

专题: 低维材料非线性光学与器件

Ag@SiO₂ 耦合结构设计及其对薄膜太阳能电池的响应调控*

官步青¹⁾ 陈小雨¹⁾ 王伟鹏¹⁾ 王治业¹⁾ 周华²⁾ 沈向前^{1)†}

1) (新疆大学物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046)

2) (山东大学物理学院, 济南 250100)

(2020年3月4日收到; 2020年3月19日收到修改稿)

Ag@SiO₂ 纳米耦合结构同时具有等离激发和衍射散射特性, 可有效调控光波的行进路径和能量分布, 在薄膜太阳能电池陷光领域极具潜力. 本文基于时域有限差分方法和严格耦合波分析, 建立三维电磁仿真模型, 研究 Ag@SiO₂ 耦合结构对非晶硅电池光谱响应的调控机理, 通过优化设计, 得到高陷光电池器件. 结果表明: 当 Ag 和 SiO₂ 特征尺寸分别为 18 和 150 nm 时, 共振波和衍射波达到最优耦合, 通过耦合结构进入电池响应层的透射光谱最大, 相应量子效率显著增强. 与同尺寸的平面电池相比, 其光电转换效率从 7.19% 提高到 7.80%, 相对提高了 8.48%.

关键词: Ag@SiO₂ 耦合结构, 陷光, 衍射散射, 等离激发**PACS:** 88.30.gg, 88.40.H-, 88.40.J-, 88.40.jj**DOI:** 10.7498/aps.69.20200334

1 引言

微纳尺度光学调控是薄膜太阳能电池设计核心之一, 通过先进的光子管理技术, 薄膜电池可以在维持低成本等优势的同时达到相对较高的光电转化效率^[1-5]. 传统的光子捕获方法受限于自身机理, 难以突破基于热平衡理论的 Yablonovitch 极限 (Y 极限)^[6,7]. 设计具有高响应、宽波段的新颖陷光结构是这一领域的研究焦点. 纳米尺度的金属/介质结构能与入射光波产生强烈的相互作用, 可有效调控光波行进路径和能量分布, 因而在光子设计领域备受关注^[8-10]. 目前为止, 基于金属/介质的陷光研究主要以 Ag, Au, SiO₂ 等单一纳米结构为主^[11-13]. 如 Atwater 和 Polman 等^[1]设计了一系

列金属纳米结构, 研究发现, 纳尺度金属结构对入射平面波有强烈的散射、耦合及束缚作用, 电池光子吸收和转化效率因而显著提高. 在共振波段, 这一模式的陷光倍数可以超越 Y 极限. Li 等^[14]研究了不同形貌 Ag 纳米结构的等离激发特性, 通过棱镜形纳米颗粒的高次模谐振, 在较宽波段增强了有机太阳能电池的光谱响应, 电池光生电流提升了 17.91%, 最终的能量转换效率提高了 19.44%. Dennis^[15]通过 SiO₂ 介质球散射, 把光波限制在高折射率材料中, 此方法可使 a-Si 电池短路电流密度达到 13.77 mA/cm², 相比平面结构提高了 12%. 尽管如此, 为了达到预期的光波调控效果, 介质和金属的特征尺寸分别约需要 600 和 100 nm^[11]. 这种尺度一方面会破坏电池原有的界面结构, 增加复合损失; 另一方面, 金属自身的寄生吸收损失也不

* 新疆维吾尔自治区自然科学基金 (批准号: 2017D01C069) 和新疆维吾尔自治区高校科研计划 (批准号: XJEDU2017S004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sxqlyq@xju.edu.cn

容忽视. 因而, 这种单一结构的陷光设计在实际应用中受到很大的限制 [12].

与上述单一的金属或介质结构相比, 以金属 Ag 为核、SiO₂ 介质球为壳层构成的 Ag@SiO₂ 纳米耦合结构既保留了纳金属结构的表面等离子体共振增强作用, 同时外层的 SiO₂ 介质又可以增强光子散射和光波导作用. 此外, SiO₂ 壳层的引入避免了金属 Ag 与电池的直接接触, 陷光单元具有更好的化学稳定性和耐热性, 对减少寄生吸收、复合和反射损失大为有益 [16–18]. 2017 年 Wang 等 [19] 证实 Ag@SiO₂ 的引入能有效抑制钙钛矿薄膜晶粒间的针孔, 提升电子传输能力以及电子-空穴对的分离效率. 通过 Ag@SiO₂ 耦合结构的局域等离激发增强, 相应的电池能量转换效率提高了 18.03%.

研究金属核和介质壳层之间的光波耦合关系, 设计最优的核壳比率是进一步增强光子捕获效率的关键. 本文基于时域有限差分方法 (finite difference time domain, FDTD) 以及严格耦合波分析 (rigorous coupled wave analysis, RCWA), 建立三维电磁仿真模型, 研究分析了 Ag@SiO₂ 耦合结构与入射光波的作用机理, 并通过 Ag@SiO₂ 的衍射散射和等离共振调控薄膜太阳能电池的光谱响应, 得到最大的光电转换效率. 在已有的实验报道中, Ag@SiO₂ 核壳结构具有球体、棒状、线状和立方体等形貌 [13,14]. 由于球形结构具有中心对称性, 产生的衍射波和共振波因而也具有对称性, 容易实现耦合调控. 此外, 相对而言, 球形结构具有更好的热稳定性且更易制备 [11]. 因此, 本文研究针对球状 Ag@SiO₂ 展开.

2 器件模型与仿真方法

仿真模型如图 1(a) 所示, 电池从上到下依次为 ITO (80 nm)/a-Si:H (400 nm)/AZO (130 nm)/Ag (100 nm). Ag 和 SiO₂ 设置为同心球, 置于电池迎光面, 周期紧密排列, 二者的直径分别用 D_{Ag} 和 D_{SiO_2} 表示. 模拟参数设置如下: X 和 Y 方向设置为周期性边界条件 (periodic boundary condition, PBC), Z 方向设置为完美匹配层 (perfect matched layer, PML), 空间网格步长设置为 1 nm, 即 $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 1$ nm, $\Delta t = 0.576$ ns. 仿真过程中用到的材料折射率 (n) 和消光系数 (k) 如图 1(b) 所示 [20].

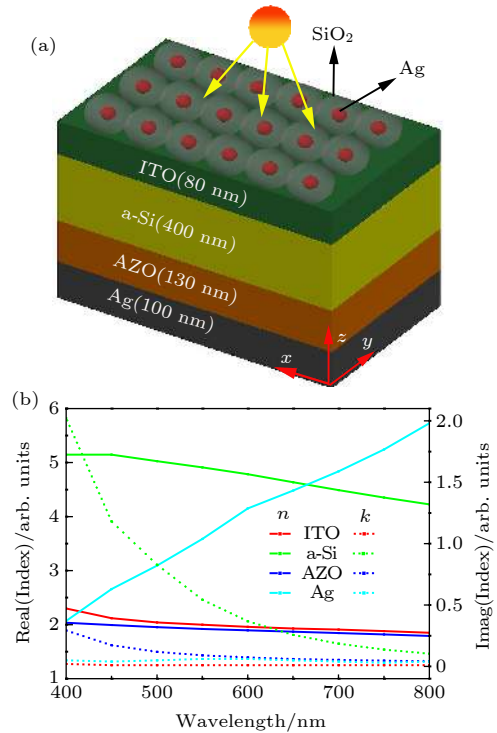


图 1 器件模型与结构参数 (a) Ag@SiO₂ 和薄膜电池结构示意图; (b) 材料折射率 (n) 和消光参数 (k)

Fig. 1. Cell device model and structural parameters: (a) Schematic diagram of thin film solar cell and Ag@SiO₂; (b) the refractive index (n) and extinction (k) of materials.

3 结果与讨论

首先研究 Ag 和 SiO₂ 特征尺寸变化时对薄膜电池光谱响应的影响. 固定 $D_{Ag} = 20$ nm, D_{SiO_2} 从 20 nm 逐步增加到 300 nm, 步长为 5 nm. 平面光波从电池上端垂直入射, 经 Ag@SiO₂ 散射耦合后进入电池响应层 (a-Si:H), 模拟得到的反射、透射和吸收光谱如图 2 所示. 为了提高电池光电转换效率, 需要最大化进入响应层的光子数量, 即最大化透射光谱.

由图 2(b) 可知, 透射光谱受 SiO₂ 介质特征尺寸调控发生明显变化. 当 $D_{SiO_2} < 50$ nm 时, 透射光谱整体偏低, 这是由于 Ag 纳米颗粒的反射所致. 此区域中 D_{Ag}/D_{SiO_2} 比值较大, 即 Ag 在 Ag@SiO₂ 耦合结构中占比较大, 大部分光子在进入 ITO 层之前直接被反射回空气层. 图 2(a) 所示的反射光谱也证实了这一点, 在这一区域, 最高的反射率超过了 80%. 随着 D_{SiO_2} 尺寸继续增大, 反射明显降低, 大部分光子得以进入 Ag@SiO₂, 并与 Ag 纳米颗粒发生强烈的等离共振. 但由于等离共振对短波段光子的吸收, 如图 2(c) 所示, 当 $D_{SiO_2} < 100$ nm

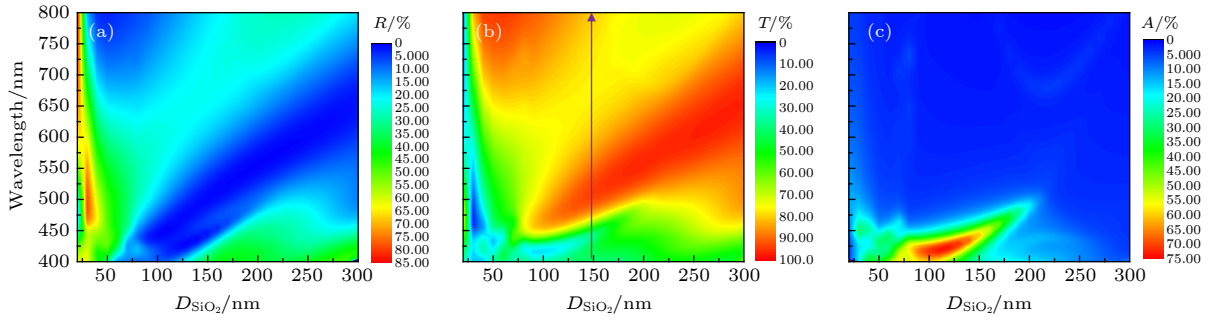

 图 2 SiO₂ 对电池响应光谱的调控 (a) 反射光谱; (b) 透射光谱; (c) 吸收光谱

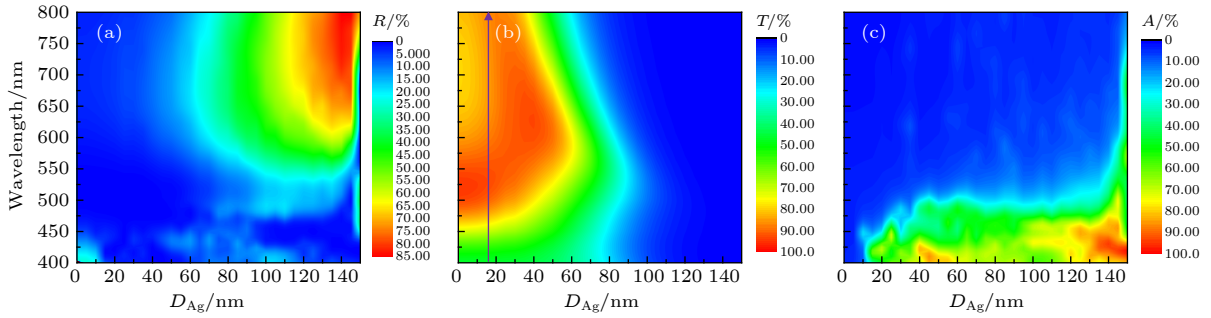
 Fig. 2. Regulation of SiO₂ on response spectrum of solar cell: (a) Reflectance spectrum; (b) transmitted spectrum; (c) absorption spectrum.


图 3 Ag 对电池响应光谱的调控 (a) 反射光谱; (b) 透射光谱; (c) 吸收光谱

Fig. 3. Regulation of Ag on response spectrum of solar cell: (a) Reflectance spectrum; (b) transmitted spectrum; (c) absorption spectrum.

时,短波光子吸收率在 70% 左右,最终只有大部分长波光子进入响应层.当 $D_{\text{SiO}_2} > 150 \text{ nm}$,共振吸收逐渐减弱;而当 $D_{\text{SiO}_2} > 200 \text{ nm}$ 时,Ag 在耦合结构中的占比减弱明显,Ag 颗粒对光波的等离束缚也随之减弱.总体而言,当 $D_{\text{SiO}_2} = 150 \text{ nm}$ 时,进入响应层的透射光谱最强.

根据以上结果,固定 $D_{\text{SiO}_2} = 150 \text{ nm}$, D_{Ag} 从 0 逐步增加到 150 nm,步长为 5 nm,模拟得到进入响应层的反射、透射和吸收光谱如图 3 所示.可以看出,当 $D_{\text{Ag}} < 10 \text{ nm}$,Ag 的等离激发很弱.如图 3(b) 所示,随着 D_{Ag} 逐渐增大,共振也随之增强,伴随强烈的短波段光子共振吸收.当 $D_{\text{Ag}} > 10 \text{ nm}$ 后,中波段共振吸收也开始加剧. $D_{\text{Ag}} > 60 \text{ nm}$ 后,如图 3(a) 所示,反射损失逐渐变得明显.当 $D_{\text{Ag}} = 18 \text{ nm}$ 时,透射进电池响应层的光谱整体最强.

基于以上优化结果,选择 $D_{\text{SiO}_2} = 150 \text{ nm}$ 和 $D_{\text{Ag}} = 18 \text{ nm}$ 构建 Ag@SiO₂ 耦合结构,并按图 1(a) 构建非晶硅薄膜电池,研究耦合结构对电池光谱响应和光电转换效率的调控.为直观对比,同时计算了相同响应厚度的平面、Ag 单独存在、SiO₂ 单独

存在和 Ag@SiO₂ 耦合结构四种电池.电学性能采用理想的二极管模型计算,具体方法如下:对于给定的太阳辐照光谱 $S(\lambda)$,特定波长 λ 中所包含的入射光子 $n_s(\lambda) = \frac{\lambda}{hc} S(\lambda)$,在这一波段产生并被电极收集的电子-空穴对 $n_{e-h}(\lambda) = \frac{\lambda}{hc} \eta_i \eta_s S(\lambda) A_i(\lambda)$,总辐照功率 $P_{\text{in}} = \int S(\lambda) d\lambda$.其中, h 和 c 分别为普朗克常数和真空中的光速, η_i 和 η_s 分别为电极对载流子的收集效率和电极对入射光子的遮挡比率, $A_i(\lambda)$ 为电池响应层的吸收率.电池相应的外量子响应效率 $\varepsilon_{\text{EQE}}(\lambda)$ 、光生电流密度 J_{sc} 以及电池转换效率 η 分别为

$$\varepsilon_{\text{EQE}}(\lambda) = \frac{n_{e-h}(\lambda)}{n_s(\lambda)}, \quad (1)$$

$$J_{\text{sc}} = \int e n_{e-h}(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

$$\eta = \frac{J_{\text{sc}} V_{\text{oc}} f_{\text{FF}}}{P_{\text{in}}}, \quad (3)$$

其中, e 为电子电量, V_{oc} 和 f_{FF} 分别为电池开路电压和填充因子,其值取自文献 [21] 中的测量数据.

图 4 为计算得到的电池光谱响应特性和光电

转换性能. 从图 4(a) 和图 4(b) 可以看出, 相比平面结构, Ag, SiO₂, Ag@SiO₂ 三种纳米结构的引入都有效增强了电池总的吸收效率和相应的量子响应效率, 其中最优的响应曲线为 Ag@SiO₂. 耦合结构对电池的响应提升在 500—650 nm 之间表现尤为明显, 这是 Ag 颗粒等离共振激发和 SiO₂ 介质球衍射散射共同作用的结果. 对比 SiO₂ 曲线, Ag@SiO₂ 在 650 和 700 nm 附近响应明显增强, 对应 Ag 颗粒的共振激发频率. 而与 Ag 独立存在相比, 耦合结构在 500—750 nm 之间响应整体增强, 说明 SiO₂ 介质球的引入增强了衍射散射, 使更多光子进入到电池器件. 光子在 Ag@SiO₂ 电池各

非响应层中的损耗情况如图 4(c) 所示. 可以看出, 中短波段的光学损失主要出现在 a-Si_P 和 ITO 中, 而长波段的损失主要出现在 AZO 和 a-Si_N 中, Ag 纳米结构自身的寄生吸收损失只有 2% 左右. 光子在不同结构中的能量分布可以进一步说明这一点, 如图 5 所示, 当 SiO₂ 介质球单独存在时, 由于受介质球散射调制, 光波局域分布在介质球的两端. 而在 Ag@SiO₂ 耦合结构中, 可以同时观察到强烈的等离共振和衍射散射. 通过共振波和散射波耦合, 光子捕获能力显著增强.

另外值得注意的是, 在短波段, 耦合结构的响应明显低于平面电池, 这一方面是 Ag 颗粒的反射

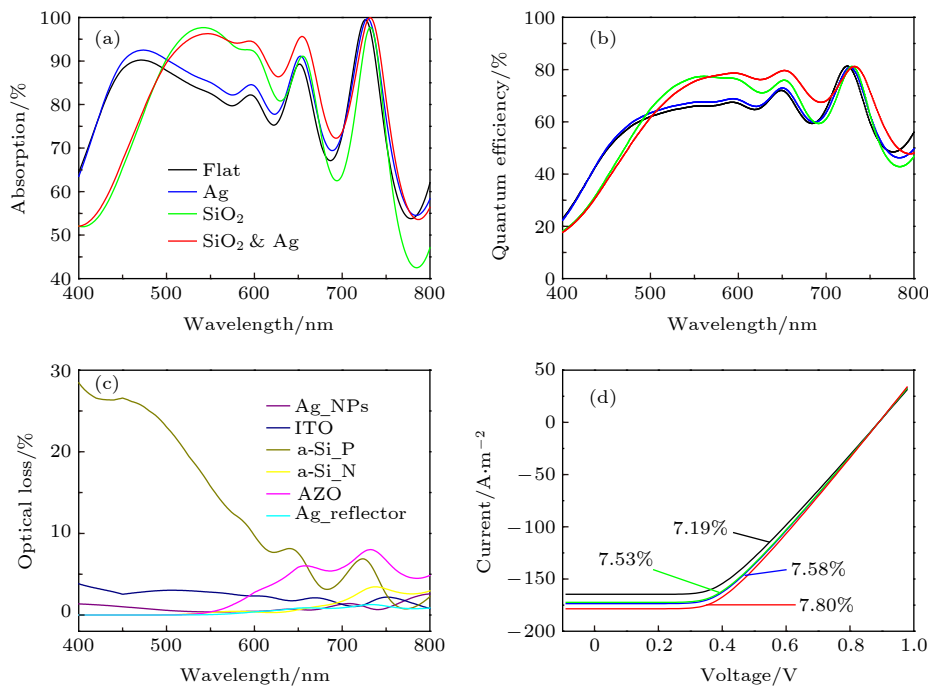


图 4 不同结构电池光谱响应特性和光电转换性能 (a) 电池吸收曲线; (b) 量子响应效率; (c) 非响应层中的光学损失; (d) 伏安特性曲线

Fig. 4. Spectral response characteristics and photoelectric conversion performance of solar cell with different structures: (a) Total absorption of cell devices; (b) external quantum efficiency; (c) optical loss in inactive layers; (d) current voltage characteristics.

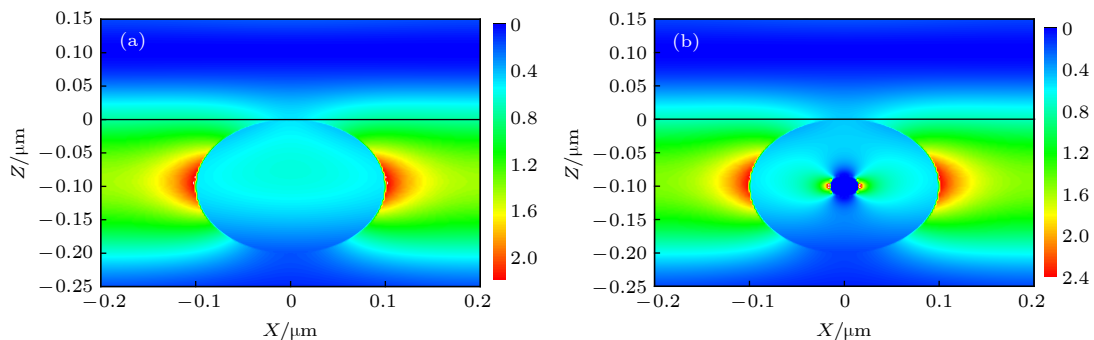


图 5 光子在不同结构中的能量分布 ($\lambda = 650 \text{ nm}$) (a) SiO₂ 介质球; (b) Ag@SiO₂ 耦合结构

Fig. 5. Distribution of photons energy in different structures ($\lambda = 650 \text{ nm}$): (a) SiO₂; (b) Ag@SiO₂.

损失所致,另一方面,由于介质球对光子的衍射散射,光波原有的干涉相消被破坏,这也部分导致了反射损失的增多.对应四种电池的伏安特性曲线如图 4(d) 所示,可以看出,与平面电池相比,Ag, SiO₂, Ag@SiO₂ 增加了电池的光生电流,相应的光电转换效率从 $\eta_{\text{nat}} = 7.19\%$ 提高到 $\eta_{\text{Ag@SiO}_2} = 7.80\%$,效率相对提高了 8.48%.

4 总 结

本文采用 FDTD 和 RCWA 对 Ag@SiO₂ 纳米耦合结构的等离激发、衍射散射、光波调控等特性作了探讨.基于耦合结构对太阳电池响应光谱的优化调控,设计了高光电转换效率的薄膜电池.当 Ag 和 SiO₂ 的特征尺寸分别为 18 和 150 nm 时,进入电池响应层的透射光谱最大,同时耦合结构自身的吸收和反射损失最小.以此构筑的非晶硅薄膜电池光电转换效率为 7.80%,与相同响应厚度的平面电池相比,效率相对提高了 8.48%.

参考文献

- [1] Atwater H A, Polman A 2010 *Nat. Mater.* **9** 205
- [2] Zhong S H, Wang W J, Zhuang Y F, Zeng G, Shen W Z 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 4768
- [3] Geng C, Zheng Y, Zhang Y Z, Yan H 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 070201 (in Chinese) [耿超, 郑义, 张永哲, 严辉 2016 物理学报 **65** 070201]
- [4] Huang X J, Shen H J, Li T, Li X L 2018 *Acta Energiae Solaris Sinica* **39** 3406 (in Chinese) [黄仙健, 沈宏君, 李婷, 李新兰 2018 太阳能学报 **39** 3406]
- [5] Chen P Z, Yu L Y, Niu P J, Fu X S, Yang G H, Zhang J J, Hou G F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 028802 (in Chinese) [陈培专, 于莉媛, 牛萍娟, 付贤松, 杨广华, 张建军, 侯国付 2018 物理学报 **67** 028802]
- [6] Yu P, Wu J, Liu S T, Xiong J, Chenmupati Jagadish, Wang Z M 2016 *Nano Today* **11** 704
- [7] Zhang S Y, Liu W, Li Z F, Liu M, Liu Y S, Wang X D, Yang F H 2016 *Chin. Phys. B* **25** 106802
- [8] Shen X Q, Wang Q K, WangYang P H 2016 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **28** 1477
- [9] Yu H K, Liu B D, Wu W L, Li Z Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 149101 (in Chinese) [虞华康, 刘伯东, 吴婉玲, 李志远 2019 物理学报 **68** 149101]
- [10] Li N N, Zhang H, Wang J F 2019 *Sci. Sin.-Phys. Mech. Astron.* **49** 124204 (in Chinese) [李楠楠, 章瀚, 王建方 2019 中国科学: 物理学 力学 天文学 **49** 124204]
- [11] Enrichi F, Quandt A, Righini G C 2017 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **8** 094
- [12] Kosei U, Tomoya O, Quan S, Xu S, Hiroaki M 2018 *Chem. Rev.* **118** 2955
- [13] Dhanavel G, Xie F Y, Sun Q Q, Li Y F, Wei M D 2018 *Langmuir* **34** 5367
- [14] Li X, Choy W C H, Lu H, Sha W E I, Ho A H P 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2728
- [15] Dennis M C J 2015 *Ph. D. Dissertation* (California: California Institute of Technology)
- [16] Holly F Z, Olivia H, Joseph A W, Chanse H, William R E, Rizia B 2014 *ACS Photonics* **1** 806
- [17] William R E, Andrew C, Holly F Z, Poorva A, Kevin J M, Rizia B 2014 *Nanoscale* **6** 12626
- [18] Yoon H J, Yu J J, Seokhyoung K, Li N Q, Kyungwha C, Dong H K 2016 *Chem. Rev.* **116** 14982
- [19] Wang Y, Zhou X, Liang C, Li P W, Hu X T, Cai Q B, Zhang Y Q, Li F Y, Li M Z, Song Y L 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1700169
- [20] Edward D P 1998 *Handbook of Optical Constants of Solids* (San Diego: Academic Press) p519
- [21] Shen X Q 2016 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University) (in Chinese) [沈向前 2016 博士学位论文 (上海: 上海交通大学)]

SPECIAL TOPIC—Nonlinear optics and devices of low-dimensional materials

Ag@SiO₂ coupled structure's design and regulation and control of response to thin film solar cells^{*}

Gong Bu-Qing¹⁾ Chen Xiao-Yu¹⁾ Wang Wei-Peng¹⁾ Wang Zhi-Ye¹⁾
Zhou Hua²⁾ Shen Xiang-Qian^{1)†}

1) (*School of Physical Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China*)

2) (*School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China*)

(Received 4 March 2020; revised manuscript received 19 March 2020)

Abstract

The coupled nano-structure Ag@SiO₂ has both plasmon excitation like metallic nanoparticles and diffraction scattering like a dielectric nanosphere, which effectively controls the propagation path and the energy distribution of incident light and shows great potential applications in light trapping for thin film solar cells. In this work, we construct a three-dimensional electromagnetic model based on the finite-difference time-domain (FDTD) and rigorous coupled-wave analysis (RCWA) method to investigate the regulation mechanism of Ag@SiO₂ coupling structure to the spectral response of amorphous silicon cells. By being optimally designed, a high-efficiency cell device is achieved. The results show that the transmitted light into the active layer reaches a maximum value when Ag and SiO₂ have their feature sizes of 18 and 150 nm, respectively. The absorption spectrum of the corresponding cell device also arrives at its maximum value. The photoelectric conversion efficiency is enhanced from 7.19% to 7.80%, with an increment of 8.48% compared with the flat solar cell with an equivalent thickness of absorbing layer.

Keywords: Ag@SiO₂ coupled structure, light trapping, diffraction scattering, plasmon excitation

PACS: 88.30.gg, 88.40.H-, 88.40.J-, 88.40.jj

DOI: 10.7498/aps.69.20200334

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region of China (Grant No. 2017D01C069) and the Higher Education Research Program of Xinjiang Uygur Autonomous Region of China (Grant No. XJEDU2017S004).

[†] Corresponding author. E-mail: sxqlyq@xju.edu.cn