

基于金属纳米球等离子增强的高效钙钛矿/硅电池设计*

赵颂¹⁾ 周华²⁾ 王淑英¹⁾ 韩非¹⁾ 蒋斯涵¹⁾ 沈向前^{1)†}

1) (新疆大学物理科学与技术学院, 新疆固态物理与器件重点实验室, 乌鲁木齐 830046)

2) (山东大学物理学院, 济南 250100)

(2021 年 8 月 28 日收到; 2021 年 9 月 30 日收到修改稿)

以钙钛矿为顶、晶硅为底的钙钛矿/硅叠层电池可以提高太阳光谱的利用率, 突破单结电池中的肖克利极限 (SQ 极限), 是实现更高光电转换效率的有效途径之一. 如何降低光子在电池表面和界面的传输损失, 最大化响应层的吸收效率是其中的关键. 本文通过时域有限差分法和严格耦合波分析, 系统研究了不同种类金属纳米球对钙钛矿/硅叠层电池的光谱响应和能量转换效率的增强机制. 结果表明, 由于表面电子云对光波的共振增强, 金属纳米结构的引入显著提升了光子进入到电池响应层的透射率, 电池总的吸收光谱和量子响应效率因而得到明显提升. 对于最优的 Al 纳米球, 观察到的加权平均透射率从 73.16% 提升到 79.15%, 电池能量转换效率从 23.09% 提高到 24.97%, 效率相对提高了 8.14%.

关键词: 金属纳米结构, 光学特性, 等离子体激发, 叠层电池

PACS: 88.30.gg, 88.40.H-, 52.40.Fd, 42.25.Bs

DOI: 10.7498/aps.71.20211585

1 引言

晶硅电池自问世以来, 因性能稳定、效率高、原材料丰富、环境友好等优点, 一直占据光伏市场的主导地位^[1]. 但截止目前, 单晶硅电池的转换效率已达到 26.6%^[1,2], 接近 29.4%^[3] 的理论极限, 其进一步提升的空间已非常有限. 而钙钛矿作为一种新型电池, 在近 10 年中实现了跨越式发展, 效率从最初的 3.8% 提升到了 25.2%^[4-8], 但其受热不稳定的矛盾也日益变得突出^[9]. 因而, 如何突破现有电池自身固有的限制, 构建一种效率高、性能稳定的新型太阳能电池显得迫在眉睫. 最近几年, 以钙钛矿为顶、晶硅为底构建的钙钛矿/硅叠层电池引起了研究者的极大关注^[10], 这种叠层结构可突

破单结电池中的 Shockley-Queisser 效率极限 (SQ 极限), 被视作电池设计的“天作之合”. 多结串联太阳能电池采用不同带隙的半导体层, 这种结构可以捕获多波段的光子, 减少载流子的热化损耗^[11]. 单晶硅的禁带宽度 1.12 eV^[1,12], 开路电压高, 是串联电池中理想的底层材料. 金属卤化物钙钛矿禁带宽度在 1.5—2.1 eV^[13-16] 之间可调, 吸收系数高, 吸收边缘陡峭, 在亚带隙吸收率低, 这些特点使其非常适合作为串联电池中的顶电池. 精细平衡计算表明, 在考虑了俄歇复合损失后, 钙钛矿/硅叠层电池理论效率可以达到 43%^[17]. 但为了实现这一效率, 光子管理是需要考虑的重要问题. 文献^[18-21] 分别报道了通过不同程度地改变电池界面形貌, 使能量转换效率突破了 25%. 然而, 织构化的界面依然面临共形沉积的困难以及由此导致的钙钛矿晶

* 国家自然科学基金 (批准号: 11804050) 和新疆维吾尔自治区自然科学基金 (批准号: 2018D01C048) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sxqlyq@xju.edu.cn

粒不稳定问题^[19,21].

在特定光场中,金属纳米结构的表面电子云可以与光波产生共振,吸收光波能量并以电磁波的形式对外辐射次波^[22].通过这种模式,光波能量在介质中得以重新分配,平面光波经调控后表现为散射、耦合及束缚作用,光子在器件中的传播路径和停留时间得以延长,吸收效率显著提高^[23].与传统的介质结构相比,基于金属等离共振的光波调控单元具有体积小、共振频率可调、共振峰附近的陷光倍数可超越 Yablonovitch 极限 (Y 极限) 等特点,因而受到广泛关注.大量的研究报道已经证实,金属纳米结构的表面等离共振可以显著提升晶硅和钙钛矿等太阳电池的光电转换效率.如加州理工大学的 Ferry^[24] 研究了金属纳米结构在超薄硅电池 (响应层厚度 100 nm) 中的应用,通过 SCIL 方法制备金属纳米锥、纳米柱、纳米孔等结构,以此为衬底沉积电池,测量到的光生电流与平面结构相比提高了 26%.牛津大学的 Saliba 等^[25] 将 Ag 包覆的 TiO_2 纳米球嵌入介孔钙钛矿电池的响应层,通

过金属共振对各波段光子的散射增强,电池转换效率相对提升了约 20%.但金属纳米结构对钙钛矿/硅叠层电池的光学增强调控,特别是不同金属在各波段对电池光电流的调控机制及能量转换效率总的提升情况,目前未见系统报道.

本文基于时域有限差分方法 (finite difference time domain, FDTD) 和严格耦合波分析 (rigorous coupled wave analysis, RCWA),设计三维电磁仿真模型,系统研究了各类金属纳米球的等离激元响应特性及其对钙钛矿/硅叠层电池的光学调控机理.通过金属纳米球的等离共振增强,提升光子进入电池器件的概率并延长光子在响应层中的传播路径,最终获得最大的电池转换效率.

2 电池模型与仿真计算

钙钛矿/硅叠层电池仿真模型如图 1(a) 所示,自上而下,电池结构依次为 ITO(300 nm)/ TiO_2 (50 nm)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (350 nm)/P3HT (50 nm)/ITO (300 nm)/c-Si (20 μm)/ITO (100 nm)/Ag (100 nm).

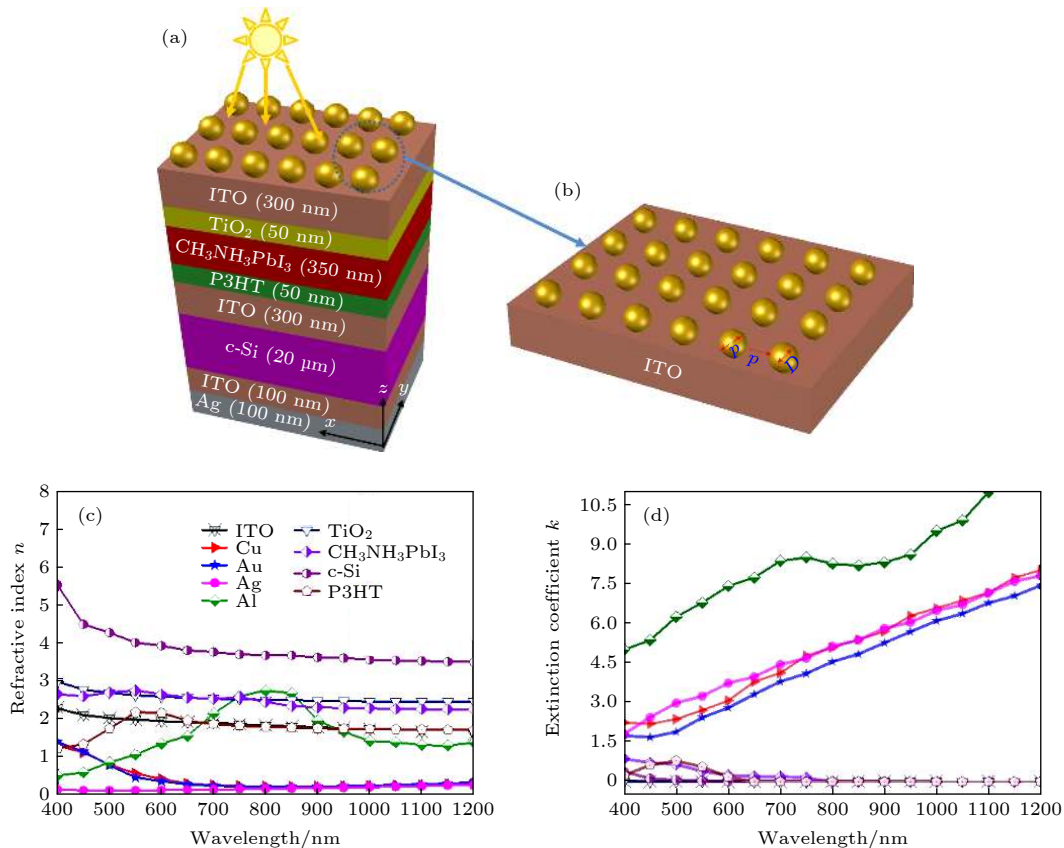


图 1 钙钛矿/硅叠层电池的仿真模型及结构参数 (a) 电池模型; (b) 金属纳米球的直径及周期示意图; (c) 折射率; (d) 消光参数

Fig. 1. Schematic diagram of perovskite/silicon tandem solar cell with metal nanospheres and structural parameters for simulation: (a) Cell model; (b) schematic diagram of diameter and period of metal nanospheres; (c) refractive index; (d) extinction parameter.

(300 nm)/c-Si(20 μm)/ITO(100 nm)/Ag(100 nm). 其中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与 c-Si 分别为上下子电池的活性响应层, 大部分光子被这两个区域吸收, 生成载流子并最终被外电路所收集. 周期排列的球状金属纳米结构置于电池的迎光面, 如图 1(b) 所示, 结构的特征尺寸由直径 D 和周期 P 决定. 仿真单元由 $P_x \times P_y \times Z$ 组成, 光源为 400—1200 nm 连续变化的平面波, 垂直辐照在电池的上表面. 空间网格为 $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 5 \text{ nm}$ 的正方体, 对应的时间步长 $\Delta t = 2.8 \text{ ns}$. X 和 Y 方向采用周期边界条件, Z 轴方向采用完美匹配层. 电池仿真过程中所用到的材料折射率 (n) 和消光系数 (k) 分别如图 1(c) 和图 1(d) 所示 [26,27].

3 结果与讨论

本文研究 Au, Cu, Ag, Al 这 4 种不同金属纳米球对钙钛矿/硅叠层电池光谱响应的调控作用. 为了获得更高光电转换效率的电池器件, 需要更多的光子进入电池吸收响应层, 即最大化的透光率. 由于太阳光在不同波长的辐照能量并不一致, 考虑到这种不均匀性, 以加权平均透光率 T_{av} 作为评价的标准. 计算方法如下:

$$T_{\text{av}} = \frac{\int_{400}^{1200} S_{\text{AM1.5}}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{400}^{1200} S_{\text{AM1.5}}(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

式中, $S_{\text{AM1.5}}(\lambda)$ 为 AM1.5 的标准太阳光谱, $T(\lambda)$ 为光从空气穿过 ITO 导电玻璃进入电池响应层时的透射光谱. 考虑到钙钛矿和晶硅对太阳光谱的响应范围, 积分波长取值 400—1200 nm.

图 2 为计算得到的加权平均透射率随金属纳米球直径 D 和周期 P 的变化关系. 从图 2 可以看出, 随着周期和尺寸的变化, 透射率整体呈现先增大后变小的趋势, T_{av} 在 70%—80% 之间变化. 作为对比, 平面导电玻璃 (无表面结构的 ITO 玻璃) 的透射率为 73.16%. 透射率的变化由金属的等离共振增强和金属的表面反射共同决定. 当 D/P 过大 (对应图 2 中左上角), 金属在电池表面的覆盖率高, 反射占据主导, 导致这些区域的加权平均透射率低于平面导电玻璃. 而过低的 D/P (对应图中右下角) 导致共振散射不充分, 加权平均透射率趋向与无结构情况一致. 在其他区域, 观察到的有金属纳米球的透射率都明显高于平面情况. 表 1 列出了 4 种金属各自最优条件下 (如图 2 中黑色箭头交汇处) 对应的特征参数. 可以看出, 相比平面结构, 经优化后的 4 种金属结构都显著提升了进入电池

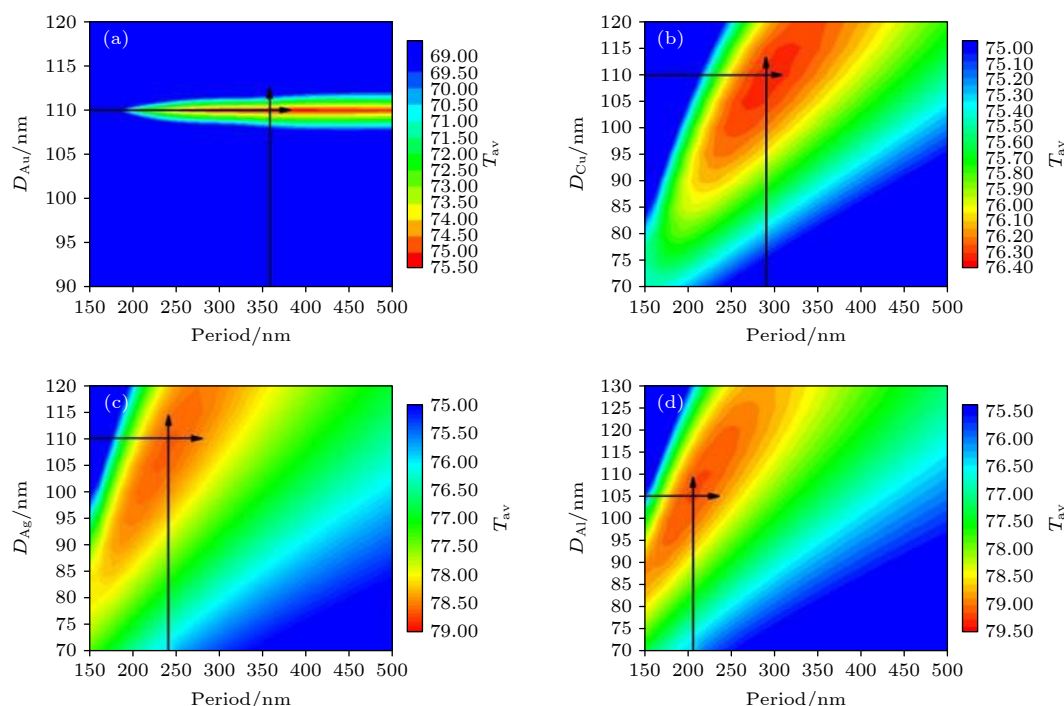


图 2 加权平均透射率随金属纳米球的特征尺寸及周期的变化关系

Fig. 2. Dependence of weighted average transmittance on feature size and period of different metal nanospheres.

响应层的透射光谱, 相应电池的光谱吸收效率也明显增大. 整体而言, Al 纳米球具有最优的光谱响应, 这与 Al 金属所具有的功函数低、有多个核外电子参与等离共振等特点有关 [28].

表 1 不同金属纳米球的最优结构参数及相应的光学特性

Table 1. Optimized structural parameters and corresponding optical properties of different metal nanospheres.

	D/nm	P/nm	$T_{\text{av}}/\%$	$A_{\text{av}}/\%$
Flat	—	—	73.16	76.83
Au	110	355	75.28	82.78
Cu	110	295	76.33	83.10
Ag	110	245	78.59	83.61
Al	105	205	79.15	83.84

为进一步阐述金属纳米球对电池光谱响应的增强机制, 图 3 计算了 4 种金属在各自优化参数下的相对散射、吸收以及消光截面. 从图 3 可以看出, 在模拟的波段范围, 4 种金属的相对消光截面都明显大于 1. 在峰值波长, Au, Cu, Ag, Al 最大消光截面分别达到 8.5, 5.9, 3.6, 3.7, 即金属与入射光波的作用截面远大于金属真实的几何截面, 证实了

等离共振对结构与光波之间相互作用的增强. 同时可以看出, 相对散射截面明显大于吸收截面, 散射在消光中起主导作用. 说明金属对光波的等离共振以光子散射增强为主, 金属对光波的吸收损耗较少. 另外需要指出的是, 在 4 种金属的消光光谱中都存在 3 个或以上的峰值, 说明金属表面的电子云振荡并不是一般的偶极子形式, 而是高次模状态. 这可能是随着金属纳米球的尺寸增大, 球体内部光电场逐渐变得不均匀, 部分电子因此脱离了原有的集体振荡, 转而以其他的方式在球体内部做振荡运动. 这种情况下, 金属电子存在多个共振频率, 消光光谱中也因此存在多个消光峰, 文献 [29] 也报道了类似的现象.

在优化基础上, 进一步计算了 4 种金属纳米球对钙钛矿/硅叠层的光谱响应和光电转换效率的增益情况, 同时引入无结构电池作为比对参考, 结果如图 4 所示. 图 4(a) 和图 4(b) 分别为五种电池的总吸收光谱和量子响应效率. 与平面结构相比, 4 种金属纳米球的引入都有效增大了电池总的吸收率和相应的量子响应效率, 其中 Al 的响应曲线最优, 这与图 2 和图 3 得到的结论一致. 整体而言,

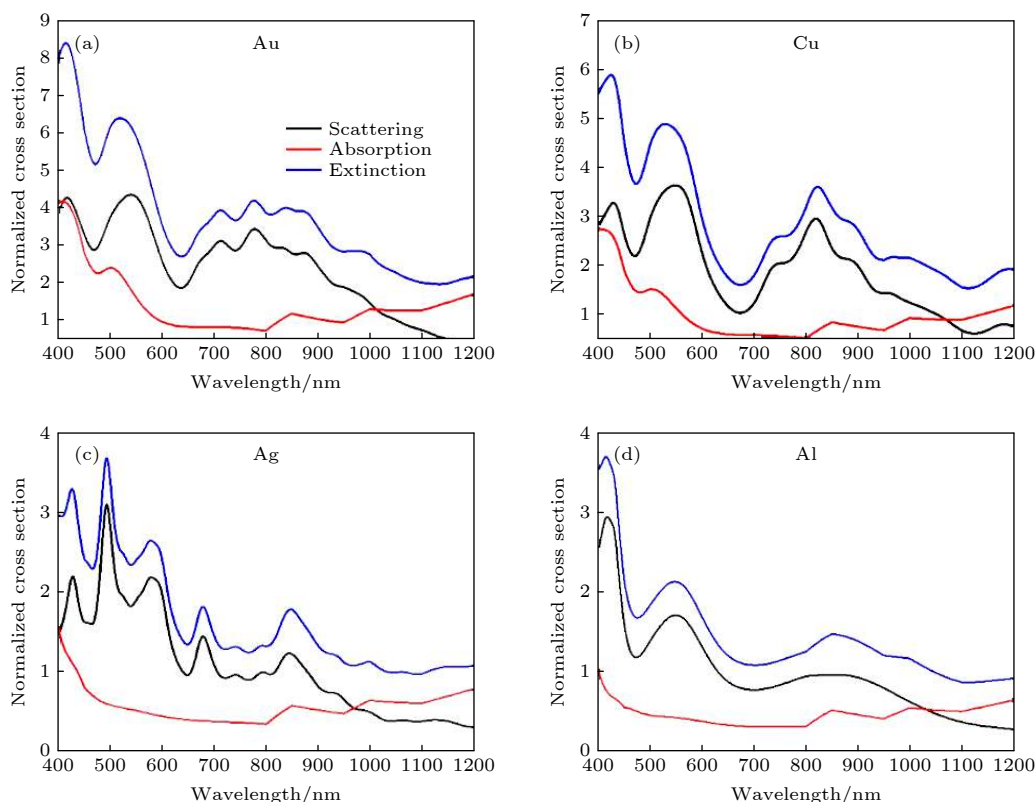


图 3 不同金属纳米球最优条件下的相对消光、散射和吸收光谱

Fig. 3. Relative extinction, scattering and absorption spectra for different metal nanosphere with optimized parameters.

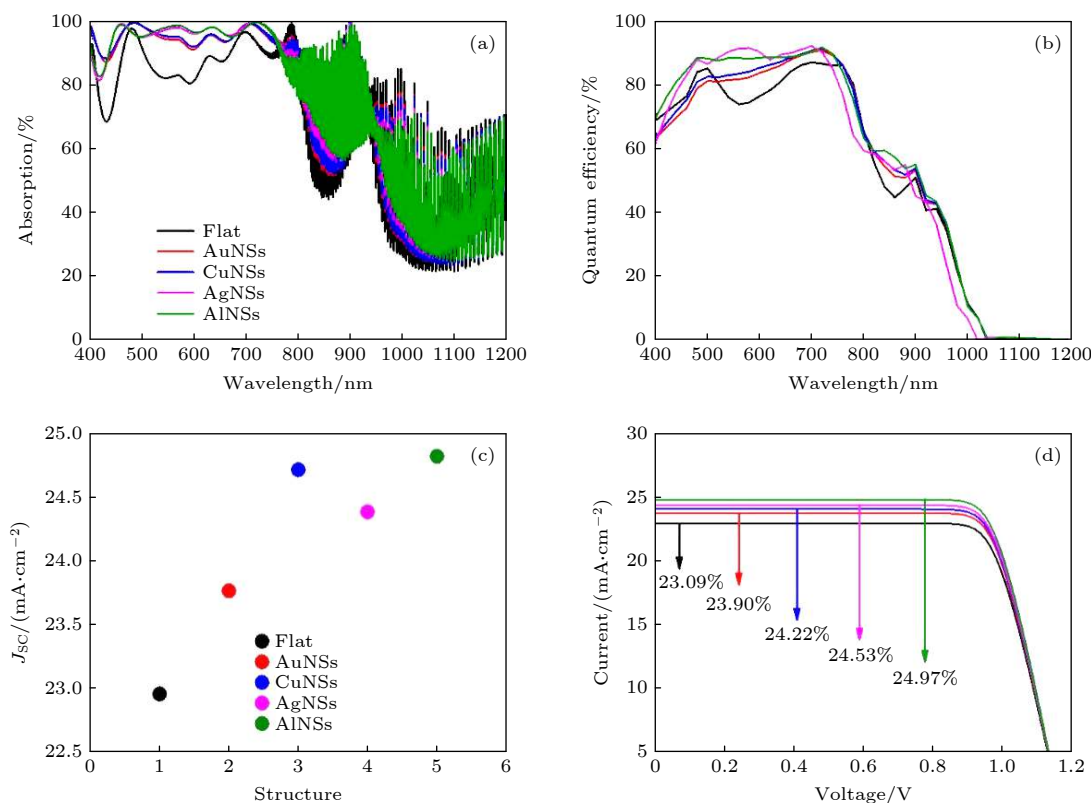


图 4 不同金属纳米球调控的电池光谱响应特性和光电转换效率 (a) 电池吸收光谱; (b) 量子响应效率; (c) 短路电流密度; (d) I - V 特性曲线

Fig. 4. Spectral response characteristics and photoelectric conversion performance of solar cell with different metal nanospheres: (a) Total absorption of cell devices; (b) external quantum efficiency; (c) short-circuit current density; (d) current-voltage characteristics.

吸收光谱在模拟的全波段范围都有较明显的提升, 而量子响应效率的增大主要集中在 500—700 nm 的波长范围内. 对于波长小于 500 nm 的光子, 尽管金属纳米结构对其有强烈的共振散射, 但这一波段的光子本身也具有非常高的吸收系数, 光子在进入电池响应层前有很大机率被金属或 ITO 层吸收, 因而在响应层观察不到明显的效率提升. 而对于波长小于 700 nm 的光子, 由于钙钛矿和单晶硅响应层对这一波段光子的吸收系数较低, 单次传播很难达到充分吸收, 光子有较大概率穿过电池的响应层, 最终被背反射层的 ITO 和金属 Ag 所吸收.

图 4(c) 和图 4(d) 分别为 5 种电池的光生电流密度和伏安特性曲线 (I - V 曲线). 光生电流密度 J_{sc} 和电池转换效率 η 的计算方法如下:

$$J_{sc} = \int e n_s(\lambda) EQE(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} \times 100\%, \quad (3)$$

式中, e 为单位电荷电量; $n_s(\lambda) = \frac{\lambda}{hc} S(\lambda)$, 为特定

波长 λ 中所包含的入射光子个数; $EQE(\lambda)$ 为电池内量子响应效率; $P_{in} = \int S(\lambda) d\lambda$, 为太阳光的总辐照功率; FF 和 V_{OC} 分别为电池填充因子和开路电压, 其值取自文献 [20] 中的测量值. 图 4(c) 和图 4(d) 计算结果显示, 平面型钙钛矿/硅叠层电池的光生电流密度和能量转换效率分别为 22.95 mA/cm² 和 23.09%. 经过 4 种金属纳米结构的调控后, 二者的值都出现大幅提升. 最优的 Al 纳米球分别达到 24.82 mA/cm² 和 24.97%, 效率相对提升了 8.14%.

4 结 论

本文基于 FDTD 和 RCWA, 系统研究了不同种类金属纳米球的光波调控特性及其对钙钛矿/硅叠层电池的响应增强机制. 通过对金属材料种类、纳米球直径及结构周期的优化, 最大程度提升了光波进入电池响应层的透射率和电池的能量转换效率. 研究表明, 由于表面电子云与入射光波的共振增强作用, 在模拟的波段范围, Au, Cu, Ag,

Al 这 4 种金属的相对消光截面都明显大于 1, 且反射在消光光谱中占据明显的主导地位. 共振散射增大了光子进入电池响应层的概率, 同时延长了光子在响应层的传播路径. 经优化后, 4 种金属的引入在模拟的全波段范围内都增大了电池的吸收光谱. 电池的能量转换效率从初始的 23.09% 分别提升到 23.90%, 24.22%, 24.53% 和 24.97%.

参考文献

- [1] Masuko K, Shigematsu M, Hashiguchi T 2014 *IEEE J. Photovolt.* **4** 1433
- [2] Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W 2017 *Nat. Energy* **2** 17032
- [3] Richter A, Hermle M, Glunz S W 2013 *IEEE J. Photovolt.* **3** 1184
- [4] Liu X, Jiang J, Wang F, et al. 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 46894
- [5] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [6] The National Renewable Energy Laboratory (NREL) 2021 <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies>.
- [7] Jeong M, Choi I W, Go E M 2020 *Science* **369** 1615
- [8] Jeong J, Kim M, Seo J 2021 *Nature* **592** 381
- [9] Yao X, Ding Y L, Zhang X D 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038805 (in Chinese) [姚鑫, 丁艳丽, 张晓丹 2015 物理学报 **64** 038805]
- [10] Li C J, Yang R X, Tian H M 2018 *Physics* **47** 367 (in Chinese) [李春静, 杨瑞霞, 田汉民 2018 物理 **47** 367]
- [11] Wang R, Huang T, Xue J 2021 *Nat. Photonics* **15** 411
- [12] Zhao J, Wang A, Green M A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1991
- [13] Eperon G E, Leijtens T, Bush K A 2016 *Science* **354** 861
- [14] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 982
- [15] Hao F, Stoumpos C C, Chang R P H 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8094
- [16] Unger E L, Kegelmann L, Suchan K 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 11401
- [17] Green M A 2013 *Philos. Trans. Royal Soc. A* **371** 20110413
- [18] Ba L, Liu H, Shen W 2018 *Prog. Photovolt.* **26** 924
- [19] Sahli F, Werner J, Kamino B A 2018 *Nat. Mater.* **17** 820
- [20] Chen B, Yu Z, Liu K 2019 *Joule* **3** 177
- [21] Hou Y, Aydin E, De Bastiani M 2020 *Science* **367** 1135
- [22] Gong B Q, Chen X Y, Wang W P, Wang Z Y, Zhou H, Shen X Q 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 188801 (in Chinese) [宫步青, 陈小雨, 王伟鹏, 王治业, 周华, 沈向前 2020 物理学报 **69** 188801]
- [23] Jiang Y, Wang S Y, Wang Z Y, Zhou H, Ka M L, Zhao S, Shen X Q 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 218801 (in Chinese) [姜悦, 王淑英, 王治业, 周华, 卡马勒, 赵颂, 沈向前 2021 物理学报 **70** 218801]
- [24] Ferry V E 2011 *Light Trapping in Plasmonic Solar Cells* (Los Angeles: California Institute of Technology)
- [25] Saliba M, Zhang W, Burlakov V M, et al. 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 5038
- [26] Santbergen R, Mishima R, Meguro T, et al. 2016 *Opt. Express* **24** A1288
- [27] Edward D P 1998 *Handbook of Optical Constants of Solids* (San Diego: Academic Press) p519
- [28] William R E, Holly F. Z, Eric M T, Rizia B, 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1577
- [29] Xu Q, Liu F, Liu Y X, Meng W S, Cui K Y, Feng X, Zhang W, Huang Y D, 2014 *Opt. Express* **22** A301

Design of high efficiency perovskite/silicon tandem solar cells based on plasmonic enhancement of metal nanosphere^{*}

Zhao Song¹⁾ Zhou Hua²⁾ Wang Shu-Ying¹⁾ Han Fei¹⁾
 Jiang Si-Han¹⁾ Shen Xiang-Qian^{1)†}

¹⁾ (*Xinjiang Key Laboratory of Solid State Physics and Devices, School of Physical Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China*)

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

(Received 28 August 2021; revised manuscript received 30 September 2021)

Abstract

Perovskite/silicon tandem solar cells, by combining perovskite as a top absorber material and crystalline silicon as a bottom absorber material, can expand and enhance the utilization of solar spectrum. Therefore, such a tandem structure shows great potential to break through the Shockley-Queisser (SQ) limit of 31%–33% for single-junction (SJ) solar cells and is considered as one of the most promising approaches to achieving the higher performance in photoelectric conversion of solar cells. Reducing the optical losses from the surface and interfaces of cell device and making more photons propagate into the active layers are the key factors for achieving the goal. In this paper, the enhancement of spectral response and energy conversion efficiency of perovskite/silicon tandem solar cells depending on Au, Ag, Cu, Al nanosphere are studied by using the finite difference time domain method and rigorous coupled-wave analysis. The results show that owing to the introduction of metal nanosphere, the transmittance of photons propagating into the active material is promoted significantly. Therefore, the cell device achieves an apparent increase both in total absorbance and in quantum efficiency. The observed weighted average transmittance and energy conversion efficiency are increased from 73.16% and 23.09% to 79.15% and 24.97%, respectively, with an 8.14% improvement for the perovskite/silicon tandem solar cells coated with the optimized Al nanospheres.

Keywords: metal nanostructure, optical properties, plasmon, tandem cell

PACS: 88.30.gg, 88.40.H–, 52.40.Fd, 42.25.Bs

DOI: 10.7498/aps.71.20211585

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11804050) and Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region of China (Grant No. 2018D01C048).

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



基于金属纳米球等离子增强的高效钙钛矿/硅电池设计

赵颂 周华 王淑英 韩非 蒋斯涵 沈向前

Design of high efficiency perovskite/silicon tandem solar cells based on plasmonic enhancement of metal nanosphere

Zhao Song Zhou Hua Wang Shu-Ying Han Fei Jiang Si-Han Shen Xiang-Qian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 038801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211585

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211585>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿/硅异质结叠层太阳电池: 光学模拟的研究进展

Perovskite/silicon heterojunction tandem solar cells: Advances in optical simulation

物理学报. 2021, 70(5): 057802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201585>

渔网超结构的等离激元模式及其对薄膜电池的陷光调控

Plasmon modes of fishnet metastructure and its trapping and control of light for thin film solar cells

物理学报. 2021, 70(21): 218801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210693>

等离激元增强的石墨烯光吸收

Enhanced optical absorption of graphene by plasmon

物理学报. 2020, 69(6): 067801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191645>

钙钛矿/硅叠层太阳电池中平面a-Si:H/c-Si异质结底电池的钝化优化及性能提高

Passivation optimization and performance improvement of planar a-Si:H/c-Si heterojunction cells in perovskite/silicon tandem solar cells

物理学报. 2019, 68(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181759>

石墨烯等离激元增强红外光谱

Graphene plasmon enhanced infrared spectroscopy

物理学报. 2019, 68(14): 148103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190903>

基于塔姆激元-表面等离极化激元混合模式的单缝加凹槽纳米结构的增强透射

Enhanced optical transmission by exciting hybrid states of Tamm and surface plasmon polaritons in single slit with multi-pair groove nanostructure

物理学报. 2018, 67(10): 107104 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180117>