



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102893370 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 23

(21) 申请号 201180022880. 7

H01L 21/36(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 03. 14

(30) 优先权数据

61/314, 840 2010. 03. 17 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 11. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/028310 2011. 03. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02011/115887 EN 2011. 09. 22

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 J·E·格比

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华 徐志明

(51) Int. Cl.

H01L 21/02(2006. 01)

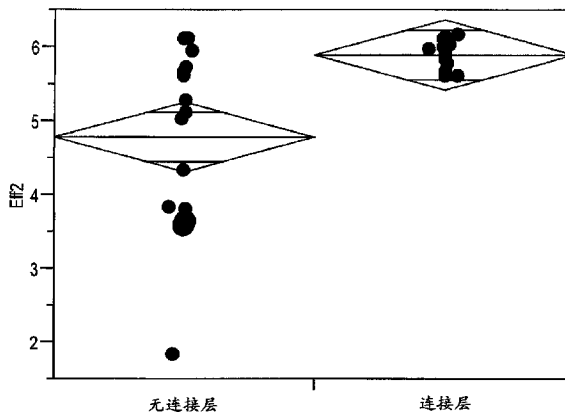
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 5 页

(54) 发明名称

整合连接层的光电活性的、基于硫属元素的薄膜结构

(57) 摘要

本发明提供了改进的含硫属元素的光伏结构及相关组成、整合了这些结构的光伏器件、制备这些结构和器件的方法以及使用这些结构和器件的方法。根据本发明的原理,通过使用含硫属元素连接层提高了 PACB 组合物的粘附性。



1. 制备含硫属元素的光吸收结构的方法,其包括以下步骤:
 - (a) 形成包含至少铜、镉和至少一种硫属元素的第一光敏薄膜 ;和
 - (b) 在所述第一薄膜上直接或间接地形成第二光敏薄膜或其前体,所述薄膜包含至少铜和镉 ;和
 - (c) 在有效地形成晶体 PACB 组合物的条件下使至少所述第一薄膜经受退火和 / 或硫属元素化处理,其中所述处理步骤发生在第二光敏薄膜或其前体形成之前、形成过程中和 / 或形成之后。
2. 制备含硫属元素的光吸收结构的方法,其包括以下步骤:

形成包含至少铜、镉和至少一种硫属元素的第一光敏薄膜或其前体,其中所述形成步骤的至少一部分在低于约 350°C 的温度下发生 ;和

在所述第一薄膜上直接或间接地形成第二光敏薄膜或其前体,其中所述第二薄膜包含至少铜和镉 ;和

在有效地将所述第一和第二薄膜中的至少一个转化成晶体 PACB 组合物的条件下,将所述第一和第二薄膜和 / 或其前体中的至少一个进行退火和 / 或硫属元素化处理。
3. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中沉积的所述第一薄膜的厚度范围为约 5nm 至约 200nm。
4. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中沉积的所述第一薄膜的厚度范围为约 10nm 至约 50nm。
5. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中沉积的所述第一薄膜还包含镓和铝中的至少一种。
6. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中沉积的所述第一薄膜中 (镉 + 镓 + 铝) 与铜的量的原子比大于 1。
7. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中沉积的所述第一薄膜包含相对于沉积的第一薄膜中的 (铜 + 镉 + 镓 + 铝) 的约 60% 至约 100% 化学计量的硫属元素。
8. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中所述第一薄膜的大部分在低于约 350°C 的一种或多种温度下沉积。
9. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中所述第一薄膜的大部分在低于约 65°C 的一种或多种温度下沉积。
10. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中步骤 (c) 发生在所述第二薄膜形成之前。
11. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中所述第一薄膜通过溅射形成。
12. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中所述第一薄膜的硫属元素包括硒和 / 或硫中的至少一种。
13. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中所述第一薄膜形成于含有至少钼的表面上。
14. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中所述第二薄膜包含铜、镉、选自硒或硫中的至少一种和任选的镓。
15. 如前述权利要求任一项所述的方法,其中沉积的所述第一薄膜包含 PACB 晶粒结构,其中基本上所有的 PACB 晶粒尺寸小于约 0.25 微米。
16. 光伏器件,包括 :

a) 衬底；

b) 在衬底上直接或间接形成的第一 PACB 区,其中所述第一 PACB 区包含铜、钨和至少一种硫属元素,且其中所述第一 PACB 区的至少主要部分包含由 XTEM 测量的小于 100nm 尺寸的晶粒和所述区的平均厚度小于约 200nm ;和

c) 在所述第一 PACB 区上直接或间接地形成的第二 PACB 区,其中所述第二 PACB 区包含铜、钨和至少一种硫属元素 ;其中所述第一区与第二区的组合厚度小于 1000nm。

17. 光伏器件,包括：

a) 衬底；

b) 在所述衬底上直接或间接地形成的第一 PACB 区,其中所述第一 PACB 区包含铜、钨和至少一种硫属元素,且其中所述第一 PACB 区的厚度小于约 200nm ;和

c) 在所述第一 PACB 区上直接或间接地形成的第二 PACB 区,其中所述第二 PACB 区包含铜、钨和至少一种硫属元素,其中所述第二 PACB 区的厚度范围为约 200nm 至约 1000nm ;且其中所述第一 PACB 区具有由 XTEM 测量的比第二 PACB 区更小的晶粒尺寸。

18. 如权利要求 17 的器件,其中所述第一和第二区的总厚度小于约 500nm。

整合连接层的光电活性的、基于硫属元素的薄膜结构

[0001] 优先权

[0002] 本非临时专利申请根据 35U. S. C. § 119(e) 要求 Gerbi 等于 2010 年 3 月 17 日提交的序列号为 61/314, 840 和题名为“基于硫属化物的材料及制备这种材料的改进方法 (CHALCOGENIDE-BASED MATERIALS AND IMPROVED METHODS OF MAKING SUCH MATERIALS)”的美国临时专利申请的优先权, 其中所述临时专利申请整体引入本文作为参考。

发明领域

[0003] 本发明涉及制备基于硫属化物的光吸收材料以及涉及引入这些材料的光伏器件。更具体地, 本发明涉及用于制造基于硫属化物的光吸收结构的方法, 其中使用具有相对细粒结构的第一含硫属元素薄膜提高整体的电子性能, 减少电缺陷, 降低整体成本和 / 或增强第二含硫属元素薄膜对下层衬底的粘附性。

[0004] 发明背景

[0005] n 型硫属化物材料和 / 或 p 型硫属化物材料都具有光电功能性 (本文中也称为光电活性、光吸收或光敏功能性)。当引入到光伏器件中时, 这些材料吸收入射光并产生电输出。因此, 这些基于硫属化物的光吸收材料在功能性光伏器件中已被用作光伏吸收区。这些组合物下文统称作光电活性的、基于硫属元素 (PACB) 组合物。

[0006] 说明性 PACB 组合物通常包括铜 (Cu)、铟 (In)、镓 (Ga) 和 / 或铝 (Al) 中的至少一种或多种的硫化物、硒化物和 / 或碲化物。硒化物和硫化物比碲化物更常见。具体的硫属化物组合物在工业上以如 CIS、CIGS、CIGSS、CIG、CIGT、CIGAT 等首字母缩写词指称以表明组合物成分。

[0007] 根据一种提出用于制造 PACB 结构的技术, 在初始阶段使用沉积方法在一个或多个层中沉积和 / 或共沉积所需的 PACB 成分以形成前体薄膜。在该阶段, 前体薄膜中可能不包含至少一部分和有时所有的硫属元素。而是, 可以在随后的加工阶段中全部或部分硫属元素通过硫属元素化 (chalcogenization) 引入到前体中。硫属元素化往往涉及硫属元素存在下前体薄膜的热处理。这种热处理不仅将硫属元素引入前体中, 而且将薄膜的晶体结构转换为更适合光敏功能性的晶形。由于硫属元素化是在所述前体至少部分形成后发生的, 工业上称这些技术为“后硫属元素化 (post-chalcogenization)”工艺。

[0008] 这种方法有很多严峻的挑战需要克服。作为一个挑战, 使前体硫属元素化倾向于引起薄膜的显著体积膨胀和 / 或前体中成分的显著扩散。这些机制可以导致降低粘附、诱导应力和 / 或引起其他问题的机械应力。此外, 作为前体硫属元素化的结果, 倾向于在邻近背面接触 (例如, 许多情况下的钼层) 的薄膜底部的大部分中形成非常大的空隙。这些大的空隙倾向于引起 PACB 层和背面接触层之间的粘附问题。电子性能和使用寿命也受到严重影响。这些大的空隙也可诱导导致分层、破裂等的机械应力。仍然非常希望找到一种方式来改进、减少或甚至消除最终 PACB 薄膜中这些空隙的总数、大小和甚至位置。还非常希望能够提高这些 PACB 薄膜的粘附特性。在卷对卷 (roll-to-roll) 工艺中, 粘附性问题变得更为关键, 特别是当使用诸如丝网印刷的技术形成如集电栅的特征时。

[0009] 作为另一个缺点,用于形成 PACB 薄膜的原料是相当昂贵的。非常希望降低这些成本。完成这一目标的一种方式是在沉积更薄的 PACB 薄膜,从而使每个器件使用更少的材料。然而,随着厚度减小,更薄的 PACB 薄膜的电特性倾向于受到严重损害且甚至失效。仍然需要找到一种方法以溅射或以其他方式形成仍将提供足够电特性的较薄的 PACB 薄膜。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明提供了改进的含硫属元素的光伏结构,以及相关的组合物、整合了这些结构的光伏器件、制备这些结构和器件的方法,和使用这些结构和器件的方法。根据本发明的原理,通过使用含硫属元素的连接层 (tie-layer) 提高了 PACB 组合物的粘附性。在本发明的典型的方法中,连接层最初是形成在衬底上,然后 PACB 组合物形成在该连接层上。

[0012] 连接层不仅提高粘附性,也提高所得到的器件的整体电性能。例如,与没有连接层的其他类似的器件相比,数据已经表明,整合了在这样的连接层上形成的 PACB 组合物的光伏电池倾向于具有较高的平均效率、较低的器件间性能变异性、在大的波长范围内更好的光吸收以及减少大尺度的缺陷。值得注意的是,连接层还允许形成更薄的、高质量的 PACB 薄膜,其在连接层缺乏时是不可能形成的。本发明的原理良好地适用于工业规模的工艺,包括卷对卷加工,其可能涉及丝网印刷以沉积器件特征或其前体,如集电栅。

[0013] 该连接层在组成上类似于 PACB 组合物,因为在许多实施方式中该连接层包含至少铜、镉和至少一种硫属元素。连接层还可以包括一种或多种其他种类的包含在 PACB 中的成分,包括但不限于镓 (Ga) 和 / 或铝 (Al) 和 / 或类似的成分。事实上,在一些实施方式中,连接层和 PACB 层的成分及任选的其比例可以基本上是相同的。然而,连接层具有有利于连接层功能性的不同形态。在一些实施方式中,这是通过在较低的温度下形成薄的连接层前体而实现的。在任选地硫属元素存在下进行热处理时,这些连接层前体倾向于被转化成包含晶粒结构平均比进一步对于电子性能进行优化的 PACB 组合物相关的晶体结构更精细的 PACB 组合物。已经观察到细粒质与增强的粘附性相关。在一些实施方式中,沉积的连接层前体组合物明显比作为后硫属元素化和 / 或后退火的结果而形成的所得连接层更少晶体性。不希望受到约束,据信至少沉积的部分连接层前体 PACB 组合物可以是无定形的。

[0014] 在一个方面,本发明涉及制备含硫属元素的光吸收结构的方法,包括以下步骤:

[0015] (a) 形成包含至少铜、镉和至少一种硫属元素的第一光敏薄膜或其前体;

[0016] (b) 在第一薄膜上直接或间接地形成第二光敏薄膜或薄膜前体,所述薄膜包含至少铜和镉;和

[0017] (c) 对所述第一和第二薄膜和 / 或其前体中的至少一个在有效地将第一和第二薄膜中的至少一个转化成晶体 PACB 组合物的条件下进行退火和 / 或硫属元素化处理。

[0018] 在另一个方面,本发明涉及制备含硫属元素的光吸收结构的方法,包括以下步骤:

[0019] a) 形成包含至少铜、镉和至少一种硫属元素的第一光敏薄膜或其前体的至少一部分,其中所述形成的至少一部分在低于约 350°C 的温度下发生;和

[0020] b) 在第一薄膜上直接或间接地形成第二光敏薄膜或其膜前体,所述薄膜包含至少铜和镉;和

[0021] c) 对所述第一和第二薄膜和 / 或其前体中的至少一个在有效地形成晶体 PACB 组合物的条件下进行退火和 / 或硫属元素化处理。

[0022] 在另一个方面,本发明涉及光伏器件,包括:

[0023] a) 衬底;

[0024] b) 在衬底上直接或间接地形成的第一 PACB 区,其中第一 PACB 区包含铜、铟和至少一种硫属元素,且其中第一 PACB 区的至少主要部分包含具有由 XTEM 测量的低于 100nm 大小的晶粒和小于约 200nm 的区平均厚度;和

[0025] c) 在第一区上直接或间接地形成的第二 PACB 区,其中所述第二区包含铜、铟和至少一种硫属元素;其中第一和第二区的组合厚度小于 1000nm。

[0026] 在另一个方面,本发明涉及光伏器件,包括:

[0027] a) 衬底;

[0028] b) 在衬底上直接或间接地形成的第一 PACB 区,其中所述第一区包含铜、铟和至少一种硫属元素,且其中所述第一区的厚度小于约 200nm;和

[0029] c) 在第一 PACB 区域上直接或间接地形成的第二 PACB 区,其中所述第二 PACB 区包含铜、铟和至少一种硫属元素,其中所述第二 PACB 区的厚度范围为约 200nm 至约 1000nm,且其中第一 PACB 区具有比第二 PACB 区更小的由 XTEM 测量的平均晶粒尺寸。

[0030] 附图简述

[0031] 图 1 是下面实施例 3 涉及的图,其显示形成有连接层的 8 个光伏 (PV) 电池 (图右侧的数据点) 和没有形成连接层的 8 个光伏 (PV) 电池 (图左侧的数据点) 的效率结果。

[0032] 图 2 是下面实施例 3 涉及的图,其显示具有连接层的最高性能电池 (曲线 1) 和没有连接层的最高性能电池 (曲线 2) 的量子效率测量结果。

[0033] 图 3 是显示具有和没有连接层的样品之间的效率比较的图。

[0034] 图 4 是比较具有 50nm 连接层的样品与具有 200nm 连接层的样品的性能的图。

[0035] 图 5 是比较具有厚度为约 450nm 的上覆 PACB 层的样本与具有厚度为约 1 微米的上覆 PACB 层的样本的图,其中两组样本具有厚度约为 50nm 的连接层。

[0036] 图 6 是比较包含超薄 PACB 层 (厚约 450nm) 和不同厚度的连接层 (50 纳米和 200 纳米) 的样本的图。

[0037] 本发明优选实施方式的详细说明

[0038] 以下描述的本发明实施方式不意图是穷尽的或将本发明限制为下面详细说明中公开的精确形式。相反,这些实施方式被选择和描述以使得本领域技术人员可以领会和了解本发明的原理和实施。本文中引用的所有专利、未决专利申请、公开的专利申请及技术文章为所有目的通过引用以其各自的全部内容引入本文。

[0039] 本发明提供了制备包含硫属元素的、光电活性结构的方法。作为概述,第一 PACB 薄膜被形成以至少部分地作为连接层来增强另一个第二 PACB 薄膜与下层衬底的粘附性。该第二 PACB 薄膜直接或间接地,优选直接地,形成在第一薄膜上。以有效地促进第一薄膜的粘附特性而不是电子特性的方式制备第一薄膜。同时,第二 PACB 薄膜以有效促进电子性能的方式沉积。与仅使用任一薄膜相比,组合使用第一和第二薄膜提供了不仅增强了粘附性而且改善了电子性能的整体 PACB 结构。考虑到第一薄膜本身相对弱的电子性能,该组合增强整体电子性能的能力是令人惊讶的。

[0040] 第一 PACB 薄膜,本文中也称为连接层,具有一定的组成,并以使得第一薄膜在靠近第一膜的主要面的广泛的衬底上形成并显示出与该衬底的优异的粘附性,同时也对在第

一膜的另一主要面上并靠近该面形成的 PACB 组合物显示出优异的粘附性的方式制备。在一些实施方式中,在包含至少钼的衬底表面上形成所述第一薄膜。在代表性的器件中,可以使用钼以形成整合到相应光伏器件中的背接触 (back contact) 的至少一部分。

[0041] 连接层提供了改进的粘附特性。虽然不希望被理论所束缚,据信改进的粘附性至少部分地是由于当使用连接层时产生的空隙特征的转换。在没有连接层时,PACB 光吸收组合物中倾向于在 PACB 层和下面的衬底表面之间的界面处形成大空隙。例如,对包括在 Mo 表面上形成的 PACB 层的 PACB 电池进行 XSEM 分析。XSEM 分析表明,在后硒化时在 PACB 吸收剂区中形成空隙,且在 PACB 材料和 Mo 之间的界面处形成很多这种空隙。相反,当使用连接层时,XSEM 分析表明类似的空隙倾向于在 PACB 层和连接层之间的界面处形成。连接层有助于将空隙移离 PACB 层和钼之间的界面。因为产生的连接层和上覆 PACB 层在组成上可以是相似的 (即使两层的形态可能不同),因此可以说该空隙基本是内化的。

[0042] 令人惊讶的是,在 PACB 组合物和连接层之间的界面处产生强粘附性,即使 PACB 组合物中的空隙在这一内部界面处形成。虽然人们可能会认为粘附问题只是从一个界面转移到另一个界面,但数据显示这种空隙转移与粘附性的显著改善相关联。内化的空隙也可以是有助于降低分流风险的因素,从而改善所获得器件的电子性能。

[0043] 不希望受理论的约束,据认为提高粘附特性的另一个因素是退火和 / 或后硫属元素化时,连接层比用于形成 PACB 组合物的 PACB 前体发生显著更小的体积膨胀。据认为,低体积膨胀至少部分地是由于一种或多种硫属元素引入到沉积的连接层中。注意,额外的硫属元素含量可通过后加工引入连接层中,例如,全部或部分连接层已经形成后进行硫属元素化处理。

[0044] 作为被认为增强粘附性的又另一因素,代表性的连接层实施方式的数据表明,在退火和 / 或后硫属元素化时,相对于针对电子性能进一步优化的 PACB 前体组合物进行后硫属元素化以形成 PACB 组合物时得到的较大的空隙,在连接层中形成较小的空隙。此外,连接层中的较小空隙也倾向于均匀地分布在连接层截面中而不是更多地集中在界面处。因此,连接层倾向于在与下面的衬底 (例如 Mo 表面) 的界面处具有显著更少的可能造成粘附问题的大尺度空隙。

[0045] 连接层组成的元素分布在退火或后硫属元素化时可以是稳定的。例如,获得的数据表明,当该层中包含适当量的硫属元素时,在连接层实施方式中的镓分布一般在退火和 / 或后硫属元素化之前和之后是相同的。

[0046] 连接层也增强所得的光伏器件的电子性能。连接层提高电子性能的能力是令人惊讶的,因为连接层本身具有差的电子特性且仅靠其本身很难作为光电活性组合物发挥功能。

[0047] 在一个实验中,对本发明连接层的使用对光伏电池效率的影响进行了研究。包含承载在连接层上的 PACB 组合物的电池与没有连接层而其它方面相同的电池进行比较。由包含铜、铟和镓的溅射前体获得这些电池中的 PACB 层。这些前体沉积时不含有硫属元素。这些前体被后硒化以形成 PACB 材料。连接层也包含铜、铟、镓和硒,但如本文中描述的通过初始沉积具有无定形 (即基本上或全部非结晶) 形态的组合物并随后结晶而形成。包含连接层的电池的平均效率为约 5.7%。此外,连接层样品的效率在约 5.5% 至约 6.3% 的相对较小的范围内。与此相反,无连接层的比较电池的平均效率只有约 4.7%。而且,没有连接

层的样品的效率均一性也较差,在低于 2%至 6.3%的范围内。总之,具有连接层的样品显示较高的平均效率和较低的效率特性变异性。

[0048] 也针对随入射光在约 250nm 至约 1400nm 波长范围内的波长变化的量子效率研究了这两种样品的光吸收特性。较高的量子效率通常表示较多的吸收。具有连接层的样品在从约 500 纳米至约 1300 纳米波长范围内显示显著更多的吸收,即使两个样品组具有相当的带隙特征。包括连接层的样品的吸收改善表明电子缺陷的减少。

[0049] 相似的效率数据也从其中 PACB 层由在后硒化以形成 PACB 组合物之前包含亚化学计量量的硫属元素的 PACB 前体获得的电池获得。这些样品中的一组包含连接层。其余样品相似但不包括连接层。虽然所有样品显示出相当的效率变异,但具有连接层的电池的平均和最大效率高得多。对于具有连接层的电池,效率在从约 3%至约 7%的范围内,平均效率约 5.5%。与此相反,无连接层的样品的效率范围从约 1%至约 4.5%,平均效率约 3.4%。

[0050] 连接层的使用也允许在连接层上形成比在没有连接层的情况下可能实现的更薄的对于电子性能进一步优化的 PACB 层。如果在根本没有连接层的情况下,从电子性能的角度来看,这种异常薄的 PACB 层的性能很差。但是,当与连接层结合使用时,这些薄 PACB 层表现出优异的电子特性。超薄 PACB 材料不仅成本上是非常经济的,而且提供的优良的吸收截面,因为文献报道,如使用 PV 器件建模通过量子效率测量的,光吸收往往发生在 PACB 薄膜顶部的 235nm 中。见 A Rockett, IEEE PVSC 33 Tutorial Notes, 2008。

[0051] 例如,常规 PACB 层通常具有至少约 1.5 微米至约 3 微米的厚度。有利的是,本发明连接层可以用于这样的相对厚或甚至更厚的 PACB 光吸收层以提高所得器件的粘附性或电子性能。然而,连接层的使用不仅在这些常规厚度体系中提高 PACB 层的电子性能,而且允许使用甚至更薄的层。在一些代表性的实施方式中,本发明的连接层上形成的 PACB 层的厚度小于 1.5 微米、优选小于 1 微米、更优选为小于 800nm、最优选小于 500nm。该厚度通常大于 100nm、更优选大于 200nm。在一些实施方式中, PACB 层的厚度是在约 200 纳米至约 1 微米的范围内,甚至在约 300nm 至约 800nm 的范围内,或甚至为约 350 纳米至约 450 纳米。

[0052] 不希望被约束,据信有助于改进的电子性能的一个因素是连接层易于沉积为薄的连续层,并在后加工后保持这样的方式。连接层薄膜的连续特性允许在连接层顶部形成薄 PACB 组合物而没有在 PACB 层中的空隙或其他间隙可能一直延伸到下面的衬底而引起分流的过度风险。在没有连接层的情况下,可能导致更多的分流,这倾向于削弱较薄 PACB 层的电子性能。

[0053] 在本发明的实施中,通过从光伏器件的活性区域获得样品的聚焦离子束 (FIB) 截面和然后通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察来测定薄膜厚度。截面应包括约 200 微米宽的活性区域。10 微米的间隔定位于 200 微米截面的中心内。该厚度指定为在跨所述 10 微米间隔一般均等分隔的 5 个独立数据点处在 10 微米间隔上进行平均的平均厚度,其中在该间隔的每个末端取两个数据点。对薄膜厚度测量值针对任何倾斜效应进行校正。

[0054] 第一薄膜理想地至少包含铜、镉和至少一种硫属元素。引入第一薄膜中的成分还可以包括一种或多种其它任意的成分。在优选实施方式中,任意的成分包括至少镓、铝或它们的组合中的一种。其他任意的成分包括钠、锂、硫、氧、它们的组合等。

[0055] 引入第一薄膜中的镉和任意的镓和 / 或铝的量可以在宽范围内变化。理想的是,薄膜中包含的镉、镓 (如有的话) 和铝 (如有的话) 的总量与薄膜中铜的量的原子比为至

少约 1.0、优选至少约 1.1、更优选为至少约 1.2。该原子比通常小于约 2.0、或甚至小于约 1.8、或甚至小于约 1.7。当该比率为 1 时，薄膜包含相对于 Cu 的化学计量量的铟、镓（如有的话）和铝（如有的话）。当该比率大于 1 时，铟、镓（如有的话）和铝（如有的话）相对于 Cu 是化学计量过量的。当该比率小于 1 时，Cu 相对于这些物质是化学计量过量的。比率大于 1 是优选的，以降低由于过量的铜引起的深电子缺陷的概率。一些或全部的铟、镓（如有的话）和铝（如有的话）可引入沉积的第一薄膜中。任选地，一部分可在薄膜成分的初始部分沉积后在后加工步骤中添加。

[0056] 包含在第一薄膜组成中的镓（如有的话）和铝（如有的话）的量可在宽范围内变化。作为一般准则，说明性的第一薄膜组成包括至少约 0、优选至少约 0.1、更优选至少约 0.6 的（镓 + 铝）/ 铟的原子比。该原子比通常小于约 10、优选小于约 5、更优选小于约 0.6。

[0057] 引入第一薄膜中的硫属元素一般包括硒、硫和 / 或碲中的一种或多种。硒和 / 或硫是更优选的。

[0058] 包含在所沉积的第一薄膜中的硫属元素的量可以在宽范围内变化。硫属元素可以是以亚化学计量、化学计量或化学计量过量的量存在。在化学计量组成中，总硫属元素含量与总金属含量（铜 + 铟 + 镓 + 铝）的原子比为 1。当该比率大于 1 时，硫属元素是化学计量过量的。当该比率小于 1 时，金属是过量的。所需的硫属元素含量的全部或一部分可以引入所沉积的第一薄膜中。任选地，额外的硫属元素含量可以在后加工阶段中引入薄膜中，如使用后硫属元素化技术。

[0059] 一般情况下，引入到所沉积的第一前体薄膜中的较大的硫属元素理想地在后处理之后导致较小的晶粒尺寸。这有利于连接层的功能性，同时也在退火或后硫属元素化时使体积膨胀和过度空隙形成最小化。例如，将接近化学计量量的硒引入还包含铜、铟和镓的第一薄膜中促进后硒化和退火（同时进行）后约 8nm 至约 50nm 范围内的较小晶粒。这种形态对于较好的电子性能来说是太微细的结构，然而精细的质地有助于提供优良的粘附性以实现连接层的目的。这种形态也增强了上覆 PACB 组合物的电子性质。与此对比，具有更合适的电子性质的 PACB 组合物通常的晶粒尺寸范围为 0.3 至约 1 微米或甚至更大。

[0060] 然而，将太多的硫属元素含量引入所沉积的第一薄膜中也造成了一些挑战。例如，当使用溅射技术以形成第一薄膜时，随着第一薄膜使用溅射技术形成时硫属元素含量的增加，靶中硫属元素耗尽的风险倾向于增大。

[0061] 针对靶耗尽问题使各因素（包括所需晶粒大小）平衡，所沉积的第一薄膜相对于（铜 + 铟 + 镓 + 铝）包含至少约 50%、更优选至少约 60% 的化学计量量的硫属元素。在许多实施方式中，所沉积的第一薄膜包括不超过约 150%、优选不超过约 100%、甚至小于约 85% 重量的这种化学计量量。在一个实施方式中，形成包含 80% 的化学计量量的硫属元素的第一薄膜是合适的。在随后的加工如后硫属元素化处理期间，可以向第一薄膜任选地添加额外的硫属元素含量。理想地，第一和第二薄膜的前体被沉积，并然后这两种薄膜在一个或多个加工步骤中同时硫属元素化和 / 或退火。

[0062] 在本发明的实施中，样品的晶粒尺寸可以由截面透射电子显微法来确定，使用标准的样品制备方法。

[0063] 理想地，所沉积的第一薄膜不是与后处理的第一薄膜一样的结晶。这可以通过如用 XRD 检测的可检测出较小的 PACB 晶粒尺寸所证实，包括指示样品中长范围秩序损失的宽

“背景”。也可以通过衍射图在 XTEM 期间测量,其中所沉积的第一薄膜以预期的 PACB 材料半径显示模糊的和扩散的“环”。这与后处理后的第一薄膜相比,其产生了清晰的衍射图案。

[0064] 本发明的第一薄膜组合物的具体实例包括以下配方

[0065] i. 铜、铟、镓、硒

[0066] ii. 铜、铟、镓、硒、硫

[0067] iii. 铜、铟、镓、硫

[0068] iv. 铜、铟、铝、硒

[0069] v. 铜、铟、铝、硒、硫

[0070] vi. 铜、铟、铝、硫

[0071] vii. 铜、铟、镓、铝、硒

[0072] viii. 铜、铟、镓、铝、硫

[0073] ix. 铜、铟、镓、铝、硒、硫

[0074] 在这些配方中,CH : (铜 + 铟 + 镓 + 铝) 的摩尔比为 1 : 2 至约 2 : 2 的范围,其中 CH 代表配方中包括的硫属元素的总量;且 (铟 + 镓 + 铝) / 铜的摩尔比范围是 1.0 至 1.8,其中镓和铝是任选的。

[0075] 在其中第一薄膜引入铜、铟、镓和硒的一个具体实施方式中,特征在于硒 / 铜原子比为 1.23 和 (镓 + 铟) / 铜为 1.12 的配方是合适的。

[0076] 可以使用多种技术或组合来形成第一薄膜。示例性的技术包括溅射、蒸发、化学气相沉积、电沉积以及这些的组合。为了工业规模的目的,与卷对卷或大面积真空加工相容的技术是优选的。

[0077] 在许多实施方式中,使用溅射技术沉积全部或一部分第一薄膜到所需的衬底上。可以使用一个或多个靶来进行溅射。如果使用多个靶,可以使用共聚焦溅射技术。靶可以是单相或多相。在一种实施模式中,示例性的靶包括 $Cu_xIn_yGa_zSe_m$, 其中 x、y、z 和 m 分别为 1、0.8、0.2、2,尽管许多其他的组成也是可能的。

[0078] 理想地,至少一部分第一薄膜前体在一种或多种通常低于沉积温度的温度下形成,所述沉积温度更适用于形成具有晶体形态的 PACB 前体,所述晶体形态可导致 PACB 组合物在后硫属元素化时具有高质量电子特性。相反,用于形成良好的连接层的沉积温度倾向于最初形成具有无定形形态的薄膜,其随后转变成具有比对于高质量电子特性进行优化的 PACB 层的更精细质地的晶粒的晶体形态,或可选地,这样的薄膜直接形成有小的晶粒。

[0079] 在许多实施方式中,在一个或多个低于约 350°C、优选低于约 200°C、更优选低于约 100°C、甚至更优选低于约 80°C 的温度下沉积至少一部分第一薄膜。在许多实施方式中,该温度是至少约 0°C、优选至少约 15°C、更优选至少约 65°C。注意在沉积过程中,溅射处理稍微加热样品。因此,原位热电偶表明当衬底不另外有意加热的情况下溅射时样品的温度为约 65°C。

[0080] 在许多实施方式中,在一个或多个小于约 50mTorr、优选小于约 10mTorr、更优选小于约 4mTorr 的溅射压力下沉积至少一部分第一薄膜。在许多实施方式中,此溅射压力至少为约 1mTorr。有利地使用在溅射系统中获得的尽可能低的溅射压力以保持溅射物质的动能,并由此形成致密的、保形的连接层薄膜。

[0081] 在沉积至少一部分第一薄膜的成分后,所述第一薄膜可以通过一种或多种其它方

式进一步加工。其它的加工（如果有的话）可以在第二薄膜形成（在下面进一步描述）之前、之后和 / 或形成过程中发生。

[0082] 作为一个选择,所述第一薄膜可以进行热处理（也称为退火）和 / 或后硫属元素化。当第一薄膜进行退火时,薄膜中晶体的大小和数量通常会增加。理想地,第一薄膜前体在第二薄膜生长、硫属元素化或退火期间进行硫属元素化和 / 或退火。

[0083] 退火可以在宽范围的条件下发生。在示例性实施方式中,在保护气氛（任选地包含硫属元素,如果后硫属元素化和退火同时进行（这是优选的））中约 400°C 至约 700°C 范围的温度下进行 10 秒至约 20 分钟时间长度的退火。

[0084] 理想地,后加工后至少第一薄膜的主要部分具有精细质地的晶体形态,其特征在于晶粒具有以平行于通常由连接层和下面的电子接触层（通常包括至少钼）的界面限定的平面测量的小于约 300nm、优选小于约 200nm、更优选小于约 100nm、甚至更优选小于约 50nm、最优选小于约 30nm 的尺寸。在许多实施方式中,该尺寸是至少约 5nm、更优选至少约 10nm、更优选至少约 20nm。在一个实施方式中,主要部分的晶粒尺寸为约 20nm 至约 30nm 的第一薄膜实施方式是合适的。我们注意到,这些颗粒在垂直于由连接层和下面的电子接触层的界面限定的平面的方向上可以具有较长的尺寸。

[0085] 主要部分是指至少 50%、优选至少约 60%、更优选至少约 80% 的薄膜。

[0086] 薄膜的晶粒尺寸特征可以通过 X- 射线衍射或截面透射电子显微术 (XTEM) 测定。

[0087] 所得到的连接层的晶体形态通常比在连接层上形成的上覆第二薄膜的所得 PACB 组合物的晶体形态更微细。尽管有这种更细的质地,据信连接层仍具有起着用于上覆 PACB 前体的高质量晶体生长的模板的作用的补充晶体性能。这些上覆前体然后可以被转化成具有增强的电子性能的光吸收组合物。

[0088] 第一薄膜可以具有宽范围的厚度。较薄的第一薄膜更优选地实现产生的器件中粘附性和整体电子性能之间的更好平衡。特别是,数据表明随着连接层的厚度减小,电池效率倾向于增加。在许多实施方式中,该厚度为至少约 5nm、优选为至少约 10nm。通常情况下,该厚度是小于约 500nm、优选小于约 200nm、更优选小于约 50nm。

[0089] 接着,在第一薄膜上形成高质量的、基于硫属化物的光吸收第二薄膜。第二薄膜可以由一层或多层形成。作为概述,光吸收膜通过理想地以至少两阶段进行的方法形成。在初始阶段,第二薄膜直接或间接地、优选直接地在第一薄膜上形成,其中所述第二薄膜包含硫属元素光吸收组合物的前体。或者,该第二层可以通过不需要后退火或后硒化的工艺如蒸发进行沉积。在这种情况下,在第二层的生长步骤期间,第一层有效地退火和硒化。

[0090] 如果第二薄膜是由前体形成,这样的前体倾向于包括相对于最终光吸收组合物中所需硫属元素量的硫属元素不足。在一些实施方式中,没有硫属元素引入以沉积的前体中。因此,在进一步的阶段中,前体经受硫属元素化处理以为第二薄膜提供所需的硫属元素含量。如果需要的话,所述薄膜还可以任选地如通过退火等进行结晶化处理以将前体转化为更理想的四方黄铜矿型晶形,增加晶粒尺寸和 / 或类似情况。结晶化（例如退火）和硫属元素化可以单独发生、以重叠 (overlapping) 方式发生地和 / 或同时发生。方便地,前体薄膜可以在存在一种或多种硫属元素的情况下进行热处理,这同时完成硫属元素化和结晶。

[0091] 本发明是多能的,且可以用于大范围的前体组合物。这些前体可以是基本上无硫属元素,直到进行后硫属元素化。另外,可以沉积包括至少一部分所需的硫属元素含量的前

体。

[0092] 在许多实施方式中,在连接层上单独地形成的第二前体薄膜具有包括以上对于第一薄膜所述的成分的组成。然而,第一和第二薄膜的成分可独立地从这些选项中选择,从而使包含在该两层中的实际成分和/或其比例可以是相同的或不同的。至少就在有利于更适用于形成光电活性材料的第二薄膜形态的条件下沉积而言,该前体第二薄膜可以与第一连接层薄膜不同。在许多实施方式中,这对应于可以被转化成 PACB 薄膜的前体,其中该 PACB 薄膜的主要部分的晶粒尺寸大于 100nm、优选大于 300nm、更优选大于约 0.5 微米、且甚至在一些实施方式中大于约 1.0 微米。与更适合于连接层的较细的晶粒质地相比,这种较大的晶粒质地更适合用于提供具有光伏活性所需的电子特性的种类。

[0093] 合适的前体薄膜和形成这种薄膜的方法的实例是众所周知的。举例来说,示例性的前体薄膜和制备前体薄膜的方法描述在 Popa 等 2010 年 12 月 21 日提交的题目为 MOISTURE RESISTANT PHOTOVOLTAIC DEVICES WITH ELASTOMERIC, POLYSILOXANE PROTECTION LAYER 的美国序列号 12/974,643;Nichols 等 2012 年 5 月 20 日提交的题目为 CHALCOGENIDE-BASED MATERIALS AND METHODS OF MAKING SUCH MATERIALS UNDER VACUUM USING POST-CHALCOGENIZATION TECHNIQUES 的美国临时专利申请序列号 61/346,515; Feist 等 2011 年 1 月 12 日提交的题目为 PHOTOVOLTAIC DEVICE WITH TRANSPARENT, CONDUCTIVE BARRIER LAYER 的美国序列号 13/005,422;Bryden 等 2010 年 10 月 26 日提交的题目为 MANUFACTURE OF N-TYPE CHALCOGENIDE COMPOSITIONS AND THEIR USES IN PHOTOVOLTAIC DEVICES 的美国序列号 12/912,205;Gerbi 等 2010 年 3 月 17 日提交的题目为 CHALCOGENIDE-BASED MATERIALS AND IMPROVED METHODS OF MAKING SUCH MATERIALS 的美国临时申请序列号 61/314,840;Elowe 等 2010 年 1 月 14 日提交的题目为 MOISTURE RESISTANT PHOTOVOLTAIC DEVICES WITH EXPOSED CONDUCTIVE GRID 的美国临时专利申请序列号 61/294,878;和 DeGroot 等 2011 年 1 月 12 日提交的题目为 MOISTURE RESISTANT PHOTOVOLTAIC DEVICES WITH IMPROVED ADHESION OF BARRIER FILM 的美国序列号 13/005,420 中。这些专利申请中的每一个以其各自的全部为所有目的在本文中引入作为参考。这样的申请以下被称作“PACB 专利文献。”

[0094] 沉积的第二前体薄膜具有宽范围的厚度。一般来说,如果整体的薄膜过薄,该层在后处理后可能是不连续的,或者可能导致最终薄膜具有低的用于捕获入射光的截面。层太厚是浪费的,因为使用了比用于有效捕获入射光所需的更多的材料。较厚的层还存在更多的载离子复合缺陷的可能性,这可能会降低电池的效率。

[0095] 平衡考虑这些因素,第二反应的后硒化和/或后退火 PACB 薄膜的示例性实施方式的厚度为至少约 200 纳米、优选至少约 300 纳米。在许多实施方式中,该厚度小于约 5 微米、优选小于约 3 微米、更优选小于约 2 微米。反应的后硒化和退火的 PACB 薄膜的异常薄的实施方式通常具有低于 1 微米以下、优选低于约 800nm、更优选低于约 600nm、甚至更优选低于约 500nm 的厚度。

[0096] 特别有利地是,连接层薄膜使得非寻常薄的 PACB 薄膜在连接层上形成而仍显示优良的电子性能。没有连接层,这样的薄 PACB 薄膜会具有差的电子性能(如果有的话)。特别地,研究了太阳能电池的效率随 PACB 吸收层厚度的变化,其中通过后硒化相应的前体形成 PACB 层。显著地,具有小于约 500nm 的平均厚度并承载在连接层上的吸收层被用来形

成具有效率范围约 2% 至约 7%，平均效率约 5.8% 的电池。这是引人注目的，因为这样的薄 PACB 吸收层在没有连接层时很可能根本不工作。另外，薄吸收层与下面的连接层的粘附性是极好的。没有连接层的情况下，PACB 吸收层与下面的常规衬底的粘附性预计将会是极差的。

[0097] 随着吸收层厚度下降，效率仅略有下降。例如，当承载在连接层上时，包含厚度为约 1 微米的 PACB 吸收层的电池表现出约 6.3% 的平均效率。值得注意的是，对于具有约 450nm 厚度的 PACB 吸收层的相当的电池，平均效率只轻微地下降至约 5.7%。当使用这种薄吸收层时保持如此高的效率水平的能力是相当令人惊讶的，因为具有这么薄的吸收层的常规结构预计表现为基本上没有效率。

[0098] 光伏电池的说明性实施方式包括其中第一和第二薄膜的组合厚度小于 1000nm、小于 800nm、小于 500nm、小于 450nm 的那些。

[0099] 理想地，第二薄膜前体进行一个或多个硫属元素化处理。硫属元素化一般是指在使第二薄膜的硫属元素含量增加的情况下，将第二薄膜前体暴露于至少一种硫属元素源。比如，如果第二薄膜前体包含亚化学计量量的硫属元素，可以进行硫属元素化以使得硫属元素含量增加至基本上处于化学计量量或甚至相对于化学计量过量。硫属元素化一般有助于将第二 PACB 前体薄膜转化为光敏黄铜矿型薄膜，使得在整个薄膜形成基本上各向同性相。

[0100] 用于硫属元素化的一种或多种硫属元素源可以包括一种或多种气体、固体、液体、凝胶及它们的组合等。示例性的硫属元素气相源包括硫化氢、硒化氢及其组合等。在一些说明性实施方式中，气体源通过从固体或液体材料的蒸发而作为蒸气产生，并以过压存在以促进硫属元素质量传递进入薄膜中。示例性的固相硫属元素源包括硫或硒及其组合等。在一些说明性实施方式中，提供含一种或多种含硫属元素物质的固体罩 (solid cap)，其与第二前体薄膜表面紧密接触以进行硫属元素化。在其他说明性实施方式中，硫属元素化可以通过将第二前体薄膜暴露在气相硫属元素源以及一个或多个固体罩中而进行。

[0101] 硫属元素化通常在足够高以在合理的时间内实现需要的硫属元素化而不会降解待处理的工件的组分的过度风险的温度下发生。在涉及硒化和 / 或硫化的示例性实施方式中，硫属元素化处理可以发生在至少约 400°C、优选至少约 450°C 的一种或多种温度下。在一些实施方式中，该温度是低于约 700°C、优选小于约 575°C。理想的是处理发生至少约 10 秒、优选为至少约 2 分钟的时间。在许多实施方式中，该时间段小于约 2 小时、优选小于约 10 分钟。可以使用额外的时间根据所需的梯度分布 (ramp profile) 向上或向下变温。通常使用的变温速度范围包括 30°C / 分钟至 350°C / 分钟或更高。可以应用硫属元素源并根据需要在这样的变温期间的任何时间去除。硫属元素供应可以随样品冷却到约 200°C 至约 400°C 时维持以帮助避免硫属元素从薄膜的近表面损失。

[0102] 可以进行任意的结晶步骤以在薄膜还不是最终所需的晶形的情况中将第二前体薄膜转化为这种晶形。例如，如果溅射发生在低于约 500°C 的温度下，可能需要结晶以将第二前体薄膜转化成所需的具有导致高电子品质的晶粒的黄铜矿型结构。另一方面，如果溅射发生在高于约 500°C 的温度下，第二前体薄膜可能已经是所需的晶形并可能不需要本身退火。即使在这种情况下，可能也希望在任何情况下进行退火以改善晶体特性。即使不需要或不希望退火，也进行硫属元素化。

[0103] 可以使用任何期望的方法进行任选的结晶步骤。在合适的温度下以合适的压力对第二薄膜前体退火合适的时间是一种方便的完成退火的方式。由于硫属元素化物已经分布在薄膜的至少一部分中,实现期望的结晶的温度和 / 或时间可能会低于如果前体无硫属元素并使用常规技术形成的情况。作为一般准则,退火可以在约 400°C 至约 650°C 的温度范围内进行约 10 秒至约 20 分钟的时间。理想的是,退火可以在合适的保护性的、非氧化的、干燥的环境如真空中发生。任选的退火步骤可以发生在随后的硫属元素化之前。或者,退火可以至少部分地或全部地在硫属元素化进行的同时发生。

[0104] 在许多实施方式中,可用于第二薄膜的所得光活性硫属化物材料优选引入至少一种 I B-III B- 硫属化物,如硒化物、硫化物、碲化物和 / 或它们的组合,其包括铜、铟、铝和 / 或镓中的至少一种。更典型的是存在铜、铟、镓、和铝中的至少两种或甚至至少三种。硫化物和 / 或硒化物是优选的。在许多实施方式中,这些材料是以多晶形存在。一些实施方式包括铜和铟的硫化物和 / 或硒化物。另外的实施方式包括铜、铟和镓的硒化物或硫化物。具体的实例包括但不限于铜铟硒化物、铜铟镓硒化物、铜镓硒化物、铜铟硫化物、铜铟镓硫化物、铜镓硒化物、硫化铜铟硒化物、硫化铜镓硒化物和硫化铜铟镓硒化物(所有这些在本文称为 PACB 材料)。这些材料以首字母缩写词如 CIS、CISS、CIGS、CIGST、CIGSAT 和 / 或 CIGSS 组合物等指称。PACB 材料也可以掺杂其他材料,如钠、锂等,以提高性能。在许多实施方式中,PACB 材料具有 p 型特征。

[0105] 根据氧(O)在元素周期表中的位置,其技术上属于硫属元素。但是,为本发明的目的,氧不被视为硫属元素,因为氧不具有其它硫属元素如硫和 / 或硒的程度的光吸收功能。即使氧不能以如硒或硫相同的程度和 / 或相同的方式促进光吸收功能,氧仍然可以引入 PACB 材料中,例如,许多硫属元素材料可以引入至少一些氧作为杂质,这对电子性能没有显著的有害影响。

[0106] 有利的,含硫属元素的光吸收材料具有优良的光吸收截面,这使得引入这些材料的光敏薄膜非常薄和柔性。在说明性实施方式中,典型的吸收区的厚度范围可以为至少约 0.8 微米、优选至少约 1 微米。在一些实施方式中,该厚度是小于约 5 微米、优选小于约 2 微米。在其它实施方式中,所讨论的连接层薄膜的独特方面产生具有 300nm 至小于 500nm 范围的吸收剂厚度的光伏电池。后处理测定的吸收剂厚度包括第一(连接)层以及第二和任何其他后续层,除非另有明确说明。

[0107] 可用于第二薄膜中的一类优选的 PACB 材料可以由下式表示



[0109] 其中,如果“a”被定义为 1,则:

[0110] “(b+c+d)/a” = 1 至 2.5, 优选 1.05 至 1.65

[0111] “b”是 0 至 2, 优选 0.8 至 1.3

[0112] “c”是 0 至 0.5, 优选 0.05 至 0.35

[0113] d 是 0 至 0.5, 优选 0.05 至 0.35, 优选 d = 0

[0114] “(w+x+y)”是 1 至 3, 优选 2 至 2.8

[0115] “w”是 0 或更大, 优选至少 1 和更优选至少 2 至 3

[0116] “x”是 0 至 3, 优选 0 至 0.5

[0117] “y”是 0 至 3, 优选 0 至 0.5

[0118] “z”是 0 至 0.5, 优选 0.005 至 0.02

[0119] 铜铟硒化物 / 硫化物和铜铟镓硒化物 / 硫化物是优选的。这种光电活性 PACB 材料的严格化学计量的说明性实例可以由下式表示

[0120] a. $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_{(2-y)}\text{S}_y$ (B)

[0121] 其中 x 为 0 至 1 和 y 为 0 至 2。如所测量的和处理的, 这类膜通常包含额外的铟、镓、硒和 / 或硫。除了前体中硫属元素含量是亚化学计量的外, 这些 PACB 材料的相应前体一般包含式 A 或 B 中指定的相同比例的成分, 包括适用于补偿后硫属元素化期间铟损失的额外的铟和 / 或镓。

[0122] 在连接层和上覆 PACB 层形成后, 额外的层和特征可被形成以构建和完成光伏器件。一般情况下, 这些层和特征可以作为单一整体层形成, 但这些也可以由一个或多个层形成。

[0123] 例如, 在 PACB 材料上可形成缓冲层。缓冲层的使用已证明增强光伏器件的电子性能。在一些实施方式中, 缓冲层通常包含具有合适带隙的 n- 型半导体材料以帮助形成 p-n 结, 或以其它方式加强邻近吸收区域和上覆的电接触之间界面的电界面。典型缓冲区的合适带隙一般是在约 1.7eV 至约 3.6eV 的范围内。缓冲区的说明性实施方式一般可以具有的厚度范围是约 5nm 至约 200nm。

[0124] 大范围的 n 型半导体材料可以用于形成缓冲区。说明性的材料包括镉、锌、铅、铟、锡以及它们的组合等中的一种或多种的硒化物、硫化物和 / 或氧化物等, 任选用包括氟、钠、它们的组合等中的一种或多种的材料掺杂。在一些说明性实施方式中, 缓冲区是包括镉和任选的至少一种其它金属如锌的硒化物和 / 或硫化物。其他说明性实施方式包括锌的硫化物和 / 或硒化物。其它的说明性实施方式可引入掺杂有如氟的材料锡氧化物。缓冲层技术还描述在 D. Hariskos 等“Buffer layers in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells and modules,” *Thin Solid Films*, 2005, 480-481, 99-109 ; C. Platzer-Bjorkman 等“Zn(O, S) Buffer Layers by Atomic Layer Deposition...” *Journal of Applied Physics*, 2006, 100, 044506 ; U. Malm 等“Determination of dominant recombination paths...” *Thin Solid Films*, 2005, 480-481, 208-212 和 Y. Kim 等“Studies on Polycrystalline ZnS thin films...” *Applied Surface Science*, 2004, 229, 105-111 中。

[0125] 可以使用的另一个层是通常在缓冲层上形成的任选的窗口层 (window layer)。在一些实施方式中, 窗口层可以有助于防止分流。在随后的在窗口区上形成透明导电层或其他导电层的沉积过程中, 窗口区也可以保护下面的光活性层。窗口区可以由大范围的材料形成, 并常常由阻抗性的透明氧化物如锌、铟、镉、锡、其组合等的氧化物形成。示例性的窗口材料是本征的氧化锌。典型的窗口区可以具有至少约 10nm 的厚度、优选至少约 50 纳米、更优选至少约 80nm。理想的是, 窗口区具有小于约 200nm、优选小于约 150nm、更优选小于约 120nm 的厚度。

[0126] 一个或多个电导体被整合到器件中用于收集由光活性结构产生的电流。可使用广泛范围的电导体。一般来说, 电导体包括在光活性结构的背侧和光入射侧上以完成所需的电回路。在代表性的实施方式中, 在背侧, 例如, 背侧电接触区上提供背侧电接触。在代表性的实施方式中的光活性结构的光入射侧, 典型的器件整合了透明导电层和集电栅。在许多实施方式中, 透明导电层通常被形成为在缓冲层或窗口层上的顶部连续活性层。透明导

电氧化物,如铟锡氧化物、锌氧化物或铝掺杂的锌氧化物等是优选的。任选地导电带也可以用来将集电栅电偶联到外部电连接上。

[0127] 光伏器件通常整合了在其上构造其它层和特征的合适的载体。这种载体可以是刚性的或柔性的,但在这些其中器件可以用来与非平坦表面组合的实施方式中理想地是柔性的。载体可以由广泛范围的材料形成。这些包括玻璃、石英、其他陶瓷材料、聚合物、金属、金属合金、金属间组合物、纸、纺织或非纺织织物及它们的组合等。在许多实施方式中,不锈钢是优选的。

[0128] 背侧电接触区提供方便的方式以将所得的器件与外部电路电偶联。背侧接触区可以由宽范围的导电材料形成,包括铜、钼、银、铝、铬、镍、钛、钽、铌、钨及其组合等中的一种或多种。在说明性实施方式中,可以使用引入钼的导电组合物。背侧电接触区也有助于将吸收区与载体隔离以最小化载体成分向吸收层中的迁移。例如,背侧电接触区可以帮助阻止不锈钢载体中的铁和镍成分向吸收区中的迁移。如果 Se 被用于形成吸收区,背侧电接触区也可以保护载体,例如保护载体免受硒的影响。

[0129] 理想的是提供保护性屏障系统。保护性屏障系统被定位在电栅上并有助于隔离和保护器件免受环境的影响,包括保护免受水降解的影响。任选地,屏障系统也可以引入弹性特征,其有助于降低由于分层应力造成对器件损伤的风险,如可能由热循环和 / 或局部应力(如由冰雹的碰撞引起的和 / 或安装期间安装者的重量或下落的工具的局部化点负载引起的)造成的。这些区域中的各区域可以是单层或可以由一个或多个层形成。

[0130] 本发明现在将参照以下说明性实施例进一步描述。

[0131] 实施例 1

[0132] 在环境温度下溅射市场来源的多相 CIGS 靶。所得的连接层有以下的组成:硒 / 铜原子比 = 1.23 ; (镓 + 铟) / 铜原子比 = 1.12 ; 铜 + 镓 + 铟 + 硒的总沉积厚度为约 200nm。然后实际的 PACB 前体沉积在连接层的顶部。可以使用多种技术形成该前体,如溅射 CIG、溅射亚硒化的 CIGS 或其他材料。

[0133] 实施例 2

[0134] 重复实施例 1 的过程,除了形成总沉积厚度约为 50nm 的连接层。

[0135] 实施例 3

[0136] 采用不锈钢箔衬底 (4mi1) 构造光伏 (PV) 器件,箔上沉积有铌和钼层。在一个衬底上,以 4×10^{-3} 毫巴压力在超纯 Ar 中,在环境温度下溅射商业来源的 CIGS 靶来沉积连接层。这种沉积的薄膜的厚度为约 200nm。然后 PACB 前体材料通过在氩中溅射 CIG 合金靶 (商业来源) 沉积在所有部件上。条件为: 4×10^{-3} 毫巴压力的超纯氩,环境温度。控制沉积厚度以使得约 800nm (平均厚度) 的 CIG 被沉积。厚硒罩在该 CIG 薄膜的顶部蒸发 (> 12 倍的以使得薄膜为化学计量的量),并且在 515°C 下膜叠层被后硒化 20 分钟。随后是干燥的硫化镉和窗口层沉积且器件被格栅化和划线。

[0137] 图 1 显示形成有连接层的 8 个光伏 (PV) 电池 (图右侧的数据点) 和没有形成连接层的 8 个光伏 (PV) 电池 (图左侧的数据点) 的效率结果。注意到连接层样品中减少的变异性导致更高的平均效率,而尽管连接层具有未针对电子性能优化的细晶粒结构,最大效率是不变的。

[0138] 图 2 显示有连接层的最高性能电池 (曲线 1) 和没有连接层的最高性能电池 (曲

线 2) 的量子效率测量结果。注意到两个电池的带隙是相同的 (交叉点的拟合)。然而, 存在显著的吸收差异, 这可能指示曲线 1 的连接层样品减少的电子缺陷。

[0139] 实施例 4

[0140] 采用不锈钢箔衬底 (4mil) 构造 PV 器件, 箔上沉积有铈和钼层。在一个衬底上, 通过以 4×10^{-3} 毫巴压力在超纯 Ar 中在环境温度下溅射商业来源的 CIGS 靶沉积连接层在钼表面上。厚度约为 200nm。然后, 通过在氩 + 硒化氢 (使得气流中 3.3% 是硒化氢) 中反应溅射 CIG 合金靶 (商业来源) 将 PACB 前体材料沉积在所有部件上。这导致具有约 30wt% 硒 (硒 / 铜原子比 ~ 1.0 ; (铟 + 镓) / 铜原子比 ~ 1.2) 的前体薄膜。溅射条件为: 4×10^{-3} 毫巴的压力, 超纯氩, 环境温度衬底。控制沉积厚度以使得平均膜厚度为 ~ 800 nm。蒸发厚硒罩 (> 12 倍的使得薄膜为化学计量的量), 并且膜叠层在 $\sim 515^\circ\text{C}$ 下后硒化 20 分钟。随后是干燥的硫化镉和窗口层沉积, 且器件进行格栅化和划线。

[0141] 没有连接层的薄膜显示非常差的粘附性。在 PACB 薄膜和背接触之间存在一层空隙。当使用连接层时, 粘附性的改善是非常明显的。在具有连接层的样品中, XTEM 分析表明现在空隙基本上移入 PACB 薄膜本身中。

[0142] 图 3 显示具有和没有连接层的样品之间的效率比较。没有连接层的样品的数据显示在左侧。具有连接层的样品的数据显示在右侧。注意, 具有连接层的样品的最高效率和平均效率是显著更高的。

[0143] 实施例 5

[0144] 使用实施例 4 中描述的技术制造 PV 器件, 除了修变条件以比较减小连接层厚度的影响和减小 PACB 层的厚度。数据见图 4、5 和 6。

[0145] 在图 4 中, 具有 50nm 连接层的样品与具有 200nm 连接层的样品的性能进行了比较。所有样品中, 覆盖连接层的 PACB 层厚度为 800nm。较薄的连接层提供更高的效率, 但所有样品的粘附性都是优良的。

[0146] 在图 5 中, 所有样品中的连接层为约 50nm 厚。具有厚度约 450nm 的上覆 PACB 层的样品与具有厚度约 1 微米的上覆 PACB 层的样品进行比较。平均来说, 较薄的 PACB 层具有仅约 0.5 点的轻微效率下降。所有样品的粘附性都是优异的。注意: 没有任何连接层时, ~ 450 nm 的最终厚度的电池可能全都显示 0% 的效率。

[0147] 在图 6 中, 比较具有不同厚度 (50nm 和 200nm) 的连接层的超薄 PACB 层 (约 450nm 厚)。较薄的连接层明显产生改善的效率性能。

[0148] 图 4 至 6 所示的数据产生下列结论:

[0149] ● 较薄连接层产生较好的效率结果。

[0150] ● 对于超薄 PACB 前体层观察到效率仅稍有下降 (0.5% 点)。

[0151] ● 对于较薄的连接层, 由于薄 PACB 前体层引起的效率下降低于较厚的连接层。

[0152] ● 当使用薄 (50 纳米) 连接层时, 300–500nm 厚的 PACB 层 (硒化和退火后测量的) 用来产生效率为 7% 的电池, 这种结果是值得注意的, 因为这样薄的 PACB 层通常预计是无功能的。

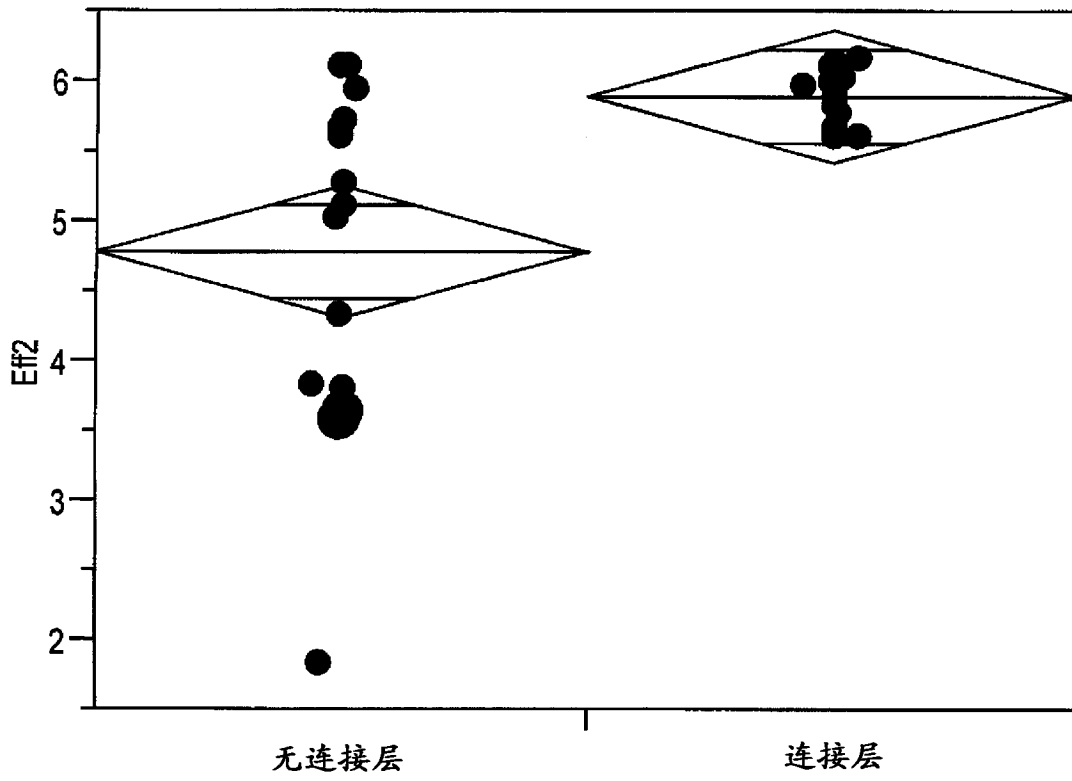


图 1

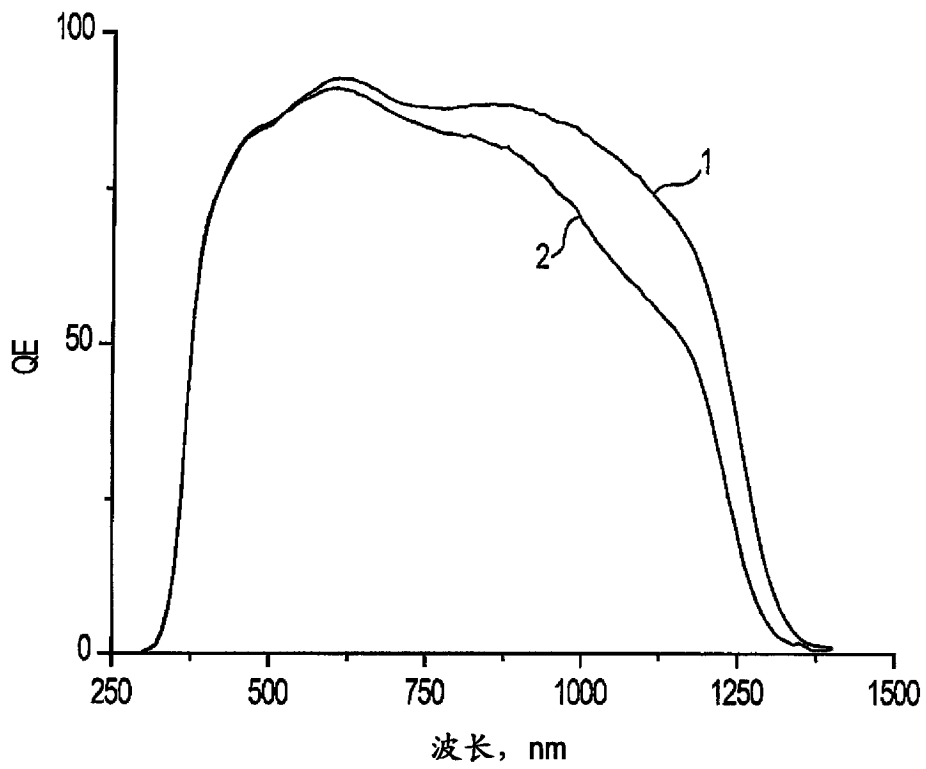


图 2

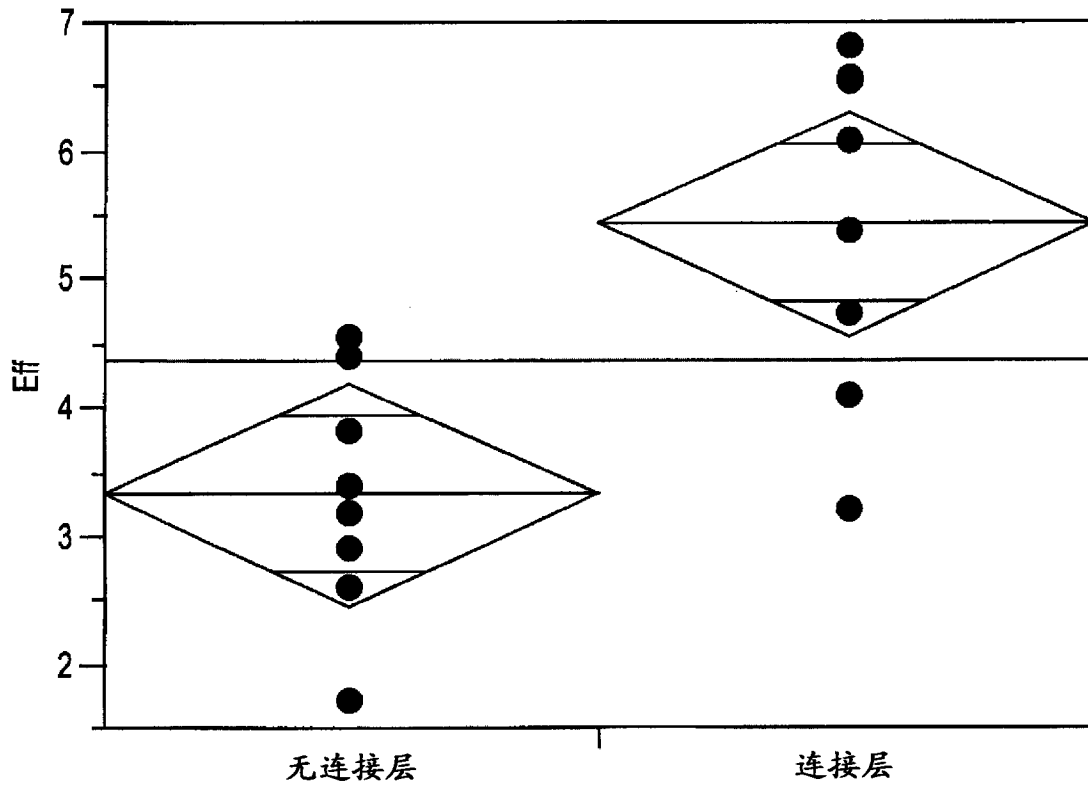


图 3

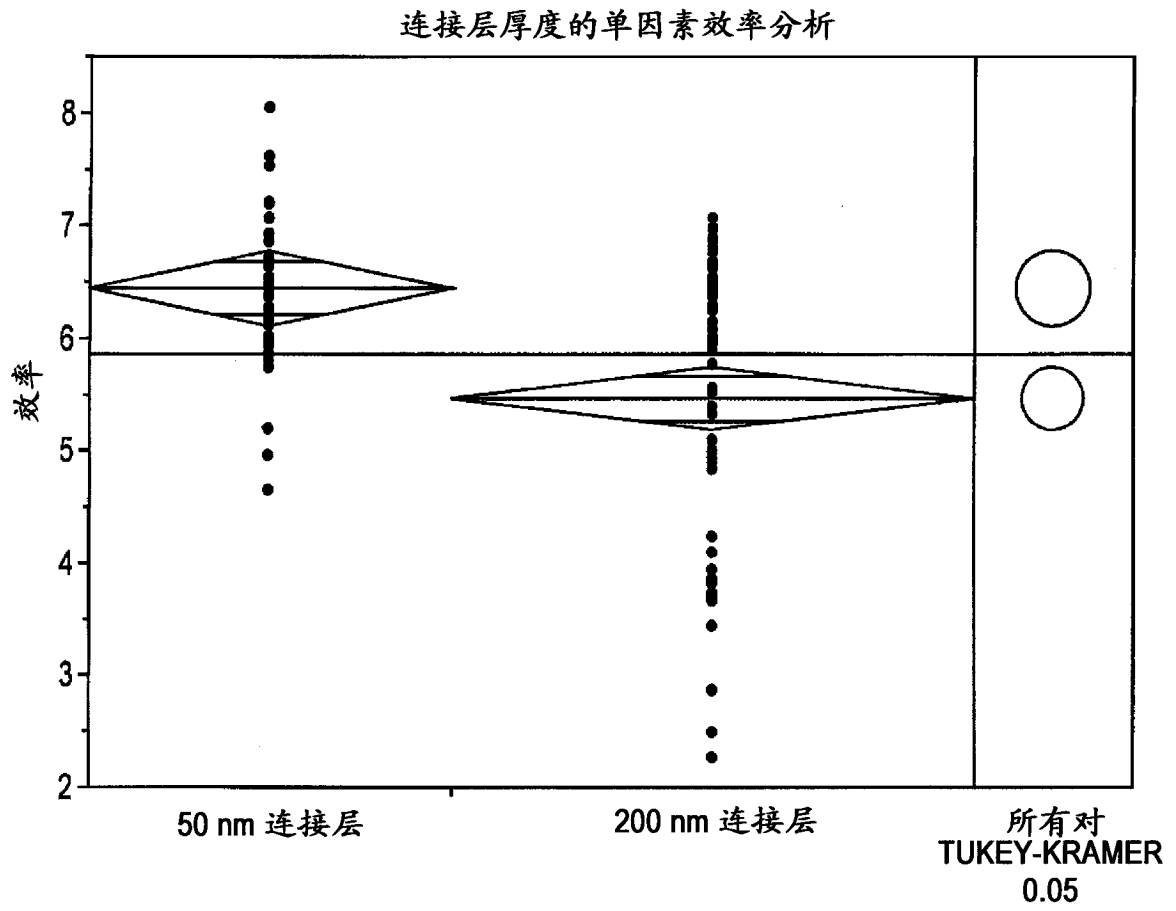


图 4

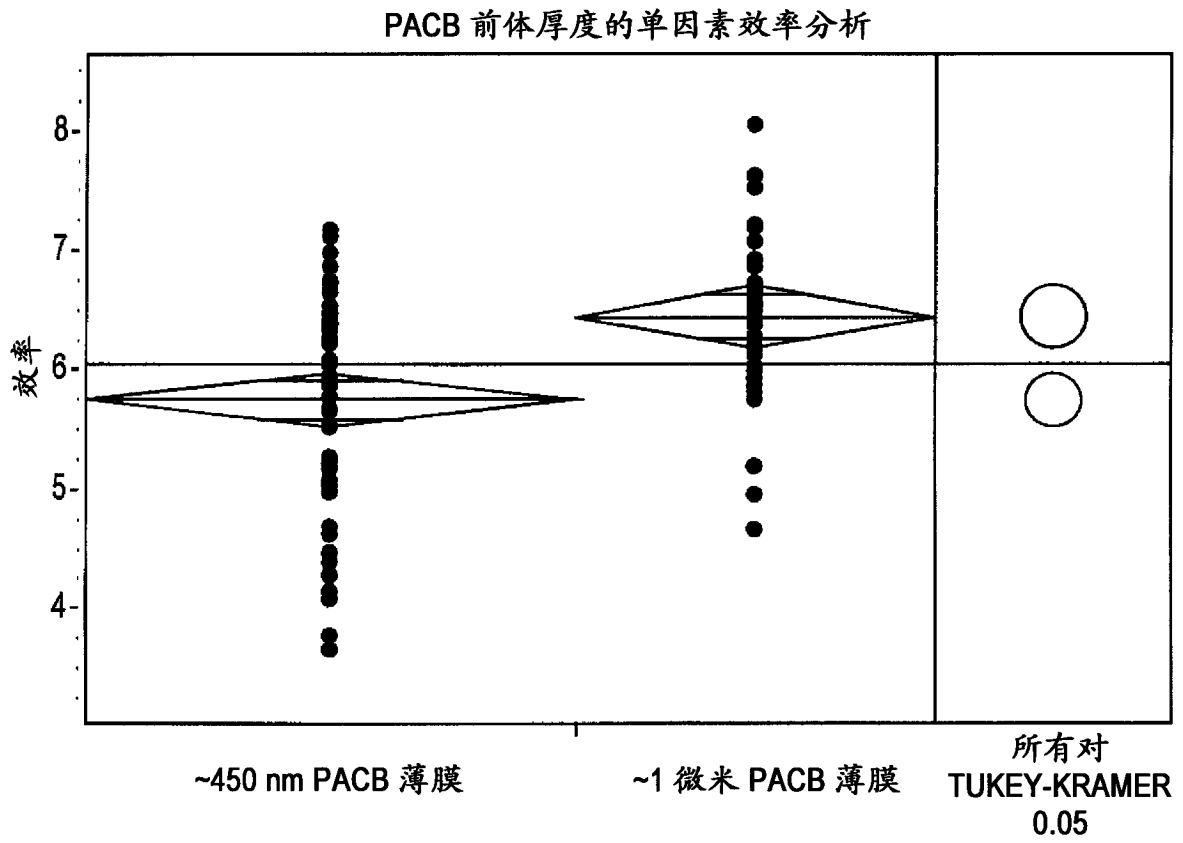


图 5

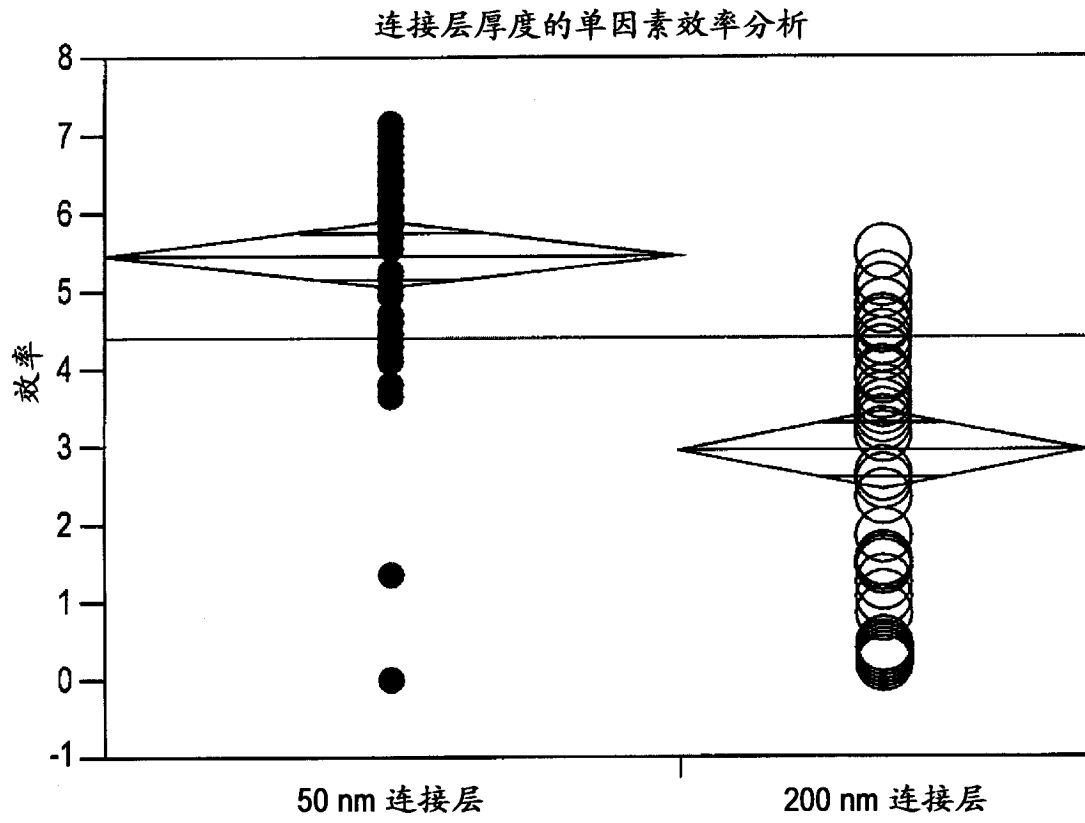


图 6