



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99108945.6

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1214445C

[22] 申请日 1999.7.1 [21] 申请号 99108945.6

[30] 优先权

[32] 1998.7.2 [33] US [31] 09/109,814

[71] 专利权人 国际太阳能电子技术公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 维杰伊·K·卡普尔

布伦特·M·巴索尔

克雷格·R·莱德霍尔姆

罗伯特·A·罗

审查员 郭强

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

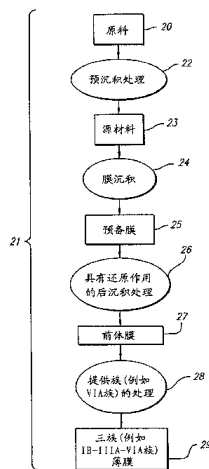
代理人 范明娥

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图 9 页

[54] 发明名称 制造化合物半导体膜的氧化物基方法和制造有关电子器件

[57] 摘要

制备化合物膜的方法，包括制备源料，在基片上沉积源料并由源料制成预备膜，在合适气氛下加热以形成前体膜，对之提供合适材料以形成化合物膜。源料包括含 IB 和 IIIA 族元素的含氧化物颗粒。前体膜包括 IB 和 IIIA 族元素的非氧化物。化合物膜包括 IB-III A-VIA 族化合物。在源料中氧化物由 >95mol% 的 IB 元素和 >95mol% IIIA 元素构成。在前体膜中非氧化物同样由 >95mol% IB 元素和 >95mol% IIIA 元素构成。IB 对 IIIA 的摩尔比要大于 0.6 并小于 1.0。源料可由粉末制成墨料。方法也可用于制备太阳能电池和其它电子器件。



1. 一种制作化合物薄膜的方法，包括以下步骤：
 - (a) 制备包括含有 IB 族和 IIIA 族元素氧化物颗粒的源材料；
 - 5 (b) 在基底上沉积所述源材料并由所述源材料制成预备膜；
 - (c) 在适合于提供氧化物还原的气氛中加热所述预备膜，以形成包含 IB 族和 IIIA 族元素的非氧化物的前体膜；和
 - (d) 形成所述前体膜之后，为所述前体膜提供适于形成包含 IB-III A-VIA 族化合物的薄膜的材料，其中 VIA 族源材料是通过加热沉积非气态材料而提
10 供的，或者是通过加热以气态方式提供的。
2. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，在所述源材料中 IB 族对 IIIA 族元素的摩尔数的比值大于 0.6 和小于 1.0。
3. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，在所述源材料中 IB 族对 IIIA 族元素的摩尔系数的比值大于 1。
- 15 4. 根据权利要求 3 所述制作化合物薄膜的方法，其中，在所述化合物薄膜中 IB 族对 IIIA 族元素的摩尔数的比值大于 0.6 和小于 1.0。
5. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，在所述源材料中，氧化物中包含大于 95% 摩尔的 IB 族元素和大于 95% 摩尔的 IIIA 族元素。
6. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，在所述前体膜中，
20 非氧化物中包含大于 95% 摩尔的 IB 族元素和大于 95% 摩尔的 IIIA 族元素。
7. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述前体膜包含至少一种 IB 族或 IIIA 族元素相。
8. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述氧化物颗粒包括 IB-III A 族氧化物。
- 25 9. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述制备源材料的步骤包括制作包含所述氧化物颗粒的粉末。
10. 根据权利要求 9 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述粉末具有小于 20 μm 的粒径。
11. 根据权利要求 9 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述粉末具有小
30 于 2 μm 的粒径。
12. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述预备膜和前

体膜都具有单层。

13. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述预备膜具有大于 $0.5\mu\text{m}$ 和小于 $20\mu\text{m}$ 的厚度。

14. 根据权利要求 13 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述预备膜具有大于 $1\mu\text{m}$ 和小于 $6\mu\text{m}$ 的厚度。

15. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述制备源材料的步骤包括：

提供包含 IB 族和 IIIA 族元素之氧化物颗粒的粉末；和
制备包含 IB 族和 IIIA 族元素之氧化物颗粒的墨料。

16. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述氧化物颗粒包含来自 IB 族的 Cu 和选自 In 或 Ga 的 IIIA 族材料。

17. 根据权利要求 16 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述前体膜包含 IB 族和 IIIA 族元素的合金。

18. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述包含 IB 族和 IIIA 族元素的氧化物的颗粒分散在整个源材料中。

19. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述氧化物颗粒包含掺杂剂。

20. 根据权利要求 19 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述掺杂剂是选自 Na、K、Li 和 Ce 的元素。

21. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述源材料包含掺杂剂。

22. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述化合物薄膜包含掺杂剂。

23. 根据权利要求 1 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述气氛除了不含氧以外，也不含有任何其它的 VIA 族元素。

24. 一种制造电子器件的方法，包括如下步骤：

(a) 制备包括含有 IB 族和 IIIA 族元素的氧化物颗粒的源材料；

(b) 在基底上沉积所述源材料并由所述源材料形成预备膜；

(c) 在适合于提供氧化物还原的气氛中加热所述预备膜，以形成包含 IB 和 IIIA 族元素的非氧化物的前体膜；和

(d) 形成所述前体膜之后，为所述前体膜提供适于形成包含 IB-III A-VIA

族化合物的薄膜的材料,其中 VIA 族源材料是通过加热沉积非气态材料而提供的,或者通过加热以气态方式提供的。

25. 根据权利要求 24 的制造电子器件的方法,其中所述制备源材料的步骤包括:

- 5 提供包含 IB 族和 IIIA 族元素之氧化物颗粒的粉末; 和
制备包含 IB 族和 IIIA 族元素之氧化物颗粒的墨料。

26. 根据权利要求 24 的制造电子器件的方法,其中,所述气氛除了不含氧以外,也不含有任何其它的 VIA 族元素。

27. 一种制造太阳能电池的方法,其包括形成化合物薄膜作为吸收体层的工艺,所述工艺包括如下步骤:

- 10 (a) 制备包括含有 IB 族和 IIIA 族元素的氧化物颗粒的源材料;
(b) 在基底上沉积所述源材料并由所述源材料制成预备膜;
(c) 在适合于提供氧化物还原的气氛中加热所述预备膜,以形成包含 IB 和 IIIA 族元素的非氧化物的前体膜; 和
15 (d) 形成所述前体膜之后,为所述前体膜提供适于形成包含 IB-III A-VIA 族化合物的薄膜的材料,其中 VIA 族源材料是通过加热沉积非气态材料而提供的,或者通过加热以气态方式提供的。

28. 根据权利要求 27 的制造太阳能电池的方法,其中,所述制备源材料的步骤包括:

- 20 提供包含 IB 和 IIIA 族元素之氧化物颗粒的粉末; 和
制备包含 IB 和 IIIA 族元素之氧化物颗粒的墨料。

29. 根据权利要求 27 的制造太阳能电池的方法,其中,所述气氛除了不含氧以外,也不含有任何其它的 VIA 族元素。

30. 一种制作化合物的方法,包括的步骤有:

- 25 (a) 制备包含颗粒的源材料,所述颗粒含有 IIB 族与 IVA 族元素的氧化物;
(b) 在基底上沉积所述源材料并从所述源材料制成预备膜;
(c) 在提供氧化物还原的合适气氛中加热所述预备膜,以形成前体膜,所述前体膜包含 IIB 和 IVA 族元素的非氧化物; 和
30 (d) 形成所述前体膜之后,为所述前体膜提供合适的材料,以形成包含 IIB-IVA-VA 族化合物的薄膜,其中通过加热非气态材料或者通过加热以气态

方式提供 VA 族源材料。

31. 根据权利要求 30 的制作化合物薄膜的方法，其中，在所述源材料中，所述氧化物中包含大于 95% 摩尔的 IIB 族元素和大于 95% 摩尔的 IVA 族元素；和

5 在所述前体膜中，所述非氧化物中包含大于 95% 摩尔的 IIB 族元素和大于 95% 摩尔的 IVA 族元素。

32. 根据权利要求 30 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述颗粒包含掺杂剂。

10 33. 根据权利要求 30 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述源材料包含掺杂剂。

34. 根据权利要求 30 的制作化合物薄膜的方法，其中，所述化合物薄膜包含掺杂剂。

35. 根据权利要求 30 的制作化合物的方法，其中所述合适气氛除了不含氮以外，也不含有任何其它的 VA 族元素。

15

制造化合物半导体膜的氧化物基
方法和制造有关电子器件

5

本发明是在美国政府支持下，在国家再生能源实验室和能源部之间签订合同 DEACO2-83CH10093 并由 NREL 转订合同 ZAF-5-14142-07 而进行的。美国政府在本发明中具有一定的权利。

10 本发明涉及制造掺入三元和更多化合物半导体的结构的方法，涉及这种结构以及包括这种结构的电子器件。

光电术涉及通过使用称为太阳能电池的有源电子器件将光或太阳能直接转化为电能。太阳能电池通常在硅晶片上制成。然而，采用硅基的太阳能电池发电的成本与传统方法发电的成本相比要高得多。一种可与传统发电方法竞争的制造光电效应术的方法是研究低成本的薄膜太阳能电池。而这又需要开发薄膜生长工艺，该工艺是要使用有高的材料利用而成本实际的途径，研究用电子学方法在大面积的基片上沉积太阳能电池的吸收材料和其它成分的活性层。

20 认为 IB-IIIA-VIA 族材料作为高效薄膜太阳能电池的吸收层是最有希望的。事实上，一种有高于 17 % 转化率的相当高效薄膜设备已通过真空蒸发技术产生出 Cu(In, Ga)Se₂ 吸收剂薄膜。

IB-IIIA-VIA 族化合物薄膜的电子与光学性能取决于它们的化学组成、缺陷化学和结构，而它们都与薄膜生长技术和参数有着密切的关系。现有各种已用于 IB-IIIA-VIA 族化合物半导体薄膜生长的沉积技术。然而，其关键是获取为生产有源电子器件如太阳能电池所必需具有的优良光电与结构性能的材料。

30 在基于 IB-IIIA-VIA 族吸收剂薄膜的太阳能电池中，吸收剂层中的相当大量的二元相如 IIIA-VIA 族化合物，尤其是 IB-VIA 族化合物，通常会损坏化合物的电子性能，因此损坏太阳能电池的特性。另外，认为在薄膜太阳能电池结构中，使吸收材料具有与相当于至少约 0.5 μ m 直径的柱状晶粒是理想

的。此外，就工业活力而言，所用的沉积技术应当能采用低成本装置和工艺并能在非常大的基片上，如几平方英尺面积上沉积具有较均匀组成的薄膜。

IB-III A-VIA 族薄膜中的重要组成参数是 IB 族的一种元素或多种元素与 III A 族的一种元素或多种元素的摩尔比。通常这称之为 I/III 比。一般含
5 Cu 的 IB-III A-VIA 族吸收体的 I/III 摩尔比可接受的范围约 0.8-1.0，尽管在某些情况下涉及到掺杂有掺杂剂如 Na，则使该比值可降低甚至低到约 0.6 左右。如吸收薄膜的任何部分的 I/III 比若超过 1.0 时，则通常沉积低电阻率的 IB-VIA 族相因而损坏器件的性能。

一种能为太阳能电池制造提供较高质量的 IB-III A-VIA 族薄膜技术是
10 IB、III A 和 VIB 族元素在加热基片上的共蒸发。正如 Bloss 等人在他们的综述文章(“薄膜太阳能电池”，光电效应术的进展，第 3 卷，第 3-24 页，1995(“Thin Film Solar Cells”，Progress in Photovoltaics, Vol.3, page 3-24, 1995))中所述，这种技术中的薄膜生长是在高真空室内进行的并且要小心地控制 IB 族和 III A 族元素的蒸发速率以保持薄膜的总的 I/III 比在可接受的范
15 围内。

然而，蒸发法对于低成本生产大面积薄膜来说是不容易适应的，主要原因在于大面积的基片上通过蒸发均匀沉积是困难的，而且真空装置的费用又高。

用于太阳能电池的 IB-III A-VIA 族化合物薄膜生长的另一技术是两步
20 法，其中 IB-III A-VIA 族材料中至少有两种组分先在基片上沉积，然后在高温退火工艺中彼此反应和/或与反应性气氛反应。1986 年颁发 Vijay K.Kapur 等人的 U.S.专利 4,581,108，1989 年颁发 James H.Ermer 等人的 US 专利 4,798,660 和 1991 年颁发 Bulent M.Basol 等人的 U.S.专利 5,028,274 分别提出将 IB 和 III A 元素电沉积于基片上，随后进行硒化或硫化，将 Cu 和 In 层用
25 DC 磁控管溅射于一基片上随后进行硒化，并将 IB 和 III A 族元素沉积在预先已涂有 Te 薄膜的基片上，随后再进行硒化或硫化。在硒化或硫化热处理步骤前在基片上沉积的初始层通常称作前体膜或层。

在两步法中，可使用大面积的磁控管溅射技术以便沉积用于制备前体膜的含 IB 族和 III A 族元素的各层。例如在 CuInSe_2 生长的情况中，Cu 和 In 层
30 先被溅射沉积在未加热的基片上，然后在提高温度下在 H_2Se 气体或 Se 蒸气中使所生成的前体膜进行硒化，正如 U.S.专利 4,798,660 和 5,028,274 中所说

明的。

用于 IB-III A-VIA 族薄膜生长的技术需要严格控制沉积过程中的材料组成,其一般目的是要使最终的薄膜中总的 I/III 比都应在约 0.8-1.0 的可接受范围内。对于大量生产光电组件来说,该比值在大面积的基片上应该是均匀的。

5 因此在包括沉积含 IB 族一种元素和 III A 族一种或多种元素的顺序层的两步法中,要控制各沉积层的均匀性和厚度。

当 I/III 比超过 1.0 时,在 IB 族元素是 Cu 时的典型 IB-III A-VIA 族化合物层中就会引起例如 Cu - 硫化物、硒化物或碲化物相的分离。含这些物相的层具有很低的电阻率并且通常不能用于有源器件的制造中。但是,这种富
10 Cu 薄膜具有良好的结构特性和大晶粒尺寸。IB-III A-VIA 族材料的结构性质及其组成间的关系可有利地使用,尤其是在共蒸发方法中,为了改进生长薄膜的结构性能通过在膜生长工艺过程中有意提高 I/III 比超过 1.0,然后在终止沉积工艺期间降低 I/III 比使其返回到可接受的范围。通过这种方法生长的薄膜经常具有大尺寸的晶粒和良好的电子学性能。因此,通常可以在 IB-
15 III A-VIA 族化合物沉积和生长过程中改变 I/III 比,但其最终薄膜中的总比值仍应在 0.8-1.0 的范围内。

由于整个薄膜上的 I/III 比的一致性和控制,对 IB-III A-VIA 族化合物来说是重要的,所以曾试图在沉积工艺前,在一种材料中固定这一比值,然后把这固定的组成转化成为用该材料所制成的薄膜。这种采用预先固定组成的
20 材料制备 IB-III A-VIA 族化合物薄膜的尝试是在基片上进行丝网印刷薄膜,再把薄膜转化成化合物。T.Arita 等人在其 1988 年的出版物中(20th IEEE PV Specialists Conference, 1988, page 1650)描述了一种丝网印刷技术,这项技术包括:通过以 1:1:2 的组成比例混合纯的 Cu、In 和 Se 粉而制成初始物料,在球磨机内研磨这些粉末并制成可丝网印刷浆料,在基片上丝网印刷这种浆
25 料,再烧结这种前体膜以便形成化合物层。研磨是在溶剂中进行,诸如水或乙二醇-苯基醚,以降低粒度,并且用丙二醇粘合剂制成浆料。再通过丝网印刷法使浆料沉积在高温的硼硅酸盐玻璃基片上,形成一层薄膜。后沉积处理步骤包括该膜在 700 °C 的氮气气氛中退火,以便在基片上制成化合物薄膜。

为了评价所得化合物的光电特性,由研磨和烧结步骤所获得的物质制成
30 厚的圆片,并于该厚圆片上制成太阳能电池,对这些器件所发表的效率仅约 1%。700 °C 的烧结温度是非常高的。预料这样的温度通过蒸发能引起 In 的

损失。还能使低成本太阳能电池结构中所用的钠钙玻璃基片造成变形。

比利时 Ghent 国立大学的一个研究组还报导了用丝网印刷法沉积出 CuInSe_2 的薄膜。Vervaet 等人, 在其 1989 年的出版物中(9th European Communities PV Solar Energy Conference, 1989, page 480), 提到 T.Arita 等人的工作, 指出铟粉易于氧化, 结果在最终薄膜中产生不希望的物相, 如 $\text{In}(\text{OH})_3$ 或 In_2O_3 。为此, Ghent 研究组的技术采用下列步骤: 通过破碎 CuInSe_2 锭制成 CuInSe_2 粉作为初始物料; 在球磨机内研磨 CuInSe_2 粉; 在配方中加入过量的 Se 粉和其它的试剂如 1,2-丙二醇以制备丝网印刷用浆料; 在硼硅酸盐和氧化铝基片上进行丝网印刷层; 并高温烧结所述层(500 °C 以上)以形成化合物膜。这方法的困难在于要找到用于 CuInSe_2 膜形成的合适烧结助剂或融合剂。在研究过的许多试剂中, 硒化铜对晶粒生长是最好的, 但是含这种物相的薄膜由于具有大于 1.0 的 I/III 比, 所以不能用于有源器件的制造中。

最近, Ghent 组对 CuInSe_2 进行了实验, 这是将一种具有较低熔点(约 400 °C)的化合物作为融合剂。在他们 1994 年的出版物(12th European PV Solar Energy Conference, 1994, page 604)中, M.Casteleyn 等人在他们的 CuInSe_2 浆料配方中使用了 CuTlSe_2 , 并且证实 I/III 比值在可接受范围内。然而, 基于所生成的薄膜所制造的太阳能电池其转化率仅约 1 % 的仍然很差。该工艺使用 600 °C 以上的烧结温度, 对低成本的玻璃基片来说也是高的。

早已研究过通过在硒化或硫化气氛中的反应而使 IB-III A 族氧化物膜转化成 IB-III A 硒化物或硫化物膜。S.Weng 和 M.Cocivera(Journal of Applied Physics, Vol.74, P.2046, 1993)和 M.E.Beck 和 M.Cocivera(Thin Solid Films, Vol.272, P.T1, 1996)首先通过将含铟-硝酸盐和铜-硝酸盐的水溶液进行喷雾热解而在基片上制成铜-铟-氧化物膜, 接着使这层膜与硒蒸气在 400-450 °C 下反应至高达 12 小时而形成 CuInSe_2 。他们观察到在硒化样品时有 12.5-35 % 的物料利用率和轻微的 In 损失。P-型膜的电阻率为 1-10ohm-cm。很明显, 在这些薄膜上制造不出太阳能电池。所引证的电阻率是低的而且对用这种专用技术的大规模沉积薄膜来说材料的利用是很差的。反应时间也过于太长。更重要的是, 正如作者发表的那样, I/III 比的控制不是很好。

1995 年颁布的 T.Wada 等人的 U.S. 专利 5,445,847 中也发表了氧化物膜转化成黄铜矿型膜。这些研究工作者们指出在一些生产方法中, 其中将 IB 族金属和 III A 族金属两叠加层在硫属化物存在下加热处理以得到黄铜矿型的化合

物，问题在于在所获得的化合物中观察到 I/III 比值有偏移，而且该组成本身在显微镜下并不总是恒定的。研究工作者们用 IIIA 族金属的熔点低来解释他们所观察的结果。他们指出当 IB 族金属和 IIIA 族金属的叠层式薄膜在硫属气氛包括例如硒或硫下，或用含硫属化物气体如 H_2Se 、 CS_2 或 H_2S 下加热处理时，IIIA 族金属薄膜熔融而形成许多会导致不均匀层的液滴。作为对该问题的补救，Wada 等人使用了具有高熔点的 IB-IIIA 族氧化物组合物，以代替金属层。他们推断出，IB-IIIA 族氧化物组合物在含 VIA 族元素的还原气氛下不会因热处理的温度而熔化，而且初始组合物能保持其显微态。在他们所发表的方法中，含在氧化物组合物中的氧原子在含 VIA 族一种元素或多种元素的还原气氛中被除去，且同时氧原子是作为单独操作的一部分被 VIA 族元素或多种元素所取代，从而避免了 IIIA 族金属的熔融，这方法可以合成黄铜矿型的化合物。

最近，同一研究组描述了一种在溅射沉积 IB-IIIA 族氧化物层中含掺杂剂及通过硒化使所述层转化成为 IB-IIIA-VIA 族化合物的方法(T.Negami 等人，1998年3月17日颁布的 U.S.专利 5,728,231)。

已知包括 IB 族/IIIA 族金属叠层或 IB-IIIA 族合金层的硒化或硫化的两步法能产生器件用的高质量 IB-IIIA-VIA 族化合物。但在大规模沉积 IB-IIIA-VIA 族薄膜采用两步法时的难题在于控制大面积基片上的 I/III 比值。例如，在 U.S.专利 4,581,108 中使用电沉积在玻璃/Mo(涂 Mo 玻璃)基片上沉积 Cu 和 In 层。然后将所得 Cu/In 叠层进行硒化以获得 $CuInSe_2$ 化合物层。为了能以这种技术在大基片上控制 Cu/In 比，要求控制 Cu 和 In 层的各个厚度，这一点通过电镀方法难以在大面积上实施。U.S.专利 4,798,660 和 5,028,274 使用磁控管溅射或蒸发方法以在玻璃/Mo 基片上沉积形成 Cu-In 合金薄膜的 Cu 和 In 层。然后再对这些合金膜进行硒化以形成所要求的 $CuInSe_2$ 化合物。尽管能较好地适用于大面积沉积，但磁控管溅射技术仍需要严密地控制以保证大面积基片上的固定的 Cu/In 比。做到这一点是昂贵的。

在最后一篇技术报告中，“通过低成本技术沉积铜镉二硒化物膜”(“Deposition of Copper Indium Diselenide Films by Low-Cost Techniques”)，2月，1987年(by Poly Solar Inc.under SERI Subcontract XL-4-03125-1)，研究工作者们在该报告中解释他们如何试验热还原 Cu-In 化合物薄膜(包括氧)以形成 Cu-In 合金层，然后再硒化这些金属合金以形成 $CuInSe_2$ 。他们是根据为

沉积均匀的 Cu 膜，他们必须把溶液形式的铜化合物施加到基片上。因此，由于 CuO 和 Cu₂O 在水中不溶，所以他们使用了 Cu₂O 并在氢氧化铵中制成了溶液。由于 In₂O₃ 是不溶性的，所以以胶体态悬浮在该溶液中。接着把混合物放在基片上并在 550 °C 的基片温度下于氢气流中进行化学还原。通过优化工艺参数，据记载可获得均匀的 Cu-In 膜。然而，在所有情况下膜中的 In 含量低于所要求的，这说明在处理过程中 In 有损失。此外，发现 Cu₂O 的氨溶液在数日的期间是不稳定的。因此，研究工作者们报道了他们终止了这一处理方法。

上面的研究工作者们还发表了另一实验，该实验涉及将 Cu(NO₃)₂ 和 In(NO₃)₃ 溶解在甲醇中并将该溶液沉积在基片上。干燥后，使基片在 550 °C 下于氢气气氛中退火以获得 Cu-In 膜。发现由这种方法获得的膜由于 In-氧化物或 In 的蒸发而使 In 欠缺的。因此，研究工作者们调节以使初始化学计量偏向更富 In 的组合物，以便他们能在处理后得到具有接近 1.0 的 Cu/In 比的薄膜。然后再在 H₂ + H₂Se 气体混合物中硒化 Cu-In 膜而获得 Cu-In-Se 膜。总之，研究工作者们指出他们要开发的技术有两个主要问题：组成的不均匀性和电阻率值的不重现性。应当注意，这是两个在 IB-IIIA-VIA 沉积工艺中所必须控制的最重要参数。在所生产的吸收体上制造太阳能电池，表示仅很弱的光响应和低于 1 % 的效率。

正如上述综论所证实，需要一种在大面积基片上提供 IB-IIIA-VIA 族和相关化合物薄膜，并具有良好的组成控制和均匀性的技术。该化合物还需要具有优异的电子性能，以使其适于制造有源电子器件，如具有接近或超过 10 % 转化效率的太阳能电池。

根据本发明，制备化合物薄膜的方法包括的步骤有：制备源材料；源材料沉积在基底片并由源材料形成预备膜；在合适的气氛中加热预备膜以形成前体膜；和为前体膜提供合适的材料以形成化合物膜。源材料包括含有包括 IB 族和 IIIA 族元素的氧化物颗粒。前体膜包括非氧化物 IB 和 IIIA 族元素。化合物膜包括 IB-IIIA-VIA 族化合物。

供给步骤，包括在合适的气氛中加热前体膜。源材料中的氧化物可由大于约 95 % 摩尔的 IB 族元素和大于约 95 % 摩尔的 IIIA 族元素组成。同样地，前体膜中的非氧化物可由大于约 95 % 摩尔的 IB 族元素和大于约 95 % 摩尔的

IIIA 族元素组成。源材料中 IB 族元素与 IIIA 族元素的摩尔比可大于约 0.6 和小于约 1.0，或大体上大于 1.0，在这种情况下可把化合物膜中的这种比值降低到大于约 0.6 和小于约 1.0。源材料可由粉末状的颗粒制成墨料。含氧化物的颗粒在能成为化合物薄膜时可包含掺杂剂。含 IIB-IVA-VA 族化合物的化合物薄膜可在这种方法中使用合适的代用品取代。这种方法还可用于制造太阳能电池和别的电子器件。

本发明的上述和附加特征与优点根据下面详细的说明和附图将变得更清楚。在图和书面说明中，数字表明本发明的各种特征，相同数字指的是相同的特征，且整个附图和书面说明都如此。

10

图 1 是本发明制成的太阳能电池的截面图；

图 2 是表明能用于本发明含三族元素的化合物半导体薄膜生长的方法步骤的流程图；

图 3 是表明本发明原料组成的示意图；

15

图 4A 图示说明原料粉末与液体混合以作为形成墨料步骤；

图 4B 图示说明含粉末液体经球磨处理以形成墨料；

图 4C 图示说明研磨过的墨料沉积在大的基片上；

图 4D 图示说明具有沉积墨料的基片通过使用热而进行干燥；

图 4E 图示说明使用热使基片上的干燥沉积物料退火；

20

图 4F 图示说明基片上退火过的沉积物料进行还原气氛和热的处理；

图 4G 图示说明基片和沉积物料，在还原气氛和热处理之后，经含有来自第三族的一种元素或多种元素的气氛处理和加热以在基片上形成三族元素化合物薄膜；

25

图 5A、5B 和 5C 说明在用于本发明 CuInSe_2 化合物薄膜生长的几个阶段中所获得的 X-射线衍射数据，其中条件有某些变化；

图 6 说明用本发明 CuInSe_2 薄膜生长制造的太阳能电池光照的 I-V 特性曲线；

图 7A 说明按本发明另一实施方案的 CuInSe_2 薄膜制造的太阳能电池光照的 I-V 特性曲线；

30

图 7B 说明该太阳能电池的光谱响应；和

图 8 说明按本发明还有另一个实施方案的 CuInSe_2 薄膜制造太阳能电池

的 I-V 特性曲线。

常规 IB-IIIA-VIA 族化合物太阳能电池的有代表性的通用结构，以及按本发明制的太阳能电池，示于图 1。在包含次层 10，如玻璃材料的基片上制造器件。P-型吸收膜 12 沉积在导电层 11，例如钼(Mo)制成的上面，它对太阳能电池能起到后欧姆(back ohmic)触点的作用，并且是基片次层的涂层。次层 10 及其涂层 11 一起称作基片。

在 P-型吸收膜 12 上，形成 n-型透明窗层 13，经层 13 辐射进入器件。如有必要，通过在窗层 13 上沉积金属格栅指形花样 14 而完成太阳能电池。最普通使用的 IB-IIIA-VIA 族 p-型吸收膜 12，可用化学通式 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2(1-y)}\text{S}_{2y}$ 表示，其中 $0 \leq x \leq 1$ 和 $0 \leq y \leq 1$ 。这组化合物也可用化学通式 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ 表示。

在本文中所提到的有代表性特定化合物的组成元素是按照化学文摘社(CAS)规定的周期表栏的注释进行分组，正如由 CRC 出版公司发行的 1991-1992，第 72 版，CRC 化学与物理手册(CRC Handbook of Chemical & Physics)，例如封面内的表。

用各种方法沉积的各种物料，都能用于提供图 1 中所示器件的组分。例如，基片的次层 10 可以是坚硬的也可以是柔软的，导电的或绝缘的。次层 10 的材料可包括，但不限于是绝缘的次层板或柔软的箔，如玻璃、氧化铝、云母或聚亚酰胺材料，或导电材料，如钼(Mo)、钨(W)、钽(Ta)、钛(Ti)、铝(Al)、镍(Ni)、石墨和不锈钢。

导电层或涂层 11 是由能对 IB-IIIA-VIA 半导体吸收膜 12 提供良好的欧姆触点的导电材料制造的，像优选材料 Mo、W、Ta、Ti、金(Au)及其氮化物、硼化物、碳化物或磷化物。事实上，导电层 11 可由两种或多种材料层组成。如果次层 10 是导电材料，则导电层 11 就没有必要，因为可对半导体吸收膜 12 提供良好的欧姆触点。

可用本发明所述沉积的，IB-IIIA-VIA 族半导体吸收膜 12 的材料，选自铜(Cu)、银(Ag)、铝(Al)、镓(Ga)、铟(In)、铊(Tl)及其合金的三元或更多种的硒化物、硫化物和碲化物。吸收膜 12 的层优选材料是 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2(1-y)}\text{S}_{2y}$ ，式中 $0 \leq x \leq 1$ 和 $0 \leq y \leq 1$ 。这层还可另外含有掺杂剂如钾(K)、钠(Na)、锂(Li)、磷(P)、砷(As)、锑(Sb)和铋(Bi)，以便增强其电子性能。

窗层 13 具有通常用于太阳能电池中的一层或多层的透明半导体材料，像镉(Cd)、锌(Zn)和硫(S)或硒(Se)的化合物，如 Cd(Zn)S 和 ZnSe，或透明的导电性氧化物如 ZnO、Zn 的锡酸盐，铟锡氧化物和氧化锡。各层都可配对，以优化器件的性能。优化窗材料的可能结构包括，但不限于 Cd(Zn)S/TCO，

- 5 ZnSe/TCO，In(Ga)硒化物/TCO、In(Ga)-硫化物/TCO 和 In(Ga)-氧化物/TCO，其中 TCO 代表一层或多层透明导电氧化物如 ZnO、铟锡氧化物和氧化锡。窗层 13 的材料是通过现有技术中众所周知的各种技术沉淀的。按常规方法理解，符号如“Cd(Zn)S”和“In(Ga)”分别指的是从纯 CdS 变成纯 ZnS 的所有组成和从纯 In 变成纯 Ga 的所有组成。
- 10 指形花样 14 沉积在器件结构上以降低由窗层 13 引入的系列电阻。在采用窄型电池的组件结构中，指型 14 就没有必要。防反射涂层(未画出)也可沉积在窗层 13 的上面，以进一步改进制成的太阳能电池效率。

- 图 1 优选电子型的 IB-III A-VIA 族吸收膜 12 是 p-型，而优选的窗层 13 的类型是 n-型。然而，也能使用 n-型吸收层和 p-型窗层。图 1 优选的器件结构通常叫做“基片型”结构。“上覆层型”结构也可通过沉积构成，先把窗层沉积在透明基片如玻璃材料上，再沉积 IB-III A-VIA 族化合物吸收膜，最后通过导电层形成与器件的后欧姆触点。在这种上覆层型的结构中，太阳能或光线由透明的上覆层的一侧进入器件。
- 15

- 图 2 表示用于沉积 IB-III A-VIA 族化合物薄膜方法 21 的一般步骤，其中膜沉积前先在源材料 23 中固定所要求的 I/III 比，再将这种固定组合物首先转化成预备膜 25 然后转化为前体膜 27，用于制成 IB-III A-VIA 族化合物薄膜 29。原料 20 是用于预沉积处理步骤 22 的初始物料，步骤 22 以一种使原料适于以膜的形式沉积在所选用基片上的方法处理原料 20。预沉积处理步骤 22 的结果是原材料 23，它通过膜沉积步骤 24，能以预备膜 25 的形式转移到基片上。例如，该膜沉积还可包括干燥。具有还原步骤的后沉积处理 26 能形成前体膜 27。例如，该处理步骤还可包括在提高的温度下利用热，以使预备膜 25 在还原步骤前退火。当提供的族，即提供 VIA 族时，处理步骤 28 则转化前体膜 27 为最终的 IB-III A-VIA 族化合物膜 29。
- 20
- 25

- 现参照图 2，本发明原料 20 的优选形式是粉末。这种粉末的组成用图解法示于图 3 中。图 3 中原料 20 包括含有 IB-III A 族氧化物的颗粒 31，IB 族氧化物颗粒 32 和 III A 族氧化物颗粒 33。颗粒 31 的 IB-III A 族氧化物相可
- 30

包括,但不限于 $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 CuGa_2O_4 和 CuGaO_2 。颗粒 32 的 IB 族氧化物相可包括,但不限于 Cu_2O 、 CuO 和 Cu_4O_3 。颗粒 33 的 IIIA 族氧化物相包括,但不限于, In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GaInO_3 。含有 IB-III A 族氧化物的颗粒 31,除了 IB-III A 族氧化物相以外,还含有 IIIA 族或 IB 族氧化物相。然而,重要的是含有 IB-III A 族氧化物的颗粒 31 中的 I/III 比是固定的且事先已知的并且粉末 20 中的总 I/III 比是固定和已知的。

现参照图 2,后沉积处理 26 中的还原作用涉及预备膜 25 中氧化物的化学还原。后沉积处理 26 的结果是形成基本上由 IB-III A 族合金和 IB 族和/或 IIIA 族元素相组成的前体膜 27。提供 VIA 族的处理步骤 28 使前体膜 27 与一种或多种 VIA 族元素反应以形成 IB-III A-VIA 族化合物薄膜 29。

现参照图 3,优选的 IB 族元素是 Cu 而优选的 IIIA 族元素是 In 和 Ga。氧化物颗粒 31、32、33 通常的粒径(最大直径宽)约 $0.001\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$,优选范围约 0.001 - $20\mu\text{m}$ 。通过材料合成工艺领域内一般技术人员所已知的各种方法可以获得这些粉末。所提方法包括,但不限于,大块物料的机械研磨、熔体料的喷雾或自旋、惰性或反应性气体冷凝、电弧等离子体技术、电解技术、沉积方法和喷雾热解法。用于纳米粒子产生的化学技术也能用于本发明所用的粉末制备上。

图 4A 到 4G 用图示法说明本发明的方法。图 4A 用图示法说明原料粉末 20 与液体的混合作为形成墨料的一个步骤。该图用图表示把烧瓶 42 中的液体 40 倒入盛有粉末 20 的烧杯 44 中。这是图 2 中的 22 表示的预沉积处理的一部分。

图 4B 用图解法说明含液体的粉末经研磨处理以制成墨料。这也是图 2 中 22 所表示的预沉积处理的一部分,以减小原料的粒径而形成分散体。图解表示通过含粉末的液体 46 流经研磨机 50 而完成。研磨机 50 包括室 52,硬质材料如陶瓷材料的球 54 借助于旋转或振荡其容器而在所述室 52 内以高速旋转或振荡。含粉末的液体 46 流经有旋转或振荡球的室,研磨粉末并通过球的作用而分散。如此形成的墨料 56 从研磨机的出口 58 分配进入容器 60。墨料 56 是图 2 中 23 所示的源材料。

图 4C 用图解法说明墨料 56 以膜的形式沉积在基片 62 上。当然,这只说明示于图 2 中 24 的薄膜沉积,并在基片上产生示于图 2 的 25 预备膜,作为膜沉积的一部分,可以通过使用热而进行干燥。这一点示于图 4D 中,在

加热板 64 上的基片上有预备膜。

图 4E, 作为示于 26 的有还原步骤的后沉积处理的一部分, 用图解法说明基片 62 上干燥过的预备膜 25 经高温处理以使膜退火。

图 4F 用图解法说明在其上有退火过的预备膜基片 62, 它经氧化物还原气氛 65 和热的处理以形成含 IB-III A 族合金和 IB 族和/或 III A 族元素相的前体膜。这一步被引入图 2 中 26 所示的具有还原步骤的后沉积处理且产生由图 2 中的 27 标明的前体膜 27。

图 4G 用图解法说明在其上具有前体膜的基片 62 进行含 VIA 族元素蒸气的气氛 66 的处理同时使用热, 相应于图 2 中 28 所标明的提供 VIA 族处理步骤, 以在基片上形成 IB-III A-VIA 族化合物薄膜, 这种化合物薄膜示于图 2 中的 29。优选所述预备膜和前体膜均为单层。

现回过来参见图 2 和 4, 如上所述, 预沉积处理 22 包括原料 20 的研磨。研磨可在液体介质中如水、醇和其它有机液体中完成, 也可在干燥态下完成。研磨步骤的目的是减小构成原料 20 的颗粒尺寸。这一点对于要生长膜的微量均匀性是重要的。粒径应当小于待生长薄膜的厚度。优选小于 $2.0\mu\text{m}$ 。粒度可通过用于保证一组中基本上所有的颗粒都小于或等于某一尺寸的标准粒度分析技术, 如光散射分析进行测量。尽管低于 5% 是可接受的, 但优选的是该技术表示低于 1% 的颗粒超过这一尺寸。这一尺寸一般认为是能在颗粒表面上的两点间画出最长的直线。作为预沉积处理 22 的结果所获得的源材料 23 可以是浆料、墨料或干粉状存在。

如果原料粉末 20 的粒度已经是小的, 那么研磨工艺就没有必要。还有可能分开研磨原料 20 的各种成分, 然后混合研磨过的各成分以形成源材料 23。例如, 对于仅具有含 I-III 族氧化物的颗粒 31 和 III A 族氧化物颗粒 33 的原料来说, 可以制备各个粉末并研磨以制成单独的墨料。然后混合这些墨料以形成图 2 的源材料 23。

源材料 23 可另外含有电掺杂剂。这些掺杂剂可来自原料, 例如, 可作为类似于图 3 混合物的一种或多种独立类型颗粒成分存在, 或作为其它颗粒成分的附加成分而混合。当然, 作为一种方法, 它们能以另外氧化物粉末或掺杂剂元素的其它化合物的形式而包含在内或者它们甚至可溶解在墨料的溶剂中。这种掺杂剂也可以在工艺的其它点上加入以包含在 IB-III A-VIA 族化合物薄膜中。例如, 掺杂剂可沉积在预备膜 25 上或前体膜 27 上。IA 族和/

或 VA 族元素通常可用作 IB-III A-VIA 族化合物薄膜的这种掺杂剂。

参照图 2，制取预备膜 25 是通过将源材料 23 通过膜沉积步骤 24 而以薄膜形式沉积在基片上，基片可以是由次层和涂层组成的双层基片。各种技术都可用于膜沉积步骤 24 上。对于以浆料形式存在的源材料 23 来说，可使用丝网印刷技术。若源材料 23 是墨料或涂料形式存在的，则可使用本领域一般技术人员通晓的许多湿式沉积技术，如通过喷射、涂刷、辊涂或底涂，凹版印刷、模印印刷(stamp printing)、刮涂或旋杯喷注涂布(cup coating)、墨料书写(ink writing)和帘式涂布而涂上源材料。若源材料 23 是干粉状的，则可使用干粉涂覆法如喷射法，包括静电喷射而涂布于基片上。预备膜 25 的厚度要大于或等于 $0.5\mu\text{m}$ 并小于或等于 $20\mu\text{m}$ ，优选的厚度范围大于或等于 $1.0\mu\text{m}$ 并小于或等于 $6\mu\text{m}$ ，预备膜 25 可以经热处理以使其干燥。并熔化，或者在后沉积步骤 26 中用还原处理，以进行化学还原而制备。例如，正如所指出的，作为图 2 中膜沉积步骤 24 的一部分通过图 4D 中说明进行加热干燥。

一个重要的特征在于源材料 23 中的 I/III 比是固定的且相当均匀。当这种源材料用于在基片上沉积预备膜 25 时，固定的 I/III 比基本上以相当均匀的方式直接转化成预备膜 25，与基片的尺寸或预备膜 25 的厚度均匀性无关，之后在前体膜 27 以及 IB-III A-VIA 族化合物薄膜 29 中基本上保持该固定比。

为了促进这一效果，要充分重视，在原料 20 中，在掺有氧化物 IB 和 III A 族元素的物料存在下是有利的。就原料中 IB 族和 III A 族中的每一种含量目标为 100 % 而言，所述氧化物以摩尔 % 计最好至少为 95 %。从另一方面说，同样有关促进这一效果，在于把生成的前体膜 27 中任何 IB 族和 III A 族元素的氧化物降至最低程度。前体膜 27 可含有 IB-III A 族合金和 III A 族和/或 IB 族元素相。就前体膜中 IB 族和 III A 族的每一种含量目标为 100 % 而言，以摩尔 % 计，所述合金或元素相最好至少为 99 %，且必定至少为 95 %。

仍参照图 2，在其沉积后，将预备膜 25 进行化学还原，该化学还原并入后沉积处理 26 中以形成前体膜 27。首先，后沉积处理包括热处理，它可以是大气压下炉退火形式的热处理或高压下的退火、等离子体退火、快速热退火、微波或感应加热或激光退火。如果后沉积处理 26 仅含一个热处理步骤，则重要的是其气氛含有能从预备膜 25 中所存在的氧化物颗粒中除去氧的还原剂，或者如果后沉积处理 26 包括一个以上的热处理步骤，重要的是最后一个热处理的气氛含有能从预备膜 25 中存在的氧化物颗粒中除去氧的还原

剂。这种还原剂包括，但不限于，氢(H)、一氧化碳(CO)和甲烷(CH₄)。这种气氛另外还含有惰性气体如氮(N₂)、氩(Ar)和氦(He)，但该气氛应当排除能防止预备膜 25 中的氧化物的还原和防止形成基本上由 IB 族和 IIIA 族物质的合金(非氧化物)或元素相组成的前体膜 27 的任何化学物质。例如，所述气氛不应当含有任何 VIA 族的元素如硫和硒。这些元素在气氛中的存在会导致硒化物和硫化物相的形成，而这两种物相不具备适于器件制造的电学和结构性能。

由后沉积处理 26 产生的前体膜 27 基本上是由 IB 族和 IIIA 族元素以合金和元素形式的金属相组成的。前体膜 27 可含有 IB 族元素、 IIIA 族元素和 IB 族和 IIIA 族元素合金。这些合金相包括，但不限于， CuIn、 CuIn₂、 Cu₁₆In₉、 Cu₉In₄、 Cu₇In₃、 Cu₁₁In₉、 CuGa₂、 Cu₉Ga₂ 及其合金。

提供 VIA 族处理步骤 28 包括前体膜 27 与 VI 族元素如 S、 Se 或 Te 在供热下反应。通过气相可提供用于反应的 VIA 族元素或者使它们沉积在前体膜 27 上且与其在加热下反应。在硒化物生长的情况下退火气氛可含有 H₂Se、 (CH₃)₂Se、 (C₂H₅)₂Se 或 Se 蒸气。在硫化物生长的情况下可使用 H₂S、 CS₂ 或 S 蒸气。对于硫硒化物层来说可以使用退火气氛中含 S 和 Se 两种物质的混合物或者一种 VIA 族元素如 Se 可沉积在前体膜 27 上而另一种如 S 在反应步骤 28 的过程中由退火气氛供应。提供 VIA 族处理步骤 28 中的退火温度范围在 350 °C-700 °C， 优选范围为 400 °C-600 °C。退火期限取决于退火温度并可从约 5 分钟到约 3 小时不等， 如果使用炉退火， 优选约 15 分钟-约 1 小时。如果使用快速热退火， 则可以用更短的时间。

在本发明一个优选实施方案中源材料 23 的 I/III 摩尔比大于或等于 0.8 和小于或等于 1.0， 该比值基本上以相当均匀的方式带入前体膜 27 中。参照图 2， 在这种情况下， IB-III A-VIA 族化合物薄膜 29 的 I/III 摩尔比非常接近于源材料 23 的 I/III 比。换句话说， 可以制备具有高于 1.0 且高达 1.2 的 I/III 比的源材料 23， 且通过图 2 标记 24、 25 和 26 的适当步骤可以获得基本上相同比值的前体膜 27。之后， 在提供 VIA 族的处理步骤 28 中， 可往化合物薄膜 29 中添加附加的 IIIA 族， 使其总的 I/III 比都在低于或/等于 1.0(同时大于或等于 0.8)的要求范围内。

30 实施例 1 (使用 CuO + In₂O₃ 墨料以生长 Cu-In 合金层)

从 Cu 和 In 硫酸盐-CuSO₄ 和 In₂(SO₄)₃ 的水溶液中沉淀 Cu-氢氧化物 + In-

氢氧化物的混合物。洗涤这样获得的沉淀，过滤并在 130 °C 下干燥成为初始粉末。该初始粉末的 Cu/In 摩尔比为 0.9。再把初始粉末放入氧化铝坩锅内，在 550 °C 的炉中在空气下热处理 20 小时。使该热处理步骤重复三次，在每次循环结束时冷却粉末并且在其再次加热前充分混匀。所得氧化物原料 20 是深棕色的并且基本上由完全混合的 CuO + In₂O₃ 组成。用这种氧化物粉末制备水基墨料。墨料制造方法包括往氧化物粉末中加水和分散剂(罗姆和哈斯公司(Rohn and Haas)以商品名 Tamol 出售)，把该混合物和氧化锆球放入球磨机的氧化铝容器内，研磨混合物 42 小时。混合物中的氧化物粉末量，不计算 Tamol，相当于 30 % (按重量计)，有 70 % 的水。Tamol 的量为氧化物粉末的 1 %。采用旋杯喷注涂布(刮涂)技术把墨料涂在 Mo/玻璃基片上。这样获得的氧化物预备膜 25 在 60 °C 左右的加热板上干燥。所用涂布的旋杯有着 0.5 密耳(12.7 μm)开孔的边缘。由玻璃次层和 Mo 涂层(如图 3 中 10 和 11 所示)制成双层基片。玻璃是一种常规的现用钠钙玻璃。这种玻璃通常含有约 15-17 % 的氧化钠(按重量计)。所得薄膜，干燥后约 6 μm 厚。

15 干燥后，用 X-射线衍射法分析玻璃/Mo/氧化物结构。数据的相关部分示于图 5A。标记 A 和 B 的峰分别与 In₂O₃ 和 CuO 有关。Mo 峰是由于玻璃基片上的 Mo 涂层所造成的。这数据证明事实上墨料的化学组成基本上是 In₂O₃ 和 CuO。

20 再把玻璃/Mo/氧化物结构放入管式炉并于 385 °C 下在 20 % H₂(按体积计) + Ar 的气体流动下退火 45 分钟。所得前体膜 27 的 X-射线衍射数据示于图 5B；数据证明形成 Cu₁₁In₉(标记 C 的峰)和 In(标记 D 的峰)相。但是，正如 A 峰的存在所表明仍然存在明显量的 In₂O₃ 相。

25 使另一块同样的玻璃/Mo/氧化物结构在含 H₂ 的气氛中退火，但是，这时是在 465 °C 下退火 20 分钟。所得前体膜 27 的 X-射线衍射数据示于图 5C 中。所有标有 C 和 D 的显著峰分别与 Cu-In 合金相和 In 相有关。没有看见氧化物的峰。这一点说明本发明通过低成本法在与低成本钠钙玻璃基片相容的温度下能产生基本上仅含有 IB-III A 族合金和 IB 族和/或 III A 族元素相层的能力。

实施例 2(使用 CuO + In₂O₃ 墨料以说明有源器件)

30 除了使用硝酸盐而不是硫酸盐的 Cu(NO₃)₂ 和 In(NO₃)₃ 外，按实施例 1 获得有固定 Cu/In 比 0.9 的 Cu-氢氧化物 + In-氢氧化物的混合物。按实施例 1

所述在 550 °C 的空气中热处理部分初始粉末并且用与实施例 1 所述相同方法制成墨料。按实施例 1 通过使用具有 1.0 密耳(25.4 μ m)开孔边缘的旋杯,进行旋杯涂布技术在与实施例 1 相同形式的 Mo/玻璃基片上(钠钙玻璃)涂上暗棕色的墨料。使这样获得的氧化物预备膜 25 首先在约 60 °C 的加热板上干燥, 5 然后在 365 °C 的空气中退火 60 分钟。这种薄膜厚约 5 μ m。不退火也能产生优质薄膜。但是,在空气中退火可改进薄膜的成核特性,这有可能是由于除去了分散剂有机物的缘故。

干燥和退火后,玻璃/Mo/氧化物结构被送入管式炉且氧化物在流动的 50 % H₂ + Ar 的气体混合物中实施还原反应。炉温在 25 分钟内升至 495 °C 并在此再保持 60 分钟。所得的 Cu-In 合金(和可能 In 元素相)前体膜 27 呈现金属性,并放入硒化室。硒化工艺是在温度 425 °C 的 5 % H₂Se + N₂ 气氛中进行 1 小时。 10

为了评价这样获得的 CuInSe₂ 化合物膜 29 的电质量,用该层制造 CuInSe₂/CdZnS 太阳能电池器件。对于器件制造步骤使用本领域内已知的标准方法。通过通常使用的化学浴沉积工艺涂覆 CdZnS 薄层。沉积浴由 0.5ml 0.5 摩尔乙酸锌、10ml 1.0 摩尔乙酸镉、7ml 三乙醇胺、4.5ml 氢氧化铵和 55ml 蒸馏水组成。将溶液加热至 55 °C 后把样品放入盛有溶液的烧杯中。把 12ml 1.0 摩尔的硫脲加到烧杯中开始持续 10 分钟的 CdZnS 沉积。由于基片上的 CuInSe₂ 薄膜浸入沉积浴,所以所得的该沉积会在基片的背面上沉积有额外的 CdZnS 层,用浸有 HCl 的棉花擦洗而将其除去。CdS 沉积后是用普通使用的金属有机化学蒸气沉积工艺(MOCVD)沉积透明的 ZnO 层,使用二乙基锌作锌源和水蒸汽作氧源。ZnO 层的薄片电阻每平方(per square)约为 10 欧姆。分离出 0.09cm² 的太阳能电池而表征其特性。图 6 表示通过这种方法制成的一个典型器件的电流对电压(I-V)的特性曲线,该器件的转化率为 9.3 %。这 20 结果证明本方法有能力生产具有适于有源电子器件如太阳能电池制造用的电性能的材料。

实施例 3(使用 Cu₂In₂O₅ + In₂O₃ 墨料以说明有源器件)

将实施例 2 中得到的部分初始粉末在如实施例 2 中的空气中进行热处理,但这时的退火温度由 550 °C 升至 850 °C。所生成的粉末是绿色的且 X- 30 射线衍射数据证明在这高温热处理过程中 CuO 和 In₂O₃ 粉末反应而形成 Cu₂In₂O₅ 化合物。由于 Cu/In 比为 0.9, X-射线衍射数据同样表明粉末中有

In₂O₃相存在。使用实施例1所述相同程序使用绿色初始粉末制备墨料。使用具有开孔1.0密耳边缘的旋杯通过旋杯涂布工艺而按实施例1在相同形式的Mo/玻璃基片上(钠钙玻璃)涂覆墨料。先把这样获得的绿色氧化物预备膜25在约60℃的加热板上干燥。然后于365℃的空气中退火60分钟。所生成的薄膜厚约3μm。

干燥和退火之后,把玻璃/Mo/氧化物结构放入管式炉并在50% H₂ + Ar的流动气体混合物中进行氧化物的还原反应。炉温在25分钟内升至495℃并这样保持另外60分钟。生成的Cu-In合金(和可能In元素相)前体膜呈现金属性,并将其放入硒化室。硒化工艺是在425℃温度下的5% H₂Se + N₂气氛中进行1小时。

为了评价所获得的CuInSe₂化合物薄膜29的电子质量,用该层制造CuInSe₂/CdZnS太阳能电池器件。电池制造步骤与实施例2中的相同。但是器件的面积为1cm²的大器件。由这种方法制造的一个典型器件的I-V特性曲线示于图7A中,该器件的转化率为11.7%。同一器件的光谱特性示于图7B中。所述器件的高效率及其光谱特性的相当平坦的性质证明本发明方法能提供高质量的IB-III A-VIA族吸收膜的能力。

实施例4(超过12%的有效太阳能电池器件的证明)

按实施例2从Cu和In硝酸盐的水溶液中沉淀Cu-氢氧化物+In-氢氧化物的混合物。这样获得的沉淀经洗涤、过滤和130℃下干燥成为初始粉末。该初始粉末的Cu/In摩尔比为0.9。再把初始粉末放入氧化铝坩锅并在炉内用550℃的空气热处理20小时。使该热处理步骤重复三次,在每次循环结束时冷却粉末并在其再次加热前充分混合。所生成的氧化物原料20是暗棕色的且基本上由初始混合的CuO + In₂O₃组成。用这种氧化物粉末制备水基墨料。墨料制造工艺与实施例1相同除了分散剂是Tamol和蔗糖,其相对百分比(按重量计)分别相当于氧化物粉末的0.5%和2%并且其氧化物粉末,不算分散剂,相当于水的50%(按重量计)外。使用有0.5密耳(12.7μm)缝隙边缘的旋杯,通过旋杯涂布工艺而按实施例1相同形式将墨料涂覆在Mo/玻璃基片(钠钙玻璃)上。首先把如此获得的氧化物预备膜25在约60℃的加热板上干燥,然后在365℃的空气中退火45分钟。所生成的薄膜厚度约4μm。

干燥和退火后,把玻璃/Mo/氧化物结构放入管式炉并在50%的H₂ + Ar的流动气体混合物中进行氧化物的还原反应。炉温在60分钟内升至495℃并

在该温度再保持 60 分钟。把所生成的 Cu-In 合金(和可能 In 元素相)薄膜放入硒化室内。在 425 °C 在温度下用 5 % H₂Se + N₂ 气氛进行硒化工艺过程 1 小时。

5 用所得的 CuInSe₂ 化合物层制造太阳能电池器件。制造的步骤与实施例 2 相同。一个典型 0.09cm² 面积的器件的 I-V 特性曲线示于图 8。基于其总面积该器件的转化率为 12.4 %。有效面积效率为 13.3 %，反映出甚至通过非真空工艺技术生产的最有效的 IB-IIIA-VIA 族器件中的一个。

10 在上述各实施例中，使用含 Na 的钠钙玻璃。对于沉积在这种基片上的薄膜来说，Na 起到为 CuInSe₂ 自然提供掺杂剂的作用，结果，假定掺杂质是所要求的，则就没有必要另外的掺杂。掺杂的想法是假设在掺杂的物料中仅存在很小比例的掺杂剂，一般所加入的各掺杂剂低于物料或配方中被它们取代原子约 1 % 摩尔。实际上，作为所述材料中掺杂剂，通常这 1 % 摩尔中的很小部分成为电子学活性通常低于这 1 % 的约 1 %。

15 在上述实施例中，预料基片中的掺杂能对其使用的化合物薄膜和器件大大提供效率而没有这种掺杂则导致很低的正效果。因此，在基片没有掺杂时，可经其它方法进行掺杂，如直接包含在一种或多种物料的配方中，将成为所用特定方法的期望的特性。

20 无疑可预料，所述基本方法是可实施的并提供显著的积极结果，使化合物薄膜中的 IB 族元素或多种元素对 IIIB 族元素或多种元素的摩尔百分比大于或等于 0.6 和小于或等于 1.0。当该比值随着大于或等于 0.8 和小于或等于通常较为理想的 1.0 情况下提高时，结果相应得到改进。在某种程度上，使用掺杂会补偿下限的比值。例如，掺杂下 I/III 比为 0.6 时可以预料与无掺杂相比能提供显著更高比值的结果。另外，正如早已指出的，开始或中间时的 I/III 比值大于 1.0，但例如在可通过提供 VIA 族步骤 28 结束时降低到低于 25 1.0 的程度，预料使用可实施的开始比高达 1.2，并提供明显的积极效果。

所述方法具有应用的范围，例如从适于大规模发电用的太阳能电池，到微型器件如医用传感器的部件。制造大型设备时，至少一平方英尺，优选 4-8 平方英尺，根据结果提供的效率高至 12 % 且至少为 10 %。归根结底，大型组件 15 % 的效率是不意外的。

30 为了简单起见，本说明书主要集中在基于 CuInSe₂ 的结构和 IB-IIIA-VIA 族型的化合物薄膜。但是，应当理解 IIB-IVA-VA 族型的化合物薄膜是可替代

的。由可适用族中的优选元素是来自 IB 族的 Cu，来自 IIIA 族的 Ga 和 In，来自 VIA 族的 S、Se 和 Te，来自 IIB 的 Zn 和 Cd，来自 IVA 族的硅(Si)、镓(Ga)和锡(Sn)和来自 VA 族的磷(P)、砷(As)和锑(Sb)。对于 IIB-IVA-VA 族化合物薄膜的优选元素来说，有代表性可列举的氧化物是 CdO、ZnO、

5 GeO₂、SnO_x 及其化合物或固体溶液(其中 $0 \leq x \leq 0$)。

而且有代表性可列举的还原剂是 H₂、CO、CH₄ 和 C。通常使用含 P 气体如磷化氢经气相引入 VA 族元素。对于 IB-IIIA-VIA 族材料优选的掺杂剂是选自 IA 族，如 Li、Na、K 和 Ce，和来自 VA 族，如 P、As、Sb 和 Bi。作为这种掺杂剂应低于或等于取代该材料的 1% 摩尔左右。至于 IIB-IVA-VA

10 族的化合物薄膜，对其优选的掺杂剂是来自 IA、IB 和 IIIA 族的元素。实质上，随着诸如这些化合物薄膜完成的变化，可通过类似于 IIB-IVA-VA 族化合物薄膜而使用上述说明除不同的化合物薄膜层 12 以外包括图 1 太阳能电池相同部件。

当然，在详细描述的本发明方法和器件中进行许多变化和修正是相当明

15 显的，这取决于特定的环境和用途，按下列的权利要求及其等同物的限定，并不偏离本发明的精神或范围。

图 1

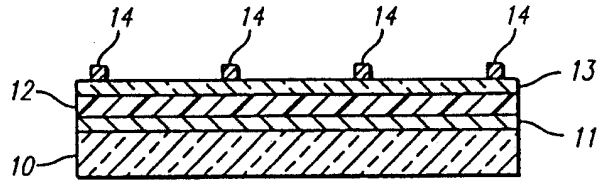
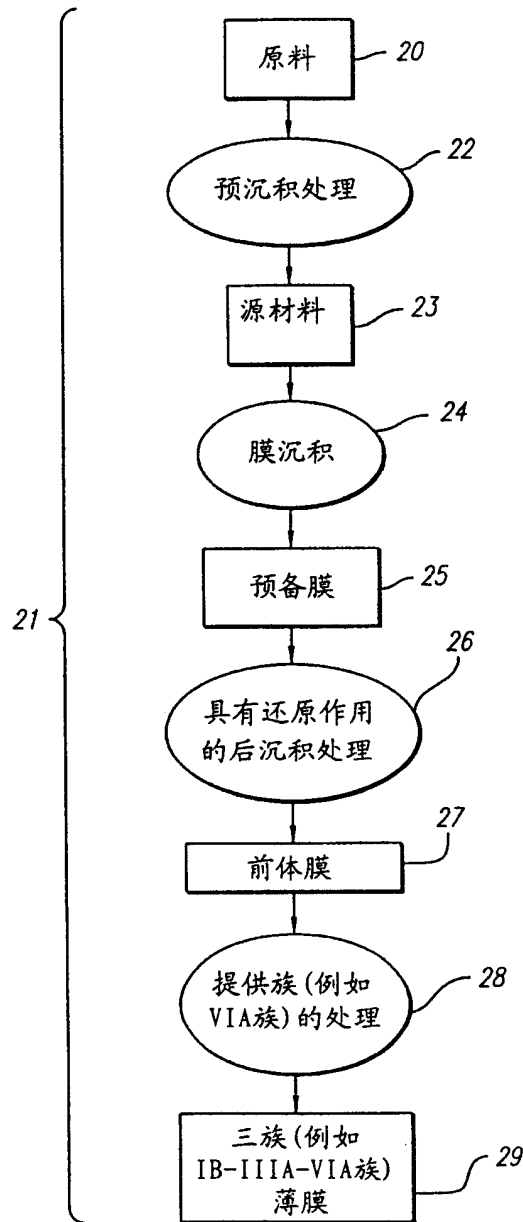


图 2



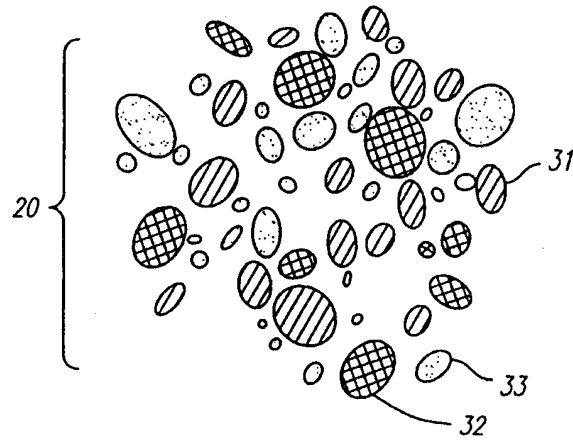


图 3

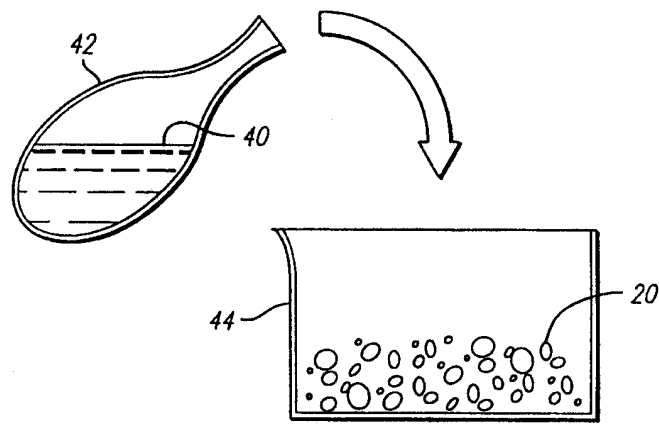


图 4A

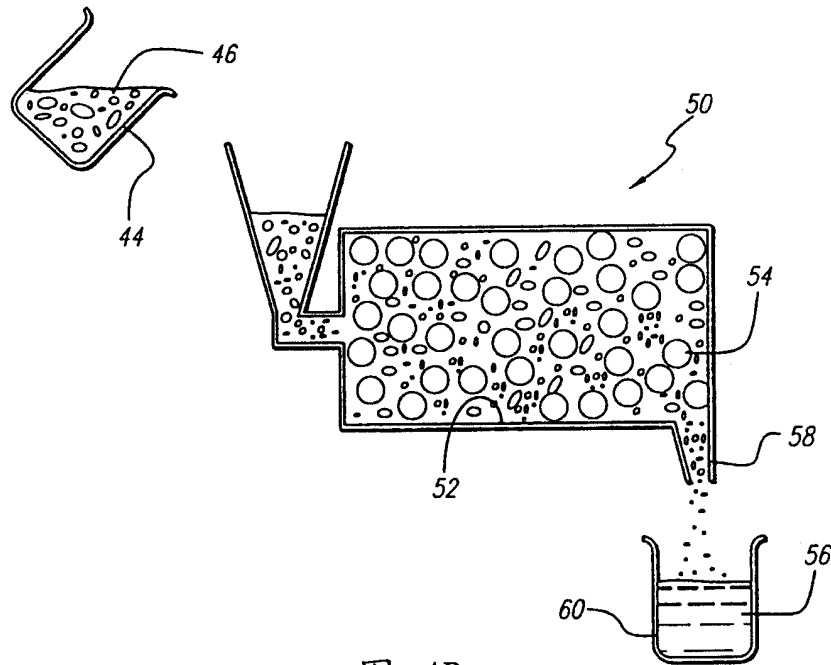


图 4B

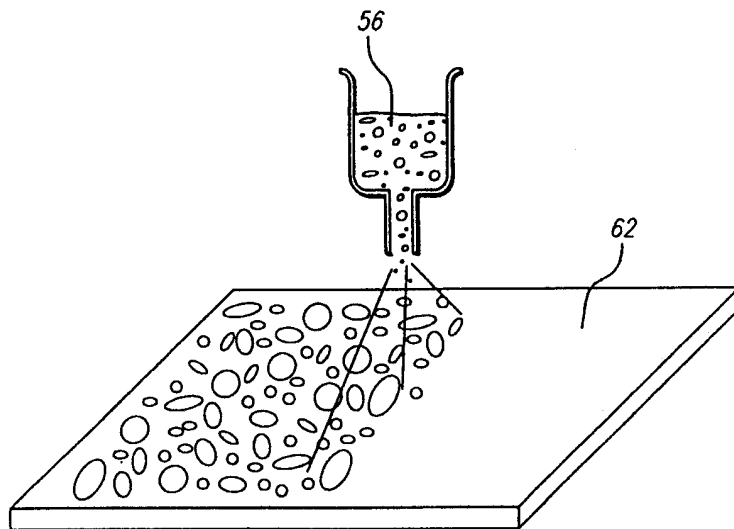


图 4C

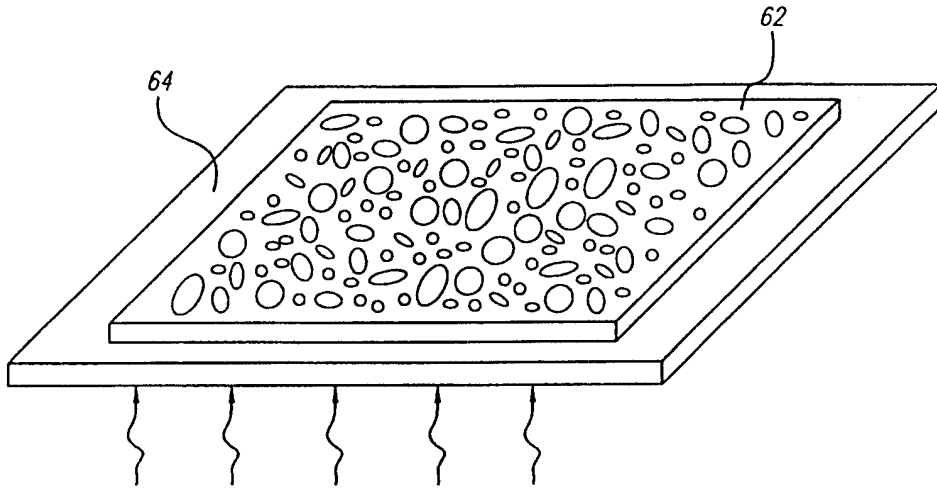


图 4D

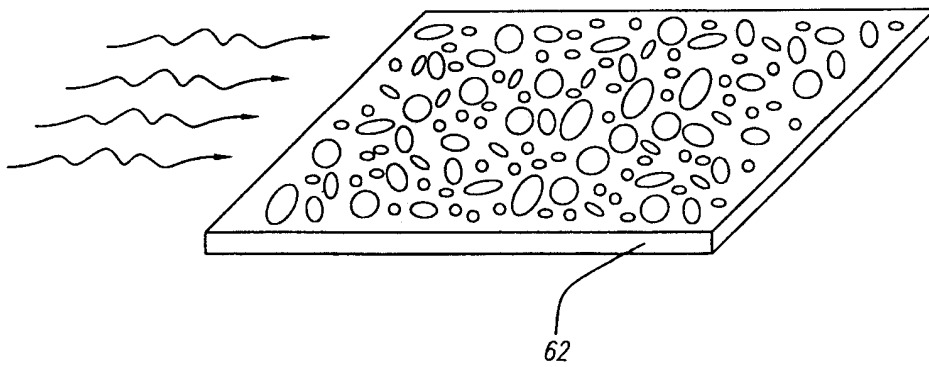


图 4E

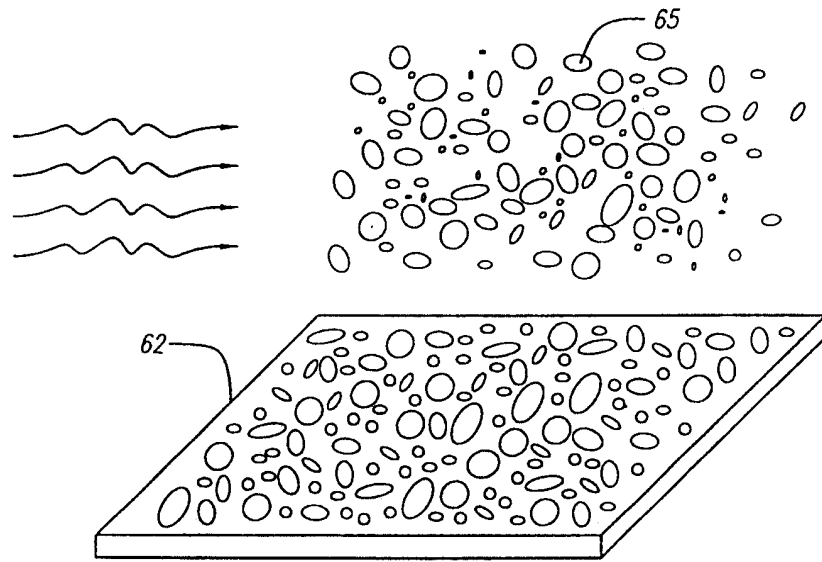


图 4F

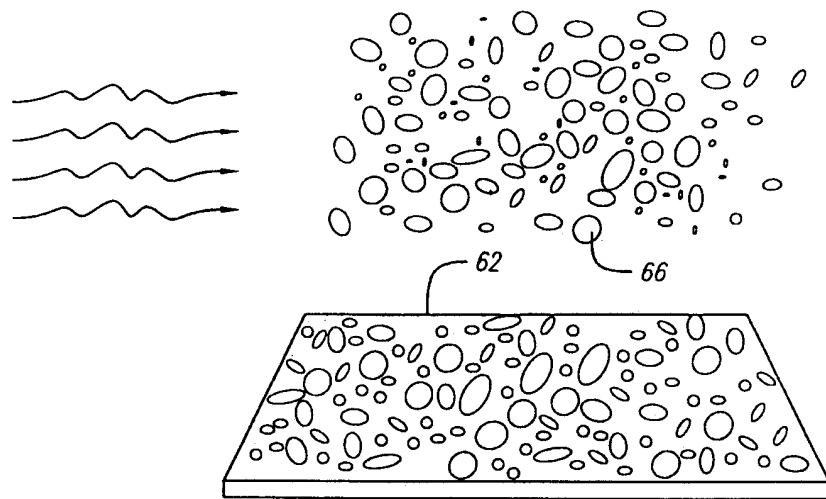


图 4G

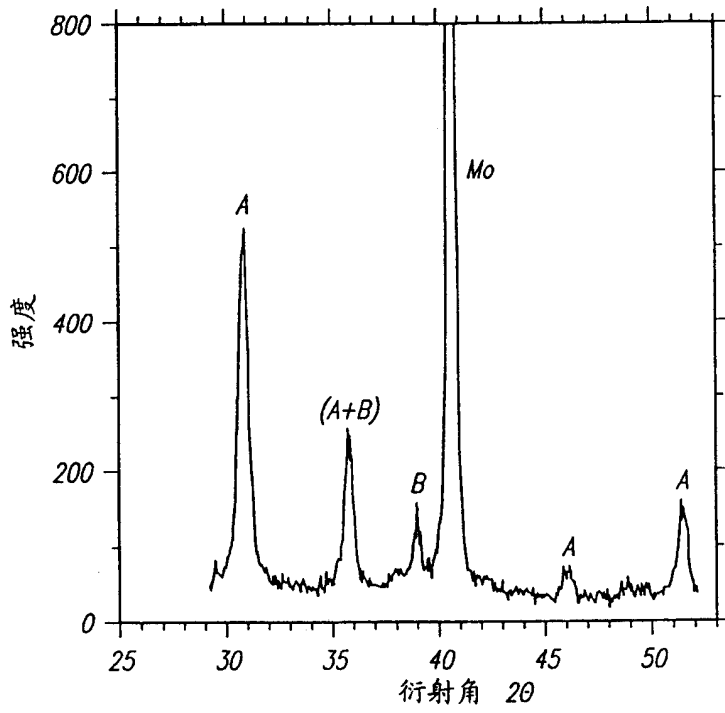


图 5A

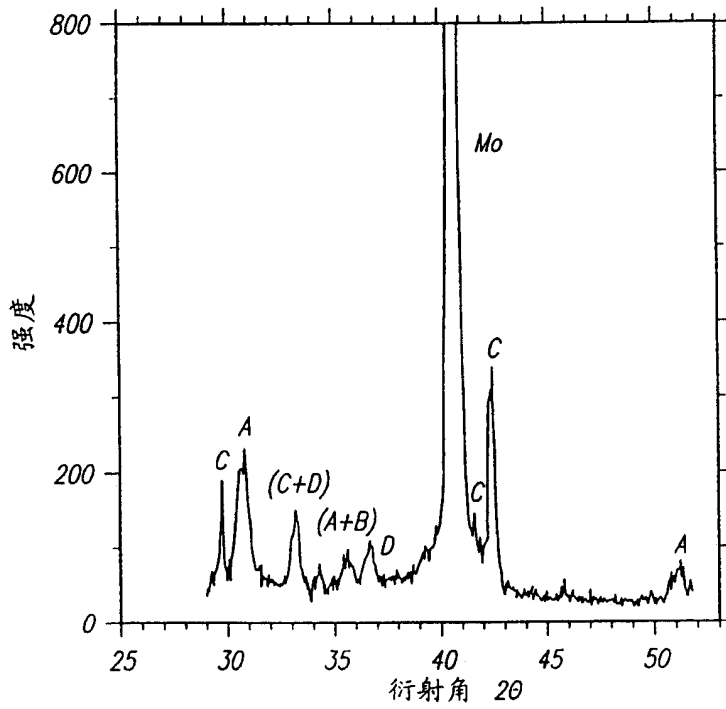


图 5B

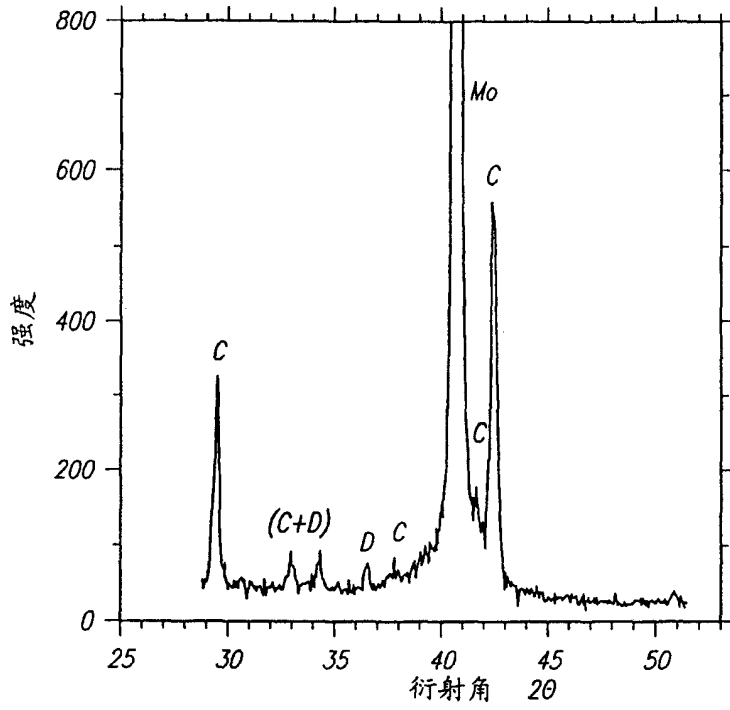


图 5C

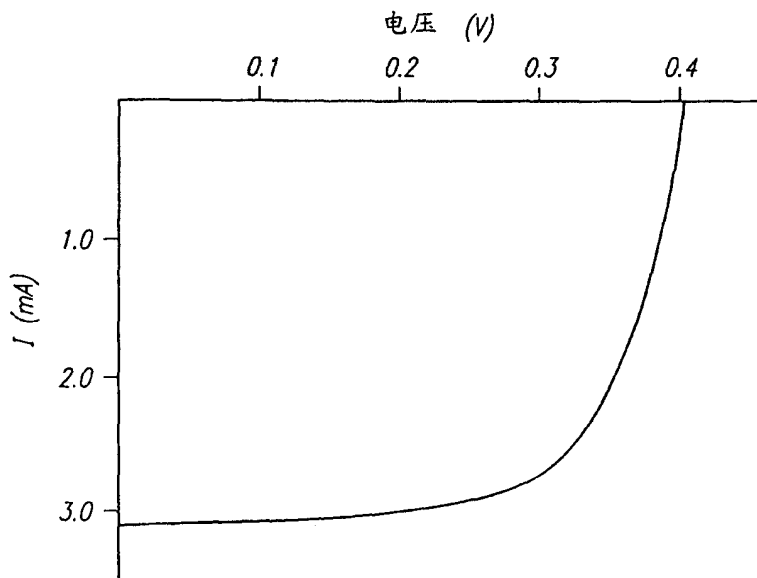


图 6

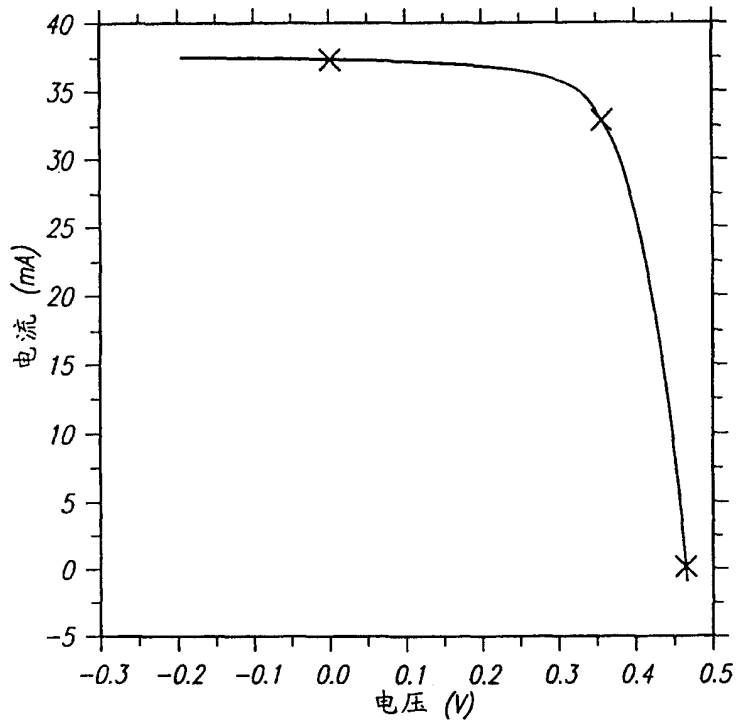


图 7A

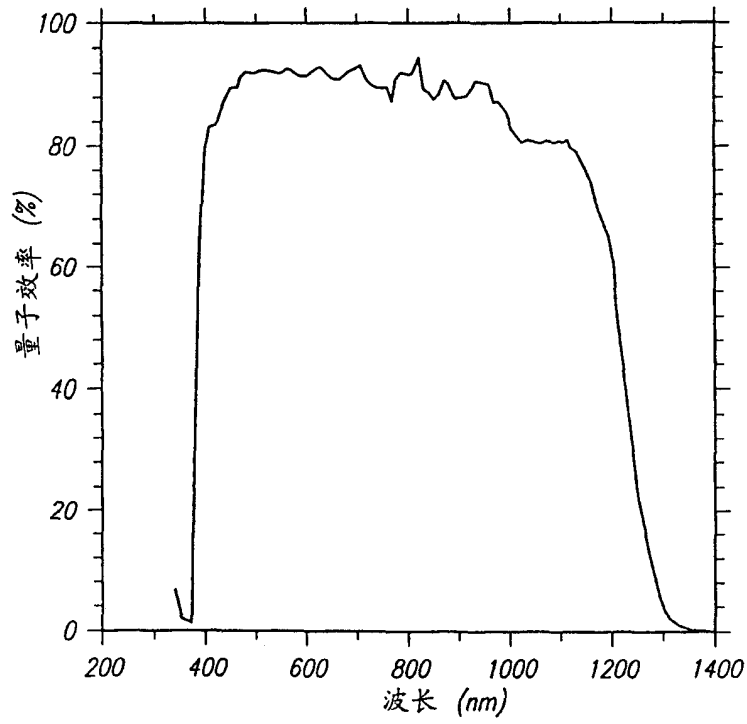


图 7B

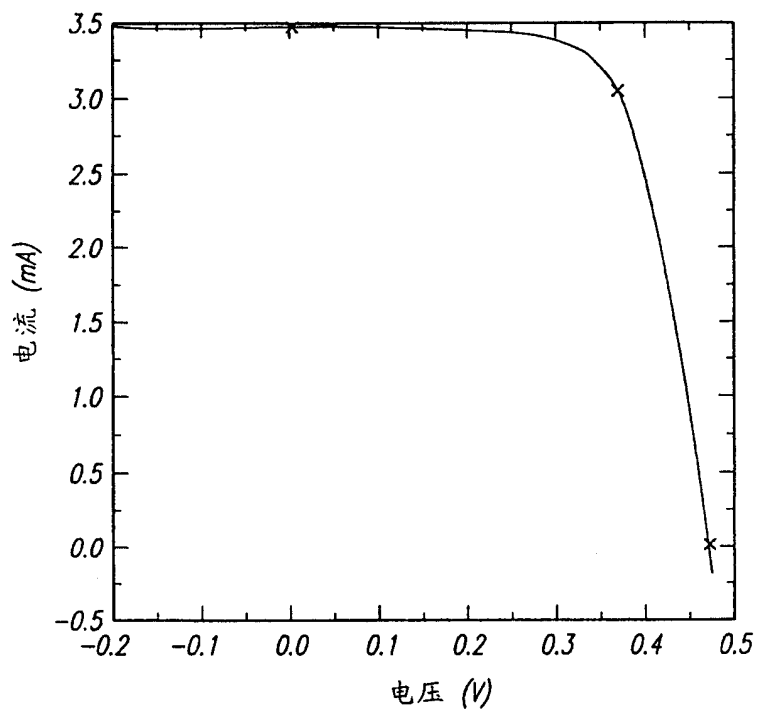


图 8