

金属纳米颗粒增强太阳能电池光吸收效应研究

刘凌云,李 珊,杨东平,徐进霞

(湖北工业大学 电气与工程学院;太阳能高效利用湖北省协同创新中心,武汉 430068)

摘 要:采用 Mie 理论,对球形纳米金属颗粒进行数值计算,研究了金属纳米颗粒在发生表面等离子共振时表现出的散射效应.改变金属材料类型或者颗粒尺寸大小,金属纳米球的散射效率均发生不同程度的变化.这一现象表明:金属纳米颗粒的散射效应受材料类型和尺寸大小的影响显著.计算结果表明,半径为 100 nm 的 Ag 纳米颗粒在发生表面等离子共振时,散射效率最高,吸收效应最弱.

关键词: Mie 散射;金属纳米颗粒;表面等离子激元

中图分类号: TK512

文献标志码: A

太阳能电池是指利用半导体材料的光生伏特效应将太阳能转化为直流电能的光电器件,是解决能源危机的有效途径之一.据报道,2008 年为止,世界光伏生产总量超过了 5 GW,预计到 2015 年将会超过 20 GW^[1].但由于生产成本较高而能量转换效率太低,使太阳能电池产业的持续发展受到阻滞.薄膜太阳能电池(薄膜厚度约为 1~2 μm)的出现有效解决了传统太阳能电池生产成本较高的问题.与传统电池相比,薄膜电池在生产过程中耗能少、浪费少,半导体材料的使用量也大大减少.但是,薄膜太阳能电池也有其不可忽略的缺点.电池本身对近带隙光表现出非常小的吸光度,而且减小薄膜厚度会造成更大的光吸收损耗,进而限制其转换效率^[2].传统的硅太阳能电池将硅片表面做成粗糙的金字塔型褶皱(俗称制绒)^[3],通过光的散射机制捕获更多的光到器件中,从而在获得更多有效光程的同时减少光的反射损耗.但是这种表面处理手段并不适用于比较薄的太阳能电池薄膜,因为这些表面粗糙度有可能超过薄膜厚度,同时可能会引入少数载流子复合.1998 年,Stuart 和 Hall 首次将 Ag 纳米颗粒置于厚度为 165 nm 的硅-绝缘体光检测器的表面,在 800 nm 波长处观察到产生的光电流增加了 18 倍^[4].此后,相继又有更多的光伏研究工作者基于类似的方法实现了对太阳能电池光电性能的提升^[5-7].2008 年,Catchpole 等人提出在硅太阳能电池上利用贵金属纳米颗粒表面等离子激元效应提升电池光吸收能力的物理模型,该模型表明置于电池表面的金属纳米颗粒会把入射光更多地散射到介电常数比较大的硅片里^[8].2010 年,Atwater 等人系统地阐述了金属微纳结构的表面等离子共振效应增强光伏电池光捕获的物理机制^[1].当金属纳米颗粒置于太阳能电池的表面时,由于两介质的介电材料不同,入射的光将更多的被散射到介电常数比较大的活性层里,并伴随有一定的立体角分布,从而增加光在活性层中的有效传播途径.这样,更多的光将被限制在活性层中,电池的光吸收效率得到提高.但是在此光学过程中,贵金属纳米颗粒既表现出了最大的散射效率,同时颗粒自身的吸收损耗也最大.这与我们需要的结果相悖.从理论上讲,当发生表面等离子共振时,金属纳米颗粒应该获得最大的散射效率,且同时具备尽可能小的吸收损耗^[9].再者,当改变这些金属纳米颗粒的材料^[10]、尺寸、形状^[11],在衬底表面的分布^[11],距离衬底的距离^[8]以及周围媒质环境^[12]等因素时,会导致其散射效率发生不同幅度的增减.鉴于此,如何优化金属纳米颗粒的参数来增强其光散射且同时抑制光吸收这一论题成为研究的热点.

本文以 Mie 理论^[13]为基础,研究等离子激元薄膜太阳能电池中贵金属纳米颗粒的散射效应.简要阐述 Mie 散射理论及其背景,作为数值计算的依据.通过编程,计算同一媒质中的单个球形金属纳米颗粒发生表

收稿日期:2014-10-27;修回日期:2014-11-10.

基金项目:国家自然科学基金(51171061)

第 1 作者简介:刘凌云(1970—),男,湖北武汉人,湖北工业大学副教授,博士后,主要研究等离子激元太阳能电池,E-mail:liulingyun@tsinghua.edu.cn.

面等离激元共振时的散射和吸收效率.当改变这些颗粒的材料类型或者尺寸大小时,金属纳米粒子的散射和吸收效率会随之发生变化.通过优化这两组参数,获得具有最佳散射效应的材料和尺寸组合.

1 理论背景

Mie 理论是计算电磁学领域的一种解析方法,由 G. Mie 于 1908 年提出.它对球形纳米颗粒的电磁散射特性给出了解析解,可以用于分析颗粒的光散射和光吸收特性^[13].根据 Mie 理论,当纳米颗粒尺寸远小于入射波长时,颗粒的电磁响应可以视为单纯的偶极子共振;当颗粒尺寸较大时,高阶的共振项将会变得更为显著.

运用 Mie 理论描述贵金属纳米颗粒电磁散射特性时,考虑金属内部的电磁场以及由金属颗粒散射的电磁场,对麦克斯韦方程组进行严格求解.对于金属纳米颗粒与光的相互作用,可以通过消光、散射和吸收效率来表征,且分别为

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

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2),$$

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{sca}},$$

其中, $x = 2\pi m_2 a / \lambda$, 表示颗粒的尺寸参数(a 是颗粒的半径, λ 是光在真空中的波长). a_n 和 b_n 是 Mie 散射系数, 表示为:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)},$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)},$$

这里 ψ_n 和 ξ_n 是 Riccati-Bessel 函数, m 表示颗粒相对于基体的相对折射率, 且 $m = m_1/m_2$, m_1 和 m_2 分别是颗粒和基体的折射率.

2 计算与分析

目前,最常被用于研究表面等离激元效应的典型金属是银(Ag),金(Au),铜(Cu),钛(Ti),铬(Cr)和铝(Al).其中 Ag, Au, Cu 和 Al 由于其在可见光谱范围的光学特性和频谱响应特征^[10] 成为研究的热点.本研究把这 4 种金属置于真空媒质环境,将金属的介电特性统一用块体材料的介电函数 $\epsilon(\omega)$ 来进行描述^[14],此时金属的介电函数可以用 Drude 模型^[15] 表示如下

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (1)$$

其中, ϵ_{∞} 表示高频下金属的介电常数, ω_p 为等离子体频率, $\omega = 2\pi c/\lambda$, 表示电磁波频率, Γ 表示金属块体的弛豫频率(也叫阻尼系数), 且 $\Gamma = v_F/L$, v_F 为费米速度, L 为电子自由程长度. Ag, Au, Cu 和 Al 的这些光学常数从文献^[16] 中可以得到.在宏观的电磁理论中,块体材料的介电函数被用于研究物体的特性时可以考虑它们的尺寸大小^[14].所以将 4 种球形金属纳米颗粒的半径均设定为 50 nm.最后基于 Mie 理论进行数值计算.

如图 1 所示为 4 种贵金属 Ag, Au, Cu 和 Al 在相同半径下的散射效率.4 种金属分别在 405 nm, 479 nm, 365 nm 和 299 nm 的波长处发生表面等离激元共振,并对应表现出最大的 Q_{sca} , 分别为 9.38, 7.85, 7.372 和 4.17.对比分析数据,与铝相比,银、金、铜 3 种金属均表现出较好的散射效果,且银的散射最强.同时在图 1 中,可以观察到每一种金属在波长范围的不同点处均出现了两次或者两次以上的谐振峰.这是由于颗粒半径 R 为 50 nm 时,并不能完全被视作单一的偶极子共振,需要考虑颗粒高阶多极子模式的影响.就材料自身来讲, Ag, Cu, Al 化学性质不稳定,容易发生氧化.这不利于太阳能电池效率的提高.相较之下, Au 的稳定性较好.但是 Au 的成本最高,与太阳能电池降低成本这一主题相悖.而 Ag 与 Au 相比,其成本大大降

低,且同时 Ag 在太阳能电池中增强的有效传播路径最大. 这对增强电池活性层的光吸收非常关键. 上述计算结果表明: 贵金属材料不同, 其对应的 Q_{sca} 也明显不同, 且 Ag 的散射效果最佳.

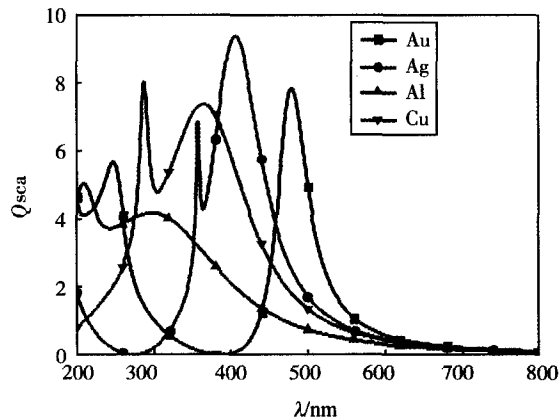


图1 Au,Ag,Al,Cu金属材料纳米球(半径为50 nm)的散射效率

基于前面结论, 选择 Ag 纳米球形颗粒来研究颗粒尺寸对散射效应的影响. 设定颗粒半径分别为 10 nm, 20 nm, 50 nm, 100 nm, 150 nm 和 200 nm, 计算不同半径的 Ag 纳米球的吸收和散射效率.

计算结果如图 2 和图 3 所示. 在图 2 中, Ag 纳米颗粒的半径越小, 其 Q_{abs} 越大, 且当 Ag 的半径为 10 nm 时, Q_{abs} 最大, 为 31.97. 对比图 2 和图 3 可以发现, 在每一个共振波长处, 颗粒既表现出了最大的吸收损耗, 又伴随有最大的散射效率. 当颗粒半径小于 20 nm 时, 其 Q_{abs} 大于 Q_{sca} , 所以在这个半径范围内的颗粒不适合用于太阳能电池的前向表面散射; 当半径大于 100 nm 之后, 虽然颗粒的 Q_{abs} 几乎为零, 但此时它们对应的 Q_{sca} 也相对较小, 故在此半径范围内的颗粒也同样不适合; 而当颗粒半径处于 20~100 nm 这个范围时, 颗粒的 Q_{sca} 大于 Q_{abs} , 且随着半径的增大, 颗粒的 Q_{abs} 减小, 且对应其 Q_{sca} 也减小. 图 3 中, 半径为 20 nm, 50 nm 和 100 nm 的 Ag 纳米颗粒的 Q_{sca} 都较大. 当半径为 20 nm 时, Q_{sca} 最大值为 23.3, 对应的 Q_{abs} 为 11.32; 当半径为 50 nm 时, Q_{sca} 最大值为 9.387, 对应的 Q_{abs} 为 3.323; 且当半径为 100 nm 时, 其 Q_{sca} 和 Q_{abs} 最大值分别为 6.37 和 1.32. 通过计算, 得到三者的辐射效率(辐射效率等于散射与消光的比值)分别为: 67%, 74% 和 82%. 该组数据表明: 大尺寸纳米颗粒的辐射效率更高. 而辐射效率越高, 说明有更多的光被散射到太阳能电池活性层中, 这样电池的吸收效率也因此得到增强. 所以, 就 Ag 纳米颗粒而言, 颗粒半径为 100 nm 时, 其散射效应最佳, 且表现出了相对较小的光吸收损耗. 这对提升等离子激元薄膜太阳能电池性能至关重要. 最后对比观察两组曲线, 发现每个半径下的 Ag 纳米颗粒谐振峰的位置均发生了不同程度的平移. 这是因为在颗粒材料、形状和周围媒质都相同的条件下, 金属纳米颗粒表面等离子共振峰的位置与它的尺寸有着密切的联系^[17].

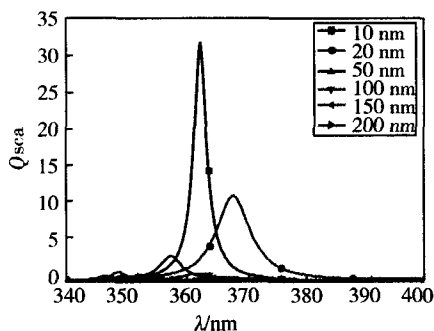


图2 不同半径下 Ag 纳米球的吸收效率

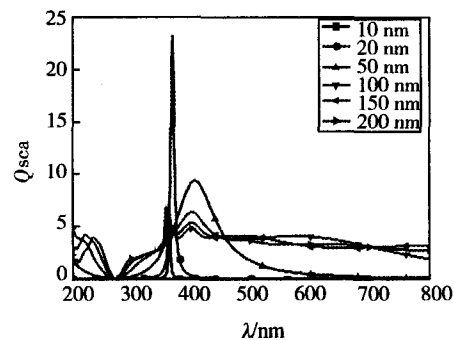


图3 不同半径下 Ag 纳米球的散射效率

当颗粒半径大于 20 nm 时, 可以用块体材料的介电函数来近似这些金属颗粒的介电特性. 但是当球形金属纳米颗粒的半径较小且小于等于 20 nm 时, 金属中电子的自由程可能大于颗粒的尺寸. 这时候颗粒的介电特性不能再用块体材料的介电函数来近似^[17], 必须考虑颗粒的边界效应对其介电特性的影响. 此种情况下, 金属的介电特性是关于电磁波频率 ω 和颗粒半径 R 的函数, 如公式(1)所示, 但此时金属纳米球的弛

豫频率 Γ 是关于金属球半径 R 的函数: $\Gamma(R) = v_F / (L + R)$. 因此, 颗粒边界的加入, 改变了金属中电子的自由程长度, 从而改变了金属的介电特性. 而金属介电特性的变化会对纳米颗粒的散射效应产生影响(见图4). 加入边界条件后, 与图3相比, 图4中颗粒的散射效率都有不同程度的减小. 当颗粒半径小于等于 20 nm 时, 边界对颗粒的影响比较明显, 其 Q_{sc} 有很大幅度的下降, 特别是当半径为 20 nm 时, 其 Q_{sc} 直接由 23.3 剧降至 7.91. 所以综合图3和图4的计算结果考虑, 尽管 20 nm 的 Ag 纳米颗粒具有相对较大的散射效率, 但仍然不适合用于增强太阳能电池的光吸收效率. 当半径大于等于 50 nm 时, 颗粒的 Q_{sc} 变化甚小, 基本与没有考虑边界时相同. 所以尺寸较大(如大于等于 50 nm)的纳米颗粒可以用块体材料的介电函数来近似其介电特性. 通过计算该半径范围内颗粒的辐射效率发现, 100 nm 的 Ag 纳米颗粒在考虑边界影响后, 仍然在该尺寸范围内保持最佳的散射效应. 对比观察图3和图4, 当半径小于 50 nm 时, 颗粒的表面等离激元共振峰仅出现一次, 可视为单纯的偶极子共振模式. 随着半径的增大, 颗粒的共振峰出现不止一次, 并且半径越大, 其共振峰出现次数越多. 这是因为随着颗粒尺寸的增大, 高阶共振模式变得更加显著. 而此模式可以增强金属纳米颗粒在整个太阳光谱中的谱响应. 同时还可以发现, 两幅图中半径较大(如大于 50 nm)的颗粒均表现出了宽带吸收效应. 而被激发的高阶模式和宽带吸收效应对提升太阳能电池的光吸收效率无疑是有利的.

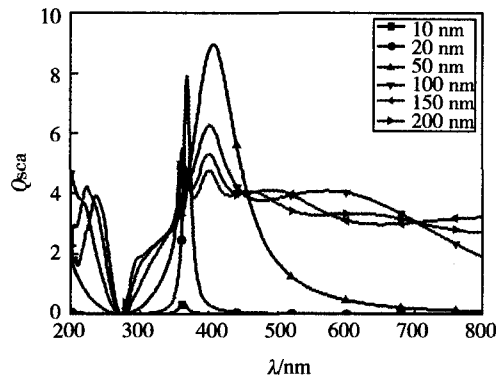


图4 考虑边界影响后的Ag纳米颗粒的散射效率

4 结 论

基于 Mie 理论, 数值计算了金属纳米颗粒发生表面等离激元共振时表现出的散射效应. 通过改变材料类型或尺寸大小来最大化地增强颗粒的光散射效率, 且同时有效抑制其自身的吸收损耗. 计算结果表明: 当周围媒质和颗粒形状完全相同时, 单个金属纳米颗粒的散射能力对材料和尺寸有着明显的依赖关系. 经过数据对比分析, 半径为 100 nm 的 Ag 纳米颗粒在发生表面等离激元共振时表现出了最大的散射效率和相对较小的吸收损耗. 该研究为利用金属纳米颗粒表面等离激元共振来提高薄膜太阳能电池的光吸收效率提供了理论依据.

参 考 文 献

- [1] Atwater H A, Ploman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices[J]. *Nat Mater*, 2010, 9: 205-213.
- [2] Guo C F, Sun T Y, Cao F, et al. Metallic nanostructures for light trapping in energy-harvesting devices [J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3: 1-12.
- [3] Zhao J, Wang A, Green M A, et al. 19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24% monocrystalline silicon solar cells [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 1991-1993.
- [4] Stuart H R, Hall D G. Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3815.
- [5] Schaadt D M, Feng B, Yu E T. Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 063106.
- [6] Derkacs D, Lim S H, Matheu P, et al. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polariton in nearby metallic nanoparticles[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 093103.
- [7] Pillai S, Catchpole K R, Trupke T, et al. Surface plasmon enhanced silicon solar cells[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 101: 093105.

- [8] Catchpole K R, Polman A. Plasmonic solar cells[J]. *Opt Express*, 2008, 16: 21793-21800.
- [9] 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*, 2013, 59(14): 1219-1231.
- [10] Mock J J, Coronado E, Schatz L L, et al. Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from individual nanoparticles[J]. *Nano Chem Phys Lett*, 2003, 116: 6755-6759.
- [11] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment[J]. *Phys Chem B*, 2003, 107: 668-677.
- [12] Pillai S, Green M A. Plasmonics for photovoltaic applications[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, 94: 1481-1486.
- [13] Mie G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen[J]. *Annalen der Physik*, 1908, 330: 377-445.
- [14] Ritchie R H. Plasma losses by fast electrons in thin films[J]. *Physical Review*, 1957, 106: 874-881.
- [15] Cai W S, Shalaev V. *Optical metamaterials: Fundamentals and Applications*[M]. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2010: 30-36.
- [16] Palik E D. *Handbook of optical constants of solids*[M]. San Diego: Academic Press, 1985.
- [17] Catchpole K R, Polman A. Design principles for particle plasmon enhanced solar cells[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 191113.

Light Absorption Efficiency Enhancement of Plasmonic Solar Cell by Metal Nanoparticles

LIU Lingyun, LI Shan, YANG Dongping, XU Jinxia

(School of Electrical and Electronic Engineering; Hubei Collaborative Innovation Center for High-efficiency Utilization of Solar Energy, Hubei University of technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: The scattering properties of metal nanoparticles when excited into surface plasmon resonance are numerically studied. When different materials are chosen or the sizes of the particles are adjusted, their scattering properties will change. It is demonstrated that the scattering effect of metal nanoparticle is dependent on the material and size of the particle. Compared with other materials, the Ag nanoparticle with 100 nm radius presents a highest scattering efficiency and lowest absorption efficiency.

Keywords: Mie scattering; metal nanoparticle; surface plasmon polariton