

纳米线阵列高效太阳能转换的原理和研究进展

童中英^{1,2}, 谢天^{1,2}, 叶新辉^{1,2}, 夏辉², 李菊柱^{3,2}, 张帅君^{1,2},
姜新洋^{4,2}, 陈泽中^{1*}, 李天信^{2*}

(1. 上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;

3. 上海师范大学数理学院, 上海 200234;

4. 上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210)

摘要:首先从热力学角度讨论减少太阳能光伏结构效率损失,特别是光学熵损失的原理和途径,然后介绍半导体纳米线阵列在降低材料使用率的同时有效实现陷光和降低发射角的结构设计,其中由直径渐变纳米线形成的非周期阵列具有可见至近红外宽波段的导模共振陷光能力,同时极低的发射角大幅度地抑制了自发辐射引起的光子损失,成为有望突破 Shockley-Queisser 转换效率极限的光伏结构。

关键词:太阳能电池;可见至近红外;全向吸收;发射角限制;非均匀纳米线阵列

中图分类号:TK01 TM914.4 O43 **文献标识码:**A

Research progress on semiconductor nanowires for high efficiency solar energy conversion

TONG Zhong-Ying^{1,2}, XIE Tian^{1,2}, YE Xin-Hui^{1,2}, XIA Hui², LI Ju-Zhu^{3,2}, ZHANG Shuai-Jun^{1,2},
JIANG Xin-Yang^{4,2}, CHEN Ze-Zhong^{1*}, LI Tian-Xin^{2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. State Key Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

3. Mathematics and Science College, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China;

4. School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

Abstract: In this paper, a thermodynamic analysis on current photovoltaics is given within the Shockley-Queisser model. Then the latest progresses of designing semiconductor nanowire arrays are introduced to achieve effective light trapping and reduce emission angle. Among them, non-uniform nanowire arrays with gradient shapes hold both advantages of ultralow emission angle and light trapping, therefore which have attracted much research interest toward ultrahigh efficiency of solar energy conversion from visible to near-infrared wavelength.

Key words: solar cells, visible to near-infrared, omnidirectional absorption, emission angle limit, non-uniform nanowire arrays

PACS: 89.30.Cc, 05.70.-a, 72.40.+w, 52.25.Os, 42.25.Bs, 42.82.E

引言

21 世纪人类面临的挑战之一是从基于化石燃

料的能源系统向基于可持续和可再生资源的能源系统过渡^[1],在能源系统转换中,直接将太阳光转化为电能的太阳能电池将发挥核心作用. 自本世纪初

收稿日期:2019-04-03,修回日期:2019-06-06

Received date: 2019-04-03, revised date: 2019-06-06

基金项目:国家自然科学基金(11574336,61604158,91321311),上海市科委基础研究项目(18JC1420401)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (11574336,61604158,91321311), Shanghai Science and Technology Commission of Basic Research Project (18JC1420401)

作者简介 (Biography):童中英 (1992-),女,安徽芜湖人,硕士研究生,主要研究领域为可见至近红外宽波段光吸收优化. E-mail: tzy883721@163.com

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: txli@mail.sitp.ac.cn; zzhchen@usst.edu.cn

以来,光伏装机容量呈指数增长,在迅速下降的成本和效率提高的推动下,2018 年光伏发电量高达 136 TWh^[2]. 为了让光伏发电对能源结构优化做出更大贡献,不断提高光电转换效率,同时减少材料使用和降低成本十分重要. 如图 1 所示,通过使用热力学方法评估太阳能转换效能,光伏电池的效率损失可以归结为两个方面:约 58% 的能量损失和约 23% 的熵损失^[3]. 其中能量损失包括不可避免的卡诺循环损失、光的不完全吸收以及光生载流子的热能化损失;熵损失包括吸收和发射时产生的固有光子损失、自发辐射引起的非互易性光损失、缺乏角度限制引起的自发辐射光子损失、不完全陷光的光损失和非辐射激子复合导致的量子效率损失. 40 多年来光伏效率的提升一直得益于对半导体光伏结构电子层面的优化. 例如:通过减少材料电子缺陷密度以抑制光生载流子的热能化损失,以及通过采用多级的能带结构减少带隙与电子-空穴准费米面劈裂的差距,光伏实现了单结 28.9% 和多结 38.8% 的高效率^[4]. 现在,针对熵损失机制,一个关键并且有着巨大潜力的挑战是更好地管理太阳能电池内部的光. 如果能系统地解决当前光伏发电的热力学效率损失,再结合新兴的材料制造方法,将允许开发效率在 50% ~ 70% 范围内的超高效太阳能电池.

最近几年,通过结构设计,对亚波长光学元件,如微光子抛物面光导向器、平面超材料光导结构和纳米线阵列结构^[5-8]等进行光管理,可以将任何自发辐射发射的光子重新引导回对应的太阳光入射立体角范围内. 其中,纳米线阵列还能通过激发多种共振模式来提高电池内部的光学浓度^[9-10]. 此外,高纵横比的纳米线阵列也能将光吸收和载流子收集分解成正交的空间方向,这提高了在载流子扩散长度短的材料中的载流子收集能力^[11-16]. 且它们还通过径向应变松弛放宽了晶格匹配要求,从而在更便宜的晶格失配的衬底上也能实现高质量单晶纳米线的生长^[17-18]. 这些优势使得基于纳米线阵列结构的太阳能电池成为近年来的研究热点. 本文的第一部分将分析太阳能光伏结构的熵损失机制,以及纳米结构通过光管理减少相应熵损失的方案. 第二部分首先介绍通过半导体纳米线阵列的结构设计形成导-共振模式的陷光效应,实现对光吸收和发射角的控制. 然后介绍能够涵盖可见和近红外波段光能转换的纳米线阵列结构:通过锥形结构或多级纳米线结构,以及非均匀、非周期排列纳米线阵列来实现增加共振模式数量和拓宽共振吸收的波长范围.

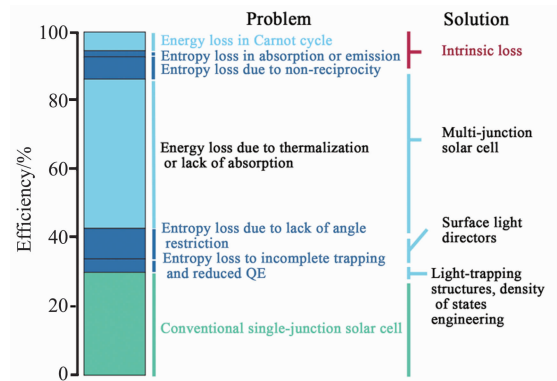


图 1 太阳能转换中的热力学损失. 对于传统的单结太阳能电池,实现的最大效率为 28.3% (以绿色表示). 浅蓝色表示与能量相关的损失,深蓝色表示与熵相关的损失,减少能量和熵损失问题的解决方案列在右栏中. 引自文献^[3]

Fig. 1 Thermodynamic losses in solar-energy conversion. The maximum efficiency realized for a conventional single-junction solar cell is 28.3% (indicated in green). Light blue bars indicate energy-related losses and dark blue bars indicate entropy-related losses. The solutions to reducing the energy- and entropy-loss problems are listed in the right-hand column. From Ref. ^[3]

1 太阳能光伏结构的热力学效率分析

1961 年, Shockley 和 Queisser 基于开路条件下器件的光子吸收和发射的细致平衡原理,提出一个用于确定半导体 p-n 结太阳能电池极限效率的理论框架^[19]. 该方法表示,假设每个吸收光子产生一个电子-空穴对,在完全光吸收和不考虑非辐射复合的理想情况下,对于传统几何光学下具有光谱优化带隙的太阳能电池 ($E_g = 1.4$ eV, 接近 GaAs 的带隙),可实现的最大效率为 33%,这就是我们熟悉的 Shockley-Queisser 限制. S-Q 模型为这些年中光伏器件取得的许多进步奠定了理论基础,然而,为了达到更高的功率转换效率,必须寻求新的途径突破这个限制. 近年来,人们详细分析了该模型下光伏发电的热力学损失,并从中寻求进一步提升效率的机遇.

众所周知,最大化开路电压是实现光伏电池高转换效率的关键. 在 S-Q 模型的热力学分析中,光伏电池的开路电压 V_{oc} 可由式(1)计算得出^[3]:

$$V_{oc} = E_g \left(1 - \frac{T}{T_{sun}}\right) - kT \left[-\ln(QE) + \ln\left(\frac{4n^2}{I}\right) + \ln\left(\frac{W_{emit}}{W_{sun}}\right) \right] \quad (1)$$

其中, E_g 为带隙能量, T 为电池温度, T_{sun} 为太阳温度, QE 为量子效率, n 为折射率, I 为光浓度因子, Ω_{emit} 为自发辐射光子的发射立体角, Ω_{sun} 为太阳光入

射立体角. 公式右边第一项表示光子能量的转换, 它包括基于卡诺定理的 5% 的热力学损失, 以及考虑通过光子自发辐射而不是黑体辐射引起的 7% 的能量损失. 还需要说明的是, 为了保证电能向外电路的高效传输, 太阳能电池的实际工作电压比估算的开路电压低约 100 meV.

式(1)右侧方括号中的第一项表示非辐射激子复合引起量子效率下降的损失, 这是由晶体缺陷, 杂质和电池内部及表面处的其他载流子陷阱引起的. 通过材料质量的不断改进, 光电量子效率的提升可以直接转化为更高的开路电压.

式(1)方括号中的第二项和第三项提供了减少开路电压熵损失的机会. 其中, 第二项描述了太阳能电池内部不完全陷光的影响, 这对于能量接近半导体带隙 E_g 的光的充分吸收尤为重要. 第三项反映了半导体中自发辐射对光子吸收和再辐射的熵增加. 从此公式可以看出, 如果能使电池内部光浓度因子 I 达到或超过 $4n^2$; 同时通过光子结构的设计限制光伏电池自发辐射的发射角 Ω_{emit} , 使其接近太阳光的入射立体角 Ω_{sun} , 太阳能电池的效率有望突破 S-Q 极限. 近年来, 基于半导体纳米线阵列的太阳能电池结构为这个方案的实现提供了可行性途径.

1.1 减少不完全陷光的熵损失

太阳能电池将光能转换为电能的第一步是将尽可能多的光限制在电池内部, 因此, 陷光能力对太阳能电池的效率有着很大的影响. 例如, 平面太阳能电池内部没有光陷阱, 光浓度因子恒为 1, 这导致了 100 mV 的开路电压损耗. 通过在平面太阳能电池表面形成金字塔结构表面纹理, 能使光在电池内部得到多重内反射, 从而增强光浓度. 对于经典几何光学极限中具有各向同性发射的太阳能电池, 可实现的最大光浓度是 $4n^2$ 的 Yablonovitch 极限^[20], 此时不完全陷光可能形成的熵损失将被消除掉; 而纳米结构的光伏材料可以使得光浓度因子在一定的光谱范围内超出 $4n^2$ 限制^[9-10], 此时, 传统的几何光学限制被打破, 需要通过波动光学来建立新的限制^[21].

以包含半导体纳米线的光伏结构为例, 如图 2 所示, 它提供了多种共振模式来实现对入射光的局域效应^[22]. 图 2(a) 在纳米线中激发六极对称的光学共振模式 (Mie resonance modes), 在薄膜层中激发导—共振模式 (guided resonance modes). 图 2(b) 在薄膜层中出现了法布里—珀罗驻波共振模式 (Fabry-Perot standing-wave resonance modes), 它是由薄膜的上表面和金属背反射器之间的光约束产

生. 图 2(c) 硅层中出现了导—共振^[23], 因为周期性纳米线阵列可以充当确保正常入射平面波与硅层中波导模式相位匹配耦合的光栅, 所以光场分布显示出周期性强度变化, 这是导—共振模式的特征. 当入射光被重新导向到作为陷光层的纳米线阵列时, 在图 2(d) 中还出现了一些不同的共振^[24], 从而在陷光层中激发出横向传播的波, 这些模式延伸到下面的半导体层中, 形成增强吸收. 上述共振模式为高效率的陷光设计提供了多种可行的途径.

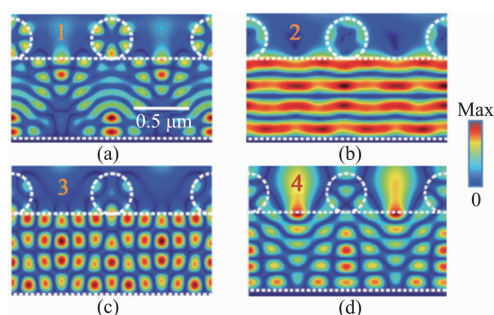


图 2 薄膜光伏电池中多种共振模式激发引起的吸收增强, 其中电池由金属背反射器、1 μm 厚结晶硅薄膜和周期性结晶硅纳米线阵列组成, 图中白色虚线表示结晶硅的结构. (a) $\lambda = 880 \text{ nm}$, 垂直入射, 显示光学共振模式与导—共振模式的混合激发; (b) $\lambda = 1031 \text{ nm}$, 入射角为 28° , 显示法布里—珀罗共振模式的激发; (c) $\lambda = 946 \text{ nm}$, 垂直入射, 显示硅层中导—共振模式的激发; (d) $\lambda = 1011 \text{ nm}$, 垂直入射, 显示出一种不同的共振, 使得在陷光层中激发横向传播的波. 引自文献^[22]

Fig. 2 Absorption enhancement caused by the excitation of multiple optical resonance modes in a thin PV cell. It shows a 1- μm -thick c-Si film with a perfect back mirror and a light-trapping layer consisting of a periodic array of c-Si nanowires (NWs) on the top surface. The dashed white lines outline the c-Si structure. (a) $\lambda = 880 \text{ nm}$, normal incidence, showing the excitation of a mixture of a Mie resonance with a guided resonance; (b) $\lambda = 1031 \text{ nm}$, 28° angle of incidence, showing the excitation of a Fabry-Perot resonance; (c) $\lambda = 946 \text{ nm}$, normal incidence, showing the excitation of a guided resonance in the Si layer; (d) $\lambda = 1011 \text{ nm}$, normal incidence, showing a diffracted resonance by which a laterally propagating wave is excited in the light-trapping layer. a-d, From Ref. ^[22]

1.2 减少自发辐射热力学熵损失

太阳能电池在吸收光子的同时, 其自身会通过发射光子的形式向外辐射热量. 通常太阳能电池结构自发辐射光子的立体角 Ω_{emit} 远大于太阳光的入射立体角 Ω_{sun} , 立体角之间的极大差距最高可导致室温下 315 mV 的开路电压损失. 通过结构设计减小 Ω_{emit} , 可以提高辐射光子的再利用率, 改变发射和吸收的方向性以改善太阳能电池的开路电压已在实验中得到证实^[25-29].

传统平面太阳能电池减少开路电压熵损失的最常用方法是通过增加背反射器及使用聚光结构. 我们知道, 对于传统平面太阳能电池, 吸收立体角 Ω_{abs} 对应于光的入射立体角, 即 $\Omega_{\text{abs}} = \Omega_{\text{sun}} = 2\pi(1 - \cos(\theta_s)) = 6.82 \times 10^{-5} \text{ sr}$ (θ_s 为太阳光入射角), 而 $\Omega_{\text{emit}} = 4\pi$, 增加背反射器可将 Ω_{emit} 减小到 2π ^[30]. 为了更进一步提高开路电压, 可以增加聚光结构, 把分散的太阳光利用光学原理聚集到平面太阳能电池表面, 使吸收立体角超过入射光立体角并接近电池的发射立体角(图 3(a)), 然而聚光结构将增加电池系统的复杂性和成本.

事实上, 经过合理设计的半导体纳米线阵列结构也能获得与聚光结构相同的效果. 如图 3(b) 所示, 通过增大 Ω_{abs} 或减小 Ω_{emit} 以试图实现 $\Omega_{\text{emit}} = \Omega_{\text{abs}}$, 可以减少熵产生. 从器件的角度来看, Ω_{abs} 与光产生的电流密度 J_L 正相关, 且 $J_L = I_L/A$, 而 Ω_{emit} 与反向饱和电流密度 J_R 正相关, $J_R = I_R/A$, 其中, I_L 为光电流, I_R 为暗电流, A 为电池的面积. 因为光伏器件的开路电压取决于光电流 I_L 与暗电流 I_R 之间的比率, 因此增加 Ω_{abs} 与降低 Ω_{emit} 对开路电压具有相同的影响.

根据 Kirchoff 定律, 太阳能电池的发射率和吸收率在热平衡方面是相等的^[30-31]. 传统的平面太阳能电池可以吸收来自所有方向的入射光子, 因此向所有方向发射光子(图 3(c)). 增加背反射器可以减少电池背面的发射(图 3(d)), 且对入射光的吸收没有影响, 即光电流不变, 但暗电流减少(注: 光电流可能会由于低吸收或较薄材料中的路径长度增加而略有增加, 导致开路电压小幅度增加). 而理想的纳米结构仅允许电池在对应于太阳光入射角度范围内吸收和发射(图 3(e)). 这些器件的电流-电压特性表明(图 3(f)), 与传统平面器件相比, 增加背反射器的效率提高了约 2%, 理想纳米结构的效率提高了约 11%, 从而单 p-n 结光伏器件实现约 42% 的超高效率^[8].

综上, 从减少熵损失的角度, 提升太阳能电池效率主要有以下两个方面: 首先, 尽可能多地将光局域在电池内部, 提高光浓度因子, 减少不完全陷光产生的熵损失; 其次, 限制光伏电池自发辐射的发射角, 使其接近太阳光的入射立体角, 提高自发辐射光子的再利用率. 传统的平面电池采用金字塔表面纹理来陷光, 使用聚光结构来限制发射角, 然而, 宏观表面纹理结构需要的硅厚度接近 300 μm , 聚光结构也将增加电池系统的复杂性和成本. 半导体纳米线阵

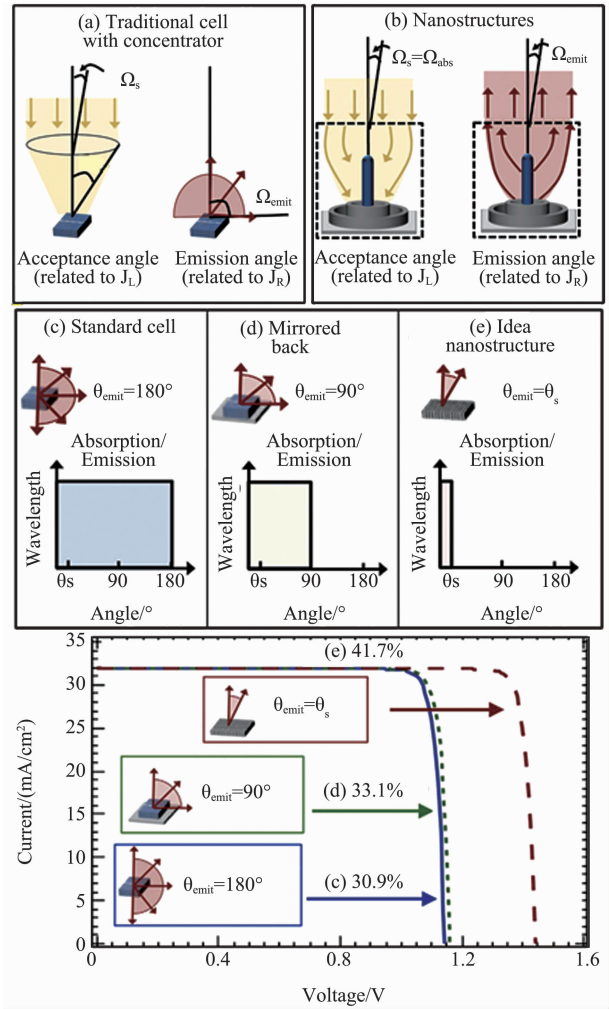


图 3 半导体纳米线阵列结构可以减小吸收角和发射角之间的差距, 使器件实现 >40% 的功率转换效率. (a) 具有聚光结构的传统平面太阳能电池能增加吸收角 Ω_{abs} 以接近发射角 Ω_{emit} , 从而减少由它们的失配引起的熵损失; (b) 同样, 纳米结构太阳能电池也可以降低 Ω_{abs} 和 Ω_{emit} 之间的差异; (c)-(e) 分别为传统平面太阳能电池、具有背反射器的平面太阳能电池和理想的纳米结构太阳能电池的吸收和发射角; (f) 对应于三种结构(c-e)的 I - V 曲线, 显示开路电压的增加是源自发射角逐渐趋近于吸收角. 引自文献[8]

Fig. 3 Semiconductor nanowire arrays (NWAs) can reduce the mismatch of angles between absorption and emission, which results in an ideal PV nanostructure achieving >40% power conversion efficiency. (a) A traditional planar solar cell with concentrator increases Ω_{abs} to approach Ω_{emit} , thus reducing the entropy generation caused by their mismatch; (b) Similarly, a nanostructured solar cell can reduce the difference between Ω_{abs} and Ω_{emit} ; Emission and absorption for (c) slab without back reflector, (d) slab with back reflector, and (e) ideal nanostructured cell; (f) I - V curves corresponding to the three structures, shows the increased V_{oc} as $\theta_{\text{emit}} \rightarrow \theta_s$. (a)-(f), From Ref. [8]

列结构为最小化热力学损失的光管理方法提供了一个新的方案, 它通过激发多种共振模式来局域光, 同

时限制吸收角和发射角,实现 $\Omega_{\text{emit}} = \Omega_{\text{abs}} = \Omega_{\text{sun}}$. 计算表明,基于纳米结构的单 p-n 结太阳能电池的效率理论上可以达到 41.7%.

2 半导体纳米线阵列的光管理

半导体纳米线阵列的光管理是通过调整纳米线几何参数来实现的. 首先,纳米线阵列中的光学共振模式强烈依赖于纳米线直径,而较少依赖于纳米线的周期和长度^[32-35],表明这些模式是单个纳米线所固有的,并且报道指出,它们源于单个纳米线中的 HE_{1q} 共振模式^[35-37],改变纳米线的直径将导致共振波长的变化^[38-41]. 其次,纳米线阵列的周期在相邻纳米线之间的耦合也起着重要作用^[35,42-43],它控制光学耦合的主导模式从单纳米线的泄漏模式(leaky modes)到阵列结构的光学布洛克模式(photonic bloch modes)的转变^[35,44]. 利用后者的共振耦合效应,不仅能显著增强吸收,还能有效地抑制垂直于纳米线轴向的偶极子发射^[44-45]. 本节首先介绍尺寸均匀的周期纳米线阵列光学共振模式,并提出适用于单结太阳能电池的最优结构参数. 为了实现对纳米线光伏结构发射角的控制,同时拓展太阳光共振吸收波长至近红外波段,本节的第二部分介绍非均匀尺寸和随机半导体纳米线阵列的研究进展.

2.1 均匀尺寸纳米线阵列

半导体纳米线可以看成半径在几十到几百纳米、长度在几到几十微米的电介质圆柱体. 当光从纳米线顶部照射时,由于直径比波长小的多,纳米线和周围环境较大的折射率之比,会将光限制在光传播方向(z 方向)和至少一个横向方向(x 和/或 y 方向)上. 当纳米线的尺寸和形状合适时,会在纳米线内部激发光学共振模式,这些共振模式的强度与金属纳米结构中的共振模式相似^[46]. 它们也出现在深亚波长结构(~ 10 nm)中,并且已经使纳米级光电器件的性能得到改善,这些器件可以密集地集成到类似尺寸的半导体电子元件上^[47]. 在太阳能电池结构中,如果使用纳米线阵列作为激活区,可以通过激发局部光学共振模式、导-共振模式和反射共振模式来增强吸收,光被吸收或散射的方式取决于局部光学共振模式的性质. 在陷光层的设计中,对不同类型的局部光学共振模式进行分类并区分它们对光吸收的贡献程度是十分重要的.

纳米线的局部光学共振模式可以按照 Gustav Mie^[46] 采用的麦克斯韦方程方法来分析. 使用适当的边界条件求解麦克斯韦方程^[48],共振模式的激发

发生在半径为 a 的无限长介电圆柱体中^[47]:

$$\left(\frac{1}{\kappa^2} - \frac{1}{\gamma^2}\right)^2 \left(\frac{\beta m}{\alpha}\right)^2 = \kappa_0^2 \left(n^2 \frac{J'_m(\kappa a)}{\kappa J_m(\kappa a)}\right) - n_0^2 \frac{H'_m(\gamma a)}{\gamma H_m(\gamma a)} \times \left(\frac{J'_m(\kappa a)}{\kappa J_m(\kappa a)} - \frac{H'_m(\gamma a)}{\gamma H_m(\gamma a)}\right), \quad (2)$$

其中, γ 和 κ 分别为纳米线外部和内部横向波矢量, n_0 和 n 分别为纳米线外部和内部的折射率, β 和 k_0 是沿纳米线轴向和自由空间的波矢, J_m 和 H_m 是 m 阶第一类贝塞尔函数和第二类修正贝塞尔函数,上标符号表示相关参数的微分.

当入射光垂直于纳米线轴线照射时, $\beta = 0$, $n_0 = 1$,此时,根据式(2),纳米线中激发的模式仅为横磁模式(transverse-magnetic modes, 电场平行于纳米线轴向方向)和横电模式(transverse-electric modes, 电场垂直于纳米线轴向方向). 它们分别用 TM_{pq} 和 TE_{pq} 来表示,其中 p 为方位模式数,表示纳米线周围的有效波长数; q 是特征值方程的第 q 个根,它对应于径向模式数,即纳米线内径向场最大值的数量, p 和 q 均为整数. 图 4(a) 示出了由纳米线激发的几个最低阶横磁模式(横电模式基本与横磁模式相同). 在分析纳米线的散射特性时,将纳米线视为微米级圆柱谐振器,这些谐振器通过来自周边的多个全内反射来捕获循环轨道中的光(回音壁模式),因此,只要有 p (p 为整数) 个波长与圆柱形纳米线的周长进行匹配,就会发生共振. 并且,局部光学共振模式不限于在完美的圆柱形纳米线中激发,它是高折射率纳米结构的一般特征^[13]. 图 4(b) 给出了不同横截面形状的纳米线在共振波长处的场强分布,可以看出,这些形状的纳米线中也出现了两个场强最大值,类似于圆柱形纳米线中的 TM_{11} 模式. 此外,这些共振模式可以在任何半导体材料(如 Si、GaAs、CdTe 和 CIGS 等^[13]) 以及透明氧化物^[24] 中激发,即使是高折射率结构中的纳米级空隙也可以提供用于陷光目的的共振^[49],这些共振的普遍发生展现了在材料选择和合成方法上的巨大灵活性.

在光伏应用中,入射光从纳米线顶部照射是我们主要关注的,此时,入射光经过衍射变为泄漏模式^[39]. 由于纳米线的亚波长尺寸,它仅能激发少量泄漏模式,这些模式通常是电磁场分量 H_z 和 E_z 的混合,可以用 HE_{pq} 和 EH_{pq} 分别表示横磁和横电主导的模式(p 和 q 的定义与前面一致). 对于在 x 方向上电场偏振的入射光,电场关于 yz 平面反对称,因此只有关于 yz 平面反对称或者没有方位角对称性的模式才能与该入射光耦合. HE 模式具有方位角

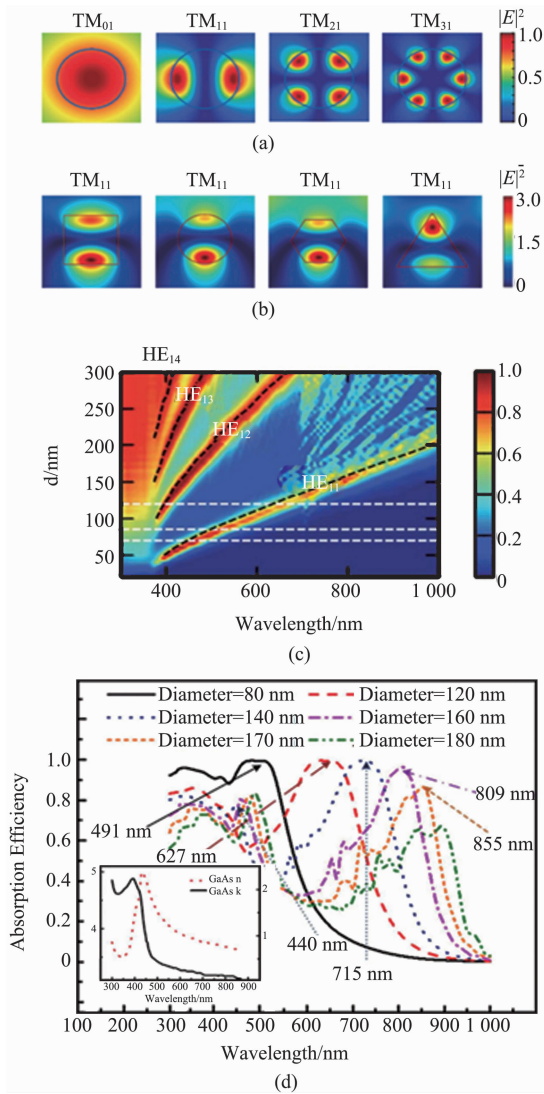


图4 纳米线内部激发的不同光学模式及其对光吸收的贡献。(a) 纳米线激发的最低阶横磁模式($p=0, 1, 2$ 和 3 , 从左到右示出); (b) 不同横截面形状的纳米线内部的电场分布, 入射光选择由纳米线上方的横磁照射, 激发波长为 $p=1$ 的共振波长; (c) 纳米线激发的 HE_{1q} 模式的共振波长和纳米线直径函数的吸收等高线图; (d) GaAs NW 阵列的吸收效率随着入射波长的变化而变化, FR 为 0.05 , 插图显示了 GaAs 的复折射率; 引自文献[47, 13, 39, 40]

Fig. 4 Different optical resonance modes excited inside the nanowires and their contribution to light absorption. (a) Lowest-order transverse magnetic optical modes ($p=0, 1, 2, 3$, shown from left to right) supported by subwavelength high-refractive-index nanocylinders; (b) Electric field distributions inside the nanowires of different cross-section shapes for transverse magnetic illumination from above. The excitation wavelength was chosen to drive an $p=1$ resonance; (c) Contour plot of absorption as a function of photon wavelength and nanowire diameter for vertical NWAs; (d) Absorption efficiency of GaAs NW arrays change with incident wavelength with FR of 0.05 and the insets illustrate the complex refractive index for GaAs. From Ref. [47, 13, 39, 40]

数 $l=p-1$, EH 模式具有 $l=p+1$ [48], 所以, 在垂直纳米线所提供的泄漏模式中, 只有无方位角变化的 HE_{1q} 模式能增强光吸收 (如图 4(c) 所示). 其中, HE_{11} 通常被采纳为纳米线阵列共振吸收峰的模式 [38-41], 图 4(d) 显示随着纳米线直径的增加, 共振吸收峰值在长波处 ($\lambda > 700$ nm) 逐渐降低, 且共振波长发生了明显的红移演变. 对于直径大于 120 nm, 开始出现第二吸收峰, 即 HE_{12} 模式. 这是因为在自由空间平面波的波前受到高折射率纳米线阵列的干扰, 在波矢中引入横向分量, 使入射光耦合到泄漏模式中. 以上对于单根纳米线和具有极低填充比的 (filling ratio: FR = 0.05) 纳米线阵列的模式分析表明, 由直径主导的低阶共振模式可以增强纳米线对特定波长入射光的吸收.

由于纳米线中的泄漏模式仅与直径有关, 因此由纳米线组成的周期阵列可以满足光伏器件利用超薄吸收区实现高效光电转换的要求. 图 5(a) 示出了由直径 D , 周期 P 和长度 L 的纳米线组成的纳米线阵列示意图. 图 5(b) 显示在固定填充比 (直径 D 与周期 P 的比值: D/P) 时, 不同直径纳米线阵列在 $300 \sim 900$ nm 的吸收谱. 可以看出, 在短波长处纳米

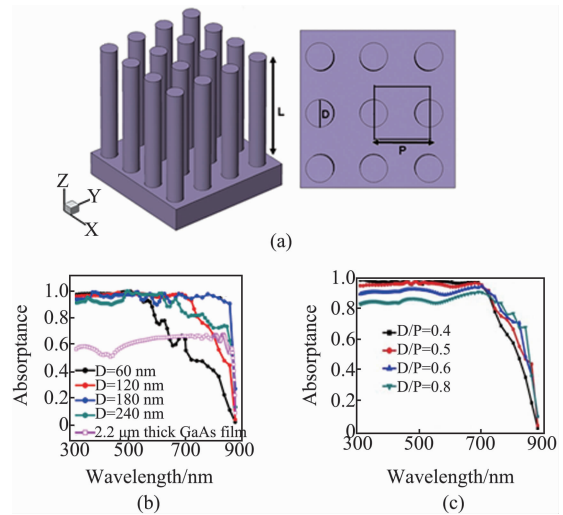


图5 固定填充比和固定直径下纳米线阵列的吸收谱。(a) 周期性纳米线阵列结构示意图; (b) 固定填充比 $D/P=0.5$ 时, 不同直径纳米线阵列的吸收谱; (c) 固定直径 $D=120$ nm 时, 不同填充比下纳米线阵列的吸收谱; 引自文献[50]

Fig. 5 Absorption spectra of NWAs at fixed filling ratios and fixed diameters. (a) Schematic drawing of the periodic NWAs structure; (b) Absorbance of NWAs with different diameters varied from 60 to 240 nm under the fixed filling ratio of 0.5 ; (c) Absorbance of NWAs with different filling ratios varying from 0.4 to 0.8 under the fixed diameter of 120 nm. From Ref. [50]

线阵列的吸收效率随着直径的增加而略有下降,这归因于大直径纳米线的顶端反射增加.在长波长处,具有较大直径的纳米线能激发更多泄漏模式,从而耦合更多的光,所以当纳米线的直径从 60 nm 增加到 180 nm 时,阵列的光吸收显著增强.当直径进一步增加到 240 nm 时,由于顶端反射和长波长处场强的下降,纳米线阵列的吸收率反而降低.另外,纳米线阵列的周期对相邻纳米线之间的耦合也有很大影响,图 5(c) 显示在固定直径下具有不同填充比的纳米线阵列的吸收谱.在波长 $\lambda < 700$ nm,较大的填充比使得大部分光不能进入相邻纳米线的间隙,只能在纳米线顶端反射掉,所以吸收率随着填充比的增加而减小.在 $\lambda > 700$ nm,小填充比纳米线阵列的吸收不足导致显著的衬底反射和透射,因此吸收率随着填充比的增加而增加.

纳米线阵列的自发辐射发射角也与纳米线的直径相关^[37,44-45].根据前面的分析,可以通过反向饱和电流密度来估算发射立体角,图 6(a) 中给出了当高度为 4 μm ,周期为 400 nm 时,不同直径纳米线阵列顶部与底部的反向饱和电流,纳米线阵列的反向饱和电流密度等于顶部与底部反向饱和电流之和.由图可知,相比于传统的平面电池,所有直径的纳米线阵列均有着更低的反向饱和电流密度,表明纳米线阵列具有更好的发射角抑制作用.对于 $D < 170$ nm,纳米线阵列底部区域的发射角被明显限制,然而,顶部区域的发射角随直径的增加而增大,并在 170 nm 达到最大.对于 $D > 170$ nm,随着直径的增加,向衬底的发射变得占主导地位.图 6(b)-(e) 示出了在波长为 900 nm 下(带隙波长附近),直径分别为 170 nm 和 400 nm 的纳米线阵列在不同极角 θ 和方位角 φ 处的发射率 e_{em} .当 $D = 170$ nm 时,纳米线阵列向顶部区域的所有方向发射光子(图 6(b));而底部区域的发射率却在 $20^\circ < \theta < 30^\circ$ 的范围内迅速下降,表明底部发射被抑制在较小的角度范围内(图 6(c)).当直径增大到 $D = 400$ nm 时,纳米线阵列顶部的发射角度范围与 $D = 170$ nm 相同(图 6(d));对于底部区域(图 6(e)),在 60° 的大角度范围内发现了强烈的发射(发射率 $e_{\text{em}} \rightarrow 1$);这说明大直径的纳米线阵列并没有很好地限制自发辐射光子的发射角度.

综上,在陷光方面,均匀尺寸纳米线阵列通过提供有效的共振和入射光散射来提高吸收率,它们取决于纳米线的直径和周期.纳米线阵列在直径 180 nm 左右,填充比 0.5 左右时可以实现 900 nm 以内

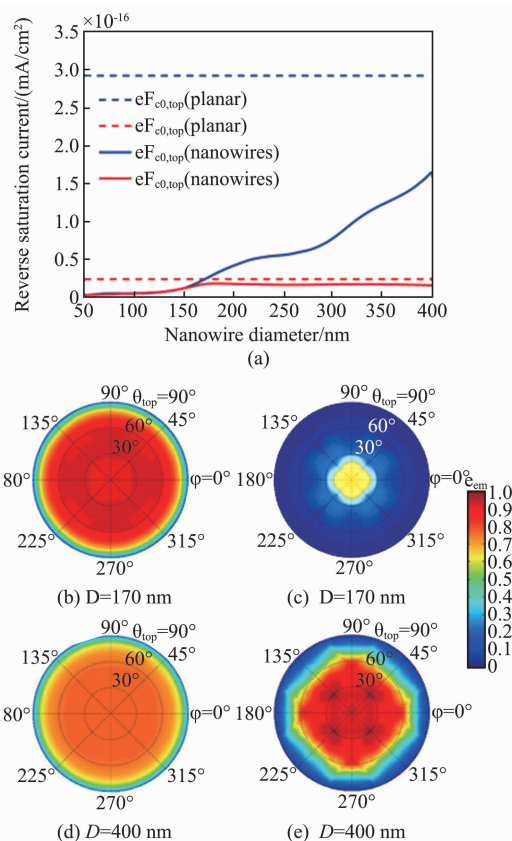


图 6 当纳米线的长度 $L = 4 \mu\text{m}$,周期 $P = 400$ nm 时,不同直径纳米线阵列的发射.(a) 不同直径纳米线阵列的顶部和底部反向饱和电流,反向饱和电流密度 j_R 为两者之和;(b) $D = 170$ nm 的纳米线的顶部发射率;(c) $D = 170$ nm 的纳米线的底部发射率;(d) $D = 400$ nm 的纳米线的顶部发射率;(e) $D = 400$ nm 的纳米线的底部发射率.引自文献[51]

Fig. 6 The emission of NWAs with different diameters when the length $L = 4 \mu\text{m}$ and the period $P = 400$ nm. (a) The top and bottom reverse saturation currents of the different diameter NWAs, the reverse saturation current density j_R is the sum of the two; (b) the top emissivity of the nanowires with $D = 170$ nm; (c) The bottom emissivity of the nanowires with $D = 170$ nm; (d) the top emissivity of nanowires with $D = 400$ nm; (e) the bottom emissivity of nanowires with $D = 400$ nm. From Ref. [51]

优化的光吸收^[23,26-28],这与单结太阳能电池的最优能隙对应.通过将最佳光吸收与最佳 p-n 结相结合,可以使太阳能电池效率高于 Shockley-Queisser 极限,这一点已经得到了 Peter Krogrstrup 等人在 2013 年报道的证实^[52].他们介绍了一种使用自催化方法在硅衬底上生长的单根 GaAs 纳米线太阳能电池,实现一个太阳光照射下 180 mA/cm² 的短路电流密度(40% 的太阳能转换效率),比 Lambert-Beer 定律预测的效率高一个数量级.在同一年,Jesper Wallentin 等人使用外延方法制备的 InP 纳米线阵列太阳

能电池,也证明了纳米线阵列可以突破几何光学限制^[21],这些报道体现了纳米光学结构的原理性优势。不过,由外延方法制备的纳米线阵列太阳能电池目前最高的效率也只有 15.3%^[53],这一方面是由于外延生长的纳米线阵列的整体晶体质量相对于薄膜还有差距;另一方面,单一尺寸的半导体纳米柱在发射角的限制上,还不是最优设计,这会产生显著的热力学效率损失;同时,均匀尺寸的周期阵列很难兼顾不同波长的减反和陷光效果,尤其很难满足多级太阳能电池对可见至近红外光高效率转换的要求。

2.2 非均匀尺寸纳米线阵列

在纳米线阵列的设计中,小直径、低填充比的纳米线阵列可以减少材料的使用,但纳米线之间较大的间隙也会增加底端反射。例如,直径 40 nm,周期 400 nm 的均匀纳米线阵列在 400 ~ 900 nm 的反射高达 30%^[36]。另一方面,大直径的纳米线阵列有利于对长波光的共振吸收,但过大的直径会增加纳米线顶端的反射。在周期为 500 nm 的情况下,直径 400 nm 的纳米线阵列在 900 nm 以内达到了 ~26% 的反射率^[34]。

近年来,具有锥形尖端的纳米锥结构被用来减少顶端反射,同时兼顾长波长太阳光的吸收和减少材料使用,这已经被一些理论和实验工作证实^[54-56]。Jia Zhu 等人用二氧化硅纳米粒子作为模板,在基于氯的反应离子下刻蚀具有渐变有效折射率的氢化多晶硅纳米线和纳米锥结构^[54],它们的有效折射率分布如图 7(a)所示。可以看出,纳米锥阵列结构由于直径从根部到顶部逐渐收缩,形成有效折射率的分级转变。通过这种逐渐降低的有效折射率来提供结构与空气之间接近完美的阻抗匹配,纳米锥阵列在非晶硅带隙边缘的吸收率仍有 88%,远高于纳米线阵列(70%)和薄膜(53%)(图 7(b))。此外,纳米锥结构对光入射角非常不敏感,图 7(c)显示纳米锥阵列在高达 60° 的入射角下仍能吸收超过 90% 的光。由此可见,半导体纳米锥阵列既可作为吸收层又可用作抗反射层,这为简化太阳能电池结构,同时提高能量转换效率提供了一种新的方法。

Ken Xingze Wang 等人将锥形阵列与薄膜结合,设计了如图 8(a)的三维减反和陷光结构,这一结构不仅将高效吸收的波长延伸到近 1 100 nm 的红外波段,还能同时减小顶端与底端的自发辐射发射角。作者预测,在仅 2 μm 厚的单晶硅薄膜上下表面引入锥形光栅阵列,光电流密度可以达到 34.6 mA/cm^2 ,接近 35.5 mA/cm^2 的 Yablonovitch 限^[57]。

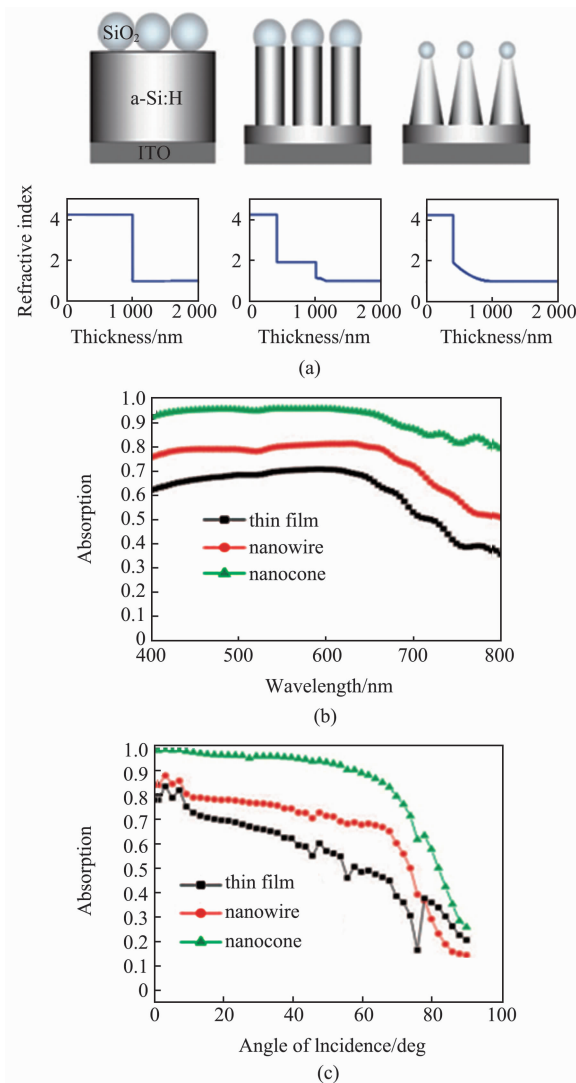


图7 在 ITO 玻璃衬底上分别涂覆 1 μm 厚的非晶硅薄膜、纳米线阵列和纳米锥阵列。其中,(a) 三种结构的示意图及空气与三种结构之间界面处的有效折射率分布;(b) 三个样品在正常入射光照射下不同波长处的吸收测量结果;(c) 三个样品在不同入射角下的吸收测量结果(波长 $\lambda = 488 \text{ nm}$)。引自文献[54]

Fig. 7 Schematic illustration of 1 μm thick a-Si:H on ITO coated glass substrate, a monolayer of silica nanoparticles on top of a-Si:H thin film, NW arrays, and NC arrays. (a) The effective refractive index profiles of the interfaces between air and three structures; (b) Measured value of absorption on three samples over a large range of wavelengths at normal incidence; (c) Measured results of absorption on three samples over different angles of incidence (at wavelength $\lambda = 488 \text{ nm}$). From Ref. [54]

与锥形结构类似,Silke L. Diedenhofen 等人用金属有机气相外延法(MOVPE)制备带有锥形基座的多级 InP 纳米线阵列^[56];Zhiyong Fan 等人用自组织阳极氧化铝膜作为模板,在铝箔上使用汽-液-固(vapor-liquid-solid)方法生长有序的双直径 Ge 纳米

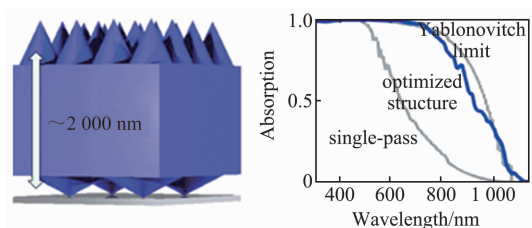


图8 在单晶硅薄膜上下表面引入锥形光栅阵列,形成三维减反和陷光结构,可以实现光浓度因子接近Yablonovitch 限. 引自文献[57]

Fig. 8 Introducing a tapered shape grating array on the top and bottom surfaces of the single crystal silicon film to form a three-dimensional anti-reflection and light trapping structure, which can achieve a light concentration factor close to the Yablonovitch limit. From Ref. [57]

线阵列^[58],均实现了在900 nm内至少98%的超高吸收率(如图9(a),9(b)所示).均匀和非均匀尺寸纳米线吸收光的能力可以通过计算它们的消光效率来评估^[59],其公式如下:

$$Q_{\text{ext-array}} = Q_{\text{exp-mo}} \times [\rho(n) \times A_{\text{cross}}],$$

where if $Q_{\text{ext-array}} > 1, Q_{\text{ext-array}} = 1$, (3)

其中, $Q_{\text{ext-mo}}$ 是单根纳米线的消光效率, $\rho(n)$ 是表面密度数, A_{cross} 是纳米线的横截面积.图9(c)显示了由五个不同直径组成的非均匀尺寸纳米线和均匀尺寸纳米线的消光效率谱.从图中可以看出,在非均匀尺寸纳米线的消光曲线中出现了五个峰值,其分别对应于具有不同直径的五个子纳米线,而在均匀尺寸纳米线的消光曲线中则只出现了一个峰值.图9(d)显示了均匀和非均匀尺寸纳米线阵列的太阳光谱加权吸收.相比于均匀尺寸纳米线,非均匀尺寸纳米线阵列表现出显著的聚光优势,特别是在表面覆盖率为约8.5%的情况下,非均匀尺寸纳米线阵列可以比均匀尺寸纳米线阵列多收集20.8%的太阳光.与纳米锥结构相似,这种优越性可以通过其连续直径而激发的多个共振模式来解释.

图10(a)显示了直径连续变化的纳米锥结构在不同波长下的内部场强分布^[38].可以看出,在 $\lambda \geq 500$ nm时,纳米锥内部均存在径向共振模式,这种径向 TM_{11} 共振随着波长的增加向下移动到更大直径处,并且由于其与纵向共振的卷积而在垂直方向上具有多个波瓣.对于400 nm波长,纳米锥中没有可见的强径向模式,这是因为半导体材料在该区域中强烈吸收并且光不能深入到纳米锥中以建立径向模式.另外,在500 nm波长下,还在纳米锥的底部看到了 TM_{12} 模式的特征.在一个阵列周期内排布多个

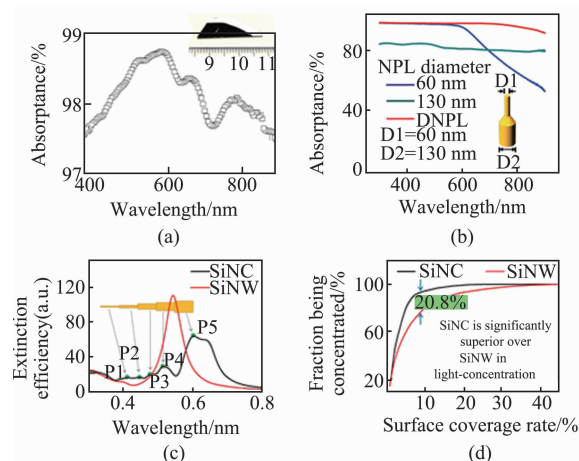


图9 多级纳米线阵列可以形成全向吸收介质.(a)测量的带有锥形基座纳米线阵列的吸收率,纳米线的长度为3 μm ,顶部直径为90 nm,底部直径为270 nm;(b)具有 $D_1 = 60$ nm和 $D_2 = 130$ nm的双直径纳米线阵列及直径为60和130 nm的单直径纳米线阵列的实验吸收光谱;(c)由等量材料组成的多级分段纳米线和圆柱形纳米线的消光效率谱;(d)在不同的表面覆盖率下,由Si纳米锥和Si纳米线阵列收集的太阳光的一小部分.(a)引自文献[56],(b)引自文献[58],(c-d)引自文献[59]

Fig. 9 Multistage NWAs could form an omnidirectional absorbing medium. (a) Measured absorbance in the arrays of base-tapered InP nanowires. The length of NW is 3 μm , the top diameter is 90 nm, the bottom is 270 nm; (b) Experimental absorption spectra of double-diameter NWAs with $D_1 = 60$ nm and $D_2 = 130$ nm and single diameters NWAs of 60 and 130 nm; (c) extinction efficiency spectra of multi-stage nanowires and cylindrical nanowires composed of equal materials; (d) The fraction of sunlight being harvested by the nanocone and nanowire array, under different surface coverage rates. From (a) Ref. [56], (b) Ref. [58], (c-d) Ref. [59]

不同直径的纳米线以及随机排列纳米线阵列中也能增加共振数量^[60-62](如图7(b),7(c)所示).

表1总结了近年来非均匀尺寸纳米线阵列吸收增强的实验和理论研究.从这些非均匀尺寸纳米线阵列吸收的详细分析中,我们得出结论,通过在结构中引入变化的直径或周期,可以在阵列中激发出更多的 HE_{11} 共振和导-共振,从而实现对太阳光的全向高效吸收.

3 结论

太阳能光伏的研究和应用在过去十年取得了很大进展,相比于此前对光伏材料及其电子学特性的改善,近年来光伏研究的一个重要方向是通过在纳米至微米尺度上对材料进行光子学设计,这有望使太阳能电池效率突破Shockley-Queisser限制,其中

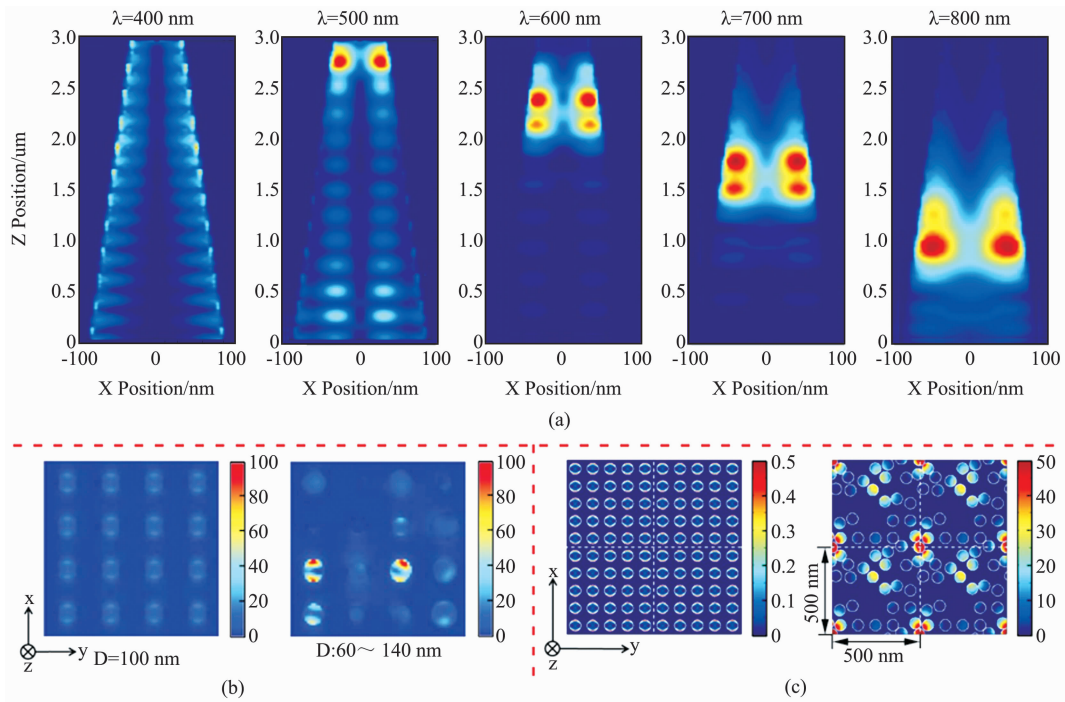




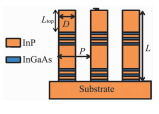
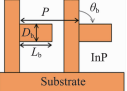
图 10 非均匀尺寸和周期纳米线阵列可以增加共振数量. (a) 顶部直径为 40 nm, 底部直径为 100 nm, 高度为 3 μm 的纳米锥阵列分别在 400, 500, 600, 700 和 800 nm 入射波长下的电场强度分布; (b) 均匀直径和随机直径纳米线阵列的场强分布; (c) 均匀排列和随机排列纳米线阵列的场强分布. (a) 引自文献 [38], (b) 引自文献 [60], (c) 引自文献 [61]

Fig. 10 Non-uniform sized and randomly arranged NWAs can increase the number of resonance. (a) The electric field intensity distribution at the incident wavelengths of 400, 500, 600, 700 and 800 nm for the nanocone arrays with a top diameter of 40 nm and a bottom diameter of 100 nm and a height of 3 μm. (b) Field distribution of the uniform diameter and random diameter NWAs; (c) Uniformly arranging and randomly arranging the field distribution of the NWAs. From (a) Ref. [38], (b) Ref. [60], (c) Ref. [61]

表 1 纳米线阵列实现高效光吸收的方法总结

Table 1 A summary of methods for achieving high-efficiency light absorption in NWAs

Geometry	Synthesis Methods	Diameter/nm	Length/μm	FR/%	R_{max}^a /%	η^b /%	Approaches	Ref.		
	Mask + etching	20 ~ 300 300	$L_{NW} = 0.6, L_{Film} = 0.4$	46 57	/	87 76	Nanocone	[54]		
	Mask + etching	40 ~ 112 115	$L_{tip} = 0.4, L_{bot} = 1.6$ 2	4.4 5.1	22 28	68 65	Tapered tip	[55]		
	MOVPE	90 ~ 270 90	$L_{NW} = 2, L_{base} = 1$ 3	5.1 2.4	12 65	85.4 53.7	Tapered base	[56]		
Experimental results	Template-assisted VLS	60 ~ 130	$L_1 = 1, L_2 = 1$	35.8	1	97.7	Dual-diameter	[58]		
		60		12.6					3	86.7
		130		59					20	83.1
	Metal assisted electroless etching	~ 35	12 16 12	5	22 36 34	Ag:92.6 78.9 70	Increased length; Ag-back reflector.	[63]		
	Template-assisted VLS	~ 2500	67	4.2	/	84.4 80.8	AR coating; Al ₂ O ₃ particles; Ag-back reflector.	[64]		

Geometry	Synthesis Methods	Diameter/nm	Length/ μm	FR/%	R_{max}^a /%	η^b /%	Approaches	Ref.
	/	65	2.33	~33	70	60 29	Random array	[60]
	/	60 ~ 140	2	~20	10	52 31.1	Random diameter	[61]
Calculation 	/	200	1.1	12.6	/	5 DBR;95 1 DBR;78 72	Integrated bragg reflectors	[65]
	/	$D = D_b = 200$ 200	$L = 1.1, L_b = 0.25$ 1.1	15.4 12.6	/	78 72	Branched NWs	[66]

备注:a.最大反射率,b.加权吸收

一个引人关注的前沿是基于半导体纳米线阵列的光伏结构。

本文用热力学方法分析了光伏结构的开路电压损失,并针对其中的熵损失机制介绍了半导体纳米线阵列的光管理方案以及相关的研究进展:通过引入多种局域共振的光学模式,增加电池材料激活区的光浓度;同时,利用纳米结构对发射角的限制,减少电池自发辐射的效率损失;而采用渐变尺寸的纳米线构型,能够进一步将纳米线阵列高效率吸收的优势拓展到近红外波段。这些光学层面的综合设计,使得由半导体纳米线阵列形成的光伏结构具有50% ~ 70%的理论转换效率。

References

- [1] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. *Nature*, 2012, **488**(7411): 294 - 303.
- [2] Global energy and CO₂ status report [R]. *International Energy Agency*. 2019. <https://www.iea.org/geco/renewables/>
- [3] Polman A, Atwater H A. Photonic design principles for ultrahigh-efficiency photovoltaics [J]. *Nature Materials*, 2012, **11**(3): 174 - 177.
- [4] Green M A, Hishikawa Y, Dunlop E D, *et al.* Solar cell efficiency tables (version 51) [J]. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, 2018, **26**(1): 144 - 150.
- [5] Atwater J H, Spinelli P, Kosten E, *et al.* Microphotonic parabolic light directors fabricated by two-photon lithography [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(15): 151113.
- [6] Laux E, Genet C, Skauli T, *et al.* Plasmonic photon sorters for spectral and polarimetric imaging [J]. *Nature Photonics*, 2008, **2**(3): 161 - 164.
- [7] Coenen T, Vesseur E J R, Polman A. Deep subwavelength spatial characterization of angular emission from single-crystal Au plasmonic ridge nanoantennas [J]. *ACS Nano*, 2012, **6**(2): 1742 - 1750.
- [8] Xu Y, Gong T, Munday J N. The generalized Shockley-Queisser limit for nanostructured solar cells [J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 13536.
- [9] Yu Z F, Raman A, Fan S H. Fundamental limit of nanophotonic light trapping in solar cells [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, **107**(41): 17491 - 17496.
- [10] Callahan D M, Munday J N, Atwater H A. Solar cell light trapping beyond the ray optic limit [J]. *Nano Letters*, 2012, **12**(1): 214 - 218.
- [11] Kayes B M, Atwater H A, Lewis N S. Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, **97**(11): 123026.
- [12] Garnett E, Yang P. Light trapping in silicon nanowire solar cells [J]. *Nano Letters*, 2010, **10**(3): 1082 - 1087.
- [13] Cao L, Fan P, Vasudev A P, *et al.* Semiconductor nanowire optical antenna solar absorbers [J]. *Nano Letters*, 2010, **10**(2): 439 - 445.
- [14] Kelzenberg M D, Boettcher S W, Petykiewicz J A, *et al.* Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications [J]. *Nature Materials*, 2010, **9**(3): 239 - 244.
- [15] Kupec J, Witzigmann B. Dispersion, wave propagation and efficiency analysis of nanowire solar cells [J]. *Optics Express*, 2009, **17**(12): 10399 - 10410.
- [16] Lapierre R R. Theoretical conversion efficiency of a two-junction III-V nanowire on Si solar cell [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, **110**(1): 346.
- [17] Ertekin E, Greaney P A, Chrzan D C, *et al.* Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, **97**(11): B3.
- [18] Chuang L C, Moewe M, Chase C, *et al.* Critical diameter for III-V nanowires grown on lattice-mismatched substrates [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(4): 1687.
- [19] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of P-N junction solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, **32**: 510 - 519.
- [20] Yablonoitch E. Statistical ray optics [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1982, **72**(7): 899 - 907.

- [21] 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.
- [22] Brongersma M L, Cui Y, Fan S. Light management for photovoltaics using high-index nanostructures [J]. *Nature Materials*, 2014, **13**(5): 451–460.
- [23] Fan S, Joannopoulos J D. Analysis of guided resonances in photonic crystal slabs [J]. *Physical review. B, Condensed matter*, 2002, **65**(23): 235112.
- [24] Vasudev A P, Schuller J A, Brongersma M L. Nanophotonic light trapping with patterned transparent conductive oxides [J]. *Optics Express*, 2012, **20**(10): A385.
- [25] Green M A. Limits on the open-circuit voltage and efficiency of silicon solar cells imposed by intrinsic Auger processes [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1984, **31**(5): 671–678.
- [26] Campbell P, Green M A. The limiting efficiency of silicon solar cells under concentrated sunlight [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2005, **33**(2): 234–239.
- [27] Gerardo L A, Antonio M. Absolute limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1994, **33**(2): 213–240.
- [28] Braun A, Katz E A, Feuermann D, *et al.* Photovoltaic performance enhancement by external recycling of photon emission [J]. *Energy and Environmental Science*, 2013, **6**(5): 1499–1503.
- [29] Kosten E D, Kayes B M, Atwater H A. Experimental demonstration of enhanced photon recycling in angle-restricted GaAs solar cells [J]. *Energy and Environmental Science*, 2014, **7**(6): 1907–1912.
- [30] Martí A, Balenzategui J L, Reyna R F. Photon recycling and Shockley's diode equation [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, **82**(8): 4067–4075.
- [31] Araújo G L, Martí A. Electroluminescence coupling in multiple quantum well diodes and solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 1995, **66**(7): 894–895.
- [32] Huang N, Lin C, Povinelli M L. Broadband absorption of semiconductor nanowire arrays for photovoltaic applications [J]. *Journal of Optics*, 2012, **14**(2): 024004.
- [33] Kailuweit P, Peters M, Leene J, *et al.* Numerical simulations of absorption properties of InP nanowires for solar cell applications [J]. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, 2012, **20**(8): 945–953.
- [34] Hu Y, Lapiere R R, Li M, *et al.* Optical characteristics of GaAs nanowire solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, **112**(10): 104311.
- [35] Anttu N, Xu H Q. Efficient light management in vertical nanowire arrays for photovoltaics [J]. *Optics Express*, 2013, **21**(9): A558–A575.
- [36] Dhindsa N, Chia A, Boulanger J, *et al.* Highly ordered vertical GaAs nanowire arrays with dry etching and their optical properties [J]. *Nanotechnology*, 2014, **25**(30): 305303.
- [37] Kupec J. Light absorption and emission in nanowire array solar cells [J]. *Optics Express*, 2010, **18**(26): 27589–27605.
- [38] Fountaine K T, Kendall C G, Atwater H A. Near-unity broadband absorption designs for semiconducting nanowire arrays via localized radial mode excitation [J]. *Optics Express*, 2014, **22**(S3): A930.
- [39] Wang B, Leu P W. Tunable and selective resonant absorption in vertical NWs [J]. *Optics Letters*, 2012, **37**(18): 3756–3758.
- [40] Wu D, Tang X, Wang K, *et al.* An analytic approach for optimal geometrical design of GaAs nanowires for maximal light harvesting in photovoltaic cells [J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 46504.
- [41] Mokkalapati S, Saxena D, Tan H H, *et al.* Optical design of nanowire absorbers for wavelength selective photodetectors [J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 15339.
- [42] Fountaine K T, Whitney W S, Atwater H A. Resonant absorption in semiconductor nanowires and nanowire arrays: Relating leaky waveguide modes to Bloch photonic crystal modes [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, **116**(15): 114302–1087.
- [43] Foldyna M, Yu L, Cabarrocas P R I. Theoretical short-circuit current density for different geometries and organizations of silicon nanowires in solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, **117**(10): 645–651.
- [44] Grzela G, Paniaguadomínguez R, Barten T, *et al.* Nanowire antenna emission [J]. *Nano Letters*, 2012, **12**(11): 5481–5486.
- [45] R Paniagua-Domínguez, Grzela G, J Gómez Rivas, *et al.* Enhanced and directional emission of semiconductor nanowires tailored through leaky/guided modes [J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(21): 10582–90.
- [46] Brown R G W. Absorption and scattering of light by small particles [M]. Wiley, 1983.
- [47] Cao L, White J S, Park J S, *et al.* Engineering light absorption in semiconductor nanowire devices [J]. *Nature Materials*, 2009, **8**(8): 643–647.
- [48] Stewart G. Optical waveguide theory [M]. Chapman and Hall, 1983.
- [49] Mann S A, Grote R R, Osgood R M, *et al.* Dielectric particle and void resonators for thin film solar cell textures [J]. *Optics Express*, 2011, **19**(25): 25729–40.
- [50] Guo H, Wen L, Li X, *et al.* Analysis of optical absorption in GaAs nanowire arrays [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, **6**(1): 617–617.
- [51] Anttu, Nicklas. Shockley-Queisser detailed balance efficiency limit for nanowire solar cells [J]. *ACS Photonics*, 2015, **2**(3): 446–453.
- [52] Krogstrup P, Henrik Ingerslev Jørgensen, Heiss M, *et al.* Single-nanowire solar cells beyond the Shockley–Queisser limit [J]. *Nature Photonics*, 2013, **7**(4): 306–310.
- [53] Aberg 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*, 2015, **6**(1): 185–190.
- [54] Zhu J, Yu Z, Burkhard G F, *et al.* Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays [J]. *Nano Letters*, 2009, **9**(1): 279–282.
- [55] Dhindsa N, Saini S. Top-down fabricated tapered GaAs nanowires with sacrificial etching of the mask [J]. *Nanotechnology*, 2017, **28**(23): 235301.
- [56] Diedenhofen S L, Janssen O T A, Grzela G, *et al.* Strong geometrical dependence of the absorption of light in arrays of semiconductor nanowires [J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(3): 2316–2323.
- [57] Ken Xingze Wang, Zongfu Yu, Victor Liu, *et al.* Absorption enhancement in ultrathin crystalline silicon solar cells with antireflection and light-trapping nanocone gratings [J]. *Nano Letters*, 2012, **12**(3): 1616–1619.