

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 décembre 2008 (11.12.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/148978 A2

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 31/0236 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
H01L 31/0224 (2006.01) *G02B 5/02* (2006.01)
H01L 31/0216 (2006.01) *G02B 1/10* (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/050768

(22) Date de dépôt international : 28 avril 2008 (28.04.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0754875 4 mai 2007 (04.05.2007) 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, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(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), eurasien (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, 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).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : COUNIL, Guillaume [FR/FR]; 36 boulevard Anatole, F-93300 Aubervillier (FR). SCHIAVONI, Michele [IT/FR]; 11 bis Rue du Lunain, F-75014 Paris (FR). ABBOTT, Fabrice [FR/FR]; 103 Avenue Simon Bolivar, F-75019 Paris (FR).

Publiée :
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport



WO 2008/148978 A2

(54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE WITH ADVANCED ELECTRODE LAYER

(54) Titre : SUBSTRAT TRANSPARENT MUNI D'UNE COUCHE ELECTRODE PERFECTIONNEE

(57) Abstract: The invention relates to a substrate having a glazing function and associated with a textured electrode, including at least one conducting transparent layer containing metal oxide(s), said layer being covered by at least one functional layer of an element capable of collecting light, characterised in that the substrate is covered with an interface layer having a textured portion including a repetition of periodical or non-periodical relief patterns.

(57) Abrégé : Substrat à fonction verrière associé à une électrode texturée comprenant au moins une couche transparente conductrice à base d'oxyde(s) métallique(s), ladite couche étant recouverte par au moins une couche fonctionnelle d'un élément capable de collecter de la lumière caractérisé en ce que le substrat est recouvert par une couche d'interface présentant une partie texturée comportant une répétition de motifs périodiques ou non périodiques en relief.

**SUBSTRAT TRANSPARENT MUNI D'UNE COUCHE ELECTRODE
PERFECTIONNEE**

5 L'invention se rapporte à un perfectionnement apporté à un substrat transparent, notamment en verre, qui est muni d'une électrode. Ce substrat conducteur est plus particulièrement destiné à faire partie de cellules solaires. Il s'agit notamment de l'utiliser comme « face avant » de cellule solaire, c'est-à-dire celle qui va se trouver
10 directement exposée aux rayonnements solaires à convertir en électricité.

L'invention s'intéresse notamment aux cellules solaires de type Si amorphe ou micro cristallin. On en rappelle brièvement la structure :

On commercialise généralement ce type de produit sous forme
15 de cellules solaires montées en série entre deux substrats rigides éventuellement transparents dont la face avant est en verre. Ce type de cellule est décrit dans la demande allemande DE 10 2004 046 554.1

C'est l'ensemble des substrats, du polymère et des cellules solaires que l'on désigne et que l'on vend sous le nom de « module
20 solaire ».

L'invention a donc aussi pour objet lesdits modules.

Quand on sait que les modules solaires ne sont pas vendus au mètre carré, mais à la puissance électrique délivrée, chaque pourcent de rendement supplémentaire accroît la performance électrique, et donc le
25 prix, d'un module solaire de dimensions données, chaque pourcent de rendement gagné, pour une technologie donnée de modules solaires, étant surtout fonction d'un gain obtenu dans la transmission de lumière au sein du substrat associé à ladite cellule.

On connaît par le brevet français FR2832706 un substrat à
30 fonction verrière muni d'une électrode comprenant au moins une couche transparente conductrice à base d'oxyde(s) métallique(s), cette

électrode ayant la particularité de présenter une rugosité RMS variant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres

Bien que ce substrat à électrode texturée, lorsqu'il est positionné au voisinage immédiat d'un élément capable de collecter de la lumière (par exemple une cellule photovoltaïque, un collecteur solaire) remplisse sa fonction et garantisse l'obtention de rendement de conversion énergétique intéressant, les inventeurs se sont aperçus que l'on pouvait encore améliorer la diffusion de la source de lumière au sein du substrat en direction d'une couche fonctionnelle de l'élément capable de collecter de la lumière.

L'invention a alors pour but de rechercher des moyens pour améliorer le rendement de conversion photoélectrique de ces modules, moyens ayant plus spécifiquement trait aux verres « avant » munis d'électrodes mentionnés plus haut. On recherchera les moyens simples à mettre en œuvre à l'échelle industrielle, ne bouleversant pas les structures et configurations connues pour ce type de produit.

L'invention a tout d'abord pour objet un substrat à fonction verrière associé à une électrode texturée présentant comprenant au moins une couche transparente conductrice à base d'oxyde(s) métallique(s), ladite couche étant recouverte par au moins une couche fonctionnelle d'un élément capable de collecter de la lumière qui se caractérise en ce que le substrat est recouvert par une couche d'interface présentant une partie texturée comportant une répétition périodique ou non périodiques de motifs en relief.

Au sens de l'invention, l'électrode est connue sous l'abréviation anglaise T.C.O pour «Transparent Conductive Oxide». Elle est largement utilisée dans le domaine des cellules solaires et de l'électronique.

Au sens de l'invention, on définit comme couche fonctionnelle toute couche mince à base d'un matériau permettant la conversion énergétique de la lumière en énergie électrique ou énergie thermique au sein d'un élément capable de collecter de la lumière (par exemple une cellule solaire ou photovoltaïque, un collecteur solaire). Les matériaux

en question pour les cellules solaires peuvent être classiquement du silicium amorphe, du silicium micro cristallin, des couches à base de CdTe (cadmium telluride).

Si cette texturation de surface présente des spécifications
5 particulières, on obtiendra plutôt un effet anti reflet entre les deux milieux entourant la couche d'interface.

Par ailleurs, grâce à la texturation de surface au niveau de la couche d'interface, on obtient entre la couche d'interface et les matériaux qui l'encadrent, une diffusion accrue de la lumière incidente,
10 qui « oblige » celle-ci à avoir une trajectoire beaucoup plus longue à travers la cellule solaire.

En allongeant ainsi le trajet optique, on multiplie les chances d'absorption de la lumière par les éléments actifs de la cellule, et en final on augmente le taux de conversion photoélectrique de la cellule
15 solaire. On piège ainsi mieux la lumière.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- la couche d'interface est située en face arrière du substrat et
20 présente une partie texturée qui comporte une répétition de motifs périodiques ou non périodiques en relief de pas w , et de hauteur h satisfaisant les relations suivantes : $w \leq \lambda$, et de préférence $w \leq \lambda/2$, et de manière plus préférentielle $w \leq \lambda/4$ et $h \geq \lambda/4$ et de préférence $h \geq \lambda$ et de manière plus
25 préférentielle $h \geq 2\lambda$, λ appartenant au spectre solaire et étant située au maximum de l'efficacité de conversion énergétique de la cellule solaire.

- La couche d'interface est située en face arrière du substrat et présente une partie texturée qui comporte une répétition de
30 motifs périodiques ou non périodiques en relief de pas w , et de hauteur h satisfaisant les relations suivantes : $\lambda/4 \leq w \leq 2\lambda$ et h est comprise entre 20 nm et 1 μm et de préférence comprise

entre 30 nm et 500 nm et de manière plus préférentielle h comprise entre 50 nm et 200 nm, avec λ étant située au niveau d'une longueur d'onde dans laquelle le spectre solaire est important mais le rendement de conversion de la cellule n'est pas son optimal.

5

- la couche conductrice est déposée sur la couche d'interface,
- la couche d'interface est située en face avant du substrat et présente une partie texturée qui comporte une répétition de motifs périodiques ou non périodiques en relief de pas w, et de hauteur h satisfaisant les relations suivantes : $\lambda/4 \leq w \leq 2\lambda$ et h est comprise entre 20 nm et 1 μm et de préférence comprise entre 30 nm et 500 nm et de manière plus préférentielle h comprise entre 50 nm et 200 nm, avec λ étant située au niveau d'une longueur d'onde dans laquelle le spectre solaire est important mais le rendement de conversion de la cellule n'est pas son optimal.

10

15

- La couche d'interface a un indice de réfraction proche à celui du substrat
- La couche d'interface a un indice de réfraction $n \leq n_{\text{substrat}}$ si la couche d'interface est placée en face avant du substrat
- La couche d'interface a un indice n tel que $n_{\text{substrat}} \leq n \leq n_{\text{TCO}}$ si la couche d'interface est placée entre le substrat et la couche conductrice
- la couche conductrice est conforme par rapport à la couche d'interface
- la couche conductrice présente une rugosité différente de celle de la couche d'interface
- la couche d'interface est située en face arrière du substrat et présente une partie texturée qui comporte une répétition de motifs périodiques ou non périodiques de pas w sensiblement voisin de 300 nm pour lesquels il présente un effet combiné

20

25

30

d'antireflet pour une première plage de longueurs d'onde et de light trapping pour une seconde plage de longueurs d'onde.

- les motifs en relief comprennent des lignes parallèles
- les motifs en relief comprennent des lignes non parallèles et/ou des plots,
- la surface texturée est obtenue par embossage d'une couche sol-gel ou polymère
- la surface texturée est obtenue par une technique de photolithographie

10 D'autres caractéristiques, détails, avantages de la présente invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui va suivre, faite à titre illustratif et nullement limitatif, en référence à des figures annexées sur lesquelles :

- 15 - la figure 1 est une vue en coupe d'une cellule solaire incorporant un substrat selon les modalités de l'invention selon un premier mode de réalisation, la couche d'interface étant positionnée en face arrière du substrat.
- la figure 2 est une vue en coupe d'une cellule solaire incorporant un substrat selon les modalités de l'invention selon un deuxième mode de réalisation, la couche d'interface étant positionné en face avant du substrat.
- 20 - La figure 3 illustre les efficacités de conversion énergétique $E(\lambda)$ de deux cellules photovoltaïques typiques (Si amorphe, et Si micro cristallin) en fonction de la longueur d'onde de la lumière
- 25 - La figure 4 illustre une première variante de réalisation de l'invention avec un effet antireflet,
- La figure 5 illustre une deuxième variante de réalisation de l'invention avec un effet de « light trapping »
- 30 - La figure 6 illustre, pour différentes valeurs de pas, l'évolution du chemin optique en fonction de la longueur d'onde.

Sur la figure 1, on a représenté un élément capable de collecter de la lumière (une cellule solaire ou photovoltaïque) incorporant un substrat objet de l'invention.

Le substrat 1 transparent à fonction verrière peut par exemple être entièrement en verre. Il peut également être en un polymère thermoplastique tel qu'un polyuréthane ou un polycarbonate ou un polyméthacrylate de méthyle.

L'essentiel de la masse (c'est-à-dire pour au moins 98 % en masse), voire la totalité du substrat à fonction verrière est constituée de matériau(x) présentant la meilleure transparence possible et ayant de préférence une absorption linéique inférieure à $0,01 \text{ mm}^{-1}$ dans la partie du spectre utile à l'application (module solaire), généralement le spectre allant de 380 à 1200 nm.

Le substrat 1 selon l'invention peut avoir une épaisseur totale allant de 0,5 à 10 mm lorsqu'on l'utilise comme plaque protectrice d'une cellule photovoltaïque de diverses technologies (silicium amorphe, silicium micro cristallin). Dans ce cas, il peut être avantageux de faire subir à cette plaque un traitement thermique (du type trempe par exemple).

De manière conventionnelle, on définit par A la face avant du substrat dirigée vers les rayons lumineux (il s'agit de la face externe), et par B la face arrière du substrat dirigée vers le reste des couches du module solaire (il s'agit de la face interne).

Sur la face B du substrat, on dépose une couche d'interface 2. Cette couche d'interface 2 est obtenue par une technique de spin coating, flow coating, spray coating, de sérigraphie ou toute autre technique de dépôt par voie liquide de couche mince, et est à base d'un polymère ou en sol gel.

Les couches sol-gel utilisables sont en général des couches liquides de précurseur d'oxyde minéral tel que SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ..., par exemple en solution dans un mélange eau-alcool. Ces couches

durcissent en séchant, avec ou sans moyen auxiliaire de chauffage. Citons comme précurseur de SiO₂ le tétraéthoxysilane (TEOS) ou le méthyltriéthoxysilane (MTEOS). Des fonctions organiques peuvent être incluses dans ces précurseurs et la silice finalement obtenue. Par exemple des silanes fluorés ont été décrits dans le document
5 EP 799 873 pour obtenir un revêtement hydrophobe.

Parmi les polymères peuvent être cités

- le poly (téréphtalate d'éthylène) (PET),
- le polystyrène,
- 10 - les polyacrylates tels que poly(méthacrylate de méthyle), poly(acrylate de butyle), poly(acide méthacrylique), poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et leur copolymères,
- les polyépoxy(méth)acrylates,
- les polyuréthane(méth)acrylates,
- 15 - les polyimides tels que polyméthylglutarimide,
- les polysiloxanes tels que polyépoxyxiloxanes,
- les poly (éthers vinyliques),
- les polybisbenzocyclobutènes ...

seuls ou en copolymères ou mélanges de plusieurs d'entre eux.

20 On réalise ensuite à la surface de cette couche d'interface 2 lesdits motifs soit par une technique d'embossage, soit par une technique de photolithographie, soit par toute technique de texturation (attaque chimique, ablation laser transfert, échange ionique, effet photoréfractif ou electrooptique).

25 Le procédé d'embossage consiste à structurer une portion de surface du substrat à fonction verrière en formant un réseau de motifs selon des dimensions caractéristiques submillimétriques, la structuration de surface par déformation plastique ou viscoplastique étant réalisée par contact avec un élément structuré appelé masque et
30 en exerçant une pression, la structuration s'effectuant par un mouvement continu du masque parallèlement à la surface du produit

et/ou par un mouvement continu dudit produit parallèlement à la surface du produit. La vitesse du mouvement et la durée du contact, sous pression, entre le produit et le masque sont ajustés en fonction de la nature de la surface à structurer en particulier :

- 5 - de sa viscosité, de sa tension de surface ;
- et éventuellement en fonction du type de motifs souhaités (reproduction la plus fidèle du motif du masque, ou volontairement tronquée...).

Le motif du masque n'est pas nécessairement le négatif du motif répliqué. Ainsi, le motif final peut être formé avec plusieurs masques ou par plusieurs passages.

Le masque peut présenter plusieurs zones avec des motifs distincts par leur taille (largeur comme hauteur) et/ou leur orientation et /ou leur distance.

15 Un autre procédé possible de fabrication du réseau selon l'invention comprend une photolithographie. Ce procédé consiste généralement à munir d'abord le substrat transparent d'une première couche dans laquelle pourront être formés lesdits motifs en relief. Cette première couche est comparable à la couche sol-gel ou polymère rapportée du procédé d'embossage. Elle peut d'ailleurs être de la même nature que celle-ci, notamment en silice. Dans une deuxième étape du procédé, on dépose une deuxième couche d'une résine photosensible. Celle-ci est durcie en des localisations définies, par exposition à un rayonnement ciblé. Ainsi est constitué un masque, au-dessus de la première couche à graver, après élimination des parties non durcies de la résine photosensible. Puis on grave, de la même manière que décrit ci-dessus relativement à l'étape facultative du procédé par embossage. D'éventuels résidus de la résine photosensible peuvent être éliminés.

Un autre procédé de fabrication du réseau selon l'invention comprend le transfert d'une couche nanostructurée. Une couche en adhésion sur un premier support est mise en adhésion sur un second,

de manière à constituer un dispositif selon l'invention. La couche peut être en matière plastique ou similaire.

Un autre procédé utilisable repose sur un échange ionique, par exemple d'ions Na^+ par des Ag^+ dans un verre minéral.

5 Enfin, on peut utiliser un effet photoréfractif, selon lequel une lumière modulée induit une modulation spatiale de l'indice de réfraction du matériau (exemple : cristal photoréfractif en titanate de Baryum). On peut également utiliser un effet électrooptique selon lequel un champ électrique induit une modulation spatiale de l'indice de réfraction du
10 matériau.

Suivant la forme de la structuration visée, ce procédé peut ne pas forcément mener à des formes géométriques parfaites. Notamment, dans le cas de motifs à angles vifs, le motif peut s'arrondir sans nuire
15 aux performances requises.

Selon une première variante de réalisation, on réalise un profil dit en « œil de mouche » à savoir que la pluralité de reliefs périodiques ou non périodiques présente les caractéristiques géométriques suivantes : le pas w et la hauteur h du motif satisfont les relations suivantes :

20 - $w \leq \lambda$, et de préférence $w \leq \lambda/2$, et de manière plus préférentielle $w \leq \lambda/4$ et $h \geq \lambda/4$ et de préférence $h \geq \lambda$ et de manière plus préférentielle $h \geq 2\lambda$

Dans cette configuration λ appartient au spectre solaire et plus particulièrement est située au maximum de l'efficacité de la cellule
25 solaire, notamment $\lambda = 500$ nm pour le silicium amorphe (cf. figure 3), et $\lambda = 700$ nm pour le silicium micro cristallin (cf. figure 3).

Les motifs peuvent par exemple avoir la forme de cône ou de pyramide à base polygonale comme triangulaire ou carrée ou rectangulaire ou hexagonale ou octogonale, lesdits motifs pouvant être
30 convexes, c'est-à-dire venant en excroissance par rapport au plan général de couche d'interface ou être concaves, c'est-à-dire venant en creux dans la masse de la couche d'interface.

L'ensemble de ces motifs peuvent s'étendre en surface et former des lignes parallèles ou non parallèles (en fait générer des plots).

Le matériau choisi pour constituer le matériau de la couche d'interface possède un indice de réfraction sensiblement voisin ou
5 proche de celui du matériau constituant le substrat à fonction verrière (environ 1.50).

Sur cette couche d'interface 2, on dépose une couche conductrice 3 dite TCO pour « Transparent Conductive Oxide ». Elle peut être choisie parmi les matériaux suivants : oxyde d'étain dopé, notamment en fluor
10 ou à l'antimoine (les précurseurs utilisables en cas de dépôt par CVD peuvent être des organo-métalliques ou halogénures d'étain associés avec un précurseur de fluor du type acide fluorhydrique ou acide trifluoracétique), l'oxyde de zinc dopé, notamment à l'aluminium (les précurseurs utilisables, en cas de dépôt par CVD, peuvent être des
15 organo-métalliques ou halogénures de zinc et d'aluminium), ou encore l'oxyde d'indium dopé, notamment à l'étain (les précurseurs utilisables en cas de dépôt par CVD peuvent être des organo-métalliques ou halogénures d'étain et d'indium).

La couche conductrice 3 présente résistance par carré d'au plus
20 30 ohms/carré, notamment d'au plus 20 ohms/carré, de préférence d'au plus 10 ou 15 ohms/carré. Elle est généralement comprise entre 5 et 12 ohms/carré.

On peut remarquer que la couche d'interface a un indice n tel que
25 $\leq n_{\text{verre}} \leq n \leq n_{\text{TCO}}$ si la couche d'interface est placée entre le verre et la couche conductrice 3 en TCO

On obtiendra de cette façon un effet anti-reflet entre le substrat à fonction verrière 1 (à base de verre) et la couche conductrice 3. Il s'ensuit une augmentation de la transmission de l'ordre de 2 à 3 %, pour un TCO d'indice classique voisin de 2.0

30 La couche conductrice 3 est recouverte par une couche fonctionnelle 4 d'une cellule solaire.

En fonction de la nature de la zone de contact entre la couche conductrice 3 et la couche fonctionnelle 4, on peut obtenir différentes propriétés optiques au sein de la cellule solaire :

- 5 - Si la zone de contact est conforme (la couche conductrice 3 a suivi de manière conforme la géométrie de la couche d'interface 2 provenant des reliefs), on obtient un second effet anti reflet entre la couche conductrice 3 et la couche fonctionnelle 4. Pour un TCO d'indice 2 et une couche fonctionnelle d'indice 3 l'augmentation de la transmission sera de l'ordre de 3 à 4 %
- 10 - Si la zone de contact n'est pas conforme (à savoir que la couche conductrice 3 possède une texturation différente (formation de grains par exemple) de celle de la couche d'interface 2), cette deuxième texture peut aider au « light trapping » (capture de lumière) et permet d'allonger le parcours
15 de la lumière dans la couche fonctionnelle de la cellule solaire.

Selon une deuxième variante de réalisation, on réalise une structure qui diffuse ou diffracte la lumière. La partie texturée de la couche d'interface 2 comporte une pluralité de reliefs périodiques ou non périodiques qui présentent les caractéristiques géométriques
20 suivantes : le pas w , et la hauteur h satisfont les relations suivantes : $\lambda/4 \leq w \leq 2\lambda$ et h est comprise entre 20 nm et 1 μm et de préférence comprise entre 30 nm et 500 nm et de manière plus préférentielle h comprise entre 50 nm et 200 nm .

Dans cette configuration la longueur d'onde λ qui est choisie
25 correspond à une longueur d'onde dans laquelle le spectre solaire est important mais le rendement de conversion de la cellule n'est pas son optimal. De cette façon les longueurs d'onde parcourent une distance plus longue dans la cellule solaire et la probabilité d'être convertie est plus grande. On choisira des longueurs d'onde pour lesquelles
30 l'efficacité de conversion n'est pas trop faible. (si on prend des λ pour laquelle l'efficacité de conversion est trop faible, le fait d'allonger le

parcours optique comportera une importante augmentation relative mais une faible augmentation absolue. A titre d'exemple pour des cellules solaires à base de silicium amorphe (cf. figure 3), on choisira λ entre 550 et 750 nm (efficacité trop faible au-delà de cette valeur). Pour
5 du silicium μ cristallin (cf figure 3), on choisira λ entre 500 et 650 nm et entre 800 et 1000 nm

Les motifs peuvent par exemple avoir la forme de cône ou de pyramide à base polygonale comme triangulaire ou carrée ou rectangulaire ou hexagonale ou octogonale, lesdits motifs pouvant être
10 convexes, c'est-à-dire venant en excroissance par rapport au plan général de couche d'interface ou être concaves, c'est-à-dire venant en creux dans la masse de la couche d'interface.

L'ensemble de ces motifs peuvent s'étendre en surface et former des lignes parallèles ou non parallèles (en fait générer des plots).

15 Sur cette couche d'interface, on dépose une couche conductrice 3 dite en TCO (Transparent Conductive Oxide). Elle peut être choisie parmi les matériaux suivants : oxyde d'étain dopé, notamment en fluor ou à l'antimoine (les précurseurs utilisables en cas de dépôt par CVD peuvent être des organo-métalliques ou halogénures d'étain associés
20 avec un précurseur de fluor du type acide fluorhydrique ou acide trifluoracétique), l'oxyde de zinc dopé, notamment à l'aluminium (les précurseurs utilisables, en cas de dépôt par CVD, peuvent être des organo-métalliques ou halogénures de zinc et d'aluminium), ou encore l'oxyde d'indium dopé, notamment à l'étain (les précurseurs utilisables
25 en cas de dépôt par CVD peuvent être des organo-métalliques ou halogénures d'étain et d'indium).

La couche conductrice 3 présente résistance par carré d'au plus 30 ohms/carré, notamment d'au plus 20 ohms/carré, de préférence d'au plus 10 ou 15 ohms/carré. Elle est généralement comprise entre 5
30 et 12 ohms/carré.

La couche conductrice 3 est recouverte par une couche fonctionnelle 4 d'une cellule solaire. il se produit un effet diffractant (les rayons lumineux sont diffusés ou diffractés au niveau de la couche d'interface).

5 Si la couche conductrice 3 suit de manière conforme la texturation provenant de la couche d'interface et en plus présente une certaine rugosité intrinsèque, alors, dans ce cas, la zone d'interface entre la couche conductrice 3 et la couche fonctionnelle 4 présentera une texturation à double échelle, une première échelle étant donnée par
10 la couche d'interface texturée, la deuxième échelle provenant de la rugosité intrinsèque de la couche conductrice. Cette rugosité à double échelle permet d'obtenir un phénomène de « light trapping » amélioré.

Pour certains modes la rugosité est non uniforme, aléatoire. Il n'y a pas de motifs réguliers à la surface de couche d'interface et de la
15 couche conductrice, mais des tailles variables d'excroissance et/ou de creux à la surface des couches, réparti(e)s au hasard sur toute ladite surface. Cette rugosité va déjà permettre une diffusion de la lumière transmise par le substrat importante, et majoritairement « vers l'avant », c'est-à-dire de façon à faire diffuser la lumière, mais majoritairement
20 vers l'intérieur de la cellule solaire.

Le but est, là encore, de « piéger » au mieux les rayons solaires incidents dans des longueurs d'onde spécifique λ comprise entre 550 et 750 nm pour des cellules à base de silicium amorphe, on choisira λ entre 550 et 750 nm, et pour du silicium microcristallin (cf. figure 3), on
25 choisira λ entre 500 et 650 nm et entre 800 et 1000 nm.

La couche fonctionnelle 4 est recouverte par une couche conductrice 5 devant servir de seconde électrode au module solaire. Cette couche conductrice 5 est réalisée par exemple en argent par une technique de pulvérisation sous vide (magnétron).

30 Par la suite, cette plaque de verre 1 munie de l'ensemble des couches précédemment explicitées est fixée par l'intermédiaire d'un

intercalaire de feuilletage 6 à un contre-verre 7, conformant ainsi une cellule solaire ou photovoltaïque.

On a représenté en figure 2 un autre mode de réalisation de l'invention qui diffère de celui illustré en figure 1 simplement par la position de la couche d'interface 2 par rapport au substrat.

Selon ce mode de réalisation, la couche d'interface 2 se trouve en face A du substrat 1. Dans ce cas, La couche d'interface a un indice de réfraction $n \leq n_{\text{verre}}$. Elle permet de diffuser ou diffracter la lumière incidente de façon à ce que les rayons lumineux cheminant au travers du substrat 1, puis dans la couche conductrice 3, puis la couche fonctionnelle 4, selon des angles élevés d'incidence, permettant ainsi d'augmenter le phénomène de light trapping. Cette diffusion ou diffraction de la lumière est obtenue pour des longueurs d'onde spécifiques.

On utilisera des reliefs ayant un pas w et une hauteur h qui satisfont les relations suivantes $\lambda/4 \leq w \leq 2\lambda$ et h est comprise entre 20 nm et 1 μm et de préférence comprise entre 30 nm et 500 nm et de manière plus préférentielle h comprise entre 50 nm et 200 nm . On choisira λ entre 550 et 750 nm (efficacité trop faible au-delà de cette valeur) pour du Silicium amorphe. Pour du silicium microcristallin (cf. figure 3), on choisira λ entre 500 et 650 nm et entre 800 et 1000 nm.

Le substrat selon l'invention trouve son utilisation au sein d'une cellule solaire.

Suivant l'application visée, il est possible d'appliquer sur la face de la plaque la mieux appropriée au moins une couche conférant à celle-ci une propriété particulière. Notamment, on peut appliquer une couche faisant barrière à certaines longueurs d'ondes, par exemple dans les ultra-violets. On peut également appliquer sur la plaque, de préférence au moins du côté directement dans l'air ambiant, une couche anti-salissure comme une couche de TiO_2 , notamment une couche faisant l'objet de la demande de brevet EP 1087916, ou une

couche anti-salissure en SiO₂ ou oxycarbure de Si ou oxynitride de Si ou oxycarbonitride de Si comme décrit dans WO 01/32578.

Exemple 1 .

5

On se reportera à la figure 4 qui illustre une configuration antireflet en « œil de mouche » selon la première variante réalisation.

Une couche d'interface 2 est déposée en face B d'un substrat 1 en verre.
 10 Cette couche 2 est structurée et présente des sillons à base trapézoïdale. Les bases des trapèzes ont une largeur de $w=135$ nm et $p=15$ nm. Les sillons sont espacés entre eux d'une distance $p=15$ nm. La profondeur h du motif est de 900 nm.

15 Sur cette couche d'interface 2 est déposée une couche conductrice transparente 3.

On donne dans le tableau 1 ci-dessous les valeurs de réflexion entre le substrat en verre et la couche conductrice 3, avec présence de la couche
 20 d'interface 2 et sans cette couche d'interface 2. Les indices de réflexion sont respectivement : $n=1.52$ pour le verre 1, $n=1.52$ pour la couche d'interface 2 structurée, $n=2.01$ pour la couche conductrice (TCO) 3. La réflexion a été calculée pour 3 angles d'incidences θ : 0° , 30° , 42° (ce dernier angle étant l'angle de réflexion interne totale dans le verre) et
 25 pour une longueur d'onde $\lambda = 450$ nm (idéale pour une cellule de type silicium amorphe)

30

| | R ($\theta = 0^\circ$) | R ($\theta = 30^\circ$) | R ($\theta = 42^\circ$) |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Couche d'interface h=900 nm | 0.08% | 0.04% | 0.02% |
| Pas de couche d'interface | 1.93% | 1.95% | 1.97% |

Tableau 1 : Réflexion à l'interface verre/couche conductrice en présence
d'une couche d'interface 2 ayant un effet antireflet (couche structurée
5 en œil de mouche) ou en l'absence de couche d'interface.

L'effet antireflet de la couche d'interface apparaît évident, avec une
réflexion qui passe d'environ 2% à moins de 0.1% pour tous les angles
d'incidences.

10

Exemple 2.

L'exemple 2 illustre la deuxième variante de réalisation de l'invention à
savoir l'augmentation du chemin optique. On pourra se reporter aux
15 figures 5 et 6. Une couche d'interface 2 est déposée en face B d'un
substrat 1 en verre. Cette couche d'interface 2 est structurée et
présente des sillons ayant un profil sinusoïdal. Le pas de la sinusoïde
est w et la hauteur h . Sur cette couche d'interface 2 est déposée une
couche conductrice 3 transparente formant un TCO, d'épaisseur e , suit
20 de manière conforme la structuration de la couche d'interface 2
texturée. On obtient ainsi une augmentation du parcours de la lumière
dans la couche fonctionnelle 4. Si un rayon lumineux se retrouve dans
la couche fonctionnelle 4 avec un angle θ par rapport à la normale à la
cellule, le chemin optique dans le milieu actif augmentera d'un facteur
25 $1/\cos(\theta)$ par rapport à un rayon normal à la cellule.

On donne ci-après l'augmentation du chemin optique en fonction de la
longueur d'onde λ de la lumière, pour différents pas w de textures. La
hauteur h a été fixée à $h = 200$ nm, ainsi que l'épaisseur $e = 600$ nm.

30

On donne ci-après l'augmentation A (en %) du chemin optique en
fonction de la longueur d'onde de la lumière λ dans la couche

fonctionnelle 4 pour différents pas w de la texture. Les indices sont $n=1.52$ pour les milieux 1 et 2 (verre et couche d'interface texturée), $n=2.0$ pour le milieu 3 (TCO) et $n=3$ pour le milieu 4 (couche fonctionnelle 4). L'augmentation A (en %) a été calculée en moyennant
5 sur une plage d'angles d'incidence dans l'air, entre 0° et 50° .

Les résultats sont résumés sur la figure 6. On observe une augmentation du chemin optique due à la diffraction/diffusion de la lumière sur les couches structurées. L'augmentation du chemin optique
10 « light trapping » varie avec la longueur d'onde de la lumière. En particulier une texture avec $w=300\text{nm}$ est particulièrement efficace pour une cellule de type silicium amorphe comme celle de la Fig. 3. En effet « le light trapping » est particulièrement efficace pour λ entre 600 et 750 nm. Par ailleurs une texture avec $w=400\text{nm}$ apparaît particulièrement
15 efficace pour une cellule de type silicium microcristallin comme celle de la Fig. 3. En effet « le light trapping » est particulièrement efficace pour λ entre 500 et 650 nm et entre 750 et 900 nm, alors que le « light trapping » est moins efficace autour de 700 nm, longueur d'onde à laquelle cette cellule possède un rendement de conversion optimal,
20 rendant le phénomène de « light trapping » moins nécessaire.

Exemple 3.

Enfin dans l'exemple 3 on présente une structure qui présente à la fois
25 un effet antireflet en « œil de mouche » et un effet « light trapping » .

Dans cet exemple 3, nous reprenons la géométrie de l'exemple 2 et en particulier le cas avec $w=300\text{nm}$. Dans cette configuration, non seulement il est possible d'obtenir un piégeage de la lumière avec
30 augmentation du chemin optique (light trapping), mais un effet antireflet est obtenu entre le verre (milieu 1) et la couche fonctionnelle 4. En calculant la transmission lumineuse entre le milieu 1 (verre) et la

couche fonctionnelle 4 pour une première plage de longueurs d'onde entre $\lambda=400$ et 600 nm pour une telle structure, on obtient une augmentation de la transmission lumineuse de l'ordre de 4% (valeur obtenue en moyennant sur des angles d'incidence entre 0° et 50°). Par ailleurs, nous avons déjà vu (cf. Fig. 6) que cette structure permet une augmentation du chemin optique de l'ordre de 20% pour une seconde plage de longueurs d'ondes entre 600 et 750 nm. Il s'ensuit que cette structure aura un double effet bénéfique pour une couche fonctionnelle 4 de type silicium amorphe comme celui de la figure 3. Pour des longueurs d'ondes entre 400 et 600 nm, pour lesquelles la couche fonctionnelle 4 est très efficace, la structure induit un effet antireflet alors que pour des longueurs d'onde entre 600 et 750 nm, où la couche fonctionnelle 4 est moins efficace, on obtiendra un effet de « light trapping. »

REVENDEICATIONS

1. Substrat (1) à fonction verrière associé à une électrode
5 texturée comprenant au moins une couche transparente conductrice (3)
à base d'oxyde(s) métallique(s), ladite couche étant recouverte par au
moins une couche fonctionnelle (4) d'un élément capable de collecter de
la lumière caractérisé en ce que le substrat (1) est recouvert par une
couche d'interface (2) présentant une partie texturée comportant une
10 répétition de motifs périodiques ou non périodiques en relief

2. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que la
couche d'interface (2) est située en face arrière du substrat (1) et
présente une partie texturée qui comporte une répétition de motifs
périodiques ou non périodiques en relief de pas w , et de hauteur h
15 satisfaisant les relations suivantes : $w \leq \lambda$, et de préférence $w \leq \lambda/2$, et
de manière plus préférentielle $w \leq \lambda/4$ et $h \geq \lambda/4$ et de préférence $h \geq \lambda$
et de manière plus préférentielle $h \geq 2\lambda$, λ appartenant au spectre
solaire et étant située au maximum de l'efficacité de conversion
énergétique d'une cellule solaire.

3. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que la
couche d'interface (2) est située en face arrière du substrat (1) et
présente une partie texturée qui comporte une répétition de motifs
périodiques ou non périodiques en relief de pas w , et de hauteur h
satisfaisant les relations suivantes : $\lambda/4 \leq w \leq 2\lambda$ et h est comprise
25 entre 20 nm et 1 μm et de préférence comprise entre 30 nm et 500 nm
et de manière plus préférentielle h comprise entre 50 nm et 200 nm,
avec λ étant située au niveau d'une longueur d'onde dans laquelle le
spectre solaire est important mais le rendement de conversion d'une
cellule n'est pas son optimal.

4. Substrat selon l'une quelconque des revendications
30 précédentes, caractérisé en ce que la couche conductrice (3) est déposée
sur la couche d'interface (2).

5. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche d'interface (2) est située en face avant du substrat (1) et présente une partie texturée qui comporte une répétition de motifs périodiques ou non périodiques en relief de pas w , et de hauteur h satisfaisant les relations suivantes : $\lambda/4 \leq w \leq 2\lambda$ et h est comprise entre 20 nm et 1 μm et de préférence comprise entre 30 nm et 500 nm et de manière plus préférentielle h comprise entre 50 nm et 200 nm, avec λ étant située au niveau d'une longueur d'onde dans laquelle le spectre solaire est important mais le rendement de conversion d'une cellule n'est pas son optimal.

6. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche conductrice (3) est conforme par rapport à la couche d'interface (2).

7. Substrat selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la couche conductrice (3) présente une rugosité différente de celle de la couche d'interface.

8. Substrat selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche d'interface (2) a un indice de réfraction proche à celui du substrat.

9. Substrat selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche d'interface (2) a un indice de réfraction $n \leq n_{\text{substrat}}$

10. Substrat selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche d'interface (2) a un indice de réfraction n tel que $n_{\text{substrat}} \leq n \leq n_{\text{TCO}}$ si la couche d'interface est placée entre le substrat et la couche conductrice

11. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les motifs en relief comprennent des lignes parallèles.

12. Substrat selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les motifs en relief comprennent des lignes non parallèles et/ou des plots.

13. Substrat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est associé à un module solaire, la face texturée étant dirigée vers le matériau actif du module solaire.

14. Substrat selon l'une des revendications précédentes,
5 caractérisé en ce que la couche d'interface (2) est située en face arrière du substrat (1) et présente une partie texturée qui comporte une répétition de motifs périodiques ou non périodiques de pas w sensiblement voisin de 300 nm pour lesquels il présente un effet combiné d'antireflet pour une première plage de longueurs d'onde et de
10 light trapping pour une seconde plage de longueurs d'onde.

15. Procédé d'élaboration d'un substrat selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la surface texturée est obtenue par embossage d'une couche sol-gel ou polymère.

16. Procédé d'élaboration d'un substrat selon l'une des
15 revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la surface texturée est obtenue par une technique de photolithographie.

17. Utilisation du substrat selon l'une des revendications 1 à 14 dans une cellule solaire.

18. Cellule solaire caractérisée en ce qu'elle comprend le substrat
20 selon l'une des revendications 1 à 14.

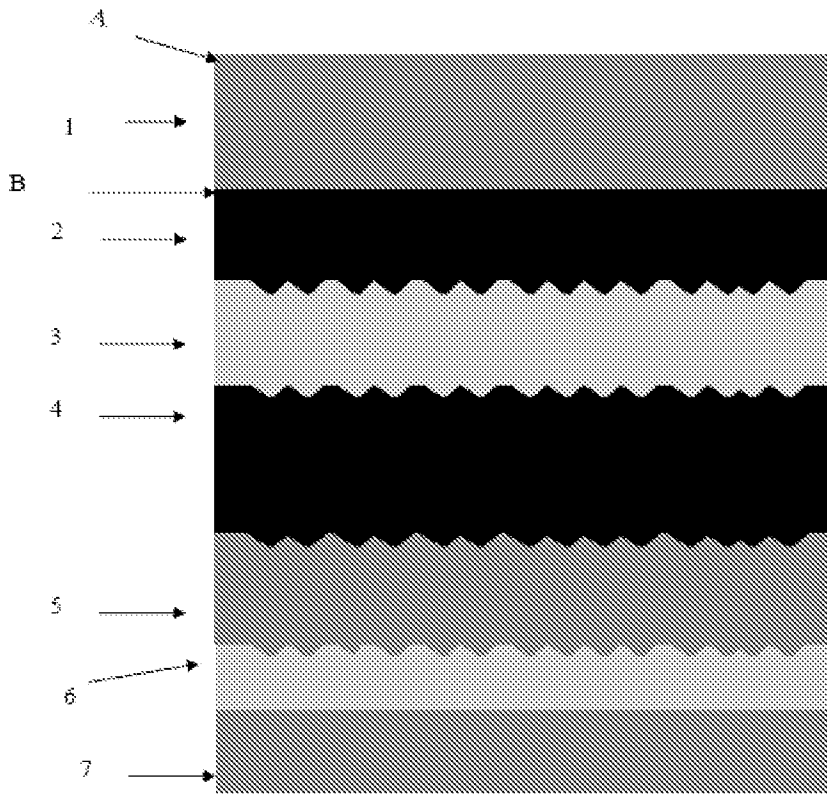


FIGURE 1

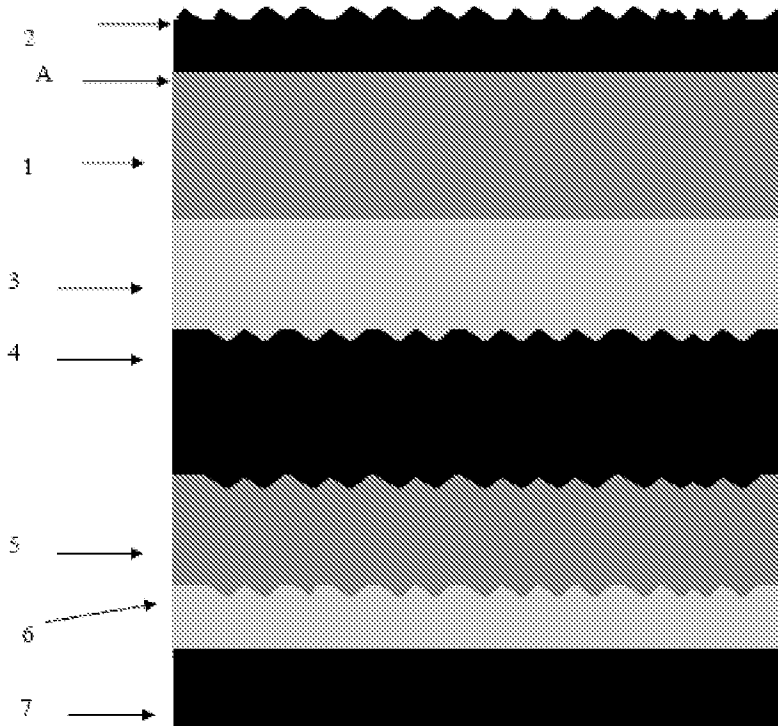


FIGURE 2

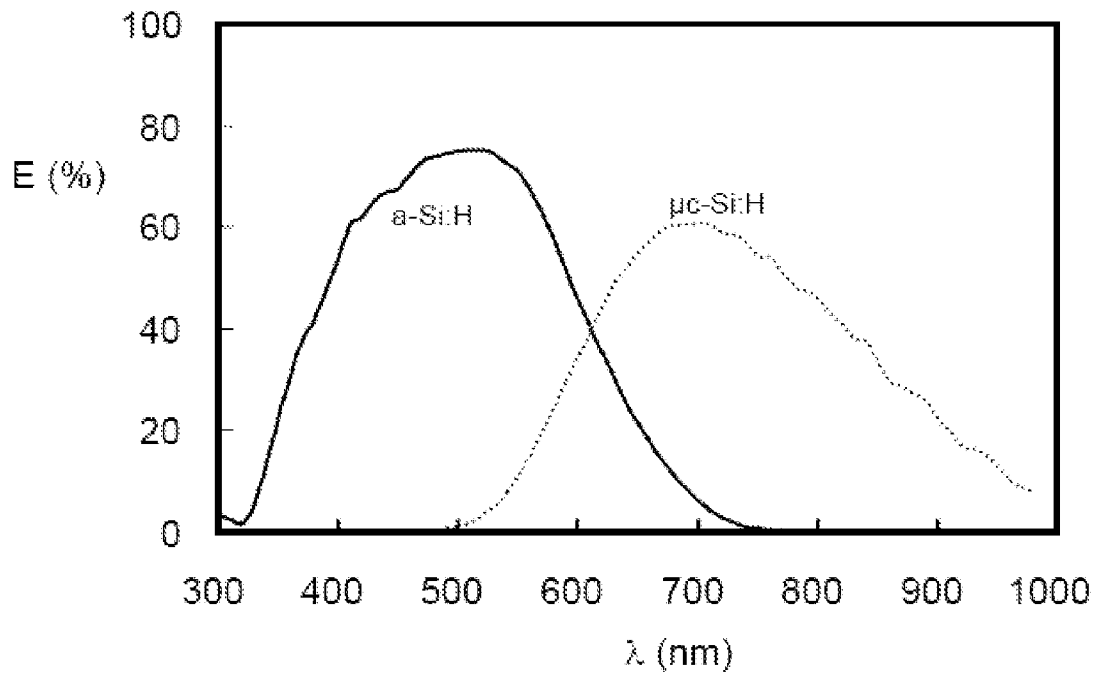


FIGURE 3

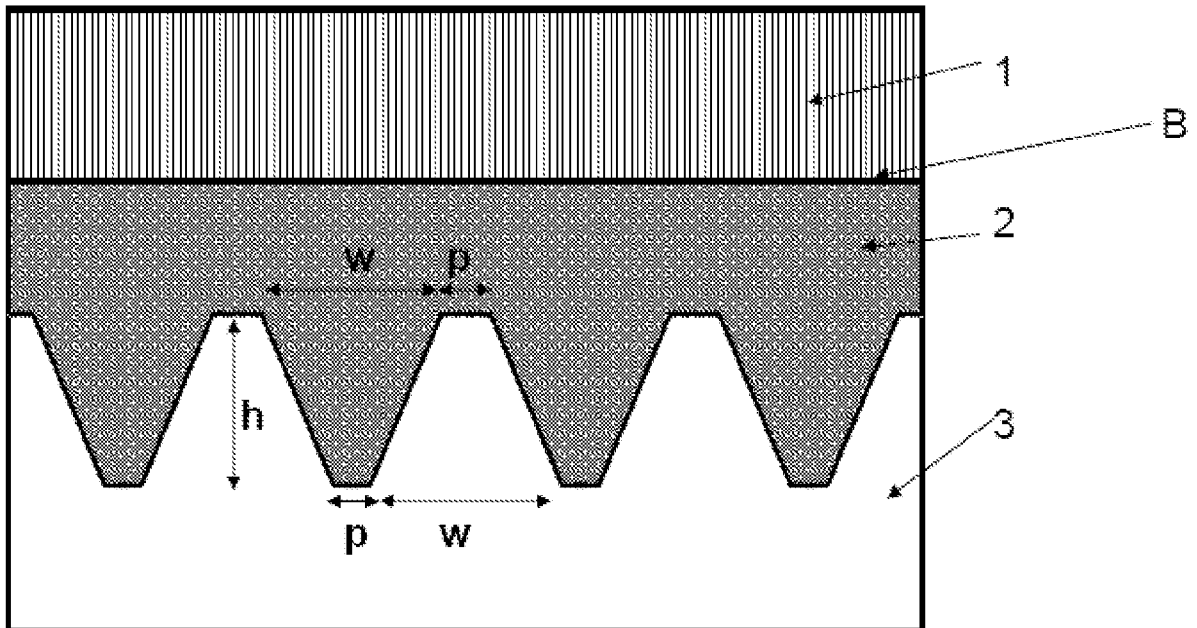


FIGURE 4

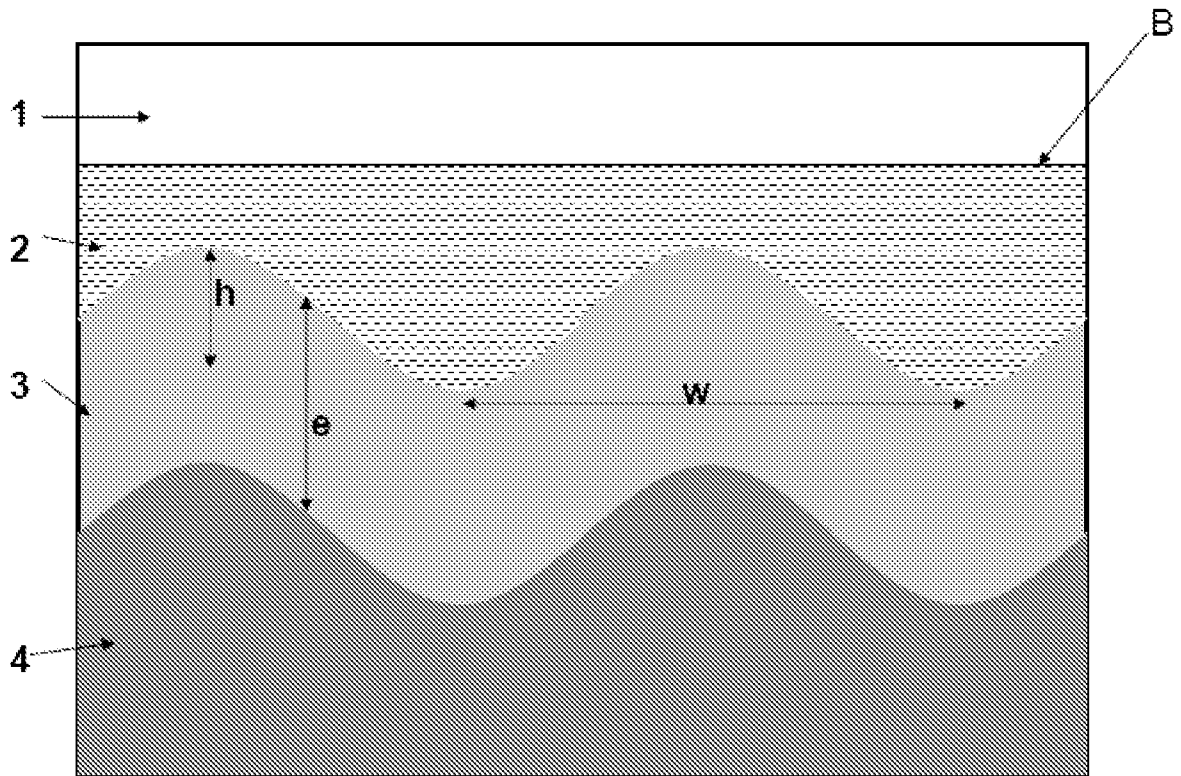


FIGURE 5

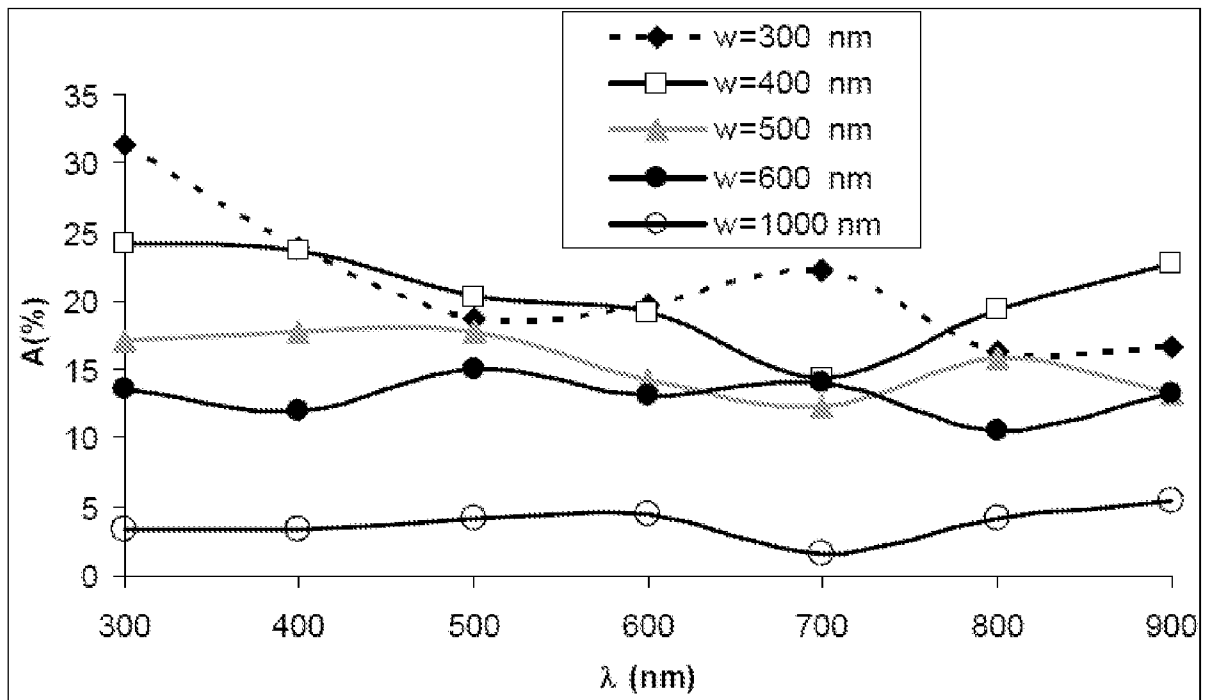


FIGURE 6