

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu

300 068

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-2568**
(22) Přihlášeno: **13.07.2001**
(30) Právo přednosti: **26.07.2000 EP 2000/5995**
(40) Zveřejněno: **13.03.2002**
(Věstník č. 3/2002)
(47) Uděleno: **11.12.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **21.01.2009**
(Věstník č. 3/2009)

(13) Druh dokumentu **B6**

(51) Int. Cl.

H01L 31/0272 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
H01L 31/0336 (2006.01)
H01L 31/0264 (2006.01)
H01L 31/036 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

D. BONNET: "Status of CdTe Solar Cells" 14TH EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, 30. Juni 1997 (1997-06-30) - 4. Juli 1997 (1997-07-04), Seiten 2688-2693, XP002156160 Barcelona, ES, ZHOU T X ET AL. "VAPOR CHLORIDE TREATMENT OF POLYCRYSTALLINE CDTE/CDS FILMS" WORLD CONFERENCE ON PHOTOVOLTAIC ENERGY, US, NEW YORK, IEEE, Bd. CONF. 1, 5, Dezember 1994 (1994-12-05), Seiten 103-106, XP000681263, QU Y ET AL. "HCl vapor post-deposition heat treatment of CdTe/CdS films" CONFERENCE RECORD OF THE TWENTY FIFTH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE - 1996, WASHINGTON, DC, USA, 13-17 MAY, MCCANDLESS B E ET AL. "Vapor phase treatment of CdTe/CdS thin films with CdCl₂/sub 2/0/sub 2/" CONFERENCE RECORD OF THE TWENTY FIFTH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE - 1996, WASHINGTON, DC, USA, 13-17 MAY 1996, Seiten 781-784, XP000896986 1996.

(73) Majitel patentu:

ANTEC Solar Energy AG, Frankfurt am Main, DE

(72) Puvodce:

Campo Manuel Dieguez, Hanau, DE
Bonnet Dieter, Friedrichsdorf, DE
Gegenwart Rainer, Erfurt, DE
Beier Jutta, Hofheim, DE

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS Praha a.s., Jivenská 1273/1, Praha 4,
14021

(54) Název vynálezu:

**Způsob aktivace tenkovrstvých solárních
článků CdTe**

(57) Anotace:

Způsob aktivace tenkovrstvých solárních článků CdTe, kde substráty opatřené vrstvou CdS a vrstvou CdTe se vystaví působení směsi plynu obsahující HCl, kyslík a dusík, a to při zvýšené teplotě a při celkovém tlaku nižším, než je atmosférický tlak, přičemž parciální tlak HCl ve směsi plynu se nastaví na hodnotu v rozmezí 0,002 % až 0,2 % celkového tlaku plynu.

CZ 300068 B6

Způsob aktivace tenkovrstvých solárních článků CdTe

Oblast techniky

- 5 Tento vynález se týká způsobu aktivace tenkovrstvých solárních článků CdTe, při němž substráty opatřené vrstvou CdTe se vystaví působení směsi plynů obsahující HCl, a to při zvýšených teplotách.

Dosavadní stav techniky

- 10 Aktivace tenkovrstvých solárních článků CdTe se úspěšně prováděla po několik let s použitím CdCl_2 . Těmito články mohou být tenkovrstvé solární články CdTe/CdS, které jsou popsány v Evropském patentu EP 535 522 A2, odpovídajícímu patentu US 5 304 499, a které byly použity jako základ pro výzkum, z něhož tento podaný vynález vychází. Podle EP 535 522 A2 a podle
15 US 5 304 499, které zde uvádíme jako odkaz na prameny, se ukládání vrstvy provádí metodou CSS, a aktivace po aplikaci vrstvy CdTe nastává při zvýšení teploty na 400 °C, a to výhodně v plynném CdCl_2 a při sníženém tlaku. Avšak práce s plynným CdCl_2 vyžaduje přísná bezpečnostní opatření vzhledem k rozpustnosti kadmiové sloučeniny ve vodě.

- 20 Byly tudíž již činěny pokusy použít plynný HCl nebo plynný chlor místo aktivace plynným CdCl_2 . Avšak výsledky nebyly uspokojivé a vyvstávaly problémy s nežádoucími precipitáty. Zpráva „Processing and Modeling Issues for Thin-Film Solar Cell Devices“ (Výsledky vytváření a modelování zařízení s tenkovrstvými solárními články – Annual Report to National Renewable Energy Laboratory, subkontrakt čis. XACC-3-13170-01 z ledna 1995 autorů
25 Birkmire aj. z Institutu pro uchování energií na Univerzitě v Delaware) vysvětluje, že při použití plynného HCl s nosným plynem argonem nebo argon/kyslíkem ve složení 4 % HCl/96 % Ar nebo 4 % HCl/48 % Ar/48 % O_2 se dosáhne lepších elektrických vlastností tehdy, použije-li se současně kyslík. Avšak při použití směsi 4 % HCl/48 % Ar/48 % O_2 bylo nutno vymývat povrchové usazeniny, které obsahovaly chlor a vytvořily se během aktivace při teplotě substrátu
30 400 °C. V pozdější publikaci téhož institutu, týkající se experimentů s HCl (Proc. 25th PVSC ze 13. až 17. května 1996, Washington, D.C., autoři Meyers aj. z Institutu pro uchování energií na Univerzitě v Delaware, název příspěvku: „HCl Vapor Post-Deposition Heat Treatment of CdTe/CdS Films“ – „Teplotní úprava filmů CdTe/CdS po vzniku usazenin vytvořených parami HCl“), je opět zmínka o precipitátech ve formě CdCl_2 , které se vytvořily po přidání kyslíku. Tyto
35 usazeniny byly dominantním jevem, porovnáváme-li je s jinými efekty, jako je např. „doping kyslík“. V tomto případě tudíž nebyl přidáván žádný kyslík, a jako nosný plyn byl použit pouze argon. Podle této publikace bylo zjištěno, že účinnost článků velmi závisí na koncentraci HCl v poměru ke koncentraci argonu, přičemž lepších výsledků bylo dosaženo při vyšších koncentracích HCl (nad 5 %).

- 40 Dále byly vykonány práce s plynem HCl/dusík (Proc.: 1st WCPEC, 5: – 9. prosinec 1994, Hawai, autoři Zhou aj. u společnosti Solar Cells Inc., název příspěvku: „Vapor Chloride Treatment of Polycrystalline CdTe/CdS Films“ – „Zpracování polykrystalinických filmů CdTe/CdS chloridovými parami“). Plynná směs HCl/dusík se připravila probubláváním dusíku v nádobě obsahující
45 koncentrovaný roztok kyseliny chlorovodíkové. V případě 0,25 cm² solárních článků podrobených působení směsi plynů připravené tímto způsobem bylo dosaženo účinnosti 8,4 % na substrátu o teplotě 400 °C. Tato účinnost byla také zjištěna po 10-minutovém působení porovnatelné předemísené plynné směsi HCl/dusík na velkoplošné povlaky. V případě zředěné plynné směsi chloru a dusíku byla v jednotlivých vrstvách lokálně pozorována vyšší účinnost, a to mezi
50 9 % až 10 %, avšak tento typ aktivace je pokládán za mnohem kritičtější.

Předmětem tohoto vynálezu je dosažení nejlacinějšího a co možno nejúčinnějšího způsobu aktivace tenkovrstvých solárních článků CdTe, s nimiž by bylo možno dosáhnout vysoké účinnosti.

Dosažení tohoto cíle je vyjádřeno v předmětu nezávislých nároků. Další výhodná provedení vynálezu jsou definována v závislých nárocích.

5

Podstata vynálezu

Podle tohoto vynálezu se k aktivaci použije směs plynů obsahující HCl, kyslík a dusík při celkovém tlaku plynu, který je nižší než atmosférický tlak.

10

Podrobný popis vynálezu

V četných experimentech se směsí plynů různého složení bylo zjištěno, že velmi vysoké účinnosti 12 %, a v některých případech více než 12 %, se dosáhne se směsí plynů s velmi nízkým parciálním tlakem HCl v rozmezí 0,002 % až 0,2 % celkového tlaku plynu při širokém rozmezí koncentrací kyslíku a dusíku. Výhodného rozmezí při zachování nejvyšší účinnosti se dosáhlo při parciálním tlaku HCl mezi 0,05 % až 0,15 %, tj. přibližně 0,1 %.

15

Na druhé straně – podle nároku 2 – koncentraci HCl lze zvýšit v širokém rozsahu od velmi nízké hodnoty naznačené výše až k parciálnímu tlaku přes 20 % v případě nastavení parciálního tlaku kyslíku na hodnoty mezi 5 % až 25 % z celkového tlaku plynu, a to bez poklesu hladiny účinnosti pod 12 %. Při takto omezeném parciálním tlaku kyslíku a při parciálním tlaku HCl do 2 % je možno snadno dosáhnout účinnosti nad 12 %. Probíhá-li však tento proces při značně vyšším obsahu kyslíku, dosáhne se těchto hodnot účinnosti pouze při obzvláště nízkých hodnotách parciálního tlaku HCl, zmíněných výše ve shodě s nárokem 1.

20

Skutečnost, že tyto účinky zjištěné původci tohoto vynálezu nejsou dosud popsány analyticky, nikterak neomezuje výhody tohoto postupu, který je možno již nyní uskutečnit. Ve vynálezu naznačené dosažení této vysoké účinnosti při nízkém a extrémně nízkém obsahu HCl v atmosféře dusíku a kyslíku je skutečně senzační z několika hledisek na realizaci způsobu masové aktivace modulů solárních článků. Na jedné straně totiž aktivací plyn je možno velmi snadno zbavit HCl prostým vymytím HCl, a na druhé straně použité koncentrace HCl jsou tak nízké, že bezpečnostní opatření můžeme omezit na minimum. A navíc, skutečně nebylo možno zjistit naleptání povrchu CdTe.

30

Mimo to účinnost je poměrně nezávislá na fluktuacích koncentrace HCl, která při vysokém obsahu kyslíku může kolísat mezi 0,002 % až 0,2 % parciálního tlaku HCl, tj. přes dva řády. Nejsou tudíž nutná žádná komplikovaná opatření pro kontrolu parciálního tlaku HCl.

35

Nastavíme-li také hodnotu parciálního tlaku kyslíku na 20 %, potom je účinnost prakticky nezávislá na jakýchkoliv fluktuacích koncentrace HCl. To však znamená, že stačí normální vzduch za sníženého tlaku k úspěšné aktivaci článků zcela neškodným množstvím přidávaného plynného HCl, kteréžto množství je extrémně nízké, nevyžaduje přesného nastavení a není kritické z hlediska fluktuací koncentrace; tímto způsobem je možno dosáhnout účinnosti nad 12 %. Jsou tudíž umožněny způsoby účinné, nenákladné, ekologicky přijatelné a netoxické aktivace.

40

Při práci za podmínek naznačených v nezávislých nárocích nebyly v četných experimentech pozorovány žádné precipitáty nebo rezidua na vrstvách CdTe. Dosud není objasněno, zda to byl přímý důsledek nastavení redukovaného tlaku, a to zejména proto, že tlak mohl být měněn v širokém rozmezí, jak je vysvětleno dále.

50

Celkový tlak je výhodné nastavit na hodnotu více než 100 hPa (100 mbar). V experimentech se jako vhodný osvědčil celkový tlak 500 hPa (500 mbar), a to zejména proto, že nebyl pozorován žádný pozitivní vliv na účinnost ani při mnohem nižších tlacích, a ani při zvyšování tlaku nad

tuto výchozí nižší hladinu tlaku. Není tudíž účelné používat vyšší celkový tlak. Za rozumnou horní hranici celkového tlaku z hlediska spotřeby plynu se pokládá tlak 600 hPa (600 mbar).

5 Aktivace se výhodně provede plynulým průtokem plynné směsi aktivační komorou, v níž se substráty zahřívají na požadovanou aktivační teplotu běžně známým způsobem. Po počátečním dosažení požadovaného tlaku plynu se udržuje plynulý průtok plynné směsi komorou, takže počáteční tlak se v průběhu aktivační periody nezvyšuje.

10 Bylo však možné také nejprve nastavit celkový tlak plynu např. na 500 hPa (500 mbar) bez plynulého průtoku plynu komorou. V následujících 15 až 20 minutách po ustavení počátečního tlaku se tlak plynu postupně automaticky zvyšoval až na 800 hPa (800 mbar), což bylo důsledkem expanze plynu na horkém substrátu. Při tomto způsobu nebyly pozorovány žádné negativní vlivy na účinnost. To dokazuje také stabilitu a spolehlivost metody podle tohoto vynálezu.

15 Z hlediska dosažení co možno nejvyšší účinnosti je nutno teplotu substrátu nastavit na více než 370 °C. V řadě experimentů bylo dosaženo velmi dobré účinnosti v rozmezí 390 °C až 420 °C. Dokazuje to, že ani nastavení teploty substrátu není kritickou záležitostí. Hodnoty nad 500 °C nejsou výhodné, a to zejména proto, že články výhodně používané způsobem podle tohoto vynálezu jsou z laciného plaveného skla.

20 Je výhodné, když aktivace proběhne během 1 až 15 minut. V podstatě lze snížit dobu aktivace zvýšením teploty substrátu. Není-li třeba dosáhnout zvláště vysoké účinnosti, pak při teplotě nad 450 °C doba aktivace může být omezena na minimum kolem 15 sekund, je-li to nutné.

25 Není-li způsob aktivace prováděn s použitím směsi podobající se vzduchu (co do složení kyslík/dusík), potom se výhodně nastaví parciální tlak dusíku na hodnotu větší než 20 %, parciální tlak kyslíku na hodnotu menší než 60 %, a parciální tlak HCl na hodnotu menší než 0,15 %, při které lze dosáhnout obzvláště vysoké účinnosti i při zvýšeném parciálním tlaku kyslíku.

30

Příklady

35 V jednom možném provedení, při němž se dosáhlo účinnosti nad 12 %, se použily následující parametry:

Teplota substrátu:	390 °C
Celkový tlak plynu:	500 hPa (mbar)
Parciální tlak kyslíku:	kolem 20 %
Parciální tlak dusíku:	kolem 80 %
40 Parciální tlak HCl:	kolem 0,1 %

45 K dosažení tohoto cíle se vzduch čistil na filtrech, a příslušný redukováný tlak se řídil jehlovým ventilem. Do komory se také přiváděl plynný HCl rovněž z plynové láhve a rovněž přes jehlový ventil. Komora byla dále vybavena čerpacím zařízením a několika tlakoměry. Substrát byl zajištěn na držáku a před započetím přívodu plynu byl substrát zahříván ve vakuu halogenovými lampami. Substrátem bylo plavené sklo podle EP 535 522 a2, pokryté vrstvou TCO, vrstvou CdS a vrstvou CdTe. Substrát se aktivoval výše uvedenou směsí plynů po dobu mezi 10 až 15 minutami. Pro účel změření charakteristik proud/napětí a stanovení faktorů plnění a účinnosti byly aktivované vzorky leptány standardním leptacím postupem, opatřeny vypínacím kontaktem, a

50 strukturovány do několika (solárních) článků spojených pružinovými dotykovými kolíky, a potom byly v měřicím zařízení ozařovány simulovaným slunečním zářením. Účinnost byla určována u článků 0,5 x 0,5 cm² ozářených při stavu vzdušné hmoty 1,5 a při intenzitě 1000 W/m².

Byly zjištěny následující hodnoty:

Účinnost:	12,1 %
Faktor plnění:	71,1 %
Hustota zkratového proudu:	21,6 mA/cm ²
Napětí naprázdno:	790 mV

V další řadě experimentů byl kyslík a dusík dodáván z plynových láhví. V celé řadě experimentů byla vždy určována účinnost. Měnilo se nejen složení směsi plynů, ale i celkový tlak, teplota substrátu a doba aktivace.

Pro co možno nejlepší účinnost byly stanoveny následující výhodné podstatné parametry:

Účinnost při parciálním tlaku kyslíku v rozmezí 5 % až 25 % je velkou měrou nezávislá na parciálním tlaku HCl. Účinnosti 11 % lze tudíž dosáhnout ve všech případech při libovolném požadovaném parciálním tlaku HCl až přes 30 %. Avšak i v tomto případě je účinnost lepší při nižším parciálním tlaku HCl, jako např. 2 % nebo méně. Tímto způsobem při parciálním tlaku kyslíku 22 % (110 hPa při celkovém tlaku 500 hPa) se dosáhlo účinnosti 12 % nebo více, a sice při extrémně nízkém parciálním tlaku HCl počínaje 2 % (10 hPa) a jeho snižováním na extrémně nízké hodnoty. Při porovnávacích měřeních s parciálním tlakem kyslíku 60 % a více bylo však této vysoké účinnosti dosaženo pouze při parciálním tlaku HCl 0,1 % nebo méně (za jinak stejných podmínek). Při vyšším parciálním tlaku HCl účinnost klesala se vzrůstem obsahu HCl nejprve mírně, avšak potom drasticky klesala. Při ještě vyšším obsahu kyslíku byl pokles účinnosti se vzrůstem obsahu HCl ještě strmější (nad parciálním tlakem HCl 0,2 % – což je 1 hPa a účinnost je v tomto případě 10 %), než tomu bylo v případě parciálního tlaku kyslíku 60 %.

Tyto trendy byly také potvrzeny sérií měření, při nichž byly v širokém rozmezí měněny koncentrace kyslíku a koncentrace HCl. Tyto série měření prokázaly, že poměr $p(\text{HCl})/p(\text{O}_2)$ je výhodný v rozmezí 0,001 a 0,1. V obecném pojetí lze říci, že lepších výsledků se dosáhne při parciálním tlaku kyslíku nad 18 % nebo více a parciálním tlaku HCl 1 % nebo méně.

Ve výše uvedeném příkladu se složením směsi plynu podobajícím se složení vzduchu bylo zjištěno, že účinnost byla vyšší než 12 % při teplotě substrátu od 390 °C do 420 °C. Při celkovém tlaku 100 hPa (mbar) bylo pozorováno nápadné zvýšení účinnosti, které při dalším zvyšování celkového tlaku rychle dosáhlo nasycení.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob aktivace tenkovrstvých solárních článků CdTe, **vyznačující se tím**, že se substráty opatřené vrstvou CdS a vrstvou CdTe vystaví působení směsi plynů obsahujících HCl, kyslík a dusík při celkovém tlaku, který je nižší než atmosférický tlak, a při parciálním tlaku HCl v této směsi plynů v rozmezí 0,002 % až 0,2 % celkového tlaku plynu.

2. Způsob aktivace tenkovrstvých solárních článků CdTe, **vyznačující se tím**, že se substráty opatřené vrstvou CdS a vrstvou CdTe vystaví působení směsi plynů obsahujících HCl, kyslík a dusík při celkovém tlaku, který je nižší než atmosférický tlak, a při parciálním tlaku kyslíku v této směsi plynů v rozmezí 5 % až 25 % celkového tlaku plynu.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že celkový tlak plynu se nastaví na hodnotu vyšší než 100 hPa a výhodně nižší než 600 hPa.

4. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, **vyznačující se tím**, že teplota substrátu se uvede na hodnotu v rozmezí 370 °C až 500 °C, výhodněji 390 °C až 420 °C.
- 5 5. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, **vyznačující se tím**, že směs plynů se vytvoří s použitím vzduchu s přidáním plynného HCl a nastavením nižšího tlaku.
6. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, **vyznačující se tím**, že aktivace se provede během 1 až 15 minut.
- 10 7. Způsob podle nároku 1 a podle kteréhokoliv z nároků 3, 4 a 6, vztažených zpět na nárok 1, **vyznačující se tím**, že parciální tlak dusíku se nastaví na hodnotu vyšší než 20 % a parciální tlak kyslíku na hodnotu nižší než 60 %.
- 15 8. Způsob podle nároku 2 a podle kteréhokoliv z nároků 3 až 6, vztažených zpět na nárok 2, **vyznačující se tím**, že parciální tlak HCl se nastaví na hodnotu v rozmezí 0,002 % až 2 %.
- 20 9. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, **vyznačující se tím**, že parciální tlak HCl se nastaví na hodnotu mezi 0,05 % až 0,15 %.

Konec dokumentu
