



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 676**

51 Int. Cl.:  
**H01L 31/18** (2006.01)  
**H01L 31/0232** (2006.01)  
**H01L 31/0236** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08767391 .9**  
96 Fecha de presentación : **22.04.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2156477**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.02.2010**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un electrodo frontal que incluye un recubrimiento conductor transparente pirolítico sobre un sustrato de vidrio texturizado para su uso en un dispositivo fotovoltaico.**

30 Prioridad: **14.06.2007 US 812078**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.11.2011**

73 Titular/es: **GUARDIAN INDUSTRIES Corp.**  
**2300 Harmon Road**  
**Auburn Hills, Michigan 48326-1714, US**

72 Inventor/es: **Krasnov, Alexey y**  
**Thomsen, Scott, V.**

74 Agente: **Fàbrega Sabaté, Xavier**

**ES 2 367 676 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de un electrodo frontal que incluye un recubrimiento conductor transparente pirolítico sobre un sustrato de vidrio texturizado para su uso en un dispositivo fotovoltaico

5 Varias formas de realización de ejemplo de esta invención se refieren a un procedimiento de fabricación de un dispositivo fotovoltaico que incluye un electrodo tal como un electrodo/contacto frontal proporcionado sobre un sustrato de vidrio frontal texturizado. En varias formas de realización de ejemplo, lo que va a ser el sustrato de vidrio frontal de un dispositivo fotovoltaico se texturiza por medio de rodillo(s) para formar una superficie texturizada. Posteriormente, se forma un electrodo frontal sobre la superficie texturizada del sustrato de vidrio por medio de pirólisis. El electrodo frontal puede ser de o incluir un óxido conductor transparente (TCO), tal como óxido de estaño y/o óxido de estaño  
10 fluorado en varias formas de realización de ejemplo. En varios casos de ejemplo, esto es ventajoso ya que la eficiencia del dispositivo fotovoltaico se puede mejorar incrementando la absorción de luz por el semiconductor activo tanto por medio del incremento de la intensidad de la luz que pasa a través del sustrato de vidrio frontal y del electrodo frontal, como por medio del incremento de la trayectoria de la luz en la capa de conversión fotovoltaica del semiconductor.

**Antecedentes y resumen de formas de realización de ejemplo de invención**

15 Se conocen dispositivos fotovoltaicos en la técnica (por ejemplo, véanse las patentes US nºs 6.784.361, 6.288.325, 6.613.603 y 6.123.824, las divulgaciones de las cuales se incorporan de este modo en el presente documento por referencia). Los dispositivos fotovoltaicos de silicio amorfo (a-Si), por ejemplo, incluyen un electrodo o contacto frontal. Normalmente; el electrodo frontal transparente está fabricado con un óxido conductor transparente pirolítico (TCO), tal como óxido de cinc u óxido de estaño formado sobre un sustrato tal como un sustrato de vidrio. Las células solares de silicio amorfo de película fina están ganando popularidad debido al ahorro en material semiconductor y por tanto en  
20 coste; menos de 1 µm de grosor de Si en comparación con aproximadamente unos 250 µm de grosor de Si en las células solares de Si de cristal individuales convencionales. Sin embargo, el grosor pequeño del absorbedor semiconductor en células solares de a-Si permite que una cantidad sustancial de luz solar pase a través del absorbedor sin producir pares electrón-hueco, disminuyendo de este modo la eficiencia del dispositivo fotovoltaico. Existen varias vías para incrementar la eficiencia de una célula solar de a-Si, incluyendo el engrosamiento del electrodo frontal. Además, una transmisión de luz solar mayor y una conductividad mayor del electrodo frontal pueden dar como resultado una eficiencia del dispositivo mayor.

El documento US 2005/0016583 A1 describe un procedimiento para fabricar un sustrato de vidrio con un electrodo, en el que se texturiza un vidrio de sílice-sosa-cal estándar, por ejemplo mediante grabado químico o chorro de arena  
30 antes de que se aplique una capa conductora por pirólisis a partir de precursores.

El documento US 3.411.934 divulga una composición de vidrio típica para un vidrio de sílice-sosa-cal.

En muchos casos, el electrodo frontal transparente está formado de una capa individual usando un procedimiento de pirólisis química en la que los precursores se pulverizan sobre el sustrato de vidrio a aproximadamente de 400 a 600  
35 grados C. Los óxidos TCO de estaño dopados con flúor pirolíticos típicos como electrodos frontales pueden ser de aproximadamente 400-800 nm de grosor, lo que proporciona una resistencia laminar ( $R_s$ ) de aproximadamente 7-15 ohm/cuadrado. Se sabe cómo incrementar la trayectoria de la luz en dispositivos fotovoltaicos de película fina mediante grabado/modelado de una superficie de un electrodo frontal de TCO pulverizado catódicamente después de que deposite sobre el sustrato de vidrio frontal. También se sabe cómo depositar algunos tipos de TCO sobre un sustrato de vidrio plano en un entorno de presión de procedimiento alta para provocar la texturización del electrodo frontal de TCO por medio del crecimiento en estructura de columna en el TCO. Desafortunadamente, a menudo ambas técnicas comprometen las propiedades eléctricas del electrodo frontal de TCO del dispositivo fotovoltaico y/o dan como resultado un incremento del grosor del TCO pregrabado.

Además, es posible depositar por pulverización catódica un óxido TCO de aluminio de cinc sobre un sustrato de vidrio, y después grabar la superficie del óxido TCO de aluminio de cinc que se va a usar como electrodo frontal. Sin embargo, para lograr un electrodo frontal de óxido de aluminio y cinc pulverizado catódicamente texturizado, se necesita un TCO más grueso ya que el grabado de TCO retira una parte significativa del grosor del material. Esta retirada de una parte significativa del grosor de TCO es excesiva y da como resultado mayores costes globales del recubrimiento.

En vista de lo anterior, se apreciará que existe una necesidad en la técnica de un procedimiento mejorado de  
50 fabricación de una estructura de electrodo frontal para su uso en un dispositivo fotovoltaico o electrodo frontal o similares.

Varias formas de realización de ejemplo de esta invención se refieren a un procedimiento de fabricación de un dispositivo fotovoltaico que incluye un electrodo tal como un electrodo/contacto frontal proporcionado sobre un sustrato de vidrio frontal texturizado. El vidrio es un vidrio basado en sílice-sosa-cal de bajo contenido en hierro en varias  
55 formas de realización de ejemplo. De acuerdo con la invención, lo que es el sustrato de vidrio frontal de un dispositivo fotovoltaico se texturiza por medio de rodillo(s) para formar una superficie texturizada. Posteriormente, se forma un electrodo frontal sobre la superficie texturizada del sustrato de vidrio por medio de pirólisis. El electrodo frontal pirolítico puede ser de o incluir un óxido conductor transparente (TCO), tal como óxido de estaño y/o óxido de estaño fluorado

en varias formas de realización de ejemplo. En formas de realización de ejemplo alternativas, el electrodo frontal puede ser de o incluir óxido de cinc pirolítico que puede estar o no dopado con uno o más de boro, galio u otro agente dopante de tipo n. En varios casos de ejemplo, esto es ventajoso porque la eficiencia del dispositivo fotovoltaico se puede mejorar incrementando la absorción de luz por el semiconductor activo tanto por medio del incremento de la intensidad de la luz que pasa a través del sustrato de vidrio frontal y del electrodo frontal, como por medio del incremento de la trayectoria de la luz en la capa de conversión fotovoltaica del semiconductor.

En varias formas de realización de ejemplo, se texturiza el sustrato de vidrio proporcionando uno o un par de rodillos en la instalación de flotación y usando el/los rodillo(s) de modelado para texturizar al menos una superficie principal del sustrato de vidrio en o justo después del baño de estaño pero antes de que el electrodo frontal de TCO pirolítico se forme sobre el vidrio. Después de que el/los rodillo(s) texturice(n) el vidrio, el electrodo frontal pirolítico se forma sobre la superficie texturizada del sustrato de vidrio, y se puede usar en un dispositivo fotovoltaico o similar.

Además, también se ha encontrado sorprendentemente que, para lograr buenas propiedades de turbidez debido al grabado, la proporción MgO/CaO en el vidrio es al menos aproximadamente de 0,45, más preferentemente al menos aproximadamente de 0,47. Se ha encontrado inesperadamente que estos valores proporcionan valores de turbidez mucho mejores en comparación a si estos valores no se cumplen.

En varias formas de realización de ejemplo de esta invención, la aspereza promedia en la superficie texturizada del sustrato de vidrio frontal es de desde aproximadamente 0,010 hasta 1000  $\mu\text{m}$ , más preferentemente desde aproximadamente 1 hasta 500  $\mu\text{m}$ , y lo más preferentemente desde aproximadamente 1 hasta 200  $\mu\text{m}$ , o desde aproximadamente 1 hasta 100  $\mu\text{m}$ .

En varias formas de realización de ejemplo, el electrodo frontal pirolítico se puede formar por medio de pirólisis por pulverización o similares. En varias formas de realización de ejemplo, el electrodo se deposita de forma conformal, de modo que ambas superficies principales del electrodo están conformadas de una forma similar a la de la superficie texturizada del sustrato de vidrio sobre el que se ha depositado el electrodo. Así, también se texturiza la superficie del electrodo frontal más próximo a la película de absorbedor semiconductor del dispositivo fotovoltaico. En varias formas de realización de ejemplo, no hay necesidad de grabar la superficie del electrodo frontal después de que se haya depositado.

Varias formas de realización de ejemplo de esta invención son ventajosas ya que se puede mejorar la eficiencia del dispositivo fotovoltaico (a) incrementando la luz solar que se atrapa dentro del absorbedor semiconductor debido a la(s) superficie(s) texturizada(s) tanto del electrodo frontal como del sustrato de vidrio frontal, y (b) incrementando la trayectoria de la luz en el absorbedor semiconductor (o capa de conversión fotovoltaica) debido a la dispersión de la luz en ángulos más grandes, manteniendo al mismo tiempo las buenas propiedades eléctricas del electrodo frontal.

En varias formas de realización de ejemplo de esta invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un dispositivo fotovoltaico, comprendiendo el procedimiento: proporcionar un sustrato de vidrio basado en sílice-sosa-cal que comprende de desde aproximadamente el 67-75% de  $\text{SiO}_2$  desde aproximadamente el 10-20% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , desde aproximadamente el 5-15% de  $\text{CaO}$ , desde aproximadamente el 0,1 al 8% de  $\text{MgO}$ , y desde aproximadamente el 0,1 hasta el 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; texturizar al menos una superficie principal del sustrato de vidrio para formar una superficie texturizada del sustrato de vidrio; después de dicho texturizado, formar de forma pirolítica un recubrimiento basado en óxido conductor transparente que comprende óxido de estaño sobre la superficie texturizada del sustrato de vidrio; y usar el recubrimiento basado en óxido conductor transparente formado de forma pirolítica, formado sobre la superficie texturizada del sustrato de vidrio, como un electrodo frontal en un dispositivo fotovoltaico.

### **Breve descripción de los dibujos**

La FIGURA 1 es una vista de sección transversal de un dispositivo fotovoltaico de ejemplo fabricado de acuerdo con una forma de realización de ejemplo de esta invención.

La FIGURA 2 es un diagrama de flujo que ilustra varias etapas llevadas a cabo para fabricar un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una forma de realización de ejemplo de esta invención.

### **Descripción detallada de formas de realización de ejemplo de la invención**

A continuación se hace referencia más particularmente a las figuras, en las que los números de referencia similares se refieren a partes/capas similares en varias vistas.

Los dispositivos fotovoltaicos tales como células solares convierten la radiación solar en energía eléctrica utilizable. La conversión de energía se produce normalmente como resultado del efecto fotovoltaico. La radiación solar (por ejemplo, luz solar) que incide sobre un dispositivo fotovoltaico y que se absorbe por una región activa del material semiconductor (por ejemplo, una película semiconductor que incluye una o más capas semiconductoras tales como capas de a-Si, denominándose el semiconductor a veces como capa o película absorbente) genera pares electrón-hueco en la región activa. Los electrones y los huecos se pueden separar por un campo eléctrico de una unión en el dispositivo fotovoltaico. La separación de los electrones y los huecos por la unión da como resultado la generación de una corriente eléctrica y de un voltaje. En varias formas de realización de ejemplo, los electrones fluyen

hacia la región del material semiconductor que tiene conductividad de tipo n, y los huecos fluyen hacia la región del semiconductor que tiene conductividad de tipo p. La corriente puede fluir a través de un circuito externo que conecta la región de tipo n a la región de tipo p mientras la luz continúa generando pares electrón-hueco en el dispositivo fotovoltaico.

5 En varias formas de realización de ejemplo, los dispositivos fotovoltaicos de silicio amorfo (a-Si) de unión individual tienen una película semiconductor que incluye tres capas semiconductoras. En particular, una capa p, una capa n y una capa i que es intrínseca. La capa de silicio amorfo (que puede incluir una o más capas tales como capas de tipo p, n e i) puede ser de silicio amorfo hidrogenado en varios casos, pero también puede ser de o incluir carbono de silicio amorfo hidrogenado o germanio de silicio amorfo hidrogenado, o similares, en varias formas de realización de ejemplo  
10 de esta invención. Por ejemplo y sin limitación, cuando se absorbe un fotón de luz en la capa i da lugar a una unidad de corriente eléctrica (un par electrón-hueco). Las capas p y n, que contienen iones dopantes cargados, crean un campo eléctrico a lo largo de la capa i que aparta la carga eléctrica de la capa i y la envía a un circuito externo opcional, donde se puede proporcionar potencia para los componentes eléctricos. Cabe señalar que aunque varias formas de realización de ejemplo de esta invención se refieren a dispositivos fotovoltaicos basados en silicio amorfo de película fina (por ejemplo, de tipos micromorfos o de unión individual), esta invención no está tan limitada y se puede usar junto  
15 con otros tipos de dispositivos fotovoltaicos en varios casos incluyendo, pero sin limitarse a, dispositivos que incluyen otros tipos de material semiconductor, células solares de película fina individual o en tándem, dispositivos fotovoltaicos de CdS y/o CdTe, dispositivos fotovoltaicos de polisilicio y/o Si microcristalino y similares.

La Fig. 1 es una vista de sección transversal de un dispositivo fotovoltaico. El dispositivo fotovoltaico incluye un sustrato de vidrio 1 frontal transparente que tiene una superficie texturizada la más próxima a la película semiconductor, un electrodo 3 frontal (que puede ser de capas múltiples o de capa individual), una película 5 semiconductor activa y absorbente de o que incluye una o más capas semiconductoras (tales como pilas de capas en tándem pin, pn, o similares), un electrodo/contacto 7 posterior opcional que puede ser de TCO y/o metal(es), un adhesivo o encapsulante 9 basado en polímero opcional de un material tal como acetato de etilvinilo (EVA) o similares,  
20 y un sustrato 11 posterior opcional de un material tal como vidrio. El sustrato de vidrio 1 frontal está sobre el lado incidente de luz del dispositivo fotovoltaico. Por supuesto, en el dispositivo también se puede(n) disponer otra(s) capa(s) que no se muestra(n). El sustrato de vidrio 1 frontal y/o el sustrato 11 posterior se pueden fabricar con vidrio basado en sílice-sosa-cal en varias formas de realización de ejemplo de esta invención; y pueden tener un bajo contenido en hierro y/o un recubrimiento antireflectante sobre ellos para optimizar la transmisión en varios casos de ejemplo. El vidrio 1 y/o 11 puede estar o no templado térmicamente en varias formas de realización de ejemplo de esta invención. Adicionalmente, se apreciará que la palabra "sobre" como se usa en el presente documento abarca tanto una capa que está directamente como una capa que está indirectamente sobre algo, estando situadas otras capas posiblemente entre ellas. Opcionalmente, se puede disponer una película antireflectante (no mostrado) u otra película sobre el lado incidente de luz del sustrato 1 frontal en varios casos de ejemplo.

La Fig. 2 es un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento de fabricación de un dispositivo fotovoltaico de acuerdo con una forma de realización de ejemplo de esta invención. En primer lugar, los elementos (por ejemplo, sosa, cal, sílice y colorantes opcionales tales como hierro y/o similares) se funden en el horno en la instalación de fabricación de vidrio (S1 en la Fig. 2). Como se conoce en la técnica, en el procedimiento de flotación de fabricación de vidrio, el material fundido sale del horno y el vidrio se forma en forma de una cinta caliente sobre un baño de estaño en la parte de baño de estaño del procedimiento de flotación (S2 en la Fig. 2). En o justo después del baño de estaño, se texturiza una o ambas superficies principales del vidrio (que será el sustrato 1) (S3 en la Fig. 2). Como se explica en el presente documento, este texturizado del vidrio se lleva a cabo por medio de rodillo(s). En varias formas de realización de ejemplo, se puede llevar a cabo el texturizado (por ejemplo, por medio de rodillo(s)) cuando la cinta de vidrio está a una temperatura de desde aproximadamente 570 hasta 750 grados C. Después de que se haya texturizado el vidrio, se deposita un recubrimiento pirolítico (por ejemplo, TCO de o que incluye óxido de estaño y/o óxido de estaño fluorado) (por ejemplo, por medio de pirólisis por pulverización) sobre la superficie texturizada 1a del vidrio 1 (S4 en la Fig. 2). En varias formas de realización de ejemplo, se puede aplicar el recubrimiento 3 por medio de pirólisis por pulverización cuando la cinta de vidrio está a una temperatura de desde aproximadamente 400-600 grados C, más preferentemente desde aproximadamente 400-570 grados C. Después de que el vidrio se haya enfriado y opcionalmente cortado, se usa el sustrato de vidrio 1 con el recubrimiento 3 sobre él en un dispositivo fotovoltaico de modo que se use el recubrimiento de TCO 3 como un electrodo frontal del dispositivo (S5 en la Fig. 2).

En varias formas de realización de ejemplo, se texturiza el sustrato de vidrio 1 proporcionado uno o un par de rodillos en la instalación de flotación (en la etapa S3). Se puede(n) usar el/los rodillo(s) de modelado para texturizar al menos una superficie principal del sustrato de vidrio 1 en o justo después del baño de estaño pero antes de que se forme el electrodo 3 frontal de TCO sobre el vidrio. En varias formas de realización de ejemplo, el texturizado por medio de al menos un rodillo provoca un patrón prismático que comprende una densidad de característica de al menos cinco caracteres por  $\text{cm}^2$  que se va a formar como la superficie 1a texturizada, más preferentemente de al menos diez o quince caracteres por  $\text{cm}^2$ . Después de que el/los rodillo(s) texturice(n) el vidrio 1, el electrodo 3 frontal pirolítico se forma sobre la superficie 1a texturizada del sustrato de vidrio, y se puede usar en un dispositivo fotovoltaico o similares.  
60

Como ejemplo de referencia no inventivo, se puede texturizar el sustrato de vidrio 1 grabando (por ejemplo, por medio de ácido fluorhídrico o similares, por medio de inmersión y/o pulverizando con la solución que incluye el ácido). Se

puede llevar a cabo el grabado de una o ambas superficies principales del sustrato de vidrio 1 después de que se haya fabricado el vidrio, o alternativamente, en una línea de flotación justo después del baño de estaño pero antes de que se forme el electrodo 3 frontal de TCO pirolítico sobre el vidrio. En varios ejemplos de referencia, el grabado puede comprender sumergir el vidrio 1 basado en sílice-sosa-cal en una solución que incluye ácido tal como ácido fluorhídrico (por ejemplo, HF en solución acuosa) y/o ácido fluorhídrico con un tampón, tal como BaSO<sub>4</sub> o similares, para disolver selectivamente parte del vidrio produciendo de este modo al menos una superficie 1a a sustancialmente transparente texturizada/estampada del sustrato de vidrio 1. Sorprendentemente se ha encontrado que para lograr buenas propiedades de turbidez, la relación de grabado de la composición de vidrio, concretamente (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O) x (MgO/CaO) en el vidrio, se desea que sea al menos aproximadamente de 0,010, más preferentemente al menos aproximadamente de 0,030, y lo más preferentemente al menos aproximadamente de 0,035. Además, también se ha encontrado sorprendentemente que para lograr buenas propiedades de turbidez debido al grabado, la proporción MgO/CaO en el vidrio es al menos aproximadamente de 0,45, más preferentemente al menos aproximadamente de 0,47. Se ha encontrado inesperadamente que estos valores proporcionan valores de turbidez mucho mejores en comparación a si estos valores no se cumplen. Después de que se texturice el vidrio por medio de ese grabado, el electrodo 3 frontal se forma sobre la superficie 1a texturizada del sustrato de vidrio, y se puede usar en un dispositivo fotovoltaico o similares.

En varias formas de realización de ejemplo, tras la texturización del vidrio 1, el electrodo 3 frontal pirolítico se puede formar por medio de pirólisis por pulverización o similares. En varias formas de realización de ejemplo, el electrodo 3 se deposita de forma conformal, de modo que ambas superficies principales del electrodo 3 están conformadas de una forma similar a la de la superficie 1a texturizada del sustrato de vidrio 1 sobre el que se ha depositado el electrodo. Así, también se texturiza la superficie del electrodo 3 frontal más próxima a la película de absorbedor 5 semiconductor del dispositivo fotovoltaico. En varias formas de realización de ejemplo, no hay necesidad de grabar la superficie del electrodo 3 frontal después de que se haya depositado. En varias formas de realización de ejemplo de esta invención, la aspereza promedio en la superficie 1a texturizada del sustrato de vidrio frontal 1 y/o en el electrodo 3 es de desde aproximadamente 0,010 hasta 1000 μm, más preferentemente desde aproximadamente 1 hasta 500 μm, y lo más preferentemente desde aproximadamente 1 hasta 200 μm, incluso más preferentemente desde aproximadamente 1 hasta 100 μm.

Varias formas de realización de ejemplo de esta invención son ventajosas ya que se puede mejorar la eficiencia del dispositivo fotovoltaico (a) incrementando la luz solar que se atrapa dentro del absorbedor semiconductor debido a la(s) superficie(s) texturizada(s) tanto del electrodo frontal como del sustrato de vidrio frontal, y (b) incrementando la trayectoria de la luz en el absorbedor semiconductor (o capa de conversión fotovoltaica) debido a la dispersión de la luz en ángulos más grandes, al mismo tiempo que mantiene las buenas propiedades eléctricas del electrodo frontal.

El electrodo 3 frontal puede ser una capa individual de óxido de estaño pirolítico (que puede estar o no fluorado en varios casos de ejemplo) en varias formas de realización de ejemplo. En su lugar, se pueden usar otros materiales. En varias formas de realización de ejemplo, un electrodo 3 frontal de este tipo puede ser de desde aproximadamente 100 hasta 1.500 nm de grosor, más preferentemente desde aproximadamente 100 hasta 1.100 nm de grosor, y lo más preferentemente desde aproximadamente 200-800 nm de grosor. El electrodo 3 (por ejemplo, óxido de estaño) puede contener una concentración de flúor de desde aproximadamente el 1-20% en varias formas de realización de ejemplo, más preferentemente desde aproximadamente el 3-15%. El electrodo 3 se puede depositar de forma conformal, de modo que ambas superficies principales del electrodo se pueden conformar de una forma similar a la de la superficie 1a grabada/texturizada interior del sustrato de vidrio 1 sobre el que se ha depositado el electrodo 3. En varias formas de realización de ejemplo, no hay necesidad de grabar la superficie del electrodo frontal 3 después de que se haya depositado. En formas de realización de ejemplo alternativas, el electrodo 3 frontal puede estar formado de múltiples capas.

En varias formas de realización de ejemplo de esta invención, la aspereza promedio sobre la superficie 1a grabada/texturizada del sustrato de vidrio frontal 1 y/o la superficie del electrodo 3 más próximo al semiconductor 5 es de desde aproximadamente 0,010 hasta 1000 μm, más preferentemente desde aproximadamente 1 hasta 500 μm, y lo más preferentemente desde aproximadamente 1 hasta 200 μm o desde aproximadamente 1 hasta 100 μm (medidos como la distancia entre un pico y el valle adyacente sobre la superficie texturizada). La superficie 1a texturizada del sustrato de vidrio 1 puede tener una superficie prismática, una superficie con acabado en mate, o similares en diferentes formas de realización de ejemplo de esta invención. En varias formas de realización de ejemplo, la distancia de pico a pico promedio entre picos adyacentes sobre la superficie 1a texturizada del vidrio 1 (y/o sobre la superficie del electrodo 3 más próximo al semiconductor) es de desde aproximadamente 0,010 hasta 5.000 μm, más preferentemente desde aproximadamente 10 hasta 2.000 μm. Debido a que el electrodo frontal se deposita (por ejemplo, depositado por pulverización catódica) sobre la superficie 1a texturizada del sustrato texturizado, también se pueden texturizar una o posiblemente ambas superficies principales del electrodo 3 frontal de forma similar.

El sustrato de vidrio frontal 1 utiliza un vidrio basado en sílice-sosa-cal en varias formas de realización de ejemplo. Además de la composición de base/vidrio, se puede proporcionar una parte colorante para lograr un vidrio que sea de un color bastante claro y/o que tenga una alta transmisión visible. Un vidrio de base de sílice-sosa-cal a título de ejemplo de acuerdo con varias formas de realización de esta invención, sobre una base de porcentaje en peso, incluye los siguientes ingredientes básicos:

TABLA 1: VIDRIO DE BASE DE EJEMPLO

Ingrediente	% en peso
SiO <sub>2</sub>	67-75%
Na <sub>2</sub> O	10-20%
CaO	5-15%
MgO	0,1-8%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1-5%
K <sub>2</sub> O	0-5%

Además del vidrio de base (por ejemplo, véase la tabla 1 anterior), en la fabricación de vidrio de acuerdo con varias formas de realización de ejemplo de la presente invención, el lote de vidrio incluye materiales (incluyendo colorantes y/o oxidantes) que provocan que el vidrio resultante sea de un color casi neutro (ligeramente amarillo en varias formas de realización de ejemplo, indicado por un valor b\* ligeramente positivo) y/o tienen una alta transmisión de luz visible. Estos materiales pueden estar presentes en las materias primas (por ejemplo, pequeñas cantidades de hierro), o se pueden añadir a los materiales de vidrio de base en el lote (por ejemplo, óxido de cerio).

Adicionalmente, además de los ingredientes de la tabla 1 anterior, también se pueden incluir en el vidrio de base otros ingredientes secundarios, incluyendo distintos coadyuvantes de refinado convencionales, tales como SO<sub>3</sub> y similares. En varias formas de realización, por ejemplo, el vidrio en el presente documento se puede fabricar a partir de materias primas de lote, arena de sílice, ceniza de sosa, dolomita, caliza, con el uso de sales de sulfato tales como torta de sal (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y/o sal de Epsom (MgSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O) y/o yeso (por ejemplo, aproximadamente una combinación 1:1 de cualquiera) como agentes de refinado. En varias formas de realización de ejemplo, los vidrios basados en sílice-sosa-cal en el presente documento incluyen en peso desde aproximadamente el 10-15% de Na<sub>2</sub>O y desde aproximadamente el 6-12% de CaO. Además, en varias formas de realización de ejemplo se proporciona en el vidrio desde aproximadamente el 0,15 hasta el 7% de MgO, más preferentemente desde aproximadamente el 1 hasta el 7% de MgO.

En varias formas de realización de ejemplo de esta invención, el vidrio de sustrato 1 se basa en sílice-sosa-cal (véase vidrio de base anterior) y se basa en materias primas de bajo contenido en hierro de modo que el vidrio tenga un contenido total en hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), en términos de % en peso, de no más de aproximadamente el 0,05%. En varias formas de realización de ejemplo, el vidrio tiene un contenido total en hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de desde aproximadamente el 0,010 hasta el 0,045%, más preferentemente desde aproximadamente el 0,010 hasta el 0,035%, y lo más preferentemente desde aproximadamente el 0,010 hasta el 0,029%. Este bajo contenido en hierro resulta del uso de materias primas de bajo contenido en hierro en la fabricación del vidrio, o alternativamente se puede añadir en varios casos de ejemplo. Además, en varias formas de realización de ejemplo de esta invención, el vidrio se oxida extremadamente de modo que no tenga o tenga muy poco ferroso (Fe<sup>2+</sup>; FeO). En varias formas de realización de ejemplo de esta invención, el vidrio tiene un % de FeO de no más de aproximadamente el 0,0038%, más preferentemente no más de aproximadamente el 0,0030%, incluso más preferentemente no más de aproximadamente el 0,0015%, más preferentemente no más de aproximadamente el 0,0010%. Este bajo % de FeO, en combinación con otras características, permite que el vidrio tenga un mayor % de transmisión UV, y por tanto un mayor % de transmisión TS, en combinación con un color neutro y alta transmisión visible, lo que es beneficioso en aplicaciones de células solares. Sin embargo, se puede usar más hierro del que se menciona anteriormente en el vidrio 1 en formas de realización alternativas de esta invención.

En varias formas de realización no limitantes de ejemplo, en el vidrio no hay o hay muy poco óxido de cerio. El óxido de cerio es un absorbedor de UV, y por tanto previene que se transmita UV a través del vidrio. Por tanto, no se desea el óxido de cerio en varias formas de realización de células solares de esta invención. En consecuencia, en varias formas de realización de ejemplo de esta invención, el vidrio no tiene más de aproximadamente el 0,01% de óxido de cerio, más preferentemente no más de aproximadamente el 0,001% de óxido de cerio, aún más preferentemente no más de aproximadamente el 0,0005% de óxido de cerio, y lo más preferentemente el 0% de óxido de cerio. Sin embargo, en formas de realización alternativas de esta invención, es posible usar una pequeña cantidad de óxido de cerio. Por ejemplo y sin limitación, en varias formas de realización de ejemplo de esta invención, el vidrio contiene; desde aproximadamente el 0 hasta el 0,2% de óxido de cerio, más preferentemente desde aproximadamente el 0 hasta el 0,1% de óxido de cerio y, posiblemente desde aproximadamente el 0,001 hasta el 0,09% de óxido de cerio. Como con todos los porcentajes de material en el presente documento, estas cantidades están en términos de % en peso. El término óxido de cerio como se usa en el presente documento incluye Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, o similares. En varios casos de

ejemplo, los vidrios que incluyen óxido de cerio en el presente documento se pueden usar en aplicaciones tales como acristalamientos para invernaderos en los que se desea protección UV.

5 En varias formas de realización de ejemplo de esta invención, la parte colorante está sustancialmente libre de otros colorantes (aparte de cantidades potencialmente traza). Sin embargo, se debe apreciar que las cantidades de otros materiales (por ejemplo, coadyuvantes de refinado, coadyuvantes de fusión, colorantes y/o impurezas) pueden estar presentes en el vidrio en algunas otras formas de realización de esta invención sin alejarse del/de los propósito(s) y/o objetivo(s) de la presente invención. Por ejemplo, en varias formas de realización de ejemplo de esta invención, la composición de vidrio está sustancialmente libre de, o está libre de, uno, dos, tres, cuatro o todos de: óxido de erbio, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de neodimio, óxido de cromo y selenio. La frase "sustancialmente libre" 10 significa no más de 2 ppm, más preferentemente no más de 1 ppm y, posiblemente tan solo 0 ppm del elemento o material. Cabe señalar que se pueden incluir pequeñas cantidades de óxido de titanio en varios casos.

15 El vidrio 1 de acuerdo con varias formas de realización de ejemplo de esta invención logra un color neutro o sustancialmente transparente, alta transmisión visible, alta transmisión IR, alta transmisión UV, y alta transmisión solar total (TS). En varias formas de realización, los vidrios resultantes de acuerdo con varias formas de realización de ejemplo de esta invención se pueden caracterizar por una o más de las siguientes características ópticas transmisivas, de composición, o de color (para las ópticas, se usa un grosor de referencia no limitante de ejemplo de aproximadamente 4 mm). Obsérvese que Lta es la transmisión visible en %. Cabe señalar que en la tabla a continuación, los valores de color L\*; a\* y b\* están determinados por III. D65, 10 grados de obs.

TABLA 2: CARACTERÍSTICAS DE FORMAS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO

Características generales	Más preferido	Lo más preferido	
Lta (Lt D65):	>= 85%	>= 91 %	>= 91,5%
%TS (ISO 9050):	>= 90%	>= 91%	>= 91,5%
%IR	>= 80%	>= 85%	>= 90% ó >= 91%)
%UV (300-400 nm):	>= 80%	>= 84%	>= 85% (ó 86%)
hierro total (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ):	<=0,05%	0,010-0,045%	0,010-0,035%
% FeO (% en peso):	<= 0,0038%	<= 0,0030%	<= 0,0015% (ó 0,0010%)
Redox de vidrio:	<= 0,12	<= 0,09	<= 0,08 ó 0,06
Redox de lote:	+12 a +30	+15 a +30	+20 a +30
SO <sub>3</sub>	>= 0,25	0,29-0,50	>= 0,30 (ó >= 0,31)
L* (III. D65, 10 grad.):	90-99	94-99	95-98
a* (III. D65, 10 grad.):	-1,0 a +1,0	-0,5 a +0,5	-0,25 a 0,0
b* (III. D65, 10 grad.):	0 a +1,5	+0,1 a +0,8	+0,2 a +0,6

20 Las características mencionadas anteriormente del sustrato de vidrio 1 son para el sustrato de vidrio solo, no para el dispositivo fotovoltaico global.

25 Como se puede observar de la tabla 2 anterior, los vidrios para el sustrato 1 de varias formas de realización de esta invención logran las características deseadas de un color casi transparente y/o alta transmisión visible, con un color b\* ligeramente positivo en varias formas de realización, mientras que no se requiere retirar hierro de la composición de vidrio. Además, también se logran valores altos de % de UV y valores altos de % de TS, lo que es ventajoso para aplicaciones de células solares porque se permite más radiación a través del sustrato de vidrio I, de modo que se puede convertir a corriente o voltaje. Esto se puede lograr a través de la provisión de las combinaciones de materiales únicas descritas en el presente documento, y/o las características del procedimiento analizadas en el presente documento. Para los propósitos de ejemplo y sin limitación, los vidrios descritos en cualquiera de los documentos US con números de serie 11/049.292, 11/122.218 y/o 11/373.490 de propiedad conjunta se pueden usar para el sustrato 1 30 en diferentes formas de realización de ejemplo de esta invención. Aunque éstos representan un vidrio de ejemplo que se puede usar para el sustrato, por supuesto es posible usar otras composiciones de vidrio para el sustrato 1 en formas de realización alternativas de esta invención.

35 Como se menciona anteriormente, para lograr buenas propiedades de turbidez, el vidrio basado en sílice-sosa-cal 1 tiene preferentemente una relación de grabado [(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[Na<sub>2</sub>O) x (MgO/CaO)] de al menos aproximadamente 0,010, más preferentemente al menos aproximadamente 0,030, y lo más preferentemente al menos aproximadamente 0,035; y/o una relación de MgO/CaO de al menos aproximadamente 0,45 (más preferentemente al menos aproximadamente

0,47). Se ha encontrado que estos valores proporcionan inesperadamente valores de turbidez mucho mejores del electrodo 3 frontal que se deposita sobre la superficie 1a texturizada, en comparación a si estos valores no se cumplen.

En referencia a S5 en la Fig. 2 y a la Fig. 1 en general, después de que el electrodo 3 se haya formado sobre el sustrato 1, la película 5 semiconductora (y opcionalmente el contacto 7 posterior opcional) se puede formar sobre el sustrato 1 y el electrodo 3 frontal por medio de cualquier técnica adecuada (por ejemplo, CVD o similares), y después el sustrato 11 posterior se puede laminar al electrodo 1 frontal por medio de la película 9 adhesiva para formar el dispositivo fotovoltaico como se muestra en la Fig. 1 (por ejemplo, véase la etapa S3 en la Fig. 5). El contacto 7 posterior puede ser o no conformal a/con el electrodo 3, ya que el semiconductor 5 puede estar o no aplanado en diferentes formas de realización de ejemplo de esta invención.

La región o película 5 semiconductora activa puede incluir una o más capas, y puede ser de cualquier material adecuado. Por ejemplo, la película 5 semiconductora de un tipo de dispositivo fotovoltaico de silicio amorfo (a-Si) de unión individual incluye tres capas semiconductoras, concretamente una capa p, una capa n y una capa i. La capa a-Si de tipo p de la película 5 semiconductora puede ser la parte más superior de la película 5 semiconductora en varias formas de realización de ejemplo de esta invención; y la capa i se sitúa normalmente entre las capas de tipo p y n. Estas capas basadas en silicio amorfo de la película 5 pueden ser de silicio amorfo en ciertos casos, pero también pueden ser de o incluir carbono de silicio amorfo hidrogenado o germanio de silicio amorfo hidrogenado, silicio microcristalino hidrogenado u otro(s) material(es) adecuado(s) en varias formas de realización de ejemplo de esta invención. Es posible que la región 5 activa sea de tipo de unión doble o triple en formas de realización alternativas de esta invención. También se pueden usar CdTe y/o CdS para la película 5 semiconductora en formas de realización alternativas de esta invención.

El contacto o electrodo 7 posterior opcional puede ser de cualquier material eléctricamente conductor adecuado. Por ejemplo y sin limitación, el contacto o electrodo 7 posterior puede ser de un TCO y/o un metal en ciertos casos. Los materiales de TCO de ejemplo para su uso como contacto o electrodo 7 de contacto incluyen óxido de indio y cinc, óxido de indio-estaño (ITO), óxido de estaño, y/o óxido de cinc que se puede dopar con aluminio (que se puede dopar o no con plata). El TCO del contacto 7 posterior puede ser del tipo de capa individual o un tipo de capas múltiples en diferentes casos. Además, el contacto 7 posterior puede incluir tanto una parte de TCO como una parte de metal en ciertos casos. Por ejemplo, en una forma de realización de capas múltiples de ejemplo, la parte de TCO del contacto 7 posterior puede incluir una capa de un material tal como óxido de indio y cinc (que se puede dopar o no con aluminio o similares), óxido de indio-estaño (ITO); óxido de estaño y/o óxido de cinc, más próxima a la región 5 activa, y el contacto posterior puede incluir otra capa conductora y posiblemente reflectora de un material tal como plata, molibdeno, platino, acero, hierro, niobio, titanio, cromo, bismuto, antimonio o aluminio más lejos de la región 5 activa y más próxima al sustrato 11. La parte metálica puede estar más próxima al sustrato 11 en comparación con la parte de TCO del contacto 7 posterior.

El módulo fotovoltaico se puede encapsular o cubrir parcialmente con un material de encapsulado tal como un encapsulante 9 en varias formas de realización de ejemplo. Un encapsulante o adhesivo de ejemplo para la capa 9 es EVA o PVB. Sin embargo, en su lugar se pueden usar otros materiales tales como plástico tipo Tedlar, plástico tipo Nuvasil, plástico tipo Tefzel o similares para la capa 9 en diferentes casos.

En varias formas de realización de ejemplo de esta invención, es posible que el sustrato de vidrio 1 tenga tanto un lado estampado (por ejemplo, estampado por medio de rodillos o similares, para formar un lado prismático, por ejemplo) como un lado con acabado mate. El lado con acabado mate se puede formar por medio de técnicas de grabado con ácido de modo que el lado con acabado mate del sustrato de vidrio es un lado grabado con ácido del vidrio. El electrodo 3 se puede formar sobre el lado mate o grabado con ácido del sustrato de vidrio 1 que se texturiza en alguna medida. Además, en varias formas de realización de ejemplo de esta invención, el sustrato de vidrio 1 tiene un valor de turbidez de desde aproximadamente el 8-20%, más preferentemente desde aproximadamente el 12-18%.

Mientras la invención se ha descrito en relación con lo que se considera que actualmente es la forma de realización más práctica y preferida, se debe entender que la invención no se debe limitar a la forma de realización divulgada, sino por el contrario, se pretende que cubra distintas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de un dispositivo fotovoltaico, comprendiendo el procedimiento:
  - proporcionar un sustrato de vidrio basado en sílice-sosa-cal;
  - 5 texturizar al menos una superficie principal del sustrato de vidrio para formar una superficie texturizada del sustrato de vidrio;
  - después de dicha texturización, formar de forma pirolítica un recubrimiento basado en óxido conductor transparente que comprende óxido de estaño sobre la superficie texturizada del sustrato de vidrio; y
  - 10 usar el recubrimiento basado en óxido conductor transparente formado de forma pirolítica, formado sobre la superficie texturizada del sustrato de vidrio, como un electrodo frontal en un dispositivo fotovoltaico, **caracterizado porque** el sustrato de vidrio basado en sílice-sosa-cal comprende aproximadamente el 67-75% de SiO<sub>2</sub>, desde aproximadamente el 10-20% de Na<sub>2</sub>O, desde aproximadamente el 5-15% de CaO, desde aproximadamente el 0,1 hasta el 8% de MgO, y desde aproximadamente el 0,1 hasta el 5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; y **porque** dicha texturización comprende usar al menos un rodillo en o justo después del uso de un baño de estaño en la
  - 15 fabricación del sustrato de vidrio para texturizar la al menos una superficie principal del sustrato de vidrio.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el texturizado comprende usar al menos un rodillo a una temperatura de desde aproximadamente 570 hasta 750 grados C para formar la superficie texturizada del sustrato de vidrio.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicha texturización usando al menos un rodillo provoca un patrón prismático que comprende una densidad de característica de al menos cinco caracteres por cm<sup>2</sup> que se va a formar como la superficie texturizada, preferentemente de al menos diez caracteres por cm<sup>2</sup> que se va a formar como la superficie texturizada y lo más preferentemente de al menos quince caracteres por cm<sup>2</sup> que se va a formar como la superficie texturizada.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que una proporción de MgO/CaO en el sustrato de vidrio es de al menos aproximadamente 0,45, más preferentemente de al menos aproximadamente 0,47.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el electrodo frontal comprende óxido de estaño fluorado.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el electrodo frontal es de desde aproximadamente 100 a 1.500 nm de grosor, y comprende óxido de estaño y/o óxido de cinc.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que una aspereza de superficie promedio en la superficie texturizada del sustrato de vidrio frontal y/o una superficie texturizada del electrodo frontal más próximo a un semiconductor del dispositivo fotovoltaico es de desde aproximadamente 1 a 500 μm.

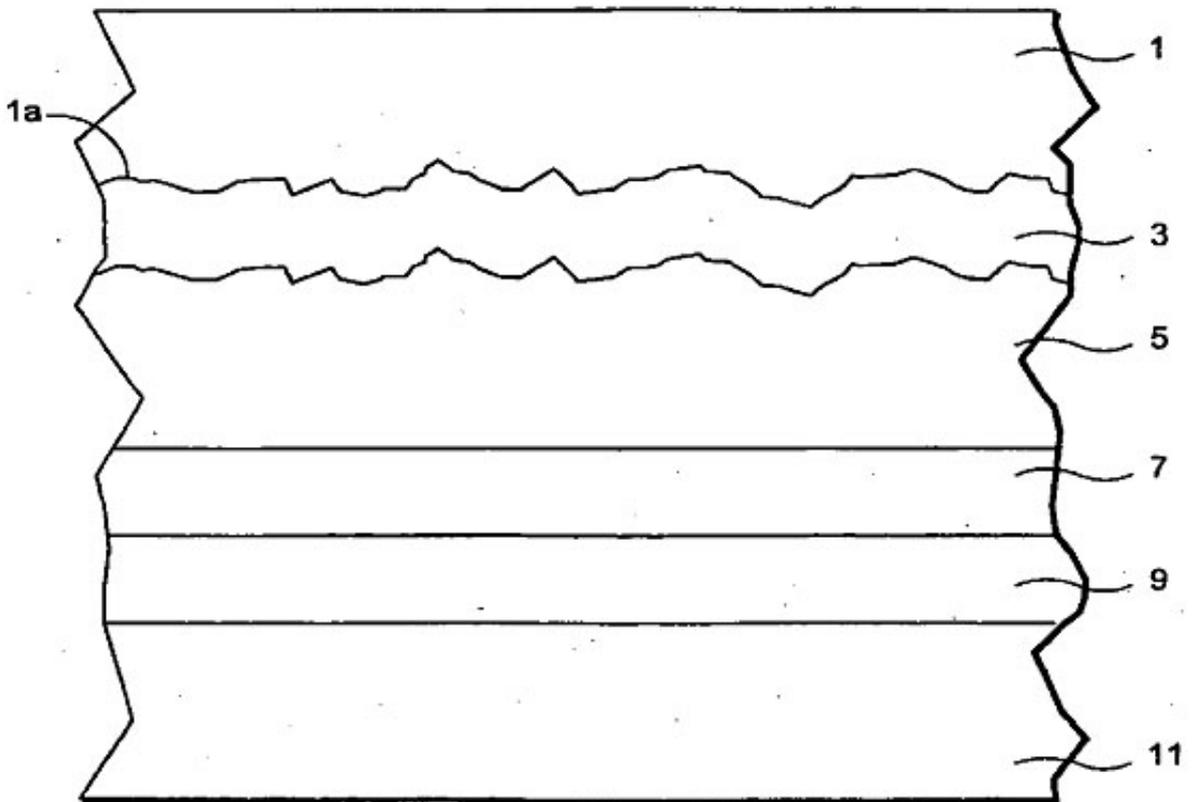
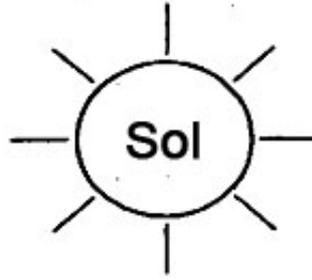


Fig. 1

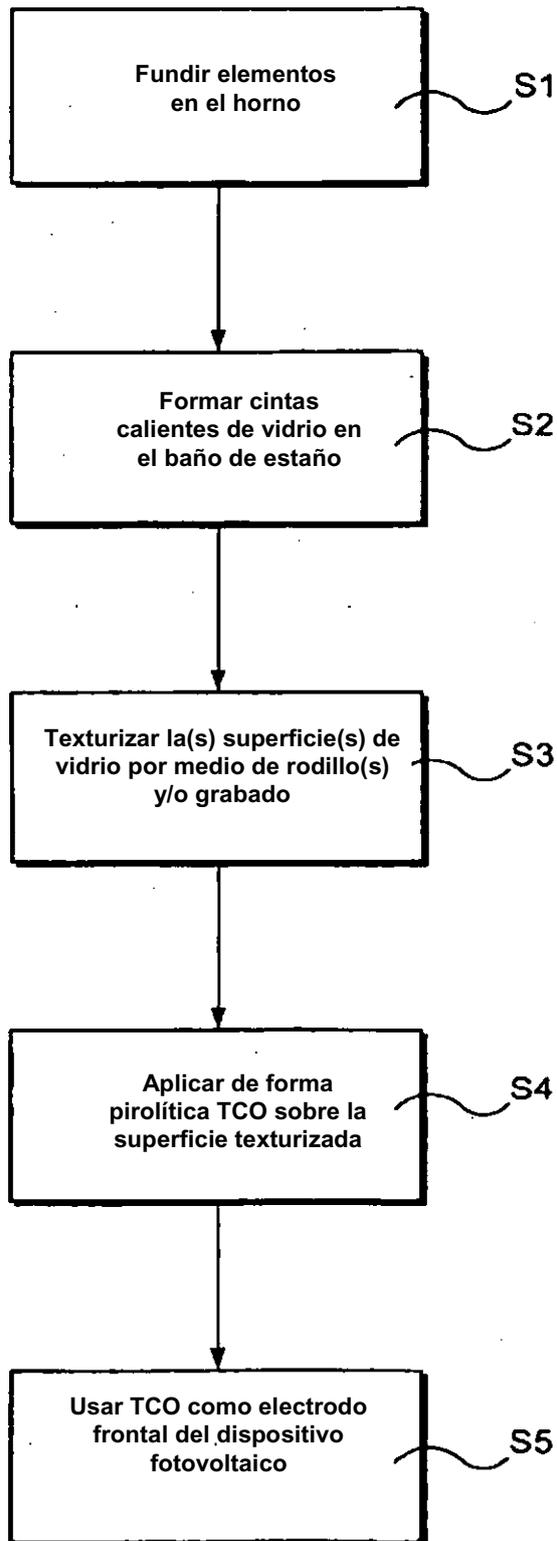


Fig. 2