



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101443892 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 01

(21) 申请号 200780014627. 0

(22) 申请日 2007. 02. 23

(30) 优先权数据

11/361, 522 2006. 02. 23 US

11/395, 438 2006. 03. 30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 10. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/062694 2007. 02. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02007/101099 EN 2007. 09. 07

(73) 专利权人 耶罗恩·K·J·范杜伦

地址 美国加利福尼亚

专利权人 克雷格·R·莱德赫尔姆

(72) 发明人 耶罗恩·K·J·范杜伦

克雷格·R·莱德赫尔姆

马修·R·鲁滨逊

(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 21/336 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5728231 A, 1998. 03. 17, 全文.

US 6518086 B2, 2003. 02. 11, 全文.

US 6974976 B2, 2005. 12. 13, 全文.

US 6268014 B1, 2001. 07. 31, 全文.

US 2005/0183768 A1, 2005. 08. 25, 全文.

US 6127202 A, 2000. 10. 03, 说明书第 7 栏第 25 行到第 12 栏第 62 行及附图 1 — 8.

US 2004/0219730 A1, 2004. 11. 04, 说明书第【0017】段到第【0046】段及附图 4 — 8.

审查员 白燕

权利要求书4页 说明书21页 附图5页

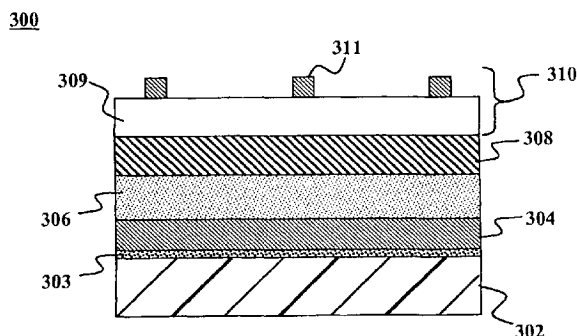
(54) 发明名称

硫属元素层的高生产量印刷和金属间材料的使用

(57) 摘要

本发明公开了用于形成 IB 族-III A 族-硫属元素化合物膜的前体材料的高生产量印刷的方法和装置。在一个实施方案中,该方法包括在衬底上形成前体层,其中,前体层包括一个或多个不连续层。这些层可以包括含一种或多种 IB 族元素和两种或更多种不同 IDA 族元素的至少第一层和含单质硫属元素颗粒的至少第二层。可以将前体层加热至足以熔化硫族元素颗粒并使硫属元素颗粒与前体层中的一种或多种 IB 族元素和 IDA 族元素反应的温度以形成 IB-III A 族硫属元素化合物。前体层中的至少一组颗粒是含有至少一种 IB-III A 族金属间合金相的金属间颗粒。该方法还可以包括制造 IB-III A 族硫属元素化合物化合物的膜,其包括将纳米颗粒和/或纳米小球和/或纳米液滴混合以形成油墨,将该油墨沉积在衬底上,加热以便融化额外的硫属元素并使硫属元素与 IB 族和 III A 族元素和/或硫属元素化合物反应

以形成致密膜。



1. 一种用于形成吸收层的方法,其包括:

由前体材料在衬底上形成前体层,其中,所述前体材料包含:

a) 含至少一种 IB-III A 族金属间材料的至少第一层;

b) 含硫属元素颗粒的至少第二层;以及

以一个或多个步骤使前体层反应从而形成吸收层,其中所述 IB-III A 族金属间材料选自如下组:  $\text{Cu}_1\text{In}_2$  的  $\delta$  相的组成、 $\text{Cu}_1\text{In}_2$  的  $\delta$  相与  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  限定的相之间的组成、 $\text{Cu}_1\text{In}_2$ ,  $\text{Cu}_1\text{Ga}_2$ 、 $\text{Cu}_1\text{Ga}_2$  的中间固溶体、 $\text{Cu}_{68}\text{Ga}_{38}$ 、 $\text{Cu}_{70}\text{Ga}_{30}$ 、 $\text{Cu}_{75}\text{Ga}_{25}$ 、端际固溶体和紧邻它的中间固溶体之间的相的 Cu-Ga 组成、具有 31.8 至 39.8wt% Ga 的  $\gamma_1$  相的 Cu-Ga 组成、具有 36.0 至 39.9wt% Ga 的  $\gamma_2$  相的 Cu-Ga 组成、具有 39.7 至 44.9wt% Ga 的  $\gamma_3$  相的 Cu-Ga 组成、具有 66.7 至 68.7wt% Ga 的  $\theta$  相的 Cu-Ga 组成、 $\gamma_2$  与  $\gamma_3$  之间的相的 Cu-Ga 组成、端际固溶体与  $\gamma_1$  之间的相的 Cu-Ga 组成、和富 Cu 的 Cu-Ga。

2. 权利要求 1 的方法,其中,硫属元素颗粒包含单质硫属元素。

3. 权利要求 1 的方法,其中,在所述第二层之上形成所述第一层。

4. 权利要求 1 的方法,其中,在所述第一层之上形成所述第二层。

5. 权利要求 1 的方法,其中,所述第一层还含有单质硫属元素颗粒。

6. 权利要求 1 的方法,其中,所述第一层的 IB 族元素是 IB 族硫属元素化合物形式。

7. 权利要求 1 的方法,其中,所述第一层的 III A 族元素是 III A 族硫属元素化合物形式。

8. 权利要求 1 的方法,其还包括含单质硫属元素颗粒的第三层。

9. 权利要求 1 的方法,其中,所述两种或更多种不同的 III A 族元素包括铟和镓。

10. 权利要求 1 的方法,其中,所述 IB 族元素是铜。

11. 权利要求 1 的方法,其中,硫属元素颗粒是硒、硫或碲的颗粒。

12. 权利要求 1 的方法,其中,所述前体层是基本上无氧的。

13. 权利要求 1 的方法,其中,形成前体层包括形成分散体并将分散体散布到衬底上以形成分散体膜,所述分散体包括含一种或多种 IB 族元素的纳米颗粒和含两种或更多种 III A 族元素的纳米颗粒。

14. 权利要求 13 的方法,其中,形成前体层包括烧结所述膜以形成前体层。

15. 权利要求 14 的方法,其中,烧结前体层在将含有单质硫属元素颗粒的层布置在前体层之上的步骤之前执行。

16. 权利要求 1 的方法,其中,所述衬底是柔性衬底,并且其中,形成前体层和 / 或在前体层上布置含单质硫属元素颗粒的层和 / 或加热前体层和硫属元素颗粒包括在柔性衬底上卷到卷制造的使用。

17. 权利要求 1 的方法,其中,所述衬底是铝箔衬底。

18. 权利要求 1 的方法,其中,IB-III A 硫属元素化合物化合物为  $\text{Cu}_z\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$  形式,其中, $0.5 \leq z \leq 1.5$ 、 $0 \leq x \leq 1.0$  且  $0 \leq y \leq 1.0$ 。

19. 权利要求 1 的方法,其中,前体层和硫属元素颗粒的加热包括将衬底和前体层从环境温度加热至  $200^\circ\text{C}$  与  $600^\circ\text{C}$  之间的平稳温度范围,在几分之一秒至 60 分钟范围内的一段时间内将衬底和前体层的温度保持在该平稳水平,并随后降低衬底和前体层的温度。

20. 权利要求 14 的方法,其中,所述膜包括 IB-III A-VIA 族化合物。

21. 权利要求 1 的方法,其中,所述反应包括在适当气氛中加热所述层。

22. 权利要求 1 的方法,其中,所述分散体中的至少一组颗粒为纳米小球的形式。
23. 权利要求 1 的方法,其中,所述分散体中的至少一组颗粒为纳米小球的形式并含至少一种 IIIA 族元素。
24. 权利要求 1 的方法,其中,所述分散体中的至少一组颗粒为纳米小球的形式并包含单质形式的 IIIA 族元素。
25. 权利要求 1 的方法,其中,所述金属间材料不是端际固溶体相。
26. 权利要求 1 的方法,其中,所述金属间材料不是固溶体相。
27. 权利要求 1 的方法,其中,至少一些颗粒具有薄片形状。
28. 权利要求 1 的方法,其中,大多数颗粒具有薄片形状。
29. 权利要求 1 的方法,其中,全部颗粒具有薄片形状。
30. 权利要求 13 的方法,其中,所述形成步骤包括用所述分散体涂覆衬底。
31. 权利要求 13 的方法,其中,所述分散体包含乳液。
32. 权利要求 1 的方法,其中,所述金属间材料是二元材料。
33. 权利要求 1 的方法,其中,所述金属间材料是三元材料。
34. 权利要求 1 的方法,其中,以纳米小球悬浮液形式将镓引入作为 IIIA 族元素。
35. 权利要求 34 的方法,其中,通过在溶液中产生液体镓的乳液来形成镓的纳米小球。
36. 权利要求 34 的方法,其中,在低于室温下对镓骤冷。
37. 权利要求 34 的方法,其还包括通过搅拌、机械装置、电磁装置、超声波装置、和 / 或添加分散剂和 / 或乳化剂来保持或加强液态镓在溶液中的分散。
38. 权利要求 1 的方法,还包括添加一种或多种选自铝、碲或硫的单质颗粒的混合物。
39. 权利要求 21 的方法,其中,所述适当气氛包含下列中的至少一种:硒、硫、碲、 $H_2$ 、 $CO$ 、 $H_2Se$ 、 $H_2S$ 、 $Ar$ 、 $N_2$  或其组合或混合物。
40. 权利要求 21 的方法,其中,所述适当气氛含有下列中的至少一种: $H_2$ 、 $CO$ 、 $Ar$  以及  $N_2$ 。
41. 权利要求 1 的方法,其中,一类或多类颗粒掺杂有一种或多种无机材料。
42. 权利要求 1 的方法,其中,一类或多类颗粒掺杂有选自铝、硫、钠、钾或锂中的一种或多种无机材料。
43. 权利要求 1 的方法,其中,所述颗粒是纳米颗粒。
44. 权利要求 1 的方法,其还包括由具有金属间相的进料形成颗粒。
45. 权利要求 1 的方法,还包括由具有金属间相的进料形成颗粒,并且通过下列工艺之一来形成纳米颗粒:研磨、电爆丝线处理、蒸发冷凝,脉冲等离子体处理或其组合。
46. 权利要求 1 的方法,其中,硫属元素颗粒包含硫属元素化物颗粒。
47. 权利要求 1 的方法,其中,硫属元素颗粒包含富硫属元素的硫属元素化物颗粒。
48. 权利要求 1 的方法,其中,所述吸收层由所述颗粒的前体层和与前体层接触的含钠材料层形成。
49. 权利要求 1 的方法,其中,所述吸收层由颗粒的前体层和与前体层接触并含有以下材料中的至少一种的层形成:IB 族元素、IIIA 族元素、VIA 族元素、IA 族元素、前述元素的二元和 / 或多元合金、前述元素的固溶体以及钠化合物。
50. 权利要求 1 的方法,其中,所述吸收层由颗粒的前体层和与前体层接触并含有以

下材料中的至少一种的层形成:铜、铟、镓、硒、铜铟、铜镓、铟镓、钠、氟化钠、硫化钠铟、硒化铜、硫化铜、硒化铟、硫化铟、硒化镓、硫化镓、硒化铜铟、硫化铜铟、硒化铜镓、硫化铜镓、硒化铟镓、硫化铟镓、硒化铜铟镓和 / 或硫化铜铟镓。

51. 权利要求 1 的方法,其中,所述前体层包括含有钠的颗粒。

52. 权利要求 51 的方法,其中,所述颗粒含有 1 原子%或更少的钠。

53. 权利要求 51 的方法,其中,所述颗粒含有以下材料中的至少一种:Cu-Na、In-Na、Ga-Na、Cu-In-Na、Cu-Ga-Na、In-Ga-Na、Na-Se、Cu-Se-Na、In-Se-Na、Ga-Se-Na、Cu-In-Se-Na、Cu-Ga-Se-Na、In-Ga-Se-Na、Cu-In-Ga-Se-Na、Na-S、Cu-S-Na、In-S-Na、Ga-S-Na、Cu-In-S-Na、Cu-Ga-S-Na、In-Ga-S-Na 或 Cu-In-Ga-S-Na。

54. 权利要求 1 的方法,其中,所述吸收层由所述颗粒的前体层和含有具有有机抗衡离子的钠化合物或具有无机抗衡离子的钠化合物的油墨形成。

55. 权利要求 1 的方法,其中,所述吸收层由以下形成:所述颗粒的前体层以及含有至少一种下列材料的与前体层和 / 或颗粒接触的含钠材料的层:Cu-Na、In-Na、Ga-Na、Cu-In-Na、Cu-Ga-Na、In-Ga-Na、Na-Se、Cu-Se-Na、In-Se-Na、Ga-Se-Na、Cu-In-Se-Na、Cu-Ga-Se-Na、In-Ga-Se-Na、Cu-In-Ga-Se-Na、Na-S、Cu-S-Na、In-S-Na、Ga-S-Na、Cu-In-S-Na、Cu-Ga-S-Na、In-Ga-S-Na 或 Cu-In-Ga-S-Na;和 / 或含有所述颗粒和具有有机抗衡离子的钠化合物或具有无机抗衡离子的钠化合物的油墨。

56. 权利要求 14 的方法,还包括在加热步骤之后将含钠材料添加到所述膜。

57. 一种用于形成 IB-III A 族硫属元素化合物化合物膜的方法,该方法包括:

在衬底上形成前体层,该前体层含有一种或多种 IB 族元素和一种或多种 III A 族元素;

烧结所述前体层;

在烧结前体层之后,在前体层之上形成含有单质硫属元素颗粒的层;以及

将前体层和硫属元素颗粒加热至足以熔化硫属元素颗粒并使硫属元素颗粒与前体层中的 IB 族元素和 III A 族元素反应的温度以形成 IB-III A 族硫属元素化合物化合物的膜,

其中,前体层中的至少一组颗粒是含有至少一种 IB-III A 族金属间材料的金属间颗粒,其中所述 IB-III A 族金属间材料选自如下组:Cu<sub>1</sub>In<sub>2</sub> 的  $\delta$  相的组成、Cu<sub>1</sub>In<sub>2</sub> 的  $\delta$  相与 Cu<sub>16</sub>In<sub>9</sub> 限定的相之间的组成、Cu<sub>1</sub>In<sub>2</sub>, Cu<sub>1</sub>Ga<sub>2</sub>、Cu<sub>1</sub>Ga<sub>2</sub> 的中间固溶体、Cu<sub>68</sub>Ga<sub>38</sub>、Cu<sub>70</sub>Ga<sub>30</sub>、Cu<sub>75</sub>Ga<sub>25</sub>、端际固溶体和紧邻它的中间固溶体之间的相的 Cu-Ga 组成、具有 31.8 至 39.8wt% Ga 的  $\gamma$  1 相的 Cu-Ga 组成、具有 36.0 至 39.9wt% Ga 的  $\gamma$  2 相的 Cu-Ga 组成、具有 39.7 至 44.9wt% Ga 的  $\gamma$  3 相的 Cu-Ga 组成、具有 66.7 至 68.7wt% Ga 的  $\theta$  相的 Cu-Ga 组成、 $\gamma$  2 与  $\gamma$  3 之间的相的 Cu-Ga 组成、端际固溶体与  $\gamma$  1 之间的相的 Cu-Ga 组成、和富 Cu 的 Cu-Ga。

58. 权利要求 57 的方法,其中,所述衬底是铝箔衬底。

59. 权利要求 57 的方法,其中,硫属元素颗粒是硒、硫或碲的颗粒。

60. 权利要求 57 的方法,其中,所述前体层是基本上无氧的。

61. 权利要求 57 的方法,其中,形成前体层包括形成分散体并将分散体散布到衬底上以形成分散体膜,所述分散体含有包含一种或多种 IB 族元素的纳米颗粒和包含两种或更多种 III A 族元素的纳米颗粒。

62. 权利要求 57 的方法,其中,形成前体层和 / 或烧结前体层和 / 或在前体层上布置包

含单质硫属元素颗粒的层和 / 或将前体层和硫属元素颗粒加热至足以熔化硫属元素的温度包括使用在柔性衬底上卷到卷制造。

63. 权利要求 57 的方法, 其中, IB-IIIA 硫属元素化物化合物为  $\text{Cu}_z\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$  形式, 其中,  $0.5 \leq z \leq 1.5$ 、 $0 \leq x \leq 1.0$  且  $0 \leq y \leq 1.0$ 。

64. 权利要求 57 的方法, 其中, 烧结前体层包括将衬底和前体层从环境温度加热至  $200^\circ\text{C}$  与  $600^\circ\text{C}$  之间的平稳温度范围, 在几分之一秒至 60 分钟范围内的一段时间内将衬底和前体层的温度保持在该平稳范围, 并随后降低衬底和前体层的温度。

65. 权利要求 57 的方法, 其中, 加热前体层和硫属元素颗粒包括将衬底、前体层、以及硫属元素颗粒从环境温度加热至  $200^\circ\text{C}$  与  $600^\circ\text{C}$  之间的平稳温度范围, 在几分之一秒至 60 分钟范围内的时间段内将衬底和前体层的温度保持在该平稳范围, 并随后降低衬底和前体层的温度。

## 硫属元素层的高生产量印刷和金属间材料的使用

### 发明领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池且更具体地涉及使用基于 IB-III A-VIA 化合物的活性层的太阳能电池的制造。

### [0002] 发明背景

[0003] 太阳能电池和太阳能组件将日光转换为电。这些电子器件传统地使用硅 (Si) 作为光吸收半导体材料以相当昂贵的生产工艺制造。为使太阳能电池更加经济可行,已开发出如下的太阳能电池装置结构:该结构可以廉价地利用薄膜、光吸收半导体材料,例如但不限于铜铟镓硫代二硒化物,  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ , 也被称为  $\text{CI}(\text{G})\text{S}(\text{S})$ 。这类太阳能电池通常具有夹在背面电极层和 n 型结配对层之间的 p 型吸收层。背面电极层常常是钼,而结配对常常是  $\text{CdS}$ 。在结配对层上形成透明导电氧化物 (TCO),例如但不限于锌氧化物 ( $\text{ZnO}_x$ ),通常将其用作透明电极。CIS 基太阳能电池已经证明有超过 19% 的功率转换效率。

[0004] 成本有效地构建大面积 CIGS 基太阳能电池或组件中的中心挑战是, CIGS 层的元素应该在所有三个维度上在纳米、介观和宏观长度尺度上处在窄的化学计量比之内,以使所产生的电池或组件具有高效率。然而使用传统的真空基沉积工艺难以在相对大的衬底面积上实现精确的化学计量组分。举例来说,通过溅射或蒸发难以沉积含有多于一种元素的化合物和 / 或合金。这两种技术依赖受限于瞄准线和有限面积源的沉积方法,趋向于产生不良的表面覆盖率。瞄准线轨迹和有限面积源能够在所有三个维度上产生元素非均匀的三维分布和 / 或在大面积上产生不良的膜厚度均匀性。这些非均匀性可以发生在纳米、介观和 / 或宏观尺度上。此类非均匀性也改变吸收层的局部化学计量比,降低全部电池或组件的潜在 (potential) 功率转换效率。

[0005] 已开发出真空基沉积技术的替代方法。特别是,使用真空半导体印刷技术在柔性衬底上制备太阳能电池提供了传统真空沉积太阳能电池的高度成本有效的代替。举例来说, T. Arita 及其同事 [20th IEEE PV Specialists Conference, 1988, 第 1650 页] 描述了非真空丝网印刷技术,该技术包括:以 1:1:2 的组成比将纯铜、铟和硒粉混合并研磨并且形成可丝网印刷的糊料,将该糊料丝网印刷在衬底上,以及烧结该膜以形成化合物层。他们报道说,虽然他们以单质铜、铟和硒粉开始,然而在研磨步骤之后,糊料含有  $\text{CuInSe}_2$  相。然而,从烧结层制造的太阳能电池具有非常低的效率,因为这些吸收体的结构和电子品质差。

[0006] A. Vervaet 等亦报道了沉积在薄膜上的丝网印刷的  $\text{CuInSe}_2$  [9th European Communities PV Solar Energy Conference, 1989, 第 480 页], 其中将微米尺寸的  $\text{CuInSe}_2$  粉末与微米尺寸的硒粉末一起使用,以制备可丝网印刷的糊料。在高温下烧结非真空丝网印刷所形成的层。这种方法的困难是寻找用于致密  $\text{CuInSe}_2$  膜形成的合适助熔剂。尽管以此方式制造的太阳能电池也具有不良的转换效率,然而使用印刷和其它非真空技术制造太阳能电池仍有发展前景。

[0007] 其它人曾尝试使用硫属元素化合物粉末作为前体材料,例如通过丝网印刷沉积的微米尺寸的 CIS 粉末,非晶态四元硒化物纳米粉末或通过热衬底上喷涂沉积的非晶态二元硒化物纳米粉末的混合物,以及其它例子 [(1) Vervaet, A. 等, E. C. Photovoltaic

Sol. Energy Conf., Proc. Int. Conf., 10th (1991), 900-3.; (2) Journal of Electronic Materials, Vol. 27, No. 5, 1998, 第 433 页; Ginley 等; (3) W099, 378, 32; Ginley 等; (4) US6, 126, 740]。到目前为止, 当使用硫属元素化物粉末来快速处理形成适合于太阳能电池的 CIGS 薄膜时并没有获得有希望的结果。

[0008] 由于烧结所需的高温 and / 或长的处理时间, 因此当从其中每一单独颗粒都含大量 IB、IIIA 和 VIA 族元素的 IB-IIIA- 硫属元素化物粉末开始时, 形成适合于薄膜太阳能电池的 IB-IIIA- 硫属元素化物化合物膜具有挑战性, 所述 IB、IIIA 和 VIA 族元素的量通常接近最终 IB-IIIA- 硫属元素化物化合物膜的化学计量比。不良的均匀性通过宽范围的异质层特征而明显, 包括但不限于多孔层结构、空隙、间隙、裂纹和相对低密度的区域。在从前体材料形成 CIGS 晶体期间发生的复杂的相变序列加剧了这种非均匀性。特别是, 在初生吸收薄膜的不连续区域中形成的多个相也将导致增加的非均匀性以及最终不良的器件性能。

[0009] 快速处理的要求导致高温的使用, 这将损害在卷到卷 (roll-to-roll) 加工中所用的温度敏感箔片。事实上, 对温度敏感的衬底将可用于处理前体层成 CIS 或者 CIGS 的最大温度限制到一定水平, 该水平通常远低于三元或四元硒化物的熔点 ( $>900^{\circ}\text{C}$ )。因此较不优选快速且高温工艺。因此, 时间和温度的限制未能在适当的衬底上使用三元或四元硒化物作为起始材料时导致有希望的结果。

[0010] 作为替代, 起始材料可以基于二元硒化物的混合物, 该混合物在高于  $500^{\circ}\text{C}$  的温度下会导致液相形成, 该液相将扩大初始固体粉末间的接触面积, 从而与全固态工艺相比会加快烧结工艺。遗憾的是, 低于  $500^{\circ}\text{C}$  时没有液相产生。

[0011] 因此, 在本领域中对于单步骤需要快速但低温的技术以制造用于太阳能组件的高品质均匀 CIGS 膜和用于制造这样的膜的适当前体材料。

## 发明内容

[0012] 本发明的实施方案克服了与现有技术相关的缺点, 本发明意在将硫属元素化物纳米粉末形式的 IB 和 IIIA 元素的引入并将这些硫属元素化物纳米粉末与诸如硒或硫、碲或者两种或更多这些元素的混合物的其它硫属元素源结合, 以形成 IB-IIIA 族硫属元素化物化合物。根据一个实施方案, 可以由以下的混合物形成化合物膜: 1) 二元或多元硒化物、硫化物或碲化物和 2) 单质硒、硫或碲。根据另一实施方案, 可以使用核壳纳米颗粒来形成化合物膜, 所述核壳纳米颗粒具有含有涂有非氧硫属元素材料的 IB 族和 / 或 IIIA 族元素的核心纳米颗粒。在本发明的又一实施方案中, 也可以用前体材料而非在单独的不连续层中沉积硫属元素。

[0013] 在一个实施方案中, 该方法包括在衬底上形成前体层, 其中, 所述前体层包含一个或多个不连续层。该层可以包括含有一种或多种 IB 族元素和两种或更多种不同的 IIIA 族元素的至少第一层和含有单质硫属元素颗粒的至少第二层。将所述前体层加热到足以熔化硫属元素颗粒并使硫属元素颗粒与前体层中的一种或多种 IB 族元素和 IIIA 族元素反应的温度以形成 IB-IIIA 族硫属元素化物化合物膜。该方法还可以包括制成 IB-IIIA 硫属元素化物化合物膜, 其包括将纳米颗粒和 / 或纳米小球和 / 或纳米液滴混合以形成油墨、在衬底上沉积油墨、加热以熔化额外的硫属元素并使硫属元素与 IB 族和 IIIA 族元素和 / 或硫属元素化物反应以形成致密膜。在某些实施方案中, 不使用前体层的致密化, 因为可以在不首

先将前体层烧结至发生致密化的温度的情况下形成吸收层。前体层中的至少一组颗粒是含有至少一种 IB-III A 族金属间合金相的金属间颗粒。或者,前体层中的至少一组颗粒由含有至少一种 IB-III A 族金属间合金相的金属间颗粒的进料形成。

[0014] 任选地,第一层可以在第二层之上形成。在另一实施方案中,第二层可以在第一层之上形成。第一层还可以含有单质硫属元素颗粒。第一层可以具有 IB 族硫属元素化合物形式的 IB 族元素。第一层可以具有 III A 族硫属元素化合物形式的 III A 族元素。可以存在含有单质硫属元素颗粒的第三层。两种或更多种不同的 III A 族元素可以包括铟和镓。IB 族元素可以是铜。硫属元素颗粒可以是硒、硫和 / 或碲颗粒。前体层可以基本上无氧。形成前体层可以包括形成分散体,其包括含有一种或多种 IB 族元素的纳米颗粒和含有两种或更多种 III A 族元素的纳米颗粒,并将分散体膜散布到衬底上。形成前体层可以包括烧结该膜以形成前体层。烧结前体层可以在于前体层上布置含有单质硫属元素颗粒的层的步骤之前执行。该衬底可以是柔性衬底,并且其中,形成前体层和 / 或在前体层上布置含有单质硫属元素颗粒的层、和 / 或加热前体层和硫属元素颗粒包括使用关于柔性衬底的卷到卷制造。该衬底可以是铝箔衬底。任选地,对于单步骤或两步骤工艺,得到的 IB-III A-VIA 族化合物优选地是  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$  形式的 Cu、In、Ga 和硒 (Se) 和 / 或硫 S 的化合物,其中  $0 \leq x \leq 1$  且  $0 \leq y \leq 1$ 。还应理解的是得到的 IB-III A 族硫属元素化合物可以是  $\text{Cu}_z\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$  形式的 Cu、In、Ga 和硒 (Se) 和 / 或硫 S 的化合物,其中  $0.5 \leq z \leq 1.5$ ,  $0 \leq x \leq 1.0$  且  $0 \leq y \leq 1.0$ 。

[0015] 在本发明的另一实施方案中,前体层和硫属元素颗粒的加热可以包括将衬底和前体层从环境温度加热至约 200°C 与约 600°C 之间的平稳温度范围,将衬底和前体层的温度保持在该平稳范围内持续约几分之一秒至约 60 分钟范围内的时间段,并随后降低衬底和前体层的温度。

[0016] 在本发明的另一实施方案中,提供了一种方法,其用于形成 IB-III A 族硫属元素化合物膜。该方法包括在衬底上形成前体层,其中,所述前体层含有一种或多种 IB 族元素和一种或多种 III A 族元素。该方法可以包括烧结前体层。烧结前体层之后,该方法可以包括在前体层上形成含有单质硫属元素颗粒的层。该方法还可以包括将前体层和硫属元素颗粒加热至足以熔化硫属元素颗粒并使硫属元素颗粒与前体层中的 IB 族元素和 III A 族元素反应的温度以形成 IB-III A 族硫属元素化合物膜。所述一种或多种 III A 族元素可以包括铟与镓。硫属元素颗粒可以是硒、硫或碲的颗粒。前体层可以是基本无氧的。该方法可以包括形成前体层,其包括形成分散体,所述分散体含有含一种或多种 IB 族元素的纳米颗粒和含两种或更多种 III A 族元素的纳米颗粒,将分散体膜散布到衬底上。该方法可以包括形成前体层和 / 或烧结前体层和 / 或在前体层上布置含单质硫属元素颗粒的层和 / 或前体层和硫属元素颗粒加热至足以熔化硫属元素颗粒的温度,包括使用关于柔性衬底的卷到卷制造。还应理解的是所得到的 IB-III A 族硫属元素化合物可以是  $\text{Cu}_z\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$  形式的 Cu、In、Ga 和硒 (Se) 和 / 或硫 S 的化合物,其中  $0.5 \leq z \leq 1.5$ ,  $0 \leq x \leq 1.0$  且  $0 \leq y \leq 1.0$ 。

[0017] 在本发明的又一实施方案中,烧结前体层可以包括将衬底和前体层从环境温度加热至约 200°C 与约 600°C 之间的平稳温度范围,将衬底和前体层的温度保持在该平稳范围内持续约几分之一秒至约 60 分钟的范围内的时间段,并随后降低衬底和前体层的温度。加

热前体层和硫属元素颗粒可以包括将衬底、前体层和硫属元素颗粒从环境温度加热至约 200℃ 与约 600℃ 之间的平稳温度范围,将衬底和前体层的温度保持在该平稳范围内持续几分之一秒至约 60 分钟的范围内的时间段,并随后降低衬底和前体层的温度。还应理解的是衬底可以是铝箔衬底。

[0018] 在本发明在另一实施方案中,提供了一种方法,其包括形成前体层,该前体层含有具有一种或多种 IB 族元素和两种或更多种不同的 IIIA 族元素的颗粒的前体层以及形成含有提供过量硫属元素的源的过量硫属元素颗粒的层,其中,前体层与过剩硫属元素层相互邻近。将前体层和过剩硫属元素层加热至足以熔化提供过量硫属元素源的颗粒并使该颗粒与前体层中的一种或多种 IB 元素和 IIIA 族元素反应的温度以便在衬底上形成 IB-IIIA 族硫属元素化合物膜。过剩硫属元素层在前体层之上形成。过剩硫属元素层可以在前体层之下形成。提供过量硫属元素源的颗粒可以包括单质硫属元素颗粒。提供过量硫属元素源的颗粒可以包括硫属元素化合物颗粒。提供过量硫属元素源的颗粒可以包括富硫属元素的硫属元素化合物颗粒。前体层还可以含单质硫属元素颗粒。前体层可以具有 IB 族硫属元素化合物形式的 IB 族元素。前体层可以具有 IIIA 族硫属元素化合物形式的 IIIA 族元素。可以提供含单质硫属元素颗粒的第三层。可以由颗粒的前体层和与前体层接触的含钠材料层形成该膜。

[0019] 任选地,该膜可以由颗粒的前体层和与前体层接触并含有以下材料中的至少一种的层形成:IB 族元素、IIIA 族元素、VIA 族元素、IA 族元素、任何前述元素的二元和 / 或多元合金、任何前述元素的固溶体、铜、镉、镓、硒、铜镉、铜镓、镉镓、钠、钠化合物、氟化钠、硫化钠、硒化铜、硫化铜、硒化镉、硫化镉、硒化镓、硫化镓、硒化铜镉、硫化铜镉、硒化铜镓、硫化铜镓、硒化镉镓、硫化镉镓、硒化铜镉镓和 / 或硫化铜镉镓。在一个实施方案中,所述颗粒含约 1 原子%或更少的钠。所述颗粒可以含以下材料中的至少一种:Cu-Na、In-Na、Ga-Na、Cu-In-Na、Cu-Ga-Na、In-Ga-Na、Na-Se、Cu-Se-Na、In-Se-Na、Ga-Se-Na、Cu-In-Se-Na、Cu-Ga-Se-Na、In-Ga-Se-Na、Cu-In-Ga-Se-Na、Na-S、Cu-S-Na、In-S-Na、Ga-S-Na、Cu-In-S-Na、Cu-Ga-S-Na、In-Ga-S-Na 或 Cu-In-Ga-S-Na。所述膜可以由颗粒的前体层和含有有机抗衡离子的钠化合物或具有无机抗衡离子的钠化合物的油墨形成。任选地,所述膜可以由以下形成:颗粒的前体层以及含有至少一种下列材料的与前体层和 / 或颗粒接触的含钠材料的层:Cu-Na、In-Na、Ga-Na、Cu-In-Na、Cu-Ga-Na、In-Ga-Na、Na-Se、Cu-Se-Na、In-Se-Na、Ga-Se-Na、Cu-In-Se-Na、Cu-Ga-Se-Na、In-Ga-Se-Na、Cu-In-Ga-Se-Na、Na-S、Cu-S-Na、In-S-Na、Ga-S-Na、Cu-In-S-Na、Cu-Ga-S-Na、In-Ga-S-Na 或 Cu-In-Ga-S-Na;和 / 或含有该颗粒以及具有有机抗衡离子的钠化合物或具有无机抗衡离子的钠化合物颗粒的油墨。该方法还可以包括在加热步骤之后向所述膜添加含钠材料。

[0020] 在另一实施方案中,可以使用一种或多种液态金属制成液体油墨。例如,可以从镓和 / 或镉的液态和 / 或熔融混合物开始制成油墨。然后可以将铜纳米颗粒添加到该混合物,随后可以将该混合物用作油墨 / 糊料。铜纳米颗粒是市售的。或者,可以调节 (例如冷却) Cu-Ga-In 混合物的温度直到形成固体。可以在该温度下研磨所述固体直到出现小的纳米颗粒 (例如小于 5nm)。可以将硒添加到油墨和 / 或通过在例如退火之前、期间或之后暴露于硒蒸气而由油墨形成的膜中。暴露于硒蒸气可以在非真空环境中发生。暴露于硒蒸气可以在大气压力下发生。这些条件可适用于此处所述的任何实施方案。

[0021] 在另一实施方案中,可以使用一种或多种液态金属制成液体油墨。例如,可以从镓和 / 或铟的液态和 / 或熔融混合物开始制成油墨。然后可以将铜纳米颗粒添加到混合物,随后可以将该混合物用作油墨 / 糊料。铜纳米颗粒是市售的。或者,可以调节 (例如冷却) Cu-Ga-In 混合物的温度直到形成固体。可以在该温度下研磨所述固体直到出现小的纳米颗粒 (例如小于 5nm)。可以将硒添加到油墨和 / 或通过例如退火之前、期间或之后暴露于硒蒸气而由油墨形成的膜中。

[0022] 在本发明的又一实施方案中,描述了一种工艺,其包括配制包含 IB 和 / 或 IIIA 族元素并任选地包含至少一种 VIA 族元素的固体和 / 或液体颗粒的分散体。该工艺包括将所述分散体沉积到衬底上以便在衬底上形成层并使该层在适当气氛中反应以形成膜。在此工艺中,至少一组颗粒是含有至少一种 IB-III A 族金属间相的金属间颗粒。

[0023] 在本发明的又一实施方案中,提供了一种组合物,其包括多个包含 IB 族和 / 或 IIIA 族元素并任选地包含至少一种 VIA 族元素的颗粒。至少一组颗粒含有至少一种 IB-III A 族金属间合金相。

[0024] 在本发明的又一实施方案中,该方法可以包括配制包含 IB 和 / 或 IIIA 族元素并任选地包含至少一种 VIA 族元素的颗粒的分散体。该方法可以包括将该分散体沉积到衬底上以便在衬底上形成层并使该层在适当气氛中反应以形成膜。至少一组颗粒含有贫 IB 族的 IB-III A 族合金相的颗粒。在一些实施方案中,贫 IB 族颗粒贡献在所有颗粒中发现的 IB 族元素的小于约 50 摩尔百分比。贫 IB 族的 IB-III A 族合金相颗粒可以是 IIIA 族元素之一的唯一来源。贫 IB 族的 IB-III A 族合金相颗粒可以含金属间相并且可以是 IIIA 族元素之一的唯一来源。贫 IB 族的 IB-III A 族合金相可以含金属间相并且可以是 IIIA 族元素之一的唯一来源。贫 IB 族的 IB-III A 族合金相颗粒可以是  $\text{Cu}_1\text{In}_2$  微粒并且是材料中铟的唯一来源。

[0025] 应理解的是对于任何前述情形,所述膜和 / 或最终化合物可以包括 IB-III A-VIA 族化合物。反应步骤可以包括在适当气氛中加热该层。沉积步骤可以包括用分散体涂覆衬底。分散体中的至少一组颗粒可以是纳米小球的形式。分散体中的至少一组颗粒可以是纳米小球的形式并含至少一种 IIIA 族元素。分散体中的至少一组颗粒可以是包含单质形式的 IIIA 族元素的纳米小球。在本发明的一些实施方案中,金属间相不是端际固溶体相。在本发明的一些实施方案中,金属间相不是固溶体相。金属间颗粒可以贡献在所有颗粒中发现的 IB 族元素的小于约 50 摩尔百分比。金属间颗粒可以贡献在所有颗粒中发现的 IIIA 族元素的小于约 50 摩尔百分比。金属间颗粒可以在沉积在衬底上的分散体中贡献小于约 50 摩尔百分比的 IB 族元素和小于约 50 摩尔百分比的 IIIA 族元素。金属间颗粒可以在沉积在衬底上的分散体中贡献小于约 50 摩尔百分比的 IB 族元素和大于约 50 摩尔百分比的 IIIA 族元素。金属间颗粒可以在沉积在衬底上的分散体中贡献大于约 50 摩尔百分比的 IB 族元素和小于约 50 摩尔百分比的 IIIA 族元素。任何前述项的摩尔百分比可以基于分散体中存在的所有颗粒中元素的总摩尔量。在一些实施方案中,至少一些颗粒具有片晶 (platelet) 形状。在一些实施方案中,大多数颗粒具有片晶形状。在其它实施方案中,基本上所有的颗粒具有片晶形状。

[0026] 对于任何前述实施方案,供本发明使用的金属间材料是二元材料。该金属间材料可以是三元材料。该金属间材料可以包括  $\text{Cu}_1\text{In}_2$ 。该金属间材料可以包括  $\text{Cu}_1\text{In}_2$   $\delta$  相的组

组成。该金属间材料可以包括  $\text{Cu}_1\text{In}_2$   $\delta$  相与  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  限定的相之间的组组成。该金属间材料可以包括  $\text{Cu}_1\text{Ga}_2$ 。该金属间材料可以包括  $\text{Cu}_1\text{Ga}_2$  的中间固溶体。该金属间材料可以包括  $\text{Cu}_{68}\text{Ga}_{38}$ 。该金属间材料可以包括  $\text{Cu}_{70}\text{Ga}_{30}$ 。该金属间材料可以包括  $\text{Cu}_{75}\text{Ga}_{25}$ 。该金属间材料可以包括端际固溶体与紧邻的中间固溶体之间的相的 Cu-Ga 组成。该金属间化合物可以包括  $\gamma 1$  相的 Cu-Ga 的组成 (约 31.8 至约 39.8wt% Ga)。该金属间化合物可以包括  $\gamma 2$  相的 Cu-Ga 组成 (约 36.0 至约 39.9wt% Ga)。该金属间化合物可以包括  $\gamma 3$  相的 Cu-Ga 组成 (约 39.7 至约 44.9wt% Ga)。该金属间化合物可以包括  $\gamma 2$  与  $\gamma 3$  之间的相的 Cu-Ga 组成。该金属间化合物可以包括端际固溶体与  $\gamma 1$  之间的相的 Cu-Ga 组成。该金属间化合物可以包括  $\theta$  相的 Cu-Ga 组成 (约 66.7 至约 68.7wt% Ga)。该金属间化合物可以包括富 Cu 的 Cu-Ga。镓可以作为纳米小球悬浮液形式的 IIIA 族元素而并入。可以通过在溶液中形成液态镓的乳液来形成镓的纳米小球。可以通过在室温下骤冷来形成镓纳米小球。

[0027] 根据本发明的任何前述实施方案的工艺可以包括通过搅拌、机械装置、电磁装置、超声波装置、和 / 或添加分散剂和 / 或乳化剂来保持或加强液态镓在液体中的分散。该工艺可以包括添加选自 : 铝、碲、或硫的一种或多种单质颗粒的混合物。适当的气氛可以含硒、硫、碲、 $\text{H}_2$ 、CO、 $\text{H}_2\text{Se}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、Ar、 $\text{N}_2$  或其组合或混合物。适当的气氛可以含以下中的至少一种 :  $\text{H}_2$ 、CO、Ar 和  $\text{N}_2$ 。一种或多种颗粒可以掺杂有一种或多种无机材料。任选地, 一种或多种颗粒可以掺杂有选自铝 (Al)、硫 (S)、钠 (Na)、钾 (K) 或锂 (Li) 的一种或多种无机材料。

[0028] 任选地, 本发明的实施方案可以包括具有不立即与 In 和 / 或 Ga 合金化的铜源。一种选择将是使用 (略微) 氧化的铜。另一种选择将是使用  $\text{Cu}_x\text{Se}_y$ 。请注意, 对于 (略微) 氧化的铜的方法, 可能需要还原步骤。基本上, 如果在液态 In 和 / 或 Ga 中使用单质铜, 则油墨制备与涂覆之间的工艺速度应足以使颗粒不会生长到将导致厚度不均匀涂层的尺寸。

[0029] 应理解的是温度范围可以是衬底的温度范围, 仅是因为其通常是不会被加热到其熔点以上的唯一一个。这适用于衬底中的最低熔化材料, 即 Al 及其它适当衬底。

[0030] 本发明的性质和优点的进一步理解将通过参照其余部分的说明和附图而变得显而易见。

## 附图说明

[0031] 图 1A-1E 是一系列示意横截面图, 示出了根据本发明实施方案的光伏活性层的制造。

[0032] 图 1F 示出了本发明的又一实施方案。

[0033] 图 2A-2F 是一系列示意横截面图, 示出了根据本发明替代实施方案的光伏活性层的制造。

[0034] 图 2G 是可以在本发明实施方案中使用的卷到卷处理设备的示意图。

[0035] 图 3 是根据本发明实施方案而制造的具有活性层的光伏器件的横截面示意图。

[0036] 图 4A 示出了根据本发明的一个实施方案用于刚性衬底的系统的一个实施方案。

[0037] 图 4B 示出了根据本发明的一个实施方案用于刚性衬底的系统的一个实施方案。

[0038] 图 5-7 示出了根据本发明的实施方案用以形成膜的金属间化合物材料的使用。

[0039] 图 8 是示出了根据本发明的实施方案用以形成膜的多层的使用的横截面图。

[0040] 图 9 示出了根据本发明实施方案而处理的进料材料。

## 具体实施方式

[0041] 应理解的是如权利要求的那样,前述一般说明和以下详细说明对于本发明仅是示范性和说明性的,而非限制性的。可以注意到的是当用于说明书和所附权利要求中时,除非文中另外明确规定,单数形式“一”、“一种”和“该”包括复数对象。因此,例如,提及“一种材料”可以包括材料的混合物,提及“一种化合物”可以包括多种化合物,等等。此处所引用的文献因而通过引用全部并入本文,除非它们与本说明书中明确阐述的教导内容冲突。

[0042] 在本说明书中和随后的权利要求书中,将会参考若干术语,它们应限定为具有以下意义:

[0043] “任选的”或“任选地”意指随后描述的状况可能发生或可能不发生,因此该描述包括该状况发生的情况和不发生的情况。例如,如果器件任选地含有阻挡膜的特征,这意指该阻挡膜特征可能存在或可能不存在,因此,该描述既包括其中器件具有阻挡膜特征的结构又包括其中阻挡膜特征不存在的结构。

[0044] 根据本发明的一个实施方案,可以通过首先形成 IB-III A 族化合物层、将 VIA 族细粒布置在化合物层上并随后加热化合物层和 VIA 族细粒以形成 IB-III A-VIA 族化合物来制造光伏器件的活性层。优选地,IB-III A 族化合物层是  $\text{Cu}_z\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$  形式的铜 (Cu)、镓 (In) 和镓 (Ga) 的化合物,其中  $0 \leq x \leq 1$  且  $0.5 \leq z \leq 1.5$ 。IB-III A-VIA 族化合物优选地是  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$  形式的 Cu、In、Ga 和硒 (Se) 或硫 S 的化合物,其中  $0 \leq x \leq 1$  且  $0 \leq y \leq 1$ 。还应理解的是所得到的 IB-III A-VIA 族化合物可以是  $\text{Cu}_z\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$  形式的 Cu、In、Ga 和硒 (Se) 或硫 S 的化合物,其中  $0.5 \leq z \leq 1.5$ 、 $0 \leq x \leq 1.0$  且  $0 \leq y \leq 1.0$ 。

[0045] 还应理解的是除 Cu、In、Ga、Se、和 S 之外的 IB、III A 和 VIA 族元素也可包括在本文所述 IB-III A-VIA 合金的说明中,并且连字符 (“-”,例如 Cu-Se 或 Cu-In-Se 中) 的使用不表示化合物,而是表示由连字符连接的元素的可共存混合物。还应理解的是 IB 族有时称为第 11 族,III A 族有时称为第 13 族,VIA 族有时称为第 16 族。此外,VIA (16) 族有时称为硫属元素。在本发明的实施方案中,在几种元素可以相互结合或相互取代的情况下,诸如 In 和 Ga、或 Se、和 S,在本领域中常见的是在一组括号内包括可以结合或互换的元素,如 (In, Ga) 或 (Se, S)。本说明书中的描述有时利用了这种方便。最后,也为了方便起见,利用普遍接受的化学符号讨论这些元素。适用于本发明方法的 IB 族元素包括铜 (Cu)、银 (Ag) 和金 (Au)。优选的 IB 族元素是铜 (Cu)。适用于本发明方法的 III A 族元素包括镓 (Ga)、镓 (In)、铝 (Al) 和铊 (Tl)。优选的 III A 族元素是镓 (Ga) 或镓 (In)。感兴趣的 VIA 族元素包括硒 (Se)、硫 (S) 和碲 (Te),优选的 VIA 族元素是 Se 和 / 或 S。

[0046] 根据本发明的第一实施方案,如图 1A-1E 所示,化合物层可以包括一种或多种 IB 族元素和两种或更多种不同的 III A 族元素。

[0047] 如图 1A 所示,可以在衬底 102 上形成吸收层。举例来说,衬底 102 可以由诸如但不限于铝的金属制成。根据衬底 102 的材料,可能有用的是用接触层 104 涂覆衬底的表面以促进衬底 102 与其上形成的吸收层之间的电接触。例如,在衬底 102 由铝制成的情况下,接触层 104 可以是钼层。对于本讨论,可以将接触层 104 视为衬底的一部分。同样,在衬底 102 上形成或布置材料或材料层的任何讨论包括在接触层 104 上布置或形成这样的材料或层 (如果使用的话)。

[0048] 如图 1B 所示,在衬底上形成前体层 106。该前体层 106 含一种或多种 IB 族元素和两种或更多种不同的 IIIA 族元素。优选地,所述一种或多种 IB 族元素包括铜, IIIA 族元素包括铟和镓。举例来说,前体层 106 可以是含铜、铟和镓的无氧化合物。优选地,前体层是  $\text{Cu}_z\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$  形式的化合物,其中  $0 \leq x \leq 1$  且  $0.5 \leq z \leq 1.5$ 。本领域的技术人员将认识到可以用其它 IB 族元素代替 Cu,以及可以用其它 IIIA 族元素代替 In 和 Ga。作为一个非限制性实例,前体层的厚度在约 10nm 与约 5000nm 之间。在其它实施方案中,前体层的厚度可以在约 2.0 至约 0.4 微米之间。

[0049] 如图 1C 所示,层 108 含有前体层 106 之上的单质硫属元素颗粒 107。举例但不失一般性地说,该硫属元素颗粒可以是硒、硫或碲的颗粒。如图 1D 中所示,热量 109 被施加于前体层 106 和含有硫属元素颗粒的层 108 以便将它们加热至足以熔化硫属元素颗粒 107 并使该硫属元素颗粒 107 与前体层 106 中的 IB 族元素和 IIIA 族元素反应的温度。如图 1E 所示,硫属元素颗粒 107 与 IB 族和 IIIA 族元素的反应形成 IB-III A 族硫属元素化合物化合物的化合物膜 110。优选地,IB-III A 族硫属元素化合物化合物是  $\text{Cu}_z\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2(1-y)}\text{S}_y$  形式,其中  $0 < x < 1, 0 \leq y \leq 1$  且  $0.5 \leq z \leq 1.5$ 。

[0050] 如果硫属元素颗粒 107 在相对低的温度(例如对于 Se 为 220°C,对于 S 为 120°C)下熔化,则硫属元素已处于液态并与前体层 106 中的 IB 族和 IIIA 族纳米颗粒发生良好的接触。如果前体层 106 和熔融硫属元素随后被充分加热(例如在大约 375°C 下),则硫属元素与前体层 106 中的 IB 族和 IIIA 族元素反应,在化合物膜 110 中形成所需的 IB-III A 硫属元素化合物材料。作为一个非限制性实例,前体层的厚度在约 10nm 与约 5000nm 之间。在其它实施方案中,前体层的厚度可以在约 4.0 与约 0.5 微米之间。

[0051] 存在用于形成 IB-III A 前体层 106 的许多不同技术。例如,该前体层 106 可以由包括纳米颗粒的纳米细粒膜形成,该纳米颗粒含所需的 IB 和 IIIA 族元素。纳米颗粒可以是混合的单质纳米颗粒,即只具有单一原子种类的纳米颗粒。或者,纳米颗粒可以是例如 Cu-In、In-Ga 或 Cu-Ga 的二元纳米颗粒,或诸如但不限于 Cu-In-Ga 的三元颗粒,或四元颗粒。这样的纳米颗粒可以通过对市售的所需单质、二元或三元材料进行球磨得到。这些纳米颗粒的尺寸可以在约 0.1 纳米与约 500 纳米之间。

[0052] 使用纳米颗粒基分散体的优点之一是可以以一定序列的子层(sub-layer)构建前体层或通过直接改变前体层 106 中的相对浓度来改变化合物膜 110 内的元素浓度。构成用于每个子层的油墨的纳米颗粒的相对元素浓度可以改变。这样,例如,吸收层内镓的浓度可以随吸收层内的深度而变。

[0053] 含硫属元素颗粒 107 的层 108 可以布置在纳米细粒膜之上,并且随后可以与加热硫属元素颗粒 107 相结合地烧结该纳米细粒膜(或一个或多个其组分子层)。或者,可以烧结纳米细粒膜以便形成前体层 106 随后将含单质硫属元素颗粒 107 的层 108 布置在前体层 106 上。

[0054] 在本发明的一个实施方案中,用于形成前体层 106 的纳米细粒膜中的纳米颗粒除作为杂质而不可避免地存在之外不含氧或基本不含氧。纳米细粒膜可以是分散体的层,诸如但不限于油墨、糊料、涂层或涂料。分散体可以包括纳米颗粒,该纳米颗粒包括溶剂或其它成分中的 IB 族和 IIIA 族元素。硫属元素可能偶然存在于除纳米颗粒本身之外的纳米细粒膜成分中。可以将分散体膜散布到衬底上并退火以形成前体层 106。举例来说,可以通过

形成含有 IB 族、IIIA 族元素的无氧纳米颗粒并将这些纳米颗粒混合并将其添加到液体中来制成分散体。应理解的是在一些实施方案中,颗粒和 / 或分散体的形成工艺可以包括研磨进料颗粒,由此将颗粒分散在载液和 / 或分散剂中。前体层 106 可以使用多种非真空技术来形成,诸如但不限于湿涂、喷涂、旋涂、刮刀涂覆、接触印刷、顶端进料反转印刷、底部进料反转印刷、喷嘴进料反转印刷、凹版印刷、微凹印刷、反转微凹印刷、逗号直接印刷 (comma direct printing)、辊涂、狭缝模压涂覆、Meyer 棒式涂覆、压边直接涂覆 (lip direct printing)、双压边直接涂覆、毛细管涂覆、喷油墨印刷、射流沉积、喷射沉积等,以及以上和 / 或相关技术的组合。在本发明的一个实施方案中,可以按相互堆叠形成的一定序列子层形成前体层 106。可以加热纳米细粒膜以排出不意图成为膜一部分的分散体成分并烧结颗粒和形成化合物膜。举例来说,可以按共同转让的美国专利申请公开 20050183767 中所述形成含 IB 和 IIIA 族元素和 / 或固溶体的纳米细粒基油墨,通过引用将所述专利申请公开并入本文。

[0055] 构成分散体的纳米颗粒的直径可以在约 0.1nm 与约 500nm 之间的所需颗粒尺寸范围内,直径优选地在约 10nm 与约 300nm 之间、更优选地在约 50nm 与 250nm 之间。在又一实施方案中,颗粒可以在约 200nm 与约 500nm 之间。

[0056] 在一些实施方案中,可以以熔融形式提供一种或多种 IIIA 族元素。例如,可以从镓和 / 或铟的熔融混合物开始制成油墨。然后可以将铜纳米颗粒添加到该混合物,随后可以将该混合物用作油墨 / 糊料。铜纳米颗粒也是市售的。或者,可以调节 (例如冷却) Cu-Ga-In 混合物的温度直到形成固体。可以在该温度下研磨所述固体直到出现小的纳米颗粒 (例如小于约 100nm)。

[0057] 在本发明的其它实施方案中,可以通过形成含一种或多种 IIIA 族金属与含 IB 族元素的金属纳米颗粒的熔融混合物并用由该熔融混合物形成的膜涂覆衬底来制备前体层 106。该熔融混合物可以包括含 IB 族元素和 (任选地) 另一 IIIA 族元素的纳米颗粒的熔融 IIIA 族元素。举例来说,可以将含铜和镓的纳米颗粒与熔融铟混合以形成熔融混合物。也可以从铟和 / 或镓的熔融混合物开始制成熔融混合物。然后可以将铜纳米颗粒加入该熔融混合物。铜纳米颗粒也是市售的。或者,可以使用多种良好确立技术中的任何技术来制成这样的纳米颗粒,所述技术包括但不限于 (i) 铜丝电爆, (ii) 铜颗粒的机械研磨持续足够时间以制造纳米颗粒,或 (iii) 由有机金属前体或铜盐的还原进行铜纳米颗粒的溶液基合成。或者,可以调节 (例如冷却) 熔融 Cu-Ga-In 混合物的温度直到形成固体。在本发明的一个实施方案中,可以在该温度下研磨固体直到出现目标尺寸的颗粒。共同转让的美国专利申请公开 2005183768 中描述了这种技术的其它细节,通过引用将该专利申请并入本文。任选地,熔融之前的硒颗粒可以小于 1 微米、小于 500nm、小于 400nm、小于 300nm、小于 200nm、和 / 或小于 100nm。

[0058] 在一个实施方案中,可以使用分散体形式的物质组合物来形成 IB-IIIA 前体层 106,所述分散体含有分散在镓纳米小球的悬浮液中的 IB、IIIA 的单质纳米颗粒的混合物。基于输入元素的相对比率,含镓纳米小球的分散体可以具有 0.01 至 1.0 范围内的 Cu/(In+Ga) 组成比和从 0.01 至 1.0 范围内的 Ga/(In+Ga) 组成比。共同转让的美国专利申请 11/081,163 中描述了这种技术,在此通过引用将其并入本文。

[0059] 或者,使用共同转让的美国专利申请 10/943,657 中所述的涂覆纳米颗粒来制造

前体层 106,其通过引用并入本文。可以在多层或交替层中逐一地沉积各种厚度的各种涂层。具体地说,可以用含一种或多种 IB、IIIA 或 VIA 族元素的一个或多个层涂覆含一种或多种 IB 和 / 或 IIIA 和 / 或 VIA 族元素的核纳米颗粒以形成涂覆纳米颗粒。优选地,至少一个所述层含有不同于核纳米颗粒中的一种或多种 IB、IIIA 或 VIA 族的元素。所述核纳米颗粒和层中的 IB、IIIA 和 VIA 元素可以是纯单质金属或两种或更多种金属的合金。举例但非限制性地,核纳米颗粒可以包括单质铜、或铜与镓、铟或铝的合金,并且该层可以是镓、铟或铝。使用限定表面积的纳米颗粒,可以调整层厚度以便在纳米颗粒的聚集体积内提供适当化学计量比。通过核纳米颗粒的适当涂覆,所得到的涂覆纳米颗粒可以具有纳米颗粒尺度内混合的所需元素,同时涂覆纳米颗粒的化学计量比(及因此的相)可以通过控制(一层或多层)涂层的厚度来调整。

[0060] 在某些实施方案中,可以通过在衬底上沉积源材料来形成前体并加热前体以形成膜来形成前体层 106(或选定的成分分子层,如果有的话)。源材料可以包括具有至少一个 IB-IIIA 族相的含 IB-IIIA 族的颗粒,IB-IIIA 族成分贡献源材料中大于约 50 摩尔百分比的 IB 族元素和大于约 50 摩尔百分比的 IIIA 族元素。Basol 的美国专利 5,985,691 中描述了这种技术的其它细节,其通过引用而并入本文。

[0061] 或者,可以从含有细颗粒形式的一种或多种相稳定前体的前体膜形成前体层 106(或选定的成分分子层,如果有的话),所述细颗粒包含至少一种金属氧化物。可以在还原气氛中还原该氧化物。特别是,可以将具有小于约 1 微米的平均直径的单相混合金属氧化物颗粒用于前体。可以通过如下方法制造这样的颗粒:制备包含 Cu 与 In 和 / 或 Ga 的溶液作为含金属化合物;形成溶液液滴;并在氧化性气氛中加热液滴。加热使液滴的内含物热解,从而形成单相铜铟氧化物、铜镓氧化物或铜铟镓氧化物颗粒。这些颗粒可以随后与溶剂或其它添加剂混合以形成能够通过例如丝网印刷、浆料喷射等沉积在衬底上的前体材料,并随后退火以形成子层。Eberspacher 的美国专利 6,821,559 中描述了这种技术的其它细节,其通过引用而并入本文。

[0062] 或者,可以使用以受控总组成配制并具有一种固溶体颗粒的纳米粉末材料形式的前体来沉积前体层 106(或所选成分分子层,如果有的话)。可以沉积纳米粉末材料前体以形成第一、第二层或随后的子层,并在至少一种适当气氛中反应以形成相应的活性层成分。可以由纳米粉末(即具有纳米尺寸颗粒的粉末材料)来配制前体。构成前体配制中使用的纳米粉末的颗粒的组成对于工艺的可重复性和得到的化合物膜的品质是重要的。构成纳米粉末的颗粒优选地是近球形状,并且其直径小于约 200nm,优选地小于约 100nm。或者,纳米粉末可以含小片晶形式的颗粒。纳米粉末优选地含铜镓固溶体颗粒,和铟颗粒、铟镓固溶体颗粒、铜铟固溶体颗粒以及铜颗粒中的至少一种。或者,纳米粉末可以含铜颗粒和铟镓固溶体颗粒。

[0063] 任何上述各种纳米细粒组合物可以与众所周知的溶剂、载体、分散剂等混合以制备适合于沉积到衬底 102 上的油墨或糊料。或者,可以制备纳米粉末颗粒以用于通过干法沉积在衬底上,所述干法诸如但不限于干粉末喷涂、静电喷涂、或在复印机中使用并涉及将电荷提供到随后被沉积到衬底上的颗粒上的工艺。前体配制之后,可以使用例如干法或湿法将前体及因此的纳米粉末组分以微层形式沉积到衬底 102 上。干法包括静电粉末沉积法,其中,可以用能够保持电荷的传导性差或绝缘的材料来涂覆所制备的粉末颗粒。湿法的

实例包括丝网印刷、喷油墨印刷、刮刀涂覆油墨沉积、逆向辊涂等。在这些方法中,可以将纳米粉末与载体混合,该载体通常为水基溶剂或有机溶剂,例如水、醇类、乙二醇等等。前体配制中的载体及其它制剂可以完全或基本蒸发掉以便在衬底上形成微层。随后可以使该微层反应以形成子层。该反应可以包括退火工艺,包括但不限于炉退火、RTP或激光退火、微波退火。退火温度可以在约 350℃至约 600℃之间,优选地在约 400℃至约 550℃之间。退火气氛可以是惰性的,例如氮气或氩气。或者,反应步骤可以采用具有含至少一种 VIA 族元素(例如 Se、S 或 Te)的蒸气的气氛以便提供吸收层中所需的 VIA 族元素水平。Bulent Basol 的美国专利申请公开 20040219730 中描述了这种技术的更多细节,其通过引用而并入本文。

[0064] 在本发明的某些实施方案中,可以顺序地或同时地将前体层 106(或其任一子层)退火。这样的退火可以通过将衬底 102 和前体层 106 快速地从环境温度加热至约 200℃与约 600℃之间的平稳温度范围来实现。可以在约几分之一秒至约 60 分钟范围内的时间段内将温度保持在该平稳范围并随后降低。或者,可以调整退火温度以便在一定温度范围内摆动而不是保持在特定的平稳温度。这种技术(此处称为快速热退火或 RTA)特别适合于在诸如但不限于铝箔的金属箔衬底上形成光伏活性层(有时称为“吸收”层)。美国专利申请 10/943,685 中描述了这种技术的其它细节,其通过引用而并入本文。

[0065] 本发明的其它替代性实施方案利用印刷工艺之外的其它技术来形成吸收层。例如,可以通过原子层沉积(ALD)将 IB 族和/或 IIIA 族元素沉积到衬底的顶面上和/或活性层的一个或多个子层的顶面上。例如,可以在由印刷技术形成的子层叠层顶部进行 ALD 来沉积 Ga 薄层。通过使用 ALD,可以在原子水平或接近原子水平混合的精确化学计量比来沉积铜、铟和镓。此外,通过改变每种前体材料的暴露脉冲的顺序,每个原子层内 Cu、In、Ga 和 Se 或 S 的相对组成可以作为沉积周期及因此的吸收层内深度的函数而系统地改变。美国专利申请公开 20050186342 中描述了这样的技术,其通过引用而并入本文。或者,可以通过使用各种真空基沉积技术中的任何技术来涂覆衬底的顶面,所述真空基技术包括但不限于溅射、蒸发、化学气相沉积、物理气相沉积、电子束蒸发等等。

[0066] 层 108 中的硫属元素颗粒 107 的尺寸可以在约 1 纳米与约 50 微米之间,优选地在约 100nm 与 10 微米之间,更优选地在约 100nm 和 1 微米之间,最优选地在约 150 与 300nm 之间。应注意到,硫属元素颗粒 107 可以大于 IB-III A-VIA 化合物膜 110 的最终厚度。硫属元素颗粒 107 可以与溶剂、载体、分散剂等混合以制备适合于前体层 106 上的湿法沉积以形成层 108 的油墨或糊料。或者,可以制备硫属元素颗粒 107 以用于通过干法沉积在衬底上以便形成层 108。还应注意到,含硫属元素颗粒 107 的层 108 的加热可以通过例如如上所述的 RTA 工艺来执行。

[0067] 可以以几种不同的方式来形成硫属元素颗粒 107(例如 Se 或 S)。例如,可以从市售细目粉末(例如 200 目/75 微米)开始来形成 Se 或 S 颗粒并将该粉末球磨至所需的尺寸。典型的球磨程序可以使用填充有研磨陶瓷球和可为粉末形式的进料材料的陶瓷研磨罐在液体介质中进行。当罐旋转或振动时,球振动并研磨液体介质中的粉末以减小进料材料颗粒的尺寸。任选地,具有特别设计的搅拌器的球磨机可以用来将珠粒移动到要处理的材料中。

[0068] 市售的硫属元素粉末及其它进料的例子在下表 I 中列出。

[0069] 表 I

[0070]

| 化学制品 | 化学式 | 典型纯度%   |
|------|-----|---------|
| 硒金属  | Se  | 99.99   |
| 硒金属  | Se  | 99.6    |
| 硒金属  | Se  | 99.6    |
| 硒金属  | Se  | 99.999  |
| 硒金属  | Se  | 99.999  |
| 硫    | S   | 99.999  |
| 碲金属  | Te  | 99.95   |
| 碲金属  | Te  | 99.5    |
| 碲金属  | Te  | 99.5    |
| 碲金属  | Te  | 99.9999 |
| 碲金属  | Te  | 99.99   |
| 碲金属  | Te  | 99.999  |
| 碲金属  | Te  | 99.999  |
| 碲金属  | Te  | 99.95   |
| 碲金属  | Te  | 99.5    |

[0071] 或者,可以使用蒸发冷凝法来形成 Se 或 S 颗粒。或者,可将 Se 或 S 原料熔化并喷射(“雾化”)以形成固化成纳米颗粒的液滴。

[0072] 该硫属元素颗粒 107 也可以使用基于溶液的技术形成,该技术也被称为“自上而下”方法(Nano Letters,2004 Vol.4, No.102047-2050 “Bottom-Up and Top-Down Approaches to Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of low Melting-Point Metals”-Yuliang Wang and Younan Xia)。这种技术允许处理熔点低于 400℃的元素,该元素为单分散的球形胶体,具有从 100nm 到 600nm 的可控直径,并且以大量方式进行。对于这种技术,将硫属元素(Se 或 S)粉末直接添加到沸腾的有机溶剂如二(乙二醇)中,并熔化以产生液滴。剧烈搅拌反应混合物并因此乳化 20 分钟后,将以热混合物形式获得的金属的均匀球形胶体倒入到冷的有机溶剂浴(如乙醇)中以便固化硫属元素(Se 或 Se)液滴。

[0073] 参照图 1F,还应理解的是在本发明的某些实施方案中,可以在前体层 106 下方形成硫属元素颗粒的层 108。层 108 的此位置仍允许硫属元素颗粒向前体层 106 提供充分过量的硫属元素以便与层 106 中的 IB 和 IIIA 族元素完全反应。另外,由于从层 108 释放的硫属元素可以上升通过层 106,所以层 106 下方的层 108 的此位置可能有益于产生元素之间更大的混合。层 108 的厚度可以在约 10nm 至约 5 微米的范围内。在其它实施方案中,层 108 的厚度可以在约 4.0 微米至约 0.5 微米的范围内。

[0074] 根据本发明的第二实施方案,化合物层可以包括一种或多种 IB 族元素和一种或多种 IIIA 族元素。可以如图 2A-2F 所示地进行制造。吸收层可以在衬底 112 上形成,如图 2A 所示。衬底 112 的表面可以涂覆接触层 114 以促进衬底 112 与要在其上形成的吸收层之间的电接触。举例来说,可以用钼的接触层 114 来涂覆铝衬底 112。如上所述,在衬底 112 上形成或布置材料或材料层包括在接触层 114(如果使用的话)上形成这样的材料或层。任选地,还应理解的是,还可以在接触层 114 的顶部和/或直接在衬底 112 上形成层 115。可以使用基于真空的技术溶液涂覆、蒸发和/或沉积该层。虽然不限于以下说明,但层 115 可以具有比前体层 116 小的厚度。在一个非限制性实施方案中,该层的厚度可以在约 1 至约 100nm 之间。层 115 可以由各种材料组成,包括但不限于以下材料中的至少一种:IB 族元素、IIIA 族元素、VIA 族元素、IA 族元素(新体例:第 1 族)、任何前述元素的二元和/或多

元合金、任何前述元素的固溶体、铜、铟、镓、硒、铜铟、铜镓、铟镓、钠、钠化合物、氟化钠、硫化钠铟、硒化铜、硫化铜、硒化铟、硫化铟、硒化镓、硫化镓、硒化铜铟、硫化铜铟、硒化铜镓、硫化铜镓、硒化铟镓、硫化铟镓、硒化铜铟镓、和 / 或硫化铜铟镓。

[0075] 如图 2B 中所示,在衬底上形成前体层 116。该前体层 116 含有一种或多种 IB 族元素和一种或多种 IIIA 族元素。优选地,所述一种或多种 IB 族元素包括铜。所述一种或多种 IIIA 族元素可以包括铟和 / 或镓。前体层可以使用如上所述的任何技术由纳米细粒膜形成。在一些实施方案中,所述颗粒可以是基本无氧的颗粒,其可以包括含氧量小于约 1wt% 的那些颗粒。其它实施方案可以使用具有小于约 5wt% 的氧的材料。还有一些实施方案可以使用具有小于约 3wt% 氧的材料。还有一些实施方案可以使用具有小于约 2wt% 氧的材料。还有一些实施方案可以使用具有小于约 0.5wt% 氧的材料。还有一些实施方案可以使用具有小于约 0.1wt% 氧的材料。

[0076] 任选地,如图 2B 中所示,还应理解的是还可以在前体层 116 的顶部形成层 117。应理解的是该叠层可以具有层 115 和 117 两者、仅其中一层、或都没有。虽然不限于以下说明,但层 117 可以具有比前体层 116 小的厚度。在一个非限制性实施方案中,该层的厚度可以在约 1 至约 100nm 之间。层 117 可以包括各种材料,包括但不限于以下材料中的至少一种:IB 族元素、IIIA 族元素、VIA 族元素、IA 族元素(新体例:第 1 族)、任何前述元素的二元和 / 或多元合金、任何前述元素的固溶体、铜、铟、镓、硒、铜铟、铜镓、铟镓、钠、钠化合物、氟化钠、硫化钠铟、硒化铜、硫化铜、硒化铟、硫化铟、硒化镓、硫化镓、硒化铜铟、硫化铜铟、硒化铜镓、硫化铜镓、硒化铟镓、硫化铟镓、硒化铜铟镓、和 / 或硫化铜铟镓。

[0077] 在一个实施方案中,可以通过其它方式来形成前体层 116,诸如但不限于蒸发、溅射、ALD 等等。举例来说,前体层 116 可以是含铜、铟和镓的无氧化合物。如图 2B-2C 所示,施加热量 117 以便将前体层 116 烧结成 IB-IIIA 族化合物膜 118。可以例如在如上所述的快速热退火工艺中供应热量 117。具体地说,可以将衬底 112 和前体层 116 从环境温度加热至约 200°C 与约 600°C 之间的平稳温度范围。在约几分之一秒至约 60 分钟范围内的时间段内将温度保持在该平稳范围内,并随后降低温度。

[0078] 如图 2D 中所示,在前体层 116 上方形成含单质硫属元素颗粒的层 120。举例但不失一般性地说,硫属元素的颗粒可以是硒、硫或碲的颗粒。可以如上述制得这样的颗粒。虽然不限于以下说明,层 120 中的硫属元素颗粒的尺寸可以在约 1 纳米与约 25 微米之间。可以将硫属元素颗粒与溶剂、载体、分散剂等混合以制备适合于在前体层 116 上进行湿法沉积的油墨或糊料以形成层 120。或者,可以制备硫属元素颗粒以便通过干法在衬底上进行沉积以形成层 120。

[0079] 如图 2E 所示,将热量 119 施加于前体层 116 和含硫属元素颗粒的层 120 以便将其加热至足以熔化硫属元素颗粒并使硫属元素颗粒与前体层 116 中的 IB 族元素和 IIIA 族元素反应的温度。可以例如在如上所述的快速热退火工艺中施加热量 119。如图 2F 所示,硫属元素颗粒与 IB 族元素和 IIIA 族元素的反应形成 IB-IIIA 族硫属化物化合物的化合物膜 122。IB-IIIA 族硫属化物化合物为  $\text{Cu}_z\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2(1-y)}\text{S}_y$  的形式,其中  $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.5 \leq z \leq 1.5$ 。

[0080] 仍然参照图 2A-2F,应理解的是,还可以是将钠用于前体材料以改善所得到的膜的品质。在第一种方法中,如关于图 2A 和 2B 所述的,可以在前体层 116 上方和 / 或下方形成

一个或多个含钠材料层。该形成可以通过溶液涂覆和 / 或其它技术而发生,所述其它技术诸如但不限于溅射、蒸发、CBD、电镀、溶胶-凝胶基涂覆、喷涂、化学气相沉积 (CVD)、物理气相沉积 (PVD)、原子层沉积 (ALD) 等等。

[0081] 任选地,在第二种方法中,还可以通过对前体层 116 中的颗粒进行钠掺杂来将钠引入到叠层中。作为非限制性实例,前体层 116 中的硫属元素化物颗粒和 / 或其它颗粒可以是含钠材料,诸如但不限于:Cu-Na、In-Na、Ga-Na、Cu-In-Na、Cu-Ga-Na、In-Ga-Na、Na-Se、Cu-Se-Na、In-Se-Na、Ga-Se-Na、Cu-In-Se-Na、Cu-Ga-Se-Na、In-Ga-Se-Na、Cu-In-Ga-Se-Na、Na-S、Cu-S-Na、In-S-Na、Ga-S-Na、Cu-In-S-Na、Cu-Ga-S-Na、In-Ga-S-Na、和 / 或 Cu-In-Ga-S-Na。在本发明的一个实施方案中,硫属元素化物颗粒和 / 或其它颗粒中的钠的量可以是约 1 原子%或更少。在另一实施方案中,钠的量可以是约 0.5 原子%或更少。在又一实施方案中,钠的量可以是约 0.1 原子%或更少。应理解的是可以通过包括将进料材料与含钠材料和 / 或单质钠一起研磨在内的各种方法来制成掺杂颗粒和 / 或薄片。

[0082] 任选地,在第三方法中,可以将钠结合入到油墨本身中,不管颗粒的类型如何,纳米颗粒、微米薄片、和 / 或分散在油墨中的纳米薄片。作为非限制性实例,油墨可以包括颗粒 (Na 掺杂或未掺杂) 和具有有机抗衡离子的钠化合物 (诸如但不限于醋酸钠) 和 / 或具有无机抗衡离子的钠化合物 (诸如但不限于硫化钠)。应理解的是,添加到油墨中的钠化合物 (作为单独的化合物) 可以作为颗粒存在 (例如纳米颗粒) 或者溶解。钠可以是钠化合物的“聚集体”形式 (例如分散的颗粒) 和“分子溶解”形式。

[0083] 上述三种方法均不是互相排斥的,可以单独地或以任何单一或多重组合应用以便向含前体材料的叠层提供所需的钠量。另外,还可以将钠和 / 或含钠化合物添加到衬底 (例如添加到钼靶中)。而且,如果使用多个前体层 (使用相同或不同材料),则可以在一层或多层前体层之间形成含钠层。还应理解的是钠的来源不限于之前所列的那些材料。作为非限制性实例,基本上,质子被钠代替的任何去质子化醇类、任何去质子化有机和无机酸、(去质子化) 酸的钠盐、 $(x, y, z, u, v \text{ 和 } w \geq 0)$   $\text{Na}_x\text{H}_y\text{Se}_z\text{S}_u\text{Te}_v\text{O}_w$ 、 $(x, y, z, u, \text{和 } v \geq 0)$   $\text{Na}_x\text{Cu}_y\text{In}_z\text{Ga}_u\text{O}_v$ 、氢氧化钠、醋酸钠、以及下列酸的钠盐:丁酸、己酸、辛酸、癸酸、十二酸、十四酸、十六酸、9-十六碳烯酸、硬脂酸、9-十八碳烯酸、11-十八碳烯酸、9,12-十八碳二烯酸、9,12,15-十八碳三烯酸、和 / 或 6,9,12-十八碳三烯酸。

[0084] 任选地,如图 2F 所示,还应理解的是可以在烧结或以另外方式处理前体层之后向经处理的硫属元素化物膜添加钠和 / 或钠化合物。本发明的此实施方案因而在 CIGS 形成之后使膜改性。利用钠,与晶界相关的载流子陷阱水平被降低,允许改善膜中的电子特性。各种诸如上文所列那些的含钠材料可以作为层 132 沉积到经处理的膜上并然后退火以处理 CIGS 膜。

[0085] 另外,该钠材料可以与提供带隙展宽效果的其它元素结合。将实现此效果的两种元素包括镓和硫。除钠之外,一种或多种这些元素的使用也可以进一步改善吸收层的品质。诸如但不限于  $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{NaInS}_2$  等钠化合物的使用向所述膜提供 Na 和 S,并且可以使用退火例如但不限于 RTA 步骤来驱入以提供带隙不同于未改性 CIGS 层或膜的带隙的层。

[0086] 参照图 2G,应理解的是,本发明的实施方案还与卷到卷制造相容。具体地,在卷到卷制造系统 200 中,例如铝箔的柔性衬底 201 从供应卷 202 行进到缠绕卷 204。在供应卷与缠绕卷之间,衬底 201 通过多个涂布器 206A、206B、206C,例如微凹辊和加热装置 208A、

208B、208C。如上所述,例如,每个涂布器沉积光伏器件活性层的不同层或子层。用加热器单元来使不同的子层退火。在图 2G 中描绘的实例中,涂布器 206A 和 206B 可以涂覆前体层(诸如前体层 106 或前体层 116)的不同子层。加热器单元 208A 和 208B 可以在沉积下一子层之前使每个子层退火。或者,可以同时使两个子层退火。涂布器 206C 可以如上所述地涂覆含硫属元素颗粒的材料层。加热器单元 208C 如上所述地将硫属元素层和前体层加热。请注意,还可以沉积前体层(或子层),然后沉积含硫属元素的层并然后将所有三个层一起加热以形成用于光伏吸收层的 IB-III A 硫属元素化合物化合物膜。

[0087] 可以修改印刷步骤的总数以构建具有微分渐变带隙的吸收层。例如,可以印刷(并任选地在印刷步骤之间退火)另外的膜(第四、第五、第六等等)以便在吸收层中形成更加细分等级的带隙。或者,还可以印刷较少的膜(例如双重印刷)以形成较少细分等级的带隙。

[0088] 或者,如图 2F 所示,可以印刷多个层并在沉积下一层之前使其与硫属元素反应。一个非限制性实例是沉积 Cu-In-Ga 层,将其退火,然后沉积 Se 层,并随后用 RTA 来处理它,其后沉积富含 Ga 的另一前体层 134,并继之以由第二 RTA 处理结束的 Se 层 136 的另一沉积。本实施方案可以具有或不具有层 132,在不具有层 132 的情况下,层 134 将直接位于层 122 上。更具体地说,该方法的一个实施方案包括沉积前体层、将其退火、沉积非氧硫属元素层、用 RTA 处理所述组合、在现有层上(可能用不同于第一前体层中那些材料的前体材料)形成至少第二前体层、沉积另一非氧硫属元素层、并用 RTA 处理所述组合。可以重复此顺序以构造多组前体层或前体层/硫属元素层组合(取决于在每个层之后是否使用加热步骤)。

[0089] 如上所述制造的化合物膜 110、122 可以充当光伏器件中的吸收层。图 3 中示出了这样的光伏器件 300 的实例。器件 300 包括基层衬底 302、任选的粘附层 303、基底电极 304、并入上述类型的化合物膜的吸收层 306、窗口层 308 和透明电极 310。举例来说,基层衬底 302 可以由以下材料制成:金属箔,聚合物例如聚酰亚胺 (PI)、聚酰胺、聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚砜 (PES)、聚醚酰亚胺 (PEI)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)、聚酯 (PET),相关聚合物,或金属化塑料。基底电极 304 由导电材料制成。举例来说,基底电极 304 可以由金属层构成,该金属层的厚度可以选自约 0.1 微米至约 25 微米的范围。可以在电极 304 与衬底 302 之间并入任选的中间层 303。任选地,层 303 可以是扩散阻挡层以防止衬底 302 与电极 304 之间的材料扩散。扩散阻挡层 303 可以是导电层,或者其可以是非导电层。作为非限制性实例,层 303 可以由多种材料中的任何材料组成,包括但不限于铬、钒、钨和玻璃,或诸如氮化物(包括氮化钽、氮化钨、氮化钛、氮化硅、氮化锆、和/或氮化钪)、氧化物、碳化物的化合物、和/或任何前述材料的单一或多重组合。虽然不限于以下说明,但该层厚度的范围是 100nm 至 500nm。在一些实施方案中,该层可以从 100nm 至 300nm。任选地,该厚度可以在约 150nm 至约 250nm 的范围内。任选地,该厚度可以是约 200nm。在一些实施方案中,可以使用两个阻挡层,衬底 302 的每侧各一个。任选地,界面层可以位于电极 304 之上,并且其由诸如包括但不限于以下的材料制成:铬、钒、钨和玻璃或诸如氮化物(包括氮化钽、氮化钨、氮化钛、氮化硅、氮化锆、和/或氮化钪)、氧化物、碳化物的化合物、和/或前述材料的任何单一或多重组合。

[0090] 透明电极 310 可以包括透明导电层 309 和金属(例如 Al、Ag 或 Ni)指状物 311 以

降低薄层电阻。窗口层 308 充当化合物膜与透明导电层 309 之间的结配对。举例来说,窗口层 308(有时称为结配层)可以包括诸如硫化镉(CdS)、硫化锌(ZnS)、氢氧化锌、硒化锌(ZnSe)的无机材料,n型有机材料,或两种或更多这些或类似材料的一些组合,或诸如n型聚合物和/或小分子的有机材料。可以通过化学浴沉积(CBD)或化学表面沉积来沉积这些材料的层至约2nm至约1000nm、更优选地约5nm至约500nm、最优选地约10nm至约300nm的范围内的厚度。

[0091] 透明导电层 309 可以是无机物,例如诸如铟锡氧化物(ITO)、氟化的铟锡氧化物、氧化锌(ZnO)或铝掺杂氧化锌、或相关材料的透明导电氧化物(TCO),其可以使用多种手段中的任何手段来沉积,这些手段包括但不限于溅射、蒸发、化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、原子层沉积(ALD)等等。或者,透明导电层可以包括透明导电聚合物层,例如以下材料的透明层:掺杂PEDOT(聚3,4-乙烯二氧噻吩)、碳纳米管或相关结构、或其它透明有机材料,以单一或组合形式,可以使用旋涂、浸涂或喷涂等等或使用各种气相沉积技术中的任何技术来沉积所述透明导电层。任选地,应理解的是可以在CdS与Al掺杂ZnO之间使用本征(非导电)i-ZnO。任选地,可以在层308与透明导电层309之间包括绝缘层。还可以使用无机和有机材料的组合来形成杂合透明导电层。例如共同转让的美国专利申请公开号20040187917中描述了这样的透明导电层的实例,其通过引用而并入本文。

[0092] 本领域的技术人员将能够设计这些教导内容范围内的以上实施方案的变体。例如,注意在本发明的实施方案中,可以使用除纳米细粒基油墨之外的技术来沉积IB-III A前体层(或前体层的某些子层)。例如,使用各种替代沉积技术中的任何技术来沉积前体层或组分分子层,所述技术包括但不限于气相沉积技术诸如ALD、蒸发、溅射、CVD、PVD、电镀等。

[0093] 通过使用布置在IB-III A前体膜之上的细粒硫属元素层,可以避免慢而昂贵的真空沉积步骤(例如蒸发、溅射)。本发明的实施方案因此可以影响一般与印刷技术且特别地与卷到卷印刷技术相关的规模经济性。这样,可以快速、廉价并且以高生产量制造光伏器件。

[0094] 现在参照图4A,还应理解的是还可以在刚性衬底1100上使用本发明的实施方案。作为非限制性实例,刚性衬底1100可以是玻璃、太阳能玻璃、低铁玻璃、钠钙玻璃、钢、不锈钢、铝、聚合物、陶瓷、涂覆聚合物、或适合于用作太阳能电池或太阳能组件衬底的其它刚性材料。可以用高速拾放机器人1102来将刚性衬底1100从叠层或其它存储区域移动到处理区域上。在图4A中,将衬底1100放置在输送带上,该输送带随后将它们传送穿过各种处理室。任选地,这时衬底1100可能已经历一些处理并且已在衬底1100上包括前体层。本发明的一些实施方案可以在衬底1100穿过室1106时形成前体层。在一个实施方案中,可以通过使用具有在其中或与该室连接的硫属元素源1062的部分或完全封闭的腔室来提供此硫属元素蒸气。在使用更敞开室的另一实施方案中,可以通过供应产生硫属元素蒸气的源来提供硫属元素气氛。硫属元素蒸气可以帮助将硫属元素保持在膜中。这样,可以使用或不使用硫属元素蒸气来提供过量硫属元素。其可以更多用于保持膜中存在的硫属元素而不是向该膜提供更多的硫属元素。暴露于硫属元素蒸气可以在非真空环境中发生。暴露于硫属元素蒸气可以在大气压力下发生。这些条件可以适用于本文所述的任何实施方案。

[0095] 图4B示出了本系统的另一实施方案,其中,使用拾放机器人1110来将多个刚性衬底放置在载体装置1112上,该载体装置随后如箭头1114所指移动到处理区域。这允许多

个衬底 1100 在它们一起全部移动之前被加载以经历处理。

[0096] 虽然已参照某些特定实施方案描述和说明了本发明,但本领域的技术人员将认识到可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下进行工艺和规程的各种调整、改变、改进、替换、省略或添加。例如,对于任何以上实施方案,应理解的是任何以上颗粒可以是球形、椭球状、或其它形状。对于任何以上实施方案,应理解的是可以根据需要将硫属元素源的印刷层和核壳颗粒组合以提供过量的硫属元素。硫属元素源的层可以在含核壳颗粒的层之上、之下或与之混合。用任何以上实施方案,应理解的是可以将诸如但不限于硒的硫属元素添加到单质和非硫属元素合金前体层顶部或下方。任选地,此前体层中的材料是无氧或基本上无氧的。

[0097] 此外,本文中可能以范围形式提及浓度、量和其它数值数据。应当清楚这种范围形式的使用只是为方便和简洁,并且应灵活地解释为不仅包括作为所述范围界限明确提到的数值,而且还包括所述范围内包含的所有个别数值或子范围,如同每个数值和子范围皆是明确举出的。例如,约 1nm 到约 200nm 的尺寸范围应解释为不仅包括明确举出的 1nm 和约 200nm 的界限,而且还包括个别的尺寸例如但不限于 2nm、3nm、4nm 等,以及子范围如 10nm 至 50nm、20nm 至 100nm 等。

[0098] 此处所讨论或引用的文献仅由于它们的公开在本申请的提交日期之前。这里不应解释为承认本发明没有资格通过在先发明先于这些文献。此外,提供的公开日期可能与实际公开日期有所不同,这需要独立证实。通过引用将提及的所有文献并入本文,以便公开和描述与所提及文献有关的结构和 / 或方法。

[0099] 现在参照图 5,现在将描述本发明的又一实施方案。在一个实施方案中,用来形成前体层 500 的颗粒可以包括为金属间颗粒 502 的颗粒。在一个实施方案中,金属间材料是含至少两种元素的材料,其中,金属间材料中一种元素的量小于金属间材料的总摩尔量和 / 或前体材料中该种元素的总摩尔量的约 50 摩尔百分比。第二元素的量是可变的,并且可以在金属间材料的和 / 或前体材料中该种元素的总摩尔量的小于约 50 摩尔百分比至约 50 或以上摩尔百分比的范围内。或者,金属间相材料可以由两种或更多种金属组成,其中,以端际固溶体的上限与包含 50% 的金属间材料中元素之一的合金之间的比率混合该材料。图 5 的放大图中所示的颗粒分布纯粹是示范性的并且是非限制性的。应理解的是,一些实施方案可以具有全部含金属间材料的颗粒、金属和金属间材料的混合物的颗粒、金属颗粒和金属间颗粒、或其组合。

[0100] 应理解的是金属间相材料可以是含两种或更多种金属的化合物和 / 或中间固溶体,其具有不同于纯金属或端际固溶体的特征性质和晶体结构。金属间相材料源于一种材料经由因缺陷、污染、杂质、晶界和机械应力而变得可用的晶格空位到另一材料中的扩散。在两种或更多种金属扩散到彼此之中时,产生作为两种材料的组合的中间金属物种。金属间化合物的子类包括电子和间隙化合物。

[0101] 如果两种或更多种混合金属相对于彼此具有不同的晶体结构、价态或正电性,则出现电子化合物;实例包括但不限于硒化铜、硒化镓、硒化铟、碲化铜、碲化镓、碲化铟、以及类似和 / 或有关的材料和 / 或这些材料的共混物或混合物。

[0102] 间隙化合物源于金属或金属与非金属元素的混合物,其具有足够类似以至允许形成间隙式晶体结构的原子尺寸,该结构中一种材料的原子适合于另一种材料的原子之间的

空隙。对于其中每种材料具有单晶相的金属间材料,两种材料通常表现出叠加到相同的谱上的两个衍射峰,每个表示每一种材料。这样,金属间化合物通常含同一体积所含有的两种材料的晶体结构。实例包括但不限于 Cu-Ga、Cu-In、及类似和 / 或相关材料和 / 或这些材料的共混物或混合物,其中,每种元素与另一种元素的组成比将该材料置于端际固溶体之外的其相图区域中。

[0103] 金属间材料可用于形成 CIGS 光伏器件的前体材料,因为金属在相互之间以高度同质和均匀的方式相互散布,并且每种材料以相对于另一种材料基本类似的量存在,由此允许快速反应动力学,这产生高品质的吸收膜,该吸收膜在全部三个维度上和纳米、微米、以及介观尺度上基本均匀的。

[0104] 缺少难以合成和处理的铟纳米颗粒的添加时,端际固溶体不容易允许充分大范围的前体材料以正确的比率(例如  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.85$ ) 并入前体膜中使得可供形成高度吸收光的光活性吸收层。此外,端际固溶体可以具有不同于金属间材料和 / 或中间固溶体(端际固溶体和 / 或单质之间的固溶体)的机械特性。作为非限制性实例,一些端际固溶体的脆性可能不足用于进行粉碎用研磨。其它实施方案也可能太坚硬而无法研磨。金属间材料和 / 或中间固溶体的使用可以解决这些缺点中的一些。

[0105] 具有金属间相的颗粒 502 的优点是多方面的。作为非限制性实例,适合于在薄膜太阳能电池中使用的前体材料可以含 IB 族和 IIIA 族元素,分别例如铜和铟。如果使用诸如  $\text{Cu}_1\text{In}_2$  的 Cu-In 的金属间相,则铟是富 In 的 Cu 材料的一部分并且不作为纯铟来添加。由于实现具有高收率、小和窄的纳米颗粒尺寸分布的 In 颗粒合成方面的困难以及需要增加更多成本的颗粒尺寸判别,因而添加纯铟作为金属颗粒具有挑战性。使用金属间富 In 的 Cu 颗粒避免纯单质 In 作为前体材料。另外,由于该金属间材料贫 Cu,这也有利地允许单独地添加 Cu 以便精确地实现前体材料中所需的 Cu 量。Cu 不依赖于可以由 Cu 和 In 形成的合金或固溶体中固定的比率。金属间材料和 Cu 的量可以根据需要来精细调节以达到所需的化学计量比。这些颗粒的球磨导致不需要颗粒尺寸判别,这降低了成本并改善了材料生产工艺的生产量。

[0106] 在本发明的一些特定实施方案中,具有金属间材料提供更宽范围的灵活性。由于难以经济地制造单质铟颗粒,所以具有经济上更引人注意的铟源是有利的。另外,如果该铟源还允许层中的  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  和  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  相互独立地改变,则将是有益的。作为一个非限制性实例,可以用金属间相在  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  与  $\text{Cu}_1\text{In}_2$  之间进行区别。如果只使用一层前体材料,则特别如此。对于此特定实例,如果仅由  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  来提供铟,则存在更多对最终 IB-III A-VIA 族化合物中可以产生的化学计量比的限制。但是,用  $\text{Cu}_1\text{In}_2$  作为唯一铟源,在最终 IB-III A-VIA 族化合物中可以产生的大得多的比率范围。 $\text{Cu}_1\text{In}_2$  允许在宽范围内独立地改变  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  和  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ , 而  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  不能。例如,  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  仅允许在  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 0.92$  的情况下  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.25$ 。还有另一个实例,  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  仅允许在  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 0.98$  的情况下  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.20$ 。还有另一个实例,  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  仅允许在  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 1.04$  的情况下  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.15$ 。因此,对于金属间材料,特别是当金属间材料是最终化合物中的元素之一的唯一来源时,可以产生具有以下化学计量比的最终化合物,该化学计量比更广泛地探索具有约 0.7 至约 1.0 的组成范围的  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 、和具有约 0.05 至约 0.3 的组成范围的  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  的极限。在其它实施方案中,  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  组成范围可以是约 0.01 至约 1.0。

在其它实施方案中, Cu/(In+Ga) 组成范围可以是约 0.01 至约 1.1。在其它实施方案中, Cu/(In+Ga) 组成范围可以是约 0.01 至约 1.5。这通常产生额外的  $\text{Cu}_x\text{Se}_y$ , 如果其在顶面, 则可能在之后将其去除。

[0107] 此外, 应理解的是在处理期间, 金属间材料可以比其它化合物产生更多的液体。作为非限制性实例,  $\text{Cu}_1\text{In}_2$  将在处理期间被加热时比  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  形成更多的液体。更多的液体促进更多的原子混合, 因为材料在处于液态时更易于移动和混合。

[0108] 另外, 对于诸如但不限于  $\text{Cu}_1\text{In}_2$  的特殊类型金属间颗粒, 还存在特定优点。  $\text{Cu}_1\text{In}_2$  是亚稳定材料。该材料更易于分解, 对于本发明, 这将有利地增加反应速率 (动力学地)。此外, 该材料较不易于氧化 (例如与纯 In 相比), 并且这进一步简化处理。这种材料也可以是单相的, 这将使其作为前体材料更加均匀, 产生更好的收率。

[0109] 如图 6 和 7 中所示, 在将层 500 沉积在衬底 506 上之后, 可以随后在适当的气氛中将其加热以便与图 6 中的层 500 反应并形成图 7 中所示的膜 510。应理解的是如上关于图 2A 和 2B 所述的, 层 500 可以与层 113 和 115 结合使用。层 113 可以由各种材料组成, 包括但不限于以下各项中的至少一种: IB 族元素、IIIA 族元素、VIA 族元素、IA 族元素 (新体例: 第 1 族)、任何前述元素的二元和 / 或多元合金、任何前述元素的固溶体。应理解的是诸如但不限于钠、钠化合物、氟化钠、和 / 或硫化钠铟的钠或钠基材料也可以用于层 113 中与前体材料一起改善所得膜的品质。图 7 显示也可以如关于图 2F 所示地使用层 132。关于钠含量的前面所建议的任何方法也可以适合用于图 5-7 中所示的实施方案。

[0110] 应理解的是本发明的其它实施方案还公开了包含至少两种元素的材料, 其中该材料中至少一种元素的量小于前体材料中该元素的总摩尔量的约 50 摩尔百分比。这包括其中 IB 族元素的量小于金属间材料中 IIIA 族元素的量的实施方案。作为非限制性实例, 这可以包括诸如贫 Cu 的  $\text{Cu}_x\text{In}_y$  颗粒的其它贫 IB 族的 IB-IIIA 族材料 (其中  $x < y$ )。IIIA 族材料的量可以在任何需要范围内 (超过前体材料中该元素的约 50 摩尔百分比或小于 50 摩尔百分比)。在另一非限制性实例中,  $\text{Cu}_1\text{Ga}_2$  可以与单质 Cu 和单质 In 一起使用。虽然此材料不是金属间材料, 但此材料是中间固溶体并且不同于端际固溶体。可以基于  $\text{Cu}_1\text{Ga}_2$  前体来形成所有固态颗粒。在本实施方案中, 不使用乳液。

[0111] 在本发明的其它实施方案中, 可以使用富 IB 族的 IB-IIIA 族材料形成其它可行的前体材料。作为非限制性实例, 可以使用各种中间固溶体。Cu-Ga (38 原子% Ga) 可以在前体层 500 中与单质铟和单质铜一起使用。在又一实施方案中, Cu-Ga (30 原子%) 可以在前体层 500 中与单质铜和单质铟一起使用。这两个实施方案描述了其中 IIIA 族元素小于前体材料中该元素的约 50 摩尔百分比的富 Cu 材料。在更进一步的实施方案中, Cu-Ga (多相, 25 原子% Ga) 可以与单质铜和铟一起使用以形成所需的前体层。应理解的是可以通过机械研磨或其它粉碎方法来形成这些材料的纳米颗粒。在其他实施方案中, 这些颗粒可以通过电爆丝线 (EEW) 处理、蒸发冷凝 (EC)、脉冲等离子体处理或其它方法来制成。虽然不限于以下说明, 但颗粒尺寸可以在约 10nm 至约 1 微米的范围内。它们可以具有本文所述的任何形状。

[0112] 现在参照图 8, 在本发明的另一实施方案中, 可以涂覆、印刷或以另外方式形成两个或更多个材料层以提供具有所需化学计量比的前体层。作为非限制性实例, 层 530 可以含有具有  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  和诸如单质 Ga 和 / 或  $\text{Ga}_x\text{Se}_y$  的 Ga 源的前体材料。可以在层 530 上印刷

含有  $\text{Cu}_{78}\text{In}_{28}$  (固溶体) 及单质铟或  $\text{In}_x\text{Se}_y$  的富铜前体层 532。在这样的实施方案中, 所得到的总比率可以具有  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.85$  和  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.19$ 。在所得到的膜的一个实施方案中, 该膜可以具有组成范围为约 0.7 至约 1.0 的  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  和组成范围为约 0.05 至约 0.3 的  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  的化学计量比。

[0113] 现在参照图 9, 应理解的是在本发明的一些实施方案中, 将金属间材料用作可以形成颗粒和 / 或纳米颗粒的进料或起始材料。作为非限制性实例, 图 9 示出了被处理以形成其它颗粒的一个金属间进料颗粒 550。用于粉碎和 / 或形状改变的任何方法可以是适当地, 包括但不限于研磨、EEW、EC、脉冲等离子体处理、或其组合。可以形成颗粒 552、554、556 和 558。这些颗粒具有变化的形状, 并且其中一些可以仅含金属间相, 而其它的可以含该相及其它材料相。

[0114] 虽然已参照本发明的某些实施方案描述并说明了本发明, 但本领域的技术人员将认识到可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下进行工艺和规程的各种改进、变更、修改、替换、省略或添加。例如, 本发明的其它实施方案可以使用 Cu-In 前体材料, 其中, Cu-In 贡献前体材料中发现的 Cu 和 In 的小于约百分之 50。余量以单质形式或非 IB-III A 合金引入。这样,  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  可以与单质 Cu、In 和 Ca 一起使用以形成所得到的膜。在另一实施方案中, 诸如 Cu-Se、In-Se、和 / 或 Ga-Se 的其它材料可以替代单质 Cu、In 和 Ca 作为 IB 或 III A 族材料的来源。任选地, 在其它实施方案中, IB 源可以是含铜且未与 In 和 Ga 合金化的任何颗粒 (Cu、Cu-Se)。III A 源可以是含 In 而没有 Cu 的任何颗粒 (In-Se、In-Ga-Se) 或含 Ga 而没有 Cu 的任何颗粒 (Ga、Ga-Se 或 In-Ga-Se)。其它实施方案可以具有氮化物或氧化物形式的 IB 材料的这些组合。还有其它实施方案可以具有氮化物或氧化物形式的 III A 材料的这些组合。本发明可以使用元素的任何组合和 / 或可以使用硒化物 (二元、三元或多元)。任选地, 一些其它实施方案可以使用诸如  $\text{In}_2\text{O}_3$  的氧化物以添加所需的材料量。对于任何以上实施方案, 应理解的是可以使用超过一种的固溶体, 还可以使用多相合金、和 / 或更普通的合金。一些实施方案可以在经过仅部分烧结或部分加热的前体层上沉积硫属元素颗粒。对于任何以上实施方案, 退火工艺还可以包括将化合物膜暴露于诸如  $\text{H}_2$ 、CO、 $\text{N}_2$ 、Ar、 $\text{H}_2\text{Se}$  或 Se 蒸气的气体。

[0115] 还应理解的是若干中间固溶体可能也适合于根据本发明使用。作为非限制性实例, Cu-In (约 42.52 至约 44.3wt% In) 的  $\delta$  相中的组成和 / 或 Cu-In 的  $\delta$  相和  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  之间的组成可以是供本发明用于形成 IB-III A-VIA 族化合物的适当金属间材料。应理解的是这些金属间材料可以与诸如 Cu-Se、In-Se、和 / 或 Ga-Se 的单质或其它材料混合来提供 IB 或 III A 族材料的来源以便在最终化合物中达到所需的化学计量比。金属间材料的其它非限制性实例包括含有下列相的 Cu-Ga 组成:  $\gamma 1$  (约 31.8 至约 39.8wt% Ga)、 $\gamma 2$  (约 36.0 至约 39.9wt% Ga)、 $\gamma 3$  (约 39.7 至约 44.9wt% Ga)、 $\gamma 2$  与  $\gamma 3$  之间的相、端际固溶体与  $\gamma 1$  之间的相、以及  $\theta$  (约 66.7 至约 68.7wtGa)。对于 Cu-Ga, 合适组成还存在于端际固溶体与紧邻它的中间固溶体之间的范围内。有利的是, 这些金属间材料中的一些可以是多相的, 它们更可能导致可以机械研磨的脆性材料。以下材料的相图可以在 ASM International 的 ASM Handbook、第三卷 Alloy Phase Diagrams (1992) 中找到, 出于一切目的通过引用将其完全并入本文。(通过引用而完全并入本文的) 一些特定实例可以在页面 2-168、2-170、2-176、2-178、2-208、2-214、2-257、和 / 或 2-259 上找到。

[0116] 此处所讨论或引用的文献仅由于它们的公开在本申请的提交日期之前。这里不应理解为承认本发明没有资格通过在先发明先于这些文献。此外,提供的公开日期可能与实际公开日期有所不同,这需要独立证实。通过引用将提及的所有文献并入本文,以便公开和描述与所提及文献有关的结构和/或方法。为了一切目的,通过引用将以下相关申请完全并入本文:美国专利申请 No. 11/081,163,题为“METALLIC DISPERSION”,提交于2005年3月16日;美国专利申请 No. 10/782,017,题为“SOLUTION-BASED FABRICATION OF PHOTOVOLTAIC CELL”提交于2004年2月19日并且公开为美国专利申请公开 20050183767;美国专利申请 No. 10/943,658,题为“FORMATION OF CIGS ABSORBER LAYER MATERIALS USING ATOMIC LAYER DEPOSITION AND HIGH THROUGHPUT SURFACE TREATMENT”,提交于2004年9月18日并且公开为美国专利申请公开 20050186342;美国专利申请 No. 11/243,492,题为“FORMATION OF COMPOUND FILM FOR PHOTOVOLTAIC DEVICE”,提交于2005年10月3日,以及美国专利申请 No. 11/243,492,题为“FORMATION OF COMPOUND FILM FOR PHOTOVOLTAIC DEVICE”,提交于2005年10月3日,通过引用将前述文献整体并入本文。

[0117] 下列美国申请也通过引用而并入本文:于2005年11月29日提交的题为“CHALCOGENIDE SOLAR CELLS”的 11/290,633,于2004年9月18日提交的题为“COATED NANOPARTICLES AND QUANTUM DOTS FOR SOLUTION-BASED FABRICATION OF PHOTOVOLTAIC CELLS”的 10/943,657,以及于2004年9月18日提交的题为“FORMATION OF CIGS ABSORBER LAYERS ON FOIL SUBSTRATES”的 10/943,685,和于2006年3月30日提交的 11/395,438。所有上述申请均出于一切目的通过引用而并入本文。

[0118] 虽然上述是本发明优选实施方案的完整说明,然而有可能使用各种替代、修改和等价物。因此,不应参照上述说明书确定本发明的范围,相反应根据所附权利要求以及它们的等价物的完整范围来确定本发明的范围。任何特征,无论优选与否,均可以与任何其它特征结合,无论优选与否。在下面的权利要求书中,不定冠词“一”或“一种”是指所述冠词后的项目的数量为一个或多个,除非另外明确指出。所附权利要求不应解释为包括装置加功能的限制,除非使用短语“用于...的装置”在给定的权利要求中明确指出这种限制。

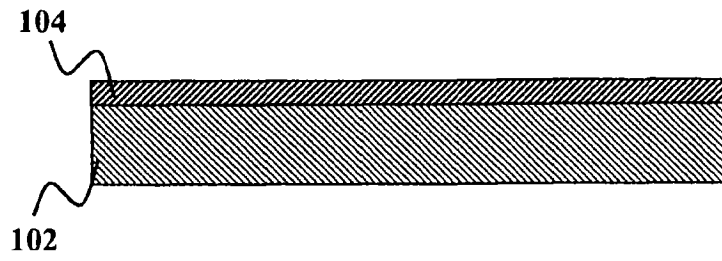


图 1A

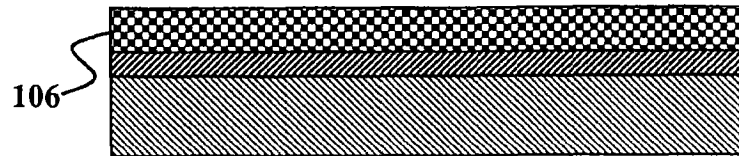


图 1B

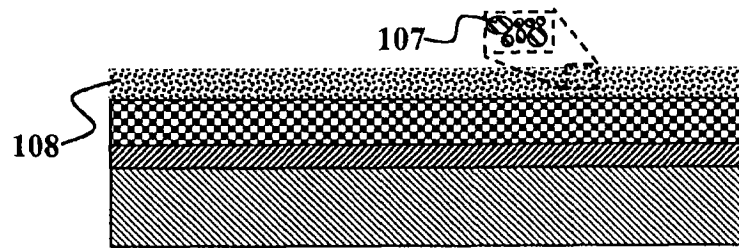


图 1C

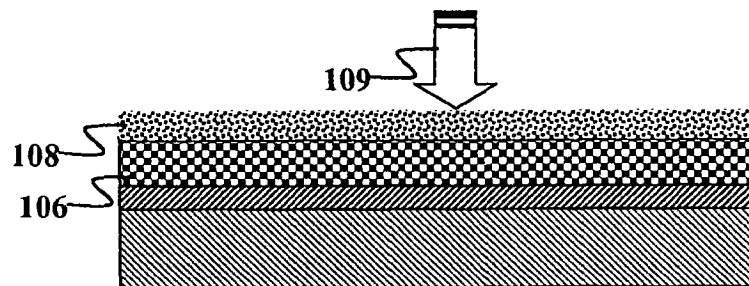


图 1D

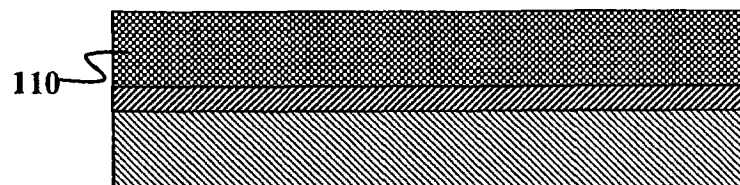


图 1E

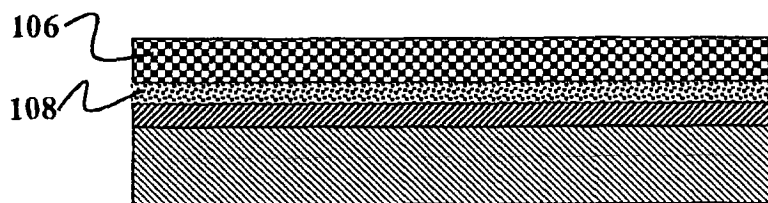


图 1F

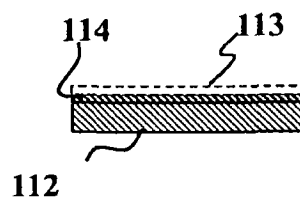


图 2A

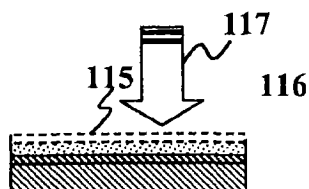


图 2B

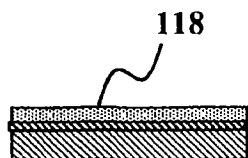


图 2C

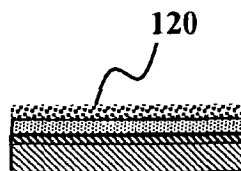


图 2D

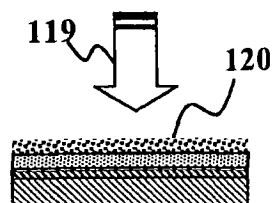


图 2E

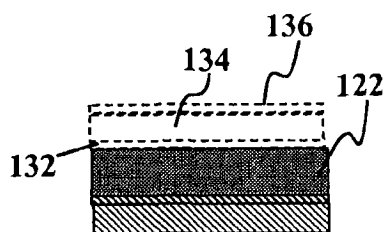


图 2F

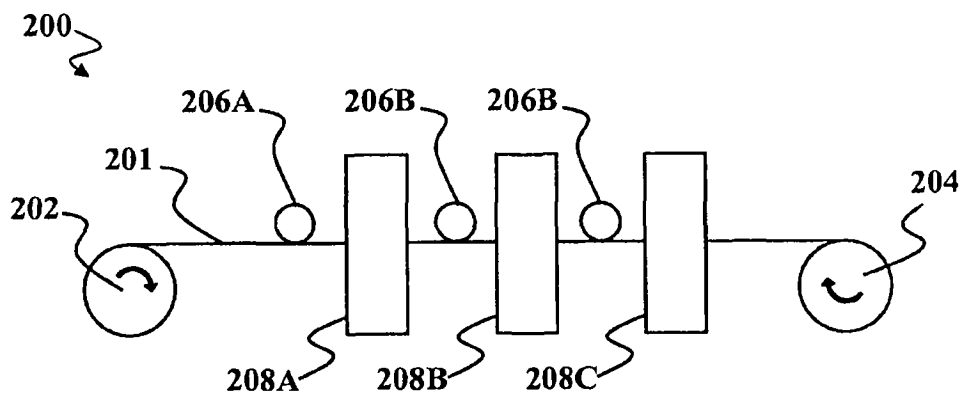


图 2G

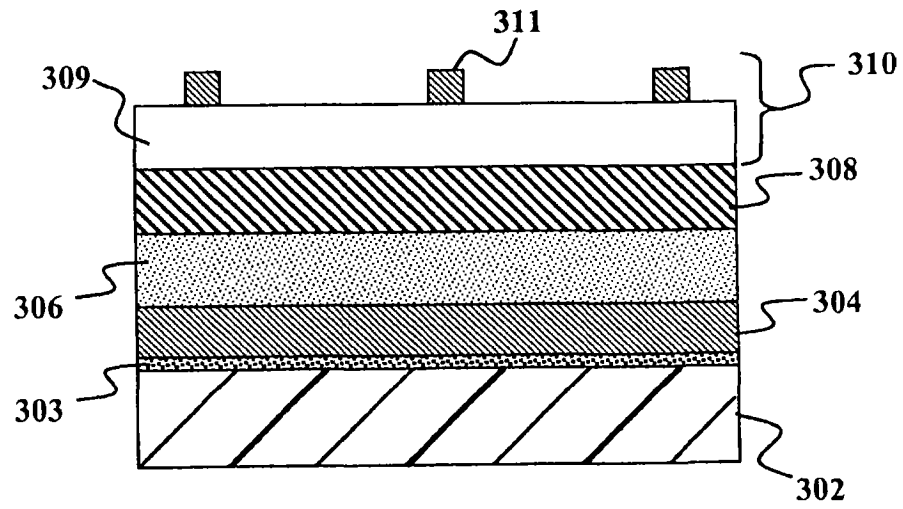
**300**

图 3

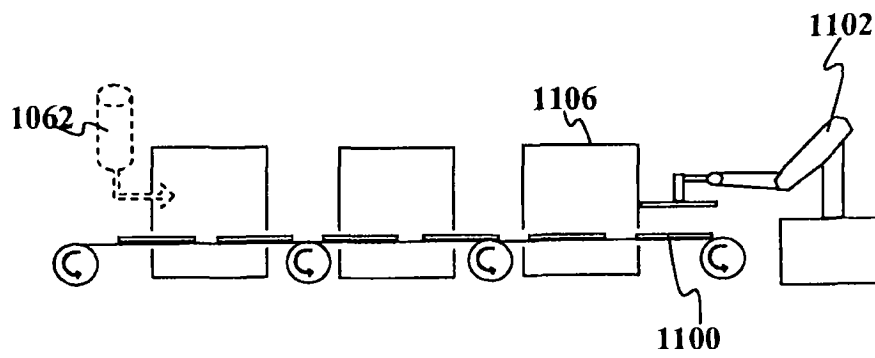


图 4A

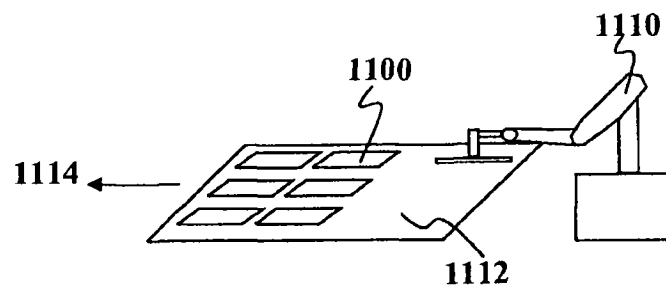


图 4B

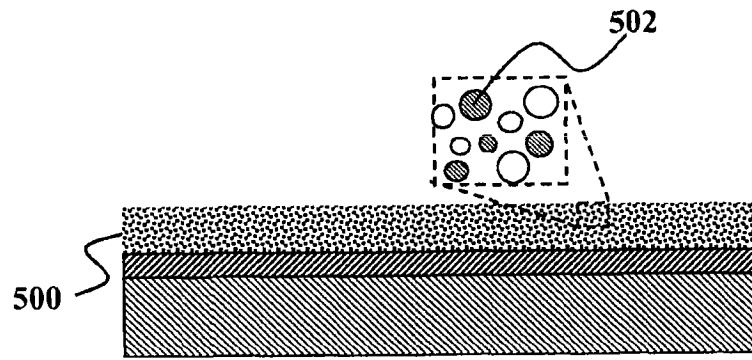


图 5

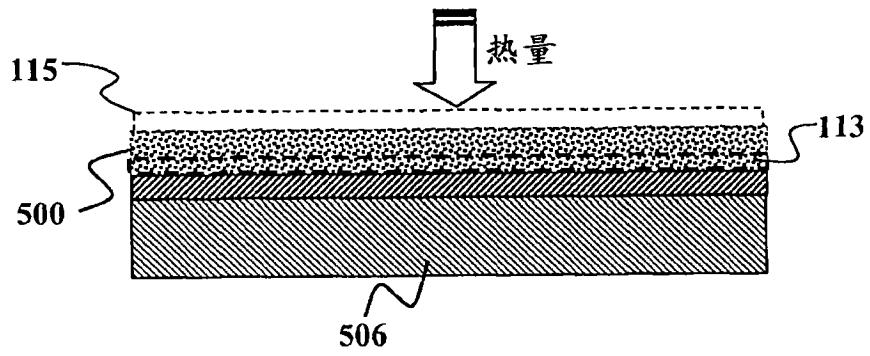


图 6

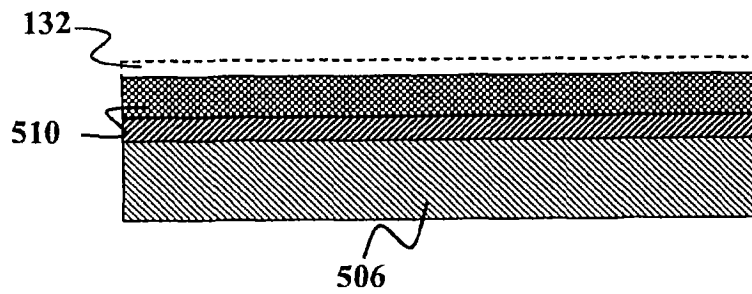


图 7

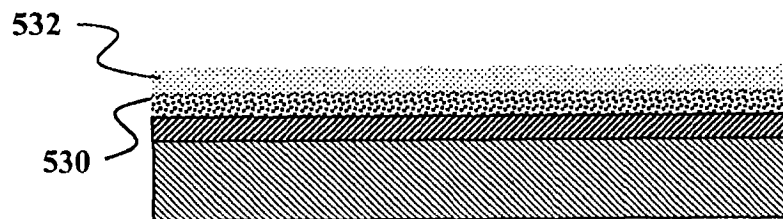


图 8

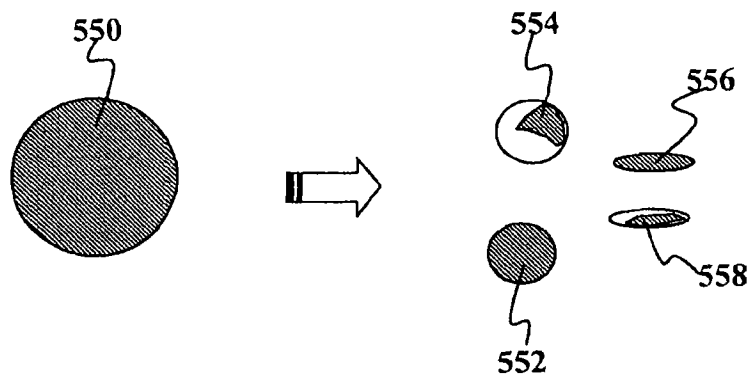


图 9