



**MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO**  
**DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE**  
**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI**

<b>DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO</b>	<b>102008901674744</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>05/11/2008</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>05/05/2010</b>

Classifiche IPC

Titolo

PROCESSO DI ATTIVAZIONE DI FILM DI TELLURURO DI CADMIO PER TECNOLOGIE FOTOVOLTAICHE
--

## **DESCRIZIONE**

### **CONTESTO DELL'INVENZIONE**

L'oggetto della presente invenzione industriale è inerente il settore della tecnologia delle celle solari e più specificatamente la tecnologia di produzione su scala industriale di celle solari basate su film sottili di CdS e CdTe. In particolare, l'invenzione riguarda un miglioramento del processo di produzione standard per quanto riguarda lo stadio di attivazione del film di CdS/CdTe.

Anche se nella presente stesura, per semplicità, si fa riferimento a film di CdTe/CdS deve intendersi che questa locuzione include tutte le miscele dei due composti comprese nella formula generale  $Zn_xCd_{(1-x)}S/CdTe_yS_{(1-y)}$ , dove  $0 \leq x \leq 0.2$  e  $0.95 \leq y \leq 1.00$ .

### **STATO DELLA TECNICA**

La tipica struttura delle celle fotovoltaiche basate su film sottili di tellururo di cadmio e solfuro di cadmio (CdTe/CdS) coinvolge una successione di film di differenti materiali depositati sopra un substrato trasparente di basso costo. Il primo strato in contatto con il substrato è costituito da un film di ossido conduttivo (TCO), il successivo strato, cui compete il ruolo di conduttore elettronico (conduttore-n), è formato da CdS. Il conduttore per lacune (conduttore-p) è costituito da un film di CdTe. Infine, su quest'ultimo sono realizzati i contatti elettrici posteriori. Questa struttura è ben nota e la sua descrizione di dettaglio è riportata, per esempio, da Bonnet e collaboratori nel brevetto statunitense US5304499, da D. Bonnet in *Thin Solid Films* vol 361-362 (2000)

pp. 547-552 o “*On industrial production of thin film CdTe PV modules*” in *Materials Research Society Symposium Proceedings* vol 1012 (2007) pp. Y05-01 – Y05-10.

Una descrizione completa relativamente la scelta dei diversi materiali costituenti il substrato trasparente e i successivi film è riportata da N. Romeo e collaboratori sia nella richiesta di brevetto statunitense US2008/0149179 e sia nella monografia “*Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications*” in *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* vol 52 (2006) pp. 247-279. In esse è anche discusso in dettaglio il processo di attivazione dello strato di CdTe necessario per ottenere celle con valori di efficienza di conversione della radiazione luminosa in energia elettrica d’interesse commerciale.

In questi documenti si descrive la scelta di realizzare lo strato di ossido conduttivo a bassa resistività (TCO) depositando, mediante la tecnica di spruzzamento (universalmente nota col termine anglosassone di “sputtering”) dell’ossido d’indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). La deposizione è effettuata in atmosfera d’idrogeno, gas inerti e un composto fluoro alchilico quale, ad esempio,  $\text{CHF}_3$ , in modo da ottenere dell’ossido d’indio drogato da fluoro, come rivendicato nella domanda di brevetto statunitense US2004/0248340 depositata dai medesimi inventori.

Sullo strato di TCO è poi depositato del solfuro di cadmio avente la funzione di conduttore-n. Questa deposizione è effettuata o per “sputtering” o per sublimazione su piccola distanza (“close-spaced

sublimation”) a partire da polveri di CdS, dove la preferenza è da accordarsi a questa seconda metodica per le maggiori temperature di processo che consentono di ottenere film di migliore qualità cristallografica. La sublimazione su piccola distanza è una tecnica che effettua la deposizione di un film su di un substrato mantenuto molto prossimo alla sorgente calda ove avviene la sublimazione del composto da depositare. Per una sua descrizione sommaria si faccia riferimento alla monografia già citata di D. Bonnet in *Materials Research Society Symposium Proceedings* vol 1012 (2007) pp. Y05-01 – Y05-10.

Lo strato di conduttore-p a base di tellururo di cadmio è ottenibile preferibilmente anch'esso mediante “close-spaced sublimation” con temperature di processo che si aggirano sui 480-520°C.

In alternativa alle tecniche di sublimazione, per la deposizione dei due precedenti strati (conduttore-n e conduttore-p) sono applicabili anche tecniche di deposizione chimica da fase vapore da composti metallorganici. Ad esempio, queste tecniche sono descritte da C. Cavallotti e collaboratori nelle seguenti monografie “A Kinetic Model for the Metallorganic Chemical Vapor Deposition of CdTe”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146 (1999) pp. 3277-3284, “A density functional theory study of surface and gas phase processes occurring during the MOCVD of ZnS”, *Journal de Physique IV France*, vol. 9Pr8 (1999) pp. 33-40 e “Gas phase and surface kinetic schemes for metal organic chimica vapor deposition processes: a theoretical perspective”, *Materials Chemistry and*

*Physics* vol. 66 (2000) pp. 197–200. Queste tecniche sono in generale più costose di quelle che ricorrono alla sublimazione ma in compenso producono materiali di migliore qualità.

Infine la realizzazione del retro contatto elettrico è solitamente realizzata o con un metallo quale il rame o con tellururo di antimonio ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) come descritto da N. Romeo e collaboratori in “A highly efficient and stable CdTe/CdS thin film solar cell”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 58 (1999) pp. 209-218.

L’architettura di cella e la procedura di fabbricazione sopra descritte non consentono però di ottenere un film di CdTe che possenga le qualità cristallografiche necessarie a garantire una buona efficienza di cella nella conversione della radiazione luminosa in energia elettrica. Pertanto uno stadio particolarmente importante dell’intero processo produttivo è costituito dalla fase di attivazione del film di CdTe. Tale fase è da realizzarsi successivamente alla deposizione del film di CdTe e prima della formazione dei retro contatti elettrici e rappresenta lo stadio critico dell’intero processo di fabbricazione.

Il processo classico di attivazione, prevede la deposizione di un film di cloruro di cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ). La deposizione di detto film può essere condotta o per sublimazione o per immersione in soluzioni alcoliche, come descritto nel brevetto statunitense US4873198. La deposizione è seguita da una fase di ricottura (“annealing”) condotta a circa 400°C. Allo scopo si veda quanto riportato da C. S. Ferekides e collaboratori in “CdTe thin film solar cells: device and technology issue”, *Solar Energy*, vol. 77 (2004) pp. 823-830, da B. E.

McCandless e collaboratori in “Processing options for CdTe thin film solar cells”, *Solar Energy*, vol. 77 (2004) pp. 839-856 e da Mahathongdy e collaboratori nel rapporto prodotto per conto del Laboratorio per le Energie Rinnovabili Statunitense NREL/CP-520-25495.

I processi più recenti prediligono il trattamento in fase vapore a quello d’immersione in soluzioni di  $\text{CdCl}_2$  in metanolo, sostituendo la successiva fase di pulizia della superficie con un processo di evaporazione sottovuoto, come descritto da N. Romeo e collaboratori nel brevetto statunitense US7211462 e da T. Schulmeyer e collaboratori in “Effect of in situ UHV  $\text{CdCl}_2$ -activation on the electronic properties of CdTe thin film solar cells”, *Thin Solid Films*, vol. 431-432 (2003) pp. 84-89.

Più recentemente, per evitare l’impiego di  $\text{CdCl}_2$ , composto molto volatile ed estremamente tossico, è stato proposto di effettuare il trattamento diretto del film di CdTe tramite vapori di acido cloridrico ( $\text{HCl}$ ) diluiti in gas inerte, come descritto da T. X. Zhou e collaboratori in “Vapor chloride treatment of polycrystalline CdTe/CdS Films”, *Proceedings of the 1st WCPEC*, (1994) pp. 103-106. Nello stesso lavoro è proposto anche l’uso di cloro ( $\text{Cl}_2$ ) anche se la sua maggior reattività rispetto all’ $\text{HCl}$  con il Cd rende il processo più difficile da controllare. Occorre però precisare che le condizioni di impiego dei due precursori qui citati non rendono possibile un confronto diretto a meno di non scalare le due ricette sulla effettiva reattività chimica della specie. Infatti, in sistemi come

quelli in esame le considerazioni di natura cinetica sono generalmente predominanti su quelle di natura puramente termodinamica. Una modifica di questo trattamento è stata descritta da Di Campo e collaboratori nella domanda di brevetto statunitense US2002/0034837 prevedendo anche la presenza di  $O_2$  insieme all'inerte  $N_2$  quali gas di trasporto per l'HCl. Inoltre, la crescita di CdTe in presenza di cloro è un processo usato per la crescita di monocristalli massivi con tecniche sublimative (PVT) e quindi in un settore differente da quello in esame. Si evidenzia in questi lavori anche l'effetto provocato dal cloro sulla resistività del cristallo cresciuto. Per riferimento a questo settore si vedano i seguenti brevetti e domande di brevetto US7211142, US2004155310, JP9124310, JP9097803 ed il lavoro di V. D. Popovych e collaboratori "The effect of chlorine doping concentration on the quality of CdTe single crystals grown by the modified physical vapor transport method" *Journal of Crystal Growth*, vol. 308 (1997) pp. 63-70.

Infine, una possibile alternativa a HCl o  $Cl_2$  è stata descritta da N. Romeo e collaboratori sia nella domanda di brevetto statunitense US2008/0149179 e sia in "Role of thermal treatment on the luminescence properties of CdTe thin films for photovoltaic applications", *Thin Solid Films* vol. 515 (2007) pp. 6184–6187. Essa prevede l'uso di clorofluorocarburi o di idroclorofluorocarburi diluiti in gas inerte (Ar) ad una temperatura compresa tra 380° e 420°C, con composto di elezione  $CHF_2Cl$  (freon 22).

L'obiettivo di questi trattamenti è indurre la reazione tra Cd e il

composto clorurato (o un suo frammento di decomposizione) così da formare  $\text{CdCl}_2$  volatile. La formazione di questa specie avviene in prevalenza nei siti superficiali a maggior energia (ossia cristallograficamente difettati) consentendo poi un nuovo deposito in posizioni del cristallo energeticamente più favorite. Pertanto, l'effetto macroscopico è quello di favorire la ricristallizzazione del film in grani di maggior dimensione. Chimicamente, con un meccanismo che varia in funzione del tipo di precursore impiegato, il precursore si decompone (in fase gas o superficiale) liberando Cl che poi reagisce con il Cd e il Te della matrice del film per dare  $\text{CdCl}_2$  e  $\text{TeCl}_2$ . Questi composti sono molto volatili e quindi molto mobili sia sulla superficie del film che in prossimità di essa.

Benché i precedenti precursori riducano notevolmente i rischi per la salute degli operatori e per l'ambiente in generale inerenti l'uso del  $\text{CdCl}_2$ , essi presentano ancora delle controindicazioni. In particolare,  $\text{Cl}_2$  e  $\text{HCl}$  sono altamente corrosivi rispetto ai materiali che sono impiegati per la costruzione della camera di trattamento, mentre i clorofluorocarburi e gli idroclofluorocarburi sono dannosi per lo strato di ozono che circonda la Terra e per questo motivo il loro uso è stato limitato per legge, prevedendo addirittura una messa a bando della loro produzione. Per il momento, il loro uso è quindi soggetto a procedure d'impiego a circuito chiuso e in ogni caso nel prossimo futuro si presenteranno problemi di approvvigionamento.

### **RIASSUNTO DELL'INVENZIONE**

Scopo principale della presente invenzione è quello di fornire un processo



che si presti alla produzione su larga scala di celle solari basate sulla tecnologia che impiega film sottili di CdS e CdTe (più in generale  $Zn_xCd_{(1-x)}S/CdTe_yS_{(1-y)}$ ) che siano al contempo stabili ed efficienti e il cui costo di produzione sia più basso di quelli oggi noti.

Più in particolare, scopo della presente invenzione è quello di fornire un processo, tra quelli appena precedentemente menzionati, dove il trattamento di attivazione del film di CdTe è condotto in modo da non richiedere né l'impiego di  $CdCl_2$ , né direttamente quello di  $Cl_2$  o  $HCl$  gassosi, né quello di clorofluorocarburi o idroclorofluorocarburi gassosi.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è quello di fornire un processo, tra quelli del tipo precedentemente citato, nel quale lo stadio del trattamento di attivazione del film di CdTe è condotto in modo più semplice di quelli oggi noti, in particolare per quanto riguarda l'impiego di precursori liquidi non tossici facilmente manipolabili e vaporizzabili.

Tali scopi sono raggiunti con il processo avente le caratteristiche espresse nelle rivendicazioni qui annesse che sono da considerare parte integrante della presente descrizione.

L'aspetto più qualificante della presente invenzione, rappresentato dal processo di attivazione del film di CdTe, è ottenuto mettendo in contatto la struttura standard di cella fotovoltaica (dove tipicamente strati di ossido conduttivo, CdS e CdTe sono depositati in successione su un vetro di basso costo) con una miscela gassosa contenente almeno una specie clorurata, in una camera mantenuta ad una temperatura compresa tra  $380^{\circ}C$  e  $420^{\circ}C$ . In queste condizioni si verifica la decomposizione della specie clorurata i cui frammenti reagiscono con il film di CdTe

producendo specie clorurate volatili di Cd e Te che facilitano poi il processo di ricristallizzazione del film stesso. Il procedimento può essere condotto alimentando i precursori alla camera di processo sia in modo discontinuo e sia in modo continuo. La camera può essere mantenuta sotto vuoto o in condizioni atmosferiche.

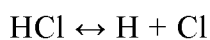
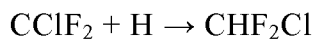
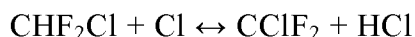
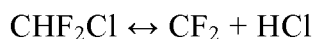
In accordo ad un aspetto particolare dell'invenzione, la specie contenente cloro è scelta tra gli idrocarburi clorurati non tossici, facilmente vaporizzabili, meglio se liquidi a temperatura ambiente.

### **DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE**

Scopo della presente invenzione è fornire un nuovo processo di produzione delle celle solari a base di CdTe/CdS che impieghi nella fase di attivazione un composto che non presenti i rischi per la salute insiti nell'impiego del  $\text{CdCl}_2$  e per l'ambiente tipici dei clorofluorocarburi e idroclorofluorocarburi.

Per dimostrare la genesi del processo inventivo si farà riferimento ad un composto della classe degli idroclorofluorocarburi che si è dimostrato efficace nel processo di attivazione, il difluoroclorometano ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ) il cui uso è però compromesso dai limiti imposti dalla vigente legislazione.

Il meccanismo di decomposizione omogenea del  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  è riportato nella collezione dei dati cinetici dell'Istituto Americano degli Standards, universalmente noto mediante l'acronimo NIST. Le reazioni principali mediante le quali avviene il processo di decomposizione sono le seguenti:



dalle quali si evince che la decomposizione di questo precursore origina radicali cloro e HCl che poi reagiscono facilmente con Cd e Te del film solido. Le reazioni di decomposizione iniziano sui 400°C, temperatura interna all'intervallo al quale è preferenzialmente eseguito il processo (si veda la domanda di brevetto statunitense US2008/0149179). In realtà, alla presenza di una superficie in grado di interagire chimicamente con il precursore stesso è più probabile che la decomposizione del precursore avvenga principalmente per effetto di reazioni superficiali analoghe alla prima sopra riportata. L'HCl così liberato è in grado poi di reagire facilmente con il CdTe.

L'esame del meccanismo sopra riportato e della letteratura precedentemente citata mostra chiaramente che è sufficiente effettuare il trattamento di attivazione con una qualunque specie contenente cloro e in grado di liberarlo quale un suo radicale (o quale HCl) nelle condizioni di processo (ossia attorno ai 400°C). La differenza di efficacia dei vari precursori è legata alla loro differente reattività e quindi la ricetta di processo può essere adattata dall'uno all'altro semplicemente esaminando questo parametro di natura chimica.

La temperatura di processo però non è determinata unicamente dalla decomposizione della specie chimica clorurata impiegata. Un ruolo importante è giocato anche dall'attivazione dei processi di diffusione superficiale degli adatomii che controllano tutti i processi di ricristallizzazione del film. Pertanto la temperatura deve essere sufficientemente alta per consentire la promozione di tutti questi processi superficiali ma nel contempo deve essere sufficientemente bassa per evitare la sublimazione del film di CdTe. Per questo motivo la temperatura del processo di attivazione è sempre compresa nell'intervallo compreso tra i 380°C e i 420°C.

Nel caso di impiego di un gas di trasporto inerte (quale ad esempio Ar o N<sub>2</sub>) appare quindi evidente che HCl avrà un comportamento chimicamente più aggressivo di Cl<sub>2</sub> e quindi meno efficace nel promuovere il processo di attivazione, in accordo con quanto osservato da Zhou e collaboratori nella già citata monografia. In termini qualitativi, il confronto è possibile anche rispetto al composto gassoso qui scelto come specie di riferimento per la categoria degli idroclorofluorocarburi (CHF<sub>2</sub>Cl), composto chimicamente meno reattivo dei precedenti. Facendo un semplice confronto tra le differenti condizioni operative, i trattamenti con HCl sono solitamente effettuati a circa 500 mbar di pressione e alla temperatura di 390°C introducendo nel gas inerte lo 0.5% di HCl. Quelli condotti con CHF<sub>2</sub>Cl sono effettuati a circa 120 mbar di pressione e alla temperatura di 400°C introducendo nel gas inerte circa il 17% di CHF<sub>2</sub>Cl. Ciò si traduce in un rapporto di

concentrazione molare tra le due specie  $[\text{CHF}_2\text{Cl}]/[\text{HCl}]$  pari a circa 33. Dato che sostanzialmente entrambi i trattamenti producono la stessa attivazione e quindi efficienze di cella analoghe a parità degli altri parametri che governano l'architettura di cella, ciò implica che la reattività di  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  è circa 33 volte inferiore a quella dell' $\text{HCl}$ .

Da quanto sopra emerge che il precursore può essere scelto su considerazioni di natura ambientale, di compatibilità con i materiali impiegati nella costruzione del reattore o con semplici considerazioni di natura economica.

Per facilitare la ricerca di quali siano i composti chimici contenenti cloro nella loro molecola che meglio si prestino all'applicazione in oggetto è possibile riferirsi all'intervallo di temperatura nel quale si manifesta la loro decomposizione. Tanto più basso sarà il valore della temperatura di decomposizione e tanto più reattivo sarà il composto rispetto alla generazione di  $\text{HCl}$  o di radicali  $\text{Cl}$ . Una volta formati tali specie, la loro reattività rispetto al  $\text{Cd}$  e al  $\text{Te}$  non cambia ed è indipendente dalla molecola che li ha generati. Ancor più precisamente, per individuare la reattività della specie può essere preso il valore della costante di velocità di reazione (o costante cinetica) della reazione principale di decomposizione per la specie in esame ad una temperatura fissata. Tali costanti cinetiche possono essere reperite, per i più importanti composti chimici, nella già citata collezione dei dati cinetici del NIST. Pertanto il rapporto di reattività s'identifica con il rapporto dei valori delle costanti cinetiche alla temperatura di riferimento.

Allora, come è noto dai concetti basilari dell'ingegneria delle reazioni chimiche e della reattoristica (si vedano ad esempio le due monografie “Chemical Reaction Kinetics” in *Encyclopaedia of Hydrocarbons*, Istituto dell'Enciclopedia Italiana, vol 5 (2008) pp. 263-281 e “Chemical Reactors” in *Encyclopaedia of Hydrocarbons*, Istituto dell'Enciclopedia Italiana, vol 5 (2008) pp. 351-368, entrambe a cura di M. Masi) è possibile ricavare le condizioni di processo di un qualunque composto s'impieghi per il trattamento una volta nota la sua reattività rispetto ad un composto di riferimento. Pertanto, dato che il processo di attivazione della superficie è controllato dalle seguenti variabili:

- la concentrazione  $C_i^\circ$  molare del composto in ingresso alla camera di trattamento (che contiene al suo interno sia la pressione  $P$  e la temperatura  $T$  presenti nella camera, dato che in un sistema in fase gassosa  $C_i^\circ = y_i^\circ P / RT$  essendo  $y_i^\circ$  la frazione molare della specie e  $R$  la costante universale dei gas),
- il tempo di contatto  $\tau_i$  di tale composto con la superficie di CdTe da attivare,
- la costante cinetica della principale reazione di decomposizione dello stesso  $k_i$  (che dipende direttamente dalla temperatura  $T$  di processo), a parità di concentrazione di alimentazione  $C^\circ$  tra i due composti e di temperatura di camera  $T$ , il tempo di trattamento necessario per un generico composto clorurato è ricavabile dalla relazione  $\tau_i = k_r \tau_r / k_i$ , avendo indicato con il pedice  $r$  i valori relativi al composto di riferimento.

Viceversa, vincolando il tempo  $\tau$  e la temperatura di trattamento  $T$ , la concentrazione alla quale deve essere alimentato il generico composto è ottenibile dalla relazione  $C_i^o = C_r^o(I + k_r\tau)/(I + k_i\tau)$ . Le precedenti relazioni possono essere estese anche a combinazioni di più composti, così da poter anche prevedere alimentazioni di più specie chimiche clorurate in contemporanea. Le correlazioni che si ricavano in tal caso sono algebricamente più complesse ma sono comunque di semplice derivazione per coloro che siano familiari con la reattoristica chimica.

Tra i composti clorurati di basso costo, facile reperibilità, facile movimentazione e stoccaggio, spiccano sicuramente gli idrocarburi clorurati. Tra di essi è conveniente riferirsi a quelli liquidi a temperatura ambiente così da facilitare tutte le operazioni relative al loro impiego. Essi possono essere poi facilmente portati allo stato vapore secondo uno qualsiasi dei metodi noti a coloro esperti, impiegando un adatto dispositivo di vaporizzazione. Per esempio, l'idrocarburo clorurato liquido a temperatura ambiente può essere vaporizzato o riducendo la pressione di lavoro in una camera di vaporizzazione (universalmente nota come camera di flash) o facendo gorgogliare un gas veicolo (o gas di trasporto) nell'idrocarburo liquido stesso.

La velocità di flusso del gas di trasporto nel dispositivo di gorgogliamento o la pressione nella camera di flash devono essere scelti a seconda della quantità di idrocarburo liquido da vaporizzare. Preferibilmente il gas di trasporto è un gas inerte e ancor più preferibilmente esso è scelto dal gruppo consistente in argon, azoto,

elio e neon.

La pressione parziale nella fase vapore dell'idrocarburo clorurato liquido dipende dalla temperatura scelta dell'apparecchio di vaporizzazione, essendo essa determinata dalla pressione vapore dell'idrocarburo stesso secondo la termodinamica dell'equilibrio liquido-vapore. Le tensioni di vapore degli idrocarburi clorurati scelti per l'effettuazione del procedimento secondo l'invenzione possono essere trovate, per esempio, nella banca dati dell'Istituto americano degli ingegneri chimici (American Institute of Chemical Engineers DIPPR) o in quella dell'Istituto Americano degli Standards (NIST).

Se viene impiegato un dispositivo di gorgogliamento per vaporizzare l'idrocarburo clorurato, viene preferibilmente iniettato un gas di trasporto nell'idrocarburo liquido in modo che vi sia sufficiente altezza di gorgogliamento per garantire il raggiungimento delle condizioni di equilibrio termodinamico in uscita dal gorgogliatore.

Se si impiega una camera flash per vaporizzare l'idrocarburo clorurato liquido, una volta che la temperatura della camera è fissata, la pressione deve essere scelta a seconda della quantità da vaporizzare e del livello di vuoto disponibile successivamente per la camera di reazione, ove avviene il contatto con il film di CdTe che deve essere attivato. Per facilitare il processo di vaporizzazione, facoltativamente può essere anche alimentato un gas di trasporto inerte alla camera flash.

In ogni caso, per il dimensionamento dei gorgogliatori o delle camere



di vaporizzazione si può far riferimento alla letteratura del settore, tra la quale si può citare M. Masi e R. Rota “Termodinamica applicata all’ingegneria chimica”, Società Editrice Esculapio, Bologna, (2001).

Un elenco dei composti idrocarburici clorurati, liquidi a temperatura ambiente, la cui temperatura di decomposizione è compresa nell’intervallo di temperatura citato in precedenza e determinato dal giusto bilancio tra l’attivazione dei processi di ricristallizzazione del film e dell’inibizione dei processi di sublimazione dello stesso, è riportato in Tabella 1. Tale Tabella 1 ha scopo esplicativo e non limita la possibile scelta di un altro composto appartenente alla medesima classe chimica.

Una volta messa in contatto nella camera di reazione la miscela gassosa contenente il gas di trasporto inerte e il composto idrocarburico clorurato con il film di CdTe che deve essere attivato, e realizzato tale contatto per un tempo sufficiente affinché detta attivazione si compia, i gas uscenti da detta camera contengono piccole quantità dei cloruri di cadmio e tellurio, i gas di alimentazione non reagiti e i loro frammenti di decomposizione. Data la composizione di tale miscela gassosa, essa non può essere scaricata nell’ambiente e pertanto deve essere sottoposta ad un processo di trattamento che abbatta tutte le specie sopracitate e lasci uscire da detto processo di trattamento solo il gas inerte di trasporto che può essere così anche convenientemente riciclato alla formulazione della miscela di alimentazione al trattamento di

attivazione.

Una trappola conveniente per eliminare detti frammenti è basata da una soluzione acquosa alcalina nella quale sia fatta gorgogliare la corrente gassosa uscente dalla camera di attivazione. La soluzione acquosa alcalina può essere ottenuta sciogliendo in acqua un qualunque composto chimico che sia in grado di realizzare un pH almeno superiore a 10. A titolo d'esempio, tali valori possono essere ottenuti con soluzioni d'idrossido di sodio (NaOH) o con sospensioni di idrossido di calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) solo per citare gli agenti alcalinizzanti più comunemente usati e a buon mercato.

Pertanto, il processo di trattamento di attivazione qui illustrato consente di ottenere celle fotovoltaiche con efficienze della conversione della radiazione luminosa d'interesse industriale, impiegando composti chimici clorurati quali gli idrocarburi clorurati liquidi di basso costo e facilmente vaporizzabili, immagazzinabili e manipolabili, i cui frammenti di decomposizione post trattamento di attivazione sono facilmente intercettabili da una trappola alcalina.

Quindi, l'oggetto della presente invenzione è specificatamente lo stadio di attivazione del film di tellururo di cadmio mediante idrocarburi clorurati che decompongano nell'intervallo di temperatura compreso tra 380°C e 420°C e che preferenzialmente siano liquidi a temperatura ambiente.

Seguendo la procedura precedentemente descritta sono state realizzate diverse celle solari a partire da substrati quadrati dell'area di 2.5 cm<sup>2</sup> di vetro a basso costo (tipo soda-lime). La struttura di

cella qui realizzata è quella descritta nella domanda di brevetto statunitense US2008/0149179, ma essendo l'oggetto di questa invenzione lo specifico processo di attivazione del film di CdTe, tale procedura è applicabile anche a tutte le altre architetture note di celle fotovoltaiche basate su CdTe/CdS. La cella fotovoltaica così realizzata è esposta per diverse ore ad una radiazione equivalente a 10-20 soli mantenendola nel contempo ad una temperatura di 180°C e in condizioni di circuito aperto senza notare alcun decremento delle prestazioni di cella. Le efficienze di conversione della radiazione in energia elettrica misurate sono risultate comprese tra il 14% e il 16%, con una differenza di potenziale ai morsetti in condizioni di circuito aperto compresa tra 800 e 870 mV e con una corrente in condizioni di corto circuito compresa tra 23 e 26 mA/cm<sup>2</sup>, quando il fattore di riempimento della superficie compreso tra 0.65 e 0.73.

### **ESEMPI**

Gli esempi che seguono illustrano l'invenzione in maggior dettaglio. Essi prevedono la preparazione di una cella fotovoltaica di architettura standard variando unicamente il processo di attivazione del CdTe. Pertanto un vetro di basso costo è stato ricoperto con uno strato di 500 nm di ossido di indio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) drogato con fluoro e depositato a 500°C così come descritto nella parte generale precedentemente descritta. Su di esso è stato depositato mediante la tecnica di "sputtering" uno strato di 100 nm di solfuro di cadmio (CdS). Tale processo è stato condotto mantenendo il substrato alla temperatura di 300°C. Infine il tutto è stato sottoposto ad un

procedimento di ricottura a 500°C e 500 mbar per 15 minuti in atmosfera di Argon e Ossigeno nel rapporto, rispettivamente di 80% e 20% su base molare. Successivamente, sono stati depositati 8 µm di tellururo di cadmio (CdTe) mediante la tecnica di sublimazione su spazi ravvicinati (close-space sublimation) impiegando come sorgente del CdTe cristallino compatto. Tale deposizione è stata eseguita mantenendo il substrato a 500°C. A questo punto è stato effettuato il processo di attivazione come meglio specificato negli esempi sotto elencati. Infine, per completare la costruzione della cella è stato creato, mediante sputtering, un retro contatto di 150 nm di Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e di 150 nm di Mo. La cella fotovoltaica così ottenuta è stata poi caratterizzata nei suoi parametri elettrici.

#### **ESEMPIO 1 - Preparazione della cella fotovoltaica realizzando il processo di attivazione mediante 1-cloropropano in modo discontinuo**

Nel processo di produzione di una cella fotovoltaica descritto nella parte generale precedente, per attivare lo strato di CdTe è stato effettuato il trattamento con 1-cloropropano (Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) quale composto idrocarburico clorurato diluito al 25% in argon quale gas inerte, mantenendo la temperatura del substrato a 400°C e 120 mbar di pressione in camera, così come descritto nell'esplicazione dell'invenzione. La specie idrocarburica clorurata è stata vaporizzata ricorrendo ad un gorgogliatore nel quale è stata inviata una corrente di argon e dove la temperatura del gorgogliatore e la portata di argon sono state aggiustate così da produrre una corrente gassosa dove l'1-

cloropropano fosse contenuto al 25% su base molare. I gas sono stati alimentati in camera e mantenuti in contatto con il substrato per 5 minuti. Poi essi sono stati evacuati dalla camera applicando il vuoto. La cella così ottenuta, mantenuta a 180°C, è stata esposta per un'ora sotto un irraggiamento equivalente a 10 soli esibendo infine i seguenti parametri elettrici: efficienza pari al 15%, differenza di potenziale a circuito aperto di 860 mVolt e corrente di corto circuito pari a 25.4 mA/cm<sup>2</sup> quando il fattore di riempimento è del 68%.

## **ESEMPIO 2 - Preparazione della cella fotovoltaica realizzando il processo di attivazione mediante 1-cloropropano in modo continuo**

Nel processo di produzione di una cella fotovoltaica descritto nella parte generale precedente, per attivare lo strato di CdTe è stato effettuato il trattamento con 1-cloropropano (Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) quale composto idrocarburico clorurato diluito al 25% in argon quale gas inerte, mantenendo la temperatura del substrato a 400°C e 120 mbar di pressione in camera, così come descritto nell'esplicazione dell'invenzione. La specie idrocarburica clorurata è stata vaporizzata ricorrendo ad un gorgogliatore nel quale è stata inviata una corrente di argon e dove la temperatura del gorgogliatore e la portata di argon sono state aggiustate così da produrre una corrente gassosa dove l'1-cloropropano fosse contenuto al 25% su base molare. I gas sono stati alimentati in modo continuo alla camera così da realizzare un tempo di residenza in camera di 10 secondi. Tale alimentazione è stata mantenuta per un tempo pari a 5 minuti. Poi è stato interrotto il

flusso di idrocarburo clorurato ed è stato conservato unicamente quello del gas inerte così da rimuovere completamente i residui della reazione. La cella così ottenuta, mantenuta a 180°C, è stata esposta per un'ora sotto un irraggiamento equivalente a 10 soli esibendo infine i seguenti parametri elettrici: efficienza pari al 15.1%, differenza di potenziale a circuito aperto di 861 mVolt e corrente di corto circuito pari a 25.3 mA/cm<sup>2</sup> quando il fattore di riempimento è del 68%.

### **ESEMPIO 3 - Preparazione della cella fotovoltaica realizzando il processo di attivazione mediante 1,2-dicloroetilene in modo continuo**

Nel processo di produzione di una cella fotovoltaica descritto nella parte generale precedente, per attivare lo strato di CdTe è stato effettuato il trattamento con 1,2-dicloroetilene (Cl-CH=CH-Cl) quale composto idrocarburo clorurato diluito al 20% in argon quale gas inerte, mantenendo la temperatura del substrato a 400°C e 120 mbar di pressione in camera, così come descritto nell'esplicazione dell'invenzione. La specie idrocarburo clorurata è stata vaporizzata ricorrendo ad un gorgogliatore nel quale è stata inviata una corrente di argon e dove la temperatura del gorgogliatore e la portata di argon sono state aggiustate così da produrre una corrente gassosa dove l'1,2-dicloroetilene fosse contenuto al 20% su base molare. I gas sono stati alimentati in modo continuo alla camera così da realizzare un tempo di residenza in camera di 10 secondi. Tale alimentazione è stata mantenuta per un tempo pari a 5 minuti. Poi è stato interrotto il

flusso di idrocarburo clorurato ed è stato conservato unicamente quello del gas inerte così da rimuovere completamente i residui della reazione. La cella così ottenuta, mantenuta a 180°C, è stata esposta per un'ora sotto un irraggiamento equivalente a 10 soli esibendo infine i seguenti parametri elettrici: efficienza pari al 14.8%, differenza di potenziale a circuito aperto di 850 mVolt e corrente di corto circuito pari a 25.6 mA/cm<sup>2</sup> quando il fattore di riempimento è del 69%.

#### **ESEMPIO 4 - Preparazione della cella fotovoltaica realizzando il processo di attivazione mediante 1,3-dicloropropano in modo discontinuo**

Nel processo di produzione di una cella fotovoltaica descritto nella parte generale precedente, per attivare lo strato di CdTe è stato effettuato il trattamento con 1,3-dicloropropano (Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl) quale composto idrocarburo clorurato diluito al 5% in argon quale gas inerte, mantenendo la temperatura del substrato a 390°C e 1000 mbar di pressione in camera, così come descritto nell'esplicazione dell'invenzione. La specie idrocarburo clorurata è stata vaporizzata ricorrendo ad un gorgogliatore nel quale è stata inviata una corrente di argon e dove la temperatura del gorgogliatore e la portata di argon sono state aggiustate così da produrre una corrente gassosa dove l'1,3-dicloropropano fosse contenuto al 5% su base molare. I gas sono stati alimentati in camera e mantenuti in contatto con il substrato per 5 minuti. Poi essi sono stati evacuati dalla camera applicando il vuoto. La cella così ottenuta, mantenuta a

180°C, è stata esposta per un'ora sotto un irraggiamento equivalente a 10 soli esibendo infine i seguenti parametri elettrici: efficienza pari al 15.1%, differenza di potenziale a circuito aperto di 861 mVolt e corrente di corto circuito pari a 25.4 mA/cm<sup>2</sup> quando il fattore di riempimento è del 69%.

\* \* \* \* \*



## Tabella 1

### DERIVATI CLORURATI IDROCARBURICI

**liquidi a temperatura ambiente e con temperatura di decomposizione nell'intervallo 380°C – 420°C**

Legenda:  $T_{eb}$  = temperatura di ebollizione;  $T_{cr}$  = temperatura critica,  $T_{dec}$  = temperatura di decomposizione,  $k_{dec}$  = costante cinetica di decomposizione,  $R$  = rapporto di reattività =  $(k_{dec}) / (k_{dec} \text{ riferimento})$ . V = composti non tossici o irritanti per inalazione o al massimo nocivi per ingestione o inalazione. X = composti tossici, in alcuni casi carcinogeni, mutageni o teratogeni.

Provenienza dei dati: Material Safety Data Sheet, MSDS –  $k_{dec} \text{ riferimento} = 2.74 \cdot 10^{-5} [1/s]$

nome	Formula	$T_{eb}$ [°C]	$T_{cr}$ [°C]	$T_{dec}$ [°C]	$k_{dec} @$ 400°C [1/s]	Indice R	sicurezza
diclorometano	$CH_2Cl_2$	41	235	430	$7.5 \cdot 10^{-11}$	0	V
triclorometano	$CHCl_3$	60	264	430	$3.00 \cdot 10^{-3}$	109	X
Tetraclorometano	$CCl_4$	76	283	730	$6.90 \cdot 10^{-4}$	25	X
1,1-dicloroetilene	$CH_3CHCl_2$	16	187	230	$1.53 \cdot 10^{-4}$	5.6	V
1,2-dicloroetilene	$ClCH_2CH_2Cl$	83	288	130-330	$1.82 \cdot 10^{-8}$	<0.001	X
1-cloropropano	$ClCH_2CH_2CH_3$	46	230		$7.30 \cdot 10^{-4}$	27	V

nome	Formula	T <sub>eb</sub> [°C]	T <sub>cr</sub> [°C]	T <sub>dec</sub> [°C]	k <sub>dec</sub> @ 400°C [1/s]	Indice R	sicurezza
2-cloropropano	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ClCH <sub>3</sub>	35	> 200		6.80·10 <sup>-4</sup>	25	V
1,1-dicloropropano	Cl <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	88	> 200	180-280	1.29·10 <sup>-3</sup>	47	X
1,2-dicloropropano	ClCHCHClCH <sub>3</sub>	95	305		5.80·10 <sup>-5</sup>	2.1	X
1,3-dicloropropano	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	96	> 200		2.66·10 <sup>-3</sup>	97	V
2,2-dicloropropano	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	68	> 200		8.50·10 <sup>-3</sup>	310	X
1-clorobutano	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	77	269	330-380	8.54·10 <sup>-4</sup>	31	V
2-clorobutano	CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	68	247		1.72·10 <sup>-3</sup>	63	V
1-cloro, 2-metil-propano	ClCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	52	> 200		5.30·10 <sup>-2</sup>	1934	V
1,2 dicloro - 2 metil - propano	ClCH <sub>2</sub> CCl(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	105	> 200	330-380	> 1·10 <sup>-2</sup>	>300	X
1,2 dicloro-butano	ClCH <sub>2</sub> CHClCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	125	> 200		> 1·10 <sup>-2</sup>	>300	X
1,3 dicloro-butano	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHClCH <sub>3</sub>	134	> 200		> 1·10 <sup>-2</sup>	>300	V
1,4 dicloro-butano	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	164	> 200		> 1·10 <sup>-2</sup>	>300	X
1 cloro-pentano	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	108	295	290-390	1.10·10 <sup>-4</sup>	4.0	V
1 cloro 2 metil butano	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	90	> 200		1.40·10 <sup>-3</sup>	51	V
1 cloro 2,2 dimetil propano	ClCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	85	> 200		1.81·10 <sup>-3</sup>	66	V
Tricloro derivati e superiori		> 120	> 250	130-530	> 1·10 <sup>-3</sup>	> 30	

nome	Formula	T <sub>eb</sub> [°C]	T <sub>cr</sub> [°C]	T <sub>dec</sub> [°C]	k <sub>dec</sub> @ 400°C [1/s]	Indice R	sicurezza
Alcani superiori			> 250		$> 1 \cdot 10^{-3}$	> 30	
Cloro etilene	CH <sub>2</sub> =CHCl	30	>200	530	$1.08 \cdot 10^{-5}$	0.4	X
1,2 dicloroetilene	HClC=CClH	50	> 200	530	$1.48 \cdot 10^{-3}$	54	X
2,2 dicloroetilene	H <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	61	> 200	530	$1.60 \cdot 10^{-5}$	0.6	X
1,2,2 tricloroetilene	HClC=CCl <sub>2</sub>	86	> 200	280	$1.03 \cdot 10^{-7}$	< 0.1	X
tetracloroetilene	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	121	347	1180	-	-	X
1-cloropropene	ClCH=CHCH <sub>3</sub>	23	> 200	370	$6.00 \cdot 10^{-5}$	2.2	X
2-cloro 1 propene	CH=CClCH <sub>3</sub>	45	> 200	370	$5.74 \cdot 10^{-5}$	2.1	X
dicloropropene		> 120	> 300	> 500	-	-	V
clorobutene		> 70	> 300	320-550	$1.74 \cdot 10^{-3}$	63	V
Tricloro derivati e superiori		> 110	> 300	350-550	-	-	
Alcheni superiori			> 300		$1.00 \cdot 10^{-4}$	3.6	
dicloropropino	ClC≡CCl	30	> 200	1100	-	-	X
Derivati superiori		> 80	350-1250	> 500	-	-	

## RIVENDICAZIONI

1. Processo per la produzione su larga scala di celle solari basate su tecnologia a film sottili di CdTe/CdS, comprendete le seguenti fasi in successione:

- deposizione di un film sottile di ossido conduttivo trasparente su un substrato di materiale trasparente di partenza;
- deposizione di un film sottile di CdS sul film di ossido conduttivo;
- deposizione di un film sottile di CdTe sul film di CdS;
- attivazione del film di CdTe;
- realizzazione di retro-contatti elettrici sul film di CdTe precedentemente attivato;

e dove l'attivazione del film di CdTe comprende i seguenti stadi operativi:

- introdurre la struttura “ materiale trasparente / ossido conduttivo / CdS / CdTe “ in una camera dove essa è scaldata sino ad una temperatura compresa nell'intervallo di temperatura tra circa 380°C e circa 420°C;
- introdurre in detta camera una miscela gassosa comprendente un gas inerte e un composto chimico scelto tra gli idrocarburi clorurati la cui temperatura di decomposizione sia compatibile con detto intervallo di temperatura e la cui decomposizione produca HCl e/o radicali Cl, in modo che essi siano in grado di reagire con il film di CdTe ed originare

specie clorurate di Cd e Te;

- mantenere a contatto detta miscela gassosa e detto film di CdTe per un tempo sufficiente al compiersi di processi di ricristallizzazione del CdTe;
- rimuovere i prodotti di reazione mediante aspirazione sottovuoto o flusso di gas inerte.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, dove detto gas inerte è scelto tra Argon, Elio e Neon, con preferenza per Argon.

3. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-2, dove detto composto chimico è scelto tra gli idrocarburi clorurati la cui temperatura di decomposizione è compresa in detto intervallo di temperatura.

4. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-3, dove detto composto chimico è scelto tra gli idrocarburi clorurati liquidi a temperatura ambiente.

5. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-4, dove detta miscela gassosa contiene più di un idrocarburo clorurato così da poter modulare l'efficacia dell'attivazione.

6. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-5, dove detta camera opera ad una pressione compresa nell'intervallo di pressione tra 100 mbar e 1 atmosfera.

7. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-6, dove detto idrocarburo clorurato è alimentato con una composizione su base molare compresa tra lo 0.01% e il 100% a seconda della reattività dell'idrocarburo clorurato usato.

**8.** Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-7, dove detto idrocarburo clorurato è scelto tra : “diclorometano” , “1,1-dicloroetilene” , “1-cloropropano” , “2-cloropropano” , “1,3-dicloropropano” , “1-clorobutano” , “2-clorobutano” , “1-cloro, 2-metil-propano” , “1,3-dicloro-butano” , “1-cloropentano” , “1-cloro, 2-metil-butano” , “1-cloro, 2,2-dimetil-propano” , “dicloropropene” , “clorobutene” .

**9.** Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-8, dove detta miscela gassosa è introdotta in detta camera in modo continuo.

**10.** Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-9, usato per produrre su larga scala celle solari basate su tecnologia a film sottili di  $Zn_xCd_{(1-x)}S/CdTe_yS_{(1-y)}$  , dove  $0 \leq x \leq 0.2$  e  $0.95 \leq y \leq 1.00$  .

\* \* \* \* \*

per incarico di

**Maurizio MASI e Davide MOSCATELLI e Matteo Paolo BOGANA**

Ing. Alberto DE ROS

(No. Iscr. Albo 562BM)