



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101589472 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200780050271. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 12. 03

H01L 31/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

60/869, 276 2006. 12. 08 US

US 4547622 A, 1985. 10. 15, 全文.

60/870, 827 2006. 12. 19 US

US 7064263 B2, 2006. 06. 20, 全文.

11/852, 980 2007. 09. 10 US

US 2006096635 A1, 2006. 05. 11, 说明书第

37-39 段, 第 50-58 段、附图 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

审查员 谢朝方

2009. 07. 22

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2007/086300 2007. 12. 03

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/127449 EN 2008. 10. 23

(73) 专利权人 索罗能源公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 Y·玛图斯 布林特·M·巴索

S·阿克苏

(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 申发振

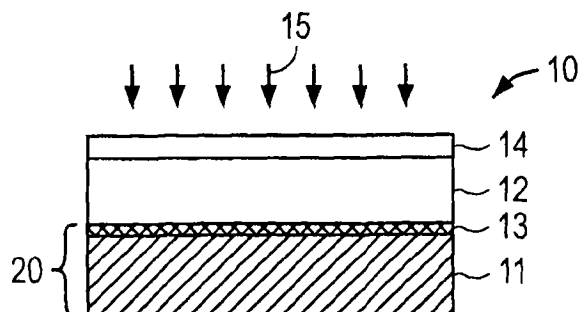
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 4 页

(54) 发明名称

形成用于太阳能电池的吸收层的多层结构及方法

(57) 摘要

一种通过使金属前体层与掺杂剂结构反应形成用于太阳能电池的掺杂 IBIIIA VIA 族吸收层的方法。在基底上淀积包括诸如 Cu、In、Ga 的 IB 族和 IIIA 族材料的金属前体层。在金属前体层上形成掺杂剂结构, 其中该掺杂剂结构包括一层或多层诸如 Se 层的 VIA 族材料层的与一层或多层诸如 Na 的掺杂剂材料层的叠层。



1. 一种形成用于太阳能电池的吸收层的多层结构,包括:

包括衬底层的基底;

形成在所述基底上的基本上为金属的前体层,所述基本上为金属的前体是指基本上由 IB 族材料和 IIIA 族材料构成的前体,其中所述基本上为金属的前体层包括至少一种 IB 族材料和至少一种 IIIA 族材料;以及

形成在所述基本上为金属的前体层上的掺杂剂结构,其中所述掺杂剂结构包括 IA 族材料和 VIA 族材料,并且所述 IA 族材料包括 Na、K 和 Li 中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 的多层结构,其中所述掺杂剂结构是包括 IA 族材料的含掺杂剂膜,所述含掺杂剂膜具有 2-100nm 的厚度。

3. 根据权利要求 1 的多层结构,其中所述掺杂剂结构是除 IA 族材料以外还包括 VIA 族材料的掺杂剂载体层,所述掺杂剂载体层具有 250-2600nm 的厚度。

4. 根据权利要求 1 的多层结构,其中所述掺杂剂结构是掺杂剂叠层,其包括形成在所述基本上为金属的前体层上的缓冲层和形成在所述缓冲层上的含掺杂剂膜,其中所述缓冲层包括 VIA 族材料且所述含掺杂剂膜包括 IA 族材料,所述缓冲层具有 50-500nm 的厚度,且所述含掺杂剂膜具有 2-100nm 的厚度。

5. 根据权利要求 1 的多层结构,其中所述掺杂剂结构是掺杂剂叠层,其包括形成在所述基本上为金属的前体层上的含掺杂剂膜和形成在所述含掺杂剂膜上的覆盖层,其中所述含掺杂剂膜包括 IA 族材料且所述覆盖层包括 VIA 族材料,所述含掺杂剂膜具有 2-100nm 的厚度,且所述覆盖层具有 200-2000nm 的厚度。

6. 根据权利要求 1 的多层结构,其中所述掺杂剂结构为掺杂剂叠层,其包括所述基本上为金属的前体层上的缓冲层、所述缓冲层上的含掺杂剂膜和形成在所述含掺杂剂膜上的覆盖层,其中所述缓冲层和所述覆盖层包括 VIA 族材料且所述含掺杂剂膜包括 IA 族材料,所述缓冲层具有 50-500nm 的厚度,所述含掺杂剂膜具有 2-100nm 的厚度,且所述覆盖层具有 200-2000nm 的厚度。

7. 根据权利要求 3-6 中任一权项的多层结构,其中所述 VIA 族材料是 Se。

8. 根据权利要求 1 的多层结构,其中所述基本上为金属的前体层包括至少 80% 的金属相,且所述至少一种 IB 族材料和至少一种 IIIA 族材料包括 Cu、In 和 Ga 金属。

9. 一种在基底上形成掺杂的 IBIIIAVIA 族吸收层的方法,包括以下步骤:

在所述基底上淀积包括至少一种 IB 族材料和至少一种 IIIA 族材料的基本上为金属的前体层,所述基本上为金属的前体是指基本上由 IB 族材料和 IIIA 族材料构成的前体;

在所述前体层上形成掺杂剂结构,所述掺杂剂结构包括具有 Na、K 和 Li 中至少之一和 VIA 族材料的掺杂剂材料;以及

使所述前体层与所述掺杂剂结构反应。

10. 根据权利要求 9 的方法,其中形成所述掺杂剂结构的步骤包括通过淀积掺杂剂材料在所述基本上为金属的前体层上形成含掺杂剂膜。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中形成所述掺杂剂结构的步骤还包括在形成所述含掺杂剂膜之前,在所述基本上为金属的前体层上淀积由 VIA 族材料构成的缓冲层。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中形成所述掺杂剂结构的步骤还包括在所述含掺杂剂膜上淀积由 VIA 族材料构成的覆盖层。

13. 根据权利要求 11 的方法,其中淀积所述缓冲层的步骤包括电镀所述 VIA 族材料。
14. 根据权利要求 10 的方法,其中形成所述掺杂剂结构的步骤还包括在所述含掺杂剂膜上淀积由 VIA 族材料构成的覆盖层。
15. 根据权利要求 10 的方法,其中淀积所述含掺杂剂膜的步骤包括浸渍涂覆所述掺杂剂材料。
16. 根据权利要求 9 的方法,其中形成所述掺杂剂结构的步骤包括通过共同淀积 VIA 族材料和掺杂剂材料在所述基本上为金属的前体层上形成掺杂剂载体层。
17. 根据权利要求 9 的方法,其中反应步骤包括在 450–550℃ 的温度范围的退火。
18. 根据权利要求 9 的方法,还包括在反应的同时提供包括 Se 和 S 中至少之一的气体环境。
19. 根据权利要求 9 的方法,其中所述至少一种 IB 族材料和至少一种 IIIA 族材料包括 Cu、In 和 Ga 金属。
20. 根据权利要求 9 的方法,其中淀积所述基本上为金属的前体层的步骤包括在所述基底上电镀所述至少一种 IB 族材料和至少一种 IIIA 族材料。

形成用于太阳能电池的吸收层的多层结构及方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2006 年 12 月 19 日提交的名称为“用于 I BIIIAVIA 族化合物层的掺杂技术”的美国临时申请 No. 60/870,827、2006 年 12 月 8 日提交的名称为“用于 I BIIIAVIA 族化合物层的掺杂方法”的美国临时申请 No. 60/869,276 以及 2007 年 9 月 10 日提交的 USSN. 11/852980 的优先权,在此引入其内容以作参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及制备用于光伏领域的掺杂半导体薄膜的方法。

背景技术

[0004] 太阳能电池是将太阳光直接转换成电能的光伏器件 (photovoltaic device)。大部分常用的太阳能电池材料是硅,其为单晶或多晶晶片的形式。但是,利用基于硅的太阳能电池产生电的成本高于通过其它传统方法产生电的成本。因此,早在 1970 年代起就致力于降低地球上应用的太阳能电池的成本。降低太阳能电池成本的一种方法是开发低成本薄膜生长技术,其可以在大面积衬底上淀积太阳能电池品质的吸收材料并利用高产出、低成本的方法制造这些器件。

[0005] 包括周期表中 IB 族 (Cu、Ag、Au)、IIIA 族 (B、Al、Ga、In、Tl) 和 VIA 族 (O、S、Se、Te、Po) 材料或元素的 I BIIIAVIA 族化合物半导体是用于薄膜太阳能电池结构的良好吸收材料。特别是,通常称为 CIGS 的 Cu、In、Ga、Se 和 S 或 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ 或 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_k$, 其中 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 且 k 约为 2,已经用在太阳能电池结构中,其输出转换效率约为 20%。在这组化合物中,包含 Ga 和 In 二者的化合物获得最好的效率,其中 Ga 的量为 15-25%。包括 IIIA 族元素 Al 和 / 或 VIA 族元素 Te 的吸收体也是可以的。因此,总而言之,包括: i) IB 族的 Cu, ii) IIIA 族的 In、Ga 和 Al 中至少一种,以及 iii) VIA 族的 S、Se 和 Te 中至少一种的化合物在太阳能电池应用中引起很大的兴趣。

[0006] 图 1 中示出了诸如 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga}, \text{Al})(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})_2$ 薄膜太阳能电池的常规 IBIIIAVIA 族化合物光伏电池的结构。器件 10 形成在包括衬底 11 和导电层 13 的基底 20 上,该衬底例如是玻璃片、金属片、绝缘箔或网、或者导电箔或网。吸收膜 12 生长在导电层 13 或接触层上,该吸收膜 12 包括 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga}, \text{Al})(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})_2$ 族中的材料,该接触层预先淀积在衬底 11 上并用作与器件的电欧姆接触。图 1 的太阳能电池结构中最常用的接触层或导电层 13 是钼 (Mo)。如果衬底本身是优选的导电材料,例如 Mo 箔,由于衬底 11 可以用作与器件的欧姆接触,因此可以不使用导电层 13。导电层 13 还可以用作金属箔反应时的扩散阻挡层。例如,包括诸如 Al、Ti、Ni、Cu 材料的金属箔可以用作提供阻挡层的衬底,例如在其上淀积 Mo 层时在 Se 或 S 气体中保护它们。阻挡层通常淀积在箔片的两侧以便很好地保护它。在生长吸收膜 12 之后,将诸如 CdS、ZnO 或 CdS/ZnO 叠层的透明层 14 形成在吸收膜上。辐射 15 通过透明层 14 进入器件。金属栅格 (未示出) 还可以淀积在透明层 14 上以便降低器件的有效串联电阻。吸收膜 12 的优选导电类型是 p 型,且透明层 14 的优选导电类型是 n 型。但是,也

可以使用 n 型吸收膜和 p 型窗口层。图 1 的优选器件结构称为“衬底型 (substrate-type)”结构。“也可以通过在诸如玻璃或透明聚合物箔片的透明覆板上淀积透明导电层,然后淀积 $\text{Cu(In, Ga, Al)(S, Se, Te)}_2$ 吸收膜,且最后通过导电层形成器件的欧姆接触来构造“覆板型 (superstrate-type)”结构。在这种覆板型结构中,光从透明覆板侧进入器件。可以使用各种材料和各种淀积方法提供图 1 所示的器件的各个层。应当注意,虽然铜铟镓硒的化学分子式通常写作 $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$,但是对于化合物来说更精确地分子式为 $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_k$,其中 k 通常约为 2 而不正好是 2。为了简化,我们将继续使用 2 作为 k 的值。还应当注意,化学分子式中的符号“Cu(X, Y)”是指 X 和 Y 从 ($X = 0\%$ 和 $Y = 100\%$) 到 ($X = 100\%$ 和 $Y = 0\%$) 的所有化学组成。例如, Cu(In, Ga) 是指从 CuIn 到 CuGa 的所有组成。类似地, $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$ 是指 Ga/(Ga+In) 摩尔比从 0 变化到 1 且 Se/(Se+S) 摩尔比从 0 变化到 1 的所有化合物族。

[0007] 用于太阳能电池制造的制造高质量 Cu(In, Ga)Se_2 膜的第一技术是在真空室中在加热的衬底上共同蒸发 Cu、In、Ga 和 Se。这是具有低材料利用和高设备成本的方法。

[0008] 生长用于太阳能电池应用的 $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$ 型化合物薄膜的另一技术是二阶工艺,其中首先在衬底上淀积 $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$ 材料的金属成分,然后在高温退火工艺中与 S 和 / 或 Se 反应。例如,对于 CuInSe_2 生长,首先在衬底上淀积 Cu 和 In 的薄层,然后将此层叠的前体层在提高的温度下与 Se 反应。如果反应气氛还包括硫,则可以生长 CuIn(S, Se)_2 。在前体层中添加 Ga,即使用 Cu/In/Ga 的叠层膜前体,可以生长 $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$ 吸收膜。

[0009] 在现有技术的方法中已经使用溅射和蒸发技术来淀积包括 IB 族和 IIIA 族成分前体叠层的层。例如,在生长 CuInSe_2 的情况下,依次在衬底上溅射淀积 Cu 和 In 层然后在升高的温度下在存在包括 Se 的气体中将叠层膜加热一段时间,通常超过约 30 分钟,如 U. S. 4, 798, 660 中所述的。更新的 U. S. 专利 6, 048, 442 公开了一种方法,包括在金属背电极层上溅射淀积包括 Cu-Ga 合金层和 In 层的叠层前体膜以形成 Cu-Ga/In 叠层,然后使该前体叠层膜与 Se 和 S 之一反应以形成吸收层。U. S. 专利 6092, 669 描述了用于制造这种吸收层的基于溅射的设备。

[0010] U. S. 专利 4, 581, 108 中所述的一种现有技术方法利用低成本电淀积法用于金属前体的制备。在该方法中,首先在覆盖有 Mo 的衬底上电淀积 Cu 层。然后,在此之后电淀积 In 层并在包括 Se 的反应气氛中加热所淀积的 Cu/In 叠层以获得 CIS。对用于 IBIIIAVIA 族化合物层的可能掺杂剂的在先研究已经表明诸如 Na、K 和 Li 的碱金属影响这种层的结构和电性能。具体地,CIGS 层中包含 Na 对它们的结构和电性能有利,并且在很好地控制其浓度的条件下有利于提高在这种层上制造的太阳能电池的转换效率。Na 对 CIGS 层的有利影响早在二十世纪九十年代就认识到了 (例如参见 J. Hedstrom 等的“ZnO/CdS/CIGS thin film solar cells with improved performance”, Proceedings of IEEE PV Specialists Conf., 1993, p. 364; M. Bodegard 等的“The influence of sodium on the grain structure of CIS films for PV applications”, Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1994 年 4 月, p1743; 以及 J. Holz 等的“The effect of substrate impurities on the electronic conductivity in CIS thin films”, Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1994 年 4 月, p1592。)。在 CIGS

中包含 Na 通过各种方法来实现。例如,如果 CIGS 膜生长在淀积在含 Na 的碱石灰玻璃衬底上的 Mo 接触层上,则将 Na 从衬底扩散到 CIGS 中。但是,这种方法难以控制,并且据称有赖于从衬底通过 Mo 接触层扩散了多少 Na 而造成 CIGS 层中的不均匀性。因此 Na 的掺杂量是 Mo 层特性的强函数,例如 Mo 层的晶粒尺寸、浸提结构、化学成分、厚度,等等。在另一方法(例如参见 US 专利 5,994,163 和 US 专利 5,626,688)中,以特定方式有意地将 Na 包含在 CIGS 中。在一种方法中,在碱石灰玻璃衬底上淀积扩散阻挡层以便阻止可能的 Na 从衬底扩散到吸收层。然后将 Mo 接触膜淀积在扩散阻挡层上。在 Mo 表面上形成包括 Na 的界面层。然后将 CIGS 膜生长在包含 Na 的界面层上。在生长周期期间,来自界面层的 Na 开始进入 CIGS 层并将其掺杂。因此,这种方法使用了如下结构,其中 Na 源位于所生长的 CIGS 层之下所生长的 CIGS 层与 Mo 接触之间的界面处。最常用的界面层材料是 NaF,在通过共同蒸发技术淀积 CIGS 层之前将 NaF 淀积在 Mo 表面上(例如,参见 Granath 等, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol :60, p :279(2000))。应当注意,用于限制 CIGS 的 Na 含量的 Na- 扩散阻挡层还在上述 M. Bodegard 等和 J. Holz 等的论文中公开。

[0011] US 专利 7,018,858 描述了一种制造 CIGS 层的方法,其中通过将背电极浸入包括碱金属的水溶液中在背电极(通常为 Mo)上形成碱性层,干燥该层,在碱性层上形成前体层并在硒气氛中热处理该前体。据称在 Mo 淀积上通过湿法处理工艺形成的碱性膜包含湿气,因此据称这样可以免除通过干法工艺形成的干燥膜所带来的困扰,例如从周围空气吸收湿气导致层的劣化和剥离。声称水合作用能够使碱性膜保持可以通过烘焙或干燥处理来调整的湿气。

[0012] 将 Na 提供到所生长的 CIGS 层的另一方法是在衬底上淀积掺 Na 的 Mo 层,在此步骤之后淀积未掺杂的 Mo 层并在未掺杂的 Mo 层上生长 CIGS 膜。在这种情况下,来自掺 Na 的 Mo 层的 Na 在高温生长期间扩散穿过未掺杂的 Mo 层并进入 CIGS 膜(J. Yun 等., *Proc. 4th World Con. PV Energy Conversion*, p. 509, IEEE, 2006)。在 Rudmann 等的最新公开中概述了在 CIGS 型吸收体中包括 Na 的各个策略(*ThinSolid Films*, vol. 480-481, p. 55, 2005)。这些方法分为两种主要方法:i) 在接触层上淀积含 Na 的界面膜,然后在含 Na 的界面膜上生长 CIGS,以及 ii) 在无 Na 基底上形成 CIGS 层,然后在 CIGS 化合物层上淀积含 Na 膜并高温退火以便将 Na 驱入已经形成的 CIGS 化合物层中。

发明内容

[0013] 本发明提供一种将一种或多种掺杂剂材料引入用于制造太阳能电池的吸收体中的工艺。在本发明工艺的第一阶段,制备基本上为金属的前体。该基本上为金属的前体形成材料层的叠层。在第二阶段,在该基本上为金属的前体上通过形成掺杂剂结构来形成预吸收体结构,其包括具有或不具有其它材料层的掺杂剂材料的至少一层或多层。在第三阶段,退火该预吸收体结构形成掺杂的吸收体。

[0014] 因此,在本发明的一方面中,提供用于形成太阳能电池的掺杂吸收体的多层结构。多层结构包括含有衬底层的基底,形成在基底上基本上为金属的前体层,以及包括形成在基本上为金属的前体层上的掺杂剂材料的掺杂剂结构。基本上为金属的前体层包括 IB 和 IIIA 族元素,而掺杂剂结构包括 VIA 族元素。掺杂剂结构包括掺杂剂材料的层或掺杂剂载体层或掺杂剂叠层。掺杂剂叠层包括以预定顺序层叠的一层或多层掺杂剂材料和 VIA 族元

素的一层或多层。在本发明的另一方面,提供一种在基底上形成掺杂 IBIIIAVIA 族吸收层的方法。该方法包括:在基底上淀积基本上为金属的前体层,在前体层上形成掺杂剂结构,前体层与掺杂剂结构反应形成吸收层。因此,基本上为金属的前体层包括 IB 族和 IIIA 族的材料,且掺杂剂结构包括 VIA 族材料和选自 Na、K 和 Li 构成的组的掺杂剂材料。

附图说明

- [0015] 图 1 是采用 IBIIIAVIA 族吸收层的太阳能电池的示意性截面图;
- [0016] 图 2A 是本发明包括形成在前体层上的掺杂剂层的预吸收体结构的示意图;图 2B 是图 2A 所示的预吸收体结构在反应后形成的吸收层的示意图;
- [0017] 图 3A 是本发明包括形成在前体层上的掺杂剂叠层的预吸收体结构的示意图;
- [0018] 图 3B 是图 3A 所示的预吸收体结构在反应后形成的吸收层的示意图;
- [0019] 图 4A 是本发明包括形成在前体层上的掺杂剂叠层的预吸收体结构的示意图;
- [0020] 图 4B 是图 4A 所示的预吸收体结构在反应后形成的吸收层的示意图;
- [0021] 图 5A 是本发明包括形成在前体层上的掺杂剂叠层的预吸收体结构的示意图;
- [0022] 图 5B 是图 5A 所示的预吸收体结构在反应后形成的吸收层的示意图;
- [0023] 图 6A 是本发明包括形成在前体层上的掺杂剂载体层的预吸收体结构的示意图;
- [0024] 图 6B 是图 6A 所示的预吸收体结构在反应后形成的吸收层的示意图;
- [0025] 图 7 是使用本发明的实施例制造的太阳能电池的示意图;
- [0026] 图 8A 示出了形成在根据本发明一个实施例所掺杂的 CIGS 吸收层上的太阳能电池的 I-V 特性;
- [0027] 图 8B 示出了形成在未掺杂 CIGS 吸收层上的太阳能电池的 I-V 特性;
- [0028] 图 9A 是示出使用本发明实施例形成的 CIGS 吸收体的表面的 SEM 图片;
- [0029] 图 9B 是示出使用本发明实施例形成的 CIGS 吸收体的表面的 SEM 图片。

具体实施方式

[0030] 本发明提供一种将一种或多种掺杂剂材料引入前体层以制造用于太阳能电池的吸收层的工艺。本发明的工艺一般包括三个阶段。在本发明工艺的第一阶段首先制备诸如前体层的初始结构。前体层可以形成包括材料层的叠层。在本发明的第二阶段,在前体层上形成第二结构或掺杂剂结构,其包括具有或不具有其它材料层的掺杂剂材料的至少一层或多层。初始和第二结构一起形成预吸收体结构或预吸收体叠层。并且,在第三阶段,退火预吸收体结构以形成掺杂的吸收层,或者先前通常所说的掺杂化合物层。

[0031] 虽然下面将通过用于太阳能电池吸收体的掺杂 IBIIIAVIA 族化合物层的工艺来阐述本发明,但相同的原理可以用于掺杂任何其它层以制造吸收体或任何其它用途的器件。因此,示例性的掺杂剂材料可以优选为用在半导体工业中的诸如 Na、K、Li 的 IA 族材料、IIA 族材料或 VA 材料或任何其它可能的掺杂剂材料。在下面的实施例中,所使用的前体层或前体叠层可以优选为基本上为金属的前体叠层或层。应当注意,“基本上为金属的前体”是指基本上由诸如 Cu 的 IB 族材料和诸如 Ga、In 的 IIIA 族材料构成的前体。例如基本上为金属的前体包括一种或多种金属相,其包括单质 (elemental) 金属层和 / 或诸如 Cu、In 和 Ga 的金属混合物和 / 或它们的合金,例如 Cu-Ga 二元合金、Cu-In 二元合金、Ga-In 二

元合金以及 Cu-Ga-In 三元合金。如果没有诸如 Se 的 VIA 族元素包含在前体的成分中,这些金属和合金可以形成约 100% 的金属前体相。前体可以额外包括诸如 Se 的 VIA 族材料,但是,在这种情况下 VIA 族/(IB 族+IIIA) 的摩尔比应当小于约 0.5,优选小于约 0.2,即,IB 族和/或 IIIB 族材料不应当全部与 VIA 族材料反应。在完全反应且形成的 IBIIIAVIA 族化合物中这个比例通常等于或大于 1。在上述给出的示例性摩尔比中,具有 0.5 摩尔比的前体层相当于 50% 的金属和 50% 的非金属(例如 Se)相。在这方面,具有 0.2 摩尔比的前体层包括 80% 的金属相和诸如非金属 Se 相的 20% 的非金属相。现在将结合附图 2A-6B 描述本发明的各个实施例。在下面的图中,代表各个实施例的多层结构的各个示意图以侧面或截面图的方式阐释。各层的尺寸是示例性的且不是按比例画出的。

[0032] 如图 2A 所示,在一个实施例中,本发明的多层叠层 100 包括形成在包括衬底 106 和接触层 108 的基底 104 上的预吸收体结构 102。预吸收体结构 102 包括前体层 110 和掺杂剂结构 112,该掺杂剂结构本质上包括形成在前体层 110 顶部上的含掺杂剂膜。含掺杂剂膜 112 可以是 2-100nm 厚,优选为 5-20nm 厚。在本实施例中,前体层 110 可以包括至少一种 IB 族材料和至少一种 IIIA 族材料,其淀积在无掺杂剂的基底 104 上形成实质上的金属前体层。然后将至少一种含掺杂剂膜 112 淀积在金属前体层 110 上以完成预吸收体结构 102,其是“金属前体/含掺杂剂膜”的叠层。如图 2B 所示,一旦完成,可选地在存在 VIA 族材料物质的额外气体的情况下加热多层叠层 100,以便将预吸收体结构 102 转化成包括掺杂的 IBIIIAVIA 半导体层的吸收层 120。在此反应阶段,可以将多层叠层 100 在 400-600℃ 的温度范围内退火约 5-60 分钟时间段,优选 10-30 分钟。或者,在另一实施例中,前体层 110 可以包括至少一种 IB 族材料、至少一种 IIIA 族材料和至少一种 VIA 族材料,其淀积在无掺杂剂的基底 104 上。如上所述进行其它工艺以形成图 2B 所示的掺杂的 IBIIIAVIA 族半导体层 120。在此反应阶段,将多层叠层 100 在 400-600℃ 的温度范围内退火约 5-60 分钟时间段,优选 10-30 分钟。

[0033] 如图 3A 所示,在另一实施例中,本发明的多层叠层 200 包括形成在包括衬底 206 和接触层 208 的基底 204 上的预吸收体结构 202。预吸收体结构 202 包括前体层 210 和掺杂剂结构 211,在本实施例中掺杂剂结构 211 本质上是包括第一和第二层 212 和 214 的掺杂剂叠层,其分别形成在前体层 210 的顶部上。由此,第一层 212 是包括诸如 Na、K 或 Li 的 IA 族材料、IIA 族材料或 VA 族材料的含掺杂剂膜。作为第一层 212 的覆盖层的第二层 214 包括诸如 Se 的 VIA 族材料。含掺杂剂膜 212 可以为 2-100nm 厚,优选 5-20nm 厚。覆盖层 214 可以为 200-2000nm 厚,优选 500-1500nm 厚。在本实施例中,前体层 210 可以包括至少一种 IB 族材料和至少一种 IIIA 族材料,其淀积在无掺杂剂的基底 204 上形成实质上的金属前体层。然后将至少一层第一层 212 或含掺杂剂膜淀积在金属前体层 210 上形成“金属前体/含掺杂剂膜”的叠层。随后,将可包括 VIA 族材料的至少一层第二层 214 或覆盖层淀积在含掺杂剂膜 212 上以完成预吸收体结构 202,其为“金属前体/含掺杂剂膜/VIA 族材料层”的叠层。如图 3B 所示,加热多层叠层 200 以便将预吸收体结构 202 转化成包括掺杂的 IBIIIAVIA 族半导体层的吸收层 220。可以在加热期间提供额外的 VIA 族材料物质。在此反应阶段,可以将多层叠层 200 在 400-600℃ 的温度范围内退火约 5-60 分钟的时间段,优选 10-30 分钟。

[0034] 如图 4A 所示,在另一实施例中,本发明的多层叠层 300 包括形成在包括衬底 306

和接触层 308 的基底 304 上的预吸收体结构 302。预吸收体结构 302 包括前体层 310 和掺杂剂结构 311, 在本实施例中掺杂剂结构 311 本质上是包括第一和第二层 312 和 314 的掺杂剂叠层, 其分别形成在前体层 310 的顶部上。由此, 第一层 312 包括 VIA 族材料, 其本质上用作第二层 314 的缓冲层。第二层 314 是包括诸如 Na、K 或 Li 的 IA 族材料、IIA 族材料或 VA 族材料的含掺杂剂膜。缓冲层 312 可以是 50-500nm 厚, 优选 100-300nm 厚。含掺杂剂膜 314 可以为 2-100nm 厚, 优选 5-20nm 厚。在本实施例中, 前体层 310 可以包括至少一种 IB 族材料和至少一种 IIIA 族材料, 其淀积在无掺杂剂的基底 204 上形成实质上的金属前体层。将包括至少一层 VIA 族材料的第一层 312 或缓冲层淀积在金属前体层 310 上形成“金属前体 / VIA 族材料层”的叠层。随后, 将包括含掺杂剂膜的至少一层第二层 314 淀积在 VIA 族材料层上以完成预吸收体结构 302, 其为“金属前体 / VIA 族材料层 / 含掺杂剂膜”的叠层。如图 4B 所示, 加热多层叠层 300 以便将预吸收体结构 302 转化成包括掺杂的 IBIIIAVIA 族半导体层的吸收层 320。在加热期间可以存在额外的 VIA 族材料物质。在此反应阶段, 可以将多层叠层 300 在 400-600°C 的温度范围内退火约 5-60 分钟时间段, 优选 10-30 分钟。

[0035] 如图 5A 所示, 在另一实施例中, 本发明的多层叠层 400 包括形成在包括衬底 406 和接触层 408 的基底 404 上的预吸收体结构 402。预吸收体结构 402 包括前体层 410 和掺杂剂结构 411, 在本实施例中掺杂剂结构 411 本质上是包括第一、第二和第三层 412、414 和 416 的掺杂剂叠层, 其分别形成在前体层 410 的顶部上。由此, 第一和第三层 412 和 416 包括 VIA 族材料, 其本质上分别用作第二层的缓冲层和覆盖层。作为夹在第一和第三层之间的含掺杂剂膜的第二层 414 包括诸如 Na、K 或 Li 的 IA 族材料、IIA 族材料或 VA 族材料。缓冲层 412 可以是 50-500nm 厚, 优选 100-300nm 厚。含掺杂剂膜 414 可以为 2-100nm 厚, 优选 5-20nm 厚。覆盖层 416 可以为 200-2000nm 厚, 优选 500-1500nm 厚。在本实施例中, 前体层 410 可以包括至少一种 IB 族材料和至少一种 IIIA 族材料, 其淀积在无掺杂剂的基底 404 上形成实质上的金属前体层。然后, 将可以包括 VIA 族材料的至少一层第一层 412 或缓冲层淀积在金属前体层上形成“金属前体 / VIA 族材料层”的叠层。在下面的步骤中, 然后将至少一层第二层 414 或含掺杂剂膜淀积在 VIA 族材料层上形成“金属前体 / VIA 族材料层 / 含掺杂剂膜”的叠层。最后将可以包括 VIA 族材料的至少一层第三层 416 或覆盖层淀积在含掺杂剂膜 414 上以完成预吸收体结构 402, 其为“金属前体 / VIA 族材料层 / 含掺杂剂膜 / VIA 材料层”的叠层。如图 5B 所示, 加热多层叠层 400 以便将预吸收体结构 402 转化成包括掺杂的 IBIIIAVIA 族半导体层的吸收层 420。在加热期间可以存在额外的 VIA 族材料物质。在本实施例中, 虽然掺杂剂叠层示例性地具有三层, 但可以使用具有大于三层的叠层, 并且至少一层是含掺杂剂膜。在此反应阶段, 可以将多层叠层 400 在 400-600°C 的温度范围内退火约 5-60 分钟时间段, 优选 10-30 分钟。如图 6A 所示, 在一实施例中, 本发明的多层叠层 500 包括形成在包括衬底 506 和接触层 508 的基底 504 上的预吸收体结构 502。预吸收体结构 502 包括前体层 510 和掺杂剂结构 512, 掺杂剂结构 512 本质上是掺杂剂载体层, 其包括形成在前体层 510 顶部上的掺杂 VIA 族材料层。在掺杂剂载体层 512 中, 掺杂剂物质保持在 VI 族材料混合物 (material matrix) 中。掺杂剂载体层 512 可以为 250-2600nm 厚, 优选 600-1800nm 厚。在本实施例中, 前体层 510 可以包括至少一种 IB 族材料和至少一种 IIIA 族材料, 其淀积在无掺杂剂的基底上形成实质上的金属前体层。然后与至少一层 VIA 族材料层一起将至少一种掺杂剂淀积在金属前体层上形成“金属前体 / 含掺杂剂 VIA

族材料层”的叠层。如图 6B 所示,然后加热多层叠层 500 以便将预吸收体结构 502 转化成包括掺杂的 IBIII AVIA 族半导体层的吸收层 520。在加热期间可以存在额外的 VIA 族材料物质。在此反应阶段,可以将多层叠层 500 在 400–600℃ 的温度范围内退火约 5–60 分钟时间段,优选 10–30 分钟。图 7 示出了通过进一步处理上述任一种吸收层形成的太阳能电池 600,例如,吸收层为图 2B 所示的吸收层 120。可以使用本领域已知的材料和方法将太阳能电池制造在本发明的吸收层上。例如可以使用化学浸渍法在吸收层 120 的表面上淀积薄的 CdS 层 602。可以使用 MOCVD 或溅射技术在 CdS 层上淀积 ZnO 的透明窗口 604。在 ZnO 上可选地淀积金属指状图形(未示出)以完成太阳能电池。

[0036] 虽然可以采用通过诸如溅射、蒸发、喷墨淀积等各种技术形成的金属前体层和 VIA 族材料层来实现本发明,但特别适合的是湿法淀积技术,例如电淀积和无电淀积。应当注意,诸如 NaF、NaCl、Na₂S、Na₂Se 等的含掺杂剂层不是导体。进一步地,它们大部分溶于电淀积和无电淀积池中所用的溶剂(例如水或有机液体)或电解液。因此,通过在基底上淀积含掺杂剂膜并在含掺杂剂膜上生长 IBIII AVIA 族层而将掺杂剂引入 IBIII AVIA 族层中的现有技术的方法存在问题。例如,如果将电镀用于 IBIII AVIA 族层的淀积或用于 IB 族材料、IIIA 族材料或 VIA 族材料的淀积,由于含掺杂剂膜具有非常低的导电性,因此不可能在含掺杂剂膜上进行这种淀积。此外,如前所述,含掺杂剂膜会溶解在电镀电解液中。对于无电淀积技术来说,含掺杂剂膜溶解在无电淀积池中也存在问题。作为示例,本发明下面的描述将采用利用电淀积形成掺杂的 Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 或 CIGS(S) 预吸收层或化合物层的方法。如前所述还可以利用其它淀积技术。

[0037] 示例 1

[0038] 前体层可以包括形成在彼此顶部上的一层以上的材料层。前体层可以通过材料的层叠来形成,例如,通过将 Cu、In 和 Ga 金属层电镀到基底上。基底可以包括衬底和导电层或接触层。接触层的表面优选包括 Ru、Os 和 Ir 至少之一。如此制备的前体叠层可以包括至少一层 Cu、In 和 Ga。前体叠层还可以包括 Cu、In 和 Ga 金属物质的合金和混合物以及由此自然形成的金属。示例性前体层可以是 Cu/Ga/Cu/In 叠层。Cu、In 和 Ga 的厚度可以根据吸收层即 CIGS(S) 层的期望的最终成分来选择。

[0039] 一旦制备了金属前体叠层,就在前体叠层上形成包括含掺杂剂膜的掺杂剂结构。由此,将诸如 NaF 的含掺杂剂膜淀积在前体叠层或层上且由此形成的预吸收体结构可以在含 Se 和 / 或 S 的气氛中退火以形成掺杂的吸收层(CIGS(S) 层)。含掺杂剂膜的厚度通常可以在 5–100nm 范围内,其依赖于前体叠层的总厚度。期望掺杂剂量在最终 CIGS(S) 层中为 0.01–1% 原子。可以使用各种技术淀积含掺杂剂膜,例如蒸发、溅射和湿法淀积工艺。湿法淀积方法包括在前体叠层上喷射含掺杂剂的溶液(例如 NaF 的乙醇或水溶液),将前体叠层浸入含掺杂剂的溶液中,或将含掺杂剂的溶液印制或刮涂(doctor blading)在前体叠层上,然后干燥。

[0040] 示例 2

[0041] 金属前体叠层可以通过将 Cu、In 和 Ga 电镀在基底上形成。基底可以包括衬底和导电层或接触层。接触层的表面优选包括 Ru、Os 和 Ir 中的至少一种。前体叠层可以包括至少一层 Cu、In 和 Ga。前体叠层还可以包括 Cu、In 和 Ga 物质的合金或混合物。示例性前体叠层是 Cu/Ga/Cu/In 叠层。Cu、In 和 Ga 的厚度可以根据期望的吸收层(CIGS(S) 层)的

最终成分来选择。

[0042] 一旦制备了前体叠层,就在前体叠层上形成包括掺杂剂叠层的掺杂剂结构。掺杂剂叠层包括含掺杂剂膜和含该掺杂剂膜的覆盖层。由此,可以在金属前体叠层上淀积诸如 NaF 的含掺杂剂膜并在含掺杂剂膜上淀积至少一层包括 VIA 族材料(例如 Se)的覆盖层。然后对预吸收体结构进行退火以形成掺杂的吸收层(CIGS(S)层)。在退火期间可以存在额外的 VIA 族气体物质,例如 Se 和 / 或 S 蒸气 H_2Se 和 / 或 H_2S 。含掺杂剂膜的厚度通常可以在 5-100nm 范围内,其依赖于前体叠层的总厚度。期望的是在最终的吸收层中掺杂剂量为 0.01-1% 原子。可以使用各种技术淀积含掺杂剂膜,例如蒸发、溅射和湿法淀积方法。湿法淀积方法包括在前体叠层上喷射含掺杂剂的溶液(例如 NaF 的乙醇或水溶液),将前体叠层浸入含掺杂剂的溶液中,或将含掺杂剂的溶液印制或刮涂(doctor blading)在前体叠层上,然后干燥。可以通过各种技术淀积包括诸如 Se 的 VIA 族材料的覆盖层,例如物理气相淀积、电淀积、无电淀积、喷墨淀积,等等。覆盖层的厚度可以在 200-2000nm 范围内,其依赖于前体叠层的初始厚度。

[0043] 示例 3

[0044] 金属前体叠层可以通过将 Cu、In 和 Ga 层电镀在基底上形成。基底可以包括衬底和导电层或接触层。接触层的表面优选包括 Ru、Os 和 Ir 中的至少一种。金属前体叠层可以包括至少一层 Cu、In 和 Ga。前体叠层还可以包括 Cu、In 和 Ga 物质的合金或混合物。示例性前体叠层是 Cu/Ga/Cu/In 叠层。Cu、In 和 Ga 的厚度可以根据期望的吸收层(CIGS(S)层)的最终成分来选择。

[0045] 一旦制备了前体叠层,就在前体叠层上形成包括掺杂剂叠层的掺杂剂结构。掺杂剂叠层包括用于含掺杂剂膜的缓冲层和含掺杂剂膜。由此,可以在金属前体叠层上淀积包括 VIA 族材料(例如 Se)的缓冲层并在 VIA 族材料层上淀积诸如 NaF 的含掺杂剂膜。然后对预吸收体结构进行退火以形成掺杂的吸收层(CIGS(S)层)。在退火期间可以存在额外的 VIA 族气体物质,例如 Se 和 / 或 S 蒸气 H_2Se 和 / 或 H_2S 。缓冲层的厚度可以在 50-500nm 范围内。含掺杂剂膜的厚度通常可以在 5-100nm 范围内,其依赖于前体叠层的总厚度。期望的是在最终的吸收层中掺杂剂量为 0.01-1% 原子。可以使用各种技术淀积含掺杂剂膜,例如蒸发、溅射和湿法淀积方法。湿法淀积方法包括在前体叠层上喷射含掺杂剂的溶液(例如 NaF 的乙醇或水溶液),将前体叠层浸入含掺杂剂的溶液中,或将含掺杂剂的溶液印制或刮涂(doctorblading)在前体叠层上,然后干燥。可以通过各种技术淀积包括诸如 Se 的 VIA 族材料的缓冲层,例如物理气相淀积、电淀积、无电淀积、喷墨淀积,等等。应当注意,在本方法中掺杂剂并不直接接触前体叠层的表面。替代地,作为“前体叠层 / VIA 族材料缓冲层 / 含掺杂剂膜”结构(参见图 4A)被加热形成吸收层(CIGS(S)化合物)(参见图 4B),掺杂剂首先与缓冲层内的 VIA 族材料层混合,然后被包含到所形成的吸收层中。在这方面,VIA 族材料层用作掺杂剂源,例如 Na。

[0046] 示例 4

[0047] 金属前体叠层可以通过将 Cu、In 和 Ga 电镀在基底上形成。基底可以包括衬底和导电层或接触层。接触层的表面优选包括 Ru、Os 和 Ir 中的至少一种。前体叠层可以包括至少一层 Cu、In 和 Ga。前体叠层还可以包括 Cu、In 和 Ga 物质的合金或混合物。示例性前体叠层是 Cu/Ga/Cu/In 叠层。Cu、In 和 Ga 层的厚度可以根据期望的吸收层(CIGS 层)的

最终成分来选择。

[0048] 一旦制备了前体叠层,就在前体叠层上形成包括掺杂剂载体层的掺杂剂结构。由此,可以在金属前体叠层上淀积包括诸如 Na 的掺杂剂的 VIA 族材料层(例如 Se 层)。然后对由此形成的预吸收体结构进行退火以形成掺杂的吸收层。在退火期间可以存在额外的 VIA 族气体物质,例如 Se 和 / 或 S 蒸气 H_2Se 和 / 或 H_2S 。在一个实施例中,为了形成掺杂剂载体层,可以通过诸如物理气相淀积、电淀积、无电淀积、喷墨淀积等的各种技术在前体叠层上淀积诸如 Se 层的 VIA 族材料层。在用于淀积 Se 的电淀积和无电淀积技术中,将诸如 Na 的掺杂剂引入电淀积池中,使其随着 Se 被载到前体叠层上。对于喷墨淀积,可以将掺杂剂与 VIA 族材料一起包含在墨液分子(formulation)中。对于物理气相淀积,在低温(通常为室温)下将掺杂剂与 VIA 族材料共同淀积在金属前体叠层上,以便在淀积 VIA 材料期间使前体叠层和 VIA 族材料之间基本没有反应。

[0049] 如上所述,还可以通过在前体上形成掺杂剂结构中的“VIA 族材料 / 含掺杂剂膜”中的一层或多层将掺杂剂包含在 VIA 族材料层中。例如,可以形成诸如“基底 / 金属前体叠层 / VIA 族材料缓冲层 / 含掺杂剂膜 / VIA 族材料覆盖层”的多层结构,然后如上所述进行反应。在本示例中,“VIA 族材料 / 含掺杂剂膜 / VIA 族材料”的掺杂剂叠层用作所生长的吸收层(CIGS(S) 化合物层)的掺杂剂源,掺杂剂例如是 Na。与示例 3 中相同,在退火步骤期间,为了形成吸收层,掺杂剂首先与 VIA 族材料混合然后被包含到所形成的吸收层中。在所有上述示例中,衬底可以是柔性金属衬底,例如具有约 25-125 微米、优选为 50-75 微米的厚度的钢网衬底。类似地,接触层(Ru、Os 或 Ir)可以为 200-1000nm 厚,优选 300-500nm 厚。以上给出的前体层或叠层可以具有 400-1000nm 范围内的厚度,优选 500-700nm。

[0050] 图 8A 示出了在使用上述示例 2 给出的一般方法制备的吸收层(CIGS 层)上制造的太阳能电池的 I-V 特性。在这种情况下含掺杂剂膜为淀积在电淀积金属前体叠层上的 10nm 厚的 NaF 膜,该电淀积金属前体叠层包括 Cu、In、Ga,其中 Cu/(In+Ga) 的摩尔比约为 0.8 且 Ga/(Ga+In) 的摩尔比约为 0.3。1.5 微米厚的 Se 层淀积在 NaF 膜并使用快速热处理将该物质在 500°C 反应 15 分钟。通过化学浸渍法淀积 0.1 微米厚的 CdS 层,然后淀积 ZnO 窗口和 Al 指状图形,在吸收层上制造太阳能电池。图 8A 所示器件的效率为 8.6%。图 8B 的 I-V 特性是在另一吸收层(CIGS 层)上制造的器件的,该吸收层使用与上述基本相同的工序生长,只是在这种情况下不采用 NaF 膜。图 8B 所示器件的效率仅为 1.92%。这些结果证明了用于掺杂 IBIIIAVIA 族吸收层的本技术的有效性。

[0051] 在包括 Cu、In 和 Ga 层的金属前体叠层表面上或在包括 Cu、In、Ga 和诸如 Se 层的 VIA 族材料层的前体叠层表面上淀积含掺杂剂膜的一种方法是湿法淀积技术,其中掺杂剂处于溶液中并将其以薄掺杂剂膜的形式淀积在表面上。此方法的目的在于使用湿法工艺淀积在干燥之后不含水的掺杂剂层。为了这个目的,优选的是使用相对不吸水的材料作为含掺杂剂的材料。例如,将 NaF 溶解在水中(100 克水中 4 克)。因此,可以制备 NaF 的水溶液并提供到表面。在干燥后,由于不同于诸如 Na_2SeO_4 、 Na_2S 等的一些其它钠盐,NaF 不会形成含水物质,因此,可以在表面上获得不含水的 NaF 层。获得基本无水的含掺杂剂膜的另一方法是使用有机溶剂取代水以便制备含掺杂剂的溶液。例如将诸如叠氮化钠、溴化钠、氯化钠、四氟硼酸钠的材料在乙醇中溶解为各种浓度。因此,可以将这些材料溶解于诸如乙醇的有机溶剂中然后淀积在表面上。一旦将有机溶剂蒸发掉,就留下基本无水的含掺杂剂膜

层。获得基本无水或不含水的含掺杂剂膜的另一方法包括使用不溶解含掺杂剂的材料溶剂制备含掺杂剂材料的墨液或浆料。例如,诸如 NaF、溴化钠、碘化钠、碳酸钠、硫化钠等的材料不溶解于乙醇中。由此,这些含掺杂剂材料的纳米尺寸的颗粒可被分散在乙醇中形成墨液,然后将墨液淀积在表面上,以便在将乙醇蒸发掉之后在表面上形成含掺杂剂材料颗粒的层。这种悬漂液的颗粒尺寸优选在 1-20nm 范围内以便能够获得具有 2-50nm 厚度的薄含掺杂剂膜。

[0052] 如通过以上示例所描述的,有几种方法在前体叠层上形成掺杂剂结构。在第一种情况下,可以在包括 Cu、In 和 Ga 层的前体叠层上形成含掺杂剂膜且然后在含掺杂剂膜上形成 Se 或 VIA 族材料的覆盖层,如图 3A 所示。或者,可以先在包括 Cu、In 和 Ga 层的前体叠层上淀积 Se 层作为缓冲层,然后在 Se 层上淀积含掺杂剂膜,如图 4A 所示。并且,在此之后可以在含掺杂剂膜上淀积另一 Se 层或覆盖层,如图 5A 所示。在所有这三种情况下,将由此获得的预吸收体结构随后在升高的温度下(通常在 400-600℃ 范围内)热处理,以形成掺杂的 Cu(In,Ga)Se₂ 吸收层,如图 3B、4B 和 5B 所示。在此退火步骤期间可以提供额外的 VIA 族材料,例如 Se。如果还将 S 引入到反应气氛中则可以获得 Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 吸收层。以上第一种情况和其它两种情况之间的差别在于含掺杂剂膜在整个掺杂剂结构中的位置。在一种情况下含掺杂剂膜与前体叠层的金属成分(In 和 / 或 Cu 和 / 或 Ga) 物理接触并在温度升高时开始与这些成分反应 / 相互作用,如图 3A 所示。在其它情况下,掺杂剂仅与 VIA 族材料(例如 Se) 层接触,如图 4A 和 5A 所示。因此,当将该结构加热时,掺杂剂首先扩散到 Se 层中并与 Se 层混合,特别是在约 250℃ 下 Se 层熔化时。然后当前体叠层也与 Se 反应时掺杂剂与金属前体叠层相互作用并扩散到金属前体叠层中。虽然在两种掺杂剂结构方式中看到了诸如碱金属的掺杂剂的有益效果,但对于使用以下掺杂剂结构制备的膜层来说获得了更好的 CIGS(S) 吸收层,在该掺杂剂结构中将含掺杂剂膜淀积在 Se 层的顶部或将掺杂剂包含在 Se 层中,即在含掺杂剂膜和金属前体之间存在 VIA 族材料的缓冲层,如图 4A 和 5A 所示。图 3A 所示的掺杂剂结构包括直接淀积在前体叠层上的含掺杂剂膜和然后形成的 Se 层,其在退火步骤之后形成在所获得的 CIGS(S) 吸收层表面上显示出更高密度的富 -In 结节(nodule)。结节是不均匀的,其不利地影响用于大面积太阳能电池制造的工艺的效率 and 产量。

[0053] 图 9A 和 9B 示出了两个 CIGS 吸收层表面的扫描电子显微镜(SEM) 图片。图 9A 所示的吸收层通过以下方法获得:i) 电镀金属 Cu、In 和 Ga 层以在基底上形成金属前体叠层, ii) 在金属前体叠层上蒸发 5nm 厚的 NaF 层, iii) 在 NaF 层上蒸发 1.4 微米厚的 Se 膜作为覆盖层,由此形成预吸收体叠层,以及 iv) 在 500℃ 下使吸收体叠层反应 20 分钟以形成吸收层。另一方面,图 9B 所示的吸收层通过以下方法获得:i) 在基底上电镀金属 Cu、In 和 Ga 层以形成金属前体, ii) 在金属前体上蒸发 100nm 厚的 Se 层间层,作为缓冲层, iii) 在 Se 缓冲层上蒸发 5nm 厚的 NaF 层, iv) 在 NaF 层上蒸发 1.4 微米厚的 Se 膜作为覆盖层,由此形成预吸收体叠层,以及 v) 在 500℃ 下使吸收体叠层反应 20 分钟以形成吸收层。由这两幅图片可以看出图 9A 中的结节(白色形态)在图 9B 中被去除了。对于制造在诸如图 9B 所示的吸收膜上的太阳能电池来说,这反应在 10% 以上的器件效率上。图 9A 中所示结节的 EDAX 分析表明其中富含 In。

[0054] 在另一实施例中本发明利用了气相掺杂的 CIGS 型吸收层。在该方法中将包括 IB

族材料、IIIA 族材料和 VIA 族材料至少之一的前体层在存在气体金属 - 有机 Na、K 或 Li 源的气氛压力环境中退火。当在退火工艺期间形成 CIGS 吸收层时,掺杂剂 Na、K 或 Li 被包含在所生长的吸收膜中。由于在膜中不存在固体相(例如 NaF),因此该工艺是自限制的(self limiting)。在固态 Na 源的情况下,包含在 CIGS 吸收层中的固态源的量是关键。例如,5-10nm 的 NaF 可以在掺杂 CIGS 吸收层方面有效。但是,30-50nm 的 NaF 如果包含在 CIGS 吸收层中则由于 Na 太多而引起剥离和形态上的问题。但是,如果使用气相 Na 源,则包含在吸收膜中的任何浓度都是可以获得的,并且任何过量 Na 作为气体容易地离开膜,而不会使其性能劣化。Na 源的一些例子包括但不限于异辛酸钠 $\text{NaOOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$ 、双(2-乙己基)磺基丁二酸钠 $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$ 、三丁醇钠、酰胺钠、三丁醇钠、酰胺钠、六甲基二硅氮烷(hexamethyl disilazane),等等。至少这些材料中的一些为液体形式且可以将它们的蒸气载入反应室中,其中通过它们使惰性气体(例如氮气)起泡来形成 CIGS 吸收膜(或者将已经形成的 CIGS 膜退火)。虽然已经参考一些优选实施例描述了本发明,但本领域技术人员明白可以对其修改。

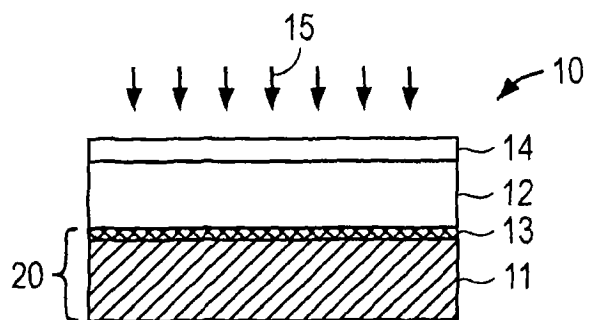


图 1

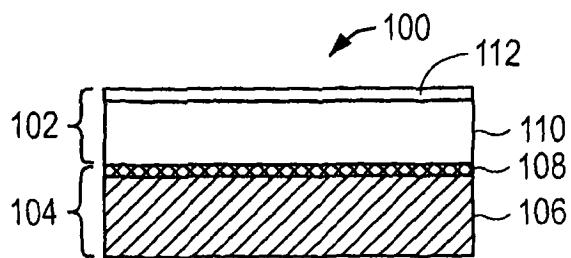


图 2A

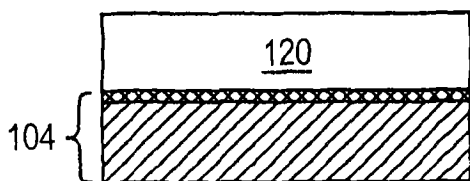


图 2B

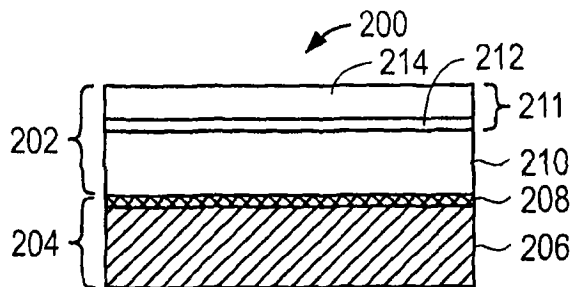


图 3A

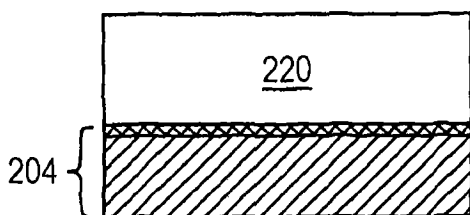


图 3B

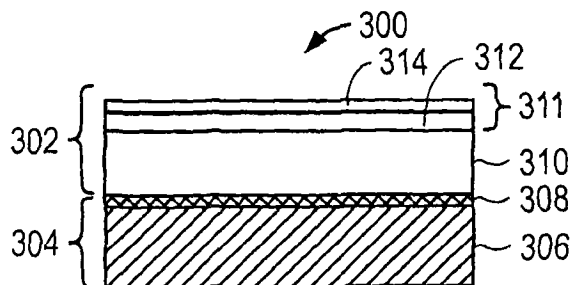


图 4A

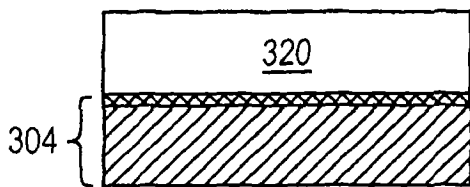


图 4B

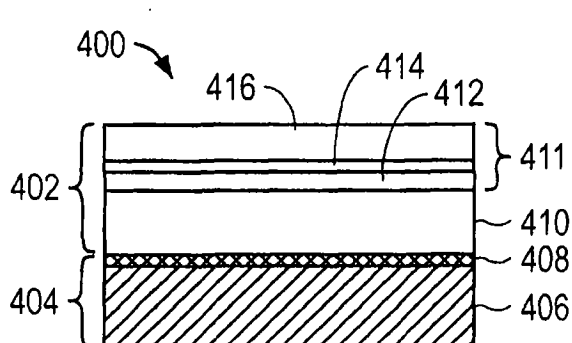


图 5A

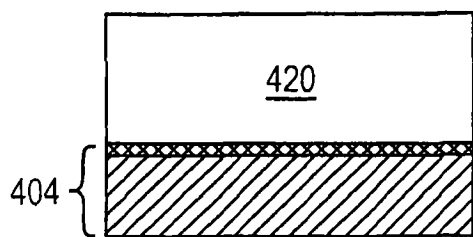


图 5B

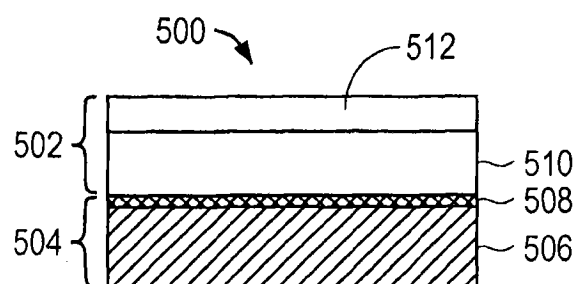


图 6A

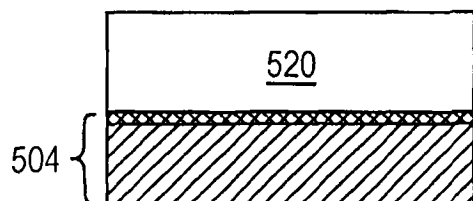


图 6B

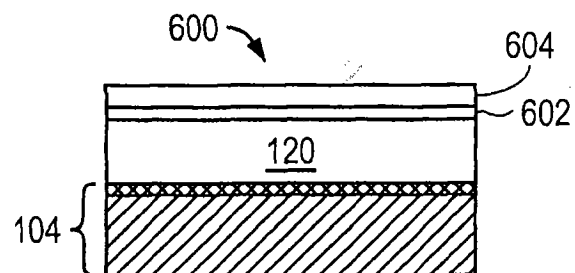


图 7

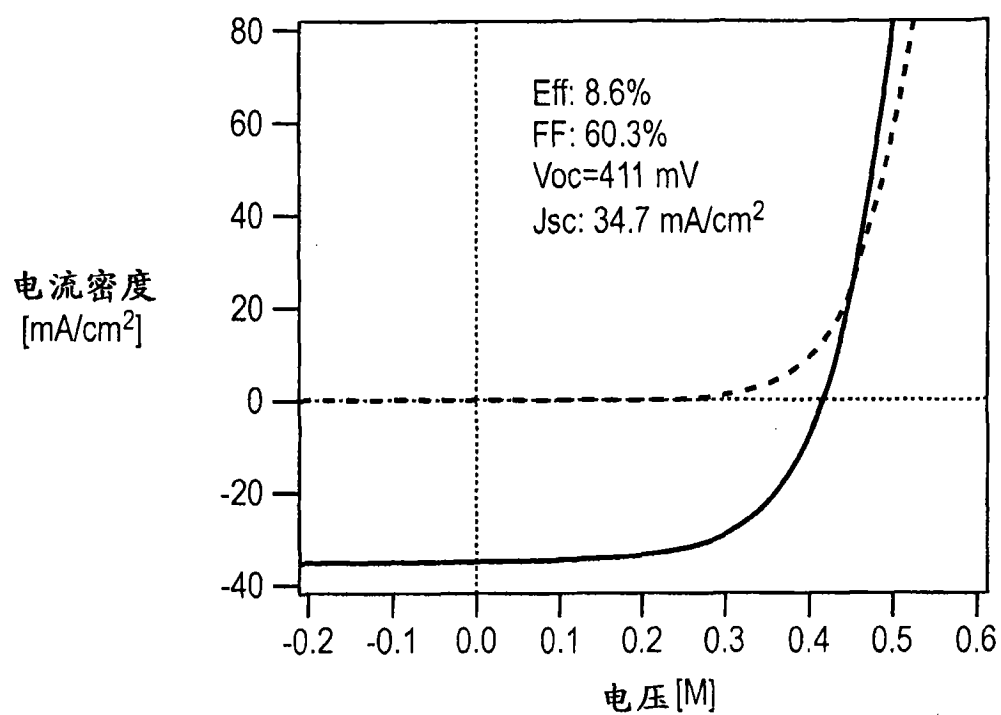


图 8A

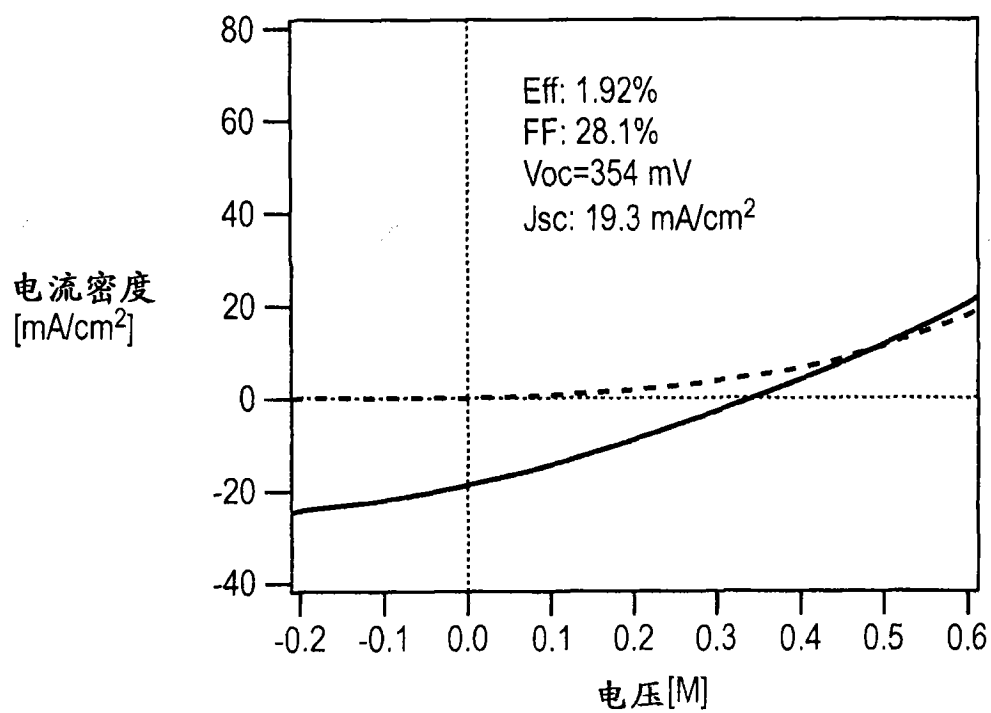


图 8B

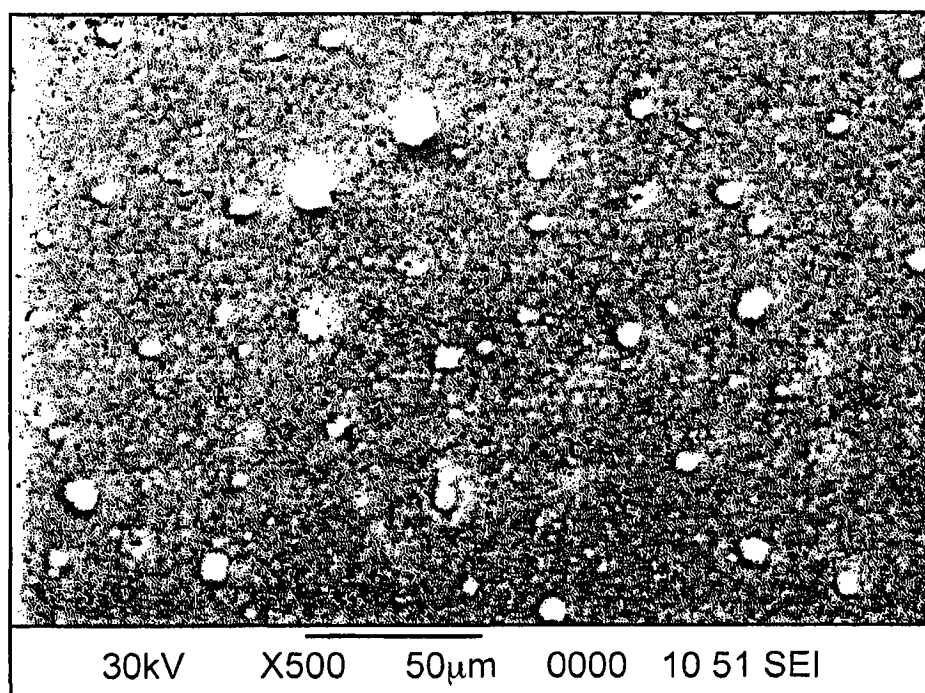


图 9A

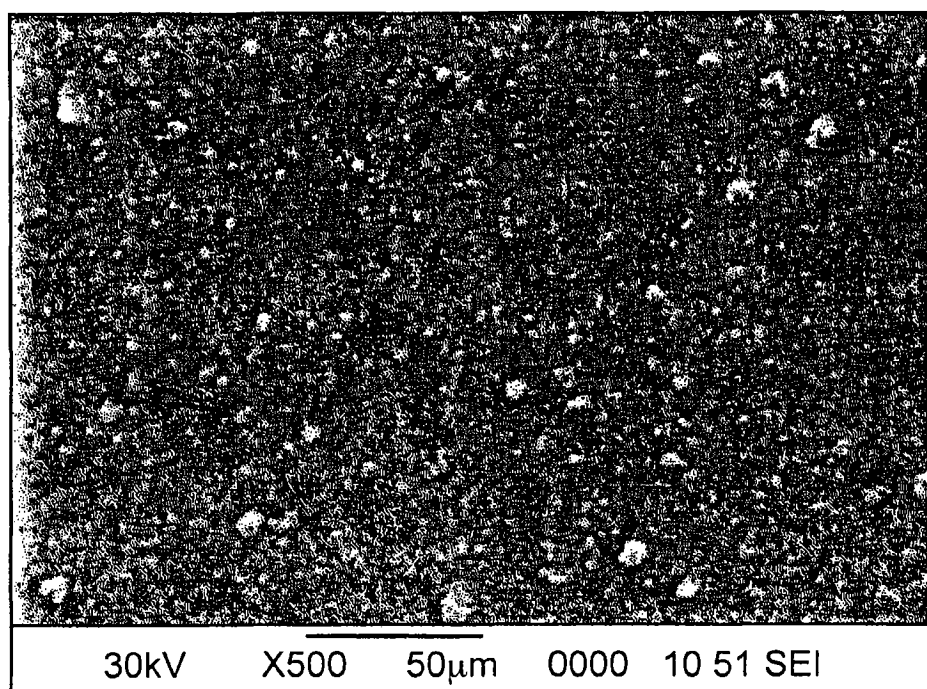


图 9B