

Solceller av kisel

Contents

1	Grundläggande koncept	2
1.1	Energiband och effektiv massa	2
1.2	Tillståndstäthet	3
1.3	Fördelningsfunktion	3
1.4	Elektronkoncentration	3
1.5	Dopning	4
1.6	Ström från elektriskt fält	4
1.7	Ström från diffusion	5
1.8	Drift och diffusion	5
1.9	Differentialekvationer	5
1.10	Generering: U	6
1.11	Rekombinering: U	6
1.12	Lösning av differentialekvationerna	7
2	Fem approximationer för solcells fysik	7
3	Mer om utarmningsområdet	8
4	Ljus på diod (kap 4.7)	8
5	Icke-ideala diodekvationen	9
6	Verkningsgrad	9
6.1	Begränsning för I_{sc}	9
6.2	Begränsning för V_{oc}	10
6.3	Totalt: Shockley-Queisser-gränsen	10
7	Avancerat: Tandemceller	11
8	Avancerat: Dislokationer	11
9	Avancerat: Shockley-Read-Hall-rekombinering (SHR)	11

Allmänna kommentarer

Solcellfysik använder en trevlig blandning av termodynamik/statistisk fysik, lite elektromagnetism, fasta tillståndets fysik och lite matematisk fysik (lösning av differentialekvationer). Förutom de grundläggande områdena i fysik tillkommer tillämpad fysik: halvledarfysik (*semiconductor physics*) och halvledarteknik (*semiconductor devices*¹). Här på KaU är en kurs som om halvledarteknik den som heter "Fysikalisk elektronik". Sedan kommer specialiserad kunskap om de halvledarsystem som dyker upp särskilt i solcellsfysik.

- Kursböcker i de fyra grundläggande områdena stöter du på i motsvarande kurser (t.ex. Gould-Tobochnik, Cheng, Myers, McQuarrie). Det vore inte dumt att ha dem eller ekvivalenta böcker som referensmaterial ifall du behöver grunderna i något.

¹ Ordet *device* i motsats till *physics* implicerar antingen mer experimentellt eller mer ingenjörsmässigt, eller båda två.

- Några allmänna ord om halvledarfysik står i Fysik-3-gymnasieboken [2] som du kan låna av mig. Vi kompletterar det i Fysik-3-kompendiet [3] med några uträkningar om energiband i en dimension. De räkningarna kommer från Grundbergs bok om kvantfysik [4], som i sin tur använder sig av Feynman Lectures [6], mest kap.13.
- Det är lite halvledarfysik i Myers bok från Fasta tillståndets fysik. Lite mer detaljer finns i Marder, som används på kursen Fasta tillståndets teori [5]. Den har en bra diskussion om uträkningar av energiband i realistiska situationer, och pn -övergångar i allmänhet, men inte mycket om solceller.
En känd äldre referens i fasta tillståndets fysik (som t.ex. Feynman använder) är Kittel [7].
- En bok i halvledarteknik är Neamen, som används på kursen Fysikalisk elektronik [9].
- Grundreferenser för solcellsfysik är Würfel² [10] och Götzberger-Knobloch-Voss [11]. En lite mer avancerad är Greens (tredje) bok [12].³
- Sebastian Ekhagens [examensarbete](#) finns i fulltext på universitetsdatabasen.

Tillsammans är ovanstående många hundra sidor. Tanken med de här anteckningarna är att ge en kortare översikt av den informationen, inte att ersätta den. Sedan kan du hoppa in i t.ex. Götzberger et al kap. 5 (Physics of Solar Cells) och läsa bakåt för bevis och framåt för generaliseringar.

Efter min introduktion i sektion 1-6 har jag några korta sektioner med vad vi kan kalla "avancerad" solcellsfysik. (Vilket inte betyder att experter som t.ex. Markus Rinio tycker den är avancerad, bara att det inte är täckt av den typen av grundläggande halvledarfysik jag diskuterar i den tidigare delen av anteckningarna.)

1 Grundläggande koncept

1.1 Energiband och effektiv massa

En elektron som rör sig i ett gitter uppför sig inte som en fri elektron utan påverkas av komplicerade krafter, som sammanfattas i energibandstrukturen $E_{\text{pot}}(p)$ (där $p = \hbar k$ är rörelsemängden) för ämnet. Energibanden är rätt komplicerade för kisel; med numeriska metoder kan man räkna ut dem från grundprinciper (se t.ex. Marders bok [5]) och sedan testa dem experimentellt, men det är inte så viktigt här, vi betraktar banden som kända.

Som vi diskuterar i Fysik-3-kompendiet [3], och som står i Feynman Lectures [6] kap. 13, inspireras man av att en fri partikel uppfyller $E = (1/2)mv^2 = p^2/(2m)$, som ger $E'(p) = p/m$ och $E''(p) = 1/m$, alltså $m = 1/E''(p)$. Elektronen i gittret är som sagt inte en fri partikel, men formeln $m = 1/E''(p)$ uppmuntrar oss att ersätta effekten av gittret på elektronen med en modifikation av massan till s.k. "effektiv" massa, som man alltså får från andraderivatet av energibandet $E(p)$. För att poängtera att det inte är den vanliga massan sätter vi en stjärna⁵, så Newtons 2:a lag blir:

$$F = m^* a \quad (1)$$

²Jag måste erkänna att jag har lite svårt för Würfels bok. Introduktionen om olja är långgrandig och ofokuserad. Motivering för kapitel 2 är oklar. Han får det att verka "överskådande" att ha fått energirelationen för ideal gas fast han gjort ideal-gas-antaganden (s.44). Ibland blir han absurt filosofisk, som s.63, "termodynamisk jämvikt finns inte"... det finns en slags poäng där, men den är förvirrande här — om det inte finns, varför använder han det i hela boken? Och lär man sig verkligen inget av att lösa ekvationer numeriskt (s.107)? Men efter den här lilla varningen måste jag också säga att det förstås finns många bra saker också.

³Greens första bok [1] är trevlig och grundläggande, t.ex. kapitel 1-5, kap.8 och kap.11⁴, men den verkar inte gå att köpa längre. Tydligt finns också en bok nr 2 av Green [13], men den verkar vara mer politisk än fysikalisk. Greens tredje bok är mer avancerad, den bör man kanske titta i efter de andra två referenserna Würfel [10] och Götzberger-Knobloch-Voss [11].

⁵Stjärnan är alltså bara notation och ingen komplexkonjugering eller gångertecken eller något annat. Jag föredrar beteckningen m_{eff} , men m^* är vanligare.

med den effektiva massan m^* . För kisel är t.ex. $m_e^* = 0.2m_e$ i någon viss riktning: gittret gör att elektronen "känner sig lättare".

Instuderingsfråga: Vad menar jag med "riktning", hur kan en massa ha en riktning? Slår man upp effektiva massan för kisel får man ibland inte $m_e^* = 0.2m_e$ utan $m_e^* = m_e$. Och riktning relativt vadå?

För en fri partikel var $E(p)$ en kvadratisk funktion (parabel). Ett allmänt energiband är inte en parabel, men nära ett minimum är Taylorutvecklingen av vilken glatt funktion som helst approximativt en parabel ("paraboliskt band").

Där energibandet kröker nedåt (negativ andraderivata $E'' < 0$) får man negativ effektiv massa, alternativt kan man betrakta det som att den elektriska kraften har motsatt riktning, alltså att det är en (kvasi-)partikel⁶ med motsatt elektrisk laddning, ett "hål". Feynman påpekar [6] att det är lite förvirrande att rita bandet för hål vid "negativ energi" som man ibland ser. Det är bara en konvention och energin är alltid positiv, fast krökningen av energin som funktion av rörelsemängden är negativ.

1.2 Tillståndstäthet

På kursen i termodynamik och statistisk fysik härleder vi tillståndstätheten N (som vi kallade g) för en fri ickerelativistisk partikel (dvs. inte fotoner): N är proportionell mot $\sqrt{\text{energin}}$. (Försök minnas hur vi "räknade prickar" i ett gitter för att få fram tillståndstätheten. Minns du inte så gå tillbaka.) För ledningsbandet har vi approximativt tillståndstätheten⁷:

$$N(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{*3/2}}{h^3} (E - E_C)^{1/2}. \quad (2)$$

1.3 Fördelningsfunktion

Vi härledde för fria fermioner (Fermigas) att fördelningsfunktionen, dvs. hur många partiklar som har energi i ett intervall dE kring energin E , ges av

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/(k_B T)} + 1} \approx e^{-(E-E_F)/(k_B T)} \quad (3)$$

där approximationstecknet gäller i klassiska gränsen (Maxwell-fördelning). När den approximationen blir dålig säger man att gasen är "degenererad", dvs. tillstånden under E_F börjar bli fulla. Vid $T \ll T_F$ är fermigasen maximalt degenererad, och distributionen är en stegfunktion, väldigt långt ifrån Maxwell-Boltzmann-approximationen. Eftersom T_F är långt över den termiska energin $k_B T \approx 25$ meV vid rumstemperatur för många *ledare*, t.ex. $T_F = 7$ eV för koppar, är *ledare* i tillämpningar ofta närmast maximalt degenererade. Men för *halvledare* som kisel är det inte så.

Längst ned på s.44 visar Würfel att elektroner i en ickedegenererad halvledare beskriver en ideal gas. Eftersom man då har antagit Maxwell-fördelning för (kvasi-)fri partikel, dvs. fördelningen för ideal gas, är det inte så överraskande.

1.4 Elektronkoncentration

Sätter man ihop hur tätt tillstånden ligger i ekvation (2) med hur befolkade de är från ekvation (3) får man hur många elektroner man har i ledningsbandet för given energi, eller mer precist koncen-

⁶Eftersom massan inte hör till någon fysikalisk partikel i vanlig bemärkelse utan beskriver en kombinerad effekt av gitterkraften på elektroner så säger man ofta "kvasipartikel" (eng. *quasiparticle*) i bemärkelsen av något som "nästan" är som en partikel (jfr. *kvasi-statisk*, *kvasi-vetenskap*). Lustigt nog använder kond-mat-folk inte ordet "kvasipartikel" för bosoner (t.ex. fononer), de kallas istället "kollektiva exciteringar", som rimligen borde betyda samma sak som "kvasipartikel".

⁷Würfel använder D för N , men N för det jag kallar Γ i statistisk fysik-kompndiet, antalet tillstånd *under* en viss energi.

trationen⁸ av elektroner i jämvikt:

$$n = 2 \underbrace{\left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}}_{N_C} e^{(E_F - E_C)/(k_B T)} \quad (4)$$

där N_C kallas "effektiva" tillståndstätheten i ledningsbandet, alltså den tillståndstäthet som ger samma "effekt" som en mer detaljerad uträkning. På samma sätt får man $p = N_V e^{(E_V - E_F)/(k_B T)}$, koncentrationen av hål ("p" för positivt laddade bärare) i valensbandet.

Instuderingsfråga: Stoppa in siffror i N_C . Jämför med inlämningsuppgiften på FYGB02 om termisk våglängd i ledare. Det var uppgift 6.7. i gratisboken Gould & Tobochnik [8].

I jämvikt med homogen halvledare får vi ett hål för varje elektron: $n = p$, som leder till

$$np = N_C N_V e^{(E_F - E_C)/(k_B T)} e^{(E_V - E_F)/(k_B T)} = N_C N_V e^{-E_g/(k_B T)} \quad (5)$$

eftersom $E_C - E_V = E_g$. Vi betecknar $n = p = n_i$, den "intrinsiska" ("inbyggda") koncentrationen i en homogen halvledare, innan man har dopat med störatomer.

1.5 Dopning

Lägger man till N_D donatorer av elektroner (t.ex. fosfor) till kisel får man n -dopning, som används som bas i solcellsdioden. Då är inte alls $n = p$ längre, däremot är fortfarande $np = n_i^2$ som ovan. Räknar vi med att alla donatorer är joniserade⁹ så är $n \approx N_D$, och vi får

$$N_D p = n_i^2 \quad \Rightarrow \quad p = \frac{n_i^2}{N_D} \ll n, \quad (6)$$

så hålen är i minoritet i n -regionen. (Omvänt gäller för acceptorer N_A och p -regionen.) Enligt ekvation (4) samt $n \approx N_D$ har vi

$$n = N_C e^{(E_F - E_C)/(k_B T)} \approx N_D \quad \Rightarrow \quad E_F - E_C \approx k_B T \ln \frac{N_D}{N_C}. \quad (7)$$

Den termiska energin $k_B T$ är bara runt 25 meV vid rumstemperatur (stoppa in $T = 293$ K i $k_B T$ om du inte visste det), så vi ser att Fermi-energin ligger en kort bit under ledningsbandets undre kant (ett typiskt gap mellan valensbandet och ledningsbandet i halvledare kan vara $E_g \approx 1$ eV $\gg 25$ meV). Till exempel ligger fermienergin 44 meV under ledningsbandets undre kant för fosfor som dopar kisel.

Instuderingsfråga: Kolla figur 3.18 i Götzberger och se om du hittar 44 meV för fosfor. Vilka störämnen skapar nivåer i mitten av gapet ("fällor")?

1.6 Ström från elektriskt fält

Laddningsbärarna har en *termisk hastighet* som är ganska stor (tänk dig gärna en liknelse med luftmolekyler vid rumstemperatur, som ju rör sig fortare än man tror). Slår man på ett elektriskt fält \mathcal{E} får laddningsbärarna dessutom en *drifhastighet* utmed fältet. Drifhastigheten är typiskt mycket lägre än den termiska hastigheten (jämför luft: vindhastighet är lägre än molekyelhastighet). Om man vet hur fort laddningsbärarna driver (v_d), hur många de är (n per volymsenhet) och vilken laddning q de har, så har man strömmen

$$J = q n v_d = q \mu_e n \mathcal{E} \quad (8)$$

(eller om man skall vara noggrann är J strömtätheten i ampère/m², medan $I = JA$ är strömmen i ampère). Här är μ_e mobiliteten, och n är elektronkoncentrationen från ovan.

Om faktorerna $q \mu_e n$ är konstanta är (8) *Ohms lag*: strömmen är proportionell mot spänningen, med en proportionalitetskonstant som är inversa resistansen.

⁸I fysik säger man ofta partikeldensitet, i områden av fysik som närmar sig kemi säger man ofta koncentration, det är samma sak: antal per volymsenhet.

⁹Fig. 3.12 i Würfel har ett bra test av den approximationen: den visar att $n = N_D$ vid rumstemperatur (han kallar $n = n_e$ och $N_D = n_D$), men visar att n skulle variera mycket om man går långt från vanlig rumstemperatur.

1.7 Ström från diffusion

I ett system som diffunderar (tänk dig gärna värmeledning!) tenderar ojämna koncentrationer att jämnas ut. Med andra ord, gradienter (variation utefter läget) i laddningsbärarkoncentrationen ger upphov till diffusion:

$$J_h = -qD_h \frac{dp}{dx}, \quad (9)$$

eller $\vec{\nabla}p$ i tre dimensioner. En sådan relation använder vi för att härleda värmeledningsekvationen i matematisk fysik ([Fouriers lag](#)).

1.8 Drift och diffusion

På kursen i termodynamik och statistisk fysik nämner jag en artikel av Einstein från 1905 där han relaterade diffusionskonstanten D_e och drift (mobilitetskonstanten μ_e i [Einsteins relation](#):

$$D_e = \frac{kT}{q} \mu_e \quad (10)$$

som ledde till direkt experimentell bestämning av Avogadros tal. Det är på ett sätt överraskande att det finns en sådan relation: en *allmän* distribution i statistik har oberoende värden av drift (medelvärde, inklusive dess eventuella förflyttning i tiden) och spridning (standardavvikelse). Men för Brownsk rörelse i en dimension (Bernoulliprocess) visar vi på den kursen att standardavvikelsen $\sqrt{x^2} = \sqrt{Np(1-p)}$ och medelvärdet $\bar{x} = Np$. Så i det fallet bestäms bägge parametrarna av en enda parameter p , för man har information om distributionen.

1.9 Differentialekvationer

Här är tre av de fem differentialekvationerna som beskriver elektrostatiken och termostatiken¹⁰ hos en dopad halvledare:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dx} = \frac{q}{\epsilon}(p - n + N_D - N_A) \quad (11)$$

$$J_e = q\mu_e n \mathcal{E} + qD_e \frac{dn}{dx} \quad (12)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_e}{dx} = U - G \quad (13)$$

och det är två till liknande ekvationer för hålströmmen J_h . Observera att det inte är något tidsberoende, vi är ute efter hur koncentrationerna beror på läget x i *jämvt*.

Den första ekvationen är Maxwells ekvation¹¹ $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho/\epsilon$ för laddningsdensitet $\rho_p = qp$, $\rho_e = (-q)n$ och så vidare, och där man tar hänsyn till att permittiviteten ϵ inte är den i vakuum ϵ_0 utan den i kisel. Den andra ger summan av de två strömmarna jag diskuterade ovan (drift och diffusion). Den tredje är kontinuitetsekvationen (laddningsbevarande), där G är hur många elektron-hål-par som genereras av infallande fotoner per tidsenhet, och U är hur många som försvinner (rekombineras). Både U och G skulle kunna bero på n och p .

¹⁰På samma sätt som konstant hastighet i mekanik brukar kallas "statik" så kallas det elektrostatik när man bara är intresserad av jämviktsdistributioner. Med andra ord: elektroner rör sig, men inget i de här ekvationerna är funktion av tiden. Sedan att ordet "termostatik" som du vet inte är så vanligt och brukar kallas "termodynamik" är en annan femma...

¹¹...även känd som Gauss lag för elektromagnetism. Den ursprungliga Gauss lag var för gravitation och följer från Newtons gravitationslag, som är förklarad på [Wikipedia-sidan](#) för intresserade.

1.10 Generering: U

I Götzberger 5.25 har vi generationen

$$G(x) = \alpha F(1 - R_f)e^{-\alpha x} \quad (14)$$

där α är en absorptionskoefficient, R_f är reflektionskoefficient och F är fotonflödet till ytan. Alla tre beror på våglängd så (14) gäller bara för monokromatiskt ljus (en bestämd våglängd). Men man kan tänka sig att lösa halvledarekvationerna och räkna ut effekten för monokromatiskt ljus av en viss våglängd λ , sedan integrera effekten över alla våglängder $\int d\lambda$. Det gör Würfel i 3.54 (för frekvenser istället för våglängder), men jag tycker hans förklaring inte är så värst klar.

1.11 Rekombinering: U

Det finns flera sätt att bli av med elektron-hål-par, som alla är "dåliga" för oss eftersom vi vill ha så mycket ström som möjligt. Här är tre sätt.

1. **Strålningsrekombinering** (*radiative recombination*). Det mest uppenbara är att ett elektron-hål-par som skapades från en foton kan återgå till att bli en foton. Namnet strålningsrekombinering är i analogi med liknande koncept i partikelfysik, där elektron-positron-par förintas till fotoner (strålning). Sannolikheten att det skall hända är proportionell mot koncentrationerna n och p :

$$R_R = B \cdot np \quad (15)$$

för någon proportionalitetskonstant B . Försvinner elektronhålpar måste vi ta hänsyn till att de också kan produceras igen, så i jämvikt får vi en rekombineringshastighet som skillnaden av förintelse och skapande:

$$U_R = B(np - n_i^2). \quad (16)$$

Notera att en odopad halvledare i jämvikt ($n_i^2 = np$) inte har någon ytterligare rekombinering ($U = 0$), det verkar ju stämma. (Med "ytterligare" menar jag att man skall tänka sig kemisk jämvikt, dvs. att skapelse och rekombinering av enskilda elektronhålpar sker hela tiden, men att allt som försvinner hela tiden ersätts, så koncentrationerna är konstanta i tiden.)

2. **Auger-rekombinering**. Tänk dig atomfysik: en inkommande foton slår upp en elektron i bana i en atom. På samma sätt kan elektron-hål-paret försvinna och ge sin energi till en annan elektron, som sedan faller tillbaka genom att avge värme (som fononer, vibration hos gittret).
3. **Fällor (Traps)**. Avvikelser från vår perfekta homogena halvledare kan ge upphov till nya tillstånd i det annars förbjudna bandgapet. s.k. fällor (*traps*). De kan komma från yteffekter, antingen att vi tar hänsyn till att halvledaren själv tar slut (har en yta mot luften), eller en yta till en annan halvledare (t.ex. i en tandemcell). En modell är Shockley-Read-Hall (SRH), mer om det i sektion 9.

Götzberger ger en väldigt trevlig figur 3.22 där man ser vilka som dominerar vid vilken dopningsnivå N_D : SRH vid låg, Auger en kort bit i mitten (runt $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), och strålning för hög.

Auger-rekombinering och fäll-rekombinering har något mer komplicerade uttryck för U än U_R i (16) – de har *nämnare* som också beror på n och p . Rekombinering i fällor tar Green upp i ett kapitel om "diodfaktorn", med extraströmmen I_W .

Uttrycken för U är icke-linjära i n och p , så den tredje ekvationen (13) gör att våra differentialekvationen är icke-linjära. Fast det beror på hur man räknar: U_R är åtminstone *multilinjär* (linjär i n och p separat), medan U_{SHR} i sektion 9 inte ens är multilinjär. För U_{SHR} med låg injektion (se nedan) reducerar den till linjär.

1.12 Lösning av differentialekvationerna

Ett sätt att börja lösa ekvationerna (som Green inte säger uttryckligen, men använder sig av senare) är att explicit stoppa in dem i varandra och skriva dem som andragsgradens ODE:er för $n(x)$ och $p(x)$. Till exempel: derivera ekvationen för J , då produceras dJ/dx och $d\mathcal{E}/dx$, så använd uttrycken för dem från de andra ekvationerna. Gör man så här får man alltså n och p , och utifrån det får man strömmarna $J(x)$.

Instuderingsfråga: Gör det!

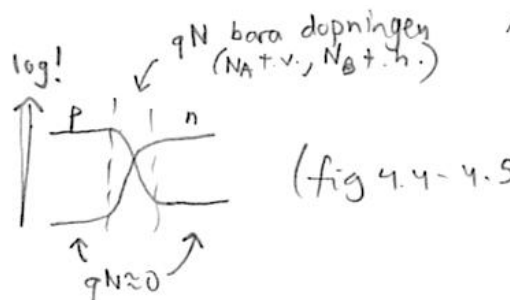
Den kommersiella simuleringsmjukvaran Comsol har ett exempel "PN-Junction 1D" (citerar en bok av Kramer och Hitchon [15]) som använder SRH-rekombinering och som kan vara instruktivt om du har tillgång till Comsol. Har du inte det kan du ändå titta i deras dokumentation, t.ex. deras [blogg](#).

En intressant fråga är: skapas och förintas inte bara par? Om det gör det, hur kan det då bli någon "excess"? I synnerhet, är $J(x) = J_n(x) + J_e(x)$ konstant som funktion av x ?

2 Fem approximationer för solcellsfysik

Green skriver i sin första bok snällt nog upp fem approximationer tydligt, som man senare kan släppa på. (Det kan vara bra att ha i åtanke att de här fem inte är de enda approximationerna, en till är t.ex. att systemet kan beskrivas i en dimension. Vi vet att en riktig solcell har egenskaper som varierar utefter ytan.) De fem approximationerna är:

1. Det finns ett väldefinierat utarmningsområde (*depletion region*). Utanför utarmningsområdet är rymdladdningen (*space charge*) $qN \approx 0$ (utarmningsområdet kallas ibland "rymdladdningsområdet", av den anledningen). Att området är "väldefinierat" innebär att qN går väldigt tvärt till noll vid gränsen.



Instuderingsfråga: Det är instruktivt att nu gå tillbaka till ekvation (11) och kolla vad det betyder för p , n , N_D , N_A att $\rho \approx 0$ utanför utarmningsregionen, men $\rho \neq 0$ inuti.

2. I utarmningsområdet är driftströmmen (8) och diffusionsströmmen (9) lika stora i belopp men motriktade, så $J_h \approx 0$ (viktigt: ungefär, inte exakt lika med noll!). Det vill säga, $q\mu_h p \mathcal{E} = qD_h dp/dx$. Lustigt nog kan man då med hjälp av Einsteins relation (10) lösa ut elektriska fältet \mathcal{E} i termer av p , integrera en gång så man får potentialskillnaden $\psi_0 - V_a$, använda det kända uttrycket för p_{n0} och få ett uttryck för koncentrationen av minoritetsbärare p_{nb} på utarmningsområdets ovansida $x = b$:

$$p_{nb} \approx \frac{n_i^2}{N_D} e^{qV_a/(k_B T)} \quad (17)$$

Det är viktigt att p_{nb} är exponentiellt känsligt för den påslagna spänningen V_a .

3. minoritet \ll majoritet (notera att det inte hade varit nödvändigt med \ll , man hade kunnat ha bara " $<$ " och minoriteten hade fortfarande varit minoritet)
4. I kvasineutrala regionen har man mest diffusion (9), inte drift (8).

5. Utarmningsområdets bredd W är såpass liten att J_e och J_h är approximativt konstanta över utarmningsområdet. (Green släpper på den här approximationen i kapitel 5.4.3.)

Det är en viktig poäng att alla fem approximationerna fortfarande gäller när man lyser fotoner på dioden (om man skall vara petig gäller inte 5 bokstavligen, utan med generaliseringen $|\Delta J| = qGW$).

3 Mer om utarmningsområdet

I Götzberger kap. 4.2.1-4.2.3 (Würfel kap 6.4.2) beskrivs hur man får fram spänningen i utarmningsområdet med hjälp av ovanstående.

4 Ljus på diod (kap 4.7)

Vi antar en oändligt lång diod med monokromatiskt infallande ljus, och slår på en spänning V_a (*bias* eller *applied voltage*, därav "a"). Hålkoncentrationen påverkas:

$$\Delta p = p_n - p_{n0} \quad (18)$$

där p_{n0} är koncentrationen av hål vid noll pålagd spänning, $V_a = 0$.

Gör man som i 1.12 får man differentialekvationen

$$\frac{d^2 \Delta p}{dx^2} = \frac{\Delta p}{L_h^2} - \frac{G}{D_h} \quad (19)$$

som kan bestämma $p(x)$. Här är G genereringen av elektron-hål-par från inkommande fotoner. Vi antar tillfälligt att G och D_h är konstanta, det är definitivt inte sant, de kan variera ordentligt över pn -övergången. I synnerhet beror G ganska mycket på våglängden och avtar exponentiellt med avståndet från ytan där det infallande ljuset kommer. Det här diskuterar Green mer i kap.8.

Lösningen till ODE:n (19) är elementär:

$$\Delta p = G\tau_h + Ce^{x/L_h} + De^{-x/L_h} \quad (20)$$

där C och D är integrationskonstanter, och konstanterna i lösningen och i ekvationen förhåller sig som $L = \sqrt{D\tau}$. Randvillkoren är (Götzberger s.74)

1. Vid $x = 0$ har vi $p_{nb} = p_{n0}e^{qV/(k_B T)}$.
2. För $x \rightarrow \infty$ skall p_n inte divergera.

Enligt 2 måste $C = 0$. (Notera att om pn -övergången är ändligt stor är det inte längre sant.) Stoppar vi in i $\Delta p = p_n - p_{n0}$ får vi

$$p = p_{n0} + G\tau_h + (p_{n0}(e^{qV/(k_B T)} - 1) - G\tau_h)e^{-x/L_h}, \quad (21)$$

men notera att det enda beroendet på x är e^{-x/L_h} på slutet, allt annat är konstant här. En skiss ges i Götzberger fig.5.1.

När man har lägesberoendet för $p(x)$ är det en lätt match att få strömmen J_h som gradienten av $p(x)$ enligt sektion 1.12.

Strömmen är diffusiv (dvs. försumbar) i kvasineutrala regionen, (gamla Green har ett litet "bevis"). Om man nu säger att generering G av elektron-hål-par från fotoner ger en strömskillnad $|\Delta J| = qGW$ får man

$$I = I_0(e^{qV/(k_B T)} - 1) - I_L \quad (22)$$

där I_L är den konstanta strömmen från ljus, i Götzberger ekvation (5.1.7):

$$I_L = qAG(L_e + W + L_h). \quad (23)$$

Den här ljusgenererade strömmen I_L är hela poängen med solceller: utan I_L blir det ingen solenergi alls. Men vi kommer att se att det inte bara är att göra I_L stor i sig, utan effektiviteten beror på samspel mellan I_L och det ursprungliga $I_0(e^{qV/(k_B T)} - 1)$ i diodekvationen. Man ser det här

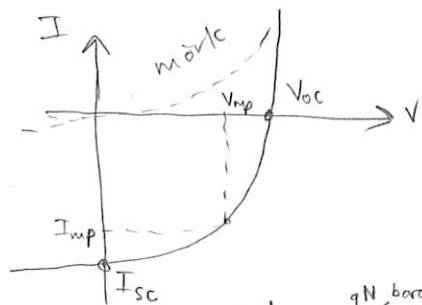
Det är passande att kombinationen $L_e + W + L_h$ dök upp i (23), så vi ser att det inte bara är utarmningsregionen W som spelar roll, faktum är att eftersom bredden W är så liten så konverterar de flesta fotoner till elektron-hål-par i områdena inom en diffusionslängd L utanför utarmningsregionen.

5 Icke-ideala diodekvationen

I Götzberger kap. 5.2.4 går de igenom hur rekombinering ger upphov till en s.k. diodfaktor. Beskrivningen är tyvärr inte jättetydlig (Würfel kap 6.5 kanske lättare att förstå?).

6 Verkningsgrad

Du vet att effekten $P = VI$, så vi vill ha så stor area som möjligt för *maximum power* "mp":



medan V_{oc} (*open circuit*) är spänningen för $I = 0$, och I_{sc} (*short circuit*, kortslutning) är strömmen för $V = 0$. Utifrån figuren definierar man en "fill factor"

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (24)$$

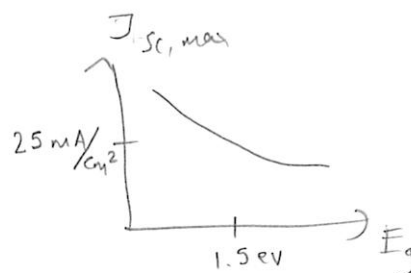
som mäter "hur kvadratisk" funktionen $I(V)$ är i fjärde kvadranten, och ett typiskt värde är $FF = 85\%$. Verkningsgraden η definieras nu som

$$\eta = \frac{V_{mp} I_{mp}}{P_{in}} \quad (25)$$

där P_{in} är ineffekten från solljus. Det är hög η vi är ute efter. I praktiken beror FF på V_{oc} och I_{sc} , så vi kan formulera optimeringsproblemet som att vi skall maximera produkten $V_{oc} I_{sc}$ för att maximera η .

I kap. 5.2.3 diskuterar Green vad som skapar problem för att få upp $V_{oc} I_{sc}$ och den s.k. Shockley-Queisser-gränsen.

6.1 Begränsning för I_{sc}



Planckdistributionen ger flödet av fotoner, och AM1.5 ger flödet på Jorden (efter att ha passerat atmosfären). I princip ger varje foton en elektron, men i praktiken har vi

$$\int_0^{\lambda_{\max}} d\lambda(\dots) \quad (26)$$

för $\lambda_{\max} \sim \lambda_{\text{bandgap}}$ ($E = hc/\lambda$.) Större bandgap betyder att färre fotoner har tillräckligt med energi för att skapa elektron-hål-par.

6.2 Begränsning för V_{oc}

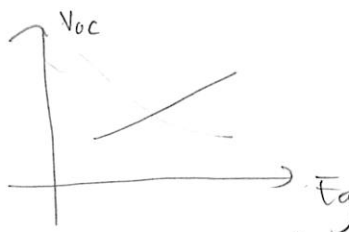
Direkt från ekvationen för I kan vi sätta $V = 0$ och få ut att

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (27)$$

så vi ser att vi skall minska I_0 för att öka V_{oc} och därmed verkningsgraden η . Eftersom

$$I_0 \approx n_i^2 \approx 10^5 e^{-E_g/(k_B T)} \quad (28)$$

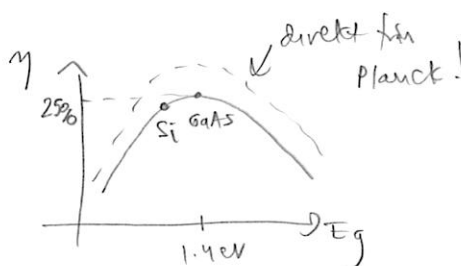
så ökar V_{oc} approximativt linjärt med bandgapet:



(den här figuren är inte i Greens bok).

6.3 Totalt: Shockley-Queisser-gränsen

Ovan hade vi två effekter: för stora bandgap E_g avtar effektiviteten hos solcellen, för små bandgap E_g avtar den också, så det finns ett maximum någonstans däremellan.



Maximum är [Shockley-Queisser-gränsen](#) runt 25%-30% verkningsgrad. Originalartikeln från 1961 [19] är ganska läsbar, och det finns en trevlig Mathematica-fil [nedladdningsbar](#) via den Wikipedia-sidan om man vill ha detaljer! Enbart att fotonen har $E > E_g$ innebär att 44% slösas bort. Så mycket av forskningen kring solceller handlar om att minska de här slöserieffekterna.¹²

Frågar man solcellsforskare kan man få höra lite olika exakt siffror för Shockley-Queisser, det beror lite på antaganden exakt vad det blir. Allt det här är ändå teoretiska gränser. Kommersiella solceller

¹²Würfel har en lite underlig diskussion om det i kapitel 4.1, där han plockar någon entropiformel från standardverket Kittel och försöker "bevisa" att det går att ha jämvikt mellan solcellen och den inkommande strålningen. Jag förstår inte poängen. Originalartikeln av Shockley och Queisser från 1961 är däremot ganska förstälilig, fast de använder Plancks strålningslag för solen och inte experimentella A1.5-solspektrat på jordytan.

ligger vid 17%. (Verkningsgraden försämras förresten någon procentenhet redan den första timmen (!) för många solceller, det är tydligen inte riktigt känt varför.)

Att solcellerna har blivit nästan dubbelt så mycket bättre spelar roll: [tysk solenergi](#) kostar 1kWh f.n. runt 9 eurocent, medan vanlig ström kostar runt 20 eurocent. Men ekonomi är komplicerat: att det går bra för solenergi i Tyskland betyder att fler företag (även i Kina) bygger billigare solpaneler, vilket har gjort att många företag gått omkull. Blir det brist kan priset plötsligt gå upp igen. Men det var inte ekonomi jag skulle skriva om, jag kan inget om ekonomi!

7 Avancerat: Tandemceller

I tabell 5.1 i Greens tredje bok [12]¹³ ger han den teoretiska effektivitetsgränsen för solceller med flera lager [21]:

$$1 \text{ lager: } 31\% \quad 2 \text{ lager: } 43\% \quad \dots \quad \infty \text{ lager: } 68\% \quad (29)$$

dvs. tar man väldigt många lager (säg 4-5) kan man nästan fördubbla effektiviteten, om man inte tar hänsyn till andra möjliga sänkningar av effektiviteten. I praktiken kanske 1 eller högst 2 är realistiskt för billigare solceller.

Richard Hansson har gjort några explicita uträkningar, där verkar teoretiska gränsen för just Si täckt med ett lager InGaP vara kring 30%, som kanske motsvarar ovanstående 31% för ett lager.

En intressant fråga i heterojunctions är att bandstrukturen kan få ett "hack". Det kan approximeras lokalt som en triangulär potentialgrop, se liten diskussion i Sebastian Ekhagens examensarbete.

En annan utmaning med tandemceller här är gittermatchningen när man sätter ihop halvledarna (*lattice mismatch*), t.ex. *screw dislocation* och *edge dislocation*. Man kan också få [dangling bonds](#).

8 Avancerat: Dislokationer

Som nämnt ovan för tandemceller, men även mer i allmänhet, kan man ha dislokationer. Donolato [16] var en av de första att göra det explicit i det här sammanhanget, med hjälp av Bessel-funktioner som vi går igenom i matematisk fysik. Markus doktorsavhandling [17] (nedladdningsbar, på tyska) använder sig av Donolatos tankar, och har många fina bilder och intressanta mätningar. En avhandling från MIT från 2016 [20] använder sig av resultaten. Se även Markus [grupphemsida](#).

9 Avancerat: Shockley-Read-Hall-rekombinering (SHR)

Shockley-Read-Hall-rekombinering är ursprungligen en ganska enkel uträkning i termodynamik, som t.ex. Neamen går igenom i sin bok. Grundtanken i Shockley och Reads forskningsartikel från 1952 [18] är ungefär som i Einsteins uträkning av koefficienterna för spontan och stimulerad emission (se statistisk fysik tenta 2016-11-04); Boltzmannfaktorn bestämmer förhållanden mellan besättningen i olika energinivåer, och kemisk jämvikt (alltså lika många partiklar går från en nivå till en annan som tillbaka, s.k. *detailed balance*) ger en relation mellan ändringarna i dem.

Vi kan se resultatet t.ex. i Neamens bok:

$$R = \frac{C_n C_p N_t (np - n_i^2)}{C_n (n + n') + C_p (p + p')} \quad (30)$$

där C är proportionellt mot spridningstvårsnitt (*cross section*, se Inled.mod.fys.) för elektroner och hål, N_t är koncentration av fångningscentra (*trapping centers*). Jämför också detta med Comsol, t.ex. på deras [blogg](#) jag nämnde ovan. Man kan kombinera ihop konstanterna till "livslängd" τ , hur snabbt de elektron-hål-par som skapats överlever och måste fångas upp om det skall bli någon ström.

¹³I Greens första bok är det som vanligt lite mer lättläst men kanske lite förlegat idag: kap. 11.6.2 om "multigap" anger Green i tabellform med referenser från 1978.

Ett typiskt värde för livslängd i kisel är $\tau = 10 \mu\text{s}$. Man kan i princip tänka sig att livslängden beror på läget, $\tau(x)$. I synnerhet: livslängden beror på dopningen, och dopningen är i praktiken alltid åtminstone svagt x -beroende. Men det verkar ofta gå att försumma.

Man kan sedan betrakta specialfall, som Götzberger gör på s.40: högnivåinjektion och lågnivåinjektion. Man kan tänka sig att det för t.ex. låginjektion blir olika uttryck i de två regionerna n -dopad och p -dopad. Men SHR-uttrycket är tänkt att vara giltigt överallt.

En trevlig formel för livslängden är sedan Götzberger (3.4.14):

$$\tau_n = \frac{1 + \frac{2n_i}{N_A} \cosh\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right)}{\sigma v_{th} p_0} \quad (31)$$

Den här formeln härleder Shockley och Read redan i sin artikel från 1952 [18]. En figur hur livslängden för elektroner och hål i p -dopad kisel ges i Götzberger fig.3.20 (s.41), även i Würfel fig 3.23 (s.74).

References

- [1] M. A. Green, "Solar Cells : Operating Principles, Technology and System Applications" (1982), Prentice-Hall.
- [2] "Heureka Fysik 3", gymnasiebok, Liber.
- [3] M. Berg, C. Uggla et al, "Fysik-3-kompendium".
- [4] J. Grundberg, "Kvantfysik" (2009), Liber.
- [5] M. P. Marder, "Condensed Matter Physics" (2010), Wiley.
- [6] Feynman Lectures on Physics, [Volym III kapitel 13](#), "Propagation in a Crystal Lattice" och [Volym III kapitel 14](#), "Semiconductors".
- [7] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics" (1956), Wiley.
- [8] Gould, Tobochnik, "Thermal and Statistical Physics", [website](#)
- [9] Neamen, Donald A., "Semiconductor Physics and Devices" (2011). McGraw-Hill.
- [10] P. Würfel, "Physics of Solar Cells" (2004), Wiley.
- [11] A. Götzberger, J. Knobloch, B. Voss, "Crystalline Silicon Solar Cells" (1994, översatt till engelska från tyska 1998),
- [12] M. Green, "Third Generation Photovoltaics" (2003), Springer.
- [13] M. Green, "Power to the People: Sunlight to Electricity Using Solar Cells" (2000), University of New South Wales Press.
- [14] K.F. Brennan, "The Physics of Semiconductors" (1999), Cambridge.
- [15] K. Kramer, W.N.G. Hitchon, "Semiconductor Devices: A Simulation Approach" (1997), Prentice-Hall.
- [16] C. Donolato, "Modeling the effect of dislocations on the minority carrier diffusion length of a semiconductor" (1998), J.Appl.Phys. 84.
- [17] M. Rinio, "Untersuchung der prozessabhängigen Ladungsträgerrekombination an Versetzungen in Siliziumsolarzellen", Dissertation, TU Freiberg (2004), [ladda ned](#)

- [18] W.Shockley, W.T. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons" (1952), Phys. Rev. 87, 835.
- [19] W.Shockley, Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells" (1961), J.Appl.Phys 32, 510.
- [20] D. Needleman, "Performance limits of silicon solar cells due to structural defects" (2016), [avhandling MIT](#).
- [21] A. Marti, G.L. Araujo, "Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems" (1996), Solar Energy Materials and Solar Cells 43, 203-222.