



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107112374 B

(45)授权公告日 2020.10.16

(21)申请号 201580072252.8

(22)申请日 2015.02.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107112374 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(30)优先权数据
14/531425 2014.11.03 US
14/602340 2015.01.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.07.03

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/015387 2015.02.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/073022 EN 2016.05.12

(73)专利权人 第一阳光公司
地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 D.达姆加诺维奇 M.格勒克勒
廖峰 A.罗斯 毛聘 B.米利伦

G.摩尔 R.鲍威尔 K.林
A.罗格林 J.特里维迪 赵志波

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 徐晶 杨思捷

(51)Int.Cl.
H01L 31/0224(2006.01)
H01L 31/0296(2006.01)
H01L 31/073(2012.01)
H01L 31/18(2006.01)
H01L 31/20(2006.01)

(56)对比文件
CN 103222032 A,2013.07.24
CN 103222032 A,2013.07.24
US 2009/0235986 A1,2009.09.24
US 2008/0110498 A1,2008.05.15
US 2014/0273334 A1,2014.09.18
US 2008/0223430 A1,2008.09.18

审查员 邢磊

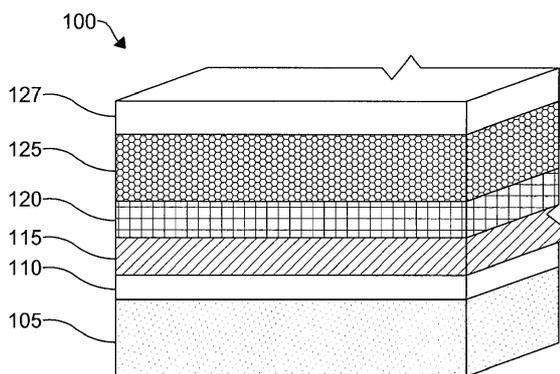
权利要求书3页 说明书12页 附图8页

(54)发明名称

光伏装置及制造方法

(57)摘要

光伏装置包括衬底结构和至少一个含Se层,例如CdSeTe层。制造所述光伏装置的方法包括通过溅射、蒸发沉积、CVD、化学浴沉积工艺和蒸气传输沉积工艺中的至少一种在衬底上形成CdSeTe层。所述方法还可包括控制所述含Se层的厚度范围。



1. 一种光伏装置,包括:
衬底;
在所述衬底上形成的TCO层;
背接触,其中所述背接触由ZnTe、CdZnTe、ZnTe:Cu中之一以及包括ZnTe层和CdZnTe层的双层形成;和
在所述TCO层和所述背接触之间形成的吸收剂层,其中
所述吸收剂层是p型吸收剂层,
所述吸收剂层是由变化量的镉、硒和碲构成的CdSeTe层以形成CdSe_xTe_{1-x}化合物,
x在1至40原子%的范围内,以及通过比较在给定量化合物中硒原子数和碲原子数与给定量中的硒和碲原子的总和来确定化合物以原子%表示的组成比,
所述吸收剂层具有在其中形成的Se浓度梯度,和
邻近所述TCO层的Se浓度高于邻近所述背接触的Se浓度。
2. 根据权利要求1所述的光伏装置,还包括在所述TCO层和所述吸收剂层之间形成的窗口层。
3. 根据权利要求2所述的光伏装置,其中所述窗口层是CdS和CdSSe中之一。
4. 根据权利要求1所述的光伏装置,还包括在所述背接触上形成的背金属电极。
5. 根据权利要求4所述的光伏装置,其中所述背金属电极包括MoN_x层。
6. 根据权利要求5所述的光伏装置,其中所述背金属电极还包括在铬层和所述MoN_x层之间形成的铝层。
7. 根据权利要求4所述的光伏装置,还包括在所述背金属电极和所述背接触之间形成的由铜形成的界面层。
8. 根据权利要求1所述的光伏装置,其中x为0.01至0.25。
9. 根据权利要求1所述的光伏装置,其中所述TCO层由SnO_x形成。
10. 根据权利要求1所述的光伏装置,其中所述TCO层由邻近所述衬底的SnO_x层、在所述SnO_x层上形成的SiO₂层、在所述SiO₂层上形成的SnO₂:F层以及在所述SnO₂:F层与所述吸收剂层之间形成的SnO₂层形成。
11. 根据权利要求1所述的光伏装置,还包括在所述TCO层和所述吸收剂层之间形成的缓冲层。
12. 一种光伏装置,包括:
衬底;
在所述衬底上形成的TCO层;
背接触,其中所述背接触由ZnTe、CdZnTe、ZnTe:Cu中之一以及包括ZnTe层和CdZnTe层的双层形成;和
在所述背接触上且在所述TCO层和所述背接触之间形成的CdSeTe吸收剂层,所述CdSeTe层是由变化量的镉、硒和碲构成以形成CdSe_xTe_{1-x}化合物,
x在1至40原子%的范围内,以及通过比较在给定量化合物中硒原子数和碲原子数与给定量中的硒和碲原子的总和来确定化合物以原子%表示的组成比,
其中邻近所述TCO层的所述CdSeTe吸收剂层的Se浓度高于邻近所述背接触的所述CdSeTe吸收剂层的Se浓度,并且

其中所述CdSeTe吸收剂层是p型吸收剂层。

13. 根据权利要求12所述的光伏装置,包括在所述背接触上形成的 MoN_x 背金属电极。

14. 根据权利要求12所述的光伏装置,其中所述CdSeTe吸收剂层由其间布置有CdSeTe层的CdSe层和CdTe层互混。

15. 一种形成光伏装置的方法,包括以下步骤:

在衬底上沉积TCO层;

在所述TCO层上沉积吸收剂层,所述吸收剂层由镉、硒和碲构成以形成 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 化合物,

其中 x 在1至40原子%的范围内,以及通过比较在给定量化合物中硒原子数和碲原子数与给定量中的硒和碲原子的总和来确定化合物以原子%表示的组成比,且

所述吸收剂层是p型吸收剂层,

所述吸收剂层具有在其中形成的Se浓度梯度;和

在所述吸收剂层上沉积背接触,其中所述背接触由ZnTe、CdZnTe、ZnTe:Cu中之一以及包括ZnTe层和CdZnTe层的双层形成并且其中邻近所述TCO层的所述吸收剂层的Se浓度高于邻近所述背接触的所述吸收剂层的Se浓度。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述吸收剂层的 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 化合物通过邻近所述TCO层沉积CdSe层、邻近所述CdSe层沉积CdTe层和使所述CdSe层和所述CdTe层退火以形成所述 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 化合物来形成。

17. 根据权利要求16所述的方法,还包括在所述退火步骤之前在所述CdTe层和所述背接触之间沉积第二CdTe层的步骤。

18. 根据权利要求15所述的方法,其中所述吸收剂层由布置在邻近所述TCO层沉积的CdSe层和沉积在所述CdSeTe层和所述背接触之间的CdTe层之间的CdSeTe层形成。

19. 根据权利要求18所述的方法,还包括使所述CdSe层、所述CdSeTe层和所述CdTe层退火的步骤。

20. 根据权利要求15所述的方法,其中所述吸收剂层通过将CdSe材料和CdTe材料共蒸发到所述TCO层上的步骤来形成。

21. 根据权利要求15所述的方法,其中所述吸收剂层由邻近所述TCO层的第一CdSe层、第二CdSe层、在第一CdSe层和第二CdSe层之间形成的CdSeTe层以及在第二CdSe层和背接触之间形成的CdTe层形成。

22. 根据权利要求19所述的方法,还包括使所述吸收剂层退火的步骤。

23. 根据权利要求15所述的方法,还包括在沉积所述背接触之前用酸清洁所述吸收剂层的步骤。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中所述酸是草酸。

25. 根据权利要求23所述的方法,其中所述酸是盐酸。

26. 根据权利要求25所述的方法,还包括在所述清洁步骤之后用铜掺杂所述吸收剂层的步骤。

27. 根据权利要求23所述的方法,其中所述酸是盐酸和铜的混合物并且所述吸收剂层在所述清洁步骤期间用铜掺杂。

28. 根据权利要求15所述的方法,还包括在所述吸收剂层和所述背接触之间沉积铜界

面层的步骤。

29. 根据权利要求11所述的光伏装置,其中所述缓冲层包括氧化锌镁。
30. 根据权利要求1所述的光伏装置,其中所述TCO层包括氧化铟锡。
31. 根据权利要求1所述的光伏装置,其中所述TCO层包括锡酸镉。
32. 根据权利要求1所述的光伏装置,其中邻近所述TCO层的吸收剂层的Se在5%和30%之间的范围内。
33. 根据权利要求1所述的光伏装置,其中所述光伏装置不包括窗口层。

光伏装置及制造方法

技术领域

[0001] 概括地讲,所公开的实施方案涉及光伏装置。

背景技术

[0002] 光伏结构通过使用表现出光伏效应的半导体材料将光转换成直流电而产生电能。在暴露于光时光伏效应产生电能,因为光子(能量包)被吸收在半导体内以将电子激发到较高的能态,留下空的状态(“空穴”)。因此,这些激发的电子和空穴能够在材料内自由地传导和移动。

[0003] 光伏结构的基本单元(通常称为电池)仅可产生小规模电能。因此,可将多个电池电连接以集聚在称为模块或面板的更大的集成装置内的多个电池中产生的总电能。光伏模块还可包括保护性背层和密封剂材料以保护所含电池免受环境因素的破坏。可以将多个光伏模块或面板组装在一起以产生光伏系统或阵列,该光伏系统或阵列能够产生高达与其它类型的公用工程规模发电厂相当水平的显著的电能。除了光伏模块之外,公用工程规模的阵列还将包括安装结构、包括逆变器的电气设备、变压器和其它控制系统。考虑到各种级别的装置(从单个电池到包含多个模块的公用工程规模阵列),光伏效应的所有这样的实施方式(implementation)可以包含一个或多个光伏结构以完成能量转换。

[0004] 为了由太阳光产生能量,光伏结构或装置的活性面积通常包括两个不同区域的双层,一个在另一个之上,并且各自包含一种或多种材料,其中每种材料还可以包含添加的杂质。结果是,光伏装置中的一个区域是n型,具有过量的带负电荷的电子,而另一个是p型,具有过量的带正电荷的空穴。这些区域中的n型区域通常称为窗口层,这些区域中的p型区域通常称为吸收剂层。当这两个区域彼此邻接时,形成p-n结。窗口层优选尽可能薄,以便允许大量的光到达吸收剂层,但是也需要吸收剂层足够厚以保持稳健的p-n结。

[0005] 当光子在p-n结附近产生自由电子和空穴(统称为电荷载流子)时,该结的内部电场使得电子朝向该结的n侧移动而空穴朝向p侧移动,从而产生电荷电位。电连接到窗口层的前接触和电连接到吸收剂层的背接触可以提供该电荷电位可流动通过以成为电流的通道。电子可以经由外部电流路径或电路流回p侧。

[0006] 在材料内移动的同时,由于存在重组中心例如点缺陷或结构缺陷(包括晶界和材料界面),产生的移动的电子和空穴可能重组。这减少了可用于在装置内产生电流的电荷载流子的总数和整体转化效率。在这种情况下,效率是指与入射在装置上的光子的等价能量相比由PV装置产生的电能或能量。

[0007] 光伏结构的制造通常包括通过可包括蒸气传输沉积、原子层沉积、化学浴沉积、溅射、闭合空间升华或产生所需材料的任何其它合适方法的方法依次地形成多个功能层。一旦形成层,可能需要通过随后的激活过程来改变该层的物理特性。例如,激活步骤可以包括钝化,钝化是晶粒结构的缺陷修复,并且还可包括退火。晶粒中的瑕疵或缺陷破坏了层中的周期性结构,并且可能产生高电阻或电流损失的区域。

[0008] 激活过程可以通过将化学掺杂剂作为浴溶液、喷雾或蒸气引入半导体双层来完成

结构缺陷或点缺陷的钝化。随后在升高的温度下在化学掺杂剂存在下将该层退火提供晶粒生长并使掺杂剂结合到该层中。较大的晶粒尺寸降低了该层的电阻率,使电荷载流子更有效地流动。化学掺杂剂的结合也可以使双层的区域更为n型或更为p型,并且能够产生更高量的移动的电荷载流子。这些中的每一个通过增加装置能够产生的最大电压并减少不需要的重组来提高效率。

[0009] 在上述激活过程中,对于具体层的退火温度、化学浴组成和浸泡时间的概括性参数取决于该层的材料,并且可能对光伏结构中存在的其它层具有不利影响。例如,在吸收剂层的激活步骤期间,高温退火可能导致窗口层熔合到吸收剂层中并与吸收剂层互混,这可能导致窗口层具有不均匀的厚度或变得不连续,这降低了装置性能。可能期望在激活步骤中使用更化学有效的掺杂溶液、较高的退火温度或更长的退火持续时间来更积极地(aggressively)处理吸收剂层,因为这将增加通过激活步骤赋予吸收剂层上的益处。然而,在激活步骤期间使用更积极的工艺条件会导致更多的熔合,因此使窗口层进一步变劣或破坏,这降低了装置性能。或者,所述TCO可以执行n型层的功能。在这种情况下,退火约束是由TCO与吸收剂的界面处可能增加重组的膜缺陷强加的。

[0010] 这个问题不能通过简单地增加窗口层的初始厚度,使得如果在激活步骤期间一些材料被熔掉,仍有足够材料来保持良好的接合来解决。这种明显的补救办法导致其它问题,因为窗口层将吸收一些光子,并且在激活步骤之后具有较厚的窗口层减少了在吸收剂层处收集的光子的可用光。通常,可能期望具有非常薄的窗口层以提供向吸收剂层的更好的光透射。形成非常薄的窗口但允许积极退火的一种方法是插入合金层以阻止相互扩散。一个实例是使用CdS/CdS_xTe_{1-x}/CdTe结构。在这种情况下,三元合金层减小了S浓度梯度并因此阻止相互扩散通量。

[0011] 双层半导体叠层,例如具有CdSe/CdTe层的那些,需要相互扩散以形成所需组成合金来增加红外光子吸收。最佳的最终Se分布可能不能由来自起始双层结构的相互扩散最好地实现。在这种情况下,来自CdSe/CdSe_xTe_{1-x}/CdTe三层起始结构的相互扩散可用于产生所需的最终Se分布。对于双层和三层,最初的CdSe种子层通常不存在于最终结构中,而是用作Se源,导致在CdSe_xTe_{1-x}层中的梯度变化(graded)的Se组成。

[0012] 具有CdSe_xTe_{1-x}作为合金吸收剂的装置通常通过沉积CdSe或具有高Se摩尔分数x的三元CdSe_xTe_{1-x}层、然后沉积CdTe和/或具有低Se摩尔分数的CdSe_xTe_{1-x}层来制备。在随后的氯化镉处理期间,这些层互混,在装置中产生平滑的连续Se分布。这些装置中的峰值Se浓度位于装置吸收剂与所述TCO之间的界面处。

发明内容

[0013] 因此,期望在半导体材料的层之间提供有效的p-n结,该p-n结结合了可用积极的激活步骤激活的吸收剂层。

附图说明

[0014] 当鉴于附图考虑时本领域技术人员将由优选实施方案的以下详细描述显而易见本发明的上述以及其它优点,其中:

[0015] 图1示出了根据本发明的一个实施方案的光伏装置中的功能层的示意图;

- [0016] 图2示出了根据本发明的一个实施方案的用于制造光伏装置的方法；
- [0017] 图3示出了根据光伏装置的一个实施方案的功能层的示意图；
- [0018] 图4示出了根据光伏装置的一个实施方案的功能层的示意图；
- [0019] 图5示出了根据另一个实施方案的图3的光伏装置的功能层的示意图。
- [0020] 图6示出了根据光伏装置的一个实施方案的功能层的示意图；
- [0021] 图7示出了根据光伏装置的一个实施方案的功能层的示意图；
- [0022] 图8示出了根据光伏装置的一个实施方案的功能层的示意图；
- [0023] 图8a示出了在退火步骤之前图7的光伏装置中的功能层的示意图；
- [0024] 图8b示出了根据本发明的另一个实施方案在退火步骤之前图7的光伏装置中的功能层的示意图；
- [0025] 图9示出了根据光伏装置的一个实施方案的功能层的示意图；
- [0026] 图10示出了光伏装置的第十三实施方案中的功能层的示意图；
- [0027] 图11示出了根据光伏装置的一个实施方案的功能层的示意图；
- [0028] 图12示出了根据本发明的一些实施方案的硒与碲的原子百分比；和
- [0029] 图13示出了根据本发明的一些实施方案的光伏装置的测得的量子效率 (QE)。

具体实施方式

[0030] 以下详细描述和附图描述并示出了本发明的各种示例性实施方案。说明书和附图用于使本领域技术人员能够进行和使用本发明，而不是旨在以任何方式限制本发明的范围。关于所公开的方法，所给出的步骤本质上是示例性的，因此步骤的顺序不是必需的或关键的。

[0031] 光伏装置通常包括多个材料层。图1示出了根据本发明的光伏装置100，其中在此概括性示出了并描述了多个层。本文描述的层、用于形成层的材料和/或形成光伏装置100的层的方法可能在下文所述和在附图示出的本发明的实施方案中被替代、除了所述层之外还包括在内、或者不存在。将参考附图来描述新型光伏装置的若干具体实施方案。还应当理解，每个层可以根据需要由单种材料以单层沉积方式沉积、由单种材料多层沉积或者由多种材料多层沉积。

[0032] 光伏装置100可以包括衬底层105、透明导电氧化物 (TCO) 层110、窗口层115、吸收剂层120、背接触125和背金属电极127。光伏装置100还可包括例如在装置的各种层之间的界面层，例如缓冲层。光伏装置还可包括电连接 (未示出)，其提供电流路径以传送所产生的电流，例如从模块中的一个光伏电池到相邻电池，或者从阵列中的一个光伏模块到相邻模块。或者，电连接可以将电流传送到光生电流在此提供能量的外部负载装置。

[0033] 在以下实施方案中描述的每个层可由多于一个层或膜构成。另外，每个层可以覆盖该装置的全部或一部分和/或覆盖在该层之下的层或材料的全部或一部分。例如，“层”可以指任何数量的与表面的全部或部分接触的材料。在形成层之一的过程中，所形成的层在衬底或衬底结构的外表面 (通常为顶表面) 上形成。衬底结构可以包括引入沉积工艺的衬底层以及可能在现有沉积工艺中已经沉积到衬底层上的任何其它或附加层。层可以沉积在整个衬底上，材料的某些部分后来通过激光烧蚀、刻绘或其它材料去除工艺去除。

[0034] 衬底层105可以由玻璃制成，例如钠钙玻璃或浮法玻璃。或者，衬底层105可以由聚

合、陶瓷或其它材料形成,这些材料提供用于形成光伏电池基底的合适结构。衬底层105可以具有施加的附加层(未示出),其促进光子穿过其厚度的透射,其可以包括抗反射涂层或防污涂层。衬底层105具有沉积在其上的TCO层110。TCO层110可以由任何合适的透明导电氧化物形成,包括但不限于氧化铟镓、锡酸镉、氧化镉锡、氧化硅、氧化锡、氧化镉铟、氟掺杂的氧化锡、铝掺杂的氧化锌、氧化铟锡或上述的各种组合。

[0035] 窗口层115形成在TCO层110上,并且可以由n型半导体材料形成,例如CdS、CdSSe、CdSe、硫化锌(ZnS)、ZnS/CdS合金、ZnSO、氧化锌镁、硫化镉镁、氧化镉锡、氧化铟锡、铟掺杂的氧化镉、铝掺杂的氧化锌、氧化铟锌、氧化锌锡、氧化镉、氧化锌铝、氧化锌硅、氧化锌锆、氧化锡铝、氧化锡硅、氧化锡锆或其它合适的宽带隙且稳定的材料。应当理解,可以在窗口层115和TCO层110之间形成缓冲层(未示出)。应当理解,根据需要,光伏装置110可以省略窗口层115。

[0036] 吸收剂层120在窗口层115(如果存在)上形成,并且可以由碲化镉、碲化镉锌、CdSe、碲化镉硒、Cd(S,Se,Te)、CdSTe、硒化铜铟镓、非晶硅、前述的组合、前述的合金或任何合适的p型半导体材料形成。吸收剂层120可以由沉积在装置100上的材料层形成,或者吸收剂层120可以由沉积在装置100上的多个材料层形成,这些层进行层加工(例如退火)以形成成为吸收剂层120的合金。吸收剂层120也可以由多个材料层形成,一旦使多个层退火,则形成横跨吸收剂层110的梯度,或者吸收剂层120可由单个材料层形成,横跨该单个材料层具有形成的材料梯度。

[0037] 背接触125是在吸收剂层120和背金属电极127之间的界面层。背接触125和背金属电极127的组合通常可以统称为背接触,在这些层之间没有区分。背接触125可以由包括碲、硒、金、钨、钼、钛、钡、镍、银、钙、铅、汞、石墨等的任何材料形成。背接触125还可包括ZnTe、CdTe-ZnTe合金(例如CdZnTe)、ZnTe:Cu、氮化铟、HgTe、Te和PbTe或任何其它合适的材料。背金属电极127向外部电路提供电能的侧向导通。背金属电极127可以由铝、铜、镍、金、银、氮化钼、钼、铬、氧化金属、金属氮化物、前述的组合、前述的合金或已知可用作光伏装置中的导体的任何其它金属形成。合适的背接触125和电极127描述在共同拥有的专利申请W02014/151610(Photovoltaic Device Having Improved Back Electrode and Method of Formation(具有改进的背电极的光伏装置和形成方法))中,该申请通过整体引用结合到本文中,关于本发明的背接触125和电极127部分的实施可以依赖于该申请公开的内容。

[0038] 如果在光伏装置100中存在界面层,则界面层可以由任何数目的材料形成,并且可以根据需要布置在光伏装置的任何各种层之间。界面层可以是缓冲层或阻止化学离子从衬底105或装置100的另一层扩散,进入其或横穿其的阻挡层。例如,包括在光伏装置100中的一种界面层可以是形成在衬底层105和TCO层110之间的阻挡层。阻挡层可以由任何合适的材料形成,包括但不限于二氧化硅、氧化铝、氧化锡或氧化硅铝。界面层的另一个实例可以是形成在TCO层110和窗口层115之间的缓冲层,以减少在TCO层110和窗口层115的界面处空穴和电子的重组。缓冲层可以由任何合适的材料形成,包括但不限于例如氧化锡、氧化锌、氧化锌锡、锌掺杂的氧化锡、氧化铟、锡和锌氧化物的混合物、锡酸锌、氧化锌镁、氧硫化锌、硫化镉锰或硫化镉镁或前述物质的组合。

[0039] 光伏装置100可以包括例如母线、外部线路、激光蚀刻等的其它部件(未示出)。例如,当装置100形成光伏模块的光伏电池时,多个光伏电池可以串联连接以实现期望的电

压,例如通过电线连接。串联连接的电池的各端可以连接到合适的导体例如导线或母线,以将所产生的电流引导到方便的位置以便连接到使用所产生电流的装置或其它系统。在一些实施方案中,可以使用激光来刻绘光伏装置100的沉积层以将装置分成多个串联连接的电池。

[0040] 可以通过溅射工艺沉积光伏装置100和本文所述的装置的层。通常,溅射涉及通过离子在靶表面上的高能轰击从靶材料表面喷射原子。或者,层可以通过本领域已知的任何其它合适的沉积工艺形成,包括但不限于脉冲激光沉积(PLD)、化学气相沉积(CVD)、电化学沉积(ECD)、原子层沉积(ALD)、蒸发或蒸气传输沉积(VTD)。

[0041] 制造光伏结构(例如在图2中示出的光伏装置100)的方法可以包括在衬底上依次形成层。在第一步骤802中,可以在例如玻璃的衬底层上形成TCO层。在第二步骤804中,可以在包括先前施用的TCO层和衬底层的衬底上沉积窗口层。例如,窗口层可以包括n型半导体,或者可以省略窗口层。在任意的第三步骤806中,可以在包括先前施加的n型窗口层、TCO层和衬底层的衬底上沉积界面层。

[0042] 在第四步骤808中,吸收剂层可以沉积在包括任意的界面层、n型窗口层、TCO层和衬底的衬底上。第四步骤808的吸收剂层沉积可以包括一个或多个前体层的沉积,所述前体层在其沉积之后需要退火步骤或加热步骤(如下所述)以形成吸收剂层。在吸收剂层由一个或多个前体层形成的实施方案中,第一前体层(例如CdSe)沉积在衬底结构上,随后在第一前体层上沉积第二前体层(例如CdTe)。然后将沉积的前体层退火(参见步骤810)以形成所需的最终层形式(例如CdSeTe)。退火步骤导致Se在整个CdSeTe层中的相互扩散。

[0043] 在第五步骤810中,可以对沉积的层进行激活过程。激活步骤810可以包括向半导体材料层引入含氯材料例如作为浴溶液、喷雾或蒸气的氯化镉(CdCl_2)以及在升高的温度下对吸收剂层进行相关退火。例如,如果使用 CdCl_2 ,则可以将 CdCl_2 作为水溶液施用在吸收剂层上。或者,可以在退火步骤期间通过使 CdCl_2 蒸气连续流过吸收剂层表面来用 CdCl_2 使吸收剂层退火。还可以使用备选的氯掺杂材料,例如 MnCl_2 、 MgCl_2 、 NH_4Cl 、 ZnCl_2 或 TeCl_4 。典型的退火可以在约 350°C 至 475°C 的温度下进行,总持续时间为90分钟或更短,浸泡时间等于或小于约60分钟。

[0044] 对于本文所述的每个实施方案,可以使用多步激活步骤810。对于在多步激活步骤810中的每个期望的激活机理,例如半导体晶粒生长、氯扩散、硫和/或硒相互扩散到层中,可能需要不同的热激活能量。使用多步法使得每个激活机理最优化。作为多步激活工艺的一个实例,可以在单个步骤中施用 CdCl_2 ,然后使用多步温度分布进行退火。例如,退火温度可以首先攀升到 425°C ,在此保持一段时间(例如1至10分钟),然后进一步攀升至 450°C 至 560°C ,并在此再保持一段时间(例如,1至10分钟),随后使退火温度下降。与在 425°C 下或在 450°C – 460°C 下在单个退火步骤中激活的装置的CdTe材料的结晶度特性相比,用于上述退火的该温度分布导致CdTe材料的不同结晶度特性。作为该方法的延伸或替代,也可以使用多次 CdCl_2 施用,每次配有在不同时间和温度下的退火,以实现所需的层特性。在第六步骤812中,可以在激活的p型吸收剂层上形成背接触。

[0045] 图3示出了根据本发明的一个实施方案的光伏装置200。光伏装置200的层类似于光伏装置100,不同之处如下所述。光伏装置200包括沉积在衬底层205和TCO层210上的包含硒硫化镉(CdSSe)的n型窗口层230。p型吸收剂层220沉积在 CdSSe 层230上。 CdSSe 层230和p

型吸收剂层220在光伏装置200中形成p-n结。背接触225在p型吸收剂层220上形成。TCO层210在作为将光生电荷载流子传输离开光吸收材料的欧姆电极的同时允许光通过至半导体窗口层215。背接触225用作第二欧姆电极以传输光生电荷载流子。

[0046] TCO层210可以形成或可以电连接到前接触。背接触225可以形成或可以电连接到背接触。前接触形成电流路径,由光伏装置的活性层产生的电流可流经该电流路径。背接触形成第二电流路径,产生的电流可流经该电流路径。前接触可以将一个光伏电池连接到光伏模块内的在一个方向上的相邻电池,或可替代地连接到光伏模块的端子。类似地,背接触可以将光伏电池连接到光伏模块的端子,或可替代地连接到光伏模块内的在第二方向上的相邻电池,形成串联构型。前接触或背接触可以将光伏电池连接到其所在的光伏模块的外部端子。

[0047] n型CdSSe层230形成窗口层,即,光伏装置200内的p-n结的n型区域。CdSSe层230的厚度可以在10nm至100nm之间,或者在30nm和75nm之间。CdSSe层230可以由变化量的镉、硫和硒构成以形成 $CdS_{1-x}Se_x$ 化合物,其中x在约1至25原子%的范围内,或者在约5至10原子%之间。通过比较在给定量化合物中硫原子数和硒原子数与给定量的硫和硒原子的总和来确定化合物(例如 $CdS_{1-x}Se_x$)的组成比或原子百分数(原子%)。例如,在 $x = 10$ 原子%的情况下,在给定量 $CdS_{90\%}Se_{10\%}$ 化合物中对于每1个硒原子存在9个硫原子。

[0048] CdSSe层230可以通过沉积工艺来制造,例如蒸气传输沉积、原子层沉积、化学浴沉积、溅射、封闭空间升华或任何其它合适的工艺。在使用需要蒸发粉末的工艺(例如蒸气传输沉积)形成CdSSe层230时,CdSSe层230可以由CdS和硒化镉(CdSe)粉末的共混混合物的共蒸发或预合金化的CdSSe粉末的蒸发来形成。可以精调用于共蒸发的共混粉末的组成或预合金化的粉末的组成,使得如此沉积的膜实现期望的 $CdS_{1-x}Se_x$ 组成比。或者,可以通过依次沉积CdS层、然后沉积CdSe层、随后进行退火或热处理工艺以使这两个层合金化以达到期望的 $CdS_{1-x}Se_x$ 组成比来形成CdSSe层。退火或热处理工艺可以是制造过程中的单独的步骤,或者可以同时发生,随后沉积光伏装置的另外的层,例如沉积p型吸收剂层220。

[0049] 虽然所公开的实施方案可能将CdSSe层描述为装置内的单层,但是在每种情况下,CdSSe层可以包含多个不同组成的CdSSe层以形成硫与硒比率的连续式或步进式梯度。例如,CdSSe层230可以形成为 $CdS_{1-x}Se_x$ 的单层,其中x在整个形成过程中保持恒定。或者,CdSSe层230可以依次形成为 $CdS_{1-x}Se_x$ 的多个层,其中对于每个依次形成的层而言x值是变化的。例如,可以沉积第一 $CdS_{1-x}Se_x$ 层,其中 $x = 5$ 原子%,并且可以沉积第二 $CdS_{1-x}Se_x$ 层,其中 $x = 10$ 原子%。这两个相邻的层可以一起形成CdSSe层230。作为另一个备选物,硫与硒的比率可以在整个形成过程中连续变化,使得例如在第一端形成的 $CdS_{1-x}Se_x$ 层的组成为 $x = 5$ 原子%,第二端为 $x = 10$ 原子%,其中x在第一端和第二端之间从5原子%连续变化到10%。具有连续梯度的整个形成的层可以形成CdSSe层230。

[0050] p型吸收剂层220可以包括p型半导体材料,以在光伏装置200内形成p-n结的p型区域。吸收剂层220优选吸收从CdSSe窗口层230通过的光子以使电荷载流子运动。吸收剂层220可以由例如CdTe形成。由CdTe形成的吸收剂层220还可包括CdTe本体材料中的杂质或掺杂剂。吸收剂层220的厚度可以在200nm至8000nm之间,或可替代地在1000nm至3500nm之间。吸收剂层220可以通过沉积工艺形成在CdSSe窗口层230上,例如蒸气传输沉积、原子层沉积、化学浴沉积、溅射、闭合空间升华或任何其它合适工艺。在下面的备选的实施方案中,包

括与第一实施方案中描述的那些类似的层,并且类似地编号(以100递增)。

[0051] 在本发明的另一个实施例中(未示出),类似于图3所示,CdS层(未示出)沉积在CdSSe层230和TCO层210之间。在激活步骤期间,CdSSe层230可以扩散到CdTe吸收剂层中,从而在CdSSe层230和吸收剂层220之间的界面处形成梯度式 $CdS_xTe_ySe_z$ 层230,其中 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 原子%且 $x + y + z = 1$ 。

[0052] 例如,在包括CdSSe层作为窗口层或作为CdS层和CdTe吸收剂层之间的界面层的一个实施方案中,在激活步骤期间,CdSSe层可以扩散到CdTe吸收剂层中,从而在界面层和吸收剂层之间的界面处形成梯度式 $CdS_xTe_ySe_z$ 层,其中 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 原子%且 $x + y + z = 1$ 。

[0053] 根据光伏装置1000的另一个实施方案,如图4所示,TCO层1010在衬底层1005上形成。光伏装置1000的层类似于光伏装置100的层,不同之处如下所述。在TCO层1010上形成p型碲化镉硒(CdSeTe)层1040。TCO层1010可以包括掺杂成n型的材料,以便与p型CdSeTe层1040形成p-n结。在p型CdSeTe层1040上形成背接触1025。光伏装置1000还可包括布置在TCO层1010和CdSeTe层1040之间的窗口层(未示出)。窗口层可以由ZnMgO、ZnSO₄、CdMgS或其它合适的宽带隙且稳定的材料形成,例如上文关于光伏装置100所公开的那些。

[0054] 作为p型吸收剂层的CdSeTe层1040优选吸收从衬底层1005和TCO层1010通过的光子以使得电荷载流子流动。CdSeTe层1040的厚度可以在约200nm至5000nm之间或可替代地约500nm至3500nm之间。CdSeTe层1040可以由变化量的镉、硒和碲构成以形成 $CdSe_xTe_{1-x}$ 化合物,其中x在约1至约40原子%的范围内,或可替代地约10至约25原子%之间。通过比较在给定的化合物中硒原子数和碲原子数与给定的硒和碲原子的总和来确定化合物(例如 $CdSe_xTe_{1-x}$)的组成比(原子%)。例如,在 $x = 10$ 原子%的情况下,在给定的 $CdSe_{10\%}Te_{90\%}$ 化合物中对于每1个硒原子存在9个碲原子。

[0055] CdSeTe层1040可以通过沉积工艺来制造,例如蒸气传输沉积、原子层沉积、化学浴沉积、溅射、封闭空间升华或上述任何其它合适的工艺。在使用需要蒸发粉末的工艺(例如蒸气传输沉积)形成CdSeTe层1040时,CdSeTe层1040可以由CdSe和CdTe粉末的共混合物体的共蒸发或者预合金化的CdSeTe粉末的蒸发来形成。可以精调用于共蒸发的共混合物体的组成或预合金化粉末的组成使得如此沉积的膜实现期望的 $CdSe_xTe_{1-x}$ 组成比。或者,可以通过依次沉积CdSe层然后沉积CdTe层并随后进行退火或热处理工艺以使这两层合金化以实现所需的 $CdSe_xTe_{1-x}$ 组成分布(即,跨CdSeTe层1040的Se梯度)来形成CdSeTe层。退火或热处理工艺可以是制造过程中的单独步骤,或者可以与光伏装置的另一层的随后的沉积或退火同时进行,例如背接触1025的沉积或CdTe吸收剂层的退火。

[0056] CdSeTe层1040也可以通过沉积工艺制造,导致CdSeTe层1040中的Se梯度。该梯度可以导致邻近TCO层1010的Se浓度和邻近背接触1025的较低Se浓度。应当理解,根据需要,邻近背接触1025的Se浓度可以为零。根据需要,邻近TCO层1010的Se浓度可以低于邻近背接触1025的Se浓度。图12是CdSeTe层1040中的Se的原子%的示例性说明,其中邻近TCO层1010的Se浓度高于邻近背接触1025的Se浓度。图12示出了Se原子%与CdSeTe层1040的深度的函数关系。相对于背接触1025,在TCO层1010附近的较高的Se浓度可以允许较高分数的入射辐射吸收在CdSeTe层1040中,如图13所示。在具有这样的梯度的装置中,CdSeTe吸收剂层1040的带隙似乎朝低于现有技术装置的吸收剂层(例如,CdTe吸收剂、CdSTe吸收剂或CdSTe吸收

剂)的能量偏移,这点通过如使用太阳能电池的量子效率(QE)的波长依赖性测量的红移吸收边缘所证明。这与Te和Se的深度互混和/或CdSeTe吸收剂层1040内的Se梯度一致从而产生较低带隙合金。此外,Se可以改善晶界和界面的钝化,这可以通过更高的本体寿命和减少的表面重组来看出。

[0057] 在CdSeTe层1040内形成的梯度可以是浓度的连续增加(见图12)、浓度的步进式变化等。形成的梯度可以通过按照期望的梯度和材料轮廓沉积材料来形成,或者形成的梯度可以通过沉积离散的材料层、该材料层随后退火以形成期望的浓度梯度分布来形成。例如,通过使包括CdSe(邻近TC0层1010)/CdSeTe/CdSe/CdTe(邻近背接触1025)的叠层退火已经在光伏装置1000中获得了积极的结果,在CdSeTe层1040中具有期望的梯度,邻近TC0层1010的Se浓度较高且邻近背接触件1025的Se浓度较低。也通过使包括CdSe/CdTe的叠层退火已经在光伏装置1000中获得了积极的结果,在CdSeTe层1040中具有期望的梯度。此外,通过使包括以下叠层CdSe/CdSeTe/CdTe的叠层退火已经在光伏装置1000中取得了积极的结果,在CdSeTe层1040中具有期望的梯度。

[0058] 在一些实施方案中,如图5所示,层1040中的Se浓度可以在例如第一区域1040a和第二区域1040b的多个区域之间变化,并且所述区域可以在各个区域的厚度上连续变化。在一些情况下,区域中的浓度变化率本身可以穿过一个或多个区域而变化,例如,在一些部分中增加并在其它部分中减少。类似地,在一些实施方案中,第一区域1040a可以具有低于第二区域1040b的带隙的带隙。在这样的情况下,相对于第二区域1040b,第一区域1040a中的硒浓度可以在使得第一区域1040a的带隙低于第二区域1040b的带隙的范围内。

[0059] 尽管图4和5中所示的所公开的实施方案可以将CdSeTe层描述为装置内的吸收剂层1040的单层,在每种情况下,CdSeTe层可包括多个具有变化的组成以形成硒与碲比率的梯度(连续式或步进式)的Cd、Se、CdSe、Cd(S,Se,Te)和/或CdSeTe的多层。例如,CdSeTe层1040可以形成CdSe_xTe_{1-x}的单层,其中x在整个形成过程中保持恒定。或者,CdSeTe层1040可以依次地形成CdSe_xTe_{1-x}的多个层,其中对于每个依次形成的层x的值发生变化。例如,可以沉积第一CdSe_xTe_{1-x}层(其中x = 10原子%)并且可以沉积第二CdSe_xTe_{1-x}层(其中x = 5原子%)。这两个相邻层可以一起形成CdSeTe层1040。作为另外的备选物,硒与碲的比率可以在整个形成过程中连续变化,使得,例如,在第一端形成的CdSe_xTe_{1-x}层的组成为x = 10原子%,在第二端为x = 5原子%,且其中x在第一和第二端之间从10原子%连续变化到5%。具有连续梯度的整个所形成的层可以形成CdSeTe层1040。或者,可以由多层沉积工艺形成梯度式CdSeTe层1040,其中多层中的每个包括Se(例如Se、CdSe、CdSeTe、Cd(S,Se,Te)等)并且每个层具有不同的Se浓度。例如,形成邻近TC0层1010的CdSeTe层1040的第一材料层的厚度可以小于随后层的厚度,但其中Se浓度较高。另一个实例包括在邻近TC0层1010沉积的第一材料层中多层沉积包括S的材料。当将该多层退火以形成CdSeTe层1040时,第一层材料和其中存在的S可基本上仅存在于TC0层1010附近或者可以使S分散在整个层1040中。在另一个实例中,形成CdSeTe层1040的材料的多层沉积具有沿其厚度下降的Se浓度并且邻近TC0层1010包括S。

[0060] 在包括多层沉积的工艺中,CdSeTe层1040包括由晶界分开的多个晶粒。在一些实施方案中,晶界中硒的原子浓度高于晶粒中硒的原子浓度。在一些实施方案中,晶界中的硒的平均原子浓度与晶粒中的硒的平均原子浓度的比率大于约2。在一些实施方案中,晶界中

硒的平均原子浓度与晶粒中硒的平均原子浓度的比率大于约5。在一些实施方案中,晶界中的硒的平均原子浓度与晶粒中的硒的平均原子浓度的比率大于约10。

[0061] 如图6所示,根据光伏装置1100的另一个实施方案,在衬底层1105上的TC0层1110上形成窗口层1115。光伏装置1100的层类似于光伏装置1000的层,不同之处如下所述。在窗口层1115上形成p型CdSeTe层1140。窗口层1115与p型CdSeTe层1140形成p-n结。在p型CdSeTe层1140上形成背接触1125。

[0062] 根据图7所示的本发明的一个实施方案,光伏装置1200包括在衬底层1205上形成的TC0层1210。光伏装置1200的层类似于光伏装置100的层,不同之处如下所述。在TC0层1210上形成硒化碲化镉硫(Cd(S,Se,Te))层1242。在p型Cd(S,Se,Te)层1242上形成背接触1225。Cd(S,Se,Te)层1242由镉、硫、硒和碲的化合物 $CdS_ySe_xTe_{1-(x+y)}$ 形成,其中 $0 < x < 1$ 且 $0 < y < 1$ 且 $0 < (x + y) < 1$,或可替代地其中 $0.02 < x < 0.25$ 且 $0.02 < y < 0.25$,或作为另外的备选方案,其中 $0.05 < x < 0.20$ 且 $0.02 < y < 0.05$ 。Cd(S,Se,Te)层1242的厚度在约200nm至约5000nm之间,或可替代地在约500nm至约3500nm之间。

[0063] 在一个实施方案中,Cd(S,Se,Te)层1242包括多个子层,其中x和y变化以提供通过层厚度的各个点的优选浓度。例如,在一个实施方案中,x和y两者可以变化以提供邻近TC0层1210的更高的硫和硒浓度,并且在远离TC0层1210移动时在整个层厚度中减小。在其它备选的实施方案中,x或y或两者的值可以在TC0层1210和背接触1225之间的整个Cd(S,Se,Te)层1242中保持恒定。

[0064] Cd(S,Se,Te)层1242可以通过沉积工艺来制造,例如蒸气传输沉积、原子层沉积、化学浴沉积、溅射、封闭空间升华或任何其它合适工艺。然而,在使用需要蒸发粉末的工艺(例如蒸气传输沉积)形成Cd(S,Se,Te)层1242时,Cd(S,Se,Te)层1242可以由CdS、CdSe和CdTe粉末的共混混合物的共蒸发或者预合金化的Cd(S,Se,Te)粉末的蒸发来形成。可以精调用于共蒸发的共混粉末的组成或预合金化粉末的组成使得如此沉积的膜达到期望的 $CdS_ySe_xTe_{1-(x+y)}$ 组成比。或者,可以通过依次沉积CdS层,然后沉积CdSeTe层或者包含镉、硫、硒和碲的化合物的各种其它组合来形成Cd(S,Se,Te)层,随后进行退火或热处理工艺以使这两层合金化以实现所需的 $CdS_ySe_xTe_{1-(x+y)}$ 组成比率。退火或热处理工艺可以是制造过程中的单独步骤,或者可以与随后的光伏装置的另一层的沉积同时进行,例如背接触1225的沉积。

[0065] 根据图8所示的本发明的另一个实施方案,光伏装置1400包括在衬底层1405上形成的TC0层1410。邻近TC0层1410形成吸收剂层1421。吸收剂层1421可以通过如本文所述的CdTe层1420和CdSe层1411的退火形成。背接触1425在CdTe层1420上形成,背金属电极1427在背接触1425上形成。TC0层1410可以具有任何期望的厚度,例如在约300Å和约4500Å之间,或更具体地在约300Å至约800Å之间,或更具体地在约3500Å至约4500Å之间。在该实施方案中,TC0层1410由包含 SnO_2 和 $SnO_2:F$ 的多个材料层形成。如果存在多于一个的各 SnO_2 和 $SnO_2:F$ 层,则该材料可以是交替的。在 SnO_2 层上形成的CdSe层1411具有约900-1500Å的厚度。CdTe层1420具有约1.7至2.5微米的厚度。CdTe层1420可以由沉积单个材料层形成,或者CdTe层1420可以由沉积两个或更多个CdTe、Cd和/或Te层形成。根据需要,CdSe层1411和CdTe层1420层的组合可以具有约0.5至3.5微米的厚度。背接触1425由ZnTe形成。或者,背接触1425可以由ZnTe层和CdZnTe合金层形成。背接触1425还可包括布置于其上的Cu层,基于原子重

量计算,浓度为约0.01-1%Cu。背金属电极1427由邻近背接触1425的MoN_x层、铬层和布置于其间的铝层形成。铬层可以具有约0-200Å的厚度,例如约200Å,铝层可以具有700-1000Å的厚度,例如约750Å,且MoN_x层可以具有约50-170Å的厚度,例如约170Å。

[0066] 制造光伏结构1400的方法包括与如上所述并在图2中所示出的那些步骤相似的步骤,不同之处在于CdSe层1411沉积在TCO层1410上。可以使用溅射沉积工艺沉积CdSe层1411。然后在CdSe层1411上沉积CdTe的第一层1420a(前体层)。然后在CdTe的第一层1420a上沉积CdTe的第二层1420b(另一个前体层)。一旦施用了CdTe的第二层1420b,就形成CdTe层1420,如图8a所示。然后将CdSe 1411和CdTe层1420退火以形成作为吸收剂层1421的其合金CdSeTe,如图8所示。一旦退火,底层可以根据需要产生厚度为约0.5-3.5微米、约1-3微米、约1微米、约3.0微米的吸收剂层1421。退火过程可消耗基本上所有的CdSe层1411,或者一部分CdSe层1411可以保留在TCO层1410和CdSeTe吸收剂层1421之间。类似地,退火过程可以消耗基本上所有的CdTe层1420,或者一部分CdTe层1420可以保留在CdSeTe吸收剂层1421和背接触1425之间。

[0067] 图8b所示的实施方案类似于关于图8a描述的实施方案,关于各自形成的方法基本相同,不同之处在于,在沉积CdTe层1420(无论沉积CdTe单层还是沉积CdTe多层)之前,将CdSeTe层1413沉积在CdSe层1411上。CdSe层1411、CdSeTe层1413和CdTe层1420然后退火以形成如图8所示的吸收剂层1421。退火过程可以消耗基本上所有的CdSe层1411,或者一部分CdSe层1411可以保留在邻近TCO层1410处。类似地,退火过程可以消耗基本上所有的CdTe层1420,或一部分CdTe层1420可以保留在CdSeTe吸收剂层1421和背接触1425之间。

[0068] 一旦形成了吸收剂层1421(不论是从上述且如图8a所示的结构,或者从上述且如图8b所示的结构),吸收剂层1421然后被清洁以除去已形成在其上的杂质、碎片、氧化物等。吸收剂层1421可用草酸、盐酸或任何酸或其它合适的清洁材料清洁。然后可以用Cu掺杂吸收剂层1421。例如,如果使用盐酸来清洁吸收剂层1421,则吸收剂层1421可以随后用浓度为约0.5-1.0ppm的Cu掺杂。根据需要可以将盐酸清洁步骤与Cu掺杂步骤组合。

[0069] 然后将背接触1425沉积在清洁的吸收剂层1421上。可以通过沉积单个ZnTe层或者由邻近吸收剂层1421沉积ZnTe层和邻近ZnTe层沉积CdZnTe层来形成背接触1425。CdZnTe层可以通过在ZnTe层上沉积CdTe层、然后对其进行退火以在其间形成合金而形成。背接触1425还可包括布置在其上的Cu浓度为0.01-1%原子重量的Cu层。根据需要,Cu层可以布置在吸收剂层1421和背接触1425之间、在背接触1425的层之间或在背接触1425和背金属电极1427之间。背金属电极1427然后沉积在背接触1425上。背金属电极1427由邻近背接触1425形成的MoN_x层、然后是铝层且然后是铬层形成。

[0070] 图9示出了根据本发明的另一个实施方案的光伏装置1500。光伏装置1500类似于图8的光伏装置1400,不同之处在于装置1500包括在TCO层1510和吸收剂层1521之间的窗口层1515。与光伏装置1400一样,光伏装置1500包括具有形成在其上的TCO层1510的衬底层1505、吸收剂层1521和布置在背金属电极1527和吸收剂层1521之间的背接触1525。窗口层1515由CdS形成。

[0071] 图10示出了类似于图8的实施方案的光伏装置1600,不同之处如下所述。衬底层1605具有由SnO₂:F形成的TCO层1610。由SnO₂形成的未掺杂的高电阻率的缓冲层1612在TCO层1610上形成。缓冲层具有约20nm-60nm的厚度,载流子浓度为 1×10^{17} 至 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。光

伏装置1600不包括窗口层。吸收剂层1620由 $CdSe_xTe_{1-x}$ 的梯度式组合物形成。这里由于Se的存在吸收剂层1620的带隙减小。邻近TCO层1610的变量“x”在 $0.05 < x < 0.30$ 范围内;并且在距离TCO层1610约800nm至约2000nm处 $x < 0.01$ 。晶体结构是具有<5%体积(每100个颗粒小于约5个颗粒)的残余六方纤维锌矿结构的锌共混物。吸收剂层1620的总厚度在约1500nm至约4500nm的范围内。吸收剂层1620可以通过沉积CdSe/CdTe、CdSe/CdSe_xTe_{1-x}/CdTe、CdTe/CdSe/CdTe、CdS_ySe_{1-y}/CdTe或CdSe_xTe_{1-x}/CdTe膜叠层、然后进行类似于上述关于图8的退火工艺形成。由ZnTe或CdZnTe-ZnTe组合形成的背接触1625在其上形成,背金属电极1627在背接触1625上形成。

[0072] 在图10的实施方案中,提供CdCl₂退火处理。结构在CdCl₂熔融物(flux)存在下在足够高的温度下进行退火并持续足够长的时间以实现> 2微米的中等膜晶粒尺寸和连续的Se浓度梯度。退火的典型条件是在约420°C至约460°C的温度下约5分钟至约60分钟。可以使用CdCl₂的化学添加以降低CdCl₂-CdTe系统的共晶温度。例如,可以加入在约50gm /升至约300gm /升的CdCl₂水溶液中的约20mg /升至约200mg /升的NaCl。

[0073] 根据本发明的另一个实施方案的另一个光伏装置1700如图11所示。图11的实施方案类似于图10的实施方案,不同之处如本文所述。光伏装置1700包括具有形成在其上的TCO层1710的衬底层1705。缓冲层1712形成在TCO层1710上。为了消除形成吸收剂层1720的材料互混(这种互混将导致连续的Se分布,Se峰浓度位于装置缓冲层1712和吸收剂层1720之间的界面处),改变沉积顺序,使得由包括Se(例如Se、CdSe等)的多层材料形成吸收剂。在较低Se浓度的层之后沉积具有最高Se浓度的层。在图11的实施方案中,首先沉积CdTe或低Se摩尔分数的CdSe_xTe_{1-x}的层1720a,然后沉积CdSe或高Se摩尔分数的CdSe_xTe_{1-x}的层1720b。最后沉积CdTe和/或低Se摩尔分数的CdSe_xTe_{1-x}的另一个层1720c。所述另一个层1720c可以与层1720a相同或不同,只要层1720c具有比层1720b更低的Se浓度即可。随后的CdCl₂处理将层1720a、1720b、1720c互混,从而在吸收剂层1720中产生连续的Se分布。在CdCl₂处理期间,Se扩散到缓冲层1712和吸收剂层1720之间的界面,这有利于界面钝化。然而,界面处的Se浓度仍然低于装置中首先沉积CdSe或高Se摩尔分数的CdSe_xTe_{1-x}(例如1720b层)处的Se浓度。该沉积顺序改善了缓冲和吸收剂导带的对齐,同时不影响电流收集。避免了由于缓冲/吸收剂导带偏移CBO引起的收集损失,同时针对最大光吸收和装置性能优化了Se浓度分布。

[0074] 根据本发明的另外的实施方案,本文公开的光伏装置(例如光伏装置1400、1500、1600和/或1700)的吸收剂层可以包括吸收剂层1421、1520、1620和/或1720,这些吸收剂层可以具有以下组成之一来解决在退火过程期间Se扩散到其CdTe层中的问题以获得期望的Se分布:

[0075] a) 第一种结构提供了三个层,包括0.15μm至约0.25μm厚的CdSe层、约0.25μm至约0.5μm的CdSeTe层、约2.75μm至约3.25μm。CdSeTe层可以是CdSe_xTe_{1-x},其中x为约10原子%至约30原子% Se。

[0076] b) 另一种结构提供了四个层,包括约0.15μm至约0.35μm厚的CdSe、约0.75μm至约1.5μm厚的CdTe、约0.1μm至约0.25μm厚的CdSe、约1.5μm至约3μm的CdTe。

[0077] c) 另一种结构提供了四个层,包括约0.15μm至约0.35μm厚的CdSe、约0.75μm至约1.5μm厚的CdTe、约0.1μm至约0.5μm厚的CdSeTe(约10%至约30%Se)、约1.5μm至约3μm厚的CdTe。

[0078] d) 另一种结构提供了五个层,包括约0.1 μm 至约0.5 μm 厚的CdSeTe并具有约10原子%至约30原子%的Se、约0.15 μm 至约0.35 μm 厚的CdSe、约0.75 μm 至约1.5 μm 厚的CdTe、约0.1 μm 至约0.25 μm 厚的CdSe、约1.5 μm 至约3 μm 厚的CdTe。

[0079] e) 另一种结构提供了五个层,包括约0.1 μm 至约0.5 μm 厚的CdSeTe并具有约10原子%至约30原子%的Se、约0.15 μm 至约0.35 μm 厚的CdSe、约0.75 μm 至约1.5 μm 厚的CdTe、约0.1 μm 至约0.5 μm 厚的CdSeTe并且具有约10原子%至约30原子%的Se、约1.5 μm 至约3 μm 厚的CdTe。

[0080] 在结构a)-e)的每一个中,由于小的Se浓度梯度,CdSe层的存在、特别是CdSe作为第三或第四层存在减慢了来自第一CdSe层的Se熔解(fluxing)。允许CdSe层与CdTe层混合以形成厚度均匀的CdSeTe合金层。

[0081] 对于结构a)-e)中的每一个,可以进行装置激活过程(例如,半导体晶粒生长、氯扩散、硫和/或硒向层中相互扩散等)。在本发明的一些实施方案中,激活步骤涉及这样的过程,其中用CdCl₂浓溶液处理CdTe表面约25分钟至约40分钟的时间。装置激活过程之后可以是历时第一持续时间的第一再充电过程,其可以在一个或两个步骤中进行。再充电过程之后则可以是具有小于第一持续时间的第二持续时间的第二再充电步骤以补充任何损失的Cl。

[0082] 从前面的描述中,本领域普通技术人员可以容易地确定本发明的基本特征,并且在不脱离其精神和范围的情况下,可以对本发明进行各种改变和修改以使其适应各种用途和条件。

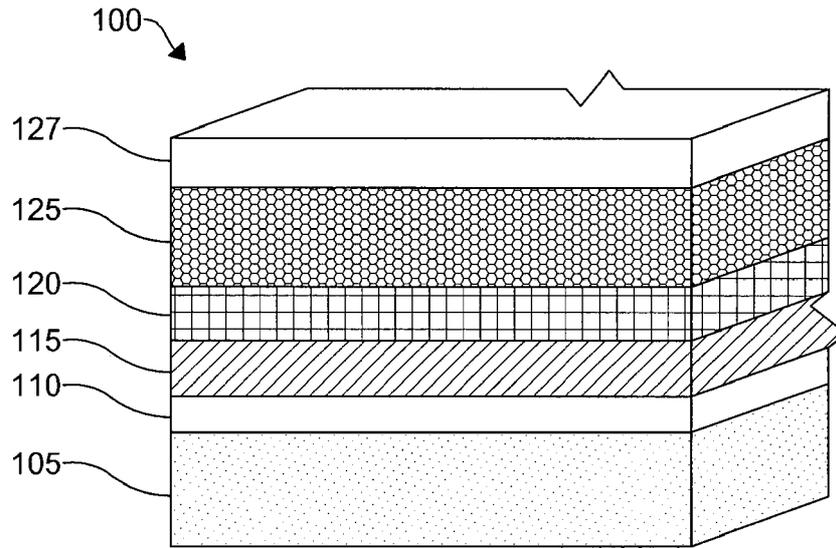


图 1

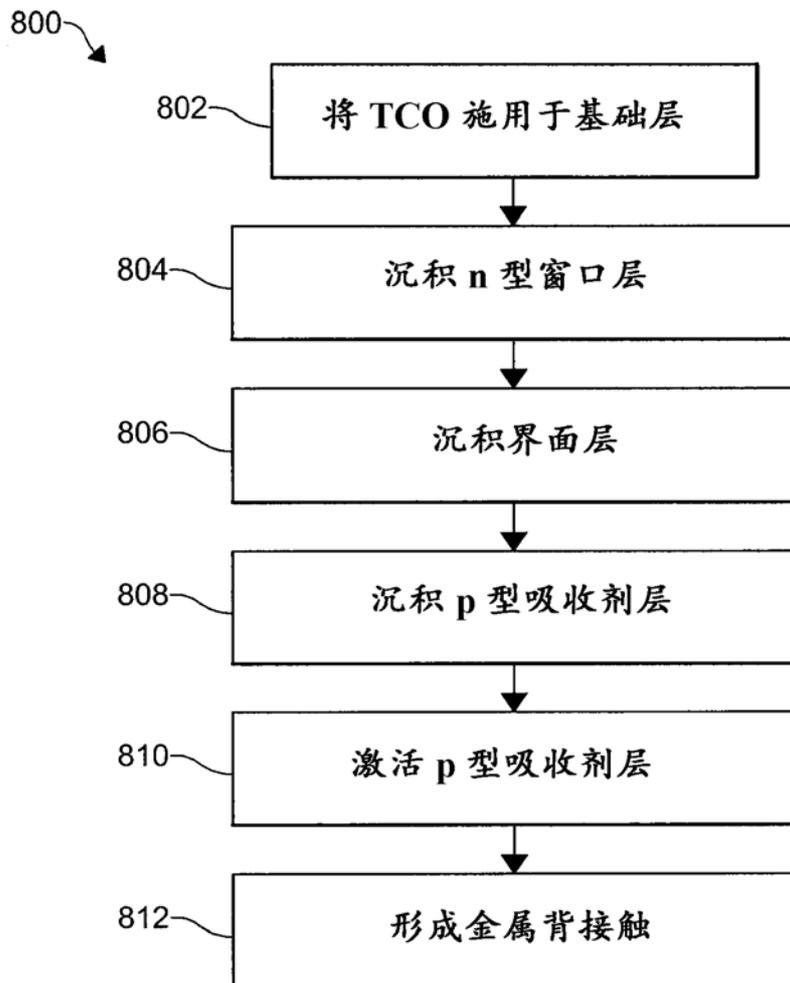


图 2

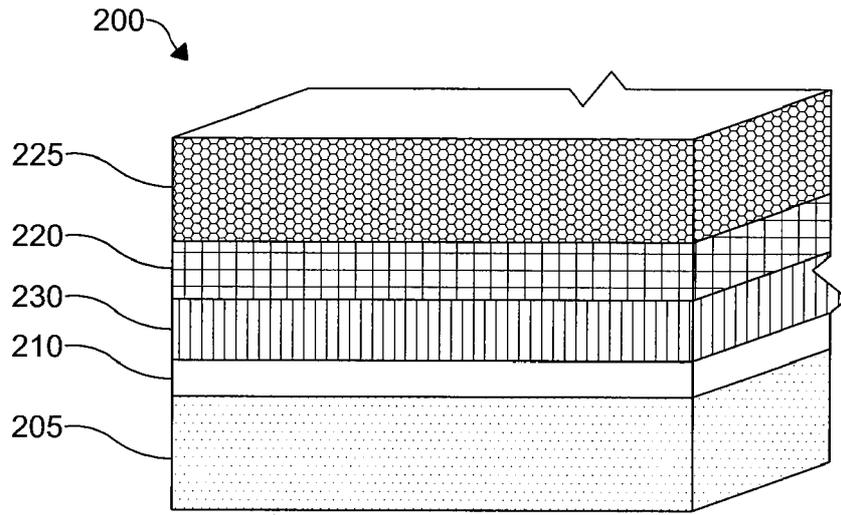


图 3

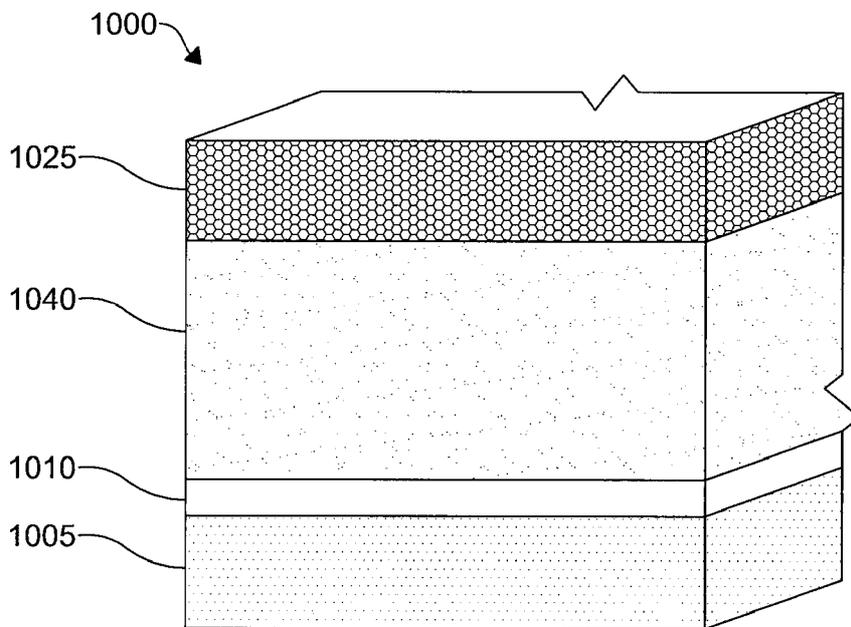


图 4

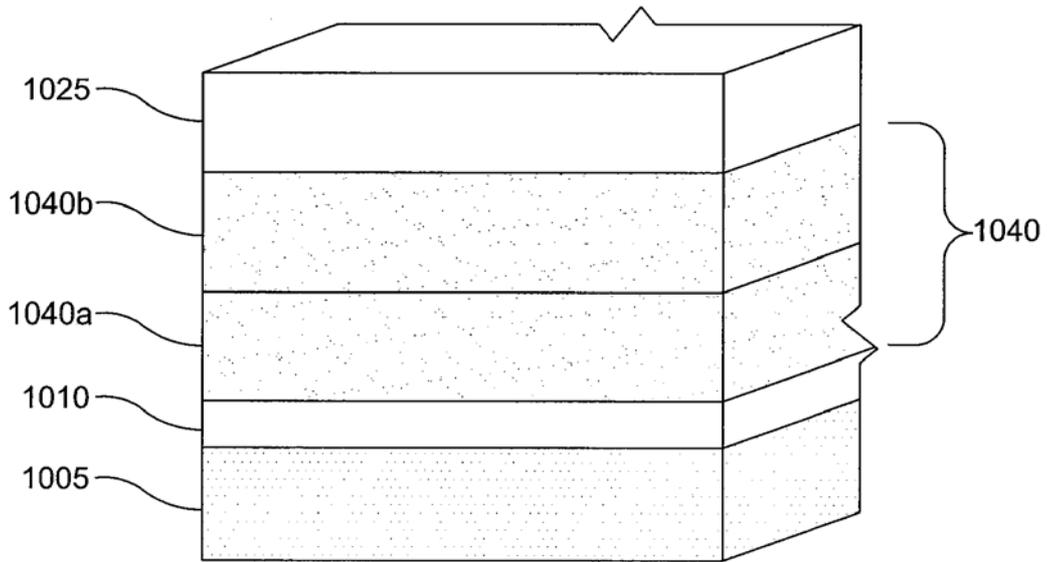


图 5

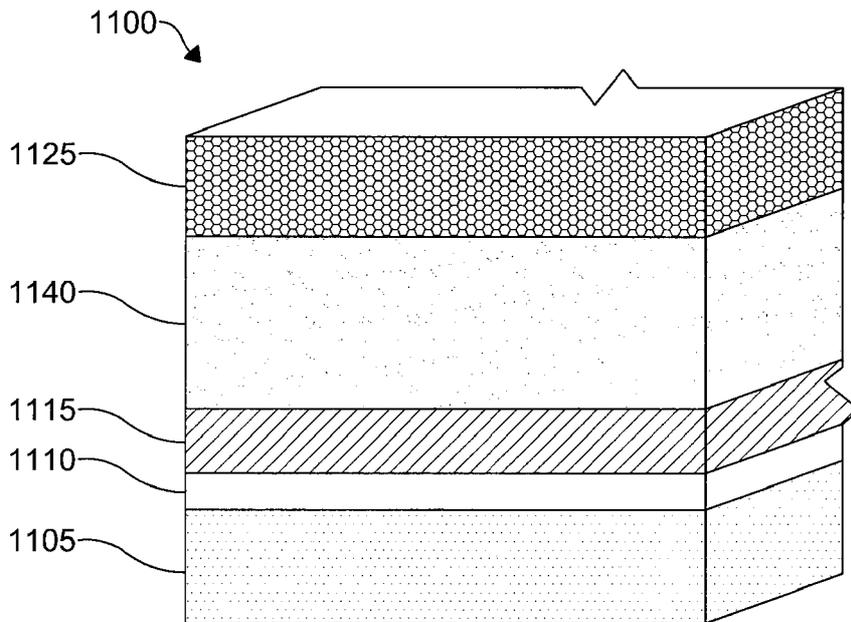


图 6

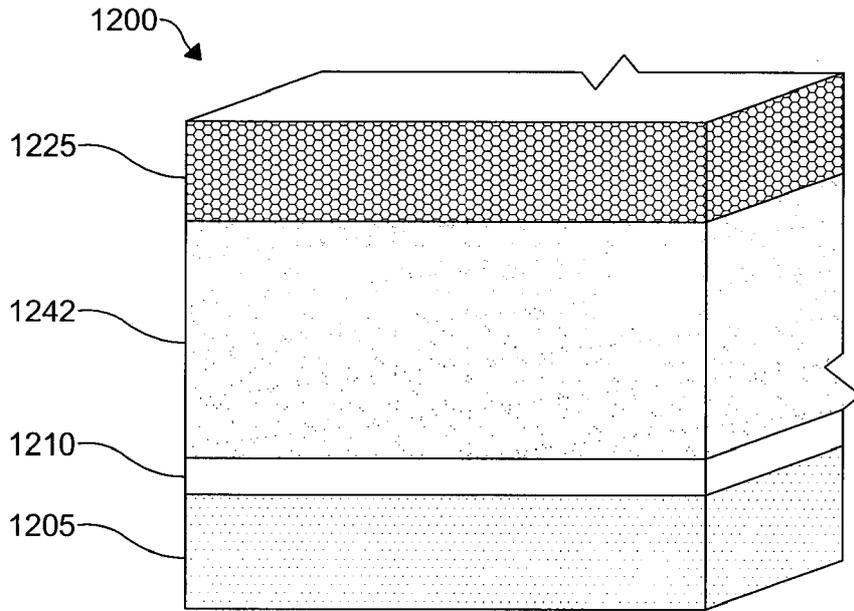


图 7

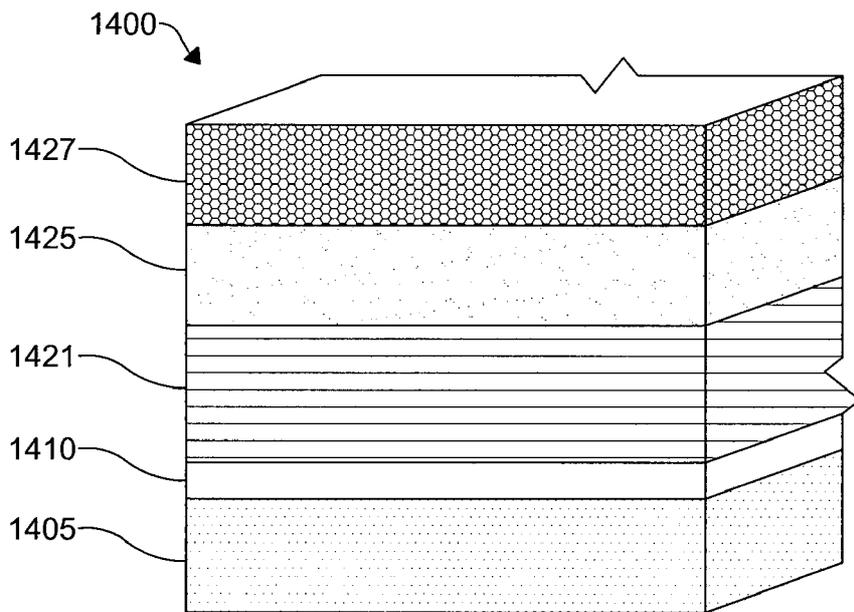


图 8

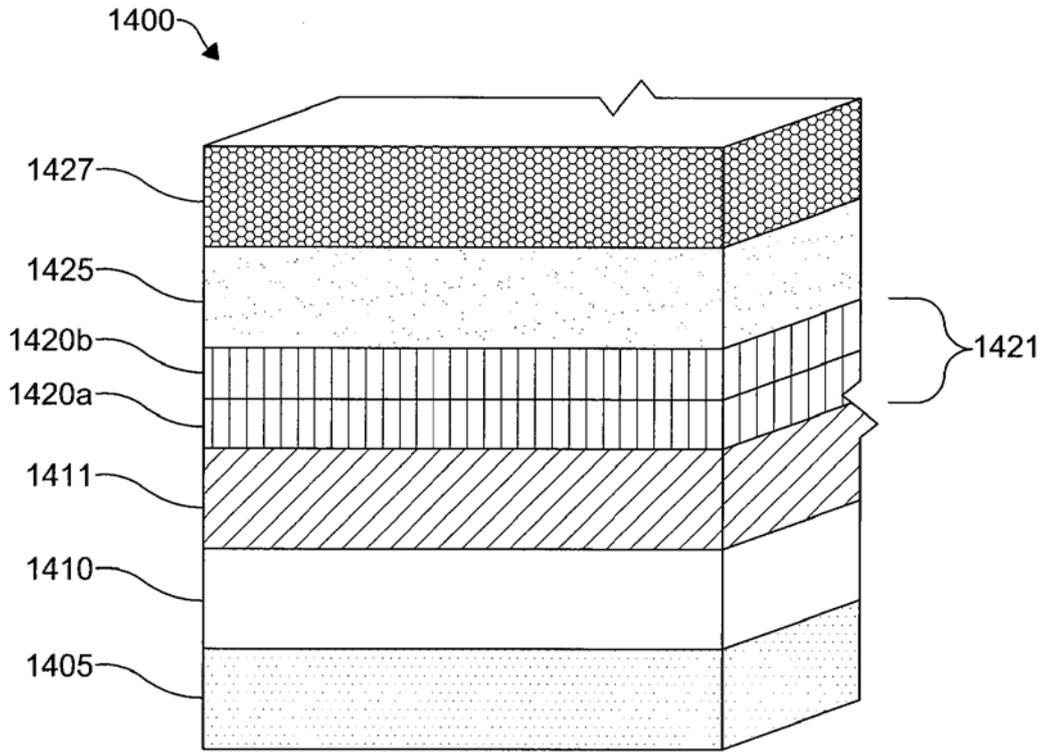


图 8a

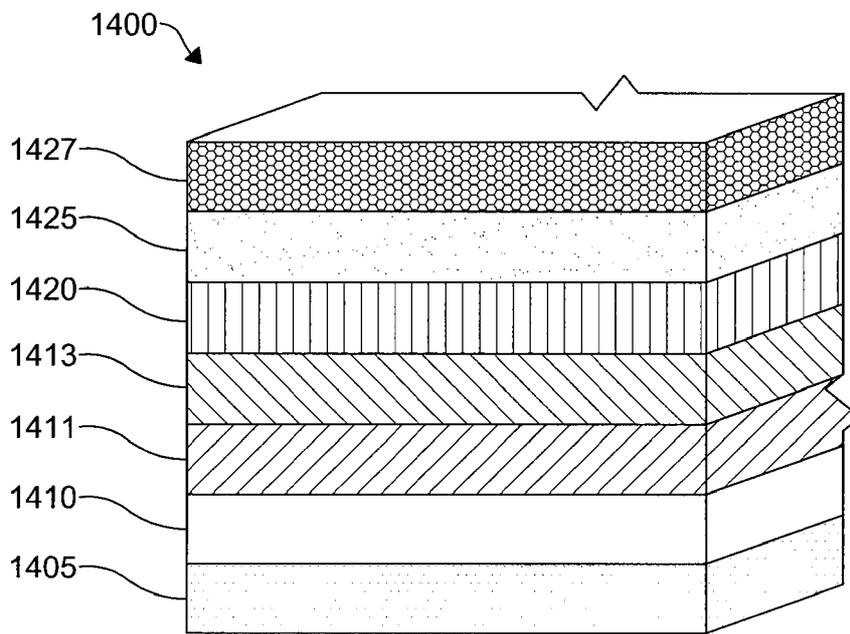


图 8b

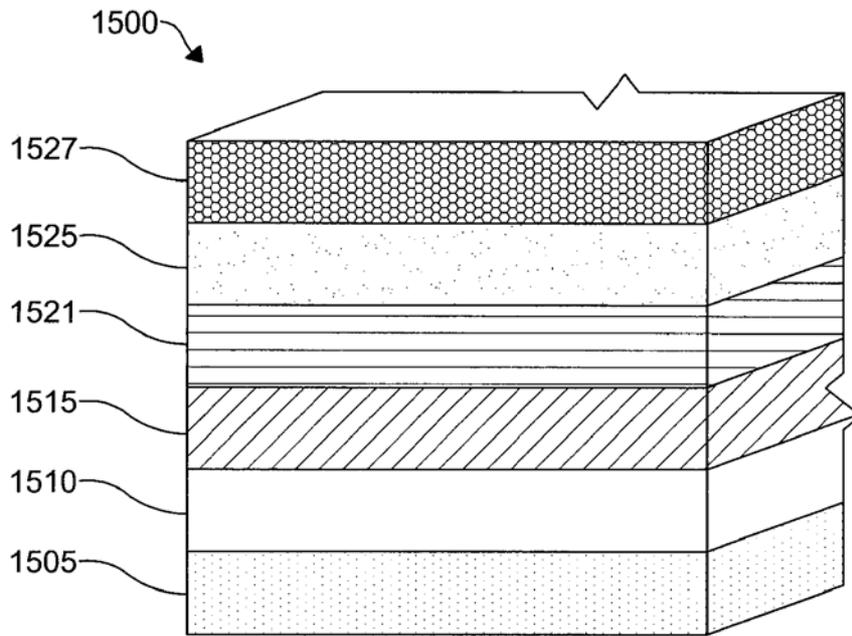


图 9

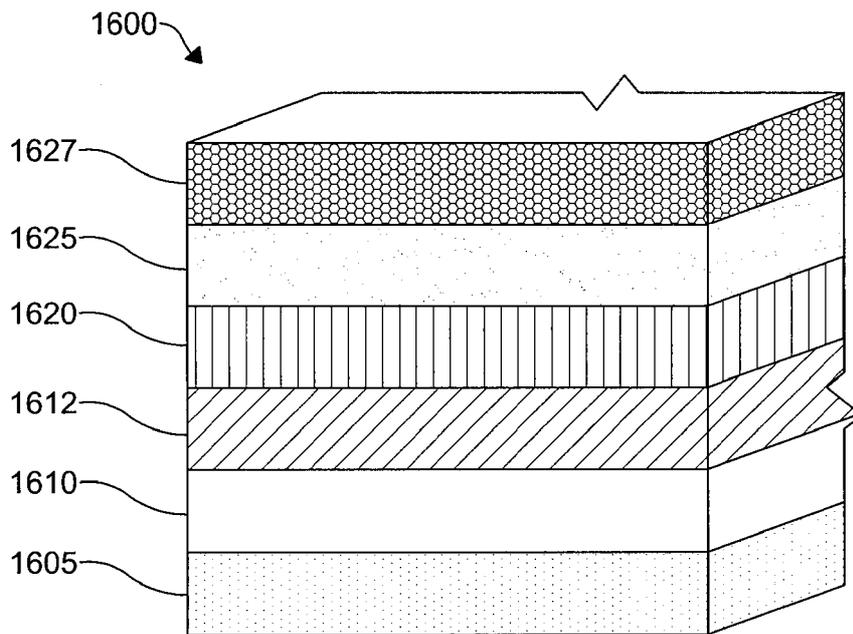


图 10

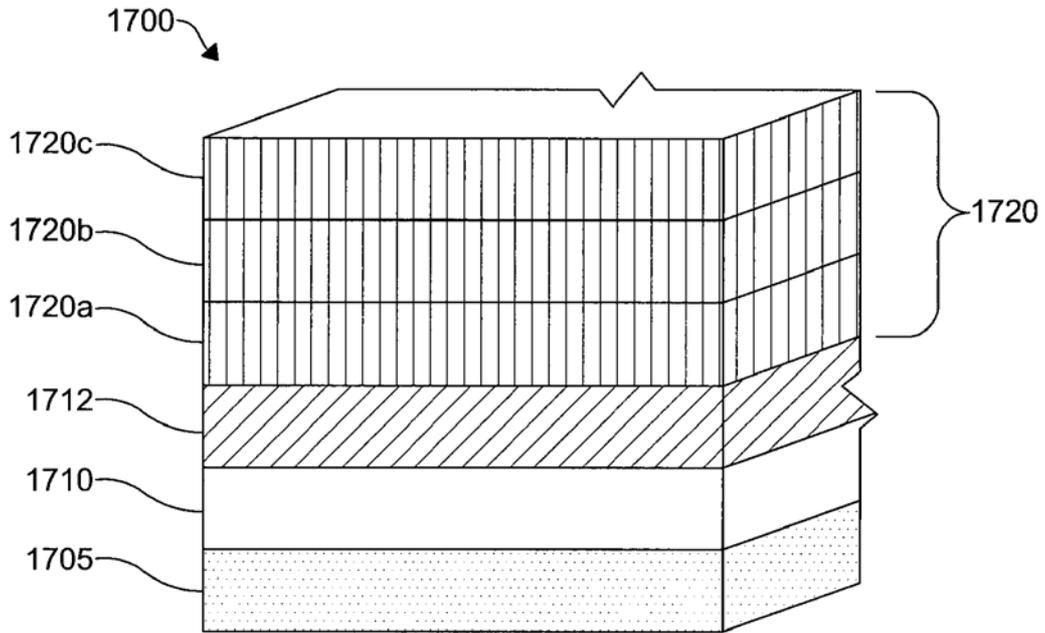


图 11

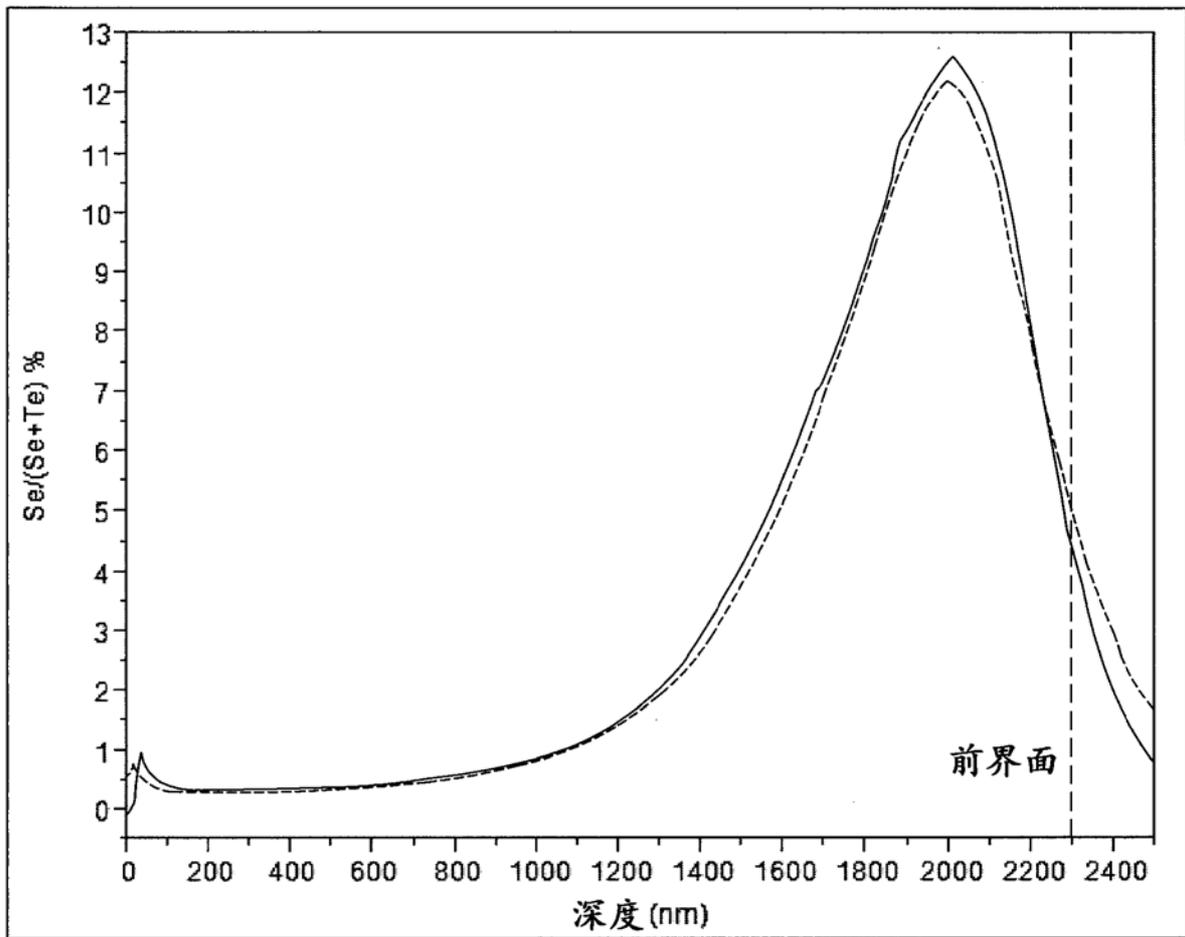


图 12

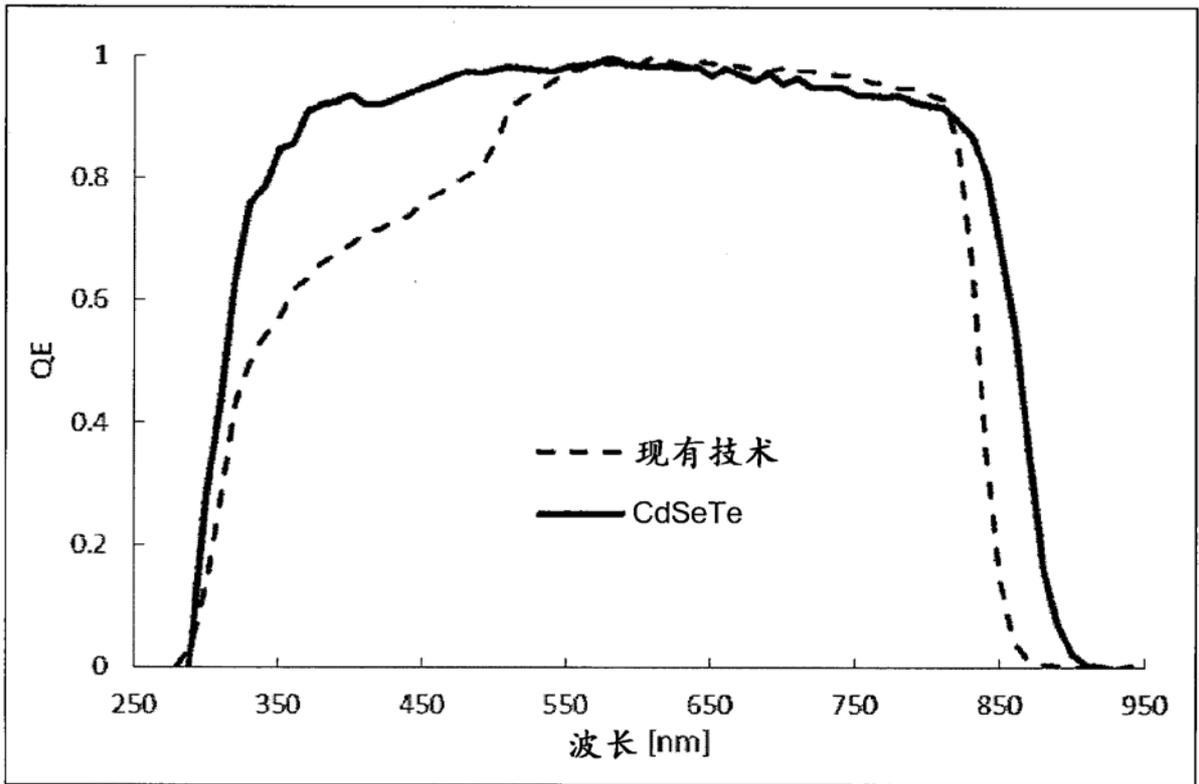


图 13