



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104380476 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201380033702.3

(22)申请日 2013.03.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104380476 A

(43)申请公布日 2015.02.25

(30)优先权数据
13/455,300 2012.04.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/032963 2013.03.19

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/162786 EN 2013.10.31

(73)专利权人 葛迪恩实业公司
地址 美国密歇根州

(72)发明人 阿列克谢·克拉斯诺夫

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

代理人 刘培培 黎艳

(51)Int.Cl.
H01L 31/0392(2006.01)
H01L 31/0749(2006.01)
H01L 31/0224(2006.01)

(56)对比文件
US 2010/0236629 A1,2010.09.23,
US 2010236629 A1,2010.09.23,
US 2007/0193623 A1,2007.08.23,
US 2004/0063320 A1,2004.04.01,
CN 1367536 A,2002.09.04,
WO 2010/141463 A1,2010.12.09,
US 5477088 A,1995.12.19,
US 2010/0059385 A1,2010.03.11,

审查员 廖艳闰

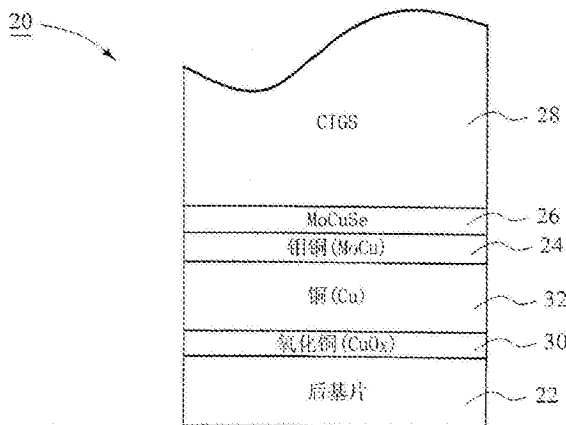
权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

用于类似铜铟亚硫酸太阳能电池的光伏器件的高反射率后接触

(57)摘要

一种类似太阳能电池的光伏器件(20),包括:类似玻璃基片的前基片(21);半导体吸收薄膜(28);后接触部,包括含有钼Mo和铜Cu合金的第一导电层(24)和选择性的含有钼或铜的第二导电层(32);类似玻璃基片的后基片(22)。其中,含有钼和铜的所述第一导电层(24)位于所述后基片(22)和所述半导体吸收薄膜(28)之间,且所述半导体吸收薄膜位于所述后接触部和所述前基片之间。



1. 一种光伏器件,包括:

前基片;

半导体吸收薄膜;

后接触部,包括含有钼和铜的导电层;和

后基片,

其中,含有钼和铜的所述导电层位于所述后基片和所述半导体吸收薄膜之间,且其中,所述半导体吸收薄膜位于所述后接触部和所述前基片之间,

其中,所述后接触部,进一步包括第二导电层,配置在所述后基片和含有钼和铜的所述导电层之间,所述第二导电层含有铜或由铜构成并包括被氧化分级的部分,其氧浓度在所述后基片附近的区域较高,并在含有钼和铜的所述导电层附近的区域较低。

2. 如权利要求1所述的光伏器件,其中,含有钼和铜的所述导电层配置在所述半导体吸收薄膜附近并与其接触。

3. 如权利要求1所述的光伏器件,其中,所述半导体吸收薄膜包含CIGS。

4. 如权利要求1所述的光伏器件,进一步包括:含有MoCuSe的过渡部分或过渡层,位于含有钼和铜的所述导电层和所述半导体吸收薄膜之间。

5. 如权利要求1所述的光伏器件,进一步包括:含有透明金属氧化物的透明导电性前电极。

6. 如权利要求1所述的光伏器件,进一步包括:介质层,位于所述后基片和含有钼和铜的所述导电层之间。

7. 如权利要求6所述的光伏器件,其中,所述介质层包括氮化硅和/或氧氮化硅。

8. 如权利要求1所述的光伏器件,其中,所述第二导电层含有钼或由钼构成。

9. 如权利要求1所述的光伏器件,其中,含有钼和铜的所述导电层,其厚度为100-600nm。

10. 如权利要求1所述的光伏器件,其中,含有钼和铜的所述导电层由钼和铜构成。

11. 如权利要求1所述的光伏器件,其中,进一步包括:含有氧化铜的应力匹配层,配置在所述后基片附近并位于所述后基片和含有铜或由铜构成的所述第二导电层之间。

12. 如权利要求1所述的光伏器件,其中,按重量,含有钼和铜的所述导电层包括:10-90%的钼和20-90%的铜。

13. 如权利要求1所述的光伏器件,其中,按重量,含有钼和铜的所述导电层包括:20-60%的钼和40-80%的铜。

14. 如权利要求1的光伏器件,其中,按重量,含有钼和铜的所述导电层包括:20-40%的钼和60-80%的铜。

15. 如权利要求1所述的光伏器件,其中,按重量,含有钼和铜的所述导电层含有的铜大于钼。

16. 如权利要求1所述的光伏器件,其中,含有钼和铜的所述导电层,其厚度为5-200nm。

17. 如权利要求1所述的光伏器件,其中,含有钼和铜的所述导电层,其厚度为30-80nm。

18. 一种用于CIGS光伏器件的后接触,所述后接触由后基片支撑并配置在含有CIGS的半导体吸收层和所述后基片之间,所述后接触包括:

反射性第一导电层,含有钼铜合金;和

第二导电层,配置在所述后基片和所述第一导电层之间,

其中所述第二导电层含有铜或由铜构成并包括被氧化分级的部分,其氧浓度在所述后基片附近的区域较高,并在含有钼和铜的所述第一导电层附近的区域较低。

19. 如权利要求18所述的后接触,其中,所述第一导电层由钼和铜构成。

20. 如权利要求18所述的后接触,其中,所述第二导电层含有钼或由钼构成。

21. 如权利要求18所述的后接触,进一步包括:含有MoCuSe的过渡部分或过渡层,位于所述第一导电层和所述半导体吸收层之间。

22. 如权利要求18所述的后接触,其中,所述第一导电层,其厚度为5-200nm。

23. 如权利要求18所述的后接触,其中,按重量,所述第一导电层包括:20-60%的钼和40-80%的铜。

24. 一种制备用于光伏器件的涂层制品的方法,包括:

提供基片;

将含有钼和铜的反射性第一导电层沉积在所述基片上,和

在所述基片和所述第一导电层之间沉积含有钼和/或铜的第二导电层,

其中所述第二导电层含有铜并包括被氧化分级的部分,其氧浓度在所述基片附近的区域较高,并在含有钼和铜的所述第一导电层附近的区域较低。

25. 如权利要求24所述的方法,其中,所述第一导电层由钼和铜构成。

26. 如权利要求24所述的方法,进一步包括:

在所述第一导电层上形成CIGS吸收层。

27. 如权利要求26所述的方法,其中,所述形成CIGS吸收层的步骤包括:

沉积含有铜的种子层;

在所述种子层上沉积镉和/或镓;和

在含有硒的气氛下将含有所述镉和/或镓的所述种子层热处理。

用于类似铜铟亚盐酸太阳能电池的光伏器件的高反射率后接触

[0001] 相关申请的交互参照

[0002] 本申请与美国专利申请号(代理人案号3691-2643,2644和2646)相关,与此同时提交,其全部内容被纳入此处作为参考。

技术领域

[0003] 本发明的实施例涉及一种光伏器件(例如,太阳能电池)、用于类似太阳能电池的光伏器件的后接触或背电极、用于类似太阳能电池的光伏器件的涂层制品、以及制备其的方法。特别是,本发明的实施例涉及一种背电极结构,包括含有钼的合金,用来形成高效率的太阳能电池。在一些例子中,背(或后)电极也可作为后反光器。根据本发明的示例性实施例,CIGS太阳能电池中通常使用的含钼的后接触被替换成具有高效反射率的层,例如含有钼铜合金。后接触包含或主要由钼铜合金构成,与由单独的钼形成的后电极相比,可提供更高效入射光反射率。通过增加反射回至光伏器件的半导体吸收层(例如CIGS吸收层)的先前丢失的光数量,增加的反射率可提高光伏器件的性能,从而减少光的浪费并提高电荷的产生。此外,根据示例性实施例的含有钼铜合金的后接触,基本上与半导体吸收薄膜(例如CIGS吸收薄膜)兼容,并且不会明显地危害光伏器件的性能。

[0004] 背景和示例性实施例概述

[0005] 本领域中许多不同类型的光伏器件被公开(例如,美国专利文献Nos.2004/0261841,2006/0180200,美国专利Nos.4335266,4611091,6784361,6288325,6631603,和6123824,其全部内容被纳入此处作为参考)。已知的示例性光伏器件包括CIGS(近似于 $\text{CuIn}_{x-1}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 和/或 $\text{CuIn}_{x-1}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)太阳能电池。CIGS薄膜为导电的半导体化合物,通常称为吸收层或光吸收层或薄膜。一般说来,从前侧(或入射光)向后的顺序,CIGS类型的光伏器件包括:类似玻璃材料的前透明盖片(基片);含有透明导电层(例如,透明的导电氧化物,类似氧化锌)的前电极;光吸收半导体薄膜(例如,CIGS);背电极或接触部;以及后基片,其材料可以是例如玻璃(或金属箔,在示例中灵活应用)。在一些情况下,在前基片和前电极之间提供粘合剂。此外,在一些情况下,光伏器件配有窗口层(例如,包括CdS、ZnS或类似等)。在已知技术中,通常光入射至光伏器件的前侧(或前基片)上,穿过前电极并由光吸收半导体薄膜(例如,CIGS)吸收从而产生光伏电力。一些设计也可利用半导体吸收层的构造分级,例如,向背电极或后接触增加Ga/(Ga+In)比率。具有构造分级的CIGS吸收层的光伏器件,可通过两次或三次沉积过程被制备。

[0006] 例如,参照图1,示出用于说明CIGS类型的光伏器件10的不同元件的原理的横断面图。电池10在结构上由后玻璃基片(或后玻璃)12支撑。后接触部由金属层构成,例如,通常将钼(Mo)14置于后玻璃基片12上。光伏器件10的第一活动区包括半导体层16,其通常是P型铜铟/镓二硒化物(CIGS)。n型化合物半导体18的薄“窗口”层通常包括硫化镉(CdS),可形成于CIGS层16上。导电性宽带隙材料层25,通常由透明导电的氧化金属形成,类似氧化锌,沉积在CdS层18上作为光伏器件10的透明前接触部。光伏器件10可进一步包括:一系列正面接

触部(未示出),例如以金属网格位于透明前接触部21上的形式来促进生成的电子的提取;和前玻璃基片21,从而被完成。较大的太阳能电池可通过划线器被分成多个或更小的电池,例如激光或机械划线器,通常为P1、P2、和P3,其允许单个的电池以串联形式被连接。

[0007] 如上所述,类似Mo的金属可作为光伏器件例如CIGS太阳能电池10的背电极(或后接触)14,来提取太阳能电池10的CIGS半导体吸收层16中所产生的正电荷。在一些例子中,Mo背电极14可被溅射沉积,例如,直流磁控溅射至CIGS太阳能电池10的后玻璃基片12上。使用Mo作为背电极14的材料具有许多优点。其中,例如对于CIGS吸收层Mo为惰性,并不会有害地干涉CIGS且基本上不改变CIGS的电性,光学性或机械性能。此外,使用Mo来制备背电极14时,Mo背电极14和CIGS薄膜16之间的界面中可形成薄的硒化钼(MoSe₂)层(未示出)。CIGS16和Mo背电极的界面中硒化过程期间形成的MoSe₂层可与CIGS吸收层欧姆(例如,非整流)接触,由此促进空穴提取使损失最小化。此外,使用溅射沉积的Mo作为后接触的另一个优点在于,其可产生一个表面形态,有利于CIGS生长,形成大颗粒尺寸的微晶,从而获得较高的载体迁移率,以及较高效率的光伏器件。

[0008] 但是,仅使用钼来作为太阳能电池10的后接触14的材料仍存在一些缺陷。在利用CIGS半导体吸收层的构造分级配置中,例如向背电极或后接触增加Ga/(Ga+In)比率,光伏器件后部中的增加的Ga浓度可导致吸收层的带隙增加,从而导致较低的入射光辐射吸收率(例如,AM 1.5光谱的太阳能光),特别是在近红外区。由于太阳能光的部分穿过吸收层没有产生电荷,该增加的带隙和相应较低的光辐射吸收率会减少光伏器件的整体效率。通常,与不完整光吸收相关的损耗会随CIGS吸收层厚度的减少而增加。

[0009] 一种用于提高整个CIGS型光伏器件的效率的示例性方法,是使最初穿过CIGS吸收层的光反射回至吸收层16和/或18,有效地循环先前未使用的失去光,通过利用荒废的光能来生成电荷。但是,单纯的钼后接触14不能较好地反射太阳能光(例如AM 1.5光谱),导致最初穿过CIGS吸收层的光不能充分地反射回至CIGS吸收层。

[0010] 根据示例性实施例,优选是,利用第一步中传播穿过CIGS吸收层的非吸收光的一部分,在第二步中将该未使用的光从后接触反射回至半导体吸收层(16和/或18),从而提供附加生成的电荷。由此,后接触的反射率更高,利用反射光来附加生成电荷的概率更高。示例性波长值的范围约为300-1200nm,其中,该波长使CIGS吸收层对AM1.5光较敏感。但是,如上所述,通常仅由Mo构成的后接触不能较好地反射太阳能光(例如,AM1.5光谱),从而导致最初穿过CIGS吸收层的光不能充分地反射回至CIGS吸收层,由此不能以上述方式有效地处理荒废的光来用于附加生成电荷。除了较低的AM1.5反射率之外,钼相对来说较昂贵并具有相对较低的溅射沉积率。

[0011] 为了实现后接触的较大反射率,可将具有高反射率的材料耦合至CIGS吸收层与其兼容,例如可以是合并至后电极中。例如,在共同未决的U.S专利申请(代理人案号3691-2643)中所公开的,题为“用于类似铜铟亚硫酸太阳能电池的光伏器件的后接触”,与此同时提交,其全部内容被纳入此处作为参考,示例性地示出在低成本的铜后接触的末端具有钼层,用来改善光伏器件成本和性能。为了使丢失的光从后接触反射回穿过CIGS吸收层,来增加反射率并提高第一次穿过CIGS吸收层时荒废的光的吸收率,可加入反射性导电材料,例如与CIGS吸收层相兼容的铜,和/或作为后接触的一部分。进一步,由于铜(Cu)来自CIGS,因此基本上对CIGS吸收层的属性不具有负面影响。此外,如U.S专利申请(上述代理人案号3691-

2643)中所公开的,铜的增加具有以下优点,较好的沉积率、低成本、以及后接触的导热性被提高。当后接触的导热性被提高时,可使高温硒化过程期间的热分布更均匀,其为用于形成CIGS吸收层的示例性方法的一部分。

[0012] 在示例性实施例中,使用含有钼和铜的合金(例如,MoCu)来形成后接触的至少一部分,与仅由钼单独构成形成对照。与仅使用钼相比,MoCu显示出在AM1.5光谱中具有更高的光反射率。另外,MoCu具有更持久性的组成,使其更合适从大面积薄膜涂层设施运输至光伏器件制造场进行组装。MoCu可用来制备导电后接触的整体或部分,例如,相邻于CIGS吸收层或配置在其附近。

[0013] 在示例性实施例中,提供具有高反射率的后接触,优选是300-1200nm的光谱区。该示例性范围内的高反射率特别优选,例如,可使用较薄的吸收层(例如,基于CIGS的半导体吸收层),其中吸收层的至少一部分具有较低的吸收率,例如,较低的衰减系数,类似在一些构造分级的CIGS配置的情况下。其中,使用较薄的吸收层,例如CIGS吸收层。薄吸收层可提供以下优点,例如较低的制造和原材料成本预算,但并不局限于此。此外,具有构造分级的CIGS吸收层的配置,例如,具有Ga/(Ga+In)分级构成的CIGS吸收层,其形成电子反射体使电子远离后接触,防止电子通过与空穴重组受到损耗,避免配置在吸收层的后部分具有增加的CIGS带隙。如上所述,该增加的带隙可能会导致较低的入射光辐射吸收率(例如,AM 1.5光谱的太阳能光),特别是在近红外区。根据在此公开的示例性实施例,提供具有高反射率的后接触(例如,包括MoCu)可有利于提高在第一次穿过吸收层时丢失的光的回收率。

[0014] 具有优秀反射属性的用于AM1.5光谱的其他材料具有一些缺陷。例如,银材料具有较高的成本。此外,当暴露在用于形成CIGS吸收层的高处理温度下时,纯银层会干涉CIGS吸收层的属性。由此,当银和硒起反应时,其光学性质和电性质会明显改变。因此,纯银后接触并不理想。如上所述,吸收层可承受高温硒化过程,例如作为CIGS形成过程的一部分。此外,在后沉积高温硒化过程期间,例如,以类似含有钼的后接触的MoSe₂的相同方式或程度,纯银后接触可能会导致银和CIGS吸收层的界面中形成Ag₂Se的缓冲层,不会提高反射光的光学性质。

[0015] 如上所述,虽然,铜为优秀的AM1.5反射体,特别是在示例性兴趣区域的近红外光谱区域内。铜的显著优势在于其为CIGS吸收层的主要成分以及不影响CIGS吸收层的光电属性。此外,如美国专利申请(代理人案号3691-2643)中所公开的,铜的添加对于沉积率、低成本和提高后接触的导热性具有优势。例如,与钼相比,通常铜比较便宜,并且比钼具有更高的导电性,并且比钼具有更高的溅射率。铜也可与钼形成耐用的合金,从而使配置可具有钼和铜两者的有利属性。应注意,MoCu合金的反射率通常随着Cu/Mo比率的变化而增大。使用MoCu合金的后接触的另一个示例性优点在于,其在较长波长和较短波长的区域中将高反射率的铜和钼相结合。在优选的示例性实施例中,Mo/Cu比率范围为20wt.%Mo/80wt.%Cu至80wt.%Mo/20wt.%Cu,且在示例中,约30wt.%Mo/70wt.%Cu。按重量,含有或主要由MoCu构成的后接触合金可包括:约10-90%的Mo,更优选是约20-80%的Mo,更优选是约20-60%的Mo,甚至更优选是约20-40%的Mo和20-90%的Cu,更优选是30-90%的Cu,更优选是40-80%的Cu,甚至更优选是60-80%的Cu,且在示例中,MoCu合金包括约30%的Mo和约70%的Cu。

[0016] 含有或主要由MoCu合金构成的后接触的另一个示例性优点是MoCu合金的导电性

比钼高,其有利于在形成CIGS吸收层的高温硒化过程期间,更均匀地横向热分布。

[0017] 在示例性实施例中,当使用配置在CIGS吸收层附近的含有MoCu合金的后接触时,可在高温CIGS硒化过程期间将MoCuSe过渡层形成在CIGS吸收层附近。根据示例性实施例,该MoCuSe过渡层可进一步提高CIGS吸收层的背反射光吸收率,因此,可提供高效率和高性能的光伏器件。

[0018] 此外,铜钼合金可具有附加的示例性优点,包括,例如,钼的存在可提高后接触的完整性,钼的存在可避免后接触和CIGS吸收层之间形成延伸的过渡区域,钼的存在有利于生成用于CIGS吸收层的大尺寸颗粒,从而载体迁移率提高并可减少电损耗,且将钼与铜结合可防止(或减少)铜过度扩散进入CIGS吸收层,从而避免由于该扩散造成的CIGS化学计算中的实质改变,但并不局限于此。

[0019] 根据在此公开的示例性实施例,可实现具有多个优点的后接触结构。例如,MoCu合金可基本上形成整个后接触,或是MoCu合金可基本上形成钼后接触的最外部分,或是MoCu合金可基本上形成铜后接触的最外部分,但并不局限于此。

[0020] 在本发明的示例性实施例中,提供光伏器件(例如,太阳能电池)包括:前基片;半导体吸收薄膜;后接触部,包括导电层,含有或主要由钼铜合金构成;后基片,其中含有或主要由钼铜合金构成的导电层位于后基片和半导体吸收薄膜之间,且其中半导体吸收薄膜位于后接触和前基片之间。

[0021] 在本发明的其他示例性实施例中,提供用于光伏器件(例如,太阳能电池)的涂层制品,包括:半导体吸收薄膜;后接触,包括第一导电层,含有或主要由钼铜合金构成;后基片,其中含有或主要由钼铜合金构成的第一导电层位于后基片和半导体吸收薄膜之间,且其中半导体吸收薄膜位于后接触和前基片之间。在进一步的示例性实施例中,可在后基片和第一导电层之间配置含有钼或铜的附加(或第二)导电层。

[0022] 关于示例性实施例,以下参照附图对上述和其他示例性实施例的优点进行说明,且相同的参照符号表示相同的元素,其中:

[0023] 附图简要说明

[0024] 图1是示出示例性的已知CIGS光伏器件的横断面图。

[0025] 图2是示出根据在此公开的示例性实施例的用于光伏器件的示例性涂层制品的横断面图,例如太阳能电池,其中,大块的后接触含有MoCu。

[0026] 图3是示出根据在此公开的示例性实施例的用于光伏器件的示例性涂层制品的横断面图,例如太阳能电池,其中大块的后接触包括Mo,以及Mo后接触的最外部分包括MoCu合金。

[0027] 图4是示出根据在此公开的示例性实施例的用于光伏器件的示例性涂层制品的横断面图,例如太阳能电池,其中大块的后接触包括Cu,以及Cu后接触的最外部分包括MoCu合金。

[0028] 图5A-5C是示出根据在此公开的示例性实施例的用于制备光伏器件的涂层制品的示例性方法的流程图,例如太阳能电池。

[0029] 示例性实施例的具体说明

[0030] 以下,对在此公开的示例性实施例进行详细说明,相同参照符号中的特定特征表示相同的元素。

[0031] 光伏器件,例如太阳能电池,将太阳能(或其他光)辐射转化成可用的电能源。能源转化通常作为光生伏打效应的结果而存在。光辐射(例如,太阳能光)冲击到光伏器件上并被半导体材料(例如,含有一个或多个半导体层的半导体薄膜,例如CIGS)的活动区吸收,有时称为吸收层或薄膜,在活动区中产生电子空穴对。该电子和空穴可通过光伏器件中的电场接合被分离。电子和空穴的分离导致电流和电压的产生。在示例性实施例中,电子流向具n型导电率的半导体材料的区域,且空穴流向具p型导电率的半导体的区域。电流可流动穿过将n型区域连接至p型区域(或反之亦然)的外电路,作为冲击光能继续在光伏器件中产生电子空穴对。

[0032] 在此公开的示例性实施例中,吸收薄膜或吸收层中,可包括CIGS(近似于 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)。在此公开并说明的示例性实施例中,提供用于CIGS光伏(例如,太阳能电池)器件的后部不透明物和/或反射电极24(选择性地也可以是一个或多个26、29、30、和/或32),通过磁控溅射沉积钼铜合金(MoCu)被配置。根据在此公开说明的示例性实施例,反射性后接触24(选择性地也可以是一个或多个26、29、30、和/或32)包括由MoCu合金构成的至少一部分和/或层24(也可以是26)。在示例性实施例中,该反射性后接触的含有MoCu的部分24,其厚度可约为5-800nm,但并不局限于此。

[0033] 在此参照附图对示例性实施例进行具体说明,根据在此公开的示例性实施例可实现多个具优势的后接触配置。例如,MoCu合金(24和/或26)可用来基本形成整个后接触(参照图2),此外,MoCu合金也可形成含有钼的接触(参照图3)的最外部分(例如相邻于CIGS层或其附近),或是MoCu合金也可形成含有铜的后接触(参照图4)的最外部分。

[0034] 此外,根据在此公开并说明的示例性实施例,在使用铜来形成大块的后接触的示例性实施例中,含氧化铜(CuO_x)的附加压力匹配或粘附层30可配置在Cu层和后玻璃基片之间。由于金属铜通常不能较好地粘附于玻璃,因此,配置在后玻璃基片22附近并位于后玻璃基片22和Cu层32之间的 CuO_x 层30被用来在Cu和后玻璃基片之间形成紧密连接。在示例性实施例中 CuO_x 层30可以是化学计算的,或是亚化学计算的。含 CuO_x 的压力匹配或粘附层可从氩气和氧气($\text{Ar}+\text{O}_2$)气氛中的金属铜目标通过反应溅射被沉积,其中氧分压约为0.3-0.6Torr,但并不仅局限于此。由此, CuO_x 匹配/粘附层的厚度为,例如,优选是3-50nm。其他可使用的将Cu匹配/粘附至后玻璃基片的替换物可包括,例如,较薄的(例如,~1-10nm)基于钛(Ti)或铬(Cr)的层,但并不仅局限于此。可选地,导电的铜层可以是氧化分级的铜层,且邻近后玻璃基片的部分具有较大的氧化反应,从而具有较大氧浓度的该部分可提供氧化铜压力匹配层的压力匹配函数。应理解,在包括氧化分级导电层的示例性实施例中,分级不必是连续的,且可以是不连续的。通过提供压力匹配/粘附层或氧化分级的Cu层,可提高Cu层对于后玻璃基片的粘附性。

[0035] 参照图2,示出根据示例性实施例的具有反射性后接触结构的CIGS光伏器件20的横断面图,该后接触结构主要由MoCu构成。例如,光伏器件(例如,太阳能电池)在结构上可由后基片22支撑,在一些示例性的灵活应用中该后基片可包括钠钙硅玻璃或金属箔,但并不局限于此。含有MoCu的后接触24(或是26)可沉积/形成在后基片22上。在示例性实施例中,用于沉积MoCu层24的优选方法,例如可使用直流磁控光束溅射钼铜(MoCu)合金。含有MoCu的层24的厚度范围,优选是约5-800nm。进一步,图2中的MoCu层24的厚度范围,优选是约100-600nm,其更优选是150-300nm,或优选是约为200nm。在本发明的示例性实施例中,含

有MoCu的层24可掺杂其他材料,不需要仅以Mo和Cu单纯地被制备。

[0036] 继续参照图2,器件20的活动或吸收区域被形成在后接触的MoCu层24的上面或上方,优选是包括:半导体薄膜28,含有铜铟镓硒化物 and/或p型CIGS层(近似于 $CuIn_{x-1}Ga_xSe_2$)。该CIGS薄膜28,可通过共蒸发、溅射、电镀或其他合适的方法被沉积,但并不局限于此,用于形成CIGS的示例性方法可包括:提供含有种子层的层,种子层上沉积有Cu(通过如上所述的溅射、电镀或其他合适的沉积技术),CIGS吸收层的其他成分,例如,铟和/或镓被沉积在Cu层上,并在硒气氛中以高温与Cu反应,从而形成CIGS半导体吸收层28。该CIGS吸收层28可包括构造分级的CIGS半导体吸收层,例如,向背电极或后接触增加Ga/(Ga+In)比率,但并不局限于此。在该配置中,光伏器件的后部中Ga浓度增加时可引起吸收层的带隙增加,从而导致较低的入射光辐射吸收率(例如,AM 1.5光谱的太阳能光)。特别是在近红外区。该增加的带隙和相应较低的光辐射吸收率会减少光伏器件的整体效率。通常,与不完整光吸收相关的损耗会随CIGS吸收层厚度的减少而增加。

[0037] 但是如上所述,提供反射性后接触,至少部分包括MoCu(例如种子层24),从而使后接触具有更高的反射率。如上所述,优选是,利用第一步中传播穿过CIGS吸收层28的非吸收光的一部分,在第二步中将该未使用的光从后接触反射回至CIGS,从而提供附加生成的电荷。由此,后接触的反射率更高,利用反射光来附加生成电荷的概率更高。示例性波长值的范围约为300-1200nm,其中,该波长使CIGS吸收层对AM1.5光较敏感。提供至少部分包括MoCu的反射性后接触24(也可以是26)可使后接触具有更高的反射率,由此通过将丢失或荒废的光从后接触反射回穿过CIGS吸收层,可提高第一次穿过CIGS吸收层时荒废的光的吸收率。

[0038] 将铜作为后接触24(也可以是26)的一部分,其优点在于可进一步提高光伏器件20的性能。例如,铜可与CIGS吸收器28相兼容,并可被引入或作为后接触的一部分,例如基本上含有MoCu的后接触。由于铜来自CIGS因此含有MoCu的后接触24基本上对CIGS吸收层的属性不具有负面影响。

[0039] 应注意,在用于形成CIGS吸收层28的高温硒化过程期间,MoCu层24和CIGS吸收层28之间的界面中可形成含有MoCuSe的薄层26。该含有MoCuSe的过渡层26可作为离散层或底下MoCu层24的硒化部分,在高温硒化过程期间被形成,来用于制备CIGS,并被发现可进一步提高CIGS吸收层28的背反射光吸收率。

[0040] 高吸收性CIGS型光伏器件中使用的高反射性接触的 optical 优势在于CIGS吸收层的厚度为800nm以下。进一步计算MoCu层24和CIGS吸收层28之间的MoCuSe过渡层26可促使光从后接触的MoCu部分耦合至CIGS吸收层28中。

[0041] 在任何实施例的光伏器件中,可选择性地将介质层(例如,包括氮化硅和/或氮氧化硅)直接配置在后基片22上,并位于该后基片和MoCu层24之间。

[0042] 一般说来,钼铜合金提供了进一步的优势。例如,后接触中钼的存在可提供完整的接触并可避免在后接触和CIGS吸收层之间形成延伸的过渡区域。钼铜合金所提供的另一个示例性优点在于,钼的存在有利于生成用于CIGS吸收层的大尺寸颗粒,从而载体迁移率提高并可减少电损耗。进一步,示例性优点在于,由于将铜与钼结合可防止铜过度扩散进入CIGS吸收层,从而可保持预期的CIGS化学计算。

[0043] 在此,MoCu合金的反射率通常随Cu/Mo比率的增加而增大。使用MoCu合金的后接触

的另一个示例性优点在于,其在较长波长和较短波长的区域中将高反射率的铜和钼相结合。在优选的示例性实施例中,Mo/Cu比率范围为20wt.%Mo/80wt.%Cu至80wt.%Mo/20wt.%Cu,且更优选是约30wt.%Mo/70wt.%Cu。MoCu合金的后接触的另一个示例性优点在于,MoCu合金的导电性比钼高,其有利于在高温硒化过程期间,更均匀地横向热分布。

[0044] 根据图2的优选实施例,不仅可制备图2中所示出的层,还可提供其他未示出的层。例如,增透膜(未示出)可配置在前基片(未示出)的入射光侧,进一步可在前基片和前电极之间配置电极或介质层。图2-4实施例中,前透明导电电极25和前(或入射光侧)透明基片21与图1中所述的前透明导电电极25和前透明基片21相同。

[0045] 现参照图3,示出另一个示例性实施例。如上所述的由包含MoCu的后接触所提供的优点,也可通过图3所述的示例性实施例被提供。在图3所述的示例性实施例中,后接触包括附加的反射性导电层29(即,除了MoCu层24、26之外),其导电材料基本上包括或主要由Mo₂₉构成。仍旧参照图3,大块的后接触包括或主要由Mo₂₉构成,进一步包括MoCu层24,位于Mo层29之上。优选是,将MoCu层24配置在Mo层29的最外部分,相邻或接近于CIGS吸收层28。根据示例性实施例,优选是,后接触的Mo部分29的厚度范围约为5-300nm。与上述图2中所述的示例性实施例一样,在用于形成CIGS吸收层28的高温硒化过程期间,可形成含有MoCuSe的过渡层26。

[0046] 以下参照图4对另一个示例性实施例进行说明。在该示例性实施例中,图3中示出的Mo层29被替换成含有铜或主要由铜(Cu)构成的层32。如上述的含有MoCu的后接触所提供的优点,也可通过图4的示例性实施例被提供。在图4所示的示例性实施例中,后接触包括:含有铜或主要由铜构成的层32和配置在铜层32上的MoCu层24。优选是,MoCu层24配置在铜层32的最外部分相邻于CIGS吸收层28或其附近。根据该示例性实施例,优选是,后接触的铜部分32的厚度范围约为5-300nm。如同图2中所述的示例性实施例,MoCuSe过渡层26的层可在用于形成CIGS吸收层28的高温硒化过程期间被形成。

[0047] 根据进一步的示例性实施例,优选是提供附加层,来提高在此公开的光伏器件的性能特征。参照图4,可提供器件20,例如具有附加的匹配/粘附层30包括氧化铜(CuO_x) 30。如上所述,可将含有CuO_x的压力匹配或粘附层30配置在Cu层32和后基片22之间。由于金属铜通常不能较好地与玻璃粘合,优选是提供CuO_x层30,例如配置在后基片22的附近,并位于后基片22和Cu层32之间,用于在Cu层32和玻璃后基片22之间形成紧密连接。在示例性实施例中,CuO_x层30可以是化学计算的,或亚化学计算的。含CuO_x的压力匹配或粘附层可从氩气和氧气(Ar+O₂)气氛中的金属铜目标通过反应溅射被沉积,其中氧分压约为0.3-0.6mTorr,但并不仅限于此。由此,CuO_x匹配/粘附层30的厚度为,例如,优选是3-50nm。其他可使用的将Cu匹配/粘附至后玻璃基片的替换物可包括,例如,较薄的(例如,~1-10nm)基于钛(Ti)或铬(Cr)的层,但并不仅限于此。可选地,导电的铜层32可以是氧化分级的铜层,且邻近后玻璃基片22的部分具有较大的氧化反应,从而具有较大氧浓度的该部分可提供氧化铜压力匹配层30的压力匹配函数。应理解,在包括氧化分级导电层的示例性实施例中,分级不必是连续的,且可以是不连续的。通过提供压力匹配/粘附层或氧化分级的Cu层,可提高Cu层32对于后玻璃基片的粘附性。

[0048] 如参照图2和图3所说明的示例性实施例,应注意,在用于形成CIGS吸收层28的高温硒化过程期间,含有MoCuSe的薄层可形成于后接触的含MoCu部分和CIGS吸收层28之间的

界面上。该MoCuSe过渡层26被发现可进一步提高CIGS吸收层28的背反射光吸收率。

[0049] 进一步的示例性金属可以是具有Mo的合金，来取代上述的后接触结构的MoCu部分中的Cu。例如，类似钽(Ta)和铌(Nb)的其他金属，其不会干涉CIGS吸收层，并可用来形成具有Mo的合金来取代图2-4中本发明的示例性实施例中的Cu或是添加。但是上述金属(例如，Ta和Nb)具有类似于Mo的一些缺陷，例如，材料成本较高，溅射沉积率较低，以及与Cu相比，不能作为较好的AM1.5反射体，因此不具有Cu的优势。

[0050] 根据在此公开的示例性实施例，提出一种用于制备光伏器件或用于光伏器件的涂层制品的示例性方法，例如太阳能电池，在此，参照图5A-5C，对图2-4中说明的器件进行说明，但并不局限于此。参照图5A，在步骤S1中，可提供后基片22，例如包括钠钙硅玻璃，但并不局限于此，来作为用于光伏器件的涂层制品的基片，例如太阳能电池。在步骤S5中，优选是通过直流磁控溅射将含有MoCu层的后接触结构沉积在后基片22上。根据示例性实施例，含有MoCu层24的后接触可包括：MoCuSe过渡层26，其通过用于形成CIGS的硒大气过程的热处理步骤S6c形成在MoCu层24上。根据类似图2中所述的示例性实施例，优选是，MoCu层24的厚度范围约为5-800nm，更优选是100-600nm，甚至更优选是150-300nm，其中示例性厚度约为200nm。此外，图2-5中的MoCu层24的优选示例性实施例中，层24可包括或主要由MoCu构成，按重量，约10-90%的Mo，更优选是20-80%的Mo，且更优选是20-60%的Mo，甚至更优选是20-40%的Mo，以及20-90%的Cu，更优选是30-90%的Cu，且更优选是40-80%的Cu，甚至更优选是60-80%的Cu，示例性MoCu合金可包括约30%的Mo和70%的Cu。如上所述，含有MoCu层24的后接触结构36被沉积在玻璃基片22之后，器件20的活动或吸收区域28被沉积在后接触结构的MoCu层24上。如上所述，根据示例性实施例，活动或吸收区域28优选是包括：半导体层28，含有铜铟镓硒化物和/或p型CIGS层(近似于 $CuIn_{x-1}Ga_xSe_2$)。该CIGS层28可在步骤S6中被形成，例如，在步骤S6a中，通过共蒸发、溅射、电镀或其他合适的沉积技术，来沉积含有Cu的“种子层”。在步骤S6b中，CIGS吸收层28的其他成分，例如，铟和/或镓被沉积在Cu层上，并在步骤S6c中以高温与Cu反应，例如硒大气中约550°C的高温下，从而形成步骤S6中的CIGS半导体吸收层28。应注意，在步骤S6中，作为用于形成CIGS的高温硒化过程的结果，CIGS吸收层28和MoCu后接触24之间可形成MoCuSe过渡层26。所述的步骤可进一步形成用于光伏器件(例如，太阳能电池)的涂层制品，并执行进一步的过程步骤来完成器件20。例如，沉积CIGS吸收层28后，湿沉积硫化镉(CdS)窗口层。此外，将宽带隙材料，类似ZnO和n型导电性掺铝氧化锌的双层，配置在CdS窗口上。然后，器件20以一系列正面接触部的形式被完成，例如金属网格(未示图)位于ZnO/ZnO:Al接触层上，以及前玻璃基片包括钠钙硅玻璃。

[0051] 图5B是根据在此公开的进一步的示例性实施例，制备用于光伏器件的涂层制品的附加的步骤的示图，例如图3中所述的示例性涂层制品。除了上述图5A中的步骤之外，可执行进一步的步骤来实现其他示例性实施例。例如，在S1步骤中提供后玻璃基片之后，可在步骤S2和S5中分别配置包括主要由Mo构成的层29和主要由MoCu构成的层24的多层后接触结构。根据示例性实施例，在步骤S1提供后基片22之后，在步骤S2中，将含有或主要由Mo构成的层29沉积后基片22上。在优选的示例中，通过直流磁控溅射来沉积含有或主要由Mo构成的层29。在沉积Mo层29之后，在步骤S5中，将含有或主要由MoCu构成的层24沉积在Mo层29上。根据图3所述的示例性实施例MoCu层24的厚度范围，优选地是约1-300nm，更优选是5-200nm，甚至更优选是30-80nm，其中示例性厚度约为50nm。在示例性实施例中，Mo层29比图3

实施例中的MoCu层24厚。当含有Mo层29和MoCu层24的后接触结构被沉积在玻璃基片22上之后,如上所述,器件20的活动或吸收区域28被沉积在后接触结构的MoCu层24上。如上所述,根据实施例,活动或吸收区域28优选是包括:含有铜铟联硒化物或P型CIGS(近似 $\text{CuIn}_{x-1}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)的半导体层28。CIGS层28可在步骤S6中被形成,例如,在步骤S6a中,通过共蒸发、溅射、电镀或其他合适的沉积技术,来沉积含有Cu的“种子层”。在步骤S6b中,CIGS吸收层28的其他成分,例如,铟和/或镓被沉积在Cu层上,并在步骤S6c中以高温与Cu反应,例如硒大气中约550°C,从而形成步骤S6中的CIGS半导体吸收层28。应注意,在步骤S6中,作为用于形成CIGS的高温硒化过程的结果,CIGS吸收层28和MoCu后接触24之间可形成MoCuSe过渡层26。

[0052] 图5C是根据在此公开的进一步的示例性实施例,制备用于光伏器件的涂层制品的附加的步骤的示图,例如图4中所述的示例性涂层制品。例如,在S1步骤中提供后玻璃基片之后,可在步骤S4和S5中分别配置包括主要由Cu构成的层32(例如,图4中所示的Cu层来替换图3和5B中的Mo层)和主要由MoCu构成的层24的多层后接触结构。根据示例性实施例,在步骤S1提供后基片22之后,在步骤S4中,将含有或主要由Cu构成的层32沉积后基片22上。在优选的示例中,通过直流磁控溅射来沉积含有或主要由Cu构成的层32。Cu层32的厚度范围可与上述的Mo层29相同。在沉积Cu层32之后,在步骤S5中,将含有或主要由MoCu构成的层24沉积在Cu层32上。根据图4所述的示例性实施例,MoCu层24的厚度范围,优选地是约1-300nm,更优选是5-200nm,甚至更优选是30-80nm,其中示例性厚度约为50nm。当含有Cu层32和MoCu层24的后接触结构被沉积在玻璃基片22上之后,如上所述,器件20的活动或吸收区域28被沉积在后接触结构的MoCu层24上。如上所述,根据实施例,活动或吸收区域28优选是包括:含有铜铟联硒化物或P型CIGS层(近似 $\text{CuIn}_{x-1}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)的半导体层28。CIGS层28可在步骤S6中被形成,例如,在步骤S6a中,通过共蒸发、溅射、电镀或其他合适的沉积技术,来沉积含有Cu的“种子层”。在步骤S6b中,CIGS吸收层28的其他成分,例如,铟和/或镓被沉积在Cu层上,并在步骤S6c中以高温与Cu反应,例如硒大气中约550°C,从而形成步骤S6中的CIGS半导体吸收层28。应注意,在步骤S6中,作为用于形成CIGS的高温硒化过程的结果,CIGS吸收层28和MoCu后接触24之间可形成MoCuSe过渡层26。

[0053] 另外,在示例性实施例中,如图4所述的实施例,由于铜通常不能较好地与玻璃粘合,因此,在步骤S3中,可选择性地沉积 CuO_x 层30,用来在多层后接触结构的后玻璃基片22和Cu层32之间形成紧密连接。根据示例性实施例,压力匹配或粘附层30可从氩气和氧气($\text{Ar}+\text{O}_2$)气氛中的金属铜目标通过反应溅射被沉积,其中氧分压约为0.3-0.6mTorr,但并不仅限于此。由此, CuO_x 匹配/粘附层30的厚度为,例如,优选是~1-60nm,更优选是3-50nm。其他可使用的将Cu匹配/粘附至后玻璃基片的替换物可包括,例如,较薄的(例如,~1-10nm)基于钛(Ti)或铬(Cr)的层,但并不仅限于此。在将匹配/粘附层30沉积到后玻璃基片22上之后,可如上所述,在步骤S4中,将含有Cu层32的多层后接触的一部分沉积在匹配/粘附层30上。

[0054] 如上所述,在此公开和说明的示例性实施例中,反射性后接触的含有MoCu的部分厚度范围为5-800nm。在示例性实施例中,反射性后接触的含有MoCu的部分厚度范围,优选是100-600nm,且更优选是5-200nm,进一步优选是200nm或50nm。此外,根据在此公开和说明的示例性实施例,反射性后接触的含有MoCu的部分,其组成优选是20wt.%Mo/80wt.%Cu至80wt.%Mo/20wt.%Cu,也就是说,反射性后接触的含有MoCu的部分的Mo含量为20-80%,且

该部分的Cu含量也可以是20-80%。在另一个示例性实施例中,反射性后接触的含有MoCu的部分,其组成优选是30wt.%Mo/70wt.%Cu。Mo层的厚度范围可为5-300nm,且Cu层的厚度范围可为20-200nm。在示例性实施中,MoCu层24可被氧化分级或不氧化分级(其中,氧含量较高的部分靠近基片22),并可选择性地掺杂其他材料。在根据图2的另一个实施例中,MoCu层24可以是(i)金属的;(ii)大部分金属的;(iii)氧化分级的;和/或(iv)由金属层部分和含氧层部分制备,其中含氧层部分靠近基片22。

[0055] 在本发明的实施例中,提供一种光伏器件,包括:前基片;半导体吸收薄膜;后接触部,包括含有钼和铜的导电层;和后基片,其中,含有钼和铜的所述导电层位于所述后基片和所述半导体吸收薄膜之间,且其中,所述半导体吸收薄膜位于所述后接触部和所述前基片之间。

[0056] 如前段落中的光伏器件,其中,含有钼和铜的所述导电层可配置在所述半导体吸收薄膜附近并与其接触。

[0057] 如前两个段落中任何一项的光伏器件,其中,所述半导体吸收薄膜可包含CIGS。

[0058] 如前三个段落中任何一项的光伏器件,可进一步包括:含有MoCuSe的过渡部分或过渡层,位于所述导电层和所述半导体吸收薄膜之间。

[0059] 如前四个段落中任何一项的光伏器件,可进一步包括:含有透明金属氧化物的透明导电性前电极。

[0060] 如前段落中的光伏器件,其中,所述透明的前电极可掺杂n型导电金属,和/或所述透明的前电极可包括:含有ZnO和掺杂有n型导电Al的双层。

[0061] 如前六个段落中任何一项的光伏器件,其中,所述后接触部,可进一步包括第二导电层,配置在所述后基片和含有钼和铜的所述导电层之间。

[0062] 如前段落中的光伏器件,其中,所述第二导电层,可含有或主要由钼或铜构成。

[0063] 如前八个段落中任何一项的光伏器件,其中,含有钼和铜的所述导电层,其厚度为100-600nm。

[0064] 如前九个段落中任何一项的光伏器件,其中,所述导电层,主要由钼和铜构成。

[0065] 如前段落中的光伏器件,可进一步包括:含有氧化铜的应力匹配层,配置在所述后基片附近并位于所述后基片和主要由铜构成的所述第二导电层之间。

[0066] 如前十一个段落中任何一项的光伏器件,其中,所述导电层可包括:10-90%的钼,更优选是20-80%的钼,更优选是20-60%的钼,甚至更优选是20-40%的钼;以及20-90%的铜,更优选是30-90%的铜,更优选是40-80%的铜,甚至更优选是60-80%的铜,示例性MoCu合金包括约30%的钼和70%的铜。在示例性实施例中,按重量,所述导电层含有的铜大于钼。

[0067] 如前十二个段落中任何一项的光伏器件,其中,含有钼和铜的所述导电层,其厚度可为5-200nm,更优选是30-80nm。

[0068] 如前十三个段落中任何一项的光伏器件,进一步包括:介质层(例如,包括氮化硅和/或氧氮化硅),可位于所述后基片和含有钼和铜的所述导电层之间。

[0069] 如上所述,本发明虽然参照多个示例性实施例对用于光伏器件的涂层制品及制备其的方法进行了说明,但是应理解,本发明并不局限于所述实施例,本领域的普通技术人员可进行各种修改和变形,修改将由后附的权利要求范围定义。

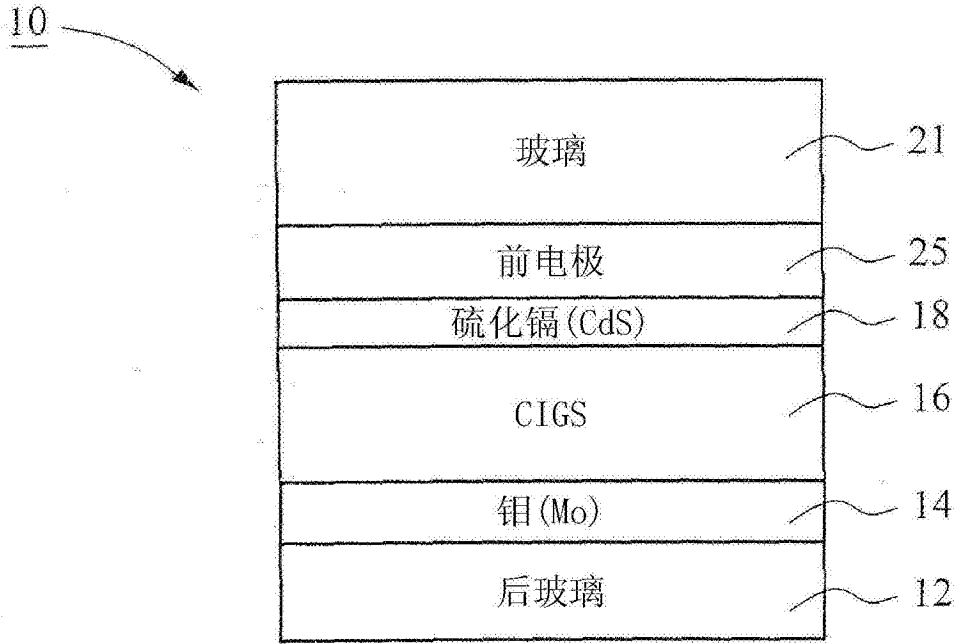


图1

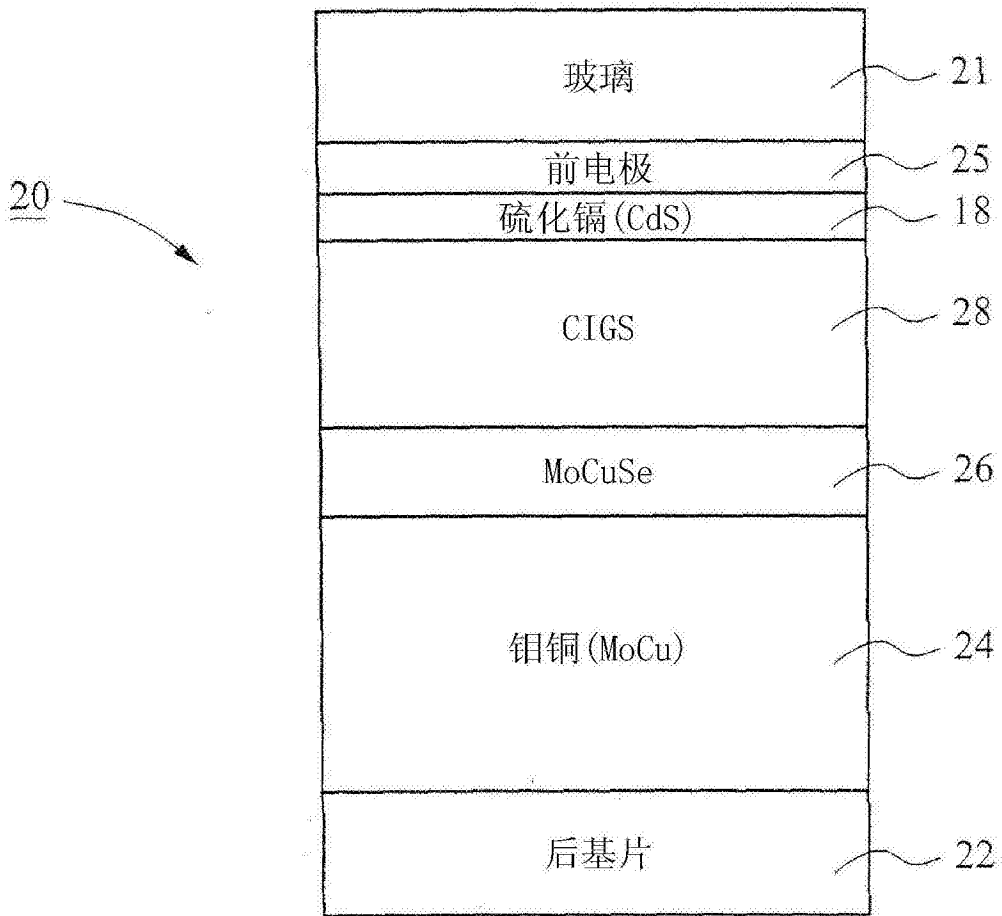


图2

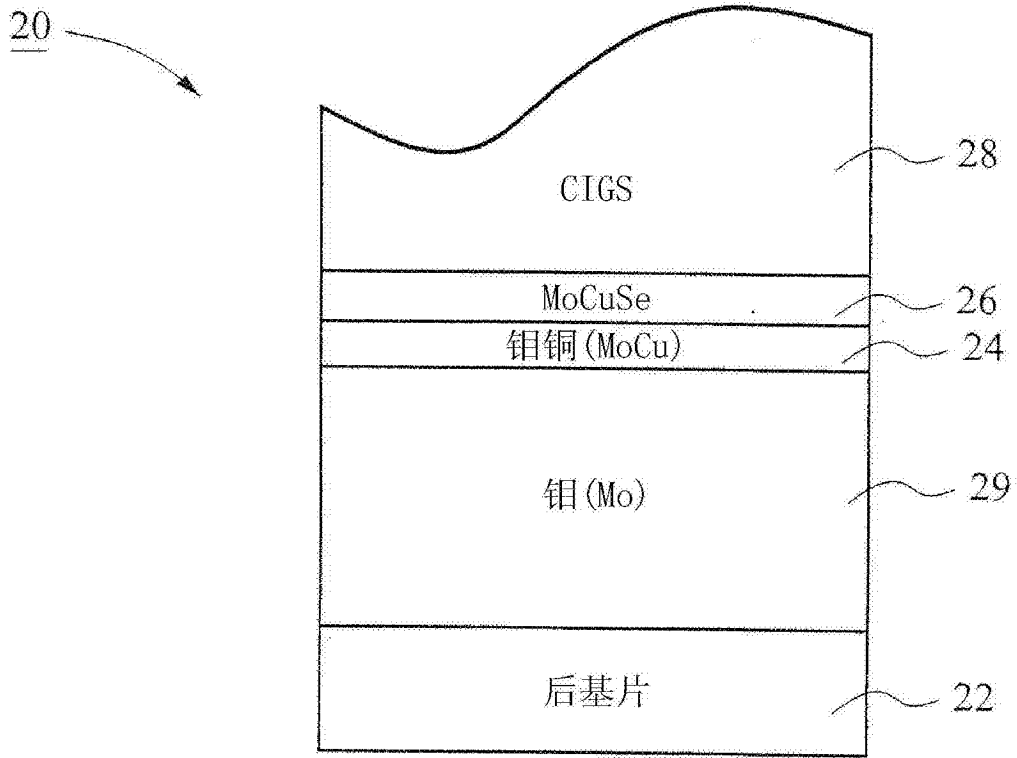


图3

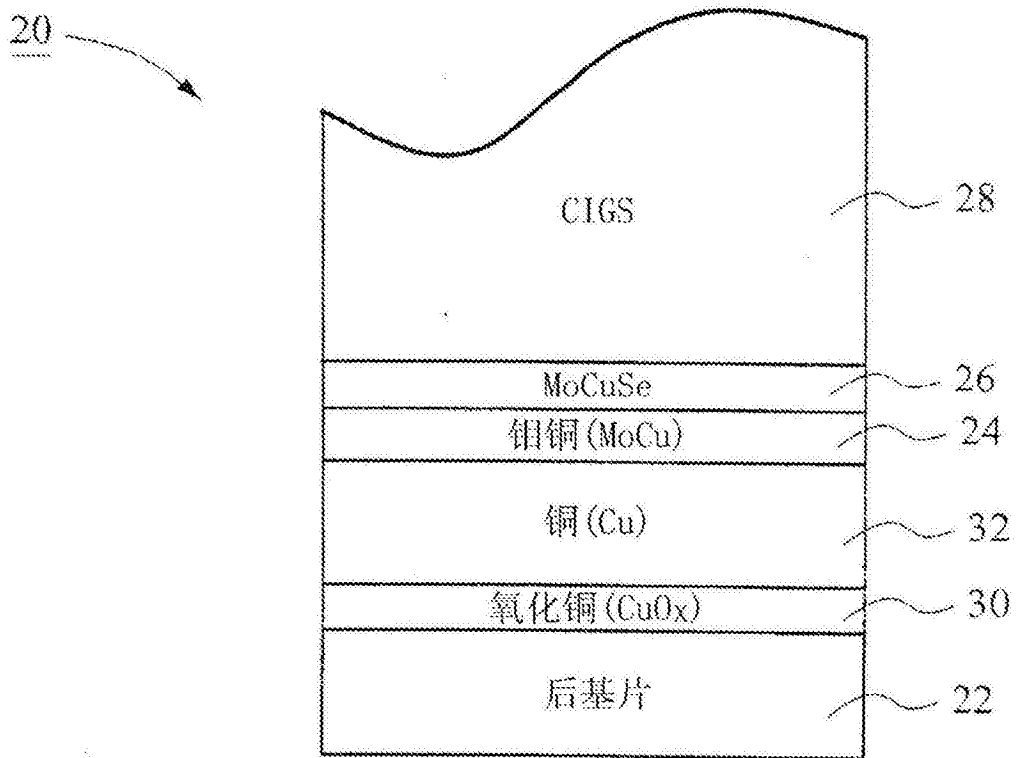


图4

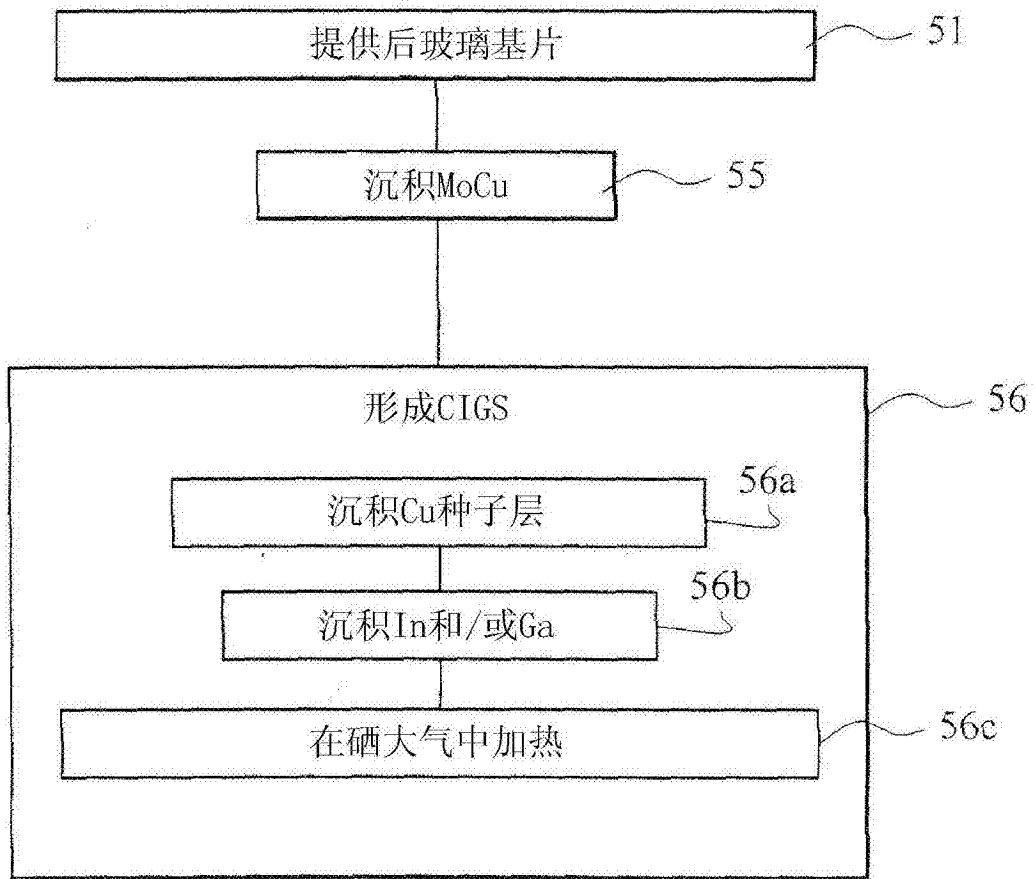


图5A

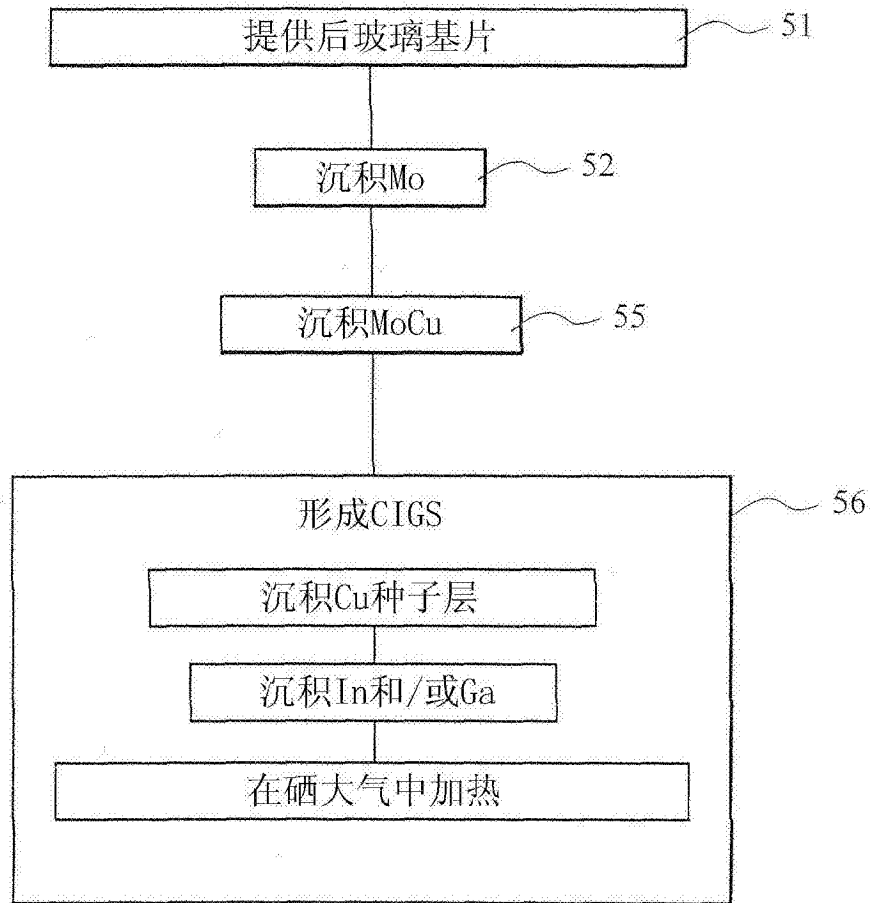


图5B

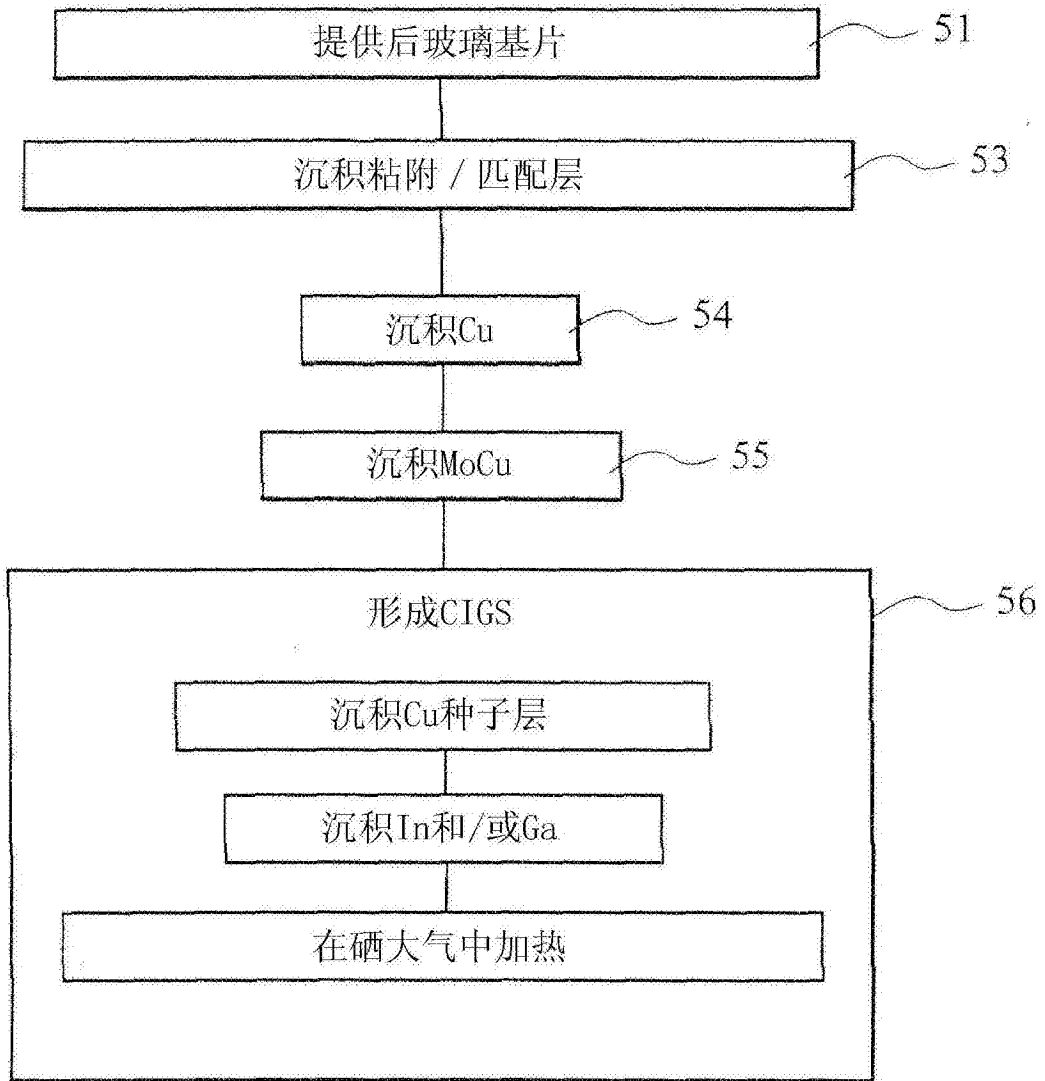


图5C