

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/001014 A2

(43) Date de la publication internationale
7 janvier 2010 (07.01.2010)

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 31/0224 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01) *H01L 31/0236* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/051057

(22) Date de dépôt international :
4 juin 2009 (04.06.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0853870 11 juin 2008 (11.06.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18
Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **PETER,
Emmanuelle** [FR/FR]; 10 Rue de Madagascar, F-75012
Paris (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39
Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : PHOTOVOLTAIC CELL, AND SUBSTRATE FOR SAME

(54) Titre : CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ET SUBSTRAT DE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE

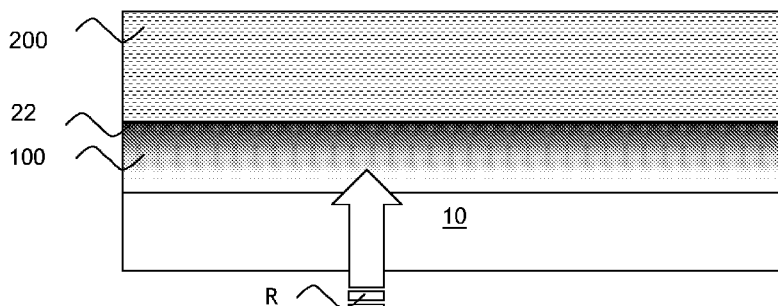


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a method for manufacturing an optionally doped transparent zinc oxide electrode, characterized in that a zinc oxide layer is deposited on at least one of the surfaces of a substrate or at least one layer in contact with one of the surfaces of said substrate, and in that said layer is subjected to a controlled oxidation to overoxidize a surface portion of said layer on a fraction of the body thereof.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'une électrode transparente à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé, caractérisé en ce que l'on dépose, sur l'une au moins des faces d'un substrat ou sur au moins une couche en contact de l'une des faces dudit substrat, une couche à base d'oxyde de zinc, et en ce que l'on soumet cette couche à une oxydation contrôlée de manière à sur-oxyder une portion de surface de ladite couche sur une fraction de son épaisseur.



WO 2010/001014 A2

CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ET SUBSTRAT DE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE

L'invention se rapporte à un substrat de face avant de cellule photovoltaïque, notamment un substrat verrier transparent, ainsi qu'à une cellule photovoltaïque incorporant un tel substrat.

Dans une cellule photovoltaïque, un système photovoltaïque à matériau photovoltaïque qui produit de l'énergie électrique sous l'effet d'un rayonnement incident est positionné entre un substrat de face arrière et un substrat de face avant, ce substrat de face avant étant le premier substrat qui est traversé par le rayonnement incident avant qu'il n'atteigne le matériau photovoltaïque.

Dans la cellule photovoltaïque, le substrat de face avant comporte d'une manière habituelle en dessous d'une surface principale tournée vers le matériau photovoltaïque un revêtement électrode transparent en contact électrique avec le matériau photovoltaïque disposé dessous lorsque l'on considère que la direction principale d'arrivée du rayonnement incident est par le dessus.

Ce revêtement électrode de face avant constitue ainsi, en général, la borne négative (ou collectant les trous) de la cellule solaire. Bien sûr, la cellule solaire comporte aussi sur le substrat de face arrière un revêtement électrode qui constitue alors la borne positive (ou collectant les électrons) de la cellule solaire, mais en général, le revêtement électrode du substrat de face arrière n'est pas transparent.

Le matériau utilisé habituellement pour le revêtement électrode transparent du substrat de face avant est en général un matériau à base d'oxyde transparent conducteur (« TCO » en anglais), comme par exemple un matériau à base d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), ou à base d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al) ou dopé au bore (ZnO:B), ou dopé au gallium, ou dopé à l'indium, ou dopé au titane, ou dopé au vanadium (au sens de l'invention, pour les composés précédents à base d'oxyde de zinc, le dopage s'entend pour une fraction massique inférieure à 10 %) ou encore à base d'oxyde d'étain dopé au fluor (SnO₂:F), ou encore en oxyde mixte de zinc et d'indium (IZO).

Ces matériaux sont déposés par voie chimique, comme par exemple par dépôt de vapeur chimique (« CVD »), éventuellement améliorée par plasma (« PECVD ») ou par voie physique, comme par exemple par dépôt sous vide par pulvérisation cathodique, éventuellement assistée par champ magnétique (« Magnétron »).

Toutefois, pour obtenir la conduction électrique souhaitée, ou plutôt la faible résistance souhaitée, le revêtement électrode à base de TCO doit être déposé à une épaisseur physique relativement importante, de l'ordre de 500 à 1 000 nm et même parfois plus, ce qui coûte cher eu égard au prix de ces matériaux lorsqu'ils sont déposés en couches minces.

Lorsque le procédé de dépôt nécessite un apport de chaleur, cela augmente encore le coût de fabrication.

Un autre inconvénient majeur des revêtements électrodes à base de TCO réside dans le fait que pour un matériau choisi, son épaisseur physique est toujours un compromis entre la conduction électrique finalement obtenue et la transparence finalement obtenue car plus l'épaisseur physique est importante, plus la conductivité sera forte mais plus la transparence sera faible et inversement, plus l'épaisseur physique est faible, plus la transparence sera forte mais plus la conductivité sera faible.

Il n'est donc pas possible avec les revêtements électrode à base de TCO d'optimiser indépendamment la conductivité du revêtement électrode et sa transparence.

Toutefois, cette solution peut encore être améliorée.

L'art antérieur connaît aussi le brevet américain US 6 169 246 qui porte sur une cellule photovoltaïque à matériau photovoltaïque absorbant à base de Cadmium, ladite cellule comportant un substrat de face avant verrier transparent comportant sur une surface principale un revêtement électrode transparent constitué d'un oxyde conducteur transparent TCO.

Selon ce document, au-dessus du revêtement électrode en TCO et en dessous du matériau photovoltaïque est interposée une couche tampon en stannate de zinc qui ne fait donc partie ni du revêtement

électrode en TCO, ni du matériau photovoltaïque. Cette couche possède en outre l'inconvénient d'être très difficile à déposer par des techniques de pulvérisation magnétron, la cible incorporant ce matériau étant de nature isolante électriquement.

Un but important de l'invention est de permettre que le transport de charge entre le revêtement électrode et le matériau photovoltaïque, en particulier à base de Cadmium, soit facilement contrôlé et que l'efficacité de la cellule puisse être en conséquence améliorée.

La présente invention vise donc à pallier les inconvénients des solutions de l'art antérieur en proposant un procédé de réalisation d'une électrode conductrice transparente sans ajout d'une couche d'adaptation du travail de sortie.

Un but important de l'invention est de permettre que le transport de charge entre le revêtement électrode et le matériau photovoltaïque, en particulier à base de Cadmium soit facilement contrôlé et que l'efficacité de la cellule puisse être en conséquence améliorée.

Un autre but important est aussi de réaliser un revêtement électrode transparent à base de couches minces qui soit simple à réaliser et le moins cher possible à fabriquer industriellement.

L'invention a ainsi pour objet, un procédé de fabrication d'une électrode transparente à base d'oxyde de zinc, éventuellement dopé, qui se caractérise en ce que l'on dépose, sur l'une au moins des faces d'un substrat ou sur au moins une couche en contact de l'une des faces dudit substrat, une couche à base d'oxyde de zinc, et en ce que l'on soumet cette couche à une oxydation contrôlée de manière à sur-oxyder une portion de surface de ladite couche sur une fraction de son épaisseur.

Dans une variante préférée de l'invention, la couche conductrice transparente est à base d'oxyde de zinc, sur-stœchiométrique, éventuellement dopée.

Son épaisseur physique est de préférence comprise entre 400 et 1400 nm. La couche conductrice transparente est éventuellement déposée, selon une variante de réalisation de l'invention, sur une

couche d'ancrage, destinée à favoriser l'orientation cristalline adéquate de la couche conductrice déposée dessus), cette couche d'ancrage est notamment à base d'oxyde mixte de zinc et d'étain ou à base d'oxyde mixte d'indium et d'étain (ITO).

Dans une autre variante préférée de l'invention, la couche conductrice transparente est déposée sur une couche présentant une fonction de barrière chimique à la diffusion, et à particulier à la diffusion du sodium provenant du substrat, protégeant alors le revêtement formant l'électrode, et plus particulièrement la couche conductrice, notamment lors d'un éventuel traitement thermique, notamment de trempe, l'épaisseur physique de cette couche barrière est comprise entre 20 et 50 nm.

Ainsi, le revêtement électrode doit être transparent. Il doit ainsi présenter, déposé sur le substrat, dans la plage de longueur d'onde entre 300 et 1200 nm, une transmission lumineuse moyenne minimum de 65 %, voire de 75 % et de préférence encore de 85 % ou plus encore notamment d'au moins 90 %.

Si le substrat de face avant doit subir un traitement thermique, notamment de trempe, après le dépôt des couches minces et avant son intégration dans la cellule photovoltaïque, il est tout à fait possible qu'avant le traitement thermique le substrat revêtu de l'empilement agissant en tant que revêtement électrode soit peu transparent. Il peut par exemple avoir, avant ce traitement thermique une transmission lumineuse dans le visible inférieure à 65 %, voire même inférieure à 50 %.

L'important est que le revêtement électrode soit transparent avant traitement thermique tel qu'il présente après le traitement thermique, dans la plage de longueur d'onde entre 300 et 1200 nm, une transmission lumineuse moyenne minimum de 65 %, voire de 75 % et de préférence encore de 85 % ou plus encore notamment d'au moins 90 %.

Ainsi, il est alors possible de choisir l'épaisseur d'électrode transparente en fonction du travail de sortie désiré.

Par ailleurs, dans le cadre de l'invention, l'empilement ne présente pas dans l'absolu la meilleure transmission lumineuse possible, mais présente la meilleure transmission lumineuse possible dans le contexte de la cellule photovoltaïque selon l'invention, c'est-à-dire dans la gamme d'efficacité quantique QE du matériau photovoltaïque considérée.

Il est rappelé ici que l'efficacité quantique QE est d'une manière connue l'expression de la probabilité (entre 0 et 1) qu'un photon incident avec une longueur d'onde selon l'abscisse soit transformé en paire électron-trou.

La longueur d'onde maximum d'absorption λ_m , c'est-à-dire la longueur d'onde à laquelle l'efficacité quantique est maximum est de l'ordre de 640 nm pour du Cadmium .

La couche conductrice transparente est, de préférence, déposée sous une forme cristallisée ou sous une forme amorphe mais qui devient cristallisée après traitement thermique, sur une couche diélectrique mince qui (appelée alors « couche d'ancrage » car favorisant l'orientation cristalline adéquate de la couche métallique déposée dessus).

La couche conductrice transparente est ainsi, de préférence, déposée au-dessus d'une, voire directement sur une, couche d'ancrage à base d'oxyde, notamment à base d'oxyde de zinc ou à base d'oxyde mixte de zinc et d'étain, éventuellement dopé, éventuellement à l'aluminium (le dopage s'entend d'une manière habituelle comme exposant une présence de l'élément dans une quantité de 0,1 à 10 % en masse molaire d'élément métallique dans la couche et l'expression « à base de » s'entend d'une manière habituelle d'une couche contenant majoritairement le matériau ; l'expression « à base de » couvre ainsi le dopage de ce matériau par un autre), ou à base d'oxyde de zinc et d'oxyde d'étain, éventuellement dopé l'un et/ou l'autre.

L'épaisseur physique (ou réelle) de la couche d'ancrage est de préférence comprise entre 2 et 30 nm et de préférence encore comprise entre 3 et 20 nm.

Cette couche d'ancrage est un matériau qui présente, de préférence, une résistivité ρ (définie par le produit de la résistance par

carré de la couche par son épaisseur) telle que $0.2 \text{ m}\Omega.\text{cm} < \rho < 200 \text{ }\Omega.\text{cm}$.

L'empilement est généralement obtenu par une succession de dépôts effectués par une technique utilisant le vide comme la pulvérisation cathodique éventuellement assistée par champ magnétique.

Le substrat peut comporter un revêtement à base de matériau photovoltaïque, notamment à base de Cadmium, au-dessus du revêtement électrode à l'opposé du substrat de face avant.

Une structure préférée de substrat de face avant selon l'invention est ainsi du type : substrat / revêtement électrode / matériau photovoltaïque.

Il est ainsi particulier intéressant, lorsque le matériau photovoltaïque est à base de Cadmium, de choisir un vitrage architectural pour des applications véhicules ou bâtiments et résistant au traitement thermique de trempe, appelé « trempable » ou « à tremper ».

Toutes les couches du revêtement électrode sont, de préférence, déposées par une technique de dépôt sous vide, mais il n'est toutefois pas exclu que la première ou les premières couches de l'empilement puisse(nt) être déposée(s) par une autre technique, par exemple par une technique de décomposition thermique de type pyrolyse ou par CVD, éventuellement sous vide.

Avantageusement en outre, le revêtement électrode selon l'invention peut tout à fait être utilisée en tant que revêtement électrode de face arrière, en particulier lorsqu'il est souhaité qu'au moins une petite partie du rayonnement incident traverse complètement la cellule photovoltaïque.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent des exemples non limitatifs suivants, illustrés à l'aide des figures ci-jointes :

- La figure 1 illustre un substrat de face avant de cellule solaire l'invention selon un premier mode de réalisation de l'invention,

revêtu d'un revêtement électrode en oxyde transparent conducteur ;

- La figure 2 illustre un substrat de face avant de cellule solaire selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, revêtu d'un revêtement électrode en oxyde transparent conducteur et incorporant une couche d'ancrage ;
- La figure 3 illustre un substrat de face avant de cellule solaire selon un troisième mode de réalisation de l'invention, revêtu d'un revêtement électrode en oxyde transparent conducteur et incorporant une couche barrière aux alcalins,
- La figure 4 illustre un substrat de face avant de cellule solaire selon l'invention selon un quatrième mode de réalisation de l'invention, revêtu d'un revêtement électrode en oxyde transparent conducteur et incorporant à la fois une couche d'ancrage et une couche barrière aux alcalins,
- La figure 5 illustre un schéma en coupe d'une cellule photovoltaïque.

Dans les figures 1, 2, 3, 4 et 5, les proportions entre les épaisseurs des différents revêtements, couches, matériaux ne sont pas rigoureusement respectées afin de faciliter leur lecture.

La figure 1 illustre un substrat 10 de face avant de cellule photovoltaïque selon l'invention à matériau photovoltaïque 200 absorbant, ledit substrat 10 comportant sur une surface principale un revêtement électrode 100 transparent constitué d'un TCO, autrement appelée couche conductrice transparente.

Le substrat 10 de face avant est disposé dans la cellule photovoltaïque de telle manière que le substrat 10 de face avant est le premier substrat traversé par le rayonnement incident R, avant d'atteindre le matériau photovoltaïque 200.

La figure 2 diffère de la figure 1 par le fait que l'on interpose entre la couche conductrice 100 et le substrat 10, une couche d'ancrage 23.

La figure 3 diffère de la figure 1 par le fait que l'on interpose entre la couche conductrice 100 et le substrat 10, une couche de barrière aux alcalins 24.

La figure 4 incorpore les dispositions des solutions présentées au niveau des figures 2 et 3, à savoir que la couche conductrice transparente est déposée sur une couche d'ancrage 23, elle-même déposée sur une couche barrière aux alcalins 24.

La couche conductrice 100, d'une épaisseur comprise entre 400 et 1400 nm est à base d'oxyde de zinc dopé aluminium (ZnO :Al), cette couche est déposée sur une couche d'ancrage à base de d'oxyde mixte de zinc et d'étain, selon une épaisseur entre 2 et 30 nm et de préférence encore comprise entre 3 et 20 nm, par exemple 7 nm, elle-même déposée sur une couche barrière aux alcalins 24, par exemple à base d'un matériau diélectrique, notamment de nitrures, d'oxydes ou d'oxynitrures de silicium, ou de nitrures, d'oxydes ou d'oxynitrures d'aluminium, utilisés seuls ou en mélange, son épaisseur est comprise entre 30 et 50 nm.

Après avoir déposé ces couches, la couche terminale à base d'oxyde de zinc subit une sur-oxydation. A cette fin, dans l'enceinte de dépôt (dans au moins une chambre du magnétron), on fait varier la quantité d'oxygène introduite pendant la phase de dépôt de l'oxyde de zinc. On crée ainsi un gradient de concentration en oxygène dans l'épaisseur de la couche déposée.

Ce gradient de concentration en oxygène dans la couche en ZnO est délimité sur les figures par le repère 22. Il est alors possible, en modifiant les paramètres d'ajout en oxygène, de contrôler le niveau d'oxydation et l'épaisseur de ZnO sur-stœchiométrique afin de contrôler le travail de sortie de l'électrode.

L'échantillon test est le suivant :

V extra clair (3 mm)/Si₃N₄ (40 nm) /ZnO :Al (500 nm),

On donne ci-après un tableau qui démontre pour l'échantillon ci-dessus l'influence de la quantité d'O₂ introduite sur le travail de sortie de la cellule

Flux Ar (sccm)	Flux O ₂ /Ar (10 %)	travail de sortie (eV)
150	0	4.5
150	3	4.6
150	8	4.7
150	20	4.9

La figure 5 illustre une cellule photovoltaïque 1 en coupe pourvue d'un substrat 10 de face avant selon l'invention, par lequel pénètre un rayonnement incident R et d'un substrat de face arrière 20.

Le matériau photovoltaïque 200, par exemple en Cadmium, est situé entre ces deux substrats. Il est constitué d'une couche de matériau semi-conducteur dopé n 220 et une couche de matériau semi-conducteur dopé p 240, qui vont produire le courant électrique. Les revêtements électrodes 100, 300 intercalés respectivement entre d'une part le substrat 10 de face avant et la couche de matériau semi-conducteur dopé n 220 et d'autre part entre la couche de matériau semi-conducteur dopé p 240 et le substrat de face arrière 20 complètent la structure électrique.

Le revêtement électrode 300 peut être à base d'argent ou d'aluminium, ou peut aussi être constitué d'un empilement de couches minces comportant au moins une couche fonctionnelle métallique et conforme à la présente invention.

La présente invention est décrite dans ce qui précède à titre d'exemple. Il est entendu que l'homme du métier est à même de réaliser différentes variantes de l'invention sans pour autant sortir du cadre du brevet tel que défini par les revendications.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une électrode transparente à base d'oxyde de zinc dopé, **caractérisé en ce que** l'on dépose selon une épaisseur comprise entre 400 et 1400 nm, sur l'une au moins des faces d'un substrat ou sur au moins une couche en contact de l'une des faces dudit substrat, une couche à base d'oxyde de zinc, et en ce que l'on soumet cette couche à une oxydation contrôlée de manière à sur-oxyder une portion de surface de ladite couche sur une fraction de son épaisseur.

2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'oxydation contrôlée est provoquée par l'ajout d'oxygène durant la phase de dépôt de l'oxyde de zinc.

3. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche à base d'oxyde de zinc est déposée sur une couche barrière.

4. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la couche à base d'oxyde de zinc est déposée sur une couche d'ancrage.

5. Cellule photovoltaïque (1) à matériau photovoltaïque absorbant, notamment à base de Cadmium ladite cellule comportant un substrat (10) de face avant, notamment un substrat verrier transparent, comportant sur une surface principale un revêtement électrode (100) transparent constitué d'un empilement de couches minces comportant au moins une couche conductrice transparente obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

6. Cellule selon la revendication 5, **caractérisée en ce qu'elle** comporte entre le substrat (10) et la couche conductrice transparente (100) au moins une couche d'ancrage (23).

7. Cellule photovoltaïque (1) selon la revendication 6, **caractérisée en ce que** la couche d'ancrage (23) est à base d'oxyde zinc ou à base d'oxyde mixte de zinc et d'étain ou à base d'oxyde mixte d'indium et d'étain (ITO).

8. Cellule photovoltaïque (1) selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'elle** comporte entre le substrat (10) et la couche conductrice transparente (100) au moins une couche barrière aux alcalins (24).

9. Cellule photovoltaïque (1) selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** la couche barrière aux alcalins (24) est à base d'un matériau diélectrique, notamment de nitrures, d'oxydes ou d'oxynitrures de silicium, ou de nitrures, d'oxydes ou d'oxynitrures d'aluminium, utilisés seuls ou en mélange d'oxyde zinc ou à base d'oxyde mixte de zinc et d'étain.

10. Substrat (10) revêtu d'un empilement de couches minces pour une cellule photovoltaïque (1) selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, notamment substrat pour vitrage architectural, notamment substrat pour vitrage architectural « trempable » ou « à tremper ».

11. Utilisation d'un substrat revêtu d'un empilement de couches minces pour réaliser un substrat (10) de face avant de cellule photovoltaïque (1), en particulier une cellule photovoltaïque (1) selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, ledit substrat comportant un revêtement électrode (100) transparent constitué d'un empilement de couches minces comportant au moins une couche conductrice transparente, notamment à base d'oxyde de zinc

12. Utilisation selon la revendication précédente dans laquelle le substrat (10) comportant le revêtement électrode (100) est un substrat pour vitrage architectural, notamment un substrat pour vitrage architectural « trempable » ou « à tremper ».

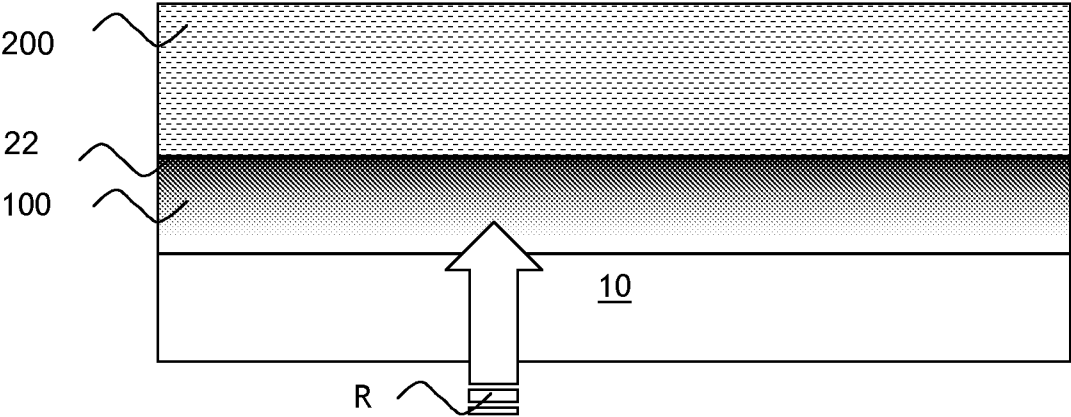


Fig. 1

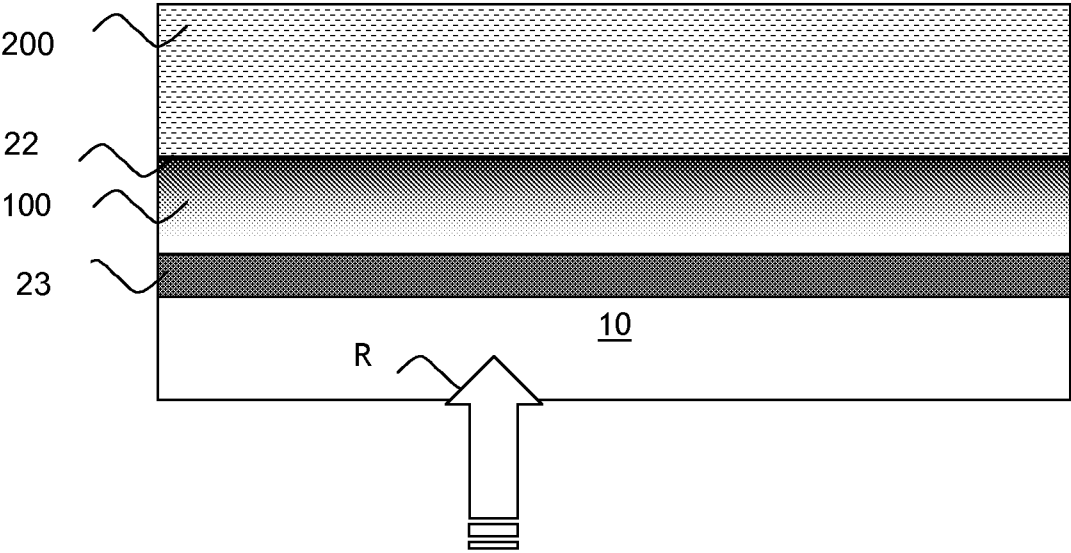


Fig. 2

Fig. 3

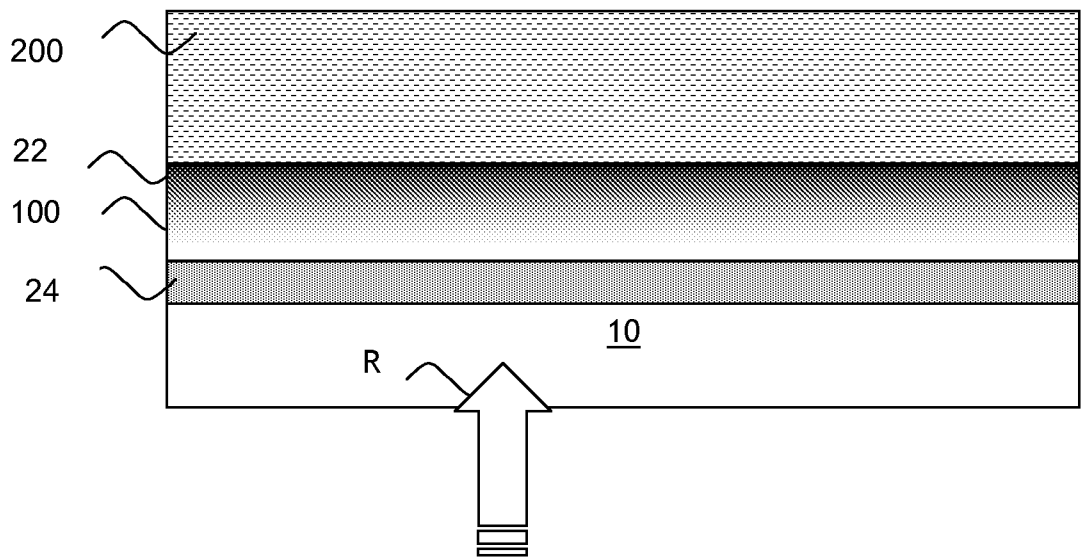


Fig. 4

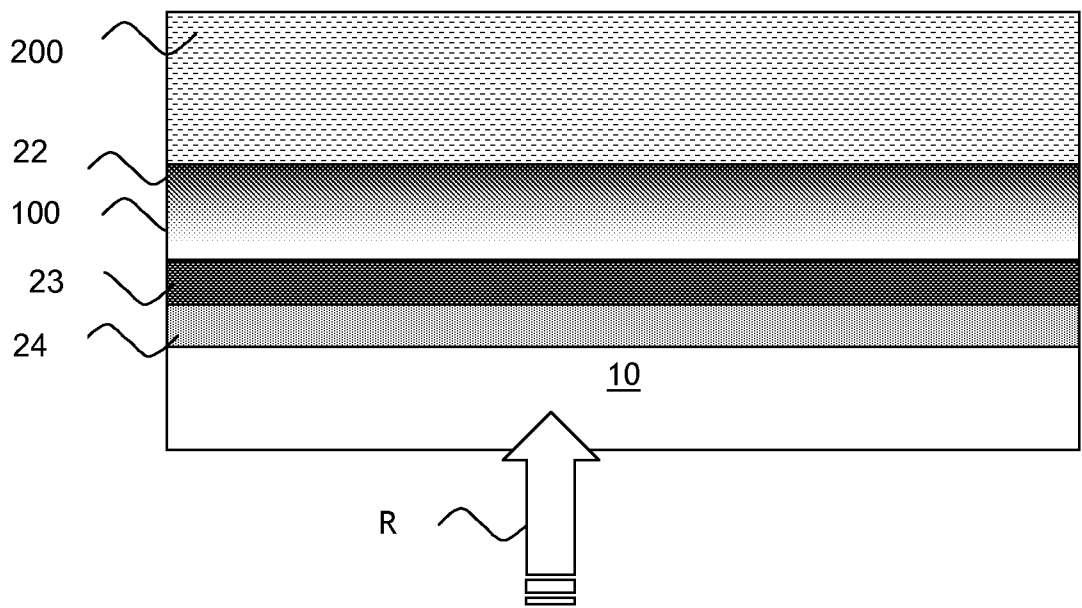


Fig. 5

