

## 银纳米颗粒减反射特性的理论研究\*

韩涛 孟凡英<sup>†</sup> 张松 汪建强 程雪梅

(上海交通大学物理系太阳能研究所, 上海 200240)

(2010年4月22日收到; 2010年6月4日收到修改稿)

为增强晶体硅太阳能电池的光利用效率, 提高光电转换效率, 研究了金属银纳米颗粒的光学散射性质. 基于银纳米颗粒表面等离子激元效应和 MIE 散射理论, 采用 Matlab 数值计算, 理论分析了不同银纳米颗粒尺寸和银粒子分布密度对太阳光谱各波长的散射特性. 获得了实现高的光透过率所需最佳银纳米颗粒半径范围, 研究发现随着银纳米颗粒半径增加, 偶极峰红移、高极峰逐渐出现. 定量地给出了最佳颗粒分布密度随银粒子半径的变化规律, 建立了计算减反射膜透射率的理论方法, 找到了银纳米颗粒光学透过率的简单函数表达式, 能为实验研究提供理论指导.

**关键词:** 银纳米颗粒, 透过率, MIE 理论, 太阳能电池

**PACS:** 73.20.Mf, 52.25.Os, 88.40.H-, 33.60.+q

## 1. 引言

由于常规化石能源供给的有限性和环保压力的增加, 世界上许多国家掀起了开发利用太阳能和可再生能源的热潮. 太阳能光伏发电成为国际社会的一大主题和共同行动, 成为各国制定可持续发展战略的重要内容. 长远来看, 光伏发电有经济效益, 又有环境保护意义, 在全球能源供应中的地位日益重要, 逐步替代部分常规能源. 在太阳能电池中, 硅太阳能电池以其低成本、高效率、可靠性好的优势, 成为主要研究对象之一. 目前单晶硅电池的理论极限效率为 30%<sup>[1]</sup>, 实验室最高效率为 25%, 产业一般为 15%—19% 左右, 尚有一定的提高空间. 提高太阳能电池光电转换效率的途径主要有: 提高光的利用率和降低电池的电学损耗. 提高光的利用效率, 常用方法有表面结构和减反射膜等<sup>[2]</sup>. 本文把纳米技术应用到光伏领域, 金<sup>[3]</sup>、银等金属在波长尺度时具有独特的光学性质<sup>[4]</sup>, 当被入射光照射时, 核外电子云发生震荡<sup>[5]</sup>, 产生局域表面等离子激元(localized surface plasmon, LSP)<sup>[6]</sup>, 即金属表面传播的等离子波<sup>[7]</sup>, 这里的局域化是指金属颗粒间等离子波相互作用, 改变颗粒形状、尺寸及等离子波与光子的相互作用, 适当条件下可以带来强烈的前散射, 起到减反射的作用<sup>[8]</sup>. 如果制作银纳米颗

粒减反射膜置于太阳能电池上(图 1), 可以降低光的反射. 因此, 单个银纳米颗粒的散射特性, 减反射膜的散射特性以及在太阳光照射下光的透过率都是需要深入研究的问题.

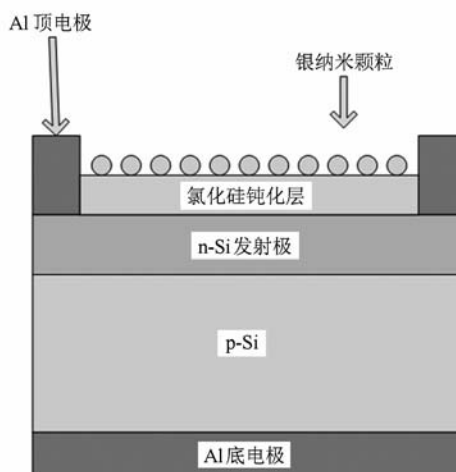


图 1 带有减反射颗粒的硅电池

## 2. 单个银纳米颗粒的光学特性

## 2.1. MIE 散射理论

Mie 在 1908 年根据电磁理论获得了单色平面

\* 上海应用材料国际科技合作基金(批准号:08520741400)和上海市优秀学科带头人计划(批准号:08XD14022)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: fymeng801@sjtu.edu.cn

波经过均匀球体散射的严格解,理论虽然是由单球推导出的,但也可用到多球散射情况. 只要这些球体直径和成分相同,并且是无规分布的,这时不同球体的散射光之间不存在相干的位相关系,总的散射能量就等于单球散射能量乘以球数. 由于这一关系, MIE 解有很大的实际价值,除了金属纳米颗粒的散射特性,还能研究金属氧化物纳米颗粒<sup>[9]</sup>、复合纳米颗粒<sup>[10]</sup>、大气尘埃、星际粒子、胶体悬浮体、彩虹理论、日冕等问题<sup>[11]</sup>. 球形金属颗粒的散射解由 MIE 散射理论给出<sup>[12]</sup>, 散射效率为散射截面与入射截面的比值

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{\pi R^2} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n + 1) \times (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (1a)$$

消光效率为消光截面与入射截面的比值

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi R^2} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n + 1) \text{Re}\{a_n + b_n\}, \quad (1b)$$

由于消光由散射和吸收两部分组成,故吸收效率为

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}. \quad (1c)$$

$a_n$  和  $b_n$  满足

$$a_n = \frac{m^2 j_n(mx) [x j_n'(x)]' - j_n(x) [mx j_n'(mx)]'}{m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [mx j_n'(mx)]'}$$

$$b_n = \frac{j_n(mx) [x j_n'(x)]' - j_n(x) [mx j_n'(mx)]'}{j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - h_n^{(1)}(x) [mx j_n'(mx)]'}$$

其中入射光波长为  $\lambda$ , 颗粒半径为  $R$ ,  $x = \frac{2\pi R}{\lambda}$  为形状因子,  $j_n(x)$  为贝塞尔函数,  $h_n^{(1)}$  为第一类球汉克尔函数,  $m = M(\lambda) + iK(\lambda)$  为球形颗粒的复折射率,  $\text{Re}\{a_n + b_n\}$  代表  $a_n + b_n$  的实部.

在计算 LSP 问题时,一般使用 MIE 模型,把颗粒近似成球形. 对于银纳米颗粒,我们的研究范围是半径介于 20 到 240 nm,可以使用复折射率,而不用考虑颗粒的内部结构,复折射率是波长的函数<sup>[13]</sup>. 由于  $Q_{sca}$ ,  $Q_{ext}$  都写成级数形式,用 Matlab 求数值解是方便可行的. 以  $R = 180$  nm 的银纳米颗粒为例,得到了吸收效率,散射效率,消光效率的曲线(图 2). 从图中可以清晰地看出消光、吸收以及散射曲线的形状. 我们更加关心散射,尤其是前散射,因为它对增强透过率起重要作用,下面着重研究散射

效率.

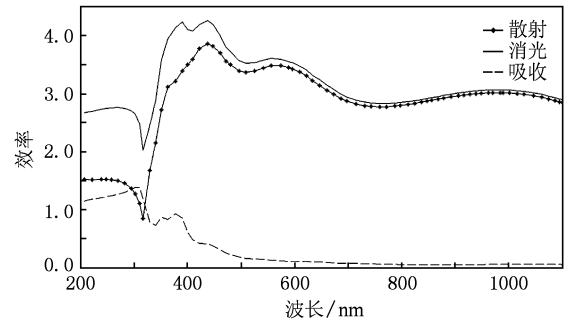


图 2 真空中半径为 180 nm 的银纳米颗粒的光学特性曲线

## 2.2. 真空中银纳米颗粒的散射特性

通过数值计算得出了半径分别为 60, 80, 100, 160, 200 nm 的球形银纳米颗粒的散射效率  $Q_{sca}$  的曲线(见图 3).

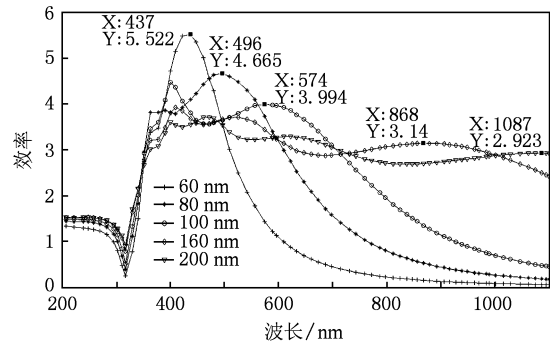


图 3 真空中不同半径的银纳米颗粒的散射曲线

由图 3, 极小值都出现在约 320 nm 位置, 这时光的散射能力最弱. 随着半径的增大, 极高峰逐渐出现: 60 和 80 nm 颗粒只有偶极峰, 100 nm 颗粒含有偶极峰和四极峰, 160 和 200 nm 颗粒还出现了八极峰<sup>[14]</sup>. 而且随着半径的增大, 偶极峰明显地发生了红移. 偶极峰散射特性是各向同性的, 而极高峰前散射远大于后散射, 因此极高峰对增强透射非常有利. 半径小于 80 nm 时, 偶极散射起决定性作用, 光的透射能力较弱, 因此在后面研究减反射膜时, 我们把注意力放在半径大于 80 nm 的颗粒上.

从等离子体理论来看, 红移现象也是合理的: 随着颗粒半径的增大, 电子振荡的弛豫时间变长, 导致振动频率变小, 因此偶极散射峰位发生红移.

### 3. 银纳米颗粒减反射膜的光学特性

#### 3.1. 减反射膜对光电流的增强效果

减反射膜由附着在衬底上的银纳米颗粒构成. 银纳米颗粒消光效率  $Q_{\text{ext}}$ , 散射效率  $Q_{\text{sca}}$  都可以超过 1, 看起来违背光学常规, 实际上 MIE 理论证实这是佯谬, 因为银纳米颗粒形成表面等离子激元时, 使用了原本照射向颗粒周围的光子, 一块衬底, 不论是否添加银纳米颗粒, 表面总的入射光通量保持不变, 即系统并不违背能量守恒. 另外我们研究超过 80 nm 的银纳米颗粒时, 高阶散射起决定性作用, 以前散射为主, 所以可以近似认为散射光都能透射. 设衬底材料的透过率为  $T_0$ , 总面积为  $S$ , 银纳米颗粒的总横截面积为  $S_{\text{Ag}}$ , 入射光强为  $I$ . 可以得到以下关系式:

通过颗粒透射光通量为

$$W_{\text{Ag}} = Q_{\text{sca}} S_{\text{Ag}} I, \quad (2)$$

通过衬底透射光通量为

$$W_0 = T_0 (SI - Q_{\text{ext}} S_{\text{Ag}} I), \quad (3)$$

总透过光通量

$$W = W_{\text{Ag}} + W_0, \quad (4)$$

减反射膜的透过率

$$T = \frac{W}{IS}, \quad (5)$$

银纳米颗粒的面密度为  $\sigma$ , 则

$$S_{\text{Ag}} = \sigma S \cdot \pi R^2 = kS, \quad (6)$$

其中  $k = \sigma \pi R^2$ . 把(2)–(4)和(6)式代入(5), 可得

$$T = (Q_{\text{sca}} - T_0 Q_{\text{ext}}) k + T_0. \quad (7)$$

在给定 Ag 纳米颗粒半径  $R$  的情况下, 要找到最佳的  $k$  (即最佳的  $\sigma$ ), 使得膜的透过率  $T$  最大. 将(6)式代入(3)式可得

$$W_0 = T_0 SI(1 - Q_{\text{ext}} k),$$

$$1 - Q_{\text{ext}} k \geq 0 \Rightarrow k \leq \frac{1}{Q_{\text{ext}}}. \quad (8)$$

当  $k > \frac{1}{Q_{\text{ext}}}$  时, (8)式失效, 因为相邻粒子距离

过于接近, 粒子面密度过大, 每个颗粒可利用的光能不能充分激发等离子激元, 这是不利的, 随着  $k$  的增大, 透射率  $T$  会明显下降, 最终趋近于 0.02, 即银纳米颗粒膜转化成了银镜面; 当  $0 \leq k \leq \frac{1}{Q_{\text{ext}}}$  时, (7)

式显示  $T$  与  $k$  正相关,  $k = 0$  时, 得最小值  $T = T_0$ , 即没有银纳米颗粒的情况; 当  $k = \frac{1}{Q_{\text{ext}}}$  时, 得最大值  $T$

$$= \frac{Q_{\text{sca}}}{Q_{\text{ext}}}.$$

这样我们找到了特定的半径  $R$  相应的最佳颗粒密度  $\sigma(\lambda) = \frac{1}{\pi R^2 Q_{\text{ext}}(\lambda)}$ . 而  $Q_{\text{E}}$  是波长的函数, 也就是说一个波长最佳的颗粒密度对另一波长一般就不是最佳了, 而太阳光谱在约 500 nm 波长功率密度最大, 近似地可以取  $\hat{\sigma} = \frac{1}{\pi R^2 Q_{\text{ext}}(500 \text{ nm})}$  为太阳光谱下最佳颗粒密度, 由此得出的  $R - \hat{\sigma}$  曲线如图 4 所示.

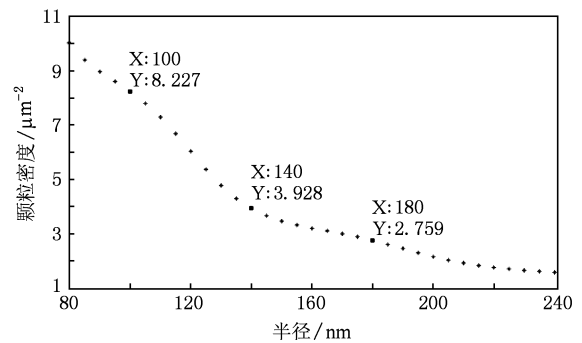


图 4 不同半径的银纳米颗粒对应的最佳颗粒密度

光电流的增强因子可由下式求出:

$$PE(\lambda) = \frac{T(\lambda) - T_0(\lambda)}{T_0(\lambda)}. \quad (9)$$

我们计算了在氮化硅衬底上分别添加半径为 20, 40, 60, 80, 100, 140, 180 nm 的银纳米颗粒时 (分别达到各自的最佳颗粒密度) 的  $PE(\lambda)$  曲线 (见图 5).

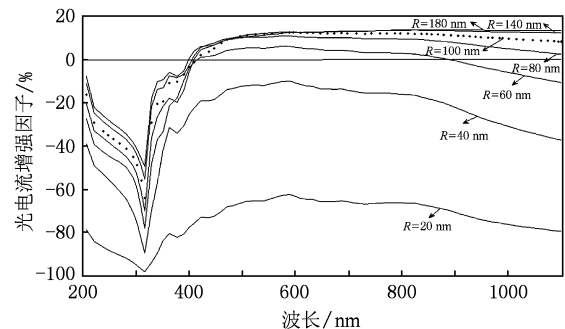


图 5 在氮化硅衬底上添加不同半径的银纳米颗粒对光电流的影响

从图 5 可以看出: 随着颗粒半径的增加, 光电流

增强因子逐渐增大:半径超过 80 nm 时,400—1100 nm 波段的光电流增强因子都大于零;半径超过 140 nm 之后,光电流增强因子非常接近.也就是说在氮化硅衬底上制作减反射膜时,应选用超过 80 nm 的银纳米颗粒,按最佳颗粒密度生长,才能达到比较理想的光电流增强因子.

Temple 等<sup>[15]</sup>把沉积的银纳米膜进行退火处理,得到了比较均匀的银纳米颗粒,发现颗粒半径超过 100 nm 时有强烈的前散射效果,即光的透过率增强了,这恰恰印证了我们前面的分析结果.另外注意到超过 400 nm 的波段,  $PE > 0$ , 光电流得到增强.而硅的禁带宽度为 1.12 eV, 波长小于 1100 nm 光子才能克服势垒,形成光生电动势.而为了减弱电池表面复合,一般采用氮化硅、氧化硅等材料制作钝化层,这几类钝化层对紫外光的透过率都比较差.一般来说进入单晶硅的可利用光子波段是 380—1100 nm,这说明单晶硅电池非常适合配置上述银纳米颗粒减反射装置.

### 3.2. 对晶体硅太阳能电池配置 Ag 减反射纳米颗粒的计算分析

以工业化生产的单晶硅太阳能电池为例,光电转换效率为 15%—19%, Ag 纳米颗粒沉积在上述电池表面, Ag 纳米颗粒半径控制在 180 nm, 粒子数密度控制在  $2.759 \mu\text{m}^{-2}$  (图 4 给出的最佳密度).

由 ASTM G137 给出的标准 AM1.5 太阳光谱的强度<sup>[16]</sup>, 得出 380—1100 nm 范围内的光电流增强因子平均值

$$\overline{PE} = \frac{\int_{380 \text{ nm}}^{1100 \text{ nm}} PE(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_{380 \text{ nm}}^{1100 \text{ nm}} S(\lambda) d\lambda}, \quad (10)$$

其中  $S(\lambda)$  为光谱强度. 由 (10) 式计算出 180 nm,  $2.759 \mu\text{m}^{-2}$  的银纳米颗粒的光电流增强因子平均值为 13.37%.

我们用 PC1D5 模拟计算了 1 组单晶硅电池在配置减反射颗粒前后的伏安特性曲线 (如图 6 所示).

我们得出了电池的主要特征参数 (如表 1 所示). 可以发现:配置减反射颗粒之后短路电流密度  $J_{sc}$  明显提高, 开路电压  $V_{oc}$  略有升高, 而填充因子  $FF$  变化不大. 总的来看电池的光电转换效率  $\eta$  由 15.39% 提高到 17.59%, 提升比较明显.

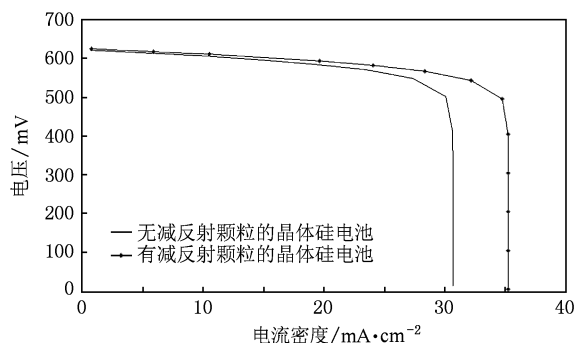


图 6 晶体硅电池伏安特性曲线

表 1 配置减反射颗粒前后电池的特征参数的变化

样本	$J_{sc}/$ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$V_{oc}/$ $\text{mV}$	$FF/$ $\%$	$\eta/$ $\%$
无减反射颗粒的电池	30.71	622.9	80.45	15.39
有减反射颗粒的电池	35.28	626.5	79.58	17.59

## 4. 结 论

银纳米颗粒产生局域化表面等离子激元的独特光学性质, 给减反射膜的设计提供了物理基础. 我们通过理论研究发现: 在太阳光照射下, 半径 80 nm 以上的银纳米颗粒减反射效果较好. 减反射特性还取决于银纳米颗粒粒子数密度, 密度越接近  $\hat{\sigma}$  值, 减反射效果越好. 理论上给出了光学透过率随银纳米颗粒尺寸和粒子数密度的变化规律, 以及计算银纳米颗粒光学透过率的简单函数表达式, 为实验研究提供了有价值的理论指导. 对硅太阳能电池配置合理的减反射膜, 转换效率的提高很明显, 但是实际生产中, 银纳米颗粒半径不均匀、分布不均匀、形状不规则等因素都会导致实际效率低于理论值. 此外, 我们目前的理论研究基于球形银纳米颗粒, 模拟发现在 320 nm 波长附近银纳米颗粒透过率很低, 即减反射特性较差, 而这个波长的光是晶体硅太阳能电池可以利用的能量, 这与本工作中建立的模型有关. 下一步我们将通过改变金属颗粒形状 (例如改变为椭球形等), 期望解决紫外波段透过率差的问题, 另外还要将本理论应用到金、铜纳米颗粒上, 找出适合于太阳能电池应用的金属减反射颗粒的最佳材料.

- [1] Wenham S R, Green M A, Watt M E, Corkish R 2007 *Applied Photovoltaics* (London, UK: TJ International Ltd)
- [2] Liu Y S, Yang W H, Zhu Y Y, Chen J, Yang Z L, Yang J H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4992 (in Chinese) [刘永生、杨文华、朱艳燕、陈静、杨正龙、杨金焕 2009 物理学报 **58** 4992]
- [3] Wang K, Yang G, Long H, Li Y H, Dai N Y, Lu P X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3862 (in Chinese) [王凯、杨光、龙华、李玉华、戴能利、陆培祥 2008 物理学报 **57** 3862]
- [4] Huang Q, Wang J, Cao L R, Sun J, Zhang X D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1980 (in Chinese) [黄茜、王京、曹丽冉、孙建、张晓丹、耿卫东、熊绍珍、赵颖 2009 物理学报 **58** 1980]
- [5] Hong X, Du D D, Qiu Z R, Zhang G X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7219 (in Chinese) [洪昕、杜丹丹、裘祖荣、张国雄 2007 物理学报 **56** 7219]
- [6] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W 2003 *Nature* **424** 824
- [7] Zhang H X, Gu Y, Gong Q H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2567
- [8] Huang Q, Zhang X D, Wang S, Cao L R, Sun J, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2731 (in Chinese) [黄茜、张晓丹、王烁、曹丽冉、孙建、耿卫东、熊绍珍、赵颖 2009 物理学报 **58** 2731]
- [9] Li X, Zhai F F, Liu Y, Cao M S, Wang F C, Zhang X X 2007 *Chin. Phys.* **16** 2769
- [10] Ding H, Shen C M, Hui C, Xu Z C, Li C, Tian Y, Shi X Z, Gao H J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 066102
- [11] Born M, Wolf E 1980 *Electromagnetics Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light* (London: Pergamon Press)
- [12] Bohren C F, Huffman D R 2004 *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Weinheim: Wiley-VCH), pp102—104
- [13] Schubert E F 2004 *Refractive Index and Extinction Coefficient of Materials*, pp205—236, <http://www.rpi.edu/schaber/Educational-resources/Materials-Refractive-index-and-extinction-coefficient.pdf>
- [14] Guo W J, Zhang Y, Li Q, Zhang S F 2008 *Journal of Xinjiang University* **25** 2 (in Chinese) [郭伟杰、张媛、李强、张石峰 2008 新疆大学学报 **25** 2]
- [15] Temple T L, Mahanama G D K, Reehal H S, Bagnall D M 2009 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93** 1978
- [16] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/ASTMG173/ASTMG173.html>

## Theoretical investigation of anti-reflection properties of Ag-nanoparticles \*

Han Tao Meng Fan-Ying<sup>†</sup> Zhang Song Wang Jian-Qiang Cheng Xue-Mei

(Solar Energy Institute, Department of Physics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 22 April 2010; revised manuscript received 4 June 2010)

### Abstract

In order to trap more sunlight onto the crystalline silicon solar cell and improve the photo-electric conversion efficiency, it is very important to study the optical scattering properties of silver nanoparticles on silicon wafer. Based on localized surface plasmon effect and MIE scattering theory, using numerical calculation by Matlab, the scattering properties of solar spectra for different radius and density of silver nanoparticle are investigated in theory. The dependence of the optimal optical transmittance on the radius and density of Ag nanoparticle is obtained. Furthermore, it is found that the dipole peaks is redshifted and high mode peaks gradually emerges. Firstly this paper gives the variation of the best Ag nanoparticle density with the radius quantitatively, the theoretical method calculating the transmittance of the nanoparticle antireflection film is also established. As a result, the simple functional expression of transmittance is deduced in this work, which provides a theoretical guidance for experimental research.

**Keywords:** Ag-nanoparticles, transmittance, MIE theory, solar cells

**PACS:** 73.20.Mf, 52.25.Os, 88.40.H-, 33.60.+q

\* Project supported by the International Cooperation Foundation of Applied Materials Research and Development of Shanghai, China (Grant No. 08520741400) and the Program of Subject Chief Scientist of Shanghai, China (Grant No.08XD14022).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: fymeng801@sjtu.edu.cn