

doi: 10.3788/gzxb20164504.0425002

GaAs 纳米线阵列太阳能电池的设计与优化

刘开贤, 蔺吉虹, 史建华, 田少华

(中国传媒大学 理学院, 北京 100024)

摘要: 为了得到纳米线阵列太阳能电池的最优转换效率, 通过仿真计算对 GaAs 轴向 pin 结纳米线阵列进行了结构优化. 首先利用三维有限时域差分法分析了 GaAs 纳米线阵列的光吸收特性, 并对其直径、密度等结构参量进行优化, 优化后的 GaAs 纳米线阵列的光吸收率可达 87.4%. 在此基础上, 利用 Sentaurus 软件包中的电学仿真模块分析了电池的电学性能, 并根据光生载流子在纳米线中的分布, 对轴向 pin 结结构进行优化, 最终优化过的太阳能电池功率转换效率可达到 17.6%. 分析结果表明, 通过钝化处理以降低 GaAs 纳米线的表面复合速率, 可显著提升电池的功率转换效率, 而通过减小纳米线顶端高掺杂区域的体积, 可减少载流子复合损耗, 从而提高电池效率. 该研究可为制作高性能的纳米线太阳能电池提供参考.

关键词: 太阳能电池; 砷化镓纳米线; 有限时域差分; 光吸收; 模拟

中图分类号: TN303

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)04-0425002-6

Design and Optimization of GaAs Nanowire Array Solar Cells

LIU Kai-xian, LIN Ji-hong, SHI Jian-hua, TIAN Shao-hua

(School of Science, Communication University of China, Beijing 100024, China)

Abstract: For achieving an optimized efficiency of nanowire array based solar cells, a GaAs axial pin nanowire array solar cell was designed and analyzed through simulation. The optical absorptance of GaAs nanowire was calculated using three-dimensional finite difference time domain simulations. The structure parameters of the nanowire array, such as diameter and density, were optimized, and the optimized absorptance is 87.4%. Then the electrical performance of the solar cell was analyzed by Sentaurus Device electrical simulation module. At last, the structure of the axial pin structure was also optimized according to the optical generation profile, and the final conversion efficiency of the solar cell can reach 17.6% in the optimized structure. The results indicate that the performance of the solar cell can be significantly improved through surface passivation treatment, which can reduce the surface recombination velocity of GaAs nanowires. And through decreasing the volume of the highly doped top region of the nanowire, the carrier recombination can be reduced and thus the efficiency can be enhanced. The analysis can prove some guidance for fabricating high-performance nanowire solar cells.

Key words: Solar cells; GaAs nanowires; Finite-difference time-domain method; Optical absorption; Simulation

OCIS Codes: 250.5590; 250.5230; 160.6000; 220.2740; 350.4238; 350.6050

0 引言

和传统太阳能电池相比, 纳米线阵列太阳能电池具有反射率低、陷光能力强、易释放应力、对材料缺陷容忍能力强等优势^[1]. 纳米线阵列优异的光吸收特性

也受到了广泛关注, 2008 年, J. Zhu 等通过刻蚀法得到多晶硅纳米线阵列, 对 400~800 nm 范围内的光吸收率达到 70%, 高于同等厚度薄膜 53% 的吸收率^[2], 2010 年, M. D. Kelzenberg 等通过气液固 (Vapor-Liquid-Solid, VLS) 法制备了硅纳米线阵列, 其对 400

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 61071148) 资助

第一作者: 刘开贤 (1969-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为波导器件和光通信. Email: xt_0312@cuc.edu.cn

通讯作者: 史建华 (1973-), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为光通信与光电子器件. Email: shjih@cuc.edu.cn

收稿日期: 2015-10-13; 录用日期: 2015-12-04

<http://www.photon.ac.cn>

~1100 nm 波段的光吸收率可达到 85%^[3]. 2014 年, N. Anttu 等通过金属有机化学气相沉积 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 制备了 InP 纳米线阵列, 其对 400~900 nm 光谱的吸收率大于 90%^[4].

利用纳米线阵列优异的光吸收特性, 可在不损害效率的前提下减少材料消耗, 从而降低生产成本. 目前实验中已通过多种方法制备得到排列整齐、高度均匀、密度可控的纳米线阵列, 且可通过多种手段控制纳米线的掺杂情况, 从而制备出高质量的 pin 结^[5]. 纳米线 p(i)n 结按其结构不同可分为轴向结和径向结两种, 径向 p(i)n 结可通过制备具有核壳或一核多壳结构的纳米线, 并对其各层进行不同掺杂得到. 2011 年 H. H. Li 等使用等离子体化学气相沉积 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 制备的 Si 径向 pin 结纳米线阵列, 其光电转换效率为 4.73%^[6]; 2013 年 G. Mariani 等通过选区 MOCVD 制备的 GaAs/InGaAs 径向 pin 结纳米线阵列, 其在 AM1.5G 光谱下的转换效率可达 7.43%^[7]. 而轴向 p(i)n 结则可通过对沿纳米线轴向的各区域进行不同掺杂得到. 2013 年, J. Wallentin 等制备得到 InP 轴向 pin 结纳米线阵列太阳能电池, 效率可达 13.8%^[8]; 2014 年, M. Yao 等使用 MOCVD 制备的基于 GaAs 轴向 pin 结纳米线阵列的太阳能电池效率可达 7.58%^[9].

尽管实验已经证实, 基于纳米线阵列的太阳能电池可得到较高功率转换效率, 但是由于纳米线阵列的疏密程度、直径以及长度等结构参量会对电池的光吸收性能产生影响, 且表面复合速率、p 区及 n 区掺杂浓度等电学参量也会影响电池效率, 通过调节这些参量, 可使电池转换效率得到进一步优化. 本文综合考虑太阳能电池的光吸收特性与电学传输特性以及这两个物理过程之间的影响, 针对一种轴向 pin 结 GaAs 纳米线阵列太阳能电池进行结构优化.

1 器件结构及计算方法

1.1 器件结构

纳米线阵列的结构如图 1, 为在 GaAs 衬底上垂直生长的 GaAs 纳米线阵列. 采用垂直排列、粗细均匀的圆柱体来代表纳米线, 定义纳米线长度为 L , 直径为 D , 阵列周期为 P , 使用纳米线直径与周期的比值 D/P 来表示纳米线阵列的疏密程度. 设纳米线长度为 $2\ \mu\text{m}$ (约为 III-V 族太阳能电池的膜厚度), 衬底厚度为 $0.4\ \mu\text{m}$, 光源从正上方垂直入射. 每根纳米线顶端均有一段长为 200 nm 的 P 掺杂区域, 掺杂浓度为 $3 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$, 底端有一段长为 200 nm 的 N 掺杂区域, 掺杂浓度为 $1 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$, 衬底为 N 掺杂的 GaAs 衬底, 掺杂浓度为 $1 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$. 电极加在纳米线顶端与衬

底底面.

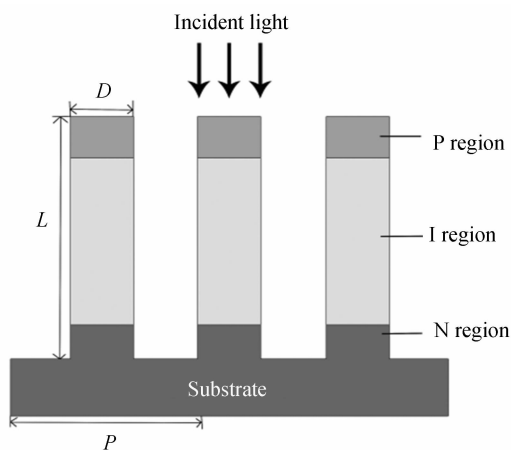


图 1 轴向 pin 结 GaAs 纳米线阵列太阳能电池结构
Fig. 1 The structure of an axial pin junction GaAs nanowire array based solar cell

1.2 计算方法

使用 Synopsys 公司的 Sentaurus TCAD 软件包来研究纳米线阵列的光学吸收特性以及电学传输特性. 该软件包中的电磁波分析 (Electromagnetic WaveSolver, EMW) 模块通过三维有限时域差分法 (Three Dimensional-Finite Difference Time Domain, 3D-FDTD) 来计算纳米线阵列的光学吸收. 计算时在 x, y 方向使用周期性边界条件, 以便使用一个基本单元来模拟周期性排列的纳米线阵列, z 方向上使用完全匹配层 (Perfectly Matched Layer, PML) 边界条件, 保证透射光完全被 PML 层吸收, 不会再次反射回仿真区域内^[10]. 仿真光源由离散的 AM1.5G 光谱定义得到; 将 290~900 nm 范围内的 AM1.5G 光谱等分为 62 个波段, 每个波段的强度为该波段范围内所有波长对应的光强之和, 且每个波段中 TE 和 TM 分量强度相等, 用以模拟太阳光的无偏振特性^[11]. 光吸收率 $A(\lambda)$ 的计算公式为

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad (1)$$

式中 λ 为波长, R 为纳米线阵列对光的反射率, T 为透射率.

假设所有被吸收的光子均能产生一个电子-空穴对, 光生载流子产生速率 G 为

$$G = \frac{|\nabla \cdot \mathbf{S}|}{2\hbar\omega} = \frac{\epsilon'' |\mathbf{E}|^2}{2\hbar} \quad (2)$$

式中 \mathbf{S} 为时间平均的坡印廷矢量, ω 为入射光的角频率, \hbar 为约化普朗克常数, ϵ'' 为介电常数的虚部, \mathbf{E} 是每个仿真网格的电场强度. 将所有波段的光生载流子产生速率叠加, 可得到纳米线阵列太阳能电池在 AM1.5G 光谱下的光生载流子产生速率, 之后将该光生载流子产生速率输入电学仿真模块, 通过自洽解算泊松方程和载流子连续性方程, 可得到太阳能电池的伏安特性曲线, 并由此得出太阳能电池的功率转换效率、填

充因子等参量,在电学仿真中考虑了多种载流子复合机制,如辐射复合、俄歇复合和肖克莱-里德-霍尔(Shockley-Read-Hall, SRH)复合,此外,还考虑了掺杂对载流子迁移率的影响以及带隙变窄效应,假设电极与 GaAs 之间的接触方式为欧姆接触.仿真所用的材料参量来自文献[12].

2 仿真结果及分析

2.1 纳米线阵列光吸收效率优化

纳米线阵列的结构参量对其光吸收率有很大影响,计算具有不同 D/P 的 GaAs 纳米线阵列的光吸收效率,计算结果如图 2,纳米线直径为 180 nm.由图 2 可以看出,稀疏的纳米线阵列($D/P=0.3$)对于较长波长的光吸收率较低,这主要由于纳米线之间间隔较大,光在纳米线之间的散射作用较弱,更多光子可以直接到达衬底而不会被纳米线吸收,并且,由于纳米线阵列较为稀疏,可吸收光的材料体积较小,以及 GaAs 在长波长处的吸收系数较低,均导致了纳米线阵列在长波长处的吸收率下降.由图 2(b)可以看出,由于吸收不充分,稀疏的纳米线阵列在长波长处的透射率较高,随着纳米线 D/P 的上升,光在纳米线之间的散射增强,纳米线阵列的陷光作用增强,故纳米线阵列的光吸收

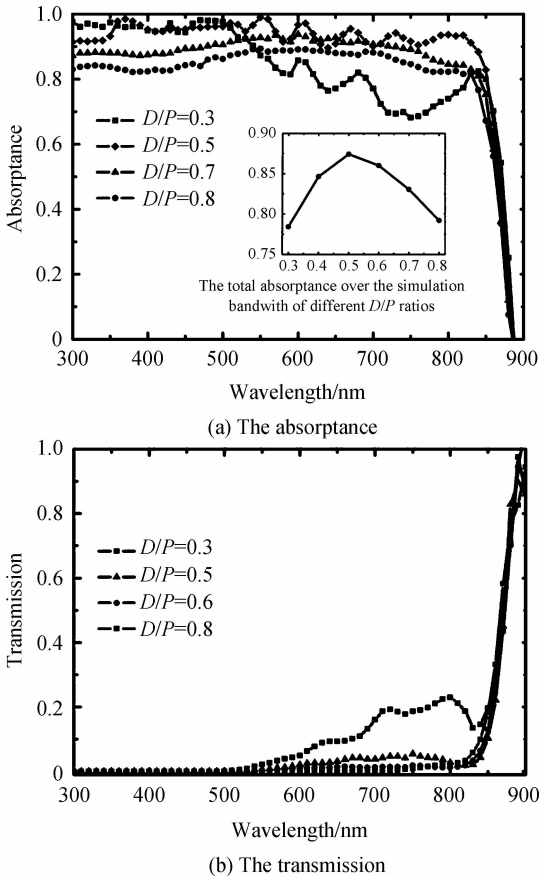


图 2 不同 D/P 比下 GaAs 纳米线阵列的吸收率和透射率
Fig. 2 The absorbance and transmission of GaAs nanowire array with different D/P ratios

能力增强.然而随着 D/P 的上升,纳米线阵列顶端与空气之间界面处的反射会增强,这是由于纳米线阵列与空气之间的折射率差造成的,纳米线阵列越密,折射率差越大,从而反射也越强^[13].图 2(a)的插图是由光吸收率对 290 ~ 900 nm 范围内的波长积分得到的,从图中可以看出, $D/P=0.5$ 时,纳米线阵列的光吸收率最高,可达到 87.4%.

纳米线直径也是影响纳米线阵列光吸收效率的重要因素,图 3(a)给出了不同直径下纳米线阵列的光吸收率,纳米线阵列的 D/P 固定为 0.5.由于 GaAs 与空气存在折射率差,光会被局域在纳米线内,形成传导模式,纳米线作为微腔结构,直径越大,对光的束缚能力越强,腔内可支持的模式越多^[14].由图 3(a)可以看出,当纳米线很细时($D=80$ nm),纳米线阵列在长波长处的吸收率较低.这是由于可存在于小直径纳米线内的模式数量较少,光不能很好地耦合进纳米线内,只能通过纳米线间的散射被吸收.随着纳米线直径的增大,纳米线腔内可支持的模式增多,更多的光被束缚在纳

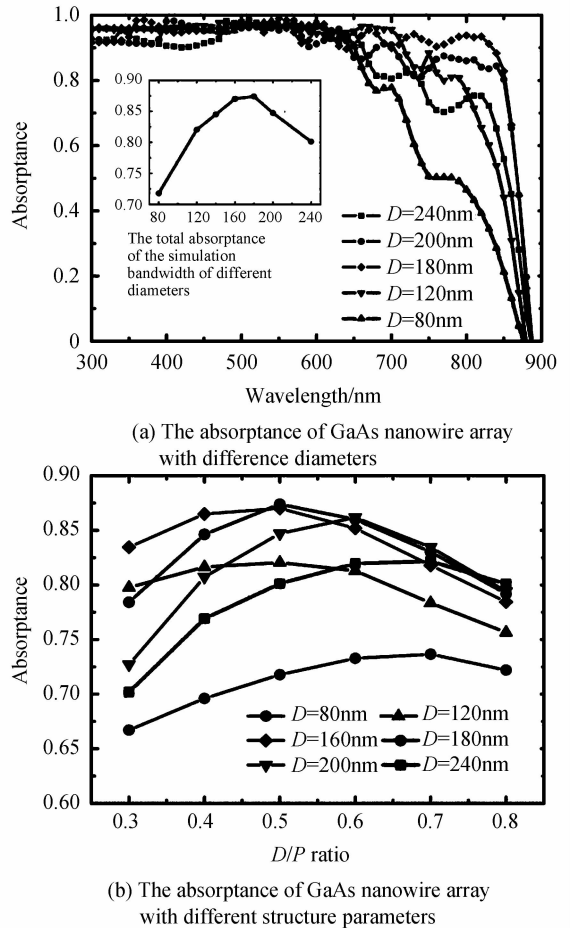


图 3 不同直径下的 GaAs 纳米线阵列的吸收率以及不同 D/P 下不同直径纳米线阵列的吸收率
Fig. 3 The absorbance of GaAs nanowire arrays with different diameters, and the absorbance of GaAs nanowire arrays with different D/P ratios and diameters

米线内,从而促进了纳米线阵列的光吸收.然而,纳米线直径增大的同时,纳米线阵列顶端与空气界面处的反射也会增大.图3(a)的插图为不同直径纳米线阵列对波长290~900nm范围内光谱的总吸收率,从中可以看出, $D=180$ nm时,光吸收率最高.

为了得到纳米线阵列的最优吸收率,计算了不同 D/P 下不同直径纳米线阵列的光吸收率,结果如图3(b).从中可得出吸收率最高的纳米线阵列的参量为 $D=180$ nm, $D/P=0.5$,最优吸收率为87.4%.使用该参量作为轴向pin结纳米线太阳能电池的结构参量,在此基础上对其进行进一步优化.

2.2 表面复合速率对电池性能的影响

在半导体表面,由于理想晶格周期性被破坏及氧化等因素,通常存在大量的缺陷,即表面态,这一状况可通过表面钝化来缓解^[15].未经处理的GaAs纳米线表面态密度很高,这些表面态可作为载流子的复合中心,从而导致较高的表面复合速率(Surface Recombination Velocity, SRV).由于纳米线阵列的表面积远大于同等厚度的薄膜,故载流子的表面复合往往会对基于纳米线阵列的器件产生严重影响.未经处理的GaAs纳米线的表面复合速率可达到 10^6 cm/s至 10^7 cm/s,如此高的表面复合速率会造成大量的复合损耗,从而严重影响太阳能电池的转换效率.解决这一问题的有效途径是对GaAs纳米线表面做钝化处理,目前实验中较为常见的钝化方法有两种:一种是将纳米线阵列在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液中浸泡,另一种是在GaAs纳米线表面生长一层带隙较宽的半导体材料,如 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 或GaP.经两种钝化方法处理过的GaAs纳米线表面复合速率均可被降低至 10^3 cm/s^[16-17].本文通过改变仿真模型的表面复合速率,计算其转换效率,得到表面复合速率对纳米线太阳能电池性能的影响,结果如图4.

由图4可以看出,如将GaAs纳米线的表面复合速率由 10^7 cm/s降低至 10^3 cm/s,太阳能电池的转换效率可提升13.5%.在此过程中,太阳能电池的短路电流从 5.36 mA/cm²提升到 22 mA/cm²,开路电压由 0.47 V提升到了 0.838 V.从图4(b)中可以看出,随着电池表面复合速率提高至 10^3 cm/s,开路电压首先开始下降,直至表面复合速率提升至 10^5 cm/s,短路电流才开始呈现出明显下降趋势.表面复合速率小于 10^5 cm/s时,开路电压下降是导致电池性能变差的主要因素,而当表面复合速率大于 10^5 cm/s时,电池的短路电流和开路电压均会受到严重损害.由此可见,降低表面复合速率对电池性能有重要意义,即对于GaAs纳米线太阳能电池来说,适当的钝化处理十分必要.

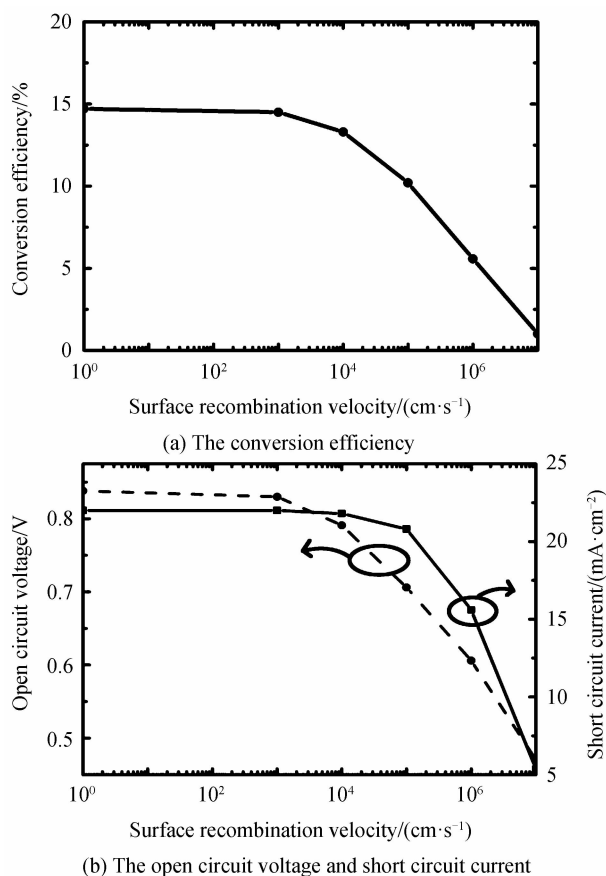


图4 不同表面复合速率下GaAs纳米线阵列太阳能电池的转换效率及开路电压和短路电流

Fig. 4 The conversion efficiency and open circuit current and short circuit current of the GaAs nanowire array based solar cells with different SRVs

2.3 pin结的结构优化

2.3.1 纳米线阵列中的光生载流子分布

图5(a)是纳米线在整个仿真波段内的总光生载流子产生速率分布截面图,由整个仿真波段内所有波长下的光生载流子产生速率分布叠加得到,从图中可以看出,大部分光生载流子集中在纳米线顶端,对于本文考虑的轴向pin结纳米线太阳能电池来说,顶端为高掺杂的P区,在此区域内,缺少内建电场对光生电子-空穴对的分离作用,此外,高掺杂浓度会促进载流子复合.因此,在此区域内产生的光生载流子几乎不会为光电流产生贡献.图5(b)、(c)、(d)分别为波长为400 nm,500 nm以及600 nm处的光生载流子分布图,从图中可以看出,由于GaAs在短波长($\lambda < 500$ nm)处吸收系数较高,大部分光在纳米线顶端即被吸收,到达纳米线底端N区以及衬底的光相对较少,故短波长波段的光生载流子多集中在纳米线顶端.对于波长较长的波段,更多光子可以到达位于纳米线底端的N区,而N区同样存在无内建电场和载流子复合损耗高的问题.

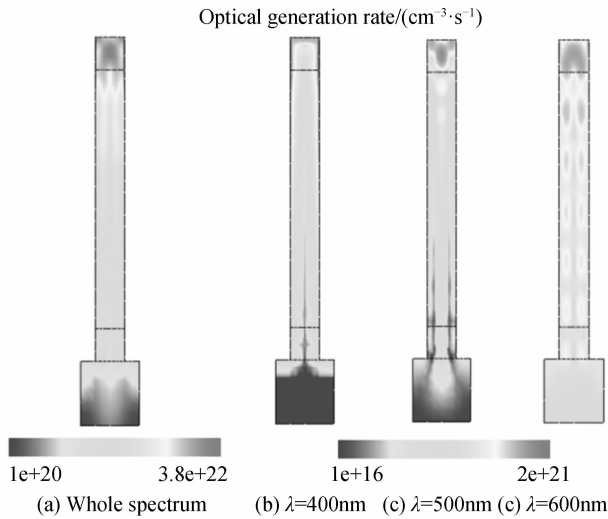


图 5 光生载流子产生速率分布

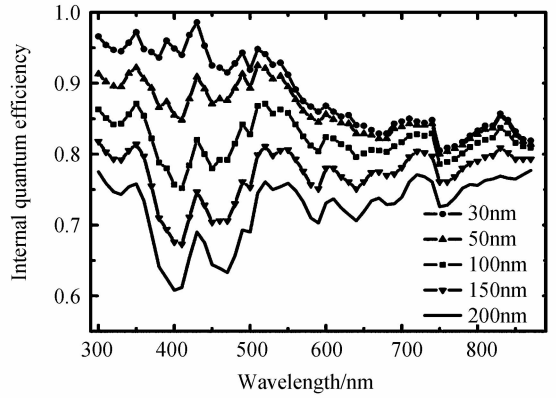
Fig. 5 The optical generation profile

根据光生载流子在纳米线内的分布,调整 pin 结的结构,可使尽量多的光生载流子位于耗尽区内,以实现纳米线太阳能电池的性能优化。

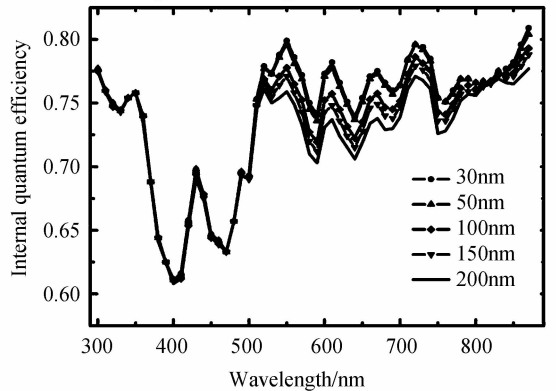
2.3.2 pin 结结构对电池性能的影响

使用具有最优光吸收率的纳米线太阳能电池结构,将 SRV 设为 10^3 cm/s ,计算了 P 区及 N 区长度对电池内量子效率的影响,计算结果如图 6。图 6(a)为缩短 P 区长度、固定 N 区长度为 200 nm 的情况下,各个波长的内量子效率;图 6(b)为固定 P 区长度为 200 nm、改变 N 区长度时各波长的内量子效率,纳米线的总长度固定为 2 000 nm。

从图 6(a)中可以看出,随着 P 区长度缩短,电池的内量子效率迅速提升,尤其是短波长区域。这是由于短波长波段的光生载流子大多集中在纳米线顶端,而掺杂情况并不会对纳米线中的光生载流子分布产生太大影响,故将 P 区长度缩短,可以有效地减少位于 P 区中光生载流子的数量,从而减少位于 P 区的复合损耗。而从图 6(b)中可以看出,缩短位于纳米线底端的 N 区也可以提升电池的内量子效率,但其效果远不如缩短 P 区明显,对于短波长波段,缩短 N 区长度几乎不会对内量子效率产生影响,短波长波段的光大部分在纳米线顶端即被吸收,位于纳米线底端的光生载流子数量很少,而在波长较长的波段,较多的光可以到达纳米线底端,位于底端的 N 区中光生载流子较多,故 N 区的长度可对长波长波段的内量子效率产生一定影响。但对于整个仿真波段来说,纳米线底端 N 区中的光生载流子数量相对较少,故 N 区长度对电池性能的影响远小于 P 区长度。



(a) The internal quantum efficiency with difference lengths of the P region



(b) The internal quantum efficiency with difference lengths of the N region

图 6 改变 P 区和 N 区长度后电池的内量子效率

Fig. 6 The Internal Quantum Efficiency of the solar cell with different lengths of the P region and N region

图 7 为改变 pin 结 P 区或 N 区长度后的纳米线太阳能电池的功率转换效率,在分析过程中,当改变 P 区或 N 区中某一区域长度时,相应调整中间 I 区长度,而使另外一区长度保持在 200 nm。从图 7 中可以看出,

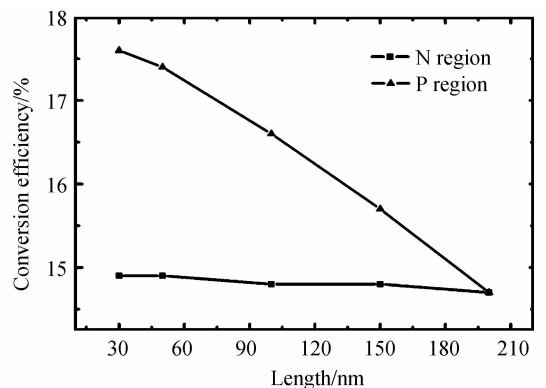


图 7 不同 P 区、N 区长度下的电池转换效率

Fig. 7 The conversion efficiency of the GaAs nanowire array based solar cells with different lengths of the P and N region

缩短纳米线底部 N 区长度对转换效率并无明显影响,而缩短 P 区长度可以显著提高电池效率,然而 P 区长度过短会给制作电极带来困难,将 P 区长度缩短至 30 nm,得到的最优转换效率为 17.6%。

3 结论

本文针对一种 GaAs 轴向 pin 结纳米线阵列太阳能电池进行了结构优化,计算了具有不同结构参量的 GaAs 纳米线阵列的光吸收率,获得了 GaAs 纳米线阵列的最优光吸收率;在此基础上,讨论了载流子表面复合速率对电池效率的影响,证明了表面钝化对提高电池性能的重要性;最后根据光生载流子在纳米线中的分布对轴向 pin 结的结构做了适当调整,通过缩短位于纳米线顶端的 P 区的长度,以减少载流子复合损耗,从而提高电池效率.最终优化后的太阳能电池功率转换效率可达到 17.6%.研究结果可为制作高性能纳米线太阳能电池提供参考.

参考文献

- [1] GARNETT E C, BRONGERSMA M L, CUI Y, *et al.* Nanowire solar cells [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2011, **41**: 269-295.
- [2] ZHU J, YU Z, BURKHARD G F, *et al.* Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanoconearrays[J]. *Nano Letters*, 2008, **9**(1): 279-282.
- [3] KELZENBERGM D, BOETTCHES W, PETYKIEWICZJ A, *et al.* Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications [J]. *Nature Materials*, 2010, **9**(3): 239-244.
- [4] ANTTU N, ABRAND A, ASOLI D, *et al.* Absorption of light in InP nanowire arrays[J]. *Nano Research*, 2014, **7**(6): 816-823
- [5] GOTO H, NOSAKI K, TOMIOKA K, *et al.* Growth of core - shell InP nanowires for photovoltaic application by selective-area metal organic vapor phase epitaxy[J]. *Applied Physics Express*, 2009, **2**(3): 035004.
- [6] LI H H, YANG P Y, CHIOU S M, *et al.* A novel coaxial-structured amorphous-silicon pin solar cell with Al-doped ZnOnanowires[J]. *Electron Device Letters*, 2011, **32**(7): 928-930.
- [7] MARIANI G, ZHOU Z, SCOFIELD A, *et al.* Direct-bandgap epitaxial core - multishell nano pillar photovoltaics featuring Subwavelength optical concentrators[J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(4): 1632-1637.
- [8] 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.
- [9] YAO M, HUANG N, CONG S, *et al.* GaAs nanowire array solar cells with axial p - i - n junctions[J]. *Nano Letters*, 2014, **14**(6): 3293-3303.
- [10] CHEN Zhong-shi, WANG He-lin, SUI Cheng-hua, *et al.* Analysis of dispersion and loss characteristics of photonic crystal fiber with quantum dots film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **43**(S1): 0106006.
陈中师, 王河林, 隋成华, 等. 量子点薄膜结构光子晶体光纤色散及损耗特性分析[J]. 光子学报, 2013, **43**(S1): 0106006.
- [11] HUANG N, LIN C, POVINELLI M L. Broadband absorption of semiconductor nanowire arrays for photovoltaic applications[J]. *Journal of Optics*, 2012, **14**(2): 024004.
- [12] LEVINSHTEIN M. Handbook series on semiconductor parameters, ternary, and quaternary III-V compounds[M]. RUMYANTSEV S, SHUR M. Singapore: World Scientific, 1999.
- [13] ZHU J, YU Z, BURKHARD G F, *et al.* Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanoconearrays[J]. *Nano Letters*, 2008, **9**(1): 279-282.
- [14] WEN L, LI X, ZHAO Z, *et al.* Theoretical consideration of III - V nanowire/Si triple-junction solar cells [J]. *Nanotechnology*, 2012, **23**(50): 505202.
- [15] ZHU Hui-qin, DING Rui-qin, HU Yi. Hydrogen passivation effect on GaAs thin films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(8): 1194-1198.
朱慧群, 丁瑞钦, 胡怡. 氢对 GaAs 薄膜的钝化作用[J]. 光子学报, 2006, **35**(8): 1194-1198.
- [16] DEMICHEI O, HEISS M, BLEUSE J, *et al.* Impact of surfaces on the optical properties of GaAs nanowires [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(20): 201907.
- [17] CHANG C C, CHI C Y, YAO M, *et al.* Electrical and optical characterization of surface passivation in GaAs nanowires[J]. *Nano Letters*, 2012, **12**(9): 4484-4489.