

底部反射增强的 GaAs 纳米线径向 p-i-n 结阵列太阳能电池

刘浩然, 颜鑫*, 袁学光, 张阳安, 张霞

北京邮电大学信息光子学与光通信国家重点实验室, 北京 100876

摘要 提出了一种基于底部反射增强的 GaAs 纳米线径向 p-i-n 结阵列的太阳能电池, 利用有限差分法法和有限元方法对其光谱吸收和光伏性能进行了研究。结果表明, 将聚合物和衬底之间的 SiO_2 替换为低折射率的 MgF_2 介质层, 不仅显著降低了衬底的吸收损耗, 还显著提高了纳米线阵列在整个波长范围内对光的吸收率。此外, 通过优化 i 区厚度和纳米线长度, 可将太阳能电池的光电转换效率提升至 13.9%。该研究为实现低成本、高性能的纳米太阳能电池提供了一条可行途径。

关键词 集成光学; 纳米线; 太阳能电池; 底部反射; 转换效率

中图分类号 O439

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.2013001

Solar Cells Based on Bottom-Reflectivity-Enhanced GaAs Radial p-i-n Junction Nanowire Array

Liu Haoran, Yan Xin*, Yuan Xueguang, Zhang Yangan, Zhang Xia

State Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China

Abstract A solar cell based on bottom-reflectivity-enhanced GaAs radial p-i-n junction nanowire array is proposed, and its spectral absorption and photovoltaic performance are studied by finite-difference time-domain method and finite element method. The results show that replacing SiO_2 between the polymer and the substrate with MgF_2 dielectric layer with low refractive index not only significantly reduces the absorption loss of the substrate, but also significantly improves the optical absorptance of the nanowire array in the whole wavelength range. Moreover, the photoelectric conversion efficiency of the solar cell can be improved to 13.9% by optimizing the thickness of i region and the length of nanowire. This study provides a feasible way to realize low-cost and high-performance nano solar cells.

Key words integrated optics; nanowire; solar cell; bottom reflectivity; conversion efficiency

OCIS codes 130.5090; 350.6050; 350.4238

1 引言

近年来, 基于半导体纳米线的新型光电子器件如激光器^[1-2]、光探测器^[3-4]、场效应管^[5-6]、太阳能电池^[7-8]等发展迅速, 在未来的信息和清洁能源领域展

现出了广阔的应用前景。特别是在太阳能电池领域, 与传统的薄膜太阳能电池材料相比, 半导体纳米线阵列具有优异的抗反射能力、极高的晶格失配容忍度和极小的占位面积, 可在极低填充比的情况下实现高转换效率, 有望在低成本、高性能太阳能电池

收稿日期: 2021-03-24; 修回日期: 2021-04-16; 录用日期: 2021-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(61774021, 61935003)、国家重点研发计划项目(2018YFB2200104)、北京市科技计划项目(Z191100004819012)、信息光子学与光通信国家重点实验室(北京邮电大学)自主研究课题(IPOC2019ZT07, IPOC2020ZZ01)

通信作者: *xian@bupt.edu.cn

中大放异彩。纳米线阵列的光吸收能力对太阳能电池的光伏性能至关重要,到目前为止,科学界为了提升纳米线阵列太阳能电池的光吸收能力,已经做了很多研究。其中,一种途径是调节纳米线的结构参数^[9-14],例如直径、直径/周期比、形貌、生长方向。另一种途径是在纳米线中引入其他类型的纳米结构^[15-16],例如在纳米线侧壁上生长量子点或金属纳米颗粒,以扩展吸收光谱或提高光吸收效率。然而,上述方法只能使纳米线阵列在某些波长或某个狭窄的波段内的光吸收能力得到提升。

由于纳米线之间存在空隙,因此衬底的吸收损耗成为限制纳米线阵列太阳能电池性能提升的瓶颈。为了降低衬底中的吸收损耗,提升纳米线阵列在整个吸收光谱内的光吸收能力,本文提出了一种底部反射增强的 GaAs 纳米线径向 p-i-n 结阵列太阳能电池结构。利用半导体器件仿真软件 Sentaurus TCAD 对其进行耦合的三维光电仿真,在分析其性能的同时,将其与传统结构进行了对比。此外,对纳米线的 i 区厚度和长度进行优化可以得

到最优的光电转换效率。

2 器件结构与仿真方法

传统的 GaAs 纳米线径向 p-i-n 结阵列太阳能电池示意图如图 1(a)所示。在周期性排列的纳米线阵列中,每根纳米线直径为 360 nm,长度为 1 μm ,阵列周期为 720 nm。在纳米线间填充了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),该材料的作用是实现纳米线间的电学隔绝和支撑顶端电极^[17-19]。每根纳米线构成一个径向 p-i-n 结,p 区和 n 区中采用的是均匀掺杂的方式,掺杂浓度(原子密度,下文同)分别为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。衬底为 n 型掺杂的 GaAs,厚度为 0.4 μm ,掺杂浓度为 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。为了使纳米线的 p 区和 i 区与 n 型衬底在电学上隔绝,在 PMMA 与衬底之间嵌入了厚度为 50 nm 的 SiO_2 。底部反射增强的 GaAs 纳米线径向 p-i-n 结阵列太阳能电池的结构示意图如图 1(b)所示,其结构参数和掺杂方式与传统结构相同,唯一不同的是在 PMMA 与衬底之间嵌入的是 MgF_2 介质层,厚度同样为 50 nm。

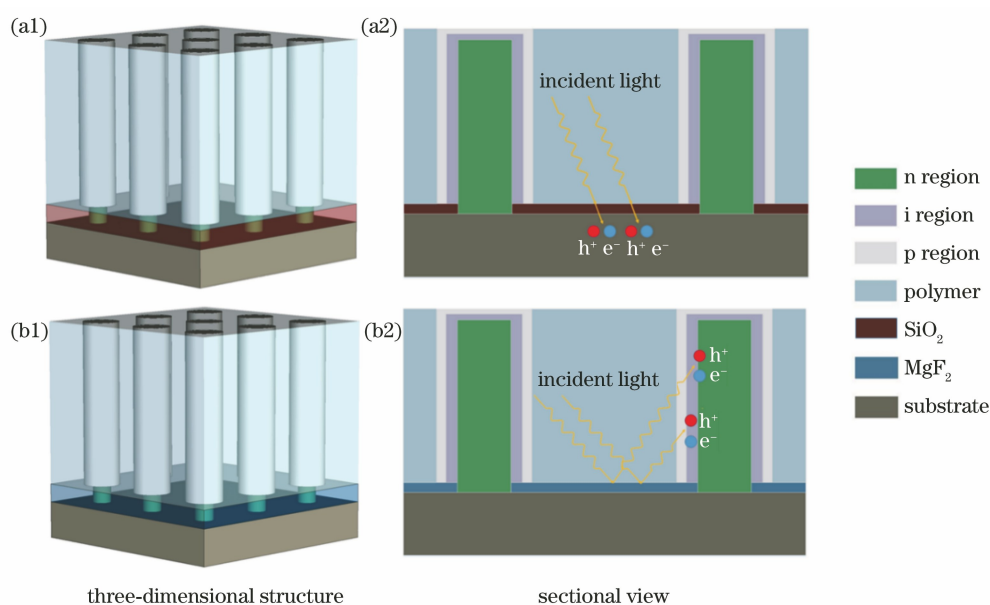


图 1 仿真结构示意图。(a1)(a2)传统的纳米线阵列(NWA);(b1)(b2)底部反射增强的纳米线阵列(BRE-NWA)

Fig. 1 Schematic diagrams of simulation structures. (a1)(a2) Conventional nanowire array (NWA); (b1)(b2) bottom-reflectivity-enhanced nanowire array (BRE-NWA)

使用 Sentaurus TCAD 中的 EMW 模块来研究器件的光学特性,该模块利用有限差分法(FDTD)求解麦克斯韦方程组,得到仿真区域内的所有空间、时间上的电场、磁场信息。FDTD 仿真中需要用到的材料的复折射率参数来自文献^[20-23]。FDTD 网格的最小单元尺寸设置为 0.5 nm,每个波长在 x 、 y 方向上的节点数是 10,在 z 方向上

的节点数是 15。根据 GaAs 可吸收波长与太阳光谱的重叠范围,设定仿真波长的范围为 290 ~ 900 nm。为模拟 AM1.5G 光谱,将仿真波段等分为 62 个离散波长,每个波长的光的强度是以该波长为中心 10 nm 范围内 AM1.5G 光谱强度的积分。整个仿真波段的光生载流子浓度由不同波长下的光生载流子浓度叠加得到。

使用 Sentaurus TCAD 中的 Device 模块来完成器件的电学特性仿真,在该模块中器件被表示为有限元网格化后的结构,结构上的每一个节点都有其各自的属性,包括材料类型、掺杂浓度和复合率等,电极被表示为边界条件(电压、电流等)平面。将光学仿真中获得的光生载流子浓度数据输入到 Device 模块中,当 Device 模块求解完载流子漂移扩散方程和泊松方程后,就可以在电极处提取出电流、电压等信息。在电学仿真中,所考虑的效应主要包括:掺杂浓度对迁移率的影响、由掺杂引起的带隙变

窄、载流子辐射复合、俄歇复合以及 Shockley-Read-Hall (SRH) 复合,相关效应的材料参数来自文献[20],如表 1 所示。此外,由于纳米线表面积较大,因此表面复合效应会对器件性能产生很大的影响。特别是对于 GaAs 材料,根据以往的实验报导,未经钝化处理的 GaAs 纳米线表面复合速率可达 10^7 cm/s,但通过使用合理的表面钝化手段后,如将其浸入氮化物^[24]或硫化物^[25-27]溶液中,GaAs 纳米线的表面复合速率可降低至 10^3 cm/s,故在仿真中设定 GaAs 纳米线的表面复合速率为 10^3 cm/s。

表 1 GaAs 纳米线的模拟参数^[20]Table 1 Simulation parameters for GaAs nanowire^[20]

| Parameter | Electron | Hole |
|---|-----------------------|-----------------------|
| Minimum mobility /($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | 2.136×10^3 | 21.48 |
| SRH lifetime /ns | 1 | 1 |
| Effective density of state / cm^3 | 4.42×10^{17} | 8.47×10^{17} |
| Auger coefficient /($\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$) | 1.9×10^{-31} | 1.2×10^{-31} |
| Surface recombination velocity /($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) | 10^3 | 10^3 |

3 分析与讨论

3.1 i 区厚度对太阳能电池转换效率的影响

对于纳米线 p-i-n 结太阳能电池,i 区对入射光的吸收直接决定器件的转换效率,故在对图 1 中两种结构进行对比分析之前,有必要对不同 i 区厚度下器件的转换效率进行研究,进而优化器件的结构。图 2(a)展示了当 n 区厚度为 90 nm 时,在不同 i 区厚度下,传统的 GaAs 纳米线径向 p-i-n 结阵列太阳能电池的转换效率。可以发现,随着 i 区厚度的增加,器件的转换效率呈现先增大后减小的趋势,出现该现象的原因是:当 i 区比较薄时,i 区中的光吸收

是不充分的,大部分入射光会被纳米线的 p 区吸收。此外,p 区中不存在内建电场,故产生的光生载流子会快速复合,无法到达电极。随着 i 区厚度的增加,其对入射光的吸收越来越充分,器件的转换效率也随之提高。但增加趋势并未保持到最后,i 区厚度为 40 nm 时的转换效率较 i 区厚度为 30 nm 时的转换效率有所下降,这是 i 区过厚会使得载流子的运输距离增加,其发生复合的几率也随之增大导致的。图 2(b)展示了当 i 区厚度为 30 nm 时,器件的电流密度-电压曲线。此时,器件产生的短路电流密度 J_{SC} 为 $12.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$,开路电压 V_{OC} 为 0.9 V,填充因子 η_{FF} 为 82.5%,光电转换效率 E_{ff} 为 9.3%。

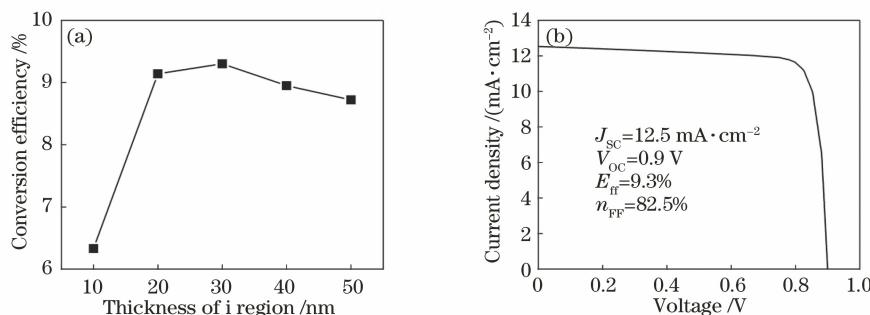


图 2 器件性能随 i 区厚度的变化趋势。(a)在不同 i 区厚度下,器件的转换效率;
(b)当 i 区厚度为 30 nm 时,器件的电流密度-电压曲线

Fig. 2 The trend of device performance with the thickness of i region. (a) Conversion efficiencies of the devices with different thicknesses of i region; (b) current density-voltage curve of the device when thickness of i region is 30 nm

3.2 底部反射增强的 GaAs 纳米线径向 p-i-n 结阵列太阳能电池的性能分析

图 3(a)~(c)分别展示了两种结构的反射率、

吸收率和透射率随波长的变化情况。其中,反射率、吸收率和透射率分别代表纳米线阵列反射的光子数、吸收的光子数、透过纳米线阵列的光子数与入射

的总光子数的比值。可以看出,在 290~900 nm 的仿真波段内,相比于传统的结构,底部反射增强结构有着更高的反射率、吸收率和更低的透射率。在传统结构中,由于 PMMA 的折射率(约为 1.5)和 SiO₂ 的折射率(约为 1.45)十分接近,因此一部分入射光很容易在穿过 PMMA 和 SiO₂ 后被衬底吸收。然而,在底部反射增强结构中,由于 PMMA 的折射率大于 MgF₂ 的折射率(约为 1.38),光穿过 PMMA 入射到 MgF₂ 时会发生强反射,因此底部反

射增强结构拥有更低的透射率。此外,由于纳米线阵列具有很强的“陷光”效应,大部分反射光会被纳米线重新吸收,因此纳米线阵列的光吸收能力得到了显著增强。少部分没有被纳米线吸收的反射光会回到空气中,进而导致底部反射增强结构的反射率比传统结构更高。图 3(d)较直观地展示了两种结构的光吸收特性,可以看出,在传统结构中,有相当一部分光被衬底吸收,而在底部反射增强结构中,衬底对光的吸收被显著抑制,有效降低了衬底中的吸收损耗。

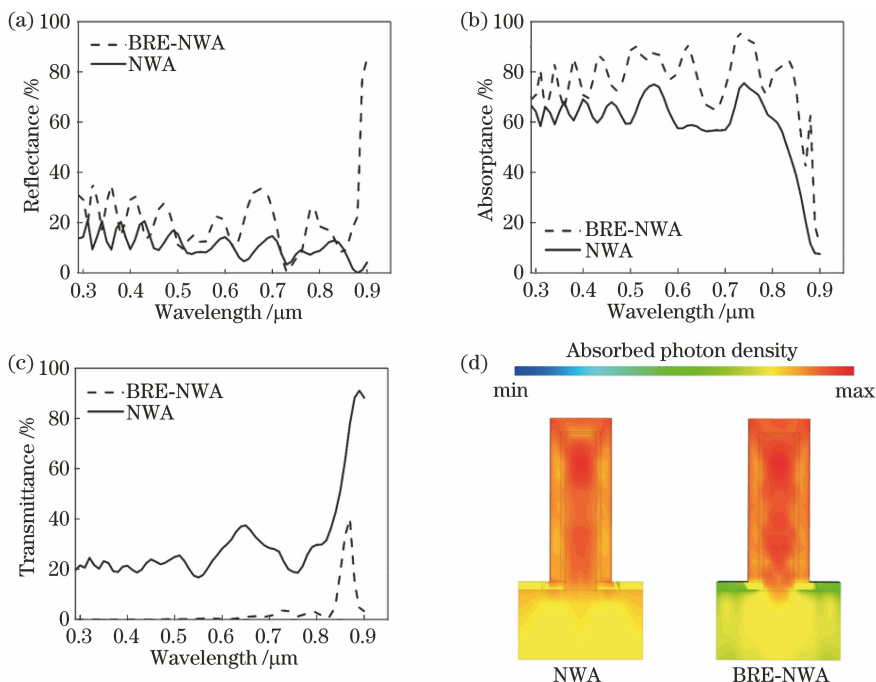


图 3 NWA 和 BRE-NWA 的光学特性。(a)反射率;(b)吸收率;(c)透射率;(d)三维光生载流子分布截面图
Fig. 3 Optical properties of NWA and BRE-NWA. (a) Reflectance; (b) absorbance; (c) transmittance; (d) cross-sectional view of three-dimensional photocarrier distribution

图 4 展示了器件分别采用传统结构和底部反射增强结构时的电流密度-电压曲线。当采用底部反射增强结构时,器件产生的短路电流密度 J_{sc} 为

16.3 mA/cm²,比传统结构提高了 3.8 mA/cm²。开路电压 V_{oc} 为 0.91 V,与传统结构相近。填充因子 η_{FF} 为 82.5%,与传统结构相同。最终的光电转换效率 E_{ff} 为 12.2%,比传统结构提高了 2.9%。上述结果表明,采用底部反射增强结构能够简单有效地提升太阳能电池的光吸收能力和转换效率。

3.3 纳米线长度对太阳能电池转换效率的影响

虽然在 3.2 节中证明了底部反射增强的纳米线径向 p-i-n 结阵列可以显著提高太阳能电池的转换效率,但是这并不是最佳优化方案。考虑到光吸收能力也与纳米线长度相关,故对影响器件折射率的纳米线长度进行了优化。图 5(a)展示了纳米线长度分别为 1、2、3、4、5 μm 时,底部反射增强的 GaAs 纳米线径向 p-i-n 结阵列太阳能电池的光电转换效率。可以看出,随着纳米线长度的增加,器件的转换

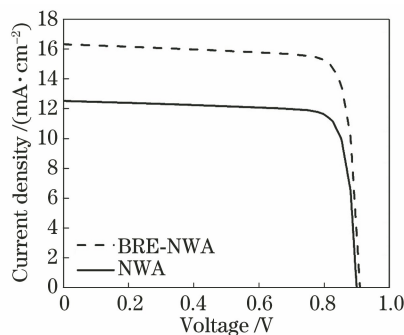


图 4 两种不同结构器件的电流密度-电压曲线对比
Fig. 4 Comparison of current density-voltage curves between the devices with two different structures

效率呈现先增大后减小的趋势,出现该现象的原因是:随着纳米线长度的增加,纳米线阵列的有效折射率逐渐降低,抗反射性能与光吸收能力越来越强,转换效率也越来越高。但这种趋势并未保持到最后,纳米线长度为 $4\ \mu\text{m}$ 时的转换效率较纳米线长度为 $3\ \mu\text{m}$ 时的转换效率有所下降,这是过长的纳米线会增强入射光的漫反射效应,降低纳米线阵列对光的吸收能力造成的。从图 5(a)中还可以看出,随着纳米线长度的增加,BRE-NWA 的转换效率一直高于与其对应的传统的 NWA 的转换效率。图 5(b)为

纳米线长度为 $3\ \mu\text{m}$ 时,采用底部反射增强结构的太阳能电池的电流密度-电压曲线。可以看出,针对纳米线长度进行优化后,器件最终的光电转换效率 E_{ff} 高达 13.9% 。此时,短路电流密度 J_{sc} 为 $18.7\ \text{mA}/\text{cm}^2$,填充因子 η_{FF} 为 83.1% ,开路电压 V_{oc} 为 $0.892\ \text{V}$ 。

此外,从图 5(a)中可以看出,在纳米线长度仅为 $1\ \mu\text{m}$ 时,采用底部反射增强结构的器件可以获得 12.2% 的高光电转换效率,这使低成本超薄太阳能电池的实现成为可能。

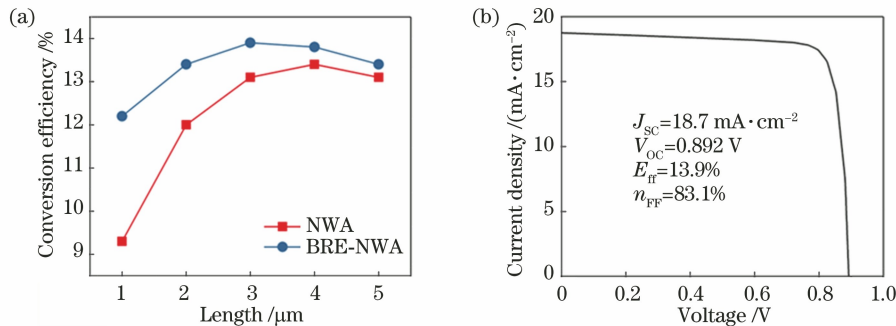


图 5 器件的性能随纳米线长度变化的趋势。(a)在不同纳米线长度下,器件的转换效率;(b)当纳米线长度为 $3\ \mu\text{m}$ 时,采用底部反射增强结构的器件的电流密度-电压曲线

Fig. 5 The trend of device performance with nanowire length. (a) Conversion efficiencies of the devices with different nanowire lengths; (b) current density-voltage curve of the device with bottom-reflectivity-enhanced structure when the nanowire length is $3\ \mu\text{m}$

4 结 论

依据光的全反射原理,设计了一种底部反射增强的 GaAs 纳米线径向 p-i-n 结阵列太阳能电池结构。与传统结构相比,该结构能够显著提升纳米线阵列的光吸收能力,进而提升器件的光伏性能。

使用 Sentaurus TCAD 对底部反射增强结构以及作为对照组的传统结构进行了建模分析,计算结果表明:当纳米线长度为 $1\ \mu\text{m}$,直径为 $360\ \text{nm}$,直径/周期比为 0.5 时,采用底部反射增强结构的器件具备较好的光吸收特性,其光电转换效率比采用传统结构时高出 2.9% 。转换效率的提升主要来自器件短路电流密度的提升。此外,还讨论了纳米线阵列的结构参数对器件性能的影响,通过调整纳米线阵列的 i 区厚度和纳米线的长度,最终可将器件的光电转换效率提升至 13.9% 。

该研究成果为实现低成本的高性能太阳能电池提供了一种简单有效的途径,并且其有望被应用于自驱动微系统和空间太阳能电池中。

参 考 文 献

- [1] Saxena D, Mokkapati S, Parkinson P, et al. Optically pumped room-temperature GaAs nanowire lasers[J]. Nature Photonics, 2013, 7(12): 963-968.

- [2] Yu G, Li J C, Wen P J, et al. Research progress on semiconductor micro/nanowire lasers [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(7): 0701011.
于果,李俊超,温培钧,等. 半导体微纳米线激光器研究进展[J]. 中国激光, 2020, 47(7): 0701011.
- [3] Liu Y Z, Cui Y X. MAPbI₃ perovskite nanowire photodetectors [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(10): 102301.
刘艳珍,崔艳霞. MAPbI₃ 钙钛矿纳米线光电探测器[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(10): 102301.
- [4] Seyedi M A, Yao M, O'Brien J, et al. Large area, low capacitance, GaAs nanowire photodetector with a transparent Schottky collecting junction[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(25): 251109.
- [5] Black C T. Self-aligned self assembly of multi-nanowire silicon field effect transistors [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(16): 163116.
- [6] Chang P C, Fan Z Y, Chien C J, et al. High-performance ZnO nanowire field effect transistors [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89 (13): 133113.
- [7] Wallentin J, Anttu N, Asoli D, et al. InP nanowire

- array solar cells achieving 13.8% efficiency by exceeding the ray optics limit[J]. *Science*, 2013, 339(6123): 1057-1060.
- [8] Åberg I, Vescovi G, Asoli D, et al. A GaAs nanowire array solar cell with 15.3% efficiency at 1 sun[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2016, 6(1): 185-190.
- [9] Yan X, Gong L, Ai L M, et al. Enhanced photovoltaic performance of nanowire array solar cells with multiple diameters[J]. *Optics Express*, 2018, 26(26): A974-A983.
- [10] Li J S, Yu H Y, Wong S M, et al. Design guidelines of periodic Si nanowire arrays for solar cell application [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(24): 243113.
- [11] Wang B M, Leu P W. Enhanced absorption in silicon nanocone arrays for photovoltaics[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(19): 194003.
- [12] Zhang J N, Ai L M, Yan X, et al. Photovoltaic performance of pin junction nanocone array solar cells with enhanced effective optical absorption [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 1-9.
- [13] Wu Y, Yan X, Zhang X, et al. Enhanced photovoltaic performance of an inclined nanowire array solar cell[J]. *Optics Express*, 2015, 23(24): A1603-A1612.
- [14] Wang S J, Zhang C, Yan X, et al. Research on the photovoltaic performance of the tapered GaAs nanowire array solar cell [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014(s2): s222004.
王思佳, 张辰, 颜鑫, 等. 锥状 GaAs 纳米线阵列太阳能电池的光伏特性研究[J]. *光学学报*, 2014(s2): s222004.
- [15] Wu Y, Yan X, Zhang X, et al. Photovoltaic performance of a nanowire/quantum dot hybrid nanostructure array solar cell[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 62.
- [16] Li Y H, Yan X, Wu Y, et al. Plasmon-enhanced light absorption in GaAs nanowire array solar cells [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 1-7.
- [17] Dadabayev R, Malka D. A visible light RGB wavelength demultiplexer based on polycarbonate multicore polymer optical fiber[J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 116: 239-245.
- [18] Mariani G, Wong P S, Katzenmeyer A M, et al. Patterned radial GaAs nanopillar solar cells[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(6): 2490-2494.
- [19] Yao M Q, Huang N F, Cong S, et al. GaAs nanowire array solar cells with axial p-i-n junctions [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3293-3303.
- [20] Levinshtein M, Rumyantsev S, Shur M. Handbook series on semiconductor parameters[M]. Singapore: World Scientific, 1996.
- [21] Beadie G, Brindza M, Flynn R A, et al. Refractive index measurements of poly (methyl methacrylate) (PMMA) from 0.4–1.6 μm [J]. *Applied Optics*, 2015, 54(31): F139-F143.
- [22] Malitson I H. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1965, 55(10): 1205-1208.
- [23] Dodge M J. Refractive properties of magnesium fluoride[J]. *Applied Optics*, 1984, 23(12): 1980-1985.
- [24] Alekseev P A, Dunaevskiy M S, Ulin V P, et al. Nitride surface passivation of GaAs nanowires: impact on surface state density [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(1): 63-68.
- [25] Sheldon M T, Eisler C N, Atwater H A. GaAs passivation with trioctylphosphine sulfide for enhanced solar cell efficiency and durability [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(3): 339-344.
- [26] Tajik N, Peng Z, Kuyanov P, et al. Sulfur passivation and contact methods for GaAs nanowire solar cells [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(22): 225402.
- [27] Xia N, Fang X, Rong T Y, et al. Effect of surface sulfur passivation on photoresponse characteristics of GaAs materials[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(6): 0603002.
夏宁, 方铨, 容天宇, 等. 表面硫钝化对 GaAs 材料光响应特性的影响 [J]. *中国激光*, 2018, 45(6): 0603002.