

# Optično in električno modeliranje elektrokemijskih sončnih celic

Marko Berginc, Miha Filipič, Benjamin Lipovšek, Andrej Čampa

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za elektrotehniko, Tržaška 25, 1000 Ljubljana, Slovenija  
E-pošta: marko.berginc@fe.uni-lj.si

**Povzetek.** Po pregledu principov delovanja različnih tipov fotonapetostnih sončnih celic sta v delu podrobno predstavljena optični in električni model elektrokemijskih sončnih celic. Optični model je zasnovan na enodimenzionalnem semikoherentnem optičnem simulatorju *SunShine*. V njem je nanoporozna aktivna plast modelirana kot medij z učinkovitim razprševanjem svetlobe na sprednji in zadnji plasti z uporabo učinkovite hrapavosti. Pri električnem modelu je aktivna plast obravnavana kot psevdohomogena plast, pri čemer transport prostih elektronov in ionov poteka prek difuzije. Vhodni parametri, kot tudi glavni izgubni mehanizmi, so bili za oba modela določeni iz optičnih in električnih meritev dveh elektrokemijskih sončnih celic na podlagi ionskih tekočin z debelino aktivne plasti 7 in 14  $\mu\text{m}$ .

**Ključne besede:** elektrokemijske sončne celice, modeliranje, simulacije

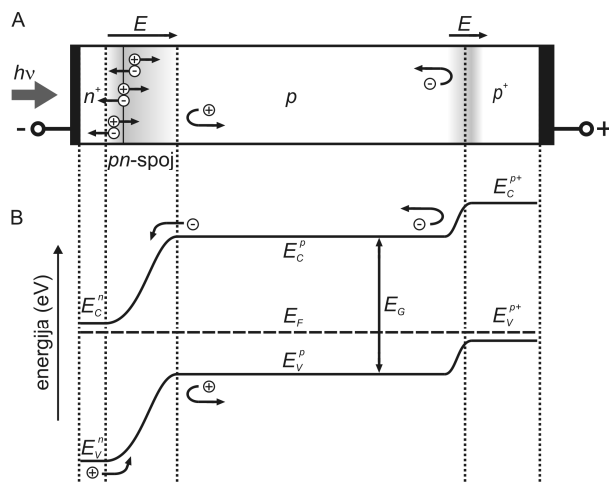
## Optical and Electrical Modeling and Characterization of Dye-Sensitized Solar Cells

Optical and electrical modeling of dye-sensitized solar cells (DSSCs) is presented. The optical model is based on one-dimensional semi-coherent optical simulator *SunShine* in which the nanoporous active layer is successfully modeled as an effective medium layer with effective scattering of light at its front and back surface interface using effective roughness. The electrical model is based on a pseudo-homogeneous active layer using diffusion transport equations for free electron and ions transport. In both models, the input parameters are extracted from the measured performance of the used test devices and the main optical and electrical losses are quantitatively identified for the two ionic-liquid-based DSSC structures having a 7 or 14  $\mu\text{m}$  thick active layer.

## 1 UVOD

V današnjem svetu potreba po električni energiji iz dneva v dan narašča. Pri pridobivanju električne energije se izrabljajo predvsem fosilna goriva v termoelektarnah (nafta, zemeljski plin, premog,...) in jedrska goriva v nuklearnih elektarnah, vendar vsi ti viri onesnažujejo okolje, hkrati pa so njihove zaloge omejene. Da bi omejili onesnaževanje Zemlje in se izognili problemu omejenosti zalog konvencionalnih goriv, se čedalje bolj uresničuje namera o uporabi obnovljivih alternativnih virov energije. Znanih je več vrst alternativnih virov oz. načinov pridobivanja električne energije: hidroelektarne, vetrne elektarne, elektarne, ki izrabljajo morsko valovanje oz. plimovanje, elektarne na geotermalne vire, elektarne na biomaso in ne nazadnje so čedalje bolj uveljavljene

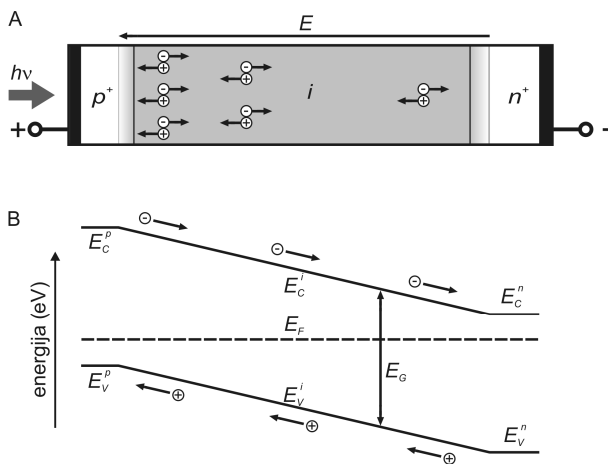
tudi sončne fotonapetostne elektrarne, ki neposredno pretvarjajo sončno energijo v enosmerno električno energijo. Temeljni gradniki sončnih elektrarn so fotonapetostni (PV) moduli, v njih pa sončna celica, v kateri poteka neposredna energijska pretvorba svetlobne energije v električno. Na splošno sončne celice delimo na konvencionalne in tankoplastne.



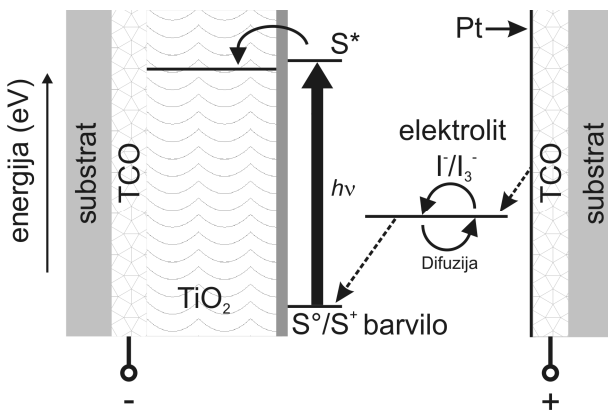
Slika 1: Prerez (A) in energijski nivoji (B) c-Si sončne celice

Med tipične predstavnike konvencionalnih sončnih celic spada sončna celica iz kristalnega silicija. Njena zgradba v prerezu (običajne debeline okoli 200  $\mu\text{m}$ ) in energijski nivoji so prikazani na sliki 1. Plast  $n^+$  je zelo tanka (le nekaj  $\mu\text{m}$ ) in ne pripomore bistveno h generaciji toka. Večina svetlobe se absorbira v veliko

debelejši  $p$ -plasti. Osiromašeno področje na  $np$ -spoju ustvarja vgrajeno električno polje, ki skrbi za ločevanje svetlobno generiranih nosilcev.  $p$ -plasti na sprednji strani povzroči vpetje koncentracije (manjšinskih) generiranih elektronov  $n_p$  na robu osiromašene  $p$ -plasti (koncentracija je odvisna od priključene napetosti na sončni celici). Zaradi vpetja koncentracije difundirajo svetlobno generirani prosti elektroni proti  $np$ -spoju, kjer jih električno polje povleče v  $n^+$ -plast. Podobno velja za svetlobno generirane vrzeli v  $n$ -plasti, kar skupaj rezultira v kratkostični tok sončne celice. Zaradi različnih velikosti celic ga normiramo na površino celice in ga podajamo kot kratkostično tokovo gostoto ( $J_{SC}$ ).



Slika 2: Prez (A) in energijski nivoji (B) tankoplastne  $p$ - $i$ - $n$  a-Si sončne celice



Slika 3: Prez strukture in energijski nivoji elektrokemijske sončne celice

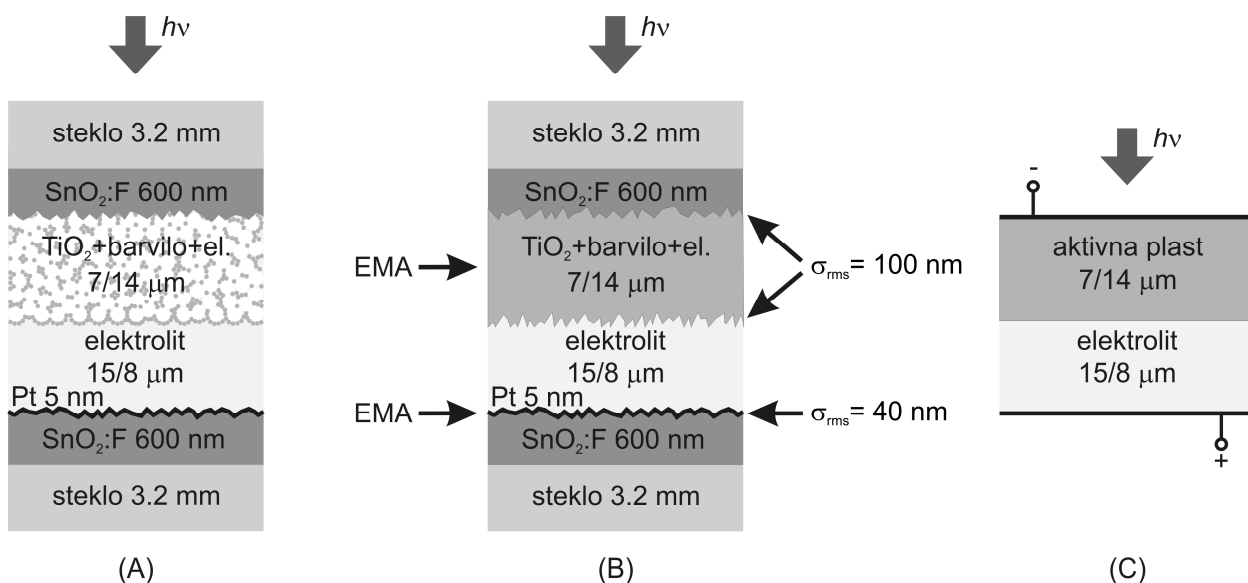
Pri zunanji priključeni prevodni napetosti se točka vpetja  $n_p$  na robu osiromašene plasti zveča, kar povzroči znižanje gradienta krajevnega poteka  $n_p$  in vodi v zmanjšanje toka skozi sončno celico. Ko je zunanja napetost dovolj visoka (napetost odprtih sponk,  $U_{OC}$ ), je gradient  $n_p$  na robu osiromašene plasti enak 0 in tok ne teče. Poleg  $np$ -spoja na sprednji strani imajo c-Si sončne celice po navadi na zadnji strani močno dopirano

$p^+$ -plast, namenjeno dobremu ohmskemu kontaktu, hkrati pa ustvari energijsko bariero in s tem vgrajeno električno polje, ki zavira odtekanje manjšinskih elektronov na zadnji strani. Obe vgrajeni polji na obeh robovih celice si je mogoče predstavljati kot selektivni membrani za zbiranje prostih elektronov oz. vrzeli.

Prednost konvencionalnih sončnih celic je njihova visoka učinkovitost pretvorbe sončne energije v električno, zato so tovrstne celice najpogosteje uporabljene. Največja slabost se skriva v veliki porabi materiala in energije pri njihovi izdelavi. Čeprav je trenutno na trgu surovin presežek kristalnega silicija, je veliko raziskav usmerjenih v tankoplastne sončne celice. Na račun nižjih procesnih temperatur so tankoplastne celice praviloma cenejše, a vsebujejo materiale nepravilnih kristalnih ali amorfnih struktur. To povzroča dodatne izgube (rekombinacije) pri delovanju in posledično manjšo učinkovitost pretvorbe kot pri konvencionalnih sončnih celicah. Drugačne optične lastnosti tankoplastnih materialov omogočajo veliko učinkovitejšo absorpcijo vpadne svetlobe, kar dopušča uporabo veliko tanjših aktivnih plasti (njihove debeline običajno ne presegajo debeline  $1 \mu\text{m}$ ), kar zmanjša porabo materiala in energije pri njihovi izdelavi.

Tipičen predstavnik tankoplastnih sončnih celic je amorfno silicijeva sončna celica (a-Si), katere prerez in energijski nivoji so prikazani na sliki 2. Sestavljena je iz tanjših  $p^+$  in  $n^+$ -plasti na obeh koncih in veliko debelejši  $i$ -plasti, kjer se glavnina vpadne svetlobe absorbira. V  $p$ - $i$ - $n$  strukturi se osiromašena plast s prostorskim nabojem razteza od ene do druge močno dopirane plasti, kar povzroči močno in konstantno električno polje prek celotne  $i$ -plasti. To polje razdvaja svetlobno generirane nosilce iz  $i$ -plasti, tj. pospešuje vrzeli proti  $p$ -plasti in sprednjemu kontaktu in elektrone proti  $n$ -plasti in zadnjemu kontaktu. Tako se v a-Si sončni celici poleg difuzijske pojavi tudi konduktivna komponenta toka. Ta močno izboljša delovanje sončne celice in zmanjšuje verjetnost rekombinacij, kar kljub uporabi manj kakovostnih materialov omogoča relativno velike zmogljivosti.

V zadnjem desetletju poteka veliko raziskav na novih tehnologijah tankoplastnih sončnih celic, kot so organske sončne celice in elektrokemijske sončne celice EKSC (angl. »Dye-Sensitized Solar Cells«). Pri organski sončni celici se za absorpcijo vpadne svetlobe uporabljajo še tanjše plasti (med 10 in 300 nm) na osnovi organskih materialov, medtem ko je EKSC sestavljena iz dveh elektrod, ki jima je skupen optično prepusten in električno prevoden substrat, tj. steklo ali polimerna folija, na katerega je nanesena tanka plast električno prevodnega in optično prosojnega oksida (TCO, angl. »transparent conductive oxide«), sliki 3 in 4A, ki je pri elektrokemijski sončni celici  $\text{SnO}_2:\text{F}$ . Sprednja (fotoaktivna) elektroda je na TCO plast nanesena nanoporozna  $\text{TiO}_2$  plast debeline do  $15 \mu\text{m}$ , ki jo sestavljajo med seboj dobro povezani  $\text{TiO}_2$  nanodelci,

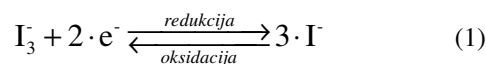


Slika 4: Prerez elektrokemijske sončne celice (A) ter uporabljeni strukturi pri optičnem (B) in električnem modeliranju celice (C)

veliko manjši kot 100 nm. Absorpcija vpadne svetlobe poteka na monomolekularni plasti organskega barvila, zasnovanega na rutenijevev kompleksu, ki je kemijsko vezan na površino TiO<sub>2</sub>. Druga (zadnja) elektroda je plast TCO, prevlečena s tanko plastjo platine (~5 nm), ki deluje kot katalizator redoks reakcije trijodidnega iona (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) v jodidni ion (I<sup>-</sup>). Prostor med obema elektrodama zapolnjuje elektrolit z redoks parom I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>, medtem ko tesnilo za zatesnitev celice pred zunanjimi vplivi deluje tudi kot distančnik in poskrbi za dobro mehansko trdnost celotne strukture.

Poleg specifične zgradbe EKSC se tudi njen princip delovanja močno razlikuje od drugih tipov sončnih celic (slika 3), predvsem zaradi odsotnosti vgrajenega električnega polja. Ob absorpciji fotonov molekula barvila, ki je vezana na plast TiO<sub>2</sub>, preide iz osnovnega (S<sup>0</sup>) v vzbujeno stanje (S\*), tj. prehod eksitona (par vrzel/elektron) iz najvišje zasedene molekulske orbitale (HOMO, angl. »Highest Occupied Molecular Orbital«) v najnižjo nezasedeno molekulske orbitale (LUMO, angl. »Lowest Unoccupied Molecular Orbital«). Sledi izredno hiter prenos prostega elektrona z energijskega nivoja LUMO v prevodni pas TiO<sub>2</sub>, molekula barvila preide v stanje S<sup>+</sup>. Prosti elektron nato s procesom difuzije prek mreže TiO<sub>2</sub> doseže srednjo plast TCO, medtem ko je konduktivna komponenta toka elektronov zaradi odsotnosti vgrajenega električnega polja v plasti TiO<sub>2</sub> zanemarljiva. Prosti elektron na zunanjem bremenu opravi koristno delo in zatem doseže zadnjo elektrodo. Pozitivno nabita molekula barvila se iz vzbujenega stanja (S<sup>+</sup>) povrne v osnovno stanje (S<sup>0</sup>) s prejemom elektrona, ki je rezultat oksidacije I<sup>-</sup> ionov v I<sub>3</sub><sup>-</sup> ione, enačba (1). Slednji se s procesom difuzije giblje proti zadnji elektrodi, kjer s pomočjo platine v vlogi katalizatorja in sočasnem dotoku elektronov iz zunanjega tokokroga poteče nasprotna redoks reakcija, enačba (1), t.j. redukcija I<sub>3</sub><sup>-</sup> ionov v I<sup>-</sup> ione. I<sup>-</sup> ioni se

nato z difuzijo gibljejo proti aktivni plasti in s tem sklenejo električni tokokrog EKSC. Kot vse sončne celice imajo tudi EKSC optične in električne izgube. Te opišemo kot rekombinacije svetlobno generiranih elektronov, ki večinoma potekajo med prostimi elektroni (na površini nanoporozne plasti TiO<sub>2</sub> ali srednje plasti TCO) in I<sub>3</sub><sup>-</sup> ioni v elektrolitu, enačba (1).



V pričujočem članku je predstavljeno modeliranje EKSC, ki je sestavljeno iz sklopljenega optičnega in električnega modela. Glavna izhodna funkcija optičnega simulatorja je valovno odvisen profil generacij prostih elektronov ob dani osvetlitvi, ki je vhodna funkcija za električni model. Vhodni parametri za oba modela bodo določeni iz merilnih rezultatov testnih struktur, medtem ko bodo simulacijski rezultati verificirani z merilnimi rezultati EKSC na osnovi ionskih tekočin s 7 in 14 μm debelo aktivno plastjo. Validiran in verificiran sklopljen optičen in električen model je neprecenljivo orodje za optimizacijo elektrokemijskih sončnih celic kot tudi za boljše razumevanje delovanja.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Pri izdelavi EKSC smo uporabili izboljšano pasto TiO<sub>2</sub> na osnovi Pechinijeve metode sol-gel, ki je bila z metodo sitotiska nanesena na plast TCO na steklenem substratu. Po termični obdelavi paste TiO<sub>2</sub> (1 h, 450 °C) so bile plasti TiO<sub>2</sub> čez noč namočene v raztopini etanola in barvila na osnovi rutenijevega kompleksa Ru(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilat)<sub>2</sub> (NCS)<sub>2</sub>. Zadnja elektroda je bila znova tanka plast TCO, nanesena na steklen substrat, na katero je bila dodatno napršen še tanka plast platine. Obe elektrodi smo zatesnili pred vplivi

okolice s 25  $\mu\text{m}$  debelo folijo Surlyn. Režo med obema elektrodama je zapolnil elektrolit, ki smo ga vbrizgali skozi dve predhodno izvrtani luknji v zadnji elektrodi. Za elektrolit smo uporabili mešanico dveh ionskih tekočin: 1-propil-3-metil-imidazolijev jodida in 1-etil-3-metil-imidazolijev tetracianoborata v volumskem razmerju 13:7, ob dodatku 0.2 M joda, 0.5 M 1-metilbenzimidazola in 0.1 M gvanidin tiocianata.

Optične meritve (prepuštnost, odbojnost) posameznih plasti in celotne EKSC smo pomerili s spektrometrom Lambda 950 (Perkin Elmer). Meritve so potekale v valovnem območju med 300 in 800 nm s korakom 5 nm. Za merjenje tokovno-napetostnih karakteristik ( $J$ - $U$ ) pod standardnimi testnimi pogoji (25  $^{\circ}\text{C}$ , 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) smo uporabili sončni simulator Oriol Class ABA z nameščenim 1.5G air mass filtrom in instrumentom Keithley 238. Vse karakteristike so bile izmerjene s povečevanjem napetosti od 0 V (kratek stik) do napetosti 0.9 V, ki je vedno preseгла napetost  $U_{OC}$ , medtem ko je bil korak med posameznimi napetostnimi točkami 10 mV. Zaradi visoke kapacitivnosti EKSC smo po vsakokratni spremembi napetosti na celici vedno počakali 40 ms pred meritvijo toka, da je prehodni pojav minil. Med meritvijo smo prav tako stabilizirali temperaturo celice na 25  $^{\circ}\text{C}$  s pomočjo hladilnega sistema na osnovi Peltierovih elementov. Kvantni izkoristki ( $EQE$ , angl. »External quantum efficencys«) so bili izmerjeni z monokromatorjem s ksenonsko žarnico in v območju med 300 in 800 nm s korakom 5 nm.

### 3 REZULTATI

#### 3.1 Optični model

Optične simulacije EKSC sončnih celic so bile izvedene s pomočjo optičnega simulatorja SunShine [1], ki zadostuje potrebam optičnega modeliranja EKSC, zato naprednejši simulatorji, kot sta CROWM [2] in FEMOS 2-D [3], niso potrebni. Sestava sončne celice EKSC, uporabljene v optičnem modelu, je bila steklo/TCO/aktivna plast ( $\text{TiO}_2$  + barvilo + elektrolit)/elektrolit/(Pt + elektrolit)/TCO/steklo (slika 4B). Pri optičnih simulacijah so zelo pomembni optični parametri, kot so debeline in kompleksni lomni količniki posameznih plasti. Za potrebe simulacij so bili določeni valovno odvisni kompleksni lomni količniki aktivne plasti ( $N_{akt}(\lambda) = n_{akt}(\lambda) - ik_{akt}(\lambda)$ ) in elektrolita ( $N_{el}(\lambda) = n_{el}(\lambda) - ik_{el}(\lambda)$ ), ki so bili določeni s pomočjo metode  $RT$ , kjer se določijo lomni količniki materiala posredno, prek meritve refleksije in transmisije. Za določitev lomnih količnikov posameznih plasti smo naredili delne strukture steklo/elektrolit/steklo in steklo/aktivna plast/elektrolit/steklo. Tako smo zmanjšali negotovost pri določanju lomnih količnikov zaradi negotovosti lomnih količnikov dodatnih plasti. Zaradi visoke energijske reže  $\text{TiO}_2$  delcev (3.2 eV) smo predvidevali, da  $\text{TiO}_2$  delci v nanoporozni plasti ne absorbirajo vpadajoče svetlobe z energijo fotonov pod

3.2 eV, ampak so zgolj centri za sipanje svetlobe. Sipanje svetlobe znotraj aktivne plasti na delcih  $\text{TiO}_2$  je bilo predstavljeno s faktorjem sipanja  $H$  (angl. »Haze«), ki nam pove, kolikšen del vpadne svetlobe se sipa, in s funkcijo kotne porazdelitve sipane svetlobe  $ADF$  (angl. »Angular Distribution Function«), ki opisuje kotno odvisnost sipane svetlobe.  $ADF$  je bil določen z meritvijo na sistemu za merjenje kotne porazdelitve sipane svetlobe. Pri simulacijah smo uporabili izmerjene vrednosti  $ADF$ . Faktor sipanja je določen posredno, prek hrapavosti na spoju in je v našem primeru 100 nm (efektivna vrednost hrapavosti).

Zadnje elektrodo, ki jo sestavljajo majhni očki Pt na meji med elektrolitom in zadnjo TCO plastjo, smo modelirali po pristopu aproksimacije z efektivnim medijem (EMA, angl. »effective media approach») [4] in mora zadostiti enačbi (2), pri čemer je  $N_{eff}$  efektivni kompleksni lomni količnik mešanice medijev z volumskim deležem  $f_{Pt}$  za Pt.  $N_{Pt}$  je lomni količnik Pt. Tudi tukaj smo upoštevali faktor razpršitve z vrednostjo efektivne hrapavosti  $\sigma_{rms}=40$  nm (slika 4B).

$$(1 - f_{Pt}) \frac{N_{el}^2 - N_{eff}^2}{N_{el}^2 + 2N_{eff}^2} + f_{Pt} \frac{N_{Pt}^2 - N_{eff}^2}{N_{Pt}^2 + 2N_{eff}^2} = 0 \quad (2)$$

#### 3.1.1 Optične simulacije celic EKSC

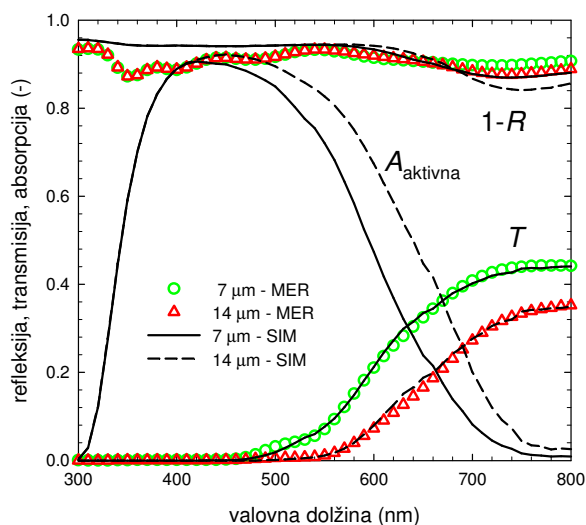
Simulirali smo dve različni celici z enojno in dvojno debelino nanoporozne plasti  $\text{TiO}_2$  z naslednjo strukturo (gledano s strani vpada svetlobe na celico): steklo (3.2 mm)/ $\text{SnO}_2:\text{F}$  (600 nm)/aktivna plast (7 ali 14  $\mu\text{m}$ )/elektrolit (15 ali 8  $\mu\text{m}$ )/Pt (5 nm)/ $\text{SnO}_2:\text{F}$  (600 nm)/steklo (3.2 mm). V plasti  $\text{SnO}_2:\text{F}$  in efektivni Pt plasti je privzeto koherentno širjenje valovanja, medtem ko je v drugih plasteh privzeto nekoherentno širjenje valovanja [5]. Slika 5 prikazuje rezultate numeričnega modela (črte) z meritvami (simboli) EKSC za dve debelini za odbojnost ( $R$ ), prepuštnost ( $T$ ) in absorpcijo ( $A$ ). Za obe debelini se rezultati simulacij in meritev zelo dobro ujemajo. Manjša razlika je vidna le v spektralnem delu pod  $\lambda < 500$  nm in je posledica netočnosti lomnih količnikov prednjega TCO in stekla, saj smo v simulacijah privzeli standardne (in ne dejanskih) vrednosti.

#### 3.1.2 Določitev efektivne absorpcije

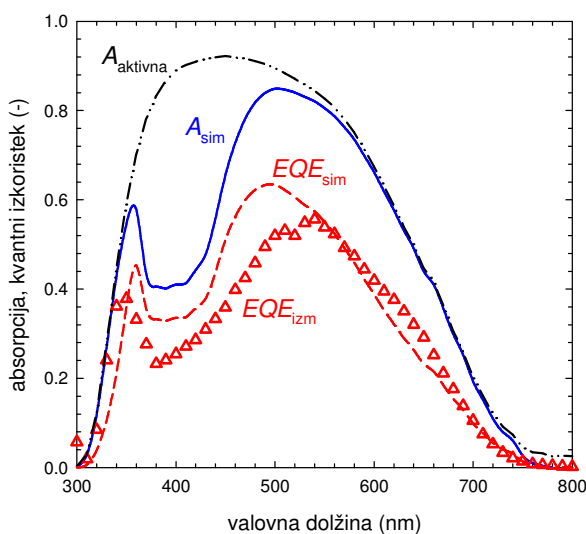
Iz principa delovanja sončne celice EKSC [6] je znano, da absorpcija svetlobe v barvilu in delcih  $\text{TiO}_2$  prispeva h kratkostičnemu toku, medtem ko absorpcija v elektrolitu ne prispeva k višjemu toku celice. Za izračun deleža absorpcije v aktivni plasti, ki prispeva k toku, smo uporabili pristop aproksimacije po efektivnem mediju, podobno kot v enačbi (2). V tem primeru poznamo efektivni medij in elektrolit, ne poznamo pa kompleksnega lomnega količnika mešanice barvila in plasti  $\text{TiO}_2$ ,  $N_{\text{TiO}_2+\text{barvilo}}(\lambda)$ , katerega moramo določiti. Volumski delež  $\text{TiO}_2+\text{barvilo}$  v aktivni plasti,

$f_{\text{TiO}_2+\text{dye}} = 0.32$ , je povzet iz literature [7]. Iz znanega imaginarnega dela lomnega količnika elektrolita in plasti  $\text{TiO}_2$ +barvilo lahko izračunamo absorptanco s pomočjo efektivnega absorbančnega faktorja  $EAF(\lambda)$ , ki pove, koliko svetlobe se absorbira v  $\text{TiO}_2$ +barvilo,  $A_{\text{TiO}_2+\text{barvilo}}$ , delu aktivne plasti,  $A_{\text{aktivna}}$  [8].

Na sliki 6 so prikazane izračunane absorpcije za aktivno plast in plast  $\text{TiO}_2$ +barvilo skupaj z izmerjenimi vrednostmi kvantnega izkoristka. Dobro ujemanje je dobljeno v poziciji vrhov, medtem ko je nižji izmerjeni kvantni izkoristek posledica električnih izgub (zajetih v električnem modelu) oz. nepopolne ekstrakcije nosilcev iz aktivne plasti.



Slika 5: Totalna prepustnost ( $T$ ), odbojnost ( $1-R$ ) in absorpcija v aktivni plasti ( $A_{\text{aktivna}}$ ) za dve celici EKSC s 7 in 14  $\mu\text{m}$  debelo aktivno plastjo. Simulacije so prikazane s krivuljami, meritve s simboli (7  $\mu\text{m}$  – zeleni krogi in polne krivulje, 14  $\mu\text{m}$  – rdeči trikotniki in prekinjene krivulje)



Slika 6: Simulirana absorpcija v aktivni plasti ( $A_{\text{aktivna}}$ ), absorpcija v  $\text{TiO}_2$ +barvilo ( $A_{\text{sim}}$ ) in kvantni izkoristek  $EQE$  (črtkana krivulja) v primerjavi z izmerjenim  $EQE$  (rdeči trikotniki)

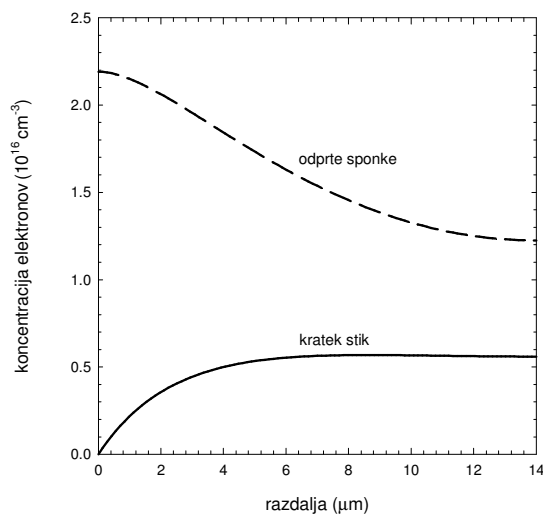
### 3.2 Električni model

Aktivna plast je električno modelirana kot enodimenzionalna homogena plast [9]. V transport vključeni nosilci naboja so generirani prosti elektroni iz nanoporozne plasti  $\text{TiO}_2$ ,  $\Gamma$  in  $\text{I}_3^-$  ioni ter kationi, ki so v celico vneseni skupaj z ionsko tekočino. Čeprav zadnji niso aktivno vključeni v transport naboja v EKSC, zagotavljajo električno nevtralnost elektrolita.

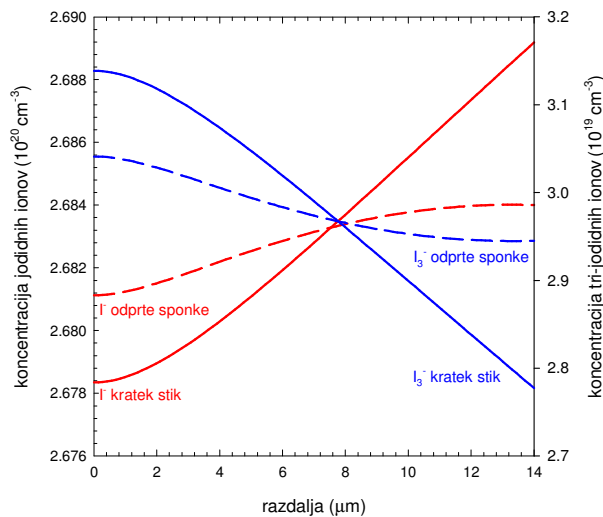
Struktura EKSC v električnem modelu je razdeljena v dva sklopa: 1) aktivna plast (mešanica elektrolita in plasti  $\text{TiO}_2$ , prekrte z barvilom), ki je obravnavana kot psevdohomogena plast in 2) plast elektrolita [10] (slika 4C). Prva pomembna enačba, ki povezuje generacije in rekombinacije prostih elektronov prevodnega pasu aktivne plasti, je kontinuitetna enačba. Profil generacij je rezultat optičnih simulacij simulatorja SunShine, medtem ko je zapis rekombinacij povzet iz literature in vključuje koncentraciji elektronov in trijodidnih ionov [8]. Kontinuitetna enačba za  $\Gamma$ ,  $\text{I}_3^-$  ione in katione se lahko izrazi s kontinuitetno enačbo za proste elektrone. Skladno z redoks reakcijo, enačba (1), je generacija dveh elektronov vedno povezana z generacijo enega  $\text{I}_3^-$  iona in izgubo treh  $\Gamma$  ionov. Gostota toka kationov je enaka 0, saj kationi ne sodelujejo aktivno pri prenosu naboja. Gibanje prostih elektronov,  $\Gamma$ ,  $\text{I}_3^-$  ionov in kationov v obeh območjih opišemo s transportnimi enačbami [8]. V enačbah nastopa le difuzija vseh nosilcev naboja, medtem ko je konduktivna komponenta toka izključena iz modela zaradi zanemarljivega vpliva električnega polja.

Za poljubno priključeno zunanjo napetost EKSC (robni pogoj) je z rešitvijo diferencialnih enačb pri dodatnih robnih pogojih mogoče določiti profil koncentracij in profil gostot tokov za vse štiri pomične nosilce naboja in skupni tok skozi celico. S ponavljanjem simulacij pri različnih napetostih smo določili statično tokovno-napetostno karakteristiko ( $J-U$ ) EKSC v njenem generatorskem režimu delovanja. Optične in električne simulacije v kratkem stiku pri monokromatskih osvetlitvah različnih valovnih dolžin omogočajo določitev zunanjega kvantnega izkoristka  $EQE$ .

Vhodni parametri za električni model so bili določeni s poravnavo izmerjenih in simuliranih  $EQE$  in  $J-U$  EKSC s 7 in 14  $\mu\text{m}$  debelo aktivno plastjo. S spreminjanjem mobilnosti elektronov in difuzijskih koeficientov ionov ni mogoče doseči popolnega ujemanja med simuliranimi in izmerjenimi  $EQE$ , vseeno pa je ujemanje zadovoljivo (slika 6). Simuliran vrh absorpcije je v primerjavi z izmerjeno  $EQE$  nekoliko višji in za 40 nm premaknjen proti krajšim valovnim dolžinam. V želji po verifikaciji sklopljenega optičnega in električnega modela smo z uporabo iz meritev določenih vhodnih parametrov simulirali tudi celotno  $J-U$  karakteristiko pri standardnih testnih pogojih (25  $^{\circ}\text{C}$ , 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) za celico s 7 in 14  $\mu\text{m}$  debelo aktivno plastjo.



Slika 7: Simuliran krajevni potek elektronov znotraj 14 µm debele TiO<sub>2</sub> plasti EKSC pri odprtih sponkah in kratkem stiku



Slika 8: Simuliran krajevni potek jodidnih (rdeči krivulji) in trijodidnih ionov (modri krivulji) znotraj 14 µm debele aktivne plasti EKSC v kratkem stiku (polni krivulji) in odprtih sponkah (prekinjeni krivulji)

Sliki 7 in 8 prikazujeta krajevni potek elektronov ter  $\Gamma$  in  $I_3^-$  ionov znotraj 14 µm debele aktivne plasti EKSC pri odprtih sponkah in kratkem stiku. Koncentracija prostih elektronov v aktivni plasti (slika 7) pri odprtih sponkah upada z naraščajočim  $x$ , saj je večina fotonov absorbiranih bliže sprednji površini sončne celice, prav tako pa se generirani elektroni rekombinirajo z  $I_3^-$  ioni med difuzijo proti zadnji elektrodi. Po drugi strani je koncentracija elektronov veliko manjša pri kratkem stiku, saj večina elektronov doseže sprednji kontakt. Prvih nekaj µm TiO<sub>2</sub> plasti največ prispeva h generaciji  $J_{SC}$ , medtem ko se elektroni, generirani globlje v aktivni plasti, tudi deloma rekombinirajo z  $I_3^-$  ioni. Zato je v kratkem stiku koncentracija elektronov pri sprednjem

kontakto tako rekoč enaka 0 in monotonno narašča v globino aktivne plasti.

$\Gamma$  ioni so večinoma generirani na zadnji elektrodi, zato njihova koncentracija monotonno narašča z naraščajočo globino celice (slika 8). V aktivni plasti  $\Gamma$  ioni povprečno pozitivno nabito molekulo barvila v osnovno stanje, zato je v kratkem stiku koncentracija  $\Gamma$  ionov najnižja pri sprednji elektrodi ( $x=0$ ), kjer je generiranih največ elektronov. Po drugi strani lahko  $\Gamma$  ioni nastanejo tudi pri rekombinacijah, še zlasti v odprtih sponkah, zato koncentracija  $\Gamma$  ionov naraste bliže sprednje elektrode. Nasprotno velja za  $I_3^-$  ione, ki nastanejo znotraj aktivne plasti in nato difundirajo proti zadnji elektrodi. Preden dosežejo zadnjo elektrodo, se lahko rekombinirajo s prostimi elektroni, zato koncentracija  $I_3^-$  ionov monotonno upada v globino celice (naraščajoči  $x$ ), slika 8.

Izmerjeni in simulirani parametri zmogljivosti EKSC ( $J_{SC}$ ,  $U_{OC}$ ,  $FF$ -polnilni faktor in  $\eta$ -učinkovitost pretvorbe) s 7 in 14 µm debelo aktivno plastjo so prikazani v tabeli 1. Po pričakovanjih se simulirani rezultati EKSC s 14 µm debelo aktivno plastjo dobro ujemajo z eksperimentalnimi rezultati.  $J_{SC}$ , izračunan iz  $EQE$ , simuliran (SIM) in izmerjen (MER)  $J_{SC}$ , se odlično ujemajo, tabela 1. Po drugi strani je razlika med izmerjenim in simuliranim  $J_{SC}$  veliko večja pri EKSC s 7 µm debelo aktivno plastjo, čeprav se  $J_{SC}$ , izračunan iz izmerjenega/simuliranega  $EQE$ , dobro ujema z izmerjenim/simuliranim  $J_{SC}$ . Simulacije in izmerjeni rezultati so razkrili, da  $U_{OC}$  upada z naraščajočo debelino aktivne plasti zaradi izrazitejših rekombinacij [6]. Validiran in verificiran model smo uspešno uporabili pri optimizaciji EKSC in razumevanju rekombinacijskih procesov v EKSC [11].

Tabela 1: Izmerjeni in simulirani parametri zmogljivosti ( $J_{SC}$ ,  $U_{OC}$ ,  $FF$  in  $\eta$ ) EKSC s 7 in 14 µm debelo aktivno plastjo

$d_{TiO_2}$ µm	$J_{SC}^a$ mA/cm <sup>2</sup>	$J_{SC}^b$ mA/cm <sup>2</sup>	$V_{oc}$ V	$FF$ %	$\eta$ %	
7	MER	6,50	6,93	0,700	55	2,49
	SIM	8,22	8,22	0,696	53	3,01
14	MER	8,31	8,20	0,692	50	2,90
	SIM	8,21	8,21	0,689	52	2,95

<sup>a</sup> izmerjen (MER) ali simuliran (SIM) rezultat

<sup>b</sup> izračunan iz meritve  $EQE$

## 4 SKLEP

V članku je predstavljeno optično in električno modeliranje elektrokemijskih sončnih celic. Optični model temelji na enodimenzionalnem semikoherentnem optičnem simulatorju SunShine, v katerem je nanoporozna aktivna plast modelirana kot efektiven medij, tj. mešanica aktivne plasti in elektrolita. Učinkovito razprševanje svetlobe je modelirano z razprševanjem svetlobe na sprednji in zadnji strani aktivne plasti z uporabo efektivne hrapavosti. Električni model temelji na psevdohomogeni aktivni plasti in plasti elektrolita, v katerih so veljavne

kontinuitetna enačba, Poissonova enačba in transportna enačba z difuzijo nosilcev naboja. Vhodni parametri za oba modela so bili pridobljeni iz meritev optičnih in električnih lastnosti EKSC s 7 in 14  $\mu\text{m}$  debelo aktivno plastjo.

### ZAHVALA

Avtorji se zahvaljujejo Urši Opara Krašovec za tehnološke nasvete, Jožetu Stepanu za pomoč pri izdelavi in Marku Jankovcu za pomoč pri karakterizaciji elektrokemijskih sončnih celic. M. Berginc se zahvaljuje Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije za financiranje podoktorskega projekta (št. pogodbe: Z2-4189-1538). Delo delno financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije pod programom P2/0197.

### LITERATURA

- [1] J. Krč, F. Smole, M. Topič, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **11** (2003) 15.
- [2] B. Lipovšek, J. Krč, M. Topič, *Inf. MIDEEM* **41** (2011) 264.
- [3] A. Čampa, J. Krč, M. Topič, *Inf. MIDEEM* **38** (2008) 5.
- [4] Y. Tachibana, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug, J.R. Durrant, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 20056.
- [5] A. Čampa, J. Krč, M. Topič, *Prog. Electromagn. Res.*, **137** (2013) 187.
- [6] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **18** (2006) 1202.
- [7] D. Brüggegan, *Annalen der Physik* **24** (1935) 636.
- [8] M. Topič, A. Čampa, M. Filipič, M. Berginc, U. Opara Krašovec, F. Smole, *Curr. Appl. Phys.* **10** (2010) S425–S430.
- [9] J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **53** (1998) 29.
- [10] T. Oda, S. Tanakab, S. Hayase, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **90** (2006) 2696.
- [11] M. Filipič, M. Berginc, F. Smole, M. Topič, *Curr. Appl. Phys.* **12** (2012) 238.

**Marko Berginc** je diplomiral leta 2004 in doktoriral leta 2009 na FE UL, kjer je zaposlen kot znanstveni sodelavec. Njegova raziskovalna zanimanja zajemajo elektrokemijske sončne celice.

**Miha Filipič** je diplomiral leta 2009 na FE UL, kjer je zaposlen kot mladi raziskovalec. Njegova raziskovalna zanimanja vključujejo električno modeliranje in simulacije elektrokemijskih sončnih celic in sončnih celic HIT.

**Benjamin Lipovšek** je diplomiral leta 2007 in doktoriral leta 2012 na FE UL, kjer je zaposlen kot asistent. Njegova raziskovalna zanimanja zajemajo optično modeliranje in simulacije tankoplastnih sončnih celic.

**Andrej Čampa** je diplomiral leta 2004 in doktoriral leta 2009 na FE UL, kjer je zaposlen kot asistent. Njegova raziskovalna zanimanja vključujejo optično modeliranje in simulacije tankoplastnih sončnih celic.