

基于表面等离激元薄膜太阳能电池陷光特性的研究

王玥^{1,2} 王暄¹ 李龙威³

¹哈尔滨理工大学电介质工程国家重点实验室培育基地, 黑龙江 哈尔滨 150080

²哈尔滨理工大学电子科学与技术系, 黑龙江 哈尔滨 150080

³北京大学纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 北京 100871

摘要 采用有限积分法分析了可见光入射薄膜太阳能电池时, 电池中金属纳米栅与半导体界面的场分布与能流密度分布, 并结合实际太阳光谱分布, 提出一种分析太阳能电池陷光能力的计算方法。利用该方法对金、银、铜、铝金属纳米栅的形状与几何参数变化条件下所激发的表面等离激元产生的陷光效果进行了系统研究。结果表明太阳能电池中采用金属纳米栅结构电极可以提高太阳光的有效吸收率; 对金属立方栅、锯齿栅(三棱柱)以及圆柱栅结构分析结果表明, 采用立方栅结构时陷光效果最好, 而且利用铜材料立方栅结构的陷光效果最佳。当立方栅格高度为 30 nm 时, 总陷光比最高; 而立方体栅格的栅格周期决定陷光比峰值位置, 栅格长度决定陷光比峰值宽度。所得结果对后续基于表面等离激元的薄膜太阳能电池的设计具有一定的指导意义。

关键词 表面光学; 表面等离激元; 栅格; 太阳能电池

中图分类号 O436 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP52.092401

Properties of Light Trapping of Thin Film Solar Cell Based on Surface Plasmon Polaritons

Wang Yue^{1,2} Wang Xuan¹ Li Longwei³

¹State Key Laboratory Breeding Base of Dielectrics Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang 150080, China

²Department of Electric Science and Technology, Harbin University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang 150080, China

³Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices, Beijing University, Beijing 100871, China

Abstract The grating structure on metal contact electrode is designed to couple incident light into surface plasmon polaritons, and a calculated approach is presented to quantitatively evaluate light trapping properties. It can be found that cube grating made by copper material can obtain the largest efficiency of thin film solar cell. The effect of the structure parameters of solar cell on the light trapping is discussed. An increasement in light trapping will be maximum with 30 nm height grating. The length of grating determines the width of peak in the light trapping spectra, and the period of grating determines the location of peak in the light trapping spectra. The results obtained have significance in further design to get more efficiency thin-film solar cells.

Key words optics at surfaces; surface plasmon polariton; grating; solar cell

OCIS codes 240.6680; 250.5403; 350.2770; 040.5350

1 引言

在过去的几年里, 绿色、环保的太阳能光伏技术发展迅速, 引起许多研究者的广泛关注。而较高的太阳能电池原材料价格和较低的转换效率影响了太阳能电池的普及程度^[1-2]。目前, 技术成熟的体硅太阳能电池

收稿日期: 2015-02-15; 收到修改稿日期: 2015-03-15; 网络出版日期: 2015-07-21

基金项目: 国家自然科学基金(61201075)、中国博士后面上项目(2012M511507)、黑龙江省自然科学基金(F2015039)、黑龙江省电介质工程国家重点实验室培育基地前沿预研基金项目(DE2012B05)、哈尔滨理工大学青年拔尖创新人才培养计划资助课题(201302)、黑龙江省教育厅青年学术骨干支持计划项目(1254G021)、科学技术项目(12521110)

作者简介: 王玥(1979—), 男, 博士, 教授, 主要从事红外、太赫兹波段光电子技术方面的研究。

E-mail: wsbte@126.com

(硅片厚度在 180~300 mm)的价格几乎全部由其硅片的使用量决定,而用薄膜结构(厚度为 1~2 mm)代替硅片可以有效降低太阳能电池的价格,进而减少硅材料使用量^[3-4]。在各类薄膜太阳能电池中,非晶硅薄膜太阳能电池技术最为成熟。然而,非晶硅薄膜太阳能电池光电转换效率不高,需要特殊的陷光结构提高电池的转换效率。在传统的体硅太阳能电池中,采用金字塔表面结构可以增加光在半导体材料中的有效光程以提高陷光率,从而提高转换效率。但是由于薄膜太阳能电池的有源层厚度在几个微米量级,因此并不支持这种表面微结构。在薄膜太阳能电池中,采用周期性纳米结构,如光子晶体,光栅耦合器等陷光结构可以提高电池的能量转换效率^[5,6]。最近,一种新的陷光方法是利用金属纳米结构激发的局域化表面波以及金属/半导体界面的表面等离子激元(SPPs)把光限制在半导体层中,从而提高转换率^[7-10],此外,基于 SPPs 的纳米热源光伏技术也有重要应用价值^[11]。

本文利用有限积分方法研究金属纳米栅/半导体材料界面激发的 SPPs 对太阳能电池陷光效果的影响。利用提出的陷光计算方法对不同金属纳米结构的陷光效果做出定量评估,并进行优化分析。研究结果对利用表面等离子激元在光电池中的应用具有一定的指导意义。

2 基本理论与电池模型建立

2.1 基本理论

假设有两个半无限大的非磁性的介质, $z < 0$ 区域是导体区域(用 m 表示), $z > 0$ 区域是介质区域(用 l 表示),电磁波在 $z=0$ 的导体介质界面沿着 x 方向传播。根据电磁波传播时的特性,有^[12-13]:

$$\frac{\partial}{\partial x} = ik_{sp}, \quad \frac{\partial}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial z} = -iw, \quad (1)$$

式中 k_{sp} 为 SPPs 的波矢在 x 方向的分量, w 表示频率。将(1)式与 $D = \varepsilon E$ 和 $B = uH$ 代入麦克斯韦方程组,可得两组方程如下:

$$\begin{cases} \frac{\partial E_x}{\partial z} - ik_{sp} E_z = iw\mu_0 H_y \\ \frac{\partial H_y}{\partial z} = iw\varepsilon E_x \\ k_{sp} H_y = -w\varepsilon E_z \end{cases}, \quad (2)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial E_y}{\partial z} = -iw\mu_0 H_x \\ k_{sp} E_y = w\mu_0 H_z \\ \frac{\partial H_x}{\partial z} - ik_{sp} H_z = -iw\varepsilon E_y \end{cases}. \quad (3)$$

对于 TM 波,设 $H_y = A_2 \exp(ik_{sp}x)\exp(k_z z)$ 并代入(2)式中,得到在 $z > 0$ 与 $z < 0$ 区域中的场分布为:

$$\begin{cases} H_y^{(l)} = A_2 \exp(ik_{sp}x)\exp[k_z^{(l)} z] \\ E_x^{(l)} = -iA_2 \frac{k_z^{(l)}}{w\varepsilon_l} \exp(ik_{sp}x)\exp[k_z^{(l)} z] \\ E_z^{(l)} = -A_2 \frac{k_{sp}}{w\varepsilon_l} \exp(ik_{sp}x)\exp[k_z^{(l)} z] \end{cases}, \quad (4)$$

$$\begin{cases} H_y^{(m)} = A_2 \exp(ik_{sp}x)\exp[k_z^{(m)} z] \\ E_x^{(m)} = -iA_2 \frac{k_z^{(m)}}{w\varepsilon_m} \exp(ik_{sp}x)\exp[k_z^{(m)} z] \\ E_z^{(m)} = -A_2 \frac{k_{sp}}{w\varepsilon_m} \exp(ik_{sp}x)\exp[k_z^{(m)} z] \end{cases}. \quad (5)$$

利用亥姆霍兹方程和边界条件可以得到导体与介质界面处的 SPPs 波矢 k_{sp} 为:

$$k_{sp} = \frac{w}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_l}{\varepsilon_m + \varepsilon_l}}, \quad (6)$$

上各式中 ε_l 为介质的介电常数, ε_m 为金属的介电常数(满足 Drude 模型)。

为了得到频率与波矢的关系,将金属(Al)的介电常数代入,可以得到金属的 SPPs 波矢 k_{sp} 与真空的波矢

k_0 相对于频率的色散关系如图 1 所示。从图中可以看到, 当 $0 < \omega < \omega_{sp}$ 时, SPPs 波矢大于相同频率时真空中的波矢。

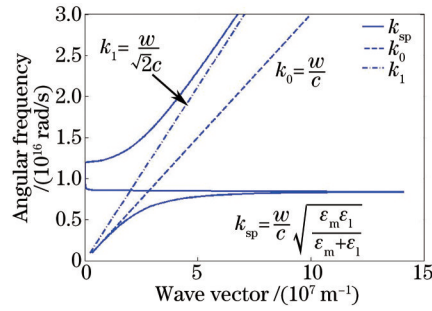


图 1 表面等离子体波矢与频率的关系

Fig.1 Wave vector of surface plasmon as a function of frequencies

要将入射光耦合成表面等离子体波必须要满足频率匹配和波矢匹配两个必要条件, 由图 1 可知表面等离子体波矢一般大于真空波矢, 这就需要增加波矢量 Δk 来满足匹配条件。

2.2 薄膜太阳能电池模型建立

根据上面分析, 为了满足波矢匹配条件, 电池中金属材料采用周期性栅格结构, 如图 2 所示。其中 a 为栅格周期, h 为栅格高度, l 为栅格长度。光栅结构提供的额外波矢 Δk 为:

$$\Delta k = v \frac{2\pi}{a}, \quad (7)$$

式中 v 为任意整数, 则入射光波与激发的表面等离子体波满足如下匹配关系

$$k_x = k \sin \theta \pm \Delta k, \quad (8)$$

式中 k_x 为 x 方向波矢, θ 为光波入射方向与法线的夹角, 当 $k_x = k_{sp}$ 时, 满足等离子体波矢匹配, 产生共振。在图 2 薄膜电池结构中, 栅格高度为 20 nm, 长度为 80 nm, 周期为 122 nm, 非晶硅厚度 280 nm, 铝电极厚度 20 nm, 二氧化硅厚度 20 nm。入射光波的偏振方向沿 x 方向, 频率范围为 400~1000 THz, 包含太阳能电池利用的主要波段(300~730 nm)^[14]。其中非晶硅的相对介电常数为 11.9, 二氧化硅的相对介电常数为 3.9, 铝的电导率为 3.723×10^7 S/m、等离子体共振频率为 2.43×10^{16} rad/s、弛豫频率为 1.13×10^{15} rad/s^[15]。

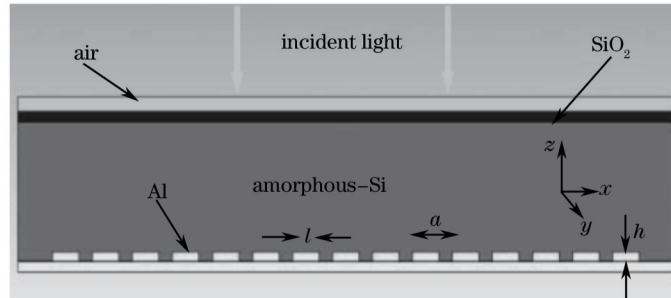


图 2 电池结构模型

Fig.2 Model of thin film solar cell

当 $v=1$ 时, 将栅格周期代入(7)式可以计算得到 $\Delta k \approx 5.15 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, 由于入射光方向垂直于栅格结构, 由(8)式可知 $k_x = \Delta k$, 理论计算得到入射光频率为 600 THz(即波长为 500 nm)时, 满足频率匹配、波矢匹配, 表面等离子体波共振达到最强, 此时可以最大程度的将入射光耦合成 SPPs, 陷光的效果达到最佳。

3 陷光评估与特性分析

3.1 陷光的定量评估

为了分析电池中半导体材料对光的吸收能力, 这里主要研究图 2 中二氧化硅和非晶硅层界面处的能流密度。由于入射光波不会穿过下面铝电极, 因此, 这个界面上的能流密度可以反映有、无金属栅格时太阳能电池的陷光能力。图 3 中显示了太阳能电池在 300~700 nm 内有栅和无栅时的归一化能流密度。从图中可以看出纳米栅格结构引起的表面等离子体波具有明显的陷光作用。在 500 nm 附近, 二者能流密度绝对值相差

最大,说明在这个波长附近,陷光的效果达到最佳,与前面理论计算结果相符合。

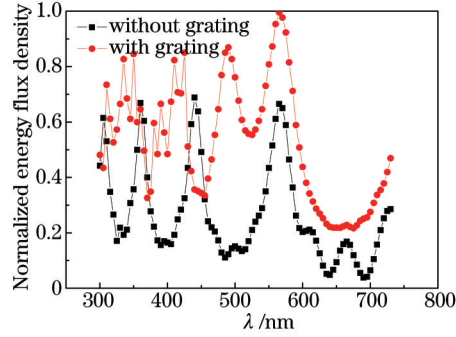


图3 有栅和无栅时的能流密度

Fig.3 Energy flux density as a function of wavelength with and without grating

为了直观体现每个波长上的陷光效果,引入不同波长下的陷光比 t_λ

$$t_\lambda = \frac{p_{\text{mean}(\lambda)}^{\text{grating}}}{p_{\text{mean}(\lambda)}} = \frac{\sum_{i=1}^m p_{i(\lambda)}^{\text{grating}} / m}{\sum_{i=1}^m p_{i(\lambda)} / m}, \quad (9)$$

上式中 m 表示图2中 x 方向不同位置, $p_{\text{mean}(\lambda)}$ 表示特定波长下的平均能流密度, $p_{i(\lambda)}$ 表示特定波长下不同位置的能流密度。为了获得不同波长下电池对光的吸收率,这里用 AM1.5 G 太阳光谱的光谱能流密度进行加权。图4为读取 AM1.5 G 光谱中 300~730 nm 波段的能流频谱分布,可以看出,在 500 nm 时,太阳光能流密度最大。为了得到太阳能电池内部吸收光能的总倍数,引入总陷光比 t_{sum} ,总陷光比由太阳光中不同光谱的光能对每个波长的陷光比进行加权处理得到

$$t_{\text{sum}} = \frac{\sum_{\lambda} t_\lambda \times P_\lambda}{\sum_{\lambda} P_\lambda}, \quad (10)$$

上式中 P_λ 表示太阳光谱中单位波长内的太阳光能流密度。 t_{sum} 可以理解为在 AM1.5G 的太阳光照射下,没有 SPPs 的太阳能电池内部的光能为 1,有 SPPs 的太阳能电池内部的光能为 t_{sum} 。

由(9)式和图3中两条曲线数据可以得到不同波长下的陷光比,如图5所示。其陷光比的峰值在 500 nm 波长附近,符合频率匹配和波矢匹配的共振峰值。从图中可以看出陷光比的峰值最大约为 7.5,即在 500 nm 波长附近,电池内部的光能提高了 7.5 倍。对图5进行加权处理,得到总陷光比 $t_{\text{sum}} = 2.73$,可见纳米栅格结构增加了太阳能电池对光的吸收。

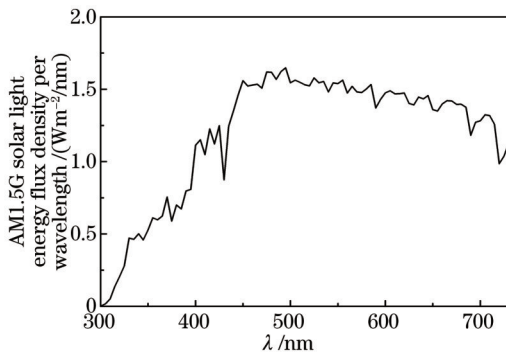


图4 300~730 nm 波长范围的太阳光谱能流密度

Fig.4 Solar energy flux density of 300~730 nm

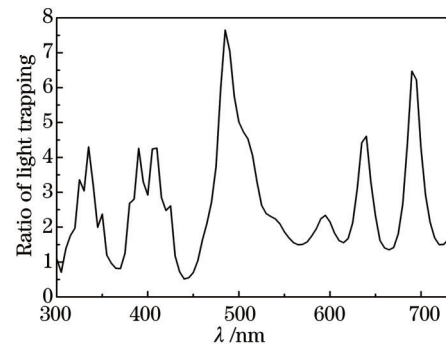


图5 陷光比与波长关系

Fig.5 Light trapping as a function of wavelength

3.2 栅格几何结构与材料特性对陷光比的影响

利用3.1节中得到的结果分别对图2中金、银、铜和铝四种金属材料作为电池中纳米栅结构进行了研究,所得结果如图6所示。由图中可见不同金属材料对共振峰值的位置没有影响,但对峰值幅度有明显影响。可以看出铜和银更适合做激发表面等离子体波的金属电极,根据(10)式计算得到的总陷光比(对应金、银、铜

和铝)分别为2.81、3.11、3.48和2.73。

由于栅格结构的陷光效果是由表面等离子体激元和局域表面等离子体共同造成的,而局域表面等离子体是局域在单个结构上的表面电磁振荡,所以单个栅格结构的形状对陷光效果也应该有一定的影响。当栅格长度 l 为70、80、90 nm时,对应得到的总陷光比分别为2.59、2.79和2.81;在栅格高度为30 nm时,得到的总陷光比最大,为3.48。

为了研究周期性栅格在半导体材料中不同位置时对光的吸收能力的影响,计算中,保持其他条件不变,只改变图2中金属栅格的位置(从20 nm变化到120 nm)得到如图7所示的陷光结果,可以看出,栅格的不同位置对陷光的影响也很明显。

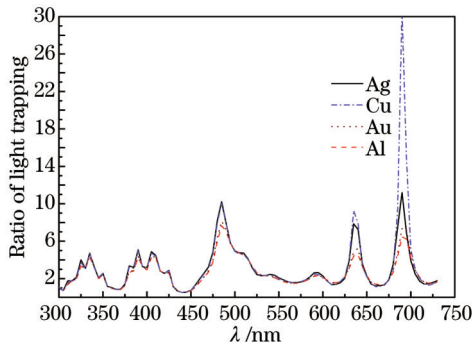


图6 不同金属材料陷光比

Fig.6 Ratio of light trapping for different metal materials

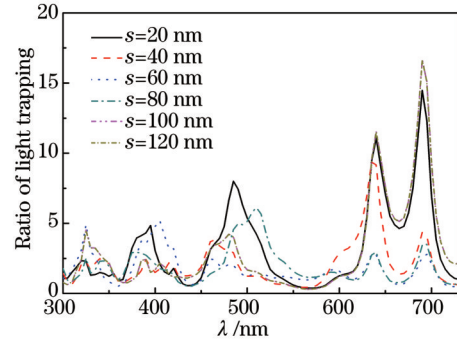


图7 不同栅位置的陷光比

Fig.7 Ratio of light trapping for different grating positions

由(10)式得到上述6个不同位置下的总陷光比分别为: 3.49, 2.13, 1.69, 2.04, 3.17和3.05。

图8中显示了波长为500 nm、金属栅格位于电池中间时,电场 E 在 x 和 z 方向的分布。由图可以看出,入射光在到达栅格结构时,通过反射、散射以及耦合表面等离子体的损耗,到达下半部分的入射光很少。而由 z 方向的电场可以看出耦合的表面等离子体波主要集中在下半部分。

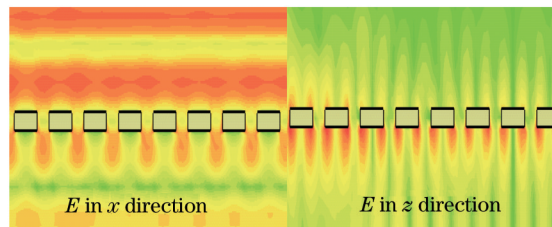


图8 不同方向的电场分布

Fig.8 Distribution of electric field at different directions

为了获得金属栅格结构对入射太阳光吸收特性的影响,对半圆柱和三棱柱栅结构的陷光特性进行了研究。图9为不同半径 r 圆柱栅结构太阳能电池的陷光特性。可以发现,500 nm处的峰值不再像立方体栅格结构那么明显了,说明半圆柱体栅结构的确不适合作为将入射光耦合为表面等离子体波的结构,因为630 nm

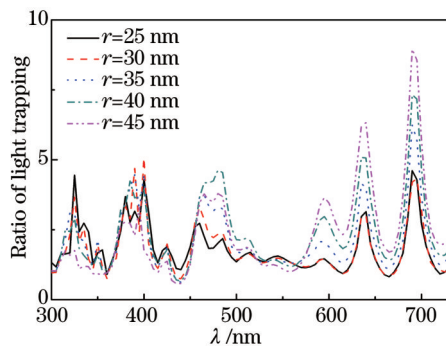


图9 不同半径圆柱栅格的陷光比

Fig.9 Ratio of light trapping for cylinder with different radii

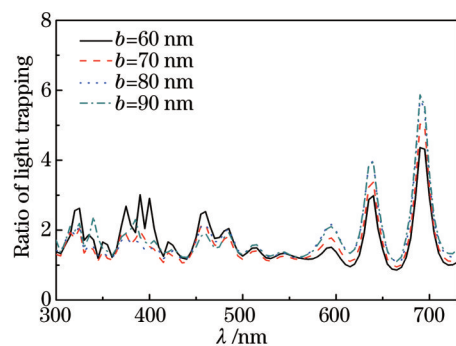


图10 不同边长三棱柱栅格的陷光比

Fig.10 Ratio of light trapping for triangular prism with different lengths of side

和 790 nm 处的太阳光能流密度加权因子比较小,即使这两个波长附近陷光比较高,但是总陷光比低于立方栅格结构的结果。 r 为 40 nm 时得到的总陷光比为 2.49。

图 10 为三棱柱栅结构的陷光特性,同样从图中可以发现,在太阳光能流密度最大的 500 nm 附近没有明显的吸收峰。其边长 b 对 630 nm 和 670 nm 处的峰值高度有明显影响, b 越大,峰值越高,但是由于太阳光能流密度加权因子主要在 500 nm 附近,它们的总陷光比很低,在 b 为 80 nm 时,总陷光比为 1.8。

对比立方、半圆柱和三棱柱栅结构可以得到,在栅长度相同的条件下,采用立方栅格时太阳能电池的陷光效果最好。

4 结 论

利用有限积分法系统研究了太阳能电池中引入金属纳米栅结构对光电光吸收率的影响,并提出一种定量评估太阳能电池陷光的计算方法,对设计的太阳能电池模型采用不同金属栅结构的陷光效果进行了分析。结果表明:设有栅格结构的太阳能电池内部陷光效果明显,在太阳光谱 500 nm 附近,陷光比提高了 7.5 倍,光吸收率的提高主要因素是金属纳米栅激发的局域化表面波与金属/介质界面的 SPPs 所致。对金、银、铜和铝金属纳米栅的陷光效果研究表明,利用铜材料的陷光效果最佳,在相同条件下,铜材料的总陷光比为 3.48。

对比分析栅格结构长度、栅格高度以及栅格形状得到的一系列总陷光比结果表明,立方栅格的陷光效果最好,栅格长度决定陷光比频谱上的峰值宽度;栅格高度过小时不适合激发表面等离子体波,在栅格高度为 30 nm 时,总陷光比最大;栅格周期决定了 SPPs 共振峰值位置。

参 考 文 献

- 1 Green Martin A Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2007, 18(1): S15-S19.
- 2 Callahan Dennis M, Munday Jeremy N, Atwater Harry A. Solar cell light trapping beyond the ray optic limit[J]. Nano Letter, 2012, 12(1): 214-218.
- 3 Yu Zongfu, Raman Aaswath, Fan Shanhui. Fundamental limit of nanophotonic light-trapping in solar cells[J]. Proceedings of the National Academy of the Sciences, 2010, 107(41): 17491-17496.
- 4 Zhang Lidian, Shen Honglie, Yue Zhihao. Preparation and property of antireflective complex structures on multicrystalline silicon surface[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(6): 0631002.
张力典, 沈鸿烈, 岳之浩. 多晶硅减反射复合结构的制备与性能[J]. 光学学报, 2013, 33(6): 0631002.
- 5 Lee Yiyu, Ho Wenjeng, Liu Jhengjie, *et al.* Light-trapping performance of silicon thin-film plasmonic solar cells based on indium nanoparticles and various TiO₂ space layer thicknesses[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2014, 53(6s): 06JE11.
- 6 Wang Kunxia, Feng Shimeng, Xu Huatian, *et al.* Relation between the multicrystalline silicon surface structure and the pit-trap effect[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(3): 0324001.
王坤霞, 冯仕猛, 徐华天, 等. 多晶硅不同晶面陷阱坑形貌与陷光效应的关系[J]. 光学学报, 2012, 32(3): 0324001.
- 7 Atwater Harry A, Polman Albert. Plasmonics for improved photovoltaic devices[J]. Nature materials, 2010, 9(3): 205-213.
- 8 Khan M Ryyan, Wang Xufeng, Bermel Peter, *et al.* Enhanced light trapping in solar cells with a meta-mirror following generalized Snell's law[J]. Opt Express, 2014, 22(S3): A973-A985.
- 9 Ren Mengxin, Xu Jingjun. Surface plasmon polariton enhanced nonlinearity and applications[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(8): 080002.
任梦昕, 许京军. 表面等离子体激元增强非线性的原理及应用[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(8): 080002.
- 10 Sheng Xing, Liu Jifeng, Kozinsky Inna, *et al.* Design and non-lithographic fabrication of light trapping structures for thin film silicon solar cells[J]. Advanced Materials, 2011, 23(7): 843-847.
- 11 Shen Junfeng, Zhang Cuijiao, Zhang Yuquan, *et al.* Study on novel nano heating source based on plasmonic nanotweezers [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(9): 0924001.
沈军峰, 张翠娇, 张聿全, 等. 基于表面等离子体激元光镊的新型纳米热源研究[J]. 光学学报, 2014, 34(9): 0924001.
- 12 Gu Benyuan. Surface plasmon subwavelength optics: principles and novel effects[J]. Physics, 2007, 36(4): 280-287.
顾本源. 表面等离子体亚波长光学原理和新型效应[J]. 物理, 2007, 36(4): 280-287.
- 13 Maier A Stefan. Plasmonics: Fundamentals and Applications[M]. Berlin: Springer Verlag, 2007: 12-30.
- 14 Berman D, Faiman D, Farhi B sinusoidal spectral correction for high precision out door module characterization[J]. Solar Energy Material and Solar Cells, 1999, 58(3): 253-264.
- 15 Palik Edward D. Handbook of Optical Constants of Solids[M]. Slat Lake City: Academic Press, 1998: 20-100.

栏目编辑: 韩 峰