



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102804408 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201080049905. 8

(22) 申请日 2010. 09. 09

(30) 优先权数据

61/241, 373 2009. 09. 10 US

61/241, 374 2009. 09. 10 US

61/358, 298 2010. 06. 24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/048213 2010. 09. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/066029 EN 2011. 06. 03

(73) 专利权人 密歇根 大学董事会

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 史蒂芬·R·福里斯特

杰拉米·齐默尔曼 李圭相

徐崑庭

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 李兰 孙志湧

(51) Int. Cl.

H01L 31/18(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101140861 A, 2008. 03. 12, 说明书第 5 页第 17 段至第 6 页第 6 段、第 7 页第 4 段、第 8 页第 3 段、第 9 页第 6 段及附图 1-5、14、17A-17C.

CN 101785115 A, 2010. 07. 21, 全文.

CN 101140861 A, 2008. 03. 12, 说明书第 5 页第 17 段至第 6 页第 6 段、第 7 页第 4 段、第 8 页第 3 段、第 9 页第 6 段及附图 1-5、14、17A-17C.

审查员 贾翠乐

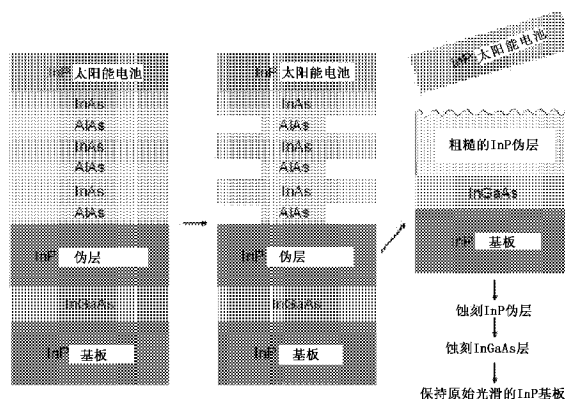
权利要求书4页 说明书20页 附图27页

(54) 发明名称

使用外延剥离制备柔性光伏器件以及保持在外延生长中使用的生长基板的完整性的方法

(57) 摘要

公开了一种通过使用外延剥离制造诸如柔性光伏 (PV) 器件的光敏器件的方法。这里还描述了制备柔性 PV 器件的方法, 该柔性 PV 器件包括具有生长基板的结构, 其中保护层的选择性蚀刻产生适合于重新使用的光滑的生长基板。



1. 一种保持生长基板的完整性的方法,包括:

提供结构,所述结构具有:具有至少一个生长表面的生长基板;电池;牺牲层;第一保护层;和第二保护层,其中所述第一保护层位于所述生长基板之上,所述第二保护层位于所述第一保护层之上,并且所述牺牲层位于所述第二保护层之上,并且其中所述牺牲层以及所述第一和第二保护层位于所述生长基板和所述电池之间;

通过利用蚀刻剂蚀刻所述牺牲层来释放所述电池;

通过利用蚀刻剂蚀刻所述第二保护层来移除所述第二保护层;以及

通过利用蚀刻剂蚀刻所述第一保护层来移除所述第一保护层。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述生长基板和所述第二保护层包括相同的材料。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述生长基板包括单晶晶片材料。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述生长基板选自 Ge、Si、GaAs、InP、GaSb、GaN、AlN 及其组合。

5. 根据权利要求2所述的方法,其中所述相同的材料包括 InP。

6. 根据权利要求2所述的方法,其中所述相同的材料包括 GaAs。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中所述第一保护层选自 InGaAs、InAlAs、(AlGa)AsSb 及其组合。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中所述第一保护层选自 InGaP、AlGaAs、InAlP 及其组合。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述牺牲层包括 AlAs。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述牺牲层包括超晶格。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述超晶格包括 InAs/AlAs。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中每种蚀刻剂独立地选自 HF、 H_3PO_4 、HCl、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 $C_6H_8O_7$ 、 H_2O_2 及其组合。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中用于释放所述电池的所述蚀刻剂包括 HF。

14. 根据权利要求5所述的方法,其中用于移除所述第二保护层的所述蚀刻剂包括 HCl : H_3PO_4 。

15. 根据权利要求6所述的方法,其中用于移除所述第二保护层的所述蚀刻剂包括 H_2SO_4 : H_2O_2 。

16. 根据权利要求7所述的方法,其中用于移除所述第一保护层的所述蚀刻剂选自 H_2SO_4 : H_2O_2 、 $C_6H_8O_7$: H_2O_2 、 H_2PO_4 : H_2O_2 及其组合。

17. 根据权利要求8所述的方法,其中用于移除所述第一保护层的所述蚀刻剂包括 HCl : H_3PO_4 。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述结构进一步包括位于所述电池和所述生长基板之间的缓冲层。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述缓冲层位于所述生长基板和所述第一保护层之间。

20. 根据权利要求18所述的方法,其中所述生长基板、所述缓冲层和所述第二保护层包括相同的材料。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中所述相同的材料包括 InP。
22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中用于移除所述第一保护层的蚀刻剂包括 H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O 和 / 或柠檬酸 : H_2O 。
23. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包括在没有抛光所述至少一个生长表面的情况下重新使用所述生长基板用于外延生长。
24. 根据权利要求 19 所述的方法,其中使缓冲的生长基板经受至少一个声波降解步骤。
25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中在酸溶液中执行所述声波降解步骤。
26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述酸溶液包括柠檬酸 : H_2O_2 。
27. 一种保持生长基板的完整性的方法,包括:
提供具有至少一个生长表面的生长基板;
在所述生长基板上沉积第一保护层、第二保护层、牺牲层和电池,其中所述第一保护层位于所述生长基板之上,所述第二保护层位于所述第一保护层之上,并且所述牺牲层位于所述第二保护层之上,并且其中所述牺牲层以及所述第一和第二保护层位于所述生长基板和所述电池之间;
通过利用蚀刻剂蚀刻所述牺牲层来释放所述电池;
通过利用蚀刻剂蚀刻所述第二保护层来移除所述第二保护层;以及
通过利用蚀刻剂蚀刻所述第一保护层来移除所述第一保护层。
28. 根据权利要求 27 所述的方法,进一步包括沉积具有生长表面的缓冲层,其中所述缓冲层位于所述生长基板和所述电池之间。
29. 根据权利要求 28 所述的方法,其中所述缓冲层位于所述生长基板和所述第一保护层之间。
30. 根据权利要求 29 所述的方法,其中所述缓冲层直接设置在所述生长基板的所述至少一个生长表面上。
31. 根据权利要求 28 所述的方法,其中在移除所述第一保护层之后,所述缓冲层的所述至少一个生长表面比在沉积所述第一保护层之前的所述生长基板的所述至少一个生长表面光滑。
32. 根据权利要求 31 所述的方法,其中在沉积所述第一保护层之前,所述生长基板的所述至少一个生长表面呈现 0.25nm 至 0.35nm 的 RMS 值。
33. 根据权利要求 32 所述的方法,其中所述 RMS 值是 0.32nm。
34. 根据权利要求 31 所述的方法,其中在移除所述第一保护层之后,所述缓冲层的所述至少一个生长表面呈现 0.10nm 至 0.20nm 的 RMS 值。
35. 根据权利要求 34 所述的方法,其中所述 RMS 值为 0.16nm。
36. 根据权利要求 27 所述的方法,进一步包括沉积第三保护层和第四保护层。
37. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述第三和第四保护层沉积在所述牺牲层和所述电池之间。
38. 一种制备 PV 器件的方法,包括:
提供生长基板;
在所述生长基板上沉积第一保护层、第二保护层、牺牲层和至少一个外延层,其中所

述第一保护层位于所述生长基板之上,所述第二保护层位于所述第一保护层之上,并且所述牺牲层位于所述第二保护层之上,并且其中所述牺牲层以及所述第一和第二保护层位于所述生长基板和所述外延层之间;

在所述外延层的至少一部分上沉积至少一种金属或合金以形成接触层;

将所述接触层接合到涂覆金属或合金的主基板;以及

通过利用蚀刻剂蚀刻所述牺牲层来释放所述至少一个外延层。

39. 根据权利要求 38 所述的方法,进一步包括沉积缓冲层。

40. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述缓冲层位于所述生长基板和所述第一保护层之间。

41. 根据权利要求 38 所述的方法,进一步包括通过利用蚀刻剂蚀刻所述第二保护层来移除所述第二保护层。

42. 根据权利要求 41 所述的方法,进一步包括通过利用蚀刻剂蚀刻所述第一保护层来移除所述第一保护层。

43. 根据权利要求 38 所述的方法,进一步包括沉积第三保护层和第四保护层,其中所述第三保护层和所述第四保护层位于所述牺牲层和所述至少一个外延层之间。

44. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述生长基板和所述第二保护层包括相同的材料。

45. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述生长基板包括单晶晶片材料。

46. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述生长基板选自 Ge、Si、GaAs、InP、GaN、AlN 及其组合。

47. 根据权利要求 44 所述的方法,其中所述相同的材料是 InP。

48. 根据权利要求 44 所述的方法,其中所述相同的材料是 GaAs。

49. 根据权利要求 47 所述的方法,其中所述第一保护层选自 InGaAs、InAlAs、(AlGa)AsSb 及其组合。

50. 根据权利要求 48 所述的方法,其中所述第一保护层选自 InGaP、AlGaAs、InAlP 及其组合。

51. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述牺牲层包括 AlAs。

52. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述蚀刻剂独立地选自 HF、 H_3PO_4 、HCl、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 $C_6H_8O_7$ 、 H_2O_2 及其组合。

53. 根据权利要求 52 所述的方法,其中用于释放所述外延层的所述蚀刻剂包括 HF。

54. 根据权利要求 41 所述的方法,其中用于移除所述第二保护层的所述蚀刻剂包括 HCl : H_3PO_4 。

55. 根据权利要求 42 所述的方法,其中用于移除所述第二保护层的所述蚀刻剂包括 H_2SO_4 : H_2O_2 。

56. 根据权利要求 49 所述的方法,其中用于移除所述第一保护层的所述蚀刻剂选自 H_2SO_4 : H_2O_2 、 $C_6H_8O_7$: H_2O_2 、 H_2PO_4 : H_2O_2 及其组合。

57. 根据权利要求 50 所述的方法,其中用于移除所述第一保护层的所述蚀刻剂包括 HCl : H_3PO_4 。

58. 根据权利要求 40 所述的方法,其中所述生长基板、所述缓冲层和所述第二保护层

包括相同的材料。

59. 根据权利要求 58 所述的方法,其中所述相同的材料包括 InP。

60. 根据权利要求 42 所述的方法,其中用于移除所述第一保护层的蚀刻剂包括 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ 和 / 或柠檬酸 : H_2O 。

61. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述至少一个外延层包括至少一种 III-V 族材料。

62. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述接合包括冷焊接。

63. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述主基板包括选自聚酯和聚酰亚胺的至少一种聚合物。

64. 一种生长结构,包括:

生长基板、牺牲层、缓冲层、第一保护层、第二保护层、第三保护层、第四保护层、至少一个外延层、至少一个接触和涂覆金属或合金的主基板,

其中所述牺牲层位于所述生长基板和所述至少一个外延层之间,所述第一和第二保护层位于所述生长基板和所述牺牲层之间,并且所述第三和第四保护层位于所述牺牲层和所述外延层之间。

65. 根据权利要求 64 所述的结构,其中所述缓冲层位于所述第一保护层和所述生长基板之间。

66. 根据权利要求 64 所述的结构,其中所述生长基板和所述第二保护层包括相同的材料。

67. 根据权利要求 64 所述的结构,其中所述生长基板包括单晶晶片材料。

68. 根据权利要求 67 所述的结构,其中所述生长基板选自 Ge、Si、GaAs、InP、GaN、AlN 及其组合。

69. 根据权利要求 66 所述的结构,其中所述相同的材料是 InP。

70. 根据权利要求 66 所述的结构,其中所述相同的材料是 GaAs。

71. 根据权利要求 69 所述的结构,其中所述第一保护层选自 InGaAs、GaAsSb、InAlAs、AlAsSb 及其混合物。

72. 根据权利要求 67 所述的结构,其中所述第一保护层选自 InGaP、AlGaAs、InAlP 及其混合物。

73. 根据权利要求 64 所述的结构,其中所述生长基板、所述缓冲层和所述第二保护层包括相同的材料。

74. 根据权利要求 73 所述的结构,其中所述相同的材料包括 InP。

75. 根据权利要求 64 所述的结构,其中所述至少一个外延层包括至少一种 III-V 材料。

76. 根据权利要求 64 所述的结构,其中所述主基板包括选自聚酯和聚酰亚胺的至少一种聚合物。

使用外延剥离制备柔性光伏器件以及保持在外延生长中使用的生长基板的完整性的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2009 年 9 月 10 日提交的美国临时申请 No. 61/241373、2009 年 9 月 10 日提交的美国临时申请 No. 61/241374 和 2010 年 6 月 24 日提交的美国临时申请 No. 61/358298 的优先权。这三个申请的内容通过引用并入这里。

[0003] 关于联邦政府资助的研究的声明

[0004] 本发明是在美国政府的支持下利用美国军队研究实验室资助的资助编号 W911NF-08-2-0004 以及美国能源部资助的 DE-SC0001013 在美国政府的支持下完成的。政府享有本发明的特定权利。

[0005] 共同研究协议

[0006] 本公开的主题是由联合大学 - 公司研究协议的以下各方中的一方或多方：密西根大学和全球光能公司 (Global Photonic Energy Corporation) 做出、代表和 / 或关联，所述协议已在根据在协议的范围内进行的研究准备并且做出本公开的内容当日或之前生效。

技术领域

[0007] 本公开一般地涉及通过使用外延层剥离制造诸如柔性光伏器件的光敏器件的方法。具体地，本公开涉及用于通过外延生长制备柔性光伏器件和保持生长基板的完整性以便于重新使用的方法。

背景技术

[0008] 光电子器件依赖于材料的光学和电子性质以电子地生产或检测电磁辐射或者从环境电磁辐射产生电力。

[0009] 光敏光电子器件将电磁辐射转换为电力。也称为光伏 (PV) 器件的太阳能电池是光敏光电子器件的一种，其特别用于产生电力。可以从除了太阳光之外的光源产生电力的 PV 器件能够用于驱动耗能负载以提供例如发光、发热或者给诸如计算器、收音机、计算机或远程监测或通信设备的电子电路或器件供电。这些发电应用还常常涉及电池或其它能量存储器件的充电，从而当来自太阳或其它光源的直接照射不可用时可以继续操作，或者平衡 PV 器件的功率输出与特定应用的要求。如这里所使用的，术语“电阻性负载”指任何耗能或储能电路、器件、设备或系统。

[0010] 另一类型的光敏光电子器件是光电导电池。在该功能中，信号检测电路监测器件的电阻以检测由于光的吸收导致的变化。

[0011] 另一类型的光敏光电子器件是光检测器。在操作中，光检测器与电流检测电路结合使用并且可以具有施加的偏置电压，该电流检测电路测量当光检测器暴露于电磁辐射时产生的电流。这里所述的检测电路能够将偏执电路提供到光检测器并且测量光检测器对于电磁辐射的电子响应。

[0012] 这三类光敏光电子器件可以根据是否存在如下面定义的整流结来区分并且还可

以根据器件是否利用也已知为偏压或偏置电压的外部施加的电压来进行操作而区分。光电导电池不具有整流结并且通常利用偏压来进行操作。PV 器件具有至少一个整流结并且不利用偏压来进行操作。光检测器具有至少一个整流结并且通常但是并不是总是利用偏压来进行操作。作为一般的规则,光伏电池将电力提供给电路、器件或设备,但是没有提供信号或电流来控制检测电路,或者来自检测电路的信息的输出。相反,光检测器或者光电导提供了信号或电流来控制检测电路,或者来自检测电路的信息的输出,但是没有将电力提供给电路、器件或设备。

[0013] 传统上,光敏光电子器件已经由例如晶体、多晶和不定形硅、砷化镓、碲化镉等等的多种无机半导体构成。这里,术语“半导体”表示当由于热或电磁激发引起电荷载流子时能够导电的材料。术语“光电导”通常指其中电磁辐射能量被吸收并且从而被转换为电荷载流子的激发能量使得载流子能够导电,即在材料中输运电荷的过程。在这里使用术语“光电导”和“光电导材料”涉及由于其吸收电磁辐射的性质而被选择来产生电荷载流子的半导体材料。

[0014] PV 器件可以由它们能够将入射的太阳功率转换为有用的电功率的效率来表征。利用晶体或不定形硅的器件在商业应用中占主要地位,并且一些已经实现了 23% 或更大的效率。然而,高效的基于晶体的器件,特别是具有大的表面面积的,是难以生产并且成本昂贵,这是由于在生产没有显著的效率劣化缺陷的大的晶体时固有的问题所导致的。另一方面,高效率不定形硅器件仍困扰于稳定性方面的问题。现在市场上可用的不定形硅电池具有 4 到 8% 的稳定效率。

[0015] PV 器件可以被优化以在标准照明条件(即, $1000\text{W}/\text{m}^2$, AM1.5 谱照度的标准测试条件)下实现最大的电功率产生,以及最大化光电流与光电压的乘积。标准照明条件下的这样的电池的功率转换效率取决于下述三个参数:(1) 零偏压下的电流,即以安培为单位的短路电流 I_{sc} ; (2) 开路条件下的光电压,即以伏特为单位的开路电压 V_{oc} ; 以及 (3) 填充因子 ff 。

[0016] 当 PV 器件跨负载连接并且被用光照射时, PV 器件产生光生电流。当在无穷大负载下被照射时, PV 器件产生其最大可能电压, $V_{\text{开路}}$ 或者 V_{oc} 。当在其电触点被短路的情况下被照射时, PV 器件产生其最大可能电流, $I_{\text{短路}}$ 或 I_{sc} 。当实际用于产生功率时, PV 器件连接到有限电阻性负载并且通过电流和电压的乘积 $I \times V$ 给出功率输出。由 PV 器件产生最大总功率本质上不能超过乘积 $I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}$ 。当为了最大功率提取优化负载值时, 电流和电压分别具有值 I_{max} 和 V_{max} 。

[0017] 一种 PV 器件的优点的衡量是填充因子 ff , 其被定义为:

$$[0018] \quad ff = \{I_{\text{max}} V_{\text{max}}\} / \{I_{\text{sc}} V_{\text{oc}}\} \quad (1)$$

[0019] 其中 ff 总是小于 1, 这是因为在实际使用中不可能同时获得 I_{sc} 和 V_{oc} 。不管怎样, 在优化条件下, 随着 ff 接近 1, 器件具有更小的串联或内部电阻并且因此将 I_{sc} 和 V_{oc} 的乘积的更大百分比传递给负载。在 P_{inc} 是入射在器件上的功率的情况下, 器件的功率效率 η_p 可以如下地来计算:

$$[0020] \quad \eta_p = ff * (I_{\text{sc}} * V_{\text{oc}}) / P_{\text{inc}}$$

[0021] 为了产生占据半导体的大部分体积的内部产生的电场, 通常的方法是并置具有适当选择的导电性质, 特别是关于其分子量子能态分布的两层材料。这两种材料的界面被称

为光伏结。在传统的半导体理论中,用于形成 PV 结的材料被表示成通常为 n 或 p 型。这里 n 型表示主要载流子类型是电子。这能够视为材料具有很多处于相对自由能态的电子。P 型表示主要载流子类型是空穴。这样的材料具有很多处于相对自由能态的空穴。背景的类型,即非光生的主要载流子浓度主要取决于由于缺陷或杂质导致的无意掺杂。杂质的类型和浓度确定导带最小能量和价带最大能量之间的间隙内的费米能量或能级的值。费米能量表征由占据几率等于 1/2 的能量值表示的分子量子能态的统计占据。导带最小能量附近的费米能量指示电子是多数载流子。价带最大能量附近的费米能量指示空穴是多数载流子。因此,费米能量是示传统半导体的主要表征性质,并且典型的 PV 结传统上是 p-n 界面。

[0022] 术语“整流”尤其表示界面具有非对称导电特性,即,界面支持优选地一个方向上的电荷输运。整流通常与在适当地选择的材料之间的结处发生的内建电场关联。

[0023] 传统的无机半导体 PV 电池采用 p-n 结来建立内场。高效率 PV 器件通常在昂贵的单晶生长基板上生产。这些生长基板可以包括单晶晶片,其能够用于为也已知为“外延层”的活性层(active layer)的外延生长提供完美的晶格和结构支撑。这些外延层可以集成到 PV 器件中而且其原始生长基板完好。替代地,这些外延层可以被移除并且与主基板重新组合。

[0024] 在一些情况下,可能需要将外延层转移到具有期望的光学、机械或热性质的主基板。例如,可以在硅(Si)基板上生长砷化镓(GaAs)外延层。然而,获得的材料的电子质量可能对于特定电子应用来说是不够的。因此,可能需要的是,保持晶格匹配的外延层的高材料质量,同时允许将这些外延层集成到其它基板中。这可以通过已知为外延剥离的方法来实现。在外延剥离工艺中,外延层可以是“剥离”生长层并且重组(例如,接合或粘附)到新的主基板。

[0025] 虽然通常的生长基板可以提供期望的外延生长特性,但是它们能够是厚的并且产生额外的重量,并且获得的器件易碎并且要求块体支撑系统。外延剥离可以是将外延层从其生长基板转移到更有效的、重量轻的并且柔性的主基板的期望的方式。考虑到通常的生长基板的相对稀缺性以及它们给予获得的电池结构的期望的特性,则会期望回收和/或在随后的外延生长中重新使用生长基板。然而,现有技术尝试重新使用生长晶片已经导致效率降低或者要求通过从晶片移除最上面的几微米材料来研磨“抛光”晶片。

[0026] 美国专利公开 No. 2010/0047959 描述了一种用于选择性地从单晶基板释放外延层的方法。所述方法包括沉积第一缓冲层、蚀刻停止层、第二缓冲层以及释放层。在释放层上沉积一系列半导体层以形成电池。该方法然后包括蚀刻释放层,从而半导体层被从基板和相关的缓冲层以及蚀刻停止层释放。然而,该说明书没有描述为了重新使用而制备释放的基板的方法,诸如,选择性地蚀刻掉缓冲层和/或蚀刻停止层的方法。因此,仍然需要开发保持生长基板的完整性以便于重新使用的方法。

发明内容

[0027] 本公开针对进一步开发更有效、重量轻且柔性的 PV 器件的需要。本公开还针对开发从生长基板非破坏性地移除外延生长层并且保持生长基板的完整性以便于重新使用,同时不要求抛光或其它在其下次使用之前制备其表面的破坏性方法。在一些情况下,该目的可以通过将活性外延层从包括生长基板的结构转移到更轻、柔性的主基板来实现。在一些

情况下,用于实现外延层转移的方法可以包括使用外延剥离方法,该外延剥离方法包括选择性地蚀刻牺牲层,之后选择性地蚀刻两个或更多保护层。

[0028] 在一些实施例中,这里描述的诸如柔性 PV 器件的光电子器件可以通过从预先存在的具有生长基板的结构转移外延层来制备。在一些实施例中,这里描述的器件可以通过首先在生长基板上生长外延层来制备。

[0029] 因此,公开了一种方法,包括:

[0030] 提供具有生长基板和外延层的结构;

[0031] 在外延层的至少一部分上沉积至少一种金属或合金以形成接触层;

[0032] 将接触层接合到涂覆金属或合金的主基板;以及

[0033] 从该结构释放外延层。

[0034] 在一个实施例中,该方法包括:

[0035] 在生长基板上生长外延层;

[0036] 在外延层的至少一部分上沉积至少一种金属或合金以形成接触层;

[0037] 将接触层接合到涂覆金属或合金的主基板;以及

[0038] 从结构释放外延层。

[0039] 在一个实施例中,该方法包括:

[0040] 提供具有生长基板和外延层的结构;

[0041] 在外延层上图案化至少一个顶部接触;

[0042] 将外延层粘附到载体基板;

[0043] 从生长基板释放外延层;

[0044] 在外延层的至少一部分上沉积至少一种金属或合金以形成接触层;

[0045] 将外延层接合到涂覆金属或合金的主基板;以及

[0046] 从外延层移除载体基板。

[0047] 在另一实施例中,该方法包括:

[0048] 在生长基板上生长外延层;

[0049] 在外延层上图案化至少一个顶部接触;

[0050] 将外延层粘附到载体基板;

[0051] 从生长基板释放外延层;

[0052] 在外延层的至少一部分上沉积至少一种金属或合金已形成接触层;

[0053] 将外延层接合到涂覆金属或合金的主基板;以及

[0054] 从外延层移除载体基板。

[0055] 在另一实施例中,公开了一种通过外延剥离在释放外延层之后保持生长基板的光滑性,从而允许该基板被多次使用的方法。在一些实施例中,该方法包括从具有多个(例如,至少三个)牺牲层以及生长基板的结构移除外延层,其中蚀刻第一牺牲层以从结构释放外延层,并且蚀刻第二和第三层以产生光滑的生长基板。在一些实施例中,生长基板可以适用于重新使用。

[0056] 在一个实施例中,该多层包括“伪层(dummy layer)”,其包括与基板相同的材料,诸如 GaAs;以及诸如由 InGaP 制成的缓冲层,和通常的牺牲层(例如,AlAs),该牺牲层被蚀刻以从原始基板移除 GaAs 太阳能电池。

[0057] 当基板为 InP 时,伪层包括 InP,并且在 InP 基板前布置 InGaAs 缓冲层。在这两种情况下,用于从基板移除太阳能电池的蚀刻剂仅损坏伪层,而通过蚀刻来容易地从原始基板将该伪层和缓冲层一起移除。因此,能够重新使用原始基板。

[0058] 在一个实施例中,描述了一种保持生长基板的完整性的方法,包括:

[0059] 提供结构,该结构包括:具有至少一个生长表面的生长基板、电池、牺牲层、第一保护层和第二保护层,其中牺牲层以及第一和第二保护层位于生长基板和电池之间;

[0060] 通过利用蚀刻剂蚀刻牺牲层来释放电池;

[0061] 通过利用蚀刻剂蚀刻第二保护层来移除第二保护层;以及

[0062] 通过利用蚀刻剂蚀刻第一保护层来移除第一保护层。

[0063] 在一个实施例中,该结构进一步包括缓冲层,其位于生长基板和第一保护层之间。

[0064] 在一个实施例中,描述了一种保持生长基板的完整性的方法,包括:

[0065] 提供具有至少一个生长表面的生长基板;

[0066] 在生长基板上沉积第一保护层、第二保护层、牺牲层和电池,其中牺牲层以及第一和第二保护层位于生长基板和电池之间;

[0067] 通过利用蚀刻剂蚀刻牺牲层来释放电池;

[0068] 通过利用蚀刻剂蚀刻第二保护层来移除第二保护层;以及

[0069] 通过利用蚀刻剂蚀刻第一保护层来移除第一保护层。

[0070] 在一个实施例中,该方法进一步包括沉积缓冲层,其中缓冲层位于生长基板和第一保护层之间。

[0071] 在一个实施例中,描述了一种制备 PV 器件的方法,包括:

[0072] 提供生长基板;

[0073] 在生长基板上沉积第一保护层、第二保护层、牺牲层和至少一个外延层,其中牺牲层以及第一和第二保护层位于生长基板和牺牲层之间,并且牺牲层位于生长基板和外延层之间;

[0074] 在所述外延层的至少一部分上沉积至少一种金属或合金以形成接触层;

[0075] 将接触层接合到涂覆金属或合金的主基板;以及

[0076] 通过利用蚀刻剂蚀刻牺牲层来释放该至少一个外延层。

[0077] 在一个实施例中,该方法进一步包括沉积缓冲层,其中缓冲层位于生长基板和第一保护层之间。

[0078] 在一个实施例中,描述了一种生长结构,包括:生长基板、牺牲层、缓冲层、第一保护层、第二保护层、第三保护层、第四保护层、至少一个外延层、至少一个接触以及涂覆金属或合金的主基板,

[0079] 其中牺牲层位于生长基板和至少一个外延层之间,第一和第二保护层位于生长基板和牺牲层之间,并且第三和第四保护层位于牺牲层和外延层之间。

[0080] 其中,所述第一保护层可以选自 InGaAs、InAlAs、(AlGa)AsSb 及其组合。

[0081] 结合附图,根据下面的示例性实施例的详细描述,本公开的前述和其它特征将变得更加明显。将注意的是,为了方便起见,所有器件的视图示出了相对于宽度放大的高度尺寸。

附图说明

[0082] 图 1 是以横截面图示出与这里描述的实施例一致的制备柔性 PV 器件的不同方法的器件的示意图。

[0083] 图 2 是以横截面图示出与这里描述的实施例一致的制备柔性 PV 器件的额外的方法的根据本公开的器件的示意图。

[0084] 图 3 是以横截面图示出与这里描述的实施例一致的制备柔性 PV 器件的额外的方法的根据本公开的器件的示意图。

[0085] 图 4A 是横截面图形式的示例性控制器件的示意图。

[0086] 图 4B 是横截面图形式的以与这里描述的方法一致的方式制备的柔性 PV 器件的示意图。

[0087] 图 5A 表示对于图 4A 的控制器件的功率效率 (%) 与光强度 (sun)。

[0088] 图 5B 表示对于图 4B 的柔性 PV 器件的功率效率 (%) 与光强度 (sun)。

[0089] 图 6A 表示对于图 4A 的控制器件的开路电压 (VOC) 与光强度 (sun)。

[0090] 图 6B 表示对于图 4B 的柔性 PV 器件的开路电压 (VOC) 与光强度 (sun)。

[0091] 图 7A 表示对于图 4A 的控制器件的填充因子 (%) 与光强度 (sun)。

[0092] 图 7B 表示对于图 4B 的柔性 PV 器件的填充因子 (%) 与光强度 (sun)。

[0093] 图 8A 是横截面图形式的示例性控制晶片的示意图。

[0094] 图 8B 是横截面图形式的以与这里描述的方法一致的方式制备的柔性 PV 器件的示意图。

[0095] 图 8C 是横截面图形式的示例性控制晶片的示意图。

[0096] 图 8D 是横截面图形式的以与这里描述的方法一致的方式制备的柔性 PV 器件的示意图。

[0097] 图 9A 表示在室温下、AM1.5G 模拟的 1sun 强度 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 的太阳光谱下获取的图 8A 的控制晶片 (ITO/InP 控制 PV) 和图 8B 的柔性 PV 器件 (ITO/InP 薄膜 PV) 两者的电流密度 / 电压特性。

[0098] 图 9B 表示在室温下、AM1.5G 模拟的 1sun 强度 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 的太阳光谱下获取的图 8C 的控制晶片 (ITO/InP 控制 PV) 和图 8D 的柔性 PV 器件 (ITO/InP 薄膜 PV) 两者的电流密度 / 电压特性。

[0099] 图 10 表示 650nm 和 1100nm 的波长之间的图 8A 的控制晶片 (ITO/InP 控制 PV) 和图 8B 的柔性 PV 器件 (ITO/InP 薄膜 PV) 两者的 EQE 特性。

[0100] 图 11A 表示各种太阳光强度 (solar intensity) 下的图 8A 的控制晶片 (ITO/InP 控制 PV) 和图 8B 的柔性 PV 器件 (ITO/InP 薄膜 PV) 两者的填充因子。

[0101] 图 11B 表示各种太阳光强度下的图 8A 的控制晶片 (ITO/InP 控制 PV) 和图 8B 的柔性 PV 器件 (ITO/InP 薄膜 PV) 两者的 VOC。

[0102] 图 11C 表示各种太阳光强度下的图 8A 的控制晶片 (ITO/InP 控制 PV) 和图 8B 的柔性 PV 器件 (ITO/InP 薄膜 PV) 两者的电流密度。

[0103] 图 11D 表示各种太阳光强度下的图 8A 的控制晶片 (ITO/InP 控制 PV) 和图 8B 的柔性 PV 器件 (ITO/InP 薄膜 PV) 两者的功率效率。

[0104] 图 11E 示出了图 8D 的柔性 PV 器件的填充因子、VOC、电流密度和功率效率。

- [0105] 图 11F 示出了图 8C 的控制晶片的填充因子、VOC、电流密度和功率效率。
- [0106] 图 12A 表示在压缩应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的功率效率与弯曲半径。
- [0107] 图 12B 表示在拉伸应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的功率效率与弯曲半径。
- [0108] 图 12C 表示在压缩应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的电流密度与弯曲半径。
- [0109] 图 12D 表示在拉伸应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的电流密度与弯曲半径。
- [0110] 图 13A 表示在拉伸应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的功率效率与太阳光强度。
- [0111] 图 13B 表示在压缩应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的功率效率与太阳光强度。
- [0112] 图 14A 表示在拉伸应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的 VOC 与太阳光强度。
- [0113] 图 14B 表示在压缩应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的 VOC 与太阳光强度。
- [0114] 图 15A 表示在拉伸应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的填充因子与太阳光强度。
- [0115] 图 15B 表示在压缩应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的填充因子与太阳光强度。
- [0116] 图 16A 表示在拉伸应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的响应度与太阳光强度。
- [0117] 图 16B 表示在压缩应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的响应度与太阳光强度。
- [0118] 图 17A 是受到了在图 13-16 中示出的所有拉伸应力之后的图 8B 的柔性 PV 器件的图像。
- [0119] 图 17B 是受到了在图 13-16 中示出的所有压缩应力之后的图 8B 的柔性 PV 器件的图像。
- [0120] 图 18 示出了受到了拉伸和压缩应力之后的图 8D 示出的柔性 PV 器件的性能。
- [0121] 图 19 比较图 8D 示出的柔性 PV 器件与不同器件的性能。
- [0122] 图 20 是横截面图形式的图示与这里描述的实施例一致的从生长基板移除电池的方法的结构示意图。
- [0123] 图 21 是横截面图形式的图示与这里描述的实施例一致的从生长基板移除电池的方法的结构示意图。
- [0124] 图 22 示出了在使用 AlAs 牺牲层的外延剥离之后保持 GaAs 基板的完整性的示例性方法。
- [0125] 图 23 示出了在使用 InAs/AlAs 的超晶格作为牺牲层的外延剥离之后保持 InP 基板的完整性的示例性方法。
- [0126] 图 24 示出了与这里描述的实施例一致的横截面图形式的示例性生长结构和层顺序。
- [0127] 图 25A 是制备图 24 中的生长结构之前的 InP 晶片的表面的原子力显微图。
- [0128] 图 25B 是以与这里描述的实施例一致的方式在图 24 的结构的外延剥离 (ELO) 和蚀刻之后的 InP 晶片的表面的原子力显微图。
- [0129] 图 26A 示出了在新的 InP 晶片上生长的第一器件和以与这里描述的实施例一致的方式制备的重新使用的 InP 晶片上生长的第二器件的 IV 图。
- [0130] 图 26B 示出了对应于图 26A 中的器件的电量子效率 (EQE) 图。
- [0131] 图 27A 示出了对应于图 26A 中的器件的短路电流 (ISC)。
- [0132] 图 27B 示出了对应于图 26A 中的器件的开路电压 (VOC)。
- [0133] 图 27C 示出了对应于图 26A 中的器件的填充因子 (FF)。
- [0134] 图 27D 示出了对应于图 26A 中的器件的功率转换效率。

[0135] 图 28 是横截面图形式的图示与这里描述的实施例一致的制备 PV 器件的方法的结构示意图。

[0136] 图 29A 示出了报告对于新的 InP 基板 RMS 值、以及图 26A 中描述的第一和第二器件的 ELO 剥离之后的 RMS 值以及不使用保护缓冲层的 ELO 之后的器件的 RMS 值的原子力显微图。

[0137] 图 29B 是包含通过 ELO 和冷焊接合为 50 μm 厚的 Kapton® 片的组合制造的 ITO/InP 薄膜太阳能电池的阵列的剥离的 2 英寸直径外延层的图像。

[0138] 图 30 示出了与制备和 ELO 之后的 InP 晶片相比,在图 24 中的生长结构的制备之前,新的 InP 晶片的 X 射线光电光谱强度 (k 数) 与结合能 (eV)。

[0139] 嵌入图:在消除氧化物层之后对于新的和 ELO 工艺后的基板的反射高能电子衍射获得的 2x 和 4x 表面重构图。

[0140] 图 31 示出了在 1sun、AM1.5G 模拟的太阳照明下测量的与接合到 Kapton® 片的控制电池相比的图 7A 中的第一和第二器件的 ELO 之后的电流密度 (A/cm^2) 与偏压 (伏特)。

[0141] 嵌入图:(a)ELO 和保护层移除之后以及 (b) 没有保护层的 ELO 之后的原始基板的表面形貌。

具体实施方式

[0142] 这里描述的光敏器件包括但不限于太阳能电池、光检测器、光传感器、光导体、化学传感器和生物传感器。示例性光敏器件包括 PV 电池和 / 或器件。这里还描述了其制备方法,包括在生长基板上生长外延层并且从生长基板移除获得的电池,其中为随后的重新使用保持了所述基板的完整性。

[0143] 如这里使用的,术语“层”指其主要维度为 X-Y,即沿着其长度和宽度并且通常垂直于照明的入射面的光敏器件的构件或组件。应理解的是,术语“层”不必限于材料的单层或片。层能够包括若干材料片的堆叠或组合。此外,应注意的是,包括这样的层与其它材料或层的界面的特定层的表面可以是不完美的,其中所述表面表示与其它材料或层的相互渗透、缠绕或卷曲的网络。类似地,还应该理解的是,层可以是不连续的,从而所述层沿着 X-Y 维度的连续性可以被其它层或材料干扰或中断。

[0144] 如这里使用的,术语“III-V 族材料”可以用于指包含来自元素周期表的 IIIA 族和 VA 族的元素的化合物晶体。更具体地,术语 III-V 材料可以在这里用于指是钾 (Ga)、镓 (In) 和铝 (Al) 的组以及砷 (As)、磷 (P)、氮 (N) 和锑 (Sb) 的组的组合的化合物。代表性材料可以包括 GaAs、InP、InGaAs、AlAs、AlGaAs、InGaAsP、InGaAsPN、GaN、InGaN、InGaP、GaSb、GaAlSb、InGaTeP 和 InSb 和所有相关化合物。术语“IV 族”包括诸如周期表的 IV 列中的 Si 和 Ge 的半导体。II-VI 族包括例如存在于周期表的 II 和 VI 族中的诸如 CdS 和 CdTe 的半导体。理解的是,这里描述的方法能够应用于所有这些通常类别的半导体。

[0145] 如所述的,可以通过首先提供具有外延层和生长基板的预先存在的结构或者通过首先在生长基板上生长外延层来制备这里描述的柔性光伏器件。之后,可以通过下述方法来制备柔性 PV 器件:

[0146] 在所述外延层的至少一部分上沉积至少一种金属或合金以形成接触层;

[0147] 将接触层接合到涂覆金属或合金的主基板;以及

[0148] 从所述基板释放外延层。

[0149] 图 1 图示了诸如柔性 PV 电池的特定 PV 器件的制备的示意图。附图以及特定材料和层的相对大小 / 深度可以不必按比例绘制。可以被称为“单倒装 (single flip)”方法的图 1 的方法能够通过选择器件 100 开始。器件 100 可以包括生长基板 102 和外延层 106。在一些实施例中,器件 100 可以进一步包括释放层 104。替代地,器件 100 可以通过在生长基板 102 上生长外延层 106 来制备。适合的生长方法可以包括例如气体源分子束外延、MOCVD(金属有机化学气相沉积)/MOVPE(金属有机气相外延)、HVPE(氢化物气相外延)、固体源 MBE 和化学束外延。

[0150] 在一些实施例中,外延层 106 可以包括可以用于 PV 器件的任何活性材料。取决于材料的性质,PV 活性层可以具有不同的特性和 / 或性能级别。表 1 比较了包括不同活性层的 PV 电池的效率 and 输出。

[0151] 表 1

[0152]

材料	最大效率	电池厚度	支持的瓦特 / 克 *	有效瓦特 / 克 *
GaAs	26%	2 μm	6.0	25.0
III-V 多结 *	33%	12 μm	3.4	5.2
CIGS	19%	5 μm	3.3	7.6
CdTe	16%	5 μm	2.6	5.4
非晶硅	12%	10 μm	2.2	5.2
有机物	5%	<1 μm	1.5	>30
III-V 多结 +	33%	162 μm	<0.3 ⁺⁺	0.4
晶体硅	25%	145 μm	<0.4 ⁺⁺	0.7

[0153] * 假设利用 1000W/m² 的 AM1.5 辐射照射电池,并且电池安装在 25 μm Kapton 或 Mylar 片上,有效重量包括诸如 ITO、Al 等的接触

[0154] ** 没有集中,基板移除

[0155] + 没有集中,在 150 μm 的 Ge 基板上

[0156] ++ 非柔性并且要求用于基板的块体支撑

[0157] 在一些实施例中,外延层 106 可以选自至少一种 III-V 族材料。GaAs、InP 和其它 III-V 族化合物可以是用于包括 PV 器件的各种光电子器件的有吸引力的电子材料。通常,特定 III-V 族化合物可以具有有利的压电和光电子性质、高压电常数和宽电子带隙 (相对于 Si)。在一些实施例中,特定外延层的有利的特性可以允许生产薄且轻的 PV 器件。在一些实施例中,获得的 PV 器件可以具有从仅几微米厚到几百微米厚的厚度。示例性器件可以具有包括但不限于大约 10 μm 到大约 150 μm 、大约 25 μm 到大约 30 μm 、大约 10 μm 到大约

25 μm 并且在一些情况下小于 10 μm 的最终厚度。另外,一些 III-V 族材料可以沉积为三元或四元“匹配合金”,其具有与这些材料从其获得的二元化合物(例如, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 和 GaAs) 密切匹配的晶格常数,因此允许制作各种有利于器件性能的异质结构。 InP 的匹配合金可以包括诸如 InGaAs 、 InAlAs 、 InGaAsP 和 InGaAlAs 。

[0158] 对于 GaAs 的晶格匹配化合物的非限制性示例包括: $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$; $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}$; 以及包括与 GaAs 的上述的任何组合,诸如 $(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P})_x(\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P})_{1-x}$ 和 $(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P})_x(\text{GaAs})_{1-x}$, 其通常简称为 InGaAsP 、 InGaPAs 、 GaInAsP 。同样的命名也适用于下述两个化合物: $(\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P})_x(\text{GaAs})_{1-x}$ 和 $(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P})_y(\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P})_x(\text{GaAs})_{1-x-y}$ 。

[0159] 而且, Ge 几乎匹配并且常常用作基板,但是 Ge 层通常不生长在 GaAs 晶片上。

[0160] 对于 InP 的晶格匹配化合物的非限制性示例包括: $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$; $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$; $\text{GaAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$; $\text{AlAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$; 以及包括与 InP 的上述的任何组合,诸如 $(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_x(\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As})_{1-x}$; $(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_x(\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As})_y(\text{InP})_{1-x-y}$; $(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P})_y(\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P})_x(\text{GaAs})_{1-x-y}$ 和 $(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_w(\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As})_x(\text{GaAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_y(\text{AlAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_z(\text{InP})_{1-w-x-y-z}$ 。

[0161] 在一个实施例中,能够通过将少量氮(0-5%)添加到化合物来使用稀释氮。在该实施例中,应该添加一些其它材料(例如, In 或 Sb) 以维持晶格匹配。这对于生成较低带隙材料同时维持晶格匹配是有用的。

[0162] 外延层 106 也可以包括不同材料的“堆叠”。例如,在一些实施例中,外延层 106 可以包括不同的 III-V 族材料的堆叠。示例性堆叠可以包括 InGaAs/InP 、 $\text{InGaAs}/\text{InP}/\text{InGaAs}$ 、 GaAs/InGaP 、 $\text{InP}/\text{InGaAlAs}$ 、 $\text{GaAs}/\text{InGaAs}$ 、 $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ 、 $\text{InP}/\text{InGaAs}/\text{InGaAs}$ 、 InP/InAlAs 和 $\text{InP}/\text{GaAs}/\text{InGaAs}$ 。示例性堆叠也可以包括交替层的“超晶格”。示例性超晶格可以包括 InAs/AlAs 的交替层。

[0163] 此外,外延层 106 可以沉积为晶格失配层,这也已知为“应变层”。与诸如 $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ 的晶格匹配材料相比,晶格失配材料可以示出不同的生长模式。示例性晶格失配层可以包括在 GaAs 上的 InAs 。

[0164] 在一些实施例中,可以对外延层 106 进行掺杂。适合的掺杂物可以包括但不限于铍(Be)、 Mg (和其它 IIA 族)、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 O 、 S 、 Se 和 Te 。例如,外延层 106 可以包括 InGaAs/InP 或 $\text{InGaAs}/\text{InP}/\text{InGaAs}$ 堆叠,其中堆叠材料中的每一种轻掺杂有诸如 Be 的掺杂物。

[0165] 生长基板 102 可以包括任何数目的材料,包括单晶晶片材料。在一些实施例中,生长基板 102 可以选自包括但不限于锗(Ge)、 Si 、 GaAs 、 InP 、 GaN 、 AlN 、 SiC 、 CdTe 、蓝宝石及其组合。在一些实施例中,生长基板 102 包括 GaAs 。在一些实施例中,生长基板 102 包括 InP 。在一些实施例中,可以对包括生长基板 102 的材料进行掺杂。适合的掺杂物可以包括但不限于锌(Zn)、 Mg (和其它 IIA 族化合物)、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 O 、 S 、 Se 、 Te 、 Fe 和 Cr 。例如,生长基板 102 可以包括掺杂有 Zn 和 / 或 S 的 InP 。除否另有指示,应理解的是,提及包括例如 InP 的层涵盖未掺杂和掺杂(例如, p-InP 、 n-InP) 形式的 InP 。适合的掺杂物选择可以例如取决于基板的半绝缘性质,或者其中存在的任何缺陷。

[0166] 在一些实施例中,释放层 104 可以包括蚀刻停止层。在一些实施例中,释放层 104 可以选自适合于在外延剥离工艺中使用的任何材料,诸如但不限于 AlGaAs 、 $\text{InGaAs}/\text{InAlAs}$ 和 InGaAs 、 AlAs 、 InGaP 、 InAlP 、 InGaAlAs 和 InP 。

[0167] 应理解的是,特定释放层(例如,蚀刻停止层)和/或释放材料可以并入到外延层 106 中而没有专门称为单独的蚀刻停止层的表达。例如,具有“GaAs/AlGaAs”结构的器件可以被称为单 GaAs/AlGaAs 外延层堆叠。替代地,这样的结构可以被描述为具有多于一个层(例如, GaAs 外延层以及 AlGaAs 蚀刻停止层)。类似地,“InGaAs/InP/InGaAs”结构可以被描述为 InGaAs/InP/InGaAs 外延层堆叠或者 InGaAs/InP 外延层堆叠和 InGaAs 蚀刻停止层。

[0168] 图 1 中图示的材料和层的特定布置仅是示例,并且不意图为限制性的。例如,可以省略一些层(诸如,释放层 104)。可以添加其它层(诸如,聚合物层、结和活性层)。可以改变层的顺序。可以使用除了具体描述的布置之外的布置。

[0169] 在图 1 中图示的方法的第一步骤中,在器件 100 的外延层 106 的表面上沉积接触层。适合的接触层包括但不限于诸如金(Au)、钛(Ti)、铂(Pt)和锗(Ge)的材料。在一些实施例中,接触层是 Au。其它的适合的接触层可以包括这些材料的合金和堆叠。例如,外延层 106 上的接触层可以包括 Ti/Pt/Au 或 Ge/Au 堆叠。可以使用本领域中可用的任何数目的适合方法,包括旋转涂覆、浸渍涂覆、喷射涂覆、化学气相沉积(CVD)、脉冲激光沉积(PLD)和诸如溅射、热蒸镀或者电子束蒸镀的任何物理气相沉积方法而在外延层 106 上沉积接触层。

[0170] 在将接触层沉积到外延层 106 时,将外延层 106 接合到主基板 110 以形成中间结构 108。在一些实施例中,主基板 110 可以涂覆有与为沉积到外延层 106 上的接触层选择的材料类似的材料。这样的涂覆对于辅助外延层 106 到主基板 110 的接合可以是有效的。例如,外延层 106 的接触层可以包括 Au,而主基板 110 涂覆有 Au。在一些实施例中,适合的接合技术可以包括冷接合、各种胶合技术、蜡(例如,黑蜡(black wax))、光致抗蚀剂、银漆、阳极键合以及本领域中已知的其它接合技术。在一个实施例中,冷接合可以包括冷焊接。在冷焊接中,通过简单地施加小压力,形成两个金属层之间的接触,并且最终由此接合。在美国专利 No. 6895667 中讨论了根据本公开的冷焊接技术,通过引用将其并入这里。

[0171] 为了生成柔性 PV 产品,可能期望的是,将外延层 106 转移到薄的和/或柔性的主基板。因此,在一些实施例中,主基板 110 可以包括至少一种聚合物。在一些实施例中,聚合物可以选自聚酯和聚酰亚胺。在一些实施例中,适合的聚酯可以包括聚对苯二甲酸乙二醇酯。可以使用的市售聚酯的非限制性示例包括 Mylar®。可以使用的市售聚酰亚胺的非限制性示例包括 Kapton®。

[0172] 一旦已经形成了中间结构 108,可以从生长基板 102 移除外延层 106。在一些实施例中,可以通过使用诸如 HF 的蚀刻剂完成从中间结构 108 移除生长基板 102。其它的适合的蚀刻剂可以包括磷酸(H_3PO_4)、盐酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4)、过氧化氢(H_2O_2)及其组合。例如,适合的蚀刻剂组合可以包括 $H_3PO_4:HCl$ 和 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ 和 $HF:H_2O_2:H_2O$ 。在一些实施例中,中间结构可以进一步包括释放层 104。释放层 104 可以包括特定蚀刻停止材料,从而经由释放层 104 的横向蚀刻而从生长基板 102 释放外延层 106。

[0173] 生长基板 102 的移除将产生器件 112。在移除生长基板 102 时,可以在外延层 106 的暴露的表面上图案化顶部接触。适合的顶部接触可以包括但不限于诸如锡氧化物(TO)、镓锡氧化物(GITO)、锌氧化物(ZO)、镉锌氧化物(IZO)、锌锡氧化物(ZITO)和铝锌氧

化物 (AlZnO)、镍氧化物 (NiO) 和碳纳米管 (CNT)。在一些实施例中,可以对氧化物进行掺杂。在一些实施例中,可以使用透明基板和电阻性电极组合,诸如在玻璃或塑料上沉积的市售 ITO(接触)。在一些实施例中,接触为 ITO。

[0174] 如果为主基板 110 选择诸如聚酯(例如, Mylar®)和聚酰亚胺(例如, Kapton®)的材料,则获得的器件 112 可以表示适合于存储、输运和部署的简化方法的轻的且柔性的 PV 电池。这样的材料的使用也能够减少获得的电池的重量并且生成具有大的瓦特/克比率的 PV 器件,其对于太空应用和诸如无人机 (UAV) 的其它限制重量的技术可以是有用的。

[0175] 如所述的,在替代实施例中,可以通过首先提供具有外延层和生长基板的预先存在的结构或者通过首先在生长基板上生长外延层来制备这里描述的柔性 PV 器件。之后,可以通过下述方法来制备柔性 PV 器件:

[0176] 在外延层上图案化至少一个顶部接触;

[0177] 将外延层粘附到载体基板;

[0178] 从生长基板释放外延层;

[0179] 在外延层的至少一部分上沉积至少一种金属或合金以形成接触层;

[0180] 将外延层接合到涂覆金属或合金的主基板;以及

[0181] 从外延层移除载体基板。

[0182] 在又一替代实施例中,图案化步骤可以代替地最后进行(例如,在移除步骤之后进行),从而工艺的第一步骤包括将外延层粘附到载体基板。

[0183] 与图 1 类似地,图 2 图示了特定 PV 器件的制备的示意图。图 2 的方法概述了所谓的“双倒装(double flip)”方法。与图 1 类似地,器件 100 可以包括生长基板 102 和外延层 106。在一些实施例中,器件 100 可以进一步包括释放层 104。除非另有指示,适合于图 2 中概述的方法的材料可以包括关于图 1 在上面描述的材料。

[0184] 在图 2 的第一步骤中,提供器件 100。器件 100 可以是预先存在的光电子器件。替代地,器件 100 可以通过在生长基板 102 上生长外延层 106 来制备,这可以通过包括上面所述的方法的适合的方法来执行。

[0185] 接下来,可以在器件 100 的外延层 106 上图案化顶部接触。外延层 106 可以然后被粘附到载体基板 204 以形成中间结构 202。在一些实施例中,载体基板 204 可以包括诸如单晶晶片的晶片材料。在一些实施例中,载体基板 204 可以包括非晶片基板。例如,载体基板 204 可以包括诸如黑蜡的蜡基板(waxy substrate)。在一些实施例中,可以通过使用至少一种接合剂将器件 100 粘附到载体基板 204。在一些实施例中,至少一种接合剂可以选自适合的蜡或可溶胶,诸如但不限于各种光致抗蚀剂、黑蜡和石蜡。

[0186] 一旦已经形成中间结构 202,可以从生长基板 102 移除外延层 106 以形成中间结构 206。在一些实施例中,可以以与关于图 1 描述的方式类似地的方式完成生长基板 102 的移除。在形成中间 206 时,图案化的顶部接触位于外延层 106 和载体基板 204 之间。接触层可以然后沉积在外延层 106 的暴露表面上。

[0187] 在接下来的步骤中,中间结构 206 的外延层 106 可以接合到主基板 110 以形成中间结构 208。类似于图 1 中公开的方法,图 2 中的主基板 110 可以包括涂层,该涂层包括与沉积在外延层 106 上的接触层的材料类似的材料。这可以有助于将主基板 110 接合到外延层 106,该接合可以通过诸如冷接合、各种胶合技术、蜡(例如,黑蜡)、光致抗蚀剂、银漆、阳

极键合和本领域中已知的其它接合方法来实施。

[0188] 在形成中间结构 208 时,可以通过使用诸如加热(以熔融蜡)或者将蜡溶解在溶剂(例如,丙酮)的已知方法来移除载体基板 204 以产生器件 112。

[0189] 在一些实施例中,可能期望将额外的层添加到通过图 1 和图 2 中描述的方法制备的器件。例如,可能期望将额外的层添加到器件 112 的外延层 106。图 3 描述了将层 302 添加到外延层 106 以形成器件 304。在一些实施例中,层 302 可以表示补充由主基板 110 提供的结构性支撑的柔性材料。因此,在一些实施例中,层 302 可以表示聚合物。在一些实施例中,层 302 和主基板 110 两者可以包括聚合物材料。在一些实施例中,聚合物可以独立地选自聚酯和聚酰亚胺。在一些实施例中,适合的聚酯可以包括聚对苯二甲酸乙二醇酯。在一些实施例中,聚酯可以包括 Mylar[®]。在一些实施例中,聚酰亚胺可以包括 Kapton[®]。

[0190] 在又一实施例中,公开了一种在通过外延剥离而在释放外延层之后保持生长基板的光滑性的方法。示例性方法包括图 22 和图 23 中概述的方法。在一些实施例中,方法包括从具有诸如至少三个的多个牺牲层和生长基板的结构移除外延层,其中蚀刻第一牺牲层以从该结构释放外延层,并且蚀刻第二和第三层以产生光滑的生长基板。在一些实施例中,第二牺牲层可以被称作“伪”层。在其它实施例中,可能期望从具有多于三个牺牲层的结构移除外延层。例如,在一些实施例中,结构可以包括具有在第一蚀刻步骤中移除的多个牺牲层的超晶格,从而导致外延层的移除。随后的蚀刻步骤可以用于移除在第一蚀刻步骤中没有移除的额外的牺牲层(例如,伪层),产生具有保持了光滑性并且适合于重新使用的生长基板。如这里使用的,术语“牺牲层”可以用于描述或涉及一个或多个释放、伪和/或保护层。

[0191] 如所述的,通过首先提供具有外延层和生长基板的预先存在的结构,或者通过首先在生长基板上生长外延层来实现这里描述的柔性 PV 器件和生长方法。之后,假设用于释放的工艺如作为本方法的目的而对下层基板是非破坏性的,则生长基板可以被释放用于多次重新使用。在一些实施例中,该方法包括:

[0192] 提供结构,该结构具有:具有至少一个生长表面的生长基板;电池;牺牲层;第一保护层和第二保护层,其中牺牲层以及第一和第二保护层位于生长基板和电池之间;

[0193] 通过利用蚀刻剂蚀刻牺牲层来释放电池;

[0194] 通过利用蚀刻剂蚀刻第二保护层来移除第二保护层;以及

[0195] 通过利用蚀刻剂蚀刻第一保护层来移除第一保护层。

[0196] 图 20 图示了特定 PV 器件的制备的示意图,其包括从重叠的外延层/电池结构移除生长基板。图 20 的方法能够通过结构 400 的选择开始。结构 400 可以包括生长基板 102 和电池 404。应注意的是,电池 404 可以表示生长之后的完全开发的电池,其包括诸如若干不同半导体合金的外延层、接触层、基板和中间层的多个层。还应理解的是,电池 404 可以简单地包括一个或多个生长层,诸如包括上述关于外延层 106 描述的适合的材料中的一种或多种的单外延层。在一些实施例中,电池 404 是 PV 电池结构,其由将光转换为电力所要求的光学和电学活性的半导体层构成。

[0197] 生长基板 102 可以包括任何数目的材料,其包括单晶晶片材料。在一些实施例中,生长基板 102 可以选自上述材料。

[0198] 结构 400 进一步包括牺牲层 405,第一保护层 408 和第二保护层 406。在一些实施

例中,生长基板 102 和第二保护层 406 包括相同的材料。这些材料可以选自例如 GaAs 和 InP。在一些实施例中,当材料是 GaAs 时,第一保护层 408 可以选自 InGaP 和 AlGaAs。在一些实施例中,当材料是 InP 时,第一保护层 408 可以包括 InGaAs。在一些实施例中,可以假设所有外延层都与基板晶格匹配,或者小于引入大量位错或其它形貌缺陷的临界厚度。

[0199] 在一些实施例中,结构 400 可以进一步包括位于第一保护层 408 和生长基板 102 之间的至少一个缓冲层。在一些实施例中,生长基板 102、第二保护层 406 和缓冲层可以包括诸如 InP 的相同的材料。

[0200] 在一些实施例中,可以对这里描述的层进行掺杂。例如,提及包括例如 InP 的层应认为涵盖未掺杂和掺杂(例如, p-InP、n-InP)形式的 InP。适合的掺杂物可以包括但不限于铍(Be)、Mg(以及其它 IIA 族)、Zn、Cd、双极性 C、Si、Ge 的 p 型掺杂物和 n 型掺杂物 Sn、S、Se 和 Te。

[0201] 图 20 中示出的材料和层的特定布置仅是示例,并且不意图为限制性的。例如,可以省略一些层(诸如,至少一个缓冲层)。可以添加其它层(诸如,聚合物层、结和活性层)。可以改变层的顺序。可以使用除了具体描述的布置之外的布置。

[0202] 在图 20 的第一步骤中,结构 400、牺牲层 405 被暴露给蚀刻剂,结构 400 开始经受蚀刻以产生具有部分蚀刻的牺牲层 405 的中间结构 412。在一些实施例中,牺牲层 405 包括 AlAs。

[0203] 在一些实施例中,如图 21 中示例的,结构 500 可以包括表示诸如 InAs/AlAs 的“超晶格”的牺牲层 405,其中开始蚀刻牺牲层 405 导致超晶格的 AlAs 层的部分蚀刻以产生结构 502 的部分蚀刻的牺牲层 405。在完成中间结构 412 和 502 中的蚀刻时,电池 204 被释放以产生结构 414。在一些实施例中,可以通过使用诸如 HF 的蚀刻剂来完成从中间结构 412 或 502 移除生长基板 102。其它适合的蚀刻剂可以包括磷酸(H_3PO_4)、盐酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4)、过氧化氢(H_2O_2)、硝酸(HNO_3)、柠檬酸($C_6H_8O_7$)及其组合。例如,适合的蚀刻剂组合可以包括 $H_3PO_4:HCl$ 、 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ 和 $HF:H_2O_2:H_2O$ 。

[0204] 结构 414 包括第一保护层 408、第二保护层 406、生长基板 102 并且可选地包括至少一个缓冲层。在图 20 的下一步骤中,通过利用蚀刻剂蚀刻第二保护层 406 来移除第二保护层 406。适合的蚀刻剂可以包括以上讨论的蚀刻剂。例如,可以利用 $H_2SO_4:H_2O_2$ 蚀刻剂来移除 GaAs 第二保护层。可以利用例如 $H_3PO_4:HCl$ 蚀刻剂来移除 InP 第二保护层。第二保护层 406 的移除产生结构 416。在一些实施例中,可能期望从结构 416 蚀刻第一保护层 408 以产生生长基板 102。例如,可以使用 $H_3PO_4:HCl$ 蚀刻剂来从 GaAs 生长基板将 InGaP 第一保护层蚀刻掉。

[0205] 如上所述,在一些实施例中,结构 400 可以进一步包括位于牺牲层 405 和生长基板 102 之间的至少一个缓冲层。在一些实施例中,缓冲层可以位于生长基板 102 和第一保护层 408 之间。在一些实施例中,缓冲层可以直接沉积在生长基板的生长表面上,并且第一保护层直接设置在缓冲层的生长表面上。在第一保护层和生长基板包括相同材料的情况下,可能期望简单地移除至少一个附加层以产生“缓冲的”生长结构。例如,可以从结构 416 蚀刻 InGaAs 附加层来产生包括 InP 缓冲层和 InP 生长基板的缓冲的生长基板。

[0206] 生长基板/缓冲的生长基板的释放可以获得允许用于晶片随后重新使用的非常光滑的表面。在一些实施例中,在移除第一保护层 408 之后,缓冲层比制备结构 400 期间

沉积第一保护层之前的生长基板 102 的生长表面更光滑。在一些实施例中,在沉积第一保护层之前,生长基板的生长表面具有大约 0.25nm 至大约 0.35nm、诸如大约为 0.32nm 的 RMS(粗糙度测量系统)值。在一些实施例中,在移除第一保护层之后,缓冲层的生长表面具有大约 0.10nm 至大约 0.20nm、诸如大约为 0.16nm 的 RMS 值。在一些实施例中,缓冲的生长基板可以重新使用多次而无需研磨抛光。

[0207] 然而,在一些实施例中,可能期望进一步使缓冲的生长基板经受声波降解。可以实施声波降解以消除任何残余的表面特征和 / 或缺陷。例如,在一些实施例中,可能期望从缓冲的 InP 生长基板移除任何没有被蚀刻而剩余的残余的 InGaAs。在一些实施例中,可以利用诸如柠檬酸 :H₂O₂ 的适当的酸溶液来进行声波降解。

[0208] 图 28 图示了诸如柔性 PV 电池的特定 PV 器件的制备的示意图。可以被称为“单倒装”方法的图 28 的方法能够通过生长基板 102 的选择而开始。在第一步骤中,第一保护层 408、第二保护层 406、牺牲层 405 和外延层 404 可以被顺序地沉积以产生结构 400。适合的生长方法可以例如包括气体源分子束外延、MOCVD(金属有机化学气相沉积)/MOVPE(金属有机气相外延)、HVPE(氢化物气相外延)、固体源 MBE 和化学束外延。在一些实施例中,外延层 404 可以包括可能期望在 PV 器件中使用的任何活性材料。取决于材料的性质, PV 活性层可以具有不同的特性和 / 或性能级别。表 1(上文中)比较了包括不同活性层的 PV 电池的效率 and 输出。

[0209] 在一些实施例中,电池(外延层)404 可以选自上述对于外延层 106 所描述的材料中的至少一种。

[0210] 应理解的是,特定释放层(例如,蚀刻停止层)和 / 或释放材料可以并入到外延层 404 中而没有专门称为单独的蚀刻停止层。例如,具有“GaAs/AlGaAs”结构的器件可以被称为单 GaAs/AlGaAs 外延层堆叠。替代地,这样的结构可以被描述为具有多于一个层(例如, GaAs 外延层以及 AlGaAs 蚀刻停止层)。类似地,“InGaAs/InP/InGaAs”结构可以被描述为 InGaAs/InP/InGaAs 外延层堆叠或者 InGaAs/InP 外延层堆叠和 InGaAs 蚀刻停止层。

[0211] 在图 28 中图示的方法的下一步骤中,通过在外延层 404 的表面上沉积接触层来制备结构 600。适合的接触层及其制备包括上面参考图 1 描述的那些。

[0212] 在将接触层 602 沉积到外延层 404 时,外延层 404 被接合到主基板 604 以形成中间结构 606。在一些实施例中,主基板 604 可以涂覆有与沉积到外延层 404 上的接触层选择的材料类似的材料,诸如金属或合金。这样的涂覆对于辅助外延层 404 到主基板 604 的接合可以是有效的。例如,外延层 404 的接触层可以包括 Au、Ag、Pt 或 Pd,而主基板 604 涂覆有相同的金属。在一些实施例中,适合的接合技术可以包括在上面关于外延层 106 和主基板 110 的接合所描述的那些。然而,在特定情况下,在释放生长基板之后将主基板 604 接合到外延层 404 可以是适合的。

[0213] 为了生成柔性 PV 产品,可能期望将外延层 404 转移到薄的和 / 或柔性的主基板。因此,在一些实施例中,主基板 604 可以包括至少一种聚合物。在一些实施例中,聚合物可以选自聚酯和聚酰亚胺。在一些实施例中,适合的聚酯可以包括聚对苯二甲酸乙二醇酯。可以使用的市售聚酯的非限制性示例包括 Mylar®。可以使用的市售聚酰亚胺的非限制性示例包括 Kapton®。

[0214] 一旦已经形成了中间结构 606, 可以从生长基板 102 移除外延层 404。在一些实施例中, 可以通过使用诸如 HF 的蚀刻剂选择性地蚀刻牺牲层 404 来完成从中间结构 606 移除生长基板 102。已经在前面讨论了其它的适合的蚀刻剂。牺牲层 404 的部分蚀刻将产生中间结构 608, 之后进行完全的横向蚀刻。

[0215] 生长基板 102 与其保护层的移除将产生器件 610。可以在器件 610 的外延层 404 的暴露的表面上图案化顶部接触。适合的顶部接触可以包括在上面关于器件 112 描述的那些。

[0216] 如果为主基板 604 选择诸如聚酯 (例如, Mylar[®]) 和聚酰亚胺 (例如, Kapton[®]) 的材料, 诸如上面对于主基板 110 描述的那些, 则获得的器件 610 可以表示适合于存储、运输和部署的简化方法的轻的且柔性的 PV 电池。使用这样的材料也能够减少获得的电池的重量并且生成具有大的瓦特 / 克比率的 PV 器件, 其可对于太空应用和诸如无人机 (UAV) 的其它限制重量的技术可以是有用的。

[0217] 在一些实施例中, 可以通过选择性地蚀刻掉第二保护层 406 和第一保护层 408 来制备剩余的生长基板以便于重新使用。在一些实施例中, 结构 400 可以进一步包括设置在生长基板 102 和第一保护层 408 之间的缓冲层。可以以与这里描述的实施例一致的方式来制备用于重新使用的生长基板。

[0218] 通过下述非限制性示例进一步阐明本发明, 这些示例意图为仅是本发明的示例。

[0219] 示例

[0220] 图 4A 描述了具有 InP/InP 堆叠外延层和 InP 生长基板的示例性控制器件的结构。该器件还具有 InAlAs 蚀刻层, 以及 ITO 顶部接触和 Zn/Au 接触层。图 4B 表示了通过图 1 中概述的方法制备的器件。图 4B 中的器件表示具有用于外延层的 InP/InGaAs/InGaAs 堆叠和 Kapton[®] 主基板的器件。该器件还具有 ITO 顶部接触和用于接触层的 Ti/Pt/Au 堆叠。

[0221] 图 5A 表示对于图 4A 的控制器件的功率效率 (%) 与光强度 (sun), 作为对比, 图 5B 示出了对于图 4B 的器件的结果。图 6A 示出了对于图 4A 的控制器件的开路电压 (VOC) 与光强度 (sun), 作为对比, 图 6B 示出了对于图 4B 的器件的结果。图 7A 示出了对于图 4A 的控制器件的填充因子 (%) 与光强度 (sun), 作为对比, 图 7B 示出了对于图 4B 的器件的结果。

[0222] 图 8A 描述了具有均掺杂有 Be 的 InGaAs/InP 堆叠外延层和 InGaAs 蚀刻停止层的示例性控制晶片的结构。该晶片还具有掺杂有 Zn 的 InP 基板。通过气体源分子束外延而在 InP 基板上生长来制备该晶片。外延层堆叠的基础层是厚度为 3.0 μm 的 p 掺杂的 InP 层。外延层的顶部侧包括重 Be 掺杂的晶格匹配的 InGaAs 层, 该 InGaAs 层提供了用于获得的柔性 PV 器件的 P 型欧姆接触的位置。

[0223] 通过“单倒装”方法制备图 8B 的示例性柔性 PV 器件, 该方法开始于在图 8A 中描述的晶片的外延层的顶部侧 (InGaAs) 和 125 μm 厚的 Kapton[®] 片两者上电子束沉积 p- 金属 (Ti/Pt/Au)。在 350°C 对图 8A 的晶片退火 90 秒之后, 顶部的 InGaAs 层被倒装到下面并且晶片被经由银浆安装在涂覆的 Kapton[®] 片上。然后分别使用磷酸 / 盐酸 (H₃PO₄:HCl = 1 : 3) 和硫酸 / 过氧化氢 (H₂SO₄:H₂O₂:H₂O = 1 : 1 : 10) 的溶液来移除 InP 基板和 InGaAs 蚀刻停

止层。然后通过阴影掩模溅射 150nm 厚并且面积为大约 0.00785cm^2 的 ITO 接触层,从而产生了图 8B 的柔性 PV 器件。

[0224] 图 8C 描述了通过在 p 型 Zn 掺杂 (100) InP 基板上的气体源分子束外延生长的示例性控制晶片。该结构由 $0.375\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 p 型 ($5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$) InP 缓冲层、 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 厚的晶格匹配的 Be 掺杂 ($5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$) p 型 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 蚀刻停止层、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 厚的轻 p 掺杂 ($5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$) InP 吸收层以及最后的 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 厚的晶格匹配的 Be 掺杂 ($1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$) p 型 InP 欧姆接触层组成。

[0225] 通过“单倒装”方法制备图 8D 的示例性柔性 PV 器件,该方法开始于在图 8C 中描述的晶片的外延层的顶部 InP 接触和 $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 Kapton® 片两者上的电子束沉积 p 金属接触 (Pt-Au) (均具有 $300\text{\AA}$ 的厚度)。在电子束蒸镀之后,使用施加 50Mpa 的压力 60 秒的 MTS Alliance RT/100 测试系统,通过冷焊接将该晶片以 p 接触侧向下的方式安装在涂覆 Pt/Au 的 Kapton® 片上。然后使用 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HCl} = 1:3$ 溶液并且之后使用 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:10$ 来移除 InP 基板和随后的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 蚀刻停止层。这些溶液的蚀刻速率分别对于 InP 来说为 $3\text{ }\mu\text{m}/\text{分}$ 并且对于 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 来说为大约 $0.2\text{ }\mu\text{m}/\text{分}$ 。最终,在 $2\times 10^{-6}\text{torr}$ 的基础压力、40W 的 RF 功率以及 $0.2\text{\AA}/\text{秒}$ 的沉积速率的情况下溅射由阴影掩模限定的 0.785mm^2 面积的 150nm 厚的铟锡氧化物 (ITO) 肖特基二极管接触,产生图 8D 的柔性 PV 器件。

[0226] 图 9A 表示在室温下、AM 1.5G 模拟的 1sun 强度 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 的太阳光谱下获取的图 8A 的晶片 (ITO/InP 控制 PV) 和图 8B 的柔性 PV 器件 (ITO/InP 薄膜 PV) 两者的电流密度 / 电压特性。图 9B 表示在室温下、AM 1.5G 模拟的 1sun 强度 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 的太阳光谱下获取的图 8C 的晶片 (ITO/InP 控制 PV) 和图 8D 的柔性 PV 器件 (ITO/InP 薄膜 PV) 的电流密度 / 电压特性。图 10A 表示 650nm 和 1100nm 的波长之间的图 8A 的晶片 (ITO/InP 控制 PV) 和图 8B 的柔性 PV 器件 (ITO/InP 薄膜 PV) 两者的 EQE 特性。图 10B 表示在整个 AM 1.5 太阳光谱下的图 8C 的晶片 (ITO/InP 控制 PV) 和图 8D 的柔性 PV 器件 (ITO/InP 薄膜 PV) 的 EQE 特性。图 11A-D 示出了在各种太阳光强度下的图 8A 的晶片 (ITO/InP 控制 PV) 和图 8B 的柔性 PV 器件 (ITO/InP 薄膜 PV) 两者的填充因子、VOC、电流密度和功率效率。图 11E 和图 11F 分别示出了图 8D 的柔性 PV 器件和图 8C 的控制晶片的填充因子、VOC、电流密度和功率效率。

[0227] 图 12A 和图 12B 描述了在压缩和拉伸应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的功率效率与弯曲半径。图 12C 和图 12D 描述了在压缩和拉伸应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的电流密度与弯曲半径。图 13A 和图 13B 描述了在拉伸和压缩应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的功率效率与太阳光强度。图 14A 和图 14B 描述了在拉伸和压缩应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的 VOC 与太阳光强度。图 15A 和图 15B 描述了在拉伸和压缩应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的填充因子与太阳光强度。图 16A 和图 16B 描述了在拉伸和压缩应力下的图 8B 的柔性 PV 器件的响应度与太阳光强度。

[0228] 图 17A 和图 17B 示出了受到了在图 13-16 中示出的所有应力之后的图 8B 的柔性 PV 器件的图像。

[0229] 图 18 示出了受到了拉伸和压缩应力之后的图 8D 示出的柔性 PV 器件的性能。

[0230] 图 19 比较图 8D 示出的柔性 PV 器件与不同器件的性能。

[0231] 图 20 示出了使用 AlAs 牺牲层而而在外延剥离之后保持 GaAs 基板的光滑性的示例性方法。

[0232] 图 21 示出了使用 InAs/AlAs 的超晶格作为牺牲层而而在外延剥离之后保持 InP 基板的光滑性的示例性方法。

[0233] 图 24 示出了横截面形式的以下述方式制备的示例性生长结构。通过气体源分子束外延 (GSMBE) 在 S 掺杂 (100) 的 InP 基板上从 0.2 μm 厚的 InP 缓冲层开始生长外延层。然后, 生长 0.1 μm 厚的晶格匹配的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 蚀刻停止层, 之后生长 1.5 μm 厚的 InP 保护层。这时, 生长 10nm 厚的 AlAs 牺牲层, 之后将其蚀刻掉以从母晶片释放活性层。接下来, 生长第二 1.5 μm 厚的 InP 保护层, 之后生长 0.1 μm 厚的晶格匹配的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 蚀刻停止层, 并且然后生长活性区域, 其由 3.0 μm 厚的轻 Be 掺杂 ($3 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$) InP 基础层以及 0.1 μm 厚的高 Be 掺杂 ($3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) InP 欧姆接触层构成。对于第二生长, InP 缓冲层厚度从 0.2 μm 增加到 2 μm 以平滑表面。在所有其它方面, 第一和第二重新生长的外延结构基本上类似。

[0234] 在生长之后, 立即将 100Å 厚的 Cr 粘附层以及 600Å Au 接触层溅射到 50 μm 厚 Kapton® 片上, 并且通过电子束蒸镀在高 p 掺杂的 InP 外延层上沉积 600Å 的 Au 层。

[0235] 在金属沉积之后, 将该晶片以 Au 侧向下的方式安装在塑料片上, 并且通过使用 MTS Alliance RT/100 测试系统施加 10Mpa 的压力 60 秒形成冷焊接接合, 并且与 Plossl 等人在 Mat. Sci. Eng. R. 25, 1 (1999) 描述的方法一致, 该文献通过引用整体并入这里。然后, 利用 Kapton® 带将 Kapton® 片粘附到可旋转的 7.5cm 直径的聚四氟乙烯 (Teflon) 杆, 并且将其浸没到 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1:10) 的蚀刻溶液中。为了促进 ELO 工艺, 将 13g 重量安装在塑料基板上, 并且旋转聚四氟乙烯杆以维持晶片上的外力同时随着蚀刻进行增加外延层和基板之间的间隙。这确保了外延层 / 基板界面将在工艺期间持续地暴露给新的蚀刻剂。

[0236] 在完成 ELO 之后, 通过蚀刻 (蚀刻剂类型 TFA, Transene 公司) 移除原始 InP 基板上的 Au 残余。然后通过分别在 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HCl}$ (1:3) 和 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:10) 蚀刻来选择性移除太阳能电池和基板两者上的 InP 保护和 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 蚀刻停止层。随后, 使用柠檬酸: H_2O_2 (20:1) 来完全地移除剩余的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 。通过顺序地浸没在加热的三氯乙烯、丙酮和加热的异丙醇来对新暴露的 InP 基板表面进行除油, 之后通过暴露到 UV/ 臭氧十分钟来进行氧化物的有意生长。然后将基板装载回到 GSMBE 腔室中并且进行除气。然后使用上述相同的程序在原始的母基板上生长第二光伏电池, 并且之后进行第二轮冷焊接和 ELO。

[0237] 为了制造 ITO/InP 肖特基结, 暴露于 UV/ 臭氧 7 分钟来移除表面污染并且形成薄的钝化本征氧化物。通过具有 1mm 直径开口的阵列的阴影掩模以 0.3Å/s 的速率溅射沉积 ITO。如之前由 Shiu 等人的 Appl. Phys. Lett. 95, 223503 (2009) 所描述的, 经由完全的基板移除制作具有相同的外延结构的冷焊接到 Kapton® 片上的控制薄膜 ITO/InP 太阳能电池, 该文献就各方面而言通过引用整体并入这里。在模拟的 AM 1.5G 照明下执行太阳能电池表征。

[0238] 图 25A 是制备图 24 中的生长结构之前的 InP 晶片的表面的原子力显微图。

[0239] 图 25B 是如以上描述的图 24 的结构的外延剥离 (ELO) 和蚀刻之后的 InP 晶片的表面的原子力显微图。

[0240] 图 26A 示出了在新的 InP 晶片上生长的第一器件和以与这里描述的实施例一致的方式制备的重新使用的 InP 晶片上生长的第二器件的 IV 图。

[0241] 图 26B 示出了对应于图 26A 中的器件的电量子效率 (EQE) 图。

[0242] 图 27A 示出了对应于图 26A 中的器件的短路电流 (ISC)。

[0243] 图 27B 示出了对应于图 26A 中的器件的开路电压 (VOC)。

[0244] 图 27C 示出了对应于图 26A 中的器件的填充因子 (FF)。

[0245] 图 27D 示出了对应于图 26A 中的器件的功率转换效率。

[0246] 图 29A 示出了报告对于新的 InP 基板 RMS 值、以及图 26A 中描述的第一和第二器件的 ELO 剥离之后的 RMS 值以及不使用保护缓冲层的 ELO 之后的器件的 RMS 值的原子力显微图。

[0247] 图 29B 是通过 ELO 和冷焊接接合到 50 μm 厚的 Kapton® 片的组合制造的 IT0/InP 薄膜太阳能电池的阵列的剥离的 2 英寸直径外延层的图像。

[0248] 图 30 示出了与制备和 ELO 之后的 InP 晶片相比,在图 24 中的生长结构的制备之前,新的 InP 晶片的 X 射线光电子光谱强度 (k 数) 与结合能 (eV)。

[0249] 图 31 示出了在 1sun、AM 1.5G 模拟的太阳照明下测量的第一和第二 ELO 工艺后的 IT0/InP 与接合到 Kapton® 片的控制太阳能电池的电流密度与电压特性。嵌入图:(a)ELO 和保护层移除之后以及 (b) 没有保护层的 ELO 之后的原始基板的表面形貌。

[0250] 通过蚀刻掉整个晶片而不是使用剥离来制备包括用于图 31 中所示的数据的这里描述的 (一个或多个) 控制。该工艺在下述论文中进行了描述:“K. T. Shiu、J. Zimmerman、H. Y. Wang 和 S. R. Forrest 的 Applied Physics Letters 95, 223503, (2009) 中的“Ultrathin film, high specific power InP solar cells on flexible plastic substrates”, 该论文通过引用并入这里。

[0251] 在表 2 中描述了与控制电池相比,在图 7A 中的第一和第二器件的 ELO 之后,在 AM 1.5G 模拟的太阳光谱和 -1V (J_0) 的暗电流、暗处的理想系数 (n) 和特定串联电阻 (R_s) 下的器件性能。

[0252] 表 2

[0253]

	J_D ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	n	R_s ($\Omega\text{-cm}^2$)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η_p (%)
之前的工作 ^a	1.6	1.14	5.4	29.6 $\pm$ 2.9	0.62	55	10.2 $\pm$ 1.0
控制电池	0.6	1.66	0.7	31.2 $\pm$ 1.0	0.71	64.3 $\pm$ 2.0	14.6 $\pm$ 0.3
第 1ELO 电池	128	1.87	0.5	31.8 $\pm$ 0.1	0.70	64.4 $\pm$ 1.9	14.4 $\pm$ 0.4
第 2ELO 电池	17	1.71	0.7	31.3 $\pm$ 0.3	0.71	66.1 $\pm$ 0.3	14.8 $\pm$ 0.2

[0254] a. 如 Shiu 等人在 supra 中报告的

[0255] 除了示例中或另外指示的以外,在说明书和权利要求中使用的表示组分的量、反应条件、分析测量等等的数字将被理解为在所有情况下通过术语“大约”来修改。因此,

除非有相反的指示,在说明书和权利要求中阐述的数字参数是可以取决于试图通过本公开获得的期望的性质而变化的近似值。至少,并且不是作为试图限制对于与权利要求范围的等价教导的应用,每个数字参数应该考虑有效数字的数目和通常的近似来进行理解。

[0256] 虽然阐述本公开的宽范围的参数和数字范围是近似的,但是,除非另有指示,在特定示例中阐述的数值都是尽可能精确地报告的。然而,任何数值本质上包含由在其各个测试测量中发现的标准偏差必然导致的特定误差。

[0257] 这里描述的器件和方法的其它实施例对于本领域技术人员来说根据对说明书和实践的了解将是显而易见的。意图将说明书和示例视为仅是示例性的,并且通过权利要求指示所描述的器件和方法的真实范围。

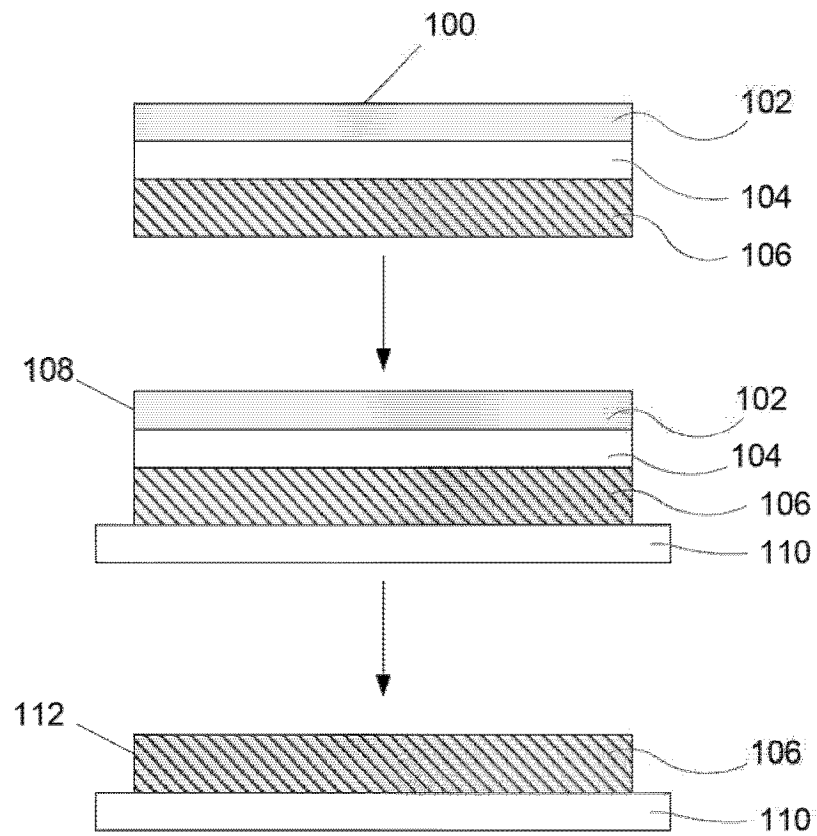


图 1

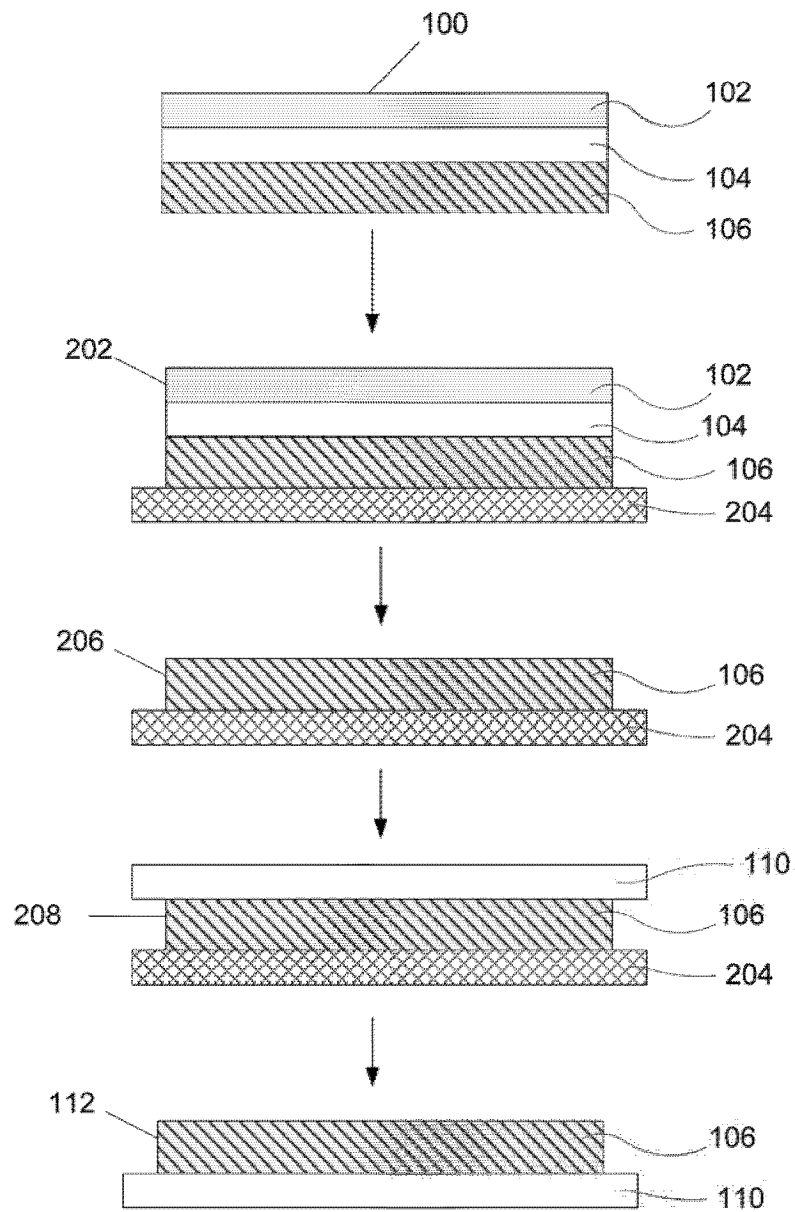


图 2

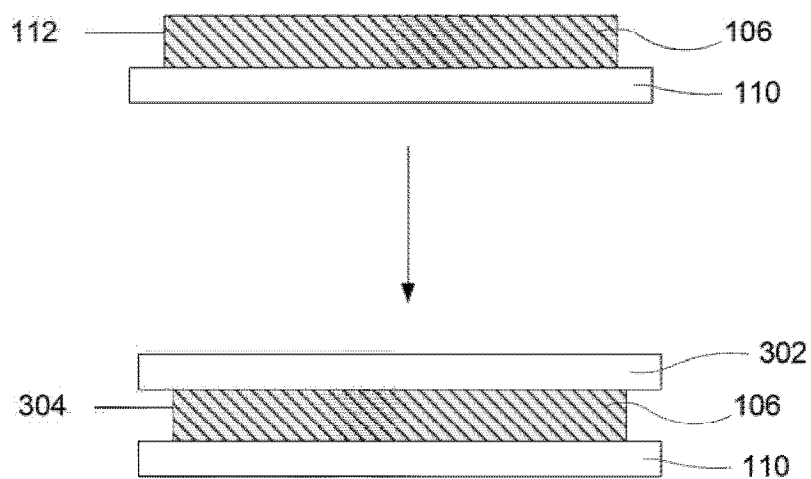


图 3

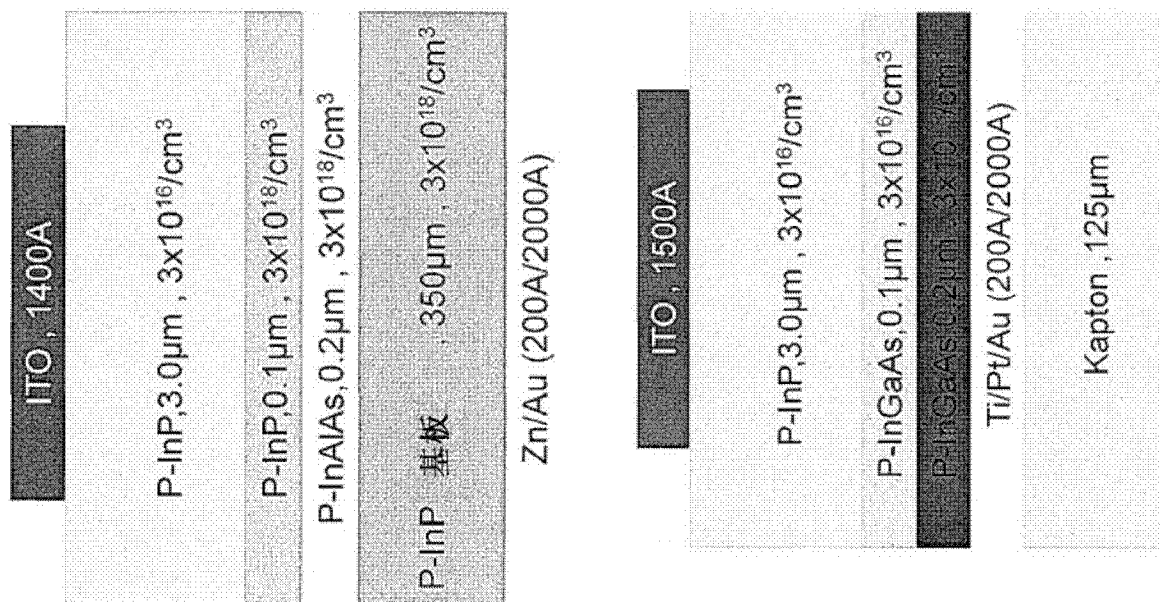


图 4A

图 4B

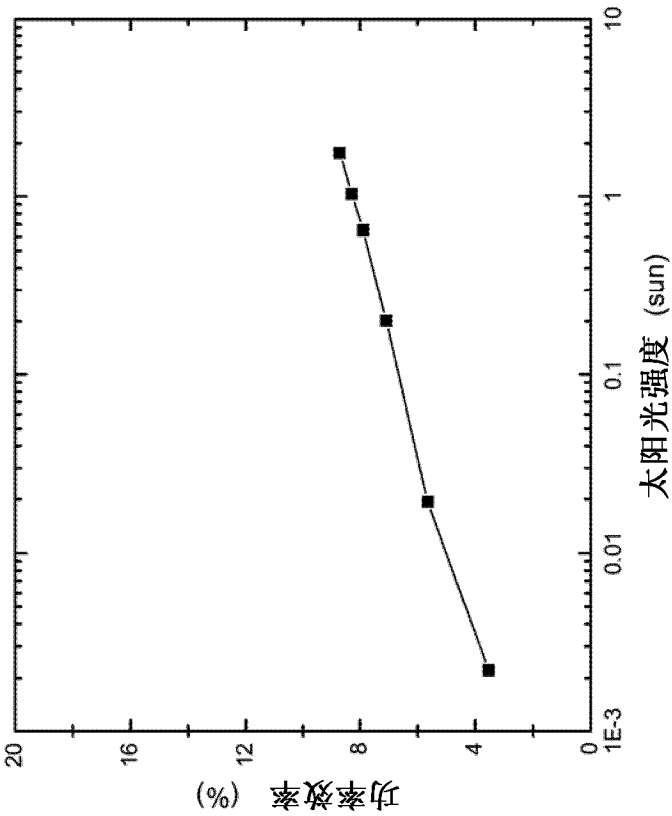


图 5A

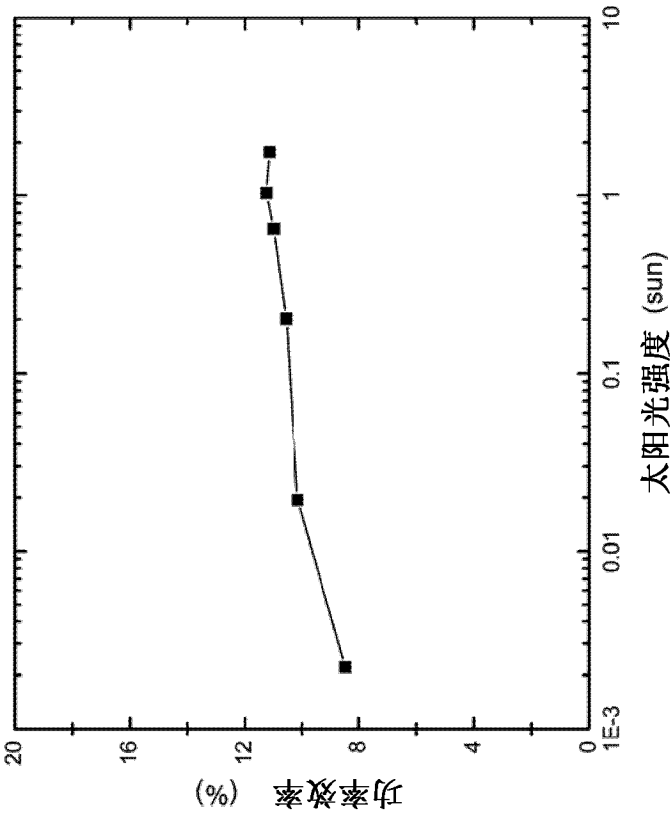


图 5B

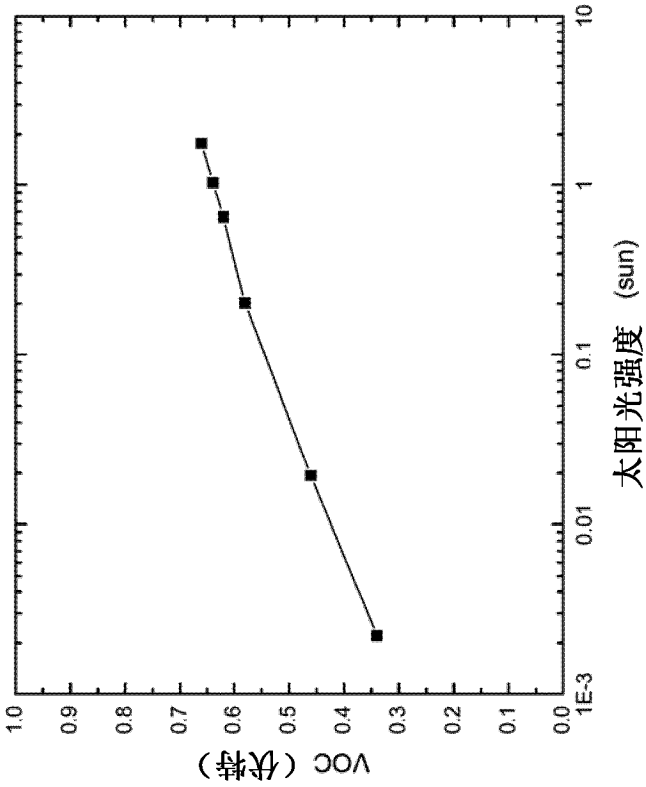


图 6A

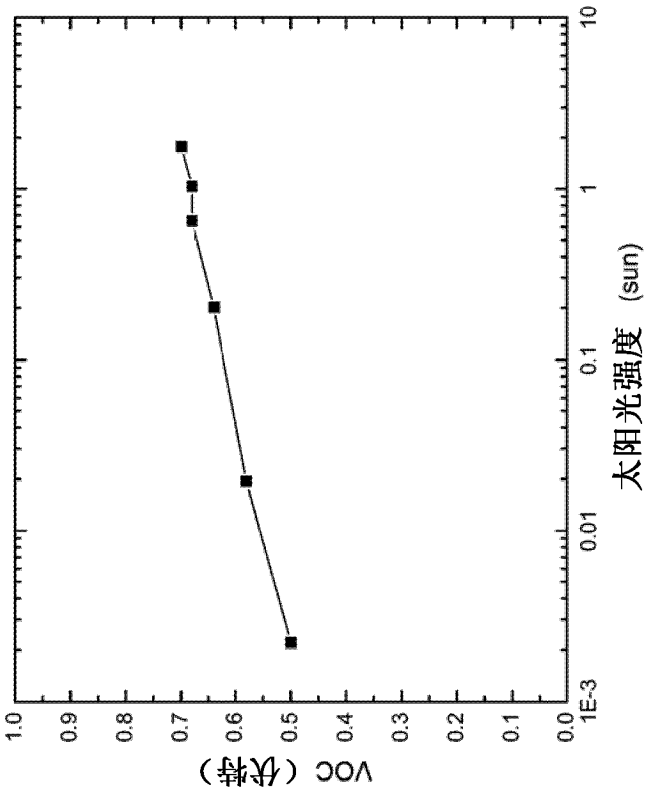


图 6B

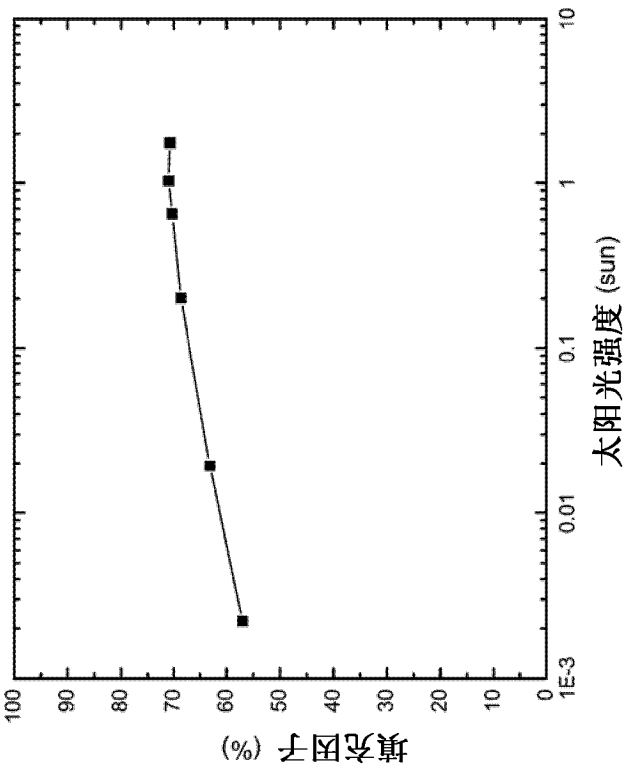


图 7A

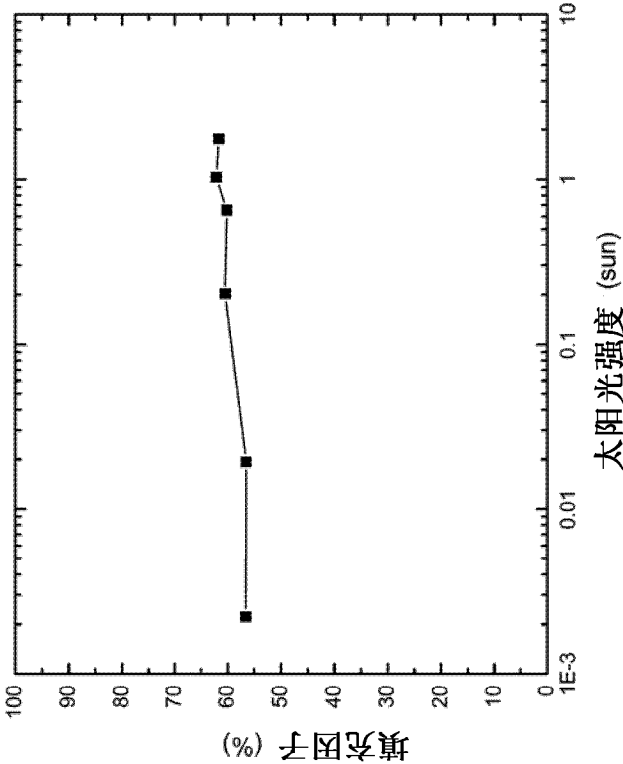


图 7B

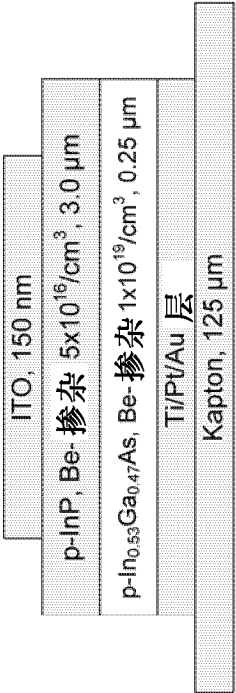


图 8B

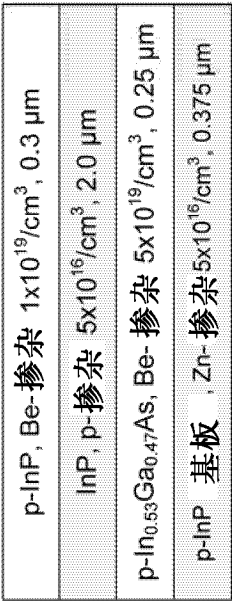


图 8C

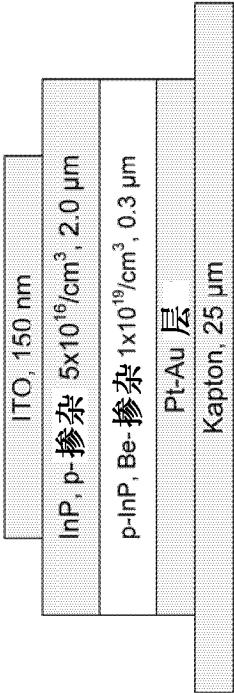


图 8D

p-In _{0.53} Ga _{0.47} As, Be-掺杂 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, 0.25 μm
p-InP, Be-掺杂 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, 3.0 μm
p-In _{0.53} Ga _{0.47} As, Be-掺杂 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, 0.25 μm
InP 基板, Zn-掺杂 $3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, 350 μm

图 8A

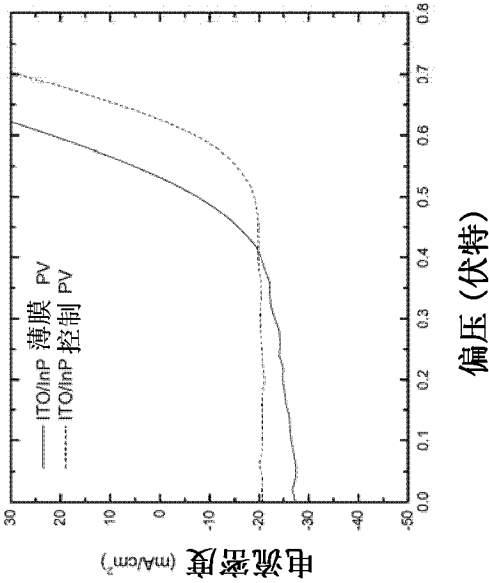


图 9A

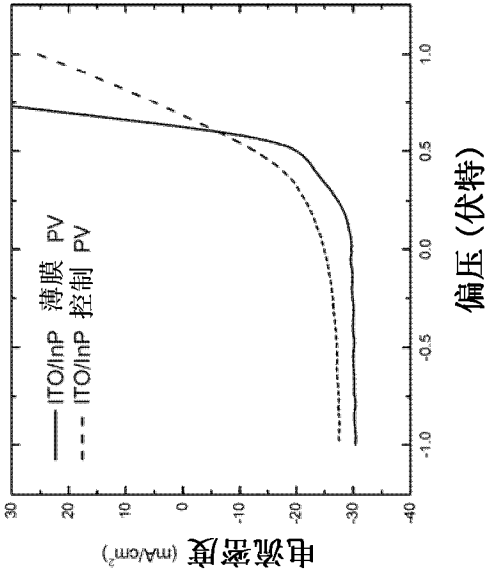


图 9B

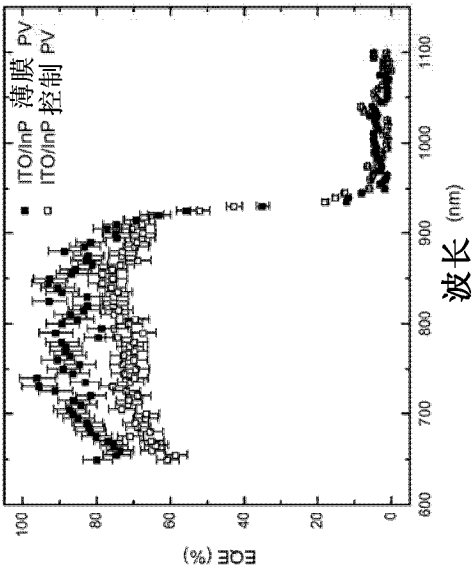


图 10A

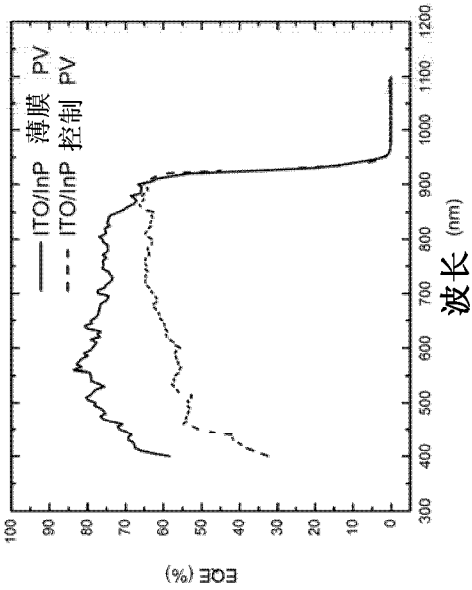


图 10B

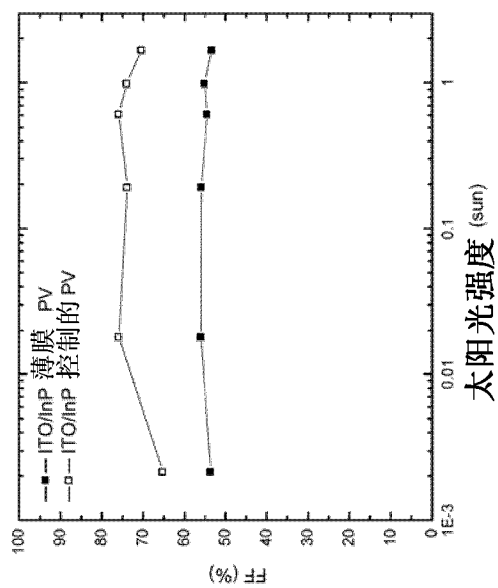


图 11A

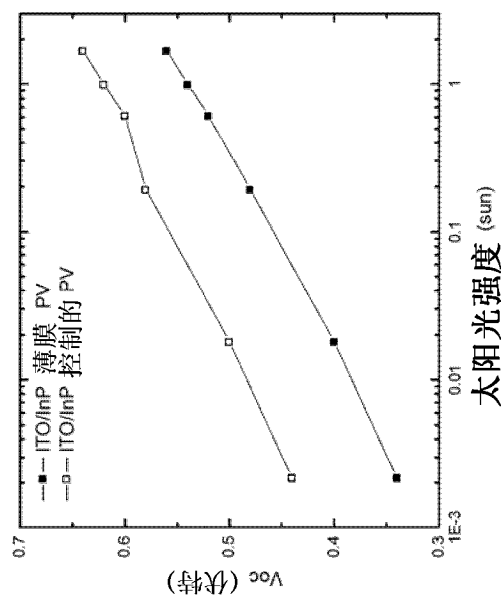


图 11B

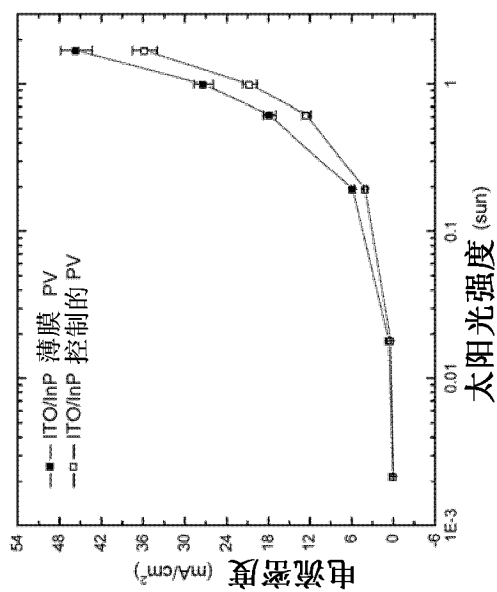


图 11C

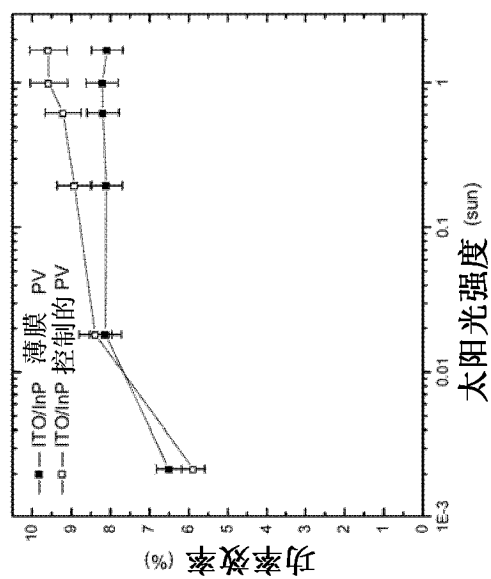


图 11D

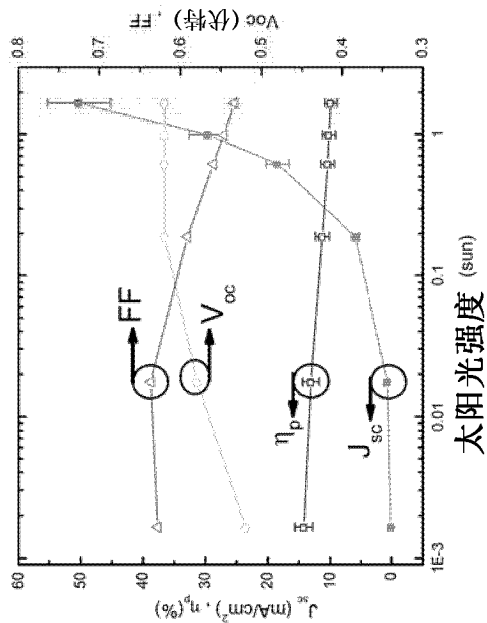


图 11E

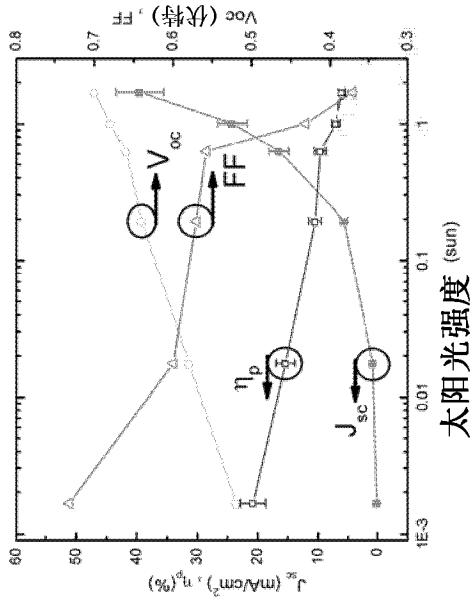


图 11F

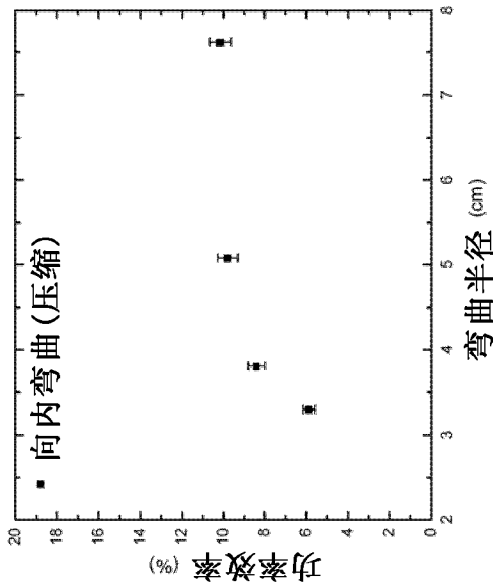


图 12A

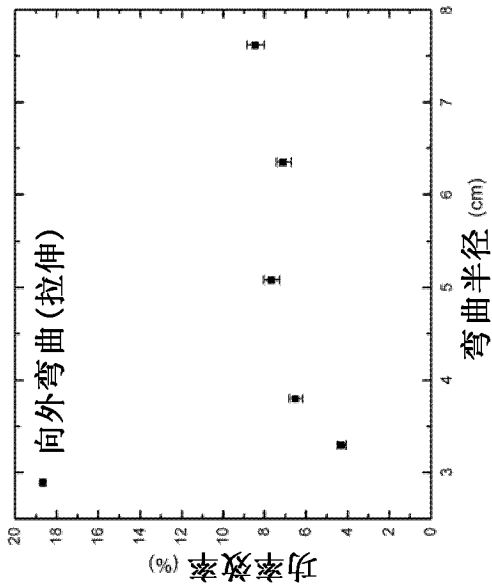


图 12B

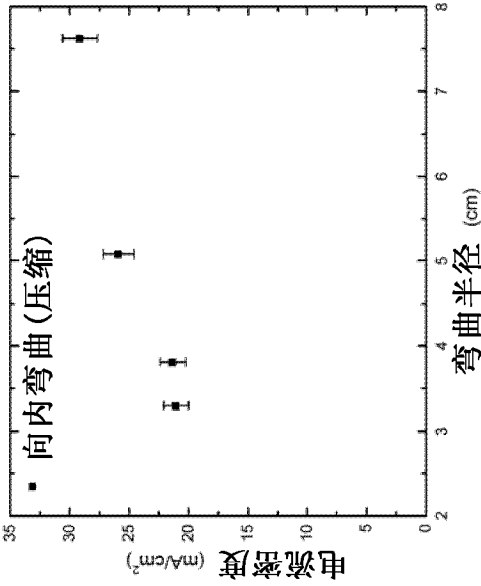


图 12C

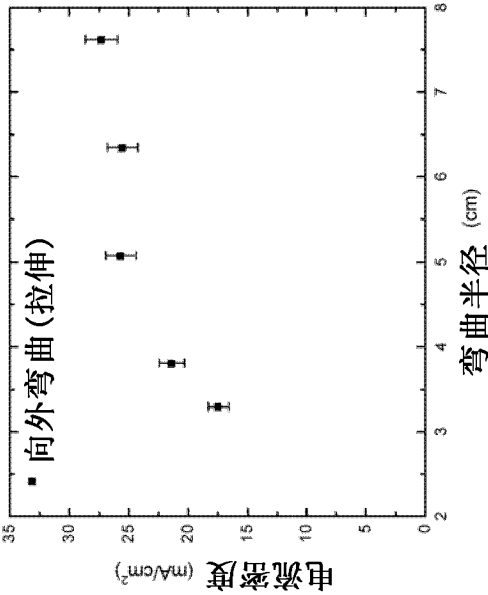


图 12D

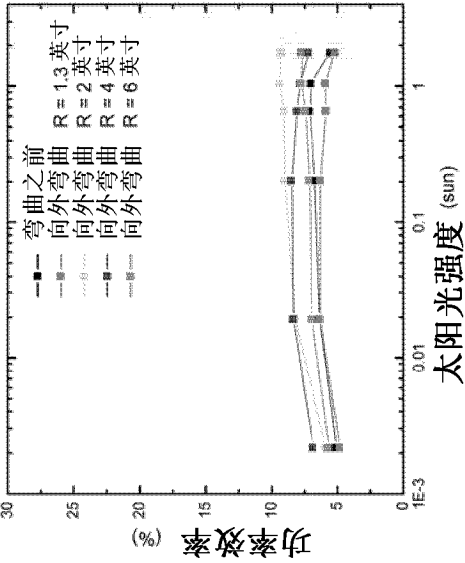


图 13A

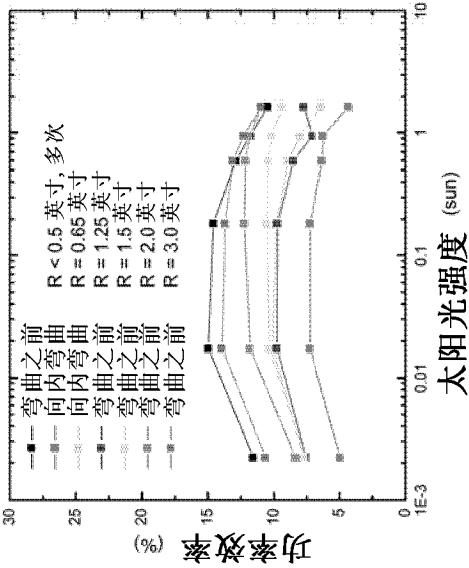


图 13B

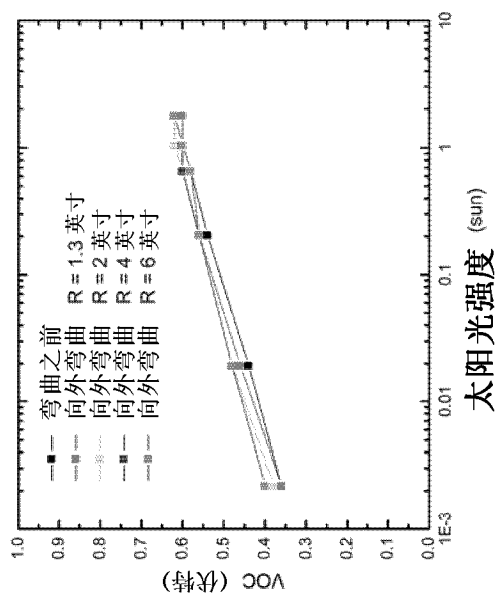


图 14A

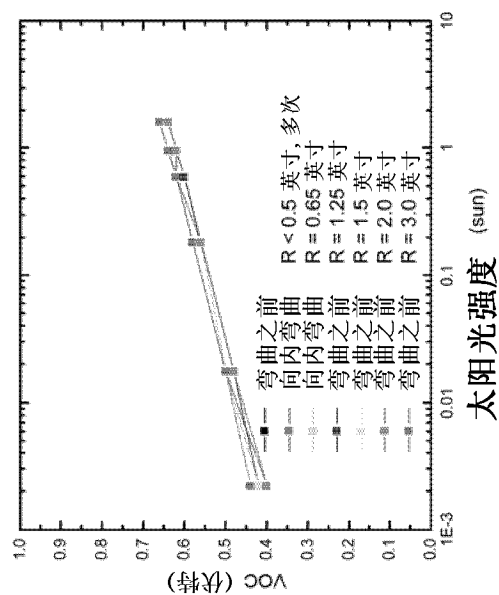


图 14B

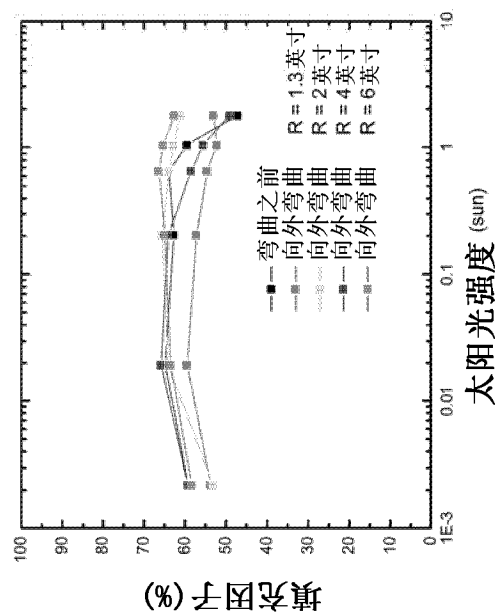


图 15A

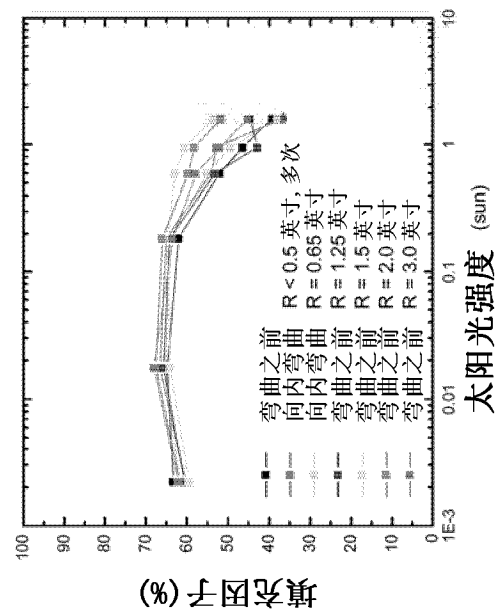


图 15B

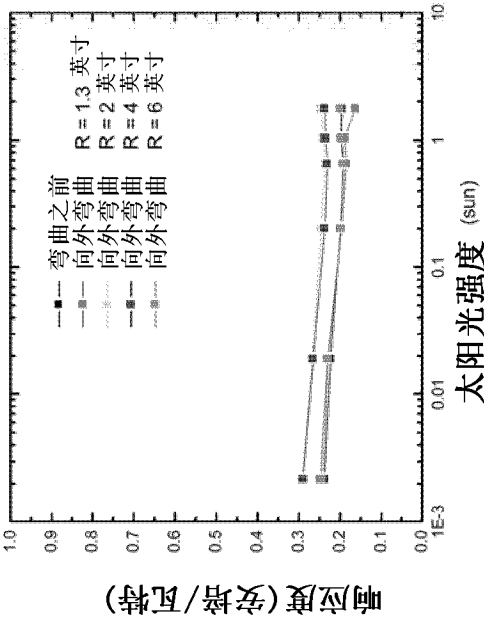


图 16A

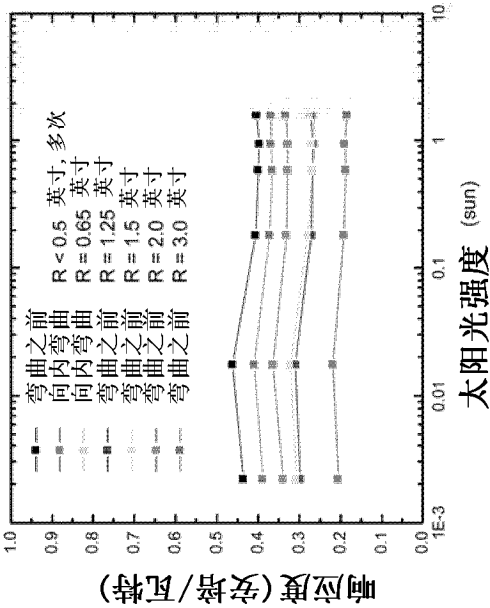


图 16B

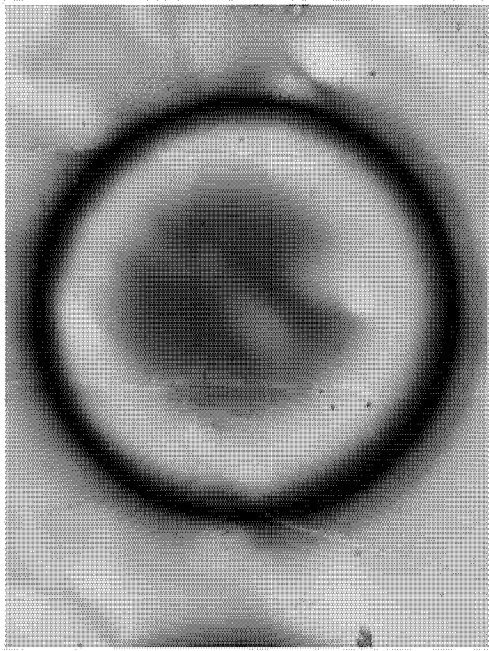


图 17A

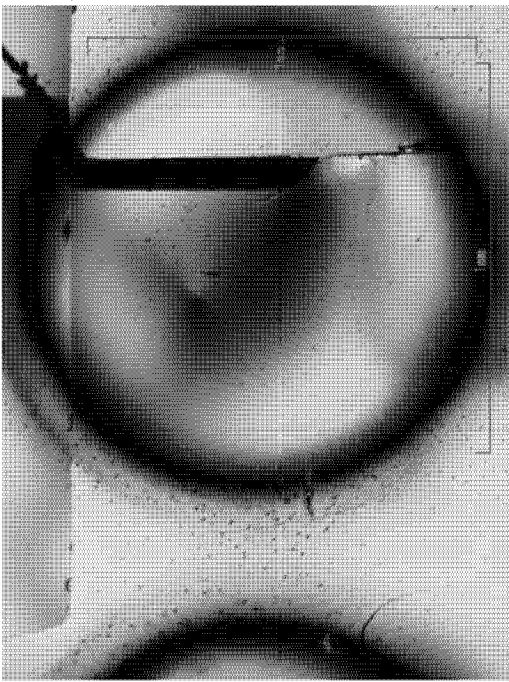


图 17B

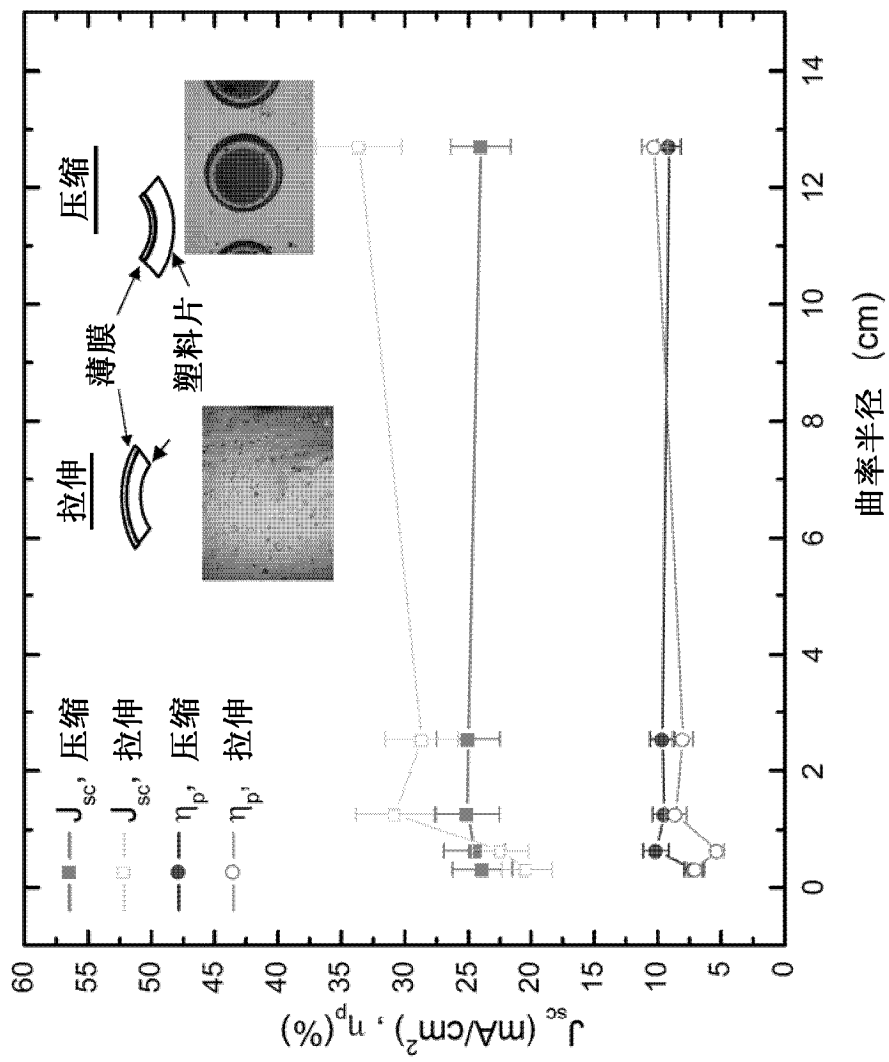


图 18

器件结构	在25 μm 厚的Kapton箔上的ITO/InP (图8B)	在12.5 μm 厚的Upilex箔上的CIGS	在10 μm 厚的Upilex箔上的CdTe	在3mil厚的玻璃上的GaAs薄膜
功率转换效率	10.2 $\pm$ 1.0%	14.1%	11.4%	19.2%
比功率 (kW/kg)	2.0 $\pm$ 0.2	3.3 ^(a)	2	1.1
在1sun下的 V_{oc} (V)	0.62	0.649	0.765	1.0
在1sun下的 J_{sc} (mA/cm ²)	29.6 $\pm$ 2.9	31.5	20.9	31.8
填充因子	0.546	0.691	0.71	0.806

图 19

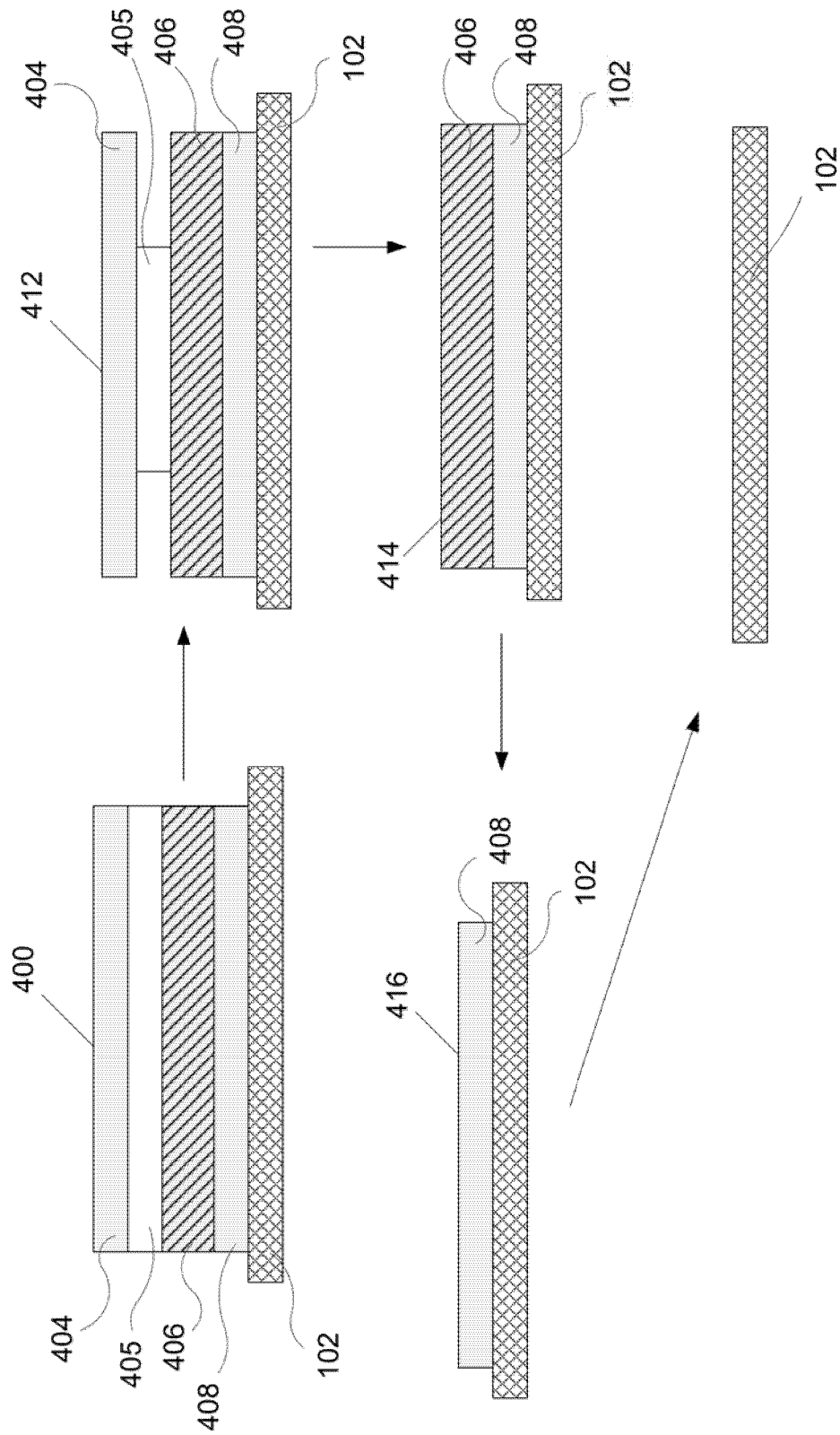


图 20

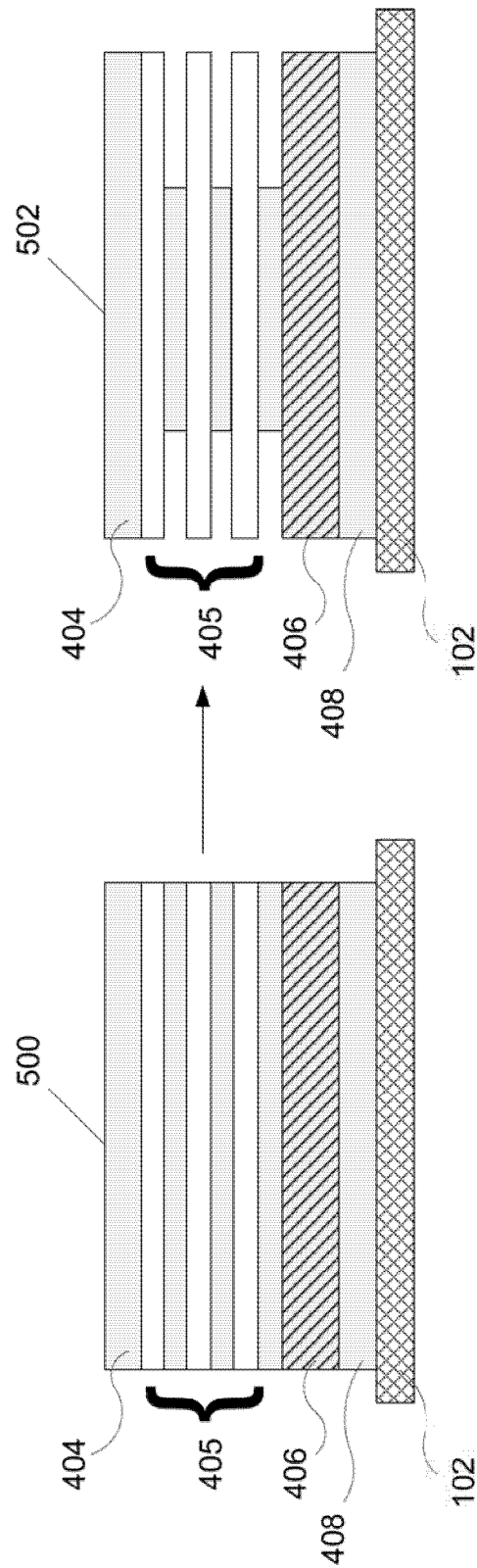


图 21

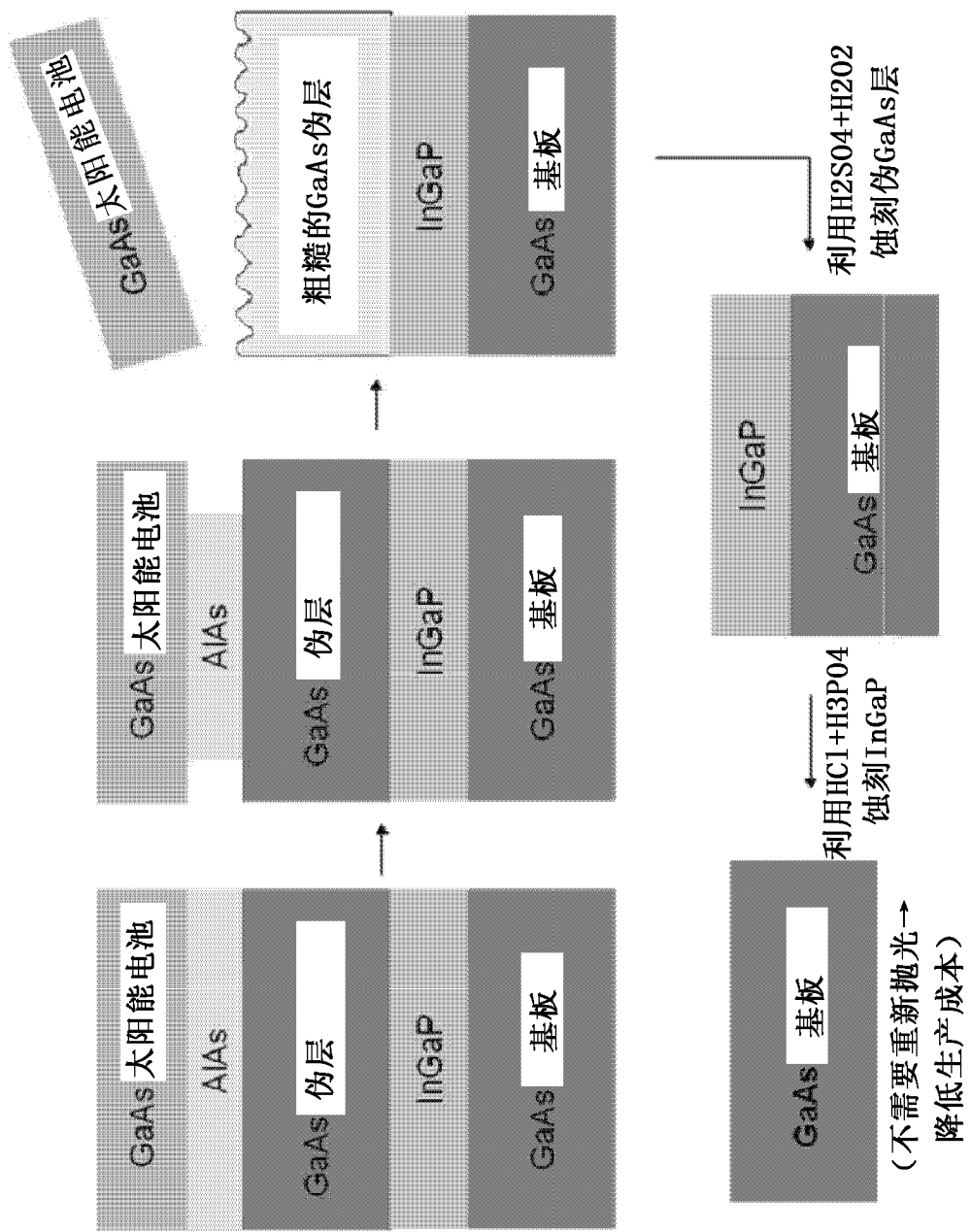


图 22

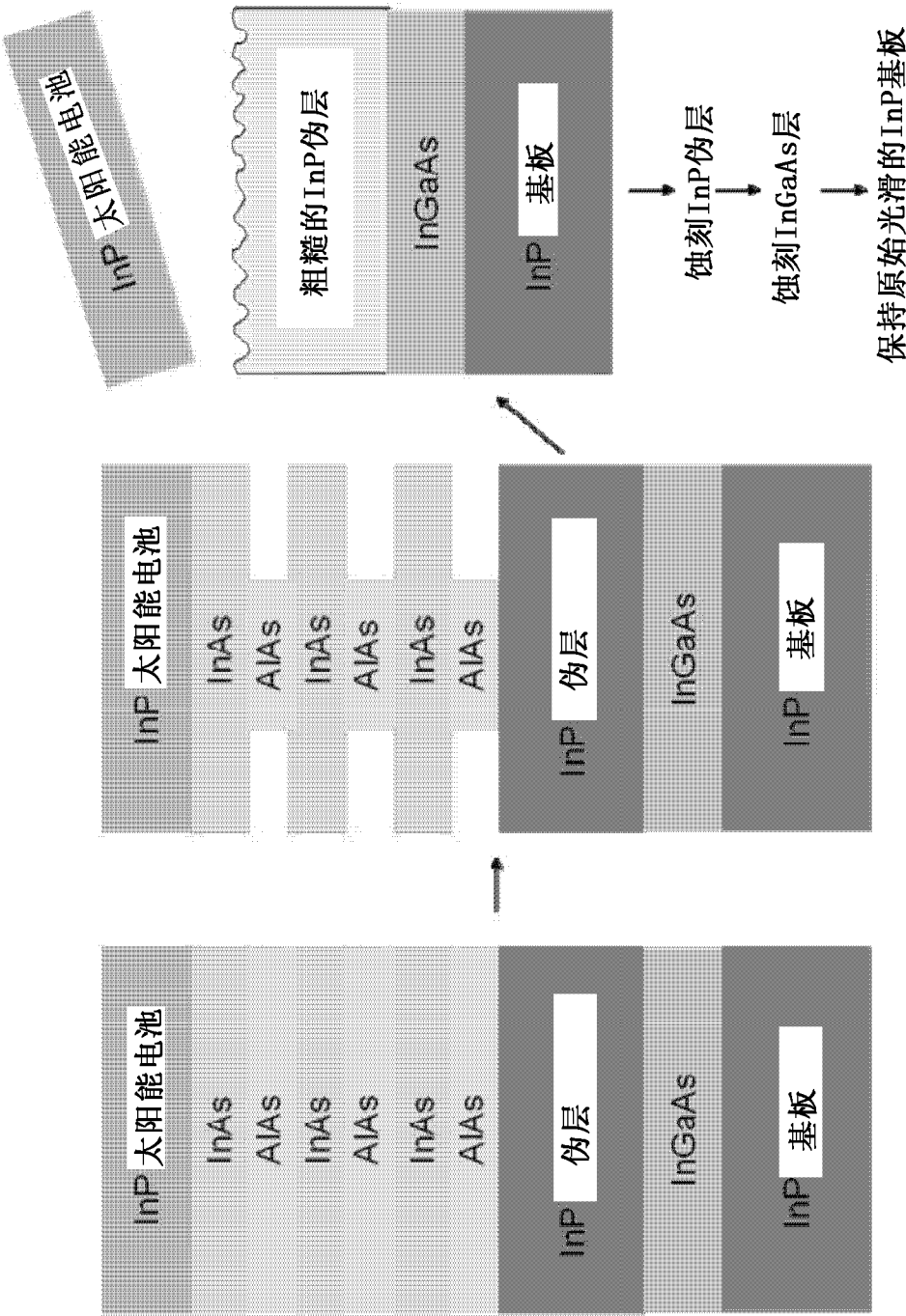


图 23

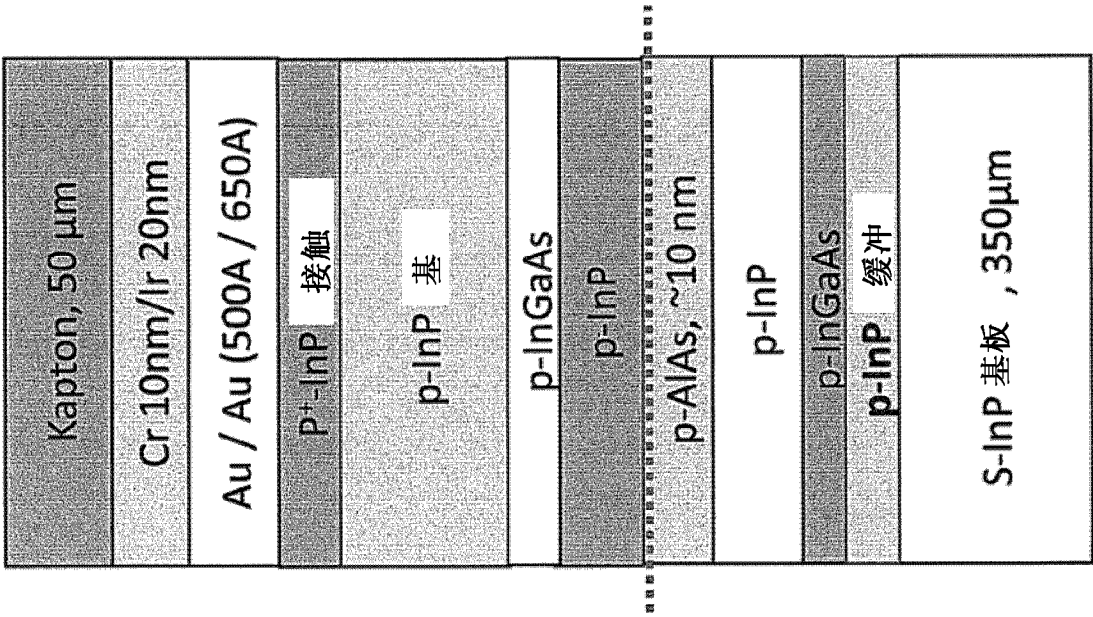


图 24

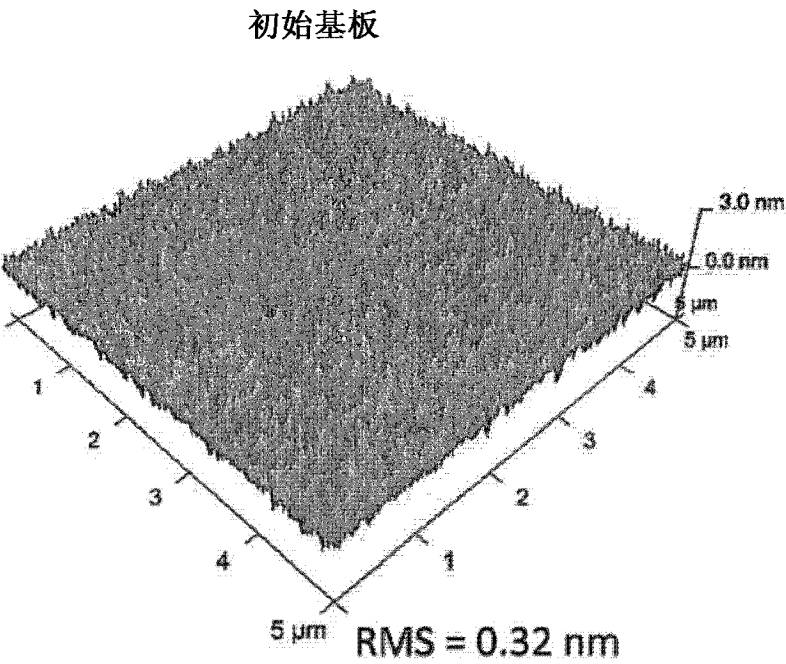


图 25A

完全EL0工艺之后的基板

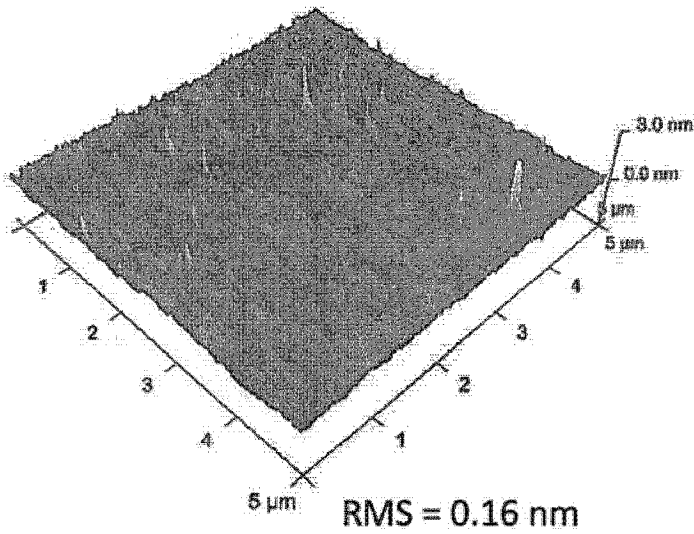


图 25B

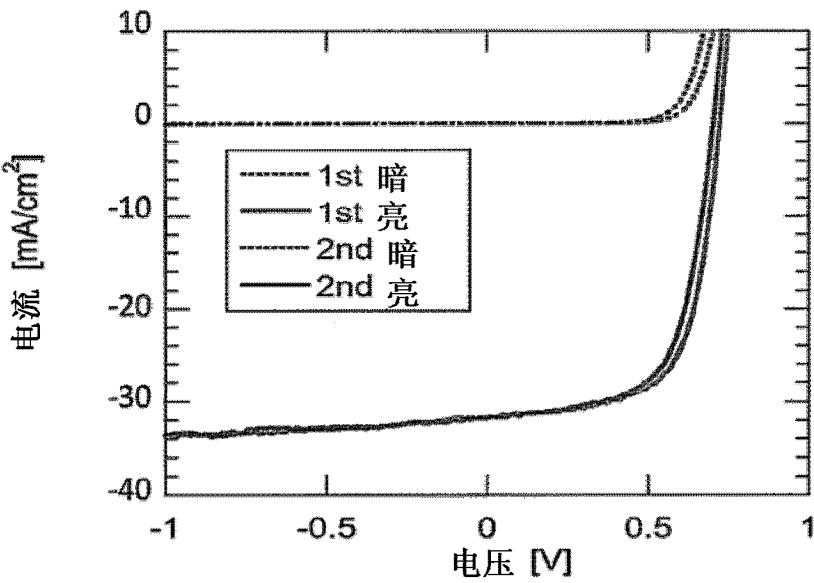


图 26A

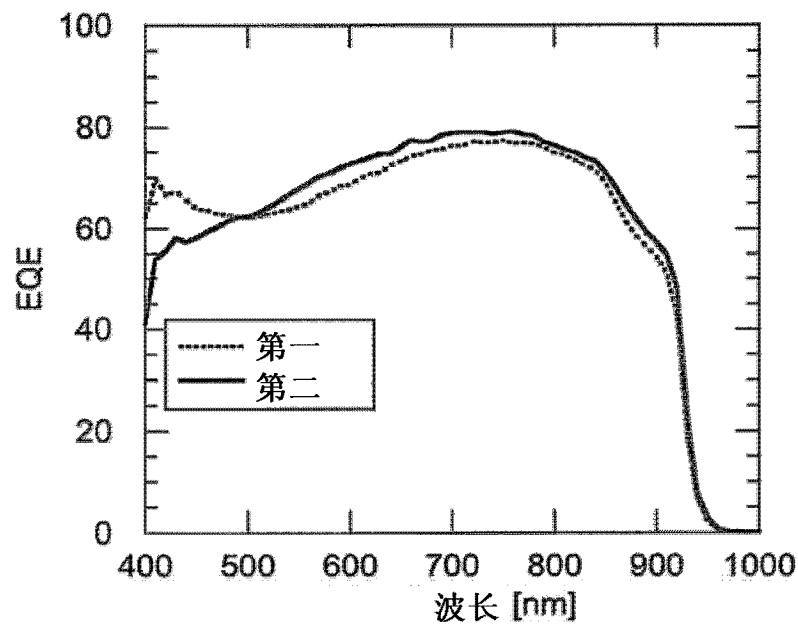


图 26B

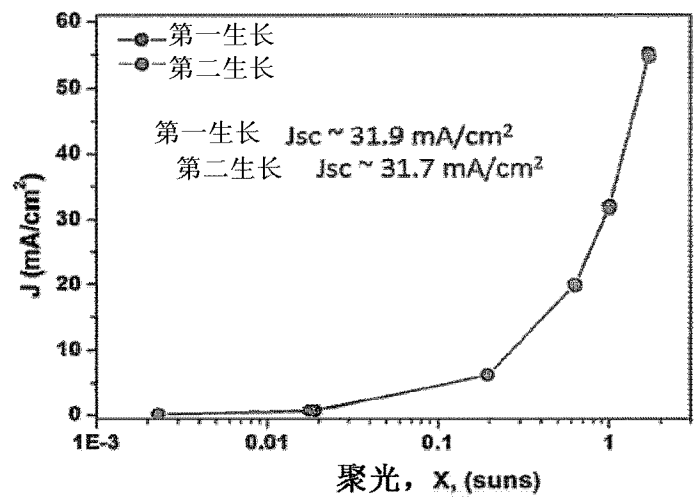


图 27A

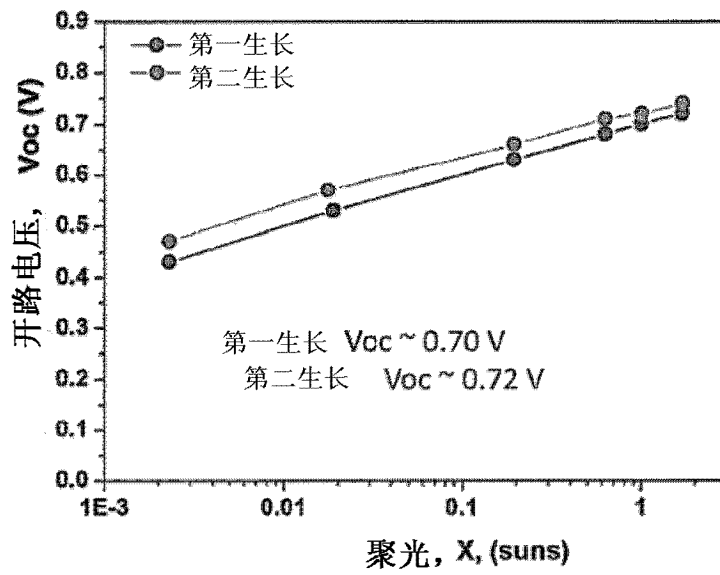


图 27B

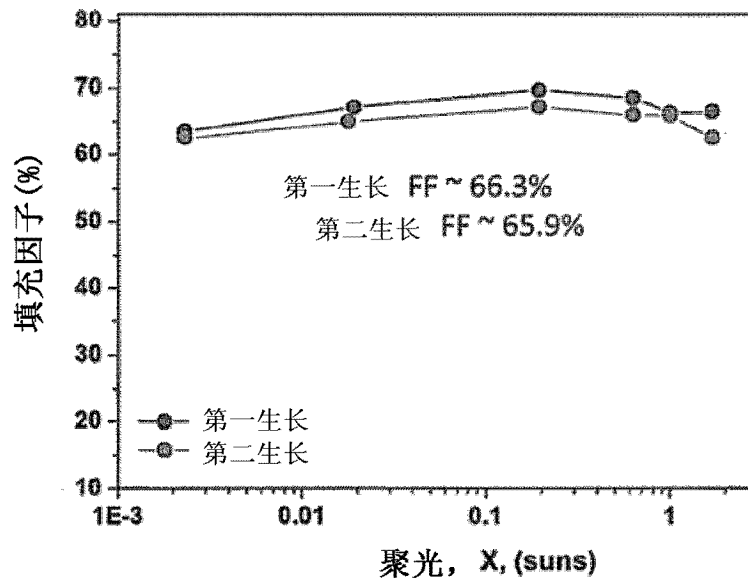


图 27C

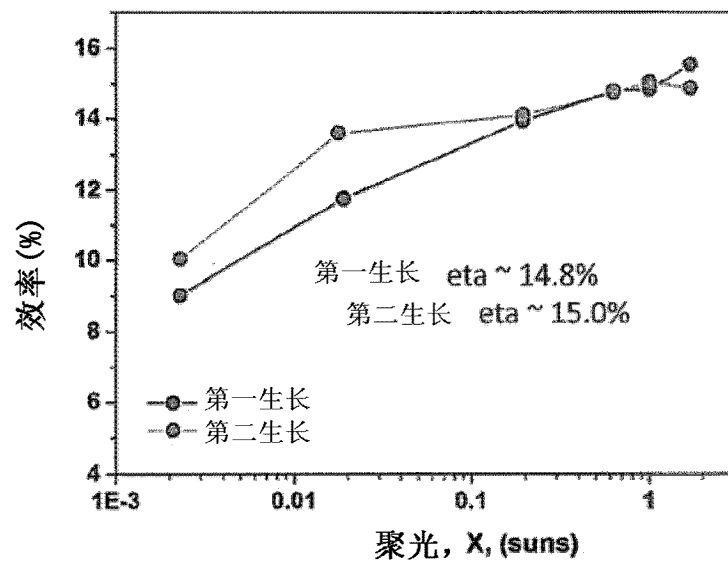


图 27D

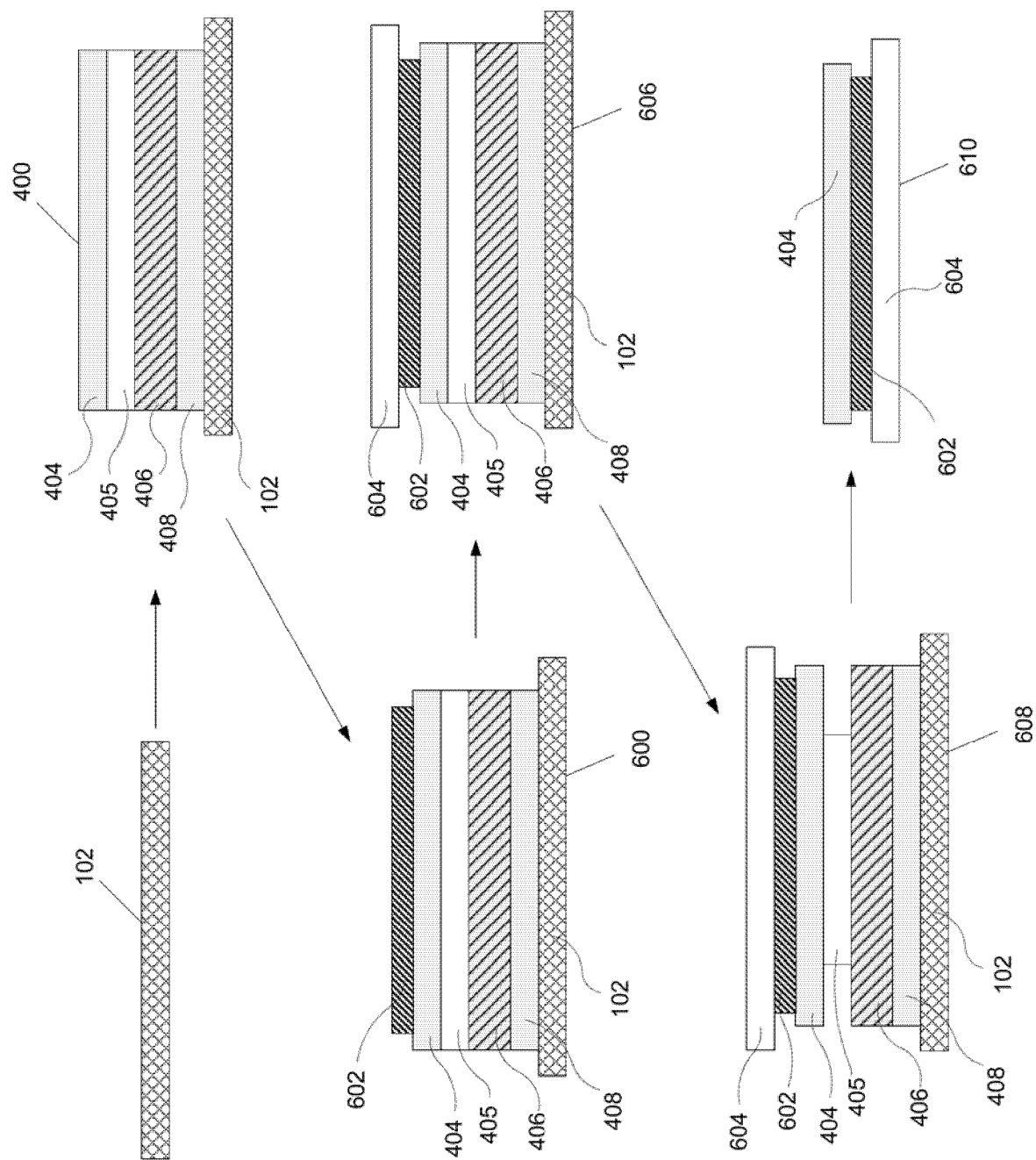


图 28

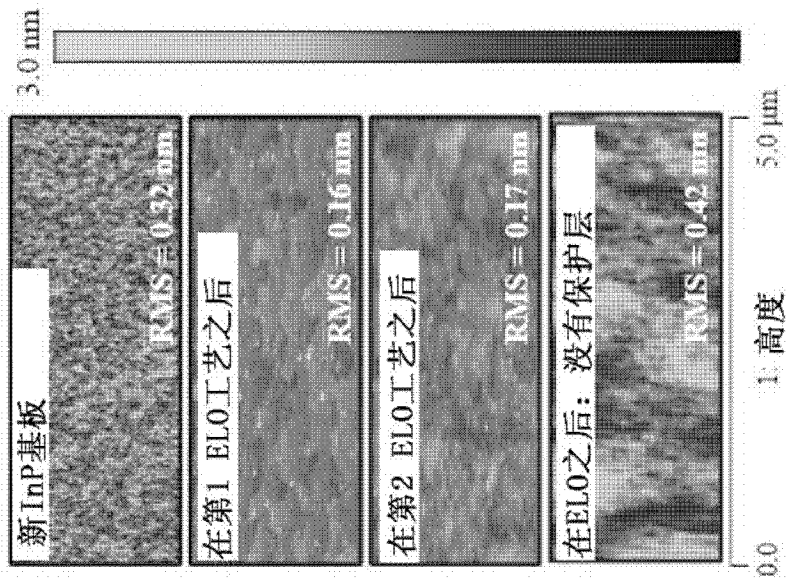


图 29A

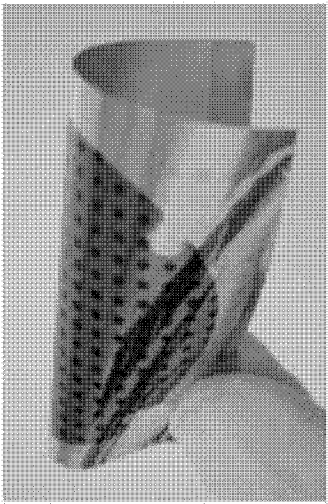


图 29B

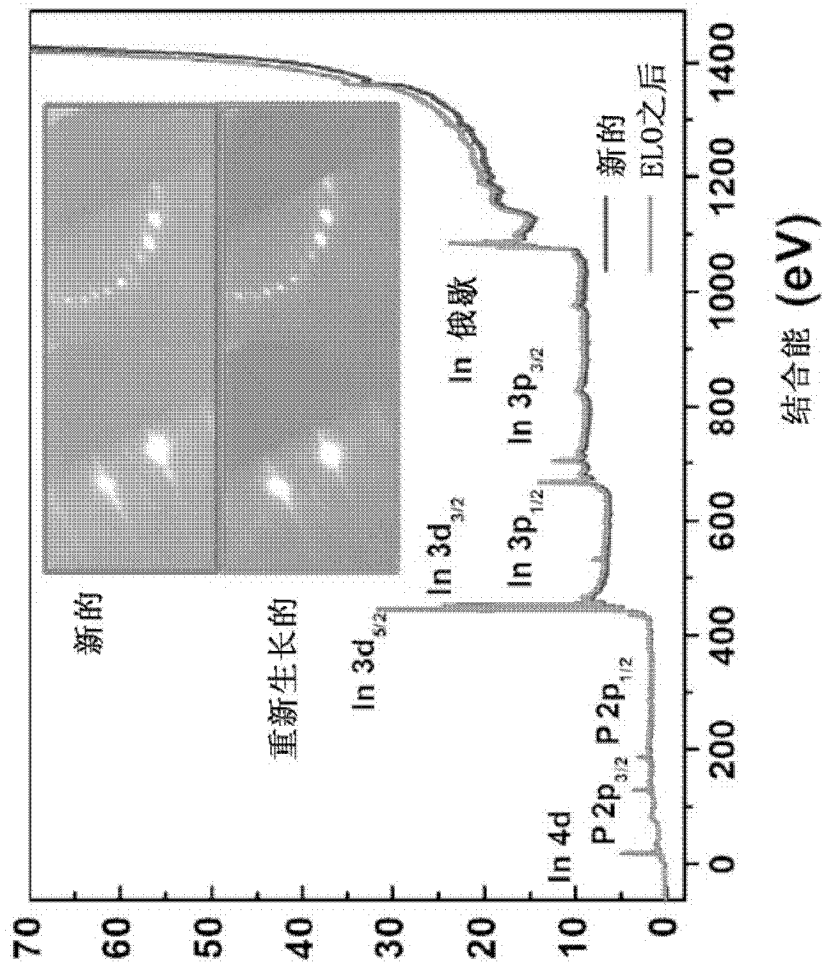


图 30

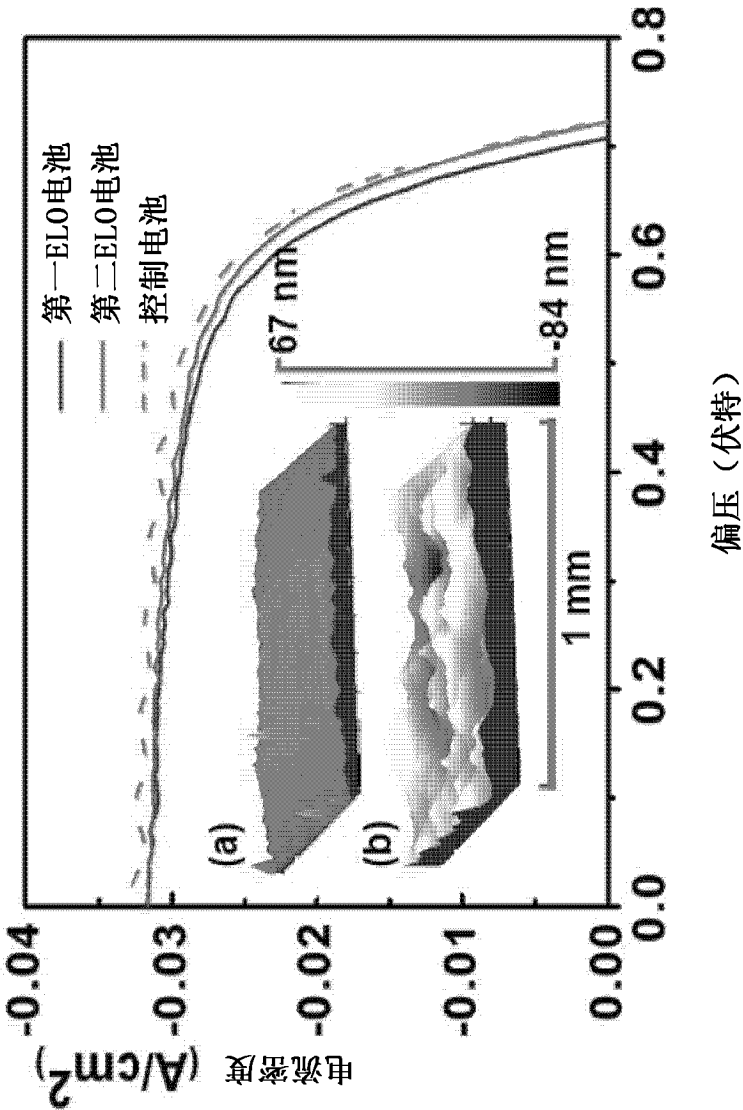


图 31