



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103824896 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 28

(21) 申请号 201410025475. 6

(22) 申请日 2007. 02. 23

(30) 优先权数据

11/361, 522 2006. 02. 23 US

11/361, 521 2006. 02. 23 US

11/361, 515 2006. 02. 23 US

11/361, 497 2006. 02. 23 US

11/361, 433 2006. 02. 23 US

11/361, 103 2006. 02. 23 US

11/395, 668 2006. 03. 30 US

11/395, 438 2006. 03. 30 US

11/394, 849 2006. 03. 30 US

(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 王海宁

(51) Int. Cl.

H01L 31/18(2006. 01)

H01L 31/032(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

(62) 分案原申请数据

200780014617. 7 2007. 02. 23

(71) 申请人 耶罗恩·K·J·范杜伦

地址 美国加利福尼亚

申请人 克雷格·R·莱德赫尔姆

权利要求书1页 说明书50页 附图15页

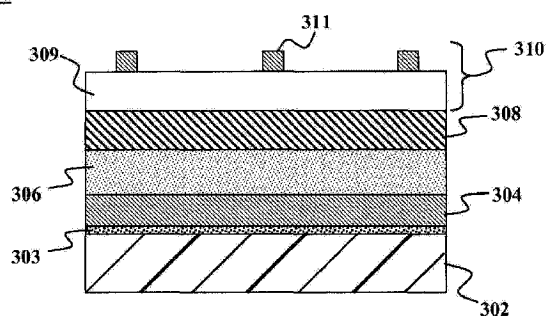
(54) 发明名称

从金属间纳米薄片颗粒的半导体前体层的高
生产量印刷

(57) 摘要

本发明涉及从金属间纳米薄片颗粒的半导体前体层的高生产量印刷,特别是以下方法和装置:其在适当条件下在适当载体中转变非平面或平面前体材料,从而产生即使在选择性强制沉降之后元素化学计量比也与进料或前体材料中相等的平面颗粒的分散体。特别地,平面颗粒更易于分散,形成致密得多的涂层(或形成具有更大颗粒间接触面积的涂层),并且在与它们的球形纳米颗粒所制成的涂层相比较低的温度和/或较少时间下退火成熔融致密膜。这些平面颗粒可以是纵横比高的纳米薄片。所获得的由纳米薄片形成的致密膜在形成光伏器件中特别有用。在一种实施方案中,油墨中的至少一组颗粒可以是含有至少一种IB-IIIA族金属间合金相的金属间薄片颗粒(微米薄片或纳米薄片)。

300



1. 一种方法,其包含:

在衬底上形成前体层;和

在一个或多个步骤中使该前体层反应以形成吸收层。

2. 一种方法,其包含:

配制颗粒油墨,其中约 50% 或更多的颗粒是各自含有至少一种来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素而且具有非球形的平面形状的薄片,其中所述油墨中包含的来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素的总量使得该油墨具有期望的元素化学计量比;

用该油墨涂覆衬底以形成前体层;和

在合适气氛中处理该前体层以形成致密膜;

其中该油墨中的至少一组颗粒是含有至少一种 IB-IIIA 族金属间合金相的金属间薄片颗粒。

3. 权利要求 1 的方法,其中分散体中的至少一组颗粒是纳米小球形式。

4. 权利要求 1 的方法,其中分散体中的至少一组颗粒是纳米小球形式而且含有至少一种 IIIA 族元素。

5. 权利要求 1 的方法,其中分散体中的至少一组颗粒是包含单质形式的 IIIA 族元素的纳米小球形式。

6. 权利要求 1 的方法,其中金属间相不是端际固溶体相。

7. 权利要求 1 的方法,其中金属间相不是固溶体相。

8. 权利要求 1 的方法,其中金属间颗粒贡献少于约 50mol% 的在所有颗粒中存在的 IB 族元素。

9. 权利要求 1 的方法,其中金属间颗粒贡献少于约 50mol% 的在所有颗粒中存在的 IIIA 族元素。

10. 权利要求 1 的方法,其中金属间颗粒在沉积于衬底上的分散体中贡献少于约 50mol% 的 IB 族元素和少于约 50mol% 的 IIIA 族元素。

从金属间纳米薄片颗粒的半导体前体层的高生产量印刷

[0001] 本发明是优先权是为 2006 年 2 月 23 日、发明名称为“从金属间纳米薄片颗粒的半导体前体层的高生产量印刷”的中国发明专利申请第 200780014617.7 号(国际专利申请号 PCT/US2007/062766)的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明一般地涉及半导体膜,更具体地涉及使用基于 IB-III A-VIA 化合物的半导体膜的太阳能电池的制造。

背景技术

[0003] 太阳能电池和太阳能模块将日光转换为电。这些电子器件传统上使用硅(Si)作为光吸收半导体材料以相对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器件结构:该结构可以廉价地利用薄膜,光吸收半导体材料例如铜铟镓硫代二硒化物, $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$, 也称为 CI(G)S(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 Mo, 而结配对常常是 CdS。在结配对层上形成透明导电氧化物(TCO)例如氧化锌(ZnO_x), 通常将其用作透明电极。CIS 基太阳能电池已经证明具有超过 19% 的功率转换效率。

[0004] 成本有效地构建大面积 CIGS 基太阳能电池或模块中的中心挑战是, CIGS 层的元素必须在所有三个维度的纳米、介观和宏观长度尺度上处在窄的化学计量比之内, 以便产生的电池或模块具有高效率。然而使用传统的真空基沉积工艺难以在相对较大的衬底面积上实现精确的化学计量组成。例如, 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。这两种技术依赖于受视线和有限面积源限制的沉积方法, 趋向于产生不良的表面覆盖率。视线轨迹和有限面积源能够在所有三个维度上产生元素的非均匀三维分布和 / 或在大面积上产生不良的膜厚度均匀性。这些非均匀性可以在纳米、介观和 / 或宏观尺度上发生。此类非均匀性也改变吸收层的局部化学计量比, 降低完整电池或模块的潜在功率转换效率。

[0005] 已经开发出传统真空基沉积技术的替代方法。特别是, 使用非真空的半导体印刷技术在柔性衬底上制备太阳能电池提供了常规真空沉积太阳能电池的高度成本有效的替代。例如, 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 Cu、In 和 Se 粉末混合及研磨并且形成可丝网印刷的糊料, 在衬底上丝网印刷该糊料, 而且烧结该膜以形成化合物层。他们报道说, 虽然他们以单质 Cu、In 和 Se 粉末开始, 但是在研磨步骤之后, 糊料含有 Cu-In-Se₂ 相。然而, 由烧结层制造的太阳能电池具有非常低的效率, 因为这些吸收剂的结构和电子性质差。

[0006] A. Vervaet 等亦报道了沉积成薄膜的丝网印刷 Cu-In-Se₂ [9th European Communities PV Solar Energy Conference, 1989, 第 480 页], 其中将微米尺寸的 Cu-In-Se₂ 粉末与微米尺寸的 Se 粉末一起使用来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适于致密 Cu-In-Se₂ 膜形成的助熔剂。虽然如此制成的太阳能电池具有不良的转换效率,但是使用印刷和其它非真空技术来制造太阳能电池仍然是有前景的。

[0007] 在所述领域中以及当然在 CIGS 非真空前体领域中存在一种普遍观念,即最佳的分散体和涂料含有球形颗粒而且就分散体稳定性和膜填充而言、特别是当涉及纳米颗粒时,任何其它形状是不那么合意的。因此,分散体化学家和涂料工程师针对的工艺和理论涉及球形颗粒。由于在 CIGS 非真空前体、尤其是包含纯金属的那些前体中所用金属的高密度,球形颗粒的使用要求非常小的尺寸以便获得充分分散的介质。这于是要求每种组分具有相似的尺寸以便保持期望的化学计量比,因为否则的话大的颗粒会首先沉降。另外,球形体被认为可用于实现高的基于填充单元 / 体积的堆积密度,但是即使在高密度下,球体也仅在切点接触,这代表非常小的颗粒间表面积的分数的。此外,如果在所产生的膜中期望良好的原子混合的话,期望最少程度的絮凝以减少聚集。

[0008] 由于上述问题,非真空前体 CIGS 界的许多专家期望尺寸为他们能够达到的那样小的球形纳米颗粒。尽管传统球形纳米颗粒的使用仍然是有前景的,但是留下许多基础性挑战,例如以高收率和低成本(尤其是由 CIGS 前体材料)获得足够小的球形纳米颗粒方面的困难或者可再现地获得高品质膜方面的困难。此外,球形颗粒之间接触点处的较小颗粒间表面积可能会阻碍这些颗粒的快速处理,因为反应动力学在许多方面取决于颗粒间的表面积接触量。

发明内容

[0009] 本发明的实施方案解决至少一些上述的缺点。本发明提供非球形颗粒在处理成致密膜的高品质前体层的形成中的使用。所产生的致密膜可以在多种工业和应用中应用,其中包括但是不限于光伏器件和太阳能电池的制造。更具体地,本发明特别应用于薄膜太阳能电池用前体层的形成。本发明提供更有效和简化的分散体及其所产生的涂层的制备。应当理解本发明可一般应用于涉及从分散体沉积材料的任何工艺。本文所述的这些和其它目的中的至少一些将由本发明的各个实施方案来满足。

[0010] 在本发明的一种实施方案中,提供一种在适当条件下在适当载体中转变非平面和 / 或平面前体金属的方法,以产生即使在选择性沉降之后元素化学计量比也与进料或前体金属中相等的平面颗粒的分散体。特别地,已经发现本文所述的平面颗粒易于分散,形成致密得多的涂层并且在与它们具有基本上相似组成但是不同形态的球形纳米颗粒所制成的涂层相比较低的温度和 / 或较少时间下退火成膜。在本发明的一种实施方案中,稳定分散体是保持分散持续足以使衬底得到涂覆的一段时间的分散体。在一种实施方案中,这可能涉及使用搅拌来保持颗粒分散在分散体中。在另外的实施方案中,这可能涉及沉降但是在使用时刻到来时能够通过搅拌和 / 或其它方法再分散的分散体。

[0011] 在本发明的另一实施方案中,提供一种包括配制颗粒油墨的方法,其中基本上所有的颗粒均是纳米薄片(nanoflake)。在一种实施方案中,所有颗粒中的至少约 95% (以所有颗粒的总重量计)是纳米薄片。在一种实施方案中,所有颗粒中的至少约 99% (以所有颗粒的总重量计)是纳米薄片。在一种实施方案中,所有颗粒是纳米薄片。在另一实施方案中,所有颗粒是微米薄片和 / 或纳米薄片。基本上每个纳米薄片含有至少一种来自 IB、IIIA

和 / 或 VIA 族的元素,其中所述油墨中包含的 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族元素的总量使得该油墨至少对于 IB 和 IIIA 族元素具有期望的或者接近期望的元素化学计量比。所述方法包括用该油墨涂覆衬底以形成前体层并且在合适气氛中处理该前体层以形成致密膜。所述致密膜可以用于光伏器件的半导体吸收体的形成。该膜可以由包含多个非熔含的单个颗粒的前体层的熔化形式构成。

[0012] 在本发明的另一实施方案中,提供一种包含多个纳米薄片材料,所述多个纳米薄片材料组成含有至少一种来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素。通过研磨或粉碎以前体组成为特征的前体颗粒制备所述纳米薄片,该前体组成提供足够的延性(更好的延展性,见专利下文)以在进行研磨或粉碎时从非平面和 / 或平面的起始形状形成平面形状,并且其中在合并的前体颗粒中包含的 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族元素的总量至少对于 IB 和 IIIA 族元素处在期望的或者接近期望的元素化学计量比下。在一种实施方案中,平面的包括在两个维度上宽在所有其它维度上薄的颗粒的那些情况。研磨可以使基本上所有的前体颗粒转变成纳米薄片。作为选择,研磨使至少 50% 的前体颗粒转变成纳米薄片。研磨可以在无氧气氛中进行以制备无氧纳米薄片。研磨可以在惰性气体环境中进行以制备无氧纳米薄片。这些非球形颗粒可以是最大尺寸(厚度和 / 或长度和 / 或宽度)大于约 20nm 的纳米薄片,因为比这更小的尺寸倾向于产生效率较低的太阳能电池。研磨还可以经过冷淬并且在低于室温的温度下进行以容许研磨由低熔点材料构成的颗粒。在另外的实施方案中,研磨可以在室温下进行。作为选择,研磨可以在高于室温的温度下进行以获得期望的材料延展性。在本发明的一种实施方案中,进料颗粒的材料组成优选显示出使得非平面的进料颗粒在适当温度下成形为基本上平面的纳米薄片的延展性。在一种实施方案中,所述纳米薄片具有至少一个基本上平坦的表面。

[0013] 在本发明的另一实施方案中,提供一种太阳能电池,其包含衬底、在所述衬底上形成的背面电极、在所述背面电极上形成的 p 型半导体薄膜、形成以便与所述 p 型半导体薄膜一起构成 pn 结的 n 型半导体薄膜、以及在所述 n 型半导体薄膜上形成的透明电极。所述 p 型半导体薄膜通过处理由多个纳米薄片所形成的致密膜而产生,所述纳米薄片的材料组成含有至少一种来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素,其中所产生的膜具有 26% 或更小的空隙体积。在一种实施方案中,该数值可以基于不同直径填充球体的自由体积以使空隙体积减到最小。在本发明的另一实施方案中,所述致密膜具有约 30% 或更小的空隙体积。在另外的实施方案中,空隙体积是约 20% 或更小。在另外的实施方案中,空隙体积是约 10% 或更小。

[0014] 在本发明的另一实施方案中,提供一种通过使用具有特定性质的颗粒形成膜的方法。所述性质可以基于颗粒间尺寸、形状、组成和形态分布。作为非限制性实例,所述颗粒可以是期望尺寸范围内的纳米薄片。在纳米薄片,形态可以包括无定形的颗粒、结晶颗粒、比无定形更结晶态的颗粒以及比结晶态更无定形的颗粒。所述性质还可以基于颗粒间组成和形态分布。在本发明的一种实施方案中,应当理解所产生的薄片具有的形态为所述薄片与形成该薄片的进料材料相比较少的结晶态。薄片是具有至少一个基本上平坦表面的颗粒而且可以包括纳米薄片和 / 或微米薄片。

[0015] 在本发明的另一实施方案中,所述方法包含配制颗粒油墨,其中约 50% 或更多的颗粒(以所有颗粒的总重量计)是各自含有至少一种来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素而且具有非球形的平面形状的薄片,其中所述油墨中包含的 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族元素的总

量使得该油墨具有期望的元素化学计量比。在另一实施方案中,术语“50%或更多”可以基于相对所述油墨中颗粒总数的颗粒数目。在另一实施方案中,至少约 75% 或更多的颗粒(按重量计或按数目计)是纳米薄片。所述方法包括用该油墨涂覆衬底以形成前体层并且在合适处理条件下处理该前体层以形成膜。所述膜可以用于光伏器件的半导体吸收体的形成。应当理解合适的处理条件可以包括但是不限于气氛组成、压力和 / 或温度。在一种实施方案中,基本上所有的颗粒是具有非球形的平面形状的薄片。在一种实施方案中,所有颗粒中的至少约 95% (以合并的所有颗粒重量计)是薄片。在另一实施方案中,所有颗粒中的至少 99% (以合并的所有颗粒重量计)是薄片。所述薄片可以由纳米薄片组成。在另外的实施方案中,所述薄片可以由微米薄片和纳米薄片组成。

[0016] 应当理解所述纳米薄片的平面形状可以提供许多优点。作为非限制性实例,平面形状可以在相邻的纳米薄片之间产生更大的表面积接触,这使得与使用球形纳米颗粒的油墨的前体层所制成的膜相比,其中该纳米颗粒具有基本上相似的材料组成而且该油墨其它方面基本上与本发明的油墨相同,致密膜在较低温度和 / 或较短时间下形成。所述纳米薄片的平面形状也可以在相邻的纳米薄片之间产生更大的表面积接触,这使得与使用其它方面基本上与本发明油墨相同的球形纳米颗粒油墨的前体层所制成的膜相比,该致密膜在低至至少 50℃ 的退火温度下形成。

[0017] 所述纳米薄片的平面形状可以相对于相邻的球形纳米颗粒在相邻的纳米薄片之间产生更大的表面积接触,并且由此与本发明油墨形成的前体层所制得的膜相比促进提高的原子混合。与使用其它方面基本上与本发明油墨相同的同样组成的球形纳米颗粒油墨形成的前体层所制得的膜相比,所述纳米薄片的平面形状在致密膜中产生更高的堆积密度。

[0018] 所述纳米薄片的平面形状还可以在前体层中产生至少约 76% 的堆积密度。该纳米薄片的平面形状可以在前体层中产生至少 80% 的堆积密度。该纳米薄片的平面形状可以在前体层中产生至少 90% 的堆积密度。该纳米薄片的平面形状可以在前体层中产生至少 95% 的堆积密度。堆积密度可以是质量 / 体积、固体 / 体积或非空隙 / 体积。

[0019] 所述纳米薄片的平面形状在光伏器件的半导体吸收体中产生至少约 1 μm 的晶粒尺寸。该纳米薄片的平面形状可以在光伏器件的半导体吸收体中产生至少一个维度上至少约 2.0 μm 的晶粒尺寸。在另外的实施方案中,所述纳米薄片在光伏器件的半导体吸收体中产生至少一个维度上至少约 1.0 μm 的晶粒尺寸。在另外的实施方案中,所述纳米薄片在光伏器件的半导体吸收体中产生至少一个维度上至少约 0.5 μm 的晶粒尺寸。该纳米薄片的平面形状可以在光伏器件的半导体吸收体中产生至少约 0.3 μm 宽的晶粒尺寸。在另外的实施方案中,当所述纳米薄片由下列硒化铜、硒化铟或硒化镓中的一种或多种形成时,纳米薄片的平面形状可以在光伏器件的半导体吸收体中产生至少约 0.3 μm 宽的晶粒尺寸。

[0020] 所述纳米薄片的平面形状提供在形成前体层时避免颗粒快速和 / 或优先沉降的材料性质。该纳米薄片的平面形状提供在形成前体层时避免具有不同材料组成的纳米薄片快速和 / 或优先沉降的材料性质。该纳米薄片的平面形状提供在形成前体层时避免具有不同颗粒尺寸的纳米薄片快速和 / 或优先沉降的材料性质。该纳米薄片的平面形状提供在油墨中避免纳米薄片聚集的材料性质并且由此使得纳米薄片的微细分散溶液成为可能。

[0021] 所述纳米薄片的平面形状提供在油墨中避免特定种类的纳米薄片不期望的聚集的材料性质并且由此使纳米薄片的均匀分散溶液成为可能。该纳米薄片的平面形状提供在

油墨中避免特定材料组成的纳米薄片不期望的聚集的材料性质并且由此使纳米薄片的均匀分散溶液成为可能。该纳米薄片的平面形状提供在油墨所产生的前体层中避免特定相分离的纳米薄片聚集的材料性质。该纳米薄片具有降低油墨中的纳米薄片与载液之间界面上的表面张力的材料性质以改善分散体品质。

[0022] 在本发明的一种实施方案中,可以通过利用低分子量分散剂来配制油墨,由于该分散剂与纳米薄片的平面形状的有利相互作用,它的包含是有效的。可以通过利用载液而不用分散剂配制油墨。所述纳米薄片的平面形状提供与其它方面基本上与本发明油墨相同的球形纳米颗粒油墨形成的前体层所制得的膜相比容许 IIIA 族材料在整个致密膜中更均匀分散的材料性质。在另一实施方案中,所述纳米薄片可以具有无规的平面形状和 / 或无规的尺寸分布。

[0023] 所述纳米薄片可以具有非无规的平面形状和 / 或非无规的尺寸分布。该纳米薄片可以各自具有小于约 500nm 而且大于约 20nm 的长度和 / 或最大横向尺寸。该纳米薄片可以各自具有约 300nm- 约 50nm 的长度和 / 或最大横向尺寸。所述纳米薄片可以各自具有约 100nm 或更小的厚度。在另外的实施方案中,平坦纳米薄片的长度是约 500nm- 约 1nm。作为一种非限制性实例,纳米薄片可以具有约 300nm- 约 10nm 的长度和 / 或最大横向尺寸。在另外的实施方案中,纳米薄片可以具有约 200nm- 约 20nm 的厚度。在另一实施方案中,这些纳米薄片可以具有约 100nm- 约 10nm 的厚度。在一种实施方案中,这些纳米薄片可以具有约 200nm- 约 20nm 的厚度。纳米薄片可以各自具有小于约 50nm 的厚度。纳米薄片可以具有小于约 20nm 的厚度。纳米薄片可以具有至少约 5 或更大的纵横比。纳米薄片可以具有至少约 10 或更大的纵横比。纳米薄片具有至少约 15 或更大的纵横比。

[0024] 所述纳米薄片可以不含氧。该纳米薄片可以是单一金属。该纳米薄片可以是 IB、IIIA 族元素的合金。该纳米薄片可以是 IB、IIIA 族元素的二元合金。该纳米薄片可以是 IB、IIIA 族元素的三元合金。该纳米薄片可以是 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族元素的四元合金。该纳米薄片可以是 IB 族 - 硫属元素化物颗粒和 / 或 IIIA 族 - 硫属元素化物颗粒。此外,所述颗粒可以是基本上不含氧的颗粒,其可以包括含有少于约 1wt% 氧的那些颗粒。另外的实施方案可以使用具有少于约 5wt% 氧的材料。另外的实施方案可以使用具有少于约 3wt% 氧的材料。另外的实施方案可以使用具有少于约 2wt% 氧的材料。另外的实施方案可以使用具有少于约 0.5wt% 氧的材料。另外的实施方案可以使用具有少于约 0.1wt% 氧的材料。

[0025] 在本发明的一种实施方案中,所述涂覆步骤在室温下进行。该涂覆步骤可以在大气压力下进行。所述方法可以进一步包括将硒膜沉积到致密膜上。该处理步骤可以通过使用下列至少一种的热处理技术来促进:脉冲热处理、暴露于激光束、或通过 IR 灯加热、和 / 或类似的或相关的方法。所述处理可以包含将前体层加热至大于约 375°C 但是小于衬底熔化温度的温度持续少于 15 分钟的时间。该处理可以包含将前体层加热至大于约 375°C 但是小于衬底熔化温度的温度持续 1 分钟或更少的时间。

[0026] 在本发明的另一实施方案中,处理可以包含将前体层加热至退火温度但是小于衬底熔化温度持续 1 分钟或更少的时间。所述合适气氛可以包含氢气气氛。在本发明的另一实施方案中,所述合适气氛包含氮气气氛。在另一实施方案中,所述合适气氛包含一氧化碳气氛。该合适气氛可以由具有少于约 10% 氢气的气氛组成。该合适气氛可以由含硒的气氛组成。该合适气氛可以由非氧硫属元素的气氛组成。在本发明的一种实施方案中,所述合适

气氛可以由硒气氛组成,该硒气氛提供大于或等于前体层中的硒蒸气压的分压。在另一实施方案中,所述合适气氛可以由含有硫属元素蒸气的非氧气氛组成,该硫属元素蒸气在大于或等于处理温度和处理压力下的硫属元素蒸气压的硫属元素分压下以使前体层硫属元素的损失减到最少,其中该处理压力是非真空压力。在另一实施方案中,硫属元素气氛可以与一种或多种二元硫属元素化物(任意形状或形式)一起使用,其处在大于或等于处理温度和处理压力下的硫属元素蒸气压的硫属元素分压下以使前体层硫属元素的损失减到最少,其中任选地该处理压力是非真空压力。

[0027] 在本发明的另一实施方案中,在配制油墨的步骤之前,包括制造纳米薄片的步骤。所述制造步骤包含提供含有至少一种 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族元素的进料颗粒,其中基本上每个进料颗粒具有足够延展性的组成以从非平面起始形状形成平面形状,并且研磨该进料颗粒以至少使每个颗粒的厚度减少到小于 100nm。研磨步骤可以在无氧气氛中进行以制造基本上无氧的纳米薄片。所述衬底可以是刚性衬底。所述衬底可以是柔性衬底。该衬底可以是铝箔衬底或聚合物衬底,它是使用市售网涂系统的卷到卷(roll-to-roll)方法(连续的或分段的)中的柔性衬底。刚性衬底可以由选自以下的至少一种材料组成:玻璃、太阳能玻璃、低铁玻璃、绿玻璃、钠钙玻璃、钢、不锈钢、铝、聚合物、陶瓷、金属板、金属化陶瓷板、金属化聚合物板、金属化玻璃板、和 / 或上述材料的任何单一或多重的组合。所述衬底在处理过程中可以与前体层处在不同温度下。这可以使得衬底能够使用在前体层的处理温度下会熔化或变得不稳定的材料。任选地,这可以涉及在处理过程中积极冷却该衬底。

[0028] 在本发明的另一实施方案中,提供一种配制颗粒油墨的方法,其中大部分颗粒是各自含有至少一种来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素而且具有非球形的平面形状的纳米薄片,其中所述油墨中包含的 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族元素的总量使得该油墨具有期望的元素化学计量比。所述方法可以包括用该油墨涂覆衬底以形成前体层并且处理该前体层以形成用于光伏器件的半导体吸收体生长的致密膜。在一种实施方案中,至少 60% 的颗粒(按重量计或按数目计)是纳米薄片。在另一实施方案中,至少 70% 的颗粒(按重量计或按数目计)是纳米薄片。在另一实施方案中,至少 80% 的颗粒(按重量计或按数目计)是纳米薄片。在另一实施方案中,至少 90% 的颗粒(按重量计或按数目计)是纳米薄片。在另一实施方案中,至少 95% 的颗粒(按重量计或按数目计)是纳米薄片。

[0029] 在另一实施方案中,液体油墨可以用一种或多种液态金属制造。例如,油墨可以由镓和 / 或铟的液态和 / 或熔融混合物起始来制造。然后将铜纳米颗粒加入到混合物中,该混合物然后可以用作油墨 / 糊料。铜纳米颗粒可购得。作为选择,可以调节 Cu-Ga-In 混合物的温度(例如冷却)直至固体形成。可以在该温度下将固体研磨直至存在小的纳米颗粒(例如小于 5nm)。可以通过例如在退火之前、期间或之后暴露于硒蒸气下而将硒加入到油墨和 / 或该油墨所形成的膜中。

[0030] 在本发明的另一实施方案中,描述一种包含配制固态和 / 或液态颗粒的分散体的工艺,该颗粒包含 IB 和 / 或 IIIA 族元素以及任选地至少一种 VIA 族元素。所述工艺包括沉积该分散体至衬底上以在衬底上形成层并且在合适气氛中使该层反应以形成膜。在该工艺中,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化合颗粒。任何上述实施方案可以使用如本文所述含有金属间相的薄片(微米薄片或纳米薄片)。

[0031] 在本发明的另一实施方案中,提供一种组合物,其包含多个含有 IB 和 / 或 IIIA 族

元素以及任选地至少一种 VIA 族元素的颗粒。至少一组颗粒含有至少一种 IB-III A 族金属间相。

[0032] 在本发明的另一实施方案中,所述方法可以包括配制包含 IB 和 / 或 III A 族元素以及任选地至少一种 VIA 族元素的颗粒的分散体。该方法可以包括沉积该分散体至衬底上以在衬底上形成层并且在合适气氛中使该层反应以形成膜。至少一组颗粒含有贫 IB 族的 IB-III A 族合金相。在一些实施方案中,贫 IB 族的颗粒贡献少于约 50mol% 的在所有颗粒中存在的 IB 族元素。所述贫 IB 族的 IB-III A 族合金相颗粒可以是 III A 族元素中的一种的唯一来源。所述贫 IB 族的 IB-III A 族合金相颗粒可以含有金属间相而且可以是 III A 族元素中的一种的唯一来源。所述贫 IB 族的 IB-III A 族合金相颗粒可以含有金属间相而且是 III A 族元素中的一种的唯一来源。所述贫 IB 族的 IB-III A 族合金相颗粒可以是 Cu_1In_2 颗粒而且是材料中的铟的唯一来源。

[0033] 应当理解前述膜和 / 或最终化合物中的任一种可以包括 IB-III A-VIA 族化合物。所述反应步骤可以包含在合适气氛中加热所述层。所述沉积步骤可以包括用分散体涂覆衬底。该分散体中的至少一组颗粒可以是纳米小球形式。该分散体中的至少一组颗粒可以是纳米小球形式而且含有至少一种 III A 族元素。该分散体中的至少一组颗粒可以是包含单质形式的 III A 族元素的纳米小球形式。在本发明的一些实施方案中,所述金属间相不是端际固溶体相。在本发明的一些实施方案中,所述金属间相不是固溶体相。所述金属间化合颗粒可以贡献少于约 50mol% 的在所有颗粒中存在的 IB 族元素。所述金属间化合颗粒可以贡献少于约 50mol% 的在所有颗粒中存在的 III A 族元素。所述金属间化合颗粒可以在沉积于衬底上的分散体中贡献少于约 50mol% 的 IB 族元素和少于约 50mol% 的 III A 族元素。所述金属间化合颗粒可以在沉积于衬底上的分散体中贡献少于约 50mol% 的 IB 族元素和多于约 50mol% 的 III A 族元素。所述金属间化合颗粒可以在沉积于衬底上的分散体中贡献多于约 50mol% 的 IB 族元素和少于约 50mol% 的 III A 族元素。前述任一种的摩尔百分比可以基于所述分散体中存在的所有颗粒中的元素的总摩尔量。在一些实施方案中,至少一些颗粒具有片晶 (platelet) 状。在一些实施方案中,大部分颗粒具有片晶状。在其它实施方案中,基本上所有的颗粒具有片晶状。

[0034] 对于前述实施方案中的任一种,在本发明下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含 Cu_1In_2 。该金属间材料可以包含 Cu_1In_2 的 δ 相的组成。该金属间材料可以包含 Cu_1In_2 的 δ 相与 $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ 限定的相之间的组成。该金属间材料可以包含 Cu_1Ga_2 。该金属间材料可以包含 Cu_1Ga_2 的中间固溶体。该金属间材料可以包含 $\text{Cu}_{68}\text{Ga}_{38}$ 。该金属间材料可以包含 $\text{Cu}_{70}\text{Ga}_{30}$ 。该金属间材料可以包含 $\text{Cu}_{75}\text{Ga}_{25}$ 。该金属间材料可以包含端际固溶体与仅次于它的中间固溶体之间的相的 Cu-Ga 组成。该金属间材料可以包含 $\gamma 1$ 相的 Cu-Ga 组成 (约 31.8-约 39.8wt%Ga)。该金属间材料可以包含 $\gamma 2$ 相的 Cu-Ga 组成 (约 36.0-约 39.9wt%Ga)。该金属间材料可以包含 $\gamma 3$ 相的 Cu-Ga 组成 (约 39.7-约 44.9wt%Ga)。该金属间材料可以包含 $\gamma 2$ 与 $\gamma 3$ 之间的相的 Cu-Ga 组成。该金属间材料可以包含端际固溶体与 $\gamma 1$ 之间的相的 Cu-Ga 组成。该金属间材料可以包含 θ 相的 Cu-Ga 组成 (约 66.7-约 68.7wt%Ga)。该金属间材料可以包含富 Cu 的 Cu-Ga。镓可以作为 III A 族元素以纳米小球的悬浮液形式引入。镓纳米小球可以通过在溶液中产生液态镓的乳液来形成。镓纳米小球可以通过在室温以下骤冷来产生。

[0035] 按照本发明前述实施方案中的任一种的工艺可以包括通过搅拌、机械装置、电磁装置、超声装置和 / 或添加分散剂和 / 或乳化剂来保持或提高液态镓在溶液中的分散。该工艺可以包括添加一种或多种选自以下的单质颗粒的混合物：铝、碲、或硫。所述合适气氛可以含有硒、硫、碲、 H_2 、CO、 H_2Se 、 H_2S 、Ar、 N_2 或其组合或混合物。该合适气氛可以含有以下的至少一种： H_2 、CO、Ar 和 N_2 。一类或多类颗粒可以掺杂有一种或多种无机材料。任选地，一类或多类颗粒掺杂有一种或多种选自铝(Al)、硫(S)、钠(Na)、钾(K)或锂(Li)的无机材料。

[0036] 任选地，本发明的实施方案可以包括具有不会立即与 In 和 / 或 Ga 形成合金的铜源。一种选择会是使用(略微)氧化的铜。另一种选择会是使用 Cu_xSe_y 。注意对于(略微)氧化的铜途径，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，油墨制备与涂覆之间的过程的速度应当足够以便颗粒没有生长到将产生厚度不均匀的涂层的尺寸。

[0037] 应当理解温度范围可以只是衬底的温度范围，因为衬底通常是不应在其熔点以上进行加热的唯一一个。这适用衬底中最低熔点的材料，即 Al 以及其它合适的衬底。

[0038] 参照说明书的其余部分和附图，对本发明特性和优点的更多了解会变得明显。

附图说明

[0039] 图 1A-1D 是说明按照本发明一种实施方案的膜制造的示意性截面图。

[0040] 图 2A 和 2B 是按照本发明一种实施方案的纳米薄片的放大侧视图和放大俯视图。

[0041] 图 2C 是按照本发明一种实施方案的微米薄片的放大俯视图。

[0042] 图 3 显示按照本发明一种实施方案的研磨系统的示意图。

[0043] 图 4 显示按照本发明一种实施方案的卷到卷制造系统的示意图。

[0044] 图 5 显示按照本发明一种实施方案的光伏器件的截面图。

[0045] 图 6 显示按照本发明一种实施方案的方法的流程图。

[0046] 图 7 显示按照本发明一种实施方案的具有多个光伏器件的模块。

[0047] 图 8A-8C 显示按照本发明一种实施方案与球形颗粒一起使用的平面颗粒的示意图。

[0048] 图 9A-9D 显示按照本发明一种实施方案与平面颗粒一起使用的硫属元素源的不连续印刷层的示意图。

[0049] 图 9E 显示按照本发明一种实施方案的具有硫属元素壳的颗粒。

[0050] 图 10A-10C 显示按照本发明一种实施方案的硫属元素化合物平面颗粒的使用。

[0051] 图 11A-11C 显示按照本发明一种实施方案的成核层。

[0052] 图 12A-12C 显示可以用来通过热梯度制备成核层的装置的示意图。

[0053] 图 13A-13F 显示按照本发明一种实施方案的化学梯度的使用。

[0054] 图 14 显示按照本发明的卷到卷系统。

[0055] 图 15A 显示按照本发明一种实施方案使用硫属元素蒸气环境的系统的示意图。

[0056] 图 15B 显示按照本发明一种实施方案使用硫属元素蒸气环境的系统的示意图。

[0057] 图 15C 显示按照本发明一种实施方案使用硫属元素蒸气环境的系统的示意图。

[0058] 图 16A 显示按照本发明一种实施方案与刚性衬底一起使用的系统的一种实施方

案。

[0059] 图 16B 显示按照本发明一种实施方案与刚性衬底一起使用的系统的一种实施方案。

[0060] 图 17-19 显示按照本发明的实施方案使用金属间材料来形成膜。

[0061] 图 20 是显示按照本发明的实施方案使用多个层来形成膜的截面图。

[0062] 图 21 显示按照本发明的实施方案处理的进料材料。

[0063] 图 22A 和 22B 显示按照本发明的实施方案的薄片的特征。

[0064] 图 23A 和 23B 显示片晶的特征。

具体实施方式

[0065] 应当理解前面的概括说明和后面的详细说明都只是示例性和说明性的并且不是对要求保护的发明的限制。可以注意到,用于说明书和所附权利要求书中时,单数形式“一”、“一种”和“该”包括复数对象,除非上下文明确地另作指示。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。本文引用的参考文献因此通过引用全部并入,除非达到它们与本说明书中明确阐述的教导冲突的程度。

[0066] 在本说明书和后面的权利要求书中,将会参照若干术语,其应当定义成具有下列含义:

[0067] “任选的”或“任选地”意味着之后所描述的情形可以发生或者可以不发生,因此该描述包括该情形发生的情况以及该情形不发生的情况。例如,如果装置任选地包含阻挡膜的特征,这意味着该阻挡膜特征可以存在或可以不存在,并且,因此,该描述既包括其中装置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。

[0068] 根据本发明的实施方案,通过首先配制各自含有至少一种来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族元素的非球形颗粒的油墨,用该油墨涂覆衬底以形成前体层,并且加热该前体层以形成致密膜,可以制造光伏器件的活性层。任选地,应当理解在一些实施方案中,可能不需要前体层的致密化,特别是如果前体材料是无氧的和 / 或基本上无氧的。因此,如果所述颗粒无空气进行处理并且无氧的话,可以任选地略过加热步骤。在一种优选的实施方案中,所述非球形颗粒是形状基本上平面的纳米薄片。可以在合适气氛中处理致密膜以形成 IB-IIIA-VIA 族化合物。所产生的 IB-IIIA-VIA 族化合物优选是式 $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$ 的 Cu、In、Ga 和硒 (Se) 或硫 S 的化合物,其中 $0 \leq x \leq 1$ 和 $0 \leq y \leq 1$ 。另外应当理解所产生的 IB-IIIA-VIA 族化合物可以是式 $\text{Cu}_z\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_{2(1-y)}\text{Se}_{2y}$ 的 Cu、In、Ga 和硒 (Se) 或硫 S 的化合物,其中 $0.5 \leq z \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 1.0$ 和 $0 \leq y \leq 1.0$ 。

[0069] 应当理解 Cu、In、Ga、Se 和 S 以外的 IB、IIIA 和 VIA 族元素也可以包括在本文所述的 IB-IIIA-VIA 材料的说明中,而且连字符(“-”例如,在 Cu-Se 或 Cu-In-Se 中)的使用并不表示化合物,而是表明由该连字符连接的元素的存在混合物。还应理解 IB 族有时被称为 11 族,IIIA 族有时被称为 13 族,而 VIA 族有时被称为 16 族。此外,VIA (16) 族元素有时被称为硫属元素。在本发明的实施方案中,在若干元素可以彼此组合或彼此取代的情况下,例如 In 和 Ga,或 Se,和 S,本领域中常见的是在一组括号内包括那些可以组合或互换的元素,例如 (In, Ga) 或 (Se, S)。本说明书中的描述有时采用这种便利措施。最后,也为了方便起见,以其通常接受的化学符号来讨论这些元素。适用于本发明方法的 IB 族元素包括铜

(Cu), 银(Ag)和金(Au)。优选 IB 族元素是铜(Cu)。适用于本发明方法的 IIIA 族元素包括镓(Ga), 铟(In), 铝(Al)和铊(Tl)。优选 IIIA 族元素是镓(Ga)或铟(In)。关注的 VIA 族元素包括硒(Se), 硫(S)和碲(Te), 优选 VIA 族元素是 Se 和 / 或 S。应当理解还可以使用上述任一种的混合物, 例如但是不限于合金、固溶体和化合物。

[0070] 形成膜的方法

[0071] 现在参照图 1, 将要描述一种按照本发明形成半导体膜的方法。应当理解发明的本实施方案使用非真空技术来形成半导体膜。然而, 其它实施方案可以在真空环境下形成该膜, 而且使用非球形颗粒的本发明并非仅限于非真空的涂覆技术。

[0072] 如同在图 1A 中看到的那样, 提供衬底 102, 将会在其上形成前体层 106 (见图 1B)。作为非限制性的实例, 衬底 102 可以由金属例如铝制成。在另外的实施方案中, 可以将金属例如但是不限于不锈钢、钼、钛、铜、金属化的塑料膜、或前述的组合用作衬底 102。作为替代的衬底包括但是不限于陶瓷、玻璃等。任何这些衬底可以是箔、片材、卷等或其组合的形式。根据衬底 102 的材料, 可能有用的是用接触层 104 覆盖衬底 102 的表面, 从而促进衬底 102 与有待形成于其上的吸收层之间的电接触, 和 / 或从而限制衬底 102 在后继步骤中的反应性, 和 / 或用以促进更高品质的吸收体生长。作为非限制性实例, 当衬底 102 由铝制成时, 接触层 104 可以是但不限于钼层。就当前的论述而言, 可以将接触层 104 看作衬底的一部分。因此, 如果使用接触层 104 的话, 任何在衬底 102 上形成或布置一种材料或材料层的论述包括在接触层 104 上布置或形成所述材料或层。任选地, 为了绝缘或其它目的还可以将其材料层与接触层 104 一起使用并且仍然看作衬底 102 的一部分。应当理解接触层 104 可以包含多于一种类型或多于一个的不连续材料层。任选地, 一些实施方案可以将下列的任意一种和 / 或组合用于接触层: 铜、铝、铬、钼、钒等和 / 或铁-钴合金。任选地, 可以包括扩散阻挡层 103 (用虚影显示) 而且层 103 可以是导电的或不导电的。作为非限制性实例, 层 103 可以由多种材料中的任何组成, 这些材料包括但是不限于铬、钒、钨、或者化合物例如氮化物(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(包括 Al₂O₃ 或 SiO₂)、碳化物(包括 SiC) 和 / 或前述的任何单一或多重组合。任选地, 扩散阻挡层 105 (用虚影显示) 可以处在衬底 102 的下侧并且由诸如但是不限于以下的材料组成: 铬、钒、钨、或者化合物例如氮化物(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(包括 Al₂O₃ 或 SiO₂)、碳化物(包括 SiC) 和 / 或前述的任何单一或多重组合。可以使层 103 和 / 或 105 适合与本文所述实施方案的任一种一起使用。

[0073] 现在参照图 1B, 通过用诸如但是不限于油墨的分散体涂覆衬底 102 来在衬底 102 上形成前体层 106。作为一种非限制性实例, 所述油墨可以包含与纳米薄片 108 混合的载液并且具有使油墨在衬底 102 上可涂覆的流变性。在一种实施方案中, 本发明可以使用与载体混合并且在涂覆之前声波处理的干燥粉末。任选地, 油墨可以已经配制直接来自研磨机。在混合多个薄片组合物的情况下, 产物可以由各种研磨机混合。这种混合可以进行声波处理, 但是可以使用其它形式的搅拌和 / 或另外的研磨机。用来形成前体层 106 的油墨可以含有非球形颗粒 108 例如但是不限于纳米薄片。另外应当理解该油墨可以任选地以各种相对比例中的任一种同时使用非球形的和球形的颗粒。

[0074] 图 1B 包括前体层 106 中的纳米薄片 108 的特写图, 如同在放大图象中看到的那样。纳米薄片具有非球形状并且在至少一面上基本上平坦。纳米薄片 108 的一种实施方案

的更详细视图可以在图 2A 和 2B 中找到。纳米薄片可以定义成长度和 / 或最大横向尺寸为约 500nm 或更小的具有至少一个基本上平坦表面的颗粒,而且该颗粒具有约 2 或更大的纵横比。在一种实施方案中,该长度和 / 或最大横向尺寸为约 400nm- 约 1nm。在另一实施方案中,该长度和 / 或最大横向尺寸为约 300nm- 约 10nm。在另一实施方案中,该长度和 / 或最大横向尺寸为约 200nm- 约 20nm。在另一实施方案中,该长度和 / 或最大横向尺寸为约 500nm- 约 200nm。在另外的实施方案中,纳米薄片是厚度为约 10- 约 100nm 以及长度为约 20nm- 约 500nm 的基本上平面的结构。

[0075] 应当理解不同种类的纳米薄片 108 可以用来形成前体层 106。在一个非限制性实例中,该纳米薄片是单质纳米薄片,也就是只有单一原子种类的纳米薄片。纳米薄片可以是 Cu、Ga、In 或 Se 的单一金属颗粒。一些油墨可以只有一种纳米薄片。其它油墨可以具有两种或多种在以下方面可以不同的纳米薄片:材料组成和 / 或其它性质例如但是不限于形状、尺寸、内部结构(例如由一个或多个壳层包围的中心核)、外部涂层(这时是更说明性的,可以使用例如核-壳的措辞)等等。在一种实施方案中,用于前体层 106 的油墨可以含有包含一种或多种 IB 族元素的纳米薄片和包含一种或多种不同的 IIIA 族元素的纳米薄片。优选地,前体层(106)含铜、镓和铟。在另一实施方案中,前体层 106 可以是无氧的含铜、镓和铟的层。任选地,前体层中的元素比率可以使得该层在处理时形成 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}$ 的化合物,其中 $0 \leq x \leq 1$ 。本领域技术人员将认识到其它 IB 族元素可以取代 Cu 以及其它 IIIA 族元素可以取代 In 和 Ga。任选地,前体可以也含有 Se,例如但是不限于 Cu-In-Ga-Se 片。如果前体不含氧而且不需要致密化的话这是可行的。在另外的实施方案中,前体材料可以含有 IB、IIIA 和 VIA 族元素的纳米薄片。在一个非限制性实例中,前体可以含有 Cu-In-Ga-Se 纳米薄片,如果无空气形成该纳米薄片而且不需要成膜之前的致密化的话这会是有利的。

[0076] 任选地,油墨中的纳米薄片 108 可以是合金纳米薄片。在一个非限制性实例中,该纳米薄片可以是二元合金纳米薄片例如 Cu-In、In-Ga 或 Cu-Ga。作为替代,该纳米薄片可以是 IB、IIIA 族元素的二元合金、IB、VIA 族元素的二元合金和 / 或 IIIA、VIA 族元素的二元合金。在另外的实施方案中,该颗粒可以是 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族元素的三元合金。例如,该颗粒可以是任何上述元素的三元合金颗粒诸如但是不限于 Cu-In-Ga。在另外的实施方案中,油墨可以含有作为 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族元素的四元合金的颗粒。一些实施方案可以具有四元或多元纳米薄片。该油墨还可以组合不同种类的纳米薄片例如但是不限于单质纳米薄片与合金纳米薄片等。在一种实施方案中,用于形成前体层 106 的纳米薄片优选除了那些作为杂质不可避免地存在的量以外不含氧。任选地,该纳米薄片含有少于约 0.1wt% 的氧。在另外的实施方案中,纳米薄片含有少于约 0.5wt% 的氧。在另外的实施方案中,纳米薄片含有少于约 1.0wt% 的氧。在另一实施方案中,纳米薄片含有少于约 3.0wt% 的氧。在另外的实施方案中,纳米薄片含有少于约 5.0wt% 的氧。

[0077] 任选地,油墨中的纳米薄片 108 可以是硫属元素化物颗粒,例如但是不限于 IB 族或 IIIA 族硒化物。在一个非限制性实例中,该纳米薄片可以是与一种或多种 IB 族(新体例:11 族)元素例如铜(Cu)、银(Ag)和金(Au)形成的 IB 族硫属元素化物。实例包括但是不限于 Cu_xSe_y , 其中 x 为约 1-10 以及 y 为约 1-10。在本发明的一些实施方案中, $x < y$ 。作为选择,一些实施方案可以具有更富硒的硒化物,例如但是不限于 Cu_1Se_x (其中 $x > 1$)。这可以提供增加的硒来源,如同在 2006 年 2 月 23 日提交并且全部通过引用并入本文的共同转

让的、共同待审的美国专利申请 11/243, 522 (律师案卷号 NSL-046) 中论述的那样。在另一非限制性实例中, 纳米薄片可以是与一种或多种 IIIA 族(新体例: 16 族) 元素例如铝(Al)、镉(In)、镓(Ga) 和铊(Tl) 形成的 IIIA 族硫属元素化物。实例包括 In_xSe_y 和 Ga_xSe_y , 其中 x 为约 1-10 以及 y 为约 1-10。更进一步地, 纳米薄片可以是一种或多种 IB 族元素、一种或多种 IIIA 族元素和一种或多种硫属元素的 IB-III A 族 - 硫属元素化物化合物。实例包括 CuInGa-Se_2 。另外的实施方案可以用另一 VIA 族元素例如但是不限于硫、或者多种 VIA 族元素的组合例如硫和硒二者代替硒化物成分。

[0078] 应当理解用于本发明的油墨可以包括多于一种类型的硫属元素化物纳米薄片。例如, 一些可以包括来自 IB 族 - 硫属元素化物和 IIIA 族 - 硫属元素化物的纳米薄片。另外的可以包括来自具有不同化学计量比的不同 IB 族 - 硫属元素化物的纳米薄片。另外的可以包括来自具有不同化学计量比的不同 IIIA 族 - 硫属元素化物的纳米薄片。

[0079] 任选地, 油墨中的纳米薄片 108 还可以是至少一种固溶体的颗粒。在一个非限制性实例中, 该纳米粉末可以含有铜 - 镓固溶体颗粒, 以及镉颗粒、镉 - 镓固溶体颗粒、铜 - 镉固溶体颗粒和铜颗粒中的至少一种。作为选择, 该纳米粉末可以含有铜颗粒和镉 - 镓固溶体颗粒。

[0080] 使用纳米薄片基分散体的优点之一在于, 通过按合并时形成前体层的较薄子层的顺序构成前体层, 可以从上到下地改变前体层 106 中的元素浓度。可以沉积材料以形成第一、第二层或随后的子层, 并且在至少一种合适气氛中反应以形成活性层的相应成分。在另一实施方案中, 可以在沉积子层时使该子层反应。构成每一子层用油墨的纳米薄片的相对元素浓度可以变化。因此, 例如, 吸收层内的镓浓度可以随吸收层内的深度而变化。前体层 106 (或者选定成分子层, 如果有的话) 可以用具有期望化学计量比的受控整体组成配置的前体材料沉积。关于按子层顺序构成层的一种方法的更多详情可以在 2005 年 10 月 3 日提交并且为了所有目的全部通过引用并入本文的共同转让的、共同待审的美国专利申请 11/243, 492 (律师案卷号 NSL-040) 中找到。

[0081] 应当理解所述膜可以是由分散体、例如但是不限于油墨、糊料或涂料所制成的层。可以将分散体的层涂布至衬底上并且退火以形成前体层 106。例如可以通过形成含有 IB 族、IIIA 族元素的无氧纳米薄片及混合这些纳米薄片并将它们加入到载体中制备分散体, 该载体可以包含载液(例如但是不限于溶剂) 及任何添加剂。

[0082] 通常, 可以通过将纳米薄片连同(任选地) 其它常用于制备油墨的成分的某些组合一起分散在含有分散剂(例如表面活性剂或聚合物) 的载体中而形成油墨。在本发明的一些上述方案中, 不用分散剂或其它添加剂配制油墨。载液可以是水性(水基) 或非水性(有机) 溶剂。其它成分不限制地包括分散剂、粘结剂、乳化剂、消泡剂、干燥剂、溶剂、填料、补充剂、增稠剂、膜调整剂、抗氧化剂、流动和均平剂、增塑剂和防腐剂。可以在各种组合下添加这些成分以改善膜质量并且优化该纳米薄片分散体的涂覆性能。混合纳米薄片并且随后由这些混合的纳米薄片制备分散体的替代方法会是, 制备每一单独类型的纳米薄片的独立分散体并且随后将这些分散体混合。应当理解, 由于所述纳米薄片的平面形状与载液的有利相互作用, 所述油墨的一些实施方案可以通过利用载液以及不用分散剂来配制。

[0083] 可以通过各种基于溶液的涂覆技术中的任一种在衬底 102 上由分散体形成前体层 106, 这些技术包括但是不限于湿涂、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 coating)、双压边直接涂覆、毛细管涂覆、喷墨印刷、射流沉积、喷射沉积等,以及上述和 / 或相关技术的组合。不管颗粒尺寸或尺寸如何,前述内容可以适用于本文的任何实施方案。

[0084] 在一些实施方案中,可以将额外的硫属元素、合金颗粒或单质颗粒例如微米或亚微米尺寸的硫属元素粉末混入含有纳米薄片的分散体中以便使纳米薄片与额外的硫属元素同时沉积。作为替代可以在沉积含纳米薄片的分散体之前或之后在独立的基于溶液的涂覆步骤中将硫属元素粉末沉积在衬底上。在另一实施方案中,可以将 IIIA 族元素材料例如但是不限于镓液滴与薄片混合。这在 2006 年 2 月 23 日提交并且全部通过引用并入本文的共同转让的、共同待审的美国专利申请 11/243,522 (律师案卷号 NSL-046) 中更充分地得到描述。这可以产生附加层 107(在图 1C 中用虚影显示)。任选地,可以通过以下的任意组合加入额外的硫属元素:(1) 能够溶液沉积的任何硫属元素源,例如混入前体层中或作为独立的层沉积的 Se 或 S 纳米或微米尺寸粉末,(2) 硫属元素(例如 Se 或 S)蒸发,(3) H_2Se (H_2S) 气氛,(4) 硫属元素(例如 Se 或 S)气氛,(5) H_2 气氛,(6) 有机硒气氛,例如二乙基硒或另外的有机金属材料,(7) 另外的还原性气氛,例如 CO, 和(8) 热处理。作为 Se/(Cu+In+Ga+Se) 给出的纳米薄片与额外硫属元素的化学计量比可以是约 0- 约 1000。

[0085] 注意所提出的纳米薄片混合物的溶液基沉积不一定必须通过在单一步骤中沉积这些混合物来进行。在本发明的一些实施方案中,可以通过依次在两个或多个步骤中沉积具有不同组成的 IB-、IIIA- 和硫属元素基微粒的纳米薄片分散体来进行涂覆步骤。例如,该方法可以首先沉积含有硒化铜纳米薄片(例如具有约 1 的 In/Se 之比)的分散体,并随后沉积硒化铜纳米薄片(例如具有约 1 的 Cu/Se 之比)和硒化镓纳米薄片(例如具有约 1 的 Ga/Se 之比)的分散体,接着任选地沉积 Se 的分散体。这会产生三个溶液基沉积层的叠层,可以将它们烧结在一起。作为选择,可以在沉积下一层之前加热或烧结每个层。许多不同的顺序是可能的。例如,可以如上所述在其中 $w \geq 0$ (大于或等于零), $x \geq 0$ (大于或等于零)且 $y \geq 0$ (大于或等于零)的 $Cu_wIn_xGa_y$ 的均匀、致密层上方形成 $In_xGa_ySe_z$ 层,其中 $x \geq 0$ (大于或等于零), $y \geq 0$ (大于或等于零)且 $z \geq 0$ (大于或等于零),并随后将这两层转变(烧结)成 CIGS。作为选择, $Cu_wIn_xGa_y$ 层可以在 $In_xGa_ySe_z$ 的均匀、致密层上方形成并随后将这两层转变(烧结)成 CIGS。

[0086] 在替代性的实施方案中,如上所述的纳米薄片基分散体可以进一步包含单质 IB 和 / 或 IIIA 纳米颗粒(例如金属形式)。这些纳米颗粒可以呈纳米薄片形式,或者任选地采取其它形状例如但是不限于球形、椭球形、椭圆形、立方形、或其它非平面形状。这些颗粒除了固体以外还可以包括乳液、熔融材料、混合物等。例如 $Cu_xIn_yGa_zSe_u$ 材料,其中 $u > 0$ (大于零), $x \geq 0$ (大于或等于零), $y \geq 0$ (大于或等于零)且 $z \geq 0$ (大于或等于零),可以与额外的硒源(或其它硫属元素)以及金属镓合并成分散体,该分散体通过烧结在衬底上形成膜。可以例如通过最初在溶液中产生液体镓的乳液来形成金属镓纳米颗粒和 / 或纳米小球和 / 或纳米液滴。可以将镓金属或在具有或没有乳化剂的溶剂中的镓金属加热以液化该金属,然后将它声波处理和 / 或另外在溶剂的存在下机械搅拌。可以在具有或没有表面活性剂、分散剂和 / 或乳化剂的溶剂的存在下以机械、电磁或声学方式进行搅拌。镓纳米小球和 /

或纳米液滴然后可以按固体微粒形式操作,通过在等于或低于室温的环境中骤冷以便将液体镓纳米小球转变为固体镓纳米颗粒。Matthew R. Robinson和Martin R. Roscheisen的题为“Metallic Dispersion”的共同转让美国专利申请 11/081,163 中详细描述了这种技术,通过引用将其全部公开内容并入本文。

[0087] 注意可以通过在溶液沉积和 / 或一个或多个前体层烧结之前、期间或之后使用以下的任意组合来优化该方法:(1) 能够溶液沉积的任何硫属元素源,例如混入前体层中或作为独立的层沉积的 Se 或 S 纳米粉末,(2) 硫属元素(例如 Se 或 S)蒸发,(3) H_2Se (H_2S) 气氛,(4) 硫属元素(例如 Se 或 S)气氛,(5) 含有机硒的气氛,例如二乙基硒,(6) H_2 气氛,(7) 另外的还原气氛,例如 CO,(8) 湿化学还原步骤,以及(9) 热处理。

[0088] 现在参照图 1C,接着可以在合适气氛中处理前体层 106 以形成膜。该膜可以是致密膜。在一种实施方案中,这包括将前体层 106 加热到足以将油墨(沉积的油墨)转变的温度。注意溶剂和可能的分散剂已经通过干燥除去。该温度可以是约 $375^{\circ}C$ - 约 $525^{\circ}C$ (用于在铝箔或高温聚合物衬底上处理的安全温度范围)。处理可以在该范围内的各种温度下进行,例如但是不限于 $450^{\circ}C$ 。在另外的实施方案中,衬底处的温度在前体层水平上可以是约 $400^{\circ}C$ - 约 $600^{\circ}C$,但是在衬底上温度较低。如果去掉某些步骤的话,还可以将处理的持续时间减少至少约 20%。加热可以在约 4 分钟 - 约 10 分钟的范围内进行。在一种实施方案中,处理包含将前体层加热至大于约 $375^{\circ}C$ 但是小于衬底熔化温度的温度持续少于约 15 分钟的时间。在另一实施方案中,处理包含将前体层加热至大于约 $375^{\circ}C$ 但是小于衬底熔化温度的温度持续 1 分钟或更少的时间。在另一实施方案中,处理包含将前体层加热至退火温度但是小于衬底熔化温度持续约 1 分钟或更少的时间。处理步骤还可以通过使用至少一种下列工艺的热处理技术来促进:脉冲热处理、暴露于激光束、或通过 IR 灯加热、和 / 或类似的或相关的工艺。

[0089] 与图 1C 中的退火步骤有关的气氛也可以变化。在一种实施方案中,合适气氛包括含有超过约 10% 氢气的气氛。在另一实施方案中合适气氛包含一氧化碳气氛。然而,在所述颗粒中存在的氧含量非常低或没有氧的另外的实施方案中,合适气氛可以是氮气、氩气或具有少于约 10% 氢气的气氛。这些其它气氛可以是有利的以使制备期间的材料处理成为可能和得到改进。

[0090] 尽管脉冲热处理通常仍然是有前景的,但是某些脉冲热处理仪器例如定向等离子弧系统面临众多挑战。在该具体实例中,足以提供脉冲热处理的定向等离子弧系统是操作成本高的固有笨重的系统。该定向等离子弧系统要求一定水平的功率,该功率使整个系统在能量上高花费并且对制造过程增加相当大成本。定向等离子弧也显示出脉冲之间长的滞后时间并且因此使该系统难以与连续的卷到卷系统配合和同步。这种系统在脉冲之间再充电花费的时间也产生非常慢的系统或使用更多定向等离子弧的系统,这使系统成本迅速增加。

[0091] 在本发明的一些实施方案中,可以使用其它适合快速热处理的装置,它们包括用于退火的在绝热模式下使用的脉冲层(Shtyrokov E I, Sov. Phys. Semicond. 91309),连续波激光(通常 10-30W)(Ferris S D1979Laser-Solid Interactions and Laser Processing(New York:AIP)),脉冲电子束装置(Kamins T I1979Appl. Phys. Lett. 35282-5),扫描电子束系统(McMahon R A1979J. Vac. Sci. Techno. 161840-2)

(Regolini J L1979Appl. Phys. Lett. 34410), 其它射束系统(Hodgson R T1980Appl. Phys. Lett. 37187-9), 石墨板加热器(Fan J C C1983Mater. Res. Soc. Proc. 4751-8) (M W Geis1980Appl. Phys. Lett. 37454), 灯系统(Cohen R L1978Appl. Phys. Lett. 33751-3), 以及扫描氢焰系统(Downey D F1982Solid State Technol. 2587-93)。在本发明的一些实施方案中, 可以使用非定向的低密度系统。作为选择, 其它已知的脉冲加热工艺也在美国专利 4, 350, 537 和 4, 356, 384 中得到描述。另外, 应当理解如过期美国专利 3, 950, 187 (“Method and apparatus involving pulsed electron beam processing of semiconductor devices”)和 4, 082, 958 (“Apparatus involving pulsed electron beam processing of semiconductor devices”)中所述的涉及太阳能电池的脉冲电子束处理和快速热处理的方法和设备处于公用领域并且是公知的。美国专利 4, 729, 962 也描述用于太阳能电池的快速热处理的另一种已知方法。上述可以单独地或者与上述或其它类似处理技术与本发明的各种实施方案单一或多重组合应用。

[0092] 应当注意使用纳米薄片通常产生在比球形纳米颗粒相应的层低达 50℃ 的温度下烧结成固体层的前体层。这部分是由于颗粒之间更大的表面积接触。

[0093] 在本发明的某些实施方案中, 前体层 106 (或其子层中的任一个) 可以顺序或同时退火。所述退火可以通过衬底 102 和前体层 106 从环境温度快速加热至约 200℃ - 约 600℃ 的平稳温度范围来完成。处理包括用 1-5℃ /sec、优选超过 5℃ /sec 的升温速率至约 200℃ - 约 600℃ 的温度进行退火。将温度保持在平稳范围持续约几分之一秒至约 60 分钟的时间, 随后降温。任选地, 处理进一步包含在 Se 蒸气中用 1-5℃ /sec、优选超过 5℃ /sec 的升温速率至约 225℃ - 约 575℃ 的温度持续约 60 秒 - 约 10 分钟的时间使该退火层硒化, 其中平稳温度不一定及时保持恒定, 从而形成包含一种或多种含有 Cu、In、Ga 和 Se 的硫属元素化物的薄膜。任选地, 处理包含无需在含有氢气的气氛中独立退火步骤的硒化, 而是可以在含有 H₂Se 或 H₂ 与 Se 蒸气的混合物的气氛中用 1-5℃ /sec、优选超过 5℃ /sec 的升温速率至约 225℃ - 约 575℃ 的温度持续约 120 秒 - 约 20 分钟的时间在一步中致密化和硒化。

[0094] 作为选择, 可以调整退火温度以在一定温度范围内摆动而不是保持在特定平稳温度。这种技术(在本文中称为快速热处理或 RTA) 特别适合在金属箔衬底例如但是不限于铝箔上形成光伏活性层(有时称为“吸收体”层)。其它合适衬底包括但是不限于其它金属例如不锈钢、铜、钛或钼、金属化的塑料箔、玻璃、陶瓷膜以及这些和类似或相关材料的混合物、合金和共混物。衬底可以是柔性的, 例如箔形式, 或是刚性的, 例如板形式, 或者这些形式的组合。这种技术的另外详情在美国专利申请 10/943, 685 中得到描述, 通过引用将该申请并入本文。

[0095] 与退火步骤有关的气氛也可以变化。在一种实施方案中, 合适气氛包含氢气氛。然而, 在所述纳米薄片中的氧含量非常低或没有氧的另外的实施方案中, 合适气氛可以是氮气氛、氩气氛、一氧化碳气氛或具有少于约 10% 氢气的气氛。这些其它气氛会是有利的以使制备期间的材料处理成为可能和得到改进。

[0096] 现在参照图 1D, 处理前体层 106 以形成致密膜 110。致密膜 110 可以实际上具有与湿前体层 106 的厚度相比减小的厚度, 因为处理过程中已经除去载液和其它材料。在一种实施方案中, 膜 110 可以具有约 0.5 μm - 约 2.5 μm 的厚度。在另外的实施方案中, 膜 110 的厚度可以是约 1.5 μm - 约 2.25 μm。在一种实施方案中, 所产生的致密膜 110 可以是基本

上无空隙的。在一些实施方案中,致密膜 110 具有约 5% 或更小的空隙体积。在另外的实施方案中,空隙体积为约 10% 或更小。在另一实施方案中,空隙体积为约 20% 或更小。在另一实施方案中,空隙体积为约 24% 或更小。在另一实施方案中,空隙体积为约 30% 或更小。前体层 106 的处理会使纳米薄片熔合在一起并且在大多数情形下除去空隙空间以及由此减小所产生的致密膜的厚度。

[0097] 根据用来形成膜 110 的材料类型,膜 110 可以适合用作吸收层或进一步处理以变成吸收层。更特别地,膜 110 可以是一步工艺产生的膜,或者是在使它成为两步工艺的另一个随后的一步工艺中的膜,或者是在多步工艺中的膜。在一步工艺中,形成膜 110 以包括 IB-III A-VIA 族化合物而且膜 110 可以是适合用于光伏器件中的吸收体膜。在两步工艺中,膜 110 可以是固体和 / 或致密化的膜,它会具有进一步处理以适合用作在光伏器件中使用的吸收体膜。作为一种非限制性实例,两步工艺中的膜 110 可以不含任何和 / 或足够量的 VIA 族元素来充当吸收层。添加 VIA 族元素或其它材料可以是该两步工艺的第二步。可以使用两种或多种 VIA 元素的混合物,或者如同用于第二步中那样可以使用另一种 VIA 元素增加第三步。多种添加该方法包括 VIA 族元素的印刷、使用 VIA 元素蒸气和 / 或其它技术。另外应当理解在两步工艺中,工艺气氛可以不同。作为非限制性实例,一种气氛可以任选地是 VIA 族基气氛。作为另一非限制性实例,一种气氛可以是如本文所述的惰性气氛。用于多步工艺的其它处理步骤可以是湿化学表面处理以改善 IB-III A-VIA 薄膜表面,和 / 或另外的快速热处理以改善 IB-III A-VIA 薄膜的体积和表面性能。

[0098] 纳米薄片

[0099] 现在参照图 2A 和 2B,将会更详细描述本发明的纳米薄片 108 的实施方案。纳米薄片 108 可以具有各种形状和尺寸。在一种实施方案中,纳米薄片 108 可以具有大的就颗粒厚度与颗粒长度而言的纵横比。图 2A 显示颗粒堆积密度。图 2A 显示一些纳米薄片具有约 20- 约 100nm 的厚度。一些可以具有约 500nm 或更小的长度。在一些实施方案中纳米薄片的纵横比可以是约 10:1 或更大(颗粒的最长尺寸与最短尺寸之比)。另外的实施方案可以具有约 30:1 或更大的纵横比。另外可以具有约 50:1 或更大的纵横比。纵横比的增加表明最长的尺寸相对最短的尺寸增大或者最短的尺寸相对于最长的尺寸减小。因此,此处的纵横比涉及最长的横向尺寸(其长度或宽度)相对通常是薄片厚度的最短尺寸。沿着边缘或者沿着长轴测量这些尺寸以提供尺寸例如但是不限于长度、宽度、深度和 / 或直径的测量结果。当提及多个具有规定纵横比的纳米薄片时,指的是组合物的所有纳米薄片总体上具有所规定的平均纵横比。应当理解可以存在围绕平均纵横比的颗粒纵横比分布。

[0100] 如图 2A 中看到的那样,尽管纳米薄片 108 的尺寸和形状可以变化,但是大多数包括至少一个基本上平坦的表面 120。该至少一个平坦表面 120 容许相邻纳米薄片 108 之间更大的表面接触。该更大的表面接触提供多种益处。更大的接触容许相邻颗粒之间改善的原子混合。对于含有多于一种元素的纳米薄片,即使对于颗粒可能已经存在适当地原子混合,但是膜中的紧密接触允许容易的随后扩散。因此,如果颗粒略微富含一种元素的话,增加的接触有利于在产生的致密膜中元素更均匀的分布。此外,更大的颗粒间界面面积导致更快的反应速率。颗粒的平面形状使颗粒间接触面积最大化。颗粒间接触面积使化学反应(例如基于原子扩散的反应)得以引发、催化和 / 或相对快速地以及在大面积上同时进行。因此,不仅该形状改善混合,而且更大的界面面积和颗粒间接触面积也提高反应速率。

[0101] 仍然参照图 2A, 平面形状还容许提高的堆积密度。如图 2A 中看到的那样, 纳米薄片 108 可以基本上平行于衬底 102 的表面取向并且一个堆叠在另一个之上以形成前体层 106。固有地, 纳米薄片的几何形状容许在前体层中比球形颗粒或纳米颗粒更密切的接触。事实上, 可能的是纳米薄片 100% 的平坦表面与另一纳米薄片接触。因此, 与使用其它方面基本上相同的同样组成的球形纳米颗粒油墨的前体层所制得的膜相比, 纳米薄片的平坦形状在致密膜中产生更高的堆积密度。在一些实施方案中, 纳米薄片的平面形状在前体层中产生至少约 70% 的堆积密度。在另外的实施方案中, 该纳米薄片在前体层中产生至少约 80% 的堆积密度。在另外的实施方案中, 该纳米薄片在前体层中产生至少约 90% 的堆积密度。在另外的实施方案中, 该纳米薄片在前体层中产生至少约 95% 的堆积密度。

[0102] 如图 2B 中看到的那样, 纳米薄片 108 可以具有各种形状。在一些实施方案中, 油墨中的纳米薄片可以包括具有无规尺寸和 / 或无规形状的那些。相反, 颗粒尺寸对于标准球形纳米颗粒极其重要, 不同尺寸和组成的那些球形纳米颗粒将产生具有不稳定原子组成的分散体。纳米薄片的平坦表面 120 容许更易于悬浮在载液中的颗粒。因此, 即使纳米薄片在尺寸上可能不是单分散的, 但是使组成金属具有片状提供一种使颗粒悬浮在载液中而无任何组成元素的快速和 / 或优先沉降的方法。另外, 图 2C 是按照本发明一种实施方案的微米薄片 121 的放大俯视图。

[0103] 应当理解可以形成本发明的纳米薄片 108 和 / 或对其进行尺寸判定以提供更有控制的尺寸和形状分布。纳米薄片的尺寸分布可以是使得偏离纳米薄片平均长度和 / 或宽度的一种标准偏差小于约 250nm。在另一实施方案中, 纳米薄片的尺寸分布可以是使得偏离纳米薄片平均长度和 / 或宽度的一种标准偏差小于约 200nm。在另一实施方案中, 纳米薄片的尺寸分布可以是使得偏离纳米薄片平均长度和 / 或宽度的一种标准偏差小于约 150nm。在另一实施方案中, 纳米薄片的尺寸分布可以是使得偏离纳米薄片平均长度和 / 或宽度的一种标准偏差小于约 100nm。在另一实施方案中, 偏离纳米薄片平均长度的一种标准偏差小于约 50nm。在另一实施方案中, 偏离纳米薄片平均厚度的一种标准偏差小于约 10nm。在本发明的另一实施方案中, 偏离纳米薄片平均厚度的一种标准偏差小于约 5nm。纳米薄片各自具有小于约 250nm 的厚度。在另一实施方案中, 纳米薄片各自具有小于约 100nm 的厚度。在另一实施方案中, 纳米薄片各自具有小于约 50nm 的厚度。在另一实施方案中, 纳米薄片各自具有小于约 20nm 的厚度。就其形状而言, 纳米薄片可以具有至少约 10 或更大的纵横比。在另一实施方案中, 纳米薄片具有至少约 15 或更大的纵横比。纳米薄片具有无规的平面形状和 / 或无规的尺寸分布。在其它实施方案中, 纳米薄片具有非无规的平面形状和 / 或非无规的尺寸分布。

[0104] 元素的化学计量比在单个的纳米薄片之间可以改变, 只要所有合并的颗粒中的总量处在期望化学计量比下或者接近该期望化学计量比。按照该工艺的一种优选实施方案, 所产生的膜中的元素总量具有约 0.7- 约 1.0 的 Cu/(In+Ga) 组成范围以及约 0.05- 约 0.30 的 Ga/(In+Ga) 组成范围。任选地, Se/(In+Ga) 组成范围可以是约 0.00- 约 4.00 以至于可以需要或者可以不需要随后的涉及使用另外的 Se 源的步骤。

[0105] 纳米薄片形成

[0106] 现在参照图 3, 将要描述用于形成纳米薄片 108 的装置的一种实施方案。可以通过单独或以任意组合对期望的单质、二元、三元或多元材料的市售进料施加下面的多种技

术获得纳米薄片 108, 这些技术包括但是不限于粉碎技术例如球磨、珠磨、小介质研磨、搅拌器球磨、行星式研磨、卧式球磨、砾磨、磨碎、锤磨、干式研磨、湿式研磨、喷射研磨、或者其它类型的研磨。图 3 显示研磨系统 130 的一种实施方案, 其使用含有球或珠或用于研磨工艺中的其它材料的研磨机 132。系统 130 可以是封闭系统以便为进料材料的处理提供无氧环境。可以将惰性气体源 134 与该封闭系统连接以保持无氧环境。还可以通过提供液氮或其它冷却源 136 (用虚影显示) 来配置研磨系统 130 以容许低温研磨。作为选择, 也可以配置研磨系统 130 以在研磨工艺期间提供加热。还可以在研磨工艺期间进行加热和 / 或冷却的循环。任选地, 研磨还可以包括将载液和 / 或分散剂与进行处理的粉末或进料混合。在本发明的一种实施方案中, 通过研磨产生的纳米薄片 108 可以具有各种尺寸例如但是不限于厚约 20nm- 约 500nm。在另一实施方案中, 纳米薄片可以厚约 75nm-100nm。

[0107] 应当理解研磨可以使用比进料颗粒更硬和 / 或具有更高质量密度的材料所制成的珠或微珠以使进料颗粒转变成合适尺寸和形状。在一种实施方案中, 这些珠是玻璃、陶瓷、氧化铝、瓷、碳化硅、或碳化钨珠、具有陶瓷壳的不锈钢球、具有陶瓷壳的铁球等等, 从而使纳米薄片的污染风险减到最少。研磨机本身或研磨机的部件也可以具有陶瓷内衬或另外的惰性材料的内衬, 或者研磨机的部件可以完全是陶瓷或者用化学和机械方法变成惰性以使含有纳米薄片的浆料的污染减到最少。还可以在工艺期间定期筛分该珠。

[0108] 球磨可以在无氧环境中进行。这可以涉及使用与外部环境封闭而且清除空气的研磨机。研磨于是可以在惰性气氛或其它无氧环境下进行。一些实施方案可以涉及将研磨机放在为无氧环境提供密封的罩子或腔室中。该工艺可以包括将载体干燥并脱气或者选择无水的无氧溶剂来开始和加料而不接触空气。无氧研磨可以产生无氧纳米薄片, 其进而减少对颗粒除氧步骤的需要。这可以显著减少与纳米薄片前体层变成致密膜有关的退火时间。在一些实施方案中, 退火时间在约 30 秒范围内。关于无空气纳米薄片制造(粉碎), 应当理解本发明还可以包括无空气的分散体制造以及无空气的涂覆、储存和 / 或处理。

[0109] 研磨可以在多种温度下进行。在本发明的一种实施方案中, 研磨在室温下进行。在另一实施方案中, 研磨在低温例如但是不限于 $\leq -175^{\circ}\text{C}$ 下进行。这可以使研磨对室温下可能是液体或不够脆的颗粒起作用以便粉碎。研磨也可以在期望的研磨温度下进行, 其中所有前体颗粒都是固体而且前体颗粒在该研磨温度下具有足够的延展性以从非平面或平面的起始形状形成平面形状。该期望温度可以是室温、在室温以上或在室温以下和 / 或不同温度之间的循环。在一种实施方案中, 研磨温度可以低于约 15°C 。在另一实施方案中, 该温度低于约 -175°C 。在另一实施方案中, 研磨可以通过 80K、即 -193°C 的液氮冷却。研磨期间的温度控制可以控制溶剂、分散剂、进料材料和 / 或研磨机部件之间可能的化学反应。应当理解除了上述以外, 温度还可以在研磨工艺的不同时期内变化。作为一种非限制性实例, 在研磨过程中研磨可以在最初的研磨时间段内在第一温度下进行并且对于随后的时间段进行至另外的温度。

[0110] 研磨可以使基本上所有的前体颗粒转变成纳米薄片。在一些实施方案中, 研磨使至少约 50% (以所有前体颗粒的重量计) 的前体颗粒转变成纳米薄片。在另外的实施方案中, 所有前体颗粒的至少 50 体积 % 转变成纳米薄片。另外, 应当理解研磨期间温度可以恒定或变化。这对调整进料材料或部分研磨材料材料性质以产生期望形状、尺寸和 / 或组成的颗粒会是有用的。

[0111] 尽管本发明公开了形成纳米薄片的“自上至下(top down)”方法,但是应当理解也可以使用其它技术。例如,在表面例如液体冷却浴上将材料从熔体骤冷。铟(以及可能的镓和硒)纳米薄片可以通过乳化熔融的铟同时搅拌并在冷却浴表面骤冷来形成。应当理解任何制备薄片的湿式化学、干式化学、干式物理和/或湿式物理技术可以与本发明一起使用(除了干式或湿式粉碎以外)。因此,本发明不限于湿式物理的自上至下方法(研磨),而是可以还包括干式/湿式自下至上(bottom-up)的方法。另外应当注意粉碎可以任选地是多步工艺。在一种非限制性实例中,这可以首先包括采用毫米尺寸的大块/片,它们被干磨至 $<100\text{ }\mu\text{m}$,接着在一个、两个、三个或更多步骤中研磨,且随后减小珠粒尺寸至纳米薄片。

[0112] 应当理解用于本发明的进料颗粒可以通过多种方法制备。例如并且非限制性地, B. M. Basol 等人的美国专利 5,985,691 描述一种基于颗粒的方法来形成 IB-III A-VIA 族化合物膜。Eberspacher 和 Pauls 在美国专利 6,821,559 中描述一种制造细颗粒形式的相稳定前体的工艺,例如亚微米多元金属颗粒,和包含至少一种金属氧化物的多相混合金属颗粒。Bulent Basol 在美国出版专利申请 20040219730 中描述一种形成化合物膜的工艺,其包括配制具有受控的总组成并且具有单一固溶体颗粒的纳米粉末材料。使用固溶体方法,可以使镓以非氧化物的形式混入金属分散体中——但是只具有至多约 18 的相对原子百分比 (Subramanian, P. R., Laughlin, D. E., Binary Alloy Phase Diagrams. 第二版, Massalski 编辑, T. B. 1990. ASM international, Materials Park, OH, 第 1410-1412 页; Hansen, M., Constitution of Binary Alloys. 1958. 第二版, McGraw Hill, 第 582-584 页)。美国专利申请 11/081,163 描述一种通过配制由 IB、III A 和任选的 VIA 族元素构成的单质纳米颗粒的混合物来形成化合物膜的工艺,所述混合物具有受控的总组成。关于硫属元素化合物粉末的论述也可以在以下中找到: [(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]。这些方法可以用来制成有待粉碎的进料。另外的方法可以形成准备好进行溶液沉积的前体亚微米尺寸的颗粒。上面列出的所有文献都为了所有目的全部通过引用并入本文。

[0113] 油墨制备

[0114] 为了配制用于前体层 106 中的分散体,将纳米薄片 108 混合在一起以及与一种或多种化学制剂混合,该化学制剂包括但是不限于分散剂、表面活性剂、聚合物、粘结剂、交联剂、乳化剂、消泡剂、干燥剂、溶剂、填料、补充剂、增稠剂、膜调整剂、抗氧化剂、流动剂、均平剂、和防腐剂。

[0115] 用本发明制成的油墨可以任选地包括分散剂。一些实施方案可以不包括任何分散剂。分散剂(也称为润湿剂)是用来防止颗粒聚集或絮凝的表面活性物质,因此促进固体材料在液体介质中的悬浮并且稳定由此制成的分散体。如果颗粒表面相互吸引,则出现絮凝,其往往造成聚集并且降低稳定性和/或均匀性。如果颗粒表面相互排斥,则出现稳定化作用,其中颗粒不会聚集并且不趋向于很快从溶液中沉降出来。

[0116] 有效的分散剂通常能够进行颜料润湿、分散和稳定。分散剂根据油墨/涂料的性质而不同。多磷酸盐、苯乙烯-马来酸盐和聚丙烯酸盐往往用于水性配制剂,而脂肪酸衍生物和低分子量改性醇酸树脂和聚酯树脂往往用于有机配制剂。

[0117] 表面活性剂是降低它们溶解在其中的溶剂表面张力的表面活性试剂,其充当润湿剂,并且将(水性)介质的表面张力保持在低水平以便油墨与衬底表面相互作用。某些类型的表面活性剂也用作分散剂。表面活性剂通常含有疏水性碳链和亲水性极性基团。该极性基团可以是非离子的。如果极性基团是离子性的,电荷可以是正或负,产生阳离子或阴离子表面活性剂。两性离子表面活性剂在同一分子内同时含有正电荷和负电荷;一种实例是N-正十二烷基-N,N-二甲基甜菜碱。某些表面活性剂往往用作水溶液的分散剂。代表性的种类包括乙炔二醇、脂肪酸衍生物、磷酸酯、聚丙烯酸钠盐、聚丙烯酸、大豆卵磷脂、三辛基磷(TOP)和氧化三辛基磷(TOPO)。

[0118] 粘结剂和树脂往往用来在初生的或者形成的分散体中将紧临的颗粒保持在一起。通常的粘结剂的实例包括丙烯酸类单体(作为单官能稀释剂和多官能反应性试剂)、丙烯酸类树脂(例如丙烯酸类多元醇、胺协合剂(amine synergists)、环氧丙烯酸类、聚酯丙烯酸类、聚醚丙烯酸类、苯乙烯/丙烯酸类、氨基甲酸酯丙烯酸类或乙烯基丙烯酸类)、醇酸树脂(例如长油、中油、短油或妥尔油),粘合促进剂例如但是不限于聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、酰胺树脂、氨基树脂(例如但是不限于三聚氰胺基或脲基化合物)、柏油/沥青、丁二烯丙烯腈、纤维素树脂(例如但是不限于乙酸丁酸纤维素(CAB)、乙酸丙酸纤维素(CAP)、乙基纤维素(EC)、硝基纤维素(NC)或有机纤维素酯)、氯化橡胶、二聚物脂肪酸、环氧树脂(例如丙烯酸酯、双酚-A基树脂、环氧UV固化树脂、酯、苯酚和甲酚(酚醛清漆)或基于苯氧基的化合物)、乙烯共-三元聚合物例如乙烯丙烯酸/甲基丙烯酸、E/AA、E/M/AA或乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、含氟聚合物、明胶(例如来自Florham Park, NJ的BASF Corporation的Pluronic F-68)、二元醇单体、烃树脂(例如脂族、芳族或古马隆基例如茛)、马来树脂、改性脲、天然橡胶、天然树脂和树胶、松香、改性酚醛树脂、甲阶酚醛树脂、聚酰胺、聚丁二烯(液体羟基封端)、聚酯(饱和的和不饱和的)、聚烯烃、聚氨酯(PU)异氰酸酯(例如六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、脂环族化合物、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)或三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI))、聚氨酯(PU)多元醇(例如己内酯、二聚物基聚酯、聚酯、或聚醚)、聚氨酯(PU)分散体(PUDs)例如基于聚酯或聚醚的那些、聚氨酯预聚物(例如己内酯、二聚物基聚酯、聚酯、聚醚和基于氨基甲酸酯丙烯酸酯的化合物)、聚氨酯热塑性材料(TPU)例如聚酯或聚醚、硅酸盐(例如烷基硅酸盐或水玻璃基化合物)、有机硅(胺官能的、环氧官能的、乙氧基官能的、羟基官能的、甲氧基官能的、硅醇官能的、或乙烯基(cinyl)官能的)、苯乙烯类(例如苯乙烯-丁二烯乳液、苯乙烯/乙烯基甲苯聚合物和共聚物)或乙烯基化合物(例如聚烯烃和聚烯烃衍生物、聚苯乙烯和苯乙烯共聚物、或聚乙酸乙烯酯(PVAC))。

[0119] 乳化剂是通过促进聚集材料破裂成小液滴使液体与其它液体共混并且因此稳定在溶液中的悬浮的分散剂。例如,脱水山梨糖醇酯用作油包水(w/o)乳液制备用的乳化剂、用于吸油底物(w/o)的制备、用于w/o型润发油的制备、用作再吸收剂以及用作无毒防沫剂。乳化剂的实例为脱水山梨糖醇酯例如脱水山梨糖醇倍半油酸酯(Arlacel60)、脱水山梨糖醇倍半油酸酯(Arlacel83)、脱水山梨糖醇单月桂酸酯(Span20)、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯(Span40)、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯(Span60)、脱水山梨糖醇三硬脂酸酯(Span65)、脱水山梨糖醇单油酸酯(Span80)和脱水山梨糖醇三油酸酯(Span85),它们全都例如可从New Castle, Delaware的Uniqema购得。其它聚合物乳化剂包括聚氧乙烯单硬脂酸酯

(Myrj45)、聚氧乙烯单硬脂酸酯(Myrij49)、硬脂酸聚氧(40)酯(Myrij52)、聚氧乙烯单月桂酸酯(PEG400)、聚氧乙烯单油酸酯(PEG400 单油酸酯)和聚氧乙烯单硬脂酸酯(PEG400 单硬脂酸酯)以及 Tween 系列的表面活性剂,其包括但是不限于聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯(Tween20)、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯(Tween21)、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单棕榈酸酯(Tween40)、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯(Tween60)、聚氧乙烯脱水山梨糖醇三硬脂酸酯(Tween61)、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯(Tween80)、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯(Tween81)、和聚氧乙烯脱水山梨糖醇三油酸酯(Tween85),它们全都例如可从 New Castle, Delaware 的 Uniqema 购得。Arlacel、Myrij 和 Tween 是 Wilmington, Delaware 的 ICI Americans Inc. 的注册商标。

[0120] 涂覆/印刷工艺期间可能由各种 Ga-Ses 的释放形成泡沫,尤其是印刷工艺高速进行的话。表面活性剂可能在液体-空气界面上吸附并使它稳定,促进泡沫形成。防沫剂防止开始起泡沫,而消泡剂使事先形成的泡沫减到最少或将其除去。防沫剂包括疏水性固体、脂肪油、和某些表面活性剂,它们全都渗入液体-空气界面以使泡沫形成放慢。防沫剂还包括硅酸盐、有机硅和不含有有机硅的材料。不含有有机硅的材料包括微晶蜡、矿物油、聚合物材料以及二氧化硅基和表面活性剂基材料。

[0121] 溶剂可以是水性的(水基)或非水性的(有机)。然而环境上友好的水基溶液具有比有机溶剂相对更高的表面张力的缺点,使得它更难润湿衬底,尤其是塑料衬底。为了改善使用聚合物衬底时的衬底润湿,可以加入表面活性剂以降低油墨表面张力(同时使表面活性剂稳定的发泡减到最少),同时将衬底表面改性以提高其表面能(例如通过电晕处理)。通常的有机溶剂包括乙酸酯、丙烯酸酯、醇(丁醇、乙醇、异丙醇或甲醇)、醛、苯、二溴甲烷、氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、环状化合物(例如环戊酮或环己酮)、酯(例如乙酸丁酯或乙酸乙酯)、醚、二醇(例如乙二醇或丙二醇)、己烷、庚烷、脂肪烃、芳烃、酮(例如丙酮、甲乙酮或甲基异丁基酮)、天然油、萘烯、萘品油、甲苯。

[0122] 另外的组分可以包括填料/补充剂、增稠剂、流变学改性剂、表面调整剂(包括粘合促进剂/粘结)、抗胶凝剂、抗粘连剂、抗静电剂、螯合/配合剂、腐蚀抑制剂、防焰剂/防锈剂、阻燃剂、湿润剂、热稳定剂、光稳定剂/UV 吸收剂、润滑剂、pH 稳定剂、滑动控制材料、抗氧化剂、流动和均平剂。应当理解所有组分都可以单独地或者与其它组分组合添加。

[0123] 卷到卷制造

[0124] 现在参照图 4,将要描述按照本发明的卷到卷制造工艺。使用纳米薄片的本发明实施方案非常适合用于卷到卷制造。具体地,在卷到卷制造系统 200 中,柔性衬底 201、例如铝箔从供给卷 202 行进至缠绕卷 204。在供给卷与缠绕卷之间,衬底 201 经过若干涂布器 206A、206B、206C、微凹辊(microgravure rollers)和加热装置 208A、208B、208C。每个涂布器沉积前体层的不同层或子层,例如上述的那些层。加热装置用来使不同的层和/或子层退火以形成致密膜。在图 4 描绘的实例中,涂布器 206A 和 206B 可以涂布前体层(例如前体层 106)的不同子层。加热装置 208A 和 208B 可以在沉积下一个子层之前使每个子层退火。作为选择,可以同时退火两个子层。涂布器 206C 可以任选地涂布额外的如上所述含有硫属元素或合金或单质颗粒的材料层。加热装置 208C 加热该任选层和上述前体层。注意也可以沉积前体层(或子层)然后沉积任何额外的层并且接着将全部三层一起加热以形成用于光伏吸收层的 IB-IIIa- 硫属元素化合物化合物膜。所述卷到卷系统可以是连续卷到

卷和 / 或分段卷到卷和 / 或分批模式处理的卷到卷系统。

[0125] 光伏器件

[0126] 现在参照图 5,如上所述制成的膜可以充当光伏器件、模块或太阳能电池板中的吸收层。所述光伏器件 300 的一种实例示于图 4 中。该器件 300 包括基础衬底 302、任选的粘附层 303、基极或背面电极 304、包括上述类型的膜的 p 型吸收层 306、n 型半导体薄膜 308 和透明电极 310。例如,基础衬底 302 可以由金属箔,聚合物诸如聚酰亚胺(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)、相关的聚合物,或金属化的塑料制成。作为非限制性的实例,相关的聚合物包括具有类似结构和 / 或功能性质和 / 或材料属性的那些聚合物。基极 304 由导电材料制成。例如,基极 304 可以是厚度可以选自约 $0.1\ \mu\text{m}$ –约 $25\ \mu\text{m}$ 的金属层。可以将任选的中间层 303 引入电极 304 与衬底 302 之间。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 可以是导电层或者它可以是不导电的层。作为非限制性的实例,层 303 可以由多种材料中的任何构成,该材料包括但是不限于铬、钒、钨和玻璃,或化合物例如氮化物(包括氮化钽、氮化钨、氮化钛、氮化硅、氮化锆和 / 或氮化铪)、氧化物、碳化物和 / 或前述材料的任何单一或多重组合。尽管不限于以下内容,但是该层的厚度可以是 100nm – 500nm 。在一些实施方案中,该层可以是 100nm – 300nm 。任选地,厚度可以是约 150nm –约 250nm 。任选地,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 每侧一个。任选地,可以将界面层设置在电极 304 之上并且由诸如包括但是不限于以下的材料构成:铬、钒、钨和玻璃,或化合物例如氮化物(包括氮化钽、氮化钨、氮化钛、氮化硅、氮化锆和 / 或氮化铪)、氧化物、碳化物和 / 或前述材料的任何单一或多重组合。

[0127] 透明电极 310 可以包括透明导电层 309 和金属(例如 Al、Ag、Cu 或 Ni)指状物层 311 以降低薄层电阻。

[0128] n-型半导体薄膜 308 在化合物膜与透明导电层 309 之间充当结配对。例如,n-型半导体薄膜 308(有时称为结配对层)可以包括无机材料例如硫化镉(CdS)、硫化锌(ZnS)、氢氧化锌、硒化锌(ZnSe)、n 型有机材料、或者这些或类似材料的两种或多种的某些组合,或者有机材料例如 n 型聚合物和 / 或小分子。这些材料的层可以例如通过化学浴沉积(CBD)和 / 或化学表面沉积(和 / 或相关方法)沉积至约 2nm –约 1000nm 的厚度,更优选约 5nm –约 500nm 且最优选约 10nm –约 300nm 。这还可以进行配置以便用于连续卷到卷和 / 或分段卷到卷和 / 或分批模式系统中。

[0129] 透明导电层 309 可以是无机的,例如透明导电氧化物(TCO)例如但是不限于氧化铟锡(ITO)、氟化的氧化铟锡、氧化锌(ZnO)或铝掺杂的氧化锌或相关材料,其可以用包括但是不限于以下的各种方法中的任一种沉积: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。作为选择,透明导电层可以单独或组合地包括透明导电聚合物层例如掺杂 PEDOT(聚-3,4-亚乙二氧基噻吩)、碳纳米管或相关结构、或其它透明有机材料的透明层,其可以用旋涂、浸涂或喷涂等或者用各种气相沉积技术中的任何沉积。任选地,应当理解在 CdS 和 Al 掺杂的 ZnO 之间可以使用本征(不导电)i- ZnO 。任选地,在层 308 和透明导电层 309 之间可以包括绝缘层。无机和有机材料的组合也可以用来形成杂合透明导电层。因此,层 309 可以任选地是有机的(聚合物或混合聚合物分子)或是杂合的(有机-无机)。上述透明导电层的实例在例如共同转让的

美国专利申请公布 20040187917 中得到描述,其通过引用并入本文。

[0130] 本领域技术人员将能够基于上述实施方案设计在这些教导范围内的变型。例如,注意在本发明的实施方案中,部分 IB-IIIA 前体层(或前体层的某些子层或叠层中的其它层)可以使用除纳米薄片基油墨以外的技术沉积。例如前体层或构成子层可以用多种可供选择的沉积技术中的任何沉积,这些技术包括但是不限于球形纳米粉末基油墨的溶液沉积、气相沉积技术例如 ALD、蒸发、溅射、CVD、PVD、电镀等等。

[0131] 现在参照图 6,将要描述显示本发明方法的一种实施方案的流程图。图 6 显示在步骤 350,可以用本文所述的工艺之一制造纳米薄片 108。任选地,可以存在洗涤步骤 351 以除去任何不期望的残余物。一旦制成纳米薄片 108,步骤 352 显示可以用纳米薄片和至少一种其它组分例如但是不限于载液配制油墨。任选地,应当理解如果制造步骤产生可涂覆的配制剂的话,本发明的一些实施方案可以将步骤 350 和 352 合并成一个工艺步骤,如框 353 (用虚影显示)所示。作为一种非限制性实例,如果成型期间所用的分散剂和 / 或溶剂也可以用来形成良好涂层的话会是这种情况。在步骤 354,可以用油墨涂覆衬底 102 以形成前体层 106。任选地,可以存在通过诸如但是不限于加热、洗涤等的方法除去刚涂覆的层 106 的分散剂和 / 或其它残余物的步骤 355。任选地,步骤 355 可以包括通过使用诸如但是不限于烘道 / 烘炉的干燥装置在油墨沉积后除去溶剂的步骤。步骤 356 显示处理前体层以形成致密膜,该致密膜可以接着在步骤 358 进一步处理以形成吸收层。任选地,应当理解如果致密膜是吸收层而且不需要该膜的进一步处理的话,本发明的一些实施方案可以将步骤 356 和 358 合并成一个工艺步骤。步骤 360 显示可以在吸收层之上和 / 或与其接触形成 N 型结。步骤 362 显示可以在 N 型结层之上形成透明电极以产生能够用作太阳能电池的叠层。

[0132] 现在参照图 7,另外应当理解可以将多个器件 300 并入模块 400 中以形成太阳能模块,其包括多种包装、持久性和环境保护特征以使得能够将器件 300 安装在户外环境中。在一种实施方案中,模块 400 可以包括支撑衬底 404 的框架 402,在衬底 404 上可以安装器件 300。该模块 400 通过容许多个器件 300 一次进行安装而简化安装工艺。作为选择,也可以采用灵活的形状因子。另外应当理解封装器件和 / 或层可以用来保护免受环境影响。作为一种非限制性实例,封装器件和 / 或层可以阻挡湿气和 / 或氧气和 / 或酸雨进入器件,尤其是在持久的环境暴露期间。

[0133] 额外的硫属元素源

[0134] 应当理解使用纳米薄片的本发明还可以用共同待审的美国专利申请 11/290,633 (律师案卷号 NSL-045) 中所述方式的类似方式使用额外的硫属元素源,其中前体材料含有 1) 硫属元素化物例如但是不限于硒化铜、和 / 或硒化铟和 / 或硒化镓和 / 或 2) 额外硫属元素的源,例如但是不限于,尺寸小于约 200nm 的 Se 或 S 纳米颗粒。在一种非限制性实例中,硫属元素化物和 / 或额外的硫属元素可以是纳米薄片和 / 或纳米薄片形式,而额外的硫属元素源可以是薄片和 / 或非薄片。该硫属元素化物纳米薄片可以是一种或多种二元合金硫属元素化物例如但是不限于 IB 族二元硫属元素化物纳米颗粒(例如 IB 族非氧化物硫属元素化物,例如 Cu-Se、CuS 或 CuTe)和 / 或 IIIA 族硫属元素化物纳米颗粒(例如 IIIA 族非氧化物硫属元素化物,例如 Ga(Se、S、Te)、In(Se、S、Te) 和 Al(Se、S、Te))。在另外的实施方案中,纳米薄片可以是非硫属元素化物例如但是不限于 IB 和 / 或 IIIA 族材料例如 CuIn、CuGa 和 / 或 InGa。如果硫属元素在相对较低的温度(例如,对于 Se 为 220℃,对于 S

为 120℃) 熔化, 则硫属元素已经处于液态而且与纳米薄片产生良好接触。如果接着充分加热(例如, 在约 375℃) 纳米薄片和硫属元素, 则硫属元素与硫属元素化物反应以形成期望的 IB-IIIA- 硫属元素化物材料。现在参照图 8A-8C, 可以在衬底 501 上承载硫属元素化物纳米薄片 502 以及例如为含有硫属元素颗粒的粉末形式的额外硫属元素的源 504。作为一种非限制性实例, 该硫属元素颗粒可以是微米和 / 或亚微米尺寸的非氧硫属元素(例如 Se、S 或 Te) 颗粒, 例如尺寸数百纳米或更小至数微米。将硫属元素化物纳米薄片 502 和硫属元素颗粒 504 的混合物置于衬底 501 上并且加热到足以熔化额外的硫属元素颗粒 504 的温度以形成如图 8B 所示的液体硫属元素 506。将液体硫属元素 506 和硫属元素化物 502 加热到足以使液体硫属元素 506 与硫属元素化物 502 反应的温度以形成如图 1C 所示的 IB-IIIA 族 - 硫属元素化物化合物的致密膜 508。然后使 IB-IIIA 族 - 硫属元素化物化合物的致密膜冷却。

[0135] 尽管不限于以下内容, 但是硫属元素化物颗粒 502 可以由二元硫属元素化物进料材料开始获得, 例如微米尺寸的颗粒或更大的颗粒。下表 1 中表出了市售硫属元素化物材料的实例。

[0136] 表 I

[0137]

化学组成	化学式	典型纯度 %
硒化铝	Al_2Se_3	99.5
硫化铝	Al_2S_3	98
硫化铝	Al_2S_3	99.9
碲化铝	Al_2Te_3	99.5
硒化铜	Cu-Se	99.5
硒化铜	Cu_2Se	99.5
硒化镓	Ga_2Se_3	99.999
硫化铜	Cu_2S (可为 $\text{Cu}_{1.8-2}\text{S}$)	99.5
硫化铜	CuS	99.5
硫化铜	CuS	99.99
碲化铜	CuTe (典型 $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$)	99.5
碲化铜	Cu_2Te	99.5
硫化镓	Ga_2S_3	99.95

硫化镓	GaS	99.95
碲化镓	GaTe	99.999
碲化镓	Ga ₂ Te ₃	99.999
硒化铟	In ₂ Se ₃	99.999
硒化铟	In ₂ Se ₃	99.99%
硒化铟	In ₂ Se ₃	99.9
硒化铟	In ₂ Se ₃	99.9
硫化铟	InS	99.999
硫化铟	In ₂ S ₃	99.99
碲化铟	In ₂ Te ₃	99.999
碲化铟	In ₂ Te ₃	99.999

[0138] 硫属元素粉末和其它市售进料的实例在下表 II 中列出。

[0139] 表 II

[0140]

化学组成	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

[0141] 印刷额外的硫属元素源的层

[0142] 现在参照图 9A-9E,将要描述使用纳米薄片的本发明的另一实施方案。图 9A 显示具有在其上形成纳米薄片前体层 606 的接触层 604 的衬底 602。可以在纳米薄片前体层 606 上提供额外的硫属元素源,其作为含有额外的硫属元素源例如但是不限于单质硫属元素颗粒 607 的分立层 608。例如,而且不丧失一般性地,该硫属元素颗粒可以是硒、硫或碲的颗粒。如图 9B 所示,对纳米薄片前体层 606 和含有硫属元素颗粒的层 608 施加热量 609 以将它们加热到足以熔化该硫属元素颗粒 607 并且使硫属元素颗粒 607 与前体层 606 中的元素反应的温度。应当理解纳米薄片可以由包括但是不限于 IB 族元素、IIIA 族元素和 / 或 VIA 族元素的多种材料制成。硫属元素颗粒 607 与前体层 606 的元素的反应形成如图 9C 所示的 IB-IIIA 硫属元素化合物化合物的化合物膜 610。优选地,该 IB-IIIA-硫属元素化合物化合物具有 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2(1-y)}\text{S}_{2y}$ 的形式,其中 $0 \leq x \leq 1$ 和 $0 \leq y \leq 1$ 。应当理解在一些实施方案中,在具有额外的硫属元素源的层 108 的施加之前可以烧结前体层 106。在另外的实施方案中,并不预先加热前体层 106 而是将层 106 和 108 一起加热。

[0143] 在本发明的一种实施方案中,前体层 606 可以是约 4.0- 约 0.5 μm 厚。含有硫属元素颗粒 607 的层 608 可以具有约 4.0 μm - 约 0.5 μm 的厚度。层 608 中的硫属元素颗粒 607 尺寸可以是约 1nm- 约 25 μm ,优选尺寸是约 25nm- 约 300nm。注意硫属元素颗粒 607 可以最初大于 IB-IIIA-VIA 化合物膜 610 的最终厚度。可以将硫属元素颗粒 607 与溶剂、载体、分散剂等混合从而制备适合在前体层 606 上湿沉积以形成层 608 的油墨或糊料。作为选择,可以预备硫属元素颗粒 607 以便通过干法在衬底上沉积以形成层 608。另外注意可以通过例如上述的 RTA 工艺进行含有硫属元素颗粒 607 的层 608 的加热。

[0144] 可以用若干不同的方法形成硫属元素颗粒 607 (例如 Se 或 S)。例如,可以用市售细目粉末(例如 200 目 /75 μm)起始并且将粉末球磨至期望尺寸来形成 Se 或 S 颗粒。通常的球磨工艺可以使用填充有在液体介质中的研磨陶瓷球和可以是粉末形式的进料材料的陶瓷研磨罐。当旋转或摇动该罐时,所述球在液体介质中振动并研磨粉末以减小进料材料的颗粒尺寸。任选地,该工艺可以包括干式(预先)研磨较大块的材料例如但是不限于 Se。干磨可以使用 2-6mm 和更小的块,但是也会能够处理更大的块。注意这适用于所有的粉碎,其中工艺可以用较大的进料材料起始,干磨,随后开始湿磨(例如但是不限于球磨)。研磨机本身可以从小型介质研磨机到卧式旋转陶瓷罐。

[0145] 现在参照图 9D,另外应当理解在一些实施方案中,可以在前体层 606 下方形成硫属元素颗粒的层 608。层 608 的这种位置仍然容许硫属元素颗粒向前体层 606 提供足够过剩的硫属元素从而与层 606 中的 IB 族和 IIIA 族元素完全反应。另外,由于层 608 中释放

出的硫属元素可以上升通过层 606, 层 608 在层 606 下方的这种位置可以有益于在元素之间产生更大的混合。层 608 的厚度可以是约 $4.0\ \mu\text{m}$ –约 $0.5\ \mu\text{m}$ 。在另外的实施方案中, 层 608 的厚度可以是约 500nm –约 50nm 。在一种非限制性实例中, 约 100nm 或更大的单独的 Se 层会是足够的。硫属元素的涂覆可以包括(单独或组合使用的)利用粉末涂覆、Se 蒸发或其它 Se 沉积方法例如但是不限于化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、原子层沉积(ALD)、电镀、和 / 或类似或相关方法。其它类型的材料沉积技术可以用来获得厚度小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 或小于 $1.0\ \mu\text{m}$ 的 Se 层。另外应当理解在一些实施方案中, 额外的硫属元素源不限于仅仅单质硫属元素, 而是在一些实施方案中可以是一种或多种硫属元素的合金和 / 或溶体。

[0146] 任选地, 应当理解额外的硫属元素源可以与前体层混合和 / 或沉积于其中, 而不是作为分立的层。在本发明的一种实施方案中, 可以使用硫属元素的无氧颗粒或基本上无氧的颗粒。如果将硫属元素与纳米薄片和 / 或片状前体材料一起使用, 致密化可能不会终结通过使用平面颗粒而达到的较高密度的问题, 因此没有理由排除与分立层相反在前体层内印刷 Se 和 / 或其它硫属元素源。这可能涉及不必将前体层加热到先前的处理温度。在一些实施方案中, 这可能涉及不用在约 400°C 以上加热形成膜。在一些实施方案中, 这可能涉及不必在约 300°C 以上加热。

[0147] 在本发明另外的实施方案中, 可以印刷多重材料层并且在下一层沉积之前与硫属元素反应。一种非限制性实例会是沉积 Cu–In–Ga 层, 将它退火, 然后沉积 Se 层, 接着用 RTA 处理, 之后沉积富含 Ga 的另一前体层, 接着又一次沉积 Se, 最后第二次 RTA 处理。更一般地, 这可以包括形成前体层(加热或不加热), 然后涂覆额外的硫属元素源层(然后加热或不加热), 接着形成另一层的更多前体(加热或不加热), 然后是另一层的额外的硫属元素源(然后加热或不加热), 并且重复期望的次数以使组成渐次变化或使期望的晶体尺寸成核。在一种非限制性实例中, 这可以用来使镓浓度渐次变化。在另一实施方案中, 这可以用来使铜浓度渐次变化。在另一实施方案中, 这可以用来使铟浓度渐次变化。在另一实施方案中, 这可以用来使硒浓度渐次变化。在另一实施方案中, 这可以用来使硒浓度渐次变化。另一理由是首先生长富铜的膜以获得大的晶体然后开始加入贫铜的层以恢复化学计量。当然这种实施方案可以组合以容许硫属元素沉积在关于任一个所涉及步骤的前体层中。

[0148] 现在参照图 9E, 利用硫属元素例如但是不限于 Se 和 S 的低熔点的替代方法是形成核–壳纳米薄片, 其中核是纳米薄片 607 而壳 620 是硫属元素涂层。硫属元素 620 熔化并且与核纳米薄片 607 的材料快速反应。作为一种非限制性实例, 核可以是 IB 族(例如, Cu)和 / 或 IIIA 族(例如, Ga 和 In) 的单质颗粒的混合物, 其可以通过将单质进料球磨到期望的尺寸来获得。可用的单质进料材料的实例列于下表 III 中。所述核还可以是硫属元素化合物核或本文所述的其它材料。

[0149] 表 III

[0150]

化学组成	化学式	典型纯度%
铜金属	Cu	99.99
铜金属	Cu	99
铜金属	Cu	99.5
铜金属	Cu	99.5
铜金属	Cu	99
铜金属	Cu	99.999
铜金属	Cu	99.999
铜金属	Cu	99.9
铜金属	Cu	99.5
铜金属	Cu	99.9 (O ₂ 典型 2-10%)
铜金属	Cu	99.99
铜金属	Cu	99.997
铜金属	Cu	99.99
镓金属	Ga	99.999999
镓金属	Ga	99.99999
镓金属	Ga	99.99
镓金属	Ga	99.9999
镓金属	Ga	99.999
铟金属	In	99.9999
铟金属	In	99.999
铟金属	In	99.999
铟金属	In	99.99
铟金属	In	99.999
铟金属	In	99.99
铟金属	In	99.99

[0151] 富硫属元素的硫属元素化物颗粒

[0152] 现在参照图 10A-10C, 应当理解本发明的另一实施方案包括其中纳米薄片颗粒可以是富硫属元素的硫属元素化物颗粒(无论它们是 IB 族硫属元素化物、IIIA 族硫属元素化物还是其它硫属元素化物)的实施方案。在这些实施方案中, 由于硫属元素化物颗粒本身内含有过量硫属元素, 因此可能不需要使用单独的硫属元素源。在 IB 族硫属元素化物的一种非限制性实例中, 该硫属元素化物可以是硒化铜, 其中材料包含 Cu_xSe_y , 其中 $x < y$ 。因此, 这是富硫属元素的硫属元素化物, 当处理前体材料的颗粒时它会提供过量的硒。

[0153] 提供额外的硫属元素源的目的在于首先产生液体以扩大初始固体颗粒(薄片)与液体之间的接触面积。其次,当与贫硫属元素的膜合作时,该额外的源添加硫属元素以达到化学计量期望的硫属元素量。第三,硫属元素例如 Se 是挥发性的而且在处理期间不可避免地损失若干。因此,主要目的是产生液体。也有多种其它路线以在处理前体层时增加液体的量。这些路线包括但是不限于:1)比 Cu_{2-x}Se 更富 Se 的 Cu-Se ($>377^\circ\text{C}$, 在 $>523^\circ\text{C}$ 以上更多液体);2)与 Cu_2Se 相等或当添加额外的 Se 时比它更富 Se 的 Cu-Se ($>220^\circ\text{C}$);3)组成 In_4Se_3 , 或在 In_4Se_3 与 In_1Se_1 之间的 In-Se ($>550^\circ\text{C}$);4)与 In_4Se_3 相等或当添加额外的 Se 时比它更富 Se 的 In-Se ($>220^\circ\text{C}$);5)In 与 In_4Se_3 之间的 In-Se ($>156^\circ\text{C}$, 由于产生 In 而优选在无氧环境中);6)Ga 乳液($>29^\circ\text{C}$, 优选不含氧);和极少是(但是可能)Ga-Se。即使当与 Se 蒸气合作时,使用上述方法之一或通过相当的方法在前体层本身中产生额外的液体也仍然会是非常有利的。

[0154] 现在参照图 10A,应当理解油墨可以含有多种类型的颗粒。在图 10A 中,颗粒 704 是第一类颗粒而颗粒 706 是第二类颗粒。在一种非限制性实例中,油墨可以具有多种类型的颗粒,其中只有一种类型的颗粒是硫属元素化物而且还是富硫属元素的。在另外的实施方案中,油墨可以具有这样的颗粒,其中至少两种类型的油墨中的硫属元素化物是富硫属元素的。作为一种非限制性实例,油墨可以具有 Cu_xSe_y (其中 $x < y$) 和 In_aSe_b (其中 $a < b$)。在另外的实施方案中,油墨可以具有颗粒 704、706 和 708 (用虚影显示),其中至少三种类型的硫属元素化物颗粒处于油墨中。作为非限制性实例,富硫属元素的硫属元素化物颗粒可以是 Cu-Se、In-Se 和 / 或 Ga-Se。所有三种可以都富硫属元素。各种组合是可能的以获得期望的过量硫属元素。如果油墨具有三种类型的颗粒,应当理解不是所有的颗粒都需要是硫属元素化物或者富硫属元素。即使在只有一种类型的颗粒、例如 Cu-Se 的油墨内,也可以存在富硫属元素颗粒例如其中 $x < y$ 的 Cu_xSe_y 和并不富硫属元素的颗粒例如其中 $x > y$ 的 Cu_xSe_y 的混合物。作为一种非限制性实例,混合物可以含有硒化铜颗粒,其可以具有下列组成: Cu_1Se_1 和 Cu_1Se_2 。

[0155] 仍然参照图 10A,另外应当理解即使在富硫属元素的颗粒的情况下,也可以另外将附加层 710 (用虚影显示)印刷或涂覆到油墨上从而如前所述提供额外的硫属元素源。该层中的材料可以是纯硫属元素、硫属元素化物或含有硫属元素的化合物。如图 10C 所示,如果希望用硫属元素进一步处理的话,还可以将附加层 710 (用虚影显示)印刷到所产生的膜上。

[0156] 现在参照图 10B,可以向颗粒 704 和 706 施加热量以开始将它们转变。由于颗粒中的材料的不同熔化温度,一些材料可以比另外的材料更快地开始呈现液体形式。在本发明中,如果呈现液体形式的颗粒也释放作为液体 712 的过量硫属元素,该液体可以围绕该层中的其它材料和 / 或元素例如 714 和 716,则这是特别有利的。图 10B 包括具有液体 712 与材料和 / 或元素 714 和 716 的放大图的视图。

[0157] 由全部颗粒整体提供的额外硫属元素的量处在与处理之后化合物中存在的化学计量水平相等或其上的水平。在本发明的一种实施方案中,硫属元素的过量包含比以下之和更大的量:1)最终的 IB-III A 硫属元素化物膜中存在的化学计量量和 2)形成具有期望的化学计量比的最终 IB-III A-硫属元素化物的处理期间由于损失所必需的硫属元素的最小量。尽管不限于以下内容,但是过量的硫属元素可以充当熔剂,其将会在处理温度下液化

并且促进由液化的过量硫属元素所提供的颗粒的更大原子混合。液化的过量硫属元素还可以确保存在足够的硫属元素以与 IB 和 IIIA 族元素反应。过量的硫属元素帮助“消化”或“溶解”颗粒或薄片。过量硫属元素将会在完全形成期望的膜之前从层中脱出。

[0158] 现在参照图 10C, 可以继续施加热量直至形成 IB-III A 族硫属元素化物膜 720 为止。如果希望特定的特征, 可以施加另一层 722 (用虚影显示) 以便膜 720 的进一步处理。作为一种非限制性实例, 可以向顶层添加额外的镓源并且与膜 720 进一步反应。其它源可以提供额外的硒以改善膜 720 顶面上的硒化。

[0159] 应当理解还可以将多种硫属元素化物颗粒与非硫属元素化物颗粒组合以达到前体层中期望的硫属元素过量供应。下表(表 IV) 提供了在行中列举的硫属元素化物颗粒与列中列举的非硫属元素化物颗粒之间一些可能组合的非限制性的阵列。

[0160] 表 IV

[0161]

	Cu	In	Ga	Cu-In	Cu-Ga	In-Ga	Cu-In-Ga
Se	Se + Cu	Se + In	Se + Ga	Se + Cu-In	Se + Cu-Ga	Se + In-Ga	Se+ Cu-In-Ga
Cu-Se	Cu-Se + Cu	Cu-Se+ In	Cu-Se + Ga	Cu-Se + Cu-In	Cu-Se + Cu-Ga	Cu-Se + In-Ga	Cu-Se + Cu-In-Ga
In-Se	In-Se + Cu	In-Se + In	In-Se + Ga	In-Se + Cu-In	In-Se + Cu-Ga	In-Se + In-Ga	In-Se + Cu-In-Ga
Ga-Se	Ga-Se + Cu	Ga-Se+ In	Ga-Se + Ga	Ga-Se + Cu-In	Ga-Se + Cu-Ga	Ga-Se + In-Ga	Ga-Se+ Cu-In-Ga
Cu-In-Se	Cu-In-Se + Cu	Cu-In-Se + In	Cu-In-Se + Ga	Cu-In-Se + Cu-In	Cu-In-Se + Cu-Ga	Cu-In-Se + In-Ga	Cu-In-Se+ Cu-In-Ga
Cu-Ga-Se	Cu-Ga-Se + Cu	Cu-Ga-Se + In	Cu-Ga-Se + Ga	Cu-Ga-Se + Cu-In	Cu-Ga-Se + Cu-Ga	Cu-Ga-Se + In-Ga	Cu-Ga-Se+ Cu-In-Ga
In-Ga-Se	In-Ga-Se + Cu	In-Ga-Se + In	In-Ga-Se + Ga	In-Ga-Se + CuIn	In-Ga-Se + Cu-Ga	In-Ga-Se + In-Ga	In-Ga-Se+ Cu-In-Ga
Cu-In-Ga-Se	Cu-In-Ga-Se + Cu	Cu-In-Ga-Se + In	Cu-In-Ga-Se + Ga	Cu-In-Ga-Se + CuIn	Cu-In-Ga-Se + CuGa	Cu-In-Ga-Se + InGa	Cu-In-Ga-Se + Cu-In-Ga

[0162] 在另一实施方案中, 本发明可以将多种硫属元素化物颗粒与其它硫属元素化物颗粒组合。下表(表 V) 提供在行中列举的硫属元素化物颗粒与列中列举的硫属元素化物颗粒之间一些可能组合非限制性的的阵列。

[0163] 表 V

[0164]

	Cu-Se	In-Se	Ga-Se	Cu-In-Se	Cu-Ga-Se	In-Ga-Se	Cu-In-Ga-Se
Se	Se+ Cu-Se	Se+ In-Se	Se + Ga-Se	Se + Cu-In-S e	Se + Cu-Ga-Se	Se + In-Ga-Se	Se + Cu-In-Ga-Se
Cu-Se	Cu-Se	Cu-Se + In-Se	Cu-Se + Ga-Se	Cu-Se + Cu-In-S e	Cu-Se + Cu-Ga-Se	Cu-Se + In-Ga-Se	Cu-Se + Cu-In-Ga-Se
In-Se	In-Se + Cu-Se	In-Se	In-Se + Ga-Se	In-Se + Cu-In-S e	In-Se + Cu-Ga-Se	In-Se + In-Ga-Se	In-Se + Cu-In-Ga-Se
Ga-Se	Ga-Se+ Cu-Se	Ga-Se + In-Se	Ga-Se	Ga-Se + Cu-In-S e	Ga-Se + Cu-Ga-Se	Ga-Se + In-Ga-Se	Ga-Se + Cu-In-Ga-Se
Cu-In-Se	Cu-In-Se+ Cu-Se	Cu-In-S e + In-Se	Cu-In-S e + Ga-Se	Cu-In-S e	Cu-In-Se + Cu-Ga-Se	Cu-In-Se + In-Ga-Se	Cu-In-Se + Cu-In-Ga-Se
Cu-Ga-Se	Cu-Ga-Se+ Cu-Se	Cu-Ga-S e + In-Se	Cu-Ga-S e + Ga-Se	Cu-Ga-S e + Cu-In-S e	Cu-Ga-Se	Cu-Ga-Se + In-Ga-Se	Cu-Ga-Se + Cu-In-Ga-Se
In-Ga-Se	In-Ga-Se+ Cu-Se	In-Ga-S e + In-Se	In-Ga-S e + Ga-Se	In-Ga-S e + Cu-In-S e	In-Ga-Se + Cu-Ga-Se	In-Ga-Se	In-Ga-Se + Cu-In-Ga-Se
Cu-In-Ga-Se	Cu-In-Ga-Se+ Cu-Se	Cu-In-G a-Se + In-Se	Cu-In-G a-Se + Ga-Se	Cu-In-G a-Se + Cu-In-S e	Cu-In-Ga-Se + Cu-Ga-Se	Cu-In-Ga-S e + In-Ga-Se	Cu-In-Ga-Se

[0165] 成核层

[0166] 现在参照图 11A-11C, 将要描述使用薄片例如但是不限于纳米薄片的本发明的另一实施方案。该实施方案提供一种方法, 其用于通过在衬底上沉积 IB-IIIA 族硫属元素化物薄层以充当在该 IB-IIIA 族硫属元素化物薄层之上形成的前体层膜生长的成核平面来改善衬底上的晶体生长。可以在形成前体层之前沉积、涂覆或形成该 IB-IIIA 族硫属元素化物的成核层。可以用真空或非真空技术形成该成核层。在成核层之上形成的前体层可以通过包括但是不限于使用含有本申请所述的多个纳米薄片的油墨的多种技术形成。

[0167] 图 11A 显示可以在衬底 812 上形成吸收层, 如图 11A 所示。衬底 812 的表面可以用接触层 814 涂覆以促进衬底 812 与形成于其上的吸收层之间的电接触。例如, 铝衬底 812 可以涂覆有钼接触层 814。如本文论述的那样, 如果使用接触层的话, 在衬底 812 上形成或布置材料或材料层包括在接触层 814 上布置或形成这样的材料或层。

[0168] 如图 11B 所示, 在衬底 812 上形成成核层 816。该成核层可以包含 IB-IIIA 族硫属元素化物而且可以在形成前体层之前沉积、涂覆或形成。作为一种非限制性实例, 这可以是 CIGS 层、Ga-Se 层、任何其它的高熔点 IB-IIIA 族硫属元素化物层、或甚至镓的薄层。

[0169] 现在参照图 11C, 一旦形成该成核层, 可以在成核层之上形成前体层 818。在一些

实施方案中,成核层和前体层可以同时形成。前体层 818 可以含有一种或多种 IB 族元素和一种或多种 IIIA 族元素。优选地,该一种或多种 IB 族元素包括铜。该一种或多种 IIIA 族元素可以包括镉和 / 或镓。前体层可以由膜形成,例如用上述技术中的任何技术形成。

[0170] 仍然参照图 11C,另外应当理解可以在叠层中重复交替的成核层与前体层的结构。图 11C 显示任选地可以在前体层 818 上形成另一个成核层 820 (用虚影显示)以继续交替的成核层与前体层的结构。然后可以在成核层 820 上形成另一个前体层 822 以继续层叠,这可以根据需要进行重复。尽管不限于以下内容,但可以存在 2、3、4、5、6、7、8、9、10 或更多组的交替的成核层与前体层以建立期望的特性。每一组与叠层中的其它组相比可以具有不同的材料或材料量。交替层可以是溶液沉积的、真空沉积的等等。可以通过不同的技术沉积不同的层。在一种实施方案中,这可以包括溶液沉积(或真空沉积)前体层(任选地具有期望的 Cu 与 In 与 Ga 的比率),随后添加硫属元素(溶液基、真空基、或者另外例如但是不限于蒸气或 H_2Se 等),任选地热处理该叠层(在引入硫属元素源期间或之后),随后沉积另外的前体层(任选地具有期望的 Cu 与 In 与 Ga 的比率),以及最后热处理该最终的叠层(在引入另外的硫属元素期间或之后)。目标在于产生平面成核以便不存在其中衬底未被随后的膜形成和 / 或晶体生长所覆盖的孔洞或区域。任选地,也可以在添加第一个含有 Cu+In+Ga 的前体层之前引入硫属元素源。另外应当理解在一些其它实施方案中,层 820 可以是含硫属元素的层,例如但是不限于硒层,并且与各个前体层一起(或者最终在形成所有前体层之后)加热。

[0171] 借助于热梯度的成核层

[0172] 现在参照图 12A-12B,应当理解还可以通过在前体层 850 中产生热梯度形成与纳米薄片基前体材料一起使用的成核层。作为一种非限制性实例,成核层 852 可以从前体层的上部开始形成,或者任选地通过从前体层的下部形成成核层 854。在本发明的一种实施方案中,成核层可以看作是其中最初的 IB-III A-VIA 化合物晶体生长优先于前体层和 / 或前体层叠层的另一位置上的晶体生长的层。通过在前体层中产生热梯度使得该层的一部分达到足以开始晶体生长的温度来形成成核层 852 或 854。成核层可以是具有基本上平面结构的成核平面的形式以促进跨衬底的更均匀的晶体生长同时使小孔和其它不规则的形成减到最少。

[0173] 从图 12A 中可见,在本发明的一种实施方案中,可以通过用激光 856 来仅仅将前体层 850 的上部提高到处处理温度而产生用来形成成核层 852 的热梯度。激光 856 可以是脉冲的或者另外受控的从而不会将前体层的整个厚度加热到处处理温度。前体层的背面 858 和支撑它的衬底 860 可以与冷却辊 862、冷却的平坦接触表面或冷却转鼓接触,它们提供外部冷却源以防止所述层的下部达到处理温度。另外可以在衬底的一侧和前体层相邻部分上提供冷却气体 864 以便将前体层的温度降低至最终的 IB-III A 硫属元素化物化合物的成核开始时的处理温度以下。应当理解可以将其它装置用来加热前体层的上部,例如但是不限于脉冲热处理、等离子体加热、或经由 IR 灯加热。

[0174] 从图 12B 中可见,在本发明的另一实施方案中,可以用类似于上述那些的技术在前体层 850 的下部形成成核层 854。由于可以选择用于本发明的衬底 860 是导热的,因此衬底的下侧加热也会导致前体层下部的加热。成核平面于是会沿着沿着下部的底部形成。前体层的上部可以通过多种技术冷却,例如但是不限于冷却气体、冷却辊或其它冷却装置。

[0175] 在成核层形成之后,其优选由等同于或接近最终的 IB-III A 硫属元素化物化合物

的材料组成,整个前体层、或者任选地只有前体层仍然或多或少未处理过的那些部分将被加热到处理温度,使得余下的材料将开始转化为与成核层接触的最终的 IB-III A 硫属元素化合物。成核层引导晶体形成并且使由于不均匀的晶体生长而形成小孔或具有其它不规则的衬底区域的可能性减到最小。

[0176] 应当理解除了上述以外,温度还可以在前体层处理的不同时间段内变化。作为一种非限制性实例,加热可以在最初的处理时间段内在第一温度下进行并且对于随后的处理时间段进行至另外的温度。任选地,该方法可以包括有意产生一个或多个温度下降以至于作为一种非限制性实例,该方法包含加热、冷却、加热随后冷却。在本发明的一种实施方案中,这可以涉及将温度从最初时间段内的温度降低约 50℃ - 约 200℃。

[0177] 借助于化学梯度的成核层

[0178] 现在参照图 13A-13F,将会更详细描述用本发明的纳米薄片前体材料形成成核层的另一种方法。在本发明的该实施方案中,可以选择前体材料层的组成使得在一些层中晶体形成比另外的层中更快开始。应当理解可以将形成成核层的不同方法组合在一起以促进层形成。作为一种非限制性实例,可以组合热梯度和化学梯度方法以促进成核层形成。想象得出可以组合使用热梯度、化学梯度和 / 或薄膜成核层的单一或多重组合。

[0179] 现在参照图 13A,可以在衬底 912 上形成吸收层,如图 13A 所示。衬底 912 的一个表面可以用接触层 914 涂覆以促进衬底 912 与形成于其上的吸收层之间的电接触。例如,铝衬底 912 可以涂覆有钼接触层 914。如本文论述的那样,如果使用接触层的话,在衬底 912 上形成或布置材料或材料层包括在接触层 914 上布置或形成这样的材料或层。任选地,另外应当理解还可以在接触层 914 之上和 / 或直接在衬底 912 上形成层 915。该层可以是溶液涂覆的、蒸发的和 / 或用真空基技术沉积的。尽管不限于以下内容,但是层 915 可以具有小于前体层 916 的厚度。在一种非限制性实例中,该层可以厚约 1- 约 100nm。层 915 可以由包括但是不限于以下至少一种的多种材料组成: IB 族元素、III A 族元素、VIA 族元素、IA 族元素(新体例: 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、硫化铟钠、硒化铜、硫化铜、硒化铟、硫化铟、硒化镓、硫化镓、硒化铟铜、硫化铟铜、硒化镓铜、硫化镓铜、硒化镓铟、硫化镓铟、硒化镓铟铜和 / 或硫化镓铟铜。

[0180] 如图 13B 所示,在衬底上形成前体层 916。前体层 916 含有一种或多种 IB 族元素和一种或多种 III A 族元素。优选地,该一种或多种 IB 族元素包括铜。该一种或多种 III A 族元素可以包括铟和 / 或镓。前体层可以用上述技术中的任何技术形成。在一种实施方案中,除了不可避免地作为杂质存在或者偶然存在于纳米薄片本身以外的膜组分中的那些氧之外,前体层不含氧。尽管优选非真空方法形成前体层 916,但是应当理解它可以任选地通过其它方法形成,例如蒸发、溅射、ALD 等。例如,前体层 916 可以是含有铜、铟和镓的无氧化合物。在一种实施方案中,非真空系统在约 3.2kPa (24 托)以上的压力下工作。任选地,另外应当理解还可以在前体层 916 之上形成层 917。应当理解叠层可以同时具有层 915 和 917、仅有其中之一、或没有这两层。尽管不限于以下内容,但是层 917 可以具有小于前体层 916 的厚度。在一种非限制性实例中,该层可以厚约 1- 约 100nm。层 917 可以由包括但是不限于以下至少一种的多种材料组成: IB 族元素、III A 族元素、VIA 族元素、IA 族元素(新体例: 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、硫化铟钠、硒化铜、硫化铜、硒化铟、硫化铟、硒化镓、硫化镓、硒化铟铜、硫化铟铜、硒化镓铜、硫化镓铜、硒化镓铟、硫化镓铟、硒化镓铟铜和 / 或硫化镓铟铜。

[0181] 现在参照图 13C, 可以任选地在前体层之上施加第二前体材料的第二前体层 918。第二前体材料可以具有与前体层 916 中的第一前体材料相比更富硫属元素的总组成。作为一种非限制性实例, 通过产生两个涂层 (优选在沉积两个前体层涂层之后叠层只有一次加热过程), 其中第一涂层含有与第二涂层相比其中具有相对较少硒 (但是仍然足够) 的硒化物, 这容许产生可用 Se 的梯度。例如, 第一涂层的前体可以含有 Cu_xSe_y , 其中 x 大于第二涂层中的。或者它可以含有 Cu_xSe_y 颗粒的混合物, 其中存在更大浓度 (按重量计) 的 x 大的硒化物颗粒。在当前实施方案中, 每一层优选具有目标化学计量, 因为 C/I/G 比率对每一前体层保持相同。同样, 尽管该第二前体层 918 优选非真空方法形成, 但是应当理解它可以任选地通过其它方法例如蒸发、溅射、ALD 等等形成。

[0182] 使用硫属元素渐次变化、或者更一般的自下至上熔化温度的渐次变化的基本原理在于, 深入控制结晶的相对速率以及使结晶例如在前体层叠层底部比在前体层叠层顶部更快发生。另外的基本原理是, 通常有效的溶液沉积 CIGS 单元中的普遍颗粒结构仍然具有可观的能量变换效率, 其中该单元在光活性膜的顶部具有大晶粒而在背面具有小晶粒, 该光活性膜是主要光活性的光活性膜的一部分。应当理解在另外的实施方案中, 许多不同前体材料层中的多个可以用来建立期望的硫属元素梯度, 或者更一般的在熔化温度和 / 或随后凝固成最终的 IB-III A- 硫属元素化合物中的期望梯度, 或者更一般的由于在所产生膜中产生化学 (组成) 梯度和 / 或热梯度, 在熔化和 / 或随后凝固成最终的 IB-III A- 硫属元素化合物中的期望梯度。作为非限制性实例, 本发明可以使用具有不同熔点的颗粒和 / 或微米薄片和 / 或纳米薄片, 例如但是不限于与较高熔点材料 In_2Se_3 、 Cu_2Se 相比的较低熔点材料 Se、 In_4Se_3 、Ga 和 Cu_1Se_1 。

[0183] 现在参照图 13C, 施加热量 920 以将第一前体层 916 和第二前体层 918 烧结成 IB-III A 族化合物膜 922。可以在例如上述的快速热退火处理中供应热量 920。具体地, 可以将衬底 912 和前体层 916 和 / 或 918 从环境温度加热至约 $200^{\circ}C$ - 约 $600^{\circ}C$ 的平稳温度范围。将温度保持在该平稳范围内持续约几分之一秒至约 60 分钟的时间, 随后降温。

[0184] 任选地, 如图 13D 所示, 应当理解可以在加热之前将含有单质硫属元素颗粒的层 924 施加在前体层 916 和 / 或 918 上。当然, 如果材料叠层不包括第二前体层的话, 层 924 形成在前体层 916 上。例如, 并且不丧失一般性地, 该硫属元素颗粒可以是硒、硫或碲的颗粒。可以如上所述制造这些颗粒。层 924 中的硫属元素颗粒尺寸可以是约 1nm- 约 $25\mu m$, 优选 50nm-500nm。可以将硫属元素颗粒与溶剂、载体、分散剂等混合从而制备适合在前体层 916 和 / 或 918 上湿沉积以形成层 924 的油墨或糊料。作为选择, 可以制备硫属元素颗粒用于通过干法沉积在衬底上以形成层 924。

[0185] 任选地, 如图 13E 所示, 可以向层 922 任选地施加含有额外的硫属元素源的层 926 和 / 或含有硫属元素源的气氛, 特别是如果在图 13D 中没有施加热量 924 的话。可以任选地对层 922 以及层 926 和 / 或含有硫属元素源的气氛施加热量 928 从而加热它们到足以熔化硫属元素源并且使硫属元素源与前体层 922 中的 IB 族元素和 III A 族元素反应的温度。可以在例如上述的快速热退火处理中施加热量 928。硫属元素源与 IB 和 III A 族元素

的反应形成如图 13F 所示的 IB-IIIA 族硫属元素化合物化合物的化合物膜 930。优选地,该 IB-IIIA 族硫属元素化合物化合物具有式 $\text{Cu}_x\text{In}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Se}_{2(1-y)}\text{S}_{2y}$, 其中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 和 $0.5 \leq y \leq 1.5$ 。

[0186] 仍然参照图 13A-13F, 应当理解也可以与前体材料一起使用钠以改善所产生的膜的性质。在第一种方法中, 如同就图 13A 和 13B 论述的那样, 可以在前体层 916 上方和 / 或下方形成一个或多个含钠材料的层。该形成可以通过溶液涂覆和 / 或其它技术进行, 例如但是不限于溅射、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。

[0187] 任选地, 在第二种方法中, 也可以通过对前体层 916 中的纳米薄片和 / 或颗粒进行的掺杂将钠引入叠层中。作为一种非限制性实例, 前体层 916 中的纳米薄片和 / 或其它颗粒可以是含钠材料, 例如但是不限于 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。在本发明的一种实施方案中, 该纳米薄片和 / 或其它颗粒中的钠含量可以是小于约 1 原子 % 或更少。在另一实施方案中, 钠含量可以是约 0.5 原子 % 或更少。在另一实施方案中, 钠含量可以是约 0.1 原子 % 或更少。应当理解可以通过多种方法制成该掺杂的颗粒和 / 或薄片, 该方法包括将进料材料与含钠材料和 / 或单质钠一起研磨。

[0188] 任选地, 在第三种方法中, 可以将钠引入油墨本身, 不管该油墨中分散的颗粒、纳米颗粒、微米薄片和 / 或纳米薄片的种类如何。作为一种非限制性实例, 油墨可以包括纳米薄片(Na 掺杂的或未掺杂的) 以及具有有机抗衡离子的钠化合物(例如但是不限于乙酸钠) 和 / 或具有无机抗衡离子的钠化合物(例如但是不限于硫化钠)。应当理解加入到油墨中(作为单独的化合物) 的钠化合物可能作为颗粒(例如纳米颗粒) 存在或者溶解。钠可以是钠化合物(例如分散颗粒) 的“聚集体”形式以及“分子水平溶解”形式。

[0189] 上述三种方法无一不是相互排斥的而且可以单独地或者以任何单一或多重组合应用从而向含有前体材料的叠层提供期望量的钠。另外, 还可以将钠和 / 或含钠化合物添加到衬底中(例如添加到钼靶中)。此外, 如果使用多个前体层(采用相同或不同材料) 的话, 可以在一个或多个前体层之间形成含钠的层。另外应当理解钠源不限于前面列举的那些材料。作为一种非限制性实例, 基本上, 其中质子被钠代替的任何去质子化的醇, 任何去质子化的有机和无机酸, (去质子化) 酸的钠盐, 氢氧化钠, 乙酸钠, 以及下列酸的钠盐: 丁酸、己酸、辛酸、癸酸、十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸、9-十六碳烯酸、十八烷酸、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。

[0190] 任选地, 如图 13F 中看到的那样, 另外应当理解可以在前体层已经烧结或其它处理之后将钠和 / 或钠化合物加入到处理过的硫属元素化合物膜中。本发明的这种实施方案因此在此 CIGS 形成后使膜改性。钠存在时, 与晶界有关的载流子陷阱能级降低, 在膜中容许改善的电子性质。可以将多种含钠材料例如上面列举的那些作为层 932 沉积到处理过的膜上然后退火来处理 CIGS 膜。

[0191] 另外, 可以将钠材料与能够提供带隙展宽效果的其它元素组合。可以实现这种效果的两种元素包括镓和硫。除了钠以外, 一种或多种这些元素的使用可以进一步改善吸收

层的性质。钠化合物例如但是不限于 Na_2S 、 NaInS_2 等的使用向膜同时提供 Na 和 S 而且可以用退火例如但是不限于 RTA 步骤推进从而提供带隙与未改性 CIGS 层或膜的带隙不同的层。

[0192] 现在参照图 14, 本发明的实施方案可以与卷到卷制造相容。具体地, 在卷到卷制造系统 1000 中, 柔性衬底 1001、例如铝箔从供给卷 1002 行进至缠绕卷 1004。在供给卷与缠绕卷中间, 衬底 1001 经过若干涂布器 1006A、1006B、1006C, 例如微凹辊 (microgravure rollers) 和加热装置 1008A、1008B、1008C。每个涂布器沉积光伏器件活性层的不同层或子层, 例如上述的那些层。加热装置用来使不同子层退火。在图 14 描绘的实例中, 涂布器 1006A 和 1006B 可以涂布前体层 (例如前体层 106、前体层 916、或前体层 918) 的不同子层。加热装置 1008A 和 1008B 可以在沉积下一个子层之前使每个子层退火。作为选择, 可以同时退火两个子层。涂布器 1006C 可以涂布如上所述含有硫属元素颗粒的材料层。加热装置 1008C 加热该硫属元素层和上述前体层。注意也可以沉积前体层 (或子层) 然后沉积含硫属元素的层并且接着将全部三层一起加热以形成用于光伏吸收层的 IB-III A- 硫属元素化合物膜。

[0193] 可以改变印刷步骤的总数以构造具有不同等级带隙的吸收层。例如, 可以印刷 (以及任选地在印刷步骤之间进行退火) 另外的层 (4 层、5 层、6 层等等) 从而在吸收层内产生更细分级的带隙。作为选择, 也可以印刷较少的膜 (例如双层印刷) 以产生细分级较少的带隙。对于上述实施方案的任一种, 可以在每一层中也具有不同量的硫属元素以改变可能受存在的硫属元素量影响的晶体生长。

[0194] 另外, 应当理解在不同层中可以按照本发明使用薄片和非薄片颗粒的许多组合。作为一种非限制性实例, 该组合可以包括但是不限于以下:

[0195] 表 VI

[0196]

组合 1	1) 硫属元素化合物 (薄片) + 非硫属元素化合物 (薄片)
组合 2	2) 硫属元素化合物 (薄片) + 非硫属元素化合物 (非薄片)
组合 3	3) 硫属元素化合物 (非薄片) + 非硫属元素化合物 (薄片)
组合 4	4) 硫属元素化合物 (非薄片) + 非硫属元素化合物 (非薄片)
组合 5	5) 硫属元素化合物 (薄片) + 硫属元素化合物 (薄片)
组合 6	6) 硫属元素化合物 (薄片) + 硫属元素化合物 (非薄片)
组合 7	7) 硫属元素化合物 (非薄片) + 硫属元素化合物 (非薄片)
组合 8	8) 非硫属元素化合物 (薄片) + 非硫属元素化合物 (薄片)
组合 9	9) 非硫属元素化合物 (薄片) + 非硫属元素化合物 (非薄片)
组合 10	10) 非硫属元素化合物 (非薄片) + 非硫属元素化合物 (非薄片)

[0197] 尽管不限于以下内容, 但是这些硫属元素化合物和非硫属元素化合物材料可以选自表

IV 和 V 中列出的那些中的任何材料。

[0198] 降低的熔化温度

[0199] 在本发明的另一实施方案中,可以改变颗粒或薄片内的元素比率以产生更期望的材料性质。在一种非限制性实例中,该实施方案包括使用期望化学计量比的元素以使油墨中所用的颗粒具有降低的熔化温度。作为非限制性的实例,对于 IB 族硫属元素化物,控制 IB 族元素的量和硫属元素的量以使产生的材料移动到相图中具有降低的熔化温度的部分。因此对于 Cu_xSe_y , 选择 x 和 y 的值以产生具有降低的熔化温度的材料,如参照该材料的相图测定的那样。下列材料的相图可以在为了所有目的全部通过引用并入本文的 ASM International 的 ASM Handbook, Volume 3 Alloy Phase Diagrams (1992) 中找到。一些具体实例可以在第 2-168、2-170、2-176、2-178、2-208、2-214、2-257 和 / 或 2-259 页找到。

[0200] 作为一种非限制性实例,硒化铜根据材料中铜与硒的比率具有多种熔化温度。固溶体 Cu_{2-x}Se 更富 Se 的一切组成(也就是纯 Cu 在左边而纯 Se 在右边的二元相图上的右侧)会产生液体硒。根据组成,熔化温度可以低至 221°C (比 Cu_1Se_2 更富 Se)、低至 332°C (对于 Cu_1Se_1 与 Cu_1Se_2 之间的组成)以及低至 377°C (对于 Cu_{2-x}Se 与 Cu_1Se_1 之间的组成)。在 523°C 和以上,对于比共晶($\sim 57.9\text{wt}\%\text{Se}$)更富 Se 的 Cu-Se, 该材料都是液体。对于固溶体 Cu_{2-x}Se 与共晶($\sim 57.9\text{wt}\%\text{Se}$)之间的组成,将会在 523°C 和刚好其以上产生固态固溶体 Cu_{2-x}Se 和液体共晶($\sim 57.9\text{wt}\%\text{Se}$)。

[0201] 另一非限制性实例包括硒化镓,其根据材料中镓与硒的比率可以具有多种熔化温度。主要是纯 Se 的比 Ga_2Se_3 更富 Se 的一切组成(也就是纯 Ga 在左边而纯 Se 在右边的二元相图上的右侧)会在 220°C 以上产生液体。通过制备例如化合物 Ga_2Se_3 (或者比 Ga_1Se_1 更富 Se 的任何化合物)可以制备比 Ga_1Se_1 更富 Se 的 Ga-Se, 但是只有当添加其它硒源时,与在 Ga_1Se_1 和 Ga_2Se_3 之间或与它们相同的组成(其为额外的硒源或富 Se 的 Cu-Se)合作时,将会在处理温度下液化 Ga-Se。因此,可以提供额外的 Se 源以促进包括硒化镓的液体的产生。

[0202] 另一非限制性实例包括硒化铟,其根据材料中铟与硒的比率可以具有多种熔化温度。主要是纯 Se 的比 In_2Se_3 更富 Se 的一切组成(也就是纯 In 在左边而纯 Se 在右边的二元相图上的右侧)会在 220°C 以上产生液体。制备比 In_1Se_1 更富 Se 的 In-Se 会产生 In_2Se_3 还有 In_6Se_7 的液体(或者在 In_1Se_1 和 Se 之间的总体组成),但是当处理在 In_1Se_1 和 In_2Se_3 之间或与它们相同的组成时,只有通过添加其它 Se 源(其为额外的硒源或富 Se 的 Cu-Se),该 In-Se 会在处理温度下液化。任选地对于 In-Se, 存在另一种通过在“另一”方向上进行以及使用较少富 Se (也就是在二元相图的左侧)的组成产生更多液体的方法。通过使用纯 In 与 In_4Se_3 之间(或者根据温度在 In 与 In_1Se_1 之间或 In 与 In_6Se_7 之间)的材料组成,可以在 156°C 产生纯液体 In 以及在 520°C (或者当从 $\sim 24.0\text{wt}\%\text{Se}$ 的共晶点进行更富 Se 的移动直至 In_1Se_1 时在更高温度下)产生更多液体。基本上,对于比 In-Se 共晶($\sim 24.0\text{wt}\%\text{Se}$)较少富 Se 的总体组成,所有 In-Se 会在 520°C 变成液体。当然,对于这些类型的贫 Se 材料,将会需要其它颗粒中的一种(例如但是不限于 Cu_1Se_2 和 / 或 Se) 或者另一 Se 源来提高 Se 含量。

[0203] 因此,通过以下可以在我们的处理温度下产生液体:1) 添加独立的硒源,2) 使用比 Cu_{2-x}Se 更富 Se 的 Cu-Se,3) 使用 Ga- 乳液(或 In-Ga 乳液)或 In (在无空气环境中),或 4) 使用比 In_1Se_1 较少富 Se 的 In-Se, 虽然这也可能要求无空气的环境。当使用硒化铜时,

组成可以是 Cu_xSe_y , 其中 x 为约 2- 约 1 以及 y 为约 1- 约 2。当使用硒化铟时, 组成可以是 In_xSe_y , 其中 x 为约 1- 约 6 以及 y 为约 0- 约 7。当使用硒化镓时, 组成可以是 Ga_xSe_y , 其中 x 为约 1- 约 2 以及 y 为约 1- 约 3。

[0204] 应当理解添加独立的硒源会使组合物在处理温度下在硒化物颗粒与液体硒的界面上最初表现为更富 Se。

[0205] 硫属元素蒸气环境

[0206] 现在参照图 15A, 将要描述本发明的另一实施方案。在与纳米薄片前体材料一起使用的该实施方案中, 应当理解将来自硫属元素蒸气的超压用来提供硫属元素气氛以改善膜处理和晶体生长。图 15A 显示了室 1050 连同具有接触层 1054 和前体层 1056 的衬底 1052。在该室内包括额外的硫属元素源 1058 并且使其达到产生由线条 1060 表示的硫属元素蒸气的温度。在本发明的一种实施方案中, 提供硫属元素蒸气以使存在于气氛中的硫属元素的分压大于或等于如下的蒸气压: 在处理温度和处理压力下保持硫属元素分压以使前体层的硫属元素的损失减到最少以及希望的话提供具有额外硫属元素的前体层所需的硫属元素蒸气压。部分基于室 1050 或前体层 1056 所处的温度决定该分压。另外应当理解在室 1050 中在非真空压力下使用硫属元素蒸气。在一种实施方案中, 室内的压力约为大气压。按照理想气体定律 $PV=nRT$, 应当理解温度影响蒸气压。在一种实施方案中, 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室提供硫属元素蒸气。在使用更敞开的室的另一实施方案中, 可以通过供给产生硫属元素蒸气的源提供硫属元素气氛。硫属元素蒸气可以用来帮助保持膜中的硫属元素或者提供硫属元素以使前体层转化。因此, 可以使用或可以不用硫属元素蒸气来提供过量的硫属元素。在一些实施方案中, 与提供更多硫属元素至膜中相比, 这可以更多地用于保持膜中存在的硫属元素。任选地, 这可以用作引入到另外不含硫属元素或者不含硒的前体层中的硫属元素。暴露于硫属元素蒸气可以在大气压下发生。这些条件可以适用于本文所述的任何实施方案。可以将硫属元素通过载气带入室内。载气可以是惰性气体例如氮气、氩气等。该硫属元素气氛系统可以适合于卷到卷系统。

[0207] 现在参照图 15B, 显示出本发明可以适合与卷到卷系统一起使用, 其中带有前体层的衬底 1070 可以是柔性的而且配置为卷 1072 和 1074。室 1076 可以处在真空或非真空压力下。可以将室 1076 设计成包括差动阀设计以使卷到卷衬底 1070 的室入口和室出口点处硫属元素蒸气的损失减到最少。

[0208] 现在参照图 15C, 本发明的另一实施方案使用足够尺寸的室 1090 以容纳整个衬底, 包括与使用卷到卷构造有关的任何卷 1072 或 1074。

[0209] 现在参照图 16A, 另外应当理解本发明的实施方案还可以在刚性衬底 1100 上使用。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、绿玻璃、钠钙玻璃、钢、不锈钢、铝、聚合物、陶瓷、涂覆聚合物、或者适合用作太阳能电池或太阳能模块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 从堆叠或其它储存区域移动到处理区域上。在图 16A 中, 将衬底 1100 放在传送带上, 该传送带然后使它们移动通过不同的处理室。任选地, 衬底 1100 此时可能已经经历过一些处理而且可能已经在衬底 1100 上包括前体层。本发明的其它实施方案可以在衬底 1100 穿过室 1106 时形成前体层。

[0210] 图 16B 显示本系统的另一实施方案, 其中用拾放机器人 1110 来将多个刚性衬底放

置在运输装置 1112 上,该装置可以接着如箭头 1114 所示移动到处理区域。这容许装载多个衬底 1100 然后使它们全都一起移动以经受处理。

[0211] 现在参照图 17,将要描述本发明的另一实施方案。在一种实施方案中,用来形成前体层 1500 的颗粒可以包括作为金属间化合颗粒 1502 的颗粒。在一种实施方案中,金属间材料是含有至少两种元素的材料,其中该金属间材料中的一种元素的量少于金属间材料总摩尔量和 / 或前体材料中的那一种元素的总摩尔量的约 50mol%。第二种元素的量是可变的而且可以从该金属间材料的和 / 或前体材料中的那一种元素的总摩尔量的少于约 50mol% 到约 50mol% 或更大。作为选择,金属间相材料可以由两种或多种金属组成,其中以端际固溶体的上限与包含约 50% 金属间材料中的元素之一的合金之间的比率混合材料。在图 10 的放大图中显示的颗粒分布是纯粹示例性的以及是非限制性的。应当理解一些实施方案可以具有全都含有金属间材料、金属材料 and 金属间材料的混合物、金属颗粒和金属间化合颗粒、或其组合的颗粒。

[0212] 应当理解金属间相材料是含有两种或多种金属的化合物和 / 或中间固溶体,其具有与纯金属或端际固溶体不同的特性和晶体结构。金属间相材料是由一种材料经由晶格空位进入另一种材料的扩散引起的,所述晶格空位因缺陷、污染、杂质、晶界和机械应力而变成可用。在两种或多种金属扩散进入彼此中后,产生作为两种材料组合的中间金属物种。金属间化合物的子类包括电子化合物和间隙化合物。

[0213] 如果两种或多种混合的金属相对于彼此具有不同的晶体结构、价态或正电性,则产生电子化合物,实例包括但是不限于硒化铜、硒化镓、硒化铟、碲化铜、碲化镓、碲化铟、以及类似和 / 或相关的材料和 / 或这些材料的共混物或混合物。

[0214] 间隙化合物从具有原子尺寸的足够相似以容许形成间隙晶体结构的金属或金属与非金属元素的混合物产生,该结构中一种材料的原子适合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,两种材料通常显示出叠加至同一波谱上的两个衍射峰,各自表示每种独立的材料。因此金属间化合物通常含有在同一体积内包含的两种材料的晶体结构。实例包括但是不限于 Cu-Ga、Cu-In、以及类似和 / 或相关的材料和 / 或这些材料的共混物或混合物,其中每种元素与其它元素的组成比率使该材料处于其相图除端际固溶体区域以外的区域中。

[0215] 金属间材料可用于 CIGS 光伏器件的前体材料的形成,其中金属以高度均匀和一致的方式散布在彼此之中,并且其中每种材料相对于其它材料以基本上相似的量存在,由此容许快速的反应动力学,这产生在所有三个维度以及在纳米、微米和介观尺度上基本上均匀的高质量吸收体膜。

[0216] 缺少难以合成和处理的铟纳米颗粒的添加时,端际固溶体不易容许足够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与金属间材料和 / 或中间固溶体(端际固溶体和 / 或单质之间的固溶体)不同的机械性质。作为一种非限制性实例,一些端际固溶体的脆性不够用于进行粉碎用研磨。另外的实施方案可能是太硬以至于不能进行研磨。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。

[0217] 具有金属间相的颗粒 1502 的优点是多方面的。作为一种非限制性实例,适合用于薄膜太阳能电池中的前体材料可以含有 IB 族和 IIIA 族元素,其分别例如是铜和铟。如果

使用 Cu-In 的金属间相例如 Cu_1In_2 的话,则铟是富 In 的 Cu 材料的一部分并且不作为纯铟添加。由于在高收率、小且窄的纳米颗粒尺寸分布下实现 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定,因此添加纯铟作为金属颗粒是挑战性的。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,这也有利地容许单独添加 Cu 从而精确地达到前体材料中期望的 Cu 量。Cu 不依赖能够由 Cu 和 In 产生的合金或固溶体中固定的比率。可以根据需要精细金属间材料和 Cu 量以达到期望的化学计量比。这些颗粒的球磨导致不需要颗粒尺寸判定,这降低成本而且提高材料制备工艺的生产量。

[0218] 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。由于经济地制造单质铟颗粒是困难的,具有在经济上更引起关注的铟源会是有利的。另外,如果该铟源还容许彼此独立地改变层中的 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 和 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 的话会是有利的。作为一种非限制性实例,可以在 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 和 Cu_1In_2 之间用金属间相进行区分。如果只用一层前体材料的话特别是如此。对于这种特定实例,如果仅由 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 提供铟的话,在最终的 IB-III A-VIA 族化合物中能够产生的化学计量比存在更多限制。然而,在作为唯一铟源的 Cu_1In_2 下,在最终的 IB-III A-VIA 族化合物中能够产生大得多的比率范围。 Cu_1In_2 容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, $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 仅容许在 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 0.92$ 下 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.25$ 。作为另一实例, $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 仅容许在 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 0.98$ 下 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.20$ 。作为另一实例, $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 仅容许在 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 1.04$ 下 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.15$ 。因此对于金属间材料,特别是当该金属间材料为最终化合物中的元素之一的唯一来源时,可以按化学计量比产生最终化合物:该化学计量比更宽地探究组成范围约 0.7- 约 1.0 的 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 的界限和组成范围约 0.05- 约 0.3 的 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 界限的。在另外的实施方案中, $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 组成范围可以是约 0.01- 约 1.0。在另外的实施方案中, $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 组成范围可以是约 0.01- 约 1.1。在另外的实施方案中, $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 组成范围可以是约 0.01- 约 1.5。这通常产生额外的 Cu_xSe_y ,如果它在顶面上的话可能以后将其除去。应当理解这些比率可以适用于本文上述实施方案中的任何。

[0219] 此外,应当理解在处理期间,金属间材料可以比其它化合物产生更多液体。作为一种非限制性实例, Cu_1In_2 在处理期间进行加热时将会形成比 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 更多的液体。更多的液体促进更多的原子混合,因为材料在液态时更易于移动和混合。

[0220] 另外,特定种类金属间化合物颗粒例如但是不限于 Cu_1In_2 存在特别的优点。 Cu_1In_2 是亚稳态材料。该材料更倾向于分解,这对于本发明将会有利地提高反应速率(在动力学上)。此外,该材料较少倾向于氧化(例如与纯 In 相比)而且这进一步简化处理。该材料还可以是单相的,这会使它作为前体材料更均匀,产生更好的收率。

[0221] 如图 18 和 19 中看到的那样,在衬底 1506 上沉积层 1500 之后,可以接着在合适气氛下进行加热以使图 18 中的层 1500 反应并且形成图 19 所示的膜 1510。应当理解层 1500 可以与层 915 和 917 结合使用。层 915 可以由包括但是不限于以下至少一种的各种材料组成:IB 族元素、III A 族元素、VIA 族元素、IA 族元素(新体例: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。应当理解也可以将钠或钠基材料例如但是不限于钠、钠化合物、氟化钠和/或硫化铟钠与前体材料一起用于层 915 中以改善所得膜的性质。图 19 显示还可以如同关于图 6F 所述使用层 932。关于钠含量的前面建议的任何方法也可以适合与图 17-19 所示的实施方案一起使用。

[0222] 应当理解本发明另外的实施方案还公开包含至少两种元素的材料,其中该材料中的至少一种元素的量少于前体材料中该元素总摩尔量的约 50mol%。这包括其中 IB 族元素的量少于金属间材料中的 IIIA 族元素量的实施方案。作为一种非限制性实例,这可以包括其它贫 IB 族的 IB-IIIA 族材料例如贫 Cu 的 Cu_xIn_y 颗粒(其中 $x < y$)。IIIA 族材料的量可以在任何需要的范围内(超过该元素在前体材料中的约 50mol% 或少于 50mol%)。在另一非限制性实例中, Cu_1Ga_2 可以与单质 Cu 和单质 In 一起使用。尽管该材料不是金属间材料,但是该材料是中间固溶体而且与端际固溶体不同。所有固体颗粒均是基于 Cu_1Ga_2 前体产生。在该实施方案中,没有使用乳液。

[0223] 在本发明另外的实施方案中,可以用富 IB 族的 IB-IIIA 族材料形成其它可行的前体材料。作为一种非限制性实例,可以使用多种中间固溶体。可以将 Cu-Ga(38 原子 %Ga)与单质铟和单质铜一起用于前体层 1500 中。在另一实施方案中,可以将 Cu-Ga(30 原子 %Ga)与单质铜和单质铟一起用于前体层 1500 中。这两种实施方案都描述其中 IIIA 族元素少于该元素在前体材料中的约 50mol% 的富 Cu 材料。在另外的实施方案中,可以将 Cu-Ga (多相, 25 原子 %Ga)与单质铜和铟一起用来形成期望的前体层。应当理解这些材料的纳米颗粒可以通过机械研磨或其它粉碎方法制造。在另外的实施方案中,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制造。尽管不限于以下内容,但是颗粒尺寸可以是约 10nm- 约 1 μm 。它们可以具有本文所述的任何形状。

[0224] 现在参照图 19,在本发明的另一实施方案中,可以涂覆、印刷或者以另外方式形成两层或多层材料以提供具有期望化学计量比的前体层。作为一种非限制性实例,层 1530 可以包含具有 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 和 Ga 源例如单质 Ga 和 / 或 Ga_xSe_y 的前体材料。可以在层 1530 上印刷含有 $\text{Cu}_{78}\text{In}_{28}$ (固溶体)和单质铟或 In_xSe_y 的富铜前体层 1532。在这样的实施方案中,所产生的整体比率可以具有 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.85$ 和 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})0.19$ 。在所得膜的一种实施方案中,该膜具有组成范围约 0.7- 约 1.0 的 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 化学计量比和组成范围约 0.05- 约 0.3 的 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 的化学计量比。

[0225] 现在参照图 21,应当理解在本发明的一些实施方案中,将金属间材料用作进料或原料,由它们可以形成颗粒和 / 或纳米颗粒。作为一种非限制性实例,图 21 显示进行处理以形成其它颗粒的一种金属间进料颗粒 1550。用于粉碎和 / 或形状变化的任何方法可以是适合的,其包括但是不限于研磨、EEW、EC、脉冲等离子体处理或它们的组合。可以形成颗粒 552、554、556 和 558。这些颗粒可以具有变化的形状而且一些颗粒可以只含有金属间相而另外的颗粒可以含有该相和其它材料相。

[0226] 现在参照图 22A 和 22B,薄片 1600 (微米薄片和 / 或纳米薄片)相对其它非球形状例如但是不限于片晶(platelet)提供某些优点。薄片 1600 提供非常有效的堆叠(由于 Z 轴上均匀的厚度)和高的表面积(在 X 和 Y 轴上)。这导致更快的反应、更好的动力学以及更均匀的产物 / 膜 / 化合物(具有较少的侧蔓延)。图 23A 和 23B 中看到的片晶 1602 未能具备所有的上述优点。

[0227] 虽然本发明已经参照其某些具体实施方案进行了描述和说明,但是本领域技术人员将会意识到在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以进行工艺和规程的各种调整、改变、改进、取代、省略、或增加。例如,对于任何上述实施方案,纳米薄片可以被微米薄片代替和 / 或与其混合,其中该平面微米薄片的长度和 / 或最大横向尺寸为约 500nm 或更大。

微米薄片可以各自具有小于约 $5\mu\text{m}$ 而且大于约 500nm 的长度。微米薄片可以各自具有约 $3\mu\text{m}$ –约 500nm 的长度。所述颗粒可以是长度大于 500nm 的微米薄片。该颗粒可以是长度大于 750nm 的微米薄片。微米薄片可以各自具有约 100nm 或更小的厚度。所述颗粒可以是厚度约 75nm 或更小的微米薄片。该颗粒可以是厚度约 50nm 或更小的微米薄片。微米薄片可以各自具有小于约 20nm 的厚度。微米薄片可以具有小于约 $2\mu\text{m}$ 的长度和小于 100nm 的厚度。微米薄片可以具有小于约 $1\mu\text{m}$ 的长度和小于 50nm 的厚度。微米薄片可以具有至少约 10 或更大的纵横比。微米薄片具有至少约 15 或更大的纵横比。

[0228] 如同提及过的那样,本发明的一些实施方案可以同时包括纳米薄片和微米薄片。其它实施方案可以包括专门在纳米薄片尺寸范围内或微米薄片尺寸范围内的薄片。对于任何上述实施方案,微米薄片可以被微米棒(microrods)代替,该微米棒是基本上线性的细长体。对于任何上述实施方案,纳米薄片可以被纳米棒代替,该纳米棒是基本上线性的伸长的材料。另外的实施方案可以在前体层中将纳米棒与纳米薄片组合。任何的上述实施方案可以用在刚性衬底、柔性衬底或两者的组合上,该组合例如但是不限于由于其材料性质在处理期间变成刚性的柔性衬底。在本发明的一种实施方案中,颗粒可以是具有微米尺寸部分的板和 / 或盘和 / 或薄片和 / 或线和 / 或棒。在本发明的另一实施方案中,颗粒可以是具有纳米尺寸部分的纳米板和 / 或纳米盘和 / 或纳米薄片和 / 或纳米线和 / 或纳米棒。

[0229] 对于任何的上述实施方案,应当理解除了上述以外,温度还可以在前体层处理的不同时间段内变化。作为一种非限制性实例,加热可以在最初的处理时间段内在第一温度下进行并且对于随后的处理时间段进行至另外的温度。任选地,该方法可以包括有意产生一个或多个温度下降以至于作为一种非限制性实例,该方法包含加热、冷却、加热和随后冷却。对于任何的上述实施方案,还可以在硫属元素化物颗粒和 / 或所产生的膜中具有两种或多种 IB 元素。

[0230] 另外,本文中可以用范围形式给出浓度、量和其它数值数据。应当理解这种范围形式只是为了方便和简洁而使用,并且应当灵活地解释为不仅包括作为所述范围界限明确举出的数值,而且还包括该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所述的。例如,约 1nm 到约 200nm 的尺寸范围应当解释为不仅包括明确所述的约 1nm 和约 200nm 的界限,而且还包括个别的尺寸例如 2nm 、 3nm 、 4nm 以及子范围例如 10nm 至 50nm , 20nm 至 100nm 等。

[0231] 例如,本发明另外的实施方案可以使用 Cu–In 前体材料,其中 Cu–In 贡献少于约 50% 的在前体材料中存在的 Cu 和 In 两者。其余的量由单质形式或由非 IB–IIIA 合金引入。因此, $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 可以与单质 Cu、In 和 Ga 一起使用以形成所得的膜。在另一实施方案中,其它材料例如 Cu–Se、In–Se 和 / 或 Ga–Se 可以代替单质 Cu、In 和 Ga 作为 IB 或 IIIA 族材料源。任选地,在另一实施方案中,IB 源可以是包含没有与 In 和 Ga 合金化的 Cu 的任何颗粒(Cu、Cu–Se)。IIIA 源可以是没有 Cu 的含 In 的任何颗粒(In–Se、In–Ga–Se)或者没有 Cu 的含 Ga 的任何颗粒(Ga、Ga–Se 或 In–Ga–Se)。另外的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。另外的实施方案可以具有氮化物或氧化物形式的 IIIA 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氧化物例如 In_2O_3 以添加期望量的材料。应当理解对于任何的上述实施方案可以使用多于一种的固溶体,还可以使用多相合金和 / 或更一般的合金。对

于任何的上述实施方案,退火工艺还可以包括化合物膜暴露于气体下,诸如 H_2 、 CO 、 N_2 、 Ar 、 H_2Se 、 Se 蒸气、或这些气体的组合或共混物。另外应当理解可以将 Se 蒸发或印刷到多个层的叠层上以便处理。

[0232] 另外应当理解若干中间固溶体也可以适合按照本发明使用。作为非限制性实例, $Cu-In$ 的 δ 相中的组成(约 42.52–约 44.3wt% In)和 / 或 $Cu-In$ 的 δ 相与 $Cu_{16}In_9$ 之间的组成可以是适合于与本发明一起来形成 IB–IIIA–VIA 族化合物的适宜金属间材料。应当理解这些金属间材料可以与单质或其它材料例如 $Cu-Se$ 、 $In-Se$ 和 / 或 $Ga-Se$ 混合以提供 IB 或 IIIA 族材料源,从而达到最终化合物中的期望的化学计量比。金属间材料的其它非限制性实例包括含有下列相的 $Cu-Ga$ 组合物: $\gamma 1$ (约 31.8–约 39.8wt% Ga)、 $\gamma 2$ (约 36.0–约 39.9wt% Ga)、 $\gamma 3$ (约 39.7–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、和 θ (约 66.7–约 68.7wt% Ga)。对于 $Cu-Ga$,合适组成还存在于端际固溶体与仅次于它的中间固溶体之间的范围内。有利地,这些金属间材料中的一些可以是多相的,它们更可能产生能够进行机械研磨的脆性材料。下列材料的相图可以在为了所有目的全部通过引用并入本文的 ASM International 的 ASM Handbook, Volume 3 Alloy Phase Diagrams (1992) 中找到。一些具体实例(通过引用全部并入本文)可以在第 2-168、2-170、2-176、2-178、2-208、2-214、2-257 和 / 或 2-259 页找到。

[0233] 本文所讨论或引用的出版物仅由于它们的公开在本申请的提交日期之前而提供。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出版物。此外,提供的公开日期可以与实际公开日期有所不同,这需要独立证实。通过引用将本文提及的所有出版物并入本文,以便公开和描述与所引用的出版物有关的结构和 / 或方法。为了所有目的也通过引用将以下申请并入本文:2005 年 11 月 29 日提交的美国专利申请 11/290,633,题为“CHALCOGENIDE SOLAR CELLS”,2004 年 2 月 19 日提交的美国专利申请 10/782,017,题为“SOLUTION-BASED FABRICATION OF PHOTOVOLTAIC CELL”,2004 年 9 月 18 日提交的美国专利申请 10/943,657,题为“COATED NANOPARTICLES AND QUANTUM DOTS FOR SOLUTION-BASED FABRICATION OF PHOTOVOLTAIC CELLS”,和 2005 年 3 月 16 日提交的美国专利申请 11/081,163,题为“METALLIC DISPERSION”,和 2004 年 9 月 18 日提交的美国专利申请 10/943,685,题为“FORMATION OF CIGS ABSORBER LAYERS ON FOIL SUBSTRATES”,2006 年 2 月 23 日提交的 11/361,433,和 2006 年 3 月 30 日提交的 11/394,849,其全部公开内容通过引用并入本文。

[0234] 虽然上述是本发明优选实施方案的完整描述,但是可以使用各种替代、修改和等效。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。

[0235] 综上所述,本发明提供了如下技术方案:

[0236] 1. 一种方法,其包含:

[0237] 在衬底上形成前体层;和

[0238] 在一个或多个步骤中使该前体层反应以形成吸收层。

[0239] 2. 一种方法,其包含:

[0240] 配制颗粒油墨,其中约 50% 或更多的颗粒是各自含有至少一种来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素而且具有非球形的平面形状的薄片,其中所述油墨中包含的来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素的总量使得该油墨具有期望的元素化学计量比;

[0241] 用该油墨涂覆衬底以形成前体层;和

[0242] 在合适气氛中处理该前体层以形成致密膜;

[0243] 其中该油墨中的至少一组颗粒是含有至少一种 IB-IIIA 族金属间合金相的金属间薄片颗粒。

[0244] 3. 技术方案 1 的方法,其中分散体中的至少一组颗粒是纳米小球形式。

[0245] 4. 技术方案 1 的方法,其中分散体中的至少一组颗粒是纳米小球形式而且含有至少一种 IIIA 族元素。

[0246] 5. 技术方案 1 的方法,其中分散体中的至少一组颗粒是包含单质形式的 IIIA 族元素的纳米小球形式。

[0247] 6. 技术方案 1 的方法,其中金属间相不是端际固溶体相。

[0248] 7. 技术方案 1 的方法,其中金属间相不是固溶体相。

[0249] 8. 技术方案 1 的方法,其中金属间颗粒贡献少于约 50mol% 的在所有颗粒中存在的 IB 族元素。

[0250] 9. 技术方案 1 的方法,其中金属间颗粒贡献少于约 50mol% 的在所有颗粒中存在的 IIIA 族元素。

[0251] 10. 技术方案 1 的方法,其中金属间颗粒在沉积于衬底上的分散体中贡献少于约 50mol% 的 IB 族元素和少于约 50mol% 的 IIIA 族元素。

[0252] 11. 技术方案 1 的方法,其中金属间颗粒在沉积于衬底上的分散体中贡献少于约 50mol% 的 IB 族元素和多于约 50mol% 的 IIIA 族元素。

[0253] 12. 技术方案 1 的方法,其中金属间颗粒在沉积于衬底上的分散体中贡献多于约 50mol% 的 IB 族元素和少于约 50mol% 的 IIIA 族元素。

[0254] 13. 技术方案 10 的方法,其中摩尔百分比基于所述分散体中存在的所有颗粒中的元素的总摩尔量。

[0255] 14. 技术方案 1 的方法,其中至少一些颗粒具有片晶状。

[0256] 15. 技术方案 1 的方法,其中大部分颗粒具有片晶状。

[0257] 16. 技术方案 1 的方法,其中所有的颗粒具有片晶状。

[0258] 17. 技术方案 1 的方法,其中沉积步骤包含用分散体涂覆衬底。

[0259] 18. 技术方案 1 的方法,其中分散体包含乳液。

[0260] 19. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料是二元材料。

[0261] 20. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料是三元材料。

[0262] 21. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含 Cu_1In_2 。

[0263] 22. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含 Cu_1In_2 的 δ 相的组成。

[0264] 23. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含 Cu_1In_2 的 δ 相与 $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ 限定的相之间的组成。

[0265] 24. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含 Cu_1Ga_2 。

- [0266] 25. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含 Cu_1Ga_2 的中间固溶体。
- [0267] 26. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含 $\text{Cu}_{68}\text{Ga}_{38}$ 。
- [0268] 27. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含 $\text{Cu}_{70}\text{Ga}_{30}$ 。
- [0269] 28. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含 $\text{Cu}_{75}\text{Ga}_{25}$ 。
- [0270] 29. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含端际固溶体与仅次于它的中间固溶体之间的相的 Cu-Ga 组成。
- [0271] 30. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含 γ_1 相的 Cu-Ga 组成(约 31.8- 约 39.8wt%Ga)。
- [0272] 31. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含 γ_2 相的 Cu-Ga 组成(约 36.0- 约 39.9wt%Ga)。
- [0273] 32. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含 γ_3 相的 Cu-Ga 组成(约 39.7- 约 44.9wt%Ga)。
- [0274] 33. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含 θ 相的 Cu-Ga 组成(约 66.7- 约 68.7wt%Ga)。
- [0275] 34. 权利要求 1 的方法,其中金属间材料包含 γ_2 与 γ_3 之间的相的 Cu-Ga 组成。
- [0276] 35. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含端际固溶体与 γ_1 之间的相的 Cu-Ga 组成。
- [0277] 36. 技术方案 1 的方法,其中金属间材料包含富 Cu 的 Cu-Ga。
- [0278] 37. 技术方案 1 的方法,其中镓作为 IIIA 族元素以纳米小球的悬浮液形式引入。
- [0279] 38. 技术方案 37 的方法,其中通过在溶液中产生液态镓的乳液来形成镓纳米小球。
- [0280] 39. 技术方案 37 的方法,其中将镓在室温以下骤冷。
- [0281] 40. 技术方案 37 的方法,其进一步包含通过搅拌、机械装置、电磁装置、超声装置和 / 或添加分散剂和 / 或乳化剂来保持或提高液态镓在溶液中的分散。
- [0282] 41. 技术方案 1 的方法,其进一步包含添加一种或多种选自以下的单质颗粒的混合物:铝、碲、或硫。
- [0283] 42. 技术方案 1 的方法,其中合适气氛含有下列至少之一:硒、硫、碲、 H_2 、CO、 H_2Se 、 H_2S 、Ar、 N_2 或它们的组合或混合物。
- [0284] 43. 技术方案 1 的方法,其中合适气氛含有以下的至少一种: H_2 、CO、Ar 和 N_2 。
- [0285] 44. 技术方案 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。
- [0286] 45. 技术方案 1 的方法,其中一类或多类颗粒掺杂有一种或多种选自铝(Al)、硫(S)、钠(Na)、钾(K)或锂(Li)的无机材料。
- [0287] 46. 一种方法,其包含:
- [0288] 配制颗粒油墨,其中大多数颗粒是各自含有至少一种来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素而且具有非球形的平面形状的纳米薄片,其中所述油墨中包含的来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素的总量使得该油墨具有期望的元素化学计量比;
- [0289] 用该油墨涂覆衬底以形成前体层;和
- [0290] 处理该前体层以形成用于光伏器件的半导体吸收体生长的致密膜;
- [0291] 其中该油墨中的至少一组颗粒是含有至少一种 IB-IIIA 族金属间合金相的金属

间纳米薄片颗粒。

[0292] 47. 一种方法,其包含:

[0293] 配制颗粒油墨,其中约 50% 或更多的颗粒是各自含有至少一种来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素而且具有非球形的平面形状的薄片,其中所述油墨中包含的来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素的总量使得该油墨具有期望的元素化学计量比;

[0294] 用该油墨涂覆衬底以形成前体层;和

[0295] 在合适气氛中处理该前体层以形成致密膜。

[0296] 48. 技术方案 47 的方法,其中分散体中的至少一组颗粒是纳米小球形式。

[0297] 49. 技术方案 47 的方法,其中分散体中的至少一组颗粒是纳米小球形式而且含有至少一种 IIIA 族元素。

[0298] 50. 技术方案 47 的方法,其中分散体中的至少一组颗粒是包含单质形式的 IIIA 族元素的纳米小球形式。

[0299] 51. 技术方案 47 的方法,其中金属间相不是端际固溶体相。

[0300] 52. 技术方案 47 的方法,其中金属间相不是固溶体相。

[0301] 53. 技术方案 47 的方法,其中金属间颗粒贡献少于约 50mol% 的在所有颗粒中存在的 IB 族元素。

[0302] 54. 一种方法,其包含:

[0303] 配制颗粒油墨,其中大多数颗粒是各自含有至少一种来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素而且具有非球形的平面形状的纳米薄片,其中所述油墨中包含的来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素的总量使得该油墨具有期望的元素化学计量比;

[0304] 用该油墨涂覆衬底以形成前体层;和

[0305] 处理该前体层以形成用于光伏器件的半导体吸收体生长的致密膜;

[0306] 其中该油墨中的至少一组颗粒是含有至少一种 IB-IIIA 族金属间合金相的金属间纳米薄片颗粒。

[0307] 55. 技术方案 54 的方法,其中至少 80% 的颗粒是纳米薄片。

[0308] 56. 技术方案 54 的方法,其中至少 90% 的颗粒是纳米薄片。

[0309] 57. 一种组合物,其包含:

[0310] 包含 IB 和 / 或 IIIA 族元素和任选地至少一种 VIA 族元素的多个颗粒;

[0311] 其中至少一组颗粒是含有至少一种 IB-IIIA 族金属间合金相的纳米薄片。

[0312] 58. 一种材料,其包含:

[0313] 材料组成含有至少一种来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素的多个纳米薄片;

[0314] 其中通过研磨以一定前体组成为特征的前体颗粒来制备所述纳米薄片,该前体组成提供足够的延展性以在研磨时从非平面的起始形状形成平面形状,并且其中在合并的前体颗粒中包含的 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族元素的总量处在期望的元素化学计量比。

[0315] 59. 技术方案 1 的材料,其中研磨将至少 50% 的前体颗粒转变成纳米薄片。

[0316] 60. 技术方案 1 的材料,其中研磨将至少 95% 的前体颗粒转变成纳米薄片。

[0317] 61. 技术方案 1 的材料,其中研磨将基本上所有的前体颗粒转变成纳米薄片。

[0318] 62. 技术方案 1 的材料,其中前体颗粒在沿着其最长的维度测量时为 10 μ m 或更大。

- [0319] 63. 技术方案 1 的材料,其中研磨在无氧气氛中进行以产生无氧纳米薄片。
- [0320] 64. 技术方案 1 的材料,其中研磨在惰性气体气氛中进行以产生无氧纳米薄片。
- [0321] 65. 技术方案 1 的材料,其中研磨在室温下进行。
- [0322] 66. 技术方案 1 的材料,其中研磨在低温下进行。
- [0323] 67. 技术方案 1 的材料,其中研磨在其中该前体颗粒中的所有元素都是固体的研磨温度下进行,而且前体颗粒在该研磨温度下具有足够的延展性以从非平面的起始形状形成平面形状。
- [0324] 68. 技术方案 1 的材料,其中研磨在低于 15℃ 的温度下进行。
- [0325] 69. 技术方案 1 的材料,其中研磨在低于 -200℃ 的温度下进行。
- [0326] 70. 技术方案 1 的材料,其中前体颗粒是单一金属颗粒。
- [0327] 71. 技术方案 1 的材料,其中前体颗粒是单质颗粒。
- [0328] 72. 技术方案 1 的材料,其中前体颗粒是合金颗粒。
- [0329] 73. 技术方案 1 的材料,其中前体颗粒是二元合金颗粒。
- [0330] 74. 技术方案 1 的材料,其中前体颗粒是三元合金颗粒。
- [0331] 75. 技术方案 1 的材料,其中前体颗粒是四元合金颗粒。
- [0332] 76. 技术方案 1 的材料,其中前体颗粒是固溶体颗粒。
- [0333] 77. 技术方案 1 的材料,其中纳米薄片仅包含 IIIA 族材料。
- [0334] 78. 技术方案 1 的材料,其中纳米薄片仅包含 IB 族和 IIIA 族材料。
- [0335] 79. 技术方案 1 的材料,其中纳米薄片仅包含 IB 族和 VIA 族材料。
- [0336] 80. 技术方案 1 的材料,其中纳米薄片仅包含 IIIA 族和 VIA 族材料。
- [0337] 81. 技术方案 1 的材料,其中多个纳米薄片中的 IB 族材料与 IIIA 族材料的摩尔比大于 1.0。
- [0338] 82. 技术方案 1 的材料,其中前体颗粒是单质颗粒并且其中从该单质颗粒研磨形成合金纳米薄片。
- [0339] 83. 技术方案 1 的材料,其中前体颗粒是硫属元素化物颗粒,该颗粒的特征在于如下的元素化学计量比:该化学计量比向前体颗粒提供足够的延展性以从非平面的起始形状形成平面形状。
- [0340] 84. 技术方案 1 的材料,其中前体颗粒选自下列之一:硒化铜、硒化镉或硒化镓。
- [0341] 85. 技术方案 1 的材料,其中纳米薄片之间的元素化学计量比变化,只要所有合并的纳米薄片中的总量处在期望的化学计量比。
- [0342] 86. 技术方案 1 的材料,其进一步包含对纳米薄片进行尺寸判定以排除大于期望长度的纳米薄片。
- [0343] 87. 技术方案 1 的材料,其进一步包含对纳米薄片进行尺寸判定以排除大于期望厚度的纳米薄片。
- [0344] 88. 技术方案 1 的材料,其进一步包含对纳米薄片进行尺寸判定以控制纳米薄片的尺寸变化至如下偏差:小于平均长度的约 30% 以及平均厚度的约 30%。
- [0345] 89. 技术方案 1 的材料,其中偏离纳米薄片平均厚度的一种标准偏差小于 10nm。
- [0346] 90. 技术方案 1 的材料,其中偏离纳米薄片平均厚度的一种标准偏差小于 5nm。
- [0347] 91. 技术方案 1 的材料,其进一步包含用至少一层含有 VIA 族元素的材料涂覆纳米

薄片。

[0348] 92. 技术方案 1 的材料,其进一步包含用至少一层含有硒和 / 或硒化物的材料涂覆纳米薄片。

[0349] 93. 技术方案 1 的材料,其中纳米薄片形成干燥粉末。

[0350] 94. 技术方案 1 的材料,其中纳米薄片具有至少约 10 或更大的纵横比。

[0351] 95. 技术方案 1 的材料,其中纳米薄片具有至少约 15 或更大的纵横比。

[0352] 96. 技术方案 1 的材料,其中纳米薄片含有钠。

[0353] 97. 技术方案 1 的材料,其中纳米薄片含有下列材料中的至少一种 :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。

[0354] 98. 技术方案 1 的材料,其进一步包含油墨,该油墨包含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。

[0355] 99. 一种使用技术方案 1 的材料的方法,其包括在非氧硫属元素气氛中加热纳米薄片以形成致密膜。

[0356] 100. 一种使用技术方案 1 的材料的方法,其进一步包括加热衬底上的材料以形成膜然后在该膜上形成含钠材料的层。

[0357] 101. 一种太阳能电池,其包含 :

[0358] 衬底 ;

[0359] 在所述衬底上形成的背面电极 ;

[0360] 在所述背面电极上形成的 p 型半导体薄膜 ;

[0361] 形成以便与所述 p 型半导体薄膜一起构成 pn 结的 n 型半导体薄膜 ;以及

[0362] 在所述 n 型半导体薄膜上形成的透明电极 ;

[0363] 其中所述 p 型半导体薄膜通过对由材料组成含有至少一种来自 IB、IIIA 和 / 或 VIA 族的元素的多个纳米薄片所形成的致密膜进行处理而产生,其中该致密膜具有约 26% 或更小的空隙体积。

[0364] 102. 技术方案 1 的太阳能电池,其中致密膜是基本上无空隙的膜。

[0365] 103. 技术方案 1 的太阳能电池,其中所述多个纳米薄片中的 IB 族材料与 IIIA 族材料的摩尔比大于约 1.0。

[0366] 104. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片是无氧纳米薄片。

[0367] 105. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片是单一金属颗粒。

[0368] 106. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片是单质颗粒。

[0369] 107. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片是合金颗粒。

[0370] 108. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片是二元合金颗粒。

[0371] 109. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片是三元合金颗粒。

[0372] 110. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片是四元合金颗粒。

[0373] 111. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片是固溶体颗粒。

[0374] 112. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片仅包含 IIIA 族材料。

[0375] 113. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片仅包含 IB 族和 IIIA 族材料。

- [0376] 114. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片仅包含 IB 族和 VIA 族材料。
- [0377] 115. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片仅包含 IIIA 族和 VIA 族材料。
- [0378] 116. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片选自下列之一:硒化铜、硒化镉或硒化镓。
- [0379] 117. 技术方案 1 的太阳能电池,其中偏离纳米薄片平均厚度的一种标准偏差小于 10nm。
- [0380] 118. 技术方案 1 的太阳能电池,其中偏离纳米薄片平均厚度的一种标准偏差小于 5nm。
- [0381] 119. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片之间的元素化学计量比变化,只要所有合并的颗粒中的总量处在期望的化学计量比。
- [0382] 120. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片具有至少约 10 或更大的纵横比。
- [0383] 121. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片具有至少约 15 或更大的纵横比。
- [0384] 122. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片具有无规的平面形状和 / 或无规的尺寸分布。
- [0385] 123. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片具有非无规的平面形状和 / 或非无规的尺寸分布。
- [0386] 124. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片各自具有小于约 20nm 的厚度。
- [0387] 125. 技术方案 1 的太阳能电池,其中通过将纳米薄片的前体层加热至大于约 375℃但是小于衬底熔化温度的温度持续 1 分钟或更少的时间来形成致密膜。
- [0388] 126. 技术方案 1 的太阳能电池,其中通过将纳米薄片的前体层加热至退火温度但是小于衬底熔化温度持续 1 分钟或更少的时间来形成致密膜。
- [0389] 127. 技术方案 1 的太阳能电池,其中通过使用下列至少一种的热处理技术来促进致密膜形成:脉冲热处理、激光束、或通过 IR 灯加热。
- [0390] 128. 技术方案 1 的太阳能电池,其中衬底是柔性衬底。
- [0391] 129. 技术方案 1 的太阳能电池,其中衬底是刚性衬底。
- [0392] 130. 技术方案 1 的太阳能电池,其中所述膜由纳米薄片的前体层以及与该前体层接触的含钠材料的层形成。
- [0393] 131. 技术方案 1 的太阳能电池,其中所述膜由纳米薄片的前体层以及与该前体层接触而且含有至少一种下列材料的层形成: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、硫化镉钠、硒化铜、硫化铜、硒化镉、硫化镉、硒化镓、硫化镓、硒化镉铜、硫化镉铜、硒化镓铜、硫化镓铜、硒化镓镉、硫化镓镉、硒化镓铜、和 / 或硫化镓铜。
- [0394] 132. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片含钠。
- [0395] 133. 技术方案 1 的太阳能电池,其中纳米薄片含有下列材料中的至少一种: 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。
- [0396] 134. 技术方案 1 的太阳能电池,其中所述膜由纳米薄片的前体层以及包含具有有

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。

[0397] 135. 技术方案 1 的太阳能电池,其中所述膜由以下形成:纳米薄片的前体层以及含有至少一种下列材料的与该前体层和 / 或纳米薄片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 / 或包含纳米薄片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的油墨。

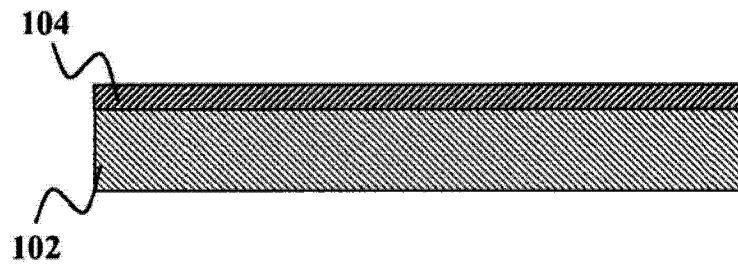


图 1A

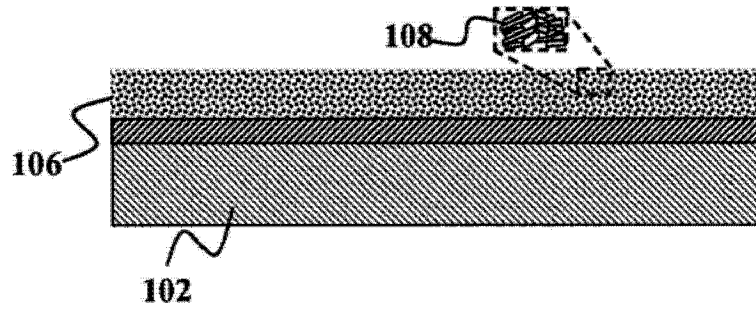


图 1B

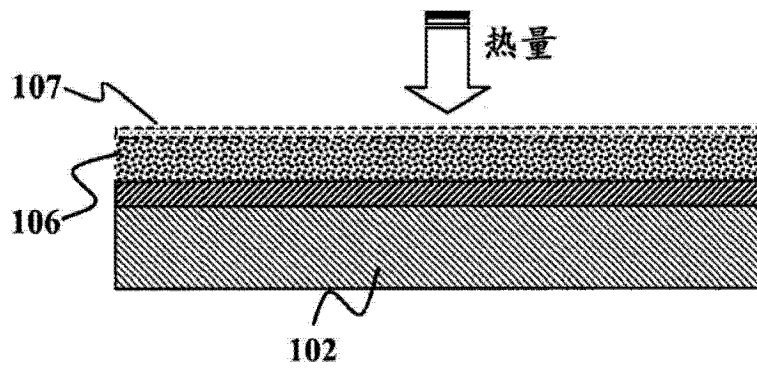


图 1C

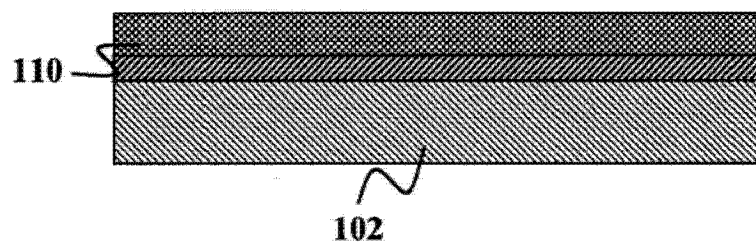


图 1D

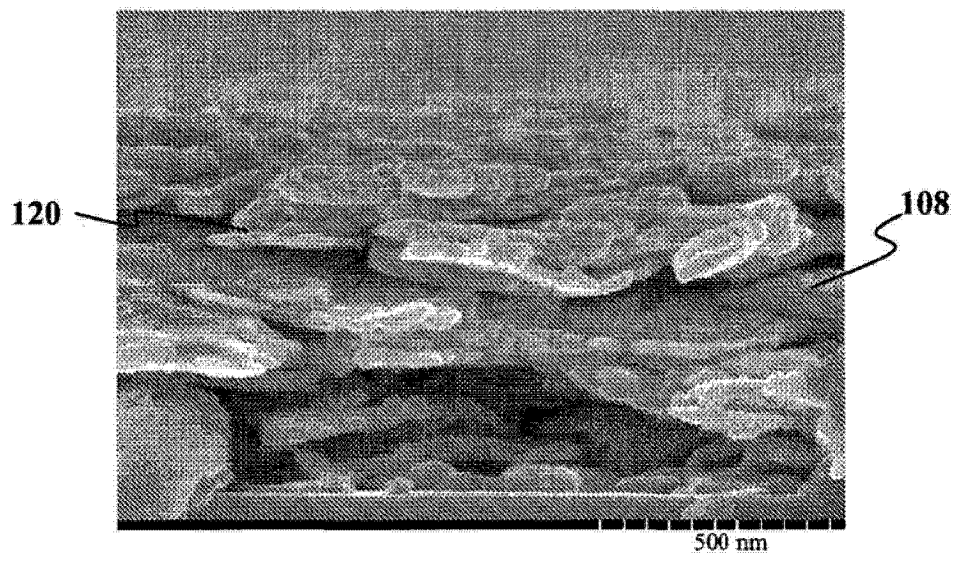


图 2A

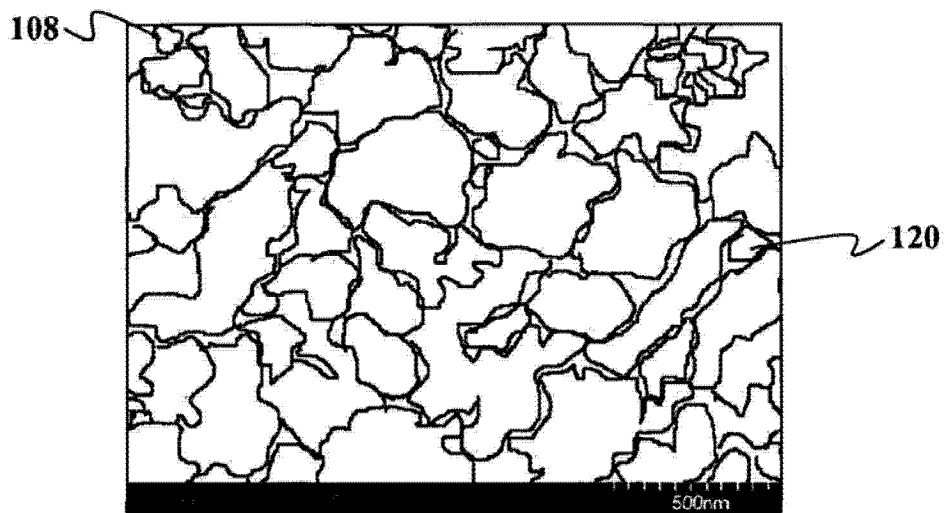


图 2B

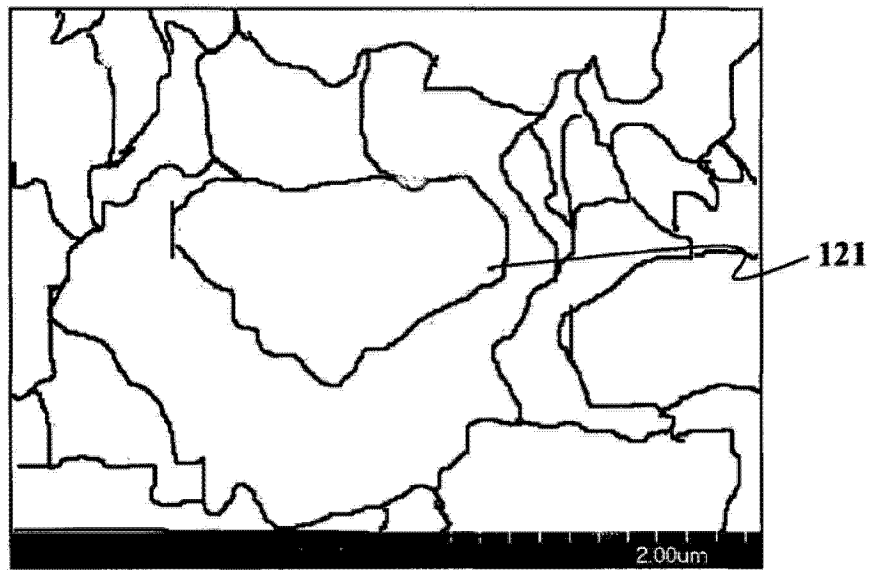


图 2C

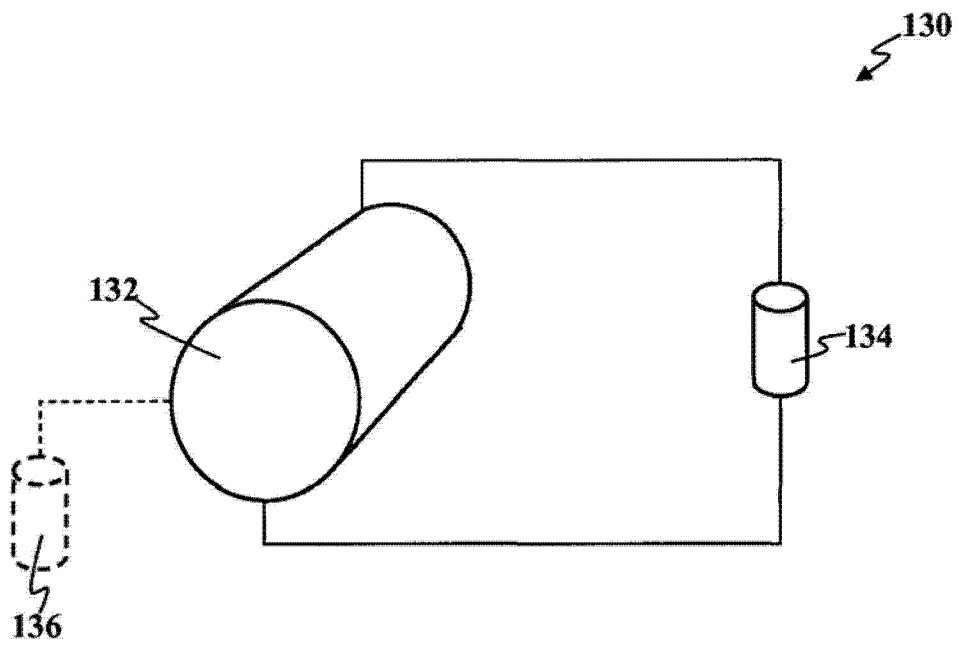


图 3

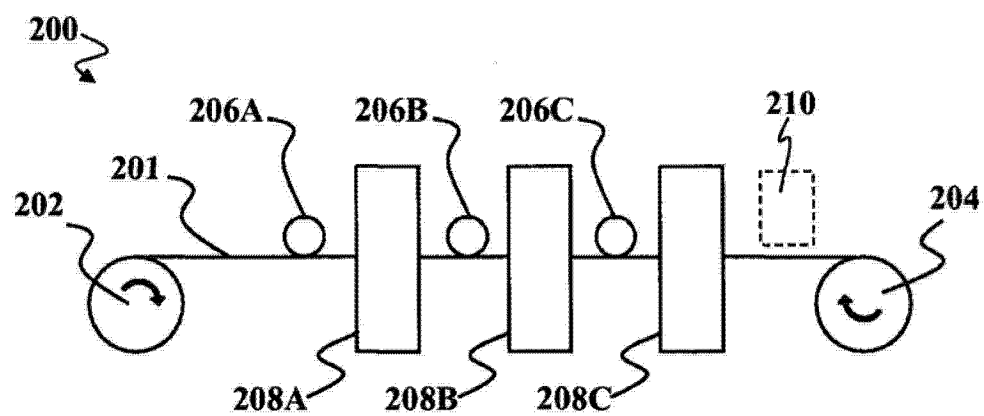


图 4

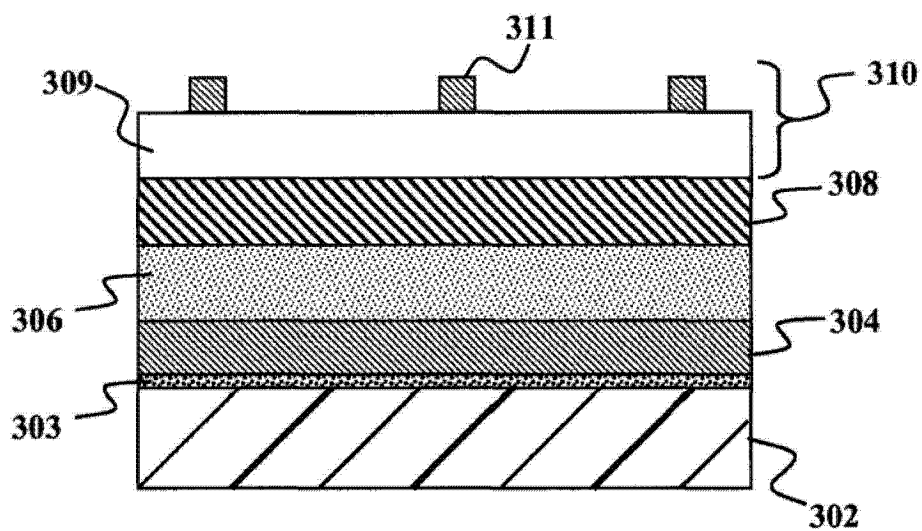
300

图 5

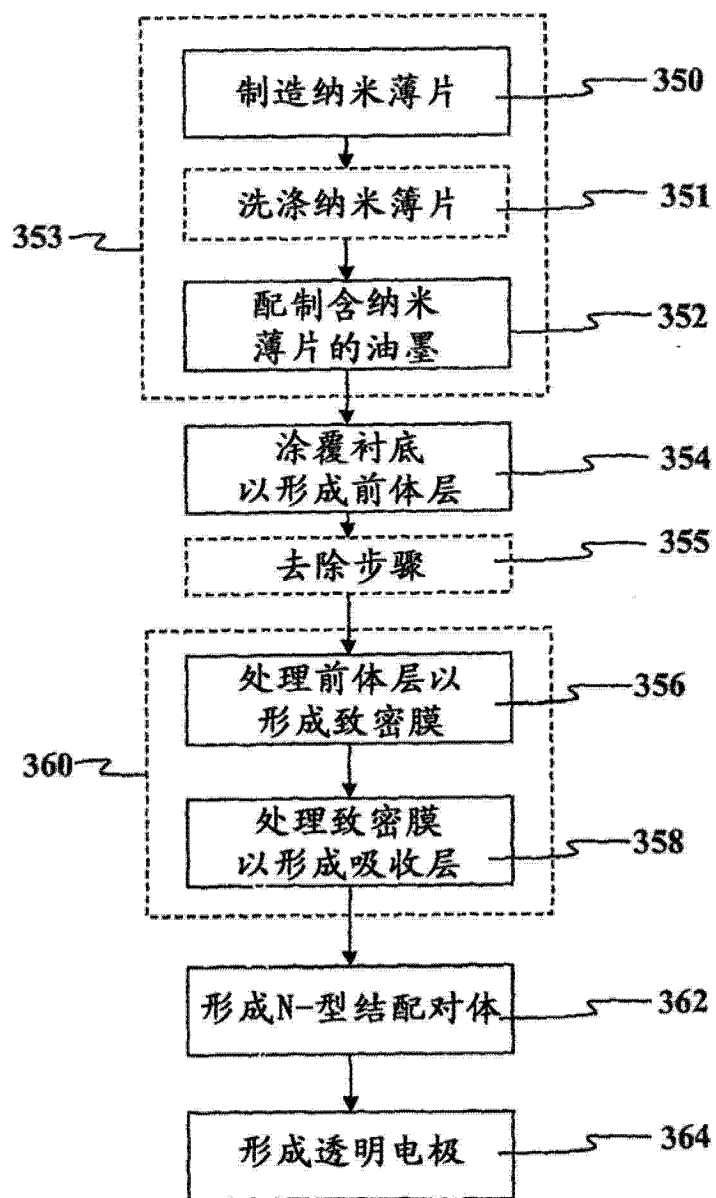


图 6

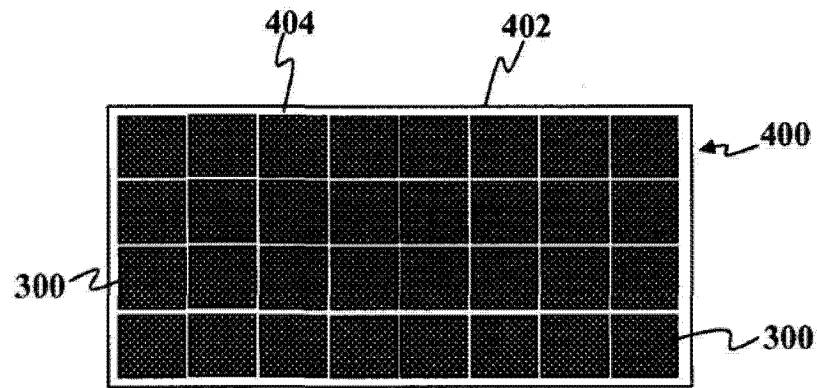


图 7

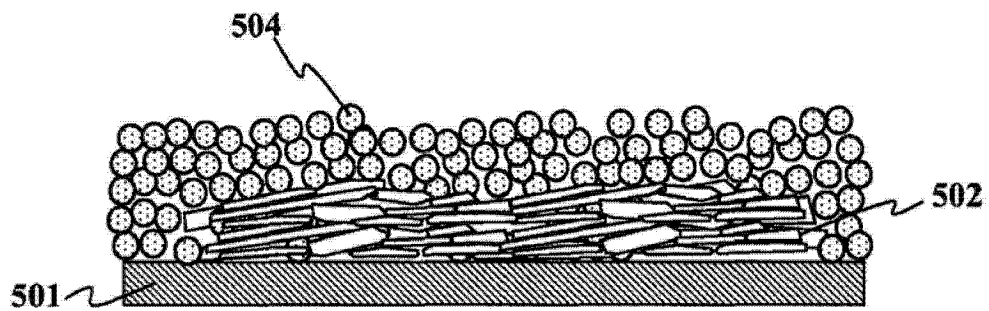


图 8A

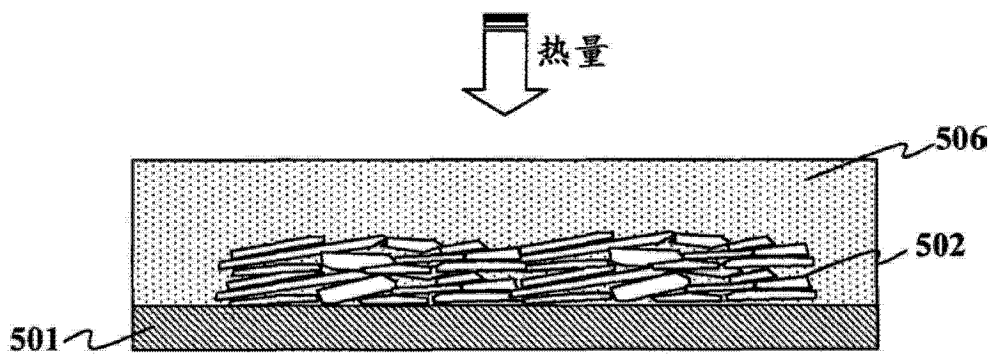


图 8B

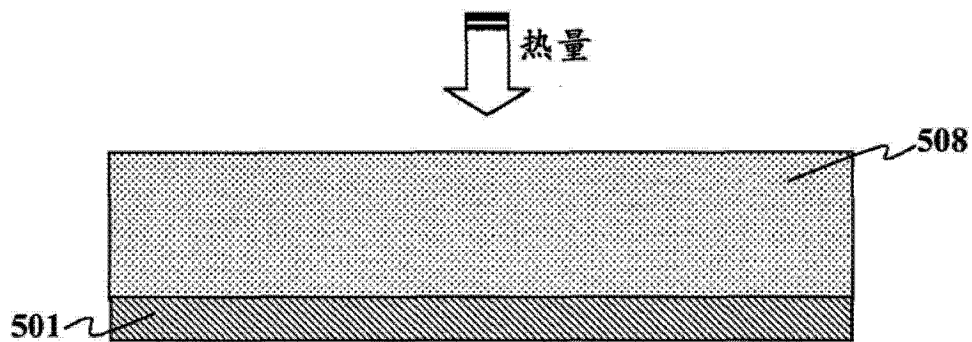


图 8C

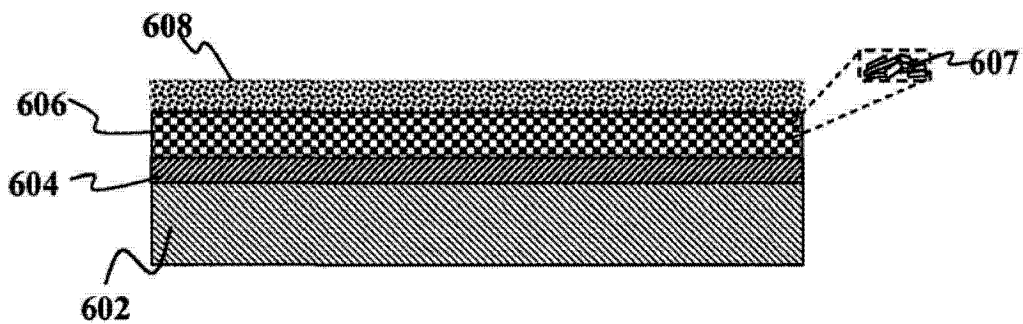


图 9A

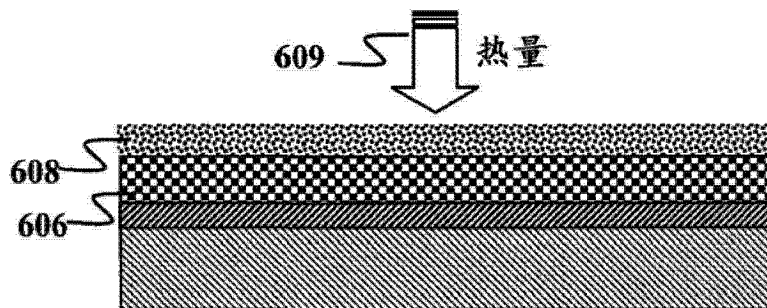


图 9B

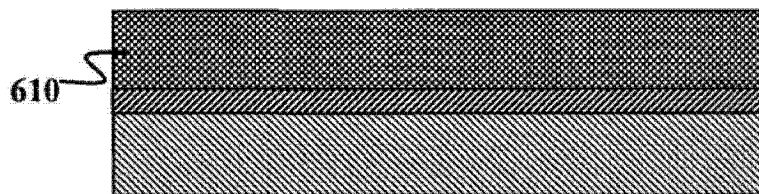


图 9C

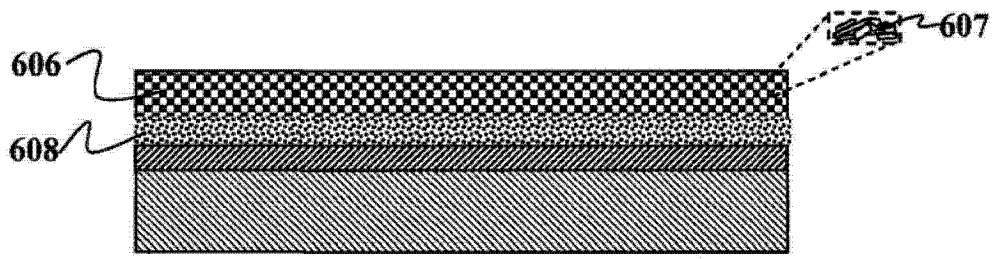


图 9D



图 9E

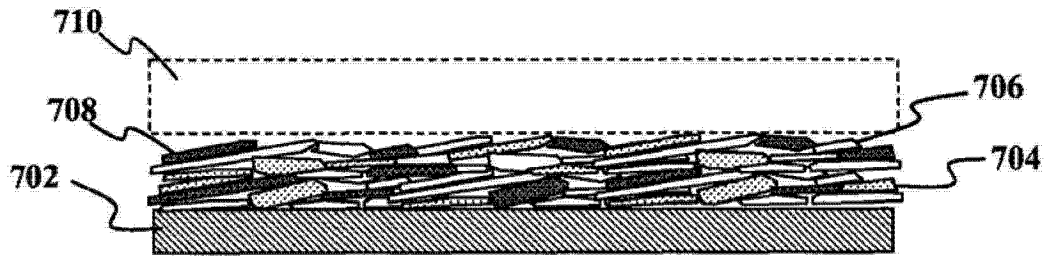


图 10A

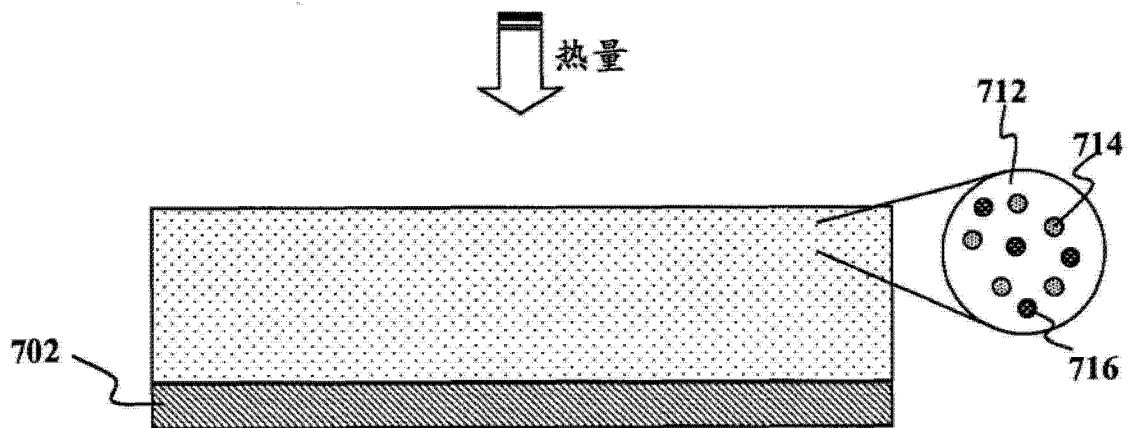


图 10B

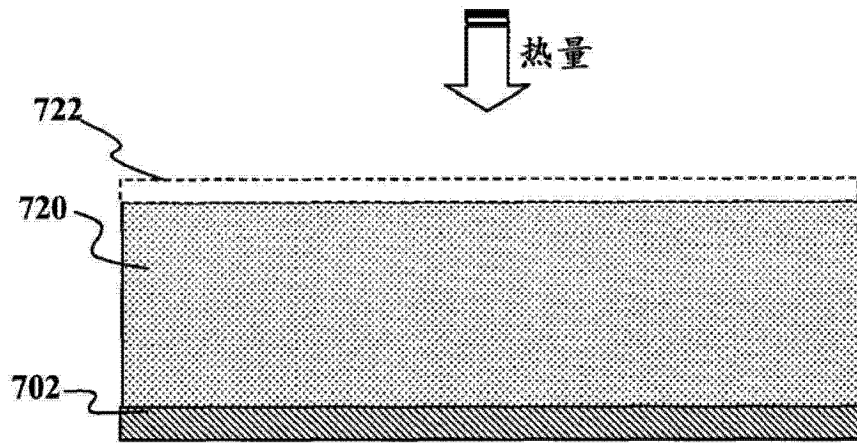


图 10C

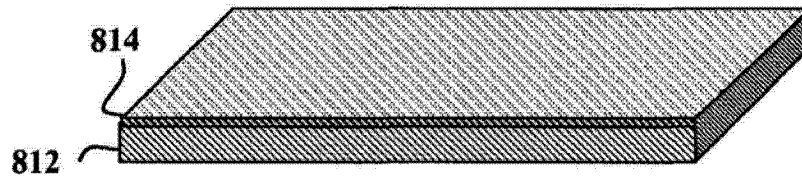


图 11A

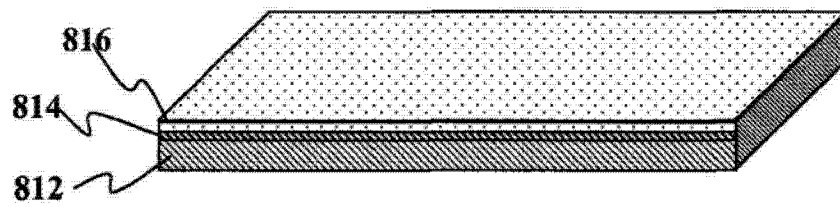


图 11B

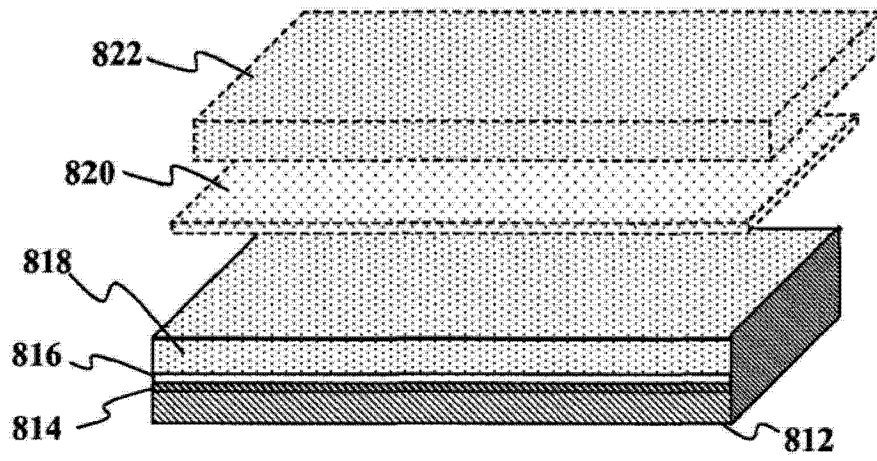


图 11C

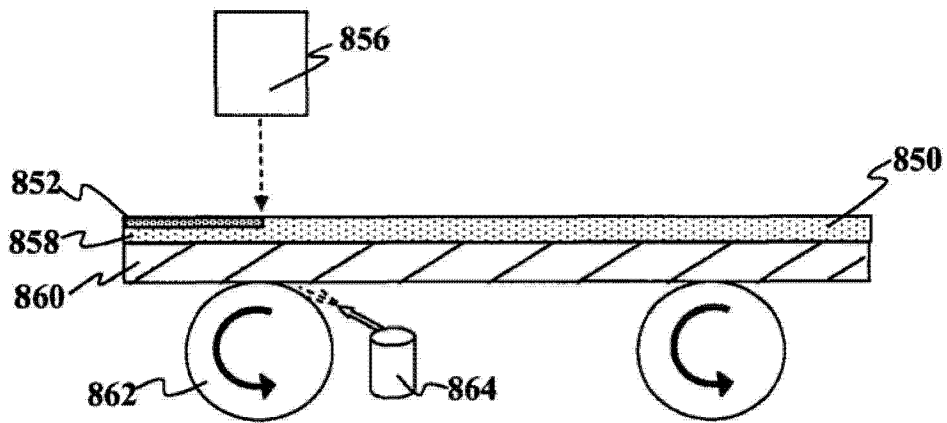


图 12A

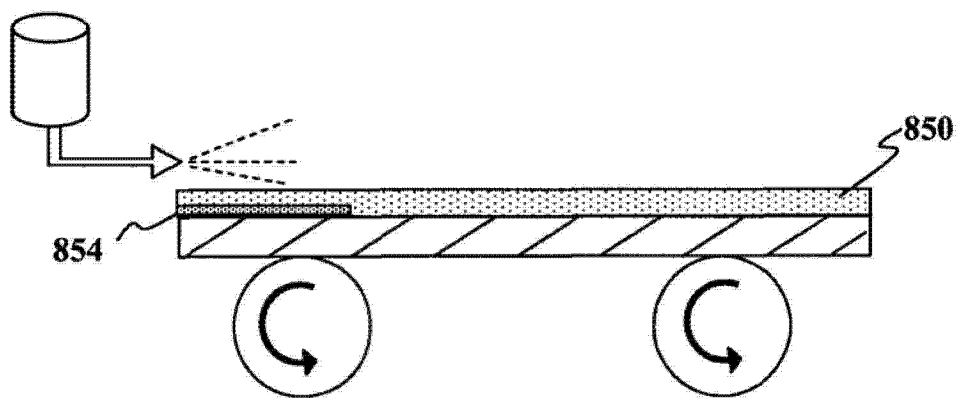


图 12B

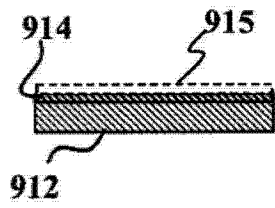


图 13A

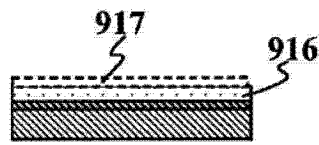


图 13B

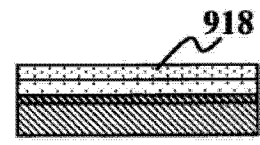


图 13C

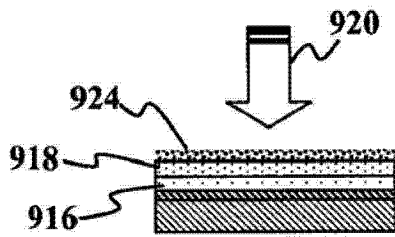


图 13D

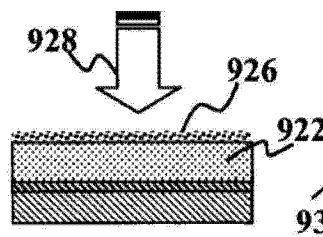


图 13E

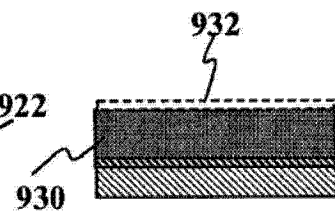


图 13F

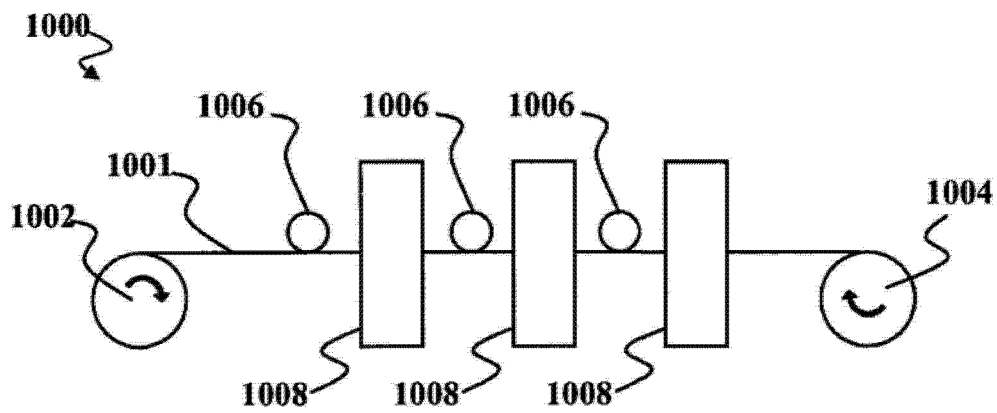


图 14

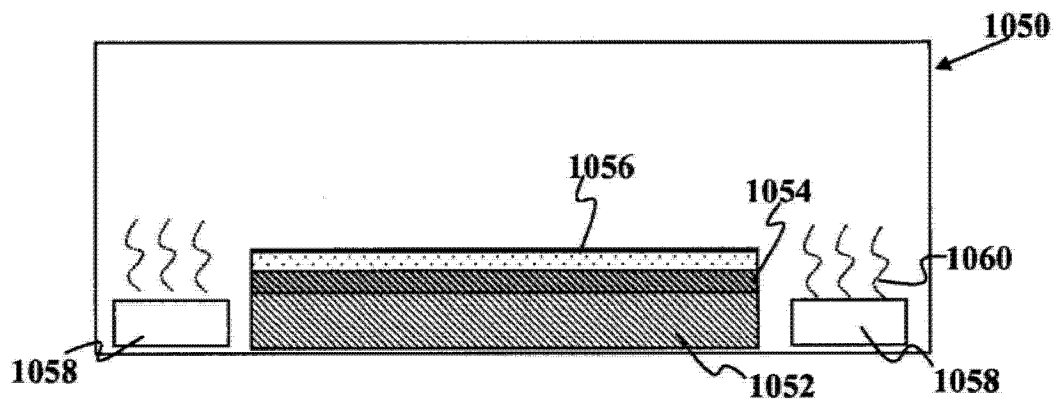


图 15A

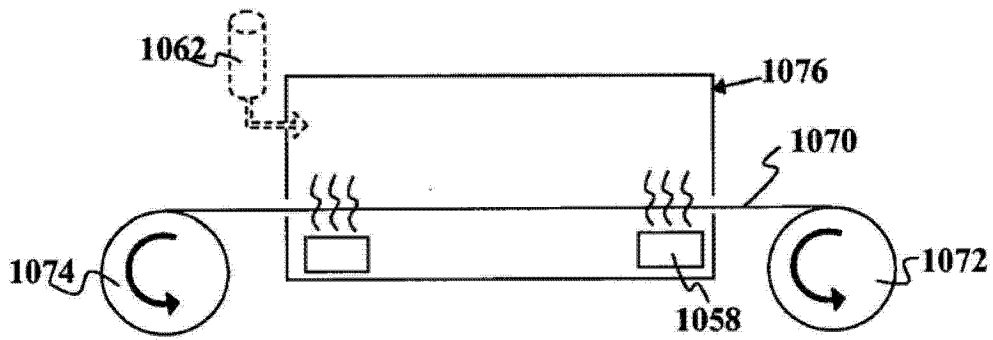


图 15B

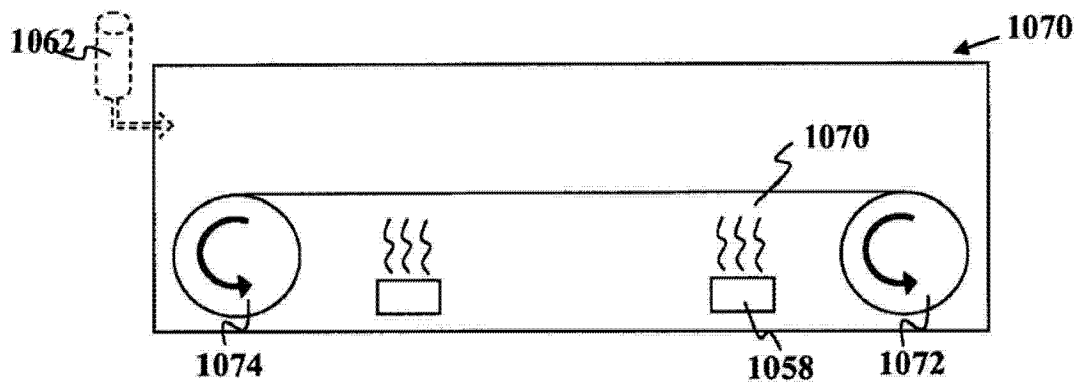


图 15C

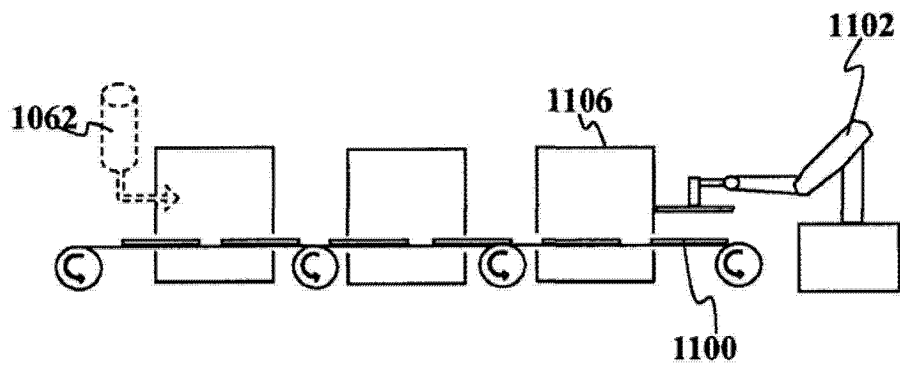


图 16A

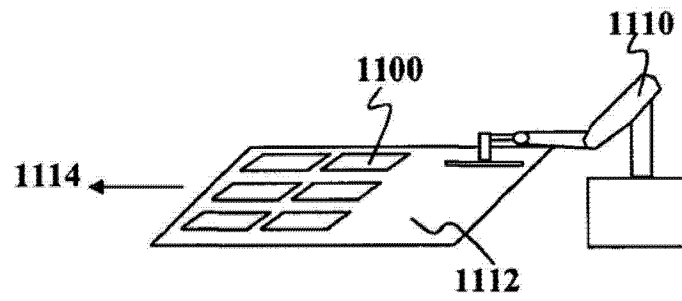


图 16B

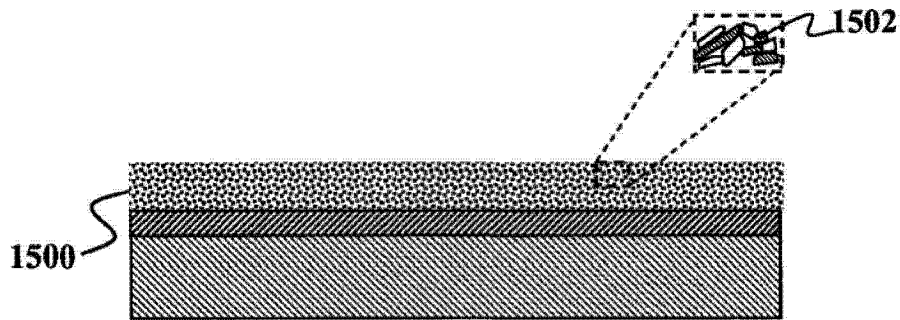


图 17

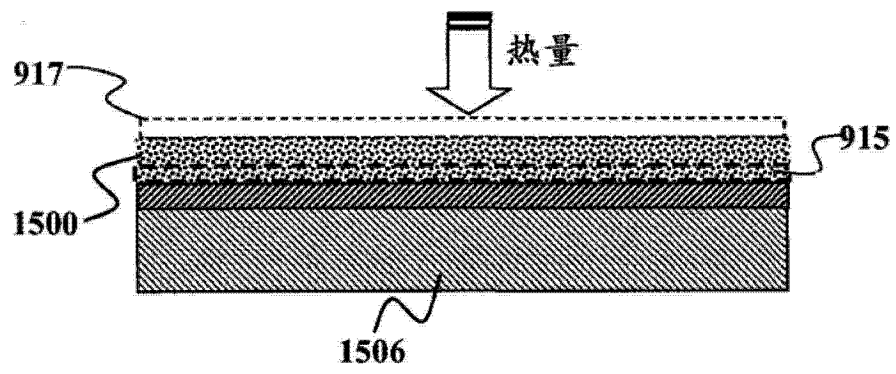


图 18

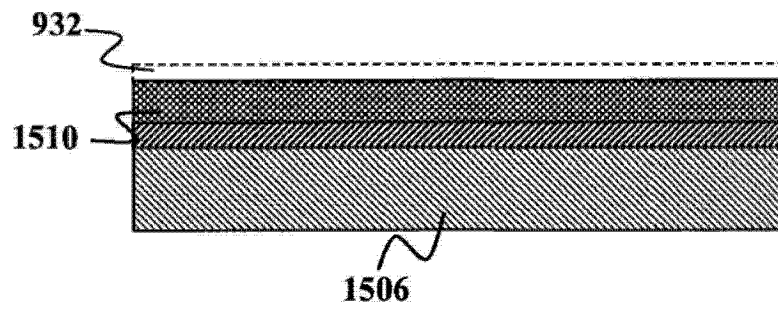


图 19

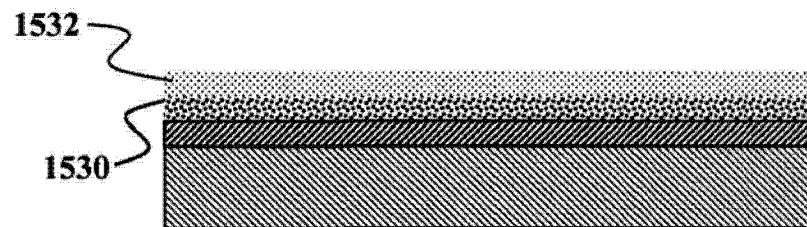


图 20

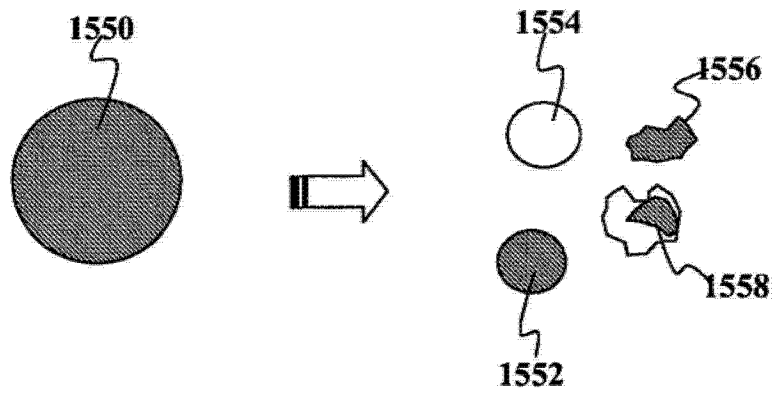


图 21

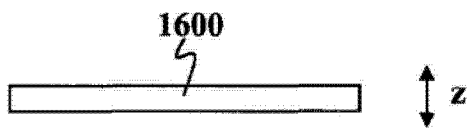


图 22A

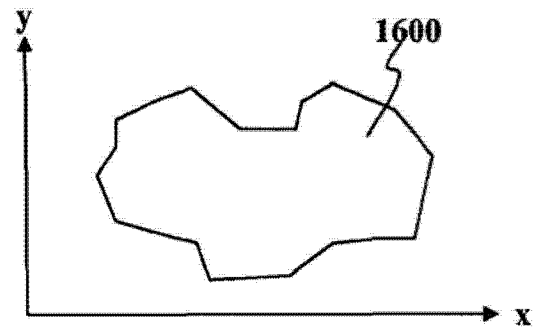


图 22B

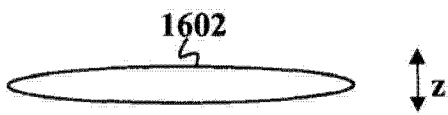


图 23A

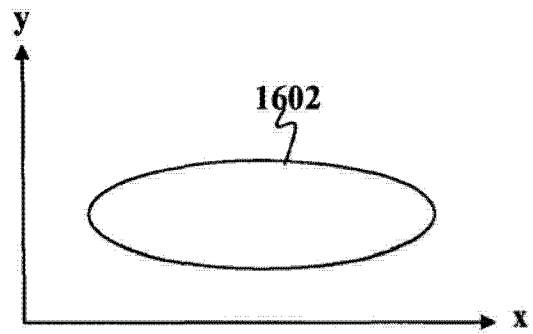


图 23B