



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104335351 B

(45)授权公告日 2018.11.06

(21)申请号 201380030596.3

(22)申请日 2013.03.28

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104335351 A

(43)申请公布日 2015.02.04

(30)优先权数据  
102012205978.4 2012.04.12 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.12.11

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2013/056767 2013.03.28

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/152965 DE 2013.10.17

(73)专利权人 罗伯特·博世有限公司  
地址 德国斯图加特

(72)发明人 V.普罗布斯特

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 臧永杰 胡莉莉

(51)Int.Cl.  
H01L 31/0465(2014.01)  
H01L 31/0224(2006.01)  
H01L 31/032(2006.01)  
H01L 31/0392(2006.01)  
H01L 31/0475(2014.01)  
H01L 31/05(2014.01)  
H01L 31/0749(2012.01)  
H01L 31/18(2006.01)

审查员 王宝林

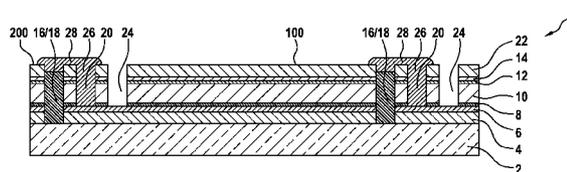
权利要求书13页 说明书16页 附图10页

## (54)发明名称

光伏薄层太阳能模块以及用于制造这种薄层太阳能模块的方法

## (57)摘要

本发明涉及一种光伏薄层太阳能模块,尤其具有黄铜矿或锌黄锡矿半导体吸收层的薄层太阳能模块。在玻璃衬底(2)上有后电极层(4)、传导性势垒层(6)、欧姆接触层(8)、半导体吸收层(10)、缓冲层(12,14)和前电极层(22)。在该模块内薄层太阳能电池的串联在根据本发明的制造方法中通过以下方式来实现,即在完全施加该薄层太阳能模块的层(4,6,8,10,12,14,22)之后才引入分离沟槽(16,20,24)。分离沟槽(16)用绝缘材料(18)填充。接着分离沟槽(20)用高导电性材料填充,并且导电桥(28)被安置用以把一个太阳能电池的前电极层(22)与相邻太阳能电池的后电极(4,6,8)串行地电连接。通过根据本发明的方法,电池和模块规格设计能够在宽的范围上也在大量制造中被改变,并且分离沟槽中的腐蚀能够通过施加半导体吸收层被避免。



1. 光伏薄层太阳能模块,其包括:  
至少一个衬底层,  
至少一个后电极层,  
至少一个传导性势垒层,  
至少一个接触层,  
至少一个半导体吸收层,  
至少一个第一缓冲层,其包含或由CdS或无CdS的层构成,和/或  
至少一个第二缓冲层,其包含并由本征氧化锌和/或高欧姆氧化锌构成,以及  
至少一个透明前电极层,其特征在于,  
相间隔的、填充有至少一种绝缘材料的第一结构化分离沟槽,其把相邻的太阳能电池相互分离直至衬底层,  
相间隔的、填充有或配备有至少一种导电材料的第二结构化分离沟槽,其延伸直至接触层或直至后电极层或直至势垒层,并分别与被填充的第一结构化分离沟槽相邻,  
相间隔的第三结构化分离沟槽,其延伸直至接触层或直至后电极层或直至势垒层,并分别在第一结构化沟槽的以下侧与第二结构化沟槽相邻,即该第二结构化分离沟槽与第一结构化沟槽的该侧相邻,以及  
至少一个导电桥,其从填充有导电材料的或配备有这种材料的第二结构化分离沟槽越过填充有该绝缘材料的相邻第一结构化分离沟槽至与之相邻的太阳能电池的前电极层。
2. 根据权利要求1所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个后电极层直接邻近该衬底层。
3. 根据权利要求1所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个传导性势垒层直接邻近该后电极层和/或该衬底层。
4. 根据权利要求1所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个接触层直接邻近该势垒层。
5. 根据权利要求1所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个接触层是欧姆接触层。
6. 根据权利要求1所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个半导体吸收层直接邻近该接触层。
7. 根据权利要求1所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述半导体吸收层包括黄铜矿或锌黄锡矿半导体吸收层。
8. 根据权利要求1所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个第一缓冲层直接邻近该半导体吸收层。
9. 根据权利要求1所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个第一缓冲层包含或由Zn(S,OH)或In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>构成。
10. 根据权利要求1所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个第二缓冲层直接邻近该半导体吸收层或该第一缓冲层。
11. 根据权利要求1所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个透明前电极层直接邻近该半导体吸收层、该第一缓冲层和/或该第二缓冲层。
12. 根据权利要求1所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个透明前电极层

包含或由n掺杂的氧化锌构成。

13. 根据权利要求1所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第二结构化分离沟槽延伸直至势垒层。

14. 根据权利要求1所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第三结构化分离沟槽延伸直至势垒层。

15. 光伏薄层太阳能模块,其包括:

至少一个衬底层,

至少一个后电极层,

至少一个传导性势垒层,

至少一个接触层,

至少一个半导体吸收层,

至少一个第一缓冲层,其包含或由CdS或无CdS的层构成,和/或

至少一个第二缓冲层,其包含并由本征氧化锌和/或高欧姆氧化锌构成,以及

至少一个透明前电极层,其特征在于,

相间隔的、填充有至少一种绝缘材料的第一结构化分离沟槽,其把相邻的太阳能电池相互分离直至衬底层,

相间隔的第四结构化分离沟槽,其延伸直至接触层或直至后电极层或直至势垒层,并分别与被填充的第一结构化分离沟槽相邻,并且包括第一容积区域,其沿着与第一结构化分离沟槽相邻的分离沟槽壁从势垒层延伸直至前电极层,并填充有或配备有至少一种导电材料,以及与之相邻的第二容积区域,其从接触层或从后电极层或从势垒层延伸直至前电极层,以及

至少一个导电桥,其从第二结构化分离沟槽的填充有导电材料的或配备有这种材料的第一容积区域越过填充有绝缘材料的相邻第一结构化分离沟槽至与之相邻的太阳能电池的前电极层。

16. 根据权利要求15所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个后电极层直接邻近该衬底层。

17. 根据权利要求15所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个传导性势垒层直接邻近该后电极层和/或该衬底层。

18. 根据权利要求15所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个接触层直接邻近该势垒层。

19. 根据权利要求15所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个接触层是欧姆接触层。

20. 根据权利要求15所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个半导体吸收层直接邻近该接触层。

21. 根据权利要求15所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个半导体吸收层包括黄铜矿或锌黄锡矿半导体吸收层。

22. 根据权利要求15所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个第一缓冲层直接邻近该半导体吸收层。

23. 根据权利要求15所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个第一缓冲层包

含或由Zn(S,OH)或 $\text{In}_2\text{S}_3$ 构成。

24. 根据权利要求15所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个第二缓冲层直接邻近该半导体吸收层或该第一缓冲层。

25. 根据权利要求15所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个透明前电极层直接邻近该半导体吸收层、该第一缓冲层和/或该第二缓冲层。

26. 根据权利要求15所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一个透明前电极包含或由n掺杂的氧化锌构成。

27. 根据权利要求15所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第四结构化分离沟槽延伸直至势垒层。

28. 根据权利要求15所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第二容积区域从势垒层延伸。

29. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,该半导体吸收层是或者包括四元IB-III A-VIA黄铜矿层、五元IB-III A-VIA黄铜矿层,或者锌黄锡矿层。

30. 根据权利要求29所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述四元IB-III A-VIA黄铜矿层包括 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 层。

31. 根据权利要求29所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述五元IB-III A-VIA黄铜矿层包括 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}_{1-x}, \text{S}_x)_2$ 层,其中x采取0至1的值。

32. 根据权利要求29所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述锌黄锡矿层包括 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x, \text{S}_{1-x})_4$ 层,其中x采取0至1的值。

33. 根据权利要求32所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x, \text{S}_{1-x})_4$ 层包括 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se})_4$ 层或 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S})_4$ 层,其中x采取0至1的值。

34. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,该衬底是玻璃片材、塑料层或者金属板。

35. 根据权利要求34所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述玻璃片材、塑料层或者金属板具有大于0.5m的宽度。

36. 根据权利要求35所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述宽度大于2.0m。

37. 根据权利要求34所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述玻璃片材、塑料层或者金属板具有大于1.2m的长度。

38. 根据权利要求37所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述长度大于3.0m。

39. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,该后电极层包含或由V、Mn、Cr、Mo、Ti、Co、Zr、Ta、Nb和/或W构成,和/或包含或由含V、Mn、Cr、Mo、Ti、Co、Fe、Ni、Al、Zr、Ta、Nb和/或W的合金构成。

40. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,该势垒层是用于从后电极层和/或通过后电极层迁移的成分和/或用于从接触层和/或通过接触层迁移的成分的势垒。

41. 根据权利要求40所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述成分通过后电极层扩散或可扩散。

42. 根据权利要求40所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述成分通过接触层扩散或可扩散。

43. 根据权利要求40所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述势垒层是双向势垒层。
44. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,  
该势垒层是用于碱离子或含碱离子的化合物、硒或硒化合物、硫或硫化合物和/或金属的势垒。
45. 根据权利要求44所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述碱离子包括钠离子。
46. 根据权利要求44所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述金属包括Cu、In、Ga、Fe、Ni、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Al和/或W。
47. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,  
该势垒层包含或由至少一种金属氮化物、至少一种金属碳化物、至少一种金属硼化物和/或至少一种金属氮化硅构成。
48. 根据权利要求47所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述金属氮化物包括TiN、MoN、TaN、ZrN和/或WN。
49. 根据权利要求47所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述金属氮化硅包括TiSiN、TaSiN和/或WSiN。
50. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,  
该接触层包含或由Mo、W、Ta、Nb、Zr和/或Co构成,和/或  
包含至少一种金属硫族化物或其构成,和/或  
包括与势垒层相邻的至少一个第一覆层,所述第一覆层包含或由Mo、W、Ta、Nb、Zr和/或Co构成,  
以及与势垒层不相邻的至少一个第二覆层,所述第二覆层包含或由至少一种金属硫族化物构成。
51. 根据权利要求50所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述接触层包含或由Mo和/或W构成。
52. 根据权利要求50所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第一覆层包含或由Mo和/或W构成。
53. 根据权利要求50所述的薄层太阳能模块,其特征在于,  
接触层或接触层第二覆层的金属硫族化物的金属从钼、钨、钽、钨、钴和/或铌中选择,并且金属硫族化物的硫族元素从硒和/或硫中选择。
54. 根据权利要求53所述的薄层太阳能模块,其特征在于,金属硫族化物包括MSe<sub>2</sub>、MS<sub>2</sub>和/或M(Se<sub>1-x</sub>,S<sub>x</sub>)<sub>2</sub>,其中M=Mo、W、Ta、Zr、Co或Nb,其中x采取0至1的值。
55. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,  
接触层的第一覆层的金属和第二覆层的金属一致,和/或接触层的第一覆层的金属和/或第二覆层的金属与后电极层的金属一致,和/或接触层的金属与后电极层的金属一致。
56. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,  
半导体吸收层具有至少一种掺杂物。
57. 根据权利要求56所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述掺杂物包括从钠、钾和锂组中所选择的至少一种元素,和/或这些元素的至少一种化合物,和/或至少一种碱金属青铜。
58. 根据权利要求57所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述化合物包括这些元素与

氧、硒、硫、硼和/或卤素的化合物。

59. 根据权利要求58所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述卤素包括碘或氟。

60. 根据权利要求57所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一种碱金属青铜包括钠青铜和/或钾青铜。

61. 根据权利要求57所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述至少一种碱金属青铜具有从钼、钨、钽和/或铌中所选择的金属。

62. 根据权利要求56至61之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,掺杂物在接触层中和/或半导体吸收层中以在 $10^{13}$ 至 $10^{17}$ 原子/ $\text{cm}^2$ 范围内的剂量存在。

63. 根据权利要求62所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述掺杂物是钠离子。

64. 根据权利要求62所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述范围是 $10^{14}$ 至 $10^{16}$ 原子/ $\text{cm}^2$ 。

65. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,

后电极层的平均厚度处于50nm至500nm的范围内,和/或势垒层的平均厚度处于10nm至250nm的范围内,和/或接触层的平均厚度处于从2nm至200nm的范围内,和/或半导体吸收层的平均厚度处于400nm至2500nm的范围内,和/或第一缓冲层的平均厚度处于5nm至100nm的范围内,和/或第二缓冲层的平均厚度处于10nm至150nm的范围内。

66. 根据权利要求65所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述后电极层的平均厚度处于80nm至250nm的范围内。

67. 根据权利要求65所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述势垒层的平均厚度处于20nm至150nm的范围内。

68. 根据权利要求65所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述接触层的平均厚度处于5nm至100nm的范围内。

69. 根据权利要求65所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述半导体吸收层的平均厚度处于500nm至2000nm的范围内。

70. 根据权利要求65所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述半导体吸收层的平均厚度处于800nm至1600nm的范围内。

71. 根据权利要求65所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第一缓冲层的平均厚度处于10nm至70nm的范围内。

72. 根据权利要求65所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第二缓冲层的平均厚度处于20nm至100nm的范围内。

73. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,

后电极层包含钼和/或钨,或由钼和/或钨构成,

传导性势垒层包含TiN或由TiN构成,

以及

接触层包含 $\text{MoSe}_2$ 或由 $\text{MoSe}_2$ 构成。

74. 根据权利要求73所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述后电极层包含钼或由钼构成。

75. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,

第一、第二、第三和/或第四结构化分离沟槽至少逐段地具有不大于 $50\mu\text{m}$ 的平均宽度。

76. 根据权利要求75所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第一、第二、第三和/或第四结构化分离沟槽至少完全地具有平均宽度。

77. 根据权利要求75所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述平均宽度不大于 $30\mu\text{m}$ 。

78. 根据权利要求75所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述平均宽度不大于 $15\mu\text{m}$ 。

79. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,

第一和第二结构化沟槽和/或第一和第三结构化沟槽和/或第二和第三结构化沟槽或者第一、第二和第三结构化沟槽或者第一和第四结构化分离沟槽至少逐段地平行地伸展。

80. 根据权利要求79所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第一和第二结构化沟槽是相邻的。

81. 根据权利要求79所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第一和第三结构化沟槽是相邻的。

82. 根据权利要求79所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第二和第三结构化沟槽是相邻的。

83. 根据权利要求79所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第一、第二和第三结构化沟槽是相邻的。

84. 根据权利要求79所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第一和第四结构化分离沟槽是相邻的。

85. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,

相邻的第一结构化分离沟槽和/或相邻的第二结构化分离沟槽和/或相邻的第三结构化分离沟槽和/或相邻的第四结构化分离沟槽至少逐段地具有 $3\text{mm}$ 至 $10\text{mm}$ 范围内的平均间距。

86. 根据权利要求85所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述平均间距处于 $4\text{mm}$ 至 $8\text{mm}$ 的范围内。

87. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,

相邻的第一和第二结构化分离沟槽和/或相邻的第二和第三结构化分离沟槽和/或相邻的第一和第四结构化分离沟槽至少逐段地具有 $5\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 范围内的平均间距。

88. 根据权利要求87所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述相邻的第一和第二结构化分离沟槽和/或相邻的第二和第三结构化分离沟槽和/或相邻的第一和第四结构化分离沟槽完全地具有平均间距。

89. 根据权利要求87所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述平均间距处于 $10\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 范围内。

90. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于,

第一结构化分离沟槽超出接触层的水平用绝缘体填充,和/或在填充有绝缘体的第一结构化分离沟槽上的桥电阻大于 $50\text{k}$ 欧姆。

91. 根据权利要求90所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述第一结构化分离沟槽超出半导体吸收层的水平用绝缘体填充。

92. 根据权利要求90所述的薄层太阳能模块,其特征在于,所述桥电阻大于 $100\text{k}$ 欧姆。

93. 根据权利要求1至28之一所述的薄层太阳能模块,其特征在于

至少两个单片集成串联的太阳能电池。

94. 根据权利要求93所述的薄层太阳能模块,其特征在于,多个单片集成串联的太阳能电池。

95. 用于制造根据权利要求1至14和29至94之一所述的薄层太阳能模块的方法,其包括:

- a) 提供衬底层,
- b) 施加至少一个后电极层,
- c) 施加至少一个传导性势垒层,
- d) 至少一个接触层,
- e) 施加至少一个半导体吸收层,
- f) 施加至少一个第一缓冲层,
- g) 施加至少一个第二缓冲层,
- h) 施加至少一个透明的前电极层,

i) 至少一个第一结构化步骤,其包括在构造把相邻的太阳能电池分离的第一结构化分离沟槽情况下沿着彼此相间隔的线借助激光处理来移除施加到该衬底层上的层,

j) 至少一个第二结构化步骤,其包括

j1) 在构造第二结构化分离沟槽情况下沿着彼此相间隔的线来移除从接触层或从后电极层或从势垒层延伸直至包括前电极层在内为止的层,其中所述第二结构化分离沟槽与第一结构化分离沟槽相邻,或者与所述第一结构化分离沟槽邻接并且基本与所述第一结构化分离沟槽平行地伸展,或者

j2) 在构造第一线状导电区域情况下沿着彼此相间隔的线对从接触层或从后电极层或从势垒层延伸直至包括前电极层在内为止的层进行化学相变和/或热分解,其中所述第一线状导电区域与第一结构化分离沟槽相邻,或者与所述第一结构化分离沟槽邻接并与所述第一结构化分离沟槽平行地伸展,

k) 至少一个第三结构化步骤,其包括在构造第三结构化分离沟槽情况下沿着彼此相间隔的线来移除从接触层或者从后电极层或者从势垒层延伸直至包括前电极层在内为止的层,其中所述第三结构化分离沟槽与第二结构化分离沟槽相邻,或者与所述第二结构化分离沟槽邻接并与所述第二结构化分离沟槽平行地伸展,

l) 用至少一种绝缘材料来填充第一结构化分离沟槽,

m) 用至少一种导电材料来填充第二结构化分离沟槽,

n) 从填充有导电材料的第二结构化分离沟槽或者第一线状导电区域越过填充有绝缘材料的相邻的第一结构化分离沟槽至与之相邻的太阳能电池的前电极层利用导电材料来构造至少一个导电桥,使得相邻的太阳能电池电串联。

96. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,所述衬底层是平面的。

97. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,在该衬底层上施加所述至少一个后电极层。

98. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,在该衬底层或者该后电极层上或者在该衬底层上和在该后电极层上施加所述至少一个传导性势垒层。

99. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,在已直接施加在该衬底层上的后电极层上施加所述至少一个传导性势垒层。

100. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,所述至少一个接触层是欧姆性的接触层。

101. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,在该势垒层上施加所述至少一个接触层。

102. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,在该接触层上施加所述至少一个半导体吸收层。

103. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,所述至少一个半导体吸收层包括锌黄锡矿或黄铜矿半导体吸收层。

104. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,在该半导体吸收层上施加所述至少一个第一缓冲层。

105. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,在该第一缓冲层上或该半导体吸收层上施加所述至少一个第二缓冲层。

106. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,在该半导体吸收层上或者该第一缓冲层或第二缓冲层上施加所述至少一个透明的前电极层。

107. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,所述第二结构化分离沟槽至少逐段地与所述第一结构化分离沟槽平行地伸展。

108. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,所述层从该势垒层延伸直至包括前电极层在内为止。

109. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,与第一结构化分离沟槽相邻或者与所述第一结构化分离沟槽邻接的第一线状导电区域至少逐段地与所述第一结构化分离沟槽平行地伸展。

110. 根据权利要求95所述的方法,其特征在于,与第二结构化分离沟槽相邻或者与所述第二结构化分离沟槽邻接的第三结构化分离沟槽逐段地与所述第二结构化分离沟槽平行地伸展。

111. 用于制造根据权利要求15至94之一所述的薄层太阳能模块的方法,其包括:

- a) 提供衬底层,
- b) 施加至少一个后电极层,
- c) 施加至少一个传导性势垒层,
- d) 施加至少一个接触层,
- e) 施加至少一个半导体吸收层,
- f) 施加至少一个第一缓冲层,
- g) 施加至少一个第二缓冲层,
- h) 施加至少一个透明的前电极层,

i) 至少一个第一结构化步骤,其包括在构造把相邻的太阳能电池分离的第一结构化分离沟槽情况下沿着彼此相间隔的线借助激光处理来移除施加到该衬底层上的层,

- o) 至少一个第四结构化步骤,其包括

在构造第四结构化分离沟槽情况下沿着彼此相间隔的线来移除从接触层或从后电极层或从势垒层延伸直至包括前电极层在内的层,其中所述第四结构化分离沟槽与第一结构化分离沟槽相邻,或者与所述第一结构化分离沟槽邻接并与所述第一结构化分离沟槽平行

地伸展，

p) 用至少一种绝缘材料来填充第一结构化分离沟槽，

q) 在不填充/空出与之相邻的第二容积区域的情况下用至少一种导电材料填充第四结构化分离沟槽的第一容积区域，其中该第一容积区域沿着与第一结构化分离沟槽相邻的分离沟槽壁从接触层或者从后电极层或者从势垒层延伸直至前电极层，该第二容积区域沿着与该第一结构化分离沟槽不相邻的分离沟槽壁从势垒层延伸直至前电极层，

r) 从第四结构化分离沟槽的填充有导电材料的第一容积区域越过填充有绝缘材料的相邻的第一结构化分离沟槽直至与之相邻的太阳能电池的前电极层利用导电材料来构造至少一个导电桥，使得相邻的太阳能电池电串联。

112. 根据权利要求111所述的方法，其特征在于，所述衬底层是平面的。

113. 根据权利要求111所述的方法，其特征在于，在该衬底层上施加所述至少一个后电极层。

114. 根据权利要求111所述的方法，其特征在于，在该衬底层上或者在该后电极层上或者在该衬底层上并在该后电极层上施加所述至少一个传导性势垒层。

115. 根据权利要求111所述的方法，其特征在于，在已直接施加在该衬底层上的后电极层上施加所述至少一个传导性势垒层。

116. 根据权利要求111所述的方法，其特征在于，在该势垒层上施加所述至少一个接触层。

117. 根据权利要求111所述的方法，其特征在于，所述接触层是欧姆性的接触层。

118. 根据权利要求111所述的方法，其特征在于，在该接触层上施加所述至少一个半导体吸收层。

119. 根据权利要求111所述的方法，其特征在于，所述半导体吸收层包括锌黄锡矿或黄铜矿半导体吸收层。

120. 根据权利要求111所述的方法，其特征在于，在该半导体层上施加所述至少一个第一缓冲层。

121. 根据权利要求111所述的方法，其特征在于，在该第一缓冲层上或在该半导体吸收层上施加所述至少一个第二缓冲层。

122. 根据权利要求111所述的方法，其特征在于，在该半导体吸收层上或者在第一缓冲层或第二缓冲层上施加所述至少一个透明的前电极层。

123. 根据权利要求111所述的方法，其特征在于，与第一结构化分离沟槽相邻或者与所述第一结构化分离沟槽邻接的第四结构化分离沟槽至少逐段地与所述第一结构化分离沟槽平行地伸展。

124. 根据权利要求95至110之一所述的方法，其特征在于，  
步骤m) 和n) 组合为步骤s)。

125. 根据权利要求95至110之一所述的方法，其特征在于，  
步骤i)、j1)、k)、l) 和m) 的顺序是任意的，只要l) 直接或间接地在i) 之后，并且m) 直接或间接地在j1) 之后，

或者步骤i)、j2)、k) 和l) 的顺序是任意的，只要l) 直接或间接地在i) 之后。

126. 根据权利要求125所述的方法，其特征在于，次序包括i)、j1)、l)、k)、m) 和n) 或者

i)、j1)、l)、k)和s)。

127. 根据权利要求125所述的方法,其特征在于,次序包括i)、j2)、l)、k)和n)。

128. 根据权利要求111至123之一所述的方法,其特征在于,步骤q)和r)组合为步骤t)。

129. 根据权利要求111至123之一所述的方法,其特征在于,步骤i)、o)、p)和q)的顺序是任意的,只要p)直接或间接地在i)之后,并且q)直接或间接地在o)之后。

130. 根据权利要求129所述的方法,其特征在于,次序包括i)、o)、p)、q)和r)或者i)、o)、p)和t)。

131. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,

衬底至少局部地对于第一激光处理的电磁辐射是可穿过的,和/或第一结构化步骤的激光处理从与该衬底的被涂层的侧相背离的侧来进行。

132. 根据权利要求131所述的方法,其特征在于,第一结构化步骤的激光处理通过激光烧蚀来进行。

133. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,

在第二和/或第三和/或第四结构化步骤中,第二、第三或第四结构化分离沟槽借助激光处理被生成,和/或在第二和/或第三和/或第四结构化步骤中,第二、第三或第四结构化分离沟槽机械地被生成。

134. 根据权利要求133所述的方法,其特征在于,第二、第三或第四结构化分离沟槽借助于第二、第三或第四激光处理被生成。

135. 根据权利要求133所述的方法,其特征在于,第二、第三或第四结构化分离沟槽机械地借助针刻划被生成。

136. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,

第一、第二、第三和/或第四结构化分离沟槽和/或第一线状导电区域至少逐段地以不大于50 $\mu\text{m}$ 的平均宽度而被生成。

137. 根据权利要求136所述的方法,其特征在于,所述第一、第二、第三和/或第四结构化分离沟槽和/或第一线状导电区域完全地以平均宽度被生成。

138. 根据权利要求136所述的方法,其特征在于,所述平均宽度不大于30 $\mu\text{m}$ 。

139. 根据权利要求136所述的方法,其特征在于,所述平均宽度不大于15 $\mu\text{m}$ 。

140. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,

第一和第二和/或第一和第三和/或第二和第三结构化沟槽、或者第一、第二和第三结构化沟槽、或者第一和第四结构化分离沟槽、或者第一结构化分离沟槽和第一线状导电区域至少逐段地平行地被引导。

141. 根据权利要求140所述的方法,其特征在于,所述第一和第二结构化沟槽是相邻的。

142. 根据权利要求140所述的方法,其特征在于,所述第一和第三结构化沟槽是相邻的。

143. 根据权利要求140所述的方法,其特征在于,所述第二和第三结构化沟槽是相邻的。

144. 根据权利要求140所述的方法,其特征在于,所述第一、第二和第三结构化沟槽是相邻的。

145. 根据权利要求140所述的方法,其特征在于,所述第一和第四结构化分离沟槽是相邻的。

146. 根据权利要求140所述的方法,其特征在于,所述第一结构化分离沟槽和第一线状导电区域是相邻的。

147. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
相邻的第一结构化分离沟槽和/或相邻的第二结构化分离沟槽和/或相邻的第三结构化分离沟槽和/或相邻的第四结构化分离沟槽和/或相邻的第一线状导电区域至少逐段地以3mm至10mm范围内的平均间距被生成。

148. 根据权利要求147所述的方法,其特征在于,所述平均间距处于4mm至8mm的范围内。

149. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
相邻的第一和第二结构化分离沟槽和/或相邻的第二和第三结构化分离沟槽和/或相邻的第一和第四结构化分离沟槽和/或相邻的第一结构化分离沟槽和第一线状导电区域至少逐段地以5 $\mu$ m至100 $\mu$ m范围内的平均间距来生成。

150. 根据权利要求149所述的方法,其特征在于,相邻的第一和第二结构化分离沟槽和/或相邻的第二和第三结构化分离沟槽和/或相邻的第一和第四结构化分离沟槽和/或相邻的第一结构化分离沟槽和第一线状导电区域完全地以平均间距来生成。

151. 根据权利要求149所述的方法,其特征在于,所述平均间距处于10 $\mu$ m至50 $\mu$ m范围内。

152. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
相邻的第一、第二和第三或相邻的第一和第四结构化分离沟槽或相邻的第一结构化分离沟槽和第一线状导电区域与不相邻的第一、第二和第三或不相邻的第一和第四结构化分离沟槽、或不相邻的第一结构化分离沟槽和第一线状导电区域相比彼此具有更小的平均间距。

153. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
第三结构化分离沟槽通过分别相邻的第二结构化分离沟槽或第一线状导电区域与分别相邻的第一结构化分离沟槽相分离。

154. 根据权利要求153所述的方法,其特征在于,全部的第三结构化分离沟槽通过分别相邻的第二结构化分离沟槽或第一线状导电区域与分别相邻的第一结构化分离沟槽相分离。

155. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
接触层包含或由钼、钽、锆、钴、铌和/或钨和/或至少一种金属硫族化物构成,所述金属硫族化物从金属硒化物、金属硫化物和/或金属硫硒化物中选择,其中金属=Mo、W、Ta、Zr、Co或铌。

156. 根据权利要求155所述的方法,其特征在于,所述接触层包含至少一种掺杂物。

157. 根据权利要求155所述的方法,其特征在于,所述金属硫族化物从由MoSe<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、Mo (Se<sub>1-x</sub>, S<sub>x</sub>)<sub>2</sub>和/或W (Se<sub>1-x</sub>, S<sub>x</sub>)<sub>2</sub>组成的组中选择,其中x采取0至1的值。

158. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
半导体吸收层是或者包括四元IB-III A-VIA黄铜矿层、五元IB-III A-VIA黄铜矿层,或者锌黄锡矿层。
159. 根据权利要求158所述的方法,其特征在于,所述四元IB-III A-VIA黄铜矿层包括Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>层。
160. 根据权利要求158所述的方法,其特征在于,所述五元IB-III A-VIA黄铜矿层包括Cu(In,Ga)(Se<sub>1-x</sub>,S<sub>x</sub>)<sub>2</sub>层,其中x采取0至1的值。
161. 根据权利要求158所述的方法,其特征在于,所述锌黄锡矿层包括Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se<sub>x</sub>,S<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>层,其中x采取0至1的值。
162. 根据权利要求161所述的方法,其特征在于,所述Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se<sub>x</sub>,S<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>层包括Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se)<sub>4</sub>层或Cu<sub>2</sub>ZnSn(S)<sub>4</sub>层,其中x采取0至1的值。
163. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
通过在接触层上施加锌黄锡矿或黄铜矿半导体吸收层而把存在于接触层中的金属或形成该接触层的金属完全或部分地转换成金属硒化物、金属硫化物和/或金属硫硒化物。
164. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
第一激光处理、第二激光处理和/或第三激光处理利用脉冲持续时间在从1皮秒至1纳秒范围内的激光脉冲来进行。
165. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
第一、第二和第三结构化步骤或第一和第四结构化步骤导致或有助于太阳能电池的单片集成串联。
166. 根据权利要求165所述的方法,其特征在于,第一、第二和第三结构化步骤或第一和第四结构化步骤构成为像线那样的处理步骤。
167. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
施加半导体吸收层的步骤包括:在构造第二金属覆层的情况下在接触层上沉积半导体吸收层的金属成分,以及利用硒和/或硒化合物以及利用硫和/或硫化合物来处理所述第二金属覆层。
168. 根据权利要求167所述的方法,其特征在于,所述半导体吸收层包括锌黄锡矿或黄铜矿半导体吸收层。
169. 根据权利要求167所述的方法,其特征在于,在接触层上沉积半导体吸收层的全部的金属成分。
170. 根据权利要求167所述的方法,其特征在于,半导体吸收层的金属成分包括用于黄铜矿半导体吸收层的铜、镉以及镓,以及用于锌黄锡矿半导体吸收层的铜、锌和锡。
171. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
后电极层、传导性势垒层、第一金属覆层、接触层、第二金属覆层、第一缓冲层、第二缓冲层和/或前电极层借助物理气相沉积、借助电子射线蒸发器蒸镀、借助电阻蒸发器蒸镀、感应蒸发、ARC蒸发和/或阴极溅射或借助化学气相沉积来获得。
172. 根据权利要求171所述的方法,其特征在于,所述第一金属覆层包含有Mo。
173. 根据权利要求171所述的方法,其特征在于,所述第二金属覆层包含有Cu、In和Ga。
174. 根据权利要求171所述的方法,其特征在于,所述物理气相沉积包括物理气相沉积

(PVD)涂层。

175. 根据权利要求171所述的方法,其特征在于,所述阴极溅射包括DC或RF磁控管溅射。

176. 根据权利要求171所述的方法,其特征在于,DC或RF磁控管溅射分别在高真空下进行。

177. 根据权利要求171所述的方法,其特征在于,所述化学气相沉积包括化学气相沉积CVD、低压CVD和/或气压CVD。

178. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
在唯一的真空涂层设备中进行后电极层、传导性势垒层、第一金属覆层或接触层和第二金属覆层的施加。

179. 根据权利要求178所述的方法,其特征在于,在连续溅射方法中进行后电极层、传导性势垒层、第一金属覆层或接触层和第二金属覆层的施加。

180. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
第一和第二结构化步骤和给第一结构化沟槽填充绝缘材料的步骤在唯一的设备中进行。

181. 根据权利要求95至123之一所述的方法,其特征在于,  
给第一结构化沟槽填充绝缘材料和/或给第二结构化沟槽或第四结构化沟槽的第一容积区域填充导电材料利用喷墨方法或利用气溶胶喷射方法来进行。

## 光伏薄层太阳能模块以及用于制造这种薄层太阳能模块的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光伏薄层太阳能模块以及用于制造这种薄层太阳能模块的方法。

### 背景技术

[0002] 光伏太阳能模块是早已公知的,并且也是商业上可获得的。合适的太阳能模块一方面包括结晶和非晶硅太阳能模块,并且另一方面包括所谓的薄层太阳能模块。这种薄层太阳能模块例如基于使用所谓黄铜矿半导体吸收层、例如Cu(In,Ga)(Se,S)系统,并且是复杂的多层系统。在这些薄层太阳能模块的情况下,在玻璃衬底上通常放有钼后电极层。在一种方法变型方案中,该钼后电极层被配备有包含铜和镉以及必要时镓的前体金属薄层,并接着在存在硫化氢和/或硒化氢情况下在提高的温度下被转变成所谓的CIS或CIGS系统。在另一方法变型方案中,代替硒化氢和硫化氢也可以采用元素硒蒸汽和硫蒸汽。这种薄层太阳能模块的制造从而是多阶段的过程,其中由于众多相互影响,每个方法阶段必须小心地与随后的方法阶段相协调。在选择和纯化在每个层处要采用的材料时还需要特别注意。由设备技术上决定地,大规模地制成其模块规格超过1.2mX0.5m大小的薄层太阳能模块经常是不可能或仅能非常难地实现。迄今在各个制造阶段中要应用的温度和反应条件下也不能排除多层系统的各个层的成分、掺杂物或杂质的沾污(Kontamination)或相互扩散。利用该后电极层的选择和制造方式,已经可以影响薄层太阳能电池的效率。例如该后电极层应该拥有高的横向传导能力,以确保损耗少的串联。从衬底和/或半导体吸收层迁移出的物质也应该不影响后电极层或半导体吸收层的质量和功能。除此之外,该后电极层的材料还必须与衬底和位于其上的层的热膨胀特性有良好的匹配,以避免微小裂纹。最后在衬底表面上的附着还应该满足所有常见的使用要求。虽然可以通过采用特别纯的后电极材料来达到良好的效率,然而随此经常出现过分高的生产成本。另外,前述的迁移或者尤其扩散现象在通常的生产条件下经常导致后电极材料的显著污染。例如被引入到半导体吸收层中的掺杂物可以通过前述的扩散而扩散到后电极中,并由此在该半导体吸收层中变得缺乏。结果是所完成的太阳能模块的明显较低的效率。甚至在关注所有的方法优化和材料优化时,仍总是强烈地局限于为销售所设置的薄层太阳能模块的最终设计。

[0003] 按照DE 44 42 824 C1,通过对黄铜矿半导体吸收层用来自钠、钾和锂组中的元素以 $10^{14}$ 至 $10^{16}$ 原子/cm<sup>2</sup>剂量来掺杂并同时衬底和半导体吸收层之间设置扩散阻挡层,应该获得具有在形态上良好构造的吸收层和良好效率的太阳能电池。可替换地,只要应该放弃扩散阻挡层,那么就建议采用无碱衬底。

[0004] Blösch等人(Thin Solid Films 2011)建议在使用聚酰亚胺衬底薄膜时使用由钛、氮化钛和钼组成的层系统,以获得良好的附着特性和令人满意的热特性分布图。另外Blösch等人(IEEE,2011,卷1,第2号,第194至199页)还针对柔性薄层太阳能电池的应用而建议采用不锈钢衬底薄膜,其上首先为了改善附着而施加薄的钛层。利用用钛/钼/钼三重覆层构成的这样的CIGS薄层太阳能电池实现令人满意的结果。还利用WO 2011/123869 A2的

技术教导来力求改善的薄层太阳能电池。其中所公开的太阳能电池包括钠玻璃衬底、钼后电极层、CIGS层、缓冲层、由本征氧化锌构成的层以及由用铝掺杂的氧化锌构成的层。第一分离沟槽经由钼层、CIGS层和粉末层延伸,第二分离沟槽在该钼层之上开始。在该第一分离沟槽中或上沉积绝缘材料,并可以将前电极层倾斜地包括该第一分离沟槽在内地沉积到该太阳能电池上。通过这种方式应该获得具有改善的光输出的薄层太阳能电池。US 2004/014419 A1致力于提供一种薄层太阳能电池,其钼后电极层拥有改善的效率。这应该通过以下方式实现,即给玻璃衬底配备由钼构成的、其厚度不应超过500nm的后电极层。

[0005] 诸如钨、钼、铬、钽、铌、钒、钛和锰的最不同的金属可以考虑作为薄层太阳能电池的合适的后电极材料,可以已经在 Orgassa等人的 (Thin Solid Films, 2003, 431-432 卷, 第1987至1993页)找到。

### 发明内容

[0006] 从而值得期望的是,能够动用用于制造光伏薄层太阳能模块的方法,该方法不具有现有技术的缺点,并且尤其较少的过程步骤就够用,并且虽然如此不遭受如从现有技术的方法中已知的例如在模块规格方面的限制。另外本发明所基于的任务在于,使可得到薄层太阳能模块,其拥有更大的填充系数和更高的效率,并且相对于该制造方法的条件是较不敏感的,并尽管如此例如在长度、宽度和形状方面而允许大的设计多样性。

[0007] 因此获得一种光伏薄层太阳能模块(也称为本发明薄层太阳能模块的第一扩展方案),尤其按照该顺序包括

[0008] 至少一个衬底层,尤其是玻璃片材,

[0009] 尤其直接邻近该衬底层的至少一个后电极层,尤其包含或基本上由钼构成,

[0010] 尤其直接邻近该后电极层和/或该衬底层的至少一个传导性势垒层,尤其双向势垒层,

[0011] 尤其直接邻近该势垒层的至少一个接触层,尤其欧姆接触层,尤其包含或基本上由钼和/或硒化钼和/或碲化钼构成,

[0012] 尤其直接邻近该接触层的至少一个半导体吸收层,尤其黄铜矿或锌黄锡矿半导体吸收层,

[0013] 必要时尤其直接邻近该半导体吸收层的至少一个第一缓冲层,包含或基本上由CdS或无CdS的层构成,尤其包含或基本上由Zn(S,OH)或In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>构成,和/或

[0014] 必要时尤其直接邻近该半导体吸收层或该第一缓冲层的至少一个第二缓冲层,包含并基本上由本征氧化锌和/或高欧姆氧化锌构成,以及

[0015] 尤其直接邻近该半导体吸收层、该第一缓冲层和/或该第二缓冲层的至少一个透明前电极层,尤其包含或基本上由n掺杂的氧化锌构成,其特征在于,

[0016] 相间隔的、填充有至少一种绝缘材料的第一结构化分离沟槽,其把相邻的太阳能电池相互分离直至衬底层,

[0017] 相间隔的、填充或配备有至少一种导电材料的第二结构化分离沟槽,其延伸直至接触层或直至后电极层或直至势垒层,尤其直至势垒层,并分别与被填充的第一结构化分离沟槽相邻,

[0018] 相间隔的第三结构化分离沟槽,其延伸直至接触层或直至后电极层或直至势垒

层,尤其直至势垒层,并分别在该第一结构化沟槽的以下侧与第二结构化沟槽相邻,其中该第二结构化分离沟槽与该第一结构化沟槽的该侧相邻,以及

[0019] 至少一个导电桥,其从填充有导电材料的或配备有这种材料的第二结构化分离沟槽越过填充有绝缘材料的相邻第一结构化分离沟槽至与之相邻的太阳能电池的前电极层,使得相邻的太阳能电池电串联。

[0020] 本发明所基于的任务另外还通过一种光伏薄层太阳能模块(也称为本发明薄层太阳能模块的第二扩展方案)而得到解决,尤其按照该顺序包括

[0021] 至少一个衬底层,尤其玻璃片材,

[0022] 尤其直接邻近该衬底层的至少一个后电极层,尤其包含或由钼构成,

[0023] 尤其直接邻近该后电极层的至少一个传导性势垒层,尤其双向势垒层,

[0024] 尤其直接邻近该势垒层的至少一个接触层,尤其欧姆接触层,尤其包含或由钼和/或硒化钼和/或硫硒化钼构成,

[0025] 尤其直接邻近该接触层的至少一个半导体吸收层,尤其黄铜矿或锌黄锡矿半导体吸收层,

[0026] 必要时尤其直接邻近该半导体吸收层的至少一个第一缓冲层,包含或基本上由CdS或无CdS的层构成,尤其包含或基本上由Zn(S,OH)或In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>构成,和/或

[0027] 必要时尤其直接邻近该半导体吸收层或该第一缓冲层的至少一个第二缓冲层,包含并基本上由本征氧化锌和/或高欧姆氧化锌构成,以及

[0028] 尤其直接邻近该半导体吸收层、该第一缓冲层和/或该第二缓冲层的至少一个透明前电极层,尤其包含或基本上由n掺杂的氧化锌构成,其特征在于,

[0029] 相间隔的、填充有至少一种绝缘材料的第一结构化分离沟槽,其把相邻的太阳能电池相互分离直至衬底层,

[0030] 相间隔的第四结构化分离沟槽,其延伸至接触层或直至后电极层或直至势垒层,尤其直至势垒层,并分别与被填充的第一结构化分离沟槽相邻并且包括第一容积区域,其沿着与第一结构化分离沟槽相邻的分离沟槽壁从势垒层延伸直至前电极层并填充有或配备有至少一种导电材料,以及与之相邻的第二容积区域,其从接触层或延伸直至后电极层或直至势垒层,尤其直至势垒层,直至前电极层,以及

[0031] 至少一个导电桥,其从第二结构化分离沟槽的填充有导电材料的或配置有这种材料的第一容积区域越过填充有绝缘材料的相邻的第一结构化分离沟槽直至与之相邻的太阳能电池的前电极层,使得相邻的太阳能电池电串联。

[0032] 在本发明光伏薄层太阳能模块的所述第一和第二扩展方案的情况下,在第一实施方式中,在衬底层上可以首先存在第一传导性势垒层,之上存在后电极层,之上存在接触层,之上存在半导体吸收层,之上必要时存在第一或第二缓冲层,以及之上存在前电极层。在所述第一和第二扩展方案的情况下,在第二实施方式中,另外在该衬底层上也可以首先存在第一传导性势垒层,之上存在后电极层,之上存在第二传导性势垒层,之上存在接触层,之上存在半导体吸收层,之上必要时存在第一或第二缓冲层,以及之上存在前电极层。在本发明薄层太阳能模块的第一和第二扩展方案的情况下,在优选的第三实施方式中,另外在该衬底层上可以首先存在后电极层,之上存在传导性势垒层,之上存在接触层,之上存在半导体吸收层,之上必要时存在第一或第二缓冲层,以及之上存在前电极层。

[0033] 在此在一种实施方式中可以规定,该半导体吸收层是或者包括四元IB-III A-VIA黄铜矿层,尤其Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>层、五元IB-III A-VIA黄铜矿层,尤其Cu(In,Ga)(Se<sub>1-x</sub>,S<sub>x</sub>)<sub>2</sub>层,或者锌黄锡矿层,尤其Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se<sub>x</sub>,S<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>层,例如Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se)<sub>4</sub>层或Cu<sub>2</sub>ZnSn(S)<sub>4</sub>层,其中x采取0至1的任意值。

[0034] 该衬底优选地是板或薄膜。该衬底例如可以是玻璃衬底、诸如玻璃片材、柔性或非柔性的塑料层、例如塑料薄膜、或者金属板、例如不锈钢层或尤其不锈钢薄膜,具有大于0.5m、尤其大于2.0m的宽度,以及大于1.2m、尤其大于3.0m的长度。例如甚至可以使用具有3.2m宽度和6m长度的衬底规格、尤其衬底玻璃规格。由此例如可以获得以1.6m x 0.7m模块规格的16个薄层太阳能模块。

[0035] 在尤其合适的扩展方案中规定,后电极层包含或基本上由V、Mn、Cr、Mo、Ti、Co、Zr、Ta、Nb和/或W来构成,和/或包含或基本上由包含V、Mn、Cr、Mo、Ti、Co、Fe、Ni、Al、Zr、Ta、Nb和/或W的合金构成。在本发明的意义上该后电极也可以被称为体后电极,并且由体后电极或后电极、势垒层和接触层组成的系统可以被称作多层后电极。

[0036] 在此也可以规定,该势垒层是从后电极层和/或通过该后电极层迁移、尤其扩散的或可扩散的成分、尤其掺杂物的势垒,和/或从该接触层和/或通过该接触层迁移、尤其扩散或可扩散的成分、尤其掺杂物的势垒,尤其是双向势垒层。在后一情况下,该势垒层阻止半导体层在构成该层的掺杂物之一、例如钠上的贫化,由此能够保持效率不受损。

[0037] 该势垒层符合目的地是用于碱离子、尤其钠离子、或含碱离子的化合物、硒或硒化合物、硫或硫化合物和/或金属、尤其Cu、In、Ga、Fe、Ni、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Al和/或W的势垒。所述势垒层优选地是双向势垒层,并且防止来自衬底层和/或后电极层的成分对半导体吸收层的沾污,以及半导体层的成分、诸如Cu、In和Ga对后电极层的沾污。在后一情况下,该势垒层阻止该半导体层在形成该层的金属之一上的贫化,由此能够保持效率不受损。

[0038] 在特别符合目的的扩展方案中,本发明的后电极的势垒层相对于掺杂物,尤其相对于针对该半导体吸收层的和/或来自该半导体吸收层的掺杂物,相对于硫族元素、诸如硒和/或硫以及硫族化合物,相对于该半导体吸收层的金属组成部分、如Cu、In、Ga、Sn和/或Zn,相对于来自后电极层的杂质、如铁和/或镍,和/或相对于来自衬底的成分和/或杂质拥有势垒特性、尤其双向势垒特性。相对于来自衬底的掺杂物的双向势垒特性应该一方面阻止在后电极或接触层与半导体吸收层的界面处用例如从玻璃衬底扩散出的碱离子的富化。这种富化已知是半导体层剥离的原因。该传导性势垒层从而应该有助于避免附着问题。另一方面,针对从该半导体吸收体可扩散出或扩散出的掺杂物的势垒特性应该防止:掺杂物以这种方式在该后电极处丢失,和从而该半导体吸收体在该掺杂物上变贫乏,这将会明显降低太阳能电池或太阳能模块的效率。因为例如已知的是,钼后电极能够吸收大量的钠掺杂物。双向能传导的势垒层从而应该能够实现在该半导体吸收层中有针对性地掺杂掺杂物的条件,以能够可再生地实现太阳能电池和太阳能模块的高效率。

[0039] 相对于硫族元素的势垒特性因此应该防止:所述硫族元素到达后电极并在那里形成金属硫族化合物。众所周知,这种硫族化合物、例如MoSe有助于后电极的表面附近层的明显体积放大,这又带来层结构中的不平坦以及附着变差。后电极材料、诸如Fe和Ni的杂质是例如黄铜矿半导体的所谓深晶格缺陷(Störstellen)(半导体毒物),并因此应该通过该势垒层而与半导体吸收层相远离。

[0040] 在符合目的的扩展方案中,该势垒层通常具有至少10nm的平均厚度,尤其至少30nm,和优选最大250nm或150nm。

[0041] 由势垒层存在的状况决定地,例如可能明显降低后电极材料的纯度。例如后电极层可能用从由Fe、Ni、Al、Cr、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、W和/或Na组成的组中所选择的至少一种元素和/或用所述元素的化合物污染,而不持久地影响具有本发明后电极的薄层太阳能电池或模块的效率。

[0042] 特别优选以下势垒层,所述势垒层包含或基本上由至少一种金属氮化物、尤其TiN、MoN、TaN、ZrN和/或WN、至少一种金属碳化物、至少一种金属硼化物和/或至少一种金属氮化硅、尤其TiSiN、TaSiN和/或WSiN构成。在此情况下,特别是动用这样的势垒层,例如TiN,其提供反射光的表面。通过这种方式,已穿过该半导体吸收层的光可以再次通过该半导体吸收层来引导用以提高效率。

[0043] 这种金属氮化物在本发明意义上优选地作为势垒材料,例如TiN,其中金属关于氮而化学计量地或过化学计量地、也即氮过量地被沉积。在另一实施方式中规定,在沉积该势垒层、尤其金属氮化物势垒层或金属氮化硅势垒层之前、期间和/或之后,在该处理阶段中尤其以微小的量来添加氧。由此应该提高势垒特性,而同时不显著降低势垒的传导性。结合施加势垒层而添加氧应该导致利用氧或氧化物来阻挡经常的多晶薄层势垒的晶界。

[0044] 把势垒层用作多层后电极系统(由后电极层、势垒层和接触层组成)的组成部分的另一优点在应用于本发明的薄层太阳能模块中时还表现在于,半导体吸收层、例如黄铜矿或锌黄锡矿层的厚度相对于常规的系统可以被明显减小。因为通过该势垒层,尤其当以金属氮化物、例如氮化钛、或包含这种金属氮化物或氮化钛的形式存在时,穿过半导体吸收层的太阳光被非常有效地反射,使得在穿过半导体吸收层的双重通过的通路上能够实现非常好的量子输出。由于所述势垒层存在于本发明后电极中或包含所述后电极的薄层太阳能电池或薄层太阳能模块中,该半导体吸收层的平均厚度可以被减少到例如0.4 $\mu\text{m}$ 至1.5 $\mu\text{m}$ 范围内的值,例如0.5 $\mu\text{m}$ 至1.2 $\mu\text{m}$ 范围内的值。

[0045] 该势垒层优选地位于该后电极层与该接触层之间。可替换地或附加地,也可以把至少一个势垒层(如前所述的那样)安置在衬底层与后电极层之间。在这种情况下,该后电极层不直接邻近该衬底层。

[0046] 在另一扩展方案中规定,该接触层包含或基本上由Mo、W、Ta、Nb、Zr和/或Co、尤其Mo和/或W构成,和/或包含至少一种金属硫族化物或基本上由其构成,和/或包括至少一个第一覆层,其与势垒层相邻,包含或基本上由Mo、W、Ta、Nb、Zr和/或Co、尤其Mo和/或W构成,以及包括至少一个第二覆层,其与势垒层不相邻,包含或基本上由至少一种金属硫族化物构成。该接触层优选地在朝向衬底的侧上直接与势垒层邻接,和/或在朝向前电极的侧直接与半导体吸收层邻接。该接触层以适当的方式包含至少一种金属硫族化物。

[0047] 在此情况下,接触层或接触层第二覆层的金属硫族化物的金属优选地从钼、钨、钽、锆、钴和/或铌中选择,并且金属硫族化物的硫族元素优选从硒和/或硫中选择,其中该金属硫族化物尤其是 $\text{MSe}_2$ 、 $\text{MS}_2$ 和/或 $\text{M}(\text{Se}_{1-x}, \text{S}_x)_2$ ,其中 $\text{M}=\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Co}$ 或 $\text{Nb}$ ,其中 $x$ 采取从0至1的任意值,例如 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ 、 $\text{TaSe}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{Se}_{1-x}, \text{S}_x)_2$ 、 $\text{W}(\text{Se}_{1-x}, \text{S}_x)_2$ 、 $\text{Ta}(\text{Se}_{1-x}, \text{S}_x)_2$ 和/或 $\text{Nb}(\text{Se}_{1-x}, \text{S}_x)_2$ 。

[0048] 这样的实施方式也已证实是符合目的的,其中接触层的第一覆层的金属和第二覆

层的金属一致,和/或接触层的第一覆层的金属和/或第二覆层的金属与后电极层的金属一致,和/或接触层的金属与后电极层的金属一致。

[0049] 另外接触层通常具有至少5nm、并优选不大于150nm、特别优选地不大于50nm的平均厚度。

[0050] 根据本发明的具有再次升高的效率的薄层太阳能模块通常通过以下方式来获得,即半导体吸收层具有至少一种掺杂物,尤其从钠、钾和锂的组中所选择的至少一种元素,和/或这些元素优选与氧、硒、硫、硼和/或卤素、例如碘或氟的至少一种化合物,和/或优选具有从钼、钨、钽和/或铌中所选择的金属的至少一种碱金属青铜、尤其钠青铜和/或钾青铜。

[0051] 掺杂物、尤其钠离子在此在接触层中和/或半导体吸收层中有利地以 $10^{13}$ 至 $10^{17}$ 原子/cm<sup>2</sup>范围内、尤其在 $10^{14}$ 至 $10^{16}$ 原子/cm<sup>2</sup>范围内的剂量存在。

[0052] 第一缓冲层不仅可以以干化学方式而且还可以以湿化学方式沉积。在此该第一缓冲层可以包含或基本上由CdS或无CdS的层构成,尤其包含或基本上由Zn(S,OH)或In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>构成。第二缓冲层优选包含或基本上由本征导电氧化锌和/或高欧姆氧化锌构成。

[0053] 对于前电极所使用的材料优选对于电磁辐射是透明的,尤其对于波长在半导体吸收波长范围的范围内的辐射是透明的。光伏薄层太阳能电池的合适的前电极材料及其施加是专业人员所已知的。在一个实施方式中,该前电极包含或基本上由n掺杂的氧化锌构成。

[0054] 根据本发明的薄层太阳能模块在特别合适的扩展方案中也通过以下方式来表征,后电极层的平均厚度处于50nm至500nm的范围内,尤其80nm至250nm的范围内,和/或势垒层的平均厚度处于10nm至250nm的范围内,尤其20nm至150nm的范围内,和/或接触层的平均厚度处于2nm至200nm的范围内,尤其5nm至100nm的范围内,和/或半导体吸收层的平均厚度处于400nm至2500nm的范围内,尤其500nm至2000nm的范围内,并优选在800nm至1600nm的范围内,和/或第一缓冲层的平均厚度处于5nm至100nm的范围内,尤其10nm至70nm的范围内,和/或第二缓冲层的平均厚度处于10nm至150nm的范围内,尤其20nm至100nm的范围内。在此,多层后电极、也即由后电极或体后电极、势垒层和接触层构成的系统的总厚度优选地可以如此来调节,使得多层后电极的比总电阻不超过50微欧\*cm,优选10微欧\*cm。在所述设定值下在串联模块中的欧姆损耗可以再次特别高效地被降低。

[0055] 利用也具有这样的实施方式的本发明薄层太阳能模块出现高的效率,其中后电极层包含钼和/或钨、尤其钼,或基本上由钼和/或钨、尤其钼构成,传导性势垒层包含TiN或基本上由TiN构成,以及接触层包含MoSe<sub>2</sub>或基本上由MoSe<sub>2</sub>构成。

[0056] 第一、第二、第三和/或第四结构化分离沟槽在本发明薄层太阳能模块的符合目的的扩展方案中至少逐段地、尤其完全地具有不大于50μm、尤其不大于30μm、并优选不大于15μm的平均宽度。

[0057] 在此在本发明的薄层太阳能模块中还可以规定,尤其相邻的第一和第二结构化沟槽和/或尤其相邻的第一和第三结构化沟槽和/或尤其相邻的第二和第三结构化沟槽、或者尤其相邻的第一、第二和第三结构化沟槽、或者尤其相邻的第一和第四结构化分离沟槽至少逐段地基本平行地伸展。

[0058] 另外在本发明的扩展方案中已经证实有利的是,相邻的第一结构化分离沟槽和/

或相邻的第二结构化分离沟槽和/或相邻的第三结构化分离沟槽和/或相邻的第四结构化分离沟槽至少逐段地具有3mm至10mm、尤其4mm至8mm范围内的平均间距。

[0059] 在此也可以规定,相邻的第一和第二结构化分离沟槽和/或相邻的第二和第三结构化分离沟槽和/或相邻的第一和第四结构化分离沟槽至少逐段地、尤其完全地具有5 $\mu$ m至100 $\mu$ m范围内、尤其10 $\mu$ m至50 $\mu$ m范围内的平均间距。

[0060] 由可非常窄地构造的结构化分离沟槽决定地和/或由在相邻的结构化分离沟槽之间小的间距决定地,成功的是:优化或尽可能大地构成太阳能电池的有效面积、也即为转换太阳能量可供使用的面积。

[0061] 在本发明的薄层太阳能模块情况下,第一结构化分离沟槽经常超出半导体吸收层的水平、尤其超出缓冲层的水平而被填充有绝缘材料。在此情况下,在填充有绝缘体的第一结构化分离沟槽上的桥电阻优选地高于50k欧姆,尤其高于100k欧姆。

[0062] 在本发明的薄层太阳能模块情况下,经常至少两个、尤其大量单片集成串联的太阳能电池邻近。

[0063] 本发明所基于的任务另外还通过用于制造本发明薄层太阳能模块的第一扩展方案的方法而得到解决,其包括:

[0064] a) 提供尤其平面的衬底层,

[0065] b) 尤其在该衬底层上施加至少一个后电极层,

[0066] c) 尤其在该衬底层上或者在该后电极层上或者在该衬底层上和在该后电极层上,尤其在已直接安置在该衬底层上的后电极层上,施加至少一个传导性势垒层,

[0067] d) 尤其在该势垒层上施加至少一个尤其欧姆性的接触层,

[0068] e) 尤其在该接触层上施加至少一个尤其锌黄锡矿或黄铜矿半导体吸收层,

[0069] f) 必要时尤其在该半导体吸收层上施加至少一个第一缓冲层,

[0070] g) 必要时尤其在该第一缓冲层上或该半导体吸收层上施加至少一个第二缓冲层,

[0071] h) 尤其在该半导体吸收层上或者该第一或第二缓冲层上施加至少一个前电极层,

[0072] i) 至少一个第一结构化步骤,其包括在构造把相邻的太阳能电池分离的第一结构化分离沟槽情况下沿着彼此相间隔的线借助激光处理(第一激光处理)来移除施加到该衬底层上的层,

[0073] j) 至少一个第二结构化步骤,其包括

[0074] j1) 在构造第二结构化分离沟槽情况下沿着彼此相间隔的线来移除从接触层或从后电极层或从势垒层、尤其从该势垒层延伸直至包括前电极层在内(einschließlich)为止的层,其中所述第二结构化分离沟槽与第一结构化分离沟槽相邻,或者与所述第一结构化分离沟槽邻接并且尤其至少逐段地基本与所述第一结构化分离沟槽平行地伸展,或者

[0075] j2) 在构造第一线状导电区域下沿着彼此相间隔的线对从接触层或从后电极层或从势垒层、尤其从该势垒层延伸直至包括前电极层在内为止的层进行化学相变和/或热分解,其中所述第一线状导电区域与第一结构化分离沟槽相邻,或者与所述第一结构化分离沟槽邻接并尤其至少逐段地基本与所述第一结构化分离沟槽平行地伸展,

[0076] k) 至少一个第三结构化步骤,其包括在构造第三结构化分离沟槽情况下沿着彼此相间隔的线来移除从接触层或者从后电极层或者从势垒层、尤其从该势垒层延伸直至包括前电极层在内为止的层,其中所述第三结构化分离沟槽与第二结构化分离沟槽相邻,或者

与所述第二结构化分离沟槽邻接并尤其逐段地基本与所述第二结构化分离沟槽平行地伸展，

[0077] 1) 用至少一种绝缘材料来填充第一结构化分离沟槽，

[0078] m) 用至少一种导电材料来填充第二结构化分离沟槽，

[0079] n) 从填充有导电材料的第二结构化分离沟槽或者第一线状导电区域越过填充有绝缘材料的相邻的第一结构化分离沟槽至与之相邻的太阳能电池的前电极层利用导电材料来构造至少一个导电桥，使得相邻的太阳能电池电串联。

[0080] 本发明所基于的任务另外还通过用于制造本发明薄层太阳能模块的第二扩展方案的方法而得到解决，其包括：

[0081] a) 提供尤其平面的衬底层，

[0082] b) 尤其在该衬底层上施加至少一个后电极层，

[0083] c) 尤其在该衬底层上或者在该后电极层上或者在该衬底层上并在该后电极层上，尤其在已直接安置在该衬底层上的后电极层上，施加至少一个传导性势垒层，

[0084] d) 尤其在该势垒层上施加至少一个尤其欧姆性的接触层，

[0085] e) 尤其在该接触层上施加至少一个尤其锌黄锡矿或黄铜矿半导体吸收层，

[0086] f) 必要时尤其在该半导体层上施加至少一个第一缓冲层，

[0087] g) 必要时尤其在该第一缓冲层上或在该半导体吸收层上施加至少一个第二缓冲层，

[0088] h) 尤其在该半导体吸收层上或者在第一或第二缓冲层上施加至少一个前电极层，

[0089] i) 至少一个第一结构化步骤，其包括在构造把相邻的太阳能电池分离的第一结构化分离沟槽情况下沿着彼此相间隔的线借助激光处理（第一激光处理）来移除施加到该衬底层上的层，

[0090] o) 至少一个第四结构化步骤，其包括

[0091] 在构造第四结构化分离沟槽情况下沿着彼此相间隔的线来移除从接触层或从后电极层或从势垒层、尤其从该势垒层延伸直至包括前电极层在内为止的层，其中所述第四结构化分离沟槽与第一结构化分离沟槽相邻，或者与所述第一结构化分离沟槽邻接并尤其至少逐段地基本与所述第一结构化分离沟槽平行地伸展，

[0092] p) 用至少一种绝缘材料来填充第一结构化分离沟槽，

[0093] q) 在不填充/空出与之相邻的第二容积区域的情况下用至少一种导电材料填充第四结构化分离沟槽的第一容积区域，其中该第一容积区域沿着与第一结构化分离沟槽相邻的分离沟槽壁从势垒层延伸直至前电极层，该第二容积区域沿着与该第一结构化分离沟槽不相邻的分离沟槽壁从势垒层延伸直至前电极层，

[0094] r) 从第四结构化分离沟槽的填充有导电材料的第一容积区域越过填充有绝缘材料的相邻的第一结构化分离沟槽直至与之相邻的太阳能电池的前电极层用导电材料来构造至少一个导电桥，使得相邻的太阳能电池电串联。

[0095] 在制造本发明薄层太阳能模块的第一扩展方案时，也可以在一个方法步骤或一个工作流程中用至少一种导电材料来填充第二结构化分离沟槽以及从填充有导电材料的第二结构化分离沟槽越过填充有绝缘材料的相邻的第一结构化分离沟槽至与之相邻的太阳能电池的前电极层用导电材料来构造至少一个导电桥，使得相邻的太阳能电池串联，也即

步骤m)和n)也可以被组合为步骤s)。

[0096] 另外,在制造本发明薄层太阳能模块的第一扩展方案时可能的是,步骤i)、j1)、k)、l)和m)的顺序是任意的,只要l)直接或间接地在i)之后,并且m)直接或间接地在j1)之后,或者步骤i)、j2)、k)和l)的顺序是任意的,只要l)直接或间接地在i)之后。顺序i)、j1)、l)、k)、m)和n),或者i)、j1)、l)、k)和s),或者i)、j2)、l)、k)和n)是优选的。

[0097] 尤其借助激光处理优选地通过对从势垒层延伸直至包括前电极层在内为止的层进行热分解来进行步骤j2)中的化学相变。由此沿着例如利用激光所处理的线而相对于相邻的未经处理的层明显地提高所述层的传导能力。这允许类似于填充有导电材料的第二结构化分离沟槽地利用这些被像线那样处理的层用于相邻太阳能电池的电串联中的接触。对于专业人员来说,对于相变合适的激光波长和激光脉冲持续时间是已知的。合适的脉冲持续时间例如为高于1纳秒。

[0098] 在制造本发明薄层太阳能模块的第二扩展方案时,也可以在一个方法步骤或一个工作流程中用至少一种导电材料来填充第二结构化分离沟槽的第一容积区域以及从第二结构化分离沟槽的填充有导电材料的第一容积区域越过填充有绝缘材料的相邻的第一结构化分离沟槽至与之相邻的太阳能电池的前电极层用导电材料来构造至少一个导电桥,使得相邻的太阳能电池串联,也即该步骤q)和r)也可以组合为步骤t)。

[0099] 另外,在制造本发明薄层太阳能模块的第二扩展方案时也可能的是,步骤i)、o)、p)和q)的顺序是任意的,只要p)直接或间接地在i)之后,并且q)直接或间接地在o)之后,顺序i)、o)、p)、q)和r),或者i)、o)、p)和t)是优选的。

[0100] 方法步骤i)和j1)、i)和j2)、i)和k)、j1)和k)、j2)和k)、j1)和k)和/或i)、j2)和k)在改进方案中也可以同时地进行。另外步骤i)和o)也可以同时地进行。

[0101] 在特别合适的实施方式中,衬底至少局部地对于第一激光处理的电磁辐射是能透过的。第一结构化步骤的该激光处理可以符合目的地尤其通过激光烧蚀从与该衬底的经涂层的侧相背离的侧进行。

[0102] 在本发明方法的另一实施方式中规定,在第二和/或第三和/或第四、尤其第二结构化步骤中,第二、第三或第四结构化分离沟槽借助激光处理(第二、第三或第四激光处理)被生成,和/或在第二和/或第三和/或第四、尤其第三和/或第四结构化步骤中,第二、第三或第四结构化分离沟槽机械地、尤其借助针刻划被生成。

[0103] 根据本发明方法的特别符合目的的实施方式规定,第一、第二、第三和/或第四结构化分离沟槽和/或第一线状导电区域至少逐段地、尤其完全地以不大于50 $\mu\text{m}$ 、尤其不大于30 $\mu\text{m}$ 并优选不大于15 $\mu\text{m}$ 的平均宽度被生成。

[0104] 本发明方法的改进方案还规定,尤其相邻的第一和第二和/或尤其相邻的第一和第三和/或尤其相邻的第二和第三结构化沟槽、或者尤其相邻的第一、第二和第三结构化沟槽、或者尤其相邻的第一和第四结构化分离沟槽、或者尤其相邻的第一结构化分离沟槽和第一线状导电区域至少逐段地基本平行地被引导。

[0105] 另外这样的方法运用已证实为有利的,其中相邻的第一结构化分离沟槽和/或相邻的第二结构化分离沟槽和/或相邻的第三结构化分离沟槽和/或相邻的第四结构化分离沟槽和/或相邻的第一线状导电区域至少逐段地以3mm至10mm、尤其4mm至8mm的范围内的平均间距被生成。

[0106] 利用本发明的方法,在另一实施方式中,还可以把相邻的第一和第二结构化分离沟槽和/或相邻的第二和第三结构化分离沟槽和/或相邻的第一和第四结构化分离沟槽和/或相邻的第一结构化分离沟槽和第一线状导电区域至少逐段地、尤其完全地以 $5\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 范围内、尤其 $10\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 范围内的平均间距来生成。

[0107] 在此情况下,这样的实施方式是特别适合的,其中相邻的第一、第二和第三或相邻的第一和第四结构化分离沟槽或相邻的第一结构化分离沟槽和第一线状导电区域与不相邻的第一、第二和第三或不相邻的第一和第四结构化分离沟槽或不相邻的第一结构化分离沟槽和第一线状导电区域相比彼此具有更小的平均间距。

[0108] 通常在本发明方法的第一扩展方案中,第三结构化分离沟槽、尤其全部的第三结构化分离沟槽通过分别相邻的第二结构化分离沟槽或第一线状导电区域而与分别相邻的第一结构化分离沟槽分离。

[0109] 在制造结构化分离沟槽时,优选地利用脉冲持续时间在1皮秒至1纳秒范围内的激光脉冲来进行第一激光处理、第二激光处理和/或第三激光处理。在用于第一和第二激光处理的方法中,例如可以采用脉冲持续时间小于10皮秒的激光脉冲。线推进例如可以为几m/sec的速度,并且是适于大量生产的。

[0110] 本发明方法的第一扩展方案的第一、第二和第三结构化步骤、或本发明方法的第二扩展方案的第一和第四结构化步骤通常导致或通常有助于太阳能电池的单片集成串联。这些结构化步骤优选地作为像线那样的(linienhaft)处理步骤来构成。

[0111] 这样的方法运用也已被证实为特别符合目的的,其中尤其包含至少一种掺杂物的接触层包含或基本上由钼、钽、锆、钴、铌和/或钨(第一金属覆层)和/或至少一种金属硫族化物构成,所述金属硫族化物从金属硒化物、金属硫化物和/或金属硫硒化物中选择,其中金属=Mo、W、Ta、Zr、Co或Niob,尤其从由 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{Se}_{1-x}, \text{S}_x)_2$ 和/或 $\text{W}(\text{Se}_{1-x}, \text{S}_x)_2$ 组成的组中选择,其中x采取0至1的任意值。

[0112] 本发明的方法优选地规定,半导体吸收层是或者包括四元IB-III A-VIA黄铜矿层,尤其 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 层、五元IB-III A-VIA黄铜矿层,尤其 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}_{1-x}, \text{S}_x)_2$ 层,或者锌黄锡矿层,尤其 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x, \text{S}_{1-x})_4$ 层,例如 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se})_4$ 层或 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S})_4$ 层,其中x采取0至1的任意值。

[0113] 另外这样的做法已被证实是特别有利的,其中通过在接触层上施加锌黄锡矿或黄铜矿半导体吸收层,存在于接触层中的金属或形成该接触层的金属完全地或部分地被转换成金属硒化物、金属硫化物和/或金属硫硒化物。

[0114] 本发明的方法在此例如可以如此来进行,使得该接触层包括由至少一个金属层和至少一个金属硫族化物层组成的层序列,其中该金属层与后电极层或者与传导性势垒层邻近或邻接,并且其中金属硫族化物层与半导体吸收层邻近或邻接。这样的做法也是有利的,其中金属层的金属和金属硫族化物层的金属一致,尤其是钼和/或钨。

[0115] 本发明的方法例如也可以如此来构成,使得向势垒层施加例如由钼、钽、锆、钴、钨和/或铌组成的至少一个第一金属覆层,并且该第一金属覆层在制造半导体吸收层、尤其锌黄锡矿或黄铜矿半导体吸收层时在含硒和/或含硫的气氛中在构造接触层的情况下部分地被转化成金属硫族化物层。本发明方法的另一扩展方案另外还规定,向势垒层施加由钼、钽、钨、钴、锆和/或铌组成的至少一个第一金属覆层,并且该第一金属覆层在制造半导体吸

收层、尤其锌黄锡矿或黄铜矿半导体吸收层时在含硒和/或含硫的气氛中在构造接触层的情况下完全地被转化成金属硫化物层。

[0116] 在本发明的方法中,施加半导体吸收层、尤其锌黄锡矿或黄铜矿半导体吸收层的步骤在一种符合目的的实施方式中因此包括在接触层上在构造第二金属覆层的情况下沉积半导体吸收层的尤其全部的金属成分,尤其用于黄铜矿半导体吸收层的铜、镉以及必要时镓,以及用于锌黄锡矿半导体吸收层的铜、锌和锡,以及利用硒和/或硒化合物以及必要时利用硫和/或硫化物来处理所述第二金属覆层,优选在高于300°C、尤其高于350°C的温度下。

[0117] 在制造半导体吸收层时,转化温度经常也处于500°C至600°C的范围内。在这种温度下,掺杂物、例如尤其钠离子或钠化合物从被掺杂的接触层迁移、尤其扩散到半导体吸收层中。由势垒层决定地,不发生到后电极层中的迁移或扩散。由于在处理半导体时的所述相对高的温度,有利的是,把多层后电极的所选择的层、尤其后电极和/或传导性势垒层如此相组合,使得其线性热膨胀系数与该半导体吸收体和/或衬底的线性热膨胀系数相匹配。从而尤其应该把本发明薄层太阳能模块的后电极和/或势垒层优选地如此相组合,使得不超过 $14 \times 10^{-6}$  K、优选 $9 \times 10^{-6}$  K的线性热膨胀系数。

[0118] 在本发明的方法中另外还可以规定,借助物理气相沉积、尤其包括物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)涂层、借助电子射线蒸发器蒸镀、借助电阻蒸发器蒸镀、感应蒸发、ARC蒸发和/或阴极溅射(溅射涂层)、尤其DC或RF磁控管溅射、分别优选在高真空下、或借助化学气相沉积、尤其包括化学气相沉积(Chemical Vapour Deposition, CVD)、低压(low pressure(低压))CVD和/或气压(atmospheric pressure(大气压))CVD来获得后电极层、传导性势垒层、第一金属覆层(尤其包含Mo)、接触层、第二金属覆层(尤其包含Cu、In和Ga)、第一缓冲层、第二缓冲层和/或前电极层。

[0119] 在此情况下,特别有利的是,可以在唯一的真空涂层设备中、优选在连续溅射方法中进行后电极层、传导性势垒层、第一金属覆层或接触层和第二金属覆层的施加。

[0120] 另外,在本发明方法中有利的是,可以在唯一的设备中进行第一和第二结构化步骤和用绝缘材料填充第一结构化沟槽的步骤。本发明方法的结构化步骤以及填充步骤可以部分或也完全地同时进行或被执行,只要它们在事实逻辑上不必依次地进行。例如可以为此动用激光和喷墨或气溶胶喷射设备的多层头装置,利用其能够并行地处理并填充多个沟槽。

[0121] 根据本发明可能优选的是,为了借助本发明激光和喷墨或气溶胶喷射设备来施加传导性的或其他结构,墨、优选热熔气溶胶墨被溅射,并由此在该衬底上施加导电接触,其中激光和喷墨或气溶胶喷射设备至少部分地可加热或被加热,优选地有如下的标准,即所采用的墨在至少40°C的温度下具有 $\eta \leq 1$  Pas的粘度。这示例性地在DE 10 2007 058 972 A1中进行了描述,其通过所述引用被结合于此。

[0122] 如果用于尤其是(一个或多个)喷墨和/或气溶胶喷射设备的墨包括金属微粒,尤其从由银、锡、锌、铬、钴、钨、钛和/或其混合物所组成的组中选择的金属微粒,那么这也可以是有利的。可替换地或附加地,墨可以包含金属氧化物,例如氧化铅、氧化铋、氧化钛、氧化铝、氧化镁和/或其混合物。

[0123] 如果墨包含从由C<sub>16</sub>至C<sub>20</sub>、优选C<sub>14</sub>至C<sub>16</sub>线性脂肪醇和/或多价醇、如己烷-1,6-二醇

所组成的组中选择的热塑性化合物,那么这也可以是有利的。

[0124] 根据本发明也可能优选的是,在墨中所包含的溶剂从乙二醇醚、M甲基吡咯烷酮、2-(2-丁氧乙氧基)乙醇和/或其混合物中选择。

[0125] 也可能优选的是,墨包含分散剂和/或消泡剂作为添加剂。

[0126] 结构化沟槽在此例如可以在薄层太阳能模块的长度上以连贯的工作流程来制造。例如可以以这种方式来获得长度为1.6m以及更长的结构化沟槽。结构化沟槽的长度的限制例如可以通过模块或衬底的长度或者通过设备技术的设定值给出,但不通过本发明的方法本身给出。

[0127] 在优选的实施方式中,利用喷墨或利用气溶胶喷射方法来给第一结构化沟槽填充绝缘材料和/或给第二结构化沟槽或第四结构化沟槽的第一容积区域填充导电材料。利用喷墨方法,绝缘材料以及导电材料可以非常精细地被计量,如例如也从喷墨印刷工业所已知的。例如可以借助喷墨方法和/或利用气溶胶喷射方法来精细计量具有在约10皮升至小于1皮升范围内的体积的小滴,并例如利用精密xyz台来精确调节地填充或喷射到结构化分离沟槽中。另外这种微小的滴体积也能够实现例如通过滴大小、滴速率和/或推进和/或通过相应的横向调节仅仅部分地填充结构化分离沟槽。例如第二结构化沟槽可以在约20微米的宽度情况下拥有约3微米的高度。在这种纵横比下例如可以容易地在唯一的工作流程中给第一结构化分离沟槽完全地填充绝缘材料,并部分地、也即在第一容积区域中给第二结构化分离沟槽填充导电材料,并另外还从该被填充的第一容积区域至相邻太阳能电池的前电极来形成导电桥。

[0128] 作为用于绝缘材料的填充材料例如可以使用快速硬化的绝缘墨或UV硬化的电绝缘漆,如由半导体技术中所已知的。优选地直接在该填充步骤之后进行UV照明。

[0129] 本发明所基于的令人吃惊的认识是,通过结构化过程序列,尤其结合包含尤其双向势垒层的多层后电极,能够在大量制造中以高的质量并以高的效率成本高效地并可再生地获得具有单片集成串联太阳能电池的光伏薄层太阳能模块。另外在此情况下有利的是,也可以在大量制造中在其他范围内来改变电池和模块规格设计,并能够大程度地考虑并实施相应的客户愿望。这对由薄层太阳能模块的客户所期望的开路电压和短路电流同样也是适用的。通过在沉积全部层直至前电极层之后才进行对太阳能电池的结构化,在制造半导体吸收层期间也不提供用于损害的侵蚀点,其中所述半导体吸收层的制造通常在腐蚀性条件下来进行,也即是在高温下并且在存在例如硒化氢、硫化氢、元素硒和/或元素硫蒸气的情况下。例如可以在形成金属硫族化物的情况下排除单层的渗入(Unterwanderung)。因为在由现有技术已知的方法情况下,结构化沟槽在半导体形成过程之前被制造,因此结构化沟槽处于在350°C至600°C范围内的在半导体形成时所应用的高温以及必要时还有碱扩散的影响下,并且于是在硒或硫影响下经常受腐蚀。随之出现地进行由于机械应力引起的微裂纹形成以及层渗入,其中该机械应力由在硒和/或硫影响下受腐蚀的金属的体积膨胀引起。利用本发明的方法避开这些缺点。因此实现具有改善附着的薄膜系统,并实现由单层构成的层构造,所述单层通过与按照来自现有技术的方法所获得的薄层太阳能模块相比更平坦的表面来表征。界面粗糙度或层厚度波动不再被观测到。另外,在形成半导体吸收层期间不再存在分开的后电极,使得可以不再担心在结构沟槽侧面处的表面腐蚀。由此降低或甚至禁止微裂纹的风险。另外还可以在通过熔化后电极金属进行激光结构化时避免形成结构化

边缘。这样的熔化边缘在半导体吸收层的形成条件下一般对于与硒和/或硫的反应是特别敏感的。通常不能防止导致微裂纹的显著的体积膨胀。利用本发明薄层太阳能模块, 这种问题不再出现。

[0130] 在本发明的薄层太阳能模块情况下也有利的是, 对于每个太阳能电池都能够可靠地提供尽可能大的光伏活性面积, 这可以用于获取能量。可构造得非常窄的结构化分离沟槽与在相邻结构化分离沟槽之间的可调整到最低限度上的间距完全一样地有助于这一点。

[0131] 本发明的方法另外还允许避开在激光过程时否则经常出现的对绝缘势垒层的损坏。从而能够防止碱离子不受控制地从衬底玻璃到达半导体吸收层中。通过避免半导体吸收层的过掺杂, 并通过给结构化沟槽填充绝缘填充材料, 相对于现有技术而明显改善了在相邻电池之间的所期望的高的桥电阻, 使得结果是明显的填充系数增益或效率增益。另外, 通过受控制地对半导体吸收层进行掺杂确保, 在按照本发明方法所获得的薄层太阳能模块中不再出现由碱离子而诱发的各个层的附着问题。从而可以剧烈地降低不要使用的次品的份额。

[0132] 利用本发明的薄层太阳能模块, 可以实现更高的填充系数和改善的效率。

[0133] 也已证实有利的是, 可以在唯一的设备中实施多个方法步骤。这例如对第一和第二结构化步骤以及给第一结构化分离沟槽填充绝缘材料是适用的。本发明的方法因此在明显性能改善的情况下允许成本更低的处理。该半导体吸收层也可以显著更有针对性地被配备掺杂物。

## 附图说明

[0134] 本发明的其他特征和优点从随后的描述得出, 其中根据示意性附图而示例性阐述本发明的优选实施方式。在此:

[0135] 图1示出根据本发明方法第一实施方式而获得的本发明薄层太阳能模块的第一实施方式的一个制造阶段的示意性横截面图;

[0136] 图2示出根据本发明方法而获得的本发明薄层太阳能模块的随后的制造阶段的示意性横截面图;

[0137] 图3示出根据本发明方法而获得的本发明薄层太阳能模块的另一制造阶段的示意性横截面图;

[0138] 图4示出根据本发明方法而获得的本发明薄层太阳能模块的另一制造阶段的示意性横截面图;

[0139] 图5示出根据本发明方法而获得的本发明薄层太阳能模块的另一制造阶段的示意性横截面图;

[0140] 图6示出根据本发明方法而获得的本发明薄层太阳能模块的另一制造阶段的示意性横截面图;

[0141] 图7示出根据本发明方法的可替换实施方式而获得的本发明薄层太阳能模块的可替换实施方式的一个制造阶段的示意性横截面图;

[0142] 图8基于根据图7的制造阶段示出本发明薄层太阳能模块的可替换实施方式的另一制造阶段的示意性横截面图;

[0143] 图9示出根据本发明方法的可替换实施方式而获得的本发明薄层太阳能模块的另

一可替换实施方式的一个制造阶段的示意性横截面图;以及

[0144] 图10基于根据图9的制造阶段示出本发明薄层太阳能模块的可替换实施方式的另一制造阶段的示意性横截面图。

### 具体实施方式

[0145] 从得出图1本发明薄层太阳能模块1的一个中间制造阶段的示意性横截面图。在玻璃衬底2上借助薄层沉积存在例如由钼构成的体后电极层(Bulk-Rückelektrodenschicht) 4。与之毗邻地放上例如由TiN或ZrN构成的双向反射势垒层6,该势垒层同样可以借助薄层沉积来获得。在所示的实施方式中在该势垒层6上放上由诸如硒化钼的金属硫族化合物构成的欧姆接触层8。如前文已经一般性阐述的,该接触层可以以不同的方式和方法来获得。在一个扩展方案中,例如从硒化钼靶来溅射硒化钼。可替换地,可以首先涂敷金属层,该金属层接着在形成半导体吸收层之前和/或期间被转换为相应的金属硫族化合物。在优选的实施方式中,该接触层8在此也可以被掺入至少一种掺杂物,例如钠离子或钠化合物,尤其亚硫酸钠或硫化钠。该层10是半导体吸收层,并且例如可以作为黄铜矿半导体吸收层或作为锌黄锡矿半导体吸收层存在。用于涂敷所述半导体吸收层的方法是专业人员所已知的。如果在该接触层中存在掺杂物,那么该掺杂物通常在形成半导体吸收层的条件下扩散到后者中。于是借助薄层沉积在该半导体吸收层10上首先施加由例如CdS、Zn(S,OH)或In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>构成的第一缓冲层12以及由本征氧化锌构成的第二缓冲层14、以及接着施加由n掺杂的氧化锌构成的前电极层22。

[0146] 本发明薄层太阳能模块1的在图1中所示的层序列2、4、6和8可以在唯一的设备中在基本上连贯的过程中来制成。在整个过程时间段期间,可以在唯一的设备中来处理。从而不仅避免了昂贵的方法步骤,而且同样降低了产品中间阶段例如被氧沾污的危险。

[0147] 图2示出在获得制造阶段1b下在制造中间阶段1a处所进行的第一结构化步骤。借助于对该透明衬底2的下侧(通过箭头符号所示)进行激光处理来生成第一分离沟槽16,该第一分离沟槽最终确定单片集成串联的太阳能电池的宽度。通过该第一分离沟槽16例如把太阳能电池100和200相互分离。通过这种方式,包括前电极层在内,例如通过15μm的平均分离沟槽宽度沿着线把位于该衬底之上的所有层都移除。

[0148] 在图3中所再现的制造阶段1c情况下,在该层系统处,这次是从上侧在形成相间隔的第二分离沟槽20下借助激光处理来进行第二结构化过程。从前电极层22经由缓冲层以及半导体吸收层10直至包括接触层8在内为止直至势垒层移除所有层,优选地在15μm的平均宽度上。这些第二分离沟槽20也可以机械地、例如借助针刻划来生成。所述第二分离沟槽与第一分离沟槽16相邻地来安置,并例如拥有小于50μm的平均间距,例如约为30μm。第一和第二分离沟槽16、20这里优选地基本上平行。

[0149] 如在图4中所示,对第一分离沟槽16例如可以借助喷墨方法或气溶胶喷射方法来填充例如可利用UV光硬化的绝缘材料18。在此情况下该第一分离沟槽应该优选地如在图中所示地直至前电极层22、也即高于第二缓冲层14被填充有绝缘材料18,以便在朝向电池200的侧上在该结构化侧面的壁区域中避免后来的短路。获得制造阶段1d。

[0150] 第一和第二激光结构化以及给该第一分离沟槽填充绝缘材料的步骤,在此情况下可以优选地在同一个设备中来实施。由此取消耗费的调整,相反地这仅须进行唯一一次。第

一和第二分离沟槽也可以彼此以更窄的间距来安置,由此放大了该薄层太阳能模块的光伏活性面积。

[0151] 接着该制造阶段1d为了在该单片集成串联中限定绝缘结构而经受第三结构化步骤,其中生成第三分离沟槽24,所述第三分离沟槽如第二分离沟槽20一样延伸直至势垒层6,即制造阶段1e(见图5)。所述第三分离沟槽与第二分离沟槽20相邻地安置,并例如拥有小于 $50\mu\text{m}$ 的平均间距,例如约 $30\mu\text{m}$ 。第二和第三分离沟槽20、24在此优选地基本上平行。第三分离沟槽24可以借助激光处理或机械地、例如借助针刻划来获得。太阳能电池100的第一、第二和第三分离沟槽16、20和24在本发明意义上形成了彼此相邻的分离沟槽。

[0152] 在图6中再现的下一方法阶段上,在所示的实施方式中,第二分离沟槽20位置精确地用高导电性的材料26来填充,并同时利用这种导电材料26沿着前电极层22的表面越过填充有绝缘材料18的相邻的第一分离沟槽16直至相邻的太阳能电池200、例如直至该太阳能电池200的前电极层22来生成导电桥28。从而确保在第一太阳能电池100的后电极4与相邻太阳能电池200的前电极22之间的导电接触,并因此确保串联。该导电材料的涂敷例如可以借助喷墨方法或气溶胶喷射方法来进行。获得制造阶段1f。

[0153] 在所示的方法中,在符合目的的扩展方案中,薄层太阳能模块的目标规格可以借助切割而从衬底的最初规格在制造阶段1f之后获得。

[0154] 在切割模块之前或之后,可以加入其他常见的方法阶段,例如涂敷层压薄膜和/或施加保护玻璃层。这些方法阶段对于专业人员本身是常见的。

[0155] 从图7中得出先前所示的制造阶段1c和1f的替换方案。代替首先生成第二分离沟槽20,以接着用导电材料填充所述第二分离沟槽,可以借助有针对性的激光处理以限制为例如针对前述第一实施方式所述的第二分离沟槽的宽度的方式来生成高导电性的区域30,其优选平行于第一分离沟槽16,该区域30构成了从后电极4到前电极22的导电路径。通过借助脉冲式激光进行在空间上限制于区域30的热输入(Eintrag),在当前情况下导致处于势垒层之上的层至高导电性路径的变相。

[0156] 如在图8中所总结地,然后可以对应于制造阶段1d和1e首先给第一分离沟槽16填充绝缘材料18,并接着机械地或借助激光处理来生成第三分离沟槽24。之后与前述制造阶段1f相类似地从第一太阳能电池100的第一高导电性区域30至相邻第二太阳能电池200的前电极层22越过填充有绝缘材料18的第一分离沟槽16来施加由导电材料26构成的桥28。以这种方式也实现本发明薄层太阳能模块1的分别相邻的太阳能电池的串联。

[0157] 图9示出了用于获得本发明薄层太阳能模块的另一替换方案。首先,方法与在前述制造阶段1a至1e情况下类似,也即生成第一和第二分离沟槽16和20,并且给第一分离沟槽填充绝缘材料18。与图1至图5中所示的本发明方法的做法不同,根据图9的实施方式的第二分离沟槽20'比根据图5的第二分离沟槽20更宽地来实施。在用于施加导电材料26的位置精确的方法情况下,例如通过喷墨方法或气溶胶喷射方法所提供的,在该实施方式中第二分离沟槽20'也可以构造得不比在根据图1至5的前述实施方式中宽。

[0158] 在随后的方法步骤中,如在图10中所示,给第二分离沟槽20'的第一容积区域32位置精确地填充可硬化的导电材料26,而且在空出/忽略相邻的第二容积区域34下来填充。同时在该方法步骤中,从第一太阳能电池100的填充有导电材料26的第一容积区域32至相邻的第二太阳能电池200的前电极层22越过填充有绝缘材料18的第一分离沟槽16来生成由导

电材料26构成的导电桥。也以这种方式实现本发明薄层太阳能模块1的分别相邻的太阳能电池的串联。该第一容积区域32在此从与相邻的第一分离沟槽16相邻的第一分离沟槽壁36延伸至导电材料26的壁区域40中,该壁区域与第二分离沟槽20'的相对的第二分离沟槽壁38相间隔。该第二容积区域34因此从第二分离沟槽壁38延伸直至该壁区域40。两者都开始于势垒层6,并在该薄层太阳能模块1的横向取向上行进直至包括前电极22在内为止。可以避免第一容积区域32与第二分离沟槽壁38接触以避免短路。

[0159] 在前面的描述中、权利要求中以及附图中所公开的本发明特征不仅可以单独地、而且还可以以每种任意组合对于在其不同的实施方式中实现本发明是基本的。

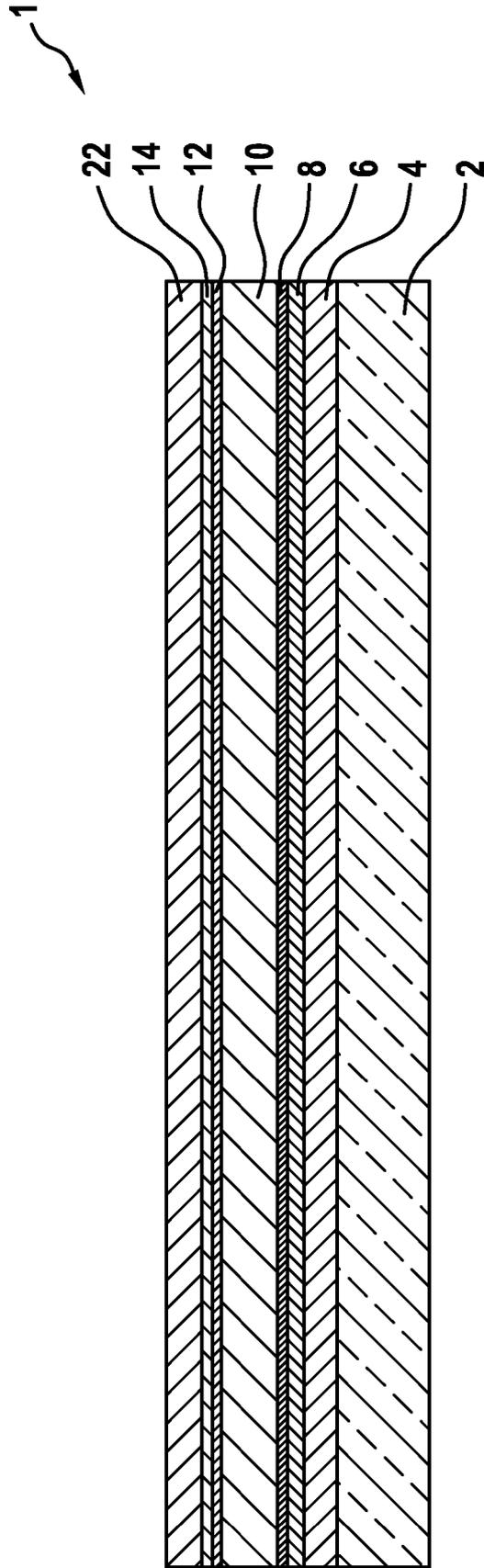


图 1

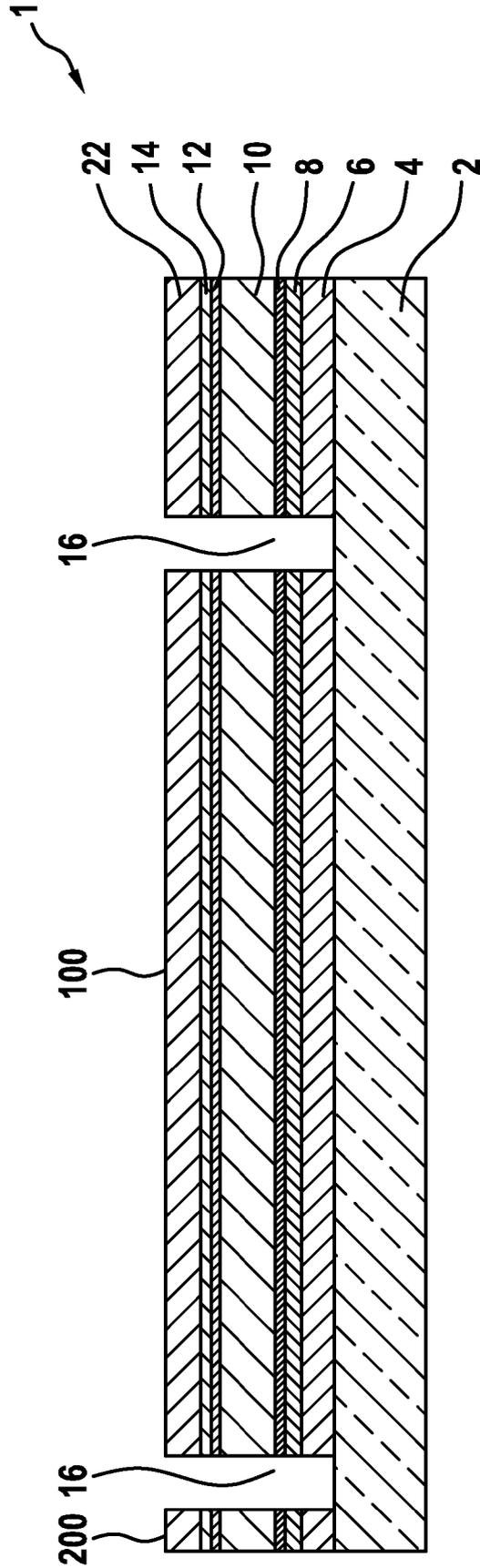


图 2

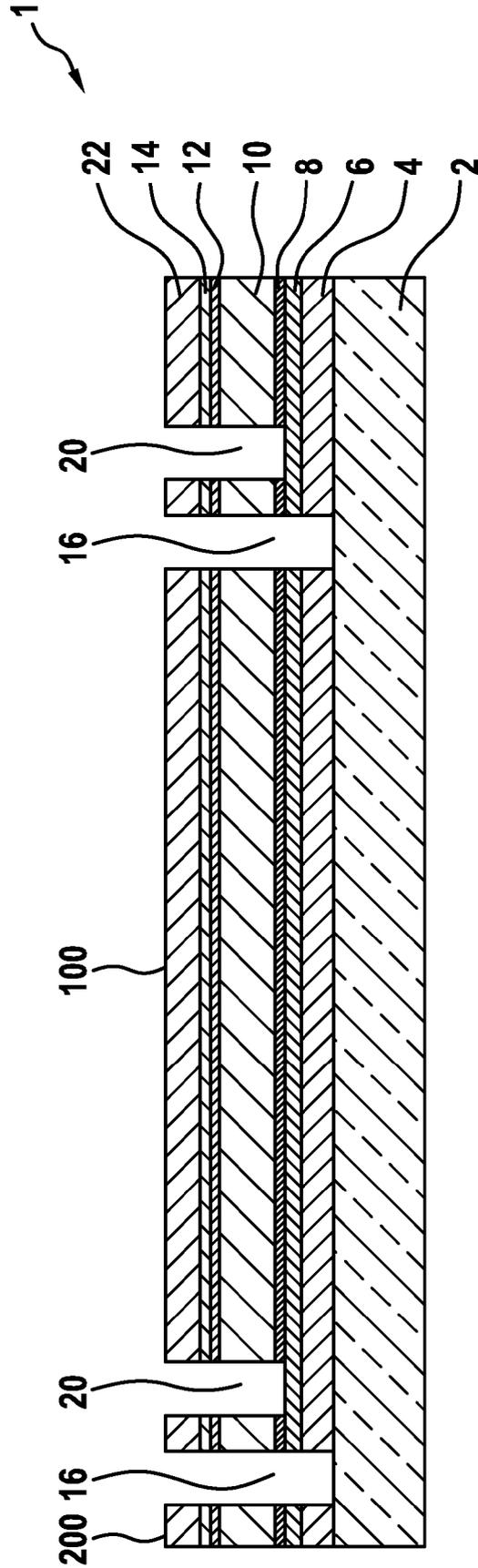


图 3

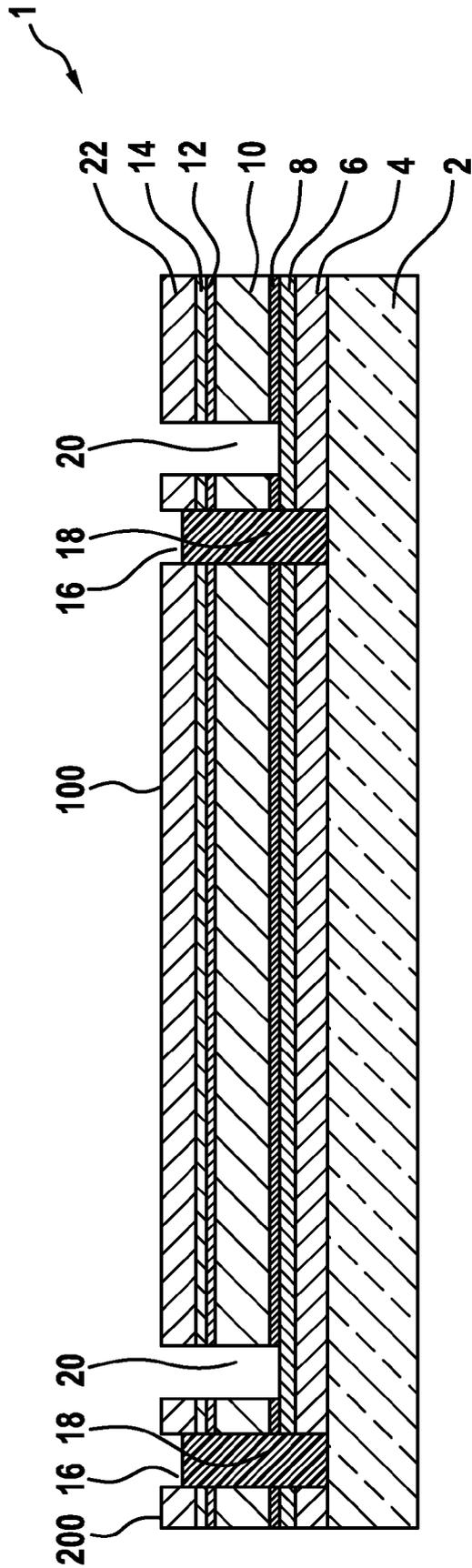


图 4

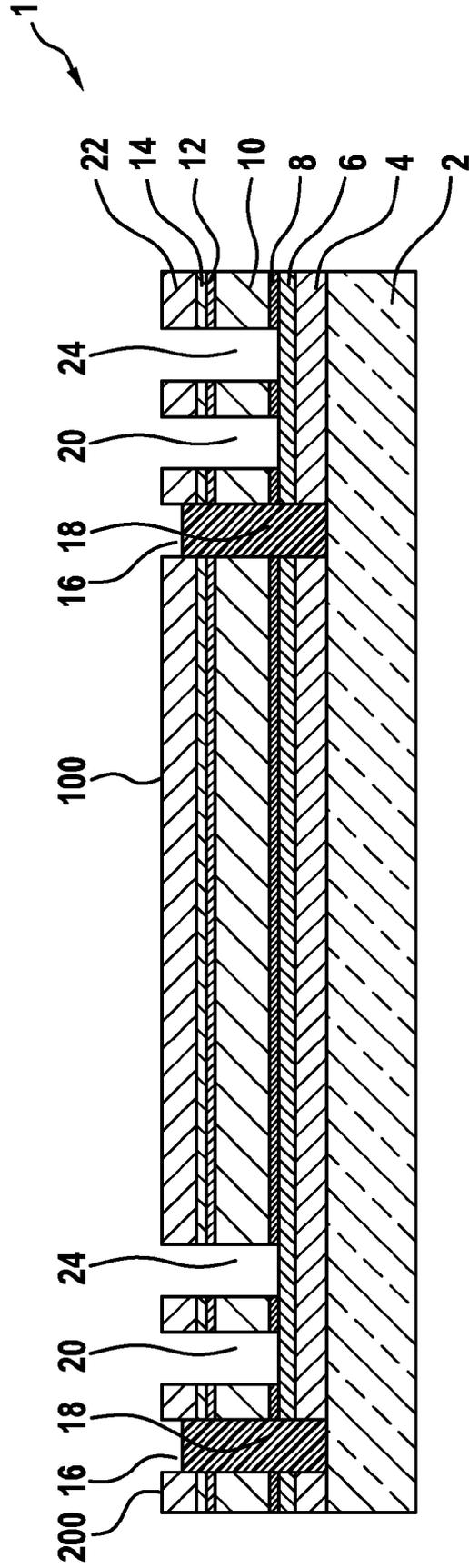


图 5

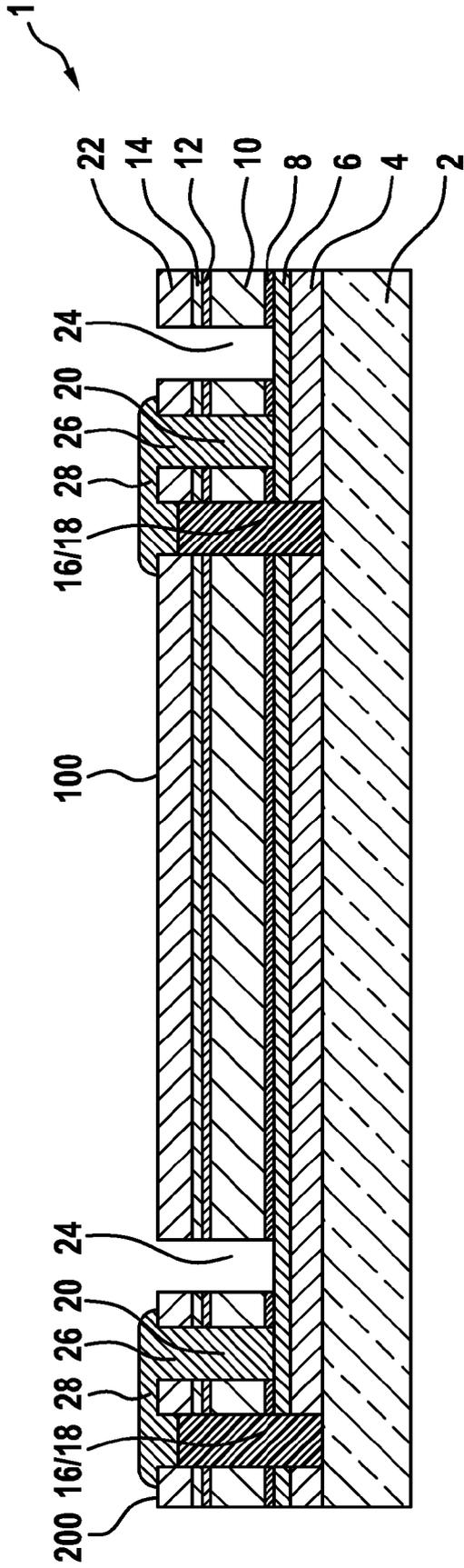


图 6

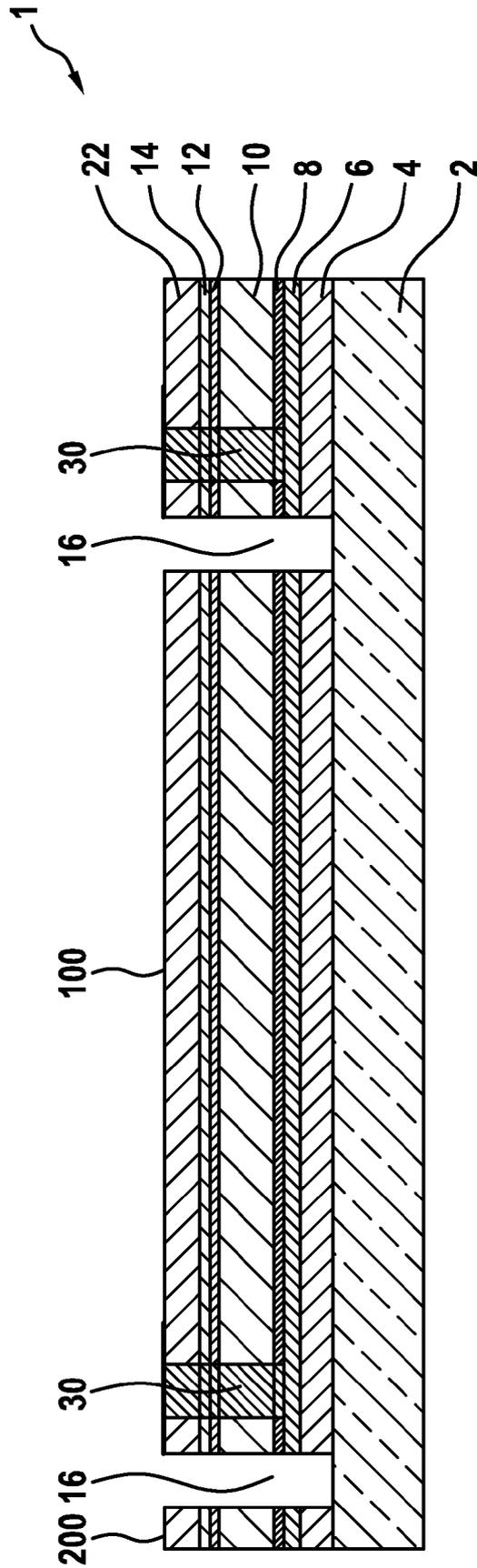


图 7

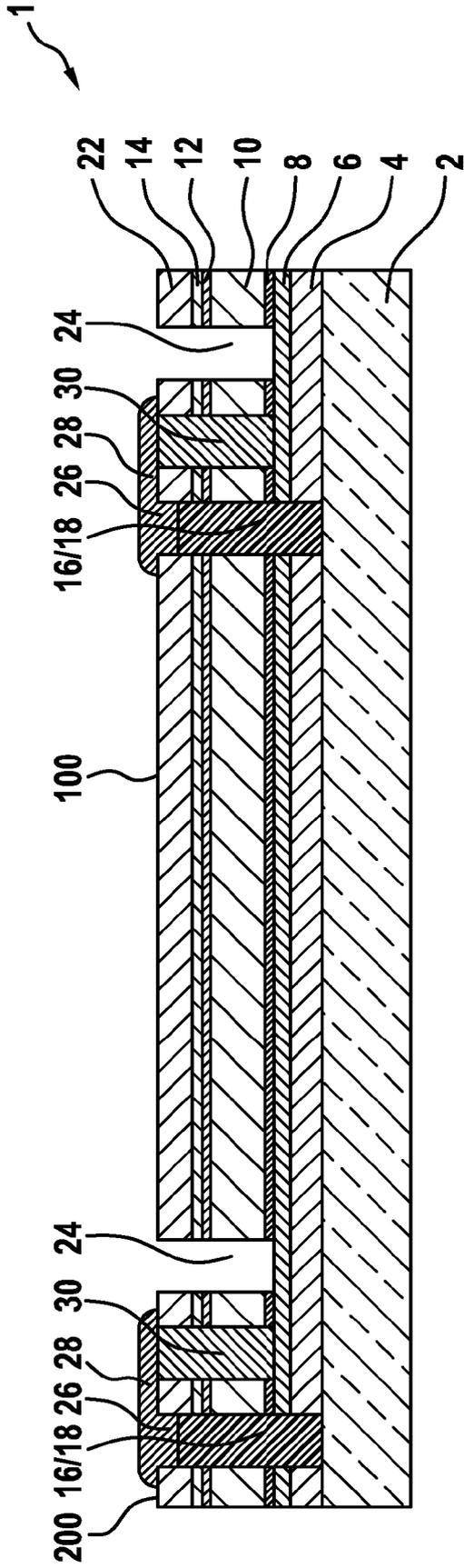


图 8

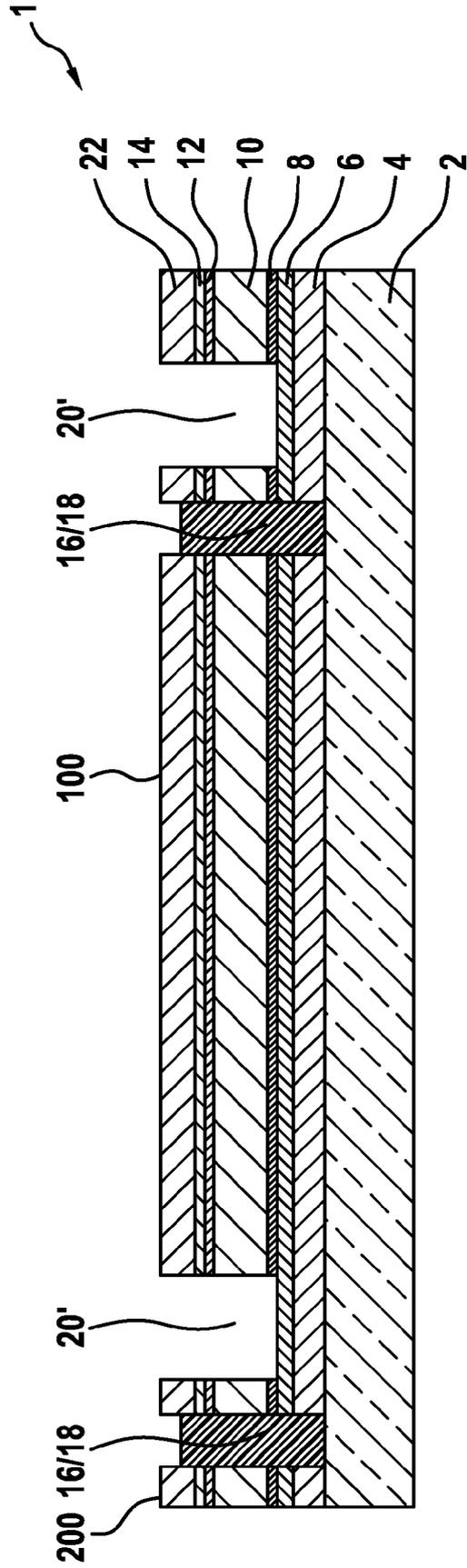


图 9

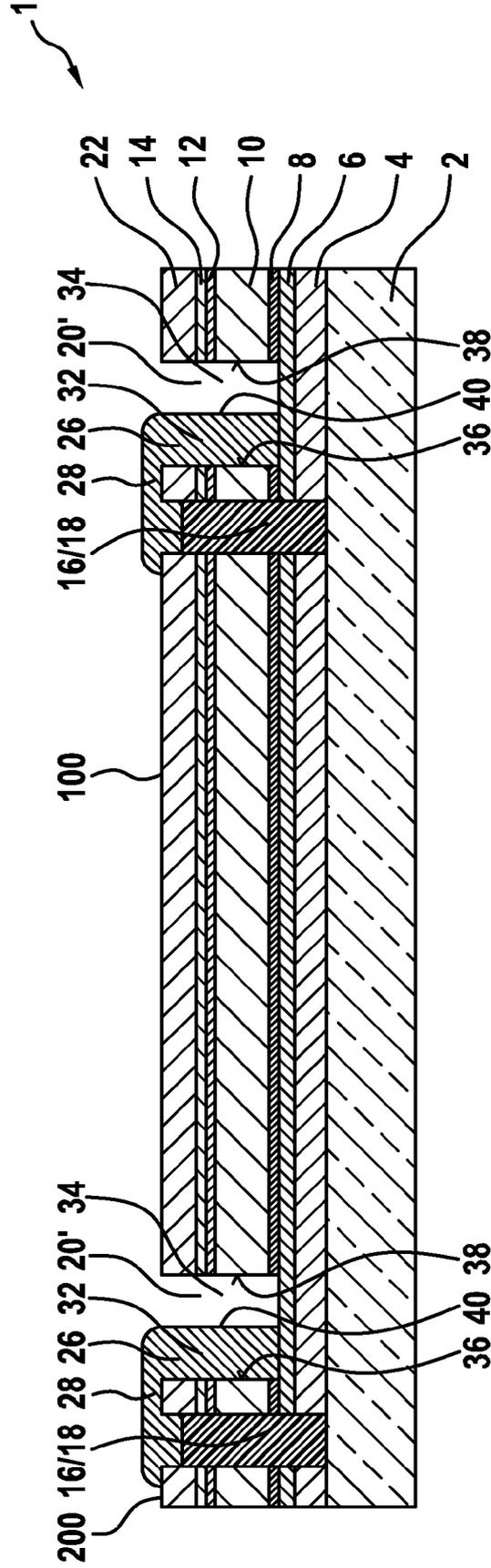


图 10