Wykład 10

Ogniwo słoneczne

 $h\nu \geq E_g$

Światło jest absorbowane, tworzą się pary elektron-dziura, które są separowane przez pole w złączu i transportowane przez złącze – gdy złącze jest zwarte - płynie prąd zwarcia, I_{sc} .



• Złącze jest zwarte



Bariera potencjału na złączu nie zmienia się. Gęstości prądów wstrzykiwania są takie same jak w złączu nieoświetlonym. Prądy te równoważą prądy generacji termicznej ale pozostają niezrównoważone prądy fotogeneracji. Stanowią je: strumień elektronów z obszaru p do n i dziur z n do p.

$$I_{sc} = qN_{ph}(E_g) = qP/h \nu \sim P$$

Prąd zwarcia jest proporcjonalny do strumienia padającego promieniowania.

• Złącze jest rozwarte



- Wygenerowane światłem elektrony płyną do obszaru n a dziury do obszaru p. W wyniku tego obszar typu n ładuje się ujemnie a typu p – dodatnio. Taka polaryzacja obszarów złącza jest równoważna polaryzacji w kierunku przewodzenia. Wartość tego napięcia polaryzacji nazywa się fotonapięciem rozwarcia V_{oc}.
- Obniżenie bariery potencjału w złączu p-n powoduje, że rośnie prąd wstrzykiwania. W stanie równowagi, ten prąd wstrzykiwania jest równoważony prądami fotogeneracji. $I_{sc} - I_d = 0$

Prąd ciemny płynący przez złącze p-n spolaryzowane napięciem $V_{oc,}$ wyraża się równaniem:

$$I_d = I_0[exp(\frac{qV_{oc}}{kT}) - 1)]$$

Ten prąd równoważy w rozwartym oświetlonym złączu p-n maksymalny prąd fotogeneracji, czyli I_{sc}:

$$I_{sc} = I_d = I_0[exp(\frac{qV_{oc}}{kT}) - 1)]$$

Po przekształceniu:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln(\frac{I_{sc}}{I_o} + 1) \approx \frac{kT}{q} \ln\frac{I_{sc}}{I_o}$$

Ponieważ $I_{sc} \sim P$, to $V_{oc} \sim ln P$

Charakterystyka I-V



- Światło generuje parę elektron-dziura.
- Pole elektryczne porusza nośniki: elektrony w stronę n a dziury w stronę p Zatem przez opornik płynie prąd wsteczny I_L
- Ten prąd powoduje pojawienie sią spadku napięcia V na oporze R_L.
- Napięcie V polaryzuje złącze w kierunku przewodzenia: pojawia się więc prąd I_F

Całkowity prąd:

$$I = I_L - I_F$$

Złącze nieoświetlone





<i>p</i> -type layer	n-type layer
1 μ m thick	1 μm thick
N _A = 10 ¹⁶ cm ⁻³	N _D = 10 ¹⁸ cm ⁻³

Złącze oświetlone zwarte

Nadmiarowe elektrony po stronie n i dziury po stronie p wykreowane oświetleniem powodują pojawienia się kwazi-poziomów Fermiego E_{Fn} i E_{Fp} . Wewnątrz złącza płynie prąd wywołany gradientem kwazi-poziomów Fermiego (wykład VIII):

$$J = J_n + J_p = \mu_n n \frac{\mathrm{d}E_{Fn}}{\mathrm{d}x} + \mu_p p \frac{\mathrm{d}E_{Fp}}{\mathrm{d}x}$$



Złącze oświetlone z obciążeniem



Złącze oświetlone z obciążeniem



Złącze rozwarte



$$J = J_n + J_p = \mu_n n \frac{\mathrm{d}E_{Fn}}{\mathrm{d}x} + \mu_p p \frac{\mathrm{d}E_{Fp}}{\mathrm{d}x} = 0.$$

$$\frac{\mathrm{d}E_{Fn}}{\mathrm{d}x} \equiv \frac{\mathrm{d}E_{Fp}}{\mathrm{d}x} \equiv 0,$$

Jeśli oświetlone złącze jest rozwarte, nie ma gradientów kwazi-poziomów Fermiego

A.H.Smets et al. "Solar Energy, the physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems" ed. EIT Cambridge England (2016)

Równanie ciągłości dla nieoświetlonego złącza p-n



Z równania ciągłości w stanie stacjonarnym, przy założeniu, że do złącza przykładamy napięcie i płynie tylko prąd dyfuzyjny: elektronów wstrzykniętych do obszaru p i dziur do obszaru n (wykład VIII).

$$\frac{1}{q}\frac{dJ_n}{dx} - R_n = 0 \qquad -\frac{1}{q}\frac{dJ_p}{dx} - R_p = 0$$
$$D_n \frac{d^2 \delta n}{dx^2} = \frac{\delta n}{\tau_n} \implies \delta n(x) = \Delta n e^{-x/L_n} \qquad D_p \frac{d^2 \delta p}{dx^2} = \frac{\delta p}{\tau_p} \implies \delta p(x) = \Delta p e^{-x/L_p}$$

A.H.Smets et al. "Solar Energy, the physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems" ed. EIT Cambridge England (2016)

Po oświetleniu złącza (g - szybkość generacji optycznej):

$$\frac{1}{q}\frac{dJ_n}{dx} - R_n + g_L = 0 \qquad -\frac{1}{q}\frac{dJ_p}{dx} - R_p + g_L = 0$$
$$D_n \frac{d^2 \delta n}{dx^2} = \frac{\delta n}{\tau_n} - g_L \qquad \frac{d^2 \delta n}{dx^2} = \frac{\delta n}{D_n \tau_n} - \frac{g_L}{D_n}$$
I analogicznie dla dziur:
$$\frac{d^2 \delta p}{dx^2} = \frac{\delta p}{D_p \tau_p} - \frac{g_L}{D_p}$$

Zakładając, że $\frac{g_L}{D_n} = C \text{ oraz } \frac{g_L}{D_p} = C'$, otrzymujemy rozwiązanie: $\delta_n(x) = g_L \tau_n + Cexp\left(\frac{x}{L_n}\right) + Aexp\left(-\frac{x}{L_n}\right)$ $\delta_p(x') = g_L \tau_p + C'exp\left(\frac{x'}{L_p}\right) + A'exp\left(-\frac{x'}{L_p}\right)$

Stałe C, A i C', A' wyznacza się z warunków brzegowych



1. Dla x' = 0, $p_n(b) = p_{n0} \exp(\frac{qV}{kT})$ 2. Dla $x' \to \infty$, p_n jest skończone, więc C'=0 2. Dla $x \to \infty$, n_p jest skończone, więc C=0 $\delta_n(0) = n_p(a) - n_{p0} = g_L \tau_n + A$ $A = n_p(a) - n_{p0} - g_L \tau_n = n_{p0}(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1) - g_L \tau_n$

A.H.Smets et al. "Solar Energy, the physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems" ed. EIT Cambridge England (2016)

$$n_{p}(x) = n_{p0} + g_{L}\tau_{n} + \left[n_{p0}(\exp\frac{qV}{kT} - 1) - g_{L}\tau_{n}\right]\exp(-\frac{x}{L_{n}})$$
$$p_{n}(x') = p_{n0} + g_{L}\tau_{p} + \left[p_{n0}(\exp\frac{qV}{kT} - 1) - g_{L}\tau_{p}\right]\exp(-\frac{x'}{L_{p}})$$

Podstawiamy te równania do wzorów $j_n(x) = q D_n \frac{dn}{dx}$ oraz $j_p(x) = -q D_p \frac{dp}{dx}$

$$j_n(x) = \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} (\exp \frac{qV}{kT} - 1) \exp\left(-\frac{x}{L_n}\right) - qg_L L_n \exp\left(-\frac{x}{L_n}\right)$$

$$j_p(x) = \frac{qD_p p_{n0}}{L_n} (\exp \frac{qV}{kT} - 1) \exp\left(-\frac{x'}{L_p}\right) - qg_L L_p \exp\left(-\frac{x'}{L_p}\right)$$

Wkład do fotoprądu pochodzący z obszaru zubożonego:

$$j_n(x=0) = q \int_{-W}^0 -g_L dx = -qg_L W$$
 lub $j_p(x'=0) = q \int_{-W}^0 -g_L dx' = -qg_L W$

• Wkład do fotoprądu pochodzący z obszaru zubożonego:

$$j_n(x=0) = q \int_{-W}^0 -g_L dx = -qg_L W$$
 lub $j_p(x'=0) = q \int_{-W}^0 -g_L dx' = -qg_L W$

• Całkowity fotoprąd:

$$j(V) = j_n(x = 0) + j_p(x' = 0) = \left(\frac{qD_nn_{p0}}{L_n} + \frac{qD_pp_{n0}}{L_p}\right)\left(\exp\frac{qV}{kT} - 1\right) - qg_L(L_n + L_p + W)$$

$$j(V) = j_0(\exp \frac{qV}{kT} - 1) - j_F$$
 $j_F = qg_L(L_n + L_p + W)$

Założenia, które przyjęto wyprowadzając to równanie:

- -przybliżenie obszaru zubożonego
- -przybliżenie Boltzmanna
- -niski poziom wzbudzenia
- -zasada superpozycji
- -nieskończona grubość obszarów domieszkowanych
- -jednorodna szybkość generacji

Fotoprąd

Aby policzyć fotoprąd generowany strumieniem fotonów $\Phi_{ph,\lambda}$ <u>gdy szybkość generacji</u> <u>nie jest jednorodna</u> korzystamy z relacji między szybkością generacji nośników $g_L(x)$ i profilem absorpcji A(x):

 $\boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{p}\boldsymbol{h},\boldsymbol{\lambda}} = \frac{\boldsymbol{I}_{\boldsymbol{\lambda},\boldsymbol{\lambda}}}{\boldsymbol{h}\boldsymbol{c}/\boldsymbol{\lambda}}$

$$g_L(x) = \eta_g A(x) \quad [\frac{1}{m^3 s}],$$

 η_g wydajność kwantowa generacji nośników.

Strumień fotonów na głębokości x zgodnie z prawem Lamberta, gdzie $R(\lambda)$ – widmowy współczynnik odbicia:

$$\boldsymbol{\Phi}_{ph,\lambda}(\mathbf{x}) = \boldsymbol{\Phi}_{ph,\lambda}(0) exp(-\alpha(\lambda)x) = \boldsymbol{\Phi}_{ph,\lambda}(1 - \mathbf{R}(\lambda)) exp(-\alpha(\lambda)x)$$

Jeśli założymy, że spadek strumienia fotonów (tzn. absorpcja fotonów) powoduje kreację par elektron-dziura, generacja w cienkiej warstwie materiału będzie równa zmianie strumienia fotonów w tej warstwie. Zatem różniczkując powyższe równanie po x otrzymamy szybkość generacji w dowolnym punkcie materiału. Zatem spektralna szybkość generacji nośników pod wpływem oświetlenia fotonami o długości fali λ , czyli liczba par elektron-dziura kreowanych na głębokości x na sekundę, na jednostkę objętości i jednostkową długość fali:

$$g_{L,\lambda}(x) = \frac{\eta_g d\Phi_{ph,\lambda}(x)}{dx} = \eta_g \Phi_{ph,\lambda} \alpha(\lambda) \left(1 - R(\lambda)\right) exp(-\alpha(\lambda)x) \qquad \left[\frac{1}{m^4 s}\right]$$

Fotoprąd

Szybkość generacji optycznej nośników $G_L(x)$:

$$g_L(x) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} g_{L,\lambda}(x) \, d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \eta_g \Phi_{ph,\lambda} \alpha(\lambda) (1 - R(\lambda)) exp(-\alpha(\lambda)x) d\lambda \qquad \left[\frac{1}{m^3 s}\right]$$

Porównując z :

$$g_L(x) = \eta_g A(x) \quad [\frac{1}{m^3 s}], \quad \text{Otrzymujemy;}$$

$$A(x) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_{ph,\lambda} \alpha(\lambda) (1 - R(\lambda)) exp(-\alpha(\lambda)x) \, d\lambda$$

$$J_f = q\eta_g \int_0^W A(x) dx \qquad [\frac{A}{m^2}]$$

Przykład



Fotoprąd dla ogniwa oświetlanego w warunkach AM1.5 o przerwie wzbronionej 0,6eV, w którym $\eta_g = 1$ i światło nie ulega odbiciu (R = 0):

$$J_f = q\eta_g \int_0^{2200nm} \Phi_{ph,\lambda} \left(1 - e^{-\alpha(\lambda)x}\right) d\lambda = 1, 6 \cdot 10^{-19} \cdot 4 \cdot 10^{21} = 640 \frac{A}{m^2} = 64mA/cm^2$$

Zadanie 2

Obliczyć gęstość fotoprądu generowanego w próbce c-Si o grubości $z = 300 \mu m$, która jest oświetlana światłem o natężeniu $1000W/m^2$ i długości fali równej 500nm. Stałe optyczne dla c-Si przy tej długości fali są następujące: współczynnik załamania n = 4,293, współczynnik ekstynkcji $\kappa = 0,045$ i współczynnik absorpcji $\alpha = 1,11 \cdot 10^4 cm^{-1}$. Założyć, że każdy foton generuje jedną parę elektron-dziura.

Odp. 248.31 A/m^2

Sprawność ogniwa



Współczynnik wypełnienia $FF = \frac{j_{mp} \cdot V_{mp}}{j_{sc} \cdot V_{0C}}$ W przypadku idealnej diody

$$FF = \frac{v_{0C} - \ln(v_{0C} + 0.72)}{v_{0C} + 1} *$$

 $v_{OC} = V_{OC} \frac{q}{kT}$ gdzie

(równanie * jest słuszne, gdy $v_{0C} > 10$)

Sprawność

$$\eta = \frac{P_{max}}{I} = \frac{\mathbf{j}_{mp} \cdot \mathbf{V}_{mp}}{I} = \frac{FF \cdot \mathbf{j}_{sc} \cdot \mathbf{V}_{OC}}{I}$$

I – natężenie promieniowania padającego na ogniwo (AM1. 5, $1000W/m^2$)

Czułość widmowa



to liczba fotonów o energii hc/λ emitowanych przez źródło o mocy P_{λ} [W/m] w jednostce czasu (ang. *spectral photon flow*)

Wydajność kwantowa

Zewnętrzna wydajność kwantowa: stosunek liczby elektronów do liczby fotonów

 $I_{ph}(\lambda) = EQE(\lambda)q\Psi_{ph,\lambda}\Delta\lambda$

$$S_{R}(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{\Psi_{ph,\lambda}hc\Delta\lambda} \cdot \lambda$$

 $EQE(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{q\Psi_{ph,\lambda}\Delta\lambda} = \frac{S_R(\lambda)hc}{q\lambda} \qquad [\%]$



Rzeczywista charakterystyka I – V



$$J = J_{01} \left[e^{\frac{q(V-AJR_S)}{kT}} - 1 \right] + J_{02} \left[e^{\frac{q(V-AJR_S)}{2kT}} - 1 \right] + \frac{V - AJR_s}{R_{sh}} - J_{ph}$$

$$V_{oc}(T) = \frac{E_g(0)}{q} - \frac{kT}{q} \ln(\frac{BT^{\varsigma}}{I_{sc}})$$

Oporność upływu



Wpływ oporności upływu R_{sh} na charakterystykę I-V baterii słonecznej

Oporność szeregowa



Rzeczywista charakterystyka I – V baterii słonecznej. R_s – oporność szeregowa.

Wpływ temperatury

• Na napięcie rozwarcia: $V_{oc} = \frac{kT}{q} ln(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1)$

Dla złącza p+-n

$$J_0 \approx \frac{q D_p p_{n0}}{L_p} = q \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \frac{n_i^2}{N_D} \propto T^{\frac{\gamma}{2}} \cdot T^3 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \qquad \qquad D_p / \tau_p \sim T^{\gamma}$$

 $L_p = D_p \tau_p$

$$V_g = \frac{E_g}{q} \qquad \qquad \frac{dV_{oc}}{dT} = \frac{V_{oc} - V_g}{T} - \frac{\gamma + 3}{2} \cdot \frac{k}{q} \qquad \qquad \text{dla Si } \frac{dV_{oc}}{dT} = -2, 2\frac{mV}{\circ_C}$$

• Na prąd zwarcia:

Prąd zwarcia rośnie ze wzrostem temperatury, głównie ze względu na zmniejszenie się przerwy wzbronionej półprzewodnika ze wzrostem temperatury. Dla Si względna zmiana prądu zwarcia przypadająca na 1°C wynosi:

$$\frac{1}{I_{sc}}\frac{dI_{sc}}{dT}\approx 0,0006/^{\circ}\mathrm{C}$$

Wpływ temperatury



 Względna zmiana współczynnika wypełnienia przypadająca na 1°C dla ogniwa Si

$$\frac{1}{FF}\frac{dFF}{dT}\approx\left(\frac{1}{V_{oc}}\frac{dV_{oc}}{dT}-\frac{1}{T}\right)\approx-0,0015/^{\circ}\text{C}$$

• Względna zmiana mocy w maksimum, przypadająca na 1°C dla ogniwa Si

$$\frac{1}{P_M}\frac{dP_M}{dT}\approx-\frac{0,004\div0,005}{^{\circ}\mathrm{C}}$$

Wydajność konwersji energii słonecznej

Wydajność konwersji energii słonecznej ogniwa słonecznego to stosunek uzyskanej energii elektrycznej do energii światła słonecznego

$$\eta = \frac{P_{wy}}{P_{in}}$$

 $\eta_{ca}_{kowite} = \eta_{absorpcja} \times \eta_{kreacja} \times \eta_{dryft/dyf} \times \eta_{separ} \times \eta_{zbierania}$

- $\eta_{absorpcja}$ określa w jakim stopniu światło padające na ogniwo zostanie zaabsorbowane,
- $\eta_{kreacja}$ definiuje procent fotonów, które wygenerują nośniki,
- $\eta_{dryft/dyf}$ stanowi o tym, na ile nośniki wygenerowane światłem będą w stanie dotrzeć do obszaru złącza,
- η_{separ} jaka będzie zdolność złącza do rozdzielenia nośników
- $\eta_{zbierania}$ w jakim stopniu nośniki rozseparowane polem elektrycznym złącza dotrą do odpowiednich elektrod zbierających.

Granica Shockley'a-Queissera:

- Fotony o energii mniejszej niż przerwa wzbroniona nie są wykorzystywane
- Ogniwo nie tylko absorbuje ale również emituje fotony (w T=300K)
- Fotony o energii większej niż przerwa wzbroniona nie są wykorzystywane efektywnie. Zanim nośniki wezmą udział w transporcie ulegają termalizacji, tzn. oddają nadmiar energii sieci krystalicznej.



Niedopasowanie spektralne

 Fotony o energii mniejszej niż przerwa wzbroniona nie są wykorzystywane

$$p_{abs} = \frac{\int_0^{\lambda_g} \frac{hc}{\lambda} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}{\int_0^\infty \frac{hc}{\lambda} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}$$



gdzie $\Phi_{ph,\lambda} = \frac{\Psi_{ph,\lambda}}{A}$ to widmowy strumień fotonów, zaś widmowe natężenie promieniowania $I_{e,\lambda} = \Phi_{ph,\lambda} \cdot \frac{hc}{\lambda}$

Straty sprawności w ogniwach

- termalizacja
- Część promieniowania zostanie stracona ze względu na efekt termalizacji. Polega on na tym, że fotony o energii $E_f > E_g$ kreują wzbudzone pary elektron – dziura. Dopiero gdy te nośniki stermalizują, tzn. znajdą się odpowiednio na dnie pasma przewodnictwa (elektrony) lub u wierzchołka pasma walencyjnego (dziury) będą mogły zostać rozseparowane i pojawi się fotoprąd (gdy złącze jest zwarte) lub fotonapięcie (gdy złącze jest rozwarte). W procesie termalizacji nośniki oddają nadmiar energii np. na drodze rekombinacji niepromienistej.

$$p_{u \neq yt} = \frac{E_g \int_0^{\lambda_g} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}{\int_0^{\lambda_g} \frac{hc}{\lambda} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}$$

Straty sprawności w ogniwach

• Część energii przerwy wzbronionej, która zostanie przetworzona na napięcie rozwarcia jest dana wzorem:

$$\eta_V = \frac{qV_{oc}}{E_g}$$

• Należy jeszcze uwzględnić straty związane ze współczynnikiem wypełnienia FF. Dla ogniwa krzemowego:

$$FF = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1} \qquad V_{oc} = \frac{k_{B}T}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_{0}} + 1\right)$$
$$v_{oc} = \frac{V_{oc}}{kT}$$
$$\eta = p_{abs} \cdot p_{uzyt} \cdot \eta_{V} \cdot FF$$

Straty sprawności w ogniwach



- 1 termalizacja
- 2 i 3 straty na złączu i na kontaktach
- 4 straty na rekombinację

Straty - ostatecznie

η

$$=\frac{\int_{0}^{\lambda_{g}}\frac{hc}{\lambda}\Phi_{ph,\lambda}\,d\lambda}{\int_{0}^{\infty}\frac{hc}{\lambda}\Phi_{ph,\lambda}\,d\lambda}\cdot\frac{E_{g}\int_{0}^{\lambda_{g}}\Phi_{ph,\lambda}\,d\lambda}{\int_{0}^{\lambda_{g}}\frac{hc}{\lambda}\Phi_{ph,\lambda}\,d\lambda}\cdot(1-R^{*})\cdot IQE_{opt}^{*}\cdot\eta_{g}^{*}\cdot IQE_{el}^{*}\cdot\frac{A_{f}}{A_{c}}\cdot\frac{eV_{oc}}{E_{g}}\cdot FF$$

- Pierwszy człon straty związane z krawędzią absorpcji fotony o energii mniejszej niż przerwa wzbroniona nie są absorbowane.
- Drugi człon straty związane z termalizacją nośników. Energia fotonów o energii większej od przerwy wzbronionej jest tracona w procesie rekombinacji niepromienistej.
- Trzeci cześć światła padającego na ogniwo nie jest absorbowana ponieważ odbija się.
- Czwarty straty wynikające z ograniczonej absorpcji światła ze względu na niedostateczną grubość ogniwa.
- Piąty wydajność kwantowa generacji nośników
- Szósty nie wszystkie nośniki wygenerowane światłem docierają do odpowiednich elektrod zbierających ponieważ ulegają rekombinacji.
- Siódmy część oświetlanej powierzchni jest zasłonięta przez nieprzezroczyste elektrody zbierające.
- Ósmy napięcie rozwarcia jest zawsze mniejsze od przerwy wzbronionej
- Dziewiąty współczynnik wypełnienia.

Zadanie

Monokrystaliczne ogniwo krzemowe generuje fotoprąd $j_f = 35mA/cm^2$. Koncentracja akceptorów w warstwie typu p wynosi $10^{17}cm^{-3}$. Koncentracja donorów w emiterze wynosi $10^{19}cm^{-3}$. Długość drogi dyfuzji nośników mniejszościowych, odpowiednio elektronów w warstwie typu p i dziur w warstwie typu n, wynosi odpowiednio $500 \cdot 10^{-6}m$ i $10 \cdot 10^{-6}m$. Koncentracja samoistna w Si w T=300K jest równa $1.5 \cdot 10^{10}cm^{-3}$. Ruchliwość elektronów w warstwie typu p i dziur w warstwie typu n, wynosi odpowiednio $\mu_n = 1000cm^2/Vs$ i $\mu_p = 100cm^2/Vs$. Załóż, że dioda spełnia równanie Shockley'a. Natężenie oświetlenia 1000W/m². Oblicz:

- a) Potencjał wbudowany
- b) Napięcie rozwarcia
- c) Sprawność ogniwa

Odp.

- a) **0.93V**
- b) 0.67V
- c) **19.7%**