01;06
Журнал технической физики, т. 63, в. 5, 1993


# О ТАК НАЗЫВАЕМОМ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЕНТИЛЬНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

*Н.Д.Гудков*

## Введение

В работе [1] впервые, по-видимому, была предпринята попытка вычислить максимально возможный КПД солнечных элементов, который был бы следствием "фундаментальных (basic) законов физики" (а не эмпирических характеристик элементов) и потому мог бы служить "верхним теоретическим пределом" эффективности (в отличие от найденного в ряде предшествующих работ "полуэмпирического предела"). Предпринятая попытка была успешной, а упомянутая работа по частоте и продолжительности ее цитирования (ссылки на работу встречаются еще и сегодня, т.е. спустя 30 лет после ее опубликования) вполне может считаться классической.

Полученные в [1] ограничения на КПД полупроводниковых вентильных фотоэлементов известны в литературе под названием "предела детального равновесия" (detailed balance limit), т.е. предела, обусловленного требованиями принципа детального равновесия (как одного из "фундаментальных законов физики"). Нам представляется, однако, что принцип детального равновесия имеет весьма косвенное отношение к результатам, о которых идет речь, во всяком случае, эти результаты могут быть получены и без обращения к упомянутому принципу. В демонстрации такой возможности и заключается цель настоящей работы.

**1**. Обозначим через $G_r^s$ скорость генерации электронно-дырочных пар в объеме (и на поверхности) фотоэлемента, возбуждаемой падающим на него излучением внешнего источника. Фотоэлемент, находящийся, по предположению, в тепловом контакте с окружающей средой при температуре $T$, "погружен" в поле фонового теплового излучения, поглощение которого приводит к образованию электронно-дырочных пар со скоростью $G_r^T$. Скорость тепловых, но нерадиационных забросов электронов из валентной зоны в зону проводимости пусть будет $G_{nr}^T$. Суммарную скорость (излучательной и безызлучательной) рекомбинации пар обозначим $R$. Если, наконец, элемент посылает во внешнюю цепь ток $I$, то обусловленная этим скорость гибели электронно-дырочных пар будет $I/q$, где $q = |q|$ — заряд электрона. В стационарных условиях алгебраическая сумма скоростей всех перечисленных выше процессов обращается в нуль и, следовательно,

$$I = q(G_r^s + G_r^T + G_{nr}^T - R). \tag{1}$$

"Выключим" теперь внешний источник излучения, положив в (1) $G_r^s = 0$, и переведем элемент в режим выпрямления, приложив к его выводам напряжение смещения $U$. В согласии с уравнением (1) во внешней цепи потечет тогда "темновой" ток (инжекции)

$$I_d = (qG_r^T/\varphi)[1 - \varphi R_d(U)/G_r^T], \tag{2}$$

где через $R_d(U)$ обозначено значение $R$ при указанных условиях функционирования элемента и введена (с тем, чтобы избавиться от "неудобного" слагаемого $G^T_{nr}$) величина $\varphi = G^T_r/(G^T_r + G^T_{nr})$.

Полагая, что ток инжекции подчиняется, с другой стороны, "диодному уравнению"[1]

$$I_d = I_0[1 - \exp(qU/kT)], \tag{3}$$

и сравнивая затем оба выражения для $I_d$, найдем, что обратный ток насыщения

$$I_0 = qG^T_r/\varphi, \tag{4}$$

а $R_d(U)$ связана с напряжением $U$ между электродами элемента равенством

$$R_d = (G^T_r/\varphi)\exp(qU/kT). \tag{5}$$

Наше основное предположение заключается в следующем: если развиваемое фотоэлементом напряжение на нагрузке равно $U$, то

$$R(U) = R_d(U), \tag{6}$$

где $R_d(U)$ дается равенством (5).

Иными словами, предполагается, что скорость рекомбинации электронно-дырочных пар "однозначно" определяется напряжением между электродами к $p$- и $n$-областям элемента в том смысле, что значение $R$ для фотоэлемента, функционирующего ("на свету") в режиме источника мощности при выходном напряжении $U$, совпадает с "темновым" значением $R_d$ при внешнем напряжении смещения $U$.[2]

Воспользовавшись основным предположением, т.е. подставив в уравнение (1) вместо $R$ правую часть равенства (5), получим после очевидных преобразований следующее выражение для вольт-амперной характеристики фотоэлемента

$$I = I_0(1 - e^u) + I_{sh}. \tag{7}$$

Здесь $u$ — выходное напряжение в единицах $kT/q$, а посредством $I_{sh}$ обозначена комбинация[3]

$$I_{sh} = qG^s_r. \tag{8}$$

[1] "Темновой" ток считаем положительным, если его направление совпадает с направлением $I$ в равенстве (1). По этой причине (3) отличается знаком от обычного "диодного уравнения" для режима выпрямления.

[2] Отметим, что в согласии с определением параметра $\varphi$ соотношение (6) можно записать в виде $R = (G^T_r + G^T_{nr})\exp(qU/kT)$. Поскольку радиационные и безызлучательные переходы между зонами "независимы", то предыдущее равенство эквивалентно следующим двум: $R_r = G^T_r \exp(qU/kT)$ и $R_{nr} = G^T_{nr}\exp(qU/kT)$, где скорости $R_r$ и $R_{nr}$ относятся к излучательной и соответственно безызлучательной рекомбинации. Последнее из этих равенств вводится в работе [1] по предположению, тогда как справедливость первого можно, по мнению тех же авторов, обосновать, привлекая принцип детального равновесия (подробнее см. в разделе 3). Отметим еще, что с учетом указанных равенств для $R_r$ и $R_{nr}$ параметру $\varphi = [G^T_r/(G^T_r + G^T_{nr})]$ можно придать смысл "квантового выхода" излучательной рекомбинации $\varphi = R_r/R$.

[3] Заметим, что, как следует из (7), в рассматриваемой модели произведение (8) определяет ток короткого замыкания, вклад в который вносят, таким образом, все электронно-дырочные пары, рожденные излучением от внешнего источника. Это означает, что равенство единице так называемого коэффициента собирания служит, по-видимому, одним из необходимых условий выполнения основного для всех построений предположения — равенства (6).

Формулы (4), (7) и (8) по сути дела решают задачу: дальнейшие выкладки по поиску предельной эффективности элемента носят стандартный характер. Легко проверить, что выходная мощность фотоэлемента при согласованной нагрузке $N_m$, т.е. максимальное значение произведения $N = IU$, достигаемое при $u = u_m$, так что $dN/du = 0$, определяется выражением

$$N_m = (kTG_r^T/\varphi)u_m^2 e^{u_m}, \tag{9}$$

где $u_m$ удовлетворяет уравнению

$$u_m + \ln(1 + u_m) = \ln(1 + I_{sh}/I_0). \tag{10}$$

Разделив обе части (9) на поток $\Pi_s^{in}$ падающего на фотоэлемент излучения от внешнего источника, найдем, что КПД элемента

$$\eta_m = \frac{N_m}{\Pi_s^{in}} = \frac{kTG_r^T/\varphi}{\Pi_s^{in}} u_m^2 e^{u_m}. \tag{11}$$

С точностью до обозначений и формы записи мы приходим, таким образом, к результату, полученному авторами [1].[4]

**2.** Пусть фотоэлемент в форме плоскопараллельной пластинки облучается (с одной из сторон) планковским излучением температуры $T_s$, яркость которого отлична от нуля (и постоянна) в пределах телесного угла $\omega_s$. Фоновое излучение, падающее на элемент с обеих сторон, будем считать изотропным планковским (т.е. черным) с температурой $T$ окружающей среды (и фотоэлемента). Вслед за авторами [1] будем считать далее, что фотоэлемент полностью поглощает в области частот, превышающих пороговое значение $\nu_g = E_g/h$ (где $E_g$ — ширина запрещенной зоны полупроводника) и что каждый поглощенный фотон (независимо от его энергии) образует одну электронно-дырочную пару. При этих предположениях, как легко видеть,

$$G_r^s \sim \Omega_s^* \cos\theta J(y_s), \qquad G_r^T \sim 2\pi(T/T_s)^3 J(y_T),$$

$$\Pi_s^{in} \sim \frac{\pi^4}{15}\Omega_s^* \cos\theta kT, \tag{12}$$

где $\theta$ — угол падения излучения от внешнего источника, $y_s = E_g/kT_s$, $y_T = E_g/kT$, $\Omega_s^* = \Omega_s(1 - 4\pi/\Omega_s)$ и

$$J(y) = \int_y^\infty dx x^2/(e^x - 1).$$

[4] Авторы [1] "включают" фоновое тепловое излучение только при обращении к принципу детального равновесия, когда фотоэлемент рассматривается в условиях термодинамического равновесия. Соответственно в уравнении (1) баланса для электронно-дырочных пар отсутствует слагаемое $G_r^T$ и, как следствие, в выражении для тока короткого замыкания у цитируемых авторов вместо $G_r^s$ (см. (8)) фигурирует разность $G_r^s - G_r^T$. По причине малости величины $G_r^T$ это отличие никак не сказывается обыкновенно на результатах вычислений, хотя и носит в известной мере принципиальный характер (см., в частности, ниже сноску 5).

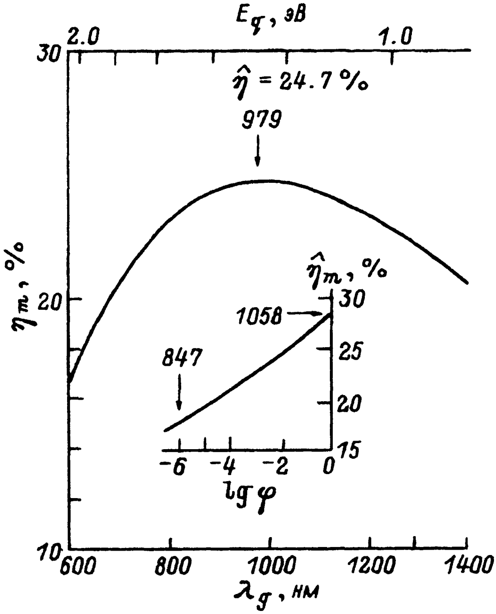


**Рис. 1.** Зависимость КПД $\eta_m$ фотоэлемента (при согласованной нагрузке) от ширины $E_g$ запрещенной зоны ($\lambda_g = ch/E_g$). Температура элемента $T = 298$ K, $T_s = 5200$ K, доля излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар $\varphi = 0.01$. На вставке максимальные значения КПД $\hat{\eta}_m = \eta_m(\hat{\lambda}_g)$ в зависимости от величины параметра $\varphi$. Значения $\hat{\lambda}_g$, соответствующие оптимальной ширине запрещенной зоны, указаны (цифрами у стрелок) в нм.

С учетом равенств (12) формулы (10) и (11) принимают вид:

$$\eta_m = \frac{30}{\pi^3} J_T u_m^2 e^{u_m} / \Omega_s^* \varphi \alpha^4, \tag{13}$$

$$u_m + \ln(1 + u_m) = \ln(1 + \frac{1}{2\pi} \Omega_s^* \varphi \alpha^3 J_s / J_T), \tag{14}$$

где $\alpha = T_s/T$ и введены обозначения[5] $J_T = J(y_T)$, $J_s = J(y_s)$.

Рассмотрим случай нормального ($\theta = 0$) падения прямого солнечного света в наземных условиях, положив $T = 298$ K, $T_s = 5200$ K и $\Omega_s = 6.81 \cdot 10^{-5}$ ср. Примем, кроме того, $\varphi = 0.01$. Зависимость величины $\eta_m$ от порогового значения длины волны $\lambda_g$ выглядит тогда так, как показано на рис. 1. Видно, что при некотором значении $\lambda_g = \hat{\lambda}_g$ зависимость $\eta_m(\lambda_g)$ имеет максимум, величина которого $\hat{\eta}_m$ монотонно растет с увеличением параметра $\varphi$. Как и следовало ожидать, $\hat{\eta}_m$ достигает "абсолютного" максимума $\hat{\eta}_m^*$ при $\varphi = 1$ (т.е. в отсутствие безызлучательных межзонных переходов, обусловливающих диссипацию энергии возбуждения в тепло). Это предельное значение, соответствующее в нашем случае величине $\hat{\lambda}_g = 1058$ нм ($\hat{E}_g = 1.17$ эВ) и равное $\hat{\eta}_m^* = 28.6\%$, и есть тот "верхний теоретический предел" для эффективности вентильных фотоэлементов, который авторы [1] назвали "detailed balance limit".[6]

[5] По причинам, о которых было сказано в сноске 4, у авторов [1] в правой части уравнения (14) отсутствует первое слагаемое (единица) в сумме под знаком логарифма. При достаточно малых значениях параметров $\Omega_s$, $\varphi$ и/или $\alpha$ модифицированное таким образом уравнение, определяющее, напомним, оптимальное значение $u_m$ выходного напряжения, имеет, как легко видеть, одни только физически неприемлемые решения $u_m < 0$.

[6] В работе [1] приняты значения $T = 300$ K, $T_s = 6000$ K и соответственно найдено $\hat{\eta}_m^* = 30\%$ при $E_g = 1.1$ эВ.

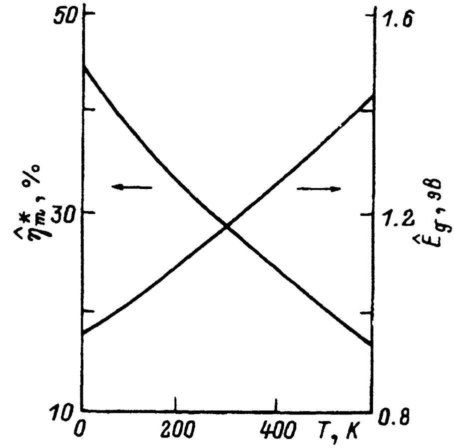


**Рис. 2.** Зависимость максимального КПД $\hat{\eta}_m^*$ фотоэлемента от температуры $T$ последнего при облучении его прямым солнечным светом.

Как видно из равенств (13) и (14), предельный КПД существенным образом зависит от параметра $\Omega_s^*$, т.е. от степени концентрации солнечного излучения, определяемой, как известно, отношением $\Omega_s^*/6.81 \cdot 10^{-5}$. Можно показать при этом, что применение концентраторов приводит к увеличению $\hat{\eta}_m^*$; в частности, при максимально возможном коэффициенте концентрации (соответствующем значению $\Omega_s = 2\pi$ и равном примерно 46000) $\hat{\eta}_m^* = 40\%$, если $T = 300$, а $T_s = 6000$ K [2]. Необходимо отметить, однако, что к подобным оценкам, т.е. к оценкам $\hat{\eta}_m^*$ для солнечных элементов с концентраторами излучения, следует относиться с осторожностью и известной долей недоверия, поскольку одно из исходных уравнений теории — диодное уравнение (3) справедливо лишь при малых уровнях инжекции.

Уместно упомянуть еще о влиянии температуры $T$ на значение предельного КПД, тем более что анализ такого влияния приводит к одному любопытному результату. Полагая в формулах (13) и (14), как и выше, $\Omega_s = 6.81 \cdot 10^{-5}$ ср, $\varphi = 1$ и $T_s = 5200$ K, получим кривую, представленную на рис. 2. Видно, что $\hat{\eta}_m^*$ монотонно растет с уменьшением температуры и если $T \to 0$, то $\hat{\eta}_m^* \to 44\%$ при $\hat{\lambda}_g 1.3 \cdot 10^3$ нм. Этот последний результат представляется нетривиальным в том отношении, что, как известно [3,4], при $T = 0$ термодинамически максимальная (т.е. допускаемая требованиями термодинамики) эффективность преобразования (в конечном счете в работу) энергии планковского излучения с помощью "пороговых" систем достаточно произвольной природы равна той же величине — 44% и этот максимум достигается при $\lambda_g = 1.28 \cdot 10^3$ нм, если $T_s = 5200$ K. Получается, таким образом, что при $T \to 0$ "предел детального равновесия" для КПД совпадает с термодинамическим пределом этой же величины.[7]

**3.** В заключение напомним исходные посылки авторов [1], дабы ясно было все-таки, где именно фигурирует в их построениях принцип детального равновесия.

---

[7] Здесь было бы полезно, по-видимому, порассуждать о физическом смысле найденного совпадения. Но прежде следует сравнить между собой оба предела и при других, отличных от нуля температурах преобразователя. Обсуждению этих вопросов мы намереваемся посвятить отдельное сообщение.

1) Предполагается, что скорость $R_r$ излучательной рекомбинации пропорциональна произведению концентраций электронов и дырок

$$R_r \sim np. \tag{15}$$

2) Предполагается, что предыдущая формула (с тем же коэффициентом пропорциональности) справедлива и для случая термодинамического равновесия, когда, с другой стороны, в согласии с принципом детального равновесия $R_r^{eq} = G_r^T$. Таким образом,

$$R_r^{eq} = G_r^T \sim n_i^2. \tag{16}$$

3) Предполагается, что выполняются условия для введения квазиуровней Ферми и, следовательно,

$$np/n_i^2 = \exp(qU/kT). \tag{17}$$

4) Предполагается, что для режима выпрямления справедливо диодное уравнение, откуда, по мнению авторов [1], с очевидностью вытекает соотношение

$$R_{nr}^d = G_{nr}^T \exp(qU/kT),$$

где $U$ — напряжение смещения.

5) Предполагается, наконец, что предыдущее равенство можно распространить и на режим функционирования фотоэлемента в качестве источника мощности, т.е. положить

$$R_{nr} = G_{nr}^T \exp(qU/kT), \tag{18}$$

где $U$ — напряжение на выходе элемента.

Из равенств (15)-(17) следует, что $R_r = G_r^T \exp(qU/kT)$, и с учетом (18) мы приходим, таким образом, к соотношению (6) — центральному, по нашему мнению, пункту всех построений, составляющих предложенный в работе [1] подход к оценке предельной эффективности вентильных полупроводниковых фотоэлементов. В настоящей работе упомянутое соотношение было введено по предположению; авторы [1] сочли возможным обосновать его со ссылкой на принцип детального равновесия. Из приведенной выше аргументации цитируемых авторов следует, как нам представляется, что это обоснование вряд ли можно признать удачным.

## Список литературы


[1] *Shockley W., Queisser H.J.* // J. Appl. Phys. 1961. Vol. 32. N 510-519.

[2] *De Vos A.* // J. Phys. D. 1980. Vol. 13. N 839. P. 839–846.

[3] *Тривич Д., Флин П.* // Исследования по использованию солнечной энергии. М.: ИЛ, 1957. С. 152–157.

[4] *Белл Л.Н., Шапигузов Ю.М., Гудков Н.Д.* // Хим. физ. 1992. Vol. 10(1). № 33. P. 33–40.



Институт почвоведения и фотосинтеза
Пущино
Московская область



Поступило в Редакцию
13 февраля 1992 г.