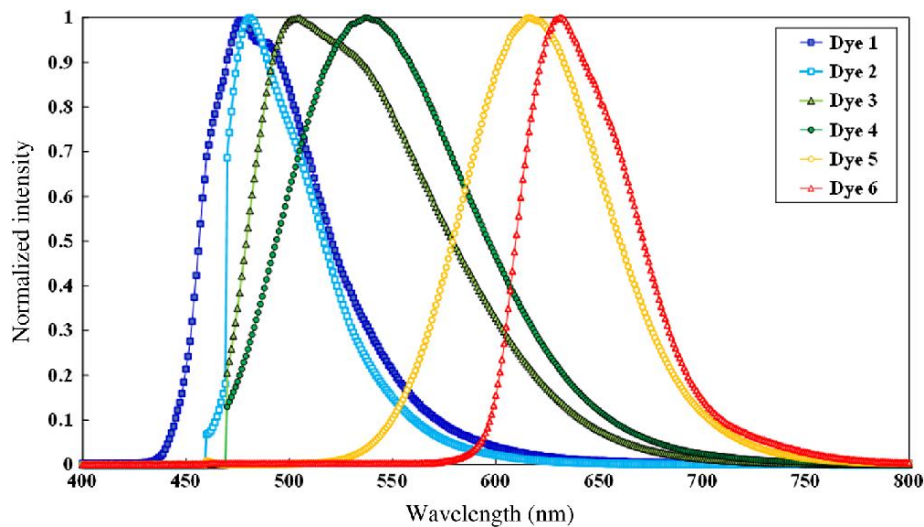
Φωσφορίζοντα ονομάζονται τα ορυκτά τα οποία εξακολουθούν να φωταυγάζουν και μετά τη διακοπή της ακτινοβολίας. Φωσφορίζουσες ουσίες είναι ο φωσφόρος, από τον οποίο το φαινόμενο πήρε το όνομά του, και τα καλούμενα φωσφορίζοντα θειούχα γαιακάλια που είναι μείγματα θειούχων ενώσεων των αλκαλικών γαιών και θειούχων ενώσεων των βαρέων μετάλλων, τα οποία χρησιμοποιούνται ως φωσφορίζοντα διαφράγματα στους σωλήνες καθοδικών ακτινών.

Η διάκριση μεταξύ φθορισμού και φωσφορισμού δεν είναι πάντα δυνατή. Ο φθορισμός οφείλεται σε διέγερση ηλεκτρονίων, μεταφορά τους σε υψηλότερα επίπεδα ενέργειας και επιστροφή τους σε επίπεδα ενέργειας, ενδιάμεσα μεταξύ της διεγερμένης κατάστασης και της αρχικής κατάστασης. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία (φως) είναι μεγαλύτερου μήκους κύματος (μικρότερης ενέργειας) από την ακτινοβολία που προκαλεί τη διέγερση. Σε περίπτωση που η διέγερση προκαλείται από υπεριώδες φως, ο φθορισμός εμφανίζεται συνήθως στο ορατό φάσμα.

### **1.3 ΕΚΠΟΜΠΗ - ΦΑΣΜΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ**

Τα άτομα ή τα μόρια που διεγείρονται σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα, στην συνέχεια αποδιεγείρονται με την ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας (εκπομπή ή φωταύγεια). Για τα άτομα που διεγείρονται από μια πηγή ενέργειας υψηλής θερμοκρασίας, η εκπομπή φωτός ονομάζεται ατομική ή οπτική εκπομπή, ενώ στην περίπτωση που τα άτομα διεγείρονται με φως ονομάζεται ατομικός φθορισμός. Για τα μόρια ονομάζεται φθορισμός, αν η μετάβαση πραγματοποιείται ανάμεσα στις καταστάσεις ίδιου  $sp^n$  και φωσφορισμός αν η μετάβαση πραγματοποιείται μεταξύ καταστάσεων διαφορετικού  $sp^n$ . Η ένταση εκπομπής είναι γραμμικά ανάλογη της συγκέντρωσης της ουσίας που εκπέμπει και είναι χρήσιμη για την ποσοτικοποίηση των στοιχείων που εκπέμπουν ακτινοβολία.

Το φάσμα εκπομπής ενός σώματος είναι μια έγχρωμη ταινία αναφερόμενη σε συγκεκριμένο σώμα, που εκτείνεται από την περιοχή του υπέρυθρου έως την περιοχή του υπεριώδους, χωρίς ασυνέχειες. Δημιουργείται εφόσον το σώμα είναι αυτόφωτο, εκπέμπει με άλλα λόγια το «δικό του φως». Εάν το σώμα δεν είναι αυτόφωτο χρειάζεται να φροντίσουμε να γίνει αυτόφωτο. Υπό αυτή την προϋπόθεση ως φάσμα εκπομπής του σώματος ορίζεται το φάσμα της ακτινοβολίας την οποία εκπέμπει.



**Εικ. 5:** Το φάσμα εκπομπής 6 οργανικών χρωστικών  
[[opticalengineering.spiedigitallibrary.org](http://opticalengineering.spiedigitallibrary.org)]

Το φάσμα της ακτινοβολίας που εκπέμπει μία φωτεινή πηγή ονομάζεται φάσμα εκπομπής της πηγής αυτής. Το φάσμα εκπομπής ενός χημικού στοιχείου ή μιας χημικής ένωσης είναι μέτρο της εκπεμπόμενης ενέργειας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. Γενικά παρουσιάζεται ως γράφημα όπου παρατηρείται να έχει μία μέγιστη κορυφή αλλά και δευτερεύουσες κορυφές (Εικ. 5). Τα φάσματα εκπομπής των διάφορων πηγών διακρίνονται σε συνεχή και γραμμικά.

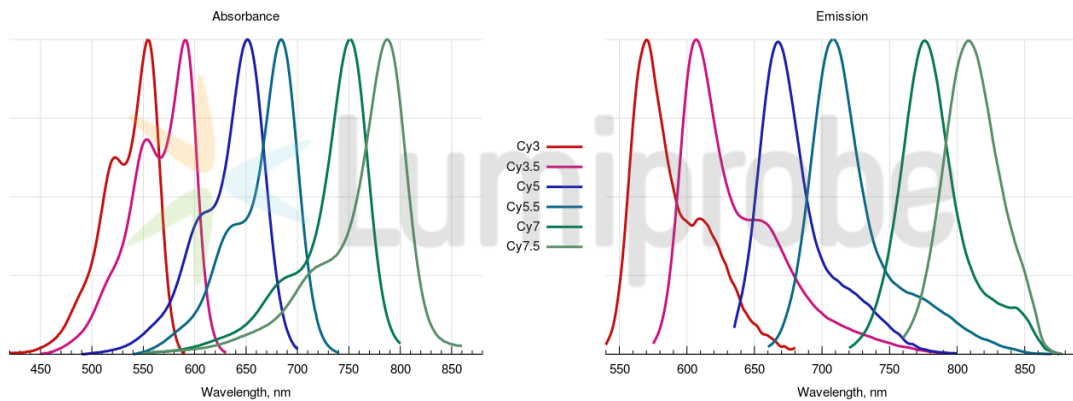
## 1.4 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ - ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Όταν τα άτομα ή τα μόρια απορροφούν φως, η εισερχόμενη ενέργεια διεγείρει μία κβαντική δομή σε ένα υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο. Το είδος της διέγερσης βασίζεται στο μήκος κύματος του φωτός. Τα ηλεκτρόνια προωθούνται σε υψηλότερες τροχιές με υπεριώδες ή ορατό φως, οι δονήσεις διεγείρονται από το υπέρυθρο φως, ενώ οι περιστροφές διεγείρονται από τα μικροκύματα. Το φάσμα απορρόφησης αναπαριστά την απορρόφηση του φωτός συναρτήσει του μήκους κύματος. Το φάσμα ενός ατόμου ή μορίου εξαρτάται από την δομή των ενεργειακών του επιπέδων και για το λόγο αυτό τα φάσματα απορρόφησης είναι χρήσιμα στην αναγνώριση των στοιχείων από τα οποία αποτελούνται διάφορα μείγματα. Με την χρήση του νόμου Beer Lambert είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των στοιχείων που απορροφούν σε ένα δείγμα.

Το φάσμα απορρόφησης ενός σώματος είναι εικόνα αναφερόμενη σε συγκεκριμένο σώμα. Δημιουργείται εφόσον στο διαφανές αυτό σώμα προσπέσει λευκό φως και στη συνέχεια οι ακτινοβολίες που θα περάσουν από το διαφανές σώμα και δεν θα απορροφηθούν προσπέσουν στη σχισμή και μετά στο πρίσμα του φασματοφωτόμετρου.

Ως φάσμα απορρόφησης ενός διαφανούς σώματος ορίζεται το φάσμα της ακτινοβολίας η οποία διέρχεται από αυτό μετά την πρόσπτωση λευκού φωτός. Για να πάρουμε δηλαδή ένα φάσμα απορρόφησης η προϋπόθεση είναι να διαθέτουμε μία πηγή λευκού φωτός, ένα φασματοφωτόμετρο και βέβαια το σώμα που μας ενδιαφέρει να είναι διαφανές. Το λευκό φως όταν διέλθει δια μέσου κάποιου διαφανούς σώματος (στερεού, υγρού ή αερίου) υφίσταται επιλεκτική απορρόφηση ορισμένων ακτινοβολιών του. Επομένως αν αναλύσουμε με φασματοφωτόμετρο το φως παρατηρούμε ότι το φάσμα αυτού είναι σε κάποιες περιοχές ασθενέστερο ή και λείπουν εντελώς ορισμένες ακτινοβολίες. Αυτά τα φάσματα καλούνται φάσματα απορρόφησης και διακρίνονται σε συνεχή και γραμμικά φάσματα απορρόφησης.

## ABSORBANCE AND EMISSION SPECTRA OF NON-SULFONATED CYANINE DYES



**Εικ. 6:** Το φάσμα απορρόφησης στα αριστερά και δεξιά το φάσμα εκπομπής χρωστικών non – sulfonated cyanine [www.lumiprobe.com]

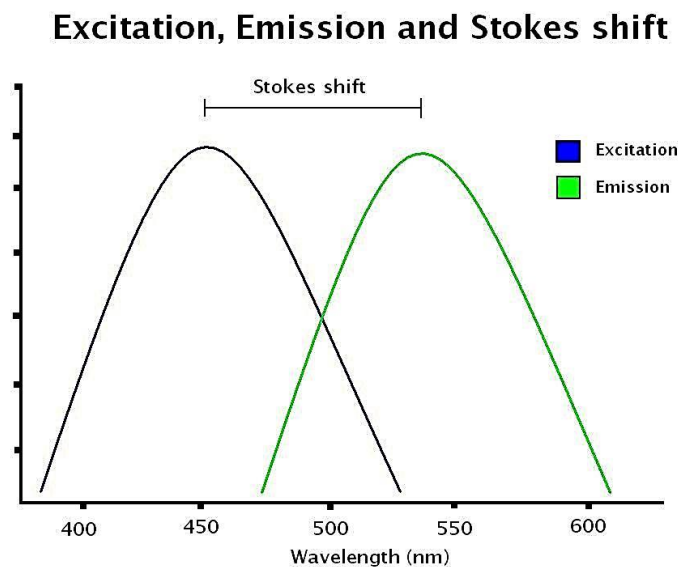
### 1.5 ΦΑΣΜΑ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ

Το φάσμα διέγερσης είναι ένα μέτρο της σχετικής ικανότητας διαφορετικών μήκων κύματος φωτός να διεγείρουν το φθορισμό. Όπως συμβαίνει με το φάσμα εκπομπής έτσι και το φάσμα διέγερσης παρουσιάζει παραπάνω από ένα peak στη γραφική του παράσταση. Μας παρουσιάζει ποια είναι τα κατάλληλα μήκη κύματος του φωτός ώστε να κάνει μία ουσία να φθορίζει. Το φάσμα διέγερσης είναι δύσκολο στο να μετρήσει χωρίς τη βοήθεια εξειδικευμένων οργάνων μέτρησης. Για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση θα πρέπει να μεταβληθεί το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός σε εξαιρετικά λεπτές προσαυξήσεις και ύστερα να μετρηθεί ανταπόκρισή τους σε φθορισμό σε κάθε μία προσαύξηση ξεχωριστά.



## 1.6 ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ STOKES

Ο Sir George Gabriel Stokes (1819-1903) ήταν Ιρλανδός φυσικός, μαθηματικός και πολιτικός. Σημείωσε σημαντική πρόοδο και έκανε ανακαλύψεις στο πεδίο της οπτικής επιστήμης, του φωτός και της χημείας. Η δουλειά του στον τομέα του φθορισμού δημοσιεύτηκε το 1852 (On the Change of Refrangibility of Light). Προς τιμήν του ονομάστηκε το λεγόμενο Stokes Shift. Πρόκειται για μία διαφορά σε νανόμετρα μεταξύ της μέγιστης κορυφής διέγερσης των μήκων κύματος και της μέγιστης κορυφής εκπομπής τους.



**Εικ. 7:** Ιδανικό γράφημα που απεικονίζει την ιδέα του φάσματος διέγερσης φθορισμού και εκπομπής καθώς και τη μετατόπιση Stokes.

Ως μετατόπιση Stokes αναφέρεται η διαφορά στο μήκος κύματος ανάμεσα στο μέγιστο της θέσης του φάσματος απορρόφησης και του φάσματος φθορισμού της ίδιας ηλεκτρονικής μετάβασης. Κατά την απορρόφηση φωτός από ένα άτομο ή μόριο παρατηρείται μετάβαση σε μια διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση. Η μετατόπιση Stokes πραγματοποιείται λόγω της απώλειας μέρους της ενέργειας που απορροφήθηκε από το μόριο, πριν από την επανεκπομπή της ως φθορισμό ή

φωσφορισμό, ανάλογα με τον χρόνο που έχει μεσολαβήσει ανάμεσα στην απορρόφηση και την επανεκπομπή. Η ενέργεια που χάνεται είναι συνήθως υπό την μορφή θερμικής ενέργειας. Κάθε φθορίζουσα ουσία διαθέτει μία διακριτή και προσωπική μετατόπιση Stokes. Η αξία αυτή του μήκους κύματος μας ενδιαφέρει καθώς καθορίζει πόσο καλή είναι μία φθορίζουσα ουσία για τη μελέτη του φθορισμού.

## **1.7 ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ**

Κβαντική απόδοση χαρακτηρίζεται ο λόγος των φωτονίων που εκπέμπονται μέσω φθορισμού προς τα φωτόνια που απορροφούνται από μία χρωστική. Όσο υψηλότερη η κβαντική απόδοση μιας χρωστικής ουσίας τόσο περισσότερο αποδοτική η ουσία αυτή στο να απορροφά φθορίζον φως. Η κβαντική απόδοση δίνεται είτε σαν συνάρτηση του μήκους κύματος ή συναρτήσει της ενέργειας. Εάν όλα τα φωτόνια ενός μήκους κύματος απορροφηθούν και οι φορείς μειονότητας που προκύπτουν συλληχθούν, τότε η κβαντική απόδοση στο συγκεκριμένο μήκος κύματος είναι μοναδιαία. Λόγω του ενεργειακού χάσματος, η κβαντική απόδοση για τα φωτόνια με ενέργεια κάτω του ενεργειακού χάσματος είναι μηδέν.

## **1.8 ΦΑΣΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΚΡΙΣΗ**

Η φασματική απόκριση είναι παρόμοια σαν ιδέα με την κβαντική απόδοση. Η κβαντική απόδοση δίνει τον αριθμό της παραγωγής ηλεκτρονίων από το φωτοβολταϊκό συγκρινόμενο με τον αριθμό των φωτονίων που προσπίπτουν, ενώ η φασματική απόκριση είναι ο λόγος του ρεύματος που παράγεται από το ηλιακό κύτταρο προς την ενέργεια που προσπίπτει επάνω στο ηλιακό κύτταρο. Η φασματική απόκριση μειώνεται σε μικρά μήκη κύματος φωτονίων. Σε αυτά τα μήκη κύματος κάθε φωτόνιο έχει μεγάλη ενέργεια και συνεπώς ο λόγος των φωτονίων προς την ενέργεια μειώνεται. Οποιαδήποτε ενέργεια πάνω από την ενέργεια ενεργειακού χάσματος δεν χρησιμοποιείται από το ηλιακό κύτταρο και αντ' αυτού το θερμαίνει.

## **1.9 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ**

Όταν το φως διαπεράσει ένα υλικό ή ανακλαστεί από την επιφάνειά του η ένταση της δέσμης φωτός είναι εξασθενημένη. Η φασματοσκοπία είναι το μέτρο αυτής της εξασθένισης. Μπορούν να γίνουν μετρήσεις απορρόφησης ενός μήκους κύματος ή σε μια εκτεταμένη περιοχή του φάσματος. Συνήθως εφαρμόζεται σε μόρια σε διάλυμα σε μια κυψελίδα. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τον χαρακτηρισμό υλικών όπως χρωστικές ουσίες, επιστρώσεις, παράθυρα, και φίλτρα.

## **1.10 ΕΠΑΝΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ**

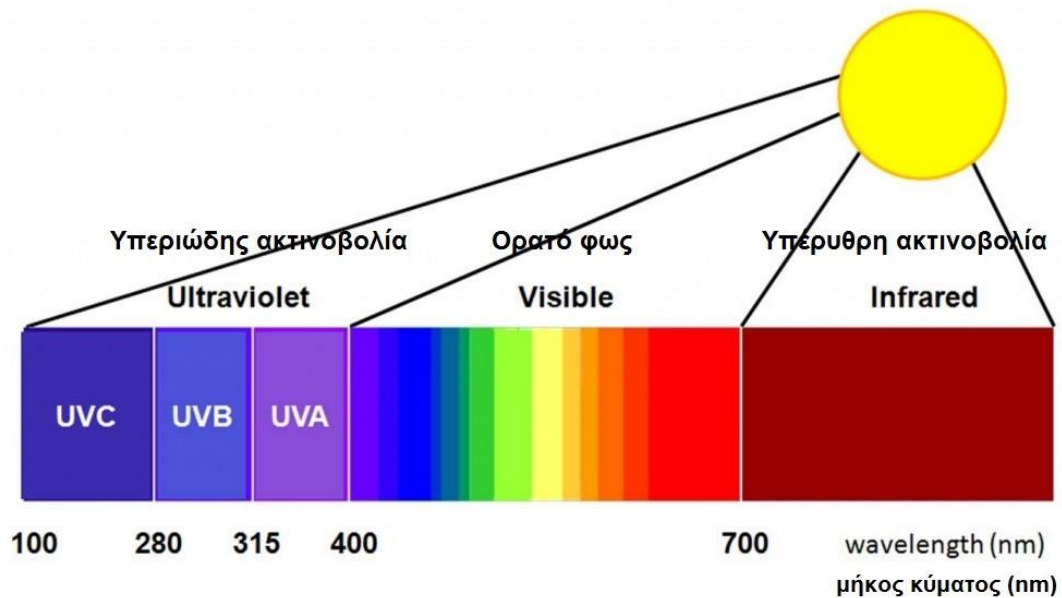
Επαναπορρόφηση ονομάζεται η απορρόφηση φωτονίων από την φωταυγάζουσα ουσία στην περιοχή όπου οι δεσμοί απορρόφησης και φωταύγειας επικαλύπτονται. Η ένταση της φωταύγειας στο μέρος των βραχέων κυμάτων του φάσματος είναι εξαιρετικά αδύναμη.

## **1.11 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ**

Η υπέρυθη ακτινοβολία είναι τμήμα του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Εικ. 8) . Τοποθετείται ως μικρότερη συχνότητα στην προέκταση της κόκκινης ορατής ακτινοβολίας δηλαδή «υπό του ερυθρού» και για αυτό το λόγο ονομάζεται υπέρυθη. Το μήκος κύματός της κυμαίνεται από το 1 χιλιοστό έως τα 700 νανόμετρα (nm), όπου ξεκινά το ορατό φάσμα. Είναι η χαμηλότερη ενεργειακή δέσμη φωτός και μπορεί να γίνει ορατή κάνοντας χρήση ειδικών καμερών οι οποίες μεταφράζουν την υπέρυθη ακτινοβολία σε χρώματα ορατά στα ανθρώπινα μάτια. Μπορούμε να αναγνωρίσουμε αυτό τον τύπο φωτός μέσω της θερμότητας.

Ο ήλιος παράγει ενέργεια ενώ το πιο σημαντικό μέρος της ενέργειάς του εκτίθεται αναξιοποίητο στο υπέρυθρο τμήμα του φάσματος. Τα κύματα των υπερέρυθρων

ακτινών εκπέμπονται από τα θερμά σώματα και απορροφώνται επιλεκτικά από τα περισσότερα υλικά αυξάνοντας τη θερμοκρασία τους. Επίσης διέρχονται μέσα από την ομίχλη και τα σύννεφα καθώς δεν απορροφώνται από αέρια



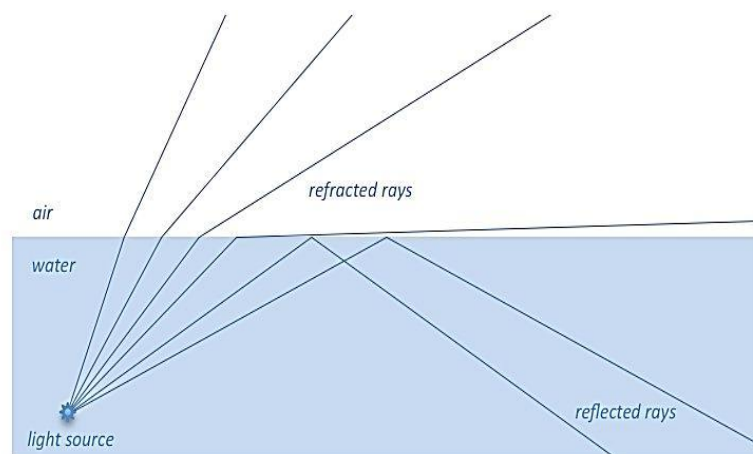
**Εικ. 8:** Η θέση των υπέρυθρων ακτινών στο φάσμα των ακτινοβολιών [Πηγή: *cosmaqua.gr*]

## 1.12 ΚΥΜΑΤΟΔΗΓΟΣ

Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα αν ακτινοβοληθούν κατάλληλα διέρχονται από ένα σημείο σε ένα άλλο. Κυματοδηγός ονομάζεται μία διάταξη που χρησιμοποιείται για τη μεταφορά των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων. Οι κυματοδηγοί είναι καλύτεροι από τις γραμμές μεταφοράς, γιατί έχουν μικρότερες απώλειες στις υψηλές συχνότητες.

### 1.13 ΟΛΙΚΗ ΑΝΑΚΛΑΣΗ

Ολική ανάκλαση ή ολική εσωτερική ανάκλαση, ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο ένα διαδιδόμενο κύμα ανακλάται κατά 100% προσπίπτοντας σε επιφάνεια που χωρίζει δύο διαφανή οπτικά μέσα (Εικ. 9). Βασική συνθήκη για να παρατηρηθεί η ολική ανάκλαση είναι να έχουμε διάδοση από ένα μέσο σε ένα άλλο με μικρότερο δείκτη διάθλασης καθώς η γωνία πρόσπτωσης, μετρούμενη από μία κάθετη στην επιφάνεια, να είναι μεγαλύτερη από την οριακή γωνία. Το παραπάνω φαινόμενο εκτός από την οπτική περιοχή, παρατηρείται σε όλα τα ηλεκτρομαγνητικά αλλά ακόμη και στα ηχητικά κύματα [4 el.wikipedia.org].



**Εικ. 9:** Ολική εσωτερική ανάκλαση ηλιακών ακτινών που διαπερνούν ένα μέσο κατευθυνόμενες σε ένα άλλο με διαφορετικό συντελεστή διάθλασης (από το νερό στον αέρα).



## 2. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΕΣ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΜΕΣΩ ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ

Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια, πραγματοποιείται με τη χρήση φωτοβολταϊκών συστημάτων. Σημαντική έρευνα ωστόσο λαμβάνει χώρα στον τομέα των φωτοβολταϊκών με στόχο την ενίσχυση της αποδοτικότητας τους και συνεχώς εξελίσσεται θετικά προς αυτή την κατεύθυνση. Μία εναλλακτική κατεύθυνση προκειμένου να αυξηθεί η παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος από τον ήλιο είναι η προσπάθεια αύξησης της έντασης του ηλιακού φωτός που προσπίπτει στο φωτοβολταϊκό κύτταρο. Αρκετές είναι οι τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί ως τώρα με στόχο την συγκέντρωση της ηλιακής ακτινοβολίας στα φωτοβολταϊκά, ωστόσο οι περισσότερες από αυτές τις τεχνικές μειονεκτούν σε μεγάλο βαθμό ως προς το γεγονός ότι λειτουργούν μόνο στην περίπτωση της άμεσης ηλιακής ακτινοβολίας. Σε χώρες που κατά τη διάρκεια του χρόνου παρατηρείται περισσότερο να υπάρχει αυξημένη συννεφιά, άρα και περισσότερη διάχυτη ακτινοβολία, τα συστήματα αυτά υπολειτουργούν και φυσικά το κόστος παραγωγής τους είναι ιδιαίτερα υψηλό.

Τις τρεις τελευταίες δεκαετίες η ιδέα των συγκεντρωτών ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας (Luminescent Solar Concentrators) έχει βρει έδαφος ανάπτυξης σαν μία εναλλακτική λύση στο πρόβλημα που περιγράψαμε προηγουμένως, καθώς έχουν τη δυνατότητα συλλογής της άμεσης και ταυτόχρονα της διάχυτης ακτινοβολίας σε ένα συγκεκριμένο σημείο. Αναλυτικότερα, οι συγκεντρωτές ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας για φωτοβολταϊκά κρυσταλλικού πυριτίου είναι μία διάταξη συγκέντρωσης φωτός που αποτελείται από έναν οπτικό κυματοδηγό που εμπεριέχει μία μήτρα με φθορίζοντα στοιχεία και ανταποκρίνεται στην προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία εκπέμποντας φως μετατοπισμένης συχνότητας. Αυτό το φως παράγει ηλεκτρική ενέργεια σε μικρά φωτοβολταϊκά κύτταρα που είναι συνδεδεμένα στις ακμές του κυματοδηγού με πρωτεύοντα στόχο τη σημαντική μείωση του κόστους της αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας. Αποτελούν μία εναλλακτική ιδέα των συσκευών ημιαγωγών και φέρουν όλα τα θετικά χαρακτηριστικά των συστημάτων συγκέντρωσης επιτρέποντας ταυτόχρονα τη χρήση τους στο δομημένο περιβάλλον.

Διαθέτουν πολλά πλεονεκτήματα συγκρινόμενα με συγκεντρωτές που χρησιμοποιούν καθρέπτες και φακούς. Πρώτον, φθηνά και άφθονα είναι τα υλικά που

μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να απορροφηθεί και να συγκεντρωθεί το ηλιακό φως. Δεύτερον, σε αντίθεση με τους γεωμετρικούς συμπυκνωτές, οι LSC συγκεντρώνουν τόσο την άμεση ακτινοβολία όσο και το διάχυτο φως, καθιστώντας περιττά τα ακριβά συστήματα παρακολούθησης του ήλιου (Sun Trackers). Η ιδιότητα της συγκέντρωσης της άμεσης αλλά και της διάχυτης ακτινοβολίας τους καθιστά ευέλικτους στο να προσαρμοστούν στις περισσότερες γεωγραφικές περιοχές και στα περισσότερα κτίρια με διαφορετικές απαιτήσεις το κάθε ένα. Ένα τρίτο τους πλεονέκτημα είναι ότι έχουν την ικανότητα να διαχωρίσουν το ηλιακό φάσμα σε δύο ή σε περισσότερα μέρη. Τέλος, τα φωτοβολταϊκά κύτταρα μπορούν να δεχθούν «ψυχρά» φωτόνια και να δουλέψουν επαρκώς και τα προβλήματα απαγωγής της θερμότητας μειώνονται. Ως προς την εφαρμογή τους σε κτίρια, η ποσότητα και το κόστος αντανακλαστικών φίλτρων που ως συνήθως χρησιμοποιούνται στα παράθυρα μπορεί να μειωθεί με τη χρήση LSCs.



**Εικ. 10:** Πρόσοψη με χρήση LSC, Μουσείου Σύγχρονης Τέχνης Καστίλλης και Λεόν (MUSAC), Λεόν – Ισπανία (Πηγή: domes-architecture.com)

Οι LCS αναπτύχθηκαν με στόχο να αποτελέσουν μία εναλλακτική προσέγγιση μείωσης του κόστους των φωτοβολταϊκών. Το κόστος παραγωγής τους είναι αρκετά χαμηλό σχετικά με αυτό των φωτοβολταϊκών. Εφόσον η άμεση και η διάχυτη



ακτινοβολία συγκεντρώνονται χωρίς τη βοήθεια συσκευών εντοπισμού, μικρότερης κλίμακας φωτοβολταϊκά κύτταρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Επίσης, οι LCS αποτελούν ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον στοιχείο στον τομέα των εφαρμογών που μπορούν να ενσωματωθούν σε κτίρια (Εικ. 10). Υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής τους σαν στοιχείο πρόσοψης ή στέγης σε πολλές αποχρώσεις και σχήματα σύμφωνα με τις προτιμήσεις των αρχιτεκτόνων.

## 2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η έννοια των LCS προτείνεται τη δεκαετία του 1970 και χρησιμοποιείται αρχικά σε μετρητές σπινθηρισμού για την επιστήμη της ατομικής φυσικής. Μέχρι και τις αρχές της δεκαετίας του 1980 η τεχνολογία αυτή ερευνάται εντατικά ώσπου παρεμποδίζεται η περαιτέρω ανάπτυξή της λόγω των περιορισμών που επιφέρουν οι φθορίζουσες οργανικές χρωστικές. Η μέγιστη απόδοση το 1980, επιτυγχάνεται στο 4% για μία μεγάλη επιφάνεια (40 cm x 40 cm x 0.3 cm) συστήματος LCS που αποτελείται από μία μικρού μήκους κύματος πλάκας εκπομπής συνδεδεμένης με φωτοβολταϊκά από αρσενιούχο γάλιο (GaAs) επάνω από μία δεύτερη πλάκα μεγάλου μήκους κύματος συζευγμένης με φωτοβολταϊκά πυριτίου (Si) με μεταξύ τους διάκενο αέρος [V. Wittwer, W. Stahl, and A. Goetzberger].

Το 1980 ο Friedman, με ένα πλαίσιο από ηλιακά κύτταρα πυριτίου σε συνδυασμό με την τεχνολογία λεπτού υμενίου και χρωστικών προσέγγισε απόδοση  $\eta_{LSC}=3.2\%$  σε διαστάσεις (14 cm x 14 cm x 0.3 cm) ενώ με κύτταρα από αρσενιούχο γάλιο σημειώθηκε απόδοση  $\eta_{LSC}=4.5\%$  [Fluorescent planar concentrators. *Sol. Energy Mater.*, 11(3):187–197, 1984, P.S. Friedman. *Progress on the development of luminescent solar concentrators. In Proc. SPIE Role of electro-optics in photovoltaic conversion technology, volume 248, pages 98–104, 1980*].

Πρόσφατα σε μία δημοσίευση των Slooff et. al [L.H. Slooff, E.E. Bende, A.R. Burgers, T. Budel, M. Pravettoni, R.P. Kenny, E.D. Dunlop, and A. B'uchtemann. *A luminescent solar concentrator with 7.1 % power conversion efficiency. Phys. Stat. Sol. (RRL)*, 2(6):257–259, 2008] επιτεύχθηκε απόδοση  $\eta_{LSC}=7.1\%$  χρησιμοποιώντας φωτοβολταϊκά από αρσενιούχο γάλιο (GaAs) και οι Goldschmidt

et.al. [J.C.Goldschmidt, M. Peters, A. Bösch, H. Helmers, F. Dimroth, S.W. Glunz, and G. Willeke. *Increasing the efficiency of fluorescent concentrator systems. Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93:176–182, 2009] κατέγραψαν απόδοση  $\eta_{LSC}=6.7\%$  με φωτοβολταϊκά από γαλιο-ίνδιο-φωσφίδιο (GaInP). Σημειώνεται ότι η καταγραφή αυτών των υψηλών σχετικά αποδόσεων ευθύνεται στο μικρό μέγεθος των πλαισίων που χρησιμοποιήθηκε στην εκάστοτε περίπτωση (5 cm x 5 cm x 0.5 cm και 2 cm x 2 cm x 0.6 cm, αντίστοιχα) καθώς επίσης και στη χρήση ενός ανακλαστήρα της διάχυτης ακτινοβολίας τοποθετημένου στο πίσω μέρος του πλαισίου.

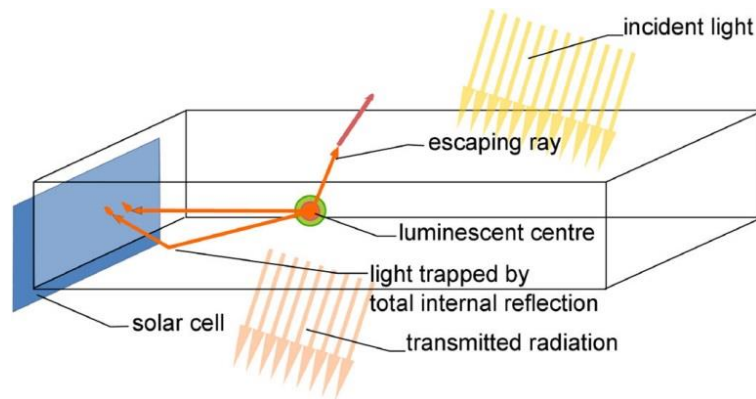
Οι πρώτοι ερευνητές της ιδέας των LSC, χρησιμοποίησαν σαν κύριο υλικό τους χρωστικές οι οποίες προορίζονταν για χρήση λέιζερ (dye lasers) όπως rhodamine 6G, DCM και coumarin. Οι εν λόγω χρωστικές ήταν ευρέως διαδεδομένες για τις τότε καταπληκτικές ιδιότητές τους και την ευρεία διαθεσιμότητά τους. Λόγω όμως της ανάπτυξης της τεχνολογίας, νέα υλικά, πέραν των χρωστικών μελετήθηκαν και οι βελτιωμένες ιδιότητές τους αναλύονται στα επόμενα υποκεφάλαια καθώς επίσης παραθέτονται και τα αποτελέσματα των σχετικών ερευνών που αφορούν την απόδοσή τους .

## 2.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Οι ηλιακοί συγκεντρωτές μέσω φωταύγειας (LCS) δημιουργήθηκαν με στόχο την επιθυμία να εκμεταλλευτούν τα θετικά χαρακτηριστικά ενός συγκεντρωτή ηλιακής ενέργειας, δηλαδή να συλλέγουν φως από μία μεγάλη περιοχή και να την συγκεντρώνουν σε μία μικρότερη περιοχή, ταυτόχρονα όμως να αποφύγουν τα μειονεκτήματα. Έχουν τη δυνατότητα να συλλέγουν τόσο την άμεση όσο και την διάχυτη ηλιακή ακτινοβολία χωρίς τη βοήθεια κάποιας συσκευής εντοπισμού και εντάσσονται με αυτό τον τρόπο εύκολα στο σύγχρονο αστικό περιβάλλον.

Ο βασικός σχεδιασμός ενός συγκεντρωτή ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας (Εικ. 11) επιτρέπει στο ηλιακό φως να διεισδύει στην επιφάνεια ενός κυματοδηγού χαμηλού κόστους, συνήθως πλαστικού ή γυάλινου. Στη συνέχεια αυτό το φως απορροφάται από φθορίζουσες ουσίες που είναι ενσωματωμένες στη μήτρα της διάταξης των LCSs. Οι «βοηθητικές» αυτές ουσίες είτε είναι ενσωματωμένες στον

κυματοδηγό ή απλά τοποθετούνται με ένα ξεχωριστό υμένιο επάνω στην επιφάνειά του. Έχουν την ικανότητα να απορροφούν την εισερχόμενη ακτινοβολία και να την εκπέμπουν ισοτροπικά σε ένα μήκος κύματος μετατοπισμένο στο ερυθρό χρώμα με μεγάλη κβαντική απόδοση. Το απορροφούν φως δηλαδή, επανεκπέμπεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και ένα τμήμα αυτού παγιδεύεται στον κυματοδηγό μέσω της ολικής ανάκλασης που πραγματοποιείται και συγκεντρώνεται στις άκρες του LCS.



**Εικ. 11:** Σχηματική τρισδιάστατη όψη μιας διάταξης luminescent concentrator [Πηγή: <http://spie.org>]

Μικρά φωτοβολταϊκά κύτταρα είναι προσαρτημένα περιμετρικά του συγκεντρωτή και συλλέγουν το εκπεμπόμενο φως και το μετατρέπουν σε ηλεκτρισμό. Δημιουργείται μία παράλληλη ηλιακή μονάδα, ένας τύπος ηλιακού πάνελ που χρησιμοποιεί δύο είδη κυττάρων για να παγιδεύσει περισσότερη ενέργεια από το ηλιακό φως από ότι θα μπορούσε ένα κύτταρο. Τα διαφορετικά μήκη κύματος του ηλιακού φωτός φέρουν και διαφορετικά ποσά ενέργειας. Η υπεριώδης ακτινοβολία κατέχει το υψηλότερο ποσοστό ενώ η υπέρυθη το χαμηλότερο. Τα ηλιακά κύτταρα έχουν βελτιστοποιηθεί για συγκεκριμένα χρώματα. Στην ιδανική περίπτωση, ένας συνδυασμός κυττάρων για διαφορετικά μήκη κύματος θα απέφερε τα μέγιστα στη συλλογή του ηλιακού φωτός, προσέγγιση όμως που παραμένει αρκετά δαπανηρή για να περάσει στην πράξη.

## 2.3 ΥΛΙΚΑ

Η τεχνολογία των ηλιακών συγκεντρωτών (LSC) μέσω φωταύγειας μελετάται περίπου εδώ και τρεις δεκαετίες αλλά η πρακτική τους εφαρμογή περιορίζεται λόγω της ποιότητας των διαθέσιμων υλικών. Ιδιαίτερως περιοριστική είναι η ικανότητά τους να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία και να την εκπέμπουν εκ νέου σε ωφέλιμα μήκη κύματος.

Η επιστήμη της μοριακής μηχανικής έχει μελετήσει και αντιμετωπίζει αυτά τα ζητήματα των υλικών προσφέροντας μία νέα κατηγορία υλικών ικανή να ξεπεράσει όλα αυτά τα προβλήματα και να φέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα στον τομέα. Με προσεκτικό έλεγχο που πραγματοποιείται στις χημικές αντιδράσεις ενός διαλύματος, οι επιστήμονες είναι σε θέση να δημιουργήσουν κρυστάλλους νανομετρικής κλίμακας ημιαγώγιμου υλικού που απορροφούν και εκπέμπουν το φως ιδιαίτερα αποτελεσματικά. Επιπλέον, σύμφωνα με έρευνες θα μπορούν να δημιουργήσουν μεγαλύτερες υβριδικές δομές που ενσωματώνουν περισσότερα από ένα τύπο υλικού, και θα μπορούν να ελέγχουν το μέγεθος και το σχήμα αυτών. Ο έλεγχος αυτός στη δομή των υλικών, καθιστά δυνατή την δημιουργία των χρωμάτων του φωτός που απορροφάται και εκπέμπεται από τα υλικά ιδίως στο προηγούμενο απρόσιτο φάσμα του υπερύθρου [*Optimizing luminescent solar concentrator design, Hermilo Hernandez-Noyola, David H. Potterveld, Roy J. Holt and Seth B. Darling, 2011*].

Τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως στην τεχνολογία των LSC είναι οποιαδήποτε φθορίζουσα ουσία είτε ανόργανη, όπως οι ημιαγωγοί, ή οργανική. Οι φθορίζουσες ουσίες αποτελούν την κινητήριο δύναμη για την πραγματοποίηση της επιθυμητής συγκέντρωσης στη διάταξη των ηλιακών συγκεντρωτών μέσω φωταύγειας. Λόγω της απορρόφησής τους και της επανεκπομπής αποσυνδέουν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία από το φως εκπομπής υπερνικώντας τους περιορισμούς της Γεωμετρικής Οπτικής στην παγίδευση του φωτός μέσω κυματοδήγησης. Η απορρόφηση και η επανεκπομπή αλλάζουν την εντροπία (*εσωτερική τάση ενός συστήματος να τροποποιήσει την διαμέριση των ενεργειακών καταστάσεων των σωματιδίων που το αποτελούν*) του συστήματος LSC επομένως μπορούν να επιτευχθούν υψηλότερες συγκεντρώσεις, πάντα σε συμφωνία με τους θερμοδυναμικούς νόμους.

Σύμφωνα με τους νόμους της θερμοδυναμικής η μέγιστη εφικτή συγκέντρωση ενός κυματοδηγού καθορίζεται από τη μετατόπιση Stokes της φθορίζουσας ουσίας που χρησιμοποιείται στην εκάστοτε περίπτωση. Επίσης η χρήση της φθορίζουσας ουσίας καθορίζει και την αποτελεσματικότητα της μεταφοράς του φωτός. Επομένως, συνδυάζοντας την ανάγκη για μέγιστη συγκέντρωση φωτός, μέγιστη απόδοση και για όσο το δυνατόν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής οι φθορίζουσες ουσίες αποτελούν με βεβαιότητα, την πιο σημαντική συνιστώσα της διάταξης που μελετάται σε αυτή την έρευνα. Η αποτελεσματικότητά τους θα πρέπει να συναντά τις ακόλουθες απαιτήσεις:

- Ευρεία φασματική απορρόφηση
- Υψηλή απόδοση απορρόφησης σε όλο το φάσμα απορρόφησης
- Μεγάλη μετατόπιση Stokes
- Υψηλή απόδοση φωταύγειας (κβαντική απόδοση)
- Να συνδυάζει τα φωτόνια που εκπέμπονται με τη φασματική απόκριση των φωτοβολταϊκών κυττάρων
- Να παρουσιάζει μία καλή διαλυτότητα

Μία μεγάλη γκάμα φθορίζουσών ουσιών έχει μελετηθεί σε μία προσπάθεια προσέγγισης των παραπάνω απαιτήσεων. Αυτές οι ουσίες κατανέμονται σε τρεις κατηγορίες:

1. τις οργανικές χρωστικές
2. τις κβαντικές τελείες (κουκίδες)
3. τα ιόντα σπάνιων γαιών

### 2.3.1 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Από την εποχή που οι πρώτες έρευνες πάνω στους LSCs έκαναν την εμφάνισή τους οι οργανικές χρωστικές μελετήθηκαν αρχικά σαν την πιο αποτελεσματική φθορίζουσα ουσία (Εικ. 12). Η εξαιρετική διαλυτότητά τους, οι υψηλές αποδόσεις φθορισμού και οι μεγάλοι συντελεστές απορρόφησης που παρουσιάζουν είναι οι σημαντικοί παράγοντες που καθιέρωσαν τις οργανικές χρωστικές σαν πρώτη επιλογή φθορίζουσας ουσίας κατά το παρελθόν.

Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση ενός LSC με φωτοβολταϊκά πυριτίου χρησιμοποιώντας μια χρωστική, η χρωστική αυτή θα πρέπει να διαθέτει τις κατάλληλες ιδιότητες. Το φάσμα εκπομπής της θα πρέπει ιδανικά να τοποθετείται στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος όπου η φασματική απόκριση των φωτοβολταϊκών πυριτίου είναι η μεγαλύτερη. Εν τούτοις, μία αύξηση στο φάσμα εκπομπής της χρησιμοποιούμενης χρωστικής συνοδεύεται αναπόφευκτα από μία μείωση της κβαντικής της απόδοσης [A. Zastrow. *The physics and applications of fluorescent concentrators: A review. In Proc. SPIE, volume 2255, pages 534 -547, 1994*]. Χαρακτηριστική ένδειξη αυτού του συμπεράσματος αποτελεί το γράφημα που εξέδωσε ο Zastrow, το οποίο περιγράφει την κβαντική απόδοση μίας γκάμας διαφορετικών χρωστικών «εναντίον» του μεγίστου μήκους κύματος εκπομπής αυτών. Η μείωση που παρατηρείται στο γράφημα αποδίδεται στην αυξημένη πιθανότητα μη-ακτινοβολούμενης αποσύνθεσης που πραγματοποιείται στα μεγαλύτερα μήκη κύματος και στη μειωμένη πιθανότητα των ακτινοβολούμενων μεταβάσεων. Έχει αποδειχτεί πως η δευτερίωση (κάθε παραλλαγή χημικού στοιχείου που φέρει ίδιο ατομικό αριθμό αλλά διαφορετική μάζα με συνέπεια να κατέχει ίδια θέση στον περιοδικό πίνακα.) του αρχικού μορίου της χρωστικής ή του διαλύτη μπορεί να επιφέρει μία αύξηση της κβαντικής απόδοσης [A. Zastrow, K. Heidler, R.E. Sah, V. Wittwer, and A. Goetzberger. *On the conversion of solar radiation with fluorescent planar concentrators (FPCs). In Proceedings of the 3rd International Photovoltaic Solar Energy Conference, Cannes, France, pages 413 - 417, 1980*].



**Εικ. 12:** Χρωστικές με φθορίζοντα στοιχεία, φωτισμένες στο υπέρυθρο μήκος κύματος.

Οι οργανικές χρωστικές είναι έγχρωμες ουσίες που εφαρμόζονται γενικώς σε υδατικά διαλύματα. Έχουν ευρεία ζώνη απορρόφησης και υψηλή συγκέντρωση. Στην τεχνολογία των LSC οι οργανικές χρωστικές που έχουν μελετηθεί σαν πιθανά συστατικά τους ανήκουν στις ακόλουθες μοριακές κατηγορίες:

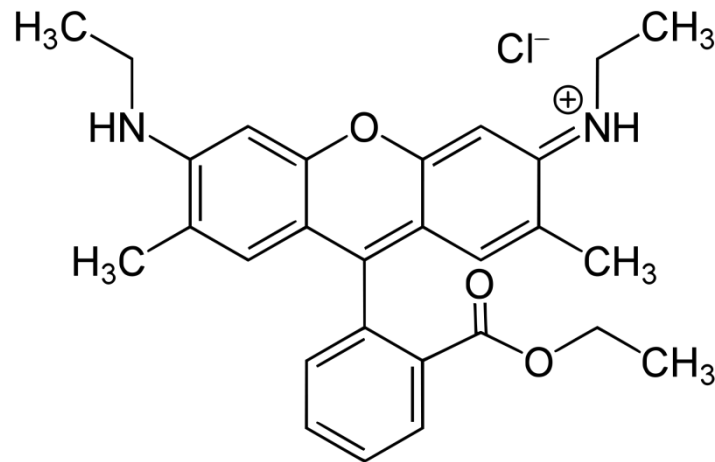
- κουμαρίνες ( $C_9H_6O_2$ ),
- bipyridines
- dicarbocyanine iodides
- dicyano methylenes
- τις πολυμεθίνες (Polymethines),
- τις μεροκυανίνες (merocyanines) βασισμένες στο μηλονονιτρίλιο ( $NCCH_2CN$ ),
- τις λακτόνες (Lactones),
- naphthalimides
- οξαζίνες (Oxazines),

- τα περυλένια (perylene) ( $C_{20}H_{12}$ ),
- perylene bisimides,
- perylene bisimidazoles,
- phthalocyanines ( $H_2Pc$ ),
- πορφυρίνες (porphyrins),
- πρωτεϊνούχα σύμπλοκα – φυκοβιλισωματα (Phycobilisomes),
- φθορενόνες (Fluorenone),
- pyrromethenes,
- ροδαμίνες (Rhodamine),
- sulforhodamines,
- παράγωγα tetramine από tetracyano - p- quinonedimethane,
- thioxanthenes,
- isoviolanthrenes.
- Απροσδιόριστες χρωστικές όπως BASF K1, BASF K27 και BASF Lpero.

Οι πλέον συνηθισμένες σε χρήση χρωστικές είναι οι rhodamines, coumarins, και τα παράγωγα των perylene (bisimides). Οι Rhodamines, όπως η Rhodamine 6G, και οι coumarins, όπως Coumarin 6 (επίσης γνωστή σαν Coumarin 540), ανήκουν στην ομάδα των χρωστικών που αναφέρθηκαν πρώτες κατά τα πρώιμα στάδια της έρευνας των LSCs ενώ οι perylenes και οι perylenebisimides αναφέρονται κυρίως σε πιο πρόσφατα papers. Σύμφωνα με τις ιδιότητες αυτών των χρωστικών, οι περισσότερες από αυτές, όπως οι Rhodamines, παρουσιάζουν υψηλή κβαντική απόδοση φωταύγειας (Εικ. 9), υψηλούς συντελεστές μοριακής απορρόφησης και οι ζώνες απορρόφησης τους καλύπτουν την περιοχή μεταξύ 350 - 620 νανόμετρα (nm). Ταυτόχρονα όμως παρουσιάζεται μικρό Stokes shift. Ένα μικρό Stokes shift οδηγεί σε επαναπορρόφηση και συνεπώς αυξάνει τις απώλειες του LSC, τόσο τις απώλειες της επιφάνειας όσο και τις κβαντικές απώλειες. Για την χρωστική Rhodamine 6G, (Εικ.13) η φωταύγεια μειώθηκε όταν αυτή ενσωματώθηκε σε polymethylmethacrylate



(PMMA) [J. M. Drake, M. L. Lesiecki, J. Sansregret, W. R. L. Thomas, *Appl. Optics* 1982, 21, 2945]



**Εικ. 13:** Μοριακή δομή της Rhodamine 6G.

Σε άλλους τύπους χρωστικών ουσιών, όπως στην Coumarin 540 και στην Dicyanomethylene (DCM), παρατηρήθηκε πως όταν ενσωματώνονται σε μήτρα στερεού PMMA η φωταύγεια αυξάνεται πιθανώς λόγω μοριακής ακαμψίας η οποία περιορίζει την μη ακτινοβολούμενη αποδιέγερση του μορίου στην κατάσταση διέγερσης ή την απομόνωση από χημικές ρίζες ή άλλες προσμίξεις [Michael G. Debije\* and Paul P. C. Verbunt, *Thirty Years of Luminescent Solar Concentrator Research: Solar Energy for the Built Environment*]. Οι Rhodamines 590, 575, 6G και B, επιδεικνύουν περιορισμένη φωτοσταθερότητα σε σύγκριση με άλλους τύπους μορίων χρωστικών όπως των perylenes και μερικών τύπων coumarins. Οι τελευταίες μπορούν να παρουσιάσουν μεγαλύτερο Stokes shift σε σχέση με τις rhodamines. Υπήρξαν coumarins που ελέγχθηκαν και είχαν μέτριες έως πολύ καλές κβαντικές αποδόσεις, η Coumarin Red G σημείωσε κβαντική απόδοση πάνω από 80 %, ακόμη και 87 % έχει αναφερθεί [W.G.J.H.M. van Sark et. al., 2008] ενώ η κβαντική απόδοση της coumarin 540A και CRS040 αναφέρεται στο 98 % [W.G.J.H.M. van Sark et. al., 2008, I. Baumberg et. al., 2001]. Έστω και αν η φωτοσταθερότητα των coumarins έχει αποδειχθεί να είναι καλύτερη από αυτή των rhodamines, έχει αναφερθεί να έχουν μειωμένη σταθερότητα σε σύγκριση με χρωστικές βασισμένες στην ουσία perylene.

Οι χρωστικές τύπου perylene και τα παράγωγά τους (perylene bisimides, perylenebisimidazoles, (iso)violanthrones) είναι γνωστές για τον έντονο φθορισμό που εκπέμπουν και την καλή τους φωτοσταθερότητα. Για να βελτιωθούν οι ιδιότητες αυτής της χρωστικής προστέθηκαν νέες πλευρικές ομάδες όπως 3,4,9,10-tetracyanoperylene που όταν προστεθούν καλυτερεύουν τη φωτοσταθερότητα. Τα perylene bisimides είναι ήδη γνωστά για τον ενισχυμένο φθορισμό τους και παρουσιάζουν μία καλή φωτοσταθερότητα αλλά η διαλυτότητα που παρουσιάζουν είναι αδύναμη. Προκειμένου να βελτιωθεί η διαλυτότητά τους, προστίθενται πλευρικές ομάδες στο μίγμα των bisimides. Επιπλέον, οι χρωστικές με βάση perylene παρουσιάζουν μια υψηλή κβαντική απόδοση και μεγάλο εύρος στην φασματική απορρόφηση και εκπομπή. Ο συνδυασμός πολλαπλών χρωστικών perylene στη διάταξη LSC θα μπορούσε να επιφέρει ένα άνοιγμα στο φάσμα απορρόφησης περιλαμβάνοντας ολόκληρο το ορατό φάσμα αλλά και αύξηση των επιδόσεων της [L. R. Wilson, B. S. Richards, *Appl. Optics* 2009, 48, 212].

Οι sulforhodamines, όπως η sulforhodamine - B και η sulforhodamine – 101 παρουσιάζουν μικρό Stokes shift όπως συμβαίνει και στις προαναφερθείσες rhodamines, έχοντας ως αποτέλεσμα απανωτά περιστατικά επαναπορρόφησης [J. S. Batchelder, A. H. Zewail, T. Cole, *Appl. Optics* 1981, 20, 3733.]

Οι οργανικές χρωστικές αποτελούν το πιο απλό μέσο ενσωμάτωσης μιας φθοροφόρας ουσίας σε μία διάταξη συγκεντρωτή ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας καθώς μπορούν εύκολα να διαλυθούν σε μία ποικιλία οργανικών πολυμερών τα οποία στη συνέχεια εναποτίθενται στην επιφάνεια της διάταξης με τη μορφή ενός φιλμ. Κατά κανόνα παρουσιάζουν μια καλή διαλυτότητα στο PMMA καθώς και σε άλλες πολυμερείς υφές και καλή θερμο – φωτοσταθερότητα. Ωστόσο, ένα από τα μειονεκτήματα των οργανικών χρωστικών που έχει παρατηρηθεί και αναφερθεί, είναι το περιορισμένο εύρος της φασματικής τους απορρόφησης. Για να αυξηθεί αυτό το εύρος, αρκετές χρωστικές θα χρειαστεί να συνδυαστούν και να χρησιμοποιηθούν όπου χρειάζεται. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μία στοίβα LSCs μίας χρωστικής μέσα σε αυτή ή επάνω στον κάθε ένα κυματοδηγό ή όλες οι χρωστικές σε μία μόνο διάταξη LSC. Στην πρώτη περίπτωση, η κάθε μία πλάκα θα λειτουργήσει σαν να είναι LSC από μόνη της. Το φως που εκπέμπεται στον κώνο διαφυγής από τον ένα LSC μπορεί να διεισδύσει στο επόμενο LSC όπου εκεί μπορεί να επαναπορροφηθεί και μερικώς να επανεκπεμφθεί στον κυματοδηγό. Στην περίπτωση που όλες οι χρωστικές είναι ενσωματωμένες σε ένα LSC, όλες τους θα

απορροφήσουν ενέργεια και όλη αυτή η απορροφούμενη ενέργεια θα μεταφερθεί στη χρωστική με το πιο μικρό ενεργειακό χάσμα μέσω ακτινοβολούμενης ή μη μεταφοράς. Για τη Μεταφορά Ενέργειας λόγω Συντονισμού τα μόρια της χρωστικής θα πρέπει να είναι κοντά το ένα με το άλλο, με διαφορά λιγότερη από 10 nm, επομένως αυτό συμβαίνει όταν συναντώνται LSCs με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χρωστικών.

Η φωτοσταθερότητα αυτών των χρωστικών έχει μελετηθεί ικανοποιητικά και πολλές είναι οι δημοσιεύσεις που την αφορούν. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν οι συνθήκες υπό τις οποίες επεξεργάζεται η φθορίζουσα ουσία που χρησιμοποιείται κι έπειτα το πολυμερές περιβάλλον της. Η φωτοαποικοδόμηση χρωστικών εντός των πολυμερών υλικών προκύπτει είτε με άμεση αλληλεπίδραση του μορίου της χρωστικής με το ηλιακό φως η οποία οδηγεί σε αποσύνθεση, ή με την προσβολή πάνω στο μόριο μιας χρωστικής από διάφορα συστατικά ή λόγω αλληλεπίδρασης με μονήρης οξυγόνο. Στη δεύτερη περίπτωση, τα συστατικά που «επιτίθενται» στο μόριο είναι αυτά που παράγονται λόγω φωτομετατροπής τους από τα αρχικά μόρια της πολυμερούς μήτρας και των υπολειμματικών μορίων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια πολυμερισμού ή επεξεργασίας του υλικού της μήτρας. [*Thirty Years of Luminescent Solar Concentrator Research: Solar Energy for the Built Environment, Michael G. Debijs\* and Paul P.C. Verbunf*]. Σαν παράδειγμα, είναι δυνατόν να αναφερθεί η μείωση της φωταύγειας των χρωστικών των LSCs εξαιτίας της παρουσίας μορίων δότη και αποδέκτη στην πολυμερή μήτρα. Στην ηλιοφάνεια το μόριο της χρωστικής που βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση συρρικνώνεται σχηματίζοντας ένα σταθερό ανιόν που δεν εκπέμπει ή οξειδώνεται και σχηματίζει ένα σταθερό ανενεργό κατιόν.

Η απευθείας αλληλεπίδραση του μορίου της χρωστικής με το ηλιακό φως μπορεί να οδηγήσει σε μοριακές αλλαγές. Η φωτοχημική αποσύνθεση του μορίου της χρωστικής επιφέρει μείωση της απορρόφησης και συνεπώς μείωση της έντασης του φθορισμού ή ακόμη και σε μία μετατόπιση στο ιώδες (violet) της απορρόφησης και εκπομπής. Μία εκτενής αναφορά με θέμα τη σύγκριση της φωτοσταθερότητας ανάμεσα σε διαφορετικές οργανικές χρωστικές πραγματοποιήθηκε σε δημοσίευση το 2001 από τους *Baumberg et. al*. Οι χρωστικές που αναφέρονται είναι οι rhodamines, coumarins, perylenes, μία naphthalimide, μία thioxanthene, μία lactone και μία pyromethene. Η καλύτερη φωτοσταθερότητα (κάτω από φωτισμό με λάμπα UV αλλά και κάτω από το ορατό φως) παρουσιάστηκε από τις perylenes προερχόμενες από

τις Lumogen Series of BASF [*I. Baumberg, O. Berezin, A. Drabkin, B. Gorelik, L. Kogan, M. Voskoboynik, M. Zaidman, Polym. Degrad. Stabil. 2001, 73, 403*]. Όπως αναφέρθηκε, οι τρόποι είναι αρκετοί για να ενισχύσουμε την αξιοπιστία των χρωστικών και τη φώτο-σταθερότητα των LSCs. Ουσίες που βοηθούν αυτό το σκοπό είναι ουσίες που απορροφούν φως UV (φωτοσταθεροποιητές) ή εισάγονται μέσα στα μόρια χρωστικής υποκαταστάτες που προστατεύουν τις ενεργές ομάδες του.

Η δυσκολία που προκύπτει από τη χρήση χρωστικών που εκπέμπουν στο εγγύς υπέρυθρο φάσμα με μεγάλη κβαντική απόδοση, έδωσε προβάδισμα στη χρήση χρωστικών που έχουν ως βάση τις terrylenediimides και τις violanthrones. Οι ουσίες αυτές εκπέμπουν στα 700 με 800 νανόμετρα (nm) και η κβαντική απόδοσή τους εκτοξεύεται στα 50 με 90% [*G. Seybold and G. Wagenblast. New perylene and violanthrone dyestuffs for fluorescent collectors. Dyes and Pigments, 11:303 {317, 1989}*], [*F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N.G. Pschirer, E. Reuther, and K. Mullen. Synthesis and modification of terrylenediimides as high performance fluorescent dyes. Chem. Eur. J., 11:3959{3967, 2005}*]. Επίσης έχει παρατηρηθεί πως παράγωγα του βασικού μορίου του περιλενίου (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>) έχουν παραχθεί με εκπομπή στα 1000 με 1100 νανόμετρα (nm) [*L.Fan, Y. Xu, and H. Tian. 1, 6-disubstituted perylene bisimides: concise synthesis and characterization as near-infrared fluorescent dyes. Tetrahedron Lett. 46:4443-4447,2005*], [*H.Quante, Y. Geerts, and K. Mullen. Synthesis of soluble perylenebisimidine derivatives. Novel long-wavelength absorbing and fluorescent dyes. Chem. Mater., 9:495{500, 1997}*]. Όλες οι οργανικές χρωστικές επιδεικνύουν μία φασματική επικάλυψη απορρόφησης και εκπομπής και συνεπώς όταν ενσωματωθούν σε μία διάταξη LSC θα παρουσιάσουν επαναπορρόφηση. Εξαιτίας αυτού, το φαινόμενο της μη μοναδιαίας κβαντικής απόδοσης (δηλ. 100% απόδοση) γίνεται σημαντικό κυρίως για τις χρωστικές που εκπέμπουν στο εγγύς υπέρυθρο οι οποίες επιδεικνύουν μεγαλύτερη φασματική επικάλυψη όπως η διαδοχική επαναπορρόφηση που συμβαίνει αυξάνει την πιθανότητα να χαθεί ένα φωτόνιο από μη-ακτινοβολούμενη αποσύνθεση του μορίου της βαφής [*A. Zastrow, K. Heidler, R.E. Sah, V. Wittwer, and A. Goetzberger. On the conversion of solar radiation with fluorescent planar concentrators (FPCs). In Proceedings of the 3rd International Photovoltaic Solar Energy Conference, Cannes, France, pages 413-417, 1980*].

Σε έρευνα των *Debije et.al.* που πραγματοποιήθηκε βρέθηκε πως μέσα στη σύνθεση μίας χρωστικής βασισμένης των περυλενίων (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>), βρίσκεται η perinone

(C<sub>26</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) η οποία αξιολογήθηκε ως ένα δυναμικό, ενεργό συστατικό των συγκεντρωτών ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας. Κατά τη διάρκεια μελέτης σύγκρισης των χαρακτηριστικών της με την χρωστική lumogen red 305 καθιερώθηκε πως η πρώτη διαθέτει ζώνη απορρόφησης τοποθετημένη σε μία περιοχή μεγαλύτερου μήκους κύματος κατά 50 νανόμετρα (nm) με μία αρκετά μεγάλη κβαντική απόδοση εκπομπής. Επιπλέον, σε μία ακολουθία πειραμάτων διαπιστώθηκε πως η perinone έδειξε πολύ καλή φωτοσταθερότητα ενώ ταυτόχρονα μετρήθηκε ο φθορισμός των χρωστικών σε δύο διαφορετικούς διαλύτες τολουόλιο (toluene) και ξυλόλιο (xylene) καθώς επίσης σε πολυανθρακικό (polycarbonate). Η κβαντική απόδοση του φθορισμού ανήλθε στο 0.9. [*M. G. Debije, P. P. C. Verbunt, P. J. Nadkarni, et al., Appl. Optics, 50, No. 2, 163-169 (2011)*]

Είναι ευρέως γνωστό πως από μόνη της η perinone δεν παρουσιάζει πολύ υψηλή φωτοσταθερότητα αλλά εξαιτίας της ευκολίας της ηλεκτροφιλικής αναπλήρωσης και παρεμβολής μεγάλων ενώσεων εντός του δακτυλίου του περυλενίου είναι εφικτό όχι μόνο να αλλαχθεί η φωτοσταθερότητά του αλλά και να αυξηθεί η απόδοση της φωταύγειας σαν αποτέλεσμα μείωσης της αυτο-απορρόφησης. Σε δημοσίευση των Wilson et. al. [*L. R. Wilson and B. S. Richards, Appl. Optics, 48, No. 2, 212-220 (2009)*] παρουσιάζεται πως όλα τα ενεργά στοιχεία μιας διάταξης LSC μπορούν να ρυθμιστούν αλλάζοντας τις τελικές ενώσεις απλά μεταβάλλοντας το μήκος της αλυσίδας σύζευξης του μορίου της οργανικής χρωστικής.

Για να αυξήσουμε τη μετατόπιση Stokes μιας φθορίζουσας ουσίας υπάρχει και ένας διαφορετικός τρόπος, αλλάζοντας απλά τη γεωμετρία του μορίου της με υποκατάστατα. Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, τέτοιου είδους αλλαγές οδηγούν σε μία σημαντική άνοδο της κβαντικής απόδοσης της φωταύγειας και σε αύξηση της φωτοσταθερότητας. Σαν υποκατάστατα εισήχθησαν άτομα χλωρίου (Cl) σε ενώσεις τύπου perylene diamide (C<sub>36</sub>H<sub>29</sub>NO). Είναι γνωστό ότι το χλώριο (Cl) δεν επιμηκύνει την αλυσίδα σύζευξης και αλλάζει ελάχιστα τη θέση της μέγιστης απορρόφησης. Επίσης, οδηγεί σε μια βαθοχρωμική μετατόπιση της ζώνης εκπομπής κοντά στα 11 νανόμετρα (nm) [*G. Seybold and G. Wagenblast, Dyes Pigments, 11, No. 4, 303-317 (1989)*]. Έρευνες στη διάθλαση των ακτινών X έδειξαν ότι η δομή του μορίου του περυλενίου είναι διαφοροποιημένη ως αποτέλεσμα της απώθησης μεταξύ των ατόμων χλωρίου, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μία αύξηση στη μετατόπιση Stokes. Η κβαντική απόδοση της φωταύγειας όταν έχουμε τέτοιου είδους δεσμούς είναι κατά κάποιο τρόπο χαμηλότερη αλλά η πολύ καλή σταθερότητα που παρουσιάζουν και η

υψηλή διαλυτότητα σε υλικά με πολυμερή υφή τα καθιστούν ικανά για χρήση στους ηλιακούς συγκεντρωτές μέσω φωταύγειας.

Το 2013 έγινε μία προσπάθεια σύνθεσης χρωστικής με τη χρήση PDI (perylenetetracarboxydiimide) σε αντίδραση με παράγωγα ανθρακινόνης ( $C_{14}H_8O_2$ ) στο δακτύλιο του περυλενίου [Liang Xu, Chao Liu, Zhihong Qin, et al., *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, No. 2, 300-306 (2013)]. Σημειώνοντας ότι η ουσία PDI έχει από μόνη της μία πορτοκαλί απόχρωση και ελαφρώς κίτρινο φθορισμό, η εισαγωγή παραγωγού ανθρακινόνης οδήγησε σε μία μετατόπιση προς το ερυθρό χρώμα της απορρόφησης και της εκπομπής με μετατόπιση Stokes 49 nm. Η φωτοκυκλοποίηση (διαδικασία κατά την οποία μία χημική ένωση μετατρέπεται σε κυκλική μέσω φωτοβόλησης) του δεσμού φωτίζοντάς τον οδήγησε σε μία μετατόπιση της ζώνης απορρόφησης στο βιολετί χρώμα και της εκπομπής στην περιοχή του κόκκινου με μετατόπιση Stokes 79 nm.

Συμπεραίνουμε ότι αυτοί οι δεσμοί αν και παρουσιάζουν ισχυρή φωταύγεια η χρήση τους στους LSCs ενδεχομένως αποδειχθεί προβληματική λόγω της εξαιρετικά χαμηλής φωτοσταθερότητας εξαιτίας της κυκλοποίησης που συμβαίνει, η οποία πραγματοποιείται αρκετά εύκολα σε διάλυμα κατά τη διάρκεια της ακτινοβολίας και συνοδεύεται από μείωση της απόδοσης εκπομπής. Αυτή η διαδικασία που περιγράφηκε πιθανότατα γίνει λιγότερο αισθητή σε υλικό με πολυμερή μήτρα που έχει μία σκληρότητα αλλά ενδέχεται να προκύψει κατά τη διάρκεια παρατεταμένης εκμετάλλευσης.

Τα αποτελέσματα που σημειώθηκαν έπειτα από μία σειρά ερευνών [A. O. Doroshenko, *Teor. Éksp. Khim.* 38, No. 3, 133-152 (2002)], [*Theor. Exp. Chem.*, 38, No.3, 135-155 (2002) (English translation)], [A. A. Ishchenko and G. P. Grabchuk, *Teor. Éksp. Khim*, No. 3, 133-135 (2009)], [*Theor. Exp. Chem.*, No. 3, 143-167 (2009) (English translation)] απέδειξαν πώς εισάγοντας διάφορα υποκατάστατα στα μόρια των οργανικών χρωστικών είναι πιθανό να μεταβληθεί η έκταση του σκελετού ή η γεωμετρία τους στη βασική και στις διεγερμένες καταστάσεις. Αυτό έχει ως θετική συνέπεια, να αλλάζουν τα φωταυγή χαρακτηριστικά μιας ουσίας τα οποία διαδραματίζουν μέγιστο ρόλο στο αν θα χρησιμοποιηθούν σαν ενεργά και σημαντικά συστατικά σε συγκεντρωτές ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας.

Σημαντικό χαρακτηριστικό ώστε να λειτουργήσει επαρκώς μία διάταξη LSC αποτελεί επίσης το εύρος των ζωνών στα φάσματα απορρόφησης των βαφών. Όσο μεγαλύτερο το εύρος των ζωνών τόσο μεγαλύτερη η ποσότητα φωτός που

απορροφάται και συνεπώς πιο αποδοτικός ο συγκεντρωτής. Με στόχο την αύξηση της απόδοσης είχε προταθεί να εισαχθούν στο πολυμερές τμήμα τέσσερις διαφορετικές χρωστικές οι οποίες και επικαλύπτουν την απορρόφηση σε σχεδόν ολόκληρη την περιοχή του ορατού φάσματος εκτός από την περιοχή των 600 nm [A. Menéndez-Velázquez, C. L. Mulder, N. J. Thompson, et al., *Energy Environ. Sci.*, 6, No. 1, 72-75 (2013)]. Σε αυτές τις χρωστικές συμπεριλαμβάνονται οι coumarin 6 [3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin], DCM2, Nile red, και squarylium dye.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αποδοτικότητα της απορρόφησης και της εκπομπής του φωτός πολλών οργανικών χρωστικών, σχετίζεται με τη δομή τους. Συχνά έχουν μία προτιμητέα κατεύθυνση για την απορρόφηση και την εκπομπή του φωτός, φαινόμενο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να βελτιωθεί η απόδοση φωταύγειας των συγκεντρωτών ηλιακής ενέργειας εάν τα μόρια προσανατολιστούν με ένα συγκεκριμένο τρόπο. Αυτό πραγματοποιείται εύκολα με υγρούς κρυστάλλους σαν υλικό "υποδοχής". Μια πλειάδα papers έχει δημοσιευτεί πάνω στο θέμα αυτό του προσανατολισμού των μορίων στους LSCs. Κατηγοροποιημένες χρωστικές προτάθηκαν ως μέσο βελτίωσης της απόδοσης της απορρόφησης του προσπίπτοντος φωτός με σκοπό να αποφευχθούν οι απώλειες [C. L. Mulder, P. D. Reuswig, A. M. Velazquez, et al., *Opt. Express*, 18, No. S1, A79-A90 (2010)] Επιπλέον, είναι ιδιαίτερα χρήσιμες στο να κατευθύνουν την εκπομπή σε δύο και όχι στις τέσσερις άκρες της πλάκας, τοποθετώντας το PEC (Photo Electric Cell) στις άκρες των πλακών τα οποία προτιμώνται για την εκπομπή των προσανατολισμένων χρωστικών [P. P. C. Verbunt, A. Kaiser, K. Hermans, et al., *Adv. Funct. Mater.* 19, No.17, 2714-2719 (2009)].

Μια έρευνα σχετικά με την επίδραση της σύνθεσης της μήτρας των LSCs (χαλαζίας, γυαλί, PMMA, και δύο τύπους πολυανθρακικών πολυμερών) με 0.2% lumogen red 305 σαν φθορίζουσα επίστρωση διεκπεραιώθηκε από τους M. J. Kastelijan et.al. [M.J. Kastelijan, C. W.M. Bastiaansen, and M.G. Debije, *Opt. Mater.*, 31, N 11, 1720-1722 (2009)]. Η εφαρμογή οργανικών, επιλεκτικών καθρεπτών που αντανακλούν το φως προκειμένου να συρρικνωθούν οι απώλειες των φωτονίων μέσω της επιφάνειας του LSC, που έχει ως βάση αυτή τη φθορίζουσα ουσία, διασφαλίζει ότι το 91% των εκπεμπόμενων φωτονίων ανακλάστηκαν από την επιφάνεια πίσω στη συσκευή [P. P. C. Verbunt, M. G. Debije, S. Tsoi, et al., *Opt. Express*, 20, No. S5, A655-A668 (2012)]. Η μείωση της επαναπορρόφησης σε σχέση με τη μείωση στη συγκέντρωση της χρωστικής ή της εναπόθεσης λεπτού φιλμ

φθορίζουσας επίστρωσης πάνω στην επιφάνεια των διαφανών πλακών οδήγησε σε 30% και 27% αντίστοιχα, αύξησης της απόδοσης του LSC.

Ζεόλιθοι (Εικ. 14) οι οποίοι περιέχουν περισσότερες από μία χρωστικές ουσίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ενισχυμένη εκπομπή φωτός αλλά και για τον έλεγχο τόσο της απορρόφησης όσο και της εκπομπής από αυτές στην εφαρμογή τους στους LSC.



**Εικ. 14:** Ζεόλιθος.

Οι χρωστικές είναι πιθανό να βελτιστοποιηθούν σχεδιάζοντας και την ηλεκτρονική μετάβαση αλλά και τον προσανατολισμό των διπολικών ροπών τους. Επιπλέον αναπτύξεις εμπερικλείουν την παραγωγή υλικών με κανάλια μεγαλύτερης διαμέτρου και μεγαλύτερη διεύρυνση της γκάμας των διαλυτών. Η ιδανική περίπτωση θα πρέπει να εξασφαλίζει την πιθανότητα να ελέγχονται τα χαρακτηριστικά στο σύστημα «υποδοχής – φιλοξενίας» ώστε να επιτυγχάνεται ικανοποιητική συλλογή φωτός και μετάδοση της ενέργειας στο LSC. Τέτοιου είδους συστήματα εντός του ζεόλιθου προτάθηκαν ώστε να επιλύσουν το πρόβλημα της αυτό-απορρόφησης μέσω μιας χρωστικής που εισέρχεται στο ζεόλιθο σαν κεραία [D. Bruhwiler, G. Calzaferri, T. Torres, et al., *J. Mater. Chem.*, 19, No. 43, 8040-8067 (2009)]. Οι κρύσταλλοι του ζεόλιθου γέμισαν με μεγάλες ποσότητες από χρωστικές που είναι δότες ενέργειας που απορροφούν το φως και με μικρότερες ποσότητες χρωστικών (δοτών) μέσα στις



οποίες η εκπομπή προκύπτει με μία μεγάλη μετατόπιση Stokes [G. Calzaferri and K. Lutkouskaya, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 7, No. 8, 879-910 (2008)]. Μία διαφορετική λύση είναι η χρήση νανοσωματιδίων από ευγενή μέταλλα για να αυξηθεί ο φθορισμός των οργανικών μορίων.

Συνοψίζοντας όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές που αναφέρθηκαν για καλύτερη απόδοση στους LSCs, θα αποτελούσε ενδιαφέρουσα λύση η δημιουργία υβριδικών οργανικών ή ανόργανων μητρών. Θα ήταν δυνατό να επιφέρει θεαματικά αποτελέσματα ο συνδυασμός της ποικιλίας των φυσικο-χημικών και οπτικών χαρακτηριστικών των οργανικών στοιχείων με όλα τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν τα ανόργανα συστατικά και συγκεκριμένα τα εξαιρετικά τους θερμό-φυσικά χαρακτηριστικά.

### 2.3.2 ΚΒΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΛΕΙΕΣ

Οι κβαντικές τελείες ή κουκίδες παρουσιάζονται σαν τα μικροσκοπικά σωματίδια ή νανοκρύσταλλοι ενός ημιαγωγού [Εικ.15,16] και μπορούν να συντεθούν με σχεδόν ατομική ακρίβεια μέσω σύγχρονων μεθόδων κolloειδούς χημείας. Μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε διαφορετικούς τύπους σύμφωνα με την σύνθεση και τη δομή τους:

- Core-Type (πυρήνας)
- Core-Shell (πυρήνας – κέλυφος)
- Alloyed (κραματοποιημένες)

Οι **Core - Type** κβαντικές τελείες μπορούν να είναι ενιαία συστατικά υλικά με ομοιόμορφες εσωτερικές συνθέσεις όπως των χαλκογενιδίων (selenides, sulfides) των μετάλλων, το θειούχο κάδμιο (CdSe), το θειούχο ψευδάργυρο (ZnS). Οι φωτο – ηλεκτροφωταυγείς ιδιότητες αυτού του τύπου των νανοκρυστάλλων μπορούν να καθοριστούν με ακρίβεια αλλάζοντας απλώς το μέγεθος των κρυστάλλων.

Οι **Core - Shell** κβαντικές τελείες αποτελούν ένα είδος συνδυασμού του πυρήνα τους με ένα κέλυφος που αναπτύσσεται γύρω του. Οι ιδιότητες φωταύγειας των

κβαντικών τελείων προκύπτουν από τον ανασυνδυασμό ζευγών ηλεκτρονίου – οπής (διάσπαση εξιτονίων) μέσω ακτινοβολίας. Εν τούτοις η αποσύνθεση εξιτονίων μπορεί να προκύψει και από άλλες μεθόδους μη σχετιζόμενες με ακτινοβολία μειώνοντας την κβαντική απόδοση φθορισμού. Μία από τις μεθόδους αύξησης της απόδοσης και της φωτεινότητας των ημιαγωγικών νανοκρυστάλλων αποτελεί η Core- Shell όπου αποτελεί την περιμετρική ανάπτυξη κελύφους ενός άλλου ημιαγωγικού υλικού με υψηλότερο ενεργειακό χάσμα [Bailey, R. E.; Nie, S. Edited by Rao, C. N. R.; Mueller, A.; Cheetham, A. K. *Chemistry of Nanomaterials*, 2004, 2, 405]. Αυτές οι κβαντικές κουκίδες με μικρές περιοχές από ένα υλικό ενσωματωμένο σε ένα άλλο με πλατύτερο ενεργειακό χάσμα είναι γνωστές ως core-shell quantum dots (CSQDs) ή αλλιώς core-shell semiconducting nanocrystals (CSSNCs). Επί παραδείγματι, κβαντικές τελείες με CdSe στον πυρήνα τους και με ZnS στο κέλυφος εκθέτουν μεγαλύτερη από 80% κβαντική απόδοση [Aldrich Materials Science]. Κβαντικές τελείες με κέλυφος επικαλυμμένες με ειδικές επιστρώσεις, βελτιώνουν την κβαντική απόδοση παθητικοποιώντας μη ακτινοβολούμενες θέσεις ανασυνδυασμού και επιπλέον τις κάνει περισσότερο ανθεκτικές σε συνθήκες επεξεργασίας για ποικίλες εφαρμογές. Αυτή η μέθοδος έχει ερευνηθεί ευρέως σαν ένας τρόπος να «διορθώσει» τις φωτοφυσικές ιδιότητες των κβαντικών κουκίδων [Smith, A. M.; Nie, S. *Nature Biotechnology*, 2009, 27(8), 732]

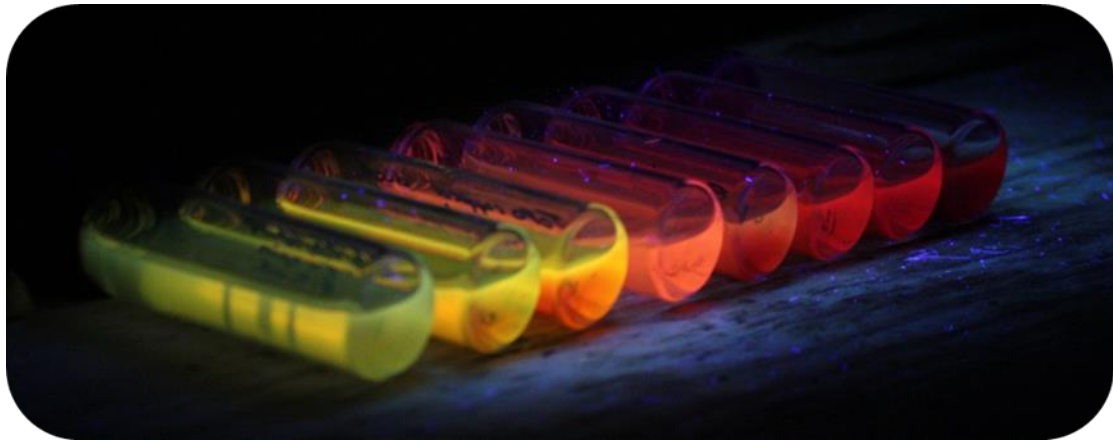
Οι **Alloyed** κβαντικές κουκίδες, είναι πολυσύνθετες και προσφέρουν μία εναλλακτική μέθοδο συντονισμού των ιδιοτήτων τους έτσι ώστε να μην αλλάξει το μέγεθος του κρυστάλλου. Ωστόσο ο συντονισμός των ιδιοτήτων με σκοπό την αλλαγή στο μέγεθος των κρυστάλλων ενδεχομένως προκαλέσει προβλήματα σε ορισμένες εφαρμογές με περιορισμούς στο μέγεθος. Το εν λόγω είδος κβαντικής κουκίδας διαθέτει εσωτερική δομή ταυτόχρονα ομοιόμορφη και με διαβαθμίσεις, γεγονός που της επιτρέπει να συντονίζει τις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες απλώς αλλάζοντας τη σύνθεση και την εσωτερική δομή χωρίς να επέμβει στο μέγεθος του κρυστάλλου. Συνήθως σχηματίζονται ύστερα από ανάμιξη (κράμα) δύο ημιαγωγών διαφορετικού ενεργειακού χάσματος και παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες που ξεχωρίζουν από τα ογκώδη αντίστοιχά τους αλλά και από τους ημιαγωγούς από τους οποίους προήλθαν. Τοιουτοτρόπως, οι κραματοποιημένοι νανοκρύσταλλοι (Alloyed) κατέχουν νέες και επιπρόσθετες συνθέσεις, συντονίσιμες ιδιότητες εκτός από τις ιδιότητες που αναδύονται εξαιτίας των φαινομένων κβαντικού περιορισμού.



**Εικ. 15:** Κβαντικές τελείες ημιαγωγικών νανοκρυσταλλών (*Argonne National laboratory*)

Οι κβαντικές τελείες εγγύς υπερύθρου έχουν καταφέρει να αποκτήσουν σημαντική προσοχή την τελευταία δεκαετία καθώς η χρήση τους και οι δυνατότητές τους έχουν επεκταθεί σε πολυάριθμες εφαρμογές. Μπορούν να συντονιστούν ώστε να εκπέμπουν από 750 έως 3700 nm γεγονός το οποίο τις καθιστά βιώσιμες για τους συγκεντρωτές ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας. Η σταθερότητά τους είναι υψίστης σημασίας για τους συγκεντρωτές αυτούς.

Γενικότερα, οι κβαντικές τελείες έχουν μήκος διαμέτρου από 2 έως 10 νανομέτρα (nm). Είναι δηλαδή νανοσωματίδια με διάμετρο περίπου ίση με το πλάτος 10 έως και 50 ατόμων μαζί. Ο διεθνής όρος «Quantum Dot» επινοήθηκε από τον Mark Reed και είναι επίσης γνωστός με την ονομασία νανοκρύσταλλος. Λόγω του μικρού μεγέθους τους οι κβαντικές τελείες παρουσιάζουν μοναδικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Η πιο εύκολη από πλευράς παρατήρησης με γυμνό μάτι, ιδιότητα των κβαντικών τελειών είναι η εκπομπή φωτονίων από διέγερση - αποδιέγερση ενός ατόμου.



**Εικ. 16:** Κβαντικές κουκίδες με διαφορετικό μέγεθος. Απορροφούν και εκπέμπουν διαφορετικά χρώματα φωτός ακόμη κι αν είναι δομημένα με το ίδιο υλικό [thesolarspark.co.uk]

Το μήκος κύματος των εκπεμπόμενων φωτονίων δεν εξαρτάται από το υλικό από το οποίο προέρχεται η κβαντική τελεία αλλά από το μέγεθος αυτής. Συνεπώς οι κβαντικές τελείες είναι ουσιαστικά ημιαγωγοί των οποίων τα αγώγιμα χαρακτηριστικά είναι στενά συνδεδεμένα με το μέγεθος και το σχήμα του ατομικού τους κρυστάλλου. Όσο μεγαλύτερο το μέγεθος τόσο μεγαλύτερη μετατόπιση προς το ερυθρό μέρος του φάσματος ενώ όσο μικρότερη είναι η κουκίδα, τόσο περισσότερο φως προς το μπλε άκρο του φάσματος εκπέμπει. [*Βασικές Αρχές Φυσικής στη Νανομετρική κλίμακα. (Μέρος I, Κεφ.1)*].

Η ικανότητα να ελέγχεται με μεγάλη ακρίβεια το μέγεθος μιας κβαντικής τελείας προσφέρει το τεράστιο πλεονέκτημα σε ένα κατασκευαστή να καθορίσει το μήκος κύματος της εκπομπής το οποίο με τη σειρά του καθορίζει το «χρώμα φωτός» που αντιλαμβάνεται το ανθρώπινο μάτι. Κατά την διαδικασία οποιασδήποτε παραγωγής της εν λόγω εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, είναι δυνατόν να συντονιστούν οι κβαντικές τελείες με σκοπό να εκπεμφθεί το επιθυμητό «χρώμα φωτός».

Οι κβαντικές τελείες παρουσιάζουν σημαντικά οπτικά χαρακτηριστικά. Έχουν την ικανότητα να «ζουν» για μεγαλύτερο χρόνο ανάμεσα στην διεγερμένη κατάσταση και στην εκπομπή ακτινοβολίας. Η διάρκεια ζωής του φθορισμού καθορίζεται από το μέγεθος των κβαντικών τελειών. Οι μεγαλύτερες τελείες έχουν πιο πυκνή διάταξη των επιπέδων ενέργειας στην οποία ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής μπορεί να παγιδευτεί. Ως εκ τούτου τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών σε μεγαλύτερες κβαντικές τελείες, ζουν

περισσότερο προσφέροντας περισσότερο χρόνο ζωής στις ίδιες τις κβαντικές τελείες. Η αντίστασή τους στο φαινόμενο της φωτολεύκανσης είναι ισχυρή καθώς επίσης και στη χημική αποικοδόμηση, σε σχέση με αυτή που παρουσιάζουν οι οργανικές χρωστικές. Εκπέμπουν σταθερό σήμα για πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σχέση με διάφορες οργανικές χρωστικές. Επίσης, εκπέμπουν πολύ έντονη ακτινοβολία και έχουν την ικανότητα να εκπέμπουν φως ακόμη και μετά από μακροχρόνια διέγερση.

Έχουν επίσης ένα μεγάλο εύρος (UV-IR) φάσματος, από το υπεριώδες μέχρι το υπέρυθρο. Η κρυσταλλική δομή μιας κβαντικής τελείας περιέχει συνήθως από 100 έως 105 άτομα και η διάμετρός της δεν ξεπερνά τα 20 nm. Το βασικό χαρακτηριστικό των κβαντικών τελειών είναι ότι το μέγεθος των σωματιδίων του νανοκρυστάλλου καθορίζει την τιμή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Συγκεκριμένα, όσο μικρότερη είναι η κβαντική τελεία, τόσο μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα έχει ο ημιαγωγός. Συνεπώς για να πραγματοποιηθεί η μετάβαση των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας είναι απαραίτητη η απορρόφηση ενέργειας υψηλής συχνότητας δηλαδή μικρού μήκους κύματος. Κατά την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών εκπέμπονται φωτόνια μεγάλης ενέργειας.

Διαθέτουν ένα ευρύ φάσμα διέγερσης και εκπομπής επιτρέποντας τη διέγερση διαφορετικών κβαντικών τελειών με την ίδια δέσμη φωτός. Το φάσμα απορρόφησης που παρουσιάζουν είναι ευρύ και έχουν υψηλό συντελεστή απορρόφησης. Επίσης τα μήκη κύματος εκπομπής τους μπορούν να συντονιστούν από τα 850 nm στα 1900 nm απλά τροποποιώντας τη διάμετρο της κβαντικής κουκίδας. Οι αποδόσεις των κβαντικών τελειών που έχουν παρατηρηθεί φτάνουν στο 80% για αυτές που έχουν παραχθεί στο εργαστήριο ενώ για αυτές του εμπορίου η απόδοση περιορίζεται μεταξύ του 30% και 50%.

Οι κβαντικές τελείες είναι ευπαθείς στην οξείδωση και τη φωτοαποικοδόμηση καθώς επίσης και στην συσσώρευση υψηλών συγκεντρώσεων που μειώνει την κβαντική τους απόδοση. Επίσης παραμένει μειονέκτημα τους το κόστος. Η παραγωγή τους στοιχίζει πάρα πολύ, εξαιτίας ενός ακριβού διαλύτη (δεκαοκτάνιο) που χρησιμοποιείται για την παρασκευή τους. Τελευταία όμως στο Πανεπιστήμιο Rice επιστήμονες κατάφεραν να αντικαταστήσουν το πανάκριβο διαλυτικό με ένα άλλο φθηνότερο κατά 80%.

Η χρήση των κβαντικών κουκίδων στη διάταξη των LSC βελτιώνει σημαντικά την απόδοση του συγκεντρωτή και ανοίγει το δρόμο μελέτης για περισσότερο

αποτελεσματικούς συγκεντρωτές ηλιακής ακτινοβολίας. Η απορρόφηση του ηλιακού φωτός από τις κβαντικές κουκίδες οδηγεί στην εκπομπή φωτονίων χαμηλότερης συχνότητας, ο αριθμός τους εξαρτάται από την απορροφητικότητα του υλικού του φορέα και από την απόδοση της κβαντικής τελείας. Όπως συμβαίνει με τη χρήση χρωστικών έτσι και εδώ, τα εκπεμπόμενα φωτόνια ενδεχομένως εγκαταλείψουν το υλικό του φορέα ή αντανακλώνται στην επιφάνεια της διάταξης για να παραμείνουν εντός του συγκεντρωτή. Εάν ο δείκτης διάθλασης του υλικού του φορέα είναι υψηλότερος από αυτόν του περιβάλλοντος (π.χ. αέρας) ένα μεγάλο μέρος των φωτονίων που εκπέμπονται θα φτάσει στις άκρες της διάταξης με ολική εσωτερική ανάκλαση.

Οι ενσωματωμένες κβαντικές κουκίδες απορροφούν υπεριώδες φως υψηλής ενέργειας και το εκπέμπουν εκ νέου σε χαμηλότερες ενέργειες, τόσο χαμηλές ώστε το φως να επαναπορροφηθεί από άλλες κβαντικές τελείες εντός του συγκεντρωτή. Συνεπώς, το φως κατευθύνεται ανεμπόδιστα στις άκρες του συγκεντρωτή, επιτρέποντας να συλλέξει μεγαλύτερη, αποδοτικότερη και περισσότερο συγκεντρωμένη ηλιακή ακτινοβολία. Έχει παρατηρηθεί πως το επίπεδο συγκέντρωσης που μπορεί να επιτευχθεί είναι αρκετά υψηλό τόσο που πολύ λιγότερες ηλιακές κυψέλες θα απαιτούνταν για να παραχθεί ηλεκτρισμός, επομένως αυτό θα μπορούσε να μειώσει το κόστος εγκατάστασης.

Συνοψίζοντας, τα αποδεδειγμένα πλεονεκτήματα των κβαντικών τελείων έναντι των οργανικών χρωστικών είναι:

- Είναι κρυσταλλικοί ημιαγωγοί που μετρούνται σε νανόμετρα (nm) και αποικοδομούνται λιγότερο σε σχέση με τις χρωστικές.
- Το φάσμα απορρόφησής τους είναι ευρύτερο και καλύπτει την υπεριώδη περιοχή του ηλιακού φάσματος.
- Έχει παρατηρηθεί ότι διαθέτουν υψηλή κβαντική απόδοση φθορισμού σε θερμοκρασία δωματίου [Blanton et al., 1996; Alivisatos, 1998]
- Χαρακτηρίζονται από μία μεγάλη μετατόπιση Stokes που κάνει δυνατό να ελαττωθούν οι απώλειες από τους συγκεντρωτές σαν αποτέλεσμα

επαναπορρόφησης [K. Barnham, J. L. Marques, J. Hassard, and P. O'Brien, *Appl. Phys. Lett.*, 76, No. 9, 1197-1199 (2000)].

- Το κατώτατο όριο απορρόφησης μπορεί να συντονιστεί επιλέγοντας την επιθυμητή διάμετρο της κουκίδας [Micic *et al.*, 1997].
- Η μετατόπιση προς το ερυθρό μεταξύ της απορρόφησης και της φωταύγειας καθορίζεται αρχικά από την έκταση των μεγεθών της κουκίδας, η οποία στη συνέχεια μπορεί να βελτιστοποιηθεί από την επιλογή των συνθηκών ανάπτυξης. Η επαναπορρόφηση εν τούτοις, μπορεί να ελαττωθεί και να επιτευχθούν υψηλές αναλογίες απόδοσης και συγκέντρωσης [Barnham *et al.*, 2000].
- Τα peaks φωταύγειας και τα κατώτατα όρια απορρόφησης είναι καλά διαχωρισμένα και οι μετατοπίσεις στο ερυθρό μπορούν άνετα να συγκριθούν με αυτές που υποθέτονται στις πιο αισιόδοξες προβλέψεις για τους συγκεντρωτές μέσω φθορισμού [Goetzberger and Greubel, 1977].

Όπως φαίνεται, στο σύνολό τους τα οφέλη των κβαντικών τελειών είναι λόγω της δυνατότητας ελέγχου τους. Κβαντικές τελείες διαφόρων μεγεθών μπορούν να συντεθούν ώστε να παραχθούν τα επιθυμητά φάσματα απορρόφησης και εκπομπής. Επίσης, διαθέτουν αρκετά υψηλές αποδόσεις φωταύγειας, γεγονός το οποίο δημιουργεί εκτεταμένη χρήση τους στον τομέα των οπτικών αισθητήρων [L. Liu, Q. Peng, and Y. Li, *Inorg. Chem.*, 47, No. 11, 5022-5028 (2008)]. Ένα άλλο χαρακτηριστικό πλεονέκτημα των νανοκρυστάλλων είναι η πιθανότητα να χρησιμοποιηθούν τα μήκη κύματος διέγερσης μακριά από τα μήκη κύματος εκπομπής (>100 nm).

Οι K. Barnham *et al.* εισήγαγαν πρώτοι τις κβαντικές κουκίδες σαν φθορίζουσες ουσίες για συγκεντρωτές ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας [K. Barnham, J. L. Marques, J. Hassard, and P. O'Brien, *Appl. Phys. Lett.*, 76, No. 9, 1197-1199 (2000)]. Σε αυτή τη δημοσίευση είχε προταθεί ως στόχος η επίτευξη απόδοσης στο 20% χρησιμοποιώντας ηλιακές μπαταρίες σε συνδυασμό με τη μεγάλη κβαντική

απόδοση των κβαντικών τελείων. Όπως έχει παρατηρηθεί οι κβαντικές κουκίδες έχουν καλή φώτο-σταθερότητα σε μια στερεή μήτρα αλλά έξω από αυτή είναι επιρρεπείς στο οξυγόνο κατά τη διάρκεια έκθεσής τους στο φως [X. Wang, J. Zhang, A. Nazzal, and M. Xiao, *Appl. Phys. Lett.*, 83, No. 1, 162-164 (2003)]

Μέχρι σήμερα, έχουν χρησιμοποιηθεί και εφαρμοστεί σε εργαστηριακό επίπεδο αρκετά είδη κβαντικών τελείων. Αρκετοί επιστήμονες έχουν ερευνήσει τις ιδιότητες και τα ξεχωριστά χαρακτηριστικά τους και τα αποτελέσματα δείχνουν κατά πόσο είναι χρήσιμες στους LSCs. Οι κβαντικές τελείες από PbS έχουν μια αρκετά ισχυρή ζώνη απορρόφησης που εκτείνεται προς τα μήκη κύματος στην περιοχή των υπερέθρων του φάσματος και διακρίνονται για τη μεγάλη μετατόπιση Stokes (122 nm) [G. V. Shcherbatyuk, R. H. Inman, C. Wang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 96, No. 19, 191901 (2010)]. Οι κβαντικές τελείες από CdSe/ZnS έδειξαν μία αιχμή απορρόφησης στα 680 nm και Stokes shift 23 nm [M. Kennedy, S. J. McCormack, J. Doran, and B. Norton, *Sol. Energy*, 83, No. 7, 978-981 (2009)]. Σε αυτό το σημείο παρατηρείται ότι μία αδυναμία των κβαντικών τελείων από PbS αποτελεί το γεγονός ότι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερος από αυτόν που έχουν οι κβαντικές τελείες με CdSe/ZnS. Επιπλέον, η απορρόφηση στην κόκκινη περιοχή για τις δεύτερες, έχει επίσης ένα μικρότερο συντελεστή απόσβεσης αλλά λόγω του γεγονότος ότι το φάσμα απορρόφησης είναι ευρύτερο για τα υλικά αυτά για λόγω του φαινομένου κβαντικών διαστάσεων η συνολική απόδοση της απορρόφησης θα πρέπει να είναι σημαντικά υψηλότερη στην περιοχή από το μπλε στο κίτρινο τμήμα του φάσματος. Όπως έδειξαν τα αποτελέσματα ερευνών η κβαντική απόδοση φωταύγειας για τα σωματίδια PbS είναι χαμηλότερη (30%) από τα σωματίδια που έχουν βάση τα cadmium chalcogenides (50%).

Η χρήση των κβαντικών κουκίδων σε διατάξεις και συσκευές παρεμποδίζεται στο εμπόριο λόγω της τοξικότητας καθώς πολλές κβαντικές κουκίδες αποτελούνται από τοξικά στοιχεία όπως είναι CdX (X = S, Se, Te) και φυσικά από μόνο του το cadmium, PbX (X = S, Se, Te), HgX (X = S, Se, Te), και XAs (X = Ga, In). Προκειμένου να επιλυθεί κατά κάποιον τρόπο το πρόβλημα αυτό, κολλοειδής κβαντικές κουκίδες παρασκευάστηκαν οι οποίες αποτελούνται από λιγότερο τοξικά υλικά και περιλαμβάνουν τα ZnX (X = S, Se), InX (X = P, Sb), Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CZTS (Cu-Zn-Sn-S), CIGS (Cu-In-Ga-S), CuZnInS και zinc oxide [A. B. Bourlinos, A. Stassinopoulos, D. Anglos, et al., *Small*, 2, No. 4, 513-516 (2006)]. Οι κβαντικές κουκίδες που είναι διαθέσιμες στο εμπόριο δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή



κβαντική απόδοση ώστε να επιτρέψουν την κατασκευή μιας διάταξης συγκεντρωτών ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας υψηλής απόδοσης [Gallagher et al., 2004a,b, 2007a,b; Sholin et al., 2007]. Παρόλα αυτά οι κβαντικές κουκίδες εγγύς υπερύθρου είναι πολλά υποσχόμενες για τη συγκεκριμένη εφαρμογή.

### 2.3.3 ΙΟΝΤΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Οι σπάνιες γαίες (Εικ. 17) είναι μια σειρά από δυσεύρετα χημικά στοιχεία που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάδυση της πράσινης τεχνολογίας, καθώς είναι απαραίτητες για την κατασκευή ανεμογεννητριών, ηλεκτροκίνητων υβριδικών αυτοκινήτων, γεννητριών με μόνιμους μαγνήτες και λαμπτήρων φθορισμού χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης. Σπάνιες γαίες καλούνται τα μέταλλα, τα οξειδία των οποίων είναι γαιώδους μορφής. Ονομάστηκαν σπάνιες γαίες λόγω της εξαιρετικής σπανιότητάς τους. Αυτά τα μέταλλα ονομάζονται και λανθανίδες εκ του ονόματος του πρώτου στοιχείου της κατηγορίας αυτών στον Περιοδικό πίνακα. Παρουσιάζουν σχεδόν τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες [Wikipedia].

Στην κατηγορία αυτή υπάγονται τα ακόλουθα χημικά στοιχεία που υποδιαιρούνται σε τρεις υποομάδες:

1. Λανθάνιο (La), Δημήτριο (Ce), Πρασεοδύμιο (Pr), Νεοδύμιο (Nd), Προμήθειο (Pm) και Σαμάριο (Sm). Κύριες πηγές των στοιχείων αυτής της υποομάδας είναι τα ορυκτά μοναζίτης, τσερίτης και αλλανίτης.
2. Ευρώπιο (Eu), Γαδολίνιο (Gd) και Τέρβιο (Tb). Κύριες πηγές των στοιχείων αυτής της υποομάδας είναι τα ορυκτά σαμαρσκήτης και μερικά είδη ξενοτίμου.
3. Δυσπρόσιο (Dy), Όλμιο (Ho), Ύτριο (Y), Έρβιο (Er), Θούλιο (Tm), Υτέρβιο (Yb) και Λουτέσιο (Lu). Κύριες πηγές των στοιχείων αυτής της υποομάδας είναι τα ορυκτά γαδολινίτης, ξενοτίμο, ευξενίτης και φεργκιουσονίτης.

Από τα παραπάνω μέταλλα, το λανθάνιο (La), το δημήτριο (Ce) και το νεοδύμιο (Nd) δεν είναι σχετικά τόσο σπάνια σε αντίθεση με το ευρώπιο (Eu), το τέρβιο (Tb) και το θούλιο (Tm) που είναι εξαιρετικά σπάνια.



**Εικ. 17:** Σπάνιες γαίες

Γενικά οι σπάνιες γαίες έχει βρεθεί ότι έχουν χαμηλή τοξικότητα [*Pharmacology and Toxicology of the Rare Earth Elements*, T.J.Haley, J.Pharm.Sc, 1965]. Οι τιμές τοξικότητας ( $LD_{50}$ ) των οξειδίων των λανθανίδων σε πειραματόζωα έχουν βρεθεί παρόμοιες με αυτήν του επιτραπέζιου μαγειρικού άλατος [*Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*, DHHS-NIOSH, 1986, Publ. No. 86-103]. Η διαλυτότητα είναι μια κρίσιμη παράμετρος της βιολογικής διαθεσιμότητας ενός υλικού και είναι συχνά σημαντικός και καθοριστικός παράγοντας της τοξικότητας του. Με δεδομένη την χαμηλή διαλυτότητα των οξειδίων των λανθανίδων στο νερό είναι αναμενόμενη η μικρή τιμή τοξικότητας τους. Όμως ακόμα και οι ευδιάλυτες στο νερό ενώσεις όπως τα νιτρικά άλατα των λανθανίδων έχουν τιμές τοξικότητας ( $LD_{50}$ ) δηλαδή κατά πολύ μικρότερες από αυτές των μεταβατικών στοιχείων όπως του υδραργύρου και του καδμίου.

Τα ιόντα σπάνιων γαιών και μερικές φορές συμπλοκοποιημένα με οργανικά μόρια (ligands), έχουν ερευνηθεί σαν ουσίες που εκπέμπουν φθορισμό με σκοπό να χρησιμοποιηθούν στον τομέα των LSC. Διαθέτουν υψηλή φωτοσταθερότητα και μεγάλη μετατόπιση Stokes παρά την παρουσία των οργανικών μορίων (ligands) που ενδεχομένως να θέσουν σε κίνδυνο την ενεργή διάρκεια ζωής των μορίων. Οι Levitt και Weber [J. A. Levitt, W. H. Weber, *Appl. Optics* 1977, 16, 2684] περιέγραψαν το 1977 τη χρήση εμποτισμένων γυαλιών με neodymium ( $\text{Nd}^{3+}$ ), σαν υλικό σε διάταξη LSC.

Το neodymium απορροφά γύρω στα 580 nm, αλλά επίσης απορροφά φωτόνια σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Τα φωτόνια που εκπέμπονται έχουν μήκη κύματος γύρω στα 880 nm και 1060 nm. Αυτά τα εκπεμπόμενα φωτόνια στα 880 nm δύνανται να επαναπορροφηθούν και η ενέργεια αυτή των φωτονίων των 1060 nm είναι ελαφρώς χαμηλότερη από το ενεργειακό χάσμα του πυριτίου. Αυτά τα χαρακτηριστικά του neodymium οδηγούν σε χαμηλές επιδόσεις γυαλιών εμποτισμένων με neodymium ( $\text{Nd}^{3+}$ ) σαν LSC. Για περαιτέρω αύξηση της απόδοσης αυτής της διάταξης με neodymium, ερευνήθηκε η συμπεριφορά του προσθέτοντας μικρές ποσότητες ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) [R. Reisfeld, Y. Kalisky, *Chem. Phys. Lett.* 1981, 80, 178]. Αναφέρεται πως η ενέργεια που απορροφούν τα ιόντα neodymium μεταφέρεται στα ιόντα ytterbium επιτυγχάνοντας δύο στόχους. Αφενός θα παρακάμψει τους περιορισμούς που προκαλεί η αυτό-απορρόφηση και αφετέρου, η εκπομπή του neodymium στα 1060 nm θα μειωθεί λόγω πληθυσμιακής συρρίκνωσης από τη στάθμη του  $^4\text{F}_{3/2}$  του neodymium στην  $^2\text{F}_{5/2}$  στάθμη του ytterbium. Η εκπομπή από τα ιόντα ytterbium είναι γύρω στα 970 nm που σημαίνει ελαφρώς μεγαλύτερη ενέργεια από το ενεργειακό χάσμα του πυριτίου, αλλά η απόκριση του πυριτίου προς τα φωτόνια με αυτό το μήκος κύματος παραμένει υψηλή. Η ενέργεια που μεταφέρεται από το neodymium στο ytterbium εξαρτάται από την κατηγορία γυαλιού που χρησιμοποιείται. Η απόδοση μεταφοράς ενέργειας σε borate tellurite γυαλί και γυαλί τύπου germanite φτάνει το 90 % [R. Reisfeld, Y. Kalisky, *Chem. Phys. Lett.* 1981, 80, 178.], [C. Lurin, C. Parent, G. Le Flem, P. Hagemuller, *J. Phys. Chem. Solids* 1985, 46, 1083.]

Το ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) μπορεί από μόνο του να χρησιμοποιηθεί σαν φθορίζουσα ουσία στους LSCs μόνο που η απορρόφηση ηλιοφάνειας αυτών των ιόντων προκύπτει στο εγγύς υπέρυθρο φάσμα (NIR) ή στο υπεριώδες (UV). Συμπερασματικά, μεγαλύτερη απορρόφηση φωτός είναι πιθανή στην περίπτωση που

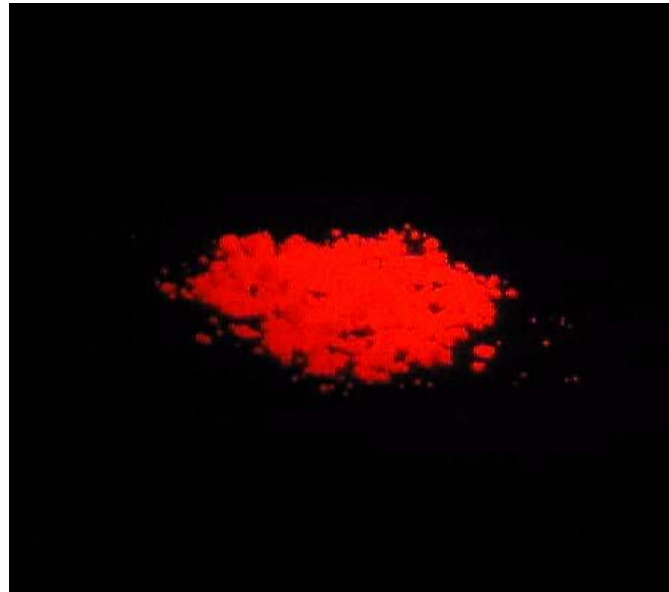
προστεθούν εμποτισμένα γυαλιά με ytterbium [C. Parent, C. Lurin, G. Le Flem, P. Hagenmuller, *J. Luminescence* 1986, 36, 49]

Επόμενα ιόντα σπάνιων γαιών που έχουν αναφερθεί σε έρευνες λόγω υψηλής απόδοσης απορρόφησης, είναι τα ιόντα Uranyl ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) [R. Reisfeld, S. Neuman, *Nature* 1978, 274, 144]. Τα ιόντα uranyl έχουν πέντε τάξεις μεγέθους υψηλότερης απόδοσης απορρόφησης από ότι τα ιόντα neodymium αλλά απορροφούν μόνο στην μπλε περιοχή του φάσματος με μέγιστη απορρόφηση τα 430 nm. Ο φθορισμός των ιόντων uranyl που καταγράφηκε φτάνει στο μέγιστό του στα 500–530 nm ενώ η κβαντική τους απόδοση στο 0.67 [N. Neuroth, R. Haspel, *Sol. Energ. Mater.* 1987, 16, 23.] Τα ιόντα αυτά χρησιμοποιούνται σαν συν – δότες σε συνδυασμό με neodymium και ytterbium.

Τα ιόντα χρωμίου Chromium (III) διαθέτουν μεγάλη φασματική απορρόφηση με μέγιστα κορυφών στα 450 και 650 nm γεγονός που τα καθιστά ικανά να χρησιμοποιηθούν στους LSCs. Παρόλα αυτά ένα τεράστιο μειονέκτημα που παραμένει σε αυτή την κατηγορία είναι η περιορισμένη κβαντική απόδοση που φτάνει έως το 25% [R. Reisfeld, *J. Less-Common Met.* 1983, 93, 243]. Επιπλέον, προστιθέμενα σε γυαλιά neodymium και ytterbium αυξάνουν το φάσμα απορρόφησης του γυαλιού και ύστερα μεταφέρουν την ενέργειά τους στα υψηλής κβαντικής απόδοσης ιόντα neodymium και ytterbium. Οι αποδόσεις μεταφοράς ενέργειας από το χρώμιο καθορίστηκαν στα 92% για το neodymium και 88% για το ytterbium για τα γυαλιά lithium lanthanum phosphate (LPP).

Για να πραγματοποιηθεί αύξηση της απορρόφησης των ιόντων σπάνιων γαιών όπως αναφέρθηκε, θα πρέπει να συνεργαστούν τα ιόντα με οργανικούς υποκαταστάτες (ligands). Εξαιτίας όλων των μεταφορών ενέργειας που πραγματοποιούνται αυτά τα σύμπλοκα παρουσιάζουν μεγάλη μετατόπιση Stokes (>200 nm). Στο paper των Moudam et al. [O. Moudam, B. C. Rowan, M. Alamiry, P. Richardson, B. S. Richards, A. C. Jones, N. Robertson, *Chem. Commun.* 2009, 6649] συντίθεται ένα σύμπλοκο που έχει ως βάση του το ευρώπιο ( $\text{Eu}^{3+}((\text{Eu}(\text{hexafluoroacetylacetonate})_3(\text{bis}(2(\text{diphenylphosphino})\text{phenyl})\text{ether oxide}))$ ). Το σύμπλοκο αυτό απορροφά φως στο υπεριώδες (<350 nm) και μετέπειτα το εκπέμπει στα 613 nm με κβαντική απόδοση φθορισμού στα 86% στο PMMA. Το 2011 ύστερα από έρευνα, τέσσερα σύμπλοκα με βάση το ευρώπιο έδειξαν αυξημένη φωταύγεια σε σχέση με ένα ενιαίο ιόν ευρώπιου [G. Katsagounos, E. Stathatos, N. B. Arabatzis, A. D. Keramidis, *J. Luminescence* 2011, 131, 1776]. Χρησιμοποιώντας

αυτού του είδους τις βαφές σε downconverters LSC, σημειώθηκε αύξηση της απόδοσης πολυκρυσταλλικών ηλιακών κυττάρων πυριτίου μέχρι και 17% για το σύμπλοκο με οργανικούς υποκαταστάτες από παράγωγο pyridine. Συμπερασματικά, η φασματική απορρόφηση των συμπλόκων με ευρώπιο δεν είναι ιδιαίτερος μεγάλη αλλά ενδεχομένως παρουσιάσουν μεγάλη μετατόπιση Stokes, χαρακτηριστικό που τα καθιστά ελκυστικά στον τομέα των LSCs.



**Εικ. 18:** Σύμπλοκο με **ευρώπιο** φωτισμένο με φως UV.

## **2.4 LSC ΣΕ ΜΟΡΦΗ ΥΜΕΝΙΩΝ - ΜΗΤΡΑΣ**

Το υλικό υποδοχής των φθορίζουσών ουσιών στη διάταξη LSC, διαθέτει διπλή χρήση. Αφενός λειτουργεί σαν ένα μέσο στο οποίο οι φθορίζουσες ουσίες εμποτίζονται και αφετέρου σαν δομική υποστήριξη. Είναι βέβαιο πως η επιλογή που θα γίνει για αυτό το σημαντικό υλικό επηρεάζει και τις οπτικές ιδιότητες των φθορίζοντων μορίων. Το πιο συνηθισμένο υλικό μακράν στα υλικά υποδοχής αποτελεί το πολυμερές PMMA, Plexiglas, Lucite, ή απλούστατα ακρυλικό. Ύστερα από βιβλιογραφική ανασκόπηση, βρέθηκε πως το PMMA είναι το υλικό που

χρησιμοποιείται κατά κόρον καθώς έχει πολλά πλεονεκτήματα. Είναι φθηνό, έχει υψηλή οπτική διαύγεια και παρουσιάζει μεγάλη ευκολία στον εμποτισμό φθορίζοντων μορίων καθώς μπορούν απλώς να διαλυθούν στο μονομερές πριν από τον πολυμερισμό. Έχει ερευνηθεί πως η διάρκεια ζωής του φθάνει τα 17 έτη και η φωτοσταθερότητά του είναι καλή [A.M. Hermann. *Luminescent solar concentrators - a review. Solar Energy*, 29(4):323{329, 1982} [L.G. Rainhart and W.P. Schimmel Jr. *Effect of outdoor aging on acrylic sheet. Solar Energy*, 17:259{264, 1975}].

Επίσης, σε πρώιμες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε ένα υγρό σαν υλικό υποδοχής. Το υγρό αυτό περιλαμβάνεται μεταξύ δύο γυάλινων πλακών ώστε να διαμορφωθεί μια μεγάλη, λεπτή κυψελίδα. Το κίνητρό τους για αυτή τη χρήση ήταν η περιορισμένη φωτοσταθερότητα των χρωστικών που χρησιμοποιούσαν. Χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα χρωστικής, έκανε δυνατή την εύκολη αντικατάσταση της χρωστικής όταν αυτή φωτοαποικοδομούνταν. [A. Goetzberger and W. Greubel. *Solar energy conversion with fluorescent collectors. Appl. Phys.*, 14:123{139, 1977}, [J.S. Batchelder, A.H. Zewail, and T. Cole. *Luminescent solar concentrators. 2: Experimental and theoretical analysis of their possible efficiencies, Appl. Opt.* 20(21):3733{3754, 1981}

Ευρεία χρήση έχει και το γυαλί σαν ένα υλικό υποδοχής. Καθώς είναι ένα υλικό ανόργανο, διαθέτει υψηλότερη διαφάνεια στα εγγύς υπέρυθρα μήκη κύματος (>700 nm) σε σύγκριση με οργανικά πολυμερή και δεν υπόκειται σε φωτοαποικοδόμηση. Βέβαια, λόγω υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται η μοναδική φθορίζουσα ουσία που μπορεί να προσαρμοστεί είναι τα ιόντα σπάνιων γαιών. Οι οργανικές χρωστικές, οι κβαντικές τελείες και οι σπάνιες γαίες δεν δύνανται να ενσωματωθούν στο γυαλί. [A. Buch, M. Ish-Shalom, R. Reisfeld, A. Kislev, and E. Greenberg. *Transparent glass ceramics: preparation, characterization and properties. Mat. Sci. Eng.*, 71:383{389, 1985}, [W.G. Quirino, M.J.V. Bell, S.L. Oliveira, and L.A.O. Nunes. *Effects of nonradiative processes on the infrared luminescence of Yb<sup>3+</sup> doped glasses. J.Non-Cryst. Solid.*, 351:2042{2046, 2005}].

## 2.5 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΤΩΝ LSCS

Παρά την ευκολία της κατασκευής και τις δυνατότητες που προσφέρουν, οι LSCs δεν έχουν καταφέρει να επιτύχουν τις απαιτούμενες αποδόσεις για να γίνουν εμπορικά βιώσιμοι. Η απόδοση μιας διάταξης LSC καθορίζεται σχεδόν αποκλειστικά από τις ιδιότητες του φθορίζοντος υλικού, το οποίο θα πρέπει να ικανοποιεί ορισμένα κριτήρια. Καταρχάς, θα πρέπει να προσφέρει μία ευρυζωνική απορρόφηση, δηλαδή να απορροφά όσο το δυνατόν περισσότερο από το ηλιακό φάσμα και ταυτόχρονα όσο το δυνατόν αποτελεσματικότερα. Έπειτα αναδύεται το μέγιστο θέμα της απόδοσης. Η απόδοση που ορίζεται ως ο λόγος του αριθμού των φωτονίων που εκπέμπονται προς εκείνα που απορροφούνται, μειώνοντας έτσι τις απώλειες κατά τη διάρκεια της διαδικασίας downconversion θα πρέπει να είναι υψηλή. Μία άλλη σημαντική παράμετρος, αποτελεί η εκδήλωση χαμηλής αυτο-απορρόφησης. Το φθορίζον υλικό δεν θα πρέπει να επαναπορροφήσει τα εκπεμπόμενά του φωτόνια γιατί δεν πρόκειται ποτέ να φθάσουν το φωτοβολταϊκό στοιχείο που βρίσκεται στην άκρη του και ως εκ τούτου, να μειώσει την απόδοση της διάταξης. Τέλος, κρίνεται αναγκαία η φασματική συμβατότητα με το επισυναπτόμενο φωτοβολταϊκό κύτταρο. Εάν η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι κοντά στο διάκενο ζώνης του φωτοβολταϊκού υλικού, η εξωτερική κβαντική απόδοση του κυττάρου θα είναι υψηλότερη και το κύτταρο θα δημιουργήσει περισσότερο ρεύμα.

Όπως παρουσιάστηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, οι πρώιμες διατάξεις συγκεντρωτών ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας, ήταν εμπλουτισμένες με οργανικές χρωστικές. Εν τούτοις, οι οργανικές χρωστικές είναι πολύ ευαίσθητες στη φωτολεύκανση, ούτως ώστε αυτός ο παράγοντας να καθιστά την ανάπτυξή τους πρακτικά αδύνατη. Πρόσφατα, οι κβαντικές κουκίδες ημιαγωγών αναδείχθηκαν ως ελκυστικοί υποψήφιοι για την περεταίρω εξέλιξη περισσότερο σταθερών και λειτουργικών LSC διατάξεων. Οι περισσότερες έρευνες επάνω στους LSCs με βάση τις κβαντικές τελείες, έχουν επικεντρωθεί σε αυτές των νανοσωματιδίων των υλικών cadmium selenide (CdSe)/zinc sulfide core-shell, συζευγμένα με φωτοβολταϊκά πυριτίου. Μεταβάλλοντας την διάμετρο του πυρήνα από 2 έως 6 nm συντονίζεται η ζώνη εκπομπής από το μπλε στο κόκκινο (450 έως 640 nm) και σταθερά δείγματα με κβαντικές αποδόσεις της τάξης του 50-60% είναι σχετικά εύκολο να αυξηθούν. Ωστόσο, δεδομένου ότι οι κβαντικές κουκίδες μπορούν να απορροφήσουν μόνο

ηλιακά φωτόνια με ενέργειες ίσες ή μεγαλύτερες από το ενεργειακό χάσμα, η απορρόφηση είναι επίσης περιορισμένη στο ορατό ή σε μικρότερα μήκη κύματος. Σχεδόν το 60% των ηλιακών φωτονίων έχουν ενέργειες στο καθεστώς του υπερύθρου οπότε όλη αυτή η ενέργεια είναι αχρησιμοποίητη. Επιπλέον, η αυτοαπορρόφηση είναι αρκετά υψηλή καθιστώντας αυτούς τους LSCs ανεπαρκείς.

Προκειμένου οποιαδήποτε συσκευή συλλογής ηλιακής ενέργειας να έχει καλές επιδόσεις, χρειάζεται να απορροφά όσο το δυνατόν περισσότερο από το ηλιακό φάσμα. Μία αύξηση της απορρόφησης στους LSCs μπορεί να επιτευχθεί με εύκολο τρόπο, αυξάνοντας τη συγκέντρωση ή την πυκνότητα του φθορίζοντος στοιχείου που χρησιμοποιείται. Παρόλα αυτά, το κύριο πρόβλημα παραμένει η αύξηση της αυτοαπορρόφησης. Η υψηλή αυτόαπορρόφηση περιορίζει το μέγεθος της διάταξης. Τα αποτελέσματα έρευνας με χρήση PbS LSCs παρουσιάστηκαν πολύ ενθαρρυντικά καθώς δείχνουν πως για εφαρμογές σε ηλιακά κύτταρα ή LSCs συζευγμένα με φωτοβολταϊκά πυριτίου οι κβαντικές τελείες που εκπέμπουν στο υπέρυθρο είναι πλέον κατάλληλες σαν ενεργό υλικό τους [Sayantani Ghosh, Georgiy Shcherbatyuk, Richard Inman, Jessica Clayton, University of California Merced, Merced, CA., supported by Shrink Nanotechnologies Inc]

### 2.5.1 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΛΟΓΩ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Οι χρωστικές εκπέμπουν φωτόνια τα οποία εκπέμπονται εντός του κώνου διαφυγής. Αυτά τα φωτόνια θα χαθούν μέσω των επιφανειών και ως εκ τούτου μετρήσεις που έχουν γίνει δείχνουν πως το ποσοστό του 40% με 55% της απορροφούμενης ενέργειας χάνεται με αυτό τον τρόπο, αποτελέσματα που επιβεβαιώθηκαν με προσομοίωση [S. McDowall, et al., *Simulations of luminescent solar concentrators: Effects of polarization and fluorophore alignment*, *Journal of Applied Physics* 108, 2010, 053508]. Τα τελευταία έτη, ομάδες επιστημόνων επικεντρώθηκαν σε αυτή την πρόκληση, καθώς το σημείο με την απώλεια επιφάνειας είναι σημείο κλειδί για τους LSCs. Τα αποτελέσματα είναι ότι δύο είναι οι διαδικασίες οι οποίες την ελαχιστοποιούν:



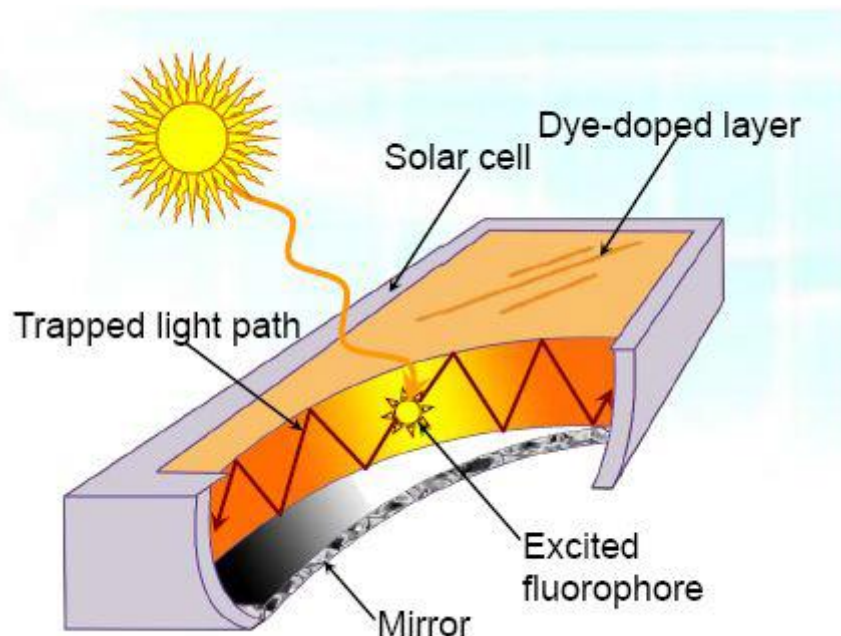
1. ευθυγραμμίζοντας τις φθορίζουσες ουσίες
2. εφαρμόζοντας σύστημα με επιλεκτικά κάτοπτρα.

Οι οργανικές ουσίες που εκπέμπουν φθορισμό, παρουσιάζουν συχνά μία διχρωμία στην απορρόφηση και τη μετάδοση. Η ευθυγράμμισή τους σε υγρά κρυσταλλικά υλικά έχει ήδη ερευνηθεί και έδειξε ότι η μακροσκοπική ευθυγράμμιση των χρωστικών στον υγρό κρυσταλλικό ξενιστή οδήγησε σε ανισοτροπία και διχροϊσμό τόσο στην απορρόφηση και στην εκπομπή [H.-W. Schindt, *Dichroic dyes, and liquid crystalline side chain polymers Advanced Materials* 1, 1989, 218]. Ευθυγραμμίζοντας κάθετα προς την επιφάνεια του κυματοδηγού τις οργανικές φθορίζουσες ουσίες, πραγματοποιείται αρχικά μία εκπομπή προς την κατεύθυνση του κυματοδηγού προκαλώντας μια δραματική μείωση της απώλειας επιφάνειας λιγότερο από 10% [P. P. C. Verbunt, D. J. Broer, C. W. M. Bastiaansen and M. G. Debije, *The effect of dyes aligned by liquid crystals on luminescent solar concentrator performance, Proc. of the 24<sup>th</sup> European PV Solar Energy Conference 2009*, 381] η οποία επιβεβαιώνεται και από προσομοιώσεις που χρησιμοποιούν παράλληλες ακτίνες φωτός [S. McDowall, et al., *Simulations of luminescent solar concentrators: Effects of polarization and fluorophore alignment, Journal of Applied Physics* 108, 2010, 053508]. Εν τούτοις, σε αυτή τη διαμόρφωση οι φθορίζουσες ουσίες έχουν χαμηλή απορρόφηση και ταυτόχρονη εκπομπή στο κατώτερο άκρο.

Οι φθορίζουσες ουσίες μπορούν επίσης να ευθυγραμμιστούν σε επίπεδες επιφάνειες ή εν παραλλήλω στην επιφάνεια του κυματοδηγού. Αυτή η διαμόρφωση μπορεί να κατευθύνει το φως έτσι ώστε 60% περισσότερη ενέργεια να εκπέμπεται από τα δύο άκρα του LSC σε σύγκριση με τις άλλες δύο άκρες. Με αυτόν τον τρόπο ο LSC μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πολωτής συγκομιδής ενέργειας. Επιπλέον, εάν το φως που εκπέμπεται κατά κύριο λόγο προς δύο μόνο άκρες, τότε ο αριθμός των φωτοβολταϊκών κυττάρων επί του LSC μπορεί να αναχθεί σε δύο ή ακόμα και ένα, μειώνοντας περαιτέρω το κόστος LSC [Paul P. C. Verbunt, Michael G. Debije, *Progress in Luminescent Solar Concentrator Research: Solar Energy for the Built Environment*].

Ο δεύτερος τρόπος να μειωθεί η απώλεια επιφάνειας σύμφωνα με τους Verbunt et.al. είναι με το να εφαρμοστούν κάτοπτρα επιλεκτικά ως προς το μήκος κύματος. Τα ειδικά κάτοπτρα τοποθετούνται πάνω από την επιφάνεια του κυματοδηγού στη

διάταξη LSC με στόχο ότι οι ανακλαστήρες τους δεν παρεμβαίνουν με το εισερχόμενο ηλιακό φως που απορροφάται από τις φθορίζουσες ουσίες, αλλά ανακλούν μόνο το φως που εκπέμπεται από αυτές, το οποίο και διαθέτει μεγαλύτερο μήκος κύματος (Εικ. 19). Οι επιλεκτικοί καθρέπτες που έχουν ήδη μελετηθεί και εφαρμοστεί σε διατάξεις LSC, είναι κατασκευασμένοι από ελλειπτικής μορφής υγρούς κρυστάλλους ή από ανόργανες ουσίες. Σύμφωνα με την ίδια έρευνα, μέχρι και 30% του φωτός που είχε διαφύγει της επιφάνειας μετατράπηκε σε μη ακτινοβολούμενη εκπομπή στα άκρα που μεταφράζεται σε ένα ποσοστό 12% βελτίωσης απόδοσης του LSC χρησιμοποιώντας τους οργανικούς ανακλαστήρες καθώς επίσης παρόμοιες βελτιώσεις προσδιορίστηκαν με τους ανόργανους.



**Εικ. 19:** LSC με επιλεκτικό ως προς το μήκος κύματος κάτοπτρο.

## 2.5.2 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΛΟΓΩ ΕΠΑΝΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΕΚΠΕΜΠΟΜΕΝΩΝ ΦΩΤΟΝΙΩΝ ΑΠΟ ΜΟΡΙΑ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

Μεγάλες επικαλύψεις πραγματοποιούνται μεταξύ του φάσματος απορρόφησης και εκπομπής λόγω του ότι οι περισσότερες ουσίες που εκπέμπουν φθορισμό που χρησιμοποιούνται στους LSC έχουν μικρή μετατόπιση Stokes. Συνεπώς τα φωτόνια που εκπέμπονται από τις φθορίζουσες ουσίες μπορούν να επαναπορροφηθούν από άλλο μόριο που εκπέμπει φθορισμό κατά τη διάρκεια μεταφοράς μέσω του κυματοδηγού. Οι επαναπορροφήσεις δεν είναι ακριβώς απώλειες, αλλά η περιορισμένη κβαντική απόδοση των φθορίζουσών ουσιών και της επανεκπομπής εντός του κώνου διαφυγής οδηγούν σε απώλειες. Αντιπροσωπεύονται από μειωμένη ένταση εκπομπής και μετατόπιση προς το ερυθρό στο φάσμα εκπομπής. Οι επιπτώσεις της επαναρρόφησης εντείνονται με αυξανόμενο μήκος διαδρομής και με υψηλές συγκεντρώσεις στοιχείων φθορισμού. Η επαναπορρόφηση μπορεί να μειωθεί με τη χρήση ουσιών με μεγάλη μετατόπιση Stokes. Ο υπολογισμός της βέλτιστης συγκέντρωσης είναι επίσης επωφελής, καθώς εξισορροπεί την ανάγκη για επαρκή απορρόφηση του προσπίπτοντος φωτός και την ανάγκη για την ελάχιστη επαναρρόφηση [*article in IEEE journal of selected topics in quantum electronics · november 2008, Brenda C. Rowan, Lindsay R. Wilson, and Bryce S. Richards, Advanced Material Concepts for Luminescent Solar Concentrators*].

Μία προτιμητέα επιλογή προς αποφυγή του προβλήματος αυτού, είναι να επισυναφθούν οι χρωστικές σε μια λεπτή επίστρωση στην επιφάνεια του κυματοδηγού παρά να πληρωθεί η φθορίζουσα ουσία εντός του κυρίου σώματος του κυματοδηγού. Κατ' αυτό τον τρόπο το φως εκπομπής ενδεχομένως μεταφερθεί πρωτίστως στο καθαρό υλικό του υποδοχέα και ύστερα συναντήσει την επίστρωση με την χρωστική ξανά κάθε δεύτερη εσωτερική ανάκλαση. Τα υλικά των επιστρώσεων αποτελούν ακρυλικά, μέσω τεχνικών sol-gel [*R. Reisfeld, Fluorescent Dyes in Sol-Gel Glasses, Journal of Fluorescence 12, 2002, 317*] και πολυμερισμένοι υγροί κρύσταλλοι [*P. P. C. Verbunt et al., Controlling Light Emission in luminescent solar concentrators through use of dye molecules aligned in a planar manner by liquid crystals, Advanced Functional Materials 19, 2009, 2714*].

### 2.5.3 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΚΥΜΑΤΟΔΗΓΟΥ

Περίπου το 4% του εισερχόμενου φωτός ανακλάται από την επιφάνεια του κυματοδηγού (οι δείκτες διάθλασης του PMMA και του PC είναι περίπου 1,49 και 1,59 αντίστοιχα) και ποτέ δεν εισέρχεται στον κυματοδηγό, και ως εκ τούτου αυτό μπορεί να θεωρηθεί απώλεια. Ενώ οι αντανάκλαστικές επιστρώσεις είναι πολύ συνηθισμένες στα φωτοβολταϊκά δεν έχουν ακόμη εφαρμοστεί στις διατάξεις των LSCs. Δεδομένου ότι οι LSCs βασίζονται στην ολική εσωτερική ανάκλαση από δύο ομαλές, λείες επιφάνειες, οι διαμορφωμένες επιφάνειες (textured systems) όπως χρησιμοποιούνται σε πολλές αντανάκλαστικές επιφάνειες δεν αποτελούν μια βιώσιμη επιλογή. Οι επικαλύψεις που χρησιμοποιούν τις διαφορές των δεικτών διάθλασης μπορούν να μειώσουν αυτές τις ανακλαστικές απώλειες και μπορούν να εφαρμοστούν σε πολυμερή υλικά.

### 2.6 ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ - ΣΤΟΧΟΙ

Στα προηγούμενα κεφάλαια, παρουσιάστηκε αναλυτικά η διάταξη των συγκεντρωτών ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας (luminescent solar concentrators) σαν μία διάταξη διαχείρισης φωτονίων που αντιπροσωπεύει μία πλάκα διαφανούς υλικού η οποία περιέχει υψηλά αποδοτικούς πομπούς όπως μόρια χρωστικής ή κβαντικές τελείες. Η ακτινοβολία που απορροφάται στην πλάκα επανακτινοβολείται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και κατευθύνεται προς το μέρος του άκρου της πλάκας η οποία είναι εξοπλισμένη με ένα φωτοβολταϊκό κύτταρο. Παρουσιάστηκε η ιστορία των LSCs και η ανάπτυξη της τεχνολογίας τους μέσα από πολυάριθμες έρευνες που έχουν δημοσιευθεί καθώς επίσης και οι προκλήσεις για τη βελτίωση της απόδοσής τους. Η παρούσα διατριβή παρουσιάζει αποτελέσματα έρευνας που πραγματοποιήθηκε πάνω στο βέλτιστο σχεδιασμό των συγκεντρωτών ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας σε εργαστηριακό επίπεδο.

Ένα από τα βασικά κριτήρια για την δημιουργία ενός πρότυπου συγκεντρωτή αποτελεί η επιλογή της φθορίζουσας ουσίας που θα χρησιμοποιηθεί στο υλικό υποδοχής. Μελετώνται οι οπτικές ιδιότητες της ουσίας και οι πιθανές απώλειες που

ενδεχομένως θα παρουσιάσει. Επίσης, μελετάται η προσαρμογή της φθορίζουσας ουσίας στο υλικό υποδοχής προκειμένου να μελετηθεί η απόδοση του συγκεντρωτή.

Προς το σκοπό αυτό, διαφορετικές ουσίες μελετήθηκαν. Η τεχνική που ακολουθήθηκε είναι η εναπόθεση υμενίου (film) επάνω σε γυαλί μικροσκοπίου. Αρχικά, παρασκευάστηκαν μία σειρά από διαλύματα, στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση του φιλμ και ακολούθησε έλεγχος του φάσματος φθορισμού των ουσιών. Έπειτα, έγινε η συναρμολόγηση του luminescent solar concentrator με φωτοβολταϊκό εργαστηριακών διαστάσεων στην ειδική διάταξη του Εργαστηρίου νανοτεχνολογίας και προηγμένων υλικών στο τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας, στην Πάτρα. Ακολουθεί η μέτρηση της  $I - V$  και γίνεται επεξεργασία των δεδομένων. Τέλος, τα αποτελέσματα της έρευνας παρουσιάζονται και συζητούνται.



### **3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ – ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΩΝ**

#### **3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ**

Στο κεφάλαιο αυτό, παραθέτονται τα κυριότερα πειραματικά υλικά, τα εξειδικευμένα μηχανήματα του εργαστηρίου που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι τεχνικές που ακολουθήθηκαν στην πειραματική διαδικασία κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Συμπεριλαμβάνονται οι αναφορές στις διαφορετικές φθορίζουσες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν, η φασματοσκοπία, τα ηλιακά κύτταρα και η κατασκευή ενός πρότυπου luminescent solar concentrator. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε ανήκει στο Εργαστήριο νανοτεχνολογίας και προηγμένων υλικών του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών στο Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας, στην Πάτρα.

##### **3.1.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΣΚΕΥΗ**

Για την πειραματική ενότητα της διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν σύμπλοκα σπάνιων γαιών με φθορίζουσες ουσίες από το Εργαστήριο. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

1. τέρβιο (Tb)
2. ευρώπιο (Eu)
3. (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTS)
4. Trifluoroacetic acid (TFA)

5. titanium(diisopropoxide) bis(2,4 - pentanedionate) (Ti - acac)
6. Tetramethyl orthosilicate  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (TIMOS)
7. Acetylacetone (2,4-pentanedione)
8. 2,2'-Bipyridine
9. PMMA

Το τέρβιο (Tb) είναι ένα μέταλλο σπάνιων γαιών, που είναι ελατό, όλκιμο και πολύ σκληρό (Εικ. 20). Το στοιχείο αυτό ανήκει στη κατηγορία των σπάνιων γαιών ή λανθανιδών στο περιοδικό πίνακα. Ποτέ δεν βρίσκεται στη φύση ως ελεύθερο στοιχείο, αλλά περιέχεται σε πολλά ανόργανα στοιχεία. Είναι ένα στοιχείο σχετικά σταθερό στον αέρα σε σύγκριση με άλλες λανθανίδες. Το κατιόν τερβίου (III) είναι εξαιρετικά φθορίζον με ένα λαμπερό κίτρινο χρώμα, αποτέλεσμα μιας ισχυρής πράσινης γραμμής εκπομπής σε συνδυασμό με άλλες γραμμές στο πορτοκαλί και στο κόκκινο.



**Εικ. 20:** Καθαρό τέρβιο, 3 γρ., αρχικό μέγεθος: 1 εκατοστό [πηγή: Wikipedia]



Το ευρώπιο (Eu) σχηματίζει ασθενώς ροδόχροο οξείδιο το  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  και άλατα. Τα διαλύματα αυτών δίνουν αδύνατο αλλά χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης. Είναι εύφλεκτο σε θερμοκρασία 180 βαθμών Κελσίου και πρέπει να διατηρείται μέσα σε κάποιο ελαιώδες υγρό γιατί εύκολα αναφλέγεται στον αέρα. Το στοιχείο αυτό ανήκει στη κατηγορία των σπάνιων γαιών ή λανθανιδών στο περιοδικό πίνακα. Το Ευρώπιο ανακαλύφθηκε το 1901 από τον Γάλλο χημικό Ζενέ-Ανατόλ Ντεμερσαί (Εικ. 21).



**Εικ. 21:** Ευρώπιο: ένα τοξικό και λαμπερό μέταλλο [πηγή: *pse-mendelejew.de*]

Το (3-aminopropyltriethoxysilane) APTS είναι μια χημική ένωση με χημικό τύπο  $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$ . Είναι ένα αμινοσιλάνιο που χρησιμοποιείται συχνά κατά τη διαδικασία της κατεργασίας με σιλάνιο, καθώς επίσης στην δραστικοποίηση των επιφανειών με μόρια αλκοξυσιλανίου. Είναι μια αντιδραστική ουσία που είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την επίστρωση επιφανειών με γυαλί και διοξείδιο του πυριτίου έτσι ώστε να προσθέσει πρωτοταγείς αμίνες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να διασυνδέσει και να ακινητοποιήσει πρωτεΐνες και άλλα μόρια.

Το trifluoroacetic acid (TFA) έχει κατασκευαστεί και δοκιμασθεί ώστε να ικανοποιεί αυστηρές προδιαγραφές που εξασφαλίζουν ανώτερη απόδοση για χρήση ως παράγοντα ζεύξης ιόντων σε διαχωρισμούς πεπτιδίου αντίστροφης φάσης. Μερικά χαρακτηριστικά του είναι η υψηλή καθαρότητα και η εξαιρετική διαύγεια, προσφέρεται σε συσκευασία υψηλής απόδοσης και είναι οικονομικό.

Το titanium(diisopropoxide) bis(2,4 - pentanedionate) (Ti-acac) είναι χημική ένωση με τύπο  $C_{16}H_{28}O_6Ti$ .

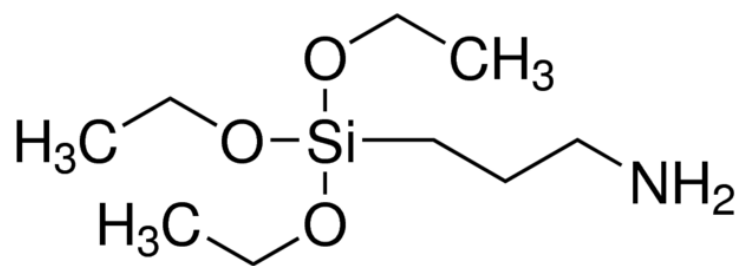
Το tetramethyl orthosilicate (TIMOS) είναι μία χημική ένωση με τον τύπο  $Si(OCH_3)_4$ . Αυτό το μόριο αποτελείται από τέσσερις ομάδες μεθυλίου που συνδέονται με το υποθετικό ανιόν  $SiO_4^{4-}$ . Στην οργανική σύνθεσή του έχει χρησιμοποιηθεί για τη μετατροπή κετονών και αλδευδών προς τις αντίστοιχες κετάλες και ακετάλες.

Το 2,2'-Bipyridine (bipy ή bpy) είναι μια οργανική ένωση με τον τύπο  $(C_{10}H_8N_2)$ . Αυτή η άχρωμη στερεά ουσία αποτελεί σημαντικό ισομερές της οικογένειας της διπυριδίνης. Είναι ένα διδεσμικό υποκατάστατο σύμπλοκο χηλικής σύμπλεξης It is a bidentate chelating ligand, που σχηματίζει σύμπλοκα με πολλά μέταλλα μεταπτώσεως [Πηγή :ΒΙΚΙΠΕΔΙΑ] (Εικ. 22).

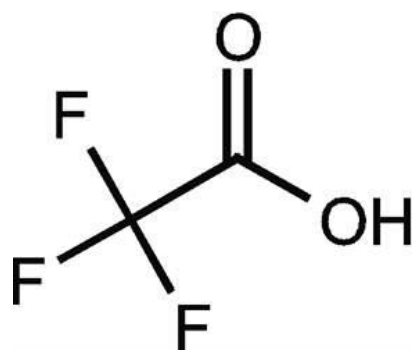
Το PMMA είναι ένα έντονα διαφανές θερμοπλαστικό πολυμερές που παρασκευάζεται με πολυμερισμό του μονομερούς μεθακρυλικού μεθυλίου. Λόγω της διαφάνειας, της αισθητικής και της αντοχής του, το PMMA μπορεί να θεωρηθεί ως η πιο ελαφριά εναλλακτική του γυαλιού. Κάποιες φορές ονομάζεται και ακρυλικό γυαλί. Το PMMA μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί για το πολυανθρακικό (PC), εφόσον απαιτείται υψηλότερη διαφάνεια καθώς και αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του PMMA είναι τα εξής:

- Εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες.
- Διαφάνεια.
- Ακαμψία και διαστασιακή σταθερότητα.
- Εξαιρετική αντοχή στις ακτίνες του ήλιου (υπεριώδη ακτινοβολία) και τη γήρανση.

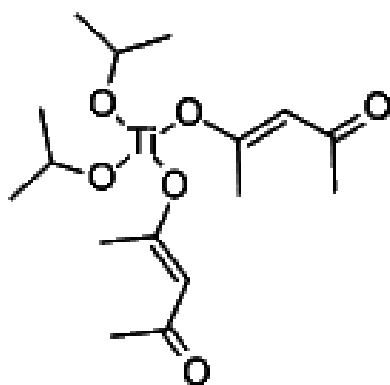
Το PMMA παρέχει ένα δυνατό μέσο για κατασκευή LSC λόγω της υψηλής διαφάνειάς του και της ευκολίας ενσωμάτωσης των φθορίζουσών ουσιών μέσα στο υλικό.



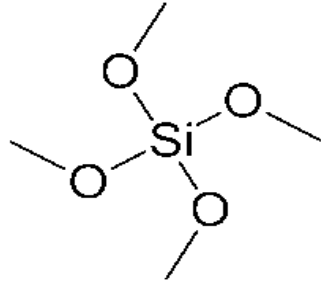
APTS



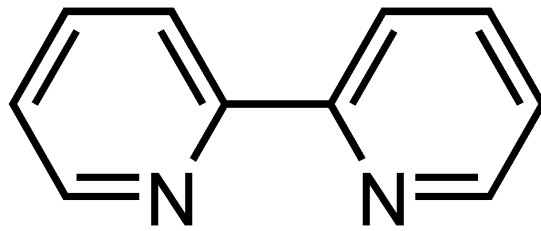
TFA



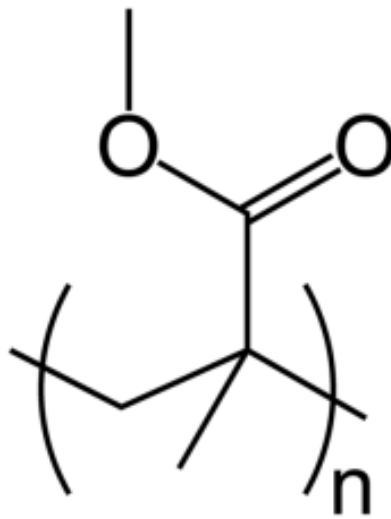
Ti-acac



TMOS



Bipy



PMMA

Εικ. 22: Μοριακές δομές των συμπλοκοποιητών.

Σε όλα τα διαλύματα χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης το αιθανονιτρίλιο ή ακετονιτρίλιο με το χημικό τύπο  $C_2H_3N$ . Είναι ένα άχρωμο υγρό και παράγεται κυρίως ως παραπροϊόν της παραγωγής προπενονιτρίλιου ( $CH_2=CHCN$ ).

Ως τυπικό καθαριστικό των εργαστηριακών σκευών χρησιμοποιήθηκε η προπανόνη (συστηματική ονομασία) ή ακετόνη (εμπειρική ονομασία) με μοριακό τύπο  $C_3H_6O$  (Εικ. 23).



**Εικ. 23:** Καθαρή ακετόνη για καθαρισμό (από το Εργαστήριο νανοτεχνολογίας και προηγμένων υλικών)

Η πιπέττα λειτούργησε ως δοσομετρητής των κατάλληλων αναλογιών των ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων (Εικ. 24).



**Εικ. 24:** Πιπέττα.

Το υλικό υποδοχής των φθορίζουσών ουσιών που χρησιμοποιήθηκε είναι το γυαλί μικροσκοπίου, επάνω στο οποίο εναποτέθηκε το λεπτό φιλμ που δημιουργήθηκε (Εικ. 25).



**Εικ. 25:** Γυαλί μικροσκοπίου

Οι επιστρώσεις λεπτού υμενίου στο γυαλί μικροσκοπίου επισφραγίσθηκαν με τη συμβολή του μηχανήματος spin coater (spin150) (Εικ. 26) και ο έλεγχος του

φάσματος φθορισμού πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του μηχανήματος F-2500 (HITACHI) (Εικ. 27).



**Εικ. 26:** Spin coater.



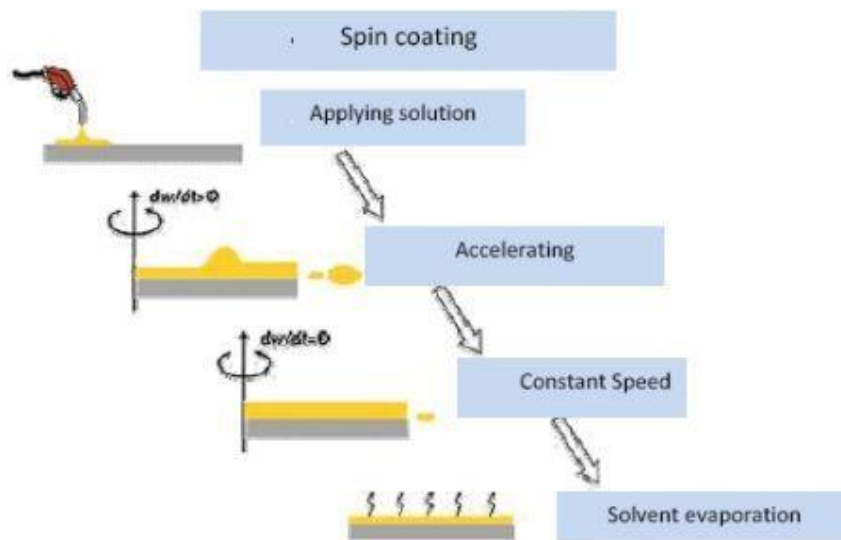
**Εικ. 27:** Φασματοσκοπία φθορισμού.

### **3.1.2 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΥΜΕΝΙΟΥ ΣΕ ΓΥΑΛΙ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ**

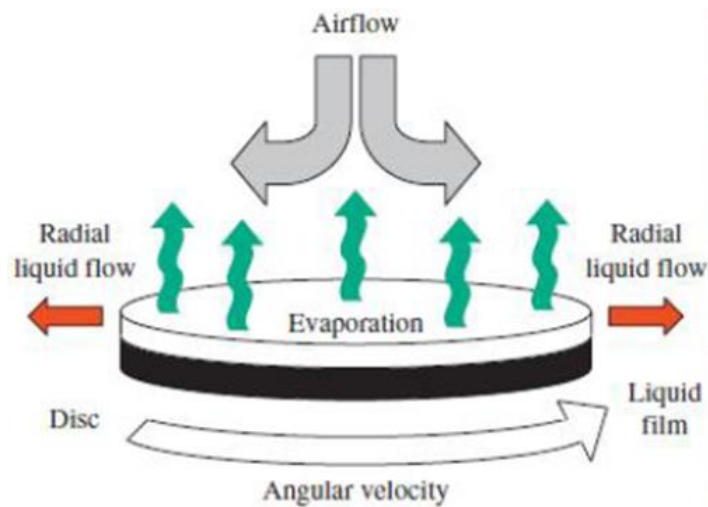
Για την παραγωγή μιας διάταξης λεπτών υμενίων απαιτείται χρήση και προπαρασκευή των κατάλληλων υλικών για τα αντίστοιχα επίπεδα στρώματα που τα απαρτίζουν. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, παρασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκαν και εξετάστηκαν συνολικά 6 (έξι) διαλύματα. Λόγω της χρήσης πολυμερών η τεχνική που εφαρμόστηκε είναι η wet processing (εξαιτίας των υγρών διαλυμάτων). Για την εναπόθεση των υμενίων από τα 6 διαφορετικά διαλύματα σε 6 γυαλιά μικροσκοπίου, ακολουθήθηκε ομοιοτρόπως η ίδια διαδικασία.

Εφόσον καθαρίστηκε το γυαλί με ακετόνη, ακολουθεί η εισαγωγή του μέσα στο μηχάνημα για spin coating (Εικ. 28, 29). Στο Spin Coating το πολυμερικό διάλυμα τοποθετείται στο κέντρο του περιστροφικού δίσκου (substrate).





**Εικ. 28:** Διαδικασία Spin Coating [Πηγή: Review: “Solution – processed organic solar cells”, Brabec et al., MRS Bulletin, Vol. 33, 2008]



**Εικ. 29:** Αναπαράσταση φαινομένων κατά το Spin Coating. [Πηγή: Review: “Solution – processed organic solar cells”, Brabec et al., MRS Bulletin, Vol. 33, 2008]

Η ιδιοπεριστροφή του δίσκου με υψηλές γωνιακές ταχύτητες κάνει το διάλυμα να απλωθεί σε όλη την επιφάνεια. Με την πιπέττα απομονώνεται η επιθυμητή ποσότητα

διαλύματος και καλύπτεται ομοιόμορφα η επιφάνεια του γυαλιού. Η ποσότητα του διαλύματος είναι τόση όση χρειάζεται ώστε η επιφάνεια του γυαλιού να γίνει επίπεδη, χωρίς να δημιουργηθούν πτυχές. Όσο γρηγορότερη είναι η περιστροφή και αραιότερο το διάλυμα, τόσο λεπτότερο και το τελικό υμένιο. Η μέθοδος παρέχει ακριβή προσδιορισμό του πάχους υμενίου και μπορεί να ενεργήσει σε μεγάλο εύρος ιξώδους. Τυπικά πάχη είναι μεταξύ 50 και 5000 nm.

Στη συνέχεια γίνεται επιλογή χρόνου και στροφών στα 20 sec και 2000 rpm αντιστοίχως (Εικ. 30).



**Εικ. 30:** Ρύθμιση παραμέτρων χρόνου και στροφών στον spin coater του εργαστηρίου.

Τελευταίο βήμα μετά το πέρας της παραπάνω διαδικασίας, είναι η θέρμανση της επιφάνειας του γυαλιού που έχει επιστρωθεί με το υμένιο ώστε να αφυδατωθεί (απομάκρυνση του διαλύτη).

### 3.1.3 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Η επιστήμη της φασματοσκοπίας χρησιμοποιεί τις ιδιότητες της απορρόφησης , εκπομπής ή σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα άτομα ή τα μόρια για την ποιοτική ή την ποσοτική μελέτη των ατόμων ή των μορίων. Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη προκαλεί ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας και μεταβάσεις ανάμεσα στα ενεργειακά επίπεδα των ατόμων ή των μορίων. Η μετάβαση από ένα χαμηλότερο σε ένα υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο με την μεταφορά ενέργειας από την προσπίπτουσα ακτινοβολία στο άτομο ή το μόριο ονομάζεται απορρόφηση. Η μετάβαση από ένα υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο σε ένα χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο ονομάζεται εκπομπή. Η ανακατεύθυνση του φωτός που πραγματοποιείται λόγω της αλληλεπίδρασης του με την ύλη ονομάζεται σκέδαση, και συνοδεύεται με ή χωρίς την μεταφορά ενέργειας.

Ο έλεγχος του φάσματος φθορισμού πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο με το μηχάνημα F-2500 (HITACHI) (Εικ. 31) και οι πληροφορίες που δίνει είναι πολύτιμες για την εγκυρότητα της πειραματικής διαδικασίας. Δίνει το φάσμα εκπομπής της χρησιμοποιούμενης ουσίας και κατά πόσο είναι κατάλληλη για να μπορέσει να αξιοποιηθεί από το πυρίτιο.



**Εικ. 31:** Εισαγωγή του επεξεργασμένου γυαλιού μικροσκοπίου στο ειδικό μηχάνημα ελέγχου φθορισμού στο εργαστήριο.

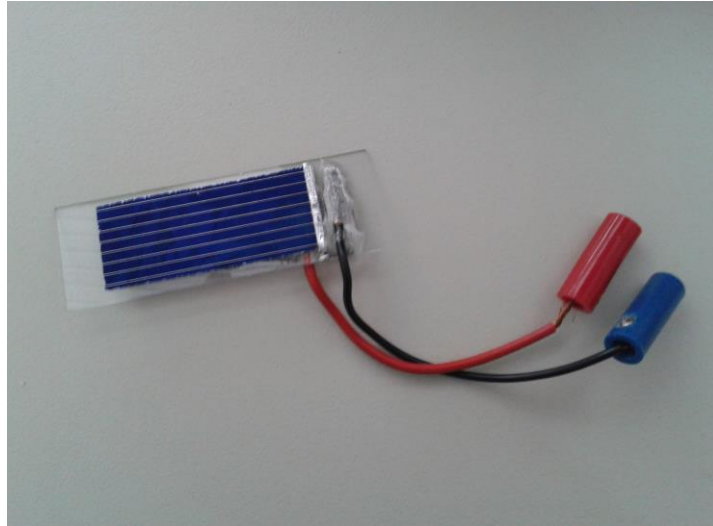
Τα δεδομένα που αντλήθηκαν από το μηχάνημα της φασματοσκοπίας, εισήχθησαν στο πρόγραμμα επεξεργασίας δεδομένων *OriginLab* και πραγματοποιήθηκε ανάλυση των δεδομένων με γραφική παράσταση. Μελετήθηκε το φάσμα διέγερσης της εκάστοτε ουσίας (excitation spectrum) και εντοπίστηκαν τα μήκη κύματος όπου ο φθορισμός είναι βέλτιστος.

### **3.1.4 ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΡΟΤΥΠΟΥ LUMINESCENT SOLAR CONCENTRATOR**

Βασικός στόχος και επιδίωξη της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η κατασκευή ενός πρότυπου συγκεντρωτή ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας και η μέτρηση της απόδοσής του. Έπειτα από την πραγματοποίηση των απαραίτητων ενεργειών που αναλύθηκαν στα προηγούμενα υποκεφάλαια του τρίτου κεφαλαίου, χρειάζεται να διαπιστωθεί εάν η εκάστοτε φθορίζουσα ουσία που μελετήθηκε δύναται να χρησιμοποιηθεί ως luminescent solar concentrator.

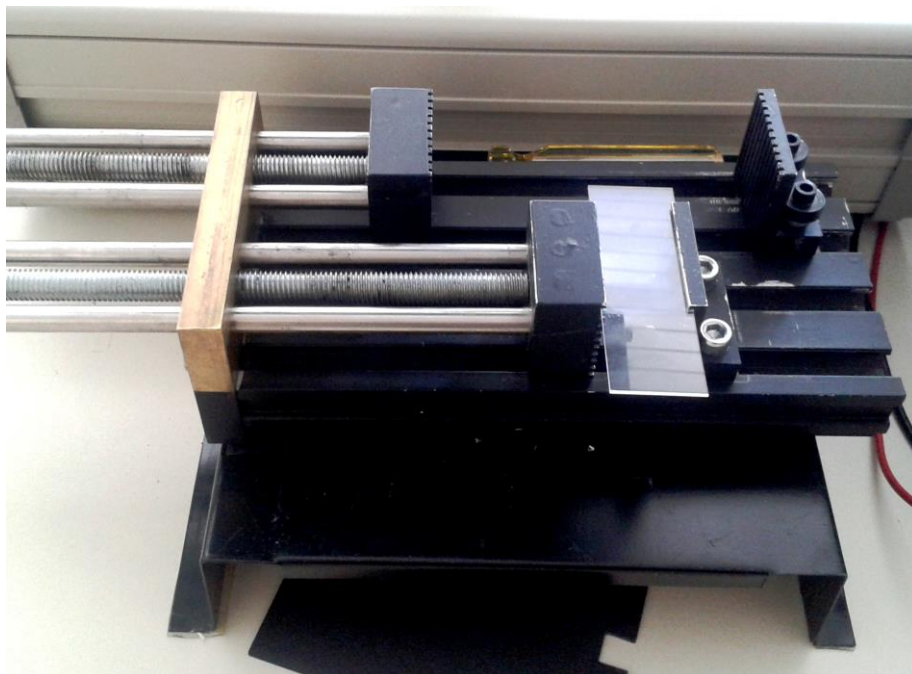
Μετά τη θετική διαπίστωση ακολουθεί η εγκατάσταση του πρότυπου συγκεντρωτή και μία σειρά σημαντικών για την απόδοση μετρήσεων της καμπύλης  $I - V$  του φωτοβολταϊκού και έπειτα της καμπύλης  $I - V$  της συνολικής διάταξης LSC με το προσαρτημένο φωτοβολταϊκό.

Για την εγκατάσταση της διάταξης του πρότυπου luminescent solar concentrator χρησιμοποιήθηκε ένα φωτοβολταϊκό κρυσταλλικού πυριτίου εργαστηριακών διαστάσεων (Εικ. 32) και το γυαλί μικροσκοπίου ύστερα από την ειδική επεξεργασία που υπέστη (εναπόθεση λεπτού υμενίου φθορίζουσας ουσίας) η οποία περιγράφηκε αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.2.



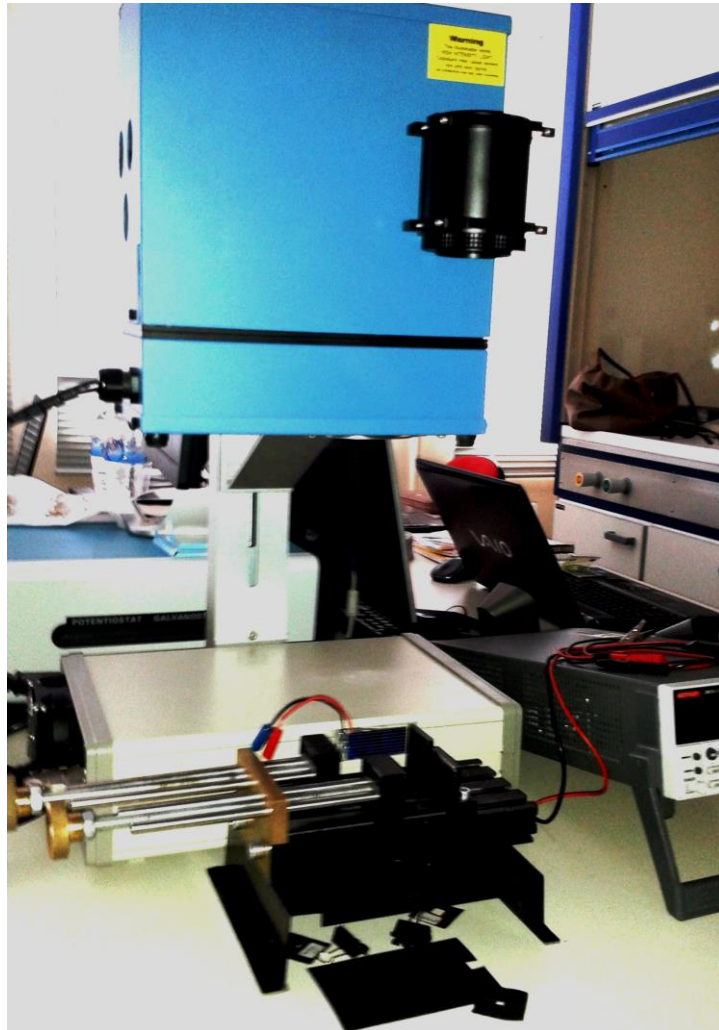
**Εικ. 32:** Εργαστηριακής κλίμακας κρυσταλλικό φωτοβολταϊκό.

Η εγκατάσταση στηρίχθηκε σε ειδική μεταλλική διάταξη του εργαστηρίου (Εικ. 33) και δόθηκε κάθετος φωτισμός από λάμπα Xe με ένταση  $I = 1000 \text{ W/m}^2$  (Εικ. 34).



**Εικ. 33:** Μεταλλική διάταξη στήριξης του luminescent solar concentrator.

Στη συνέχεια, η διάταξη luminescent solar concentrator που κατασκευάστηκε συνδέθηκε απευθείας με το μηχάνημα καταγραφής ρεύματος – τάσης KEITHLEY 2601A SYSTEM SourceMeter (Εικ. 35). Τα αποτελέσματα που αποκομίστηκαν κάθε φορά (αναλόγως του διαλύματος) καταγράφηκαν, δηλαδή το ρεύμα και η τάση και μεταφέρθηκαν απευθείας στον Η/Υ και με τη βοήθεια ειδικού software επεξεργασίας δεδομένων σχεδιάστηκε το γράφημα.



**Εικ. 34:** Κάθετος φωτισμός με λαμπτήρα Xe.

Έγιναν δύο σειρές μετρήσεων, η μία αφορά τη συνολική διάταξη luminescent solar concentrator και η δεύτερη αφορά το φωτοβολταϊκό. Σε επόμενα κεφάλαια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ύστερα από την σύγκριση των τιμών που δίνει ο

συγκεντρωτής και το φωτοβολταϊκό ξεχωριστά. Ακολουθεί συζήτηση των αποτελεσμάτων.

Τα πειράματα που είχαν σημαντικό αποτέλεσμα είναι δύο και πρόκειται να αναλυθούν στα επόμενα υποκεφάλαια.



Εικ. 35: Μηχάνημα καταγραφής ρεύματος – τάσης.

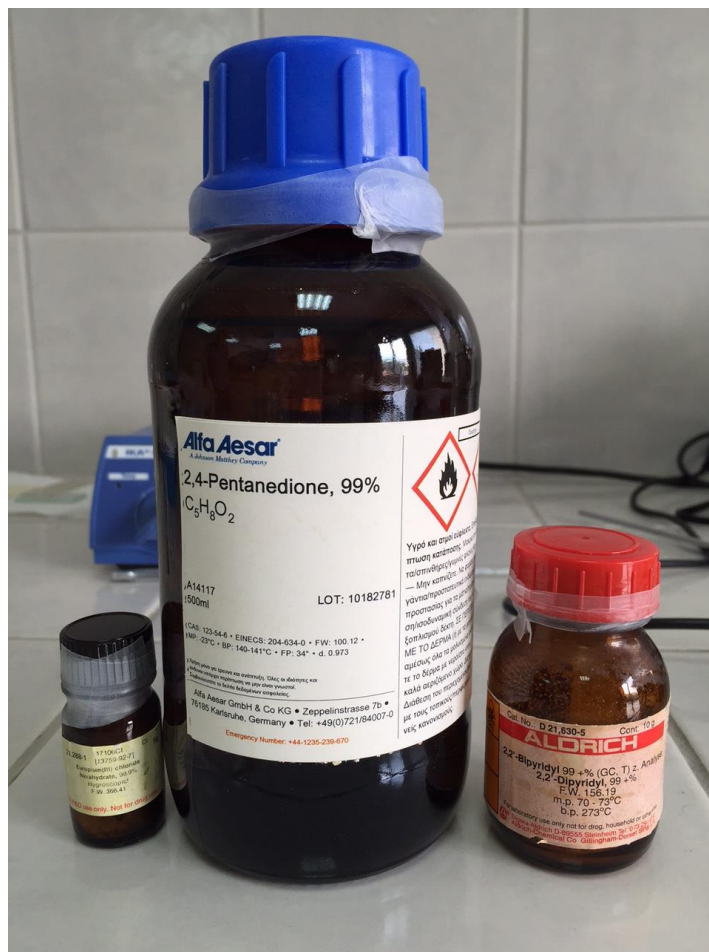
### 3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ: ΣΥΜΠΛΟΚΟ ΣΠΑΝΙΑΣ ΓΑΙΑΣ (Eu, Tfa, bpy)

Για την πραγματοποίηση των προοιμακών πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκαν δύο υπάρχοντα διαλύματα, διατηρημένα στο Εργαστήριο νανοτεχνολογίας και προηγμένων υλικών του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών στο Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας, στην Πάτρα. Το πρώτο περιέχει Τέρβιο και PMMA ενώ το δεύτερο

Ευρώπιο, Apts σε υγρή μορφή και Tfa σε σκόνη. Τα αποτελέσματα κρίθηκαν μη ικανοποιητικά και η πειραματική διαδικασία συνεχίστηκε με διαφορετικές συνταγές διαλυμάτων. Δημιουργήθηκαν τέσσερα ακόμη διαλύματα από τα οποία τα δύο εξέδωσαν σημαντικό αποτέλεσμα.

Το πρώτο διάλυμα (3,6 ml) που χρησιμοποιήθηκε είναι σύμπλοκο σπάνιας γαίας και περιέχει (Εικ. 36):

1. 2,2'-Bipyridine (bpy)
2. Ευρώπιο (Eu)
3. trifluoroacetic acid (TFA)



Εικ. 36: Eu, TFA, bpy.



Στη συνέχεια το διασπάσαμε σε τρία φιαλίδια από 1,2 ml και προστέθηκε στο κάθε ένα (Εικ. 37) από μία διαφορετική ουσία και εξετάστηκαν. Οι ουσίες που προστέθηκαν είναι :

1. APTS
2. TI – ACAC
3. TMOS



**Εικ. 37:** Τα τρία νέα διαλύματα με βάση το Eu.

### **3.2.1 ΑΝΑΜΙΞΗ ΜΕ APTS, TI – ACAC, TMOS**

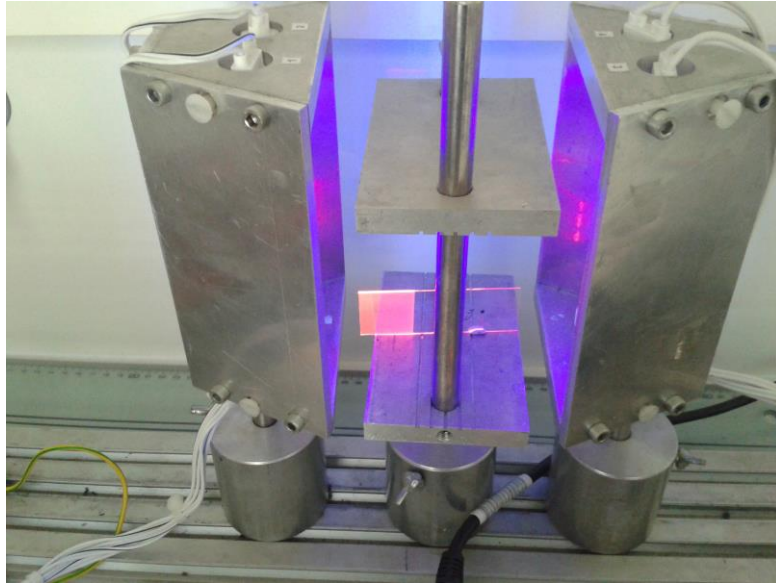
Σε 1,2 ml διαλύματος Eu, bry, TFA προσθέτουμε 0,1 ml APTS και γίνεται ανάμιξη (Εικ. 38). Ακολουθεί η ίδια διαδικασία με 0,1 ml TI – ACAC και 0,1 ml TMOS. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η διαδικασία εναπόθεσης των νέων υμενίων σε γυαλιά

μικροσκοπίου που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3.1.2 τρεις φορές. Κατά την πρώτη προσπάθεια εναποτέθηκε μία (1) επίστρωση. Τη δεύτερη φορά πραγματοποιήθηκαν τρεις (3) επιστρώσεις ενώ την τρίτη επτά (7) επιστρώσεις .

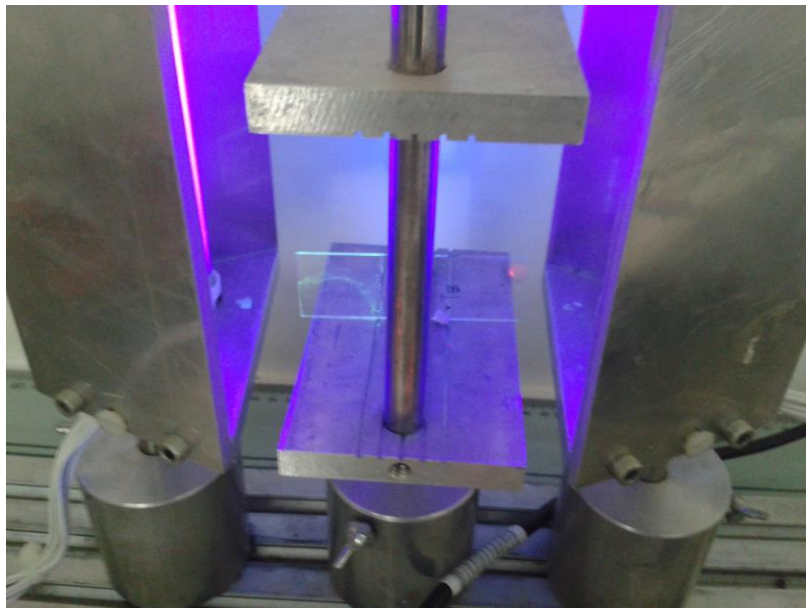


**Εικ. 38:** Κατά τη διάρκεια της ανάμιξης.

Πριν γίνει τη διαδικασία της μέτρησης και αμέσως μετά την επίστρωση στο γυαλί μικροσκοπίου, φωτίσαμε με υπεριώδη ακτινοβολία τα ήδη επιστρωμένα γυαλιά ώστε να διαπιστώσουμε ότι εκπέμπουν φθορισμό. Από τις φωτογραφίες είναι φανερό πως τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο εκπέμπουν έντονο φθορισμό και η μέτρηση που ακολουθεί πρόκειται να επιβεβαιώσει την πρόβλεψη για κυματοδήγηση και επομένως να κριθούν κατάλληλα για LSC (Εικ. 39, 40).



**Εικ. 39:** Το επιστρωμένο με σύμπλοκο σπάνιας γαίας (και APTS) γυαλί μικροσκοπίου εκπέμποντας έντονο πορτοκαλί χρώμα στην υπεριώδη ακτινοβολία.



**Εικ. 40:** Το επιστρωμένο με σύμπλοκο σπάνιας γαίας (και TMOS) γυαλί μικροσκοπίου εκπέμποντας πράσινο χρώμα στην υπεριώδη ακτινοβολία

Ακολούθησε μία σειρά μετρήσεων. Αρχικά, η διαδικασία της μέτρησης ρεύματος και τάσης των επιστρωμένων γυαλιών συνδεδεμένων με το φωτοβολταϊκό (LSC) και ύστερα η μέτρηση του φωτοβολταϊκού απομονωμένο ώστε να ληφθούν τα αποτελέσματα, να αναλυθούν και τελικώς να γίνει η σύγκριση με σκοπό να επιβεβαιωθεί η παρούσα διατριβή. Το φωτοβολταϊκό τοποθετήθηκε κάθετα στο επιστρωμένο γυαλί μικροσκοπίου και αμέσως δημιουργήθηκε ο πρότυπος συγκεντρωτής (Εικ. 41, 42).

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων του επιστρωμένου γυαλιού με το διάλυμα αναμεμιγμένο με TI – ACAC, παρατηρήθηκε ότι σημειώνει υψηλό ρεύμα εξαιτίας διάχυσης του φωτός και όχι λόγω κυματοδήγησης. Γεγονός που το αφαιρεί από την όλη διαδικασία. Τα αποτελέσματα που ακολουθούν στο επόμενο κεφάλαιο αφορούν τα διαλύματα με TMOS και APTS, με 1 και περισσότερες επιστρώσεις. Οι καμπύλες ρεύματος – τάσης που παρουσιάζονται, εκδόθηκαν σε γραφήματα με το πρόγραμμα *Origin*.



**Εικ. 41:** Μέτρηση της διάταξης LSC που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο.



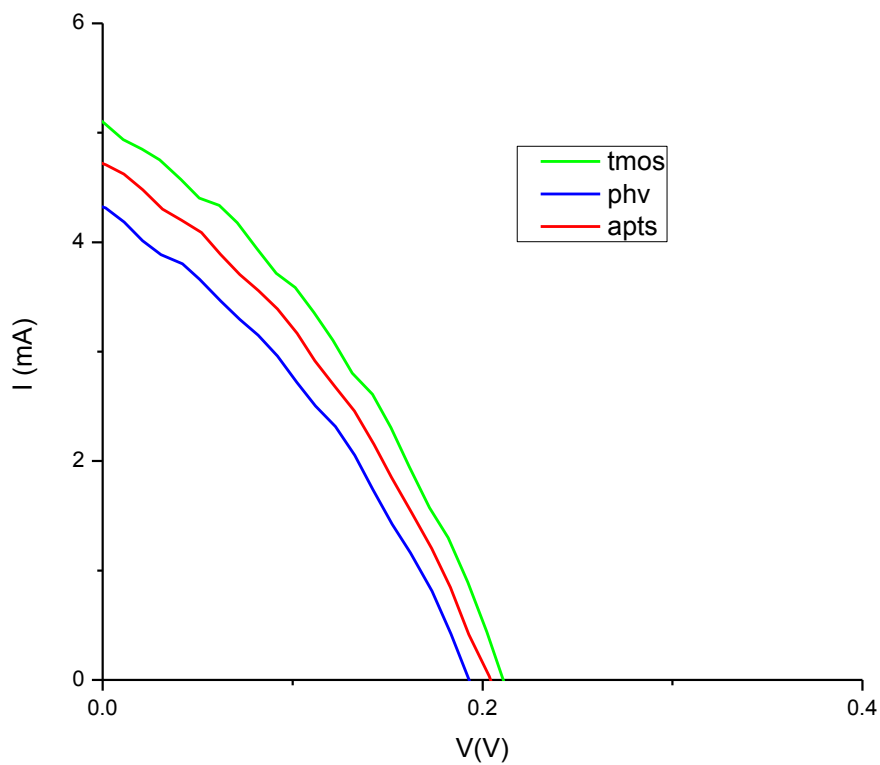
**Εικ. 42:** Κατά τη διάρκεια της μέτρησης του φωτοβολταϊκού.



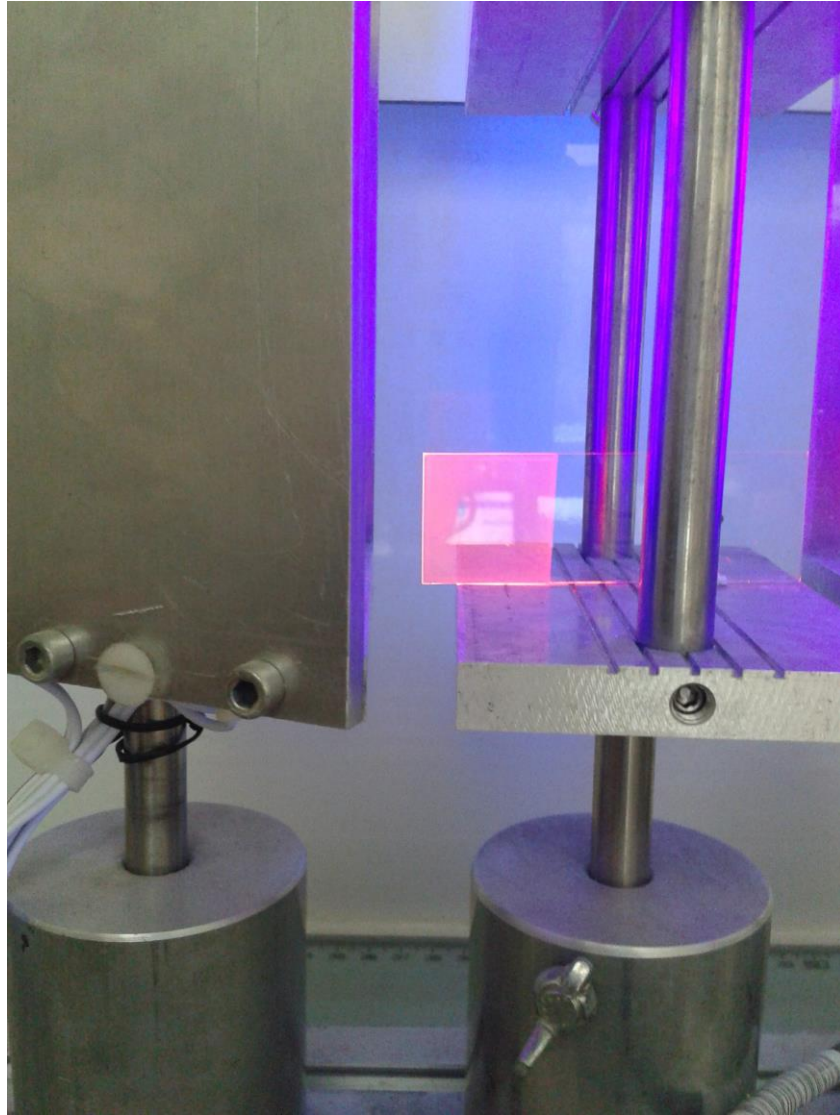
## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1 ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I – V

- ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΜΟΣ – ΑΡΤS : ΜΙΑ (1) ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ
- ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ



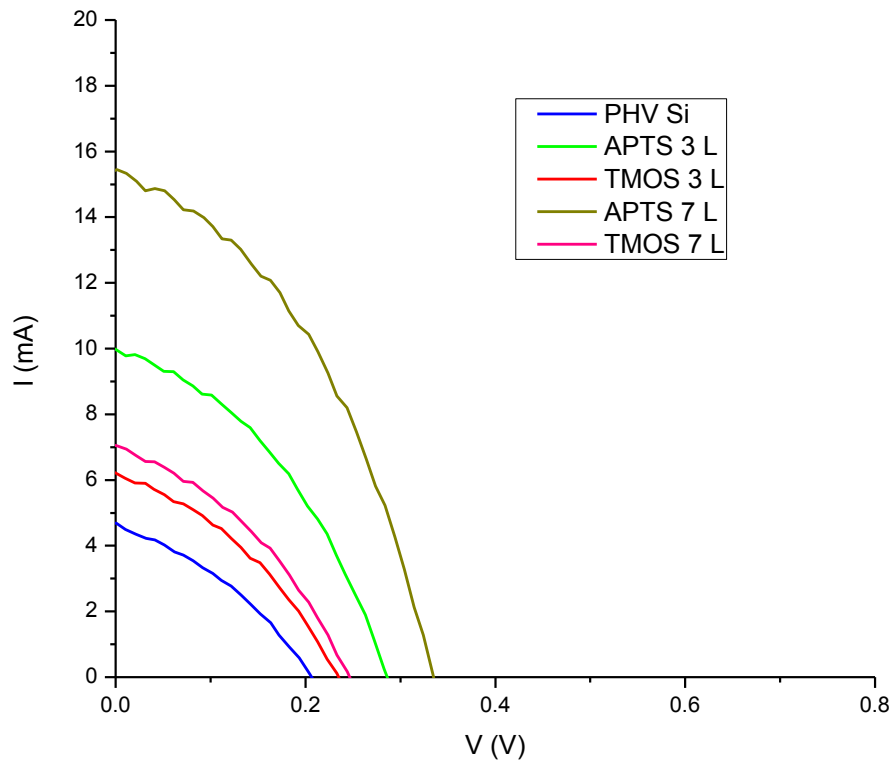
**Σχ. 1:** Κατά τη διάρκεια της μέτρησης της I – V του πρότυπου LSC (με μία επίστρωση) και του φωτοβολταϊκού.



**Εικ. 43:** Το APTS - Eu με μία επίστρωση φθορίζει έντονα υπό το φως του υπεριώδους.



- ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΙΜΟΣ – ΑΡΤS : ΤΡΕΙΣ (3) ΚΑΙ ΕΠΤΑ (7) ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ
- ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ



**Σχ. 2:** Κατά τη διάρκεια της μέτρησης της  $I - V$  του πρότυπου LSC (με περισσότερες από μία επιστρώσεις) και του φωτοβολταϊκού

- Μέτρηση της καμπύλης  $I - V$  του φωτοβολταϊκού

Στα σχήματα 1 και 2 της ενότητας 4.1 παρουσιάζεται το ρεύμα που παράγει το φωτοβολταϊκό κρυσταλλικού πυριτίου απομονωμένα και είναι 4,60 mA.

➤ **Μία (1) επίστρωση**

Σύμφωνα με το *σχήμα 1* ύστερα από χρήση συμπλόκου σπάνιων γαιών με βάση το Eu και το TMOS, παρουσιάζεται μία αύξηση στο ρεύμα και αγγίζει τα 5,30 mA. Με βάση το APTS το ρεύμα αγγίζει τα 4,80 mA.

➤ **Τρεις (3) επιστρώσεις**

Στο *σχήμα 2* το σύμπλοκο με βάση το Eu και το TMOS, το ρεύμα που παρουσιάζει είναι 6,20 mA και όταν φωτίζεται με υπέρυθρη ακτινοβολία φθορίζει έντονα. Το σύμπλοκο με βάση το Eu και το APTS παρουσιάζει ρεύμα 10,10 mA αλλά όταν φωτίζεται υπέρυθρα δεν παρουσιάζει έντονο χρώμα, προφανώς λόγω διάχυσης.

➤ **Επτά (7) επιστρώσεις**

Πάντα σύμφωνα με τη γραφική παράσταση που παρουσιάζεται στο *σχήμα 2*, το σύμπλοκο με βάση το Eu και το TIMOS, παρουσιάζει ρεύμα 7,04 mA και δείχνει να κοκκινίζει στην υπέρυθρη ακτινοβολία αλλά όχι έντονα. Το σύμπλοκο με βάση το APTS δεν παρουσιάζει έντονο χρώμα στο υπέρυθρο ενώ το ρεύμα που δίνει αγγίζει τα 15,40 mA. Το χρώμα που εκπέμπει είναι λευκό και επομένως παρουσιάζεται ξανά το φαινόμενο της διάχυσης.

## 4.2 ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΧΟΛΙΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα της έρευνας που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο. Στην εργαστηριακή εγκατάσταση που χρησιμοποιείται για φωτοβολταϊκές μετρήσεις, η ηλεκτρική απόδοση των δειγμάτων μετρήθηκε ενώ προσέπιπτε παράλληλος φωτισμός από λαμπτήρα Xe ακτινοβολίας  $1000 \text{ W/m}^2$  επάνω στο φωτοβολταϊκό.

Κατά τη μέτρηση της συνολικής διάταξης των πρότυπων συγκεντρωτών με μία επίστρωση από το σύμπλοκο σπάνιας γαίας, παρατηρείται έντονος φθορισμός και φαίνεται να υπάρχει αύξηση του ρεύματος σε ικανοποιητικό βαθμό σε σχέση με το φωτοβολταϊκό. Το φαινόμενο της κυματοδήγησης είναι ιδιαίτερα έντονο και αυτά τα δύο διαλύματα κρίνονται κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν ως LSC.

Με την αύξηση των επιστρώσεων, παρατηρήθηκε αύξηση στα ποσά του ρεύματος αλλά αδυναμία στην κυματοδήγηση και έντονο το φαινόμενο της διάχυσης.

Μία σημαντική παρατήρηση αφορά τα ποσά της τάσης, τα οποία είναι πολύ χαμηλά εξαιτίας της κάθετης θέσης του φωτοβολταϊκού στη συνολική διάταξη. Επίσης η καμπύλη των γραφικών παραστάσεων αποκλίνει της τυπικής  $I - V$  λόγω της παράλληλης πρόσπτωσης του φωτός στο φωτοβολταϊκό.



## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει παρουσιάσει μια εμπειριστατωμένη μελέτη μιας σειράς ζητημάτων της διάταξης των συγκεντρωτών ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας (LSC). Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε περιλαμβάνει τα υλικά των φθορίζουσών ουσιών και τις ιδιότητές τους, τις διάφορες απώλειες των LSC, τον σχεδιασμό και την κατασκευή τους. Οι συγκεντρωτές ηλιακής ακτινοβολίας μέσω φωταύγειας έχουν σχεδιαστεί και αναπτυχθεί για φωτοβολταϊκές τεχνολογίες χαμηλής συγκέντρωσης με τη δυνατότητα μείωσης του κόστους των φωτοβολταϊκών υλικών και τη μείωση των υποδομών καθώς και του χρόνου που απαιτείται για την παραγωγή. Οι φθορίζουσες ουσίες αποτελούν την κινητήρια δύναμη για την πραγματοποίηση της επιθυμητής συγκέντρωσης στη διάταξη των ηλιακών συγκεντρωτών μέσω φωταύγειας. Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν να αναδειχθούν οι LSC ως βιώσιμη λύση για την αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών πυριτίου και αυτό να αποδειχθεί πειραματικά σε εργαστηριακό επίπεδο. Τα σημαντικά ευρήματα της έρευνας παρουσιάζονται παρακάτω.

Με σκοπό να χαρακτηριστεί κατάλληλη μία φθορίζουσα ουσία, στο κεφάλαιο 2.3 αναλύθηκαν οι ιδιότητες από διάφορους τύπους ουσιών όπως ανόργανες και οργανικές ουσίες. Αρχικά, μελετήθηκαν οι οργανικές χρωστικές. Στην περίπτωση της έρευνας που πραγματοποιήθηκε για την εν λόγω διπλωματική εργασία, με σκοπό να αυξηθεί η απόδοση ενός LSC με φωτοβολταϊκά πυριτίου με χρωστική, η χρωστική αυτή θα πρέπει να διαθέτει τις κατάλληλες ιδιότητες. Το φάσμα εκπομπής της θα πρέπει να τοποθετείται στην εγγύς υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος όπου η φασματική απόκριση των φωτοβολταϊκών πυριτίου είναι η μεγαλύτερη. Οι χρωστικές με βάση perylene αποδείχθηκε ότι παρουσιάζουν μια υψηλή κβαντική απόδοση και ένα μεγάλο εύρος στην φασματική απορρόφηση και στην εκπομπή. Επιπλέον, εκπέμπουν έντονο φθορισμό και παρουσιάζουν καλή φωτοσταθερότητα. Η καλύτερη φωτοσταθερότητα υπό τον φωτισμό UV λαμπτήρα αλλά και υπό το ορατό φως, παρουσιάστηκε από τις perylenes προερχόμενες από τις Lumogen Series of BASF. Συμπερασματικά, ο συνδυασμός πολλαπλών χρωστικών τύπου perylene στη διάταξη LSC θα μπορούσε να επιφέρει ένα ευρύ άνοιγμα στο φάσμα της απορρόφησης καθώς θα μπορεί να περιλαμβάνει ολόκληρο

το ορατό φάσμα αλλά και μια αυξημένη απόδοση. Συνδυαστικά, η δημιουργία υβριδικών οργανικών ή ανόργανων μητρών θα ήταν δυνατό να επιφέρει θεαματικά αποτελέσματα με όλα τα φυσικο-χημικά και οπτικά χαρακτηριστικά των οργανικών στοιχείων.

Επόμενη κατηγορία υλικών που μελετήθηκε είναι οι κβαντικές τελείες. Πρόκειται για ημιαγωγούς των οποίων τα αγωγιμα χαρακτηριστικά είναι στενά συνδεδεμένα με το μέγεθος και το σχήμα του ατομικού τους κρυστάλλου. Όσο μεγαλύτερο το μέγεθος τόσο μεγαλύτερη μετατόπιση προς το ερυθρό μέρος του φάσματος. Τα θετικά χαρακτηριστικά τους και τα σημαντικά οπτικά χαρακτηριστικά τους τις καθιστούν ικανότες να συνεισφέρουν στις διατάξεις LSC που μελετώνται. Η ικανότητα να ελέγχεται με μεγάλη ακρίβεια το μέγεθος μιας κβαντικής τελείας προσφέρει το τεράστιο πλεονέκτημα σε ένα κατασκευαστή να καθορίσει το μήκος κύματος της εκπομπής. Ύστερα από έρευνα που πραγματοποιήθηκε, οι κβαντικές τελείες από PbS συγκεντρώνουν τις πλέον θετικές ιδιότητες καθώς έχουν μια αρκετά ισχυρή ζώνη απορρόφησης που εκτείνεται προς τα μήκη κύματος των υπεριώθρων του φάσματος και διαθέτουν μεγάλη μετατόπιση Stokes (122 nm).

Εν τέλει, οι σπάνιες γαίες και τα ιόντα σπάνιων γαιών καταλαμβάνουν το τελευταίο μέρος του κεφαλαίου 2.3. Είναι οι φθορίζουσες ουσίες που επιλέχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεκπεραίωση της πειραματικής διαδικασίας αυτής της διπλωματικής εργασίας με θετικά αποτελέσματα που καταγράφηκαν και αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 4. Τα ιόντα σπάνιων γαιών και μερικές φορές συμπλοκοποιημένα (όπως στην περίπτωση της πειραματικής διαδικασίας) έχουν ερευνηθεί και αποδειχθεί σαν ουσίες που εκπέμπουν φθορισμό και συνεπώς κρίνονται κατάλληλες για να χρησιμοποιηθούν στον τομέα των LSC. Διαθέτουν υψηλή φωτοσταθερότητα και μεγάλη μετατόπιση Stokes. Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε έδειξε πως χρησιμοποιώντας τα ιόντα σπάνιων γαιών σε downconverters τύπου LSC, σημειώθηκε αύξηση της απόδοσης πολυκρυσταλλικών ηλιακών κυττάρων πυριτίου μέχρι και 17% για το σύμπλοκο με υποκαταστάτη από παράγωγο του pyridine. Τα ιόντα με τις περισσότερες θετικές ιδιότητες που αναφέρθηκαν είναι τα ιόντα neodymium, όπου ερευνήθηκε η συμπεριφορά τους προσθέτοντας και μικρές ποσότητες από ytterbium. Το ytterbium ( $Yb^{3+}$ ) μπορεί να λειτουργήσει και μόνο του και να χρησιμοποιηθεί σαν φθορίζουσα ουσία στους LSCs. Τέλος αναφέρονται τα ιόντα Uranyl ( $UO_2^{2+}$ ) και τα ιόντα χρωμίου Chromium (III). Τα σύμπλοκα σπανίων γαιών παρουσιάζονται να παρέχουν μια ιδανική λύση στο πρόβλημα της

επαναρρόφησης, λόγω της μεγάλης μετατόπισης Stokes μεταξύ απορρόφησης και εκπομπής. Αν και η κβαντική τους απόδοση είναι μικρότερη από εκείνη των οργανικών χρωστικών, αυτό δεν αποτελεί αρνητικό παράγοντα διότι δεν υπάρχει επαναπορρόφηση.

Ένα εξίσου σημαντικό στοιχείο των LSC που μελετήθηκε είναι το υλικό υποδοχής. Ύστερα από βιβλιογραφική ανασκόπηση, συμπεραίνεται πως το πλέον κατάλληλο υλικό υποδοχής των LSC είναι το PMMA καθώς διαθέτει πολλά πλεονεκτήματα. Είναι φθινό, έχει υψηλή οπτική διαύγεια και η διάρκεια ζωής του φθάνει τα 17 έτη και έχει καλή φωτοσταθερότητα.

Συνοψίζοντας, οι LSC που έχουν ως βάση τους τις οργανικές χρωστικές στερούνται απόδοσης λόγω των απωλειών που προκαλεί η επαναπορρόφηση η οποία κάνει την εμφάνισή της σε όλη τη γκάμα των χρωστικών. Προκειμένου να επιτευχθεί βελτίωση στην απόδοση των LSC θα πρέπει να δοθεί βαρύνουσα σημασία στις φθορίζουσες ουσίες με χαμηλή ή μηδαμινή επαναπορρόφηση. Το πιο ελπιδοφόρο μέσο για την επίτευξη αυτή είναι η χρήση συμπλόκων με ιόντα σπάνιων γαιών. Με τη χρήση συμπλόκων η οπτική απόδοση εκτινάσσεται όπως ερευνήθηκε καθώς υπάρχει έλλειψη επαναπορρόφησης. Εν τούτοις, οι κβαντικές αποδόσεις των συμπλόκων είναι χαμηλές και θα πρέπει να βελτιωθούν σημαντικά προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στον τομέα των LSC.





## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. G. Katsagounos, E. Stathatos, N. B. Arabatzis, A. D. Keramidas, J. Luminescence 2011, 131, 1776
2. Ecoδομείν, Βιοκλιματικός σχεδιασμός κτιρίων και εφαρμογές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας Sue Roaf, Manuel Fuentes, Stefanie Thomas
3. Progress in Luminescent Solar Concentrator Research: Solar Energy for the Built Environment. Paul P. C. Verbunt, Michael G. Debije, Sweden, 2011
4. C.F. Chen, C.H. Lin, H.T. Jan & Y.L. Yang, “ Design of a Solar Concentrator Combining Paraboloidal and Hyperbolic Mirrors Using Ray Tracing Method”, Optics Communication, 282: 360-366, 2009
5. Fluorescent planar concentrators. Sol. Energy Mater., 11(3):187–197, 1984, P.S. Friedman. Progress on the development of luminescent solar concentrators. In Proc. SPIE Role of electro-optics in photovoltaic conversion technology, volume 248, pages 98–104, 1980
6. L.H. Slooff, E.E. Bende, A.R. Burgers, T. Budel, M. Pravettoni, R.P. Kenny, E.D. Dunlop, and A. B'uchtemann. A luminescent solar concentrator with 7.1 % power conversion efficiency. Phys. Stat. Sol. (RRL), 2(6):257–259, 2008

7. J.C.Goldschmidt, M. Peters, A. B"osch, H. Helmers, F. Dimroth, S.W. Glunz, and G. Willeke. Increasing the efficiency of fluorescent concentrator systems. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93:176–182, 2009
8. Optimizing luminescent solar concentrator design, Hermilo Hernandez-Noyola, David H. Potterveld, Roy J. Holt and Seth B. Darling, 2011
9. A. Zastrow. The physics and applications of fluorescent concentrators: A review. In *Proc. SPIE*, volume 2255, pages 534 -547, 1994
10. A. Zastrow, K. Heidler, R.E. Sah, V. Wittwer, and A. Goetzberger. On the conversion of solar radiation with fluorescent planar concentrators (FPCs). In *Pro-ceedings of the 3rd International Photovoltaic Solar Energy Conference*, Cannes, France, pages 413 - 417, 1980
11. J. M. Drake, M. L. Lesiecki, J. Sansregret, W. R. L. Thomas, *Appl. Optics* 1982, 21, 2945
12. Michael G. Debiije\* and Paul P. C. Verbunt, *Thirty Years of Luminescent Solar Concentrator Research: Solar Energy for the Built Environment*
13. W.G.J.H.M. van Sark et. al., 2008, I. Baumberg et. al., 2001
14. L. R. Wilson, B. S. Richards, *Appl. Optics* 2009, 48, 212
15. J. S. Batchelder, A. H. Zewail, T. Cole, *Appl. Optics* 1981, 20, 3733
16. I. Baumberg, O. Berezin, A. Drabkin, B. Gorelik, L. Kogan, M. Voskobochnik, M. Zaidman, *Polym. Degrad. Stabil.* 2001, 73, 403

17. G. Seybold and G. Wagenblast. New perylene and violanthrone dyestuffs for fluorescent collectors. *Dyes and Pigments*, 11:303-317, 1989
18. F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N.G. Pschirer, E. Reuther, and K. Mullen. Synthesis and modification of terylenediimides as high performance fluorescent dyes. *Chem. Eur. J.*, 11:3959-3967, 2005
19. L. Fan, Y. Xu, and H. Tian. 1, 6-disubstituted perylene bisimides: concise synthesis and characterization as near-infrared fluorescent dyes. *Tetrahedron Lett.* 46:4443 - 4447, 2005.
20. H. Quante, Y. Geerts, and K. Mullen. Synthesis of soluble perylenebisamidine derivatives. Novel long-wavelength absorbing and fluorescent dyes. *Chem. Mater.*, 9:495-500, 1997
21. A. Zastrow, K. Heidler, R.E. Sah, V. Wittwer, and A. Goetzberger. On the conversion of solar radiation with fluorescent planar concentrators (FPCs). In *Proceedings of the 3rd International Photovoltaic Solar Energy Conference, Cannes, France*, pages 413-417, 1980
22. M. G. Debije, P. P. C. Verbunt, P. J. Nadkarni, et al., *Appl. Optics*, 50, No. 2, 163-169 (2011)
23. L. R. Wilson and B. S. Richards, *Appl. Optics*, 48, No. 2, 212-220 (2009)
24. G. Seybold and G. Wagenblast, *Dyes Pigments*, 11, No. 4, 303-317 (1989)

- 25.** Liang Xu, Chao Liu, Zhihong Qin, et al., *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, No. 2, 300-306 (2013)
- 26.** A. O. Doroshenko, *Teor. Éksp. Khim.* 38, No. 3, 133-152 (2002). [*Theor. Exp. Chem.*, 38, No. 3, 135-155 (2002) (English translation)]
- 27.** A. A. Ishchenko and G. P. Grabchuk, *Teor. Éksp. Khim*, No. 3, 133-135 (2009)], [*Theor. Exp. Chem.*, No. 3, 143-167 (2009) (English translation)]
- 28.** A. Menéndez-Velázquez, C. L. Mulder, N. J. Thompson, et al., *Energy Environ. Sci.*, 6, No. 1, 72-75 (2013)]. [C. L. Mulder, P. D. Reuswig, A. M. Velazquez, et al., *Opt. Express*, 18, No. S1, A79-A90 (2010)]
- 29.** P. P. C. Verbunt, A. Kaiser, K. Hermans, et al., *Adv. Funct. Mater.* 19, No.17, 2714-2719 (2009)
- 30.** M.J. Kastelijn, C. W.M. Bastiaansen, and M.G. Debije, *Opt. Mater.*, 31, N 11, 1720-1722 (2009)
- 31.** P. P. C. Verbunt, M. G. Debije, S. Tsoi, et al., *Opt. Express*, 20, No. S5, A655-A668 (2012)
- 32.** D. Bruhwiler, G. Calzaferri, T. Torres, et al., *J. Mater. Chem.*, 19, No. 43, 8040-8067 (2009)
- 33.** G. Calzaferri and K. Lutkouskaya, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 7, No. 8, 879-910 (2008)

- 34.** Bailey, R. E.; Nie, S. Edited by Rao, C. N. R.; Mueller, A.; Cheetham, A. K.  
Chemistry of Nanomaterials, 2004, 2, 405
- 35.** Smith, A. M.; Nie, S. Nature Biotechnology, 2009, 27(8), 732
- 36.** K. Barnham, J. L. Marques, J. Hassard, and P. O'Brien, Appl. Phys. Lett., 76,  
No. 9, 1197-1199 (2000)
- 37.** Blanton et al., 1996; Alivisatos, 1998
- 38.** L. Liu, Q. Peng, and Y. Li, Inorg. Chem., 47, No. 11, 5022-5028 (2008)
- 39.** K. Barnham, J. L. Marques, J. Hassard, and P. O'Brien, Appl. Phys. Lett., 76,  
No. 9, 1197-1199 (2000)
- 40.** X. Wang, J. Zhang, A. Nazzal, and M. Xiao, Appl. Phys. Lett., 83, No. 1, 162-  
164 (2003)
- 41.** G. V. Shcherbatyuk, R. H. Inman, C. Wang, et al., Appl. Phys. Lett., 96, No. 19,  
191901 (2010)
- 42.** M. Kennedy, S. J. McCormack, J. Doran, and B. Norton, Sol. Energy, 83, No.  
7, 978-981 (2009)
- 43.** A. B. Bourlinos, A. Stassinopoulos, D. Anglos, et al., Small, 2, No. 4, 513-516  
(2006)
- 44.** Pharmacology and Toxicology of the Rare Earth Elements, T.J.Haley,  
J.Pharm.Sc, 1965

45. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, DHHS-NIOSH, 1986, Publ. No. 86-103
46. J. A. Levitt, W. H. Weber, Appl. Optics 1977, 16, 2684
47. R. Reisfeld, Y. Kalisky, Chem. Phys. Lett. 1981, 80, 178
48. R. Reisfeld, Y. Kalisky, Chem. Phys. Lett. 1981, 80, 178
49. C. Lurin, C. Parent, G. Le Flem, P. Hagenmuller, J. Phys. Chem. Solids 1985, 46, 1083
50. C. Parent, C. Lurin, G. Le Flem, P. Hagenmuller, J. Luminescence 1986, 36, 49.
51. R. Reisfeld, S. Neuman, Nature 1978, 274, 144
52. R. Reisfeld, J. Less-Common Met. 1983, 93, 243
53. O. Moudam, B. C. Rowan, M. Alamiry, P. Richardson, B. S. Richards, A. C. Jones, N. Robertson, Chem. Commun. 2009, 6649
54. A.M. Hermann. Luminescent solar concentrators - a review. Solar Energy, 29(4):323{329, 1982]
55. L.G. Rainhart and W.P. Schimmel Jr. Effect of outdoor aging on acrylic sheet. Solar Energy, 17:259{264, 1975
56. A. Goetzberger and W. Greubel. Solar energy conversion with fluorescent collectors. Appl. Phys., 14:123{139, 1977

- 57.** J.S. Batchelder, A.H. Zewail, and T. Cole. Luminescent solar concentrators. 2: Experimental and theoretical analysis of their possible efficiencies, *Appl. Opt.* 20(21):3733{3754, 1981
- 58.** A. Buch, M. Ish-Shalom, R. Reisfeld, A. Kislev, and E. Greenberg. Transparent glass ceramics: preparation, characterization and properties. *Mat. Sci. Eng.*,71:383{389, 1985
- 59.** W.G. Quirino, M.J.V. Bell, S.L. Oliveira, and L.A.O. Nunes. Effects of nonradiative processes on the infrared luminescence of Yb<sup>3+</sup> doped glasses. *J.Non-Cryst. Solid.*, 351:2042{2046, 2005
- 60.** Sayantani Ghosh, Georgiy Shcherbatyuk, Richard Inman, Jessica Clayton, University of California Merced, Merced, CA., supported by Shrink Nanotechnologies Inc
- 61.** S. McDowall, et al., Simulations of luminescent solar concentrators: Effects of polarization and fluorophore alignment, *Journal of Applied Physics* 108, 2010, 053508
- 62.** H.-W. Schinidt, Dichroic dyes, and liquid crystalline side chain polymers *Advanced Materials* 1, 1989, 218
- 63.** P. P. C. Verbunt, D. J. Broer, C. W. M. Bastiaansen and M. G. Debije, The effect of dyes aligned by liquid crystals on luminescent solar concentrator

performance, Proc. of the 24th European PV Solar Energy Conference 2009,  
381

**64.** S. McDowall, et al., Simulations of luminescent solar concentrators: Effects of polarization and fluorophore alignment, Journal of Applied Physics 108, 2010, 053508

**65.** R. Reisfeld, Fluorescent Dyes in Sol-Gel Glasses, Journal of Fluorescence 12, 2002, 317

**66.** P. P. C. Verbunt et al., Controlling Light Emission in luminescent solar concentrators through use of dye molecules aligned in a planar manner by liquid crystals, Advanced Functional Materials 19, 2009, 2714