



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102770962 B

(45) 授权公告日 2016.06.15

(21) 申请号 201180011206.9

H01L 31/052(2014.01)

(22) 申请日 2011.03.09

H01L 31/055(2014.01)

(30) 优先权数据

H01L 33/50(2010.01)

61/311,811 2010.03.09 US

H01L 33/06(2010.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2012.08.27

US 2007/0085100 A1, 2007.04.19,

(86) PCT国际申请的申请数据

US 2009/0079034 A1, 2009.03.26,

PCT/EP2011/053545 2011.03.09

US 2007/0085100 A1, 2007.04.19,

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 李艳红

W02011/110596 EN 2011.09.15

(73) 专利权人 欧洲纳米投资股份公司

地址 瑞典马尔默

(72) 发明人 R·雅乌克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

H01L 31/0216(2014.01)

H01L 31/0236(2006.01)

H01L 31/0352(2006.01)

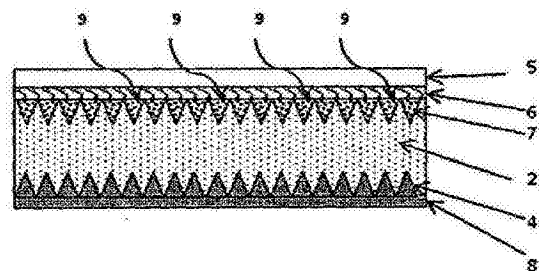
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

高效率纳米结构光伏器件的制造

(57) 摘要

本发明提出了包含多个层的外延晶片的光伏器件和发光二极管器件。量子点被从光入射方向沉积到微-纳结构层上以增加到有源层的光透射。量子点被沉积在光源与有源层之间,在微-纳结构层上,以改善光激发,因为其能够吸收未被有源层吸收的波长,并且量子点的尺寸和组成可确定其能带隙。由分子束外延(MBE)产生的在PV晶片底部处的微-纳结构层增加有源层中的内部光反射,这增加光吸收的效率并导致光电流增强。



1. 一种光伏器件, 包含:
 - 外延晶片, 其包含多个层;
 - 具有量子点的第一纳米结构层, 其中多个所述量子点被沉积到所述第一纳米结构层上, 其增加来自入射太阳光谱的辐射吸收; 其中将所述量子点用到光伏电池中的活性材料附近的非常薄的纳米结构层上以便收获更多的光从而将光子转换成电荷载流子;
 - 第一导电层;
 - 活性层, 其中包括至少一个np结的所述活性层位于所述第一导电层和第二导电层之间, 包含展现出辐射吸收的材料;
 - 第二导电层;
 - 第二纳米结构层, 其中, 所述第二纳米结构层位于光伏电池的底部处, 其增加衬底内部的内部反射。
2. 根据权利要求1所述的器件, 其中所述量子点具有不同的组成。
3. 根据权利要求1所述的器件, 其中所述量子点具有不同的尺寸。
4. 根据权利要求1所述的器件, 其中所述纳米结构层是使用纳米压印平版印刷方法产生的。
5. 根据权利要求1所述的器件, 其中所述量子点是选自下列的材料: CdS、CdSe、CdTe、InP、InAs、ZnS、ZnSe、HgTe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InSb、Si、Ge、AlAs、AlSb、PbSe、PbS、PbTe、InGaAs、InGaN和AlInGaP。
6. 根据权利要求1所述的器件, 其中所述np结可以是多结。
7. 根据权利要求1所述的器件, 其中所述晶片是外延生长材料, 包括但不限于InP、InAs、ZnS、ZnSe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InSb、Si、SiC、Ge、AlAs、AlSb、PbSe、PbS、PbTe、InGaAs、InGaN和AlInGaP。
8. 根据权利要求1所述的器件, 其中所述晶片被外延生长在纳米结构表面上至厚度20-100微米。
9. 根据权利要求8所述的器件, 其中所述晶片被外延生长在纳米结构表面上, 其中所述表面的外边缘中的空间受到保护以便限制外边缘上的外延生长。
10. 根据权利要求9所述的器件, 其中所述纳米结构表面被纳米压印平版印刷方法结构化。

高效率纳米结构光伏器件的制造

发明领域

[0001] 本发明总体上涉及使用微米级和纳米级结构层、向该微-纳结构上沉积量子点并将非辐射能量传递用于能量转换的光伏器件和发光二极管器件的制造。

背景技术

[0002] 光伏是将太阳光直接转换成电的技术领域。太阳能电池是光伏(PV)技术的基本构造块。太阳能电池由诸如硅的半导体材料制成。使半导体最有用的其性质之一是可以向其晶格中引入杂质来容易地改变其传导率。在电池的一侧上,作为具有五个价电子的杂质即磷原子,在另一侧上具有三个价电子的硼原子,它们产生比硅更大的吸引电子的亲合力。

[0003] 光伏电池的层是由半导体材料制成的,其应当是光响应的。这些材料包括I-III-VI族、IV组和III-V族以及II-VI半导体材料,诸如CdTe、CdSe、CdS、CdO、ZnS等。

[0004] Chanyawadee, S. 等人制造了一种混合式纳米晶体量子点图案化p-i-n结构,其利用从高度吸收性胶体纳米晶量子点到图案化半导体切片的非辐射能量传递来证明与裸p-i-n半导体器件相比的光电流转换效率的六倍的提高。异质结构是由p-i-n配置中的(100) GaAs衬底上的分子束外延生长的,其由20个周期的7.5nm厚的GaAs量子阱与12nm厚的AlGaAs阻挡层组成(Physical Review Letters, 102, 077402, 2009)。

[0005] 在Chanyawadee, S. 等人的另一文章中(Applied Physics Letters, 94, 233502, 2009)证实了在低25K和室温两者下由高度吸收性的胶体纳米晶(NC)和图案化块体p-i-n异质结构组成的混合式PV器件的光电流增强。图案化被设计成使胶体NC与p-i-n异质结构的本征区紧密接近,使得沉积的NC的激发能被借助于非辐射能量传递而高效地传递至图案化块体p-i-n异质结构。此混合式NC/块体p-i-n器件提供比来自他们上述先前工作的混合式NC/量子阱p-i-n PV器件高约两个数量级的光电流,并且释放高效率PV电池和光电子器件的潜力。

[0006] Kiravittaya, S. 等人提出了在InAs上使用InGaAs的尺寸为直径40-50nm和高度4-7nm的量子点(QD),所述量子点有待用于PV应用,因为其具有较宽的谱响应、较好的温度稳定性和载流子存储特征的可能性(PV Conference 2000, 28th IEEE Conf., P 818-821, 2000)。

[0007] 专利申请(WO2008/137995)公开了一种改善的光伏器件和方法。光伏器件包括半导体层和光响应层,它们形成结例如p-n结。该光响应层可以包括位于其中的多个碳纳米结构,例如碳纳米管。在许多情形中,所述碳纳米结构可以在光响应层内提供导电通道。在其它光伏器件中,除所述碳纳米结构之外,还包括可采取多种形式的半导体纳米结构。还公开了制造光伏器件的方法。

[0008] 另一专利申请US 2008/0216894A1提出在光伏电池或太阳能电池中在活性层外侧使用纳米结构和量子点以改善效率及其它太阳能电池性能。特别地,有机光伏电池可以受益。可以在光源与活性层之间或者在与活性层的与光源相对的一侧上存在量子点层。还可

以在电极层中使用量子点。

[0009] 现有技术提出在具有若干带隙和费米能级的太阳能电池的活性层中沉积若干QD层。特别地，QD的尺寸和组成能够确定其带隙和费米能级(US 2009/0255580A1)。

[0010] 专利申请(US 2008/0130120A1)提出光伏器件中的吸收IR和/或UV的纳米结构层会增加太阳能电池的效率。所述纳米结构材料与下列一种或多种集成：晶体硅(单晶或多晶)太阳能电池和薄膜(非晶硅、微晶硅、CdTe、CIGS和III-V材料)太阳能电池，其吸收主要是在可见光区域中。纳米颗粒材料由各种尺寸的量子点、棒或多脚体(multipod)组成。

[0011] 发明详述

[0012] 包含阳极和阴极的电极系统，和光伏器件包含其中光能被吸收并被转换成电能的活性层，以及(如果需要的话)诸如衬底的机械支承系统和其它可选层如空穴注入层、空穴传输层、附加衬底、反射层、密封剂、阻挡层、粘合剂等。该光伏器件可以包含有机活性层成分，或者可以是混合物(hybrid)。

[0013] 量子点层包含一个或多个纳米颗粒。该层中的量子点可以是相同的材料，或者可以是包含两种或更多种材料的不同材料的混合物。例如，量子点层可包含三种或更多种不同的量子点材料。不同的点共同起作用以产生期望的结果。该层中的量子点可以是相同尺寸的，或者可以是各种尺寸的混合物。可以将不同的颗粒组合以提供混合物。颗粒尺寸和颗粒尺寸分布提供光吸收和光发射的期望荧光性质，与活性层的光吸收共同起作用。颗粒尺寸可以基于多种量子点。用减小的颗粒尺寸可以使光学吸收和发射移向蓝色。量子点可以显示出高能量或蓝光和UV光能量的宽广吸收，以及到吸收波长的红光的较窄发射。

[0014] 量子点层上的入射辐射被红移以形成红移辐射，并且活性层吸收红移辐射。量子点的红移是已知的。纳米结构在本领域中通常是已知的，并且量子点在本领域中通常也是已知的且可以与量子阱和量子线区别开。纳米结构包含纳米颗粒。纳米结构能够展现出荧光性质并包含荧光团。

[0015] 量子点可以是无机材料、金属材料，并且可以是半导体材料，包括但不限于例如来自II族、III族、IV族、V族或VI族的元素，包括II-VI和III-V材料。实例包含CdS、CdSe、CdTe、InP、InAs、ZnS、ZnSe、HgTe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InSb、Si、Ge、AlAs、AlSb、PbSe、PbS和PbTe。此外实例有，InGaAs和InGaN、AlInGaP。特别地，吸收UV和蓝光范围的量子点在可见光或近红外区中发射，并且特别地能够使用CdS和CdSe。

[0016] 包含量子点的层能够吸收第一波长范围的辐射，并且可以展现出峰值或最大吸收，在某些有限情形中，以及肩峰、重叠峰和截止波长。可以由本领域中已知的方法来确定用于吸收的波长范围。第一波长范围可以包括与高效太阳能收集和到电功率的转换一致的吸收带。量子点层可以具有在约250nm至约2800nm的吸收峰。任何给定器件中的吸收波长和吸收峰的范围可以跨越以上极限内的任何范围。

[0017] 量子点层通常能够适合于吸收未被活性层吸收的光。例如，活性层可以吸收红光或近红外区中的光，并且量子点层能够在较短和较高能量或波长下进行吸收。量子点层然后能够重新发射在活性层的吸收光谱(absorption spectra)中的辐射。可以选择量子点的最大发射波长以便与活性层的最大吸收波长重叠。

[0018] 可以使用包括载流子溶剂的湿法化学方式以胶体形式使用量子点。能够执行在流体溶剂中的均质成核。作为替代，可通过如下方式来形成量子点：制造薄膜(例如，通过分子

束外延(MBE)或化学气相沉积(CVD))和加热以将该膜转换成点形式,或者作为替代通过纳米光刻技术来形成量子点。许多现有技术面临激子复合、电荷传输和有限器件效率方面的困难。本发明针对于具有更大效率的外延晶片上的纳米结构层和量子点。

[0019] 在本发明中,将量子点用到光伏电池中的活性材料附近的非常薄的纳米结构层上以便收获更多的光从而将光子转换成电荷载流子。量子点具有许多在光伏装置中理想的物理性质,例如可调节的能带隙和费米能级。量子点的能带隙可与块体材料非常不同,因此量子点具有小的尺寸。通常,量子点的能带隙与量子点尺寸逆相关,从而能够将量子点调节成具有期望的能带隙。

[0020] 重要的是应注意,量子点的尺寸还决定其费米能级。类似于能带隙,量子点的费米能级的位置与量子点尺寸逆相关;较小尺寸的量子点通常具有比相同组成的较大量子点更高的费米能级。

[0021] 该光伏器件包括沉积在第一纳米结构层上的QD、第一导体层、第二导体层、活性层和第二纳米结构层。第一和第二导电层可以是适合于传导电荷(例如电子、空穴或任何其它电荷载流子)的任何材料。在操作中,光子在活性层中被吸收并离解至少一个激子,从而产生成对的电荷载流子。这些电荷载流子被传输至第一和第二导体层。第一导体层和第一纳米结构层允许光子从其中通过并在活性层中被吸收。另外,第二导体层可以是光学反射性的以增加光子与活性层相互作用的概率。

[0022] 用于向异质衬底上生长高品质的平且厚的化合物半导体的方法使用纳米结构柔顺层。这些方法使用沿着其长度的大部分具有基本上恒定的直径的结构如纳米棒,或者沿着其尺寸直径改变的其它结构如金字塔形、圆锥或球状体。可以用分子束外延(MBE)、化学气相沉积(CVD)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)、金属有机气相处延(MOVPE)或氢化物气相处延(HVPE)方法来在任何异质衬底上生长半导体材料的纳米棒。此类纳米棒可典型具有约10至120nm的直径。可通过外延横向过生长来实现连续化合物半导体厚膜或晶片的进一步生长。具有窄气隙的纳米棒的外形允许与非常薄的过生长层的合并。通常,对于连续过生长的层而言仅要求0.2 μ m厚度。例如,使用GaN纳米棒作为柔顺层来生长厚GaN具有若干优点。应力和位错主要位于GaN纳米棒与衬底之间的界面中。因此,生长导致GaN纳米棒的顶部几乎无应力和位错。因此,在该纳米棒柔顺层上能够生长高品质的厚GaN,并且在纳米棒的顶部上或在气隙的顶部上的合并前沿中几乎没有倾斜。

[0023] 已经在晶片边缘上引入保护区域以减小外延生长晶片的制造过程中的表面的总应力,并且换言之,外延生长将仅在晶片的产生无应力外延晶片的纳米结构区域上发生。

[0024] 具有内建柔性的GaN纳米棒由于其纵横比和纳米尺寸将产生最小的内应力。为了容易地且可再现地将厚GaN从衬底分离,可以使用具有临界尺寸的处于拉伸应力下的AlN成核层。快速冷却或机械扭转将推动局部应力超过临界值从而将厚膜分离。将GaN从衬底分离的替代性方法是使用阳极电化学蚀刻。为了进行这种方法,在厚GaN的外延横向过生长之前在纳米棒的顶部上生长薄的p-GaN层。适宜的电解质和偏压导致p-GaN被选择性地蚀刻掉,而留下n-GaN不受影响。

[0025] 利用上述方法来提供PV晶片。其是通过向纳米结构衬底上生长外延引发生长表面而产生的,并且随后使用厚度20-50微米的外延横向过生长向该纳米结构上生长半导体材料,例如但不限于Si、GaAs、InP。将生长的半导体材料从衬底分离。使用纳米压印平版印刷

方法向该半导体材料上提供纳米结构。

[0026] 量子点组成选自自由PbS、PbSe、PbTe、CdS、CdSe、CdTe、HgTe、HgS、HgSe、ZnS、ZnSe、InAs、InP、GaAs、GaP、AlP、AlAs、Si和Ge构成的组。更一般地,量子点可以包括金属量子点、半导体量子点、或它们的任何组合。

[0027] 如本领域的技术人员所理解的,在不脱离本发明原理的情况下可以做出或以另外方式实施各种改变、替换和修改,例如可以将本文中未列出的其它材料用于各种层和量子点。

[0028] 发明概述

[0029] 包含外延晶片的光伏器件包含多个层,其中所述晶片是外延生长的材料,包括但不限于InP、InAs、ZnS、ZnSe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InSb、Si、SiC、Ge、AlAs、AlSb、PbSe、PbS、PbTe、InGaAs、InGaN和AlInGaP,其中所述晶片被外延生长在纳米结构的表面上,其中该表面的外边缘中的空间受到保护,以便限制在外边缘上的外延生长,其中所述晶片在纳米结构的表面上被外延生长至厚度20-100微米,其中所述外延生长的晶片将从所述纳米结构的表面分离,具有量子点的第一纳米结构层,所述量子点具有不同的组成并且具有不同的尺寸,其中所述纳米结构层是使用纳米压印平版印刷方法产生的,其中多个所述量子点被沉积到所述第一纳米结构层上,其增加来自入射太阳光谱的辐射吸收,第一导电层,其中所述量子点可以是无机材料、金属材料以及半导体材料,包括来自II族、III族、IV族、V族或VI族的元素,包括II-VI和III-V材料,其中所述族的材料包括但不限于CdS、CdSe、CdTe、InP、InAs、ZnS、ZnSe、HgTe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InSb、Si、Ge、AlAs、AlSb、PbSe、PbS、PbTe、InGaAs、InGaN和AlInGaP,活性层包含至少一个np结,其可以是多结,其位于所述第一和第二导电层之间、包含展现出辐射吸收的材料,第二导电层以及第二纳米结构层,其中所述第二纳米结构层位于光伏电池的底部,其增加衬底内部的内部反射,并且所述纳米结构表面通过纳米压印平版印刷方法被结构化;

[0030] 一种包含外延晶片的发光器件,该发光器件包含多个层,其中所述晶片是外延生长的材料,包括但不限于InP、InAs、ZnS、ZnSe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InSb、Si、SiC、Ge、AlAs、AlSb、PbSe、PbS、PbTe、InGaAs、InGaN和AlInGaP,其中所述晶片被外延生长在纳米结构的表面上,其中所述表面的外边缘中的空间受到保护,以便限制外边缘上的外延生长,其中所述晶片在所述纳米结构的表面上外延生长至厚度20-100微米,其中所述外延生长的晶片将从所述纳米结构的表面分离,具有量子点的第一纳米结构层,所述量子点具有不同的组成并且具有不同的尺寸,其中所述纳米结构层是使用纳米压印平版印刷方法产生的,其中出于颜色转换发射中的非辐射能量传递的目的将多个所述量子点沉积到所述第一纳米结构层上,第一导电层,其中所述量子点可以是无机材料、金属材料以及半导体材料,包括来自II族、III族、IV族、V族或VI族的元素,包括II-VI材料和III-V材料,其中所述族的材料包括但不限于CdS、CdSe、CdTe、InP、InAs、ZnS、ZnSe、HgTe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InSb、Si、Ge、AlAs、AlSb、PbSe、PbS、PbTe、InGaAs、InGaN和AlInGaP,活性层包含至少一个np结,其可以是多结,其位于所述第一和第二导电层之间、包含展现出辐射激发的材料,第二导电层以及第二纳米结构层,其中所述第二纳米结构层位于器件的底部,其增加来自衬底的背面的反射并且所述纳米结构表面通过纳米压印平版印刷方法被结构化。

附图说明

[0031] 图1:结构化的硅衬底(1)和保护区域(10)。

[0032] 图2:在具有保护区域(10)的结构化衬底(1)的顶部上生长的外延晶片(2)。

[0033] 图3:外延晶片(2)。

[0034] 图4:使用NIL在外延晶片(2)的顶部和底部上产生纳米结构层(3、4)。

[0035] 图5:成品器件包含多个层:保护性玻璃层(5),第一导电层(6),使用NIL和QD(7)的第一纳米结构层(3),外延晶片,包括n-p活性层(2),第二纳米结构层(4),第二导电层(8)和光辐射(9)。

[0036] 图6:示出仅被部分结构化(62)且外部区域未被结构化(61)的表面(硅衬底)。外延生长将仅在晶片的产生无应力外延晶片的纳米结构区域(62)上发生。

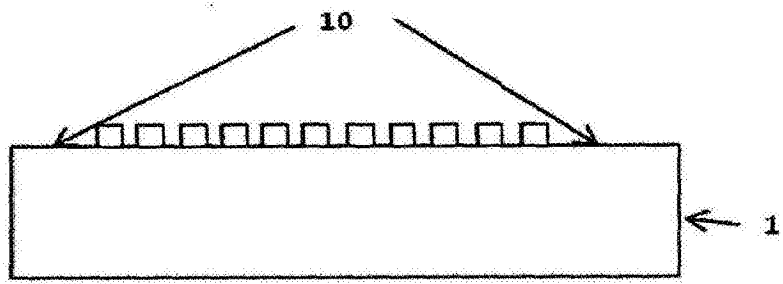


图1

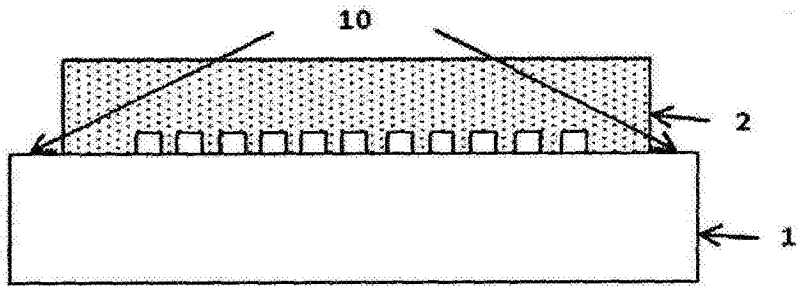


图2

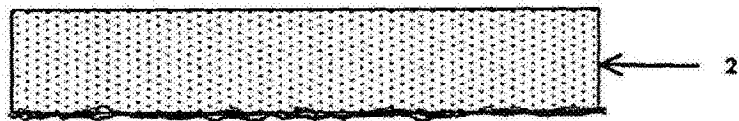


图3



图4

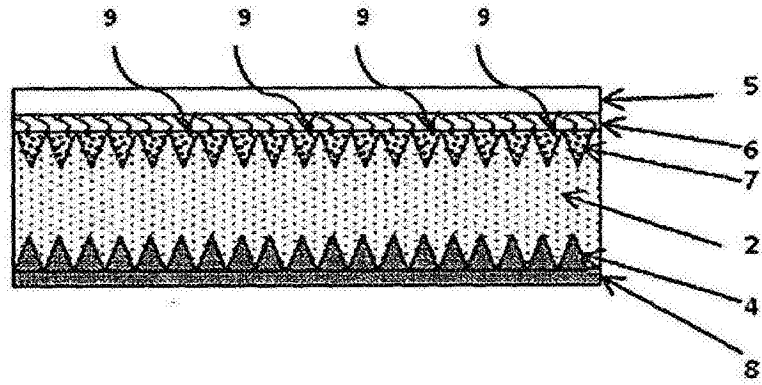


图5

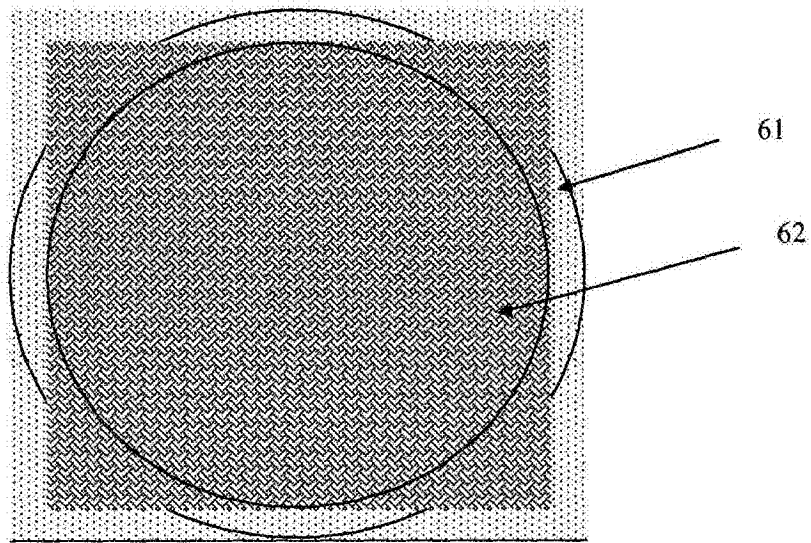


图6