

# 激光与光电子学进展

## 该用何种金属纳米颗粒来提升硅薄膜太阳能电池的效率?

李海龙<sup>1,2</sup>, 杨盛谊<sup>1,2\*</sup>, 张珍衡<sup>1,2</sup>, 胡津铭<sup>1,2</sup>, 蒋玉蓉<sup>2,3</sup>, 唐利斌<sup>4</sup>

<sup>1</sup>北京理工大学物理学院, 北京 100081;

<sup>2</sup>纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室, 北京 100081;

<sup>3</sup>北京理工大学光电学院, 北京 100081;

<sup>4</sup>昆明物理研究所, 云南 昆明 650223;

**摘要** 提升光电转换效率一直是太阳能电池领域的主要研究方向。基于等离激元共振效应提高硅薄膜太阳能电池效率是一种行之有效的技术和手段。入射光在金属/半导体界面处产生的等离激元增强散射机制能有效增强有源层对入射太阳光的吸收,从而提高能量转换效率。本文从介绍太阳能电池的工作机制及基本参数入手,综述了利用金属纳米颗粒及化合物纳米材料、等离激元、表面钝化、光栅和陷光结构等提升硅薄膜太阳能电池效率的研究进展。综合不同金属(Au、Ag和Al等)纳米颗粒对提升单晶硅薄膜太阳能电池效率的效果及成本因素,肯定了用Al纳米颗粒提升单晶硅薄膜太阳能电池效率的可行性及重要意义。

**关键词** 薄膜; 薄膜太阳能电池; 等离激元; 光电转换效率; 铝纳米颗粒; 单晶硅

中图分类号 TM914.4+1

文献标志码

doi: 10.3788/LOP202158.1700002

## Which Metal Nanoparticles Should be Used to Improve the Efficiency of Silicon Thin-Film Solar Cells?

Li Hailong<sup>1,2</sup>, Yang Shengyi<sup>1,2\*</sup>, Zhang Zhenheng<sup>1,2</sup>, Hu Jinming<sup>1,2</sup>, Jiang Yurong<sup>2,3</sup>, Tang Libin<sup>4</sup>

<sup>1</sup>School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

<sup>2</sup>Beijing Key Laboratory of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, Beijing 100081, China;

<sup>3</sup>School of Optics and Photonics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

<sup>4</sup>Kunming Institute of Physics, Yunnan, Kunming 650223, China;

**Abstract** Improving the photoelectric conversion efficiency has been the main research direction in the development of solar cells. It is an effective technology and method to improve the efficiency of silicon film solar cells by using plasmon resonance effect. The enhanced scattering mechanism of plasmon generated by incident light at the metal/semiconductor interface increases light absorption for the active layer, thereby improving the energy conversion efficiency of solar cells. We introduce the working mechanism and basic parameters of solar cells; then, detail the research progress in improving efficiency of silicon thin-film solar cells based on metal nanoparticles and compound nanomaterials, plasmon, surface passivation, grating, and trapping structures. After comparing the effects and cost factors of different metal nanoparticles [i. e., gold (Au), silver (Ag), and aluminum (Al)] on the efficiency of the solar cell of monocrystalline silicon solar cells, the feasibility and application significance of using Al nanoparticles to enhance the performance of such solar cells are affirmed.

收稿日期: 2020-10-20; 修回日期: 2020-11-29; 录用日期: 2021-01-02

通信作者: \*syyang@bit.edu.cn

**Key words** silicon thin films; thin-film solar cells; plasmon; photoelectric conversion efficiency; aluminum nanoparticles; monocrystalline silicon  
**OCIS codes** 160.6000; 310.1210

## 1 引言

近年来,人们对能源的需求日益增长,因此能源问题越来越受到各国的关注。太阳能因具有清洁、无污染、储量大等优点,成为代替矿物燃料最重要的可再生能源之一<sup>[1-2]</sup>。光伏电池可以直接将太阳能转化为电能<sup>[3]</sup>,这种转化方式是一种很有前途的发电技术,也是有效利用太阳能的最佳途径之一。

20世纪50年代初期,基于扩散p-n结的p型硅基器件(其转换效率约为4.5%)首次被研发出来,之后,太阳电池进入了飞速发展阶段<sup>[4]</sup>。单晶硅太阳电池因具有成熟的制备工艺和较高的稳定性,在光伏领域一直占据着市场主导地位。然而,由于对硅材料纯度的要求较高,且早期的材料成本较高,单晶硅太阳电池的应用受到了很大限制<sup>[5-7]</sup>。薄膜太阳电池<sup>[8-10]</sup>是在晶硅太阳电池的基础上发展起来的第二代太阳电池。开发薄膜太阳电池的目的是降低生产成本,并尽可能地保持较高的转换效率<sup>[11]</sup>。然而,薄膜太阳电池对近带隙光的吸收普遍较弱(非直接带隙半导体材料<sup>[7,12-13]</sup>更是如此),因此,充分吸收太阳光是提高薄膜电池光电转换效率的前提。目前,纳米颗粒等离激元技术<sup>[14-26]</sup>、表面钝化技术<sup>[27-41]</sup>以及光栅技术<sup>[2,10,13,42-44]</sup>被认为是提高硅薄膜太阳电池光吸收效率的有效手段。当然,利用这些独特的纳米技术将低成本、高效率的太阳电池做到大规模、产业化应用还有很长的路要走,例如:对不同形貌纳米颗粒制备工艺的探索以及对其光电性能的研究等还要继续深入。只有深入了解其机理,实现对陷光结构形貌参数和光电性质的精确控制,才能使纳米颗粒陷光结构等的制备技术在薄膜太阳电池中得以广泛应用<sup>[45]</sup>。目前,基于表面等离激元效应,综合利用上述技术来提升硅太阳电池的光吸收效率及光电转换效率仍然是本领域的研究热点。

## 2 太阳电池的基本概念

### 2.1 太阳电池的工作原理

太阳电池工作的基础是半导体p-n结的光生伏特效应。当物体受到光照射时,物体内部因电荷分布状态发生变化而产生电动势的效应称为光生伏特效应。当光照射到p-n结上时,就会产生光生电子-

空穴对,在半导体内部p-n结附近产生的载流子受内建电场作用而分离,电子流入N区,空穴流入P区,结果在p-n结两侧形成了正、负电荷的积累,进而形成了与内建电场方向相反的光生电场。光生电场除了可以部分抵消内建电场外,还可以使P区带正电,N区带负电,因此N区和P区之间的薄层就会产生电动势,这就是光生伏特效应<sup>[46-47]</sup>。如果将p-n结与外电路相连,并给予持续稳定的光照,外电路中就会有电流产生。这就是太阳电池的基本工作原理。

为了提高太阳电池的性能,一方面要增加光吸收效率。使有源层吸收尽可能多的光,就可以产生更多的光生载流子。等离激元共振就是提升有源层光吸收效率的有效方法之一。另一方面就是要降低载流子的复合概率,增加其寿命。表面钝化技术通过钝化硅表面的缺陷来降低硅表面载流子的复合概率,增加光生载流子数目,从而提高太阳电池的光电转换效率。

### 2.2 太阳电池的主要参数

人们通常通过一些特性参数来衡量太阳电池的性能。衡量太阳电池性能的参数有很多,最主要的参数有短路电流、开路电压、填充因子和光电转换效率<sup>[47]</sup>。

#### 1) 短路电流

在标准测试条件下,当太阳电池的外电路短路(相当于外接负载电阻为零)时,外电路中的电流达到最大值,此时的电流称为短路电流,常用 $I_{sc}$ 表示。

影响短路电流的因素有很多,如入射光强度、入射光光谱、器件结构、电极的接触、半导体的纯度等。因此,为了提高短路电流,在器件设计和制备过程中需要充分考虑各个功能层的特性以及界面接触等因素。

#### 2) 开路电压

在标准测试条件下,当太阳电池的外电路处于开路状态(相当于外接负载电阻为无穷大)时,测得的太阳电池的外接电压就称为开路电压,常用 $V_{oc}$ 表示。

为了提高太阳电池的开路电压,应增大短路电流,并且要求光伏材料具有较长的载流子寿命。

#### 3) 填充因子

填充因子( $F_f$ )是衡量太阳电池输出特性的重要指标,是指太阳电池最大功率与开路电压和短路

电流乘积的比值。它是由短路电流和开路电压共同决定的一个光伏参数,其值越大,表示太阳电池的输出功率越大。

$$F_F = \frac{P_{\max}}{V_{oc} I_{sc}}, \quad (1)$$

式中: $P_{\max}$ 为电池的最大输出功率。

#### 4) 光电转换效率

太阳电池的光电转换效率( $\eta$ )是指在外回路连接最佳负载电阻时的最大能量转换效率,它等于太阳电池的输出功率与入射到太阳电池表面的能量之比。光电转换效率是衡量太阳电池质量和技术水平的重要参数,它与电池的结构、PN结特性、材料性质和环境因素等有关,其计算公式为

$$\eta = \frac{F_F V_{oc} I_{sc}}{P_{in}} \times 100\%, \quad (2)$$

式中: $P_{in}$ 为电池的入射光功率。

### 2.3 表面等离子激元概述

表面等离子激元<sup>[11,48-49]</sup>是当光波(电磁波)入射到金属与介质表面时,金属表面的自由电子在入射光激励下发生集体振荡,电磁波与金属表面自由电子耦合形成的一种沿着金属表面传播的近场电磁波。如果电子的振荡频率与入射光波的频率一致,就会产生共振。在共振状态下,电磁场的能量被有效地转换为金属表面自由电子的集体振动能,此时电磁场被局限在金属表面很小的范围内,并使周围的场强增强,从而产生了很多特殊的物理效应,如强散射效应、局域场增强效应等,这些效应可用于增强太阳电池对光的吸收。

### 2.4 陷光结构及光栅技术概述

在太阳电池中引入陷光结构是为了提高太阳电池对光的吸收,进而提高其光电转换效率。陷光结构通过反射、折射和散射,将入射光线分散到各个角度,从而增加光在太阳电池中的光程,使太阳电池对光的吸收增加。大量研究表明,在太阳电池中引入陷光结构有利于提高其短路电流和转换效率。

通常,实现陷光结构的方法分为以下几种:1)在电池表面制备增透膜,使更多的入射光入射到薄膜内部。2)设计全反射薄膜结构。光入射到电池内部后,由于吸收层的折射率大于其上下层材料的折射率,或者背反射增强,该结构可使没有被吸收的光再次返回吸收层,进行多次吸收。3)减少电极覆盖面积,增大进光面,而且进光面的栅线电极应覆盖尽量少的面积,同时将光生电流最大限度地输出。

光栅技术就是用微纳结构光栅作为太阳电池

的内部陷光结构,用以提高太阳电池对光的吸收,从而提高太阳电池光电转换效率的一种陷光技术。

### 2.5 表面钝化技术概述

对于理想的硅片,其表面态密度与硅原子密度应属于同一数量级,然而由于硅表面存在天然氧化层,氧化层与硅之间的未饱和硅原子键被氧化层中的电子填充,因此其表面态密度得以降低。大量实验证明,表面态密度越高,表面复合速率就越大,因此要提高表面光生载流子的收集率就要降低表面态密度,从而减小载流子在表面态的复合<sup>[50]</sup>。这种降低表面态密度的方法叫作表面钝化。

在工业上,通常会在金属-半导体界面引入高掺杂区域来降低表面的少数载流子数目,从而减小载流子的表面复合速率<sup>[30]</sup>。适宜的表面钝化技术可以在兼顾表面陷光的同时极大限度地对硅表面进行钝化,使器件具有优异的电学性能。

## 3 基于金属纳米颗粒的硅太阳电池的研究进展

太阳电池技术的发展可以追溯到20世纪50年代。1954年,贝尔实验室报道了第一个实用型太阳电池<sup>[51]</sup>。随着光伏产业的不断发展,晶硅太阳电池逐渐占据了太阳电池的主导地位。

1960年,Stern等<sup>[52]</sup>研究了等离子模式的共振条件,首次提出了“表面等离子体共振”的概念。1998年,Stuart等<sup>[53]</sup>将尺寸约为108 nm的银颗粒沉积于165 nm厚的“绝缘体上硅”(silicon-on-insulator)探测器表面,并在800 nm处观察到了增大18倍的光电流,引起了光伏领域诸多研究者的注意。从此,利用表面等离子激元共振效应,不同种类的金属纳米颗粒被应用到太阳电池中。

### 3.1 用Au纳米颗粒增强硅太阳电池的效率

2005年,Schaadt等<sup>[54]</sup>用Au纳米颗粒的表面等离子激元共振效应提高了硅层对光的吸收,从而增大了器件的光电流。他们设计的Au纳米颗粒修饰的硅太阳电池器件的结构如图1(a)所示。由于局域表面等离子激元的激发,半导体吸收增强对应的波长与纳米颗粒的等离子激元共振波长相似,使颗粒附近的半导体区域对光的吸收增强。纳米颗粒等离子激元共振波长与粒径大小密切相关,从图1(b)所示的不同波长下的光电流响应图可以看出,沉积不同直径的纳米颗粒后,光电流极大值对应的波长发生了移动,这是由不同粒径的纳米颗粒的共振波长导致的。

2006年,Derkacs等<sup>[55]</sup>将Au纳米颗粒应用在非

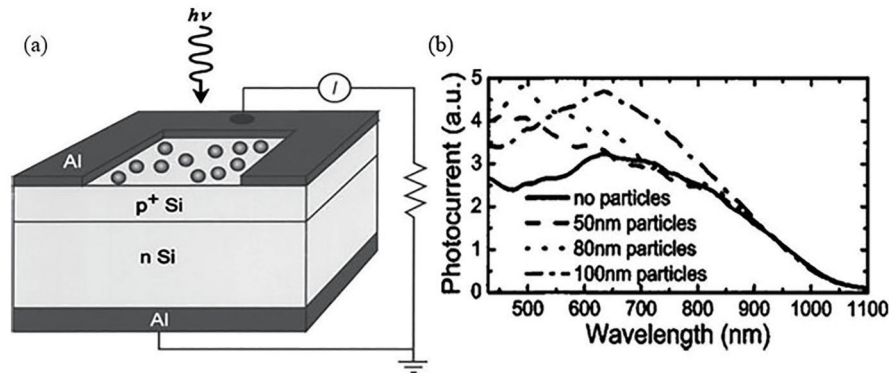


图1 Au纳米颗粒修饰的硅太阳能电池<sup>[54]</sup>。(a) Au纳米颗粒修饰的硅太阳能电池器件的结构图;(b) 无纳米颗粒修饰以及直径分别为50,80,100 nm的Au纳米颗粒修饰的硅太阳能电池的光电流响应图

Fig.1 Si solar cells decorated with Au nanoparticles<sup>[54]</sup>. (a) Schematic of Si solar cells decorated with Au nanoparticles; (b) photocurrent response for Si solar cells in the absence of nanoparticles, and decorating with Au nanoparticles of 50, 80, and 100 nm in diameter

晶硅p-i-n太阳能电池上,测试后发现,其短路电流密度较应用前增加了8.1%,光电转换效率提升了8.3%,填充因子从应用前的52.6%提升到了52.8%。

2008年,Matheu等<sup>[56]</sup>通过实验和模拟两种方式研究了直径为100 nm的Au纳米颗粒和直径为150 nm的SiO<sub>2</sub>纳米颗粒对太阳能电池效率的影响。在相同的实验和模拟条件下,使用Au纳米颗粒处理的太阳能电池的短路电流密度实验值比未添加Au纳米颗粒的太阳能电池提高了2.8%,模拟值提高了1.1%;而使用SiO<sub>2</sub>纳米颗粒处理的太阳能电池的短路电流密度实验值比未添加SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的太阳能电池提高了8.8%,模拟值提高了11.6%。这一结果说明模拟结果与实验结果相当。

2013年,Töfflinger等<sup>[57]</sup>将Au纳米颗粒掺入TiO<sub>2</sub>减反层中,并将其集成在硅太阳能电池的上表面,结果发现,在加入直径为40~50 nm的Au纳米颗粒后,减反层的性能呈现衰退现象,而且降低了光生载流子的产生率。其原因在于添加较大的Au纳米颗粒后增大了近红外光的反射,并且Au纳米颗粒对蓝绿光有吸收作用。他们发现,掺杂有Au纳米颗粒的TiO<sub>2</sub>层应用在硅太阳能电池的背表面比应用于前表面能达到更高的效率。

2015年,Gandhi等<sup>[58]</sup>利用半导体工艺和器件仿真软件TCAD (Technology Computer Aided Design)模拟了将Au纳米颗粒嵌入到硅太阳能电池不同位置的器件的性能。基于纳米粒子的光散射和等离激元效应,通过优化Au纳米颗粒的位置和粒径大小,器件的光电转换效率比无Au纳米颗粒修饰的器件提升了4.95%,短路电流密度提升了

4.81%,填充因子提升了0.14%,而开路电压则保持为0.85 V。

2018年,Nawar等<sup>[59]</sup>将Au纳米颗粒掺入到SiO<sub>2</sub>薄层中,然后将Au纳米颗粒、SiO<sub>2</sub>绝缘层与硅太阳能电池集成,对器件的性能进行测试后发现,其开路电压为0.46 V,短路电流密度为10.16 mA/cm<sup>2</sup>,填充因子为0.68,光电转换效率达到了5.28%。

2020年,Chaiyachate等<sup>[60]</sup>将Au@Si(核-壳)结构纳米颗粒嵌入到硅吸收层中,结果发现,随着Si壳层厚度的增加,局域等离激元共振呈现出有规律的红移。他们认为,该纳米材料具有波长可调的吸收特性,并且在未来的功能器件领域具有广阔的应用前景。

### 3.2 用Ag纳米颗粒增强硅太阳能电池的效率

2007年,Pillai等<sup>[61]</sup>在绝缘体上制备了硅电池和钝化发射极背面定域扩散PERL(passivated emitter and rear locally-diffused)电池。引入银纳米颗粒后,在长波段(1050 nm和1200 nm)观察到了高达16倍和7倍的光电流增强。他们从理论和实验两方面,第一次较为系统地论证了基于金属粒子的表面等离激元增强效应能够在不引入额外复合损失的条件下增强光俘获效果,提升电池的性能。

2009年,Beck等<sup>[62]</sup>将Ag纳米颗粒集成于太阳能电池中,测试后发现,通过改变Ag纳米颗粒周围的介质环境,表面等离激元共振发生了红移,并且1100 nm波长下的光吸收增强了5倍,极大地提高了太阳能电池在近带隙附近的光吸收。同时,他们发现将Ag纳米颗粒集成于电池背面能够有效减少共振波长处的光吸收损失。他们的模拟结果能够有效地支持其实验结果。

2014年, Yang等<sup>[63]</sup>在400 μm厚的平面硅太阳能电池背表面覆盖了一层纳米颗粒反射层,研究了它对太阳能电池性能的影响。结果发现,将单层纳米颗粒作为散射层和反射层时,太阳能电池的性能要优于以平面铝膜和平面银膜作为反射层的太阳能电池的性能。然而他们发现,随着时间的不断延长,银纳米颗粒的散射性能逐渐下降。针对这一问题,他们除了在背面加入银纳米颗粒作为第一反射层外,又添加了一层MgF<sub>2</sub>作为中间层,最后蒸镀了一层银薄膜。结果表明,这一方法有效地解决了上述问题。在最佳的双反射层结构下,太阳能电池的外量子效率在1160 nm波长下增强了4.5倍,光电流增强了25.6%。

2014年, Zhao等<sup>[64]</sup>对Ag薄膜进行热处理获得了Ag纳米颗粒,然后研究了Ag薄膜厚度、介电材料以及退火温度对Ag纳米颗粒阵列形貌及光学性能的影响。他们发现,在热处理条件下,Ag薄膜经历了一系列的形貌变化,包括颗粒大小、分布范围的变化。薄膜吸收率的测量结果说明其对光的吸收与其形貌息息相关,这为改变材料的光学属性提供了借鉴。

2016年, Heidarzadeh等<sup>[43]</sup>利用时域有限差分(FDTD)法模拟了半球形Ag@SiO<sub>2</sub>(核-壳)纳米结构及背面光栅结构与硅太阳能电池的集成器件,结果

发现,相比于球形纳米颗粒,在使用半球形Ag纳米颗粒和半球形Ag@SiO<sub>2</sub>(核-壳)纳米颗粒时,太阳能电池的光电流分别增强了80%和93%。在有源层背面应用三角形光栅结构时,器件的光电流为22 mA/cm<sup>2</sup>。模拟结果表明,这种器件结构在400~1200 nm波长范围内的光谱响应相比薄膜晶体硅太阳能电池均有所提高。

2019年, Aminfard等<sup>[65]</sup>将Ag@SiO<sub>2</sub>(核-壳)纳米颗粒嵌入到太阳能电池的有源层中,结果发现,这种核-壳结构有着独特的优点:当将它们嵌入到有源层中时, SiO<sub>2</sub>壳层能充当钝化层,减少光生载流子的复合;此外, SiO<sub>2</sub>壳层能减少金属纳米颗粒对光的寄生吸收,从而增强太阳能电池对光的吸收。

2019年, Jangjoy等<sup>[20]</sup>将成对的Ag纳米颗粒引入到硅薄膜太阳能电池中,制备了纳米颗粒在硅层上表面以及嵌入硅层中的两种结构,如图2(a)所示。与无纳米颗粒修饰的太阳能电池相比,这两种结构的太阳能电池对光的吸收明显增强;同时,在近红外波段范围内,两个纳米颗粒嵌入硅层的太阳能电池对光的吸收比另两种结构(无Ag纳米颗粒和两个纳米颗粒在硅层表面)的太阳能电池明显提升。他们认为, Ag纳米颗粒嵌入硅层的结构能更有效地提升硅薄膜太阳能电池的光电流。

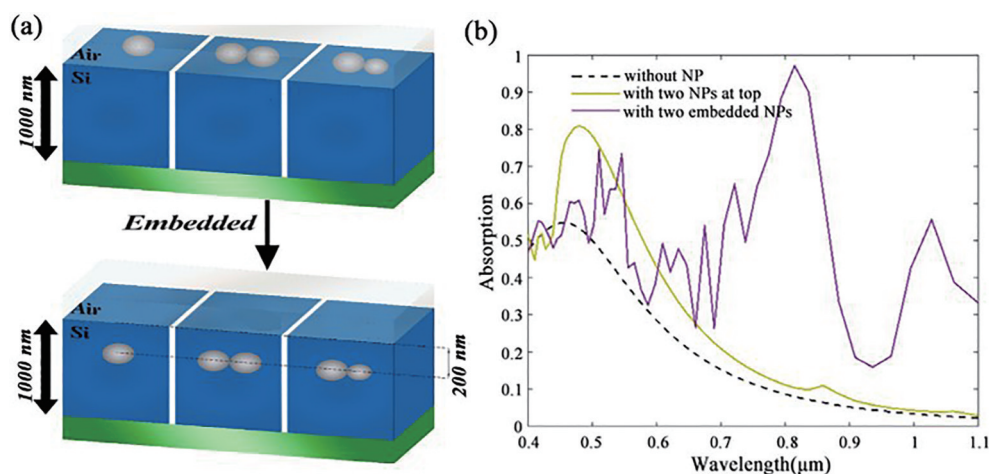


图2 加入成对Ag纳米颗粒的硅薄膜太阳能电池<sup>[20]</sup>。(a) Ag纳米颗粒在硅层表面及嵌入硅层的太阳能电池的结构图;(b)无纳米颗粒和两个纳米颗粒在硅层上表面及嵌入硅层的太阳能电池的吸收光谱图

Fig. 2 Silicon thin-film solar cells with binate Ag nanoparticles<sup>[20]</sup>. (a) Schematics of the simulated silicon solar cell with spherical silver nanoparticle on silicon surface and inside the silicon; (b) absorption spectra of silicon solar cell without nanoparticles and with two spherical nanoparticles at the top side of the cell and embedded binate nanoparticles

2020年1月, Tabrizi等<sup>[66]</sup>将金字塔形TiO<sub>2</sub>作为减反层,将Ag纳米颗粒周期阵列嵌入到硅吸收层中,用FDTD法模拟了太阳能电池的性能,结果发现该结构比传统的薄膜太阳能电池具有更强的光吸收

能力。这是由于它的减反层和Ag纳米颗粒的存在引起了光散射和光局域化。与没有TiO<sub>2</sub>减反层及Ag纳米颗粒修饰的器件相比,该器件的开路电压(0.626 V)、短路电流密度(31.57 mA/cm<sup>2</sup>)、填充因

子(0.82)和光电转换效率(16.18%)分别提升了5.56%、82.91%、1.20%和90.35%。这种金字塔形减反层能有效减少各个角度入射太阳光的反射损失,且Ag纳米颗粒起到了表面等离激元共振效果,有效增加了太阳能电池的光吸收能力。

2020年6月,Sobhani等<sup>[67]</sup>研究了不同形状的Ag纳米颗粒聚集对硅薄膜太阳能电池的影响。他们将一个较大的纳米颗粒放置在中间,再将4个较小

的、相同形状的纳米颗粒放置在四周,形成一个整体,并将其放置在硅薄膜太阳能电池背表面进行了研究,如图3(a)所示。由图3(b)所示的金字塔形、球形、圆锥形和圆柱体形纳米颗粒结构的吸收光谱图可知,加入不同结构的纳米颗粒后,硅薄膜太阳能电池的吸收光谱也有所不同。通过对比可以发现,聚集型纳米颗粒能进一步提高硅薄膜太阳能电池对光的吸收,从而提高光电流。

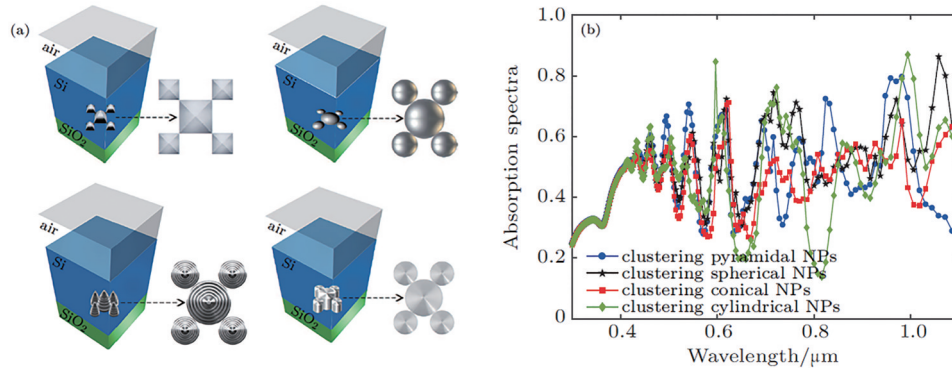


图3 加入不同形状(金字塔形、球形、圆锥形、圆柱体形)纳米颗粒的硅薄膜太阳能电池<sup>[67]</sup>。(a)太阳能电池的结构图;(b)太阳能电池的吸收光谱图

Fig.3 Silicon solar cell with different shapes of nanoparticles (clustering pyramidal-shaped Ag nanoparticles, clustering spherical-shaped Ag nanoparticles, clustering conical-shaped Ag nanoparticles, and clustering cylindrical-shaped Ag nanoparticles)<sup>[67]</sup>.

(a) Schematics of simulated silicon solar cell; (b) absorption spectra of silicon solar cell

### 3.3 用Al纳米颗粒增强硅太阳能电池的效率

2010年,Tsai等<sup>[68]</sup>将Al、Ag和Au金属纳米颗粒沉积到太阳能电池的上表面和嵌入太阳能电池的背面电极中,并研究了它们对电池性能的影响,结果发现,Al纳米颗粒对光吸收的增强效果最好。

2012年,Zhang等<sup>[69]</sup>将Al纳米颗粒和SiN<sub>x</sub>表面钝化层集成到硅太阳能电池的上表面,利用FDTD仿真后发现:Al纳米颗粒比Ag、Au具有更大的光吸收效率,Al纳米颗粒修饰的硅太阳能电池对光的吸收相比无Al纳米颗粒修饰的硅太阳能电池增强了28.7%;将Al纳米颗粒与SiN<sub>x</sub>同时应用到太阳能电池中,其对光的吸收相比仅使用SiN<sub>x</sub>表面钝化层的太阳能电池高出了4.3%。这为实现低成本、高效率的太阳能电池提供了行之有效的方法。

2013年,Huang等<sup>[70]</sup>设计了一种新型的Al凹孔阵列,并将其作为非晶硅薄膜太阳能电池的基底。这种特殊的几何形状具有陷光的特点和等离子耦合的特性,显著增强了有源层的光吸收。与传统的平面类型的太阳能电池相比,这种凹孔类型的太阳能电池的填充因子(0.62)不变,开路电压(0.893 V)降低了3.56%,短路电流密度(12.8 mA/cm<sup>2</sup>)增大了

31%,光电转换效率(7.11%)增大了27%。这种改变基底形貌的方法能有效利用等离激元的特性,因而增强了太阳能电池对光的吸收能力。

2014年,喻雪晴<sup>[71]</sup>采用FDTD法分析了上电极、背电极、本征吸收层等材料厚度对α-Si:H薄膜太阳能电池光谱特性的影响。她采用Al、Au和Ag纳米颗粒的周期性阵列来优化设计α-Si:H薄膜太阳能电池,分析了纳米颗粒的金属特性、结构尺寸及位置对α-Si:H薄膜太阳能电池吸收特性的影响,最终获得了最优的结构特性参数。

2015年9月,丁东等<sup>[72]</sup>使用多物理场数值仿真软件(COMSOL Multiphysics)模拟了前表面周期性排布的Al纳米颗粒阵列对微晶硅薄膜电池光吸收的影响,并对电池的结构参数进行了优化。对于球形Al纳米颗粒阵列,他们认为影响电池光吸收的关键参数是周期 $P$ 和半径 $R$ 的比值,也就是颗粒的表面覆盖度;当 $P/R=4\sim 5$ 时,总的光吸收比参考电池(无Al纳米颗粒)提高约20%。与球形颗粒相比,优化后的半球形Al纳米颗粒阵列可获得更好的陷光效果。

2015年10月,Fantoni等<sup>[73]</sup>利用FDTD法模拟了Al纳米球嵌入非晶硅的情况,研究了金属纳米球

表面产生局域表面等离子激元效应所必需的共振条件。在绿光(560 nm)照射下,他们将 Al 纳米球嵌入非晶硅层中,证明了金属/半导体界面相互作用导致的散射半径增加和局域表面等离子激元共振现象的共存。进一步的研究表明,Al 纳米椭球体在红外区域产生局域等离子激元共振是可能的。

2017年5月,Shi等<sup>[74]</sup>利用FDTD法模拟了Al、Ag、Au和Cu等金属纳米颗粒嵌入到氧化铟锡(ITO)层的情况,如图4(a)所示。图4(b)为嵌有不

同种金属纳米颗粒的太阳电池的吸收光谱图。通过计算可以得出:Al纳米颗粒对太阳电池光吸收的增强效果最好。同时,他们也对比了Al纳米颗粒在太阳电池不同位置(嵌入ITO、嵌入a-Si:H上表面、嵌入a-Si:H下表面、嵌入ITO以及a-Si:H下表面)时的光吸收效果进行了对比,结果发现,在ITO和硅层下表面都嵌入Al纳米颗粒的情况下,光吸收的增强效果最佳,光吸收平均提升了12.36%,而且太阳电池的短路电流比无纳米颗粒修饰时提升了11.31%。

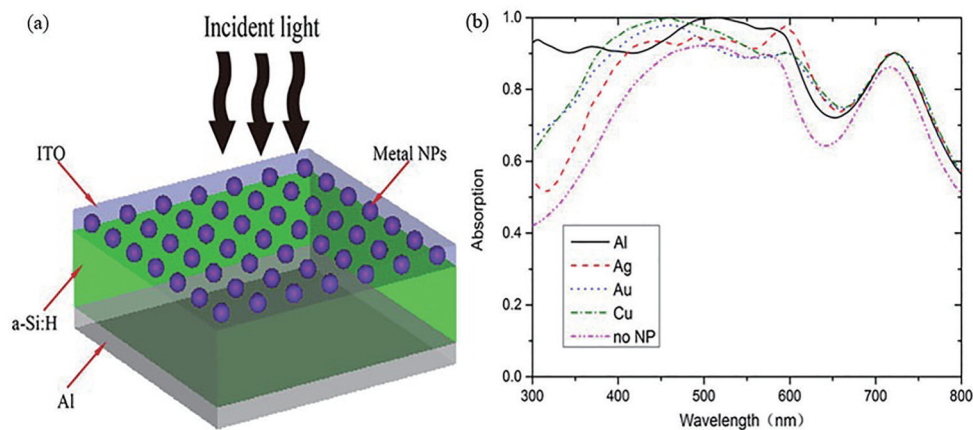


图4 金属纳米颗粒修饰 a-Si:H 薄膜太阳电池<sup>[74]</sup>。(a)嵌有金属纳米颗粒的太阳电池结构示意图;(b) Al、Ag、Au、Cu 纳米颗粒和无纳米颗粒嵌入的太阳电池吸收光谱图

Fig. 4 a-Si:H thin-film solar cell modified by metal nanoparticles<sup>[74]</sup>. (a) Schematic of a-Si:H solar cell with metal nanoparticles; (b) absorption spectra of solar cell embedded with Al, Ag, Au and Cu nanoparticles, here “no NP” indicates the absorption spectrum without nanoparticles

同年,印度理工学院能源研究中心的Parashar等<sup>[75]</sup>通过实验研究了Al纳米颗粒和表面覆盖2.2 nm厚Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>本征氧化层的Al纳米颗粒对硅太阳电池的影响。结果发现,与Al纳米颗粒相比,带有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>本征氧化层的Al纳米颗粒使硅太阳电池的开路电压由0.573 V增加到0.58 V,光电流密度由27 mA/cm<sup>2</sup>增加到30 mA/cm<sup>2</sup>,填充因子由0.56增加到0.62,光电转换效率由9%增加到11%。其原因有两方面:1)除了此器件具有更好的正向光散射外;2)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>本征氧化层减少了Al纳米颗粒的寄生吸收,进而减少了光损失。这为Al纳米颗粒在实际生产中的应用提供了参考。

2019年,Mukti等<sup>[76]</sup>模拟了Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>减反层及金属纳米颗粒阵列层组成的复合层对硅太阳电池性能的影响。他们发现,使用Al纳米颗粒比Ag纳米颗粒更能提高光俘获效果(最大能增强50.3%)。可见,Al纳米颗粒能更好地提高太阳电池的光吸收能力。

### 3.4 用其他金属及化合物纳米颗粒增强硅太阳电池的效率

2012年,Das等<sup>[77]</sup>研究了Ag纳米颗粒与Si、SiN和TiO<sub>2</sub>纳米颗粒对硅太阳电池性能的影响,他们发现:粒径大于100 nm的TiO<sub>2</sub>和SiN纳米颗粒与相似尺寸的Ag纳米颗粒相比,表现出了更大的增强效果;随着介电纳米颗粒介电常数的增大,其增益逐渐减小;优化后的介电纳米颗粒修饰的太阳电池的增益比Ag纳米颗粒修饰的高1.5~2倍。

2014年,Ho等<sup>[16]</sup>将铟(In)纳米颗粒覆盖到太阳电池的上表面,将Ag纳米颗粒沉积到太阳电池的后表面,如图5(a)所示,实现了硅太阳电池效率的提升。图5(b)~(d)分别为不同情况下硅太阳电池器件的I-V曲线,可见,加入Ag纳米颗粒和In纳米颗粒后,光电流的提升最大。研究发现,In纳米颗粒在波长为300~800 nm范围内,能够有效提高光吸收率,进而增加光生载流子数目。与没有修饰的太阳电池器件相比,优化后的器件的短路电流

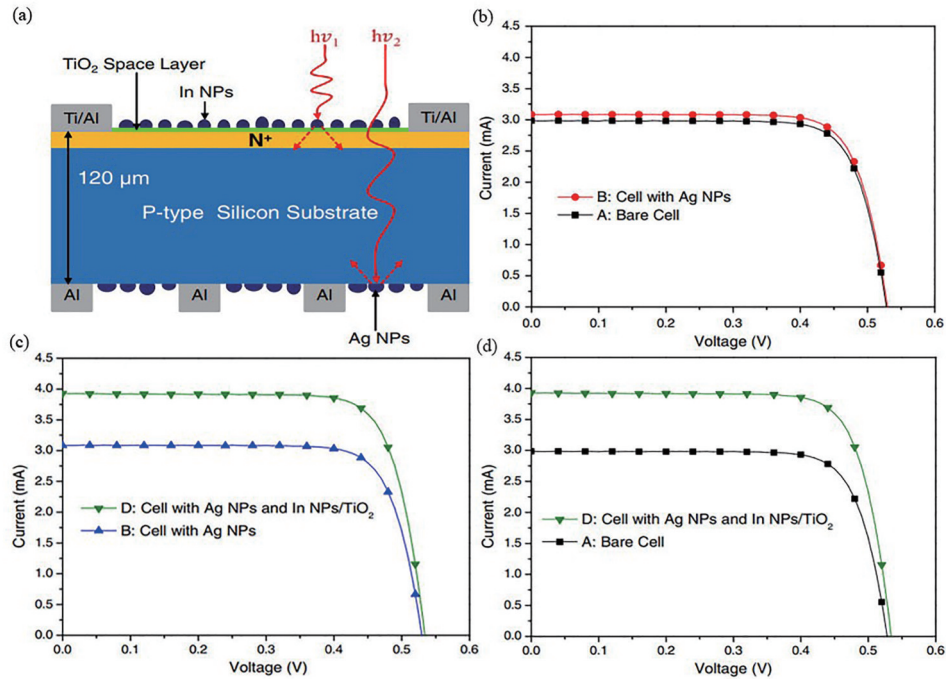


图 5 下表面镀 Ag 纳米颗粒、上表面镀 In 纳米颗粒及 TiO<sub>2</sub> 间隔层的太阳电池器件<sup>[16]</sup>。(a) 下表面镀 Ag 纳米颗粒、上表面镀 In 纳米颗粒及 TiO<sub>2</sub> 间隔层的硅太阳电池器件的结构图；(b) 无修饰和下表面镀 Ag 纳米颗粒的太阳电池器件的 *I-V* 曲线；(c) 下表面镀 Ag 纳米颗粒太阳电池器件以及下表面镀 Ag 纳米颗粒、上表面镀 In 纳米颗粒及 TiO<sub>2</sub> 间隔层的太阳电池器件的 *I-V* 曲线；(d) 无修饰以及下表面镀 Ag 纳米颗粒、上表面镀 In 纳米颗粒及 TiO<sub>2</sub> 间隔层的太阳电池器件的 *I-V* 曲线

Fig. 5 Solar cell with In NPs and TiO<sub>2</sub> space layer on the front surface and Ag NPs on the rear surface<sup>[16]</sup>. (a) Schematic of silicon solar cell with Ag on the rear surface, and In nanoparticles and TiO<sub>2</sub> space layer on the front surface; (b) *I-V* curves of bare solar cell and the solar cell with Ag NPs on the rear surface; (c) *I-V* curves of the solar cell with Ag NPs on the rear surface and the solar cell with In NPs and TiO<sub>2</sub> space layer on the front surface and Ag NPs on the rear surface; (d) *I-V* curves of bare solar cell and the solar cell with In NPs and TiO<sub>2</sub> space layer on the front surface and Ag NPs on the rear surface

(3.93 mA)、开路电压 (0.54 V) 和光电转换效率 (13.02%) 分别提高了 31.88%、1.89% 和 32.72%。

2017 年, Venugopal 等<sup>[78]</sup> 用过渡金属氮化物 TiN 纳米颗粒代替 Au 和 Ag 等金属纳米颗粒并将其应用到硅太阳电池表面。TiN 具有与 Au 类似的等离激元属性, 能够有效提高太阳电池的光吸收效率。通过 FDTD 软件模拟发现, TiN 纳米颗粒在直径为 100 nm 时, 对太阳电池器件的光吸收效率最高。利用 TiN 的等离激元效应, 能够在长波范围 (红光和近红外光) 内显著提高器件的光吸收, 因此 TiN 被认为是一种能够代替传统金属材料的等离激元材料之一。

2019 年, Ho 等<sup>[79]</sup> 将 ITO 纳米颗粒与 SiO<sub>2</sub> 钝化层组成复合层并覆盖到太阳电池表面, 通过改变 ITO 纳米颗粒的浓度, 研究了它的表面等离子体吸收、表面形貌以及透射率。他们通过对比有无 ITO 纳米颗粒两种情况发现, 添加纳米颗粒时太阳电池的开路电压、短路电流密度和光电转换效率相比未

添加纳米颗粒时分别提高了 0.54%、18.56%、17.9%, 而填充因子下降了 1.06%。

2020 年, Li 等<sup>[5]</sup> 报道了一种将介电纳米颗粒放置于前表面、金属半球放置于背表面的复合陷光结构, 以实现宽波段的光吸收增强效果, 并达到更高的光电转换效率。他们改变上表面的纳米颗粒种类后计算了太阳电池的短路电流密度, 结果发现介电纳米颗粒比金属纳米颗粒能更有效地提高太阳电池的光吸收。他们用 FDTD 方法对器件进行了模拟, 将 SiO<sub>2</sub> 介电纳米颗粒放置在太阳电池上表面, 将 Ag 半球纳米颗粒嵌入到太阳电池的 AZO (掺铝氧化锌) 层中, 如图 6(a) 所示。图 6(b) 为最优纳米颗粒结构和无纳米颗粒修饰情况下太阳电池的 *I-V* 曲线, 可以看出: 与无纳米颗粒修饰的非晶硅太阳电池 (非晶硅层厚度为 100 nm, 整个器件的厚度为 400 nm) 相比, 有纳米颗粒修饰的太阳电池器件的短路电流密度和光电转换效率分别提高了 21% 和 18%。



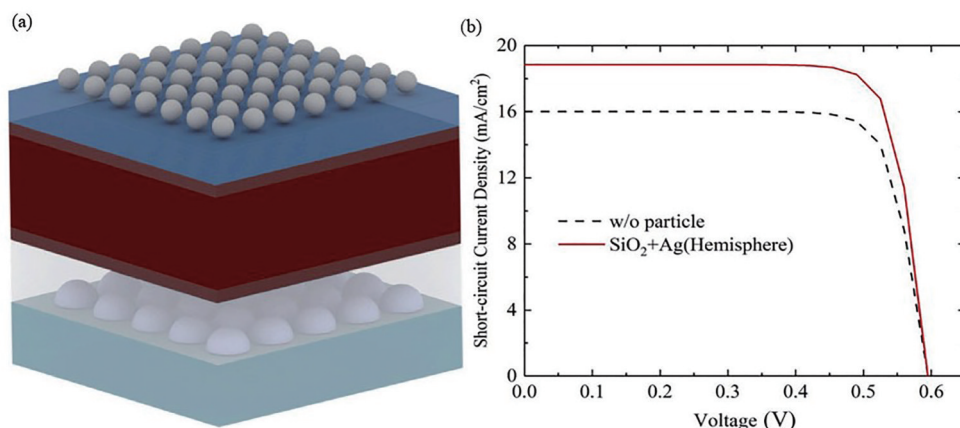


图6 带有复合陷光结构的太阳电池<sup>[5]</sup>。(a)太阳电池器件上下表面示意图;(b)无陷光结构和带有复合陷光结构的太阳电池的  $I-V$  曲线对比图

Fig. 6 Solar cell with hybrid light-trapping structure<sup>[5]</sup>. (a) Schematic of front and rear surfaces of the proposed solar cell; (b)  $I-V$  curves of the solar cells with and without hybrid light-trapping structure

2020年, Ho等<sup>[80]</sup>将铟(In)纳米颗粒嵌入到 $\text{SiO}_2$ 减反层中,研究了其对硅太阳电池性能的影响。结果显示:近场和远场等离激元效应取决于 $\text{SiO}_2$ 间隔层和 $\text{SiO}_2$ 覆盖层的厚度;当包含In纳米颗粒的 $\text{SiO}_2$ 间隔层较薄时,近场表面等离激元的共振强度显著增强,而远场散射效应比较微弱;当 $\text{SiO}_2$ 间隔层较厚时情况相反,远场散射效应显著增强,而近场表面等离激元共振比较微弱。相对于无修饰的太阳电池,当使用90 nm厚 $\text{SiO}_2$ 作为减反层时,太阳电池的开

路电压(0.535 V)、短路电流密度( $31.98 \text{ mA/cm}^2$ )和光电转换效率(12.98%)分别提升了2.56%、20.77%和23.85%,填充因子(0.759)不变;对于包含In纳米颗粒的太阳电池,当用18 nm厚 $\text{SiO}_2$ 层作为间隔层,72 nm厚 $\text{SiO}_2$ 作为覆盖层时,其开路电压、短路电流密度、填充因子和光电转换效率分别提升了0.66%、32.52%、0.13%和33.59%。

综上,本文总结了基于不同金属纳米颗粒的硅太阳电池的性能,如表1所示。

表1 基于不同金属纳米颗粒硅太阳电池的性能比较

Table 1 Comparison for device performance of silicon solar cells with different metal nanoparticles

Cell design	Open-circuit voltage $V_{oc}$ /V	Short-circuit current density $J_{sc}$ /( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Filling factor	Efficiency $\eta$ /%	Ref.
ITO/Au(NPs)/ $\text{SiO}_2$	0.85	9.58	0.779	6.36	[58]
Au(NPs)-doped $\text{SiO}_2$ /p-Si	0.46	10.16	0.68	5.28	[59]
$\text{SiO}_2$ /TiO <sub>2</sub> /Si/Ag(NPs)/Si/Al/ $\text{SiO}_2$	0.626	31.57	0.82	16.18	[66]
Si/Al(NPs)@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> core-shell	0.58	30	0.62	11	[75]
In(NPs)/TiO <sub>2</sub> /p-Si/Ag(NPs)	0.54	3.93	—	13.02	[16]
$\text{SiO}_2$ +ITO(NPs)/n-Si/p-Si/Al	0.554	30.41	0.747	12.58	[79]
$\text{SiO}_2$ /In(NPs)/ $\text{SiO}_2$ /Si	0.525	35.09	0.76	14	[80]

Notes: ITO represent indium tin oxide.

#### 4 硅太阳电池的表面钝化技术

现有的高转换效率的晶体硅太阳电池是在高质量硅片上制备的,高质量硅片是制造晶体硅太阳电池成本最高的部分。因此,晶体硅太阳电池的薄片化将成为必然。然而,随着晶体硅太阳电池的薄片化,表面复合成为影响太阳电池效率的关键因素,因

此,如何更有效地降低薄膜太阳电池的表面复合(即如何更有效地钝化硅薄膜太阳电池表面),就成为制备高转换效率硅太阳电池必须要解决的难题。

1974年,太阳电池绒面技术开始应用<sup>[81]</sup>,该技术通过使入射光在电池表面进行多次反射吸收来提高光电转换效率。

1986年,Blakers等<sup>[82]</sup>通过对太阳电池发射结表

面进行钝化,极大地降低了晶体硅太阳电池前后表面少数载流子的复合,器件的光电转换效率第一次突破了 20%,实现了晶体硅太阳电池效率的飞跃。

1989年,Jaeger等<sup>[83]</sup>首次证明了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 绝缘层能够有效钝化晶体硅太阳电池表面。

1990年以后,研究人员在制备晶硅太阳电池时,都会使用钝化技术来提升晶硅太阳电池的转换效率。目前,转换效率高于 20% 的太阳电池全都采用了钝化技术<sup>[84]</sup>。

2006年,Hoex等<sup>[85]</sup>通过等离子体辅助原子层沉积法在晶体硅表面沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜,获得了优异的表面钝化效果。在低电阻的p型和n型硅中,有效的表面复合速度分别为 2 cm/s 和 13 cm/s,在n型硅上沉积 7 nm 厚的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜仍能产生 5 cm/s 的表面复合速度。

2008年,Hoex等<sup>[86]</sup>认为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是一种具有很高负电荷密度的电介质层,对p型掺杂区域具有良好的钝化效果。他们的实验和理论模拟结果显示,具有负电荷密度高达 $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜有助于在

硅表面形成低表面缺陷密度,可以减少硅表面的缺陷态密度。

2016年,Yang等<sup>[87]</sup>通过原子层沉积法将超薄的 $\text{TiO}_2$ 层沉积到硅太阳电池背表面,与Al和 $\text{SiO}_2$ 材料构成复合钝化层,有效提高了表面钝化层的质量,并降低与硅表面的接触电阻,硅太阳电池的光电转换效率达到了 21.6%。这为过渡金属氧化物的载流子选择接触型太阳电池的制造提供了借鉴。

2019年,Yang等<sup>[88]</sup>将准金属TiN与 $\text{SiO}_2$ 层相结合作为晶体硅太阳电池的背接触材料,如图7(a)所示。他们利用TiN材料所具有的电子导电和空穴阻挡的双重性质,并结合 $\text{SiO}_2$ 钝化层的表面钝化层和金属电极两种功能,实现了 $16.4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的低接触电阻,晶体硅太阳电池的开路电压、短路电流密度、填充因子和光电转换效率分别达到了 0.644 V、 $37.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、0.819 和 20%。图7(b)为使用不同背接触材料的硅太阳电池的 $I$ - $V$ 曲线,可以明显看出,以 $\text{SiO}_2/\text{TiN}$ 作为背接触层的硅太阳电池的开路电压比另两种电池器件的开路电压显著提高。

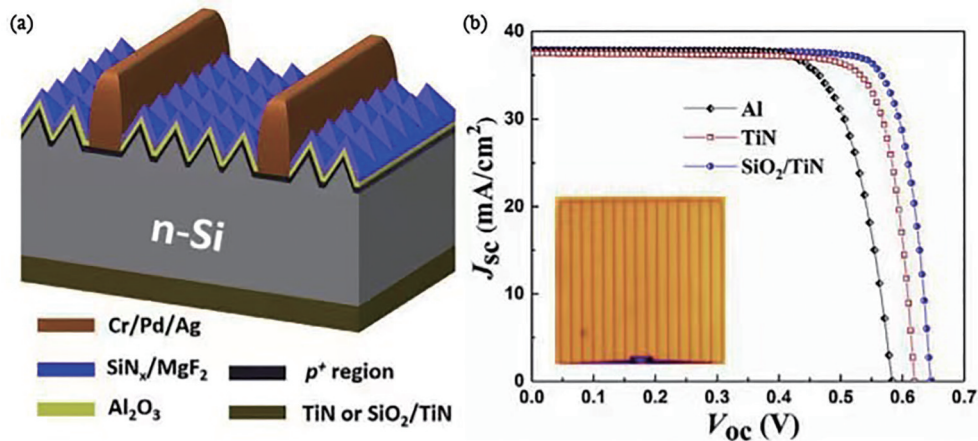


图7 以 $\text{SiO}_2/\text{TiN}$ 材料作为背接触材料的硅太阳电池器件<sup>[88]</sup>。(a)以TiN材料作为背接触材料的硅太阳电池器件的结构示意图;(b)以Al、TiN、 $\text{SiO}_2/\text{TiN}$ 材料作为背接触材料的硅太阳电池器件的 $I$ - $V$ 曲线图,插图给出了有 $\text{SiO}_2/\text{TiN}$ 接触层的器件的PL图像

Fig. 7 Schematic of an n-Si solar cell with  $\text{SiO}_2/\text{TiN}$  as the rear contact<sup>[88]</sup>. (a) Schematic of an n-Si solar cell with TiN as the rear contact; (b)  $I$ - $V$  curves of the devices with different rear contact materials of Al, TiN, and  $\text{SiO}_2/\text{TiN}$ , where the inset shows an PL image of the cell with a  $\text{SiO}_2/\text{TiN}$  contact

2020年,Wang等<sup>[31]</sup>设计了一种具有高效电子选择性的复合钝化接触结构 $\text{TiO}_x/\text{LiF}/\text{Al}$ ,并将其放置于硅太阳电池的背表面,它能有效减小表面复合率和接触电阻。通过优化 $\text{TiO}_x$ 薄膜的厚度,可使Si与 $\text{TiO}_x$ 界面层的少数载流子寿命为 3.03 ms,饱和电流密度为  $23 \text{ fA}/\text{cm}^2$ 。通过在 $\text{TiO}_x$ 和Al层之间插入 1 nm 厚LiF层,Si与 $\text{TiO}_x/\text{LiF}/\text{Al}$ 复合结构的界面

接触电阻降为  $18 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。这种低接触电阻的性质归因于LiF/Al叠层结构的低功函数。通过这种结构设计,n型晶硅太阳电池的最高光电转换效率达到了 21.3%,为提高太阳电池效率提供了参考。

## 5 其他陷光结构的硅太阳电池

2015年,Karakasoglu等<sup>[10]</sup>将硅太阳电池的上下

两面都设计成了纳米圆锥形结构,如图 8(a)所示。他们发现,太阳能电池器件结构的厚度为  $3\ \mu\text{m}$  时,器

件的性能最优,其短路电流密度为  $36.6\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ,光电转换效率为  $24.9\%$ ,开路电压为  $0.79\ \text{V}$ 。

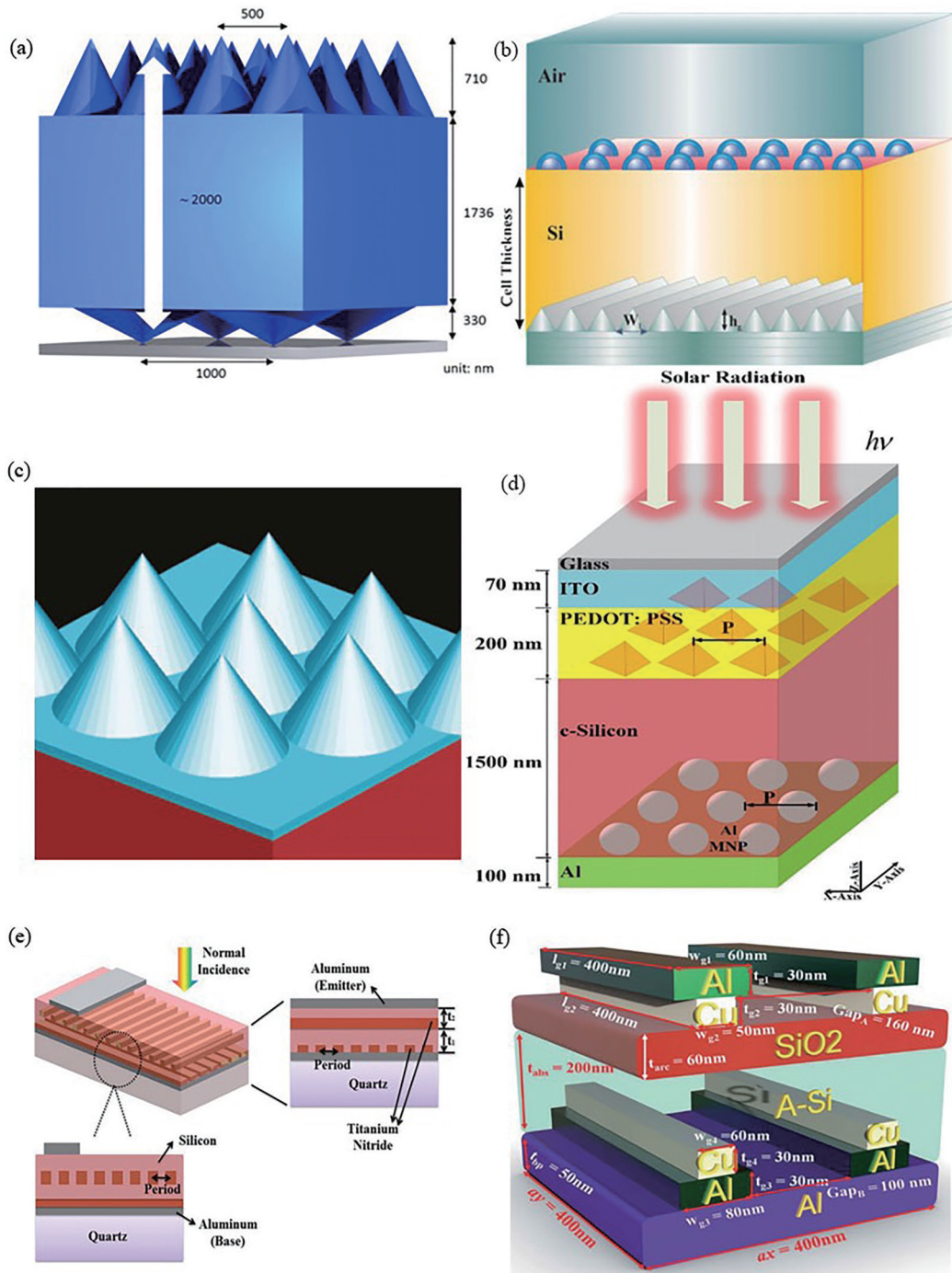


图 8 其他陷光结构的太阳能电池。(a)上下表面为纳米圆锥形的硅太阳能电池<sup>[10]</sup>;(b)带有 Ag-SiO<sub>2</sub>核-壳半球纳米颗粒和金属三角形背光栅的太阳能电池<sup>[43]</sup>;(c)上表面为纳米结构 SiN<sub>x</sub>钝化层的电池<sup>[89]</sup>;(d)带有纳米金字塔和金属纳米颗粒的电池<sup>[90]</sup>;(e) TiN 作为纳米光栅的电池<sup>[2]</sup>;(f)带有 Al-Cu 双金属纳米光栅的电池<sup>[42]</sup>

Fig. 8 Solar cells with other light-trapping structures. (a) Schematic of the silicon solar cell with nano-conical upper and lower surface<sup>[10]</sup>; (b) schematic of the silicon solar cell with Ag-SiO<sub>2</sub> core-shell hemispherical nanoparticles and metal triangle-like back gratings<sup>[43]</sup>; (c) schematic of the silicon solar cell with nanostructured dielectric layer of SiN<sub>x</sub> on top of c-Si<sup>[89]</sup>; (d) schematic of the silicon solar cell with nanopyramid and metal nanoparticles<sup>[90]</sup>; (e) schematic of the silicon solar cell with TiN nanogratings<sup>[2]</sup>; (f) schematic of the silicon solar cell with Al-Cu nanogratings<sup>[42]</sup>

2016年,Heidarzadeh等<sup>[43]</sup>将硅太阳能电池背表面设计为光栅结构,这一结构与Ag球状、半球形纳米颗粒[如图8(b)所示]相结合制得的太阳能电池的光电流密度分别为16.5 mA/cm<sup>2</sup>和22 mA/cm<sup>2</sup>。

2017年,Chen等<sup>[89]</sup>将SiN<sub>x</sub>钝化层设计为圆锥形结构并覆盖于硅太阳能电池上表面,如图8(c)所示,实现了宽光谱、宽入射角的防反射目的,而且由于SiN<sub>x</sub>层是一种良好的表面钝化层,有效提高了光吸收率和光电转换效率。与没有圆锥形钝化层的器件相比,将该圆锥形SiN<sub>x</sub>钝化层与2.9 μm厚硅吸收层集成的器件的开路电压提升5.56%,短路电流

密度提升了32%,填充因子提升了2.74%,光电转换效率提升了44%。

2019年,Sachchidanand等<sup>[90]</sup>将纳米金字塔结构和金属纳米颗粒相结合,如图8(d)所示,研究了带有纳米金字塔和金属纳米颗粒的硅太阳能电池器件的性能,研究结果如表2所示。将硅层上表面处理为纳米金字塔结构能有效减少光反射损失,提高光捕获能力。在硅层下表面加入Al金属纳米颗粒后,器件的短路电流密度和光电转换效率比平面太阳能电池分别提高了71.02%和47.4%,而开路电压和填充因子分别降低了12.5%和2%。

表2 文献[90]中报道的不同纳米结构的硅太阳能电池的性能

Table 2 Performance of silicon solar cells with different nanostructure reported in Ref.[90]

Cell design	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	Filling factor	$\eta/\%$
Planar solar cell	0.64	15.15	0.796	7.68
Periodic nanopyramid array on the top of silicon substrate	0.54	19.74	0.83	8.89
Al nanoparticles at rear end of silicon substrate	0.56	25.91	0.78	11.32

另外,TiN材料具有与Au类似的等离激元性质,将其嵌入到硅层中能够产生表面等离激元共振现象,其横、纵向纳米光栅结构类似于垂直偏振器,能减少入射到硅层中的太阳光的透射损失,增强光捕获能力。2020年1月,Khezripour等<sup>[2]</sup>将TiN材料作为横、纵向纳米光栅结构嵌入到硅薄膜太阳能电池中,如图8(e)所示,增强了对近红外光的吸收,器件的开路电压为0.58V,短路电流密度为26.46 mA/cm<sup>2</sup>,填充因子为0.828,光电转换效率为12.27%。

2020年3月,Subhan等<sup>[42]</sup>将双金属Al-Cu纳米

光栅应用于非晶硅薄膜太阳能电池的两侧,如图8(f)所示,通过COMSOL Multiphysics软件模拟后发现,器件的光电流密度达到了22.30 mA/cm<sup>2</sup>。该器件上表面的光栅结构结合SiO<sub>2</sub>减反层不仅起到了减小光反射损失的作用,还提高了有源层在可见光短波段的光吸收;下表面的光栅结构增强了有源层在长波段的光吸收,并提升了670~1060 nm波段范围的光吸收率。

基于不同纳米结构的硅太阳能电池的性能如表3所示。

表3 基于不同纳米结构的硅太阳能电池的性能比较

Table 3 Comparison for device performance of silicon solar cells with different nanostructures

Cell design	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	Filling factor	$\eta/\%$	Ref.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiN <sub>x</sub> /p-Si/n-Si/SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /Al	0.676	39.6	0.807	21.6	[87]
SiO <sub>2</sub> /TiN/n-Si	0.644	37.9	0.819	20	[88]
SiN <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /p-Si/n-Si/TiO <sub>2</sub> /LiF/Al	0.66	40.8	0.79	21.3	[31]
Si nanocone/planar Si/Si nanocone	0.79	36.6	—	24.9	[10]
SiN <sub>x</sub> nanocone/c-Si	0.57	28.15	0.713	11.44	[89]
ITO/PEDOT:PSS/Si nanopyramid/c-Si/Al(NPs)/Al	0.56	25.91	0.78	11.32	[90]
Si/TiN nanograting	0.58	26.46	0.828	12.27	[2]

综上所述,利用光的散射以及将光导入有源层是等离激元太阳能电池的工作基础。表面等离激元和局域等离激元极大地增强了光的散射,从而增加了光吸收。Au、Ag和Al金属纳米颗粒是等离激元太阳能电池领域中最经常使用的金属材料,其中Al纳米颗粒提升

硅太阳能电池吸收效率的效果最好,且由于其具有原料丰富、成本较低等优点,有望实现大规模工业应用。

## 6 结束语

目前,关于等离激元太阳能电池的研究还需要

进一步深入开展。但是毫无疑问,利用金属纳米颗粒的等离子激元效应可以增强太阳电池对光的吸收,从而提高电池的光电流和光电转换效率。该技术可应用于各种类型的太阳电池上,包括传统的晶硅太阳电池和薄膜太阳电池。然而,不同金属纳米材料的成本、制备工艺和光电性能存在着差异,想要使等离子激元太阳电池实现商业化、大规模应用还有一定困难。

表面钝化技术已经被广泛应用于晶硅太阳电池的制备中,它能够有效处理硅层表面的缺陷态,从而减少载流子在表面的复合损失。同时,表面钝化层也能起到减反膜的作用,有利于减少光的损失。然而,不同的钝化工艺需要不同的工艺条件(如高温氧化处理),对于薄膜太阳电池来说,仍然需要进一步研究和改进生产制备工艺,以早日实现薄膜太阳电池的商业化。新型的陷光结构能够提高太阳电池的陷光能力,从而提高光吸收率,这为进一步提高光电转换效率提供了方向。

为了解决硅太阳电池制备成本高的问题以及进一步提高电池的光电转换效率,人们正在不断发展单晶硅薄膜太阳电池。经过多年的不懈努力,科研人员已对金属纳米颗粒等离子激元、表面钝化技术和纳米结构等增强单晶硅太阳电池光电性能的机制有了更为深入的理解。在硅薄膜材料高质量制备、电池结构创新和优化、表面纳米结构创新和钝化、电极接触等方面还将会有更多的尝试和突破。

目前,单晶硅薄膜太阳电池由于硅层厚度不足,严重影响了光吸收效率。为了解决这一问题,可设计与开发新型的异质结技术,构建硅微纳结构异质结太阳电池,提升电池的效率及稳定性,同时,开发新型硅微纳结构(如硅纳米柱阵列),增加有源层的受光面积及陷光能力,并在此基础上设计制备高效、稳定的柔性硅太阳电池,最终实现高效太阳电池的应用普及。

### 参 考 文 献

- [1] Foroutan S, Rostami G, Dolatyari M, et al. Improvement of the conversion efficiency and power of thin film silicon solar cells by embedding metallic nanostructures in depletion region[J]. *Optik*, 2016, 127(20): 8988-8994.
- [2] Khezripour Z, Mahani F F, Mokhtari A. Performance improvement of thin-film silicon solar cells using transversal and longitudinal titanium nitride plasmonic nanogratings[J]. *Optical Materials*, 2020, 99: 109532.
- [3] Lindholm F A, Fossum J G, Burgess E L. Application of the superposition principle to solar-cell analysis[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1979, 26(3): 165-171.
- [4] Green M A. The path to 25% silicon solar cell efficiency: history of silicon cell evolution[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2009, 17(3): 183-189.
- [5] Li H E, Hu Y Z, Yang Y, et al. Theoretical investigation of broadband absorption enhancement in a-Si thin-film solar cell with nanoparticles[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 211: 110529.
- [6] Massa E, Giannini V, Hylton N P, et al. Diffractive interference design using front and rear surface metal and dielectric nanoparticle arrays for photocurrent enhancement in thin crystalline silicon solar cells[J]. *ACS Photonics*, 2014, 1(9): 871-877.
- [7] Atwater H A, Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(3): 205-213.
- [8] Khezripour Z, Mahani F F, Mokhtari A. Optimized design of silicon-based moth eye nanostructures for thin film solar cells[C]//2018 3rd Conference on Swarm Intelligence and Evolutionary Computation (CSIEC), March 6-8, 2018, Bam, Iran. New York: IEEE Press, 2018: 1-4.
- [9] Akimov Y A, Koh W S, Ostrikov K. Enhancement of optical absorption in thin-film solar cells through the excitation of higher-order nanoparticle plasmon modes[J]. *Optics Express*, 2009, 17(12): 10195-10205.
- [10] Karakasoglu I, Wang K X, Fan S H. Optical-electronic analysis of the intrinsic behaviors of nanostructured ultrathin crystalline silicon solar cells [J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(7): 883-889.
- [11] Spinelli P, Ferry V E, van de Groep J, et al. Plasmonic light trapping in thin-film Si solar cells[J]. *Journal of Optics*, 2012, 14(2): 024002.
- [12] Mallick S B, Agrawal M, Peumans P. Optimal light trapping in ultra-thin photonic crystal crystalline silicon solar cells[J]. *Optics Express*, 2010, 18(6): 5691-5706.
- [13] Liu L, Huo Y P, Zhao K J, et al. Broadband absorption enhancement in plasmonic thin-film solar cells with grating surface[J]. *Superlattices and*

- Microstructures, 2015, 86: 300-305.
- [14] Chen X, Jia B H, Saha J K, et al. Broadband enhancement in thin-film amorphous silicon solar cells enabled by nucleated silver nanoparticles[J]. Nano Letters, 2012, 12(5): 2187-2192.
- [15] Zhang D B, Yang X F, Hong X K, et al. Aluminum nanoparticles enhanced light absorption in silicon solar cell by surface plasmon resonance[J]. Optical and Quantum Electronics, 2015, 47(6): 1421-1427.
- [16] Ho W J, Lee Y Y, Su S Y. External quantum efficiency response of thin silicon solar cell based on plasmonic scattering of indium and silver nanoparticles[J]. Nanoscale Research Letters, 2014, 9: 483.
- [17] Starowicz Z, Matlak K G, Lipiński M. Optimization studies on enhanced absorption in thin silicon solar cell by plasmonic silver nanoparticles for the front side configuration[J]. Plasmonics, 2015, 10(6): 1639-1647.
- [18] Ho W J, Hu C H, Yeh C W, et al. External quantum efficiency and photovoltaic performance of silicon cells deposited with aluminum, indium, and silver nanoparticles[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2016, 55(8S3): 08RG03.
- [19] Ma G H, Yu H, Liu Y Q, et al. Resonance radiation enhancement of metal nanometer surface plasmons [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(4): 042601.  
马光辉, 于贺, 刘宇乾, 等. 金属纳米表面等离子激元的共振辐射增强研究[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(4): 042601.
- [20] Jangjoy A, Bahador H, Heidarzadeh H. Design of an ultra-thin silicon solar cell using localized surface plasmonic effects of embedded paired nanoparticles [J]. Optics Communications, 2019, 450: 216-221.
- [21] Singh G, Verma S S. Plasmon enhanced light trapping in thin film GaAs solar cells by Al nanoparticle array[J]. Physics Letters A, 2019, 383(13): 1526-1530.
- [22] Das S, Hossain M J, Leung S F, et al. A leaf-inspired photon management scheme using optically tuned bilayer nanoparticles for ultra-thin and highly efficient photovoltaic devices[J]. Nano Energy, 2019, 58: 47-56.
- [23] Yang L, Jiang S L, Sun G B, et al. Plasmonic enhanced near-infrared absorption of metal-silicon composite microstructure[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(21): 2124003.  
杨柳, 蒋世磊, 孙国斌, 等. 等离激元增强金属-硅组合微结构近红外吸收[J]. 光学学报, 2020, 40(21): 2124003.
- [24] Sachchidanand, Samajdar D P. Performance enhancement of nanopyramid based Si hybrid solar cells utilizing the plasmonic properties of oxide coated metal nanoparticles[J]. Optical Materials, 2020, 107: 110166.
- [25] Saini M, Augustine S, Ranjan M, et al. In-plane optical anisotropy and SERS detection efficiency of self-organized gold nanoparticles on silicon nanoripples: roles of growth angle and postgrowth annealing[J]. Applied Surface Science, 2020, 512: 145703.
- [26] Sobhani F, Heidarzadeh H, Bahador H. Efficiency enhancement of an ultra-thin film silicon solar cell using conical-shaped nanoparticles: similar to superposition (top, middle, and bottom)[J]. Optical and Quantum Electronics, 2020, 52(9): 387.
- [27] Bonilla R S, Hoex B, Hamer P, et al. Dielectric surface passivation for silicon solar cells: a review[J]. Physica Status Solidi A, 2017, 214 (7): 1700293.
- [28] Glunz S W, Feldmann F. SiO<sub>2</sub> surface passivation layers: a key technology for silicon solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 185: 260-269.
- [29] ur Rehman A, Iqbal M Z, Bhopal M F, et al. Development and prospects of surface passivation schemes for high-efficiency c-Si solar cells[J]. Solar Energy, 2018, 166: 90-97.
- [30] Allen T G, Bullock J, Yang X B, et al. Passivating contacts for crystalline silicon solar cells[J]. Nature Energy, 2019, 4(11): 914-928.
- [31] Wang W J, He J, Yan D, et al. 21.3%-efficient n-type silicon solar cell with a full area rear TiO<sub>x</sub>/LiF/Al electron-selective contact[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 206: 110291.
- [32] Zhuang Y F, Zhong S H, Liang X J. Application of SiO<sub>2</sub> passivation technique in mass production of silicon solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 193: 379-386.
- [33] Bansal A, Singh P, Jha R K, et al. Optimization of ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> process parameters for passivation of c-silicon and its implementation on industrial monocrystalline silicon solar cell[J]. Applied Physics B, 2019, 125(6): 114.
- [34] Jiang Y J, Zhang X D, Zhao Y. Influence of chemical polishing on performances of silicon heterojunction solar cells[J]. Laser & Optoelectronics

- Progress, 2019, 56(6): 062402.
- 姜元建, 张晓丹, 赵颖. 化学抛光对硅基异质结太阳能电池性能的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(6): 062402.
- [35] Mehmood H, Nasser H, Tauqeer T, et al. Numerical analysis of dopant-free asymmetric silicon heterostructure solar cell with  $\text{SiO}_2$  as passivation layer[J]. International Journal of Energy Research, 2020, 44(13): 10739-10753.
- [36] Jain S, Paliwal A, Gupta V, et al. Plasmon-assisted crystalline silicon solar cell with  $\text{TiO}_2$  as anti-reflective coating[J]. Plasmonics, 2020, 15(4): 1091-1101.
- [37] Li S Z, Xu J H, Wang L X, et al. Effect of post-deposition annealing on atomic layer deposited  $\text{SiO}_2$  film for silicon surface passivation[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 106: 104777.
- [38] Tang H B, Ma S, Lv Y, et al. Optimization of rear surface roughness and metal grid design in industrial bifacial PERC solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 216: 110712.
- [39] Balaji P, Dauksher W J, Bowden S G, et al. Improving surface passivation on very thin substrates for high efficiency silicon heterojunction solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 216: 110715.
- [40] Shi K Y, Han S W, Lin B C, et al. Design and analysis of triple-layer antireflection film for crystalline silicon heterogeneous solar cell[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(24): 2431001.
- 施凯莹, 韩少文, 林本才, 等. 晶硅异质结太阳能电池表面三层减反膜的设计与分析[J]. 光学学报, 2020, 40(24): 2431001.
- [41] Okasha A M O M, Richter A, Cast P S, et al. Ultrathin plasma oxide for passivation of phosphorus-diffused silicon solar cell emitters[J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2020, 10(5): 1226-1231.
- [42] Subhan F E, Khan A D, Hilal F E, et al. Efficient broadband light absorption in thin-film a-Si solar cell based on double sided hybrid bi-metallic nanogratings[J]. RSC Advances, 2020, 10(29): 11836-11842.
- [43] Heidarzadeh H, Rostami A, Dolatyari M, et al. Plasmon-enhanced performance of an ultrathin silicon solar cell using metal-semiconductor core-shell hemispherical nanoparticles and metallic back grating[J]. Applied Optics, 2016, 55(7): 1779-1785.
- [44] Samoila C, Ursutiu D, Tavkheldze A, et al. Nanograting layers of Si[J]. Nanotechnology, 2020, 31(3): 035301.
- [45] Gao Z. Absorption enhancement of poly-crystalline silicon thin film solar cells excited by the silver nanoparticles light trapping structure[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2015: 1-60.
- 高征. 银纳米颗粒陷光结构增强多晶硅薄膜太阳能电池光吸收研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2015: 1-60.
- [46] Peng Y C, Zhao X W, Li X W. Physics of modern photovoltaic devices[M]. Beijing: Science Press, 2015.
- 彭英才, 赵新为, 李晓菁. 现代光伏器件物理[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [47] Zhang D B, Hong X K, Yang X F, et al. Principle and manufacture of silicon battery[M]. Beijing: Science Press, 2017: 40-49.
- 张德宝, 洪学鹏, 杨希峰, 等. 硅材料电池原理及制造[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 40-49.
- [48] Jang Y H, Jang Y J, Kim S, et al. Plasmonic solar cells: from rational design to mechanism overview[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(24): 14982-15034.
- [49] Catchpole K R, Polman A. Plasmonic solar cells[J]. Optics Express, 2008, 16(26): 21793-21800.
- [50] Wang S J.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and intrinsic amorphous silicon passivation[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2014: 9-16.
- 王仕建.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及本征非晶硅层钝化研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2014: 9-16.
- [51] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power[J]. Journal of Applied Physics, 1954, 25(5): 676-677.
- [52] Stern E A, Ferrell R A. Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas[J]. Physical Review, 1960, 120(1): 130-136.
- [53] Stuart H R, Hall D G. Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(26): 3815-3817.
- [54] Schaadt D M, Feng B, Yu E T. Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(6): 063106.
- [55] Derkacs D, Lim S H, Matheu P, et al. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(9): 093103.
- [56] Matheu P, Lim S H, Derkacs D. Metal and

- dielectric nanoparticle scattering for improved optical absorption in photovoltaic devices[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(11): 113108.
- [57] Töfflinger J A, Pedrueza E, Chirvony V, et al. Photoconductivity and optical properties of silicon coated by thin TiO<sub>2</sub> film *in situ* doped by Au nanoparticles[J]. Physica Status Solidi (a), 2013, 210(4): 687-694.
- [58] Gandhi K K, Nejim A, Beliatas M J, et al. Simultaneous optical and electrical modeling of plasmonic light trapping in thin-film amorphous silicon photovoltaic devices[J]. Journal of Photonics for Energy, 2015, 5(1): 057007.
- [59] Nawar A M, Makhoul M M. Au-nanoparticles doped SiO<sub>2</sub> interfacial layer to promote the photovoltaic characteristics of Au/p-Si/Al solar cells [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 1271-1281.
- [60] Chaiyachate P, Dasri T, Chingsungnoen A. Theoretical calculation of the optical absorption property of nanoparticles composed of an Au core and Si shell embedded in silica[J]. Materials Research Express, 2020, 7(1): 015072.
- [61] Pillai S, Catchpole K R, Trupke T, et al. Surface plasmon enhanced silicon solar cells[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(9): 093105.
- [62] Beck F J, Polman A, Catchpole K R. Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(11): 114310.
- [63] Yang Y, Pillai S, Mehrvarz H, et al. Plasmonic degradation and the importance of over-coating metal nanoparticles for a plasmonic solar cell[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 122: 208-216.
- [64] Zhao X X, Duan C Y, Liang Z C. Preparation of self-assembled Ag nanoparticles for effective light-trapping in crystalline silicon solar cells[J]. RSC Advances, 2014, 4(27): 13757-13763.
- [65] Aminfard S, Harrison R K, Yakar A B. Enhanced optical absorption in ultrathin silicon films using embedded silica-coated silver nanoparticles[J]. Optics Communications, 2019, 430: 143-150.
- [66] Tabrizi A A, Pahlavan A. Efficiency improvement of a silicon-based thin-film solar cell using plasmonic silver nanoparticles and an antireflective layer[J]. Optics Communications, 2020, 454: 124437.
- [67] Sobhani F, Heidarzadeh H, Bahador H. Photocurrent improvement of an ultra-thin silicon solar cell using the localized surface plasmonic effect of clustering nanoparticles[J]. Chinese Physics B, 2020, 29(6): 068401.
- [68] Tsai F J, Wang J Y, Huang J J, et al. Absorption enhancement of an amorphous Si solar cell through surface plasmon-induced scattering with metal nanoparticles[J]. Optics Express, 2010, 18(S2): A207-A220.
- [69] Zhang Y N, Ouyang Z, Stokes N, et al. Low cost and high performance Al nanoparticles for broadband light trapping in Si wafer solar cells[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(15): 151101.
- [70] Huang H T, Lu L F, Wang J, et al. Performance enhancement of thin-film amorphous silicon solar cells with low cost nanodent plasmonic substrates[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(10): 2965-2971.
- [71] Yu X Q. The study of plasmon solar cell simulation [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014: 1-57.  
喻雪晴. 等离子激元太阳能电池仿真研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014: 1-57.
- [72] Ding D, Yang S E, Chen Y S, et al. Numerical simulation of light absorption enhancement in microcrystalline silicon solar cells with Al nanoparticle arrays[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(24): 248801.  
丁东, 杨仕娥, 陈永生, 等. Al纳米颗粒增强微晶硅薄膜太阳能电池光吸收的模拟研究[J]. 物理学报, 2015, 64(24): 248801.
- [73] Fantoni A, Fernandes M, Vygranenko Y, et al. Visible range plasmonic effect produced by aluminium nanoparticles embedded in amorphous silicon[J]. Physica Status Solidi (c), 2015, 12(12): 1349-1354.
- [74] Shi B, Wang W, Yu X Q, et al. Enhancement of optical absorption in silicon thin-film solar cells with metal nanoparticles[J]. Optical Engineering, 2017, 56(5): 057105.
- [75] Parashar P K, Sharma R P, Komarala V K. Mediating broad band light trapping in silicon solar cell by aluminum nanoparticles with native oxide shell [J]. Materials Today: Proceedings, 2017, 4(14): 12708-12715.
- [76] Mukti R J, Hossain M R, Islam A. Increased absorption with Al nanoparticle at front surface of thin film silicon solar cell[J]. Energies, 2019, 12(13): 2602.



- [77] Das S, Kundu A, Saha H, et al. Role of metal and dielectric nanoparticles in the performance enhancement of silicon solar cells[J]. *Journal of Modern Optics*, 2012, 59(14): 1219-1231.
- [78] Venugopal N, Gerasimov V S, Ershov A E, et al. Titanium nitride as light trapping plasmonic material in silicon solar cell[J]. *Optical Materials*, 2017, 72: 397-402.
- [79] Ho W J, Chen G Y, Liu J J. Enhancing photovoltaic performance of plasmonic silicon solar cells with ITO nanoparticles dispersed in SiO<sub>2</sub> anti-reflective layer [J]. *Materials*, 2019, 12(10): 1614.
- [80] Ho W J, Yang H Y, Liu J J, et al. Plasmonic effects of two-dimensional indium-nanoparticles embedded within SiO<sub>2</sub> anti-reflective coating on the performance of silicon solar cells[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 145275.
- [81] Gereth R, Fischer H, Link E, et al. Contribution to silicon solar cell technology[J]. *Energy Conversion*, 1972, 12(3): 103-107.
- [82] Blakers A W, Green M A. 20% efficiency silicon solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 1986, 48(3): 215-217.
- [83] Hezel R, Jaeger K. Low-temperature surface passivation of silicon for solar cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, 136(2): 518-523.
- [84] Zhang W. The study for mechanism and surface passivation of film about crystalline silicon solar cells [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2014: 1-6.  
张伟. 晶硅太阳能电池表面钝化薄膜和机理的研究 [D]. 长春: 长春理工大学, 2014: 1-6.
- [85] Hoex B, Heil S B S, Langereis E, et al. Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(4): 042112.
- [86] Hoex B, Gielis J J H, van de Sanden M C M, et al. On the c-Si surface passivation mechanism by the negative-charge-dielectric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(11): 113703.
- [87] Yang X B, Bi Q Y, Ali H, et al. High-performance TiO<sub>2</sub>-based electron-selective contacts for crystalline silicon solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(28): 5891-5897.
- [88] Yang X B, Liu W Z, de Bastiani M, et al. Dual-function electron-conductive, hole-blocking titanium nitride contacts for efficient silicon solar cells[J]. *Joule*, 2019, 3(5): 1314-1327.
- [89] Chen Y S, Kang Y S, Jia J Y, et al. Nanostructured dielectric layer for ultrathin crystalline silicon solar cells[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2017, 2017: 7153640.
- [90] Sachchidanand, Samajdar D P. Light-trapping strategy for PEDOT:PSS/c-Si nanopyramid based hybrid solar cells embedded with metallic nanoparticles[J]. *Solar Energy*, 2019, 190: 278-285.