

Research Progress of Surface Plasmon Applied in Thin Film Solar Cells

Yumei Liu, Xinzhan Wang, Wanlei Dai, Wanbing Lu, Shaogang Guo, Wei Yu, Xiaowei Li

Late-Model Photoelectric Functional Materials Laboratory, Hebei University Physics Institute, Baoding

Email: liuyumeia_love@126.com

Received: Jul. 6th, 2011; revised: Aug. 20th, 2011; accepted: Aug. 24th, 2011.

Abstract: In order to transfer light to electricity efficiently, thin film solar cells with the structure of supporting surface plasmons in metal particles are designed. Due to the surface plasmons can guide and localize lights, the physical thickness of solar photovoltaic absorbing layer can be decreased as well as the absorption in photovoltaic devices can be improved. This technology plays an important role in fabricating low-cost and high-efficiency thin film solar cells. In this review, the latest progress of the application of plasmonics in solar cells is researched, the mechanism of the intersection of plasmonics and photovoltaics is expounded, and an outlook on the future of solar cells based on these principles is offered.

Keywords: Solar Cells; Plasmonics; Light Trapping

等离激元在薄膜太阳能电池中的研究进展

刘玉梅, 王新占, 戴万雷, 路万兵, 郭少刚, 于威, 李晓苇

河北大学物理学院新型光电功能材料实验室, 河北大学物理学院, 保定

Email: liuyumeia_love@126.com

收稿日期: 2011年7月6日; 修回日期: 2011年8月20日; 录用日期: 2011年8月24日

摘要: 为了更高效地把光能转化为电能, 研究人员尝试着在薄膜太阳能电池设计中引入金属纳米粒子的等离激元结构。通过等离激元对光的引导和限制, 在降低电池的吸收层的物理厚度的同时能够保持薄膜电池较强的光吸收特性, 在制备便宜高效的薄膜电池领域具有重大应用潜力。本文调研了等离激元在太阳能电池领域应用的最新进展情况, 阐述了等离激元作用薄膜太阳能电池的机理, 并对未来基于等离激元的太阳能电池设计进行了展望。

关键词: 太阳能电池; 等离激元; 光捕获

1. 引言

随着石油资源的枯竭, 能源问题成为人类面临的一个重要问题, 新型能源的开发和利用已经成为本世纪的重要课题。能够大规模地把光能转化为电能、无污染、成本低的薄膜太阳能电池引起了人们的广泛关注。薄膜电池的光吸收层只有 1~2 微米, 对硅材料、碲化镉和 In、T 等稀有元素的利用很少, 同时这种电池能够沉积在玻璃、塑料等便宜的衬底上, 可以显著降低资源和环境成本。高效太阳能电池通常要求少子

的扩散长度是材料物理长度的几倍, 以实现光生载流子的高效率收集, 这种要求在薄膜电池里很容易实现。然而, 薄膜电池薄的物理吸收层导致其对太阳光谱的吸收很小, 保持物理吸收层厚度的同时提升薄膜电池的光捕获能力成为一个很重要的课题。常见的光捕获方法是制备网纹结构, 然而这种结构比实际的薄膜电池的厚度都大, 而且网纹表面还会由于表面积增大导致相当大的表面重组损失, 引起电池性能退化, 因此这种方法对薄膜电池不可行。近年来, 金属纳米结构

的表面等离子激元引起了研究人员的极大兴趣，等离子激元通过对光进行引导和限制，在降低太阳能电池的吸收层物理厚度的同时，还能够增强薄膜太阳能电池的光吸收。

等离子激元是金属和电介质界面处的电子的集体振荡行为，它既可以局域在金属纳米粒子里，也可以沿着金属表面传播。按其存在方式大致可分为局域表面等离子激元和极化表面等离子激元。实验技术和电磁理论的发展使人们对等离子激元有了更深入的理解，在过去的几年内，等离子激元在光电材料和器件研究领域得到了迅速发展^[1]，在等离子激元增强发光、等离子激元聚焦^[2,3]、等离子激元激光器^[4,5]和等离子激元增强太阳能电池吸收等领域取得了巨大的进步。本文主要关注等离子激元在太阳能电池领域的应用，对该领域的最新研究情况进行了综述，并对其未来的发展进行了展望。

2. 等离子激元增强太阳能电池光吸收研究现状

研究人员普遍认为，等离子激元改善太阳能电池的光电转换效率主要通过增强对太阳光谱的利用率来实现，通常存在如下四种作用方式：第一，表面等离子激元通过光的散射增强吸收层的光吸收，如图 1(a)；第二，表面等离子激元通过近场效应增强吸收层的光吸收，如图 1(b)；第三，表面极化等离子激元把太阳光谱限制在金属/半导体界面，进而把光转化为光生载流子，如图 1(c)；第四，金属粒子吸收太阳光直接产生载流子，如图 1(d)，从而改善太阳能电池的电学特性。等离子激元的这四种作用方式能使太阳能电池在保持光吸收层物理厚度的同时增强转换效率，下面我们将分别论述这四个方向的最新研究进展。

2.1. 表面等离子激元通过散射增强光吸收

入射光在等离子激元共振频率处的消光是吸收和散射共同作用的结果。金属粒子在准静态极限的吸收和散射截面分别定义为

$$C_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}[\alpha] \text{ 和 } C_{\text{sca}} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\alpha|^2, \\ Q_{\text{sca}} = C_{\text{sca}} / (C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}})$$

其中 α 为球形粒子在真空中的极化率，表示为

$\alpha = 3V(\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)$ ， V 是粒子的体积， ϵ 为介电常数。散射效率定义为

$$Q_{\text{sca}} = C_{\text{sca}} / (C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}})$$

金属粒子将光有效地散射到高折射率的半导体内而不是散射到空气中，这样就增加了光在半导体里的光程，从而增加对太阳光谱的吸收，太阳能电池可以利用这种方法有效地俘获太阳光。在等离子激元共振频

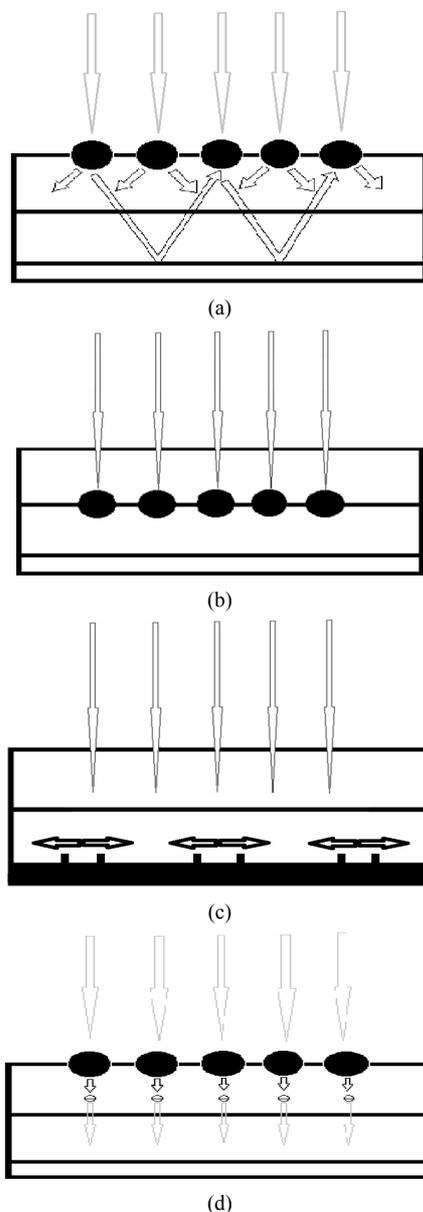


Figure 1. (a) Light scattered from metal particles to semiconductor; (b) Near field enhancement of metal particles; (c) Excitation of surface plasmon polaritons at the metal/semiconductor interface; (d) Metal particles product electrons directly

图 1. (a) 金属粒子散射光到半导体; (b) 金属粒子近场增强; (c) 金属与半导体界面激发表面极化等离子激元; (d) 金属粒子直接产生电子

率附近，金属粒子的极化率很高，光与粒子相互作用的截面可能超过粒子的几何截面。金属粒子的吸收和散射依赖于粒子的尺寸、形状以及所处的介质。当金属粒子的尺寸远小于入射光波长时，吸收起主要作用，能量主要以热耗散的形式损失掉。随着粒子尺寸的增大，散射将起主要作用，散射的光强用于光捕获能够显著改善太阳能电池器件的光电特性。

Stuart 和 Hall^[6]首先验证了等离子激元能够通过散射来增强光向半导体薄膜耦合的效率。他们利用金属纳米粒子作为共振散射体把光耦合到绝缘体上的硅光检测器结构中，并在红外区域发现了近 20 倍的光电流增强。

Keisuke Nakayama 和 Katsuaki Tanabe^[7]等人对薄的 GaAs 太阳能电池研究发现，在电池表面制备一层密集的、宽高比大的银纳米粒子(DH)，表面等离子激元通过很强的散射可以有效地增加入射光在电池吸收层内的光程，从而使电池的短路电流密度增强 8%，如图 2 所示，图中 w/o 为参考粒子。同时，FF 因子增大，表明纳米粒子阵列薄层导电率使电池表面薄层电阻减小。

Q. Di 和 L. Fang 等人^[8]对晶圆硅光电池研究发现，在电池表面制备一层金 - 柠檬酸盐的核 - 壳结构可以通过散射来增强电池的光吸收。如图 3 所示，R 是光传播到两种电池(有/没有这层核 - 壳结构)硅层里的比例，随着金纳米粒子的直径增大，耦合到硅层里的光增多。金纳米粒子外的柠檬酸盐电介质涂层壳作为静电稳定剂，防止金与硅直接接触产生的表面复合，从而改善表面等离子激元的散射效应，有助于增强电池对太阳光谱的吸收，特别是在长波长区域光吸收增强明显。

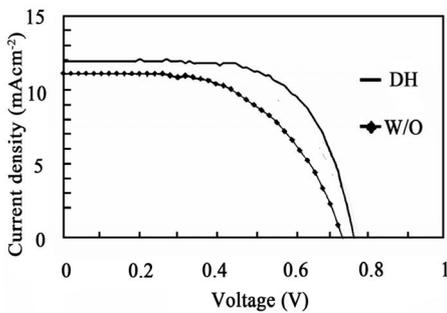


Figure 2. Photovoltaic I-V curves for the GaAs solar cells under one-sun illumination using a solar simulator^[7]
图 2. GaAs 太阳能电池在模拟太阳光照下的 I-V 曲线^[7]

D. Derkacs 和 S. H. Lim^[9]等人对非晶硅 P-I-N 太阳能电池研究发现，在非晶硅薄膜上沉积金纳米粒子，金纳米粒子中的表面等离子激元模式向前散射可以改善电磁辐射传输，从而实现短路电流密度和能量转换效率增强。他们制备密度为 $3.7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 的金纳米粒子，得到短路电流密度增强 8.1% 及能量转换效率增强 8.3%，并利用有限元素法电磁模拟证实了电磁辐射在可见波段的传输增强。

R. Carsten 和 F. Stephan^[10]等人对非晶硅薄膜太阳能电池研究发现，金属纳米线激发的表面等离子激元通过增强散射截面增强光吸收，而且要求纳米线足够大才能通过粒子散射光达到控制光吸收的目的。同时，纳米线周期的选择也会影响光吸收增强，最优周期是这种金属纳米线结构宽度的 1.5 倍。以非晶硅上周期性银纳米圆盘为例，如图 4 所示，非晶硅厚度为 20 nm，银粒子直径为 140 nm，周期为 175 nm，改变银纳米圆盘高度，发现光吸收增强程度不同。如图 5 所示，银纳米圆盘高度为 65 nm 时，光吸收可增强 1.45 倍。

2.2. 表面等离子激元通过近场效应增强光吸收

在电磁场的驱动下，费米能级附近导带上的自由电子在金属表面发生集体振荡，产生局域表面等离子激元共振状态下电磁场的能量被有效地转变为金属表面

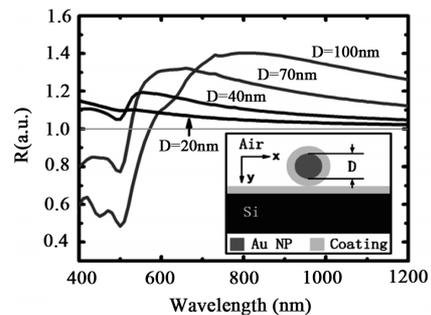


Figure 3. Enhancement ratio (R) with different size of Au core-shell nanoparticles as a function of wavelength^[8]
图 3. 不同尺寸金核 - 壳纳米粒子的光吸收增强比例^[8]

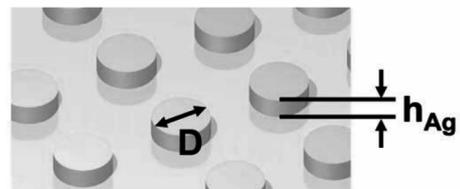


Figure 4. Silver nanodiscs deposited on a 20 nm a-Si layer^[10]
图 4. 非晶硅上银纳米圆盘^[10]

自由电子的集体振动能。当入射光和金属纳米颗粒中的自由电子发生共振时，金属表面附近会局域很强的场，局域场的振幅可以达到入射场振幅的几百倍。利用金属纳米粒子附近的强局域电场增强半导体材料对太阳光谱的吸收，这样金属纳米粒子可以作为一个天线把入射光的能量储存到局域等离子模式，特别是反射率很低、直径为 5~20 nm 的小金属纳米粒子表现明显。这些天线对载流子扩散长度很小的材料尤为重要，这样光生载流子就产生在收集区区域。利用金、银和铜金属簇的近场效应增加光生载流子的数目，实现光电转换效率增加已有报道^[11]。

D. M. Schaadt 和 B. Feng^[12] 等人在太阳能电池半导体表面沉积球形金纳米粒子，太阳光照到金纳米粒子上激发表面等离子激元共振，使金粒子表面附近的电磁场大大增强，通过近场效应增加半导体对太阳光的吸收，结果使硅 PN 结二极管在接近金纳米粒子等离子激元共振波长区域的光电流响应增强。等离子激元共振区域与光吸收区域相对应，如图 6 所示，由其消光(吸收)光谱可知，随着金纳米粒子尺寸的增大，等离子激元共振峰发生红移，并且光吸收区域宽度增大。

F. J. Beck 和 A. Polman^[13] 等人对薄吸收层的太阳能电池研究发现，调节银纳米粒子阵列的局域表面等离子激元可以增强光俘获，并且可以拓宽光谱吸收区域。通过改变粒子局部的电介质环境，硅基底对波长为 1100 nm 的光吸收可以增加 4 倍，此波长处，薄膜硅太阳能电池的外量子效率可以提高 2.3 倍。对于波长大于表面等离子激元共振波长的入射光，电池正面的纳米粒子可以实现光俘获；对于波长小于表面等离子激元共振波长的入射光，电池背面的纳米粒子可以实现光俘获，因此光谱吸收区域得到扩展。

M. Changjun 和 L. Jennifer^[14] 等人对有机薄膜太阳能电池研究发现，用周期性的金属光栅代替部分的顶部透明电极可以增强有机薄膜太阳能电池的光吸收。这是由于金属光栅激发等离子激元模式，使金属光栅条纹附近的场大大增强，对 TM-偏振光宽波段的光吸收增强。对于这种太阳能电池结构可以实现总的光吸收增强 50%。

T. D. Heidel 和 J. K. Mapel^[15] 等人在有机太阳能电池的顶部制备吸光天线增强电池的光吸收，利用表面等离子激元将能量转移辐射到波导模式，把吸收到天线

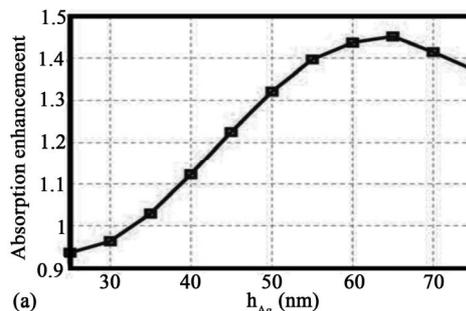


Figure 5. Absorption enhancement as a function of the height of the nanodiscs^[10]

图 5. 光吸收增强随纳米圆盘高度变化曲线^[10]

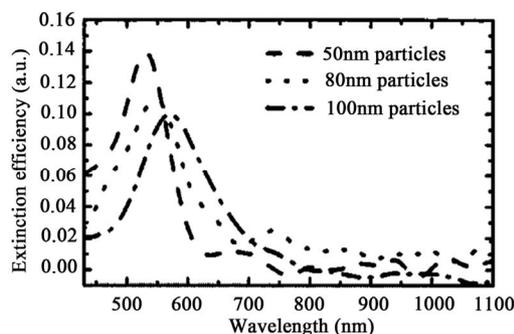


Figure 6. Extinction spectra for Au nanoparticles 50 nm, 80 nm, and 100 nm in diameter.^[12]

图 6. 不同尺寸金纳米粒子的消光光谱^[12]

的光耦合到太阳能电池从而实现光吸收增强。

2.3. 表面极化等离子激元增强光吸收

在两种半无限大各向同性材料构成的分界面处，电位移矢量为

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E$$

其中 ϵ_r 是介质的相对介电常数， ϵ_0 是真空介电常数。 D 的法向分量须连续，如果界面是由介电常数为正的介电材料与介电常数为负的金属材料所组成，那么电场法向分量在界面两侧会改变方向，正是这种电场法向分量不连续导致了在界面上出现表面极化电荷分布。表面极化等离子激元(SPPs)是光和金属表面的自由电子相互作用所引起的一种电磁波模式，在这种相互作用中，自由电子在与其共振频率相同的光波照射下发生集体振荡，它局限在金属与介质界面附近，沿表面传播，并能在特定纳米结构条件下形成光场增强，这种表面电荷振荡与光波电磁场之间的相互作用就构成了具有独特性质的 SPPs。在金属和半导体界面处激发的 SPPs 能使 90% 的入射光通量发生偏折，沿着太

太阳能电池横向传播, 这样光程得到放大, 进而能把更多的入射光引导到半导体内。

L. Wen 和 W. Xiaodong^[16]等人对表面极化等离子激元增强 GaAs 薄膜太阳能电池进行研究, 在 GaAs 薄膜太阳能电池表面制备不同尺寸的纳米 Ag 粒子, 通过控制纳米粒子的尺寸可以获得对整个可见光谱区域的吸收增强。如图 7 所示, 3 号样品 Ag 粒子尺寸为 6nm(S3-Ag6), 经过快速热退火(S3-Ag6-RTA)后, 电池本身性能退化, 致使短路电流密度、开路电压降低, 而 FF 因子是增大的, 经过校正(CorrS3-Ag6-RTA)可以排除热退火导致的电池退化, 使短路电流密度增强了 14.2%。

J. K. Mapel 和 M. Singh^[17]等人对富勒烯/铜/酞菁有机太阳能电池研究发现, 当入射光耦合到表面极化等离子激元模式中时, 太阳能电池的光吸收增强, 对于波长为 532 nm 的光入射到电池表面, 电池的外量子效率在共振波长处增大一倍。

S. Yusuke 和 Y. Kumiko^[18]等人对双层异质结有机太阳能电池进行研究, 双层异质结是由锡酞菁做 P 型半导体、富勒烯做 N 型半导体组成的, 在双层异质结之间加入一层超薄的金粒子团簇, 激发表面极化等离子激元, 可以实现能量转换效率增强 3 倍。

2.4. 金属粒子直接产生载流子增强光吸收

当入射光与金属纳米颗粒中的自由电子发生共振时, 会在金属表面附近局域产生很强的场, 金属纳米粒子在半导体附近时, 直接激发产生电子空穴对, 可以增强光吸收。把金属粒子放在一个定向的电场中, 就像半导体的耗尽层一样, 金属粒子簇里激发等离子激元可以朝某一方向直接发出电子。比如, 银粒子激发的表面等离子激元会将激发的总能量转移给单个光电子。激发的等离子激元的衰退会产生热电子, 这些热电子具有集体方式的总能量。产生的这些热电子的扩散距离可以超过电子的平均自由程, 越过在银粒子和下面的半导体界面处形成的肖特基势垒。如果电子能量比肖特基势垒高, 激发的电子可以从银纳米粒子逃逸到半导体的导带。通过在半导体层收集光激发的热电子, 在可见光或近紫外光照射下, 银电极会连续发射电子, 形成稳态的电子流。

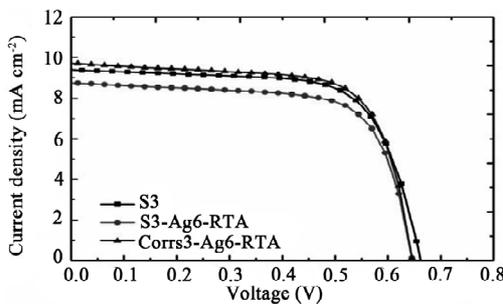


Figure 7. Photovoltaic I-V curves with different surface conditions: untreated, evaporated Ag films, and after annealing Ag films at 260°C for 15 min in N₂^[16]

图 7. 不同表面条件的 I-V 曲线^[16]

元可以朝某一方向直接发出电子。比如, 银粒子激发的表面等离子激元会将激发的总能量转移给单个光电子。激发的等离子激元的衰退会产生热电子, 这些热电子具有集体方式的总能量。产生的这些热电子的扩散距离可以超过电子的平均自由程, 越过在银粒子和下面的半导体界面处形成的肖特基势垒。如果电子能量比肖特基势垒高, 激发的电子可以从银纳米粒子逃逸到半导体的导带。通过在半导体层收集光激发的热电子, 在可见光或近紫外光照射下, 银电极会连续发射电子, 形成稳态的电子流。

M. Westphalen^[19]等人在 ITO/锌酞菁界面热蒸发一层银粒子团簇, 测量其消光光谱, 在 400 nm 到 550 nm 之间发现一个新的吸收, 而未蒸镀银粒子簇的样品在这个区域不会有吸收(如图 8 所示), 并观察到在这个区域光电流增强(如图 9 所示)。

Robert Kostecki 和 Samuel S. Mao^[20]制备了以纳米银为第一电极的 TiO₂ 太阳能电池, 当太阳光照到纳米

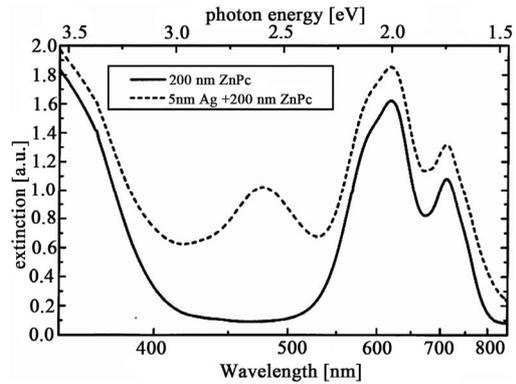


Figure 8. Extinction spectra of a ZnPc layer on a quartz substrate with and without the intermediate silver cluster film^[19]

图 8. 石英基底上锌酞菁有无银粒子簇薄膜的消光光谱比较^[19]

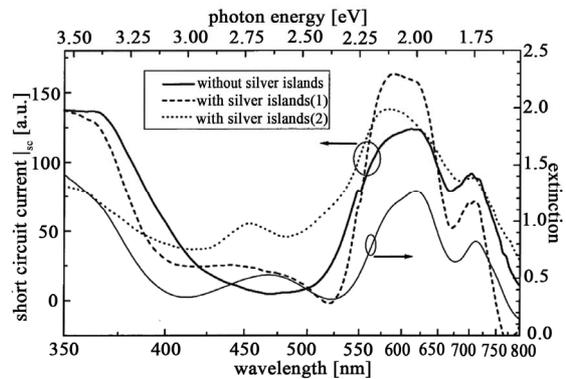


Figure 9. Short circuit current spectra of an ITO/ZnPc-Schottky contact with (1) and (2) and without the embedded silver clusters^[19]

图 9. ITO/锌酞菁-肖特基有无银粒子簇接触的短路电流谱图^[19]

银薄膜上时, 激发的表面等离子激元将总的激发能转移给单电子, 集体激发的衰退导致热电子的产生, 热电子携带集体模式的总能量, 让两个或更多的光子产生等离子激元, 反过来等离子激元又会产生热电子。还有另外一种太阳能电池结构是 P 型 Si/Au/TiO₂/Ag, 当光照到纳米银粒子层时, 利用银表面激发等离子激元产生光电子, 增强电池的光吸收。

3. 总结和展望

目前, 光伏产业的应用越来越广泛, 人们希望在降低成本的同时, 还能保证较高的转换效率。薄膜太阳能电池以其低成本、无污染的优势在光伏产业中发展迅速, 改善薄膜电池薄吸收层的光吸收是保证较高转换效率的前提, 等离子激元有这样的潜力。利用微小的金属纳米粒子进行光俘获和光集合可以提高薄膜太阳能电池以及包括量子点、量子阱在内的第三代太阳能电池的光电转换效率。目前的研究主要集中在降低金属纳米粒子的制作成本以及使其制备应用于大面积器件。现在光刻技术比如电子束光刻和聚焦离子束光刻技术可以高精度地制备纳米粒子, 但是成本太高而且不适合于大面积加工。纳米印刷、软刻蚀等新技术已经在等离子激元太阳能电池的实际生产过程中获得广泛应用。这些技术结合现有的沉积技术(如热蒸发或溅射)可以精确控制纳米粒子的尺寸、形状以及分布, 而且有更优化的空间。

等离子激元不仅在太阳能电池方向有激动人心的成果, 还有许多值得人们研究的方向。不难看出, 随着纳米技术的发展, 将会有越来越多的表面等离子激元器件进入市场。表面等离子体光子学为科学研究和实际应用提供了难得的机遇, 它涉及物理、材料、化学、生物、医学、能源等众多的学科和前沿, 且有交叉和融合, 这将为科学研究和人类科技进步开辟新的道路和天地。为了实现这些目标, 有必要在这个崭新的学科领域中开展更加广泛和深入的研究。

4. 致谢

感谢国家自然科学基金(No.60878040)和河北省

自然科学基金(No.E2009000208)的支持。

参考文献 (References)

- [1] A. Polman. Plasmonics applied. *Science*, 2008, 322(5903): 868-869.
- [2] M. I. Stockman. Nanofocusing of optical energy in tapered plasmonic waveguides. *Physical Review Letters*, 2004, 93(13): Article ID 137404.
- [3] E. Verhagen, M. Spasenović, A. Polman, et al. Nanowire plasmon excitation by adiabatic mode transformation. *Physical Review Letters*, 2008, 102(20): Article ID 203904.
- [4] M. T. Hill, et al. Lasing in metallic-coated nanocavities. *Nature Photonics*, 2007, 1: 589-594.
- [5] R. F. Oulton, et al. Plasmon lasers at deep subwavelength scale. *Nature*, 2009, 461: 629-632.
- [6] H. R. Stuart, D. G. Hall. Absorption enhancement in silicon-insulator waveguides using metal island films. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(16): 2327-2329.
- [7] N. Keisuke, T. Katsuaki and A. A. Harry. Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(12): Article ID 121904.
- [8] 曲迪, 刘仿, 于嘉飏等. Plasmonic core-shell gold nanoparticle enhanced optical absorption in photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(11): Article ID 113119.
- [9] D. Derkacs, S. H. Lim, P. Matheu, et al. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(9): Article ID 093103.
- [10] R. Carsten, F. Stephan and L. Falk. Absorption enhancement in solar cells by localized plasmon polaritons. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(12): Article ID 123102.
- [11] S. Pillai, M. A. Green. Plasmonics for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, 94(9): 1481-1486.
- [12] D. M. Schaadt, B. Feng and E. T. Yu. Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(6): Article ID 063106.
- [13] F. J. Beck, A. Polman and K. R. Catchpole. Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons. *Journal of Applied Physics*, 2008, 105(11): Article ID 114310.
- [14] M. Changjun, L. Jennifer, V. Georgios, et al. Enhancement of optical absorption in thin-film organic solar cells through the excitation of plasmonic modes in metallic gratings. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(13): Article ID 133302.
- [15] T. D. Heidel, J. K. Mapel and M. Singh. Surface plasmon polariton mediated energy transfer in organic photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(9): Article ID 093506.
- [16] W. Liu, X. D. Wang, Y. Q. Li, et al. Surface plasmon enhanced GaAs thin film solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95(3): 693-698.
- [17] J. K. Mapel, M. Singh, M. A. Baldo, et al. Plasmonic excitation of organic double heterostructure solar cells. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(12): Article ID 121102.
- [18] S. Yusuke, Y. Kumiko and Y. Masafumi. Multilayer structure photovoltaic cells. *Optical Review*, 2005, 12(4): 324-327.
- [19] M. Westphalen, U. Kreibig, J. Rostalski, et al. Metal cluster enhanced organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, 61(1): 97-105.
- [20] R. Kostecki, Lafayette, CA(US); S. S. Mao, Castro Valley, CA(US). Surface Plasmon-Enhanced Photo-Voltaic Device. US 2010/0175745 A1. United States: 2010/0175745 A1, Jul.15. 2010.