

Al纳米颗粒增强微晶硅薄膜太阳电池光吸收的模拟研究

丁东 杨仕娥 陈永生 邹小勇 谷锦华 卢景霄

Numerical simulation of light absorption enhancement in microcrystalline silicon solar cells with Al nanoparticle arrays

Ding Dong Yang Shi-E Chen Yong-Sheng Gao Xiao-Yong Gu Jin-Hua Lu Jing-Xiao

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 248801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.248801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.248801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电子辐照下 GaAs/Ge 太阳电池载流子输运机理研究

[Carrier transport mechanism of GaAs/Ge solar cells under electrons irradiation](#)

物理学报.2015, 64(10): 108802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108802>

聚合物和小分子叠层结构有机太阳电池研究

[A Study of tandem structure organic solar cells composed of polymer and small molecular sub-cells](#)

物理学报.2014, 63(21): 218801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.218801>

前后光栅周期对于双光栅结构薄膜太阳能电池光俘获效应的影响

[Influence of front and back grating period on light trapping of dual-grating structure thin film solar cell](#)

物理学报.2014, 63(19): 198801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.198801>

硅基薄膜太阳电池一维光子晶体背反射器的模拟设计与制备

[Simulation design and fabrication of one-dimensional photonic crystal back reflector for silicon thin film solar cell](#)

物理学报.2014, 63(12): 128801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.128801>

硅片及其太阳电池的光衰规律研究

[Study on light-induced degradation of silicon wafers and solar cells](#)

物理学报.2014, 63(2): 028803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.028803>

Al纳米颗粒增强微晶硅薄膜太阳电池光吸收的模拟研究*

丁东 杨仕娥[†] 陈永生 鄢小勇 谷锦华 卢景霄

(郑州大学物理工程学院, 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2015年8月2日收到; 2015年9月23日收到修改稿)

利用价格低廉、性能优良的金属纳米颗粒增强太阳电池的光吸收具有广阔的应用前景。通过建立三维数值模型, 模拟了微晶硅薄膜电池前表面周期性分布的Al纳米颗粒阵列对电池光吸收的影响, 并对其结构参数进行了优化。模拟结果表明: 对于球状Al纳米颗粒阵列, 影响电池光吸收的关键参数是周期 P 与半径 R 的比值, 或者说是颗粒的表面覆盖度; 当 $P/R = 4\text{--}5$ 时, 总的光吸收较参考电池提高可达20%。与球状颗粒相比, 优化后的半球状Al纳米颗粒阵列可获得更好的陷光效果, 但后者对颗粒半径 R 的变化较敏感。另外, 结合电场分布, 对电池光吸收增强的物理机理进行了分析。

关键词: Al纳米颗粒阵列, 表面等离激元, 太阳电池, 陷光

PACS: 88.40.hj, 78.20.Bh

DOI: 10.7498/aps.64.248801

1 引言

太阳能利用是全球能源结构中最具发展潜力的支撑性能源技术。在太阳能利用中, 除了光热利用外, 最主要的思路是光伏发电。开发低成本、高效率、高稳定性的太阳电池是光伏发电大规模应用的关键, 相应地, 各种薄膜太阳电池和新概念太阳电池应运而生^[1]。由于微晶硅($\mu\text{-Si:H}$)具有原材料丰富、清洁无毒以及良好的光照稳定性等诸多优点, 是薄膜太阳电池较为理想的吸收层材料。然而, 微晶硅属于间接带隙半导体, 光吸收系数较低, 这大大限制了电池的短路电流和光电转换效率。因此, 采用有效的陷光技术以增大电池的光吸收, 对于 $\mu\text{-Si:H}$ 薄膜太阳电池的产业化至关重要。

在光伏领域, 研究者们一直在探索各种各样的陷光技术^[2]。近年来, 金属纳米颗粒表面激发的局域表面等离激元(LSP)在太阳电池陷光中的应用受到了广泛关注^[3]。LSP是指金属纳米颗粒表面

的自由电子在入射光子激励下的集体振荡^[4]。在共振状态下入射光子的能量被有效地转换为颗粒表面自由电子的集体振动能, 从而产生很多特殊的物理效应, 如强散射效应、局域场增强等, 这些效应可用于增强太阳电池的光吸收。例如, 加利福尼亚大学的Derkacs等^[5]将直径为100 nm的Au纳米球凝胶滴于非晶硅($\alpha\text{-Si:H}$)薄膜电池前表面, 发现电池的短路电流密度提高8.1%。澳大利亚新南威尔士大学Green研究小组^[6]采用真空热蒸发加退火的方法分别在厚度为1.25和300 μm 的硅太阳电池前表面沉积Ag纳米颗粒, 结果两者的光电流分别提高了33%和19%。另外, LSP在GaAs等化合物太阳电池^[7]、有机太阳电池^[8,9]及染料敏化太阳电池^[10]中的应用也取得了许多可喜的研究成果。然而, 目前用于太阳电池陷光的金属纳米颗粒主要限于Au和Ag等贵金属, 这对于降低电池成本显然是不利的。2007年, Tanabe^[11]根据经典的电磁理论计算了Ag, Al, Au, Co, Cr, Cu, Ni, Pd, Pt, Sn和Ti纳米颗粒的光散射特性, 结果表明Ag, Al,

* 国家自然科学基金(批准号: 11204276) 和河南省高等学校重点科研项目(批准号: 15A140041) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: yangshie@zzu.edu.cn

Au 和 Cu 颗粒具有较高的光散射效率。最近，国立台湾大学 Tsai 等^[12]通过模拟研究了非晶硅电池上表面 Al, Ag 和 Au 纳米颗粒对电池光吸收的影响，发现在上述三种金属中 Al 纳米颗粒增强电池光吸收的效果最佳。然而，作者并没有对颗粒尺寸和周期等参数进行优化。Akimov 和 Koh^[13]利用椭球状 Ag 和 Al 纳米颗粒为非晶硅太阳电池设计了陷光结构，模拟了颗粒形状即椭球高径比和颗粒表面自然氧化层的影响，结果发现，无论怎样改变高径比，Al 纳米颗粒的陷光效果均明显优于 Ag 颗粒；另外，Al 颗粒表面氧化层对其陷光特性的影响也比较小。

本文通过建立数值模型，研究了 $\mu\text{-Si:H}$ 薄膜电池前表面 Al 纳米颗粒阵列对电池光吸收影响。针对实验上常见的球状和半球状颗粒，对 Al 纳米颗粒阵列的结构参数进行了优化，并结合电池中的电场强度分布，阐述了不同波段光吸收增强的物理机理。本文的模拟结果可为等离激元太阳电池的设计提供理论参考。

2 数值模型

利用基于有限元法(FEM)的 COMSOL 软件包模拟太阳电池的光吸收。图 1(a)为本文设计的 $\mu\text{-Si:H}$ 薄膜太阳电池的三维结构示意图，由上到下依次为周期性分布的 Al 纳米颗粒、20 nm 厚的 ITO 透明导电膜、200 nm 厚的 $\mu\text{-Si:H}$ 吸收层(包括 n, i, p 三层)和 Al 底电极。Al 纳米颗粒在电池上表面呈二维正方格子分布，颗粒形状为实验上常见的球状和半球状，半径 R 的取值范围为 50—175 nm，颗粒间距即周期 P 为 300—800

nm。取图 1(a)中的一个周期性单元，建立三维数值模型，该模型在 x - z 平面内的截面图如图 1(b)所示。模型的上下(即 z 轴方向)边界采用完美匹配层(PML)边界条件，四周(即 x 和 y 轴方向)为周期性边界条件(PBC)。采用 AM1.5 太阳光谱由电池的上表面垂直入射(即沿 $-z$ 方向)，波长范围为 300—1100 nm，入射光电场分量平行于 x 轴。模型中金属 Al 的光学常数取自文献[14]，ITO 膜的折射率取为 1.9， $\mu\text{-Si:H}$ 薄膜的光学常数根据椭圆偏振光谱的测量结果拟合得到。

通过求解麦克斯韦方程组，可得模型中各个区域的电磁场分布，进而可求不同区域(如 $\mu\text{-Si:H}$ 层)的光吸收。首先，定义光子吸收率 $A(\lambda)$ ：

$$A(\lambda) = \frac{\frac{\omega}{2}\varepsilon_0 \int_V \text{Im}(\varepsilon(\omega))|\mathbf{E}|^2 dV}{\frac{1}{2}S|\text{Re}(\mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_i)|}, \quad (1)$$

其中， ω 为入射光的角频率， ε_0 为真空介电常数， $\text{Im}(\varepsilon(\omega))$ 为计算域中材料的介电常数虚部， $|\mathbf{E}|^2$ 为计算域电场强度模的平方， V 为计算域的体积， S 为模型中的光照面积， $\frac{1}{2}|\text{Re}(\mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_i)|$ 为入射波的平均能流密度。AM1.5 光照下材料的吸收光谱 $G(\lambda)$ ：

$$G(\lambda) = \varphi_0(\lambda)A(\lambda), \quad (2)$$

其中 $\varphi_0(\lambda)$ 为标准 AM1.5 太阳光谱的光子流密度。对整个入射波长范围内的 $G(\lambda)$ 积分即可得该区域吸收的总光子数 G_T ：

$$G_T = \int_{\text{AM1.5G}} G(\lambda) d\lambda. \quad (3)$$

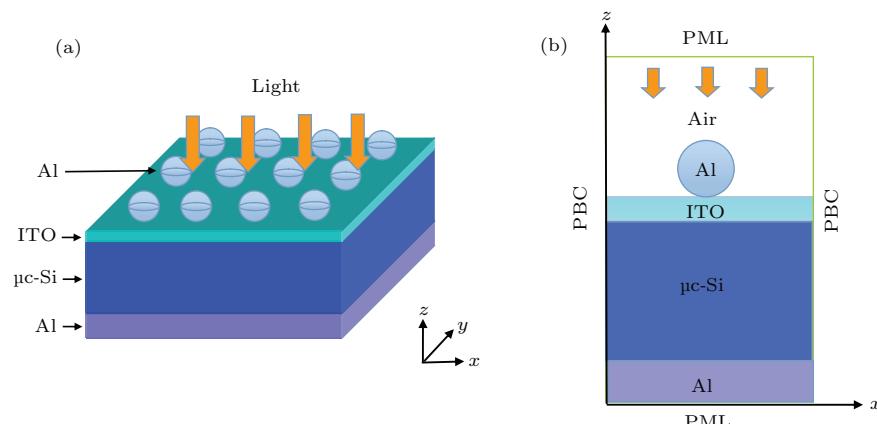


图 1 (网刊彩色)(a) 前表面有 Al 纳米颗粒的 $\mu\text{-Si:H}$ 薄膜太阳电池结构示意图；(b) 数值模型的截面图

Fig. 1. (color online) (a) Schematic diagram of $\mu\text{-Si:H}$ thin film solar cell with Al nanoparticle arrays; (b) cross-sectional view of three-dimensional numerical model.

为了比较, 将图1(a)中Al纳米颗粒全部移去, 并将其作为参考电池。类似地, 可以计算参考电池的 $\mu\text{c-Si:H}$ 层中吸收的总光子数 G_{Ref} 。那么, 引入纳米颗粒阵列后电池总的光吸收提高百分比 E_{abs} 为

$$E_{\text{abs}} = \frac{G_{\text{T}} - G_{\text{Ref}}}{G_{\text{Ref}}} \times 100\%. \quad (4)$$

3 结果与讨论

3.1 球状Al纳米颗粒阵列对电池光吸收的影响

对于球状Al纳米颗粒阵列, 分别模拟了不同颗粒半径 R 和周期 P 下电池 $\mu\text{c-Si:H}$ 层中的光子吸收率 $A(\lambda)$ 和吸收光谱 $G(\lambda)$, 并计算了AM1.5光谱下电池总的光吸收相对于参考电池的提高百分比 E_{abs} , 如图2所示。从图2可以看出: 当颗粒半径较小($R < 60 \text{ nm}$)时, 随着周期 P 的增大, E_{abs} 单调下降; 当 R 较大时, E_{abs} 随着 P 的增大先增大后减小。当 R 为75—135 nm, 且 P 与 R 的比值(P/R)为4—5时, 电池总的光吸收提高百分比均超过18%, 其中 $R = 120 \text{ nm}$, $P = 500 \text{ nm}$ 时 E_{abs} 达20%。另外, 当 $P/R \leq 3$ 时, $E_{\text{abs}} < 0$, 也就是说, 此时引入Al纳米颗粒后电池的光吸收反而降低了。

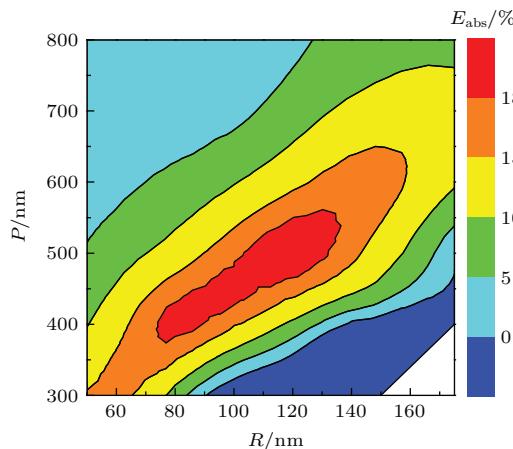


图2 (网刊彩色) 球状Al纳米颗粒阵列的半径 R 和周期 P 对电池光吸收的影响

Fig. 2. (color online) Integrated absorption enhancement in $\mu\text{c-Si:H}$ of the solar cells with spherical Al nanoparticle arrays at different R and P values.

对图2中模拟结果解释如下: 在本文的参数范围内, 当 $R < 60 \text{ nm}$ 时, $P/R > 5$, 电池表面的颗粒覆盖度较低, 此时随着 P 值增大, 颗粒覆盖度进一步降低, 等离激元对电池光吸收的贡献就越小, 所以 E_{abs} 单调下降。当 $P/R < 3$ 时, 颗粒覆盖度超过35%, 由于Al纳米颗粒对入射光的寄生吸收和反射

作用, 反而降低了电池的光吸收。当 $P/R = 4$ —5时, 颗粒覆盖度为13%—20%, 电池的光吸收显著提高。可见, 对于电池上表面的球状Al纳米颗粒阵列, 颗粒覆盖度是影响电池光吸收的关键参数; 当颗粒覆盖度一定时, E_{abs} 对 P 和 R 的变化不敏感。这一点对于等离激元太阳电池的产业化十分重要, 它大大降低了电池对纳米颗粒阵列制备技术的要求。

图3(a)为 $P = 500 \text{ nm}$, $R = 120 \text{ nm}$ 时电池 $\mu\text{c-Si:H}$ 层中的光子吸收率 $A(\lambda)$ 曲线, 图中划线表示参考电池的光子吸收率。从图3(a)可以看出, 参考电池在500和640 nm波长附近有两个强吸收峰, 很显然, 这是法布里-珀罗干涉的结果。与参考电池相比, 引入Al纳米颗粒阵列后电池在大部分波段的光吸收都有不同程度的提高, 其光子吸收率提

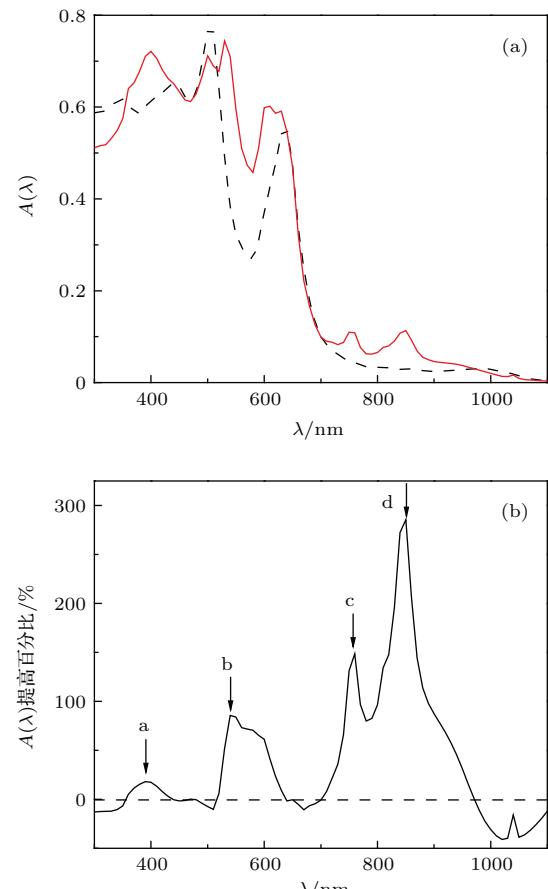


图3 (网刊彩色) $P = 500 \text{ nm}$, $R = 120 \text{ nm}$ 时, (a) 电池的光子吸收率 $A(\lambda)$ 曲线(其中划线对应于参考电池)以及(b) $A(\lambda)$ 提高百分比

Fig. 3. (color online) (a) Photon absorption rates $A(\lambda)$ and (b) $A(\lambda)$ enhancement as a function of wavelength in $\mu\text{c-Si:H}$ of the solar cell with spherical Al nanoparticle arrays, where $P = 500 \text{ nm}$, $R = 120 \text{ nm}$. Dashed line refers to the result of the solar cell without Al nanoparticle arrays.

高百分比如图3(b)所示。图3(b)中呈现出3个明显的光吸收增强带，其中在太阳光谱最强的波段(510—630 nm)，光子吸收率较参考电池的提高可

达86%；而在电池光吸收很低的红光和近红外波段(710—970 nm)，光吸收提高尤为显著，在850 nm波长处， $A(\lambda)$ 提高达285%。

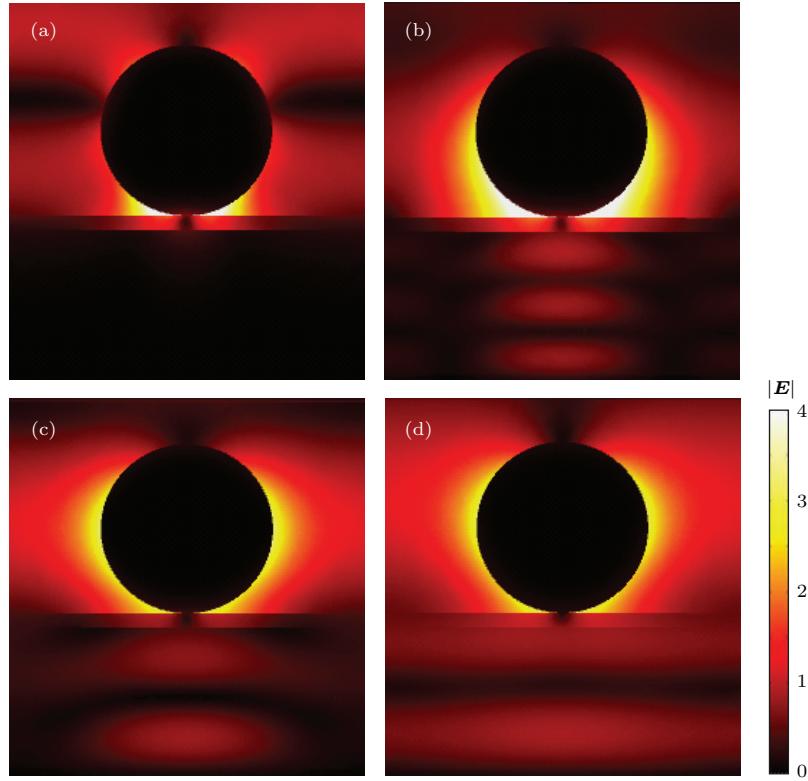


图4 (网刊彩色) 图3(b)中各峰值波长处电池x-z截面上电场模量 $|E|$ 分布图 (a) 390 nm; (b) 550 nm; (c) 750 nm; (d) 850 nm

Fig. 4. (color online) Electric field amplitude distributions of x-z cross section at the peak wavelengths in Fig. 3(b): (a) 390 nm; (b) 550 nm; (c) 750 nm; (d) 850 nm.

图4给出了电池x-z截面上的电场模量 $|E|$ 分布图，其中图4(a)—(d)分别对应于图3(b)中箭头标示的各峰值波长。在图4(a)和图4(b)中，Al纳米球周围的电场显著增强，表明金属Al颗粒产生了局域等离激元共振，其中图4(a)和图4(b)分别对应于四极和偶极共振模。与偶极共振模相比，高阶模的散射效率和耦合效率相对较低，因此图3中电池在该波段的光吸收提高不大。如图4(b)所示，Al纳米颗粒在550 nm波长附近呈现强散射特性，且以前向散射为主，即大部分散射光被耦合进入衬底，所以颗粒下方的μc-Si:H层中电场强度大大增强，相应地，光吸收显著提高。然而，在偶极共振模的短波端(见图3中440—510 nm波段)，由于前向散射光与入射光相位不匹配^[15]，电池的光吸收有所下降。图4(c)和图4(d)中的电场分布特征十分相似：纳米颗粒周围的电场增强，且μc-Si:H层内的电场呈层状分布，这是由于散射光在μc-Si:H层中

激发产生了波导模，也就是说，电池在长波段的两个吸收峰均来自波导模的贡献。

3.2 半球状Al纳米颗粒阵列的优化

实验上，常采用蒸发或溅射法预沉积金属薄膜，然后通过热退火制备金属纳米颗粒，由此获得的纳米颗粒多呈半球状。另外，Catchpole和Polman^[16]认为，与球状颗粒相比，半球状颗粒具有较高的耦合效率。下面进一步研究μc-Si:H薄膜电池前表面半球状Al纳米颗粒阵列的陷光情况。

图5给出了电池总的光吸收提高百分比 E_{abs} 随颗粒半径 R 和周期 P 的变化情况。如图5所示，当 $R < 65$ nm时， $E_{\text{abs}} \leq 10\%$ ，也就是说，较小的半球形状颗粒的陷光效果不佳。当 P 一定时，随着 R 的增大， E_{abs} 先增大后减小，当 $P = 375$ nm， $R = 125$ nm时，电池的光吸收最好， E_{abs} 达最大值24.5%。然而，若颗粒半径过大，如 $R > 165$ nm，

太小或太大的周期均导致电池的光吸收下降 ($E_{\text{abs}} < 0$).

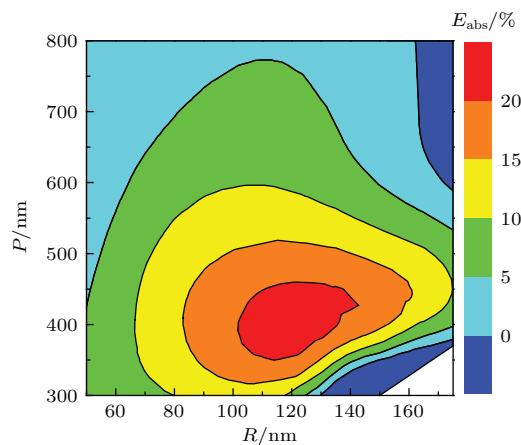


图5 (网刊彩色) 半球状Al纳米颗粒阵列的半径 R 和周期 P 对电池光吸收的影响

Fig. 5. (color online) Integrated absorption enhancement in $\mu\text{-Si:H}$ of the solar cells with hemispherical Al nanoparticle arrays at different R and P values.

上述结果与半球状纳米颗粒的光散射特性密切相关。首先，金属纳米颗粒的散射截面依赖于颗粒体积。与相同半径的球状颗粒相比，半球状颗粒的体积减小了一半，其散射截面急剧减小，因此， R 较小的半球状颗粒阵列的陷光效果不理想。其次，半球状纳米颗粒与电池表面的接触面积较大(球状颗粒仅为点接触)，这一方面使半球状颗粒具有较高的耦合效率，能将大部分的散射光耦合进入电池的光吸收层，因此优化后的半球状纳米颗粒阵列可获得比球状颗粒更好的陷光效果；另一方面，随着 R 的增大，半球状颗粒与电池的接触面积快速增大，偶极等离激元共振的峰值波长急剧红移。众所周知，由于相位不匹配，偶极共振波长的短波端的光子吸收率通常有所降低。随着等离激元共振波长的红移，光吸收降低的波段随之展宽，因此，半径过大的半球状颗粒阵列反而使电池总的光吸收下降。

4 结 论

采用基于有限元的数值模拟方法，研究了球状和半球状Al纳米颗粒阵列对 $\mu\text{-Si:H}$ 薄膜太阳电

池光吸收的影响。结果发现：对于球状Al纳米颗粒阵列，影响电池光吸收的关键参数是 P 与 R 的比值，或者说是颗粒的表面覆盖度。当 $P/R = 4-5$ 时，球状Al纳米颗粒阵列具有较好的陷光效果，其中 $R = 120 \text{ nm}$, $P = 500 \text{ nm}$ 时电池总的光吸收提高约为20%。对于半球状Al纳米颗粒阵列，当 $R = 125 \text{ nm}$, $P = 375 \text{ nm}$ 时，电池总的光吸收提高达24.5%，但半球状颗粒阵列对半径 R 的变化较敏感。

参 考 文 献

- [1] Peng Y C, Fu G S 2014 *New Concept Solar Cells* (Beijing: Science Press) p3 (in Chinese) [彭英才, 傅广生 2014 新概念太阳电池 (北京: 科学出版社) 第3页]
- [2] Zeman M, Isabella O, Jaeger K, et al. 2010 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1245** 1245-A03-03
- [3] Pillai S, Green M A 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 1481
- [4] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W 2003 *Nature* **424** 824
- [5] Derkacs D, Lim S H, Matheu P, Mar W, Yu E T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 093103
- [6] Pillai S, Catchpole K R, Trupke T, Green M A 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 093105
- [7] Liu W, Wang X D, Li Y Q 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 693
- [8] Hao J Y, Xu Y, Zhang Y P, Chen S F, Li X A, Wang L H, Huang W 2015 *Chin. Phys. B* **24** 045201
- [9] Li G L, He L J, Li J, Li X S, Liang S, Gao M M, Yuan H W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 197202 (in Chinese) [李国龙, 何力军, 李进, 李学生, 梁森, 高忙忙, 袁海雯 2013 物理学报 **62** 197202]
- [10] Amiri O, Salavati-Niasari M, Farangi M 2015 *Electrochimica Acta* **153** 90
- [11] Tanabe K 2007 *Mater. Lett.* **61** 4573
- [12] Tsai F J, Wang J Y, Huang J J, Kiang Y W, Yang C C 2010 *Opt. Express* **18** A207
- [13] Akimov Y A, Koh W S 2011 *Plasmonics* **6** 155
- [14] Palik E D 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids* (New York: Academic Press) p369
- [15] Bansal A, Verma S S 2014 *AIP Adv.* **4** 057104
- [16] Catchpole K R, Polman A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 191113

Numerical simulation of light absorption enhancement in microcrystalline silicon solar cells with Al nanoparticle arrays*

Ding Dong Yang Shi-E[†] Chen Yong-Sheng Gao Xiao-Yong Gu Jin-Hua Lu Jing-Xiao

(Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, School of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 2 August 2015; revised manuscript received 23 September 2015)

Abstract

Metal nanoparticles with low cost and high performance have good potential applications in light-trapping of solar cells. In this paper, a three-dimensional model is proposed to simulate the light absorption of microcrystalline silicon (μ -c-Si:H) thin film solar cells. The effects of spherical and hemispherical Al nanoparticle arrays located on the front surfaces of solar cells are investigated, and the particle radius and array period are optimized by the finite element method. The results show that the optimal Al nanoparticle arrays can enhance broadband absorption in thin film solar cells. For spherical particle arrays, the key parameter that influences light absorption in solar cells is period/radius ratio (P/R) or particle surface coverage. When $P/R = 4\text{--}5$, the optimum integrated absorption enhancement (E_{abs}) is over 20% under AM1.5 illumination compared with the solar cell without nanoparticles. The value of E_{abs} is small and decreases with the increase of P/R when $P/R > 5$, and E_{abs} is less than zero when $P/R < 3$ because of the parasitic absorption and backward scattering from the metal nanoparticles. When $P = 500 \text{ nm}$ and $R = 120 \text{ nm}$, the spectral absorption rate as a function of wavelength shows broadband absorption including four distinct peaks, which are attributed to quadrupole plasmon resonance mode, dipole resonance mode and waveguide mode respectively according to the electric field distribution in the solar cell. For hemispherical particle arrays, the maximum value of E_{abs} is 24.5%, which is higher than that of the solar cell with optimized spherical particle arrays. This is due to the high coupling efficiencies of the particles, so that most of the scattered light is directly coupled into the substrate. However, the value of E_{abs} is very sensitive to the hemispherical particle radius. As the radius decreases, the scattering cross-section and scattering efficiency of the particle decrease dramatically. As the radius increases, the dipole plasmon resonance wavelength rapidly shifts towards longer wavelength (red shift). Both of these are detrimental to absorption enhancement of solar cells. Thus we conclude that spherical Al particle arrays are more preferable in actually fabricating the light-trapping of solar cells.

Keywords: Al nanoparticle arrays, surface plasmon, solar cells, light-trapping

PACS: 88.40.hj, 78.20.Bh

DOI: [10.7498/aps.64.248801](https://doi.org/10.7498/aps.64.248801)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204276) and the Key Research Project of Henan Province, China (Grant No. 15A140041).

† Corresponding author. E-mail: yangshie@zzu.edu.cn