



Ref.

1-Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion

Edited By: Tetsuo Soga

۲- مبانی سلولهای خورشیدی: تألیف: کیتایی

Outline

Chapter 1 Fundamentals of Solar Cell

Chapter 2 Device Modeling of Nano-Structured Solar Cells

Chapter 3 Optical and Electrical Modeling of Nanocrystalline Solar Cells

Chapter 4 Mathematical Modelling of the Refractive Index and Reflectivity of the Quantum Well Solar Cell



سال ۹۳

Chapter 5 Amorphous (Protocrystalline) and Microcrystalline Thin Film Silicon Solar Cells

Chapter 6 Thin-Film Solar Cells Based on Nanostructured CdS, CIS, CdTe and Cu₂S

Chapter 7 TiO₂-Based Dye-Sensitized Solar Cell

Chapter 8 Dye-Sensitized Nanostructured ZnO Electrodes for Solar Cell Applications

Chapter 9 Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells

Chapter 10 Nanostructure and Nanomorphology Engineering in Polymer Solar Cells

Chapter 11 Nanostructured Organic Bulk Heterojunction Solar Cells

Chapter 12 The Application of Photosynthetic Materials and Architectures to Solar Cells

Chapter 13 Fullerene Thin Films as Photovoltaic Material

Chapter 14 Nanostructured ETA-Solar Cells

Chapter 15 Quantum Structured Solar Cells

Chapter 16 Quantum Well Solar Cells and Quantum Dot Concentrators

Chapter 17 Intermediate Band Solar Cells (IBSC) Using Nanotechnology

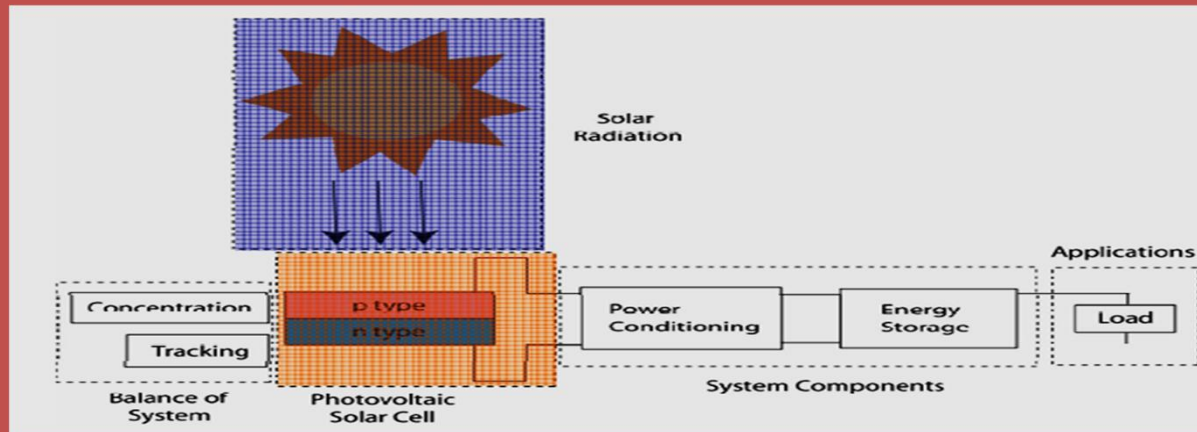
Chapter 18 Nanostructured Photovoltaics Materials Fabrication and Characterization



مقدمه ای بر سلولهای خورشیدی

- ❖ امروزه با توجه به افزایش جمعیت ، کاهش منابع سوختی فسیلی محققان در جستجوی انرژی جایگزین می باشند که مناسبترین جایگزین، انرژی خورشیدی می باشد که علاوه بر در دسترس بودن، تجدید پذیر نیز می باشد.
- ❖ سلول های خورشیدی ابزارهایی کلیدی هستند که در تبدیلات انرژی فتوولتایی، انرژی نور را به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند.
- ❖ امروزه بزرگترین چالش پیش روی روند توسعه سلول های خورشیدی هزینه تمام شده بالای انرژی خورشیدی است.
- ❖ تحقیق برای پایین آوردن هزینه تمام شده سلول های خورشیدی در جهان در دو مسیر صورت می گیرد: تهیه مواد اولیه ارزانتر و بالا بردن بازده سلول خورشیدی.
- ❖ بالا بردن بازده سلول خورشیدی. مستلزم شناخت دقیق سلول ، مواد مورد استفاده و روشهای لایه نشانی می باشد.

سلول خورشیدی



سلول های خورشیدی ابزارهایی کلیدی هستند که در تبدیلات انرژی فتوولتایی، انرژی نور را به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند

❖ تاریخچه مختصری از سلول خورشیدی

- ❖ ۱۸۳۹: دانشمند فرانسوی به نام بکرل توانست با مشاهده الکتروود کلرید پلاتین در مجاورت با الکتروولیت که منجر به ایجاد ولتاژ، تحت تاثیر نور می شد، این پدیده را شناسایی کرد.
- ❖ ۱۹۰۵: انیشتین نشان داد که نور آبی یا ماوراء بنفش انرژی کافی برای خروج الکترونها از سطح فلز را فراهم می کند.
- ❖ ۱۹۳۰: در این سال تئوری سد لایه های فلز نیمه هادی توسط والتر شاتکی، نوول مات و دیگران گزارش شد.
- ❖ ۱۹۴۲: اولین سلول خورشیدی با اتصال نیمه رسانای سیلیکونی نوع n و p توسط راشل-اهل از آزمایشگاه بل ساخته شد. ۱۹۵۴: سلول خورشیدی سیلیکونی با تزریق ناخالصی توسط چاپین و همکارانش توسعه یافت
- ❖ ۱۹۷۰: با افزایش قیمت نفت و به اقتضای بحران منابع، توسعه سلول خورشیدی افزایش چشمگیری پیدا کرد. بدین ترتیب نسل های مختلفی از سلول خورشیدی پدیدار گشت.
- ❖ ۲۰۰۳: محققان اولین قطعه فتو ولتائیک حالت جامد را ساختند.



سال ۹۳





سلول های خورشیدی مبتنی بر سیلیکون کریستالی

❖ سیلیکون تک کریستالی (c-Si)

❖ سیلیکون پلی کریستالی (poly-Si) یا چند کریستالی (mc-Si)

سلول های خورشیدی مبتنی بر سیلیکون لایه نازک غیر کریستالی (آمورف)

● سلول های خورشیدی لایه نازک GaAs

● سلول های خورشیدی لایه نازک کادمیم تلوراید و دی سلنید گالیم ایندیم مس

● سلول های خورشیدی مبتنی بر مواد آلی :

❖ سلول های خورشیدی حساس به رنگ (DSSC)

❖ سلول های خورشیدی پلیمر

❖ سلول های خورشیدی مبتنی بر کریستال های مایع

● سلول های خورشیدی مبتنی بر نقاط کوانتومی

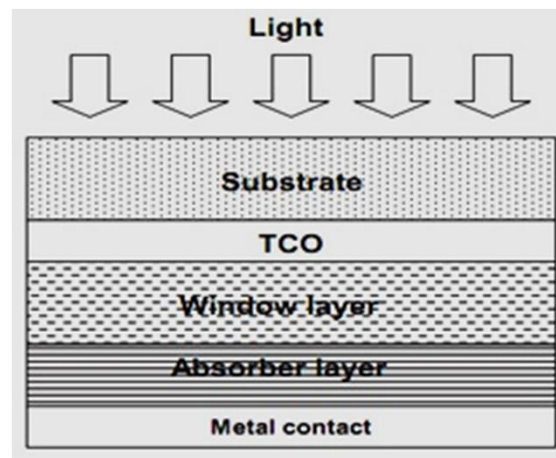


ردیف	نسل سلول خورشیدی	متداول ترین نوع	مزایا	معایب
1	نسل اول (سیلیکونی)	- سیلیکون تک بلوری - سیلیکون چند بلوری	- راندمان بالا (تجاری 14% و آزمایشگاهی 18%)	- وابستگی خارجی مواد اولیه - گران بودن - وابستگی به زاویه تابش
2	نسل دوم (لایه نازک)	- سیلیکون بی شکل - گالیم آرسنیک - تلورید کادمیم - CIGS_	- راندمان بالا (15-14%)	- نیاز به تجهیزات پیچیده جهت تولید انبوه - مشکلات زیست محیطی - وابستگی به زاویه تابش - گران بودن
3	نسل سوم (نانوساختار)	- سلول های حساس شده با رنگ	- عدم نیاز به تجهیزات پیچیده جهت تولید انبوه - سازگار با محیط زیست - عدم وابستگی به زاویه تابش - امکان کار در روزهای ابری و بارانی - ارزان بودن - تنوع بالا	- کنترل زیاد پارامترهای تولید - بازده پایین تر از دو نسل اول و دوم



سلول های خورشیدی
لایه نازک (TFSC)

، گرچه به سلول فتوولتاییک لایه (TFSC) یک سلول خورشیدی لایه نازک معروف است، از اتصال دو ماده ناهمسان الکترونیکی با (TFPV) نازک یکدیگر و قرار دادن یک مانع جهت جداسازی بار ساخته شده است



نمای طرح کلی از ساختار سلول خورشیدی لایه نازک (TFSC)

- ❖ بطور کلی سلول خورشیدی متشکل از یک زیر لایه، اکسید هادی شفاف (TCO)، لایه پنجره، لایه جاذب، اتصال انتهایی و رابط ها می باشد.
- ❖ هر کدام از مواد بخش های مختلف از نظر فیزیکی و شیمیایی با یکدیگر متفاوت هستند که از این نظر بر عملکرد کلی ابزار تاثیر گذار است.



❖ زیرلایه

زیر لایه یک جزء کم اثر می باشد و لازم است از نظر مکانیکی ثابت، با لایه های زیری از نظر ضریب انبساط حرارتی منطبق و در طی ساخت ابزار بی حرکت باشد. سلول های خورشیدی لایه نازک به دو صورت شکل دار می شوند: زیر لایه و رو لایه.

آرایش رو لایه ای: زیر لایه شفاف است و ارتباط از طریق اکسید رسانا اندوده شده (آغشته شده) به زیرلایه ایجاد می گردد

آرایش زیر لایه ای: زیر لایه فلزی یا فلزی اندوده شده به زیر لایه شیشه ای/پلیمری است که ارتباط را نیز خود ایجاد می کند.

❖ لایه هدایت کننده شفاف (TCO) : برای ایجاد ارتباط با

مقاومت اندک در وسیله و ارسال اکثر نور برخورد شده به لایه جاذب استفاده می گردد. اکسید های هدایت کننده شفاف بطور کلی نیمه رساناهای هم تراز نوع با رسانایی خوب و شفافیت بالا در طیف مرئی هستند. در شبیه سازی این لایه با توجه به محل قرار گرفتن این لایه ویژگی هایی مانند **شفافیت بالا، رسانایی و داشتن گاف نواری** نزدیک به لایه پنجره از اهمیت بالایی برخوردار است

❖ لایه پنجره : در یک heterojunction به طور خاص جهت

تشکیل یک اتصال با لایه جاذب بطوری که میزان زیادی از نور به ناحیه اتصال و لایه جاذب راه دهد.



لایه جاذب

heterojunction می باشد و در TFSC به خاطر اینکه در این لایه تنها تولید واقعی از حامل بار اتفاق می افتد بسیار مهم می باشد.

لایه جاذب لایه ای است که در آن ماده فتوولتاییک در سلول خورشیدی آماده می شود. با توجه به ماده مورد استفاده شده و کاربرد آن، لایه جاذب می تواند تک یا چند لایه باشد.

موادی که در لایه جاذب TFSC بسیار استفاده می شوند شامل: Amorphous Silicon (a-Si), Cadmium Indium Gallium Disulphide, Cadmium Telluride (CdTe), Gallium Arsenide (GaAs), Copper Indium Galium Diselenide (CIGS) و پلیمرهای آلی مثل polyphenylene vinylene و carbon fullerenes مشتقات آنها

لایه جاذب لایه جاذب آنچنان اهمیت دارد که جنس مواد سایر لایه ها بر اساس سازگاری آنها با این لایه انتخاب می شود.

لایه پنجره با توجه با سازگاری ترمودینامیکی و مقاومت ویژه اش با لایه جاذب انتخاب می گردد.

اتصال انتهایی

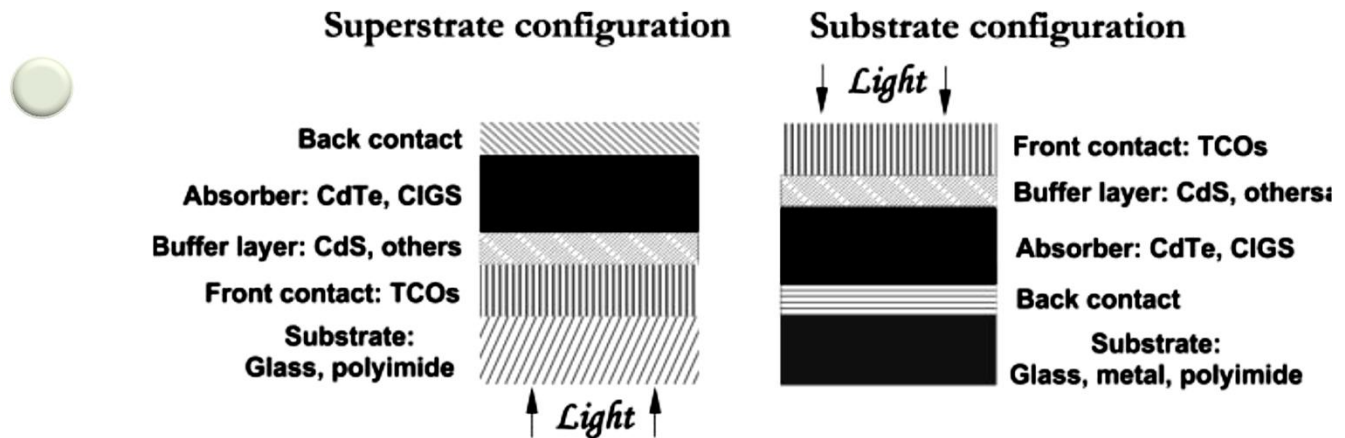
ایجاد ارتباط اهمی با لایه heterojunction است. ارتباط انتهایی معمولا برای شبه رساناها نوع p کاربرد دارد و فلز استفاده شده باید کارایی بالاتری از شبه رسانا داشته باشد.



به عنوان نمونه:
سلول های خورشیدی
لایه نازک CdTe و
CIGS

سلول های خورشیدی لایه نازک CdTe و CIGS

سلول های خورشیدی لایه چندبلوری در بازار فتوولتائیک به دلیل کارایی شان وهم چنین هزینه ی تولید کمی که دارند از سطح توجه بالایی برخوردارند. درمیان سلول های خورشیدی لایه نازک مختلف سلول های خورشیدی CdTe و Cu(In,Ga)Se_2 با پیوند ناهمگون، که بر روی زیر لایه سخت (شیشه) و یا فویل انعطاف پذیر رشد یافته اند، به بهترین مواد الکترونیک نوری به عنوان لایه جاذب نوع p و لایه جفت آن از نوع n با شکاف باند گسترده نیاز دارند. لایه اکسید هادی شفاف (TCO) و لایه فلزی مخصوص به ترتیب به عنوان اتصالات الکتریکی جلویی و پشتی مورد استفاده قرار می گیرد.



شماتیکی از مقطع عرضی ساختار "superstrate" و "substrate" برای سلول خورشیدی لایه نازک CdTe و CIGS



➤ سلول خورشیدی CdTe

➤ کادمیم تلوراید دارای بندگپ ایده آلی تقریباً به اندازه ۵/۱ الکترون ولت است که آن را به ماده جاذب مناسبی در سلول های خورشیدی تبدیل می کند. همچنین کادمیم تلوراید، به دلیل اندازه ذرات چند میکرومتری دارای طول جذب کوتاهی می باشد. این مسأله سبب کاهش یافتن بازترکیب در مرز دانه ها می شود.

➤ سلول خورشیدی CIGS

➤ سلول های خورشیدی Cu (In, Ga) Se_2 ، به دلیل کارآیی بالا و مصرف مواد کم هزینه رواج بیشتری دارند. CIGS یکی از امید بخش ترین مواد جذب کننده برای فیلم نازک فتوولتائیک (PV) می باشد زیرا یک نیمه هادی با باند انرژی مستقیم (Eg) می باشد و ضریب جذب بالایی دارد. علاوه بر این باند انرژی اش می تواند در یک رنج وسیعی از (1.0 تا ۱.۶۸ eV) با تغییر غلظت Ga در فیلم تنظیم شود.



بررسی ساختار و
عملکرد سلول خورشیدی
CdTe و CIGS



اتصال جلویی (TCO)

- در حال حاضر اصلی ترین ماده ای که به عنوان الکتروود جلویی در ساخت سلول خورشیدی CdTe مورد استفاده قرار می گیرد، SnO_x است. مشکل این ماده رسانایی کم آن می باشد. با اضافه کردن ایندیم، اکسید قلع ایندیم (ITO) تشکیل می گردد و با اضافه کردن فلورین (F) به اکسید قلع ماده $\text{SnO}_x\text{:F}$ (FTO) به دست می آید.
- ماده دیگری که به عنوان ماده اتصال جلویی در ساخت سلول خورشیدی گاهاً مورد استفاده قرار می گیرد، اکسید روی (ZnO) می باشد. امروزه سلول خورشیدی CIGS از In_2SnO_3 (ITO) یا متناوباً از ZnO دوپ شده توسط Al که با اسپاترینگ RF لایه نشانی می شود بهره می برد.

لایه دريچه ای

- ترکیبات نیمه هادی با هدایت کنندگی نوع n و شکاف باند بین ۲ و ۳/۶ الکترون ولت به عنوان لایه دریچه ای برای سلول های خورشیدی CIGS اعمال می شود. با این حال، CdS به طور گسترده ای به عنوان لایه بافر مورد بررسی قرار گرفته است.
- با توجه به دوپینگ پذیری محدود و ضریب جذب بالای CdTe ، استفاده از ادوات با راندمان بالا از نوع هموجانکشن به منظور لایه دریچه ای، چندان جذاب نیست. ساختار ناهمگون با n-CdS و p-CdTe اغلب به منظور راندمان بالا استفاده می شود.
- لایه ZnO یک نیمه هادی با شکاف باند مستقیم به اندازه $3/44\text{eV}$ است که به عنوان بافر 21 کاربرد دارد.

لایه جاذب

- CIGS اغلب به دلیل ساختار کریستالی اش به سادگی می تواند در یک طیف گسترده از ترکیبات تهیه شود و باند گپ CIGS بسته به نسبت $[Ga] / [In+Ga]$ می تواند به طور پیوسته بین $1/04$ و $1/68$ الکترون ولت، تغییر کند.
- ماده CdTe با شکاف باند $1/44$ الکترون ولت، قابلیت جذب فوتون های نوری با طول موج کمتر از 810 نانو متر را دارا است.

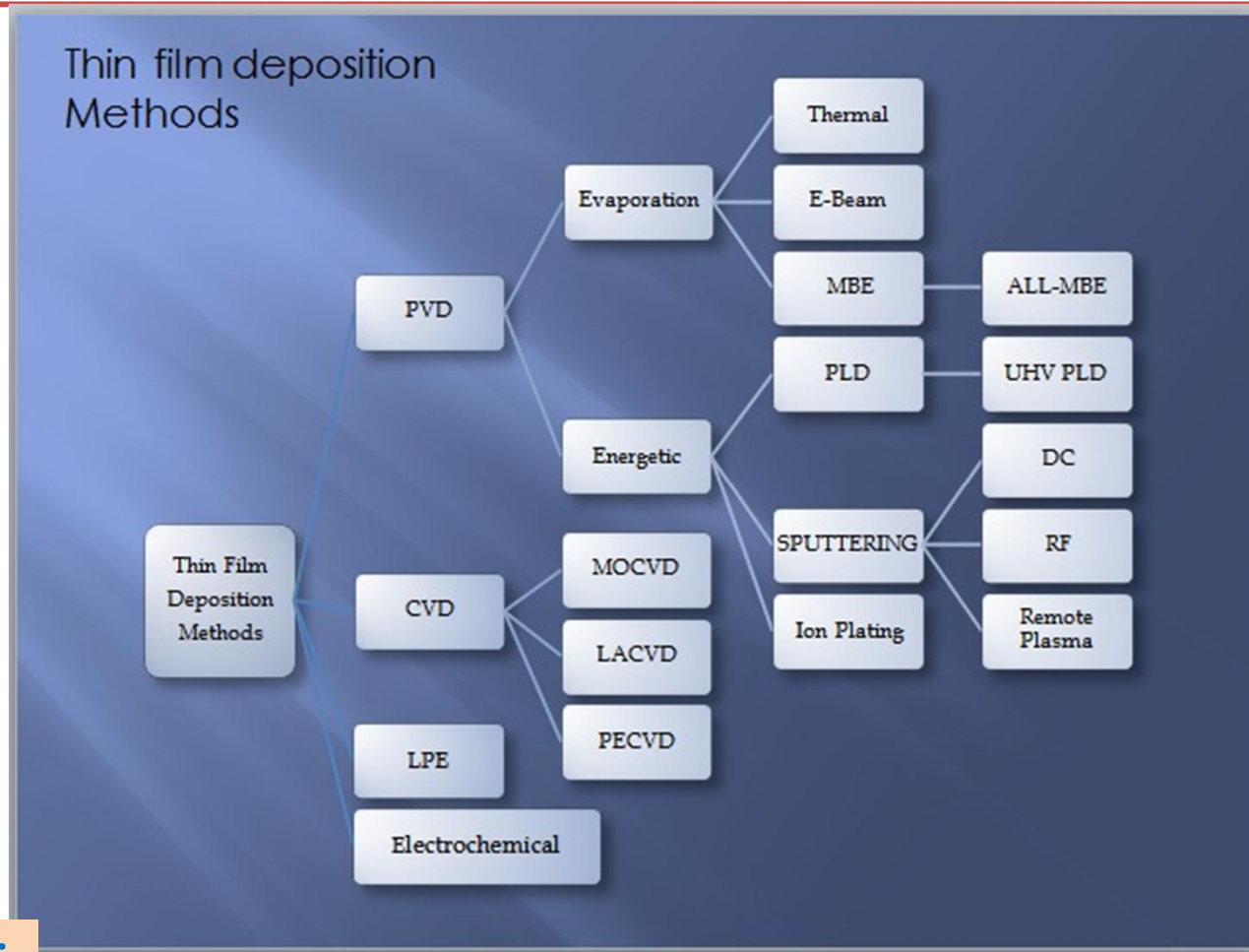
لایه بافر

- لایه بافر مابین TCO و CdS باعث بهبود عملکرد سلول خورشیدی گردد
- لایه بافر احتمال تشکیل پیوند محلی مابین TCO/CdTe را کاهش می دهد
- ساختار مورد نظر کمتر مستعد تجاوز زدایش خواهد بود
- به طور وسیعی مشکلات مقاومت موازی را کاهش خواهد داد
- لایه بافر به از بین بردن فشار بین لایه ای کمک می کند
- باعث بهبود چسبندگی در سلول می شود.

اتصال پشتی

- برتری پیوند اهمی در پیوند CIGS / Mo آرایش MoSe_2 را به عنوان یک هدف مهم معرفی می کند.
- معمولاً ترکیباتی مانند Cu/Au ، Cu/graphite یا چسب گرافیت دوپ شده با جیوه و مس، ZnTe دوپ شده با مس و فلز کاری طلا یا نیکل، Cu/Mo برای اتصال پشتی/فلز کاری بکار برده می شوند. متناوباً، اتصال پشتی بدون مس مانند Ni:P ، ZnTe ، Au یا $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Ni}$ نیز مورد بررسی قرار گرفته است.
- مولیبدن، به این دلیل که ضریب انبساط نزدیک به کادمیم تلوراید دارد، می تواند زیر لایه مناسبی باشد و مشکلات کمتری برای فرایند های با دمای بالا ایجاد کند.

➤ کلیه ی روش های موجود برای لایه نشانی لایه های نازک به دو صورت شیمیایی و فیزیکی تقسیم می شود.



Fundamentals of Solar Cell

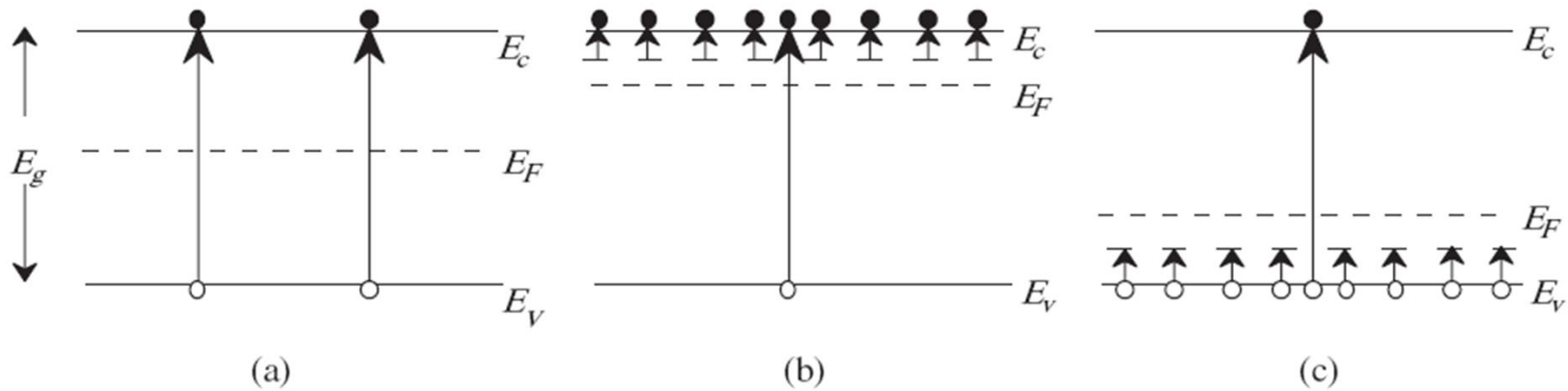


Fig. 1. (a) Energy band representations of intrinsic semiconductor, (b) extrinsic semiconductor with donors and (c) extrinsic semiconductor with acceptors.

روابط مروری مورد نیاز جهت تحلیل تنها بصورت زیر یادآوری می گردد

Intrinsic Semiconductor

$$n = \int_0^{E_{\text{top}}} (\text{density of state}) \times (\text{probability that an electron state is occupied}) dE$$

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_c - E_F}{kT} \right) = N_c \exp \left(-\frac{E_c - E_F}{kT} \right)$$

$$np = N_v N_c e^{\frac{E_v - E_c}{kT}} = N_v N_c e^{\frac{E_g}{kT}} = n_i^2$$

$$np = N_v N_c e^{E_v - E_c / kT} = N_v N_c e^{E_g / kT} = n_i^2$$

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_c}$$



Extrinsic Semiconductor

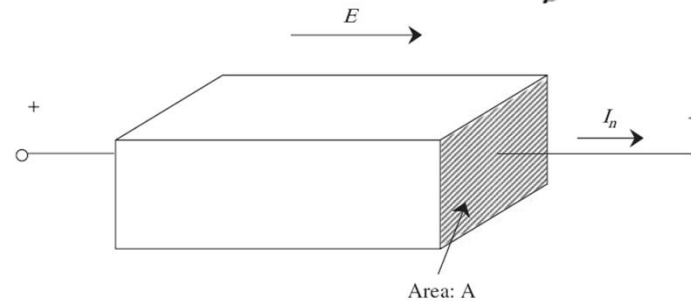
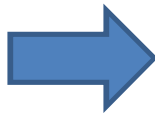
$$p = n_i^2 / N_D \quad E_c - E_F = kT \ln \frac{N_c}{N_D}$$

$$E_F - E_v = kT \ln \frac{N_v}{N_A} \quad n = n_i^2 / N_A$$

$$v_n = -\frac{q\tau_c}{m_n} E = -\mu_n E$$

$$v_p = \frac{q\tau_c}{m_p} E = \mu_p E$$

Drift Current



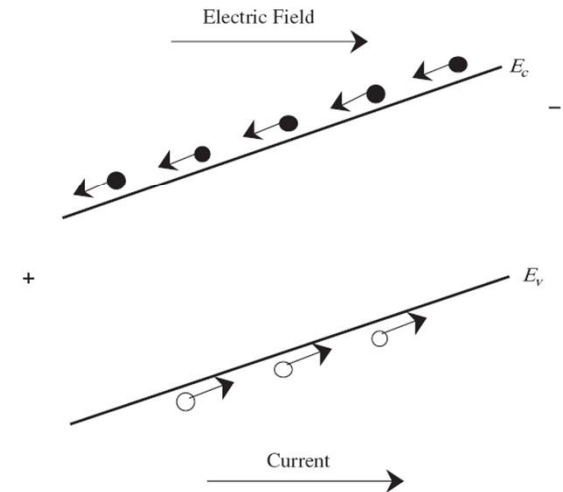
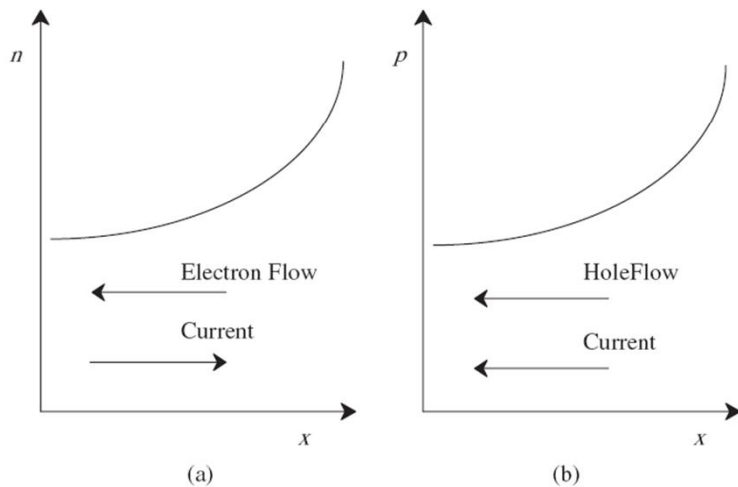
$$J_n = \frac{I_n}{A} = -nqv_n = nq\mu_n E$$

$$J_p = pqv_p = pq\mu_p E$$

$$J = J_n + J_p = (nq\mu_n + pq\mu_p)E = \sigma E$$

Diffusion Current

$$F = -D_n \frac{dn}{dx}$$



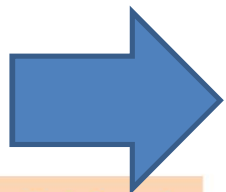
(a) Diffusion of electrons and (b) holes.

$$J_n = qD_n \frac{dn}{dx}$$

$$J_p = -qD_p \frac{dp}{dx}$$

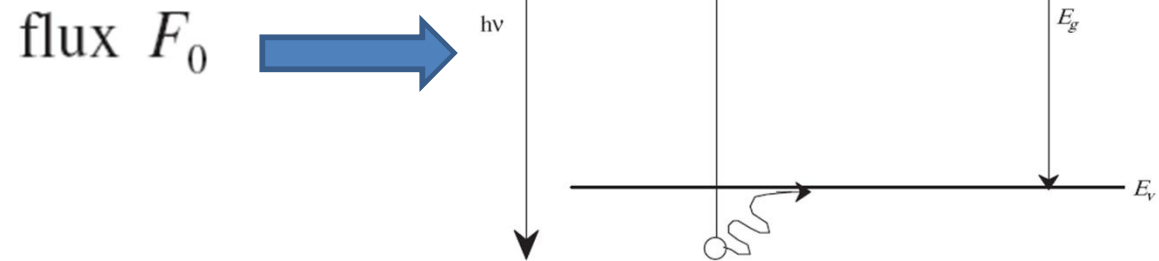
$$J_n = nq\mu_n E + qD_n \frac{dn}{dx}$$

$$J_p = pq\mu_p E - qD_p \frac{dp}{dx}$$



Optical Absorption and Recombination in Semiconductor

$$\lambda (\mu m) = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{h\nu} = \frac{1.2398}{h\nu (eV)}$$



Optical absorption process in semiconductor.

number of photons absorbed within a depth of x and $x + \Delta x$

$$F(x + \Delta x) - F(x) = -\alpha F(x) \Delta x$$

$$\left. \begin{array}{l} F(0) = (1 - R)F_0 \\ R \text{ is the reflectivity of the surface} \end{array} \right\} \Rightarrow F(x) = (1 - R)F_0 e^{-\alpha x}$$



Absorption coefficients are approximately expressed as

for direct gap semiconductor $\Rightarrow A^* (h\nu - E_g)^{1/2}$

for indirect gap semiconductor $\Rightarrow$

$$\frac{A^{**}(h\nu - E_g + E_p)^2}{e^{E_p/kT} - 1} + \frac{A^{**}(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - e^{-E_p/kT}}$$

E_p is the phonon energy associated at the absorption

Generally, the absorption coefficient of an **indirect gap** semiconductor is **much smaller than** that of direct gap semiconductor **because the absorption** or the emission of phonon is involved in accompanying a change in **momentum of electrons** at the absorption of photons

Recombination in Semiconductor

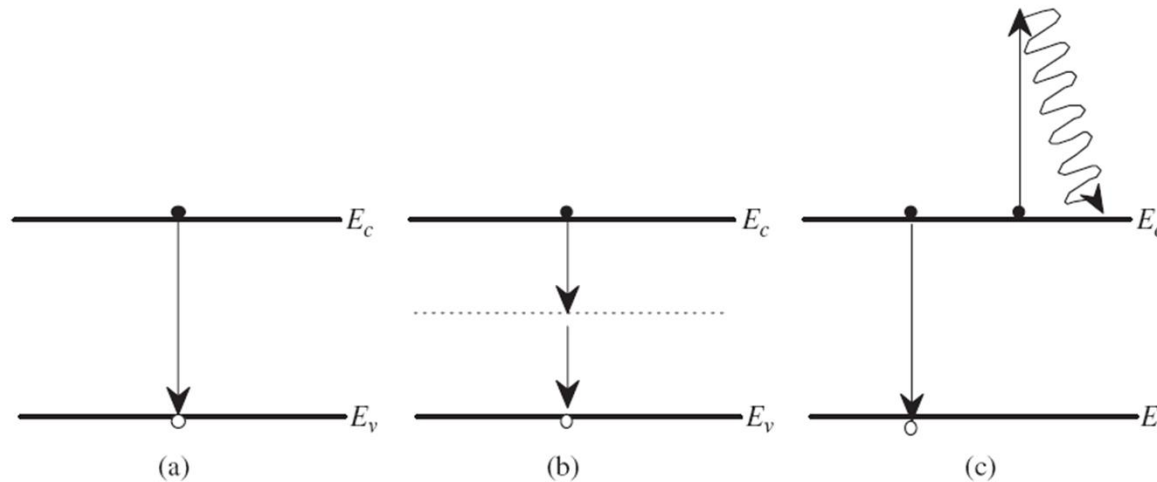


Fig. 6. Recombination processes in semiconductors: (a) direct recombination, (b) indirect recombination, and (c) Auger recombination.

Direct recombination

is dominates in direct band gap semiconductors . This process is an inverse of absorption.

Under thermal
equilibrium
conditions



$$\beta n_{n0} p_{n0}$$



In the case of low-injection level

$$U = \beta np - \beta n_{n0} p_{n0} = \beta (n_{n0} + \Delta n)(p_{n0} + \Delta p) - \beta n_{n0} p_{n0}$$

$$\cong \beta n_{n0} \Delta p = \frac{\Delta p}{1/\beta n_{n0}} = \frac{\Delta p}{\tau_p}$$

is called the minority carrier (hole) lifetime

Next trap states near the midgap (Fig. 6(b))

$$U = \frac{\Delta p}{\tau_p} \rightarrow \tau_p = \frac{1}{v_{th} \sigma_p N_t}$$

the capture cross section of the hole trap

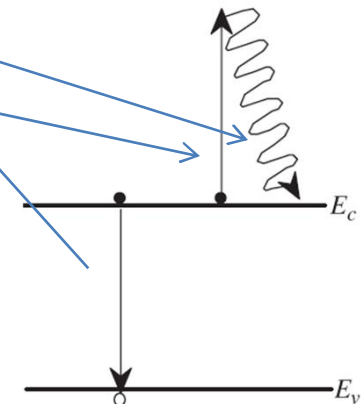
In **Auger recombination** (Fig. 6(c)), one electron gives up its extra energy to another electron in the conduction band or the valence band during the recombination, resulting in the excitation of an electron to a higher energy level.

The excited electron will give up this excess energy as heat when the excited electron relaxes to the band edge

Because the Auger process involves three particles,

$$U = An^2p \quad \text{or} \quad U = Ap^2n$$

A is the **Auger constant** which strongly depends on **temperature**



Because a semiconductor is abruptly terminated, the disruption of the periodic potential function results in the energy states within the energy band gap at the surface

$$U_s = S(p_s - p_{n0})$$

surface recombination velocity

p_s is the hole concentration at the surface

When an **n-type** semiconductor is irradiated **uniformly by the light** to create excess carriers, the gradient of hole concentration yields a **diffusion current**, which is equal to the **surface recombination** current as shown in the following equation

$$qD_p \left. \frac{dp_n}{dx} \right|_{x=0} = qU_s = qS(p_s - p_{n0})$$

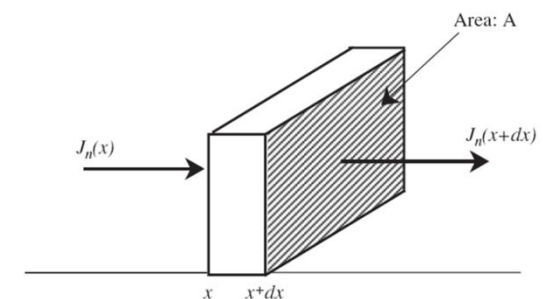
Continuity Equation

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} A dx = \left[\frac{J_n(x)A}{-q} - \frac{J_n(x+dx)A}{-q} \right] + (G_n - R_n)A dx$$

Using the Taylor series

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + (G_n - R_n)$$

$$\frac{\partial p_n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + (G_p - R_p)$$





using the drift current and the diffusion current

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = n_p \mu_n \frac{\partial E}{\partial x} + \mu_n E \frac{\partial n_p}{\partial x} + D_n \frac{\partial^2 n_p}{\partial x^2} + G_n - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n}$$

and

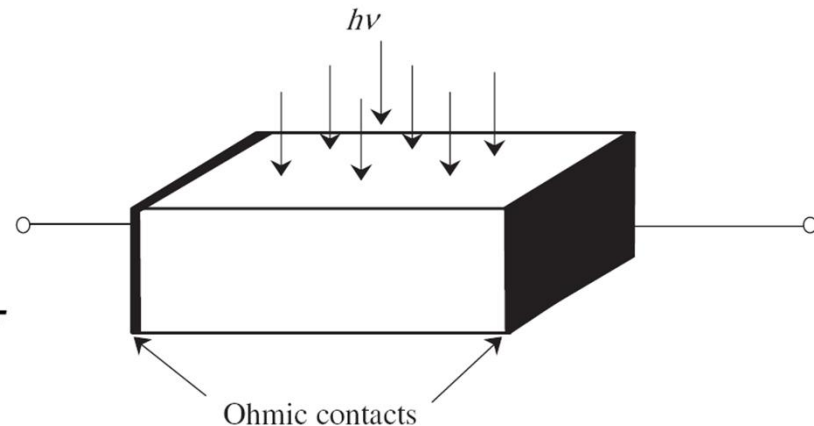
$$\frac{\partial p_n}{\partial t} = -p_n \mu_p \frac{\partial E}{\partial x} - \mu_p E \frac{\partial p_n}{\partial x} + D_p \frac{\partial^2 p_n}{\partial x^2} + G_p - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p}$$

Photoconductive Effect

$$\sigma = n q \mu_n + p q \mu_p$$



$$\sigma_{ph} = (n + \Delta n) q \mu_n + (p + \Delta p) q \mu_p = \sigma + \Delta \sigma$$



Schematic diagram of photoconductor.

In the steady state the generation rate = the recombination rate
the continuity equations for electrons and holes are expressed as

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \frac{\Delta n}{\tau_n} = 0$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - \frac{\Delta p}{\tau_p} = 0$$



$$\Delta \sigma = qG(\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p)$$

The photoconductive gain is given by

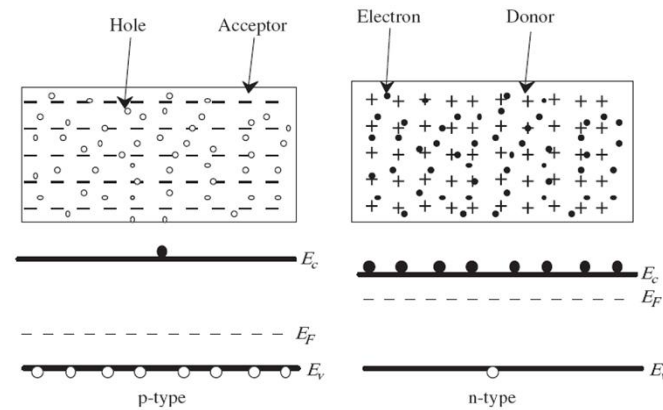
$$g = \frac{\tau_n}{t_n} + \frac{\tau_p}{t_p}$$

where t_n and t_p are the transit time of an electron and a hole between two Ohmic contacts, respectively. Usually, $\Delta \sigma / \sigma$ is a measure of how effectively the photogenerated electron-hole pairs are collected at the external circuit.

BASIC PRINCIPLES OF p-n JUNCTION SOLAR CELL

Just for review

$$V_b = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2}$$

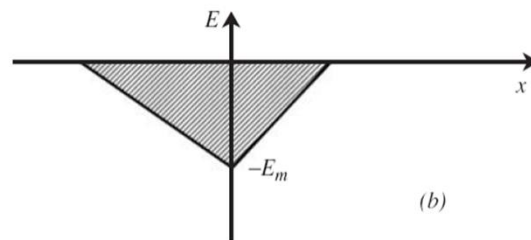
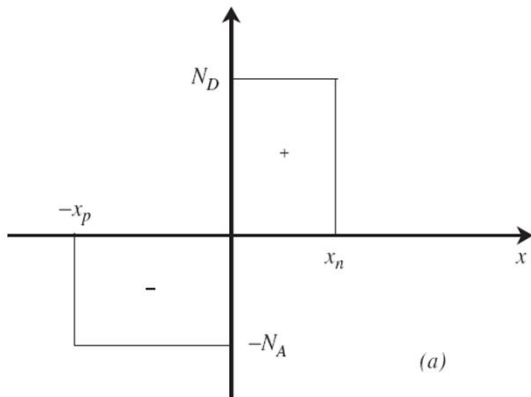


Depletion Region

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{q}{\epsilon} N_A \quad (-x_p \leq x < 0)$$

and

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon} N_D \quad (0 < x \leq x_n)$$



$$E_m = qN_D/\epsilon x_n = qN_A/\epsilon x_p$$

$$E = -\frac{d\phi}{dx} = -\frac{qN_A(x+x_p)}{\epsilon} \quad (-x_p \leq x < 0)$$

and

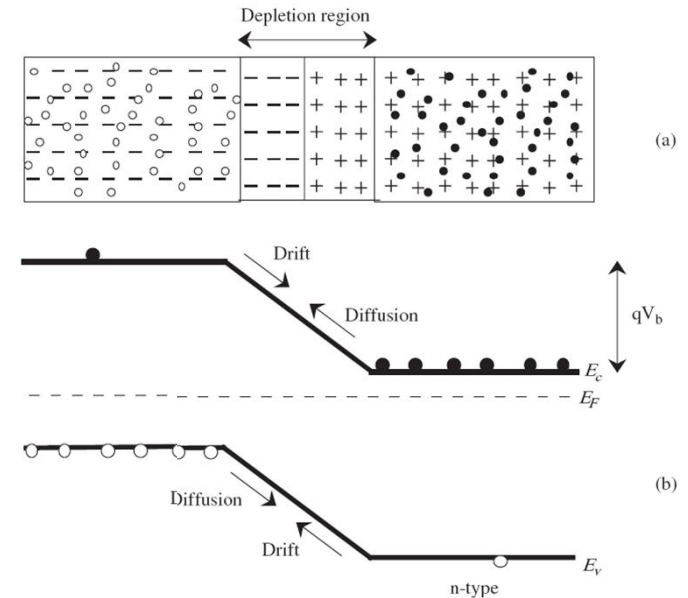
$$E = -\frac{d\phi}{dx} = -\frac{qN_D(x-x_n)}{\epsilon} \quad (0 < x \leq x_n)$$

$$V_b = -\int_{-x_p}^{x_n} E dx = \frac{qN_A x_p^2}{2\epsilon} + \frac{qN_D x_n^2}{2\epsilon} = \frac{1}{2} E_m w$$

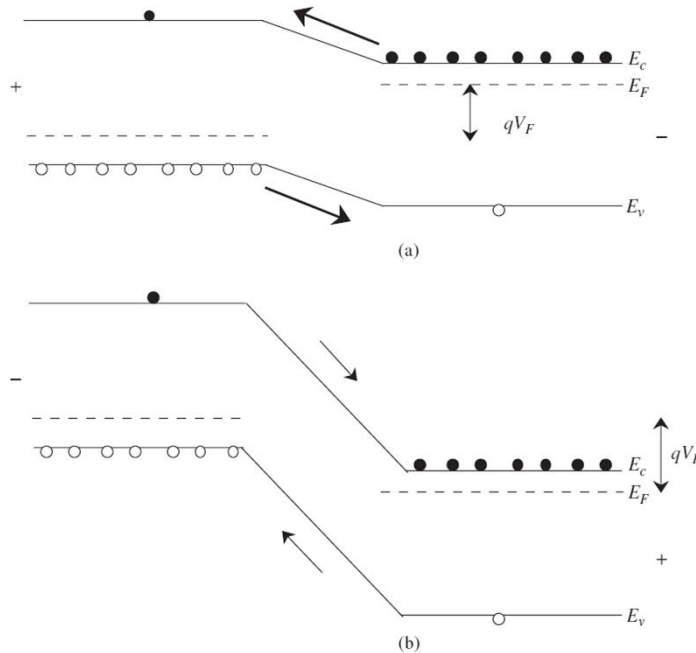
$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon}{q} \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) V_b}$$

where $N_A \gg N_D$

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon}{qN_D} V_b}$$



Ideal Current–Voltage Characteristics under Dark



thermal equilibrium

$$n_{n0} = n_{p0} e^{qV_b/kT}$$

forward bias V_F

$$n_n = n_p e^{q(V_b - V_F)/kT}$$

In the case of the low-injection condition ($n_n \approx n_{n0}$),

$$n_p = n_{p0} e^{qV_F/kT}$$

13. Energy band diagram under (a) forward bias and (b) reverse bias.

In the n-layer, the steady state continuity equation is

$$D_p \frac{d^2 p_n}{dx^2} - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} = 0 \quad \Rightarrow \quad p_n - p_{n0} = p_{n0} \left(e^{\frac{qV_F}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x - x_n}{L_p}}$$



Diffusion current density

in n-side at $x = x_n$ $\Rightarrow J_p = -qD_p \frac{dp_n}{dx} \Big|_{x=x_n} = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} (e^{qV_F/kT} - 1)$

in p-side at $x = -x_p$ $\Rightarrow J_n = qD_n \frac{dn_p}{dx} \Big|_{x=-x_p} = \frac{qD_n p_{p0}}{L_n} (e^{qV_F/kT} - 1)$

$$J = J_n + J_p = \left(\frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \right) (e^{qV_F/kT} - 1) = J_0 (e^{qV_F/kT} - 1)$$

$$J_0 = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} = \frac{qD_p n_i^2}{L_p N_D} + \frac{qD_n n_i^2}{L_n N_A}$$

When a reverse bias voltage V_R $\Rightarrow J = J_0 (e^{-qV_R/kT} - 1)$

$$J = J_0(e^{qV_F/nkT} - 1)$$

where n is called the ideality factor. In the case of the ideal p-n junction, when the diffusion current dominates, $n = 1$ and when the recombination current dominates, $n = 2$, that is, n has a value between 1 and 2.

Photovoltaic Properties

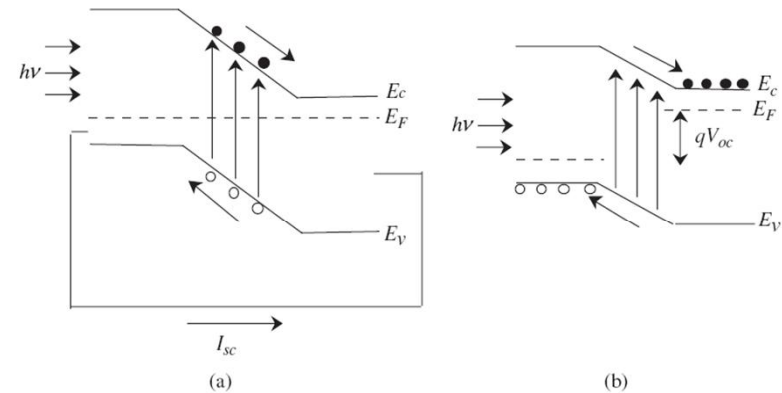
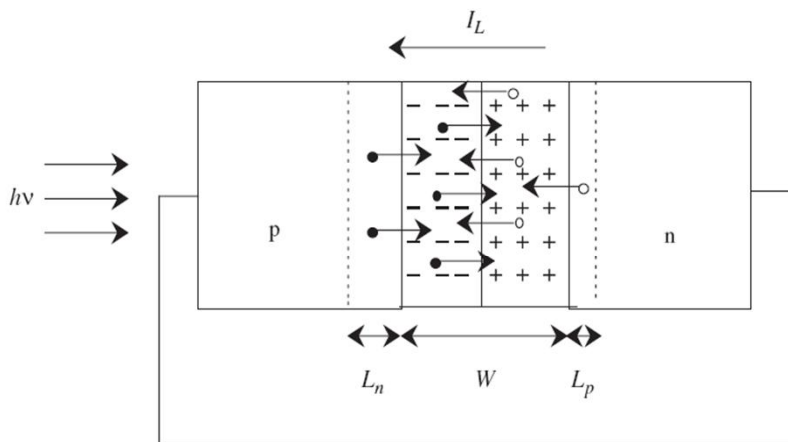
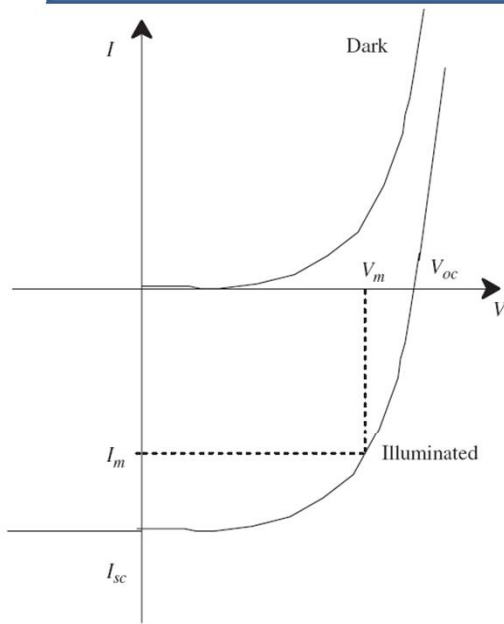


Fig. 15. Energy band diagrams of illuminated p-n junction in (a) the short-circuited and (b) open-circuited current.



16. Current-voltage characteristics of p-n junction unde

$$I = I_0(e^{qV/nkT} - 1) - I_{sc}.$$

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right)$$

The fill factor FF of the solar cell is defined as

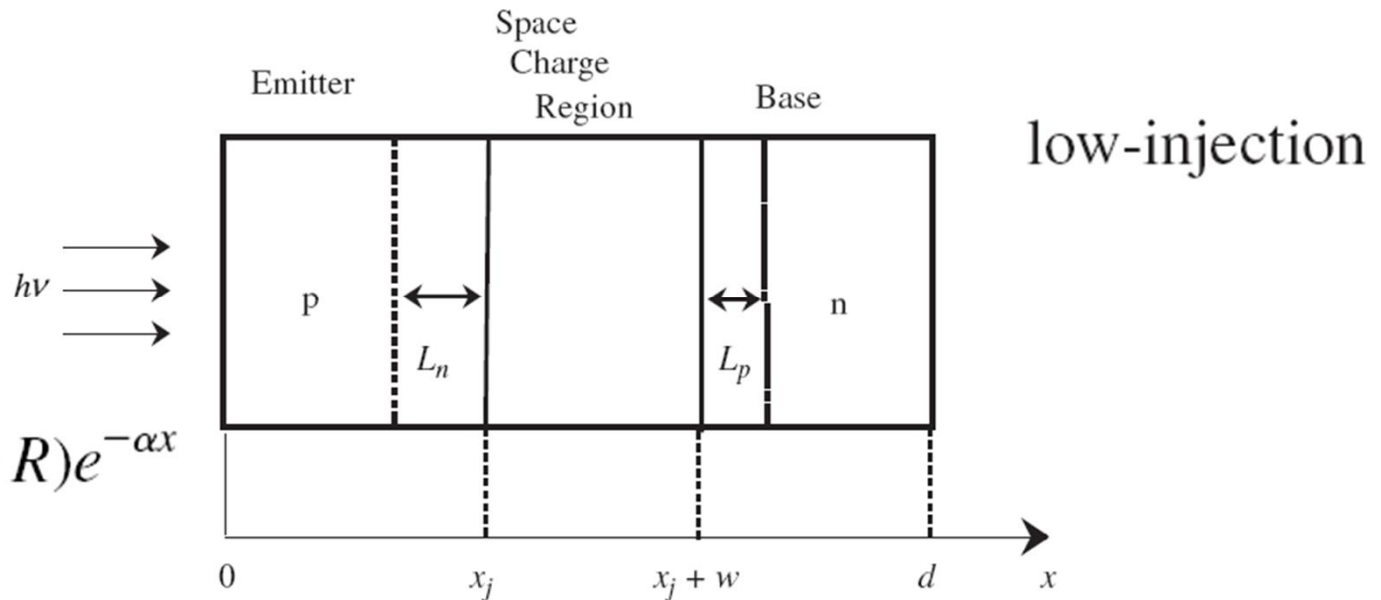
$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}}$$

The photovoltaic parameters are evaluated under standard test conditions: the air mass (AM) 1.5 spectrum with an incident power density of 1000W/m² and a temperature of 25C. In order to improve the efficiency, it is necessary to maximize all the three photovoltaic parameters, such as V_{oc} , I_{sc} and FF

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}}$$

Output Parameters of p-n Junction Solar Cell

1-Short-Circuit Current



$$G = \alpha F(1 - R)e^{-\alpha x}$$

Under steady state conditions

in the emitter

$$D_n \frac{\partial^2 (n_p - n_{p0})}{\partial x^2} + \alpha F(1 - R)e^{-\alpha x} - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} = 0$$

it is assumed that $n_p - n_{p0} = 0$ at $x = x_j$.



Considering the **surface recombination** velocity S_n of the excess electron at the front surface

$$D_n \frac{\partial n_p}{\partial x} = S_n (n_p - n_{p0}) \quad \text{at} \quad x = 0$$

Under these boundary conditions

$$\begin{aligned} J_n &= qD_n \left. \frac{\partial (n_p - n_{p0})}{\partial x} \right|_{x=x_j} \\ &= qF(1-R) \frac{\alpha L_n}{(\alpha L_n)^2 - 1} \left[\frac{\frac{S_n L_n}{D_n} + \alpha L_n}{\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh \frac{x_j}{L_n} + \cosh \frac{x_j}{L_n}} \right. \\ &\quad \left. - \left\{ \alpha L_n + \frac{\frac{S_n L_n}{D_n} \cosh \frac{x_j}{L_n} + \sinh \frac{x_j}{L_n}}{\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh \frac{x_j}{L_n} + \cosh \frac{x_j}{L_n}} \right\} e^{-\alpha x_j} \right] \end{aligned}$$

Similarly, the continuity equation **in the base**

$$D_p \frac{\partial^2 (p_n - p_{n0})}{\partial x^2} + \alpha F (1 - R) e^{-\alpha x} - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} = 0$$

boundary conditions $p_n - p_{n0} = 0$ at $x = x_j + w$ and

$$D_p \frac{\partial p_n}{\partial x} = -S_p (p_n - p_{n0}) \quad \text{at} \quad x = d$$

$$J_p = -q D_p \frac{\partial (p_n - p_{n0})}{\partial x} \Big|_{x=x_j+w}$$

The hole current density 

$$= q F (1 - R) \frac{\alpha L_p}{(\alpha L_p)^2 - 1} \left[\left\{ \alpha L_p - \frac{S_p L_p}{D_p} \frac{\cosh \frac{d}{L_p} + \sinh \frac{d}{L_p}}{\sinh \frac{d}{L_p} + \cosh \frac{d}{L_p}} \right\} - \left\{ \frac{\alpha L_p - \frac{S_p L_p}{D_p}}{\frac{S_p L_p}{D_p} \sinh \frac{d}{L_p} + \cosh \frac{d}{L_p}} \right\} e^{-\alpha d} \right] e^{-\alpha (x_j + w)}$$



The photocurrent density in the space charge region

$$J_d = qF(1-R)(e^{-\alpha x_j} - e^{-\alpha(x_j+w)})$$

total short-circuit current density J_{sc}

$$J_{sc} = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} (J_n + J_p + J_d) d\lambda$$

$\lambda_{\max}$ wavelength corresponding to the absorption edge of the semiconductor.
 $\lambda_{\min}$ is around $0.3 \mu\text{m}$

to calculate the upper limit For simplicity, we assume

$$d = \infty, w = 0, S_n = S_p = 0 \text{ and } L_n = L_p = L$$

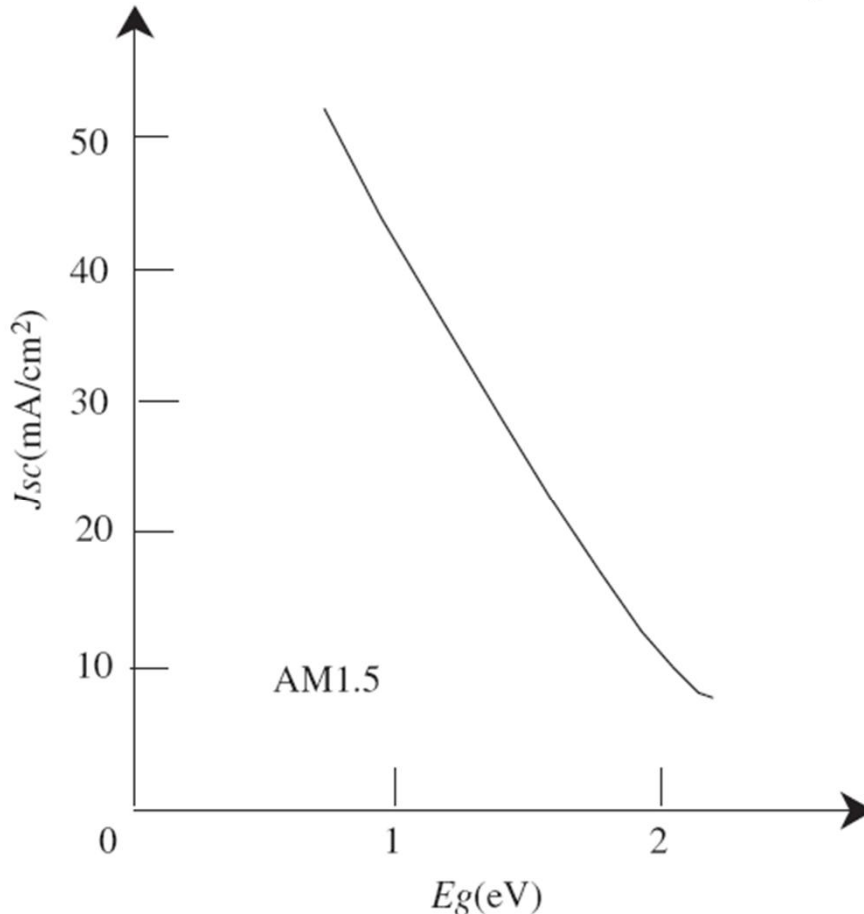
$$J_n + J_p + J_d = qF(1-R) \frac{\alpha L}{(\alpha L)^2 - 1} \frac{1}{\cosh \frac{x_j}{L}} \left\{ \alpha L - e^{\frac{\alpha L - 1}{L} x_j} \right\}$$

The maximum value $\Rightarrow \frac{qF(1-R)}{\cosh\left(\frac{x_{j\max}}{L}\right)}$ at $x_{j\max} \cong L \frac{\ln(\alpha L)}{\alpha L - 1}$



If the diffusion length is long enough, that is, $\alpha L \gg 1$

$$J_n + J_p + J_d \text{ is } qF(1-R). \quad \longrightarrow \quad J_{sc} = q \int_{\lambda}^{\lambda_{\max}} F(1-R)d\lambda$$

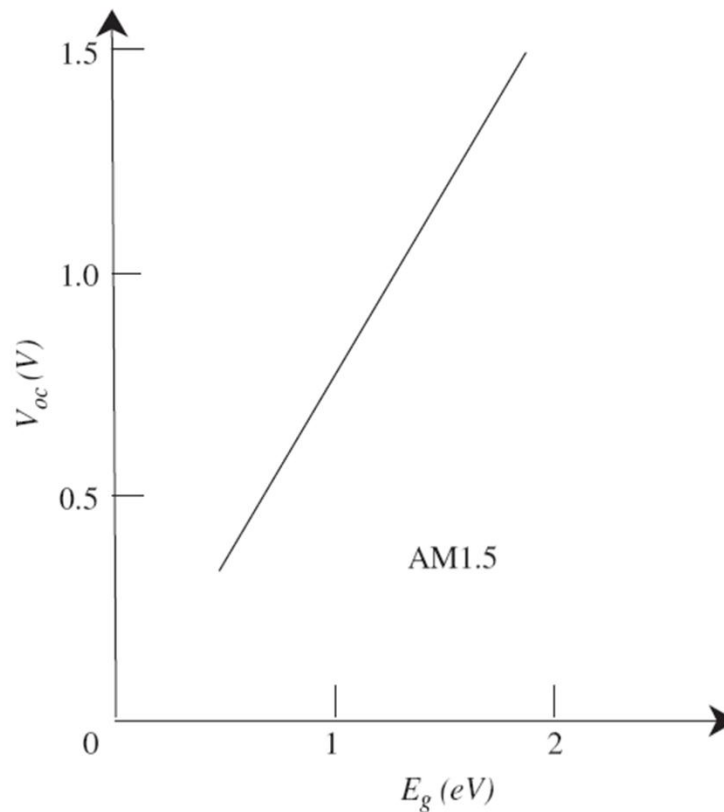


$$\lambda_{\max}(\mu m) = 1.2398/E_g(eV).$$

Open-Circuit Voltage

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right)$$

$$J_0 = qN_v N_c \left(\frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) e^{-E_g/kT}$$



The **upper limit** of the **open-circuit voltage** can be approximately expressed as

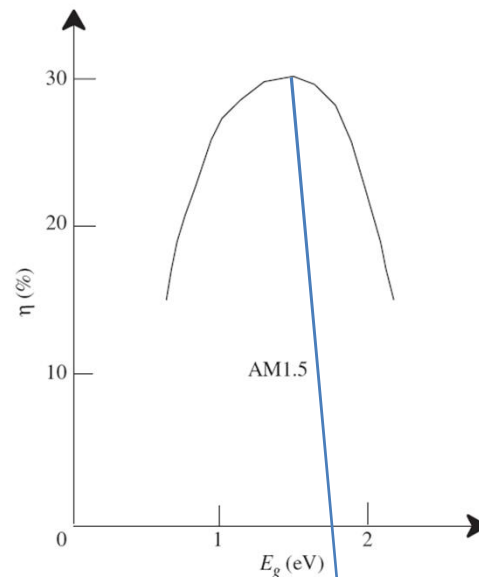
$$V_{oc} \cong \frac{E_g}{q} \left(1 - \frac{T_0}{T_s} \right) + \frac{kT_0}{q} \ln \frac{T_s}{T_0} + \frac{kT_0}{q} \ln \frac{\Omega_{inc}}{4\pi}$$

using the **thermodynamic engine with Carnot efficiency**, where T_0 is the **solar cell temperature**, T_s the **temperature of the sun**, and Ω_{inc} the **solid angle** which the solar cell receive the incident **irradiation** from the sun

Fill Factor and Conversion Efficiency

Approximately expressed by

$$FF = \frac{\frac{qV_{oc}}{kT} - \ln \left(0.72 + \frac{qV_{oc}}{kT} \right)}{1 + \frac{qV_{oc}}{kT}}$$



1.4 eV and 1.6 eV.

Ideal conversion efficiency

Energy Losses of Ideal Solar Cell

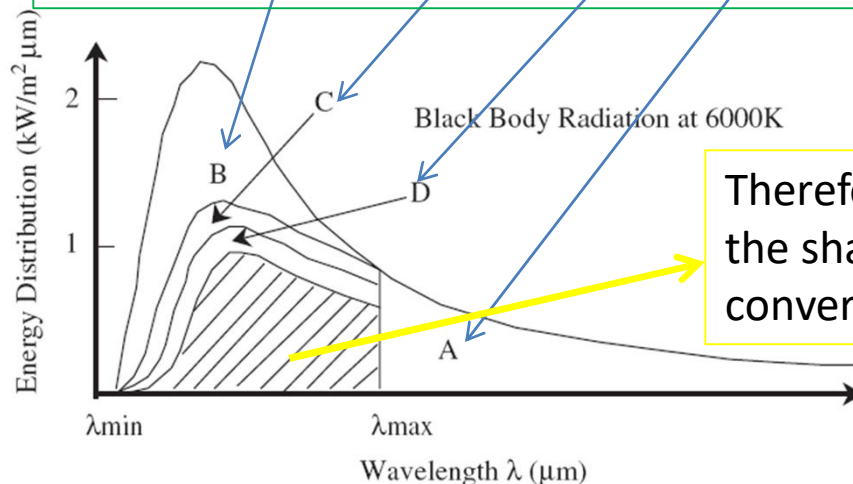
several reasons for **the limited** efficiency of an ideal p-n junction solar cell

The photons with the energy less than the band gap energy ($hf < E_g$) are *not absorbed in the semiconductor even if the thickness is sufficiently thick*

Second is the excess energy loss, which occurs because the energy of the photon above the band gap energy is wasted in the form of heat

third reason for the : a p-n junction is **incapable** of fully utilizing the maximum voltage

fill factor is smaller than unity. When the maximum power is extracted from the solar cell with the optimal load, the operation voltage is smaller than the open-circuit voltage

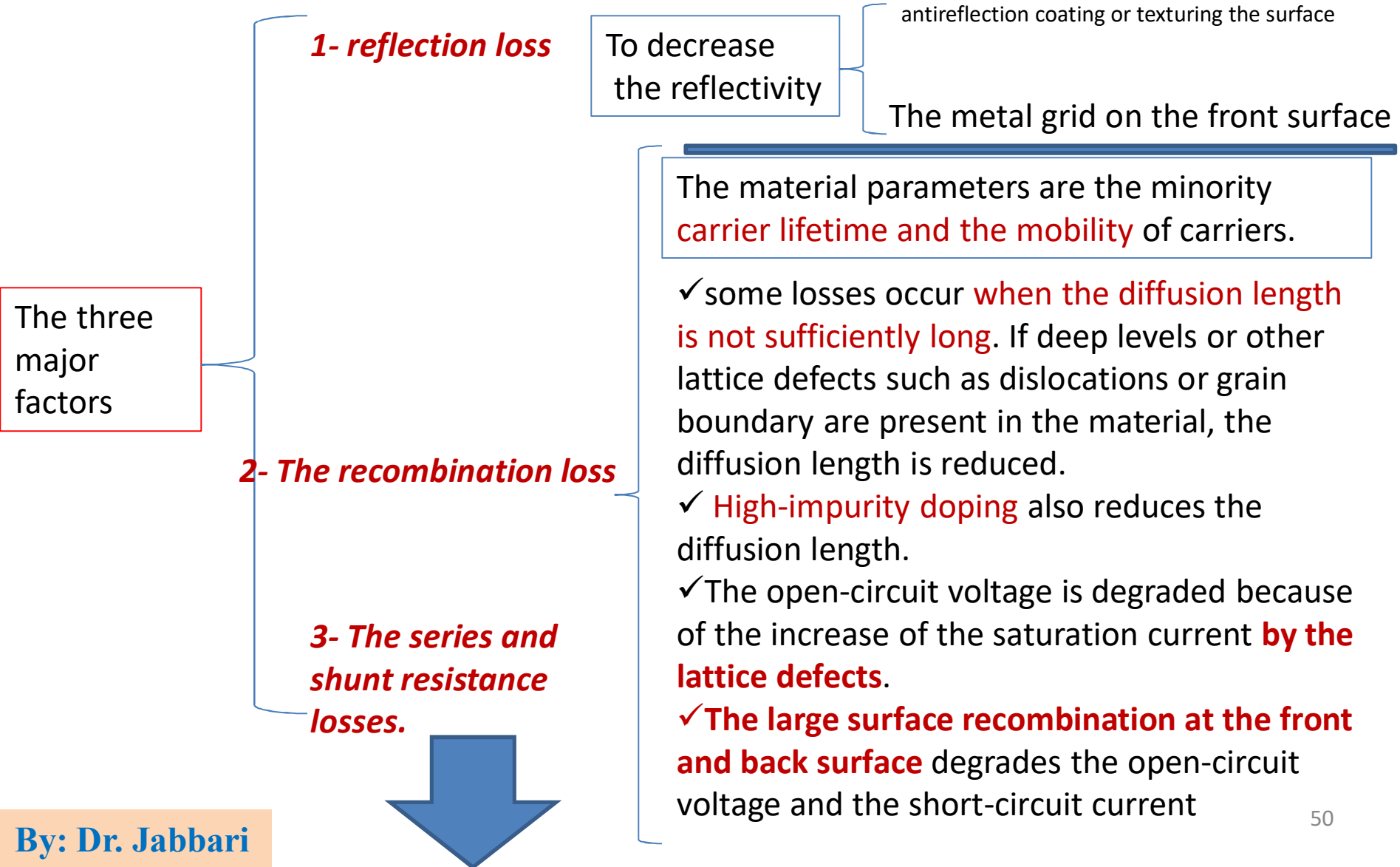


Therefore, **only the energy** shown by the shadow in Fig. 21 can be converted into electrical energy.



Energy Losses of Real Solar Cell

is usually lower than that of the ideal solar cell



The ***origin of the series resistance*** is the resistance of semiconductor bulk, contact, interconnection, etc

The ***shunt resistance*** is caused by **lattice defects** and **leakage current through** the edge of the solar cell

When the ***thickness of the solar cell is not sufficiently thick***, some portions of the photons are transmitted through the solar cell material, **causing the loss**

It is difficult to obtain an ideal material quality under limited procedure production costs.

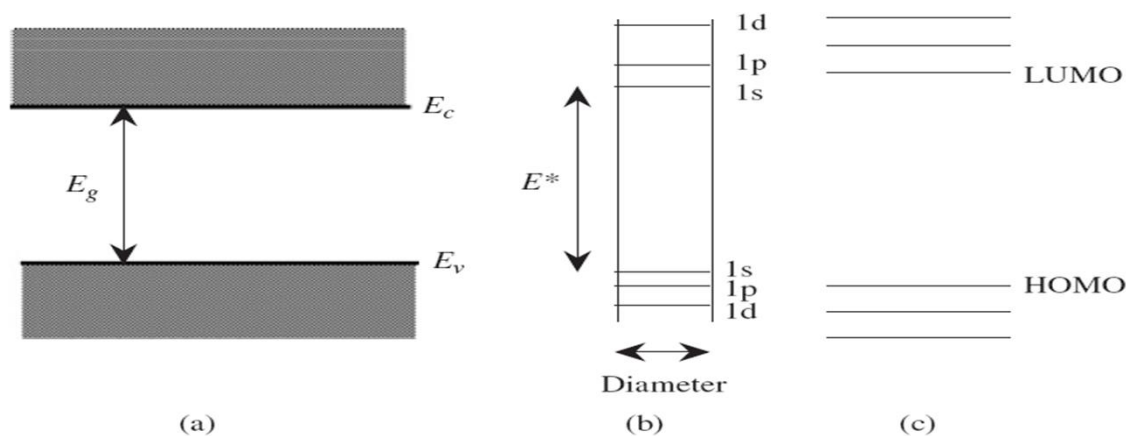
In order to increase the efficiency toward the ideal one, it is necessary to reduce the sum to losses.

BASIC PRINCIPLES OF SOLAR CELL USING NANOCRYSTALLINE MATERIALS

Fundamental Properties of Nanocrystalline Materials

- (a) when the number of atoms is **around $1e3 - 1e5$** , the bulk lattice structure exists but the electric properties are modified from the bulk and
- (b) when the number of atoms is $30 - 1e3$, the bulk lattice structure is not found and the properties are entirely molecules.

When the dimension of the semiconductor crystallite is **smaller than the de Broglie wavelength of charge carriers** of the semiconductor, the quantum size effect occurs. Therefore, the quantum size effects are dependent on the effective mass of the charge carriers.



(a) Electronic states for bulk semiconductor, (b) small crystallite, and (c) molecule. 52



An analytical approximation for the lowest excited 1 s state is given by

$$E^* \approx E_g + \frac{h^2}{8r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8 q^2}{\epsilon r}$$

where r is the crystal radius, m_e an effective mass of electrons

The second term shifts E^* to higher energy as r^{-2} ,

third term shifts E^* to lower energy as r^{-1}

Finally, with the decrease of crystal size the transition energy approaches the **highest occupied molecular** – **lowest unoccupied molecular (HOMO–LUMO)** levels which are observed in molecule

the surface effects – which are usually neglected in the bulk semiconductor become notable with the decrease of crystal size because the number of surface atoms becomes comparable to those in the crystallite.

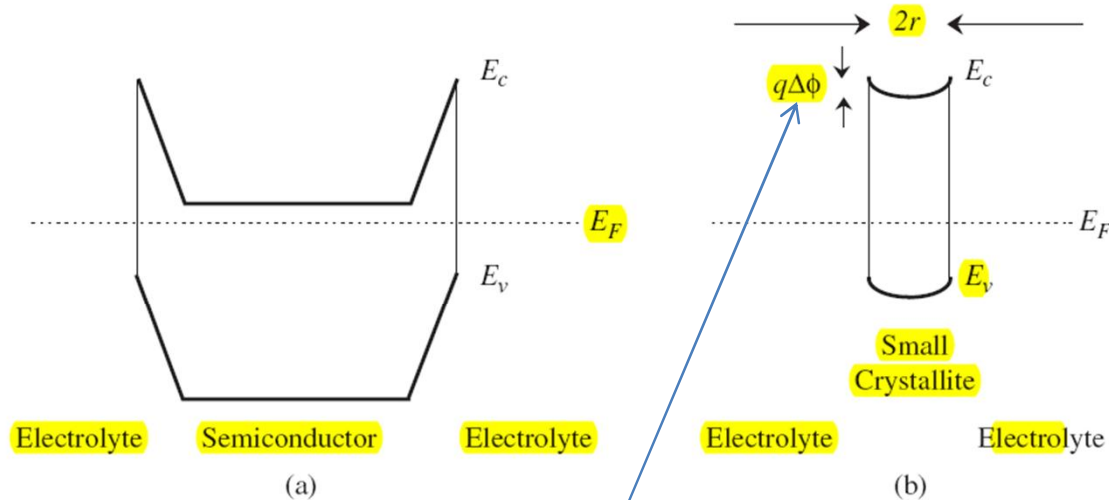


Fig. 23. Energy band diagrams of (a) large and (b) small semiconductor particles in electrolyte.

When the radius of the crystallite is smaller than the thickness of the space charge layer, the **potential drop in the semiconductor becomes limited**.

Under these conditions, all the donors are ionized and there are electrons left in the conduction band of the semiconductor. The potential drop between the center and the surface of the crystallite is given by

$$\Delta\phi = \frac{kT}{6q} \left(\frac{r}{L_d} \right)^2$$

potential drop is very small compared to the band gap, and sometimes negligible when the crystallite size is small. When the donor concentration is very high, the potential drop cannot be ignored even in the case of small crystallite.

By: Dr. Jabbari

$$L_d = \sqrt{\epsilon kT / 2q^2 N_D}$$



Light-Induced Charge Separation

In the case of small crystallite, the **band bending is very** small. Therefore, the **light-induced** electrons ***diffuse toward the surface or recombine with holes*** or ***are captured by the trap levels***.

The **average transit time** from the interior of the semiconductor particle to the surface is approximately expressed as

$$\tau_d = \frac{r^2}{\pi^2 D} \quad D \text{ is the diffusion coefficient of electron}$$

Usually when the crystal size is small, **the charge carriers can** reach the **surface before** the recombination because τ_d *is shorter than* **the relaxation time**.

the light-induced electrons
are transferred from crystallite B to
crystallite A

the photo generated electrons recombine
with holes at the valence band. Therefore,
the ability of light induced charge
separation is governed by the band
position of the materials

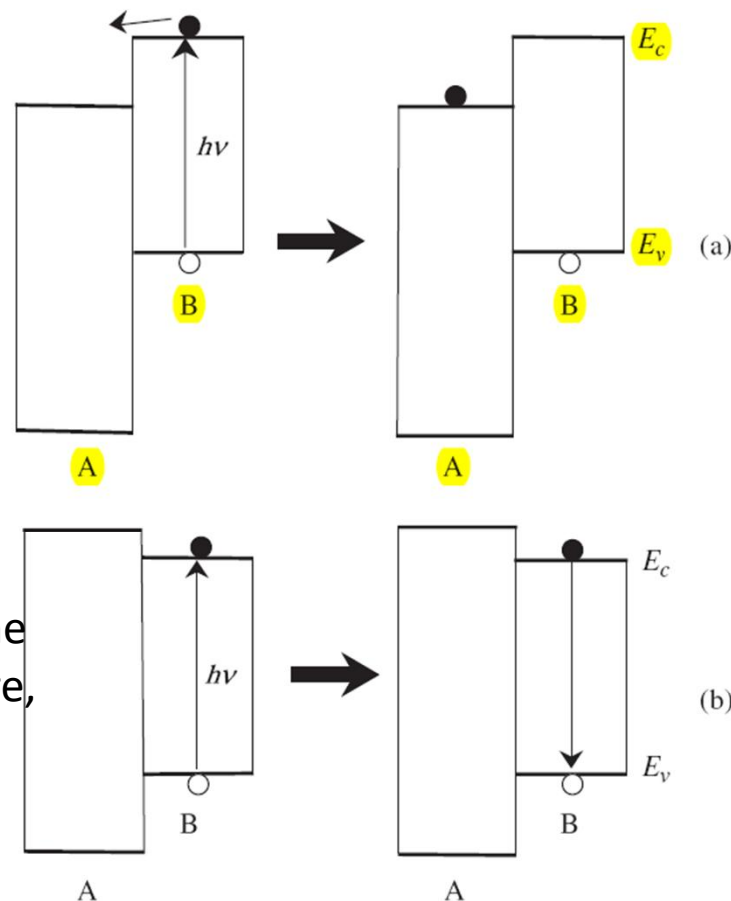


Fig. 24. Schematic illustrations of energy-level alignment for two cases. It is assumed that the band gap of A is larger than that of B and the photons are absorbed in B. (a) Charge carrier separation takes place, (b) the charge separation does not occur.

The light-induced charge separation takes place not only at **semiconductor/ semiconductor** interface, but also at **semiconductor/adsorbed molecule** interface, **organic material/organic material** interface, **semiconductor/ quantum dot** interface, etc

The quantum yield of charge carrier injection is the fraction of the light-induced electrons into those injected in the conduction band of another material. The charge carrier injection is the competition with the radiative or nonradiative recombination. The quantum yield is given by

$$\phi_{inj} = \frac{k_{inj}}{k_{inj} + \tau^{-1}} = \text{بازده کوانتومی}$$

where k_{inj} and τ are the injection rate and the carrier lifetime, respectively [18]. To achieve a high-quantum yield close to unity, k_{inj} should be 100 times higher than τ^{-1} with reducing trap levels, interface levels, crystal size, etc.

Collection of Light-Induced Charge Carriers

There are several losses during the transport of carriers.

1- When the conductivity of the nanocrystalline material is not high, there is an energy loss during the transport of electrons in the high-resistive materials to the electrode.

2- The **back reaction of separated** charge carriers toward the fundamental state also reduces the external quantum efficiency.

3- The recombination with the localized energy levels created by defects or impurities causes current leakage.

Therefore, it is necessary to reduce these losses for **high energy conversion**

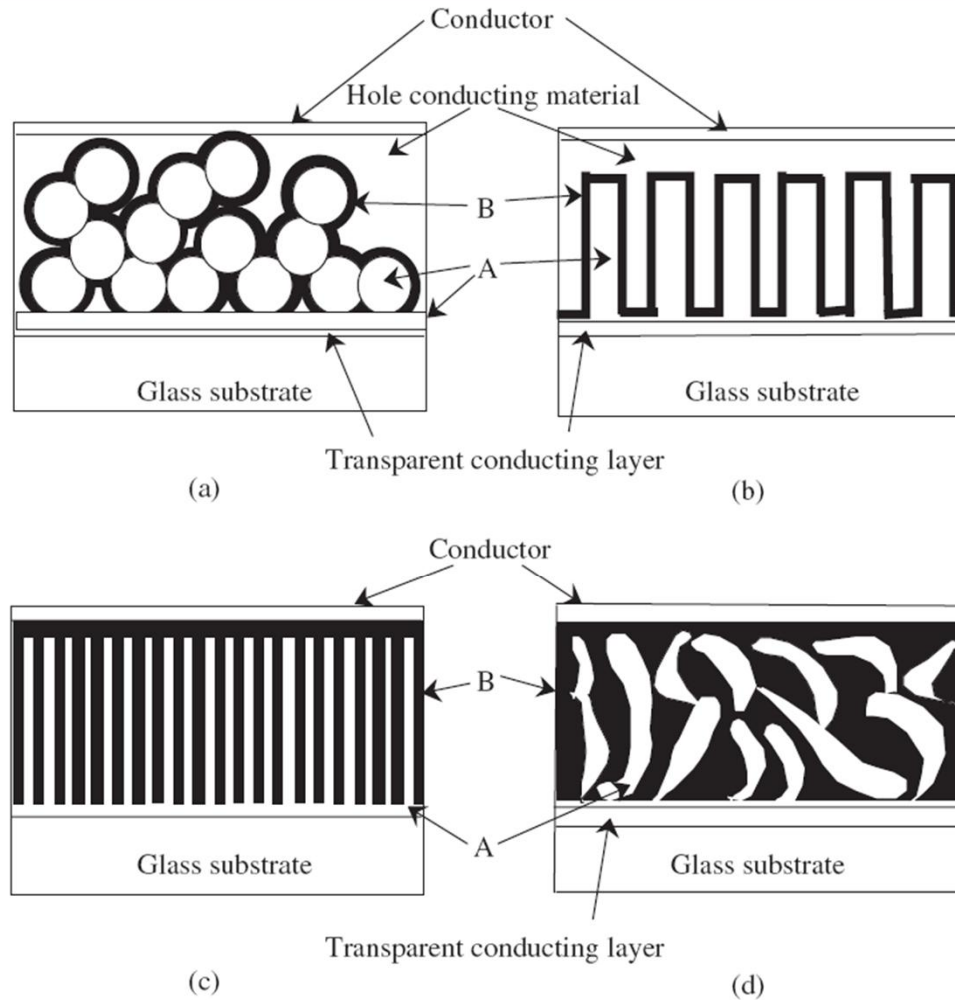


Fig. 25. (a–d) Schematic cross-sectional views of examples for solar cells based on nanocrystalline materials. A and B denote the materials A and B, respectively, shown in Fig. 24(a).

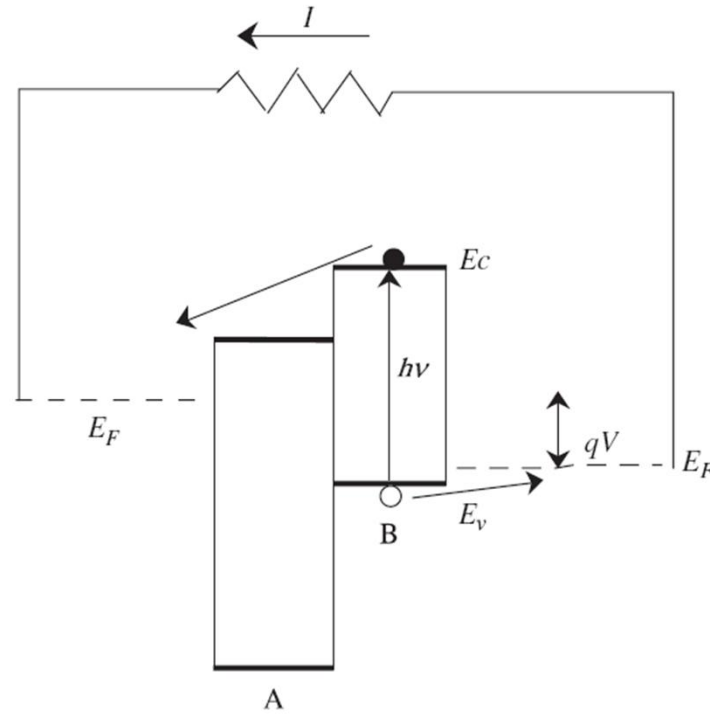


Fig. 26. Energy band profile of solar cell based on nanocrystalline materials.