

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 480 506**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 07276**

(54) Cellule photovoltaïque de grande surface.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). H 01 L 31/04; H 01 G 9/20.

(22) Date de dépôt ..... 10 avril 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 11 avril 1980, n° P 30 13 991.4.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 42 du 16-10-1981.

(71) Déposant : Société dite : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en RFA.

(72) Invention de : Hans Georg Fitzky et Harold Ebneth.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,  
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne une cellule photovoltaïque de grande surface, comprenant des couches semiconductrices qui, en contact avec un autre semiconducteur, un métal ou un électrolyte, ont formé une couche de barrière à déplétion, ainsi qu'une électrode et 5 une contre-électrode pour le prélèvement du courant.

De telles cellules sont utilisées essentiellement pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique; elles sont également appelées piles solaires. On peut distinguer deux types de piles solaires : les piles "sèches" et les piles "humides". Dans les premières, la couche 10 de barrière à déplétion dans le photoconducteur (souvent en Si ou GaAs) solide (monocristallin ou polycristallin) est transformée en un métal par dopage ou par une réalisation particulière du semiconducteur. Le passage aux contacts de connexion doit alors être exempt de couche d'arrêt. Dans une pile "humide", qui peut aussi être appelée pile 15 photoélectrochimique, la couche d'arrêt se forme entre le semiconducteur et l'électrolyte. Les piles, dont le matériau semiconducteur peut être polycristallin, sont moins coûteuses, mais le prix élevé du matériau représente encore une grave limitation dans le cas de toutes les piles solaires connues. Il existe en outre des problèmes importants 20 pour l'accroissement du rendement, l'augmentation de la surface irradiée, l'établissement de connexions, l'évacuation du courant et la résistance aux intempéries.

Un aperçu de l'art antérieur se trouve par exemple dans Topics in Applied Physics (Ed. B.O. Seraphim), vol. 31, Springer, Berlin, 25 1979. L'article de M. Savelli, J. Bougnat décrit par exemple, aux pages 213 à 256, une pile au  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$  à effet avant. Un film porte une couche de CdS de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et une couche de  $\text{Cu}_2\text{S}$  de 0,2  $\mu\text{m}$ . Les connexions sur la face exposée à la lumière se font à l'aide d'une grille imprimée d'or ou de cuivre. Les sections de conducteur ne 30 conviennent pas pour la transmission de courants relativement intenses. Une pile solaire "humide" est décrit par H. Gerischer aux pages 115 à 172 du volume précité. Les connexions sur la face avant se font à l'aide d'un verre conducteur, qui se prête mal à la transmission de courant avec de faibles pertes dans le cas d'une réalisation de grande 35 surface, par suite d'une conductibilité trop faible. Les densités de

courant usuelles atteignent actuellement  $25 \text{ mA/cm}^2$  pour une tension de pile de 0,4 à 0,8 V, selon le type de semiconducteur.

La technologie des piles en couches minces est appliquée pour obtenir un rendement massique plus élevé; de telles piles réalisées 5 à partir de films sont partiellement flexibles. La couche d'absorption de la lumière solaire, qui contient la couche semiconductrice de barrière à déplétion (couche d'arrêt) et produit la tension photo-électrique, est de 1 à 5  $\mu\text{m}$ . Cette épaisseur de couche n'est pas seule caractéristique de la technologie des couches minces; elle doit être 10 suffisamment faible pour que le rendement ne diminue pas. L'épaisseur de la couche semiconductrice ne doit pas être sensiblement supérieure à celle de la couche d'arrêt pour assurer une séparation effective des électrons et des trous dans la couche d'arrêt, ainsi qu'une transmission sans pertes des porteurs de charge. La largeur de bande interdite 15 du semiconducteur doit être comprise entre 1,0 et 1,7 eV pour une bonne utilisation de la lumière solaire; les matériaux suivants sont connus : Cu<sub>2</sub>S, CdS, CdTe, Cu<sub>2</sub>Te, CuInSe<sub>2</sub>. Une absorption lumineuse totale dans la couche semiconductrice n'est pas atteinte dans les piles en couches minces connues. Des pertes par réflexion se produisent sur la surface 20 du semiconducteur. Il est en outre impossible d'éviter totalement des pertes de polarisation et de recombinaison. Même dans une pile solaire ayant une longueur de côté de 1 m, les pertes de tension doivent être inférieures à 10 mV, ce qui est irréalisable jusqu'à présent. L'invention a pour objet le développement de cellules photovoltaïques de 25 surface et de puissance plus élevées, plus légères et dans lesquelles les inconvénients de l'art antérieur sont suffisamment réduits.

On a constaté qu'il est possible de s'écartier de la structure planar connue des piles en couches minces en utilisant non pas des films, mais des structures textiles plates métallisées pour le substrat et les électrodes. Les "irrégularités", la structure textile plate tridimensionnelle, représentent un avantage particulier, car il en résulte une diminution des pertes optiques et un accroissement 30 du rendement. Selon une caractéristique essentielle de l'invention, le substrat de la couche semiconductrice photoactive, qui constitue 35 simultanément l'électrode sur ladite couche semiconductrice, est une

structure textile plate métallisée, une première couche métallique au moins étant déposée chimiquement par voie humide sur la structure textile plate, puis suffisamment renforcée chimiquement par voie humide ou galvaniquement. Il est avantageux que la contre-électrode soit 5 également une structure textile plate métallisée, pour laquelle aussi une première couche métallique au moins est déposée chimiquement par voie humide. Il est particulièrement important que la première couche métallique déposée sur la structure textile plate ait une épaisseur de 0,05 à 2,5  $\mu\text{m}$ , la méthode de dépôt de ce métal sur ladite structure 10 garantissant la réalisation pratique d'un "gainage complet". Il est facile d'observer au microscope la métallisation de structures textiles plates. On n'observe pas d'ombres, telles que celles produites par la vaporisation par exemple. La conductibilité électrique élevée est en outre un indicateur sûr du dépôt chimique par voie humide de la couche 15 métallique. Il est particulièrement favorable que la surface de la structure textile plate métallisée soit notablement supérieure à celle d'un film comparable. Du point de vue technologique, il est particulièrement avantageux de pouvoir produire chimiquement le semiconducteur photoactif de la pile solaire à partir de la couche métallique 20 déposée chimiquement par voie humide. Il est particulièrement avantageux que la structure textile plate métallisée agisse comme un "piège optique" sur le rayonnement actif incident; cette condition est par exemple satisfaite par une structure textile plate du type velours ou du type mousse à cellules ouvertes. Il peut être utile de prévoir 25 en outre un revêtement conducteur ou photoconducteur, ou un film de séparation entre le semiconducteur et la contre-électrode. Une forme de réalisation spéciale permet de réunir l'électrode et la contre-électrode dans une seule structure textile plate, sous forme de chaîne et trame par exemple. Dans une forme de réalisation particulière, 30 des sensibilisateurs ou des colorants fluorescents sont incorporés à la résine utilisée pour le revêtement. Dans une autre forme de réalisation avantageuse, une couche de protection transparente entoure la pile solaire.

La notion de structure textile plate doit être comprise dans un 35 sens très large; il s'agit de tissus, tricots, non-tissés en polymères

synthétiques organiques, fibres naturelles ou fibres minérales, mais des films grainés, des mousses à cellules fermées ou ouvertes, ou des papiers conviennent également. Il est particulièrement important que la première couche métallique au moins soit déposée chimiquement par 5 voies humide sur ces structures plates. Le mode de métallisation important pour l'invention est connu; il est notamment décrit pour divers matériaux textiles dans les demandes de brevet de la République fédérale d'Allemagne publiées sous les numéros 2 739 179, 2 743 768, 2 749 151, 2 804 031, 2 820 502, 2 820 525.

10 La métallisation chimique par voie humide produit une enduction régulière. Les structures plates métallisées demeurent flexibles après l'enduction; la conductivité électrique est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de structures plates vaporisées, contenant la même quantité de métal.

15 L'emploi des structures textiles plates métallisées permet de réaliser des cellules d'une longueur de côté de 1 m ou plus, c'est-à-dires des courants de cellule de l'ordre de 100 A pour des pertes de tension inférieures à 10 mV.

20 Des cellules photovoltaïques à structures textiles plates métallisées constituent un nouveau type, différent des cellules constituées par des films; le rendement optique est plus élevé. Les pertes par réflexion sur la couche absorbante diminuent par suite de l'échelonnement en hauteur de la structure textile; les réflexions multiples augmentent le rendement; la structure textile plate se comporte comme 25 un piège optique pour la lumière active incidente.

Un avantage important réside dans les connexions à faible résistance d'arrivée et de départ du courant photoélectrique, même sur des piles solaires de très grande surface, ainsi que dans la sensibilité 30 réduite aux dérangements, par suite de la souplesse conservée des électrodes. Une formation de ponts métalliques entre les fibres n'est pas observée. La structure incohérente de grandes surfaces est un avantage important. La surface spécifique métallique est très élevée (dans un rapport pouvant dépasser 100 selon la constitution du textile). Le rendement global peut être doublé. Le dépôt chimique par voie humide 35 de la couche métallique assure une bonne adhérence sur le substrat;

aucune abrasion gênante n'est observée. La quantité de métal déposée sur la structure textile plate est telle que la résistance (mesurée selon DIN 54 345) se situe entre 0,001 et 0,01  $\Omega$ . En d'autres termes, l'épaisseur de la couche métallique déposée doit être comprise entre 5 0,5 et 25  $\mu\text{m}$ . Il est apparu qu'il n'est pas nécessaire de déposer chimiquement par voie humide la totalité du métal, mais qu'il suffit de déposer ainsi au moins une couche de 0,05 à 2,5  $\mu\text{m}$ ; le renforcement de la couche jusqu'à l'épaisseur requise peut alors se faire électro-chimiquement par exemple.

10 La couche semiconductrice photoactive peut être déposée à partir de la phase vapeur, gaz ou liquide. Il est toutefois particulièrement avantageux de la former à partir de la couche métallique sur la structure textile plate. Divers procédés sont connus pour ce faire. Pour produire par exemple une couche de sulfure de cadmium n, il est possible de déposer électrochimiquement sur la structure textile plate métallisée une couche de cadmium, que des méthodes chimiques connues permettent ensuite de transformer en une couche de sulfure de cadmium présentant l'épaisseur et la composition requises. Il est par exemple connu aussi de produire, sur une couche de cuivre déposée chimiquement 15 ou électrochimiquement, une couche de  $\text{Cu}_2\text{S}$  de type p, sur laquelle est ensuite déposée une couche de  $\text{CdS}$  de type n. Des photos faites au microscope électronique à balayage montrent que la surface est très fortement augmentée, selon la constitution du textile. Le rendement de la pile solaire augmente par suite de l'absorption plus efficace du 20 rayonnement par réflexion multiple et de la diminution de la résistance de passage entre les sorties et le photosemiconducteur. Pour améliorer le contact avec la contre-électrode, il peut être nécessaire de déposer un revêtement conducteur ou photoconducteur, ou un film de séparation 25 sur la contre-électrode. Il peut être utile d'incorporer des colorants sensibilisateurs et/ou fluorescents à la résine. Ces dispositions permettent d'augmenter encore le rendement dans certaines conditions. Le revêtement permet aussi d'interdire dans une large mesure des courants de retour dus à des courts-circuits.

30 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à l'aide de la description détaillée ci-dessous et des dessins 35

annexés sur lesquels :

la figure 1 représente le schéma d'une pile solaire "sèche";  
la figure 2 représente le schéma d'une pile solaire "humide";  
la figure 3 représente le schéma d'une électrode à "structure velours";

5 et

la figure 4 représente le schéma partiel d'une cellule, dont l'électrode et la contre-électrode sont réunies dans une structure textile plate.

La description suivante porte essentiellement sur une pile solaire comportant une couche d'arrêt semiconductrice p-n. L'homme de l'art sait que des composés intermétalliques ou des couches MIS sont naturellement utilisables aussi dans des piles solaires. Dans le cas d'une pile solaire selon figure 1, on part d'un tissu en fibres discontinues de polyester-coton à armure toile 1/1; les fibres discontinues de polytéraphthalate d'éthylène représentent 50 % et le coton 50 %. La métallisation chimique par voie humide avec du cuivre est décrite dans la demande de brevet de la République fédérale d'Allemagne publiée sous le n° 1 197 720. Le tissu est immergé à température ambiante dans une solution colloïdale de palladium dans de l'acide chlorhydrique ( $\text{pH} \leq 1$ ). Après un séjour d'environ 2 mn au maximum, avec légère agitation, le produit est retiré, puis rincé à l'eau à la température ambiante. On le plonge ensuite pendant 1,5 minute environ dans de la lessive de soude à 50 %, à température ambiante. L'échantillon est ensuite rincé pendant 30 secondes avec de l'eau à la température ambiante, puis introduit dans une solution à température ambiante, comprenant 30 g/l de sulfate de cuivre, 100 g/l de sel de Seignette et 50 ml/l d'une solution de formaldéhyde à 37 % en poids. Le pH est ajusté à une valeur comprise entre 11 et 12, avec de la lessive de soude. Au bout de 20 secondes, la surface du produit activé commence à se colorer, avec dépôt de cuivre métallique et dégagement d'hydrogène. Après 20 minutes environ, une couche de cuivre brillante d'environ 0,8  $\mu\text{m}$ , s'est déposée sur la surface des fibres. Après deux heures environ, le dépôt de cuivre métal sur le tissu est d'environ 200  $\text{g/m}^2$ . L'échantillon est rincé, puis séché avec précaution, afin d'éviter une oxydation superficielle de la couche de cuivre. La résis-

tance superficielle (mesurée selon DIN 54 345) est de  $0,0102 \Omega$  pour un courant linéique de  $3 \text{ mA/cm}$  et de  $0,0110 \Omega$  pour un courant linéique de  $294 \text{ mA/cm}$ .

Une épaisseur de  $10 \text{ à } 25 \mu\text{m}$  de la couche de cuivre s'est révélée être optimale pour la cellule; il est indifférent que la couche complète soit déposée chimiquement ou électrochimiquement, à condition qu'une première mince couche de métal soit déposée chimiquement sur le tissu. Une couche de  $\text{Cu}_2\text{S}$  de type p, d'une épaisseur d'environ  $1 \mu\text{m}$ , est produite sur la couche de cuivre. Une couche de  $\text{CdS}$  est ensuite pulvérisée sur la couche de  $\text{CdS}$ , puis un formage de la couche d'arrêt est effectué. Cette technique est par exemple décrite dans l'article précité de Savelli et Bougnat. Le tissu enduit 1 est contre-collé dans une résine 2 conductrice ou photoconductrice, telle que du polyvinylcarbazol, puis doublé avec la contre-électrode, avec utilisation d'une résine conductrice ou photoconductrice. La contre-électrode 3 est également une structure textile plate métallisée avec du cuivre. Pour obtenir une jonction aussi exempte que possible de couche d'arrêt, il peut être utile de déposer en outre une couche de  $0,2 \text{ à } 0,4 \mu\text{m}$  d'or, argent ou nickel. L'épaisseur de la couche de résine 2, entre la couche semi-conductrice et la contre-électrode 3, ne doit être que de quelques  $\mu\text{m}$ , afin de garantir une faible résistance de connexion; elle est destinée à interdire des courts-circuits entre les tissus métallisés.

Au lieu de résines organiques conductrices, on peut utiliser aussi des résines non conductrices transparentes (opaques) avec une addition conductrice ou photoconductrice, telle que  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  ou un pigment  $\text{TiO}_2$  conducteur, avec un grain de  $0,1 \text{ à } 0,5 \mu\text{m}$  et à une concentration de 1 à 15 % vol., le cas échéant après sensibilisation du pigment avec des colorants tels que Rhodamin B (pour plus amples renseignements, cf. C.K. Chiang et al., Appl. Phys. Lett., (1978), 13, 18/20).

De telles cellules sont utilisables en cellules à effet avant ou à effet arrière. Dans une cellule à effet avant, la lumière atteint d'abord la couche d'électrode 1 à densité optique relativement élevée, c'est-à-dire le tissu métallisé portant la couche d'arrêt photosemi-conductrice. La maille cgoisie est suffisamment petite pour que 50 à 95 % de la lumière incidente soient absorbées. La lumière trans-

mise est utilisée pour augmenter la conductibilité de la résine photoconductrice 2 dans la région du trajet du courant photoélectrique. Le tissu de la contre-électrode 3 doit être aussi dense que possible et présenter une surface spécifique élevée, afin de garantir une faible résistance de passage entre la résine et la contre-électrode (doublage à cœur). Le tissu de fils continus, décrit ci-après et d'une épaisseur comprise entre 0,1 et 0,5 mm, convient par exemple. Le tissu de fils continus contient 100 % de polyacrylonitrile et présente la constitution textile suivante.

10 Chafne et trame : 238 dtex (effectif) en dtex 220 f 96 z 150,  
38,5 fils de chaîne/cm et 27 fils de trame/cm  
Armure : serge 2/2  
Poids : 155 g/m<sup>2</sup>.

Le tissu est nickelé. Il est activé dans un bain d'une solution 15 collodique de palladium dans l'acide chlorhydrique, puis dans une solution contenant 0,2 mol/l de chlorure de nickel, 0,9 mol/l d'hydroxyde d'ammonium et 0,2 mol/l de perphosphite de sodium, dans laquelle on introduit une quantité suffisante d'ammoniac pour obtenir un pH d'environ 9,4 à 20 °C. Au bout de 10 secondes seulement, l'échantillon 20 présente une coloration sombre par dépôt de nickel. Après 20 secondes, l'échantillon flotte avec dégagement d'hydrogène et est totalement recouvert de nickel. L'échantillon est maintenu pendant 20 minutes dans le bain de sel métallique. Il吸吸 40 % en poids de nickel métal pendant ce temps.

25 La cellule représentée à la figure 1 est aussi utilisable en cellule à effet arrière. La lumière traverse alors d'abord la contre-électrode 1, qui doit présenter une transmission lumineuse de 80 à 95 % grâce au choix d'une maille suffisamment grande du tissu ou du tricot. L'électrode 3 portant la couche d'arrêt semiconductrice est, 30 comme précédemment décrit, doublée avec la contre-électrode 1, à l'aide d'une résine 2 transparente (opaque) et conductrice ou photoconductrice. Le substrat de cette couche d'arrêt photosemiconductrice peut avantageusement présenter dans ce type de cellule une structure dimensionnelle prononcée, c'est-à-dire être par exemple, selon la 35 figure 3, un velours ou un tricot, qui garantit une bonne absorption

de lumière incidente par réflexion multiple.

Dans une autre cellule photovoltaïque en couches minces, on dépose une couche de cuivre pour métalliser la structure plate, puis une couche de nickel, qu'une oxydation transforme en un semiconducteur p. Du sulfure de cadmium, dopé avec du sélénium ou du tellure convient comme semiconducteur n.

Dans une autre cellule photovoltaïque en couches minces, du cadmium est déposé sur un substrat de cuivre-nickel, puis transformé électrochimiquement sous une épaisseur de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , et combiné avec 10 un conducteur organique p.

Il est également possible de constituer un semiconducteur à l'aide de semiconducteurs organiques p et n (des polyacétylènes dopés par exemple).

Les résines conductrices peuvent servir simultanément au contre-collage de l'électrode et de la contre-électrode. Un autre avantage réside alors dans la connexion de grandes surfaces et faibles résistances des résines relativement mauvaises conductrices par le tissu métallique, caractérisé par une très faible résistance superficielle et pouvant être contre-collé directement dans la résine. Les tissus métallisés 1, 3 constituant les électrodes comportent un dépôt de cuivre d'une épaisseur d'environ 25  $\mu\text{m}$ , qui réduit la résistance superficielle à des valeurs inférieures à 0,01  $\Omega$ , de sorte que les pertes de tension peuvent être maintenues au-dessous de 10 mV, même dans le cas de grandes cellules. Il est en outre possible de déposer 20 une couche superficielle d'environ 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  d'un métal assurant un passage pratiquement sans couche d'arrêt (exemples : Au, Ag, Al, Ni). 25

La pile solaire peut être munie d'une résine de couverture transparente 4, 5 pour améliorer la résistance aux intempéries et de produits de protection contre la dégradation par oxydation et le 30 vieillissement par la lumière. Pour augmenter le rendement de la cellule photovoltaïque, il est en outre possible d'incorporer à la résine des colorants fluorescents, qui transforment la longueur d'onde sur la plage d'absorption de la couche d'arrêt photosemiconductrice.

35 La figure 2 représente schématiquement une cellule photovoltaïque

ou photoélectrochimique ("humide"). Des structures textiles plates métallisées présentent dans ce cas aussi les avantages précédemment décrits par rapport aux électrodes planes utilisées auparavant, en films métalliques, plaques de charbon ou bioxyde d'étain (indium) sur verre. La grande surface spécifique permet une densité de courant élevée dans l'électrolyte avec une faible polarisation; l'échelonnement des hauteurs des surfaces photoactives produit une absorption lumineuse efficace par réflexions multiples. La figure 2 représente 5 une cellule à effet arrière. La lumière traverse d'abord la contre-électrode 6, qui est par exemple un tissu métallisé en fibres de coton à large maille, afin de produire une transmission lumineuse de 10 80 à 95 %. Une couche d'or, d'une épaisseur de 0,2 à 0,5  $\mu\text{m}$ , est déposée chimiquement ou électrochimiquement sur la couche de cuivre déposée chimiquement avec une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$  au maximum. L'électrode 7 portant le photoconducteur est également recouverte de 10 à 15 25  $\mu\text{m}$  de cuivre, puis d'une couche de cadmium d'une épaisseur de 5 à 10  $\mu\text{m}$ . La couche de cadmium est ensuite recouverte galvaniquement d'une couche photoconductrice de  $\text{CdS}$ , d'une épaisseur d'environ 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , dans un électrolyte de  $\text{Na}_2\text{S}$ -polysulfure. L'électrode 6 et la 20 contre-électrode 7 sont disposées, avec un intervalle de 0,1 à 1 mm, dans une cellule photoélectrochimique, avec utilisation d'un séparateur 8 transmettant la lumière et le courant (tel qu'un tissu non métallisé de fils continus). L'électrolyte liquide est constitué par 25 un mélange de 1 mol/l  $\text{Na}_2\text{S}$  et 0,05 mol/l S dans l'eau. La couche d'arrêt semiconductrice se forme au contact entre la surface de sulfure de cadmium et l'électrolyte. Après une ou plusieurs réflexions, la lumière incidente est absorbée par la mince couche semiconductrice (0,5 à 0,6  $\mu\text{m}$ ). On peut pratiquement adopter une épaisseur de la 30 couche semiconductrice égale à l'épaisseur de la couche d'arrêt, sans augmentation sensible des pertes par réflexion. On évite ainsi les pertes de porteurs de charge par recombinaison, qui sont habituellement très importantes dans le cas des couches polycristallines en films minces. La pile solaire peut dans ce cas aussi être munie d'une résine de couverture transparente 9, 10.

35 Une modification de la structure textile plate métallisée permet

d'améliorer encore les propriétés de la pile solaire. Lorsque par exemple un tissu à armure toile 1/1 en fibres discontinues de polyacrylonitrile, fortement nickelé selon la demande de brevet de la République fédérale d'Allemagne publiée sous le n° 2 743 768 et 5 présentant une teneur en nickel de  $25 \text{ g/m}^2$ , ou un tricot en fibres discontinues de polyacrylonitrile poreuses présentant une teneur en nickel de  $32 \text{ g/m}^2$ , est imprégné avec une solution d'un polyuréepolyuréthane dans un mélange 7/3 de toluène-isopropanol, puis séché sous vide à température élevée, une concentration variable de la solution 10 permet d'obtenir des revêtements d'épaisseur différente sur les structures textiles plates métallisées. L'enduction avec ce polyuréepolyuréthane permet de réduire notablement la résistance électrique de la structure textile plate métallisée, par exemple de 10,9 à  $6,0 \Omega$  pour le tissu ou de 11,6 à  $6,6 \Omega$  pour le tricot (la tension de mesure 15 est de 0,25 V dans ce cas et la concentration d'enduction de 5 % PU). L'effet est encore plus prononcé quand la concentration en polyuréthane est portée à 20 %; la résistance diminue de plus de moitié dans certains cas. Des additions conductrices aux résines d'enduction permettent d'améliorer encore la conductibilité électrique.

20 Le dépôt d'une très mince couche d'or permet de réduire encore la résistance superficielle de la structure textile plate métallisée. Un tissu de fils continus de polyacrylonitrile est cuivré comme précédemment décrit, puis revêtu après 5 minutes environ d'une couche de cuivre de 0,2  $\mu\text{m}$ . Cet échantillon légèrement cuivré est introduit dans 25 un bain d'or alcalin (70 °C, 6 g d'aurocyanure de potassium par litre d'eau, pH 10). De l'or se dépose sur le tissu au bout de 5 secondes. L'épaisseur de la couche d'or atteint 0,2  $\mu\text{m}$  environ au bout de 5 minutes. La résistance superficielle de cet échantillon (mesurée selon DIN 54 345) est de  $0,4 \Omega$ .

30 La figure 3 représente une structure textile plate métallisée du type "velours" fortement agrandie. Les "poils du velours" sont pratiquement perpendiculaires au substrat 11. Le dépôt métallique chimique par voie humide produit sur chaque poil 11 et sur la base 12 un revêtement 13, 14 régulier, 13 étant la couche métallique bonne conductrice 35 et 14 la couche semiconductrice, dont l'épaisseur ne doit pas être

supérieure à celle de la couche de barrière à déplétion. L'espace entourant et surmontant les poils 11 est rempli par l'électrolyte 15. Une telle structure d'électrodes convient particulièrement bien pour une cellule à effet arrière. La lumière reçue par le haut est, par suite des réflexions multiples, convertie avec un rendement supérieur à celui d'un montage planar.

5 L'électrode et la contre-électrode d'une cellule peuvent aussi être réunies dans un seul tissu. La figure 4 représente partiellement une telle cellule. Dans le cas d'une armure toile 1/1, les fils de chaîne 30 peuvent constituer l'électrode et les fils de trame 31 la contre-électrode. Pour la production du tissu, on utilise par exemple des fils de chaîne cuivrés et cadmiés, et des fils de trame cuivrés et dorés. Après la réalisation du tissu, une couche photoconductrice de sulfure de cadmium est déposée anodiquement sur les fils cadmiés, de la façon précédemment décrite, afin de produire la couche photosemi-conductrice sur les fils de chaîne.

10 La couche 32 déposée directement sur les fils de chaîne 30 est constituée de cadmium/cuivre; la couche de sulfure de cadmium 33 est déposée sur la précédente. Le fil de trame 31 est entouré par une première couche 34 de nickel/cuivre, constituant le substrat d'une couche 15 d'or 35, qui forme la contre-électrode.

15 Les fils sont entourés par l'électrolyte 36. Dans cette cellule photovoltaïque "humide", la couche d'arrêt se forme entre l'électrolyte 36 et la couche de sulfure de cadmium 33. Une telle cellule est utilisable sans séparateur, car un court-circuit avec les fils de trame est interdit par la couche dense de sulfure de cadmium. Un tissu de fils continus est utilisé de préférence pour de telles cellules. Il est toutefois possible aussi d'introduire un séparateur sous forme d'une enduction (d'un matériau non conducteur de l'électricité) des fils de trame, perméable aux ions de l'électrolyte.

20 De telles cellules photoélectriques "intérieures" à une structure textile plate présentent des résistances internes particulièrement faibles, du fait de la faible distance entre les électrodes et de la surface spécifique élevée des électrodes.

25 35 Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par

l'homme de l'art au principe et aux dispositifs qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs, sans sortir du cadre de l'invention.

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Cellule photovoltaïque de grande surface, comportant des couches semiconductrices qui, en contact avec un autre semiconducteur, en métal ou en électrolyte, ont formé une couche de barrière à déplétion, ainsi qu'une électrode et une contre-électrode pour le prélèvement du courant, ladite cellule étant caractérisée en ce que le substrat (1, 6, 11, 12) de la couche semiconductrice photoactive (14), qui constitue simultanément l'électrode (13) sur ladite couche semiconductrice, est une structure textile plate métallisée, une première couche métallique au moins étant déposée chimiquement par voie humide sur la structure textile plate, puis suffisamment renforcée chimiquement par voie humide ou électrochimiquement.

2. Cellule selon revendication 1, caractérisée en ce que la contre-électrode (3, 7) est également une structure textile plate métallisée, une première couche métallique au moins étant déposée chimiquement par voie humide.

3. Cellule selon revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'épaisseur de la couche déposée chimiquement par voie humide sur les structures textiles plates (1, 3, 6, 7) est comprise entre 0,05 et 2,5  $\mu$ m.

4. Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la surface de la structure textile plate métallisée (1, 3, 5, 6, 12) est supérieure à la surface géométrique.

5. Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par l'emploi d'un semiconducteur photoactif qui peut être produit chimiquement à partir de la couche métallique déposée sur la structure textile plate constituant le substrat.

6. Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la structure textile plate métallisée présente un échelonnement spatial en hauteur, qui吸orbe totalement le rayonnement efficace incident par réflexion multiple.

7. Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par un revêtement conducteur ou photoconducteur, ou un film de séparation (2, 8) entre l'électrode et la contre-électrode.

8. Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par l'incorporation de sensibilisateurs ou de colorant fluorescent à la résine utilisée pour le doublage.
9. Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, 5 caractérisée en ce que la pile solaire est munie d'une couche de protection transparente.
10. Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 et 5 à 9, caractérisée en ce que l'électrode et la contre-électrode sont réunies dans une structure textile plate (sous forme de chaîne (30) et 10 de trame (31)).

FIG. 1

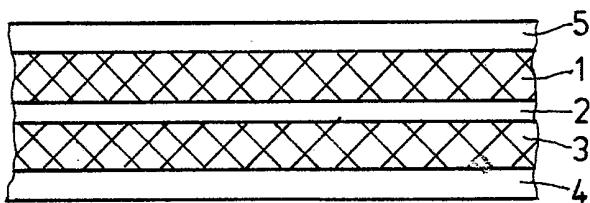


FIG. 2

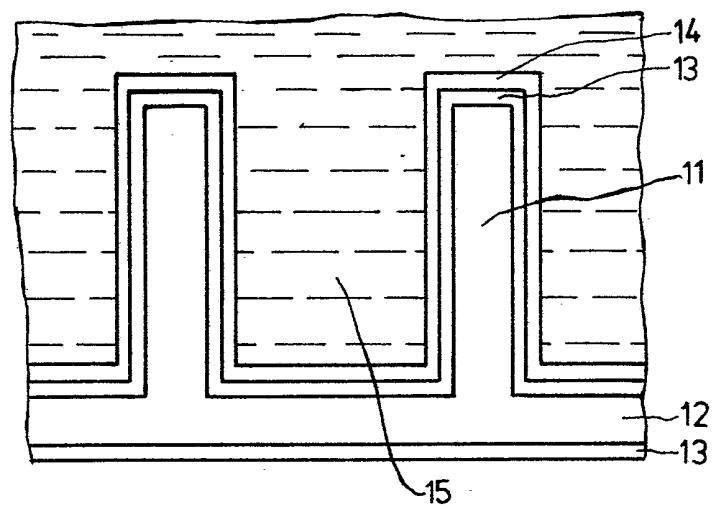
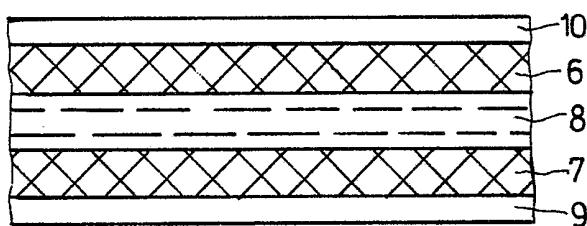


FIG. 3

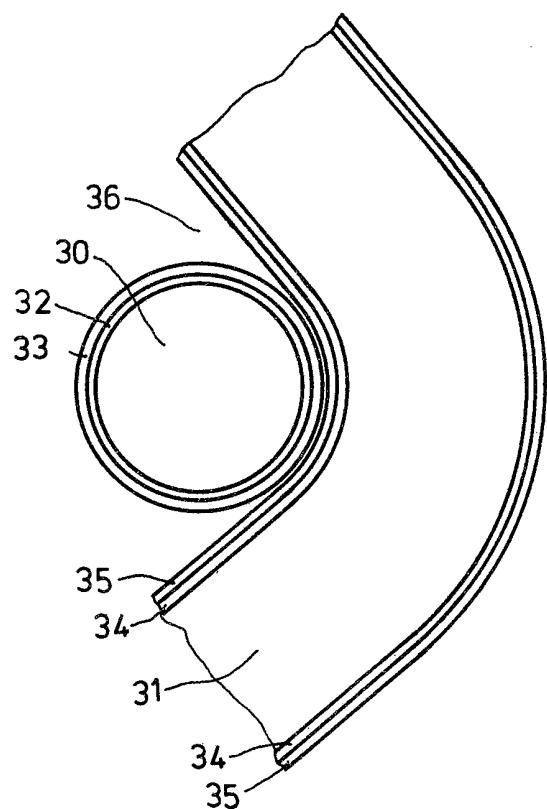


FIG. 4