

Plazmonska solarna ćelija

Plasmonic solar cell

Elizabeth Hedl

Veleučilište u Bjelovaru, Trg Eugena Kvaternika 4, 43000 Bjelovar, Hrvatska

E-mail: elizabeth.hedl@gmail.com

Sažetak: *Zbog rasta potrebe za električnom energijom potiče se korištenje obnovljivih izvora energije, a u ovom će radu biti predstavljena i opisana novija istraživanja plazmoničkih solarnih ćelija te će biti izneseni zaključci iz navedenih činjenica. Jedan od glavnih problema solarnih ćelija jest poboljšanje učinkovitosti radi uspostavljanja isplative i učinkovite solarne ćelije. Među različitim načinima za poboljšavanje efikasnosti solarnih ćelija, mehanizam "zarobljavanja" plazmoničkoga svjetla smatra se obećavajućim i pridaje mu se velika važnost. Plazmonička solarna ćelija zahtijeva sloj metalnih nanočestica koje imaju plazmonička svojstva. Slobodni elektroni u metalu mogu se smatrati kao elektronska plazma. U tom je slučaju plazmon kvant oscilacije plazme. Plazmonska oscilacija sastoji se od plazmona, kvazičestica, i može se opisati kao oscilacija "elektronskoga plina". Ideja zarobljavanja svjetlosti može se predočiti na tankoslojnoj solarnoj ćeliji kojoj su na vrh stavljene srebrne nanočestice sa srebrnim pozadinskim zrcalom. Svjetlosne zrake raspršene su nanočesticama u silicijsku solarnu ćeliju (efekt antirefleksije). Svjetlost koja se ne apsorbira raspršit će se natrag u donji srebrni (zrcalni) sloj. Ako se svjetlost ponovno ne apsorbira, ona će se zbog nanočestica ponovo raspršiti natrag u silicijsku ćeliju. Taj se proces nastavlja dok sva svjetlost nije apsorbirana. Svrha ovoga rada jest preispitati*

neke od izvedbenih i teorijskih otkrića značajnih za razvoj solarnih ćelija i opisati mehanizme kako bi se dao pregled budućih perspektiva u ovom području.

Ključne riječi: *solarne ćelije, plazmoni, nanočestice, nanotehnologija*

Abstract: *Due to the growing need for electricity, the use of renewable energy sources is encouraged, and this paper will present and describe recent studies of plasmonic solar cells and draw conclusions from the above facts. One of the major problems of solar cells is to improve efficiency to establish a cost-effective and efficient solar cell. Among the various ways to improve the efficiency of solar cells, the mechanism of 'trapping' plasmonic light is considered promising and of great importance. A plasmonic solar cell requires a layer of metal nanoparticles that have plasmonic properties. Free electrons in the metal can be considered as electron plasma. In this case, the plasmon is a quantum of the oscillation of the plasma. Plasmonic oscillations consist of plasmons - quasiparticles and can be described as "electron gas" oscillations. The idea of light trapping can be described on a thin-film solar cell with silver nanoparticles with a silver background mirror placed on top. Light rays are dispersed by nanoparticles into a silicon solar cell (antireflection effect). The light that is not absorbed will scatter back into the lower silver (mirror) layer. If the light is not reabsorbed, it will again diffuse back into the silicon cell due to the nanoparticles. This process continues until all light is absorbed. The purpose of this paper is to review some of the derivative and theoretical findings relevant to the development of solar cell and to describe mechanisms to give an overview of future perspectives in this field.*

Key words: *solar cells, plasmons, nanoparticles, nanotechnology*

1. Uvod

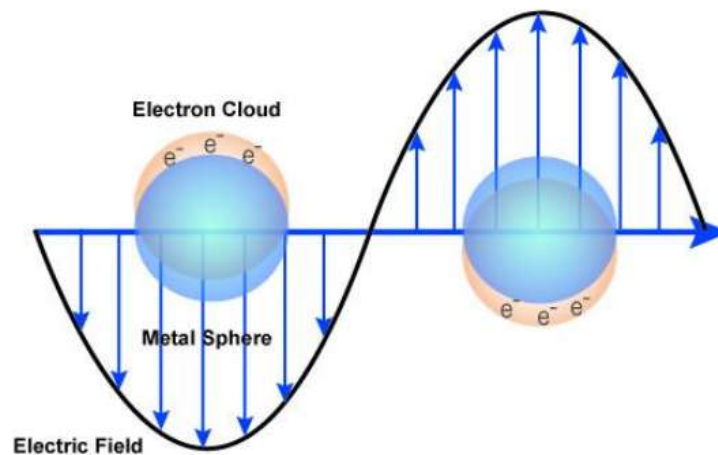
Potreba za električnom energijom sve je veća zbog razvoja industrije, moderniziranja kućanstava, rasvjete i ostaloga. Zbog rasta potrebe za električnom energijom, veliki međunarodni problem postaje korištenje neobnovljivih izvora energije koji prema razumnom zaključivanju ne mogu i neće moći uvijek zadovoljavati potrebe svih ljudi na planeti Zemlji. Upravo zbog tog se problema potiče korištenje obnovljivih

izvora energije, a u ovom radu će biti predstavljena novija istraživanja plazmoničkih solarnih ćelija. Jedan od glavnih problema solarnih ćelija jest poboljšanje učinkovitosti radi uspostavljanja isplative i učinkovite solarne ćelije. Među različitim načinima za poboljšavanje efikasnosti solarnih ćelija, mehanizam "zarobljavanja" plazmoničkoga svjetla smatra se obećavajućim i pridaje mu se velika važnost. Mehanizam jakog raspršenja u materijale i vođenja svjetla pri pobuđivanju plazmona na vodič-poluvodič sučelju igra važnu ulogu u prikupljanju fotona (Mandal i Sharma, 2016.). U prvom poglavlju uvodi se u temu i piše o problematici koja je dovela do istraživanja plazmoničkih solarnih ćelija. Drugo poglavlje bavi se karakteristikama plazmona, mjerenje plazmona i funkcioniranjem plazmona u teoriji, a treće poglavlje govori o plazmoniku i solarnim ćelijama u praksi.

2. Karakteristike plazmona

Slobodni elektroni se u metalu mogu smatrati kao elektronska plazma. Plazmonska oscilacija sastoji se od plazmona, kvazičestica i može se opisati kao oscilacija "elektronskog plina", s obzirom na fiksirane pozitivne ione u metalu. U tom je slučaju plazmon kvant oscilacije plazme. Kako bi se vizualizirala oscilacija plazme, može se zamisliti sljedeće: kocka metala smještena je u vanjsko električno polje koji ima smjer desno. Kako se elektroni pomiču suprotno, ići će prema lijevoj strani (otkrivajući pozitivne ione na desnoj strani) dok ne ponište polje u metalu. Ako se električno polje poništi, elektroni će se micati desno, odbijajući se jedan od drugoga i bit će privlačeni od iona ostavljenih na desnoj strani, prema osnovama Coulombova zakona o privlačenju i odbijanju naboja. Elektroni osciliraju naprijed-nazad u plazmonskoj frekvenciji dok se energija ne izgubi na nekom otporu. Ako se razmotri električki neutralna plazma u ravnoteži, koja se sastoji od plina pozitivno nabijenih iona i negativno nabijenih elektrona, pomak male količine elektrona ili skupine elektrona u odnosu na ione pobudit će Coulombovu silu privlačeći elektrone natrag, djelujući kao sila koja obnavlja sustav.

Slika 1. Ilustracija plazmona



Izvor: <https://nanocomposix.com/pages/the-science-of-plasmonics>

Optička svojstva metala mogu se opisati plazmonom. Svjetlo frekvencije niže od plazmonske reflektira se jer elektroni u metalu "vide" električno polje u metalu. Svjetlo frekvencije koje je iznad frekvencije plazmona, transmitira se jer elektroni ne mogu odgovoriti dovoljno brzo. Većina metala i poluvodiča reflektivni su u vidljivom dijelu spektra jer je njihova plazmonska frekvencija u ultraljubičastom. Neki metali, kao što su bakar i zlato, imaju elektronske prijelaze između vrpci u vidljivi dio spektra gdje su specifične energije (boje) apsorbirane. Analogija za shvaćanje plazmona mogla bi biti na primjeru valova i vode. U radu je spomenuto da se u metalu nalaze slobodni elektroni, prema tome, već tu postoje i sami plazmoni. Ukoliko se zamisli kako se npr. voda pobudi mehaničkim utjecajem (valovima), počinje prijenos energije (jer su valovi sami po sebi prijenosnici energije). Metal s plazmonima na isti se način može pobuditi valom svjetla. Val svjetla koji pobuđuje plazmone elektromagnetskoga je tipa.

2.1. Mjerenje plazmona

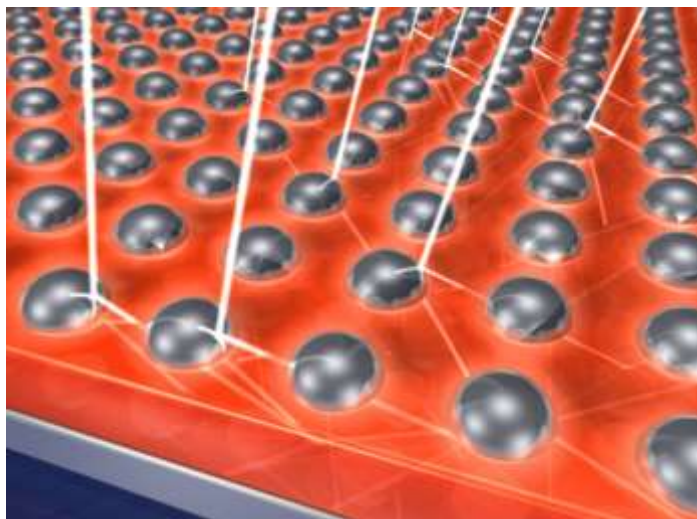
Plazmoni se mogu izmjeriti spektroskopijom (npr. EELS – *Electron Energy Loss Spectroscopy*). Snop elektrona s poznatom kinetičkom energijom ostavlja trag na materijalu. Neki će se elektroni raspršiti neelastično i izgubiti energiju. Količina energetskoga gubitka može se mjeriti spektrometrom i interpretirati u smislu što je uzrokovalo gubitak energije. Kako spektroskop prati ovisnost materijala o valnim

duljinama, prema opisu u drugom poglavlju može se razumjeti zašto se mjerenje plazmona izvodi pomoću navedenoga uređaja.

2.2. Plazmoni i solarne ćelije u teoriji

Solarne ćelije mogu se definirati kao fotonaponski uređaji koji konvertiraju sunčevu energiju u električnu. Cijela solarna ćelija bazirana je na poluvodičkom materijalu. U ovom će radu u svim primjerima biti razmatrana silicijska solarna ćelija. Čisti poluvodič na sobnoj temperaturi nema puno pokretnih naboja pa se ponaša kao izolator. Taj broj pokretnih naboja može se mijenjati dodavanjem primjesa čistom poluvodiču. Kod čistih poluvodiča, slobodni nositelji naboja nastaju prekidanjem kovalentnih veza zbog povećanja temperature. Negativni elektroni koji nakon prekida kovalentnih veza postaju slobodni (mogu se kretati pod utjecajem električnoga polja) nisu jedini nositelji naboja, drugi način kretanja naboja jesu šupljine koje su pozitivne. Šupljina se može shvatiti kao slobodna pozitivno nabijena čestica (radi lakšega shvaćanja značenja šupljine). Na kraju se može reći da je posljedica prekidanja kovalentne veze nastajanje negativnoga elektrona i pozitivne šupljine ili para elektron-šupljina. Nanočestice su bitne u priči s plazmonima i solarnim ćelijama što se može objasniti pomoću slike 2. Slika 2 prikazuje umjetnički izraz tankoslojne solarne ćelije kojoj su na vrh stavljene srebrne nanočestice sa srebrnim pozadinskim zrcalom. Svjetlosne zrake raspršene su nanočesticama u silicijsku solarnu ćeliju (efekt antirefleksije). Svjetlost koja se ne apsorbira raspršit će se natrag u donji srebrni (zrcalni) sloj. Ako se svjetlost ponovo ne apsorbira, ona će se zbog nanočestica ponovno raspršiti natrag u silicijsku ćeliju. Taj se proces nastavlja dok sva svjetlost nije apsorbirana (princip svjetlosnoga zarobljavanja).

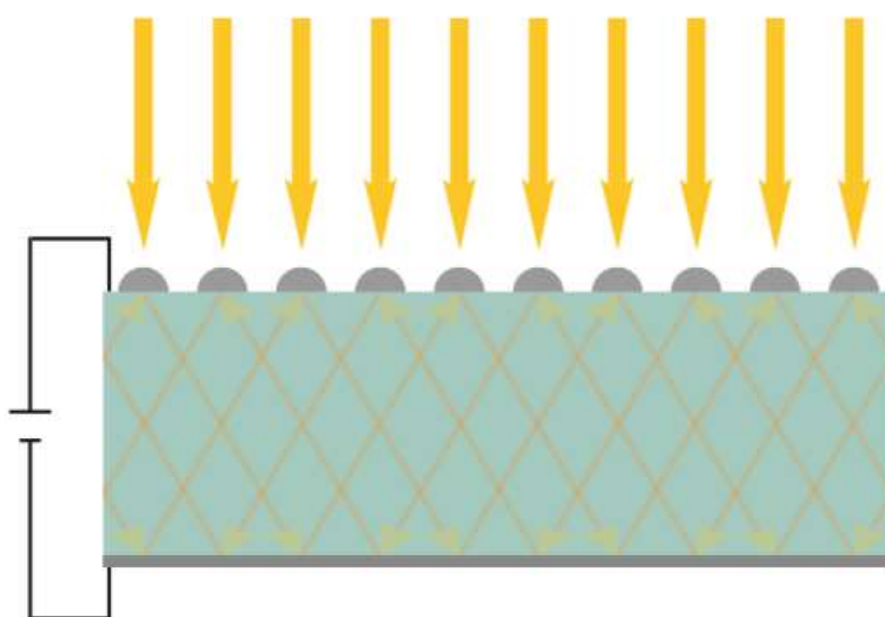
Slika 2. Plazmoničke metalne nanočestice



Izvor: <http://www.erbium.nl/wp-content/uploads/2018/05/MSc-thesis-2010-Maarten-Hebbink.pdf>

Za daljnje objašnjavanje teorije u obzir će se uzeti geometrije sa srebrnim nanočesticama na siliciju. Upravo takva geometrija može povećati efikasnost na dva načina. Jedan je kutna redistribucija upadne svjetlosti koja povećava dužinu optičkoga puta kroz silicij. Zajedno s dobro reflektirajućim pozadinskim slojem može rezultirati raspršivanjem svjetlosti natrag i naprijed kroz solarnu ćeliju (zarobljavanje svjetlosti). Drugi način jest raspršenje svjetla u podlogu visokoga indeksa, čime će se poboljšati inkluzija upadne svjetlosti koja se može promatrati kao antirefleksijski efekt.

Slika 3. Shematski prikaz solarne ćelije s povećanjem efikasnosti uz pomoć plazmoničkoga efekta



Svjetlosno širenje kroz medij i interakcije svjetlosti s medijem opisani su pomoću Maxwellovih jednadžbi.

3. Plazmonika i solarne ćelije u izvedbi

Postoje različite geometrije plazmoničkih solarnih ćelija. Čestice mogu biti postavljene na prednju stranu solarne ćelije ili na antirefleksijski sloj. Za ovu geometriju važni su i antirefleksijski efekt čestica i kutna redistribucija svjetla zbog čestica. Prednost tih čestica jest mogućnost da ih se koristi i kao kontaktne slojeve (koje povezuju nanožice). Čestice mogu biti postavljene i na stražnju stranu solarne ćelije. Prednost te geometrije jest što se s prednje strane može koristiti standardni antirefleksijski sloj. Nedostatak te geometrije jest koncept zarobljavanja svjetlosti. Svjetlost bi trebala biti zarobljena u načinima koji prelaze kritični kut (budući da se svjetlost može "spojiti" na vrhu ćelije nakon što se rasprši na zadnjoj strani). Neke geometrije nije lako realizirati. Problemi s česticama mogu se pojaviti kod žarenja ćelije i ukoliko se taj problem ne riješi, čestice ne mogu biti proizvedene prije nego što se napravi ćelija. Prednost je što može biti kombinirano nekoliko geometrija. Mnoge su različite tehnike izvedbe plazmoničkih čestica, npr. litografija elektronskim snopom i litografija ionskim snopom. Najvažnije je uzeti u obzir da je tehnika pogodna za izradu većih površina. Samosastavljanje (engl. *self-assembly*) je tehnika koja može biti korištena za izradu nizova nanočestica na većim površinama (Yang et al., 2005.). Nanosferna litografija tehnika je izrade za proizvodnju periodičnih površina nizova čestica (Hulteen i Duyne, 1995.). Veliko značenje ima i izbor metala. Postoje mnogi metali koji raspršuju svjetlost, npr. bakar, aluminij i zlato. Bakar je poznat po tome što ima velike gubitke, ali je jeftin, dok zlato i aluminij imaju manje gubitke, skuplji su i imaju veliku elektronsku gustoću. Srebro je jedan od najboljih metala za plazmoničku solarnu ćeliju, ali kod srebra je upitna cijena. U obzir se mora uzeti i degradacija plazmoničkih materijala, tj. oksidacija. Rješenje je enkapsulacija materijala optički transparentnim materijalom. Iako nije idealno rješenje, danas je većinom korišten enkapsulacijski materijal etilen-vinil acetat. Posljednje važno pojašnjenje oko odabira nanočestica jest sama veličina nanočestica. Nanočestice moraju imati neku optimalnu

veličinu, ovisno o lokaciji. Veće su čestice potrebne kad su nanočestice smještene izvan aktivnog sloja, a manje su čestice potrebne kada su "ugrađene" u aktivni sloj. Čestice koje su izvan aktivnoga sloja nikako ne smiju biti prevelike zbog moguće refleksije svjetlosti koju bi mogle uzrokovati. Povećanje efikasnosti je bilo više puta eksperimentalno demonstrirano. Zamijećena su povećanja efikasnosti u fotonaponu zbog plazmoničkoga utjecaja nanočestica. Derkacs je uočio povećanje od 8,1 i 8,3 % u gustoći struje (J_{sc}) koristeći zlatne nanočestice veličine 100 nm. Također, uočena je povećana efikasnost kombinacijom zlatnih i srebrnih nanočestica reda gustoće struje 19,8 sa skokom na 20,9 mA/cm². Gustoća struje česti je pokazatelj usporedbe efikasnosti solarnih ćelija, a ovisna je o struji kratkoga spoja (struja koja ide kroz solarnu ćeliju kada je napon nula). Laboratorijske solarne ćelije imaju izmjerenu gustoću struje oko 42 mA/cm², dok komercijalne imaju oko 30 mA/cm². Gustoća struje ima tendenciju poboljšanja u navedenim tipovima ćelije, dok se napon otvorenoga kruga ne mijenja značajno s dodanim nanočesticama (V_{oc}). Napon otvorenoga kruga je definiran kao maksimalan napon na solarnoj ćeliji kod struje koja je jednaka nuli. Za dobivanje snage može se zaključiti da je potrebno biti na maksimalnoj točki napona i maksimalnoj točki struje. Razni eksperimenti su također pokazali (i numeričke simulacije) povećanje od 2,8 % i 8,8 % u pretvorbi električne energije uz korištenje čestica reda veličine do 100 nm.

4. Zaključak

Plazmonička solarna ćelija relativno je novi koncept. Postoji skepticizam ili preveliki optimizam kod istraživanja. Postavljaju se mnoga pitanja koja vode raspravu o konceptu plazmonskoga raspršenja svjetlosti. Unatoč velikom skepticizmu, sve je više znanstvenih radova koji razvijaju ovu novu tehnologiju zbog velike potrebe za jeftinijim i učinkovitijim solarnim ćelijama. Kako bi se solarne ćelije mogle smatrati isplativima, one moraju osigurati energiju za nižu cijenu od cijene dobivene od neobnovljivih izvora energije. Uzevši u obzir današnje kretanje cijena solarnih sustava i energije dobivene neobnovljivim izvorom energije, cijena solarnih panela treba pasti za faktor 3-4. Prema predstavljenj teoriji i načinu izvedbe plazmonike u solarnim ćelijama, zaključak je da se novije istraživanje najviše treba temeljiti na enkapsulaciji i

položaju plazmoničkih nanočestica kako bi se osigurala stabilnost i trajnost te maksimalna moguća iskoristivost opisanoga mehanizma.

Literatura

1. Beck, F. J.; Polman, A.; Catchpole, K. R. (2009). „Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons“, *Journal Of Applied Physics* 105.
2. Beck, F. J.; Mokkaṗati, S.; Polman, A.; Catchpole, K. R. (2010.) „Asymmetry in photocurrent enhancement by plasmonic nanoparticle arrays located on the front or on the rear of solar cells“, *Applied Physics Letters* 96, 033113.
3. Hebbink, M. Plasmon enhanced solar cells. <http://www.erbium.nl/wp-content/uploads/2018/05/MSc-thesis-2010-Maarten-Hebbink.pdf> (25.07.2019.)
4. Hulteen, J. C.; Duyne, R.P.V. (1995). „Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces“, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13, 1553.
5. Knez, D. Plasmons. Polaritons. <https://lampx.tugraz.at/~hadley/ss2/problems/plasmonpolariton/s.pdf> (03.08.2019.)
6. Mandal, P., Sharma, S. (2016). „Progress in plasmonic solar cell efficiency improvement: A status review“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 65, 537-552
7. Mokkaṗati, S.; Beck, F. J.; Polman, A.; Catchpole, K. R. (2009). „Designing periodic arrays of metal nanoparticles for light-trapping applications in solar cells“, *Applied Physics Letters* 95, 053115.
8. nanoComposix -The Science of Plasmonics. <https://nanocomposix.com/pages/the-science-of-plasmonics> (26.08.2019.)
9. The free dictionary. <https://www.thefreedictionary.com/plasmon> (25.08.2019.)
10. Yang, Y.; Hori, M.; Hayakawa, T.; Nogami, M. (2005). „Self-assembled 3-dimensional arrays of Au@SiO₂ core-shell nanoparticles for enhanced optical nonlinearities“, *Surface Science* 579, 215.

