



Self-catalyzed GaAs(P) nanowires and their applications for solar cells por Yunyan Zhang e Huiyun Liu

Guilherme Torelly

Paperclube do LabSem – PUC-Rio
2020-07-23

Self-catalyzed GaAs(P) nanowires and their application for solar cells

Artigo de Review escrito por Yunyan Zhang e Huiyun Liu.

- University College London
- Journal of Physics D: Applied Physics – 2020
- Doi: 10.1088/1361-6463/ab77dd

Células solares de baixo custo e alta eficiência fabricadas com nanofios tem potencial para serem superiores às fabricadas com filmes finos.

○ crescimento destas células requer um design complicado.

- ○ conhecimento atual ainda precisa ser desenvolvido para compreendê-las melhor.

Este artigo apresenta uma revisão dos mais recentes avanços na tecnologia de células de nanofios e os atuais desafios para a fabricação de nanofios autocatalisados.

Índice

Introdução

- Desafios
- Vantagens

Crescimento de nanofios

- Modo de crescimento
- Preparação do substrato
- Uniformidade
- Composição
- Estrutura cristalina
- Dopagem
- Junção P-I-N
- Passivação da superfície

Células solares de nanofios

- Nanofios únicos
- Área estendida
- Redução de custos

Desafios atuais

Conclusões e perspectivas

Introdução

Células solares e os desafios atuais

O mercado atual é dominado por células solares de silício:

- Baratas e com longa expectativa de vida.
- Painéis comerciais apresentam eficiência entre 8% e 19%.

Materiais III-V são caros.

- A grande variedade de materiais permite o design de células de múltiplas junções.
- A integração com substratos de Ge permite atingir eficiências acima de 40%.

São necessárias inovações para unir alta eficiência e baixo custo.

- Ideal seria construir células com materiais III-V em uma plataforma madura (Si).
 - Até 44% de eficiência.
- A grande diferença de propriedades físicas entre Si e os III-V dificulta essa integração de maneira efetiva.

Introdução

Vantagens das células solares de nanofios

Devido ao pequeno diâmetro, nanofios podem ser integrados em uma maior gama de substratos.

- A tensão provocada pela diferença de parâmetro de rede afeta pouco os nanofios.

A coleta de fótons é mais eficiente:

- Estrutura 1-D, modos vazantes (“leaky”).
- Seção-reta de absorção é maior que o seu tamanho físico.
- Nanofio atua como guia de onda, aumentando a absorção
- Absorção até uma ordem de grandeza maior que o previsto pela lei de Beer-Lambert.
- O diâmetro do nanofio determina o comprimento de onda ressonante.

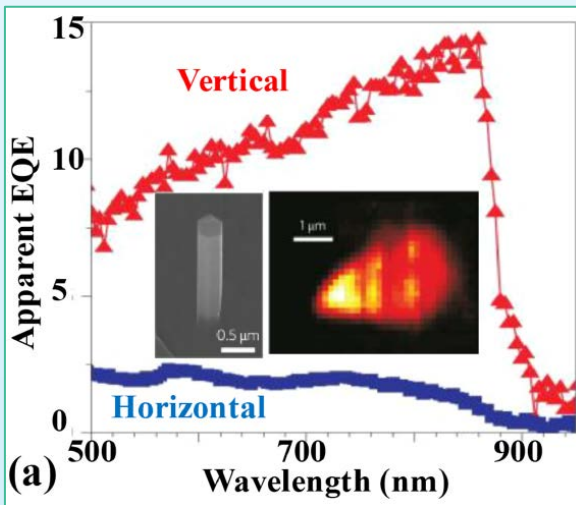
Introdução

Vantagens das células solares de nanofios

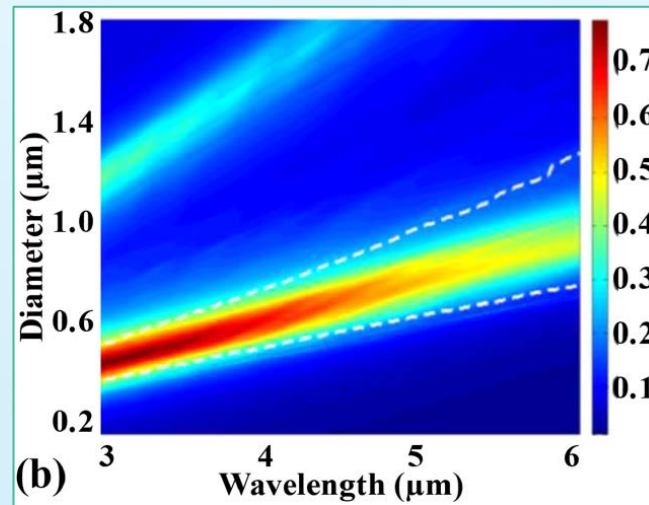
Células solares de filmes finos necessitam de uma camada antirreflexiva.

Nanofios podem formar uma camada de transição gradual do índice de refração.

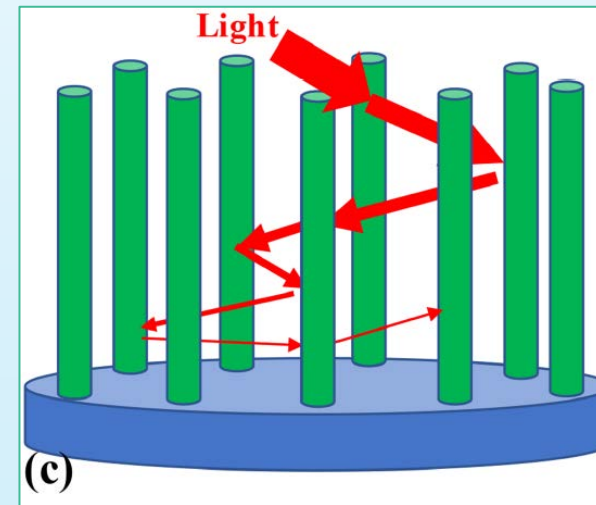
- Reduz a fração da luz refletida.
- Aumenta o espalhamento da luz.
- Caminho óptico maior.



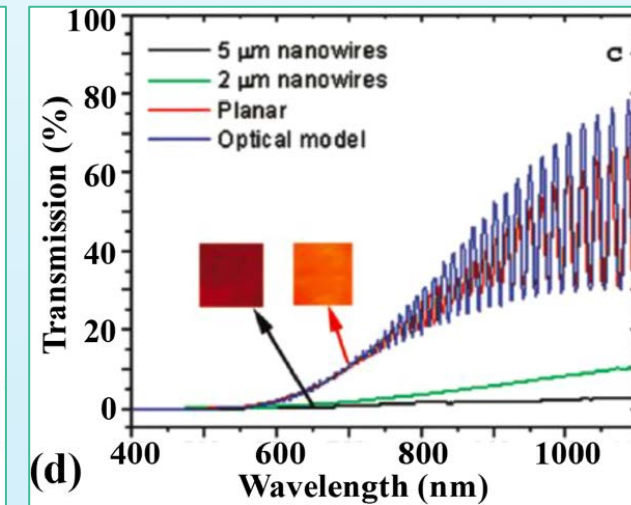
Eficiência quântica externa normalizada pela área projetada



Absorção em função do comprimento de onda da luz e do diâmetro do nanofio



Espalhamento da luz



Transmissão por filme fino de silício

Introdução

Vantagens das células solares de nanofios

Células solares de filmes finos necessitam de uma camada antirreflexiva.

Nanofios podem formar uma camada de transição gradual do índice de refração.

- Reduz a fração da luz refletida.
- Aumenta o espalhamento da luz.
- Caminho óptico maior.

Apesar das vantagens, a eficiência das melhores células de nanofios ainda é inferior à das células de filmes finos.

- $\eta < 18\%$
- Alta densidade de defeitos.
- Mecanismo de dopagem mal compreendido.

Introdução

Vantagens das células solares de nanofios

Nanofios de GaAsP são promissores para fotovoltaicos.

- Podem ser crescidos no modo autocatalisados.
- Abrangem larga faixa de *gaps* e parâmetros de rede
 - Do verde (550 nm - 2,25 eV) ao infravermelho (860 nm – 1,44 eV)
- Em *tandem* com Si pode formar uma célula com eficiência de até 44%.
 - Si: 1.1 eV
 - GaAsP: 1.7 eV

Índice

Introdução

- Desafios
- Vantagens

Crescimento de nanofios

- Modo de crescimento
- Preparação do substrato
- Uniformidade
- Composição
- Estrutura cristalina
- Dopagem
- Junção P-I-N
- Passivação da superfície

Células solares de nanofios

- Nanofios únicos
- Área estendida
- Redução de custos

Desafios atuais

Conclusões e perspectivas

Crescimento de nanofios

Modo de crescimento

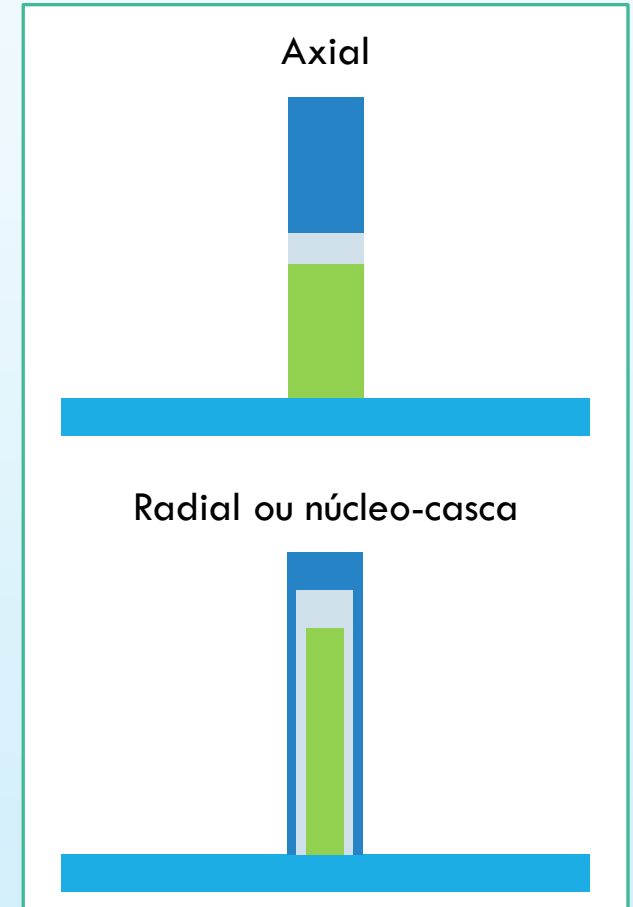
Estruturas: axial ou radial (núcleo-casca)

VLS - Vapor-Líquido-Sólido:

- Usa gotículas ou partículas catalisadoras.
 - Autocatalisado – utiliza o mesmo material do substrato ou nanofio.
 - Catalisado por metal diferente.

Ouro é o metal mais utilizado.

- Pode ser incorporado em GaAs e InAs causando uma dopagem não intencional de $10^{17} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.
- Performance do dispositivo é reduzida.
 - Estados no meio do *gap*.
 - Menor tempo de vida dos portadores e luminescência mais fraca.
 - Degradação da morfologia em nanofios do tipo núcleo-casca.

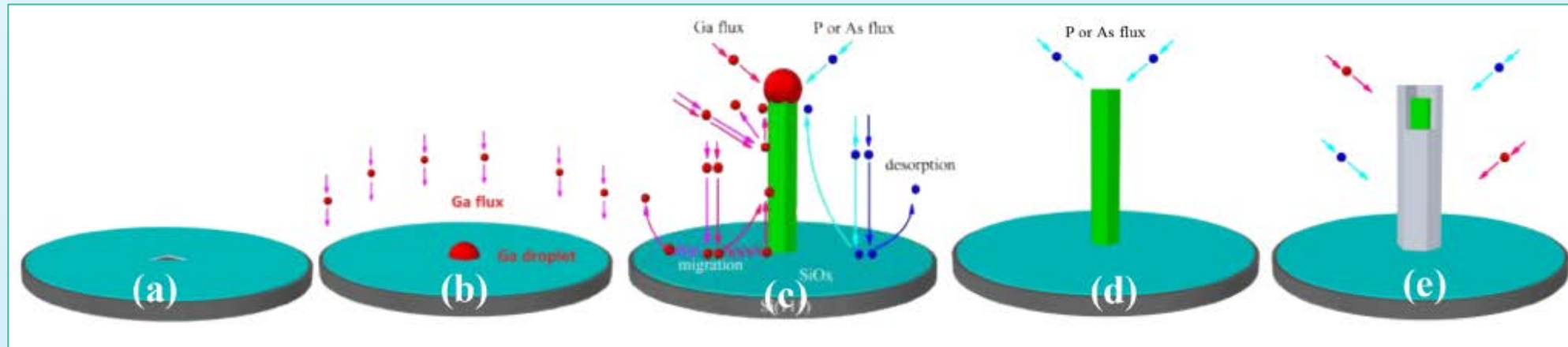


Crescimento de nanofios

Modo autocatalisado

Partícula catalisadora do grupo III.

- Baixo ponto de fusão e alto ponto de ebulição.
- Não há contaminação, pois é o mesmo material presente no nanofio.
- O substrato precisa ser processado para criar um padrão de furos nanométricos (*pinholes*).
 - Máscara de SiO_x ou SiN_x na superfície.



(a) Substrato com padrão de furos

(b) Deposição da partícula de Ga

(c) Deposição do núcleo

(d) "Consumo" da partícula catalisadora

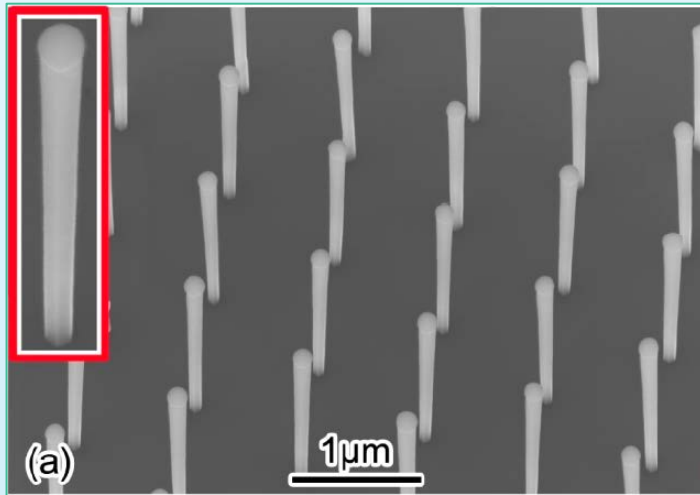
(e) Crescimento da casca

Crescimento de nanofios

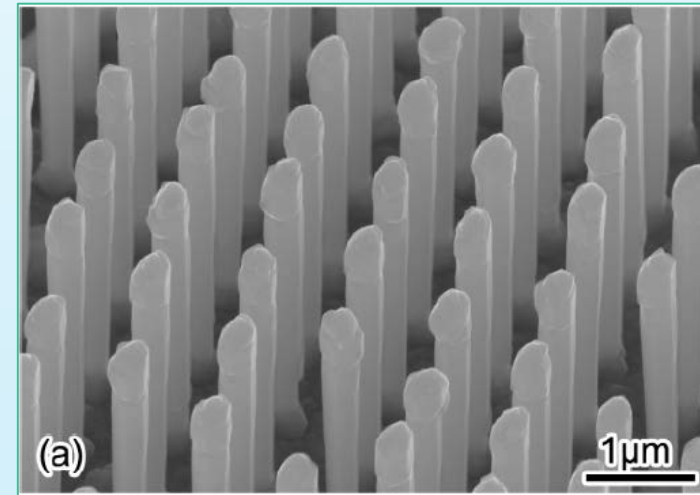
Preparação do substrato

Para baratear, é preferível a utilização de substratos de Si.

- Com ou sem padrões de furos.
 - No substrato sem a camada padronizada, o crescimento ocorre em posições aleatórias.
 - A utilização de um padrão permite a fabricação de nanofios altamente uniformes.
 - Controle do tamanho e posição dos furos permite escolher as propriedades ópticas da célula.
- Crescimento de nanofios de GaAsP em Si com excelente uniformidade:



Núcleo



Núcleo e casca

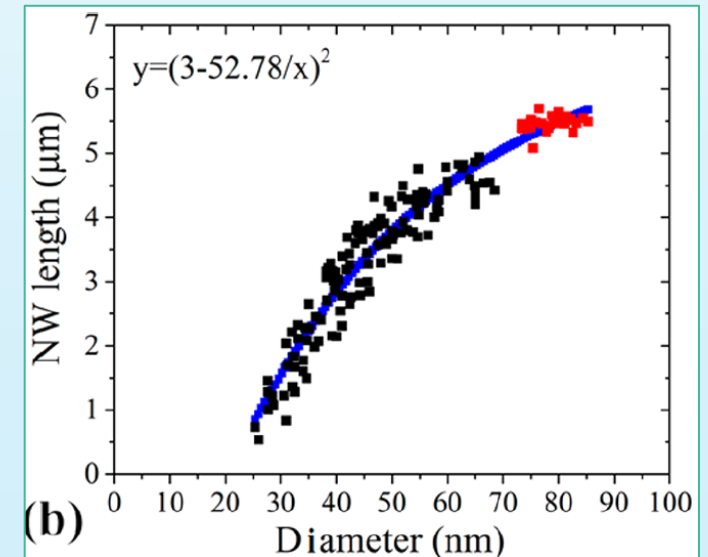
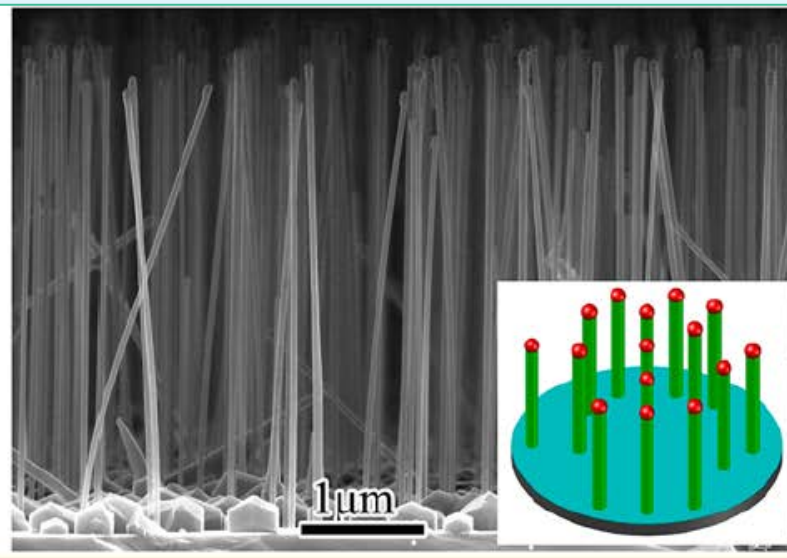
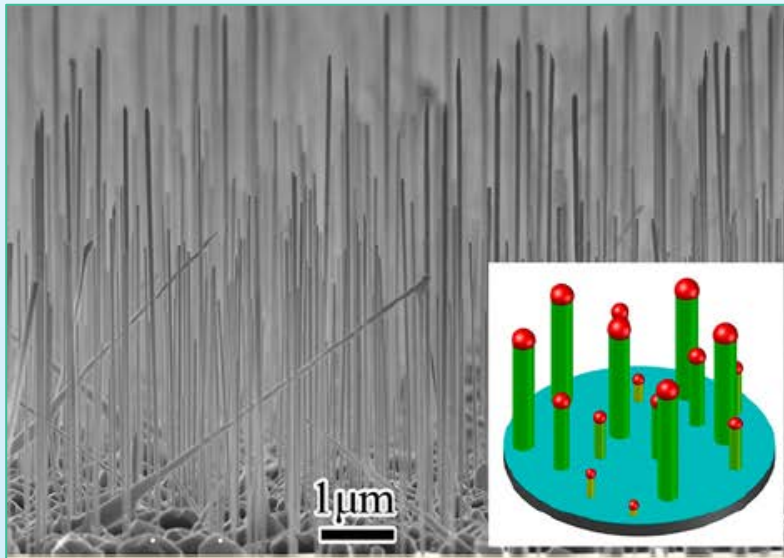
Crescimento de nanofios

Controle da uniformidade

Uniformidade é essencial para atingir dispositivos com alta eficiência.

O crescimento dos nanofios autocatalisados é governado pela dimensão das gotículas de catalisador.

- Efeito Gibbs-Thomson – Gotículas menores apresentam maior pressão de vapor.
- Gotículas maiores formam nanofios mais longos



Crescimento de nanofios

Controle da composição

A eficiência de incorporação do As é menor para gotículas de catalisador menores.

- Nanofios de menor diâmetro tendem a ser ricos em P.
- O controle da dimensão das gotículas ajuda a controlar a composição.

O controle da composição permite ajustar o gap do GaAsP:

- 1,7 eV quando em célula *tandem* com Si, para maximizar a eficiência.

Crescimento de nanofios

Controle da composição

Eficiência de incorporação de P em relação à de As:

- Significativamente maior em nanofios, quando comparado ao crescimento 2D por MBE.
- O crescimento da casca segue o modelo de deposição VS (vapor-sólido).

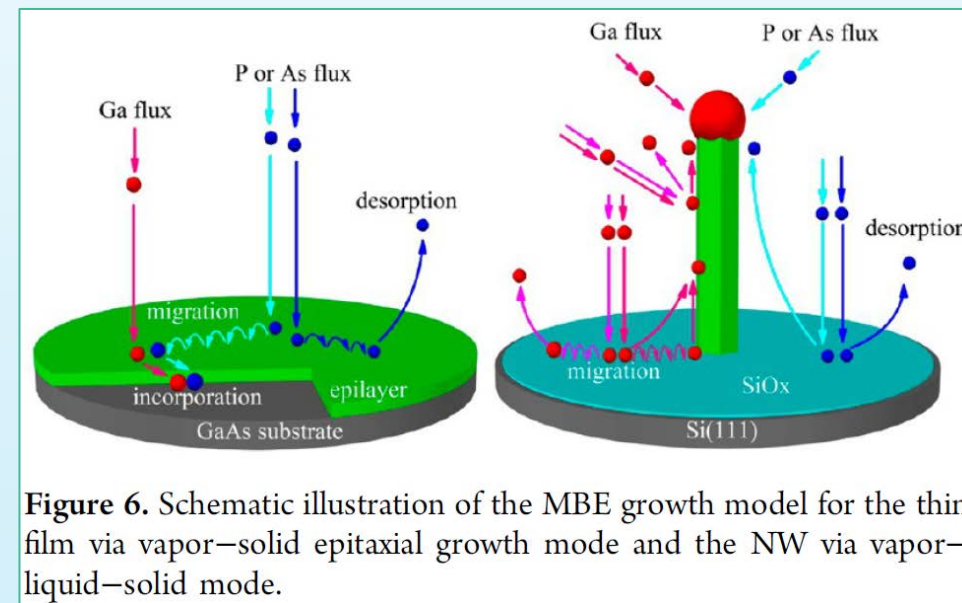
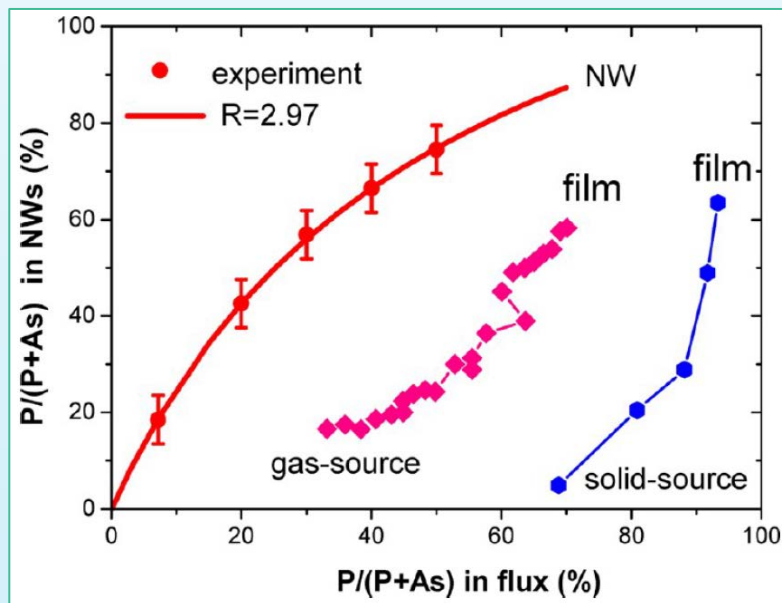


Figure 6. Schematic illustration of the MBE growth model for the thin film via vapor–solid epitaxial growth mode and the NW via vapor–liquid–solid mode.

Crescimento de nanofios

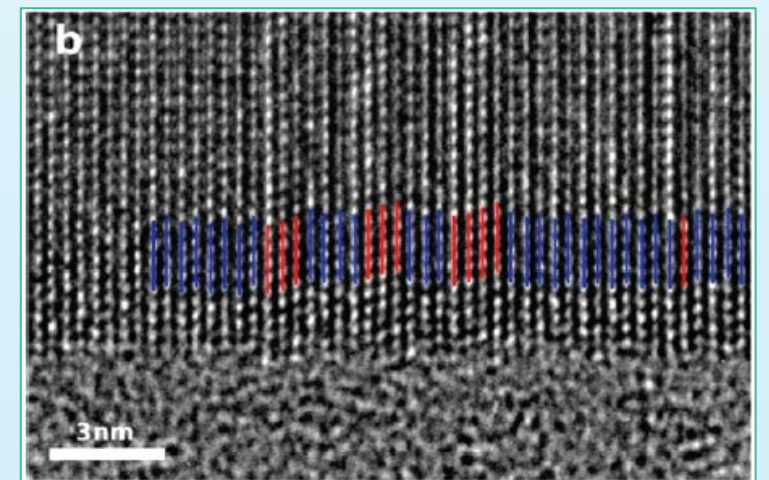
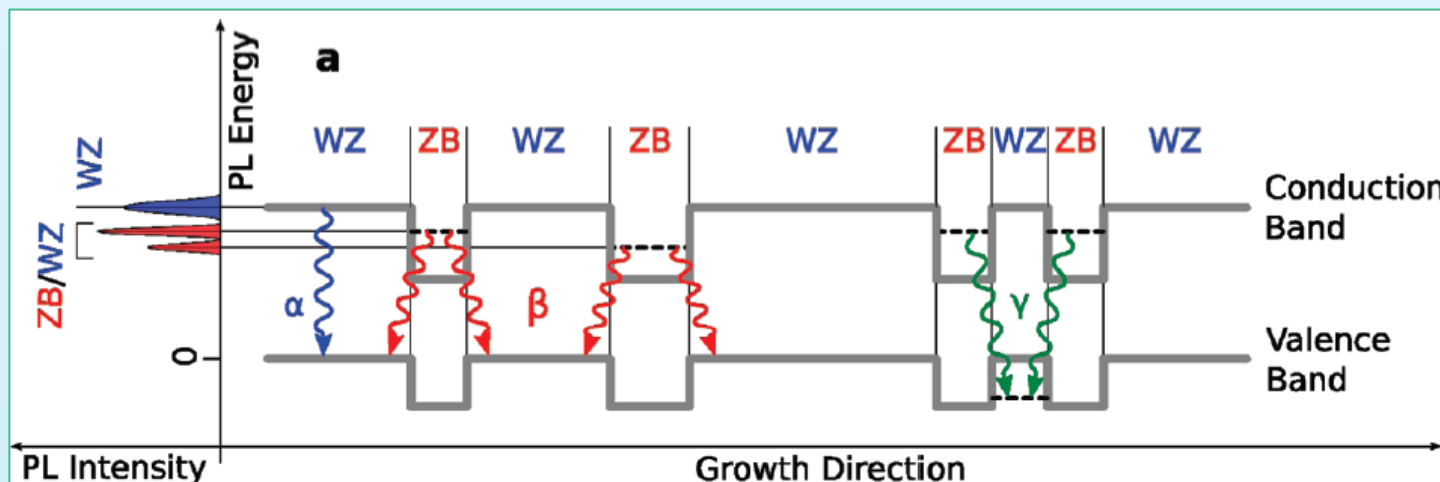
Controle da estrutura cristalina

A estrutura cristalina do núcleo de um nanofios pode ser Zinc-Blende e Wurtzite.

- Em filmes finos, apenas um tipo está presente, nos nanofios ambas podem ocorrer simultaneamente.
- Discordâncias são comuns.

As diferentes estruturas apresentam alinhamento de banda tipo-II.

- Separação de elétrons e buracos.
- Redução da recombinação, aumento do tempo de vida dos portadores.



Crescimento de nanofios

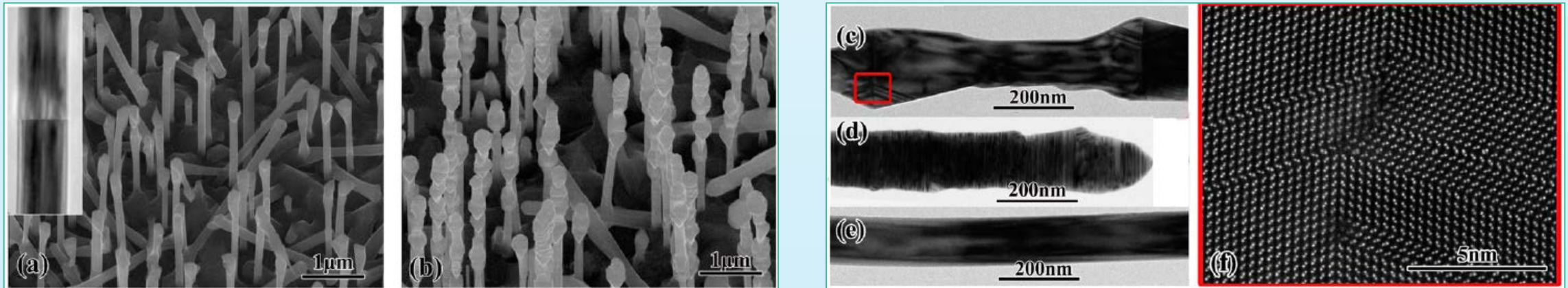
Controle da estrutura cristalina

Discordâncias podem aumentar a recombinação não-radiativa.

- Redução da eficiência de uma célula solar.
- Nanofios sem defeitos apresentam PL até 15 vezes mais intensa.

Falhas no empilhamento causam diferentes taxas de crescimento da casca

- Na imagem é possível observar que o nanofios tem diferentes espessuras, o que provém da diferença de alinhamento da estrutura cristalina e facetas externas.



Crescimento de nanofios

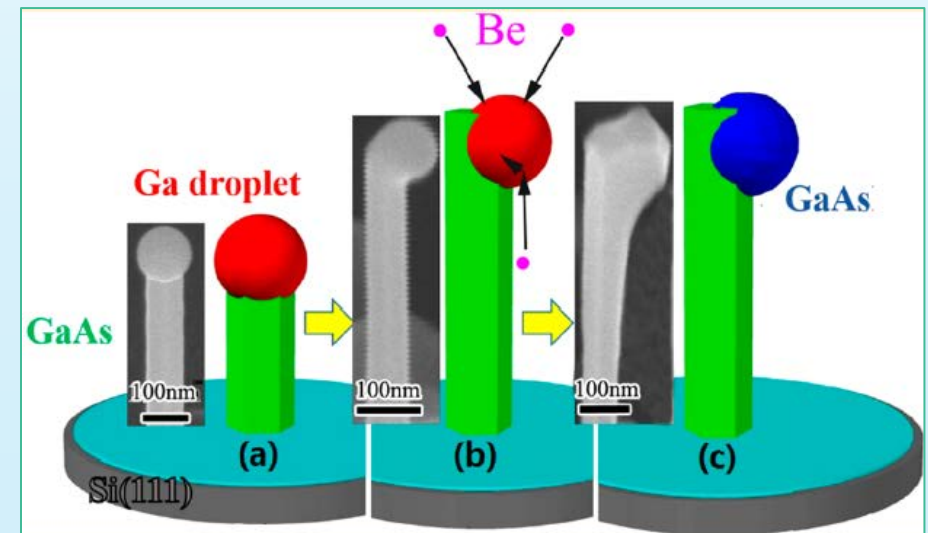
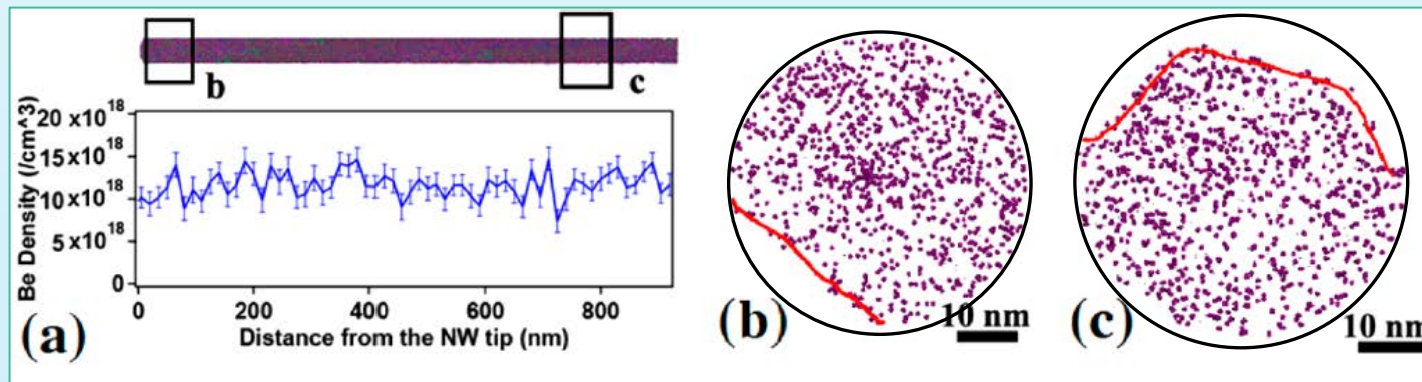
Controle da dopagem

A dopagem de nanofios é complexa por causa da fase líquida da deposição.

- O acúmulo de dopante pode causar falhas no crescimento.

Exemplo da dopagem com Be:

- Boa uniformidade ao longo do nanofio.
- Não há significativa segregação do dopante no centro ou no exterior do nanofio.
- Be substitui o Ga, formando dopagem efetiva.

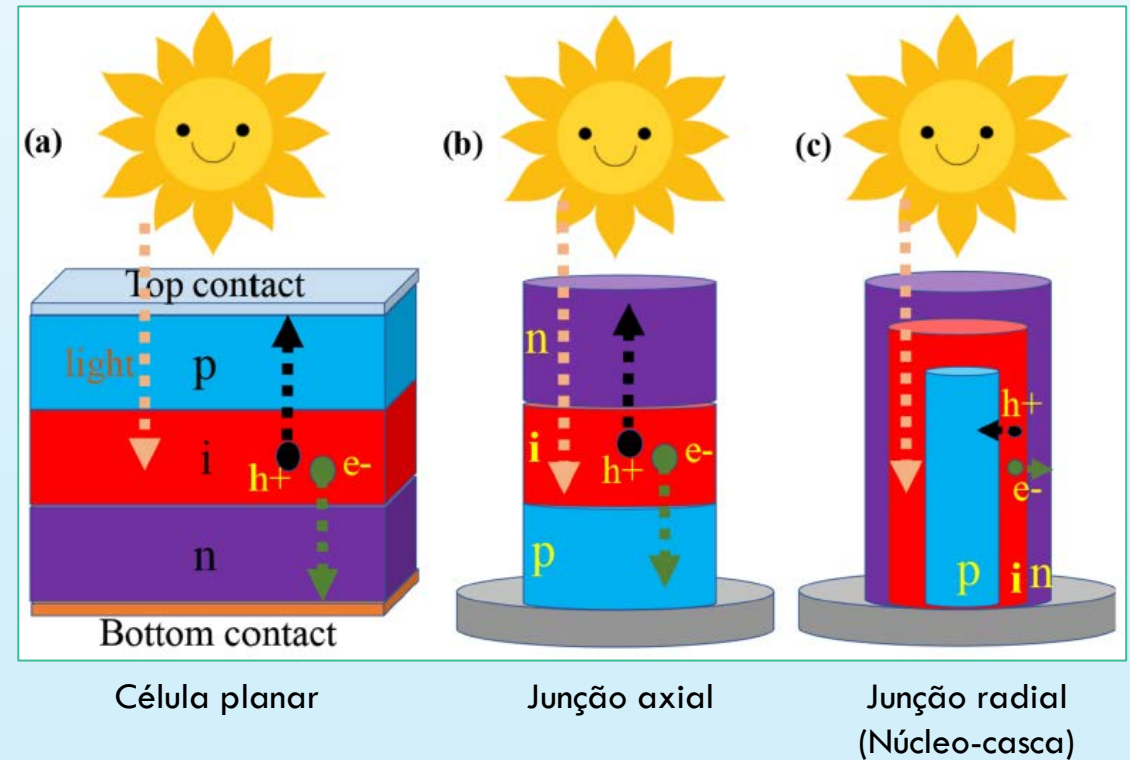


Crescimento de nanofios

Junções P-I-N

A junção p-i-n é a estrutura central das células solares.

- Separação e coleta dos portadores foto-gerados.
- Portadores afastados da região de depleção não contribuem para a corrente da célula solar.
- Nos nanofios do tipo núcleo-casca os portadores estão muito mais próximos da região de depleção.
 - Resulta em uma maior eficiência quântica.
 - Grande área de junção.
 - Não necessita de uma qualidade cristalina tão alta.



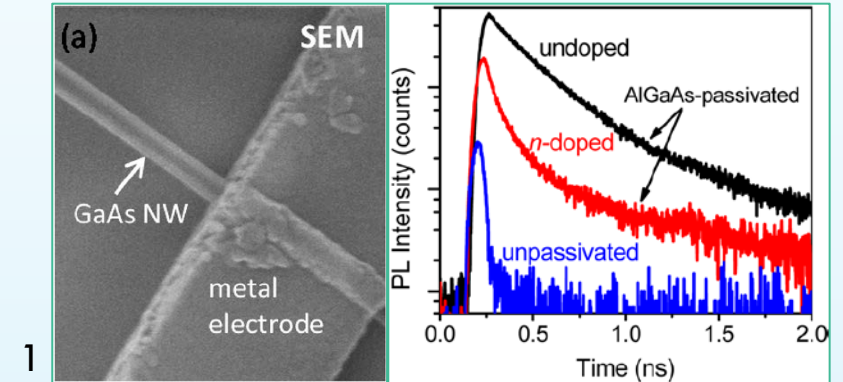
Crescimento de nanofios

Passivação da superfície

Nanofios apresentam uma alta densidade de estados de superfície.

- Armadilhamento de portadores.
- Formação de um contato não-ôhmico.
- Recombinação não radiativa.
- Redução na eficiência do dispositivo.

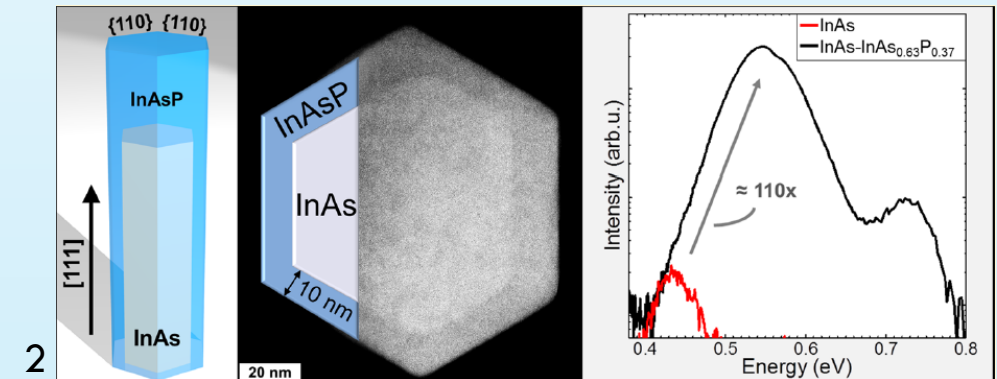
GaAs passivado com AlGaAs



Passivação da superfície

- Química, com soluções de sulfetos.
- Deposição *in situ* de materiais inorgânicos com parâmetro de rede casado.
 - AlGaAs
 - AlInP
 - InGaP

InAs passivado com InAsP



1: CHANG et al., "Electrical and Optical Characterization of Surface Passivation in GaAs Nanowires", Nano Letters, 2012

2: TREU et al., "Enhanced Luminescence Properties of InAs-InAsP Core-Shell Nanowires", Nano Letters, 2013

Índice

Introdução

- Desafios
- Vantagens

Crescimento de nanofios

- Modo de crescimento
- Preparação do substrato
- Uniformidade
- Composição
- Estrutura cristalina
- Dopagem
- Junção P-I-N
- Passivação da superfície

Células solares de nanofios

- Nanofios únicos
- Área estendida
- Redução de custos

Desafios atuais

Conclusões e perspectivas

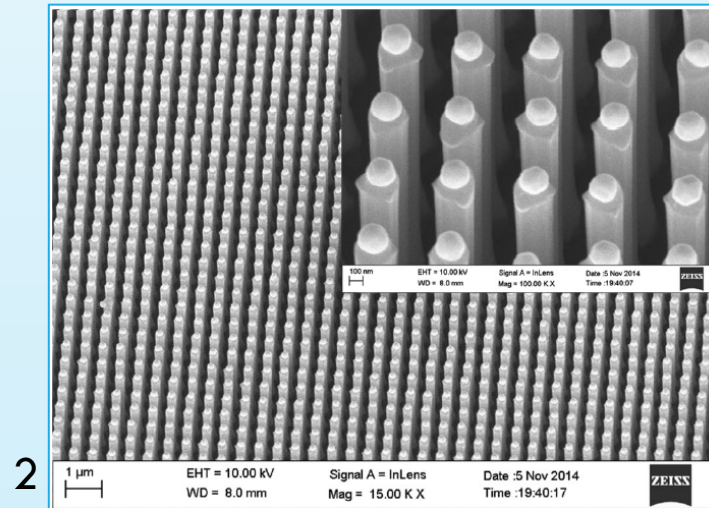
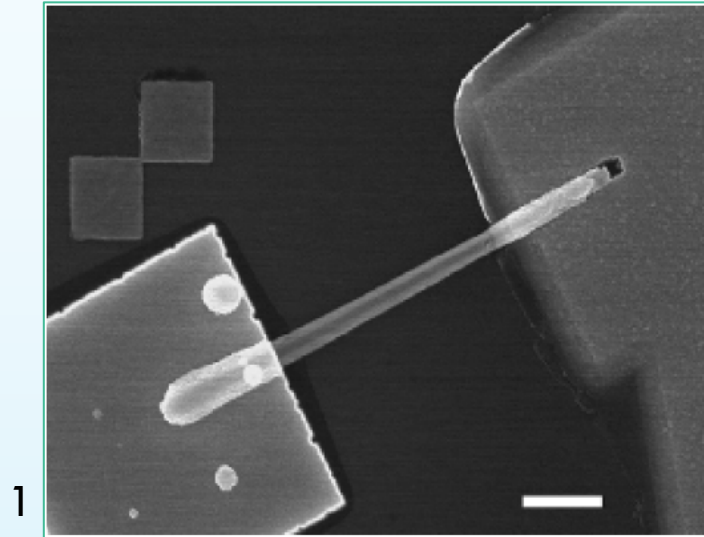
Células solares de nanofios

Nanofios únicos:

- Estudo das propriedades.
- Pesquisa.
- Detectores compactos para sistemas fotônicos.

Células de área estendida:

- Geração de energia solar.
- Fabricação ainda experimental.
- Estudos de aumento de escala.



1: HOLM et al., "Surface-passivated GaAsP single-nanowire solar cells exceeding 10% efficiency grown on silicon", Nature Communications, 2013

2: ABERG et al., "A GaAs Nanowire Array Solar Cell With 15.3% Efficiency at 1 Sun", IEEE Journal of Photovoltaics, 2016

Células solares de nanofios

Nanofios únicos

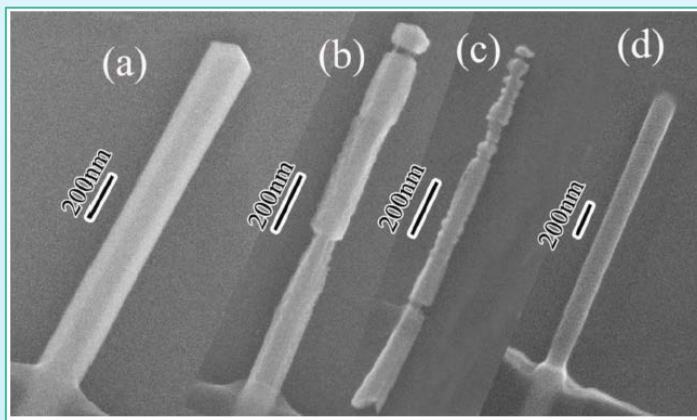
Um dos maiores desafios é fazer um contato ôhmico de alta qualidade.

- Dopagem e *annealing* são essenciais para evitar a formação de contato Schottky.

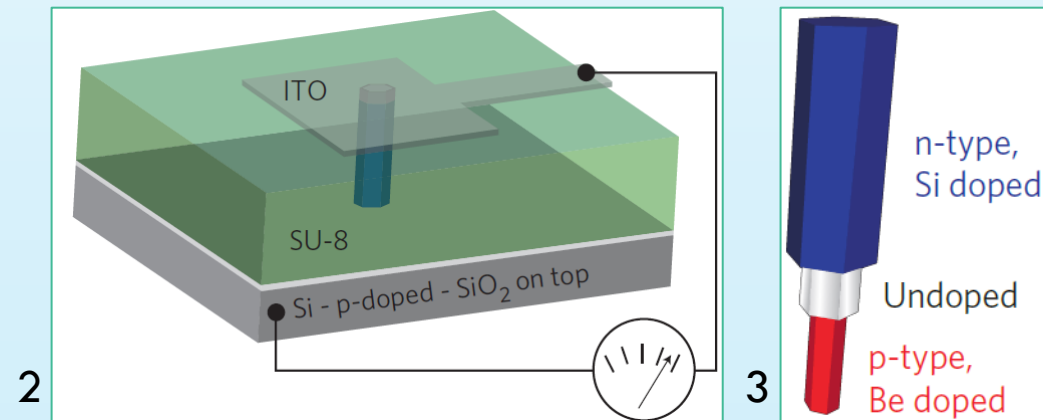
Em nanofios núcleo-casca, um dos eletrodos precisa ser conectado ao núcleo.

- Pode ser realizado por corrosão, porém é difícil de controlar.
- Crescimento seletivo sobre substrato dopado pode ser uma alternativa mais prática.

Corrosão com defeitos



Crescimento seletivo com nanofio na vertical



1: ZHANG et al., "Growth and Fabrication of High-Quality Single Nanowire Devices with Radial p-i-n Junctions", *Small*, 2019

2, 3: KROGSTRUP et al., "Single-nanowire solar cells beyond the Shockley–Queisser limit", *Nature Photonics*, 2013

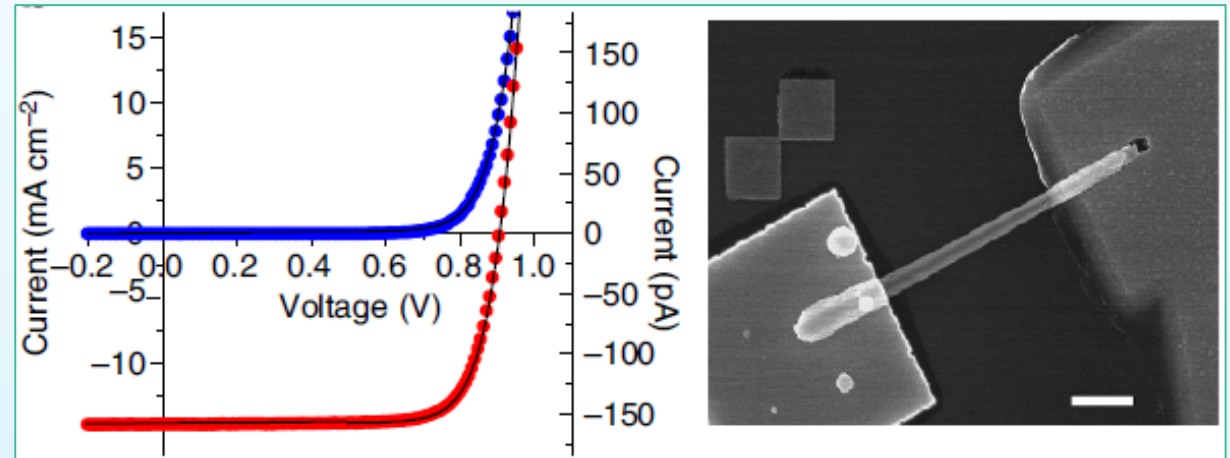
Células solares de nanofios

Nanofios únicos

Estudos de eficiência

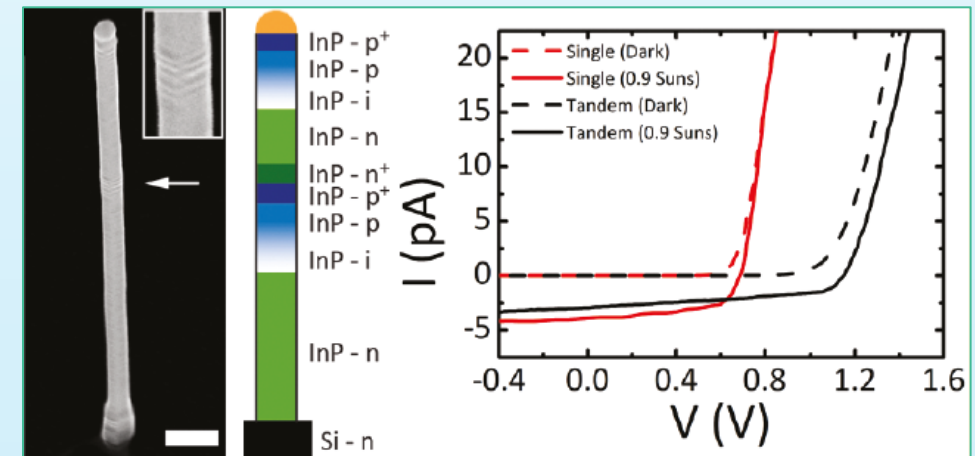
GaAsP núcleo-casca crescido em Si:

- $\eta \approx 10,2\%$
- Nanofio na horizontal.
- Contatos feitos por e-beam e deposição de metal.



InP axial, em tandem, crescido em Si:

- $\eta \approx 0,5\%$
- Aumento de 67% na V_{oc} da célula tandem, em relação à simples.



1: HOLM et al., "Surface-passivated GaAsP single-nanowire solar cells exceeding 10% efficiency grown on silicon", Nature Communications, 2013

2: HEURLIN et al., "Axial InP Nanowire Tandem Junction Grown on a Silicon Substrate", Nano Letters, 2011

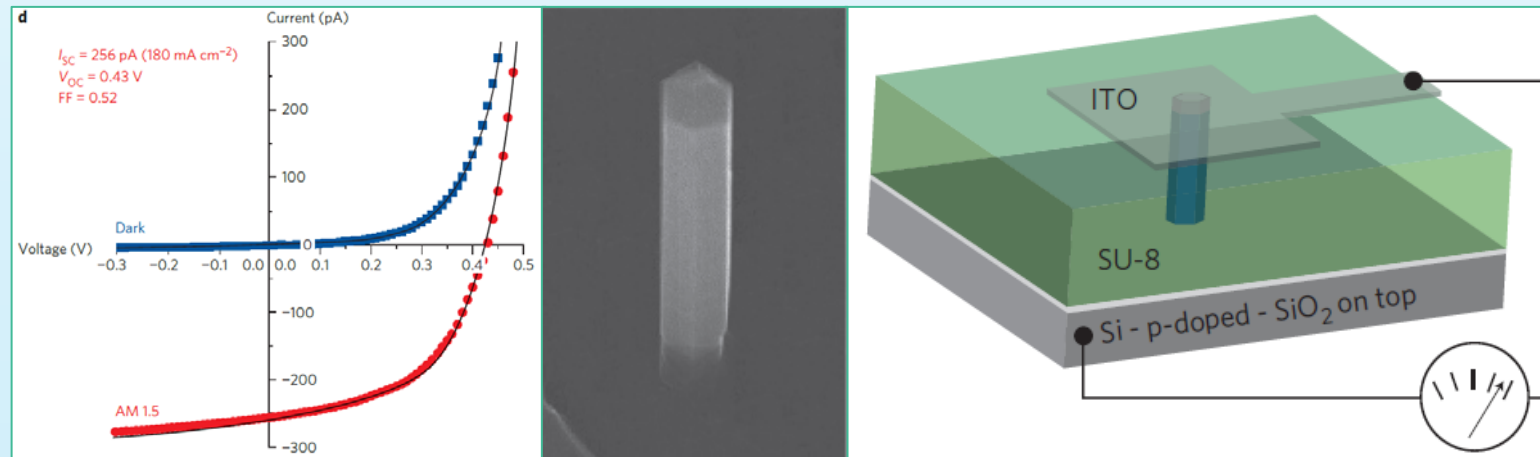
Células solares de nanofios

Nanofios únicos

Estudos de eficiência

GaAs núcleo-casca em Si:

- *40% de eficiência aparente.
- Luz absorvida em uma área maior que a projetada pelo nanofio.
- Absorção superior ao esperado, pela lei de Beer-Lambert.
- Equivalente à utilização de luz concentrada por um fator ≈ 12 .

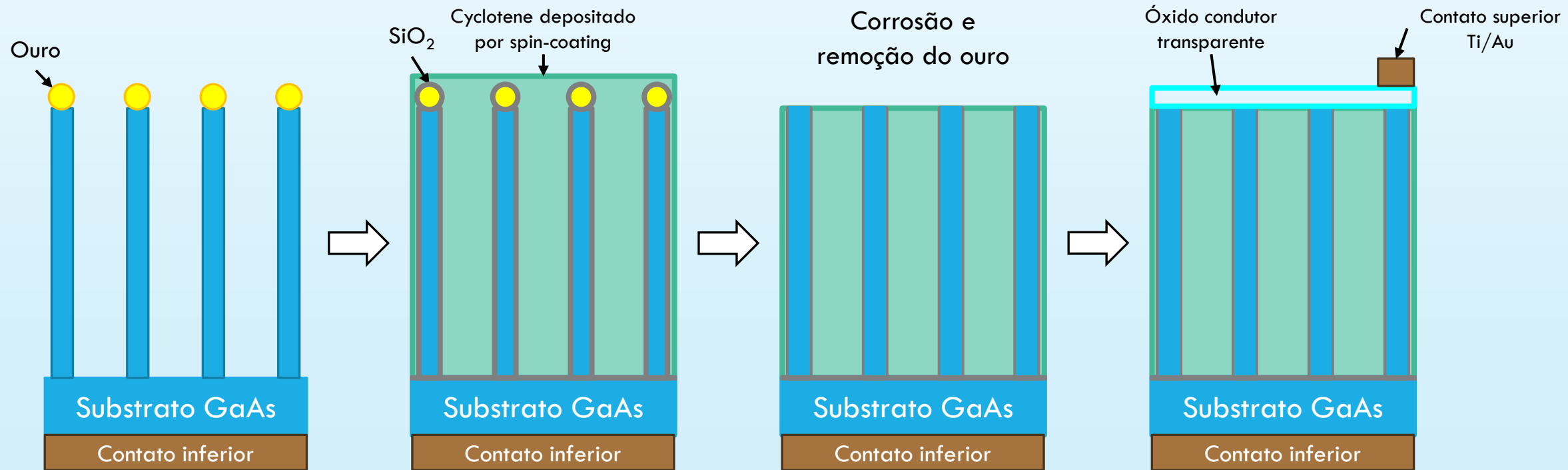


Células solares de nanofios

Área estendida

Para fabricar células solares de área estendida:

- Contatos no topo dos nanofios e no substrato.
- Eletrodo superior deve ser transparente.
- É necessário “planarizar” a floresta de nanofios, preenchendo o espaço entre fios com polímero.



Células solares de nanofios

Área estendida

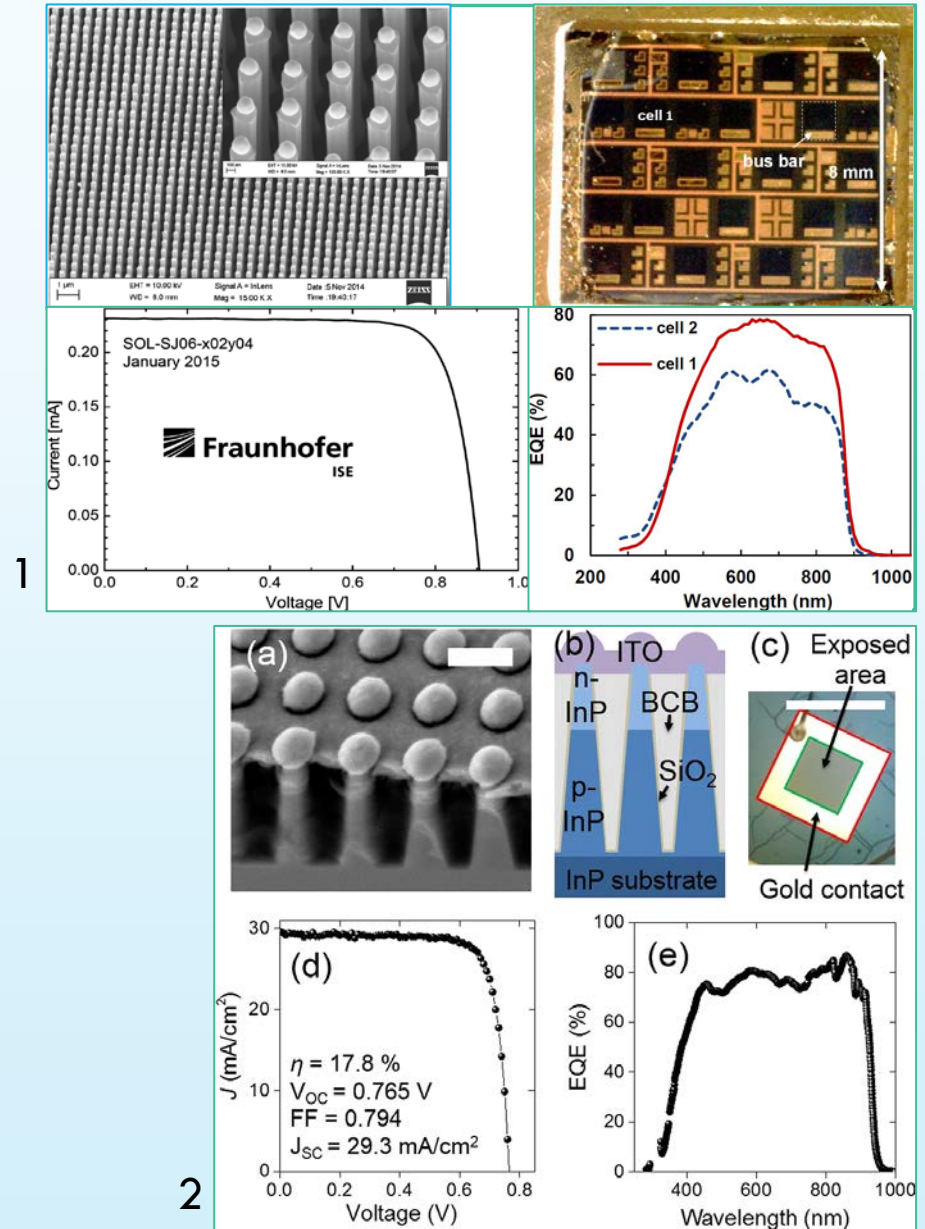
Estudos de eficiência

GaAs, nanofios crescidos em substrato com padrão de partículas de ouro.

- $\eta \approx 15.3\%$

InP, nanofios fabricados por corrosão “top-down”.

- $\eta \approx 17,8\%$
- Área exposta de $0,09 \text{ mm}^2 - 0,3 \times 0,3 \text{ mm}$.
- Hemisférios de ITO aumentam a absorção de luz.
 - Efeito de espalhamento Mie.



1: ABERG et al., “A GaAs Nanowire Array Solar Cell With 15.3% Efficiency at 1 Sun”, IEEE Journal of Photovoltaics, 2016

2: van DAM et al., “High-Efficiency NW SCs with Omnidirectionally Enhanced Absorption Due to Self-Aligned ITO Mie Scatterers”, ACS Nano, 2016

Células solares de nanofios

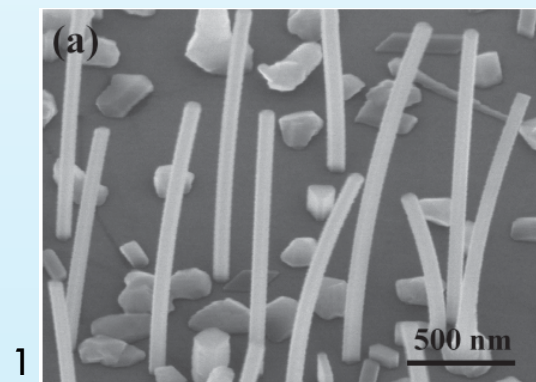
Redução de custos de fabricação

Células híbridas

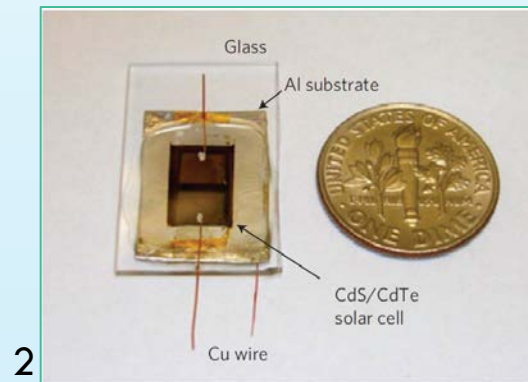
- Integração de polímeros orgânicos com nanofios semicondutores.

Substrato alternativos

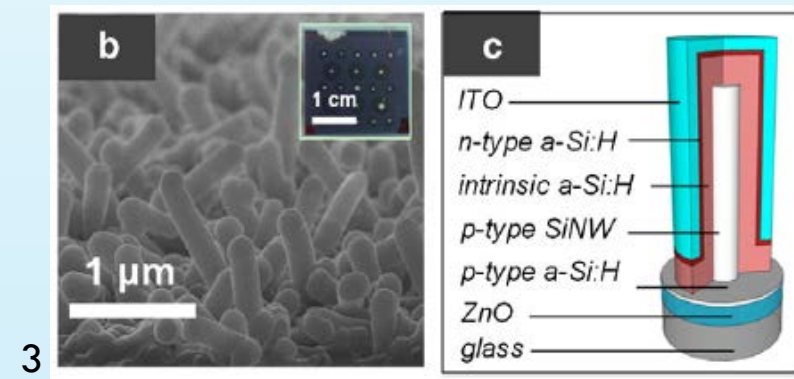
- Os substratos de Si ou materiais III-V são muito caros.
 - Reaproveitamento após remoção dos nanofios.
- O crescimento de nanofios em alumínio, grafeno ou vidro pode reduzir significativamente os custos.
 - Uso de substratos flexíveis.



1 InGaAs/InAs em grafeno



2 n-CdS em alumínio



3 Si em vidro

1: MOHSENI et al., "Monolithic III-V Nanowire Solar Cells on Graphene via Direct van der Waals Epitaxy", *Advanced Materials*, 2014

2: FAN et al., "Three-dimensional nanopillar-array photovoltaics on low-cost and flexible substrates", *Nature Materials*, 2009

3: O'DONNELL et al., "Silicon nanowire solar cells grown by PECVD", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012

Índice

Introdução

- Desafios
- Vantagens

Crescimento de nanofios

- Modo de crescimento
- Preparação do substrato
- Uniformidade
- Composição
- Estrutura cristalina
- Dopagem
- Junção P-I-N
- Passivação da superfície

Células solares de nanofios

- Nanofios únicos
- Área estendida
- Redução de custos

Desafios atuais

Conclusões e perspectivas

Desafios atuais

Baixo V_{OC} em junções radiais.

- É necessário otimizar sistematicamente as junções p-i-n.

Contato superior dos nanofios.

- Precisam ser mais transparentes e ter resistência mais baixa.

Otimização das dimensões e periodicidade da rede de nanofios.

- Inclui a otimização para estruturas tandem.

Estudo quantitativo da qualidade da passivação.

- Ainda é necessário entender como pode ser melhorada a passivação das superfícies dos nanofios.

Integração entre as recentes inovações em crescimento e fabricação.

Conclusões e perspectivas

A expectativa de alta eficiência e baixo custo atrai muitos pesquisadores ao desenvolvimento de células solares com nanofios.

- O campo de pesquisa ainda precisa amadurecer bastante.

Diversas maneiras de fabricar os nanofios estão sendo exploradas:

- Substratos com ou sem padrão.
- Estruturas cristalinas zinblende com pouquíssimos defeitos.
- Compreensão mais completa do mecanismo de passivação e dopagem

Eficiência $>10\%$ em nanofios únicos e $>17\%$ em células de área estendida.

Desenvolvimento de células tandem Si e III-V