



N° d'ordre :

# Département de Physique

Faculté des Sciences, Université M'Hamed Bougara de Boumerdès



## Mémoire

Pour obtenir le diplôme de :

## Master en Physique

Spécialité :

Matière Condensée

Présenté par :

**CHABANE Ferhat**

Intitulé :

**Etude des propriétés thermiques de  
l'encapsulant EVA dopé par un colorant  
organique dans le domaine photovoltaïque**

Soutenu publiquement le 21/06/2018, devant le jury composé de :

Mme. S.Zaiba	MCB(UMBB)	Président
M. A.Oulebsir	MAA(UMBB)	Examineur
M. K.Agroui	Directeur de Recherche (CRTSE)	Encadreur
M. M.Zabat	MCA (UMBB)	Co-Encadreur

Département de Physique, Faculté des Sciences,  
Université de Boumerdès 1, Avenue de l'indépendance 35000 Boumerdès  
Tel : +213 (0) 24 81 62 49 / Fax : +213 (0) 24 81 62 84

## Remercîments

« Qu'il me soit permis avant toute chose d'exprimer ma reconnaissance envers Toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont soutenu dans mes efforts et ont Contribué ainsi à la réalisation de ce mémoire.

Je remercie mon encadreur **Dr.K.Agroui** directeur de recherche **CRTSE** pour sa bienveillance, la pertinence de ses suggestions.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à mon Co-encadreur **Dr.M.Zabat** qui m'a encouragé dans cette voie et dont le soutien a grandement facilité ma tâche.

Je tiens à remercie **Dr.M.Chalal** pour son aide, son explication et sa disponibilité a tous moment.

Je tiens à remercie, tous le personelle de Centre de Recherche en Technologie des Semi conducteurs pour l'Energétique **C.R.T.S.E** qui m'ont facilité mon travail.

Je réserverai une place particulière à **Mes enseignants** durant mon cursus.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude aux **membres du jury** qui m'ont bien honoré de leur présence. »

## Dédicaces

*Au nom de Dieu le Clément et Le Miséricordieux  
Louange à ALLAH le Tout-puissant*

*A mes chers parents MOHAND, TAOUS  
Qui m'ont encouragé durant toute ma vie*

*A mes chers sœurs HANANE, OUNISSA  
Mes chers frères ABD ELKRIM, NABIL*

*A ma chère fiancée SYLIA  
Qui ma soutenue tous le temps*

*A toutes ma famille mes oncles  
Mes grands parents et mes cousins et cousines*

*Ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidé, soutenu et conseillé tout en long des  
épreuves qui ont donné lumière à ce travail*

*Merci à tous*

## Liste des figures

### **Chapitre I**

**Figure. I.1** Représentation en coupe d'une cellule photovoltaïque

**Figure. I.2** Evolution de la production mondiale des différentes technologies de cellules PV

**Figure. I.3** Evolution du rendement des différentes technologies entre 1976 et 2016

**Figure. I.4** Evolution de la production de l'Electricité dans le monde 2015-2040

**Figure. I.5** Ethylène-acétate de vinyle (EVA)

**Figure. I.6** Polydiméthylsiloxane (PDMS)

**Figure. I.7** Encapsulant organique

**Figure. I.8** Schéma d'un module PV en technologie Mono-verre

**Figure. I.9** Schéma d'un module PV en technologie Bi-verre

**Figure. I.10** Schéma d'un module PV en technologie tout en plastique

### **Chapitre II**

**Figure. II.1** Mécanismes de conversion de longueur d'onde (L.D.S)

**Figure. II.2** Diagramme de Perrin-Jablonski montrant la fluorescence et phosphorescence

**Figure. II.3** procès optique des pertes pour une couche LDS sur un module PV

**Figure. II.4** Spectres d'émission et d'absorption pour le colorant V570 Lumogen F

**Figure. II.5** Schéma de Principe du dip-coating

**Figure. II.6** Schéma de la formation de la couche par la méthode du dip-coating

**Figure. II.7** Dépôt de couches minces par Spin-Coating

**Figure. II.8** Dopage par système hôte-invité

### **Chapitre III**

**Figure. III.1** Film EVA Encapsulant Cellule Solaire

**Figure. III.2** Colorants organiques Orange 240, Gelb 083 de la série Lumogen-F

**Figure. III.3** Balance de précision (ShimadzuAuw22D)

**Figure. III.4** Agitateur magnétique RS-1

**Figure. III.5** Solutions des Colorants Gelb 083, Orange 240

**Figure. III.6** Trempage de l'EVA dans des colorants organiques

**Figure. III.7** Four de séchage nûve

**Figure. III.8** Spectrophotomètre Hitachi U-3900H (190-900 nm)

**Figure. III.9** Principe de la Spectrométrie d'absorption

**Figure. III.10** Spectres d'absorbance des colorants Gelb 083 et Orange 240 Lumogen-F

**Figure. III.11** Spectrophotomètre CARY 500 VARIAN (175-3300 nm)

**Figure. III.12** schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

**Figure. III.13** Spectres de Transmission du polymère EVA vide et dopé avec les colorants G083, O240

**Figure. III.14** Spectres de Réflexion du polymère EVA vide et dopé avec les colorants G083, O240

**Figure. III.15** Spectres d'Absorbance du polymère EVA vide et dopé avec les colorants G083, O240

**Figure. III.16** Diffraction des Rayons X Selon la loi de Bragg

**Figure. III.17** Diffractomètre PHILIPS X'PERT

**Figure. III.18** Spectres DRX de l'EVA dopé avec les colorants Gelb 083, Orange 240

**Figure. III.19** Spectres DRX de l'EVA vide et dopé utilisée pour le calcul de FWHM

**Figure. III.20** Dispositif de DSC Q100 de TA INSTRUMENTS

**Figure. III.21** Thermogramme DSC de l'EVA vierge

**Figure. III.22** Appareille DSC/ATG STA 409 PC Luxx Netzsch-Gerätebau

**Figure. III.23** Thermogrammes DSC EVA vide et dopé par les colorants Gelb 083, Orange 240 C<sub>5</sub>

**Figure. III.24** Spectres ATG/DATG EVA dopé par le colorant organique Gelb 083

**Figure. III.25** Spectres ATG/DATG EVA dopé par le colorant organique Orange 240

### **Liste des tableaux**

**Tableau I.1** Propriétés de l'encapsulant EVA

**Tableau. I.2** polymères amorphes les plus utilisés

**Tableau I.3** Procédure d'homologation normative d'un module PV au Silicium cristallin (CEI61215)

**Tableau III.1** Propriétés de l'EVA

**Tableau III.2** Propriétés des colorants organiques Gelb 083, Orange 240

**Tableau III.3** Concentration massique des colorants organiques

**Tableau III.4** Valeurs estimées des tailles des cristallites et leurs nombre moyen

## Sommaire

Remerciement.....	II
Dédicaces.....	III
Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux.....	V

## Introduction Générale

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

### Chapitre I: Généralités sur la Technologie d'Encapsulation des Modules Photovoltaïques au Silicium Cristallin

I.1-Introduction.....	3
I.2 - Effet Photovoltaïque.....	3
I.2.1 - Généralités sur les systèmes photovoltaïques.....	5
I.2.2 - Les différentes filières photovoltaïques.....	5
I.2.3 - Perspectives de l'énergie photovoltaïque dans le monde.....	10
I.3 - Encapsulation des modules photovoltaïques .....	11
I.3.1 - Intérêts de l'encapsulation des modules photovoltaïques.....	11
I.3.2 - Systèmes d'encapsulations.....	12
I.3.3 - Autres type d'Encapsulant.....	14
I.4 - Les polymères en face avant et arrière dans un module PV.....	17
I.5 - Technologie d'encapsulation des modules photovoltaïques.....	18
I.5.1 - Technologie mono-verre.....	18
I.5.2 - Technologie bi-verre.....	18
I.5.3 - Technologie "tout en plastique".....	19
I.6 - Normes et spécifications pour modules photovoltaïques.....	20
I.6.1 – Références normatives.....	20
I.6.2 - Test STC.....	21

### Chapitre II : Dopage des polymères par des nanomatériaux

II.1 - Introduction.....	22
II.2 - Différents types de pertes dans une cellule solaire.....	22
II.3 - Définition de la technique LDS (Luminescent Down Shifting).....	23
II.3.1 - La photoluminescence.....	24
II.4 - Les grandeurs caractérisant la technique LDS.....	25
II.4.1 - Loi de Beer-Lambert.....	25
II.4.2 - Coefficient d'extinction ou absorbance spécifique $\epsilon$ .....	25
II.4.3 - Densité optique (OD).....	26
II.4.4 - Temps de vie de Fluorescence $\tau$ .....	26
II.4.5 - Rendement Quantique de Fluorescence LQE.....	26

II.4.6 - Efficacité optique.....	26
II.4.7 - Rendement quantique de photoluminescence de la couche LDS (PLQY).....	28
II.4.8 - Efficacité de la couche LDS.....	28
II.5 - Les phénomènes affectent la techniques LDS.....	29
II.5.1 - L'effet Stokes .....	29
II.5.2 - Quenching.....	29
II.6 - Différents matériaux dopants.....	30
II.6.1 – Les colorants organiques luminescents.....	30
II.6.2 – Les ions de terre rare.....	30
II.6.3 – Les QDs.....	30
II.7 - Différentes techniques de dopage des polymères.....	31
II.7.1 - Voie Sol-Gel.....	31
II.7.2 - Le Dip-Coating ou « Trempage-Tirage ».....	32
II.7.3 – Le Spin-Coating ou Tournette.....	33
II.7.4 - System hôte-invité.....	34

### **Chapitre III : Partie Expérimentale**

III.1 - Introduction.....	35
III.2 - Matériaux utilisés.....	35
III.2.1 - Matrice.....	35
III.2.2 - Renforts (dopants).....	36
III.3 - Travail Effectué.....	37
III.3.1 - Préparation des Colorants.....	37
III.3.2 - Dopage des Polymères.....	39
III.4 - Caractérisation optiques des colorants organiques.....	40
III.4.1 - Technique d'analyse.....	40
III.4.2 - Caractérisation Optiques des colorants organiques.....	41
III.5 - Caractérisation optiques des polymères dopés.....	42
III.5.1 - Technique d'analyse.....	42
III.5.2 - Caractérisation Optiques des Polymères dopés.....	43
III.6 - Caractérisation Structurale des polymères dopés.....	45
III.6.1- Technique d'analyse.....	45
III.6.2 - Caractérisation Structurale Analyse DRX des polymères dopés.....	46
III.7 - Caractérisation Thermique des Polymères non dopés.....	48
III.7.1 - Technique d'analyse.....	48

III.7.2 - Caractérisation Thermique Analyse DSC des Polymères non dopés.....	49
III.8 - Caractérisation Thermique des Polymères dopés.....	50
III.8.1 - Technique d'analyse.....	50
III.8.2 - Caractérisation Thermique Analyse DSC ATG DATG des Polymères dopés.....	51

**Conclusion Générale**

Conclusion Générale.....	54
--------------------------	----

**Références Bibliographique**

Références Bibliographique.....	56
---------------------------------	----

# *Introduction Générale*

# Introduction Générale

---

Les habitants de la planète sont de plus en plus confrontés à des problèmes énergétiques et environnementaux largement reconnus à travers le monde, dont :

- La raréfaction des ressources primaires d'énergies
- Et le réchauffement de la planète par effet de serre.

La réponse à ces deux problèmes est un véritable défi qui nécessite d'agir en parallèle sur le développement des sources d'énergie renouvelables, ainsi qu'une consommation modérée des ressources énergétiques. L'électricité photovoltaïque représente une énergie inépuisable puisqu'elle est directement générée à partir du soleil. Son développement est une réponse nécessaire aux questions énergétiques actuelles. Par contre, elle est limitée par son coût élevé et son rendement relativement faible. Réduire les coûts et augmenter les performances, est l'objectif principal pour rendre le solaire photovoltaïque compétitif.

Avec les diverses applications de l'énergie solaire photovoltaïque dans les domaines terrestre et spatial, l'amélioration de l'efficacité de conversion des cellules solaires devient indispensable. Cela n'est faisable qu'à travers l'amélioration des matériaux semi-conducteurs existant et le développement de nouveaux matériaux.

La limitation du rendement, rencontrée dans les cellules solaires au Silicium, vient principalement des sources de pertes par thermalisation ou par transmission. Afin de minimiser ces types de pertes, et pour avoir une large plage d'absorption du spectre solaire, de nouvelles solutions sont proposées.

Pour les pertes par transmission, la capacité d'absorption du spectre solaire est améliorée par l'utilisation du concept de la conversion multi spectrale. Pour les pertes par thermalisation, l'utilisation des matériaux à conversion de photons permet de convertir les photons de forte énergie situés dans la région de l'Ultraviolet vers la région visible ce qui améliore le rendement de la cellule.

Ce travail est divisé en trois chapitres, Le premier chapitre comporte quelques généralités sur la technologie d'encapsulation des modules photovoltaïques au silicium

cristallin, l'effet photovoltaïque, la technologie d'encapsulation des modules photovoltaïques et les normes et spécifications pour le photovoltaïque.

Le deuxième chapitre est consacré au dopage des polymères par des nanomatériaux, définition et grandeurs caractérisant la technique LDS, les différents matériaux dopants et matériaux d'encapsulation et les différentes techniques de dopage des polymères.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les différentes étapes de la partie expérimentale, les matériaux utilisées et la préparation des solutions, les différentes techniques de caractérisation optique, structurale et thermique.

*Chapitre I :*  
*Généralités sur la Technologie*  
*d'Encapsulation des Modules*  
*Photovoltaïques au Silicium Cristallin.*

## **Chapitre I: Généralités sur la Technologie d'Encapsulation des Modules Photovoltaïques au Silicium Cristallin**

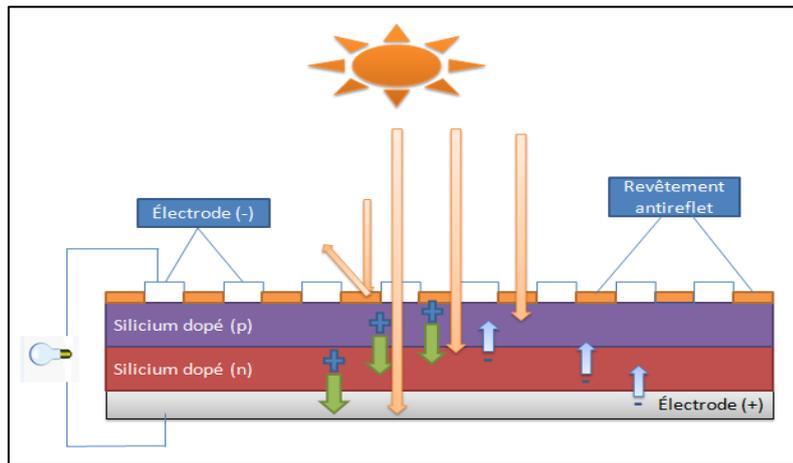
---

### **I.1 - Introduction :**

L'énergie solaire est la source d'énergie la plus prometteuse parmi les énergies renouvelables. L'électricité photovoltaïque est obtenue par la transformation directe de la lumière du soleil en électricité au moyen de cellules photovoltaïques (PV). Nous nous intéressons dans ce chapitre sur des généralités à propos la technologie d'encapsulation des modules Photovoltaïque, ainsi que les générations existantes dans le domaine photovoltaïque et l'étape d'encapsulation des cellules solaires.

### **I.2 - Effet Photovoltaïque :**

Le terme Photovoltaïque désigne le processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. Le principe photovoltaïque a été découvert par le physicien français A. Becquerel en 1839 et expliqué par Albert Einstein en 1905. Le préfixe Photo vient du grec « phos » qui signifie lumière. « Volt » vient du patronyme d'Alessandro Volta (1745-1827), physicien qui a contribué aux recherches sur l'électricité. Photovoltaïque (PV) signifie donc littéralement électricité lumineuse [1].



**Figure. I.1** Représentation en coupe d'une cellule photovoltaïque

La cellule PV, aussi appelée cellule solaire, constitue l'élément de base de la conversion photovoltaïque. Il s'agit d'un dispositif semi-conducteur qui transforme en énergie électrique l'énergie lumineuse fournie par une source d'énergie inépuisable, le soleil [1].

Lorsque cette diode est éclairée, les photons créent des porteurs dans les zones N et P et dans la zone de charge d'espace. Les photo-porteurs auront un comportement différent suivant la région :

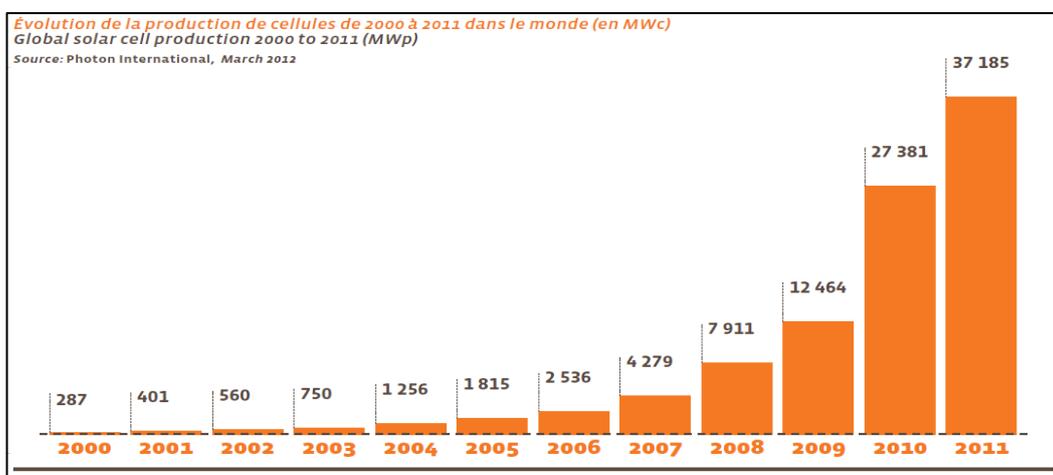
- ❖ Dans la zone N ou P, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont propulsés par le champ électrique dans la zone P (pour les trous) dans la zone N (pour les électrons) où ils seront majoritaires.
- ❖ Dans la zone de charge d'espace, les paires électron-trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région N, les trous vers la région P [2].

### I.2.1 - Généralités sur les systèmes photovoltaïques :

Un système photovoltaïque comprend en général plusieurs modules PV constitués de cellules interconnectées, un régulateur et éventuellement un onduleur chargé de transformer le courant continu en courant alternatif. Globalement, le module doit remplir plusieurs fonctions : connecter les cellules entre elles de manière à fournir la tension voulue, les protéger contre l'environnement (érosion, humidité, grêle, sel, UV, etc.), et les protéger d'éventuels dysfonctionnements. L'efficacité du module PV est d'abord caractérisée par son rendement, c'est-à-dire l'énergie qu'il produit par rapport à l'énergie lumineuse incidente. Plus ce rendement est élevé, plus la surface occupée par les modules pour produire une quantité fixée d'électricité peut être réduite. Pour un module intégré au bâti (toiture, façade), ce critère peut devenir important dans la mesure où la surface disponible est limitée. Les modules sont également évalués par le rapport entre leur coût et leur puissance maximale. Il existe de nombreuses technologies de modules PV qui diffèrent par les matériaux utilisés dans la fabrication des cellules et par les technologies d'interconnexion de ces cellules entre elles [3].

### I.2.2 - Les différentes filières photovoltaïques :

Une cellule photovoltaïque peut être réalisée avec de nombreux semi-conducteurs. En réalité il existe aujourd'hui trois principales filières technologiques : le silicium cristallin, les couches minces et les cellules organiques. Ces filières se partagent inégalement le marché comme la montre la figure I.2.



**Figure. I.2** Evolution de la production mondiale des différentes technologies de cellules PV

# Best Research-Cell Efficiencies

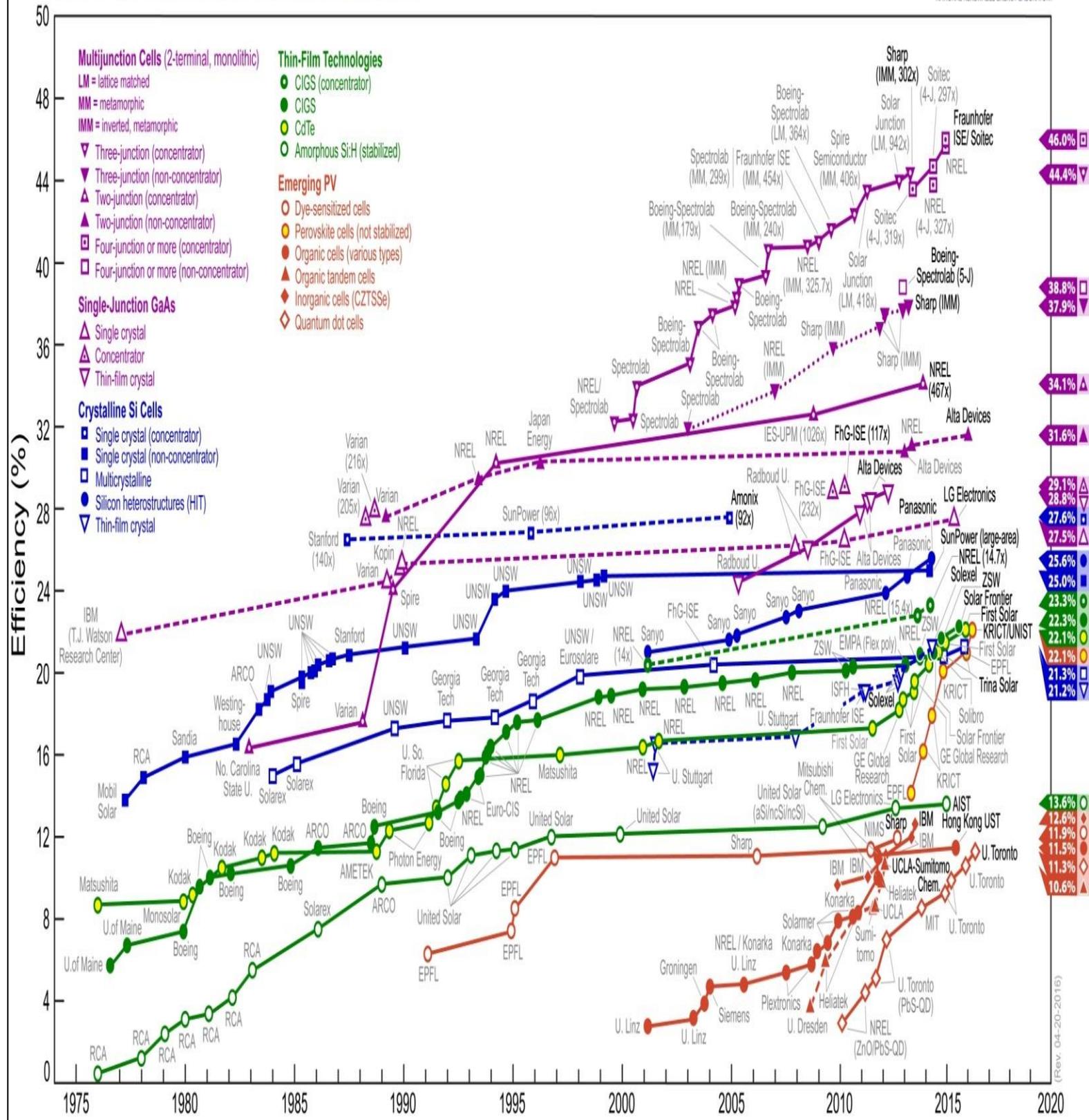


Figure. I.3 Evolution du rendement des différentes technologies entre 1976 et 2016 [4]

Ces technologies coexistent sur le marché dans des proportions équivalentes depuis de nombreuses années malgré des prix et des rendements très différents l'augmentation des rendements focalise particulièrement l'intérêt de la recherche de développement et l'industrie (Figure I.3). Toutes les filières continuent de progresser de façon remarquablement continue depuis trente ans. Il n'y a pas eu de grandes ruptures dans cette progression [5].

### **I.2.2.1 – Cellule de Premier génération :**

La filière silicium représente actuellement 99% du marché des modules photovoltaïques. Il est l'un des éléments les plus abondants sur Terre, parfaitement stable et non toxique. On trouve plusieurs technologies pour le photovoltaïque silicium détaillées ci-après; d'une part les cellules à base de silicium massif (monocristallin, polycristallin, rubans) dites de première génération, et qui constituent à l'heure actuelle l'essentiel des modules photovoltaïques commercialisés [6].

#### **I.2.2.1.1 - Silicium monocristallin :**

Le silicium cristallin est actuellement l'option la plus populaire pour les cellules commerciales, bien que beaucoup d'autres matériaux soient disponibles. Le terme « cristallin » implique que tous les atomes dans le matériau PV actif font partie d'une structure cristalline simple où il n'y a aucune perturbation dans les arrangements ordonnés des atomes [6].

#### **I.2.2.1.2 - Silicium poly cristallin :**

Il est composé de petits grains de silicium cristallin. Les cellules à base de silicium poly cristallin sont moins efficaces que les cellules à base de silicium monocristallin. Les joints de grains dans le silicium poly cristallin gênent l'écoulement des électrons et réduisent le rendement de puissance de la cellule. L'efficacité de conversion PV pour une cellule à base de silicium poly cristallin modèle commercial s'étend entre 10 et 14% [6].

#### **I.2.2.1.3 – Silicium en ruban :**

Les techniques de production de silicium en rubans autosupportés ont été très séduisantes sur le plan technologique. Plusieurs procédés ont été développés. Ces rubans ont connu de nombreux développements au niveau de la recherche et, pour certains d'entre eux, jusqu'à la conception de chaînes de production préindustrielles. La plus connue est basée sur l'effet de la capillarité entre deux lèvres de carbone [6].

### **I.2.2.2 – Cellule de Deuxième génération :**

#### **I.2.2.2.1- Silicium nanocristallin et amorphe :**

Les cellules à base de silicium amorphe sont basées sur l'empilement de base constitué par une couche de type p, une couche non dopée dite intrinsèque et notée i, et une couche de type n.

Ces structures pin sont déposées directement sur le support à basse température (200 °C ou moins) à partir de la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (appelée PE-CVD pour plasma enhanced-CVD), par décomposition du gaz silane ( $\text{SiH}_4$ ). Il s'agit de technologies largement similaires à celles utilisées dans le domaine des écrans plats. Les cellules solaires au silicium amorphe, à l'origine cantonnées dans des marchés de niches (exemple : calculettes) ont élargi leur champ d'application dans le domaine des modules souples que l'on peut déployer sur les grandes toitures, fabriqués par les technologies en rouleau (roll to roll) sur des supports plastiques ou métalliques, et dans celui des supports verre de grande surface pouvant aller jusqu'à près de 5,7 m<sup>2</sup> d'un seul tenant.

#### **I.2.2.2.2 - Cellules à base de tellure de cadmium CdTe :**

Les cellules à base de CdTe sont également basées sur la formation de jonction p-n mais cette fois-ci par la mise en contact de deux matériaux différents, on parle alors d'hétérojonction. La couche n est un semi-conducteur de grande bande interdite (le CdS avec l'énergie du gap  $E_g$  2,4 eV), qui laisse passer la lumière. On parle alors de couche fenêtre. Les photons sont ensuite absorbés dans la couche de CdTe de type p, appelée absorbeur. La valeur 1,45 eV de la bande d'énergie interdite du CdTe est idéalement adaptée au spectre solaire. En outre, son très grand coefficient d'absorption fait que la quasi-totalité du spectre est absorbée sur une profondeur de 2  $\mu\text{m}$  autorisant ainsi l'utilisation de matériaux relativement impurs, dont la longueur de diffusion des porteurs minoritaires ne dépasse pas quelques  $\mu\text{m}$ .

#### **I.2.2.2.3 - Matériaux à base de sélénure de cuivre indium gallium :**

La fabrication des couches de CIS est plus complexe que celles du CdTe du fait de leur caractère ternaire, voire quaternaire (avec le gallium, CIGS), ce qui a nécessité une mise au point plus longue. La contrepartie positive de cette complexité est une grande flexibilité

concernant l'optimisation des propriétés. On peut ainsi fixer de façon très modulable, non seulement le gap mais également les autres propriétés (affinité électronique, travail de sortie), en substituant partiellement l'indium avec du gallium, de l'aluminium ou le sélénium par du soufre. L'absorbeur est le CIGS et les couches fenêtres et d'OCT sont constituées de sulfure de cadmium, zinc ou indium (en substitution potentielle du cadmium) et d'oxyde de zinc, dopé aluminium, tandis que le contact arrière est constitué par une couche de molybdène.

### **I.2.2.3 – Cellule de Troisième génération :**

La disponibilité des matériaux peut être un autre facteur limitant, l'un des inconvénients majeurs des cellules CIGS (pour les éléments chimiques cuivre, indium, gallium et sélénium), provient du fait que le sélénium, l'indium et le gallium sont des matériaux dont les ressources sont limitées. Cela entraîne évidemment des coûts de fabrication plus importants car ces matériaux étant rares, ils sont chers. Ceci a par conséquent conduit à l'émergence d'une troisième génération de cellules solaires, encore au stade de développement mais aux perspectives prometteuses pour l'avenir proche.

#### **I.2.2.3.1 – Les cellules multifonctions :**

Utilisant actuellement majoritairement des alliages dérivés de l'arséniure de gallium GaAs (dits III-V).

- une première jonction à grande bande interdite permet de convertir efficacement les photons UV en minimisant les pertes par thermalisation.
- une seconde jonction située immédiatement derrière possède un gap plus petit et convertit alors de façon optimale les photons visibles qui traversent la première jonction.
- une troisième jonction à petit gap convertit les photons infrarouges.

#### **I.2.2.3.2 - Les cellules nanocristallines à colorant ou cellules de Grätzel :**

Pour les cellules à colorants, il s'agit d'une matrice poreuse inorganique, fonctionnalisée par le greffage de colorants photoactifs à l'échelle de la monocouche moléculaire et imprégnée par un électrolyte liquide contenant un couple oxydoréducteur permettant de communiquer « électriquement » avec la molécule de colorant.

Le système de référence est constitué d'une couche d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) frittée dont les particules sont de taille nanométrique, une molécule de colorant à base de ruthénium et un électrolyte non aqueux (acétonitrile) contenant le couple redox iode-iodure.

#### **I.2.2.3.3 - Cellules organiques :**

Une des filières émergentes est celle des cellules tout organique. Dans ce cas, on se sert de la propriété semi-conductrice de certains polymères, permettant ainsi de créer des jonctions analogues aux jonctions p-n, et donc d'en faire des cellules solaires. Le saut a été franchi avec l'idée de mélanger intimement deux matériaux organiques permettant ainsi aux excitons (paires électron-trou créées lors de l'excitation lumineuse) d'être plus facilement séparés aux nombreuses interfaces. Le concept de cellules organique à jonction interpénétrée était né (BulkHeterojunction). Le système de base est celui où le donneur est constitué par des molécules de fullerène fonctionnalisées et l'accepteur est un polymère dérivé du poly thiophène [7].

#### **I.2.3 - Perspectives de l'énergie photovoltaïque dans le monde :**

Cette première décennie du millénaire a fait prendre conscience à toute l'humanité la place stratégique de l'énergie dans tous ses aspects. Désormais chacun sait que les gisements en pétrole, gaz et uranium seront épuisés dans quelques décennies, que les effets secondaires de l'énergie produite à partir de ces sources sont néfastes et que l'énergie solaire électrique est une alternative incontournable et surtout avantageuse. Les réalisations prolifèrent, les records de puissances se succèdent et des projets élaborés dans des contextes de stratégies nationales, régionales et globales sont annoncés. Il y a quelques années, on restait ébahi devant les réalisations de centrales à plusieurs milliers de modules et occupant des hectares de surface. Elles sont maintenant 10 fois plus grandes et elles le seront bientôt 100 fois plus.

Il y a quelques années le marché photovoltaïque vivait en partie des déchets de la microélectronique, il est aujourd'hui en plein essor, sa consommation en silicium dépasse celle de la microélectronique. Les rendements augmentent, les prix au kWh baissent; les technologies diverses semblent mouler avec le futur.

Le problème de continuité de fonctionnement et de stockage semble résolu. Des projets à plusieurs centaines de MW sont annoncés ; ils sont équivalents en puissance aux centrales électriques conventionnelles. Quand aux projets développés dans des stratégies globales de coopération, nous citons pour exemple le projet TREC (Trans Mediterranean Renewable Energy Cooperation) [8].

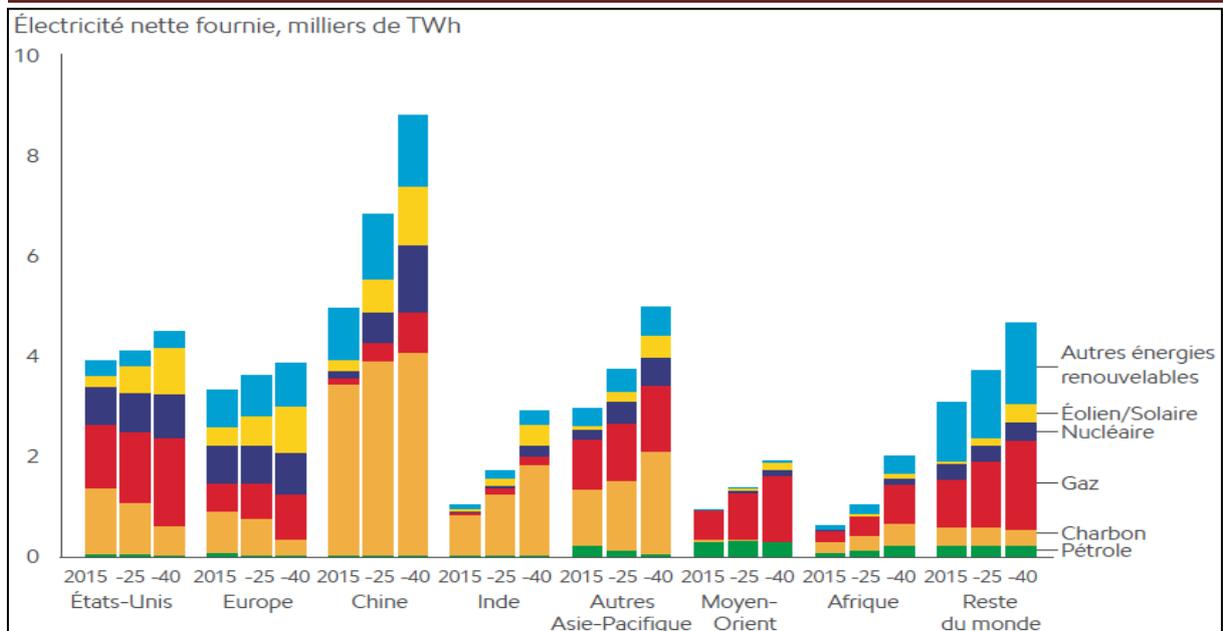


Figure. I.4 Evolution de la production de l'Electricité dans le monde 2015-2040 [9]

### I.3 - Encapsulation des modules photovoltaïques :

#### I.3.1 - Intérêts de l'encapsulation des modules photovoltaïques :

Dans la fabrication d'un module photovoltaïque, l'encapsulation a pour but de regrouper les cellules en série ou en parallèle afin de permettre leur utilisation à des tensions et des courants pratiques tout en assurant leur isolation électrique et leur protection contre les facteurs extérieurs. Cette protection doit permettre une durée de vie des modules photovoltaïques supérieure ou égale à 20 ans. Les propriétés des systèmes d'encapsulations doivent être en accord avec les conditions d'utilisation des cellules (liste non-exhaustive) ; ces propriétés requises ont été bien résumées dans un article [9].

- Propriétés barrières à  $O_2$  et  $H_2O$  : pour que les propriétés barrières de l'encapsulant permettent une augmentation significative de la durée de vie, les valeurs d'OTR (*Oxygen Transmission Rate*) et de WVTR (*Water Vapor Transmission Rate*) devraient être respectivement de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$  et  $10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1}$  [10].
- Transparence : cela semble évident mais le revêtement doit permettre la transmission d'un maximum de lumière solaire dans la gamme d'absorption utile de la cellule. Il est communément admis que la transmission de lumière doit être supérieure à 90 % dans la gamme 400-1100 nm.

- Résistance environnementale : le revêtement doit pouvoir supporter l'effet de la température (dilatation, oxydation, fusion...) et l'exposition au rayonnement solaire (dégradation photochimique) et ceci en présence d'oxygène atmosphérique.
- Flexibilité, légèreté et faible coût : Ces caractéristiques sont les points forts des cellules photovoltaïques organiques. La perte de l'une de ces propriétés limiterait fortement l'attrait pour cette technologie. Le revêtement doit également résister à des flexions répétées (cellule enroulée pour le transport par exemple...).

### I.3.2 - Systèmes d'encapsulations :

Les encapsulants pour la majorité des panneaux, quelque soit sa génération, sont des polymères élastomères. L'encapsulant le plus utilisé dans les panneaux photovoltaïques au silicium est à base de copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA).

C'est à la fin des années 70 et au début des années 80, que les laboratoires « Jet Propulsion Laboratories » et « Springborn Laboratories, Inc. », ont développé la formulation du copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) réticulé pour l'utiliser en tant qu'encapsulant pour les cellules solaires au silicium. Ce copolymère, utilisé depuis 1981, est désormais à la base de la majorité des encapsulants des panneaux photovoltaïques commercialisés. Ce copolymère répond aux attentes requises d'un encapsulant, mais quelques inconvénients sont apparus lors d'une utilisation à long terme [11].

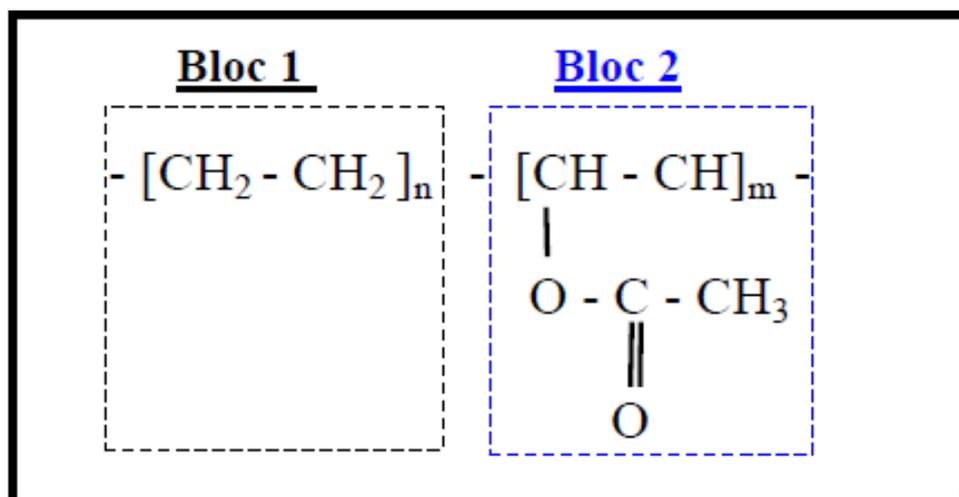


Figure. I.5 Ethylène-acétate de vinyle (EVA) [15]

Il est admis que la structure chimique de l'EVA présente une structure à deux blocs :

- Un bloc semi cristallin constitué seulement du polyéthylène (bloc 1) ayant une densité de 0,92g/cm<sup>3</sup>.
- Un bloc amorphe constitué du Polyvinyle Acétate (bloc 2) ayant une densité de 1,19 g/cm<sup>3</sup>.

Pour un taux d'acétate de vinyle jusqu'à 40%, la composition chimique du bloc 2 est de 70 % en Acétate de Vinyle et 30% en Ethylène [15].

**Tableau I.1** Propriétés de l'encapsulant EVA [31]

Propriétés des encapsulant	EVA
Teneur en eau (%)	0.05
Taux de pénétration de l'eau (g/jour.m <sup>2</sup> )	26.1
Transmission optique(%)	≥ 85 %
Index jaune (%)	0.8~4.2
Indice de réfraction	1,48~1,49
Température de transition vitreuse Tg (°C)	-40~-34

### **I.3.2.1 - Avantages de l'Encapsulant EVA :**

Chaque composante du copolymère - le polyéthylène et le poly acétate de vinyle - apportent des propriétés complémentaires. Le premier est un polymère très simple et très peu coûteux, mais à la tenue mécanique médiocre et est opaque du fait de sa nature semi cristalline. En revanche, le poly acétate de vinyle est amorphe et transparent. Néanmoins, sa température de transition vitreuse de - 35°C étant dans la gamme de température d'utilisation d'un panneau solaire, il est trop fragile pour être employé seul. L'addition d'une petite quantité d'acétate de vinyle dans le polyéthylène a conduit à un copolymère semi cristallin transparent de faible température de transition vitreuse. De plus, la synthèse de ce copolymère présente l'avantage d'être simple et nécessitant peu d'étapes [11].

### I.3.2.2 – Inconvénients de l'Encapsulant EVA :

Malgré les avantages que possède le copolymère EVA comme encapsulant des panneaux photovoltaïques, ce matériau se dégrade à long terme du fait de facteurs extérieurs tels que les rayonnements UV et les températures élevées. En effet, l'encapsulant initialement transparent devient de couleur jaune avec le temps. Cette coloration a fait l'objet de nombreuses discussions quant à la fiabilité de l'encapsulant EVA, car cette coloration est à l'origine de la perte de puissance des panneaux photovoltaïques. De plus, cet encapsulant est synthétisé à partir de produits issus du pétrole, ce qui pourrait conduire à des problèmes de disponibilité et de coût à long terme du fait de l'épuisement progressif des ressources fossiles [11].

### I.3.3 – Autres types d'Encapsulant :

Afin de pallier à la diminution de rendement liée aux détériorations de l'encapsulant, des alternatives ont été étudiées en modifiant leur nature dans le cadre du développement des cellules organiques [11].

#### I.3.3.1 – Encapsulant à base de poly siloxanes:

Dans les années 1960 et 1970, lors des premiers développements des panneaux photovoltaïques pour les applications spatiales, un encapsulant à base de poly diméthylsiloxane (PDMS) était utilisé du fait de ses stabilités thermique et photochimique (Figure I.6). Les poly siloxanes ou silicones possèdent de nombreux avantages tels que de bonnes propriétés diélectriques et adhésives, un procédé de fabrication contrôlé (réticulation), un haut degré de pureté, l'absence de contraintes internes, une bonne stabilité thermique, photochimique et à l'ozone. De plus, ce sont des polymères non toxiques [12].

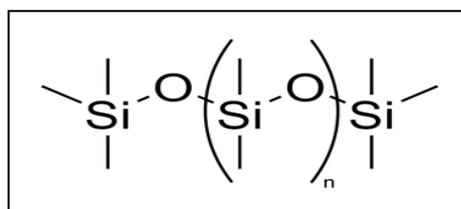


Figure. I.6 Polydiméthylsiloxane (PDMS)

**I.3.3.2 – Encapsulant organiques :**

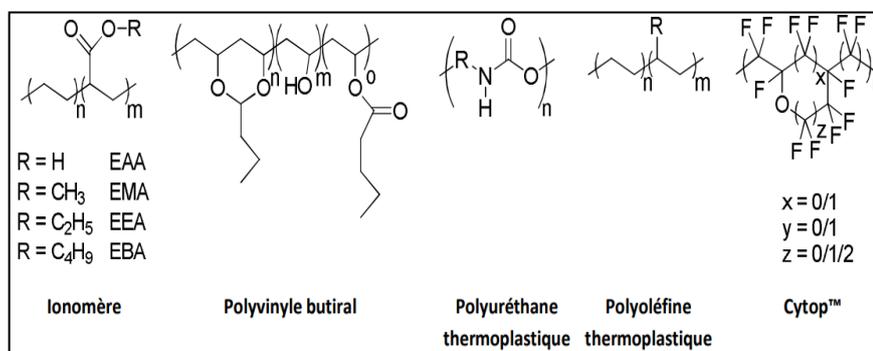
Du fait des prix élevé des polysiloxanes, de nouveaux encapsulant tels que les ionomères, le polyvinyle de butyral (PVB), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les polyoléfines thermoplastiques (TPO) et des polymères perfluorés (Cytop™) ont émergé [12].

Des copolymères à base d'éthylène et d'acides acryliques ou d'acrylates (ionomères) sont à priori des alternatives intéressantes au copolymère EVA, car ils possèdent des propriétés mécaniques, optiques, chimiques et thermiques similaires voire meilleures. Ces copolymères très ductiles et flexibles ne forment pas d'acide acétique pendant leur vieillissement, contrairement à l'EVA, et par conséquent ils ont une stabilité légèrement supérieure [12].

Par ailleurs, le polyvinyle butyral est transparent, adhère facilement au verre, aux cellules et à différents plastiques. Il résiste en outre aux UV et aux conditions climatiques. Néanmoins, le PVB se décolle au cours du temps et est le polymère le plus fragile parmi ceux cités dans ce paragraphe [12].

Les polyuréthanes thermoplastiques sont plus flexibles, plus adhérents et moins sujet au brunissement que le copolymère EVA. Néanmoins, ils s'hydrolysent plus facilement.

Un dernier encapsulant organique est à base de polymère perfluoré cyclique (Cytop™). Ce polymère est transparent, amorphe et possède de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Ce type d'encapsulant est adéquat pour être utilisé comme film barrière pour les cellules flexibles et imprimables, cependant il reste onéreux [12].



**Figure. I.7** Encapsulant organique

### I.3.3.3 – Encapsulant inorganiques:

Il existe également quelques encapsulant inorganiques. Ainsi, la transparence, la stabilité thermique, la flexibilité, la faible température de transition vitreuse, le caractère hydrophobe et d'isolant électrique sont les propriétés que possèdent les films fins de silicium et qui font de ces derniers un bon encapsulant inorganique. Les films fins à base de nitrure de silicium ou d'oxyde d'aluminium sont également classés parmi les encapsulant inorganiques [13].

### I.3.3.4 - Encapsulant Hybride :

Des matériaux hybrides organique-inorganique ont été développés comme encapsulant. Les films ORMOCERS® (**organically modified ceramics**) et les films fins aérogels ORMOSIL (**organically modified silicates**) conçus par l'Institut Fraunhofer de Würzburg (Allemagne) constituent les exemples les plus performants. Les premiers sont des céramiques modifiées par des composés organiques. La combinaison d'un réseau organique et d'un réseau inorganique permet aux films ORMOCERS® d'avoir une bonne résistance chimique. Ces films sont transparents et ont des propriétés barrières à l'oxygène et à la vapeur d'eau suffisantes pour être utilisés comme encapsulant dans des panneaux photovoltaïques. Les films fins ORMOSIL sont constitués de silice modifiée avec des composés organiques. Ils sont transparents, flexibles, super hydrophobes et ils possèdent de bonnes stabilités thermique, mécanique et chimique. Malgré leurs nombreux avantages, le coût de fabrication de ces deux types de film est élevé [13].

#### I.4 - Les polymères en face avant et arrière dans un module PV :

Les dispositifs actuels utilisent souvent le verre comme support transparent que l'on souhaiterait remplacer à terme par des supports en plastique qui offrent les avantages tels que la flexibilité et la légèreté. En revanche, le substrat plastique doit présenter des propriétés proches de celles du verre telles que barrière, transparence, propreté et planéité de surface, stabilité thermique et dimensionnelle. A ce jour, aucun polymère ne peut offrir cet ensemble de propriétés indispensables pour l'application électronique organique et plus particulièrement pour les applications en OPV et OLED [14].

La température de transition vitreuse  $T_g$  joue un rôle particulièrement important. Les candidats sont potentiellement nombreux et peuvent être classés en polymères semi-cristallins et amorphes. A ce jour, le PET et PEN (Melinex® et Teonex® de Dupont-Teijin) sont parmi les semi-cristallins les plus utilisés. Et comme polymères amorphes, citons:

**Tableau. I.2** polymères amorphes les plus utilisés [14]

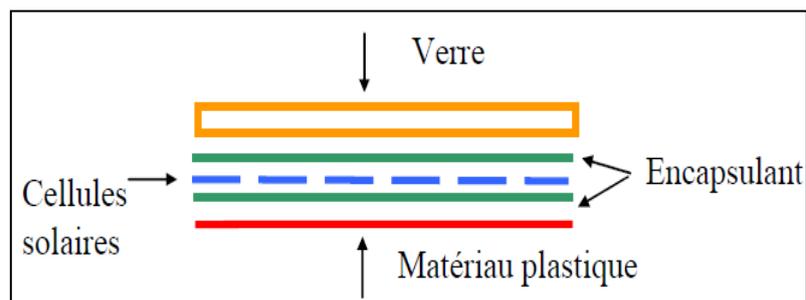
Polymère	Polycarbonate	Polyethersulfone	Polyarylate	Polyimides	COC (polyoléfines cycliques)
Température De transition vitreuse ( $T_g$ °C)	150	220	215	> 270	340

## I.5 - Technologie d'encapsulation des modules photovoltaïques:

Plusieurs procédés technologiques d'encapsulation de modules PV à base de cellules solaires à Base de différents matériaux ont été utilisés durant la dernière décennie.

### I.5.1 - Technologie mono-verre :

L'encapsulation avec face avant en verre est reconnue comme la plus sûre. La figure I.8 illustre ce type de technologie d'encapsulation. Le verre utilisé ayant la face avant texturisée (structure pyramidale) pour augmenter la collecte du rayonnement diffus et la collecte aux grands angles d'incidence. La face arrière du verre ayant une structure granulée permettant une meilleure adhésion de l'encapsulant lors du traitement thermique. Les matériaux encapsulant comme L'Ethylène Vinyle Acétate (EVA) et le Poly Vinyle Butyrale (PVB) sont actuellement les plus utilisés dans l'industrie des modules PV et ce pour des raisons technico-économiques [15].



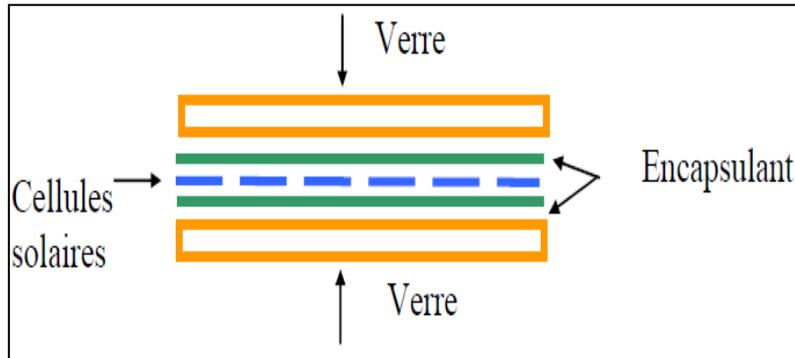
**Figure. I.8** Schéma d'un module PV en technologie Mono verre [15]

### I.5.2 - Technologie bi-verre :

La face avant et arrière du module est en verre dont la figure I.9 illustre ce type de technologie d'encapsulation. Le procédé bi verre conduit à un produit rigide et compact dont les inconvénients rencontrés sont :

- Le poids élevé se traduisant sur le terrain lors des installations par des contraintes de manipulation et des coûts de transport additionnels.
- Le coefficient de température entre les deux plaques de verre se traduisant par des craquages spontanés et donc des frais additionnels de remplacement des modules brisés.

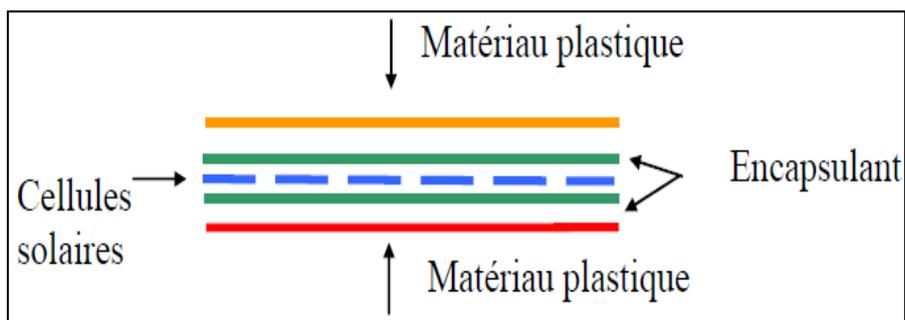
- Température nominale de fonctionnement des cellules élevée. Un phénomène de serre force les cellules à travailler à température élevée ce qui fait baisser le rendement du module.
- Coût du verre ainsi que les coûts de manipulation et de fabrication [15].



**Figure. I.9** Schéma d'un module PV en technologie Bi verre [15]

### I.5.3 - Technologie "tout en plastique" :

Ce type d'encapsulation est utilisé que pour des applications spécifiques liées au poids du module PV. Ce procédé était peu utilisé par le passé à cause des problèmes de la dégradation du matériau plastique en face avant sous l'effet du rayonnement solaire et principalement la composante UV. Actuellement beaucoup d'améliorations ont été apportées aux matériaux polymériques pour le recouvrement de la face avant du module la figure I.10 illustre ce type de technologie d'encapsulation [15].



**Figure. I.10** Schéma d'un module PV en technologie tout en plastique [15]

## **I.6 - Normes et spécifications pour modules photovoltaïques :**

La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de la CEI"). Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations [16].

### **I.6.1 - Références normatives :**

Les normes sont des publications qui définissent les pratiques, les exigences techniques et la terminologie adoptée pour des produits, des services et des systèmes. Elles permettent d'améliorer la qualité, la sécurité et l'efficacité des méthodes et des produits. Les normes prennent une importance grandissante dans le domaine du photovoltaïque (PV) dû à la croissance rapide de la production. La norme internationale CEI 61215 décrit les exigences sur la qualification de la conception et l'homologation de modules PV au silicium cristallin pour application terrestre et pour une utilisation de longue durée dans les climats modérés d'air libre, définis dans la CEI 721-2-1 [17].

**Tableau I.3** Procédure d'homologation normative d'un module PV au Silicium cristallin  
(CEI61215) [17]

Référence	Description
IEC 904-1	Mesure des caractéristiques I-V
IEC 904-3	Principes de mesure
IEC 891	Procédures pour les corrections
IEC 1215-10.1	Inspection visuelle
IEC 1215-10.2	Performance aux conditions standards
IEC 1215-10.3	Test d'isolation
IEC 1215-10.6	Performance aux conditions NOCT
IEC 1215-10.7	Performance sous faible éclaircissement
IEC 1215-10.8	Essai d'exposition en site naturel
IEC 1215-10.9	Essai de tenue à l'échauffement local
IEC 1215-10.10	Essai UV
IEC 1215-10.11	Essai de cycles thermiques
IEC 1215-10.12	Essai humidité - gel
IEC 1215-10.13	Essai continu de chaleur humide
IEC 1215-10.14	Essai de robustesse des sorties
IEC 1215-10.15	Essai de vrillage
IEC 1215-10.16	Essai de charge mécanique
IEC 1215-10.17	Essai de grêle

### I.6.2 - Test STC:

STC est synonyme de conditions d'essai standard et est la principale condition d'essai de performance de sortie de panneau solaire utilisée par la plupart des fabricants et des organismes d'essai.

Les performances électriques des modules PV en silicium cristallin et en couche mince sont généralement mesurées dans des conditions d'essai standard (STC), ce qui garantit une comparaison et une évaluation relativement indépendantes des différents modules PV solaires.

STC est une norme industrielle qui indique la performance des modules PV et spécifie une température de cellule de 25 ° C et un éclaircissement de 1000 W / m<sup>2</sup> avec un spectre de masse d'air de 1,5 (AM1,5) [18].

*Chapitre II :*  
*Dopage des polymères par des*  
*nanomatériaux*

## Chapitre II : Dopage des polymères par des nanomatériaux

---

### II.1 - Introduction:

En pratique, la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale. Différentes pertes viennent influencer le rendement d'une cellule. Elles sont dans la plupart des cas dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée. Le rendement d'un module photovoltaïque est un peu plus faible que celui des cellules qui le constituent, à cause des pertes qui se produisent à la suite de l'interconnexion et de l'encapsulation de ces cellules dans le module. Dans ce chapitre, nous donnons les modèles fondamentaux des différentes pertes dans un module photovoltaïque à base de silicium monocristallin, afin de simuler leur influence sur le rendement.

### II.2 - Différents types de pertes dans un panneau solaire:

- Pertes par ombrage: l'environnement d'un module solaire peut inclure des arbres, montagnes, murs, bâtiments, etc. Il peut provoquer des ombrages sur le module ce qui affecte directement l'énergie solaire.
- Pertes par 'poussière ou saletés': Leur dépôt occasionne une réduction du courant et de la tension produite par le générateur photovoltaïque (~3-6%).
- Pertes par dispersion de puissance nominale: les panneaux solaires issus du processus de fabrication industrielle ne sont pas tous identiques. Les fabricants garantissent des déviations inférieures de 3% à 10% autour de la puissance nominale.
- Pertes de connexion entre modules de puissance légèrement différentes occasionne un fonctionnement à puissance légèrement réduite. Elles augmentent avec le nombre de modules en série et en parallèle (~3%).
- Pertes angulaires ou spectrales: Les panneaux photovoltaïques sont spectralement sélectifs, la variation du spectre solaire affecte le courant généré par ceux-ci. Les pertes angulaires augmentent avec l'angle d'incidence des rayons et le degré de saleté de la surface.
- Pertes par chutes ohmiques: Les chutes ohmiques se caractérisent par les chutes de tensions dues au passage du courant dans un conducteur de matériau et de section

donnés. Ces pertes peuvent être minimisées avec un dimensionnement correct de ces paramètres.

- Pertes par température : En général, les modules perdent 0.4% par degré supérieure à sa température standard (25°C en conditions standard de mesures STC). La température d'opération des modules dépend de l'irradiation incidente, la température ambiante et la vitesse du vent (5% à 14%).
- Pertes par rendement DC/AC de l'onduleur peut se caractériser par une courbe de rendement en fonction de la puissance d'opération (~6%).
- Pertes par suivi du point de puissance maximum: L'onduleur dispose d'un dispositif électronique qui calcule en temps réel le point de fonctionnement de puissance maximum (3%) [19].
- Les photons du spectre solaire ne sont pas tous utilisables pour la conversion PV. Dans le cas des cellules solaires au silicium le bilan énergétique est répartie comme suit :

✓  $1.1 < \lambda(\mu\text{m}) < 3.5$      $\Rightarrow$     20% n'est pas absorbée

✓  $0.3 < \lambda(\mu\text{m}) < 1.1$      $\Rightarrow$      $\left\{ \begin{array}{l} 32\% : \text{perte par thermalisation} \\ 48\% : \text{convertie en énergie électrique} \end{array} \right.$

### II.3 - Définition de la couche LDS (Luminescent Down Shifting) :

Historiquement les efforts pour améliorer les rendements des cellules solaires se sont plutôt concentrés sur les performances du matériau semi-conducteur et des contacts pour former les cellules. La voie qui consiste à modifier le spectre solaire par des processus de conversion de longueur d'onde n'est développée que depuis une dizaine d'années.

Une couche de down-conversion (LDS) placée sur la face avant d'une cellule solaire en silicium a le potentiel de générer plus d'un photon de basse énergie pour chaque photon incident de haute énergie.

La conversion de longueur d'onde a pour but d'adapter le spectre solaire incident sur la cellule à la bande interdite du semi-conducteur pour augmenter le rendement des cellules en rassemblant un maximum de photons dans la zone de grande efficacité quantique de la cellule photovoltaïque. Dans ce but les pistes envisagées sont les nano cristaux, les quantum dots ou les terres rares [20].

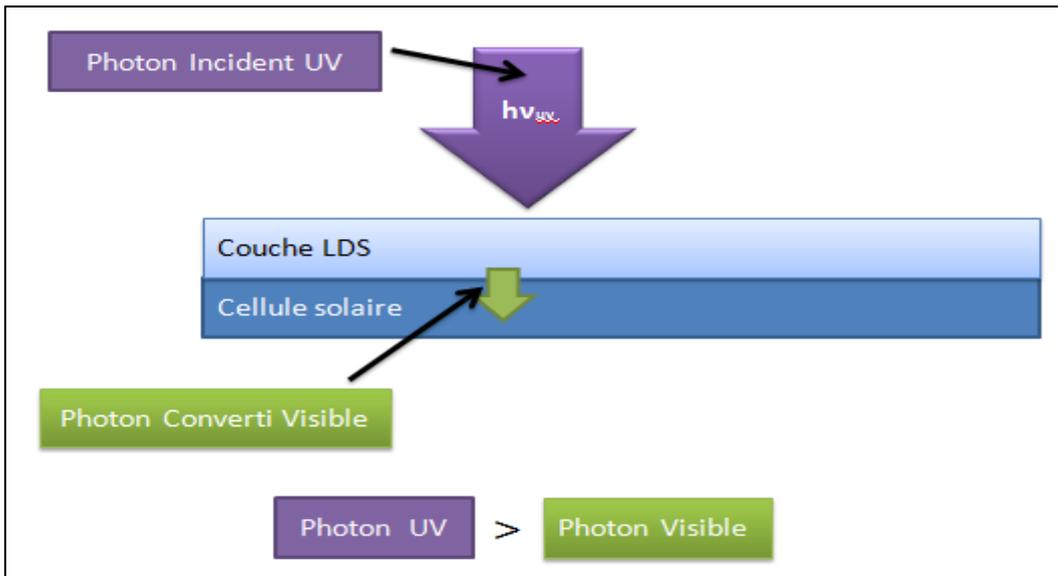


Figure. II.1 Mécanismes de conversion de longueur d'onde (L.D.S)

### II.3.1 - La photoluminescence:

La photoluminescence, est un phénomène physique par lequel le milieu absorbe des photons avec des énergies  $E_{ph1}$ , pour en réémettre d'autres à des énergies différentes  $E_{ph2}$ . C'est un processus d'émission spontanée de la lumière telle que  $E_{ph1} > E_{ph2}$ . Elle se manifeste par deux voies :

- ✓ Phosphorescence restitution lent de la lumière absorbée.
- ✓ Fluorescence émission de lumière de manière rapide.

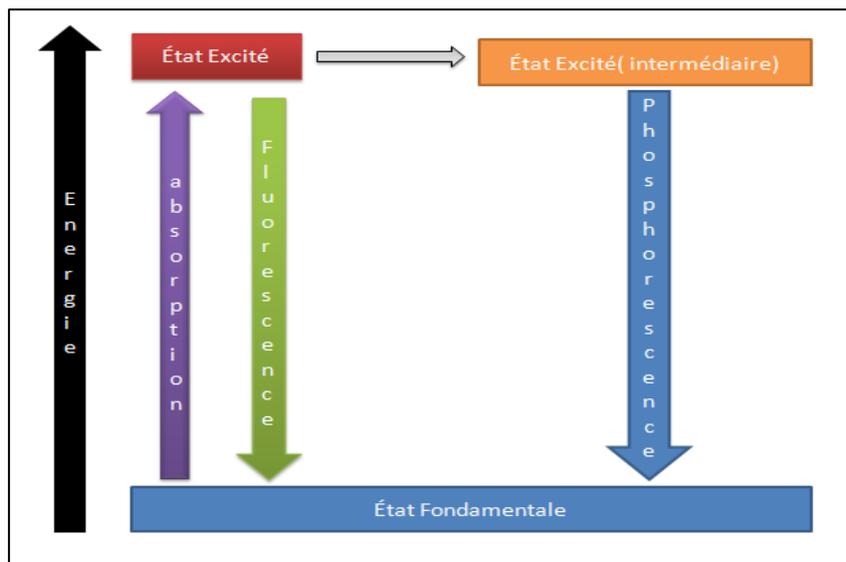


Figure. II.2 Diagramme de Perrin-Jablonski montrant la fluorescence et phosphorescence.

## II.4 - Les grandeurs caractérisant le mécanisme LDS:

Une molécule fluorescente se caractérise par les paramètres suivants :

- Coefficient d'extinction ou absorbance spécifique  $\epsilon$ .
- Densité Optique OD.
- Temps de vie de Fluorescence  $\tau$ .
- Rendement Quantique de Fluorescence LQE.
- Efficacité optique.
- Rendement quantique de photoluminescence de la couche LDS.
- Efficacité de la couche LDS.

### II.4.1 - Loi de Beer-Lambert:

La loi de Beer-Lambert, est une relation empirique reliant l'atténuation de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse et à l'épaisseur traversée.

$$A = OD = -\log_{10} T = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{II.1})$$

A: est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).

$\epsilon$  : est le coefficient d'extinction molaire, exprimée en  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

C: est la concentration molaire de la solution (en mol/l).

l: est la longueur du trajet optique dans la solution traversée.

T: est la transmittance de la solution (sans unité).

### II.4.2 - Coefficient d'extinction ou absorbance spécifique $\epsilon$ :

Ce paramètre détermine la probabilité d'absorption d'une molécule. sa valeur est considérée comme un critère de choix des colorants, plus  $\epsilon$  est grand plus la fluorescence est bonne. Sa valeur est comprise entre 5000 et 250 000  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [21].

### II.4.3 - Densité optique (OD):

La densité optique mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. Elle est équivalente à l'absorbance en spectrométrie, mais toujours mesurée dans le domaine visible, soit sur l'ensemble du spectre, soit d'une longueur d'onde donnée. Elle est plus souvent définie à partir de la transmittance.

### II.4.4 - Temps de vie de Fluorescence $\tau$ :

La durée de vie de l'état excité est la durée caractéristique pendant laquelle la molécule reste à l'état excité avant de retourner à son état fondamental. Cette grandeur est de l'ordre de la nano seconde. Plus cette molécule revient rapidement à son état fondamental, meilleur sera la sensibilité du colorant [21].

### II.4.5 - Rendement Quantique de Fluorescence LQE (Luminescent Quantum Efficiency):

Le rendement quantique de fluorescence (Luminescence Quantum Efficiency) LQE est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par les molécules (dopants). Il varie en fonction de l'environnement des molécules (concentrations et température), sa valeur peut aller de 0.05 à 1 [21].

### II.4.6 - Efficacité optique:

L'efficacité optique des couches tient compte de la partie réelle de l'indice de réfraction  $n$  et, par conséquent, la réflexion sur les interfaces et l'épaisseur de la couche LDS. Ce qui implique également les pertes latérales attendues et les pertes de la lumière émise en raison de l'émission isotrope du matériau luminescent dans toutes les directions. La fig. II.3 montre schématiquement les processus qui se produisent dans les couches LDS consistant en un matériau de matrice avec un matériau luminescent incorporé. La lumière incidente à chaque longueur d'onde est réfléchi à l'interface de couche air / LDS. La réflectance de la lumière

sous incidence normale peut être calculée en utilisant les équations de Fresnel

$$R = \left( \frac{n_{air} - n_M}{n_{air} + n_M} \right)^2 \quad (II.2)$$

Ici  $n_M$  est la partie réelle de l'indice de réfraction du matériau de la matrice de couche LDS

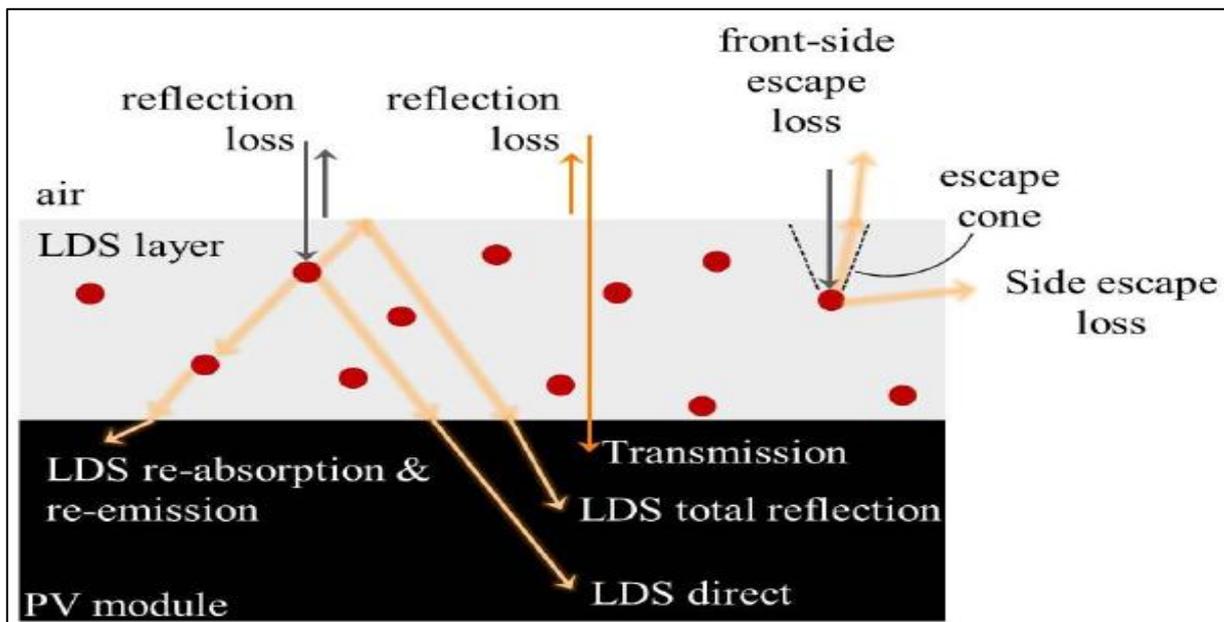
Les photons qui ont été absorbés et déplacés vers de plus grandes longueurs d'onde se propagent vers le module PV soit :

- (1) directement
- (2) via une réflexion interne totale à l'interface couche LDS / air
- (3) via réabsorption et réémission.

(4) Photons avec des énergies en dehors de la région d'absorption du matériau luminescent se propage directement au dispositif PV.

Cependant, ceci n'est vrai que s'il n'y a pas de diffusion de la lumière dans les couches. La lumière émise est isotrope en direction.

Par conséquent, une partie de la lumière émise s'échappera par le côté avant et latérale [23].



**Figure. II.3** procès optique des pertes pour une couche LDS sur un module PV [22]

#### II.4.7 - Rendement quantique de photoluminescence de la couche LDS (Photo Luminescent Quantum Yield):

Lorsqu'un matériau luminescent est incorporé dans une matrice polymère, l'environnement chimique autour des particules du matériau luminescent se change. L'agrégation peut également se produire dans le processus de préparation de la solution, de revêtement et de séchage des couches. Tous ces facteurs peuvent affecter les propriétés luminescentes et d'absorption du matériau luminescent, ainsi que PLQY. En outre, le chevauchement de réabsorption entre les spectres d'excitation et d'émission du matériau luminescent entraîne des pertes supplémentaires dans PLQY, car certains des photons émis sont de nouveau réabsorbés. Le PLQY des couches LDS est l'un des facteurs décisifs pour la performance des couches avec les cellules solaires. Par conséquent, la mesure directe de PLQY est cruciale pour toute autre analyse de l'efficacité et la performance globale des couches LDS [22].

$$\text{PLQY} = \frac{\int \text{photons émis } d\lambda}{\int \text{Photons absorbés } d\lambda} * 100\% \quad (\text{II.3})$$

#### II.4.8 - Efficacité de la couche LDS:

L'efficacité LDS est utilisée pour caractériser l'efficacité des couches LDS. Analytiquement, il est présenté comme Suit :

$$\eta_{\text{LDS}} = \text{Efficacité optique} * \text{PLQY}_{\text{couche}} \quad (\text{II.4})$$

Ici,  $\text{PLQY}_{\text{couche}}$  est le rendement quantique de photoluminescence des couches LDS. Qu'est le rapport entre les photons émis et absorbés. Notez que PLQY des couches LDS peut être différente de celle du matériau luminescent mesuré en solution ou en poudre. L'efficacité optique considère différents types de pertes optiques dans les couches LDS et les modules photovoltaïques en raison de l'ajout d'une couche LDS sur la cellule solaire [22].

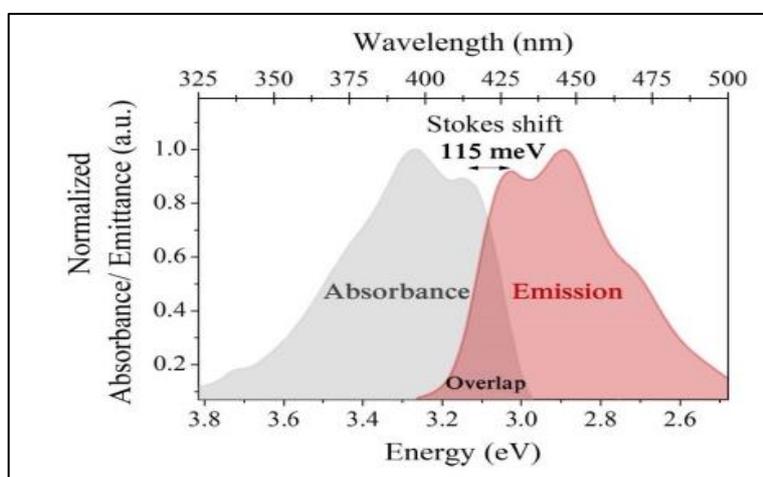
## II.5 - Les phénomènes affectent le mécanisme LDS:

### II.5.1 - L'effet Stokes :

La fig. II.4 montre un exemple de spectres d'absorption et d'émission d'une molécule luminescente, V570 de la série Lumogen F, il est évident à partir de la figure que l'émission se produit à des énergies inférieures à l'absorption.

Pour décrire un décalage spectral  $\Delta\lambda = \lambda_{Em} - \lambda_{Abs}$ , entre les maxima d'Absorption et maxima de fluorescence Un terme "décalage de Stokes" ou effet stokes est souvent utilisé.

L'effet Stokes est défini comme la différence, (en longueur d'onde ou en fréquence), entre la position du pic du spectre d'absorption et celle du pic du spectre d'émission [22].



**Figure. II.4** Spectres d'émission et d'absorption pour le colorant V570 Lumogen F [22]

### II.5.2 - Quenching:

En absence de couplage inter système et de conversion interne, le rendement quantique approche la valeur maximale de 1. Si l'on ajoute, dans la solution contenant le fluorochrome, des molécules qui vont entrer en collision avec les molécules fluorescentes ou des molécules capables de former avec elles des complexes qui n'émettent pas de radiation lumineuse, d'autres voies de désexcitation vont pouvoir se produire. Ces deux types de molécules vont jouer le rôle de quenchers de la molécule fluorescente :

Lors des collisions intermoléculaires, l'énergie électronique sera convertie en énergie cinétique et de vibrations, c'est le quenching dynamique.

Le quenching statique est observé lors de la formation de complexes non fluorescents. Dans les deux cas, la valeur du rendement quantique va décroître et la fluorescence sera faible, voire non détectable [22].

### II.6 - Différents matériaux dopants:

En général, il existe trois familles de matériaux fluorescents utilisés dans le dopage de la couche LDS : Les molécules organiques (colorants), Composés à base de terres rares et les nano-cristaux semi-conducteurs (quantum dots) [22].

#### II.6.1 - Les colorants organiques luminescents :

Ils appartiennent à une classe de composés organiques qui a des propriétés chimiques et des structures géométriques qui permettent l'absorption et l'émission efficaces de la lumière. Ils sont généralement des molécules complexes avec des anneaux de benzène, ils sont idéals pour l'application LDS. Ils nécessitent des propriétés photo physiques spécifiques y compris à la fois le rendement quantique de fluorescence élevée et un décalage Stokes élevée à l'état solide. Cependant, les premières études ont montré que le rendement quantique de fluorescence et le décalage de Stokes compromis l'un l'autre, c'est-à-dire l'augmentation de la valeur de l'un diminuera, la valeur de l'autre Par conséquent, bien qu'un grand nombre de colorants organiques a été essayé pour l'application LDS, peu d'entre eux se traduisent par l'amélioration des performances de la cellule solaire [23].

#### II.6.2 - Les ions de terre rare :

Ils présentent des valeurs élevées de PLQY, mais présentent des coefficients d'absorption extrêmement bas. Ce dernier peut être amélioré en augmentant la concentration de dopage et / ou l'épaisseur de l'échantillon. De plus, grâce à l'approche plus prometteuse de l'utilisation d'une structure d'antenne organique (ligand) avec un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé, qui absorbera la lumière et transférera l'énergie à l'ion de terre rare pour les émissions. Cependant, cette approche a généralement un coût en termes de PLQY global, en raison de pertes lors du transfert d'énergie du ligand vers l'ion de terre rare. Ces composés sont généralement appelés complexes organo lanthanides [21].

#### II.6.3 - Les QDs (Quantum Dots):

Ils sont des nano-cristaux semi-conducteurs avec des bandes d'absorption et d'émission réglables, selon leur taille. Ils présentent une large bande d'absorption (généralement plusieurs centaines de nanomètres), une forte intensité d'émission et une bonne photo stabilité. D'autre part, ils entraînent des pertes de réabsorption élevées en raison de leur large chevauchement des bandes d'absorption et d'émission, présentent relativement un grand PLQY et restent généralement coûteux [21].

## II.7 - Différentes techniques de synthèses et dopage des polymères :

### II.7.1 - Voie Sol-Gel :

La voie sol-gel est une méthode de synthèse mais également un procédé de dépôt en phase liquide. Depuis plusieurs années, la communauté scientifique travaillant sur la technique de dépôt par voie sol-gel est impliquée dans des problématiques de durabilité des matériaux.

Des travaux montrent les potentialités intéressantes de cette technique pour des applications différentes et font émerger des solutions prometteuses. Ce procédé de « chimie douce » permet d'élaborer des revêtements hybrides ou céramiques sous forme de couches minces [24].

#### II.7.1.1 – Principe:

La réaction sol-gel repose sur une succession de réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs, principalement des alcoxydes  $M(OR)_n$ , dans lesquels l'atome métallique M est lié à des groupements alcoxy OR où R est un groupement alkyle. Dans le cas de la silice, les réactions d'hydrolyse-condensation mettent en jeu des précurseurs d'alcoxysilanes de formule générale  $Si(OR)_4$  qui entraînent la formation d'espèces de plus en plus condensées et conduisent à des particules de silice colloïdales. Elles sont susceptibles de former des sols puis des gels d'où le nom de procédé « sol-gel » [25].

#### ❖ L'hydrolyse:

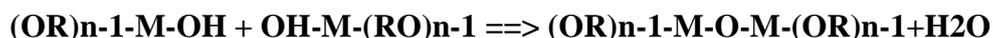
Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcoigel. Selon la réaction suivante :



#### ❖ Réaction de Condensation-Polymérisation :

Réaction formant un pont M-O-M permettant la croissance des chaînes.

Condensation des produits hydrolysés à partir deux groupements alcool avec formation d'eau. Ces ponts M-O-M sont les unités de base du polymère organique.



II.7.2 –Le Dip-Coating ou « Trempage-Tirage » :

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et ensuite à retirer à une vitesse de retrait prédéfinie sous des conditions de température et d'atmosphères contrôlées. L'épaisseur du film est principalement définie par la vitesse de remontée, la viscosité de la solution et la concentration en « sol ». En choisissant, une viscosité appropriée, il est possible d'obtenir des épaisseurs allant de quelques nanomètres à quelques microns [26].

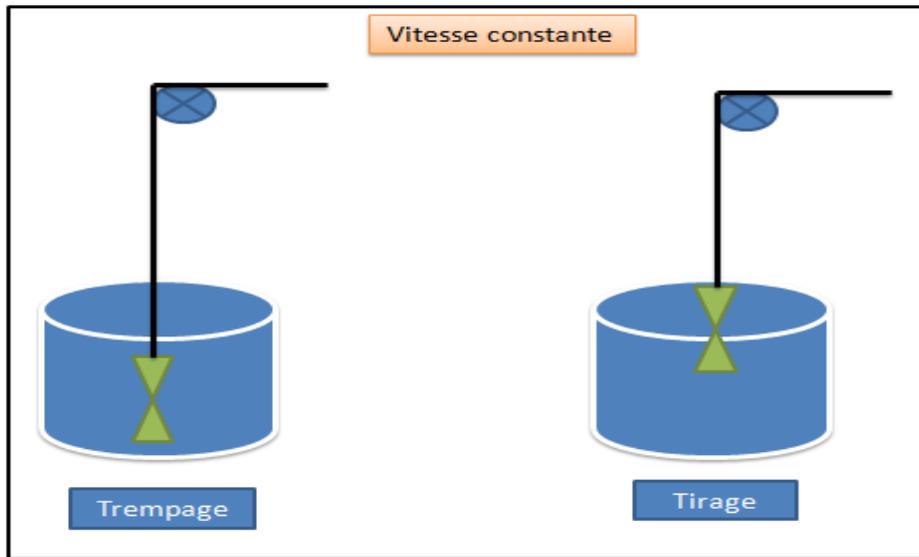


Figure. II.5 Schéma de Principe du dip-coating

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux. La fig. II.6 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés. Tant les démonstrations théoriques que la pratique industrielle a montré que plus la vitesse de retrait était rapide, plus l'épaisseur du revêtement est élevée. Le dip-coating peut tout aussi bien être utilisé pour des objets de petites tailles ou de tailles plus conséquentes [26].

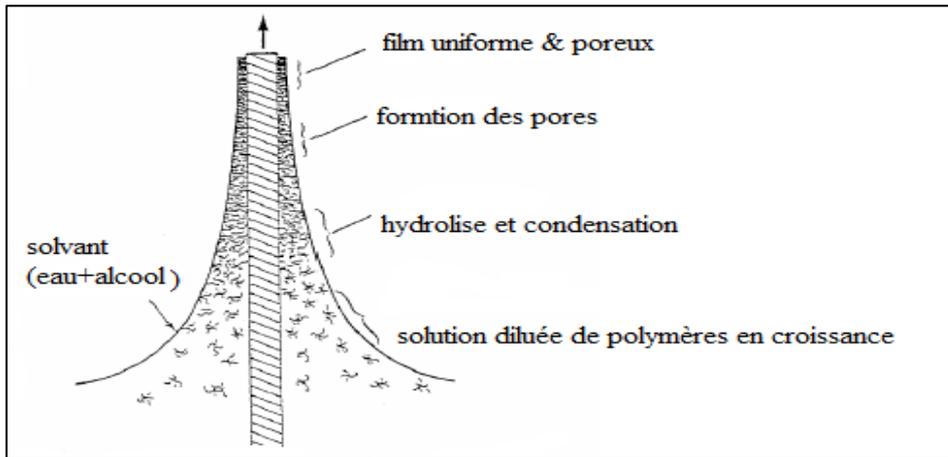


Figure. II.6 Schéma de la formation de la couche par la méthode du dip-coating [26]

### II.7.3 –Le Spin-Coating ou Tournette :

Une goutte de solution est déposée au centre d'un substrat fixé sur un support horizontal rotatif. La rotation étale la solution par centrifugation jusqu'à l'obtention d'un film uniforme. L'épaisseur du film est inversement proportionnelle à la vitesse de rotation mais dépend aussi de la viscosité de la solution et de la durée de rotation [27].

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la fig. II.7 :

1. Le dépôt de la solution
2. La phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme
4. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé

Le spin Coating est réservé pour des échantillons plans, ayant une symétrie de rotation et de taille relativement petite. Un désavantage majeur du spin Coating est le faible rendement du dépôt, typiquement, le spin Coating utilise de 2 à 5 % de la quantité déposée [27].

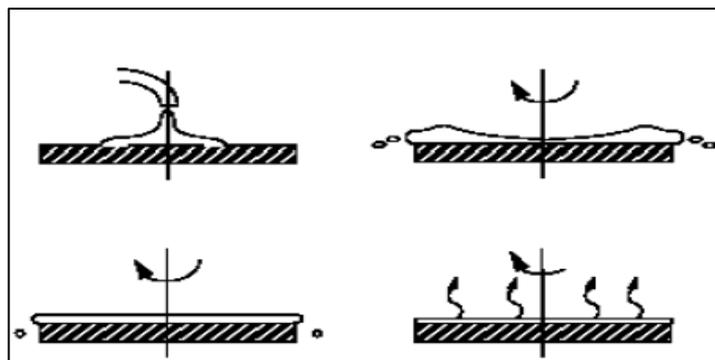
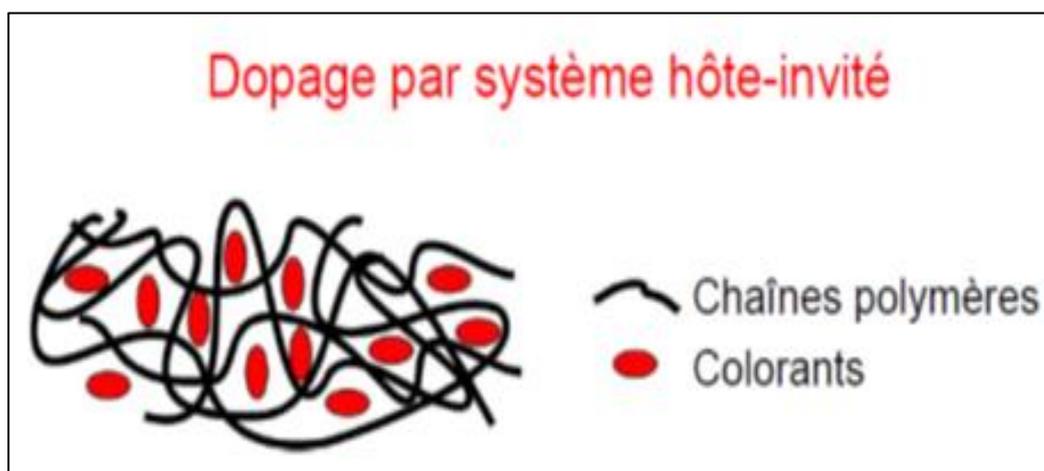


Figure. II.7 Dépôt de couches minces par Spin-Coating [27]

#### II.7.4 –System hôte-invité :

Les associations entre une molécule hôte et une molécule invitée sont généralement basées sur des interactions non covalentes multiples et simultanées entre plusieurs sites de ces molécules. Il est également possible que ces interactions soient en fait une combinaison d'interactions non covalentes telles que cation / anion, liaisons hydrogène ... Ainsi, dans le but d'obtenir et de favoriser la formation d'un complexe entre deux molécules, il est utile de multiplier les interactions entre les deux molécules. En effet les interactions non covalentes ont une énergie de liaison plus faible que les liaisons covalentes et une stabilisation du complexe passe donc par l'établissement d'un grand nombre d'interactions entre la molécule hôte et la molécule invitée. Ce principe de multi-sites est ainsi très courant dans le monde du vivant et assure l'efficacité et le bon déroulement de nombreux phénomènes biologiques telles que dans le système enzyme-substrat ou anticorps-antigène [28].



**Figure. II.8** Dopage par système hôte-invité [28]

*Chapitre III :*  
*Partie expérimentale*

# Chapitre III : Partie Expérimentale

## III.1 - Introduction :

Dans ce chapitre nous développerons deux parties, nous présenterons dans un premier temps les matériaux utilisés dans la réalisation des solutions organiques (Renfort) et le polymère thermoplastique (EVA) L'éthylène-acétate de vinyle (Matrice), dans un deuxième temps nous allons présenter les techniques expérimentales utilisés dans la caractérisation et ce sont exposés dans ce chapitre.

## III.2 - Matériaux utilisés :

### III.2.1 - Matrice :

Le polymère utilisé comme matrice est le polymère thermoplastique (EVA) L'éthylène-acétate de vinyle Dans ce présent travail, le matériau utilisé pour l'encapsulation des modules photovoltaïques. Il représente le matériau d'encapsulant le plus traité [29] :

**Tableau III.1** Propriétés de l'EVA [29]

Formule chimique	$(C_4H_6O_2-C_2H_4)_n$
Masse molaire	114.14 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	0.93g.cm <sup>-3</sup>



**Figure. III.1** Film EVA Encapsulant Cellule Solaire [32]

III.2.2 - Renforts (dopants) :

Les colorants Orange 240 (O), Gelb 083(G) de la série Lumogen-F de BASF (Allemagne) ont été étudiés dans ce travail comme colorants organiques fluorescents visibles. Ces colorants organiques sont disponibles dans le marché. Ils ont été choisis en fonction d'une série de propriétés souhaitables tant qu'une couche LDS. Plusieurs chercheurs ont également identifié le potentiel de ces colorants pour effectuer une couche LDS et il a été inclus un certain nombre d'expériences antérieures sur cette technique. Les colorants Lumogen présentent un très bon rendement quantique de photoluminescence (PLQY) en solution, ce qui est une propriété fondamentale pour la technique LDS. Ils présentent ainsi une bonne solubilité dans une large gamme des solvants organiques, et dans les matériaux hôtes polymériques [30].



Figure. III.2 Colorants organiques Orange 240, Gelb 083 de la série Lumogen-F (CRTSE)

Tableau. III.2 Propriétés des colorants organiques Gelb 083, Orange 240 [30]

Colorant	Gelb 083	Orange 240
Caractéristiques		
Caractéristique chimique	Perylene	Perylene
Forme physique	poudre	poudre
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.27	1.36
Gamme d'absorption (nm)	350-500	440-550
Gamme d'émission (nm)	460-600	520-650
LQE (%)	99	100

### III.3 - Travail Effectué :

#### III.3.1 - Préparation des Colorants :

Ont a préparé des solutions de différentes concentrations  $C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$  et  $C_6$  des deux colorants organiques Gelb 083, Orang 240, On a commencé par peser six quantités des poudres organique de 5 à 30mg, à l'aide d'une balance électronique ayant une sensibilité de six chiffres (Shimadzu AUW22D), chaque quantité a été versée dans un tube à essai et mélangé avec 25ml d'Éthanol. Le mélange a été placé sur un agitateur magnétique (Agitateur magnétique RS-1) pendant 20min pour chaque concentration pour assurer une dissolution complète du colorant et afin d'obtenir une solution homogène.



Figure. III.3 Balance de précision (ShimadzuAUW22D) (CRTSE)



Figure. III.4 Agitateur magnétique RS-1 (CRTSE)

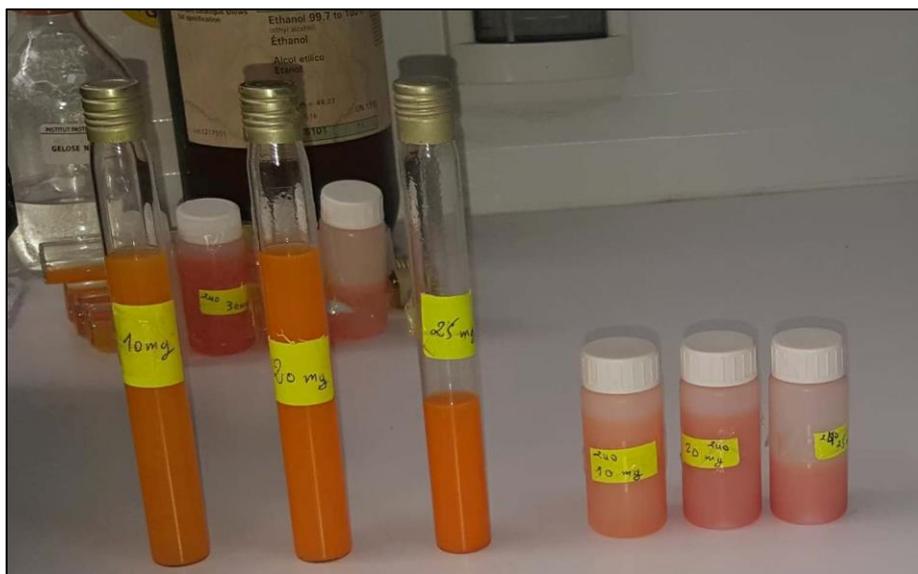


Figure. III.5 Solutions des Colorants Gelb 083, Orange 240

Basé sur l'équation suivante III.1, des solutions de différentes concentrations de Lumogen F: Orange 240, Gelb 083 dans l'éthanol (solvant) ont été préparées:

Avec : M colorant (g) de  $5 \cdot 10^{-3}$  à  $30 \cdot 10^{-3}$  g; M solvant = 19 g

$$C_m(\%) = \frac{M_{colorant}}{M_{solvant}} * 100 \quad (III.1)$$

**C<sub>m</sub>** : concentration massique (%)

**M<sub>c</sub>** : masse du colorant (g)

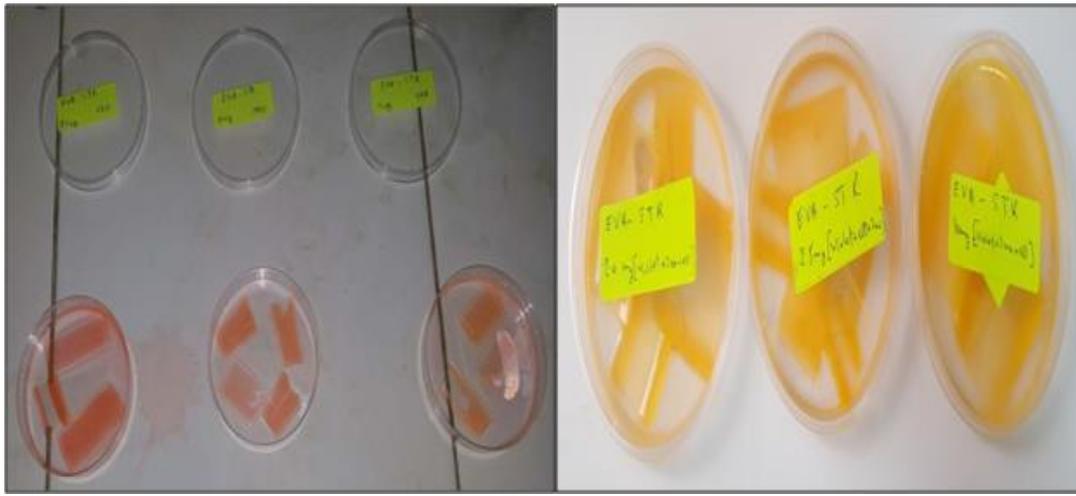
**M<sub>s</sub>** : masse du solvant (g)

Tableau III.3 Concentration massique des colorants organiques

Concentration	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Concentration massique (%)	0	0,0263	0,0526	0,0789	0,1052	0,1315	0,26315

### III.3.2 - Dopage des Polymères :

La méthode la plus efficace pour incorporer un colorant Lumogen dans des feuilles flexibles de l'EVA consiste à tremper ces dernières dans des solutions du colorant C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>. Initialement, les échantillons ont été faits en trempant des morceaux de feuille de l'EVA dans des solutions de colorant. Des solutions de différentes concentrations d'Orange 240 (O), Gelb 083 (G), dans un solvant à base d'éthanol ont été aussi préparées puis laissée séchée dans un four de la marque nüve pendant 10 min à 30°C.



**Figure. III.6** Trempage de l'EVA dans des colorants organiques



**Figure. III.7** Four de séchage nüve (CRTSE)

### III.4 - Caractérisation optiques des colorants organiques :

#### III.4.1 - Technique d'analyse :

L'absorbance des solutions des colorants organique a été caractérisé en utilisant le spectrophotomètre de type U-3900H pour solution, avec une gamme de détection allant de 190 à 900 nm auprès du fournisseur Hitachi. La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral elle est non destructive et rapide.



Figure. III.8 Spectrophotomètre Hitachi U-3900H (190-900 nm) (CRTSE)

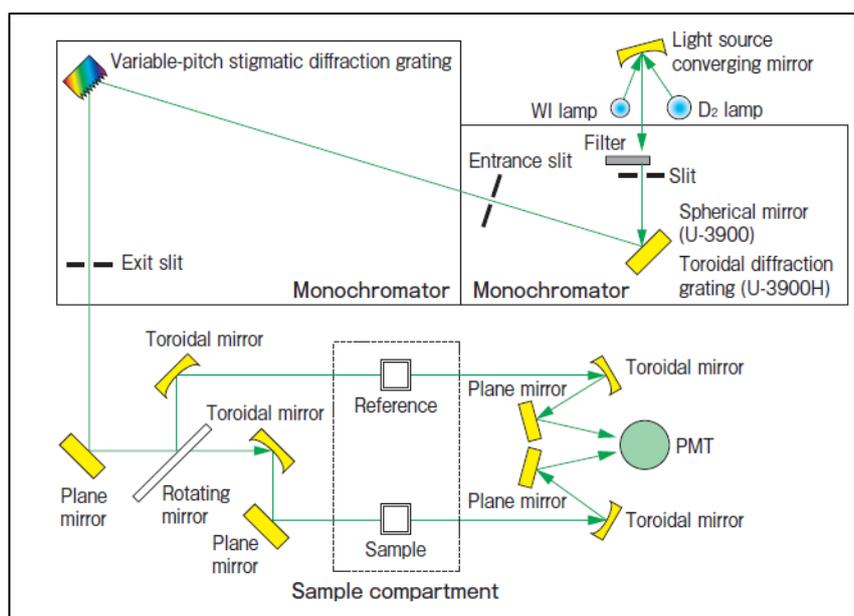
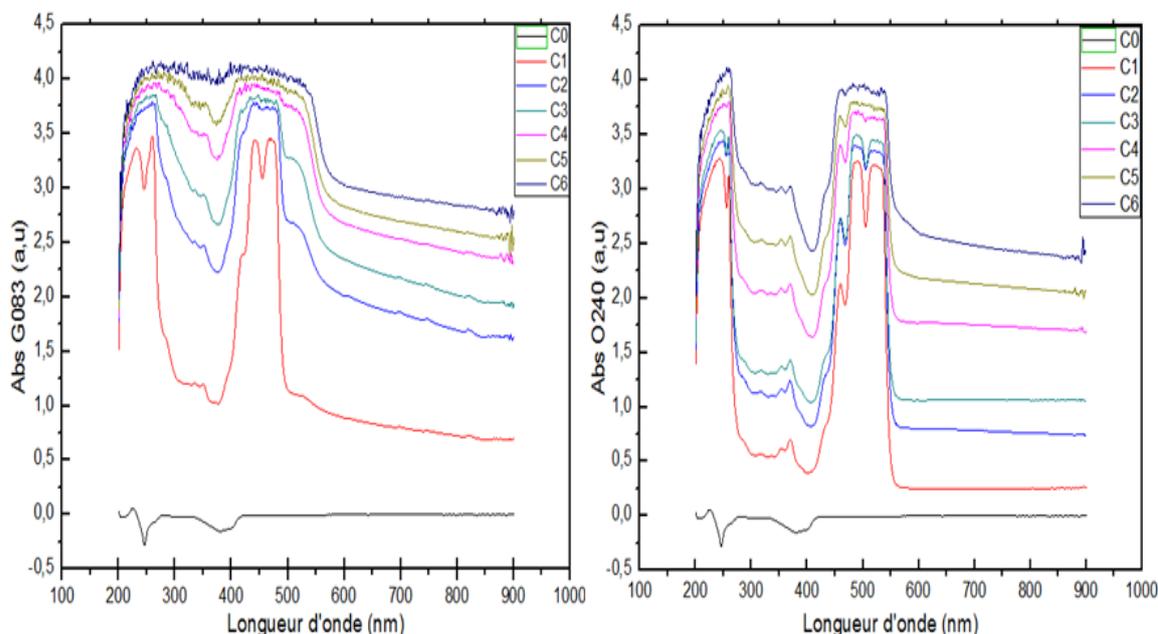


Figure. III.9 Principe de la Spectrométrie d'absorption [33]

Deux sources de lumière, lampe WI (région visible) et une lampe D2 (région ultraviolette) sont prévues pour une utilisation sélective en fonction de la plage de longueur d'onde de mesure. L'optique à double faisceau est ajustée pour garantir des mesures stables, dans lesquelles le faisceau monochromatique sélectionné avec un monochromateur est divisé en faisceau de référence et faisceau d'échantillon avec un miroir tournant (miroir de secteur) et les faisceaux sont dirigés dans le compartiment échantillon

### III.4.2 - Caractérisation Optiques des colorants organiques :



**Figure. III.10** Spectres d'absorbance des colorants Gelb 083 et Orange 240 Lumogen-F

Dans le but de caractériser les colorants organiques les spectres d'absorbance des solutions est illustré sur la figure III.10 le profil d'absorption des colorants organiques Gelb 083 et Orange 240, dissous dans l'éthanol à différentes concentrations massiques à température ambiante.

Tout d'abord on constate une absorption nulle est notée pour l'éthanol ( $C_0$ ) dans la gamme spectrale de colorant organique dans la gamme (200-900nm).

Deuxièmement l'intensité de l'absorption a été augmentée avec l'augmentation de la concentration en très bon accord avec la loi de Beer-Lambert. Le spectre d'absorption a été observé pour une large gamme spectrale. Ainsi lorsque la concentration augmente, chaque pic se déplace vers une longueur d'onde élevée.

### III.5 - Caractérisation optiques des polymères dopés:

#### III.5.1 - Technique d'analyse :

La Transmission et la Réflexion des échantillons solides ont été caractérisé en utilisant le spectrophotomètre U.V-VIS- P.IR MODELE CARY 500 auprès du fournisseur VARIAN le Cary 500 est doté d'un double monochromateur en double faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm.

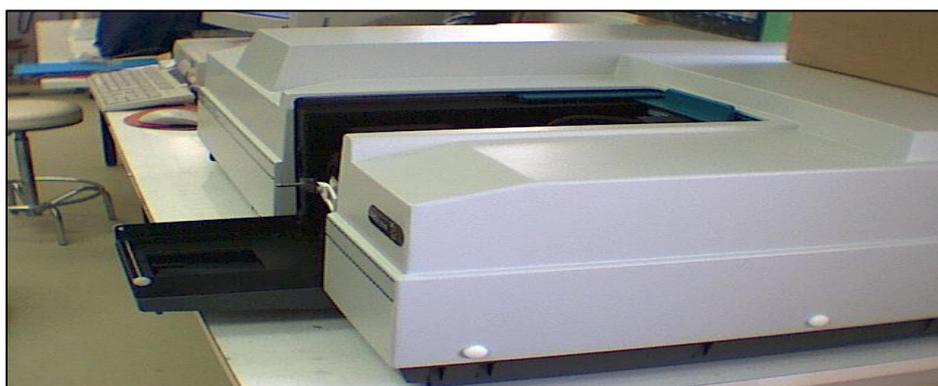


Figure. III.11 Spectrophotomètre CARY 500 VARIAN (175-3300 nm) (CRTSE)

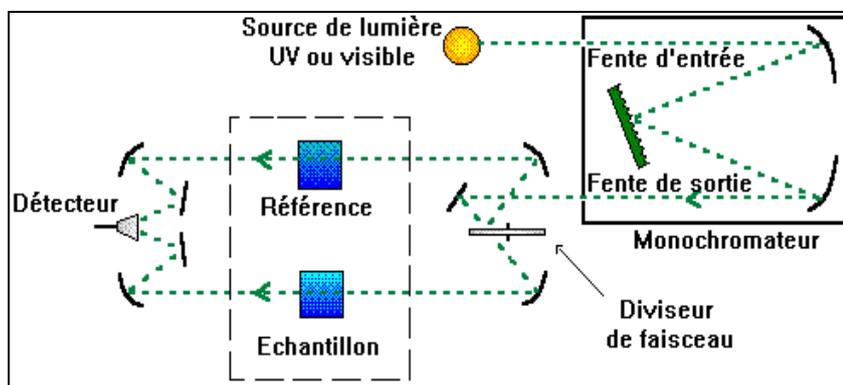


Figure. III.12 schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Le faisceau issu de la source est envoyé vers un monochromateur puis vers un rupteur qui envoie alternativement le faisceau vers la référence puis vers l'échantillon. Un système de miroir permet d'envoyer ces deux faisceaux vers le même capteur qui reçoit donc alternativement le faisceau de puissance de référence et le faisceau de puissance P transmis par l'échantillon. Le signal du capteur est alors traité par un microprocesseur qui permet d'afficher la transmittance, l'absorbance et la réflectance.

III.5.2 - Caractérisation Optiques des Polymères dopés :

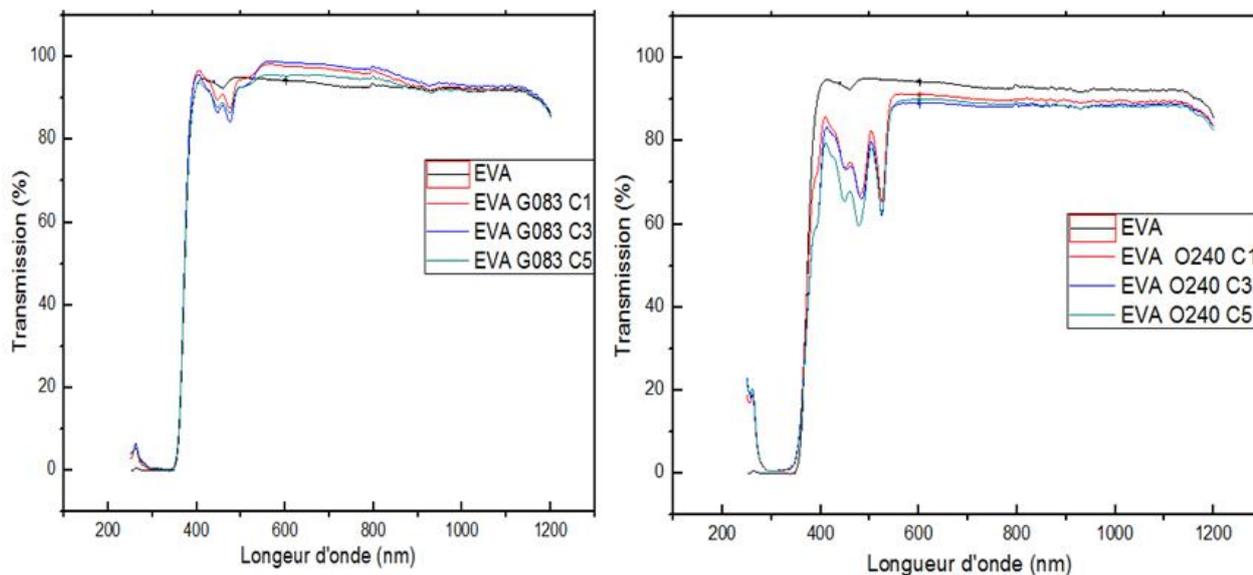


Figure. III.13 Spectres de Transmission du polymère EVA vide et dopé avec les colorants G083, O240

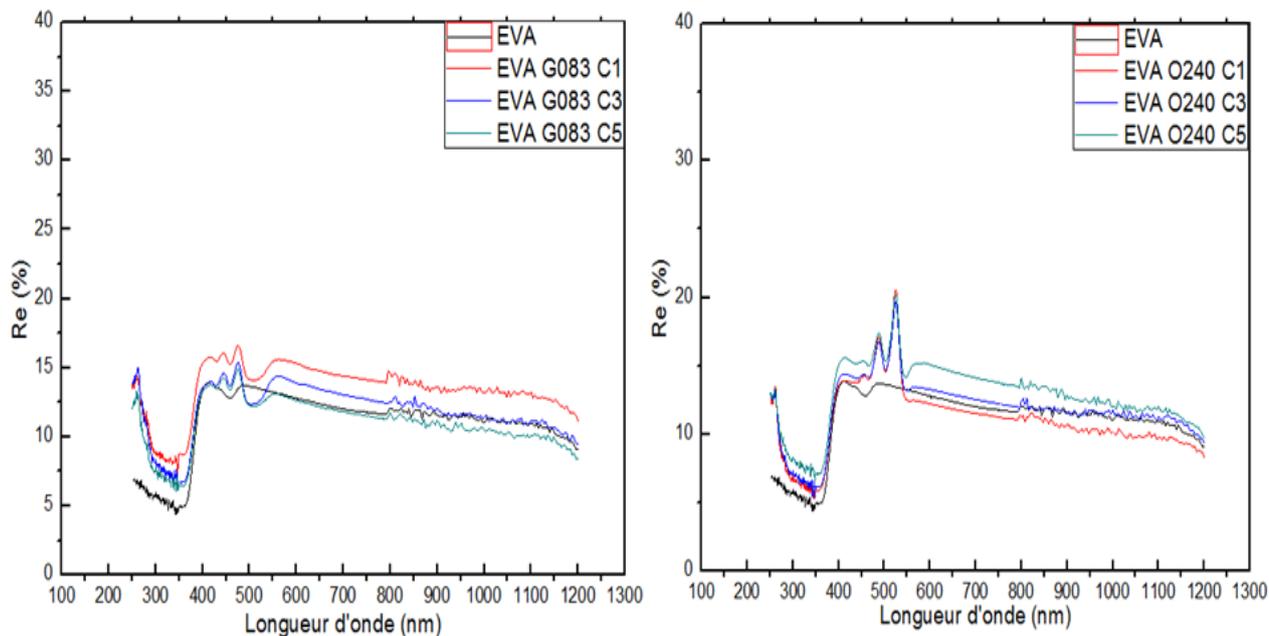
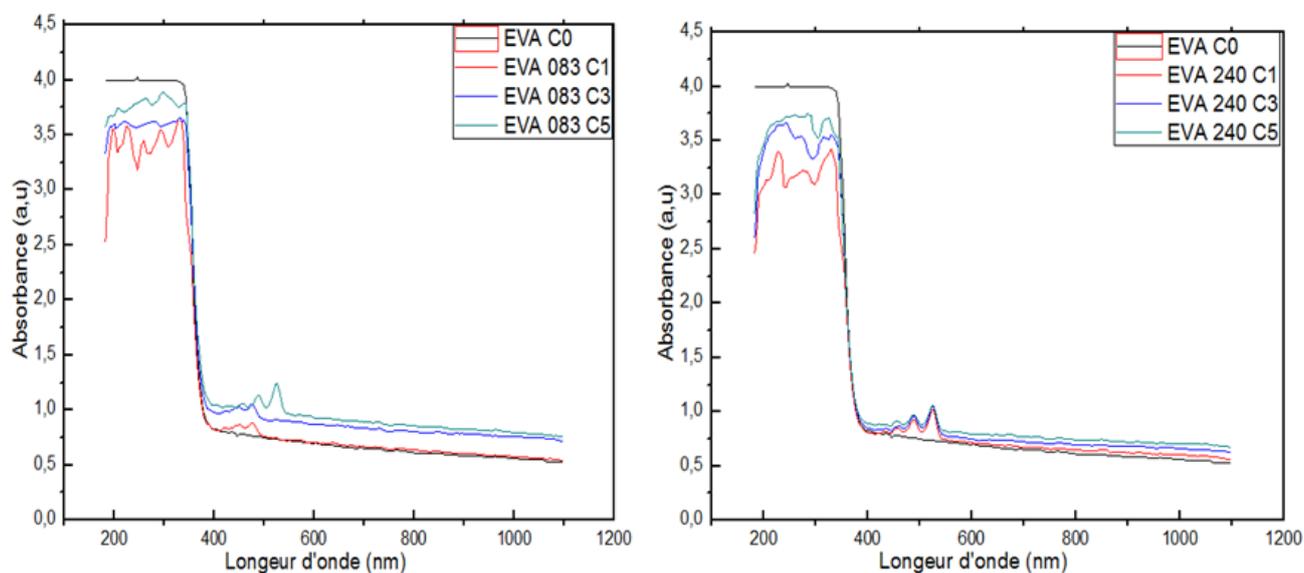


Figure. III.14 Spectres de Réflexion du polymère EVA vide et dopé avec les colorants G083, O240

Les figures III.13, III.14 représentent les spectres de Transmission, Réflexion respectivement du polymère EVA dopé avec les colorants G083, O240 et non dopé. Entre 200-380nm la transmission est presque nulle, et qui augment dans la gamme 380-800 nm aux alentours de 95%. Concernant la Réflection on remarque une augmentation par rapport à l'EVA non dopé dans la région où les colorants absorbent les photons.



**Figure. III.15** Spectres d’Absorbance du polymère EVA vide et dopé avec les colorants G083, O240

La figure III.15 représente les spectres d’absorption en fonction de la longueur d’onde pour différentes concentration du polymère EVA dopé avec des colorants organiques Gelb083 et Orange 240 et l’absorption de l’EVA non dopé, entre 200 à 400 nm l’absorbance est au maximum pour l’EVA non dopé et elle grande comparé à l’EVA dopé qui lui montre une absorption qui croit avec l’augmentation de la concentration C1 vers C5 pour les deux colorants, et pour la gamme de 400 à 1000 nm l’absorbance est minimum pour l’EVA non dopé et elle augmente avec l’augmentation de la concentration du colorant.

### III.6 - Caractérisation Structurale des polymères dopés :

#### III.6.1 - Technique d'analyse :

La diffraction des rayons-X est une méthode permettant d'étudier les différents niveaux d'organisation cristalline des matériaux. La DRX a pour origine un phénomène de diffusion élastique sur l'élément de la structure cristalline. Les atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau, les rayons-X diffusés ont des relations de phases entre eux, ces relations peuvent être destructives ou constructives suivant leurs directions. La figure III.16 illustre le principe de la diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

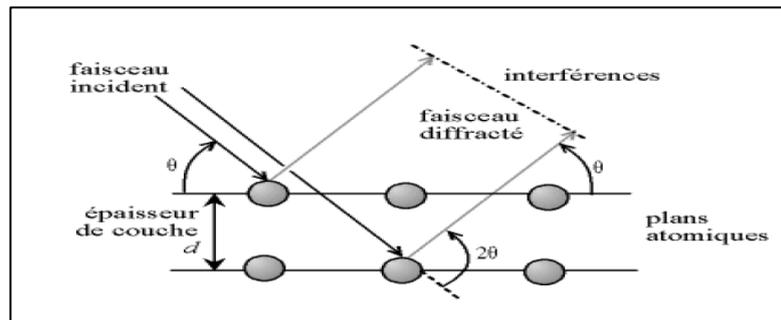
III.1

d : Distance entre les plans atomiques (m)

$\theta$  : Angle d'incidence du faisceau incident par rapport au plan atomique (degré)

n : Nombre entier

En pratique on prend n égal à 1, ce qui correspond à un angle du faisceau de  $2\theta$ .



**Figure. III.16** Diffraction des Rayons X Selon la loi de Bragg

L'analyse a été à l'aide d'un diffractomètre de type PHILIPS X'PERT1. Soumise à une tension d'accélération de 45 KV sous un courant de 40 ma. Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode de cuivre (doublet  $K\alpha$  du cuivre :  $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$ ). Les intensités de diffraction ont été enregistrées en fonction de l'angle croissant de dispersion  $2\theta$ , qui a lieu dans la gamme  $5-117^\circ$  avec un pas de  $0.01671^\circ$  et une vitesse de balayage de 8.26sec par pas.



Figure. III.17 Diffractomètre PHILIPS X'PERT (INGM)

### III.6.2 - Caractérisation Structurale Analyse DRX des polymères dopés :

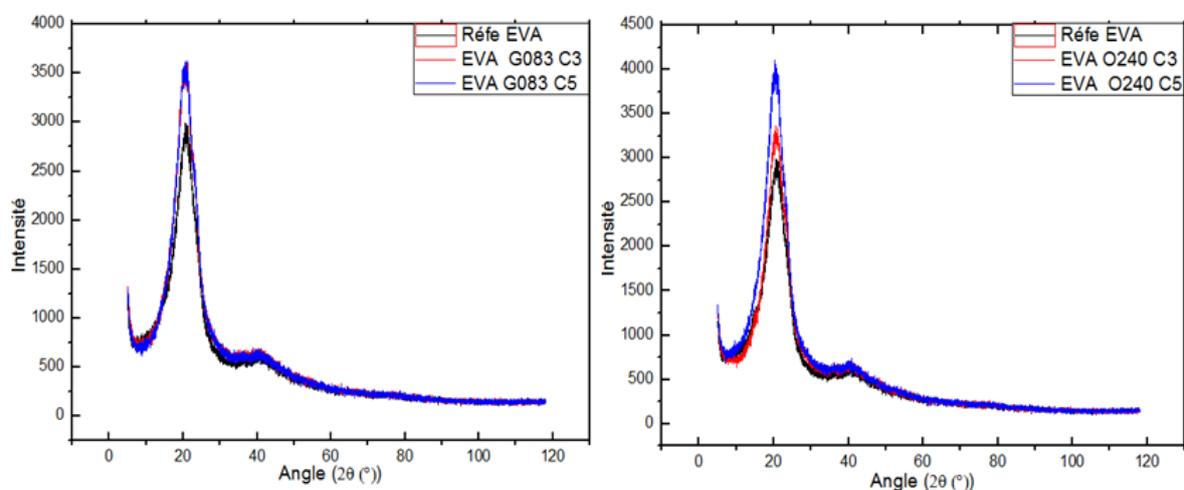


Figure. III.18 Spectres DRX de l'EVA vide et dopé avec les colorants Gelb 083, Orange 240

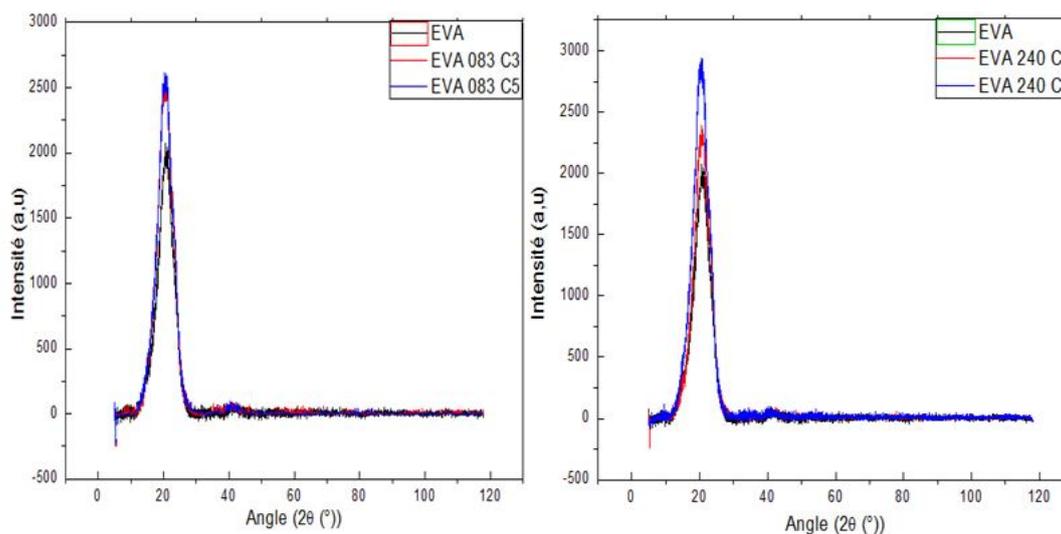


Figure. III.19 Spectres DRX de l'EVA vide et dopé utilisée pour le calcul de FWHM

Les spectres DRX de l'EVA avant et après dopage sont illustrés dans la figure III.18 on constate que l'intensité diffractée varie de façon continue avec l'angle de diffraction. Les spectres DRX de l'EVA dopé et non dopé font apparaitre un large pic dans la région  $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$  caractéristique et un pic de faible intensité  $2\theta$  localisé à  $40^\circ$ . Il ya un certain niveau d'organisation de la structure interne de l'EVA, mais cette organisation ne semble pas avoir la périodicité tridimensionnelle caractéristique de la structure cristalline typique.

La taille et nombres des cristallites peuvent être calculés a partir de la figure III.19 et par la relation de Debye-Scherrer et la loi de Bragg, basé sur les équations III.1, III.2 et III.3 ont a obtenue les résultats illustrés dans le tableau III.4.

Il devrait être probable de considérer en tant que système semi-cristallin complexe provoqué par la coexistence de deux polymères semi-cristallin et amorphe (PE et le PVA) avec une structure ayant différentes densités.

$$\Delta \text{ (rd)} = \frac{0.9 \cdot \lambda}{L \cdot \cos(\theta)} \quad \text{III.2}$$

$$L = N_{\text{moy}} \cdot d \quad \text{III.3}$$

L : taille des cristallites

$N_{\text{moy}}$  : nombre moyen des cristallites

$\Delta$  (rd) : Largeur à mi-hauteur FWHM

d : Distance entre les plans atomiques

**Tableau III.4** Valeurs estimées des tailles des cristallites et leurs nombre moyen

échantillon	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	FWHM (rd)	L (nm)	d (Å°)	$N_{\text{moy}}$
EVA	20.7156	5.9448	0.1037566824	1.418	4.286	3.3084
EVA 240 C3	20.7051	5.3851	0.1018417072	1.444	4.284	3.3706
EVA 240 C5	20.4050	5.8717	0.1024804977	1.425	4.347	3.3011
EVA 083 C3	20.5152	5.8604	0.1022843227	1.438	4.324	3.3256
EVA 083 C5	20.5556	5.9258	0.1034262916	1.422	4.315	3.2954

### III.7 - Caractérisation Thermique des Polymères non dopés:

#### III.7.1 - Technique d'analyse :

Dans le cadre de notre travail, les mesures DSC ont été faites à l'aide d'un dispositif Q100 de TA instruments. Fonctionnant sous atmosphère d'azote sec ( $N_2$ ). Les masses des échantillons ont été choisies de sorte à avoir la meilleure résolution possible des thermogrammes, soit  $m=10\text{mg}$ .

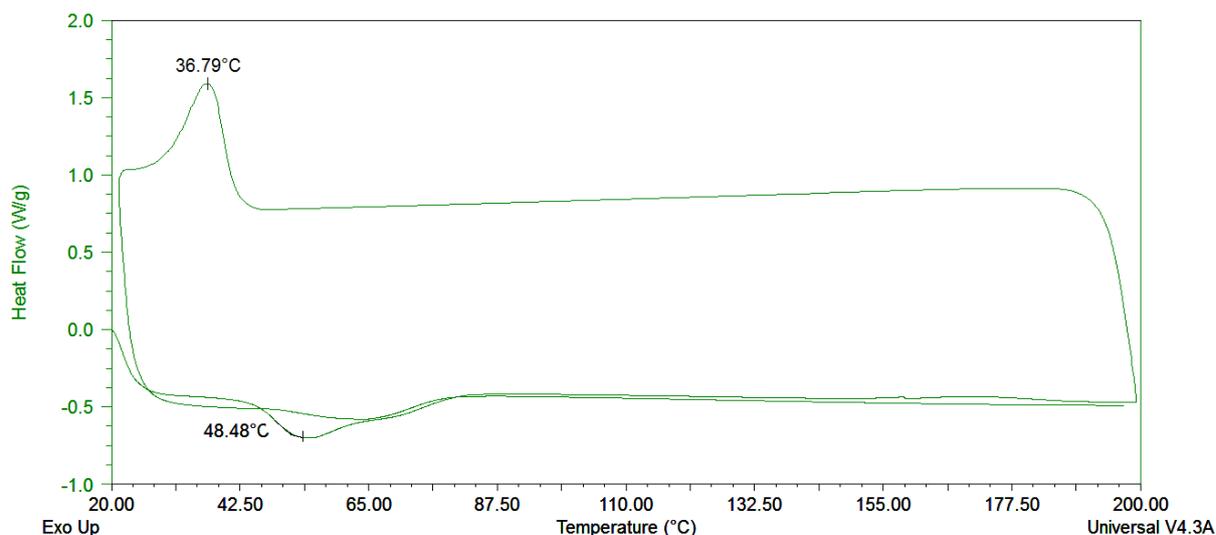


**Figure. III.20** Dispositif de DSC Q100 de TA INSTRUMENTS (INGM)

L'enregistrement des thermogrammes a nécessité un protocole expérimental, composé de trois étapes comme suit :

- Un premier scan est effectué par chauffage à partir de la température ambiante jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de  $10^{\circ}/\text{min}$ . Ce scan est indispensable pour éliminer toute trace de solvant et aussi effacer l'histoire thermique de l'échantillon.
- Un deuxième scan est effectué par refroidissement de l'échantillon à partir de  $200^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $20^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Ce scan est nécessaire pour la mise en évidence des phénomènes de cristallisation.
- Un troisième et dernier scan effectué par chauffage de  $20^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  permet la mise en évidence des différentes transitions.

### III.7.2 - Caractérisation Thermique Analyse DSC des Polymères non dopés:



**Figure. III.21** Thermogramme DSC de l'EVA vierge

Dans le but de caractériser thermiquement l'EVA vierge nous avons procédé à l'enregistrement de thermogrammes de DSC la figure III.21 montre l'allure du spectre DSC de l'EVA non dopé en mode première chauffe refroidissement-deuxième chauffe. Pendant le refroidissement un pic exothermique important apparait à la température de 36.79°C. Au cours de la première chauffe, il y a un processus endothermique avec un pic situé à 48.48°C. Ce pic est dit endothermique car il y'a absorption de la chaleur par l'EVA ce qui est caractérisé la fusion des cristallites ayant une distribution relativement uniforme.

### III.8 - Caractérisation Thermique des Polymères dopés:

#### III.8.1 - Technique d'analyse :

Les essais ont été réalisés au moyen d'un dispositif STA 409 PC Luxx commercialisé auprès du fournisseur Netzsch-Gerätebau. Les analyses thermogravimétriques DSC ont été effectuées dans un environnement à un flux d'azote gazeux afin de pouvoir travailler sous atmosphère inerte. La vitesse de la chauffe a été fixée à 5°C / min, Les mesures ont été effectuées dans la gamme de température comprise entre 20°C et 300°C.



**Figure. III.22** Appareille DSC/ATG STA 409 PC Luxx Netzsch-Gerätebau (INGM)

➤ **Analyse calorimétrie différentielle à balayage DSC :**

Analyse par calorimétrie différentielle à balayage est une technique qui permet de mesurer la quantité d'énergie absorbée ou émise par un échantillon en fonction de la température ou du temps. Lorsque des transitions thermiques dans l'échantillon apparaissent, l'appareil de DSC quantifie la transition d'énergie et la température à laquelle elle se produit.

➤ **Analyse thermogravimétrique ATG :**

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique qui détermine la perte de masse d'une matière en fonction de la température, pendant que la substance est soumise à un programme de variation de température dans une atmosphère contrôlée. L'interprétation de la courbe thermogravimétrique permet de mettre en évidence les différentes transformations et réactions qui se produisent.

III.8.2 - Caractérisation Thermique Analyse DSC ATG/DATG des Polymères dopés:

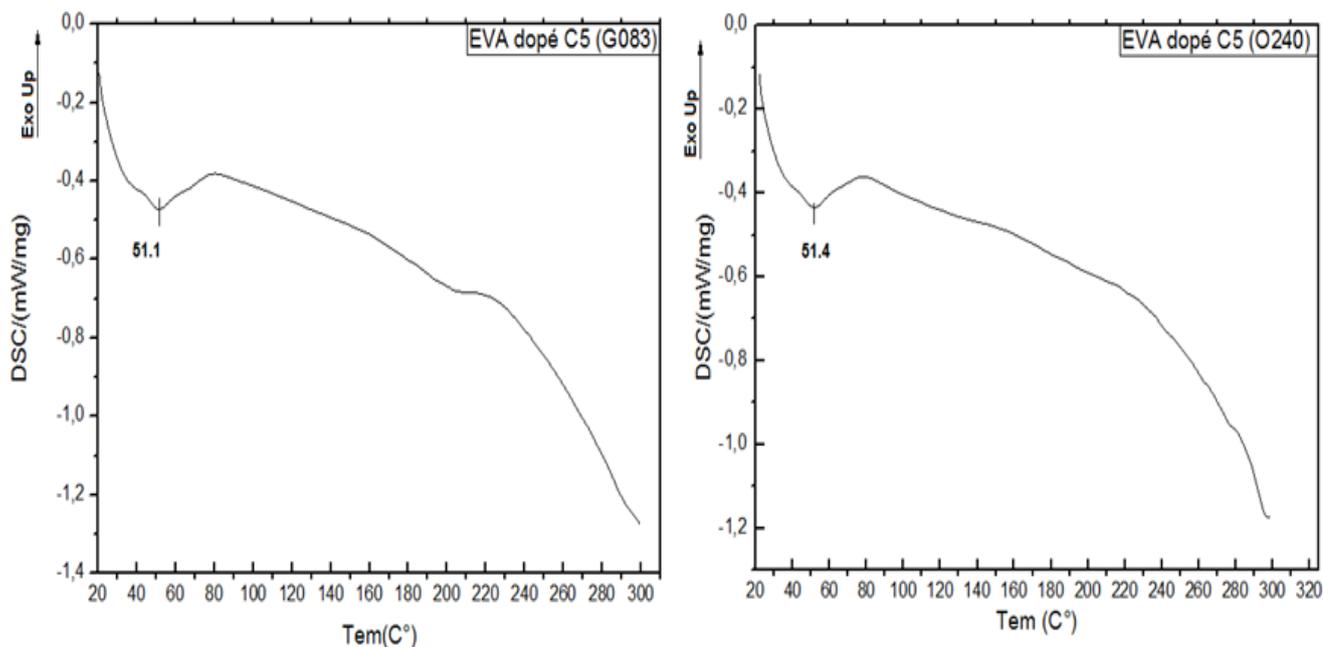


Figure. III.23 Thermogrammes DSC EVA dopé par le colorant Gelb 083, Orange 240 C<sub>5</sub>

Dans le but de caractériser thermiquement l'EVA dopé avec les colorants organique Gelb 083, Orange 240 nous avons procédé à l'enregistrement de thermogrammes de DSC illustré dans la figure III.23.

Pour la courbe de l'analyse DSC figure III.23 au cours du chauffe, il y a un processus endothermique entre 40°C à 60°C, du à l'absorption de la chaleur par l'EVA qui ce manifeste avec un pic situé à 51.1°C pour le cas de l'EVA dopé avec le colorant Gelb 083 et 51.4°C pour le cas de l'EVA dopé avec le colorant Orange 240.

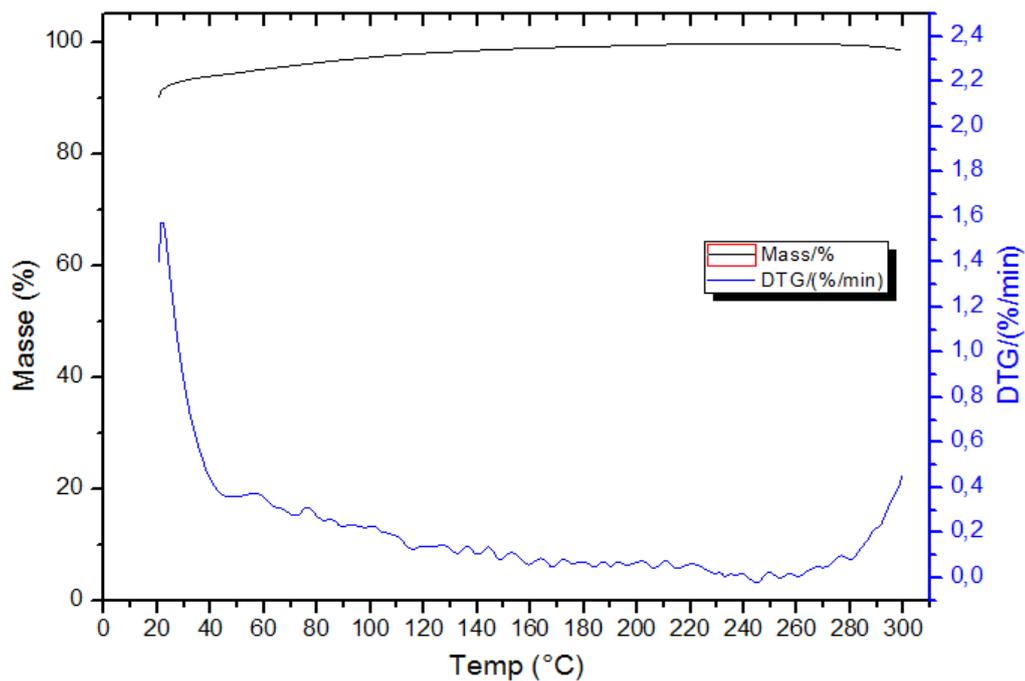


Figure. III.24 Spectres ATG/DATG EVA dopé par le colorant organique Gelb 083

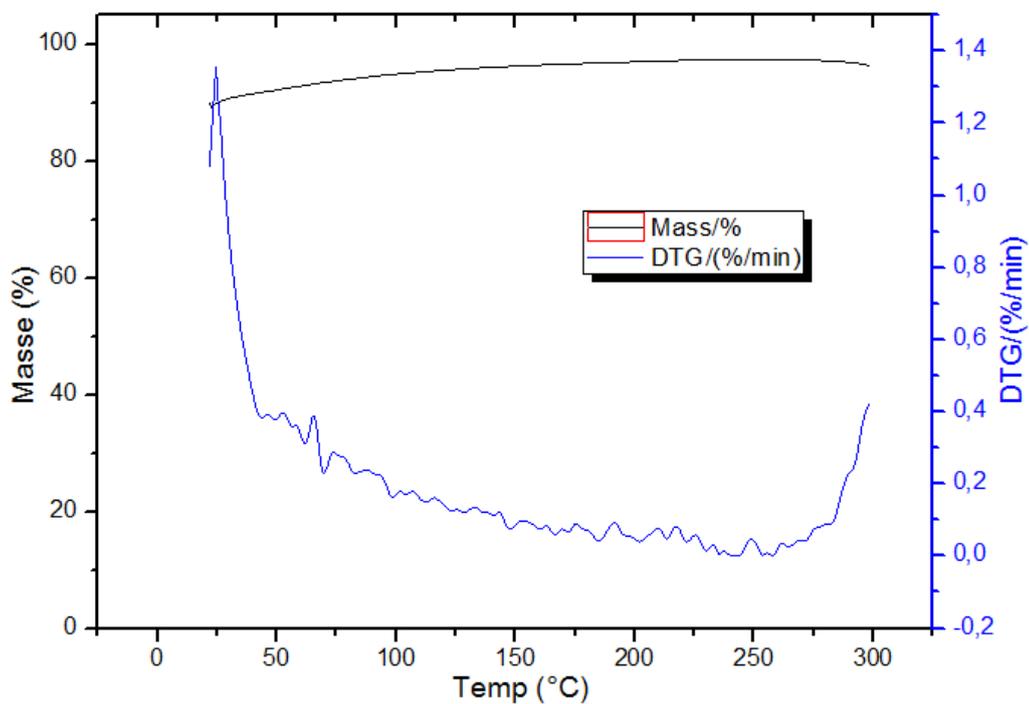


Figure. III.25 Spectres ATG/DATG EVA dopé par le colorant organique Orange 240

Et l'enregistrement des thermogrammes ATG/DATG illustres dans les figures III.24 pour le cas EVA dopé avec le colorant Gelb 083, et la figure III.25 dans le cas de l'EVA dopé avec le colorant Orange 240, on observe une perte de masse dans la plage 20° à 30° C qui est due a une anomalie d'étalonnage de l'appareille pour les deux échantillons qui sont stable dans cette plage de température , et à partir de 170°C On a noté sur les courbes ATG-DATG une perte de masse, aux alentours de 300°C pour les deux échantillons qui est attribuée à la réaction de déshydratation.

## *Conclusion Générale*

# Conclusion Générale

---

L'objectif de ce travail a été l'étude de l'encapsulant EVA L'éthylène-acétate de vinyle dopé par des colorants organiques centré sur la réalisation d'une couche Luminescent Down Shifting (L.D.S) d'un encapsulant à base d'un polymère dopé aux colorants organiques, Orange 240 (O), Gelb 083(G) de la série Lumogen-F de BASF (Allemagne). Pour étudier les propriétés physiques de la couche L.D.S : optique, structurales et thermique.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons : les propriétés optiques par un spectrophotomètre UV-visible, l'étude structurale par la diffraction des rayons X (DRX) et les propriétés thermiques par les analyses calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et thermogravimétrie (ATG) et ça dérivé (DATG).

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible a mis en évidence le profil d'absorbance des colorants organiques, qui augmentée avec l'augmentation de la concentration en très bon accord avec la loi de Beer-Lambert dans la gamme.

Avec une transmission quasi nulle dans la gamme 200 à 400 nm, pour la gamme 400 à 1000nm la transmission est aux alentours de 90% pour l'EVA dopé avec les colorants Gelb 083 et Orange 240, pour la réflexion qui vaut de 5 à 15% dans la gamme UV-Visible.

L'analyse par diffraction X a mis en évidence le caractère faiblement cristallin, il ya un certain niveau d'organisation de la structure interne de l'EVA, la présence d'un large pic dans la région  $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$  caractéristique et un autre pic de faible intensité  $2\theta$  localisé à  $40^\circ$ .

Mais cette organisation ne semble pas avoir la périodicité tridimensionnelle caractéristique de la structure cristalline typique. Il devrait être probable de considérer en tant que système semi-cristallin complexe provoqué par la coexistence de deux polymères semi-cristallin et amorphe (PE et le PVA) avec une structure ayant différentes densités.

L'analyse par DSC a permis de mettre en évidence un pic endothermique correspondant à la fusion des cristallites attribuant à l'EVA une structure semi cristalline en accord avec l'analyse structurale par DRX , et l'ajout des colorants organiques a permis l'augmentation de sa température de fusion qui permet l'amélioration des propriétés thermique du polymère dans le domaine Photovoltaïque.

---

## Conclusion Générale

---

L'analyse ATG /DATG ont montré une grande stabilité thermique de l'EVA pour des températures inférieures à 100°C. La perte de masse de l'EVA observée aux alentours de 300°C est attribuée à la réaction de déshydratation, on signale une anomalie d'étalonnage de l'appareille de mesure, l'échantillon est stable dans cette plage de température et ne se dégrade pas. Donc comme recommandations, il faut aller vers des températures plus élevées pour voir d'éventuelles pertes de masse.

Enfin nous proposons de poursuivre cette étude en se basant sur l'utilisation des Quantum Dots (QDs) avec des bandes d'absorption et d'émission réglables, selon leur taille. Ils présentent une large bande d'absorption (généralement plusieurs centaines de nanomètres), une forte intensité d'émission et une bonne stabilité thermique. D'autre part, ils restent généralement coûteux.

## *Références Bibliographique*

# Références Bibliographique

---

- [1] IBGE – Bruxelles Environnement / BIM – Leefmilieu Brussel Photovoltaïque : fonctionnement et technologies (2011) disponible sur : <  
[http://document.environnement.brussels/opac\\_css/electfile/IF%20ENERGIE%20Mod3%20Fonctionnement%20technologies%20PV%20FR](http://document.environnement.brussels/opac_css/electfile/IF%20ENERGIE%20Mod3%20Fonctionnement%20technologies%20PV%20FR) > (consulté le 10/02/2018).
- [2] KESSAÏSSIA Fatma Zohra Caractérisation de modules photovoltaïques de différentes technologies  
Magister : Energies Renouvelables, Université Hassiba Benbouali de Chlef  
2013.
- [3] Thibaut DESRUES Développement de cellules photovoltaïques à hétéro jonctions silicium et contacts en face arrière thèse de doctorat : sciences des matériaux. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées, 2009,6p.
- [4] Sarah Kurtz and Keith Emery – National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO (20/04/2016) disponible sur  
<[https://fr.wikipedia.org/wiki/Cellule\\_photovolta%C3%AFque#/media/File:PVeff\(rev160420\).jpg](https://fr.wikipedia.org/wiki/Cellule_photovolta%C3%AFque#/media/File:PVeff(rev160420).jpg)> consulté 17/02/2018.
- [5] HELALI Kamelia. Modélisation d'une cellule photovoltaïque: Etude comparative Magister: Electrotechnique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.
- [6] M.Abdlhak, "Etude et Identification paramétrique d'une cellule photovoltaïque organique," thèse de magister, 2011.
- [7] M. Sablier, "Spectrométrie de masse - Principe Électricité photovoltaïque marchés et appareillage Par : Électricité photovoltaïque Matériaux et marchés," *Renewable Energy*, 2015.
- [8] M. Arkoub and R. Alkama Revue des Energies Renouvelables L'énergie solaire électrique : grands projets et perspectives Vol. 12 N°4 (2009) 641 – 648.
- [9] A.El Amrani, A.Mahrane, F.Y.Moussa et Y.Boukennous, Revue des Energies Renouvelables : Procédé d'encapsulation des modules photovoltaïque type mono verre.Vol. 9 (2006) 37 – 42.
- [10] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, M.R. Wertheimer, « A new encapsulation solution for flexible organic solar cells », *Thin Solid Films* 2006 ; 511-512 : 349-353.
- [11] Anaëlle Girard. Matériaux hybrides organique-inorganique à base de résine et de particules d'oxydes : application dans les panneaux photovoltaïques. Matériaux. Université de Bordeaux, 2014.
- [12] Kempe, M. Overview of Scientific Issues Involved in Selection of Polymers for PV Applications, 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: Seattle, Washington, 2011, 1-6.
- [13] Ahmad, J.; Bazaka, K.; Anderson, L. J.; White, R. D.; Jacob, M. V. Materials and Methods for Encapsulation of OPV: a Review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2013, 27, 104-117.
- [14] Atelier Polymères & Photovoltaïques BORDEAUX (ENSCPB) 14-15 Octobre 2008 disponible sur <https://www.gfp.asso.fr/wp-content/uploads/photovolt.pdf> consulté le20/03/2018.

- [15] K.Agroui Contribution au Développement des Techniques de Contrôle de Qualité des Modules Photovoltaïques de Diverses Technologies Thèse de Doctorat Physique Energétique Université de Bechar Octobre 2010.
- [16] NORME INTERNATIONALE CEI 61215 Deuxième édition (2005-04) disponible sur < [https://webstore.iec.ch/preview/info\\_iec61215%7Bed2.0%7Dfr\\_d.pdf](https://webstore.iec.ch/preview/info_iec61215%7Bed2.0%7Dfr_d.pdf) > consulté 20/02/2018.
- [17] K.Agroui, A.Boutelhig, M.Pellegrino, F.Giovanni, Hadj Mohamed. L'homologation des modules photovoltaïques en Algérie : Enjeux et stratégies. Le 3ème Séminaire international sur les énergies nouvelles et renouvelables. Ghardaïa –Algérie 13/14 octobre 2014.
- [18] Standard Test Conditions (STC) Niclas (4/11/2011) disponible sur < <http://sinovoltaics.com/learning-center/quality/standard-test-conditions-stc-definition-and-problems> > consulté 20/02/2018.
- [19] Les panneaux solaires photovoltaïques disponibles sur < <http://www.energiesdouce.com/content/14-tout-savoir-sur-les-panneaux-solaires> > consulté le (28/02/2018).
- [20] Sébastien Forissier, Élaboration et caractérisation de couches de conversion de longueur d'onde en vue d'applications pour le photovoltaïque. Thèse de doctorat : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie. UNIVERSITÉ DE GRENOBLE 14 septembre 2012.
- [21] ABDERREZK MAHFOUD, Modélisation des cellules solaires tandem à couches minces et à haute rendement. Thèse de doctorat : sciences. Sétif : université Sétif-1, 18/02/2015.
- [22] Anastasiia Solodovnyk, Design and In-Depth Optical Studies of Advanced Material Concepts for Luminescent Down-Shifting Coatings for Photovoltaic's. Thèse de doctorat, Université Friedrich Alexander Erlangen-Nuremberg (07.09.2016).
- [23] Li, Y., Olsen, J., and Dong, W.-J., "Enhancing the output current of a CdTe solar cell via a CN-free hydrocarbon luminescent down-shifting fluorophore with intramolecular energy transfer and restricted internal rotation characteristics," *Photochemical & Photobiological Sciences* 14, 833-841 (2015).
- [24] Bonino, Jean-Pierre and Xuereb, Elodie and Esteban, Julien and Ansart, Florence Les revêtements sol-gel pour l'anticorrosion. (2011) *Matériaux & Techniques*, vol. 99 (n° 1). pp. 41-50. ISSN 0032-6895.
- [25] Nicolas Wartenberg. Développement de nano-traceurs à base d'organo lanthanides pour applications biologiques et marquage de matériaux. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. <NNT : 2012LYO10224>. <tel-00987047>.
- [26] FUNDAMENTALS OF SOL-GEL DIP COATING. C. J. BRINKER, G. C. FRYE, A. J. HURD AND C. S. ASHLEY Sandia National Laboratories, Albuquerque. NM 87185-5800 ( U.S.A. ) *Thin Solid Films*, 201 (1991) 97 108 PREPARATION AND CHARACTERIZATION
- [27] Spin coating: An overview. Jeffrey F.Taylor, Sony Chemicals Corp. of America, Mt. Pleasant, Pa. Volume 99, Issue 1, January 2001, Pages 16-21
- [28] Guillaume FLEURY, Des polyrotaxanes de haute masse moléculaire au réseau topologique : les gels à points de réticulation glissants. Thèse de doctorat : en chimie et science des matériaux, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, décembre 2005.

[29] Mechanical Properties and Flame-Retardant Behavior of Ethylene Vinyl Acetate/High-Density Polyethylene Coated Carbon Nanotube Nanocomposites, 23 August 2007 advanced functional materials.

[30] Wilfried G. J. H. M. Van Sark et al, "Luminescent solar concentrators: a Review of recent result, optics Express", vol. 16, pp. 21773-21792, 2008.

[31] Physical Properties of EVA and PVB Encapsulant Materials for Thin Film Photovoltaic Module Applications. Photovoltaics Technology Center, Industrial Technology Research Institute No. 195, Sec. 4, Chung Hsing Rd. Chutung, Hsinchu, Taiwan 310.

[32] EVA (ethylene vinyl acetate) Film: composition and application Dricus 8/11/2011  
<http://sinovoltaics.com/learning-center/materials/ethylene-vinyl-acetate-eva-film-composition-and-application/>

[33] Hitachi high-technologies corporatio, Hitachi Spectrophotometer U-3900/3900H Manuel User.