



FACULTAD DE CIENCIAS

Máster en Física de Sistemas Complejos

Células termoradiativas con banda intermedia: estudio de la eficiencia teórica por medio del método de balance detallado.

Trabajo Fin de Máster. Curso 2018/19

Autor: Carlos Pérez Pérez

Tutor: Julio J. Fernández Sánchez

Resumen.

En este trabajo se presenta una nueva tecnología para la conversión de calor en electricidad, capaz de aprovechar la energía de fuentes de calor a baja temperatura. Resulta interesante su estudio dado que este tipo de fuentes se pueden encontrar, por ejemplo, como residuo en multitud de procesos industriales. Se implementa por medio de las llamadas células termoradiativas (TRC) cuyo funcionamiento se basa en los mismos principios que las células fotovoltaicas (FV), aunque trabajan en sentido inverso: producen una corriente y una tensión eléctricas emitiendo fotones al entorno, en lugar de absorberlos. Actualmente se posee un conocimiento detallado de su funcionamiento teórico y empiezan a aparecer los primeros prototipos. Aun así, las densidades de potencia (POD) y eficiencia calculadas son inferiores a las de las células FV. Con la idea de mejorar las prestaciones, se presenta un nuevo modelo de célula TRC basado en una unión semiconductor, en donde se incluye una banda intermedia en el gap de energía entre las BC y BV: son las llamadas células termoradiativas con banda intermedia (IBTRC). Se analiza en detalle los principios físicos en los que se basa y, aplicando el método del balance detallado, se derivan expresiones para la densidad de corriente, la densidad de potencia y la eficiencia del nuevo dispositivo. En una IBTRC con $E_{\text{gap}}=0.2\text{eV}$ y operando a una temperatura de 1000K en un ambiente de 300K, se obtiene que la POD es 1.94 y el rendimiento 1.31 veces mayores, respectivamente, que los proporcionados por una célula TRC de gap simple operando en las mismas condiciones. Esto demuestra que la inclusión de la banda intermedia mejora sensiblemente las prestaciones de la TRC. Se presentan también ciertos criterios de selección de parámetros clave que permiten la configuración de la IBTRC, determinando las condiciones óptimas de operación.

Abstract.

We present in this work a new technology of heat conversion into electricity, able to take advantage of heat sources at low temperature. This technology is interesting because heat sources usually appear in many industrial processes. It is implemented by means of the so-called thermoradiative cells (TRC), whose operation is based on the same principles as photovoltaic cells (PV). TRC's work in the opposite direction than PV cells: they provide electrical current and voltage emitting photons to the environment instead of absorbing them. At the moment, one owns a detailed knowledge of his theoretical operation and begin to appear the first prototypes. Even so, the calculated power (POD) and efficiency densities are lower than those of the PV. To improve their performance, a new TRC model based on a semiconductor junction is presented. This new device includes an intermediate narrow band in the bandgap: they are called intermediate band thermoradiative cells (IBTRC). Applying the detailed balance method, expressions are derived for the current density, the power density and the efficiency. In an IBTRC with bandgap = 0.2eV and operating at 1000K in an environment at 300K, it is obtained that the maximum POD and efficiency are 1.94 1.31 times higher respectively than those provided by a basic TRC operating under the same conditions. This shows that the inclusion of the intermediate band significantly improves the performance of the TRC. There are also certain criteria for the selection of key parameters that allow the configuration of the IBTRC, determining the optimal operating conditions.

Índice.

Resumen.	2
Abstract.	3
Índice.	4
I. Introducción.	5
II. TRC. Principio de trabajo.	8
III. Modelos de estudio. Balance detallado.	12
IV. Aplicación del Modelo de balance detallado.	16
V. Célula termoradiativa con banda intermedia: IBTRC.	18
VI. Resultados.	21
A. Curva de convergencia.	23
B. Cálculos para una TRC sin banda intermedia.	24
C. Potencia y eficiencia para una TRC con banda intermedia.	27
VII. Discusión.	25
VIII. Conclusiones	38
IX. Referencias.	39

I. Introducción.

En el presente trabajo vamos a estudiar un nuevo método para obtener electricidad a partir de una fuente de calor, conocido como **conversión termoradiativa de energía**. En los últimos años¹ esta tecnología ha suscitado un gran interés porque es capaz de aprovechar fuentes de calor a baja temperatura presentes, por ejemplo, en multitud de procesos industriales y que hasta ahora no están siendo aprovechadas. Recientemente se ha intensificado el estudio en la aplicación de uniones semiconductoras p-n a esta tecnología, acoplándolas térmicamente por medios conductivos o convectivos y eliminando el exceso de entropía generada en el dispositivo por medio de radiación térmica. Los dispositivos que utilizan esta tecnología se conocen como **recolectores emisivos de energía con portadores de carga fríos (cold carrier emissive energy harvester o cold carrier EEHs)**. A la implementación de estos conversores a partir de una unión p-n se les conoce como **células termoradiativas (thermoradiative cells ó TRCs)**.

En la *Fig.1* se muestra el flujo de energía en una TRC cuando está operando. El dispositivo emite de forma radiativa un flujo de calor \dot{Q}_{em} al entorno, a la vez que absorbe de éste otro flujo de calor \dot{Q}_{abs} : como el entorno se encuentra a menor temperatura que el dispositivo, tendremos que $\dot{Q}_{abs} < \dot{Q}_{em}$. Para mantener una temperatura constante en el dispositivo se tiene que suministrar un flujo de calor \dot{Q}_s desde una fuente externa: parte de este calor compensará el flujo neto emitido al entorno y parte se convertirá en electricidad.

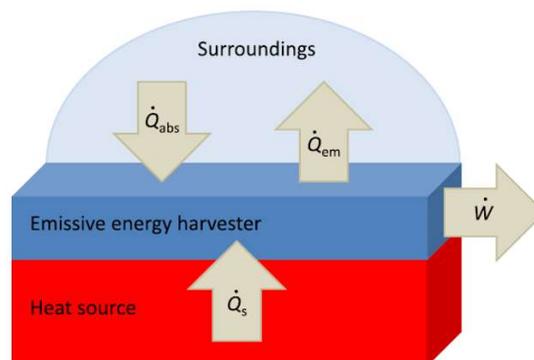


Fig.1. Flujos de energía en un dispositivo EEH.

¹ Podemos considerar que el estudio de la conversión termoradiativa se inicia con el trabajo teórico publicado en 2014 por Byrnes, Blanchard y Capasso sobre el aprovechamiento de la emisión térmica en el infrarrojo de la Tierra sobre el espacio exterior^[01].

Si se desea aprovechar esta nueva tecnología, es necesario mejorar su eficiencia y para ello debemos conocer los principios físicos que operan en estos convertidores. Las TRC comparten básicamente los mismos principios físicos que las células fotovoltaicas (PV), así que empezaremos por revisar cómo opera una célula PV convencional.

Supongamos una célula PV ideal en estado de equilibrio. Si se ilumina, la unión p-n abandonará este estado debido a la generación radiativa de un exceso de electrones y huecos. Este exceso de portadores fluirá hacia los contactos de la célula produciéndose una corriente eléctrica de sentido positivo.

Cuando la célula se conecta a un circuito externo a través de sus contactos, la distribución energética de los electrones cambia. Resulta complicado describir su comportamiento en conjunto, considerando que todo el cristal posee el mismo nivel de Fermi. Artificialmente, se construye un modelo teórico en el que se considera que existen dos poblaciones de electrones distintas: una para la BC y otra para la BV. A ambas, aunque realmente poseen la misma temperatura que el material, se les asigna un nivel de Fermi distinto. Estos son los conocidos como cuasi-niveles de Fermi: uno será algo más elevado en la región N para los electrones, y otro algo más bajo para los huecos en la región P. Esta separación es equivalente a una configuración de voltaje positivo en la unión p-n. Por la carga conectada a la célula fluirá una corriente del mismo sentido que la de un diodo polarizado en directa.

En una TRC, por el contrario, la parte activa se calienta a una temperatura más alta que la del medio ambiente suministrándole calor desde una fuente externa. Los electrones térmicamente excitados en la región N y los agujeros en la región P se difunden hacia la unión y se recombinan de forma radiativa. Si esta tasa de recombinación es mayor que la tasa de generación radiativa, se emitirán más fotones desde la celda que los recibidos desde el entorno más frío. Como resultado, aparece un voltaje negativo en circuito abierto provocado por la aparición de una diferencia en los cuasi-niveles de Fermi, ahora en el sentido opuesto al caso de la célula PV. Cuando una carga se conecta externamente, como las poblaciones de electrones-huecos se han reducido considerablemente, el sistema trata de volver al equilibrio generando pares electrón-hueco de cualquier forma. En estas condiciones el único modo posible de recuperar esas poblaciones es transfiriendo electrones desde la BV,

a través de la carga, hasta la BC: los electrones se introducen en la célula por el contacto en la región N y la abandonan por el contacto de la región P. Es decir, la corriente tendrá sentido opuesto al de un diodo polarizado en directa.

Los escasos trabajos publicados sobre esta nueva tecnología ^{[02]...[05]}, muestran una eficiencia teórica relativamente baja que les hacen perder, a pesar de las ventajas ya apuntadas, interés frente a la más avanzadas células PV. Sin embargo, muy recientemente se han presentado trabajos en el sentido de conocer más en detalle los límites teóricos de esta tecnología ^{[04] y [05]}, no se aprecia un aumento sustancial de su eficiencia. Parece necesaria la introducción de algún tipo de modificación a la configuración básica de la célula TRC. Una modificación ya implementada que ha reportado resultados satisfactorios en células PV parece una candidata adecuada para mejorar las funcionalidades de las TRC: la introducción de una estrecha banda de energía (**intermediate band** o IB) en el gap energético entre las BC y BV de la unión p-n. Los todavía más escasos estudios de esta innovación ^[06], parecen prometer un elevado incremento de la corriente producida por el dispositivo.

El objetivo del presente trabajo es estudiar los procesos físicos de esta novedosa solución. Se determinarán las expresiones de los principales parámetros del dispositivo (densidad de corriente, densidad de potencia y eficiencia) y se calcularán sus valores máximos teóricos. Se discuten también criterios de configuración en el dispositivo para establecer las condiciones de trabajo óptimo.

II. TRC. Principio de trabajo.

Consideremos un dispositivo EEH con portadores fríos, cuyo material activo está compuesto por una unión p-n, en el cual supondremos que la interacción electrón-fonón es débil. La unión se conecta por medio de unos contactos selectivos de energía a los contactos metálicos por los cuales se puede suministrar corriente eléctrica a un circuito externo. Estos contactos selectivos permiten que los electrones abandonen la unión ó se introduzcan en ella sólo en unas bandas estrechas de energía. Son necesarios dos tipos de contactos: uno se conecta al dispositivo a una energía elevada $E_{c,u}$ y otro a una energía reducida $E_{c,l}$. La diferencia entre estos dos niveles define lo que llamaremos energía de contacto E_c . Supondremos además que los electrones circulan por el interior del dispositivo y entre éste y los contactos sin pérdidas de energía. Esta suposición asegura que, en cualquier momento, los factores de ocupación en ambos lados de los contactos selectivos serán los mismos.

Cuando la unión p-n se encuentra sin polarizar y en equilibrio térmico con el entorno, el número de fotones emitidos y absorbidos será el mismo y las temperaturas de los contactos metálicos T_c , del entorno T_a , y de los electrones T_e , serán iguales. Los contactos metálicos y el dispositivo EEH compartirán el mismo nivel de Fermi, tal y como se muestra en la figura **Fig.2**.

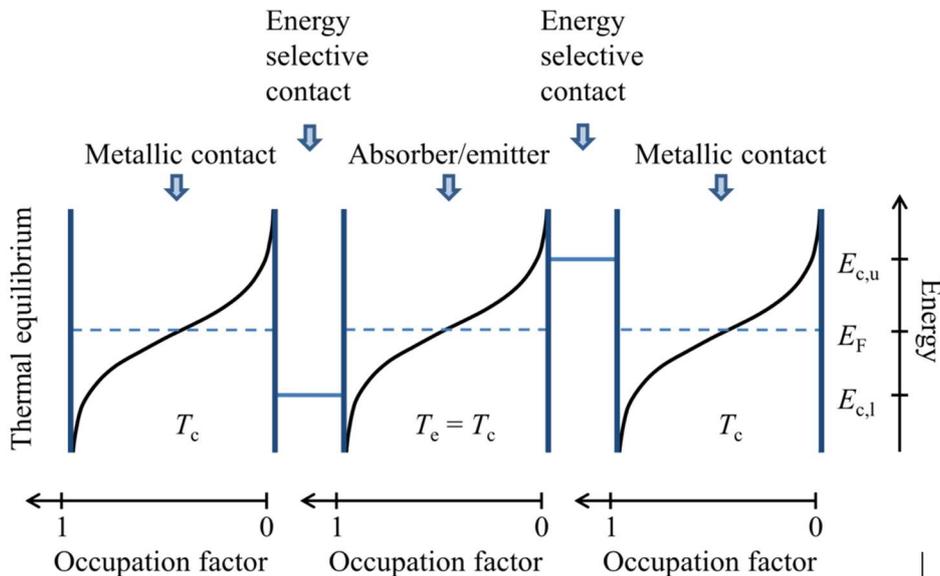


Fig.2. Niveles de energía y factores de ocupación en un EEH en equilibrio térmico.

Partiendo de una situación de equilibrio térmico, al reducir la temperatura del entorno se producirá un desequilibrio entre el número de fotones absorbidos por la unión y el número de fotones emitidos. Esto hará que los electrones en el dispositivo se enfríen y en consecuencia que el factor de ocupación se estreche en torno al nivel de Fermi existente en el equilibrio térmico. Como se muestra en la **Fig.3**, los nuevos niveles de Fermi en los contactos metálicos deberán desplazarse para igualar los factores de ocupación al mismo valor que ahora posee el dispositivo para las energías E_{cu} y E_{cl} . Hay que tener en cuenta que como la fuente de calor mantiene constante la temperatura de los contactos, la forma de los factores de ocupación no variará, aunque se desplazan según su nuevo nivel de Fermi.

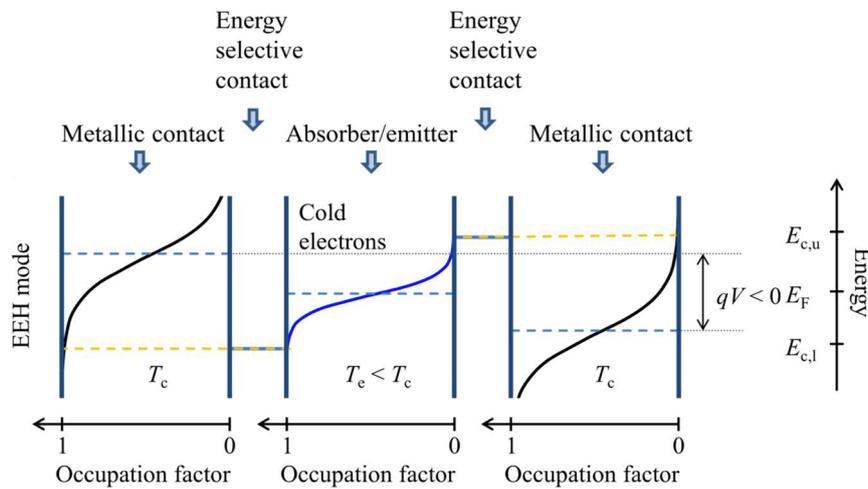


Fig.3. Niveles de energía y factores de ocupación en un EEH funcionando con portadores fríos.

Como partimos del equilibrio térmico, el cuasi-nivel correspondiente a los huecos será más elevado que el correspondiente a los electrones y la diferencia entre ellos irá incrementándose hasta que se reestablezca un equilibrio entre el número de fotones emitidos y absorbidos. Una vez alcanzado el equilibrio, la diferencia de los cuasi-niveles se corresponderán con una diferencia de potencial negativa de valor $\Delta\mu = -q \cdot V$.

En estas condiciones, cuando conectamos una resistencia a la célula y considerando únicamente transiciones intrabanda, la recombinación de cada par electrón-hueco que no se compense con la generación de otro par electrón-hueco originará el transporte de un electrón a través del circuito externo. Este electrón se extraerá

por la BV con una energía E_{cu} y será reinsertado en la BC con una energía E_{cl} . Esto se corresponde con una corriente eléctrica igual a la que circularía por un diodo polarizado en directa. En condiciones de carga, el contacto metálico con E_{cl} suministra energía a la célula y el contacto con E_{cu} la retira. La diferencia entre una y otra la suministra la fuente de calor: esta energía es la que la célula convierte en energía eléctrica.

Algunos de los electrones introducidos en el dispositivo se desexcitan desde la BC a través del gap de energía hasta la BV, cancelándose con un hueco y emitiendo un fotón al entorno. Esto, como hemos visto, provoca que la población de electrones en la célula se “enfríe”, de ahí el nombre del dispositivo. Ya una vez en la BV, algunos electrones se termalizan tomando energía de la red hasta alcanzar una energía próxima a E_{cu} , abandonando el dispositivo por el correspondiente contacto selectivo. Otra fracción de los electrones se excitarán en procesos intrabanda volviendo a la BC y absorbiendo un fotón. Cuando un electrón abandona la célula, el resto de electrones en la BV se redistribuyen para mantener la distribución de Fermi-Dirac. Esta distribución energética es la que asegura un flujo continuo de electrones al circuito exterior, haciendo que los electrones aumenten su energía hasta alcanzar el valor E_{cu} que les permite abandonar el dispositivo. Las poblaciones de electrones en cada una de las bandas se distribuirán de acuerdo a la estadística de Fermi-Dirac, lo que nos permitirá calcular el número de electrones que circularán hasta el circuito exterior.

En la **Fig.4b** se representa un posible recorrido de un electrón que contribuye a la corriente en el dispositivo funcionando como EEH con portadores fríos. En la **Fig.4a** podemos comparar el funcionamiento del mismo dispositivo, pero trabajando como una célula PV (EEH con portadores calientes).

Si tomamos como referencias positivas la tensión y la corriente de una unión p-n polarizada en directa, una TRC funcionará en el cuadrante 3 (corriente y tensión negativas), mientras que una célula PV funcionaría en el primer cuadrante (corriente y tensión positivas).

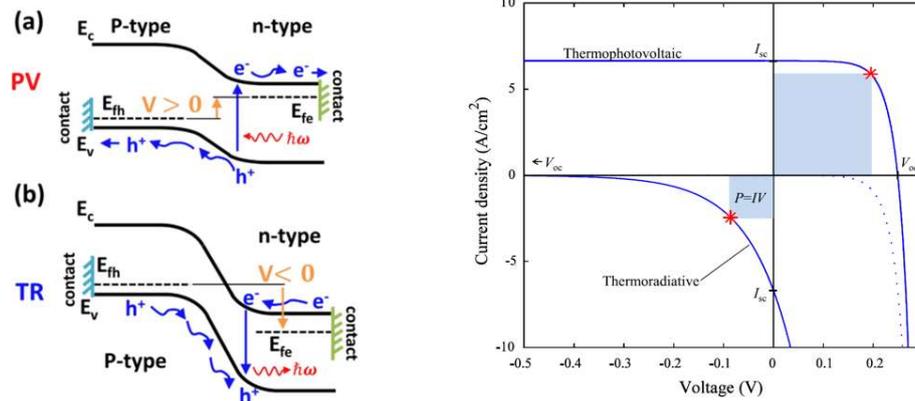


Fig.4. Diagrama de bandas y curvas I - V para EHH con portadores calientes (a) y fríos (b).

Hay que evitar el calentamiento de las poblaciones de electrones fríos por radiación térmica: esta radiación puede venir de los contactos metálicos ó desde la fuente de calor que se encarga de mantener constante la temperatura de éstos. Constructivamente, los contactos selectivos de energía deberán ser reflectivos a la radiación térmica ó tan pequeños como sea posible. La capa activa de la célula deberá estar recubierta de un material reflector que la aíse de la radiación proveniente de la fuente de calor. Sin embargo, ésta suministrará energía de forma conductiva ó convectiva a la célula para mantener constante su temperatura y superior a la del ambiente. La **Fig.5** muestra una posible estructura constructiva para un EEH con portadores fríos.

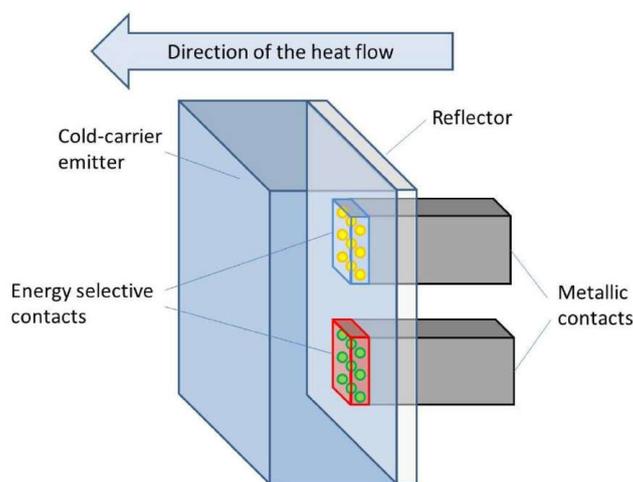


Fig.5. Posible estructura de un dispositivo EEH con portadores fríos. La parte trasera del dispositivo está aislada de la radiación de la fuente de calor, pero debe permitir la transferencia de calor por medios conductivos o convectivos.

III. Modelos de estudio. Balance detallado.

Sin entrar en detalles históricos ni en desarrollos más teóricos que escaparían al alcance de este trabajo, definiremos el principio de balance detallado según su formulación más básica²: *El Principio del Equilibrio Detallado se formula para sistemas cinéticos que se descomponen en procesos elementales (colisiones, reacciones elementales...): en el equilibrio, cada proceso elemental debe equilibrarse mediante su proceso inverso.*

Concretando el principio para el caso de interés en este trabajo, consideremos un cuerpo arbitrario que se encuentra a una temperatura T y en equilibrio con la radiación electromagnética de su entorno, también a temperatura T . Consideremos un elemento de área $d\mathbf{A}$ de ese cuerpo que absorbe y emite energía en forma de fotones. Sea $P(\theta, \nu, m_s) d\nu d\Omega$ la cantidad de energía por unidad de tiempo y de área que el cuerpo recibe en el área $d\mathbf{A}$, a un ángulo θ con respecto a la normal dentro de un ángulo sólido $d\Omega$, con polarización m_s y en un intervalo de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$. Esta cantidad no depende del cuerpo, es una propiedad de la radiación en equilibrio. La cantidad equivalente que el cuerpo absorbe es $A(\nu, \theta) P(\theta, \nu, m_s) d\nu d\Omega$, donde $A(\nu, \theta)$ es el coeficiente de absorción del cuerpo, para una frecuencia y ángulo dado. A su vez, esa misma área $d\mathbf{A}$ emite $J(\theta, \nu, m_s) d\nu d\Omega$ dentro de los mismos intervalos de frecuencia y dirección. Esta cantidad sí depende de las características del cuerpo. Para que el equilibrio termodinámico exista, se debe cumplir:

$$J(\theta, \nu, m_s) d\nu d\Omega = A(\nu, \theta) P(\theta, \nu, m_s) d\nu d\Omega$$

El Principio de Balance Detallado nos dice que para que se establezca el equilibrio no es suficiente que el flujo promedio de energía entre los sistemas en cuestión sea cero, es decir que se balancee el flujo de energía, sino que además debe ser en detalle: se debe dar para cada frecuencia, para cada dirección y para cada polarización.

Ya en artículos tan tempranos como el de 1960 de Shockey and Queisser sobre la eficiencia de células PV^[08], se comparan los datos obtenidos aplicando el método del balance detallado frente a resultados anteriores basados en valores empíricos de ciertas constantes que describen la célula. En este artículo se cuantifica

²Definición extraída de Wikipedia, puede consultarse la entrada “detailed balance”.

que aquellos límites “semi-empíricos” se incrementan en alrededor de un 50% con el nuevo planteamiento basado en el Principio de Balance Detallado (más aún, estos nuevos límites duplican la diferencia entre la eficiencia máxima teórica alcanzable respecto de los mejores resultados obtenidos experimentalmente, sugiriendo una mejora mucho más probable de las eficiencias experimentales), ver *Fig. 6*.

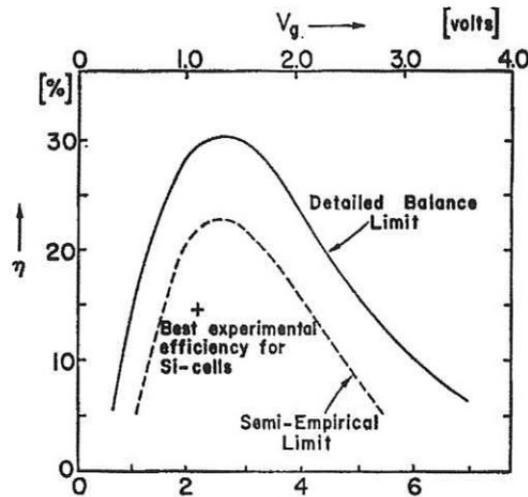


Fig.6. Eficiencias teóricas límite vs energía del gap para células solares según métodos “semi-empíricos” y utilizando el Principio de Balance Detallado. $V_g=E_g/h$. [ref. 08]

En el trabajo más reciente de R. Strandberg sobre dispositivos EEH con portadores fríos, se presentan los resultados para el límite de la eficiencia de células TRC^[02] calculadas sin considerar el Principio de Balance Detallado. En su planteamiento se considera que tanto la célula como el entorno emiten y reciben energía radiativa como cuerpos negros (esto implica considerar un límite máximo de energía radiada/emitada). Considerando únicamente el balance de energía y aplicando la Ley de Stefan-Boltzmann³, una vez alcanzado el estado estable, obtiene las siguientes expresiones para la potencia suministrada y el rendimiento de la célula:

³ La ley de Stefan-Boltzmann establece que un cuerpo negro emite radiación térmica con una potencia emisiva hemisférica total (W/m^2) proporcional a la cuarta potencia de su temperatura y donde la constante de proporcionalidad σ es la constante de Stefan-Boltzmann.

$$E = \sigma \cdot T^4 \text{ (W/m}^2\text{)}$$

Esta potencia emisiva de un cuerpo negro supone un límite superior para la potencia emitida por los cuerpos reales. La potencia emisiva superficial de una superficie real es menor que el de un cuerpo negro a la misma temperatura y está dada por:

$$P = J \cdot V = \sigma (T_a^4 - T_e^4) \left(1 - \frac{T_c}{T_e} \right) \quad \eta = \left[1 - \frac{E_c}{qV} \right]^{-1}$$

En el apartado IV calcularemos estos mismos parámetros aplicando el método de balance detallado, pero podemos adelantar aquí ciertas diferencias que aparecen en dicho artículo. Del estudio de los resultados mostrados en las **Fig. 7** y **Fig. 8** podemos concluir que las diferencias entre ambos métodos son pequeñas: respecto a la densidad de potencia, el método del balance detallado no resulta ser, bajo ninguna condición, mayor del 4%. Si comparamos los resultados obtenidos para el rendimiento, las diferencias también son mínimas.

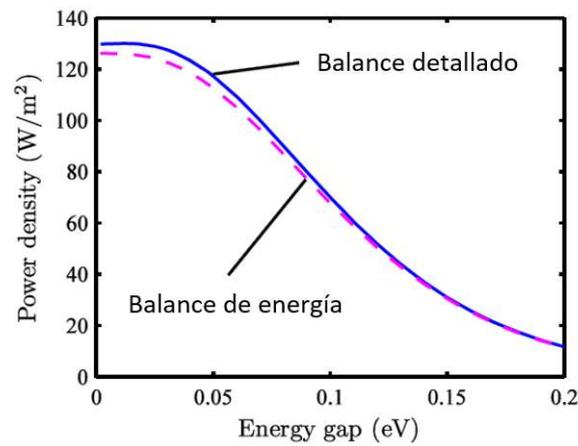


Fig. 7. Densidad de potencia obtenidas por el método del balance detallado y sólo con el balance de energía en función del gap de energía. $T_c=400\text{K}$ y $T_a=200\text{K}$. [ref. 03]

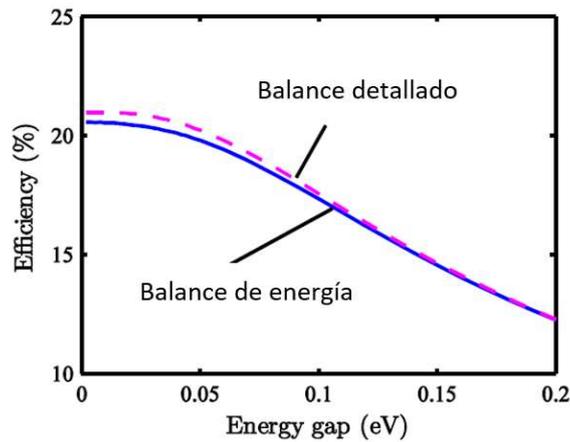


Fig. 8. Eficiencia en el punto de máxima potencia según el método del balance detallado y sin balance detallado, en función del gap de energía. $T_c=400\text{K}$ y $T_a=200\text{K}$. [ref. 03]

$$E = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4$$

Donde ε es la emisividad, que depende de las características de la superficie: $0 \leq \varepsilon \leq 1$.

IV. Aplicación del Modelo de balance detallado.

Como se ha indicado en puntos anteriores, en este trabajo se considerará una TRC ideal con las siguientes propiedades:

- I. La célula está compuesta por un material activo con un gap de energía. Este gap sólo puede ser atravesado por electrones excitados y desexcitados por la absorción ó emisión de fotones.
- II. Se supone que la célula emite y absorbe fotones como un cuerpo negro perfecto para fotones con una energía superior a la del gap. Esto implica considerar un límite máximo para la emisión y absorción de E , concepto necesario para el cálculo del máximo valor teórico del rendimiento. Se considera despreciable la absorción y emisión de fotones con energía menor a la energía del gap.
- III. Los electrones se introducen en la TRC por encima del gap de energía y salen de la célula con energía por debajo del gap sin producirse ninguna pérdida de energía. Esto equivale a considerar ideales tanto a los contactos selectivos de energía como a los contactos metálicos. También se considera que los electrones se transportan a lo largo del material activo sin pérdidas de energía [4].
- IV. Constructivamente consideraremos que la parte trasera de la TRC está protegida por un reflector perfecto que la aísla completamente de la fuente de calor. En consecuencia, la fuente de calor no producirá excitación de electrones a través del gap de energía.

Debido a la existencia del gap de energía y a que sólo por procesos radiativos es posible que los electrones la atraviesen, las poblaciones de éstos a ambos lados del gap pueden tener diferentes cuasi-niveles de Fermi. Esto implica que la radiación emitida y absorbida estará caracterizada por un potencial químico $\Delta\mu_e$ que iguala ambos cuasi-niveles. Si el material activo de la TRC sólo emite y absorbe energía en procesos que involucran transiciones de electrones a través del gap y, a su vez, los procesos radiativos son los únicos que permiten que los electrones atra-

viesen el gap, es posible aplicar un modelo de balance detallado. Entonces, el número de electrones que se extraen de la TRC hasta el circuito exterior debe ser igual al número neto de electrones que atraviesan el gap de energía.

Una vez alcanzado el estado estable, se debe producir un equilibrio en los flujos de energía. Se cumplirá, por tanto:

$$\frac{J}{q} E_c = \dot{Q}_{abs} - \dot{Q}_{em}$$

Esto nos da una densidad de corriente: $J = q [\dot{N}(T_a, 0) - \dot{N}(T_c, \Delta\mu_c)]$ (1)

En esta expresión, $\dot{N}(T_c, \Delta\mu_c)$ es el flujo de fotones emitido y $\dot{N}(T_a, 0)$ es el flujo de fotones absorbidos. Vemos que, con el convenio de signos elegido, esta corriente será negativa, mientras que $\Delta\mu_c$ es la diferencia entre los cuasi-niveles de Fermi para electrones y para huecos que, con el mismo convenio, también será negativa.

El número de fotones emitidos por segundo y por unidad de área por una superficie a una temperatura T (ó absorbidos de una fuente radiante) es⁴:

$$\dot{N}(T, \Delta\mu_c) = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{\varepsilon_g}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \Delta\mu_c)/kT} - 1} \quad (2)$$

Sabemos que el voltaje entre los contactos de la célula es $V = \frac{\Delta\mu_c}{q}$ (3)

La potencia suministrada será: $P = V \cdot I = \Delta\mu_c [\dot{N}(T_a, 0) - \dot{N}(T_c, \Delta\mu_c)]$ (4)

En una TRC se define la eficiencia como la ratio entre la potencia que la célula proporciona al circuito externo y la cantidad de energía por unidad de tiempo que es necesario suministrar a la misma para mantener su temperatura constante:

$$\eta = \frac{P}{\dot{Q}_{in}} = \frac{P}{P + \dot{E}_{rad} - \dot{E}_{abs}} \quad (5)$$

⁴ Obsérvese que estamos aplicando la estadística de Bosé-Einstein, puesto que estamos calculando el número de fotones emitidos (bosones), aunque en realidad nos interesa contar el número de electrones (fermiones).

Donde $\dot{E}_{rad} = \dot{E}_{ph}(T_c, \Delta\mu_c)$ es el flujo de energía radiativa emitida por la célula y $\dot{E}_{abs} = \dot{E}_{ph}(T_a, 0)$ es el flujo de energía radiativa absorbida por la célula, siendo

$$\dot{E}(T, \Delta\mu) = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{\varepsilon_g}^{\infty} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \Delta\mu)/kT} - 1} \quad (6)$$

Cualquier fotón emitido por la TRC con $E < E_g$ hará aumentar el denominador de la expresión (5) al aumentar el flujo de energía radiada, haciendo disminuir la eficiencia de la célula. Sin embargo, la potencia suministrada no variará.

Los fotones con $E > E_g$ que se emitan debido a procesos intra-banda hace que disminuya el número de fotones emitidos por procesos inter-banda (puesto que la emisividad por energía no puede ser > 1). En consecuencia, $\dot{N}(T_c, \Delta\mu_c)$ disminuirá y por tanto se reducirá tanto la potencia como el rendimiento.

Para las células TRC, el flujo de calor necesario para mantener constante su temperatura varía con el flujo de energía radiada por la TRC, que a su vez depende de la tensión en la célula. Por ello, el punto de mayor eficiencia en una TRC (MEP), en general, será distinto del punto de mayor potencia (MPP). Esta es una diferencia importante respecto a lo que ocurre en las células fotovoltaicas, donde ambos puntos coinciden.

V. Célula termoradiativa con banda intermedia: IBTRC.

Una vez que conocemos el detalle del funcionamiento de una célula termoradiativa básica y el modelo matemático que lo describe, aparecen ciertas ideas intuitivas que, incorporadas al modelo, podrían mejorar sus prestaciones. Dado que existe una gran similitud entre los principios físicos que hacen funcionar una célula fotovoltaica y una TRC, también parece evidente que ciertas mejoras implementadas en aquellas puedan dar buenos resultados al implementarlas en éstas.

Una mejora que desde hace años se ha estudiado en células fotovoltaicas, es la incorporación de una banda de energía “intermedia” situada en algún punto dentro del gap entre las BV y BC. Diversos estudios sugieren que ciertos modelos teóricos en la implementación de esta banda intermedia en células fotovoltaicas, pueden mejorar su rendimiento, elevándolo hasta alrededor del 63%^[13].

Podemos suponer, por tanto, que la introducción de esta banda intermedia también puede proporcionar un aumento en las prestaciones de la TRC. Dado el escaso número de publicación sobre el tema que hasta ahora se ha presentado, resulta interesante la aplicación del mismo método de balance detallado al nuevo dispositivo, que llamaremos “intermediate band thermoradiative cell” ó IBTRC, y presentar los resultados teóricos que nos proporciona el nuevo concepto de banda intermedia⁵.

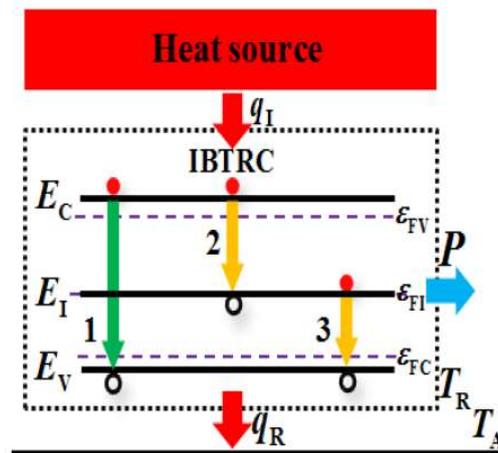


Fig.9. Diagrama de bandas y esquema de funcionamiento de una IBTRC

⁵ Aunque el principio físico considerado en las IBTRC resulta relativamente sencillo de manejar en su modelo matemático, la implementación física del dispositivo no resulta tan sencilla. En el artículo de A. Luque et al.^[07] se puede ampliar la información sobre la implementación práctica de este tipo de semiconductores.

En la **Fig.9** se representa esquemáticamente el funcionamiento de este nuevo modelo de TRC. En ella aparecen los flujos de calor desde la fuente hasta la célula, q_I y desde la célula hacia el entorno q_R . Los valores de la parte superior de la BV, la parte inferior de la BC y el valor efectivo del nivel energético de la banda intermedia⁶ BI, se indican como E_C , E_V y E_I , respectivamente. Los cuasi-niveles de Fermi para estas bandas serán ε_{FV} , ε_{FC} y ε_{FI} . La posición de la BI en el gap ($E_G = E_C - E_V$) divide a éste en dos sub-bandas, de anchuras: $E_L = E_I - E_V$ y $E_H = E_C - E_I$ cumpliéndose que $E_H > E_L$. Con esta nomenclatura, podemos definir la posición de la IB, respecto a la anchura del gap de energía, por medio del parámetro:

$$\alpha = E_L / E_G$$

No repetiremos aquí todo el proceso físico que se produce en el dispositivo cuando está activo, pues es exactamente el mismo que presentamos en apartados anteriores. Pero sí que hay que señalar que, en este caso, además de las transiciones de electrones entre la BC y la BV en los que se emiten fotones con energía mínima E_G , se producen, adicionalmente, transiciones entre la BC y la BI (proceso 2) y entre ésta y la BV (proceso 3). Son estas transiciones las que incrementan la corriente que produce la célula, ya que un determinado número de electrones con menos energía que los que realizan transiciones directas $BC \rightarrow BV$ contribuirán a la corriente total. El problema que ahora nos queda por resolver es, precisamente, calcular este número adicional de electrones.

Puesto que estamos considerando células IBTRC, se supone que éstas poseen las mismas propiedades descritas al principio del apartado IV. Además, para que las transiciones inter-banda sean posibles, se considerará que la BI está sólo parcialmente ocupada por electrones.

Siguiendo el razonamiento de puntos anteriores, las densidades de corriente que se producen en el dispositivo serán, ahora:

$$\begin{aligned} J_1 &= q \left(\dot{N}(E_G, \infty, T_a, 0) - \dot{N}(E_G, \infty, T_c, \mu) \right) \\ J_2 &= q \left(\dot{N}(E_H, E_G, T_A, 0) - \dot{N}(E_H, E_G, T_A, \mu_H) \right) \\ J_3 &= q \left(\dot{N}(E_L, E_H, T_A, 0) - \dot{N}(E_L, E_H, T_R, \mu_L) \right) \end{aligned}$$

⁶ En las implementaciones prácticas de este tipo de dispositivos, la anchura de la BI deberá ser tan estrecha como sea posible. En el presente trabajo, asumimos que esta anchura es despreciable.

Donde cada J_i se corresponde con cada uno de los procesos de transición i , los niveles E_G , E_H , E_L y ∞ representan los niveles energéticos mínimo y máximo de los fotones producidos por cada una de las transiciones (serán los límites de integración de la expresiones (2) y (6)). También suponemos que la diferencia entre los cuasi-niveles de Fermi se dividen proporcionalmente a la separación entre BC-BI-BV, de tal modo que

$$\mu = \varepsilon_{FC} - \varepsilon_{FV} \quad , \quad \mu_H = \varepsilon_{FC} - \varepsilon_{FI} \quad , \quad \mu_L = \varepsilon_{FI} - \varepsilon_{FV} \quad \text{cumpliéndose } \mu = \mu_H + \mu_L$$

Los flujos de energía de los fotones emitidos/absorbidos asociados a los tres procesos serán, respectivamente:

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= \dot{E}(E_G, \infty, T_R, \mu) - \dot{E}(E_G, \infty, T_A, 0) \\ \dot{E}_2 &= \dot{E}(E_H, E_G, T_R, \mu_H) - \dot{E}(E_H, E_G, T_A, 0) \\ \dot{E}_3 &= \dot{E}(E_L, E_H, T_R, \mu_L) - \dot{E}(E_L, E_H, T_A, 0) \end{aligned}$$

Las últimas expresiones de \dot{N} y \dot{E} se corresponden con (2) y (6).

El flujo neto de energía radiado por la célula será: $q_R = \dot{E}_1 + \dot{E}_2 + \dot{E}_3$

Puesto que no se extraerá ningún portador desde la BI, tendremos que: $J_2 = J_3 = J_E$.

Si llamamos $I_I = I_F$, la corriente total suministrada por la célula será: $J = J_F + J_E$.

Y la densidad de potencia $P = J \cdot V = P_F + P_E$ ⁷, donde $V = \mu/q$

Aplicando el balance energético a la IBTRC, $q_I = P + q_R$

Con lo cual, la eficiencia vendrá dada por $\eta = \frac{P}{q_I} = \frac{P}{P + q_R}$

⁷ Es evidente que P_F y J_F se corresponden con las densidades de potencia y corriente calculadas anteriormente para una TRC de gap simple. Este resultado ya indica que la incorporación de la BI sólo puede mejorar las prestaciones del dispositivo.

VI. Resultados.

Para los cálculos del presente trabajo se utiliza una implementación en código Fortran que resuelve de forma numérica integrales impropias del tipo Bose-Einstein. En concreto, las integrales a resolver⁸ son:

$$f(T, \Delta\mu) = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{\varepsilon_g}^{\infty} \frac{\varepsilon^n d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \Delta\mu)/kT} - 1} \quad \text{con } n=2 \text{ y } n=3.$$

Puesto que la solución numérica siempre presenta un error frente a la solución analítica, antes de empezar con los cálculos debemos evaluar la exactitud que nos proporciona la herramienta. Vamos a realizar una doble comprobación:

- I. Se realizará un breve estudio de la convergencia del método y fijaremos los parámetros del código que nos proporcionen la precisión requerida. Se optimizan los tiempos y recursos de cálculo necesarios, ajustando la precisión a los valores requeridos.
- II. Se reproducirán los resultados obtenidos previamente por otros autores ya aceptados por la comunidad científica. Esto nos permitirá asegurar que los conceptos físicos considerados, las simplificaciones asumidas y los parámetros elegidos para modelizar el sistema son correctos. Posibles diferencias en los resultados obtenidos vs. el “patrón”, se deberán justificar.

Queda fuera del ámbito de este trabajo el análisis en profundidad del método utilizado para el cálculo numérico, aunque es conveniente conocer los siguientes aspectos del mismo:

El núcleo del código está compuesto por dos subrutinas que resuelven las siguientes integrales:

Subrutina *GetFlux*: Resuelve la expresión $f(T, \Delta\mu) = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{\varepsilon_g}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \Delta\mu)/kT} - 1}$ y

requiere los siguientes datos de entrada:

⁸ Es importante hacer notar que esta expresión se corresponde con una distribución de Bose-Einstein. Aunque estamos interesados en calcular el número de electrones (fermiones) que atraviesan el gap de energía, lo que contamos realmente son los fotones (bosones) que se emiten en las transiciones.

***emin* y *emax*:** son los límites de integración. Se consideran fotones emitidos/absorbidos únicamente en la banda de energía delimitada por estos dos valores. El límite inferior de la banda se corresponde con el valor del e_{gap} de la célula y el valor máximo será $1000 * e_{gap}$ (valor más que suficiente, puesto que estamos suponiendo que la absorción/emisión de fotones en el sistema se corresponde con la del cuerpo negro para las temperaturas consideradas).

***Ta* y *Tc*:** respectivamente se corresponden con la temperatura (K) del ambiente y de operación de la célula.

***V*:** Diferencia de potencial (ó diferencia de los cuasi-niveles de Fermi) entre los dos contactos de la célula, en voltios⁹.

Proporciona los siguientes datos de salida:

***Flux*:** Es el resultado numérico de resolver la integral entre los límites *emin* y *emax*. Nos proporciona el número de fotones emitidos/absorbidos. Equivale a las correspondientes densidades de corriente en unidades $2\pi/h^3c^2$ (A/m²).

Subrutina *getEFlux*: Resuelve la expresión $f(T, \Delta\mu) = \frac{2\pi}{h^3c^2} \int_{\varepsilon_g}^{\infty} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\Delta\mu)/kT} - 1}$ y como datos de entrada se utilizan los mismos que en la subrutina anterior. Como datos de salida nos proporciona:

***EFlux*:** Es el resultado numérico de resolver la integral entre los límites *emin* y *emax*. Proporciona el flujo de energía por unidad de área con unidades $2\pi/h^3c^2$ (J/m² ó potencia por unidad de área, W/m²).

El programa principal utiliza otros parámetros para la simulación, pero estos no afectan a la convergencia del método. Todas las magnitudes de interés se calculan como combinación lineal de los datos de salida de ambas subrutinas, a saber, *Flux* y *EFlux*, luego basta determinar la convergencia de ambas magnitudes para determinar la precisión del método.

⁹ Conceptualmente también se puede entender como el potencial químico asociado a la radiación emitida/absorbida.

A. Curva de convergencia.

En ambas subrutinas existe un único parámetro, Nep , que determina el número de puntos con los que se integra. La integración se realiza utilizando el método de Gauss-Legendre. Se presenta en la **Fig.10** la curva de convergencia de ambos valores y en la **Fig.11** la diferencia entre la iteración $(n+1)$ y n (error máximo cometido).

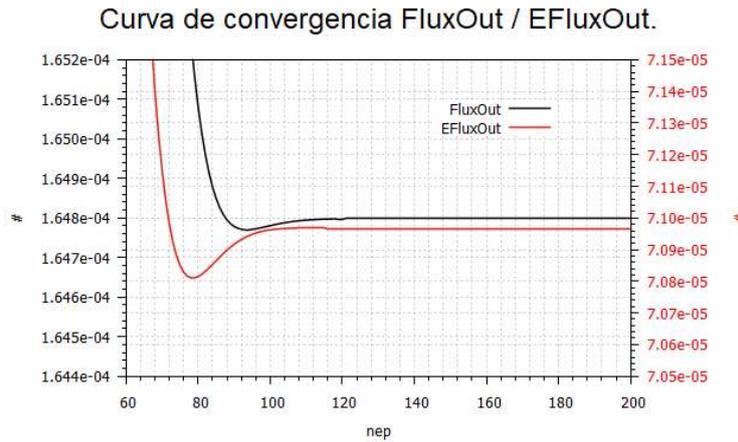


Fig.10. Curva convergencia para *getFlux* y *getEFlux*. ($egap=0.3eV$; $Ta=300K$; $Tc=1000K$; $V = -0.08V$)

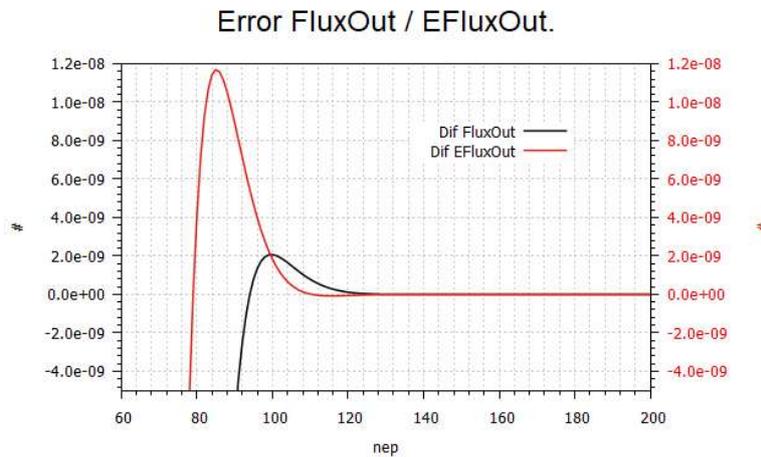


Fig.11. Error subrutinas *getFlux* y *getEFlux* ($egap=0.3eV$, $Ta=300K$, $Tc=1000K$, $V = -0.08V$)

Como vemos, para valores de $Nep=120$, el error será inferior a $1e-9$. Obtene-mos, finalmente, los valores siguientes:

$$\text{FluxOut}=0.000647982\pm 1e-9 \quad \text{y} \quad \text{EFluxOut}=0.000070967\pm 1e-9$$

Esto representa un error relativo de $\pm 0.000154\%$ y $\pm 0.00141\%$, respectivamente. Elegimos el valor $Nep=128$ para todos los cálculos posteriores¹⁰.

¹⁰ *getFlux* y *getEFlux* llaman a la subrutina *sLegendre*. El error máximo cometido por esta subrutina es siempre inferior a $3e^{-15}$.

B. Cálculos para una TRC sin banda intermedia.

Tomando como referencia los resultados de R. Strandberg ^[2], se comprueba que el método de cálculo es capaz de reproducirlos de forma precisa. Configuramos el sistema con las siguientes características:

- 1.- Temperatura del ambiente y de operación de la célula: $T_a=300\text{K}$, $T_c=100\text{K}$
- 2.- Valor del gap de energía: $egap$ variable entre 0.1eV y 1 eV.
- 3.- Tensión entre contactos de la célula, V : entre -2.0V y 0V
- 4.- Según la suposición hecha en el punto II del apartado IV, asumimos que la célula absorbe, como un cuerpo negro perfecto, fotones con energía superior a la del gap sólo por procesos radiativos. El programa permite modular este comportamiento puesto que, en dispositivos reales, siempre existirá un determinado número de electrones que se excitan a través del gap por procesos no radiativos, reduciendo el valor de la corriente en la TRC¹¹. Considerar estas interacciones en el modelo planteado es tan sencillo como introducir un factor de corrección, *sens*, multiplicando a $\dot{N}(T_a, 0)$ en ec.1, reflejando cuánto contribuyen los procesos radiativos a la excitación total de electrones: *sens*=1, se considera que todas las excitaciones de electrones se deben a procesos radiativos; *sens*=0.9 indica que sólo el 90% de las excitaciones se deben a este tipo de procesos. En este trabajo, puesto que estamos buscando el límite superior de eficiencia¹², su valor para todo lo que sigue será *sens*=1.
- 5.- Límites de integración: $emin=egap$ y $emax=1000*emax$.

Con todos estos parámetros configurados en el programa, obtenemos los resultados que se muestran las figuras **Fig.12a, b, c**, **Fig.13** y **Fig.14**:

¹¹ Existen varios procesos no radiativos que pueden provocar excitación electrónica. Algunos procesos de este tipo sería excitaciones Auger, excitaciones a través de estados introducidos en el gap por impurezas en el cristal ó excitaciones multifonónicas (interacciones entre los electrones y los átomos del cristal).

¹² Tecnológicamente habrá que buscar materiales o soluciones constructivas que maximicen este parámetro hasta su valor máximo *sens*=1, pero para obtener la eficiencia teórica máxima basándonos en primeros principios, no se consideran este tipo de pérdidas.

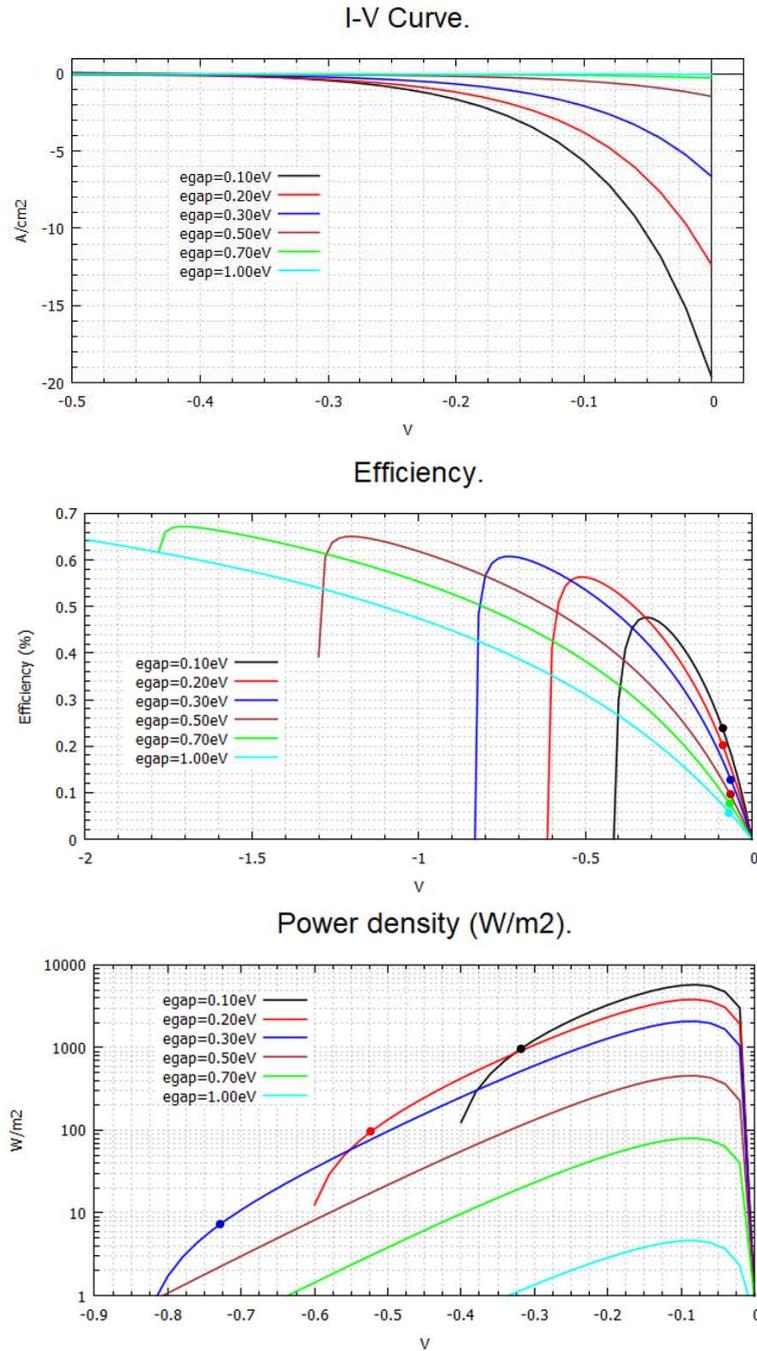


Fig.12a b, c. Célula TRC. Característica I-V y variación de la Eficiencia y la Potencia en función del voltaje. Se marcan en las gráficas correspondientes los puntos de máxima eficiencia (MEP) y máxima potencia (MPP). $T_a=300K$, $T_c=100K$.

Fig.13. TRC: Variación de potencia y eficiencia máximas en función del gap. $\mu VC = -2.5 * e_{gap}$, $T_a = 300K$, $T_c = 1000K$.

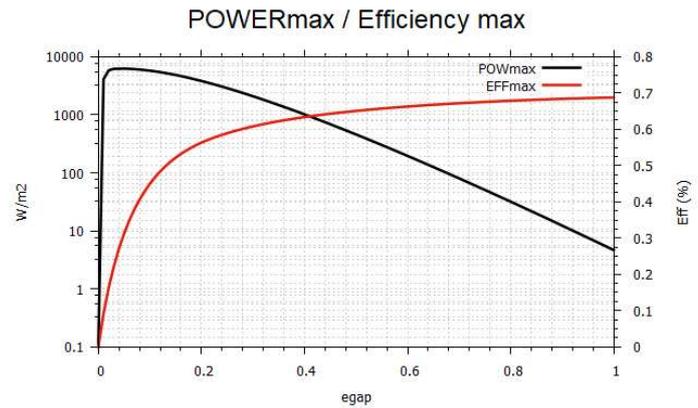
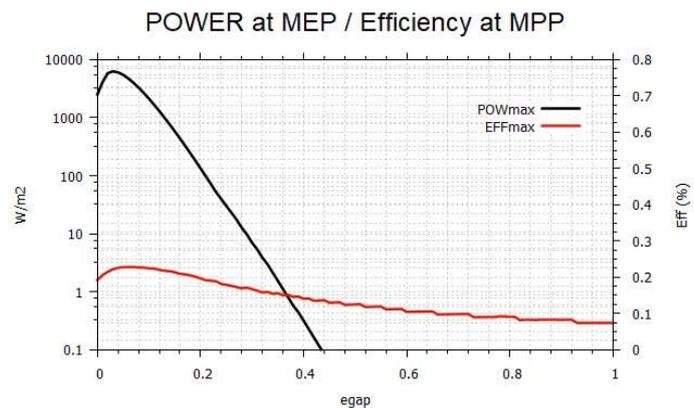


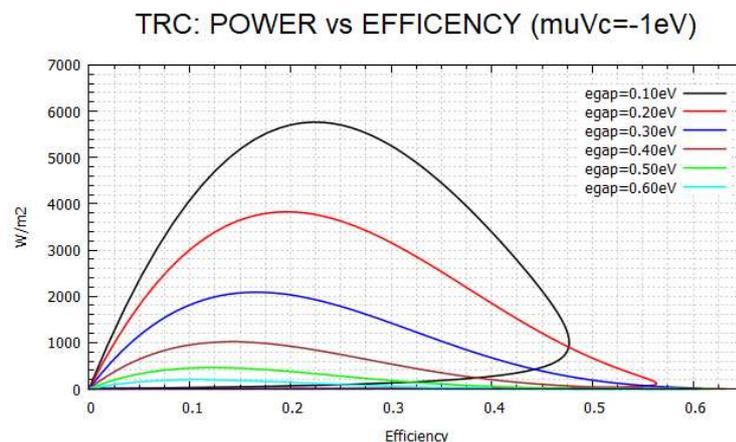
Fig.14. TRC: Variación de potencia y eficiencia máximas en función del gap. $\mu VC = -2.5 * e_{gap}$, $T_a = 300K$, $T_c = 1000K$.



Como se puede comprobar, los resultados obtenidos son exactamente los mismos que los obtenidos en el trabajo de referencia. Se puede, por tanto, dar por válida la herramienta de cálculo.

No entraremos a discutir ni a ampliar los resultados obtenidos para una célula TRC de gap simple, porque el objetivo del presente trabajo se centra en dispositivos con banda intermedia. Sin embargo, ampliamos el estudio del trabajo de R. Strandberg para más valores de e_{gap} y calculamos la gráfica de la **Fig.15** que muestra la variación de la potencia máxima vs la eficiencia. Estos resultados adicionales permitirán comparar las células IBTRC con las TRC de forma más detallada.

Fig.15. Característica potencia-eficiencia para varios valores del e_{gap} de una TRC con $T_a = 300K$, $T_c = 1000K$.



C. Potencia y eficiencia para una TRC con banda intermedia.

Una vez que hemos asegurado que los principios físicos, incluidas las simplificaciones, los parámetros que definen el sistema (TRC + fuente de calor + entorno) y el método de cálculo que estamos usando son correctos, pasamos a presentar los resultados obtenidos para una célula IBTRC teórica¹³.

Las condiciones de la IBTRC analizada son las siguientes:

- 1.- Temperatura del ambiente y de operación de la célula: $T_a=300\text{K}$, $T_c=100\text{K}$
- 2.- Valor del gap de energía: $egap$ variable entre 0.1eV y 1 eV.
- 3.- Tensión entre contactos de la célula: V variable entre -1.0V y 0V
- 4.- Los coeficientes de transición entre BV a BC, BV a BI y BI a BC se consideran todos 1 (todos los procesos de excitación electrónica son radiativos).
- 5.- Posición de la BI variable: α entre 0.0 y 0.5.

Usando las expresiones anteriores, e imponiendo la condición de que la tensión entre terminales de la célula se reparte proporcionalmente a los valores de μ_H y μ_L , podemos generar las mismas gráficas que calculamos para la célula TRC: densidad de corriente total suministrada por la célula, potencia y eficiencia, variando la tensión entre terminales y para un valor concreto de $egap$ y α . Estos resultados se muestran en la **Fig.16a, b y c**. Por simple comparación con los resultados de la TRC (línea punteada azul) se comprueba que, para cualquier valor de V , tanto $|J|$, como P y como η mejoran sustancialmente por la inclusión de la banda intermedia. Podemos comparar los valores máximos en la TABLA 1:

	$J_{\text{short_circuit}} (\text{A}/\text{cm}^2)$	$P_{\text{max}} (\text{W}/\text{m}^2)$	Eff_{max}
TRC	-12.356	3825.433	0.5568
IBTRC	-18.192	6378.748	0.6328
IBTRC/TRC	1.472	1.667	1.136

TABLA 1. Resultados máximos obtenidos para TRC ($egap=0.2eV$) e IBTRC ($egap=0.2eV$, $\alpha=0.4$)

¹³ Las gráficas que presentan los mismos parámetros en células TRC y IBTRC, se muestran a la misma escala y con los mismos colores correspondientes a las mismas variables. Esto facilita la comparación de los resultados para ambos tipos de células.

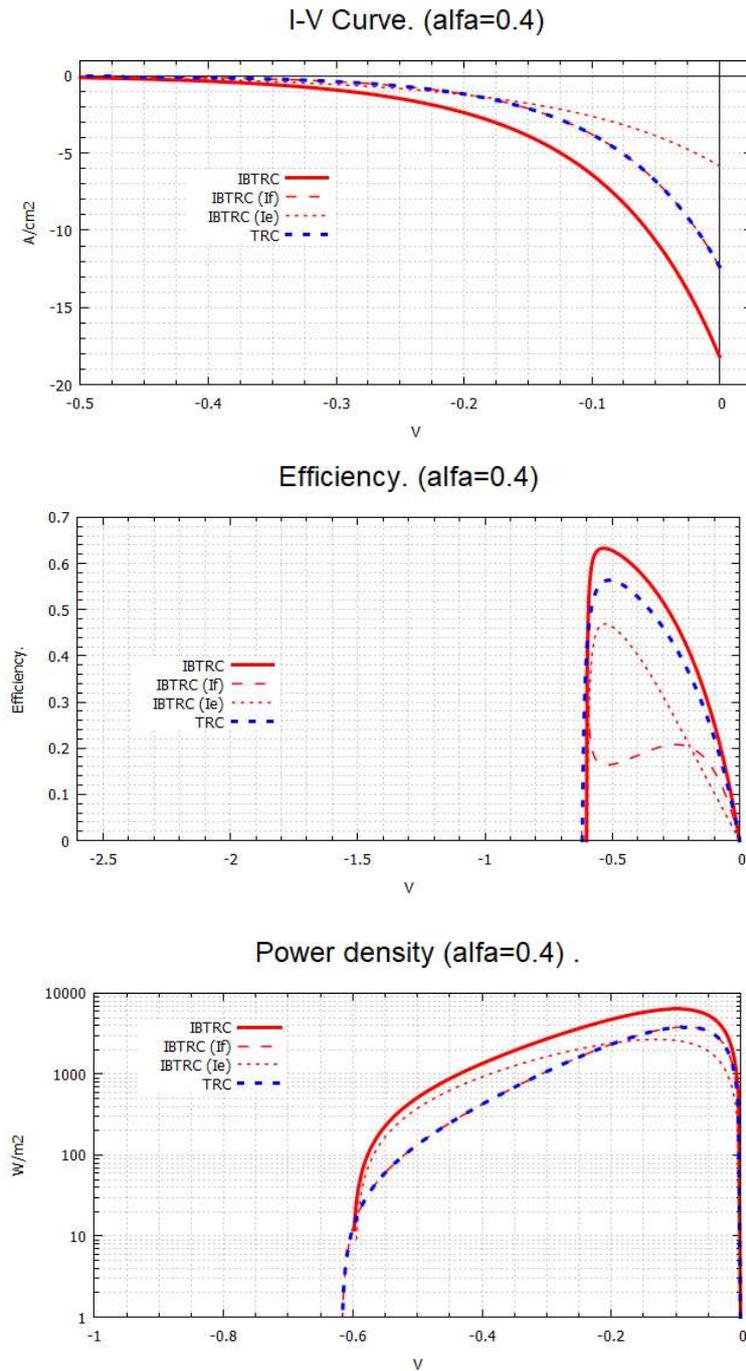


Fig.16a, b, c. Resultados para una célula IBTRC con parámetros $egap=0.2eV$, $\alpha=0.4$, $\mu_{VC}=0.6eV$, $T_a=300K$, $T_c=1000K$. Se presentan las características I-V, eficiencia y potencia suministrada indicando la componente debida a transiciones directas BV a BC (If) y a través de la BI (Ie). Como era de esperar, la componente If coincide con la característica de una TRC sin banda intermedia (línea azul discontinua).

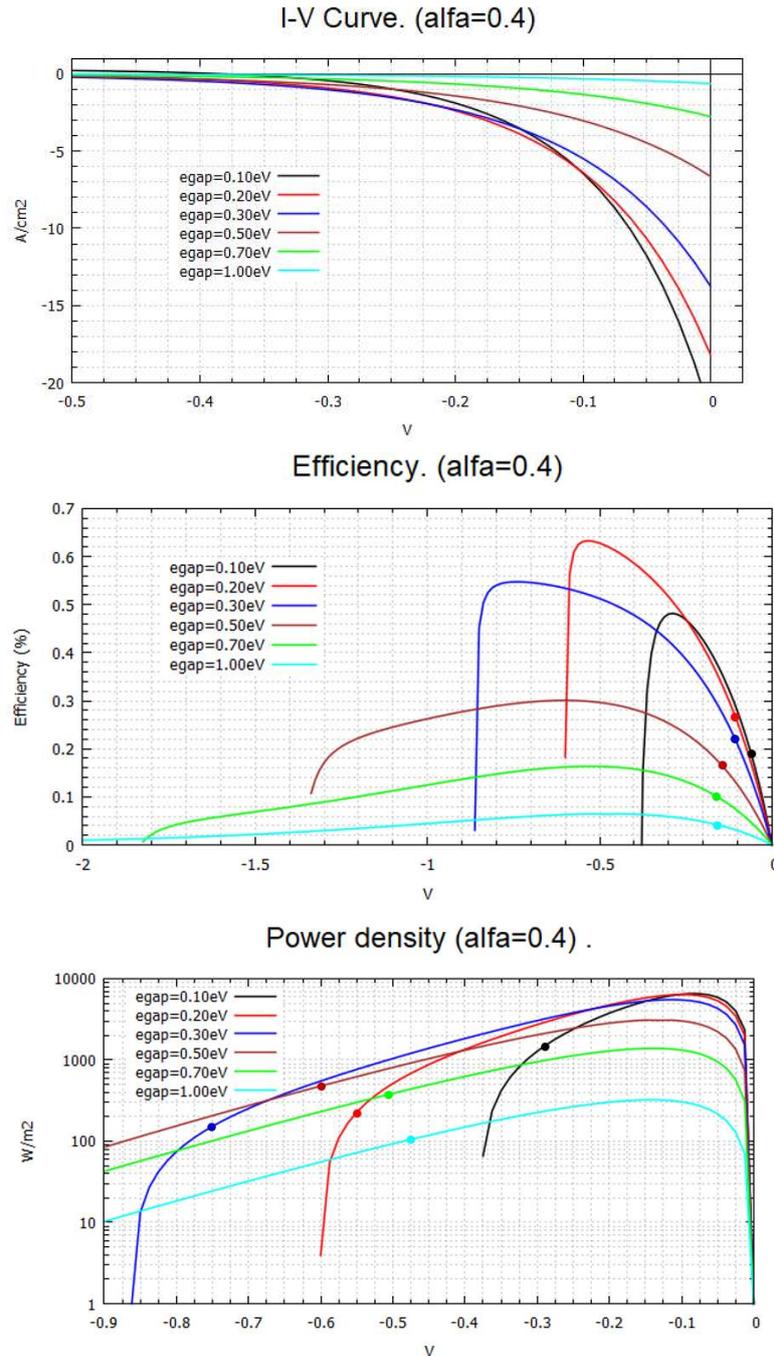


Fig.17a, b, c. Variación de las características de una IBTRC en función de la tensión y para varios valores de $egap$. ($\alpha=0.4$, $\mu_{VC}=-2.5eV$, $T_a=300K$, $T_c=1000K$)

Se presenta en las **Fig.17a, b, c** el comportamiento de la célula ante variaciones de la anchura del $egap$. Se observa que la densidad de corriente decrece monótonicamente con la anchura del $egap$ y para cualquier valor de V . Esta variación se produce más claramente en situaciones de cortocircuito $V = 0$. El rendimiento máximo no tiene una variación monótona con el $egap$: crece según aumenta $egap$, hasta un valor

aproximado de $egap=0.2\text{eV}$, para decrecer después. Se produce por tanto un valor máximo en torno a $egap=0.2\text{eV}$. Respecto a la potencia máxima, podemos aproximar que disminuye monotonamente según aumenta el $egap$, y cada vez más rápido.

Resulta interesante representar la variación de la potencia máxima vs la eficiencia máxima. En la **Fig.18** se aprecia como disminuye de forma monótona la potencia máxima y como se produce un máximo de eficiencia máxima para $egap=0.2\text{eV}$.

En el estudio de la TRC de gap simple comentamos que los puntos de MEP y MPP se encuentran separados, a diferencia de lo que ocurre en las células FV en donde coinciden completamente. Esto queda de manifiesto en la **Fig.15** para una célula TRC de gap simple. En la **Fig.18** se aprecia el mismo efecto, lo cual era de esperar. En efecto, la inclusión de una banda intermedia se puede interpretar como el montaje en paralelo de dos fuentes de corriente distintas (dos TRC de gap simples), pero que evidentemente deben obedecer a los mismos primeros principios: es de esperar entonces que el funcionamiento de una IBTRC sea muy similar al de una TRC y por tanto que los puntos de máxima eficiencia y máxima potencia estén separados¹⁴. Este hecho también queda corroborado por los resultados obtenidos tanto para TRC como para IBTRC que se presentan a continuación al estudiar la variación respecto a la temperatura de la célula.

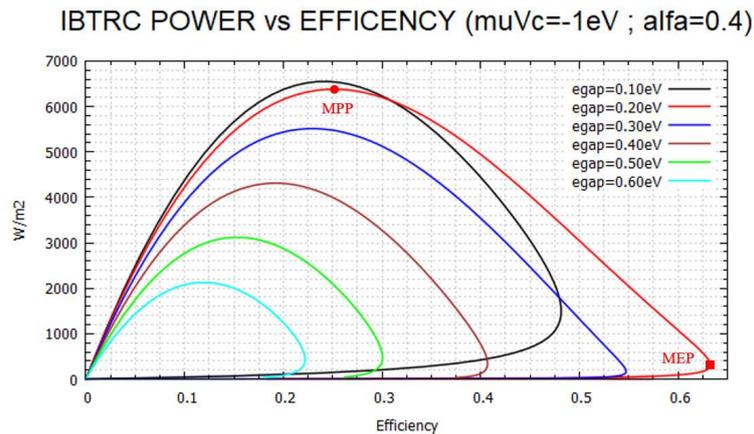


Fig.18. Característica potencia-eficiencia para varios valores del $egap$ de una IBTRC con $\alpha=0.4$, $T_a=300\text{K}$, $T_c=1000\text{K}$. Barrido de tensión en terminales IBTRC: $V=0\text{V} \dots -1\text{V}$

¹⁴ Este resultado que parece lógico, está en contradicción con los resultados que se presentan por Lin, C. *et al.* (ver Fig.5) en ^[5].

En las gráficas mostradas en las **Fig.19a, b, c** se observa como aumenta la corriente, potencia y rendimiento con la temperatura. Este aumento monótono (aunque no igual para todos los valores de V) era de esperar, puesto que el número de electrones que se desexcitarán hasta la BI ó BV desde la BC serán tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia de temperatura de la célula con el ambiente. Se muestra en líneas punteadas el comportamiento de una célula RTC básica comprobándose a simple vista que las variaciones son muy similares.

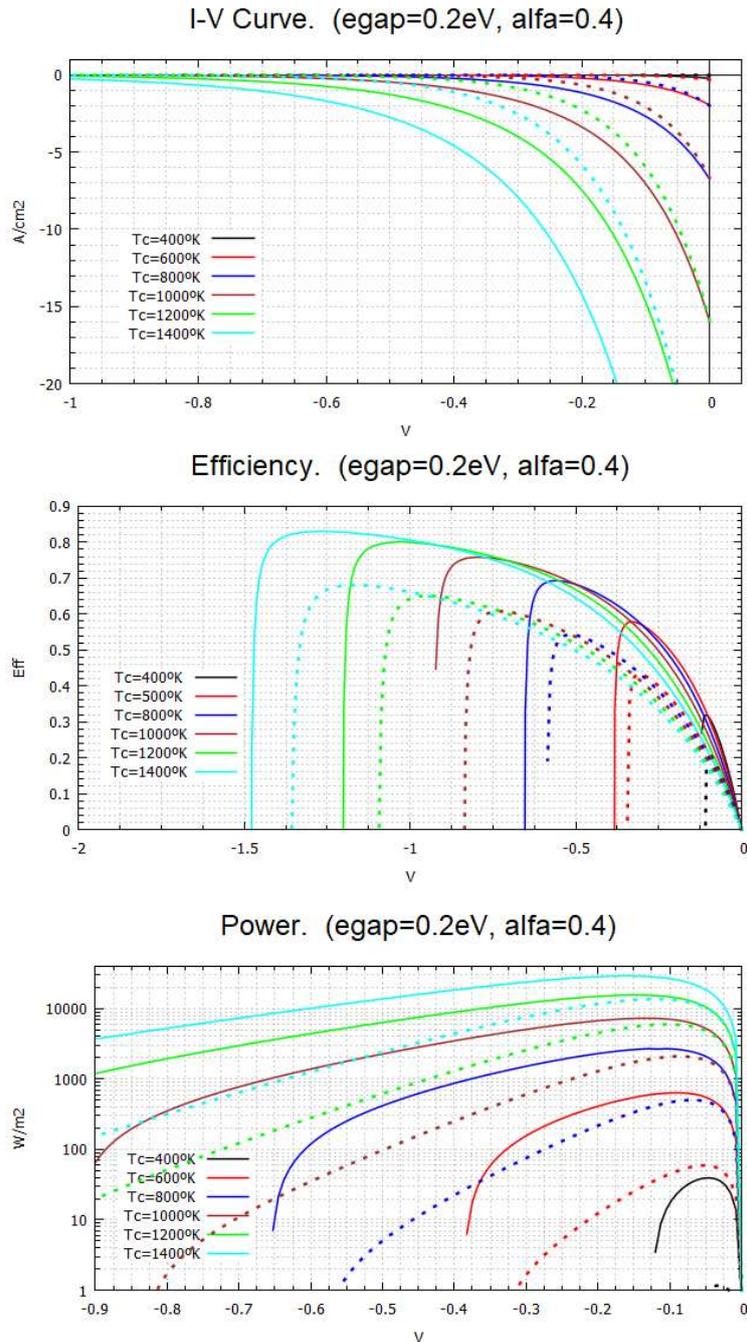


Fig.19a, b, c. Resultados para una célula IBTRC con parámetros $egap=0.2eV$, $\alpha=0.4$, $T_a=300K$. Se presentan las características I-V, eficiencia y potencia suministrada. Las líneas punteadas corresponden a los resultados de una TRC de gap simple.

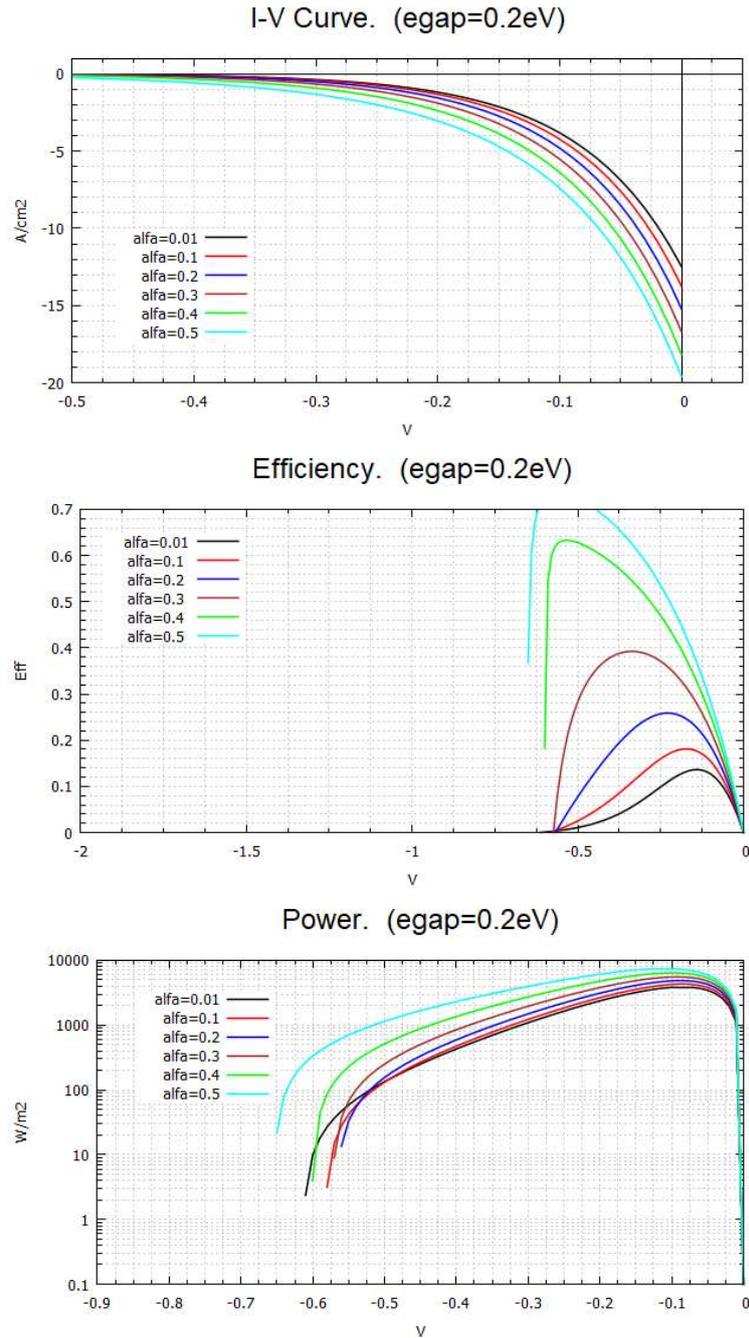


Fig.20a, b, c. Variación de las características de una IBTRC en función de la tensión y para varios valores de la posición de la banda intermedia. Egap=0.2eV, $T_a=300K$, $T_c=1000K$.

Otra variación importante en el comportamiento de la célula que cabe estudiar, se refiere a la variación de las propiedades de trabajo frente a la posición de la banda intermedia. De nuevo, los resultados obtenidos que se muestran en las **Fig.20a, b, c** presentan un comportamiento monótono: aumentando α , hasta el límite de $\alpha=0.5$ y para todos los valores de V , todos los parámetros mejoran significativamente, aunque no por igual para todo V .

Fig.21. Variación de potencia y eficiencia máximas en función de la posición de la banda intermedia. $E_{gap}=0.2eV$, $\mu VC=-2.5*egap$, $T_a=300K$, $T_c=1000K$.

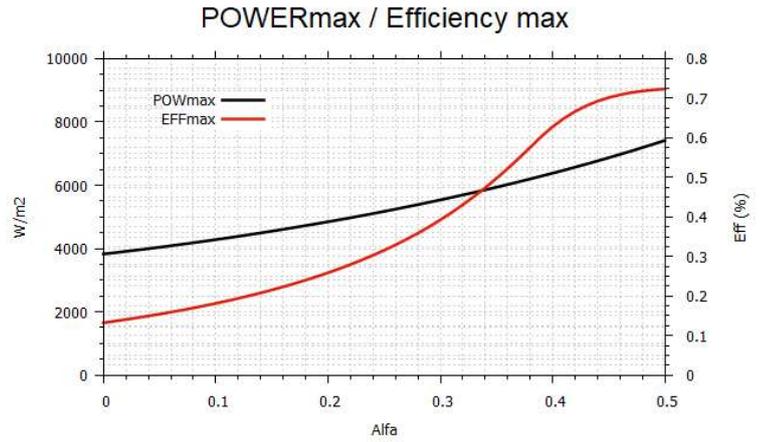


Fig.22. Variación de potencia y eficiencia máximas en función del gap. $\alpha=0.4$, $\mu VC=-2.5*egap$, $T_a=300K$, $T_c=1000K$.

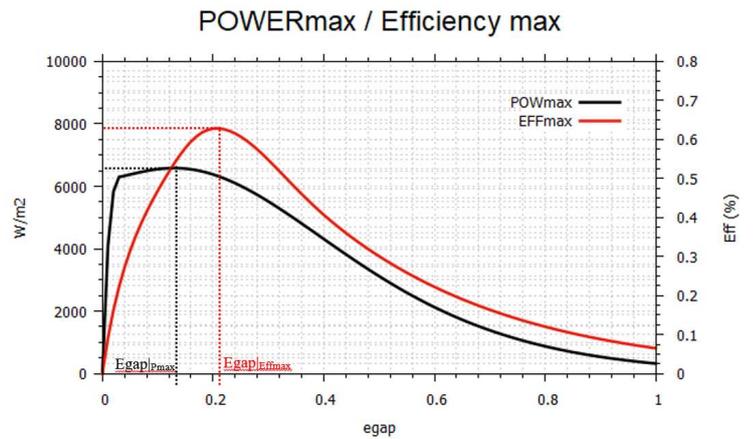


Fig.23. Variación de la potencia en el punto MEP y de la eficiencia en el punto MPP en función de alfa. $E_{gap}=0.2eV$, $\mu VC=-2.5*egap$, $T_a=300K$, $T_c=1000K$.

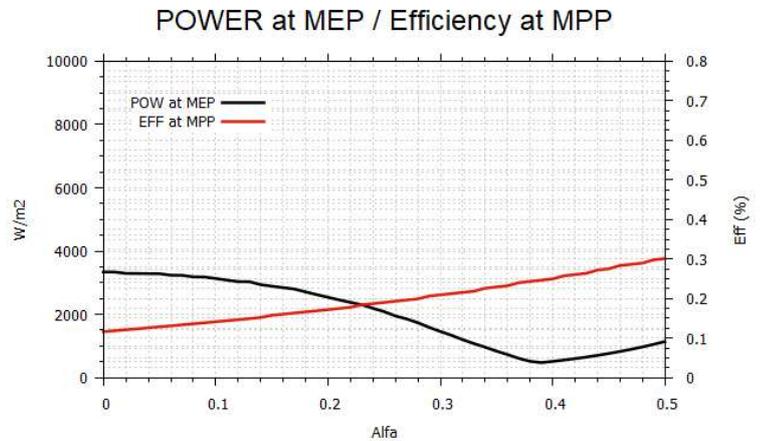
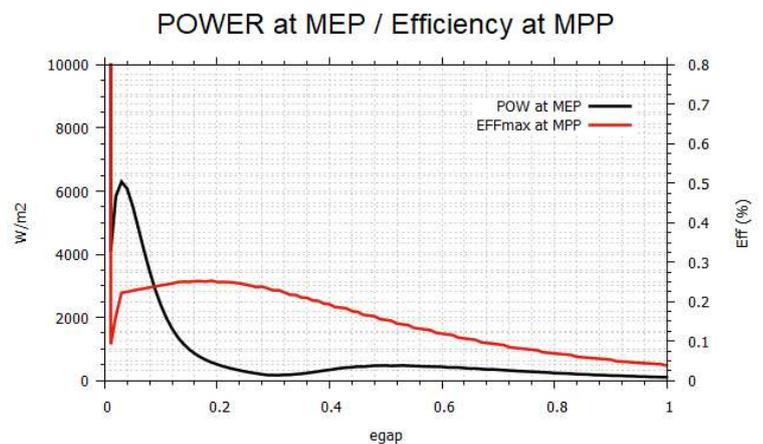


Fig.24. Variación de la potencia en el punto MEP y de la eficiencia en el punto MPP en función de egap. $\alpha=0.4$, $\mu VC=-2.5*egap$, $T_a=300K$, $T_c=1000K$.



Se realizan los cálculos para estudiar la variación de la potencia máxima y la eficiencia máxima en función del valor de α y en función del valor del *egap* y de la eficiencia y la potencia en los puntos MPP y MEP. Obtenemos las gráficas de las **Fig.21** a **Fig.24**. De las *Fig.21* y *Fig.22* se pueden sacar dos conclusiones importantes: 1) un valor elevado de α siempre mejora tanto la potencia máxima como la eficiencia máxima y 2) con un *egap* en torno a 0.2eV la célula proporciona unos valores muy cercanos al máximo de potencia y de eficiencia.

VII. Discusión.

En este punto ya se dispone de todos los datos necesarios para determinar las regiones de funcionamiento óptimo del dispositivo. Esto se reduce a determinar los valores óptimos de los parámetros que influyen en la densidad de corriente, densidad de potencia y eficiencia. Podemos representar el funcionamiento del sistema con la siguiente expresión¹⁵:

$$(I, P, Eff) = f_{1,2,3}(V, Egap, T_c, \alpha)$$

Resumiendo como varía cada una de estas tres “funciones”:

I es una función monótona de V: $V \downarrow \Rightarrow |I| \uparrow$

I es una función monótona de Egap: $Egap \downarrow \Rightarrow |I| \uparrow$

I es una función monótona de T_c: $T_c \uparrow \Rightarrow |I| \uparrow$

I es una función monótona de α : $\alpha \uparrow \Rightarrow |I| \uparrow$

P es una función NO monótona de V: existe un máximo para valor óptimo de V.

P es una función monótona de Egap: $Egap \downarrow \Rightarrow |P| \uparrow$

P es una función monótona de T_c: $T_c \uparrow \Rightarrow |P| \uparrow$

P es una función monótona de α : $\alpha \uparrow \Rightarrow |P| \uparrow$

Eff es una función NO monótona de V: existe máximo para un valor óptimo de V.

Eff es una función NO monótona de Egap: existe máx. para valor óptimo de Egap.

Eff es una función monótona de T_c: $T_c \uparrow \Rightarrow |Eff| \uparrow$

Eff es una función monótona de α : $\alpha \uparrow \Rightarrow |Eff| \uparrow$

Con estas dependencias, se puede asegurar que cuanto mayor sea α y T_c, sin llegar a comprometer la integridad estructural de la célula, mejor serán todas las prestaciones. Es decir, el sistema a optimizar ahora se reduce a estudiar ahora:

$$(I, P, Eff) = f_{1,2,3}(V, Egap) \Big|_{\substack{T_c \text{ max} \\ \alpha=0.5}}$$

Supongamos $V=cte$. Como $P=VI$, los incrementos de densidad de corriente y densidad de potencia serán proporcionales, con lo que el sistema aún se puede reducir:

$$(P, Eff) = f_{1,2,3}(Egap) \Big|_{\substack{T_c \text{ max} \\ \alpha=0.5 \\ V=cte}}$$

¹⁵ Consideramos T_a=300K, constante para todos los cálculos en el presente trabajo.

A partir de la **Fig.22** vemos que un valor en torno a 0.2eV para $egap$ se encuentra muy próximo al valor que optimiza la densidad de potencia y a la vez al que optimiza la eficiencia: la zona óptima para $egap$ se encuentra comprendida entre $Egap|_{Pmax}$ y $Egap|_{Effmax}$.

Supongamos ahora $egap=cte$. Es sistema será: $(P, Eff) = f_{1,2,3}(V) \Big|_{\substack{T_c = \max \\ \alpha = 0.5 \\ egap = 0.2}}$

A partir de la **Fig.18** podemos llegar a un compromiso entre densidad de potencia y eficiencia. Ese punto de trabajo se encontrará situado en el tramo superior entre los puntos MPP y MEP.

Evidentemente, este análisis se ha realizado sin consideración alguna de necesidades de diseño. La solución planteada es la que proporciona la mayor eficiencia y potencia, sin considerar las necesidades del circuito externo en cuanto a corriente ni tensión en los terminales de la célula. Las necesidades concretas del circuito externo pueden hacer que la zona de funcionamiento óptimo de la célula sea distinta, ó que en determinados casos se busque obtener una potencia mayor aún a costa de perder eficiencia ó viceversa. En este sentido, es conveniente resaltar la gran “distancia” existente entre los puntos MPP y MEP: si se busca la máxima eficiencia, será a costa de obtener una potencia más reducida, y viceversa.

Con todas estas consideraciones, simulamos la IBTRC en condiciones dentro de la zona óptima de operación. Es decir, se fijan los siguientes parámetros:

$$T_c=1000K, T_a=300K, egap=0.2Ev, \alpha=0.5$$

y se obtienen los resultados que se muestran en las **Fig.25a, b, c, d**.

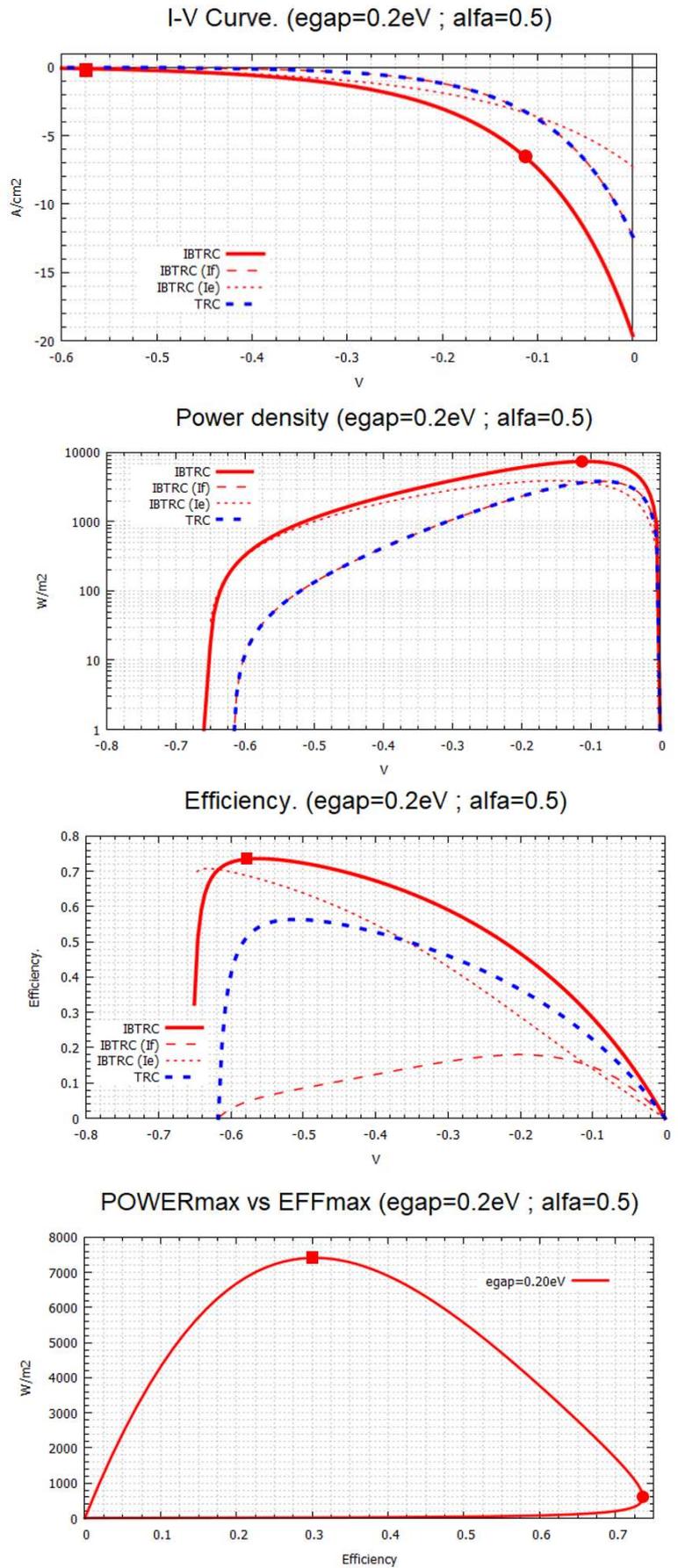
Las mejoras en densidad de corriente, de potencia y eficiencia que se obtienen para los valores máximos respecto de los obtenidos para una célula TRC de gap simple se resumen en la Tabla 2.

	$J_{short_circuit} (A/cm^2)$	$P_{max} (W/m^2)$	Eff_{max}
TRC	-12.356	3825.382	0.5635
IBTRC	-19.614	7414.281	0.7360
IBTRC/TRC	1.587	1.938	1.306

Tabla2. Comparativa entre los valores de las densidades de corriente, de potencia y del rendimiento entre una IBTRC operando en condiciones óptimas ($egap=0.2Ev, \alpha=0.5$) con $T_c=1000K$ y $T_a=300K$, vs los obtenidos con una TRC de gap simple operando en las mismas condiciones.

Fig.25. Resultados para una IBTRC operando en condiciones óptimas: $egap=0.2eV$, $\alpha=0.5$, $T_a=300K$, $T_c=1000K$. La línea azul discontinua muestra los mismos resultados para una TRC de gap simple. El círculo muestra el MPP y el cuadrado el MEP.

MPP: $7414.3W/m^2$, $-0.109V$, $-6.79A/cm^2$
 MEP: 73.60% , $-0.561V$, $-0.11A/cm^2$



VIII. Conclusiones.

Aplicando el modelo de balance detallado, se han deducido las expresiones para la densidad de corriente, densidad de potencia y eficiencia de un nuevo modelo de célula termoradiativa, que mejora sensiblemente las prestaciones hasta ahora calculadas para las TRC de gap simple.

El nuevo modelo de TRC incluye una banda de energía estrecha en el gap de energía de la unión PN. Esta banda intermedia actúa a modo de “escalón” permitiendo que los electrones menos energéticos sean capaces de cruzar el gap entre la BC y la BV, incrementando la corriente que la célula puede proporcionar.

Para dispositivos con $e_{gap}=0.2\text{eV}$ y con la BI situada a 0.1eV dentro del gap, la POD de una célula IBTRC puede llegar a ser 1.94 veces superior a la suministrada por una TRC de gap simple alcanzándose, en las mejores condiciones, valores de 7.4 KW/m^2 . La eficiencia también aumenta en una proporción de 1.31, llegándose a alcanzar valores máximos del 73.6%.

Se han presentado los criterios de selección/ajuste de parámetros críticos útiles a la hora de configurar de forma óptima su funcionamiento. Se ha encontrado que los puntos MPP y MEP se producen en zonas de funcionamiento muy separadas. Este hecho, en diseños prácticos, supone que habrá que buscar una solución que prime la optimización de uno frente al otro.

Aunque en células FV los puntos de MPP y MEP coinciden, esto no ocurre así en TRCs [2, 3]. Basándonos en los principios de funcionamiento, tampoco debería ocurrir en las IBTRCs. Este hecho aparece claramente reflejado en los resultados obtenidos, pero existe cierta discrepancia en los resultados de [6]. Sería conveniente profundizar en las ideas y los cálculos que nos llevan a esa discrepancia.

Referencias.

- [01] Byrness, Blanchard, Capasso. “***Harvesting renewable energy from Earth’s mid-infrared emissions***” *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, vol. 111, no. 11, pp. 3927–3932, 2014.
 - [02] Rune Strandberg. “***Theoretical efficiency limits for thermoradiative energy conversion***”. *J. Appl. Phys.* 117, 055105 (2015).
 - [03] Rune Strandberg. “***Heat to electricity conversion by cold carrier emissive energy harvesters***”. *J. Appl. Phys.* 118, 215102 (2015).
 - [04] Julio J. Fernández. “***Thermoradiative Energy Conversion With Quasi-Fermi Level Variations***”. *IEEE Transactions on electron devices*. Volume 64, Issue: 1, Jan. 2017
 - [05] Lin, C.; Wang, B.; Teo, K.H.; Zhang, Z. “***Performance comparison between photovoltaic and thermoradiative devices***”. MITSUBISHI ELECTRIC RESEARCH LABORATORIES, TR2017-211 December 2017.
 - [06] Zhuolin Ye, Wanli Peng, Shanhe Su, and Jincan Chen. “***Intermediate Band Thermoradiative Cells***”. *IE EE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, oct. 2018.
 - [07] Antonio Luque, Antonio Martí and Colin Stanley. “***Understanding intermediate-band solar cells***”. *Nature Photonics* · February 2012.
 - [08] William Shockley and Hans J. Queisser.” ***Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells***”. *J. Appl. Phys.* 32, 510 (1961).
 - [09] M. A. Green. “***Third Generation Photovoltaics***”. Springer 2003, 2006.
 - [10] A. Luque, S. Hegedus. “***Handbook of Photovoltaic Science and Engineering***”. Wiley. ISBN 0-471-49196-9, 2003.
 - [11] T. Tiedje, E. Yablonovitch, G. D. Cody, B. G. Brooks. “***Limiting Efficiency of Silicon Solar Cells***”. *IE EE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, VOL. ED-31, NO. 5, MAY 1984.
 - [12] P. Würfel. “***The chemical potential of radiation***”. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15 (1982) 3967-3985.
 - [13] A. Luque, A. Martí, “***Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels***,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, n. 26, Jun 1997.
-