



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 672 120 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 03 B 31/00
C 03 C 15/00
H 01 L 31/02

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑳ Numéro de la demande: 1302/87

㉔ Date de dépôt: 03.04.1987

㉓ Priorité(s): 08.04.1986 GB 8608495

㉒ Brevet délivré le: 31.10.1989

㉑ Fascicule du brevet
publié le: 31.10.1989

㉑ Titulaire(s):
Glaverbel, Bruxelles (BE)

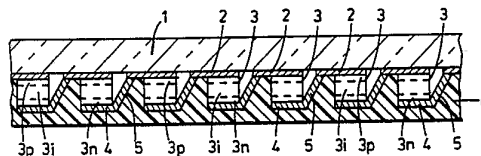
㉑ Inventeur(s):
Hecq, André, Nalines (BE)
Thomas, Jean-François, Ottignies (BE)

㉑ Mandataire:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ Verre maté, procédé de fabrication de verre maté, cellule photovoltaïque comprenant un tel verre et procédé de fabrication d'une telle cellule.

⑤⑦ L'invention concerne un verre maté dont la transmission lumineuse diffère très peu de celle du même verre non maté et au-travers duquel une large partie de la lumière transmise l'est sous forme diffuse. Un tel verre s'obtient par attaque corrosive de sa surface au moyen d'une solution d'un sel d'acide fluorhydrique, suivie de l'enlèvement des cristaux ainsi formés, contenant du fluor.

Le verre (1) selon l'invention est particulièrement bien adapté pour entrer dans la formation de cellules photovoltaïques telles que les cellules comprenant une couche de silicium amorphe (3) entre 2 couches conductrices (2, 4) dont il améliore le rendement de la conversion énergétique.



REVENDECATIONS

1. Article en verre transmettant la lumière ayant au moins une portion de surface matée par des piqûres superficielles, caractérisé en ce que cette portion de surface a subi une attaque corrosive formant une population de piqûres superficielles qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës, de forme polyédrique, et qui ont une superficie si faible que 30% au moins de la lumière visible incidente normale à cette surface est transmise de manière diffuse et que le facteur de transmission lumineuse totale à travers cette surface de la lumière visible incidente normale n'est pas inférieur à $TT - 10$ où TT est le facteur de transmission lumineuse totale à travers la même surface avant qu'elle n'ait été attaquée, exprimé sous forme d'un pourcentage de la lumière visible incidente totale.

2. Article en verre selon la revendication 1, caractérisé en ce que le facteur de transmission lumineuse totale à travers cette surface de la lumière visible incidente normale n'est pas inférieur à $TT - 3$.

3. Article en verre selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'au moins une telle portion de surface matée est occupée par une population de piqûres superficielles qui ont une superficie si faible qu'un disque de $10\ \mu\text{m}$ de diamètre ne peut y être disposé sans chevaucher au moins deux piqûres.

4. Article en verre selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'au moins une telle partie de surface matée est occupée par une population de piqûres superficielles qui ont une superficie si faible qu'un disque de $5\ \mu\text{m}$ de diamètre ne peut y être disposé sans chevaucher au moins deux piqûres.

5. Article en verre selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'une telle partie de surface matée est occupée par une population de piqûres superficielles dont substantiellement la totalité des piqûres a une profondeur comprise entre $0,1\ \mu\text{m}$ et $1,0\ \mu\text{m}$.

6. Article en verre selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'une telle partie de surface matée est occupée par une population de piqûres superficielles dont substantiellement la totalité des piqûres a une profondeur et une dimension transversale moyenne (dénommée ci-après «diamètre») qui sont telles que la profondeur d'une piqûre divisée par son diamètre est au moins 0,01.

7. Article en verre selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'une telle partie de surface matée est occupée par une population de piqûres superficielles dont substantiellement la totalité des piqûres a une profondeur et un diamètre qui sont tels que la profondeur d'une piqûre divisée par son diamètre est comprise entre 0,02 et 0,5.

8. Article en verre selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'angle de dispersion de lumière diffuse transmise par une telle partie de surface matée est au moins 10° .

9. Article en verre selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'au moins 40%, et de préférence au moins 50%, de la lumière qui est transmise par une telle partie de surface matée sont transmis de manière diffuse.

10. Article en verre selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le facteur de transmission énergétique solaire totale du verre est au moins 85% et de préférence au moins 90%.

11. Article en verre selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il a la forme d'une feuille.

12. Article en verre selon la revendication 11, caractérisé en ce que la feuille de verre a été matée sur une de ses faces principales seulement.

13. Cellule photo-voltaïque comportant une feuille de verre revêtue successivement d'une première couche conductrice transmettant la lumière, une couche photo-active et une

seconde couche conductrice, caractérisée en ce que la dite feuille de verre répond à l'une des revendications 11 ou 12.

14. Cellule photo-voltaïque selon la revendication 13, caractérisée en ce que la feuille de verre comporte une surface portant une population de piqûres superficielles qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës, et ces piqûres ont une superficie si faible et un tel profil que des caractères dactylographiés nettement discernables d'une taille de 10 caractères/2,5 cm sont encore clairement discernables lorsqu'ils sont regardés à travers une telle surface matée lorsque cette surface est maintenue à une distance de 10 cm des dits caractères.

15. Cellule photo-voltaïque selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisée en ce que la dite surface matée porte une population de piqûres superficielles qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës et qui ont été ensuite traitées de manière que les parties basses, au moins, des piqûres aient un profil arrondi.

16. Cellule photo-voltaïque selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisée en ce que la seconde couche conductrice est une couche réfléchissant la lumière.

17. Cellule photo-voltaïque selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisée en ce que la seconde couche conductrice est une couche d'aluminium.

18. Cellule photo-voltaïque selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisée en ce que la première couche conductrice est une couche d'oxyde d'étain dopé.

19. Cellule photo-voltaïque selon l'une des revendications 13 à 18, caractérisée en ce que la couche photo-active comprend une couche de silicium amorphe.

20. Cellule photo-voltaïque selon l'une des revendications 13 à 19, caractérisée en ce que la matière photo-active comprend une première couche sensible au bleu en contact avec la couche transmettant la lumière, cette couche sensible au bleu étant surmontée d'une seconde couche sensible au rouge.

21. Cellule photo-voltaïque selon l'une des revendications 13 à 20, caractérisée en ce que la feuille de verre a subi une attaque corrosive sur une des ses faces principales seulement et les dites couches de revêtement sont disposées sur la face principale opposée de la feuille.

22. Procédé de matage du verre comprenant la formation d'une population de piqûres superficielles sur une surface d'un article en verre, caractérisé en ce que la surface subit une attaque corrosive au moyen d'une solution d'un sel d'acide fluorhydrique qui forme une population de cristaux contenant du fluor substantiellement contigus, en ce que ces cristaux sont enlevés pour laisser sur une telle surface une population de piqûres superficielles polyédriques qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës et qui ont une superficie si faible qu'au moins 30% de la lumière qui est transmise par une telle surface matée sont transmis de manière diffuse et que le facteur de transmission lumineuse totale à travers cette surface de la lumière visible incidente normale n'est pas inférieure à $TT - 10$ où TT est le facteur de transmission lumineuse totale à travers la même surface avant qu'elle n'ait été attaquée, exprimée sous forme d'un pourcentage de la lumière visible incidente totale.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que la solution d'un sel d'acide fluorhydrique consiste substantiellement en bifluorure de potassium dans de l'eau.

24. Procédé selon l'une des revendications 22 ou 23, caractérisé en ce que la dite solution d'un sel d'acide fluorhydrique est une solution aqueuse contenant le dit sel dans une proportion comprise entre 70 et 200 grammes par litre, et en ce que la surface est exposée à une telle solution pendant une période comprise entre 20 secondes et 2 minutes.

25. Procédé selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que la dite étape d'attaque corrosive est précédée d'une étape initiale de lavage à l'acide dans laquelle la surface à mater est lavée au moyen d'une solution acide.

26. Procédé selon l'une des revendications 22 à 25, caractérisé en ce que la dite étape d'attaque corrosive est précédée d'une étape dans laquelle la surface à mater est revêtue d'un film visqueux de matière organique.

27. Procédé selon les revendications 25 et 26, caractérisé en ce que la dite étape initiale de lavage à l'acide précède une telle étape de dépôt d'un revêtement organique.

28. Procédé de fabrication d'une cellule photo-voltaïque comprenant le dépôt successif sur une feuille de verre d'une première couche de matière conductrice transmettant la lumière, d'une seconde couche comprenant de la matière photo-active et d'une troisième couche qui est une seconde couche de matière conductrice, caractérisé en ce que la feuille de verre est traitée selon l'une des revendications 22 à 27.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que la surface occupée par la population de piqûres superficielles polyédriques qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës est traitée de manière à enlever une strate superficielle de telle sorte que le profil des portions inférieures au moins des dites piqûres est arrondi.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que le dit enlèvement d'une strate superficielle s'effectue par une étape de polissage chimique.

31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que le dit polissage chimique est effectué en exposant la surface à une solution contenant de l'acide fluorhydrique.

32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que le dit polissage chimique est effectué en exposant la surface pendant une période comprise entre 20 secondes et 60 minutes à une solution comprenant de 1,0% à 20% d'acide fluorhydrique et de 0% à 15% d'acide sulfurique, en volume.

33. Procédé selon l'une des revendications 28 à 32, caractérisé en ce que la dite feuille de verre a subi une attaque corrosive sur une de ses faces principales seulement et en ce que les dites couches sont déposées sur la face opposée à la face attaquée.

DESCRIPTION

La présente invention concerne un article en verre transmettant la lumière ayant au moins une portion de surface matée par des piqûres superficielles. L'invention concerne également une cellule photo-voltaïque comportant une feuille de verre revêtue successivement d'une première couche conductrice transmettant la lumière, une couche photo-active et une seconde couche conductrice. L'invention concerne en outre un procédé de matage du verre comprenant la formation d'une population de piqûres superficielles sur une surface d'un article en verre, et un procédé de fabrication d'une cellule photo-voltaïque comprenant le dépôt successif sur une feuille de verre d'une première couche de matière conductrice transmettant la lumière, d'une seconde couche comprenant de la matière photo-active et d'une troisième couche qui est une seconde couche de matière conductrice.

L'expression «verre maté» est bien connue dans la technique et se rapporte à du verre dont une portion de surface au moins a été dépolie. On peut obtenir ce résultat mécaniquement, par exemple par sablage, ou par attaque chimique, habituellement à l'aide d'acide fluorhydrique. Dans la présente description, «maté» est utilisé pour désigner du verre qui a été soumis à une attaque chimique. Un tel matage est produit par corrosion du verre.

Une demande de verre maté existe pour différents usages. Un de ces usages est la constitution de vitrages pour des parois intérieures ou extérieures de bâtiments, qui permettent l'éclairage au travers du vitrage tout en empêchant la vision, de manière à offrir un degré d'intimité.

Un des objets d'un premier aspect de la présente invention est d'offrir un nouveau verre maté qui réponde à cette demande, et qui présente, lorsqu'il est utilisé à cet usage, certains avantages sur les verres matés connus produits par attaque corrosive.

Selon un premier aspect de la présente invention, un article en verre transmettant la lumière ayant au moins une portion de surface matée par des piqûres superficielles, est caractérisé en ce que cette portion de surface a subi une attaque corrosive formant une population de piqûres superficielles qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës, de forme polyédrique, et qui ont une superficie si faible que 30% au moins de la lumière visible incidente normale à cette surface est transmise de manière diffuse et que le facteur de transmission lumineuse totale à travers cette surface de la lumière visible incidente normale n'est pas inférieur à $TT - 10$ où TT est le facteur de transmission lumineuse totale à travers la même surface avant qu'elle n'ait été attaquée, exprimé sous forme d'un pourcentage de la lumière visible incidente totale.

Dans la présente description, l'expression «facteur de transmission lumineuse» concerne le rapport lumière transmise sur lumière incidente selon la méthode ASTM D307 (recueil 1964 des normes ASTM, volume 21). L'expression «diffuse» utilisée en relation avec la transmission lumineuse concerne la proportion de lumière qui, en traversant le verre, est déviée du faisceau incident par dispersion de plus de $2,5^\circ$. L'expression «diffuse» utilisée pour la réflexion lumineuse concerne la proportion de lumière qui, par réflexion à l'interface verre/air, est déviée du faisceau réfléchi spéculairement par dispersion de plus de $2,5^\circ$.

Un tel verre transmet la lumière, mais en même temps évite substantiellement la résolution optique de tout objet à travers lui, offrant ainsi un degré d'intimité. On a remarqué que la population de piqûres superficielles a peu d'effet sur le facteur de transmission lumineuse visible totale à travers le verre. Ceci marque un contraste vis-à-vis du verre maté connu antérieurement dont le facteur de transmission lumineuse totale diminue considérablement parce que ce verre est rendu absorbant. En outre, parce qu'une proportion élevée de lumière transmise est diffuse, l'éclairage au travers du verre sera plus régulier qu'avec les verres matés par corrosion connus.

Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, le facteur de transmission lumineuse totale à travers la surface matée de la lumière visible incidente normale n'est pas inférieur à $TT - 3$. En adoptant cette caractéristique préférée de l'invention, le traitement de matage a peu (ou pas) d'effet de réduction du facteur de transmission lumineuse totale du verre, de sorte que pour réaliser un niveau élevé d'éclairage à travers le verre, il suffit d'utiliser du verre ayant une absorption interne spécifique assez basse, par exemple du verre à vitres sodocalcique ordinaire.

Dans des formes favorables de réalisation de l'invention, la portion de surface matée est occupée par une population de piqûres superficielles qui ont une superficie si faible qu'un disque de $10\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre ne peut y être disposé sans chevaucher au moins deux piqûres. Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, au moins une telle partie de surface matée est occupée par une population de piqûres superficielles qui ont une superficie si faible qu'un disque de $5\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre ne peut y être disposé sans chevaucher au moins deux piqûres. La présence d'une population dense de piqûres

superficielles ayant une superficie aussi faible est un des facteurs qui ont un effet important sur l'obtention d'un facteur de transmission diffuse élevé. En pratique, ces essais sont effectués sur des micrographies, prises par exemple sous un grossissement de 1000 fois.

En présence de piqûres ayant une superficie aussi faible, on a remarqué que le verre attaqué ne peut pas être considéré simplement comme un objet diffractant dont le niveau de diffusion de lumière est prévisible selon les lois classiques de l'optique géométrique. Pour des piqûres très petites, il n'est pas impossible que la diffusion soit régie par l'équation de Rayleigh selon laquelle, pour des objets qui sont petits par rapport à la longueur d'onde de la lumière visible, l'intensité de la lumière dispersée est proportionnelle à l'inverse de la quatrième puissance de la longueur d'onde (λ) de la lumière. Il est cependant plus vraisemblable que l'intensité de la lumière dispersée est proportionnelle à λ^{-n} (équation de Mie) où n est compris entre 0 et 4, et, en fait, pour un diamètre de piqûre de 5 μm , il apparaît que $n \approx 1,5$.

La profondeur des piqûres est également importante. Avantagusement, la partie de surface matée est occupée par une population de piqûres superficielles dont substantiellement la totalité des piqûres a une profondeur comprise entre 0,1 μm et 1,0 μm . On a trouvé que ceci favorise un grand angle de dispersion de la lumière transmise de manière diffuse. Un grand angle de dispersion est avantageux car il favorise un éclairage uniforme de l'espace situé derrière une feuille de verre puisque la lumière transmise est au moins strictement directionnelle.

Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, la partie de surface matée est occupée par une population de piqûres superficielles dont substantiellement la totalité des piqûres a une profondeur et une dimension transversale moyenne (dénommée ci-après «diamètre») qui sont telles que la profondeur d'une piqûre divisée par son diamètre est au moins 0,01 et, de préférence, se situe entre 0,02 et 0,5. Ceci est avantageux car favorise la diffusion d'une quantité importante de lumière par la dite portion de surface matée.

Dans des formes spécialement préférées de réalisation de l'invention, l'angle de dispersion de lumière diffuse transmise par une telle partie de surface matée est au moins 10° . Un angle de dispersion large est avantageux si la surface matée est destinée à certains types de cellules photo-voltaïques.

Pour différents usages, notamment dans des cellules photo-voltaïques, il est souhaitable qu'une porportion importante de lumière transmise soit transmise de manière diffuse. Dès lors, dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, au moins 40%, et de préférence au moins 50%, de la lumière qui est transmise par la partie de surface matée sont transmis de manière diffuse. Ceci favorise également l'éclairage plus uniforme d'un espace situé derrière le verre maté et ceci est particulièrement avantageux lorsque le verre est incorporé dans une cellule photo-voltaïque.

Avantageusement, le facteur de transmission énergétique solaire totale du verre est au moins 8% et de préférence au moins 90%. Un facteur de transmission énergétique solaire élevé, qui implique un facteur de transmission élevé de la lumière visible, est souhaitable pour un bon éclairage.

Du verre maté selon l'invention peut avoir toute forme physique souhaitée, mais c'est du verre maté en forme de feuille qui trouvera l'application commerciale la plus large. La feuille de verre peut être matée sur ses deux faces, mais dans certaines formes de réalisation préférées, la feuille de verre n'est matée que sur une de ses faces principales seulement.

On a cité l'utilisation de verre maté tel que décrit ci-dessus dans le contexte de cellules photo-voltaïques.

Dans le domaine de cellules photo-voltaïques, spécialement celles utilisées dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, il existe une recherche continue d'une efficacité toujours plus élevée de la conversion de l'énergie.

Un des facteurs affectant l'efficacité de la conversion d'un type donné de cellule, est la longueur du parcours de la lumière à travers la couche photo-active. Un premier facteur à considérer est le fait que pour avoir l'intensité la plus élevée de la lumière incidente, la cellule doit être orientée normalement au rayonnement provenant de la source lumineuse. La longueur du parcours de la lumière peut donc être considérée à première vue comme égale à l'épaisseur optique de la couche photo-active. Réaliser une couche plus épaisse allongera nettement le parcours de la lumière, entraînant une plus grande probabilité que tout photon créera une paire électron-trou à l'intérieur de la matière photo-active. Cependant, une telle augmentation de l'épaisseur physique de cette couche augmentera également la probabilité qu'un électron qui y est libéré sera piégé pendant sa migration vers une couche conductrice parce que la longueur moyenne des parcours de migration des électrons sera aussi augmentée. Ceci réduira au moins partiellement l'avantage de l'augmentation de la longueur du parcours optique.

Selon la présente invention, dans son second aspect, une cellule photo-voltaïque comportant une feuille de verre revêtue successivement d'une première couche conductrice transmettant la lumière, une couche photo-active et une seconde couche conductrice, est caractérisée en ce que la dite feuille de verre est conforme au premier aspect de l'invention telle que décrite ci-dessus.

L'adoption de cet aspect de la présente invention fournit un moyen pour augmenter la longueur du parcours de la lumière à travers une couche photo-active d'une cellule photo-voltaïque sans réaliser une augmentation correspondante de l'épaisseur de cette couche. Un rayon de lumière diffus se déplacera à travers cette couche sous forme d'un cône plutôt que de manière directe, et il en résultera une augmentation de la longueur du parcours moyen de la lumière et une plus grande probabilité de créer des paires électron-trou. Ceci peut être effectué sans augmenter l'épaisseur physique de la couche photo-active, de sorte que la longueur moyenne des parcours de migration des électrons vers une couche conductrice reste la même, tout comme la probabilité que des électrons qui viennent d'être libérés soient piégés pendant cette migration. Il en résulte une augmentation de l'efficacité de la conversion énergétique.

L'augmentation d'efficacité dépendra principalement de trois facteurs: la proportion de lumière incidente qui est transmise de manière diffuse; l'angle de dispersion de cette transmission diffuse; et le facteur de transmission totale de la feuille de verre. Pour augmenter l'efficacité, il est souhaitable que chacun de ces trois facteurs soit élevé.

Dans certaines formes de réalisation, la feuille de verre comporte une surface portant une population de piqûres superficielles qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës, et ces piqûres ont une superficie si faible et un tel profil que des caractères dactylographiés nettement discernables d'une taille de 10 caractères/2,5 cm sont encore clairement discernables lorsqu'ils sont regardés à travers une telle surface matée lorsque cette surface est maintenue à une distance de 10 cm des dits caractères. De cette manière, une cellule photo-voltaïque selon l'invention utilise un nouveau verre maté qui fait l'objet de l'invention qui est décrite et revendiquée dans la demande de brevet britannique publiée n° 2 188 925 de la titulaire.

Dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention dans son second aspect, la surface matée porte une population de piqûres superficielles qui se fondent les unes

dans les autres ou sont contiguës et qui ont été ensuite traitées de manière que les parties basses, au moins, des piqures aient un profil arrondi. On a trouvé que l'emploi d'un tel verre augmente l'efficacité de la conversion de l'énergie tout en permettant également une bonne résolution d'une image d'une source lumineuse à travers le verre. Un tel verre est utile dans des panneaux photo-voltaïques dans lesquels on souhaite voir le circuit interne.

Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, la seconde couche conductrice est une couche réfléchissant la lumière. L'adoption de cette caractéristique est particulièrement préférée parce qu'elle double réellement la longueur du parcours optique à travers une couche de matière photo-active d'épaisseur donnée. Il convient particulièrement de choisir une couche d'aluminium comme seconde couche conductrice.

Avantageusement, la couche conductrice transmettant la lumière est une couche d'oxyde d'étain dopé. Des couches d'oxyde d'étain dopé peuvent être très transparentes tout en présentant une bonne conductivité. Elles peuvent également être très résistantes chimiquement, ce qui est important vu les conditions auxquelles elles peuvent être soumises pendant le dépôt des couches suivantes. En outre, l'oxyde d'étain possède un indice de réfraction qui est tel que le cône de lumière transmise de manière diffuse s'ouvrira davantage en traversant cette couche.

De préférence, la couche photo-active comprend une couche de silicium amorphe. Le silicium amorphe peut constituer une matière photo-active efficace. Par exemple, la couche photo-active peut comprendre trois sous-couches, une couche de type p de 10 nm d'épaisseur en contact avec la couche conductrice transmettant la lumière, formée d'un alliage dopé au bore de silicium amorphe et de carbone, une couche de silicium amorphe de 500 nm d'épaisseur, et une couche de type n de 20 nm à 50 nm d'épaisseur, par exemple de silicium amorphe dopé au phosphore. De telles couches peuvent être déposées par une technique de dépôt sous vide, par exemple une technique utilisant une décharge luminecente dans des silanes appropriés.

L'utilisation de silicium amorphe en tant que matière photo-active est connue en soi. Il est également connu que des couches photo-actives peuvent être rendues particulièrement sensibles à la lumière bleue ou à la lumière rouge. Il est particulièrement recommandé que la matière photo-active comprenne une première couche sensible au bleu en contact avec la couche transmettant la lumière, cette couche sensible au bleu étant surmontée d'une seconde couche sensible au rouge.

De préférence, la feuille de verre a subi une attaque corrosive sur une des ses faces principales seulement et les dites couches de revêtement sont disposées sur la face principale opposée de la feuille. On a trouvé qu'il est plus facile de former des revêtements présentant une bonne adhérence sur une surface de verre qui n'a pas subi d'attaque corrosive.

La présente invention s'étend à un procédé de matage du verre, et dès lors, selon son troisième aspect, un procédé de matage du verre comprenant la formation d'une population de piqures superficielles sur une surface d'un article en verre, est caractérisé en ce que la surface subit une attaque corrosive au moyen d'une solution d'un sel d'acide fluorhydrique qui forme une population de cristaux contenant du fluor substantiellement contigus, en ce que ces cristaux sont enlevés pour laisser sur une telle surface une population de piqures superficielles polyédriques qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës et qui ont une superficie si faible qu'au moins 30% de la lumière qui est transmise par une telle surface matée sont transmis de manière diffuse et que le facteur de transmission lumineuse totale à travers cette sur-

face de la lumière visible incidente normale n'est pas inférieur à $TT - 10$ où TT est le facteur de transmission lumineuse totale à travers la même surface avant qu'elle n'ait été attaquée, exprimée sous forme d'un pourcentage de la lumière visible incidente totale. Un tel procédé est spécialement avantageux et approprié pour former un article en verre maté selon l'invention. On a trouvé qu'un traitement à l'aide d'un sel de l'acide fluorhydrique peut facilement être contrôlé de manière à former une population très dense de petites piqures superficielles qui sont occupées par des cristaux contenant du fluor résultant de la réaction entre la solution saline et le verre, et la surface attaquée résultante du verre transmet une proportion élevée de lumière de manière diffuse sans perte substantielle de transmission totale, par comparaison avec le verre avant qu'il n'ait été attaqué.

Dans les formes préférées de réalisation de l'invention, la solution d'un sel d'acide fluorhydrique est une solution aqueuse d'un ou plusieurs sels choisis parmi le bifluorure de potassium, le bifluorure de sodium et le bifluorure d'ammonium. L'emploi d'un tel bifluorure favorise l'attaque chimique du verre de manière telle qu'on obtient, après enlèvement des cristaux de fluosilicate formés, une surface piquée dont la géométrie convient particulièrement aux usages que l'on poursuit. L'emploi d'un bifluorure alcalin assure que l'attaque du verre sera substantiellement indépendante de la teneur du verre en métaux alcalins. De préférence, la solution d'un sel d'acide fluorhydrique consiste substantiellement en bifluorure de potassium dans de l'eau. L'emploi de bifluorure de potassium est particulièrement efficace.

Avantageusement, la dite solution d'un sel d'acide fluorhydrique est une solution aqueuse contenant le dit sel dans une proportion comprise entre 70 et 200 grammes par litre, et la surface est exposée à une telle solution pendant une période comprise entre 20 secondes et 2 minutes. Ceci favorise la formation d'une multiplicité de petits cristaux contenant du fluor, dont l'élimination laisse une population très dense de petites piqures superficielles dans le verre.

Dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, la dite étape d'attaque corrosive est précédée d'une étape initiale de lavage à l'acide dans laquelle la surface à mater est lavée au moyen d'une solution acide. Ceci rend une surface vierge et, en conséquence, permet un traitement d'attaque corrosive plus uniforme et l'obtention d'un produit traité plus uniformément.

Il convient particulièrement d'effectuer le dit lavage initial à l'acide en exposant la surface à une solution contenant de l'acide fluorhydrique et, facultativement, de l'acide sulfurique.

Dans certaines formes préférées de réalisation de l'invention, la dite étape d'attaque corrosive est précédée d'une étape dans laquelle la surface à mater est revêtue d'un film visqueux de matière organique. On a trouvé que ceci a pour effet de réduire la dimension des piqures qui seront formées sur la surface du verre pendant l'étape d'attaque corrosive, avec pour résultat l'augmentation de la dispersion lumineuse à travers la surface attaquée. Parmi des composés organiques appropriés, on peut citer: le sucre, le glucose, la glycérine, le glycol et la polyvinyl pyrrolidone.

En fait, on a trouvé que l'étape initiale de lavage à l'acide, citée ci-dessus, tend à former des cristaux plus grands et dès lors des piqures de plus grande dimension pendant l'étape d'attaque corrosive. On a trouvé qu'il est possible de combiner différentes étapes de traitement successives de manière à réaliser un certain contrôle sur la dimension des cristaux qui seront formés au cours de l'étape d'attaque corrosive, et on préfère que la dite étape initiale de lavage à l'acide précède une étape de dépôt d'un revêtement organique.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une cellule photo-voltaïque, et dès lors, selon le quatrième aspect de l'invention, un procédé de fabrication d'une cellule photo-voltaïque comprenant le dépôt successif sur une feuille de verre d'une première couche de matière conductrice transmettant la lumière, d'une seconde couche comprenant de la matière photo-active et d'une troisième couche qui est une seconde couche de matière conductrice, est caractérisé en ce que la feuille de verre est traitée selon le troisième aspect de l'invention. L'emploi d'un tel procédé convient particulièrement à la production de cellules photo-voltaïques selon le second aspect de l'invention.

Avantageusement, la surface occupée par la population de piqûres superficielles polyédriques qui se fondent les unes dans les autres ou sont contiguës est traitée de manière à enlever une strate superficielle de telle sorte que le profil des portions inférieures au moins des dites piqûres est arrondi. On a trouvé que l'emploi d'un verre qui a été soumis à un tel traitement peut augmenter l'efficacité de la conversion énergétique d'un panneau photo-voltaïque tout en permettant également une bonne résolution d'une image d'une source lumineuse à travers le verre. Un tel verre est utile dans des panneaux photo-voltaïques dans lesquels on souhaite voir le circuit interne.

L'enlèvement de la dite strate superficielle du verre après la formation des piqûres pour en arrondir le profil arrondi peut être effectué par un traitement de polissage mécanique, mais il convient mieux, et il est en général plus facile d'obtenir un traitement plus uniforme si, ainsi qu'on le préfère, le dit enlèvement d'une strate superficielle s'effectue par une étape de polissage chimique.

Avantageusement, le dit polissage chimique est effectué en exposant la surface à une solution contenant de l'acide fluorhydrique. Un tel traitement est très simple à mettre en œuvre pour obtenir le profil voulu des piqûres superficielles en donnant au verre une surface attaquée favorisant un facteur de transmission lumineuse élevé.

Il convient spécialement que le dit polissage chimique soit effectué en exposant la surface pendant une période comprise entre 20 secondes et 60 minutes à une solution comprenant de 1,0% à 20% d'acide fluorhydrique et de 0% à 15% d'acide sulfurique, en volume.

Avantageusement, la dite feuille de verre a subi une attaque corrosive sur une de ses faces principales seulement et les couches sont déposées sur la face opposée à la face attaquée. Ceci favorise le dépôt de couches adhérent fortement.

Si on désire améliorer la résistance à la rupture du verre maté, le verre peut être trempé chimiquement après le traitement final d'attaque corrosive sans nuire à ses qualités optiques.

Un traitement de désalcalinisation peut être effectué sur le verre après l'attaque corrosive, pour réduire la population des ions de métaux alcalins dans les couches superficielles, si on le désire.

Des formes préférées de réalisation de l'invention seront maintenant décrites à titre d'exemple en se référant aux dessins annexés dans lesquels:

Les figures 1 et 2 sont chacune une micrographie électronique d'une feuille de verre qui a été soumise à un traitement selon l'invention,

Les figures 3 et 4 sont chacune une micrographie électronique d'une feuille de verre qui a été traitée avant son incorporation dans une cellule photo-voltaïque selon l'invention,

La figure 5 est un graphique montrant les courbes de transmission et de réflexion lumineuse du verre traité représenté à la figure 4,

La figure 6 est une vue schématique en coupe d'une cellule photo-voltaïque selon l'invention.

EXEMPLE 1

Une feuille de verre étiré sodo-calcique de 1,9 mm d'épaisseur est plongée dans un bain d'attaque corrosive constitué d'une solution aqueuse contenant entre 70 et 150 g/l de bifluorure de potassium à la température ambiante (approximativement 20 °C) pendant une période d'environ 1 minute. Une couche de cristaux de fluosilicate de potassium se forme sur les surfaces immergées du verre, et ceux-ci sont enlevés par lavage à l'eau. On constate que la surface traitée est peuplée d'une multiplicité de piqûres superficielles polyédriques ayant chacune une dimension maximum comprise entre 5 µm et 1 µm, et une profondeur de l'ordre de 0,4 µm. Une micrographie électronique de cette surface à une échelle telle qu'indiquée correspondant à un grossissement d'environ 1000 fois est représentée à la figure 1. Il n'est pas possible de disposer un disque de 10 mm (10 µm × 1000) sur la figure 1 sans chevaucher au moins deux piqûres. Le verre dont la surface est ainsi traitée présente d'excellentes propriétés de diffusion de lumière. Le facteur de transmission lumineuse totale de la feuille ainsi traitée est environ 88%, et le facteur de transmission diffuse est d'environ 60% de la lumière incidente normale. Avant le traitement, le facteur de transmission totale de la feuille de verre est environ 93%.

EXEMPLE 2

Afin de modifier la dimension des piqûres formées, et d'obtenir une dimension de piqûres plus uniforme, l'étape d'attaque corrosive de l'exemple précédent est précédée d'une étape de lavage à l'acide dans laquelle le verre est lavé, avec une solution initiale de lavage à l'acide contenant en volume 1% d'acide fluorhydrique et 6% d'acide sulfurique dans de l'eau, pendant plusieurs minutes à la température ambiante. Après rinçage à l'eau, le verre est soumis au même traitement d'attaque corrosive et ensuite lavé à l'eau. Une micrographie électronique de cette surface à une échelle telle qu'indiquée correspondant à un grossissement d'environ 1000 fois est représentée à la figure 2. Les piqûres superficielles résultantes ont une dimension maximum comprise entre 7 µm et 10 µm et une profondeur jusqu'à 0,8 µm, avec une dispersion de piqûres beaucoup plus petites. Il n'est pas possible de disposer un disque de 10 mm (10 µm × 1000) sur la figure 2 sans chevaucher au moins deux piqûres. Le facteur de transmission lumineuse totale de la feuille ainsi traitée augmente jusqu'à environ 93% et la proportion de lumière incidente normale qui est transmise de manière diffuse augmente jusqu'à légèrement plus de 75%.

EXEMPLE 3

La feuille de verre lavée à l'acide et attaquée par corrosion selon l'exemple 2 est soumise à un traitement dans lequel une strate superficielle est enlevée. Ce dernier traitement consiste à immerger la feuille dans un bain de polissage contenant en volume 1% d'acide fluorhydrique et 6% d'acide sulfurique dans de l'eau, pendant une heure à la température ambiante. Une micrographie électronique de cette surface à une échelle telle qu'indiquée correspondant à un grossissement d'environ 1000 fois est représentée à la figure 3. Les piqûres superficielles résultantes ont un profil arrondi et une dimension maximum généralement inférieure à 10 µm. Il n'est pas possible de disposer un disque de 10 mm (10 µm × 1000) sur la figure 3 sans chevaucher au moins deux piqûres. Le facteur de transmission lumineuse totale de la feuille ainsi traitée est environ 92% et la proportion de lumière incidente normale qui est transmise de manière diffuse est environ 38,5%. L'angle de dispersion de la lumière qui est transmise de manière diffuse à la surface attaquée du verre est supérieur à 10°.

EXEMPLE 4

Une feuille de verre étiré sodo-calcique de 1,5 mm d'épaisseur est soumise au même traitement initial de lavage à l'acide que dans l'exemple 2. Après ce traitement initial de lavage à l'acide, le verre est rincé et plongé dans un bain contenant de la glycérine et de l'eau pour laisser un film de glycérine sur la surface du verre. Le verre revêtu de glycérine est ensuite plongé dans un bain d'attaque corrosive contenant une solution aqueuse de bifluorure de potassium (70 à 120 g/l) à la température ambiante (approximativement 20 °C) pendant une période de 30 à 60 secondes. Le verre est enlevé, rincé à l'eau, et ensuite immergé dans un bain de polissage chimique contenant 10% d'acide fluorhydrique et 4% d'acide sulfurique dans de l'eau, pendant 2 minutes à la température ambiante, et ensuite de nouveau rincé. Une micrographie électronique de la surface résultante à une échelle telle qu'indiquée correspondant à un grossissement d'environ 1000 fois est représentée à la figure 4. Celle-ci montre une population dense de piqûres superficielles qui ont un profil arrondi avec une dimension maximum inférieure à 5 µm et une profondeur de l'ordre de 0,4 µm. Il n'est pas possible de disposer un disque de 5 mm (5 µm × 1000) sur la figure 4 sans chevaucher au moins deux piqûres.

Le graphique de la figure 5 montre, sous forme d'un pourcentage de la lumière incidente normale:

en TT, la quantité de lumière totale transmise à différentes longueurs d'ondes

en TD, la quantité de lumière diffuse transmise à ces longueurs d'ondes

en RT, la quantité de lumière totale réfléchie à ces longueurs d'ondes, et

en RD, la quantité de lumière diffuse réfléchie à ces longueurs d'ondes.

On notera que la proportion de lumière transmise de manière diffuse décroît avec l'augmentation de la longueur d'onde dans la gamme visible.

La feuille de verre étiré sodo-calcique traitée de la manière décrite dans cet exemple présente les propriétés optiques suivantes, intégrées sur le spectre visible:

Facteur de transmission totale

89,48% de la lumière incidente normale

Facteur de transmission diffuse

45,61% de la lumière incidente normale

50,97% de la lumière transmise

Facteur de réflexion totale

7,96% de la lumière incidente normale

Facteur de réflexion diffuse

7,58% de la lumière incidente normale

95,23% de la lumière transmise

Avant le traitement, la feuille de verre avait un facteur de transmission totale de 90,50% pour de la lumière incidente normale.

L'angle de dispersion de la lumière qui est transmise de manière diffuse à la surface attaquée du verre est supérieur à 10°.

EXEMPLE 5

Une feuille de verre étiré sodo-calcique de 1,04 mm d'épaisseur est soumise aux traitements de lavage initial à l'acide, de recouvrement par de la glycérine et de rinçage, ainsi qu'on l'a décrit dans l'exemple 4, et subit ensuite une attaque corrosive pendant moins d'une minute à la température ambiante dans un bain contenant une solution aqueuse de bifluorure d'ammonium (150 à 200 g/l). Le verre est enlevé, rincé à l'eau, et ensuite immergé dans un bain de polissage chimique contenant en volume 10% d'acide fluorhydrique et 5% d'acide sulfurique dans de l'eau, pendant 3 minutes à la température ambiante, et ensuite de nouveau rincé. La structure superficielle de la feuille est très similaire à celle représentée à la figure 4. La feuille ainsi traitée a un facteur de transmission lumineuse totale très élevé, évalué à 93,40%, et un facteur de transmission diffuse de 40,97% de la lumière visible incidente normale. Le facteur de transmission totale du verre avant son traitement est 93,60%. L'angle de dispersion de la lumière qui est transmise de manière diffuse à la surface attaquée du verre est supérieur à 10°.

En variante de chacun des exemples ci-dessus, l'étape d'attaque corrosive est exécutée au moyen de bifluorure de sodium ou de bifluorure d'ammonium au lieu de bifluorure de potassium. Ceci donne des résultats très similaires.

Dans une autre variante, le verre traité est ensuite trempé chimiquement pour augmenter sa résistance au choc mécanique. Ceci ne fait pas de différence appréciable sur les propriétés optiques du verre.

Une feuille de verre traitée selon l'un des exemples précédents convient particulièrement pour être utilisée dans des cellules photo-voltaïques, spécialement celles à silicium amorphe.

Un panneau portant plusieurs de ces cellules qui sont interconnectées en série est représenté à la figure 6. A la figure 6, une feuille de verre 1 qui a été attaquée par corrosion sur une de ses faces ou sur ses deux faces est pourvue sur une face de plusieurs cellules photo-voltaïques. Chaque cellule est formée de couches successives d'oxyde d'étain dopé 2, par exemple de 70 nm d'épaisseur, de silicium amorphe 3 et d'un conducteur réflecteur 4 tel que de l'aluminium qui peut avoir une épaisseur comprise entre 100 nm et 500 nm. Le conducteur réflecteur 4 de chaque cellule est connecté par un conducteur 5 à la couche d'oxyde d'étain 1 de la cellule suivante, de sorte que les cellules sont interconnectées en série. Un film protecteur 6 est déposé sur les cellules. La couche de silicium amorphe 3 de chaque cellule est constituée de trois sous-couches, une couche 3p de 10 nm d'épaisseur, de type p, en contact avec la couche conductrice transmettant la lumière et formée d'un alliage dopé au bore de silicium amorphe et de carbone, une couche intermédiaire 3i de 500 nm d'épaisseur de silicium amorphe, et une couche 3n de 20 nm à 50 nm d'épaisseur, de type n, formée de silicium amorphe dopé au phosphore. De telles couches peuvent être déposées par une technique de dépôt sous vide, par exemple une technique utilisant une décharge lumineuse dans des silanes appropriés.

En variante, ces trois sous-couches 3p, 3i, 3n sont surmontées d'un second ensemble de trois sous-couches, non représenté, pour former une deuxième couche photo-active. En rendant la première de ces couches sensible à la lumière bleue, et la seconde sensible à la lumière rouge, on peut obtenir des augmentations considérables de l'efficacité totale du dispositif.

Dans la fabrication de tels dispositifs photo-voltaïques, il est souhaitable d'utiliser du verre qui a été maté sur une de ses faces seulement, et de former le panneau photo-voltaïque en déposant les couches actives sur la face opposée à celle qui a été attaquée. Ceci conduit à une efficacité encore plus grande. On a déposé des couches actives substantiellement identiques pour former des cellules photo-voltaïques, sur trois feuilles de verre de même épaisseur. Parmi ces feuilles, l'une (cellule A) n'a pas été traitée, et les deux autres ont été traitées par un procédé selon les exemples 3, 4 ou 5 sur une de leurs faces seulement. Les couches actives sont déposées sur la face matée pour former la cellule B et sur la face non matée pour former la cellule C. On observe que la cellule B fournit 15% de courant de plus que la cellule A, et en fait son rendement est substantiellement le même qu'une cellule au silicium cristallin de même surface. La cellule C est encore plus efficace et fournit 30% de plus de courant que la cellule A.

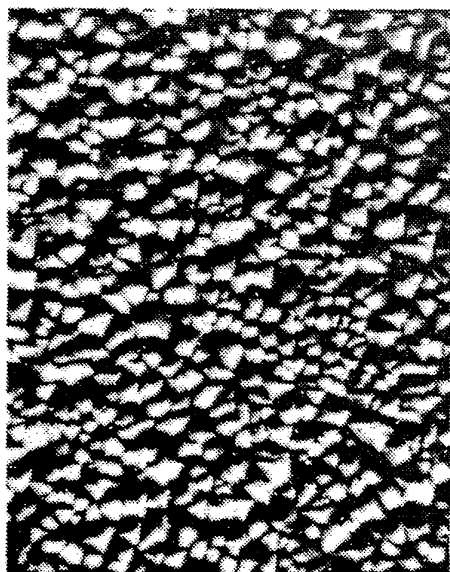


Fig. 1

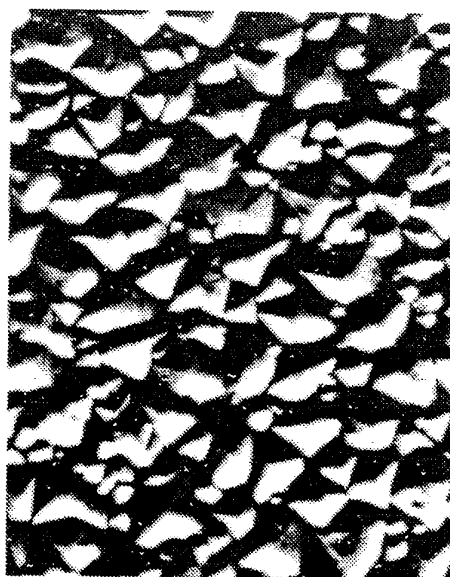


Fig. 2

100 μm

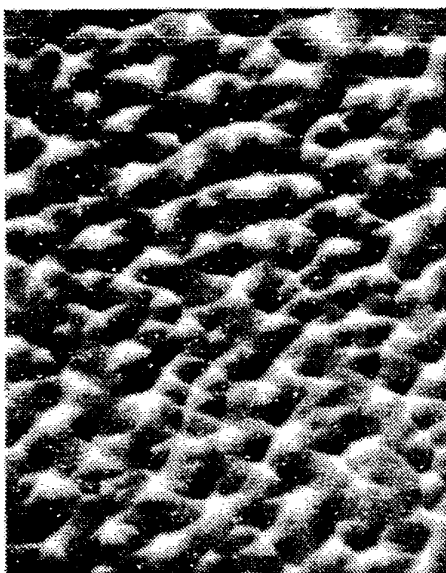


Fig. 3

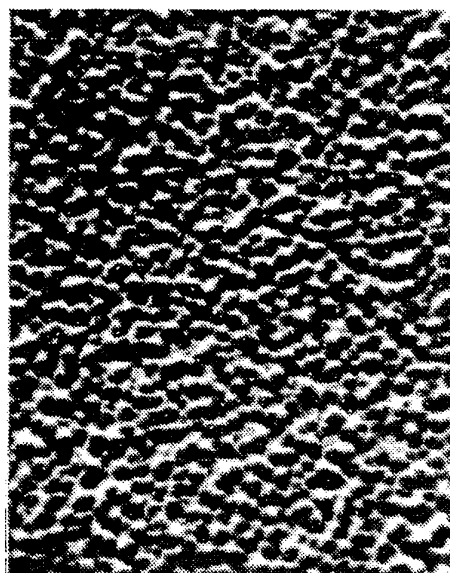
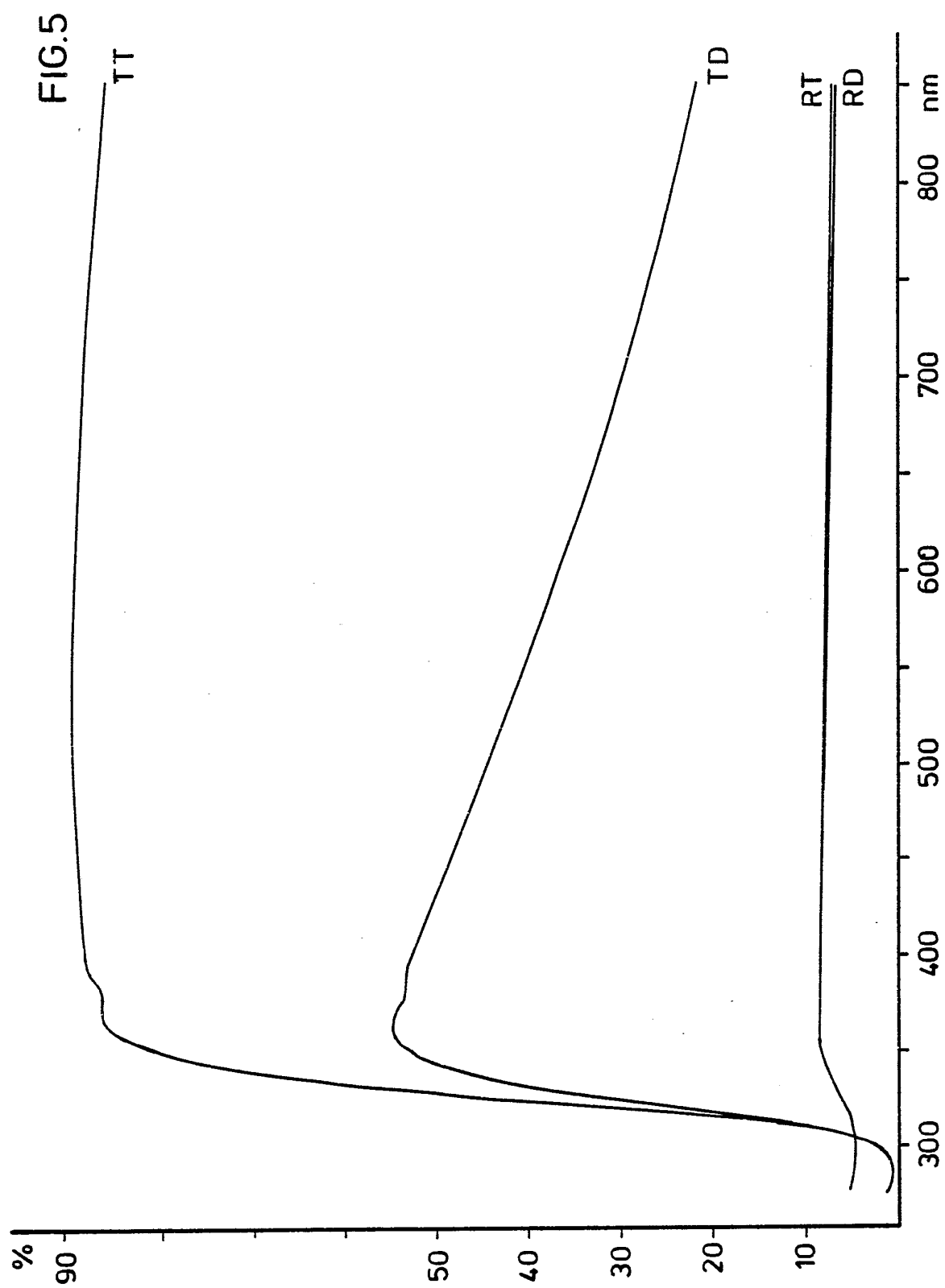


Fig. 4



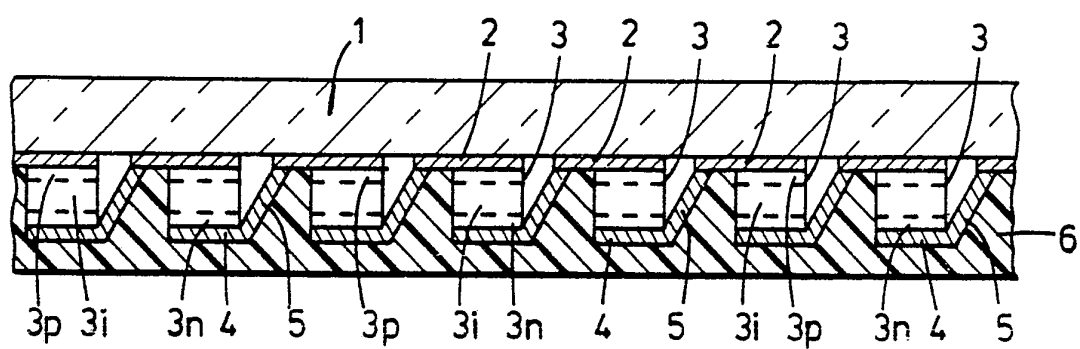


FIG.6