



**D**épartement de Physique

Faculté des Sciences, Université M'hamed Bougara de Boumerdès

N° d'ordre :



# Mémoire

Pour obtenir le diplôme de :

## Master en Physique

Spécialité :

Matière Condensée

Présenté par :

**AIT ALLAK Silya**

Intitulé :

### Fonctionnalisation d'un polymère encapsulant dans le domaine photovoltaïque

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

M. A OULEBSIR	MAA (UMBB)	Président
Mme. S. ZAIBA	MCB (UMBB)	Examinatrice
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 **Dr.K.Agroui** de **CRTSE** mon encadreur 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 remercier **Dr.M.Chalal** pour son aide et sa disponibilité à tous moment  
Je tiens à remercier 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 travaille, 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.*

*J'exprime mes profonds remerciements à mes parents qui m'ont enseigné la patience, la politesse, le sacrifice et qui ont toujours été là pour moi.*

*A tous un grand merci.*

## Dédicaces

*Au nom de Dieu le Clément et Le Miséricordieux*

*Louange à ALLAH le Tout-puissant*

*A mes chers parents MADJID, AZIZA  
Qui m'ont encouragé durant toute ma vie  
A mon cher frère BELAID*

*A mon cher fiancé FERHAT  
Qui ma soutenue tous ce temps*

*A toute ma famille et à toutes mes amies*

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

## Liste des figures

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

**Figure I.1** : Schéma d'un module photovoltaïque mono verre.

**Figure I.2**: Principe d'encapsulation des modules par « laminage » à chaud.

**Figure I.3** : Représentation en coupe d'une cellule photovoltaïque.

**Figure I.4** : La structure chimique des matériaux encapsulant les plus utilisées.

**Figure I.5** : La structure du Polyvinyl butyral (PVB) avec ces différents groupes.

**Figure I.6** : Schéma d'un module PV en technologie tout en plastique.

**Figure I.7** : Schéma d'un module PV en technologie Bi verre.

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

**Figure I.9** : Estimation de la puissance photovoltaïque mondiale cumulée.

### Chapitre II : Dopage des Polymères par des Nano matériaux

**Figure II.1** : Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski montrant la différence entre fluorescence et phosphorescence. Les flèches grises représentent des transitions non radiatives.

**Figure II.2** : Cellule solaire avec une couche LDS.

**Figure II.3** : Profils d'absorption et d'émission de colorants luminescents (colorants organiques): Lumogen F: Orange 240.

**Figure II.4** : Schématisation du processus de dopage par système hôte-invité.

**Figure II.5** : Les possibilités de la chimie sol-gel.

**Figure II.6** : Schéma de dépôt par spin coating.

**Figure II.7** : Schéma d'un dépôt par Dip-coating.

**Figure II.8** : Schéma de la formation de la couche par la technique Dip-coating.

### Chapitre III : Résultats et discussions.

**Figure III.1** : Solution du colorant organique 083 avant agitation.

**Figure III.2** : Agitation du mélange colorant -éthanol afin d'obtenir une solution homogène.

**Figure III.3** : Solutions final du Gelb083 et de l'Orange 240.

**Figure III.4** : film du polymère PVB.

**Figure III.5** : Immersion du polymère dans le colorant.

**Figure III.6** : Séchage des polymères dopés.

**Figure III.7** : Polymère final.

**Figure III.8 :** Schéma de l'absorbance des colorants organiques.

**Figure III.9 :** Spectre d'absorption du colorant organique Gelb 083 avec ces différentes concentrations mesuré dans le solvant d'éthanol.

**Figure III.10 :** Spectre d'absorption du colorant organique Orange 240 pour différente concentration mesuré dans le solvant d'éthanol.

**Figure III.11:** Spectre d'absorption du PVB non dopé et du PVB dopé aux colorants organique Gelb 083et Orange240.

**Figure III.12 :** Spectre de transmission du PVB non dopé et du PVB dopé aux colorants organiques Gelb 083 et Orange 240.

**Figure III.13 :** Spectre de réflexion du PVB seul et du PVB dopé des colorants Gelb083et de l'Orange240.

**Figure III.14 :** Schéma de diffraction des rayons X sur les plans d'un réseau cristallin.

**Figure III.15 :**Diffractogramme du PVB seul et du PVB dopé avec les colorants G083et O240.

**Figure III.16 :** Diffractogramme du PVB seul et du PVB dopé avec les colorants G083et O240 utilisé pour le calcul du FWHM.

**Figure III.17 :** Thermogramme DSC du PVB sans dopage.

**Figure III.18 :** Thermogramme DSC du PVB vide avec la transition vitreuse.

**Figure III.19 :** Thermogramme DSC du polymère PVB dopé avec le colorant Orange 240 avec une concentration de C5.

**Figure III.20 :** Thermogramme DSC du polymère PVB dopé avec le colorant Gelb 083 avec une concentration de C5.

**Figure III.21 :** Thermogramme ATG/DTG du polymère PVB dopé avec le colorant Orange 240 avec une concentration de C5.

**Figure III.22 :** Thermogramme ATG/DTG du polymère PVB dopé avec le colorant Gelb 083 avec une concentration de C5.

## Liste des tableaux

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

**Tableau I.1** Propriétés physiques des encapsulant.

### Chapitre III : Résultats et discussions.

**Tableau III.1 :** Propriétés optique et chimique des dopants organiques utilisés.

**Tableau III.2 :** Valeur de la concentration massique des colorants organiques.

**Tableau III.3 :** Valeurs de l'angle de diffraction, FWHM, distance inter réticulaire, longueur de cohérence, et le nombre de cristallite.

**Tableau III.4 :** Valeur de la température de transition vitreuse pour le PVB non dopé et dopé.

**Tableau III.5 :** Valeur de la perte de masse et de la masse résiduel pour le PVB dopé.

# Sommaire

## Introduction Générale

Introduction Générale.....1

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

I.Introduction.....3

I.1.Effet Photovoltaïque.....3

I.1.1 Les étapes de fabrication des modules photovoltaïques .....3

I.3. Fonctionnement de la cellule photovoltaïque.....6

I.3.1. Les différentes filières photovoltaïques.....6

I.4. Intérêts de l'encapsulation des modules photovoltaïques.....8

I.4.1Les polymères en face avant et arrière dans un module PV.....8

I.4.2 Propriétés mécaniques et thermiques.....8

I.4.3 Résistance aux solvants et à l'hydrolyse.....9

I.4.4 Propriétés optiques.....9

I.5. Différents matériaux encapsulant.....9

I.5.1 Matériaux encapsulant organique.....9

I.5.2.1 copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA).....9

I.5.2.2 polyvinylbutyral (PVB ).....10

I.5.2.3 poly méthacrylate de méthyle (PMMA).....11

I.5.2.4 Ionomères.....12

I.5.1 Matériaux encapsulant à base de polysiloxanes.....13

I.5.3. Matériaux encapsulant inorganique.....13

I.5.4. Matériaux encapsulant hybride organique-inorganique.....14

I. 6.Technologie d'encapsulation des modules photovoltaïques .....14

I.6.1. Technologie "tout en plastique".....14

I.6.2. Technologie biverre.....15

I.6.3. Technologies en mono verre.....	15
I.7. Normes et Tests de contrôle qualités des modules photovoltaïques .....	16
I.7.1. Les normes réglementaires des modules photovoltaïques .....	16
I.7.2. Tests de contrôle qualités des modules solaires.....	16
I.8. Perspectives de l'énergie photovoltaïque dans le monde.....	17

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

II. Introduction.....	18
II.1. Différentes types de pertes dans les cellules solaires.....	18
II.2. Définition de la technique LDS.....	19
II.2.1. Les grandeurs caractérisant la technique LDS .....	19
II.2.2. Efficacité de la couche LDS.....	21
II.2.3. Les phénomènes affectent la techniques LDS.....	22
II.3. Différents matériaux dopants.....	23
II.3.1. Les ions de terre rare.....	23
II.3.2. Les colorants organiques luminescents.....	24
II.3.3. Quantum Dots.....	24
II.4. Différentes techniques de dopage des polymères (nanotechnologie).....	24
II.4.1. Dopage par système hôte-invité.....	25
II.4.2. Procédé sol-gel.....	25
II.4.3. Procédé de Spin-coating (dépôt à la tournette).....	27
II.4.4. Procédé de dip coating (trempage-tirage) .....	28

## **Chapitre III : Partie Expérimentale**

III. Introduction.....	29
III.1. Matériaux luminescents.....	29
III.1.1. préparation des colorants organiques.....	29
III.1.2. Dopage du polymère (PVB) .....	31
III.2. Caractérisation optique des nanoparticules organiques.....	32
III.2.1. Principe de la technique.....	32
III.2.2. Dispositif expérimental.....	32

III.2.3. Mode opératoire.....	32
III.3. Caractérisation optiques du polymère PVB dopé par les nanoparticules organiques.....	35
III.3.1. Principe de la technique.....	35
III.3.2. Dispositif expérimental.....	35
III. 3.3. Mode opératoire.....	35
III.4. Caractérisation structural par diffraction des rayons X (DRX).....	38
III.4.1. Principe de la technique.....	39
III.4.2 Dispositif expérimental.....	39
III.4. 3. Mode opératoire.....	39
III.5. Caractérisation par des analyses thermiques.....	41
III.5.1 Analyse thermique calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	41
III.5.1.1. Principe de la technique .....	41
III.5.1.2. Dispositif expérimental .....	41
III.5.1.3. Mode opératoire.....	42
III.5.2. Analyse thermogravimétrie (ATG).....	44
III.5.2.1 Mode opératoire.....	44
<b>Conclusion Générale</b>	
Conclusion Générale.....	47
<b>Références Bibliographique</b>	
Références Bibliographique.....	49

### Introduction générale

Les énergies fossiles et nucléaires dominent le paysage énergétique et resteront encore majoritaires dans la consommation énergétique mondiale pendant des décennies. Le principal inconvénient de ces ressources est lié à leur quantité limitée et non renouvelable et leurs impacts sur l'environnement. La solution alternative à ses énergies fossiles se trouve dans les ressources renouvelables sous leurs différentes formes. Le rayonnement solaire constitue la ressource énergétique la mieux partagée sur la terre et la plus abondante. Cette énergie est exploitée à travers le processus de conversion photovoltaïque qui utilise un mécanisme physique de l'absorption du rayonnement solaire, afin de créer des charges électrique.

La conception et la réalisation des systèmes photovoltaïques constituent un progrès majeur puisqu'ils permettent une meilleure exploitation de l'énergie solaire et l'accès des populations et entités isolées à une source d'alimentation électrique. Néanmoins les installations photovoltaïques demeurent limitées en raison de leurs coûts de fabrication élevés et leurs rendements relativement faibles. De même toute variation de l'ensoleillement ou de la charge induit une dégradation de la puissance fournie par le générateur photovoltaïque, alors ce dernier ne fonctionne plus dans les conditions optimums.

L'une des étapes majeures dans l'industrie photovoltaïque réside dans l'encapsulation qui consiste à regrouper des cellules en série ou en parallèle avec des polymères adéquats. Ces polymères peuvent avoir plusieurs fonctionnalisations telles que la protection des cellules contre les facteurs extérieurs, l'isolation électrique et l'amélioration de la transmittance dans la gamme de l'UV- Visible ou les photons de forte énergie sont situés.

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés à améliorer les caractéristiques de notre polymère qui est le polyvinyl butyral (PVB) en effectuant un dopage avec différents colorants organiques pour améliorer ses caractéristiques optiques dans le domaine de l'UV- Visible et d'accroître ses propriétés de résistance thermique. En deuxième lieu nous allons étudier, l'effet de la concentration des colorants sur les propriétés du polymère par une étude comparative entre les polymères non dopés avec ceux dopés avec les colorants organiques.

L'identification et la caractérisation des différents produits réalisés ont été effectuées par diverses méthodes d'analyses, à savoir ; spectroscopique, calorimétrie différentielle (DSC), la thermogravimétrie (ATG) et par diffraction des rayons X (DRX).

Ce mémoire se compose de quatre chapitres:

Dans le chapitre I, nous présenterons l'effet photovoltaïque ainsi que les étapes de fabrication des modules photovoltaïques. En second lieu nous allons parler de l'intérêt de l'étape de l'encapsulation des cellules solaires et définir les propriétés des matériaux utilisés à cet effet.

Au titre du deuxième chapitre nous présenterons quelques généralités et notions sur les différentes pertes qui viennent influencer le rendement d'une cellule. Nous aborderons également la technique Luminescent Down Shifting (LDS) et ses principales caractéristiques ainsi que les différentes techniques de dopage utilisées afin de simuler leur influence sur le rendement.

Le troisième chapitre sera consacré à la réalisation et l'optimisation du polymère polyvinyl butyral (PVB) en utilisant des colorants organiques différents (Gelb 083 et Orange 240), dans un deuxième temps, nous allons présenter et étudier les résultats des analyses des matériaux obtenus pour chaque technique expérimentale utilisée dans la caractérisation.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale. Elle adresse un bilan des différents résultats tirés de cette étude et donne quelques perspectives susceptibles d'améliorer certaines propriétés du polymère.

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

### **I. Introduction :**

Dans ce chapitre nous allons définir brièvement l'effet photovoltaïque et les différentes filières photovoltaïques. Par la suite, nous allons évaluer l'intérêt de l'étape de l'encapsulation des cellules solaire et les matériaux utilisés pour cette application.

#### **I.1. L'effet photovoltaïque :**

L'effet photovoltaïque est un phénomène physique durant lequel un matériau, généralement métallique émet des électrons, cela peut se produire lorsque, il est exposé à la lumière ou un rayonnement électromagnétique de fréquence élevée; ce seuil de fréquence dépend du matériau. Le plus commun parmi ces matériaux est le silicium cristallin qui est utilisé aujourd'hui dans 90% des panneaux produits à travers le monde, il existe de nombreuses autres technologies déjà industrialisées comme les couches minces [1].

##### **I.1.1. Les étapes de fabrication des modules photovoltaïques :**

Le module photovoltaïque consiste en un lot de cellules photovoltaïques connectées entre elles, puis enrobées dans une résine transparente, l'EVA ou PVB. La face arrière des cellules est recouverte d'un film multicouche composé de Tedlar et d'aluminium. La face avant des cellules est quant à elle recouverte d'une plaque de verre (procédé mono-verre) ou entre deux plaques de verre (procédé bi-verre). Les connexions de sortie de la face arrière des cellules sont isolées électriquement par un film de polymère transparent, nommé Mylar. L'assemblage de l'ensemble des composants est réalisé sous vide.

Les étapes de fabrication des panneaux peuvent être résumées comme suit :

##### **I.1.1.1. Les constituants d'un module photovoltaïque :**

**Le verre :** C'est un verre trempé de 4 mm d'épaisseur, défini comme "verre solaire", en raison de sa faible teneur en fer qui lui permet une meilleure transmission optique. En générale, la transmission optique de ce verre est de l'ordre de 95 % dans la gamme utile du spectre solaire (380 nm à 1 200 nm). La face extérieure du verre traitée à l'acide fluosilicique ( $H_2SiF_6$ ) est recouverte de nano pores qui piègent la lumière incidente et réduisent la réflexion en surface à une valeur inférieure à 8 %. En face intérieure, le verre est micro-structuré, augmentant ainsi le rendement par éclairage diffus.

**L'encapsulant :** est une résine transparente EVA ou PVB enrobant les cellules photovoltaïques. Ces résines sont utilisées car elles présentent de grandes propriétés adhésives,

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

diélectriques, thermiques et d'étanchéité. Bien entendu, elles présentent aussi une excellente transmission optique.

**Le mylar :** est un film polymère transparent qui est utilisé pour isoler électriquement les connexions de sortie de la face arrière des cellules. Ce film présente une constante diélectrique très élevée lui permettant d'être un très bon isolant électrique.

**Le Tedlar :** est un polymère fluoré utilisé dans un module photovoltaïque pour assurer la protection de surface. En effet, le TEDLAR résiste particulièrement bien aux agressions extérieures (UV, variations de température, atmosphères corrosives, ...), à l'abrasion ainsi qu'aux produits chimiques.

**Cadre en aluminium :** se justifie par la haute résistance à l'humidité ainsi qu'aux chocs mécaniques. Le cadre en aluminium peut être anodisé. L'anodisation est un traitement de surface qui permet de protéger une pièce en aluminium par oxydation anodique (couche électriquement isolante de 5 à 50 micromètres). Elle octroie aux matériaux une meilleure résistance à l'usure, à la corrosion et à la chaleur.

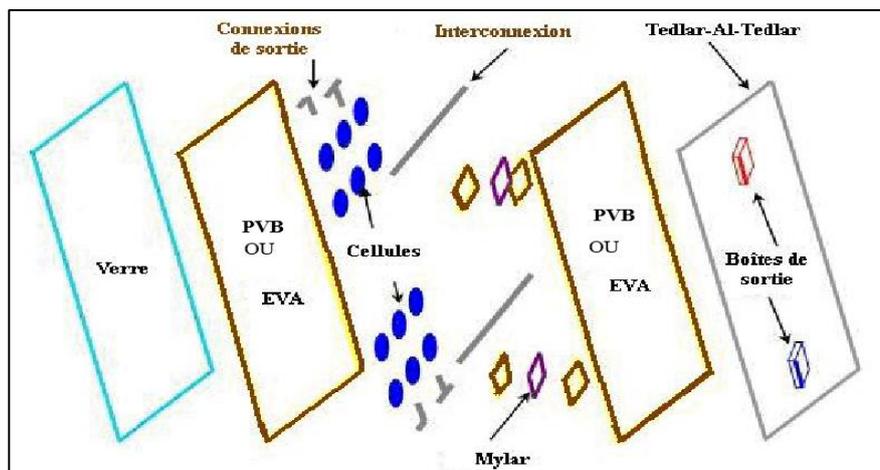


Figure I.1: schéma d'un module photovoltaïque mono verre.

### I.1.1.2. Sélection et assemblage des cellules photovoltaïques :

Toutes les cellules composant un module photovoltaïques doivent être identiques. Elles sont appariées en fonction de leurs propriétés électriques.

Les cellules sont connectées entre elles par de fins rubans métalliques qui adhèrent par soudure à la cellule photovoltaïque grâce à une lamelle de cuivre étamée (cuivre + étain). La connexion se fait du contact en face avant (-) au contact en face arrière (+).

### I.1.1.3. Etape de lamination des modules photovoltaïques :

Le processus de lamination consiste à chauffer et à plaquer simultanément, sous vide, les modules pour qu'ils deviennent très fins. La lamination se fait en deux phases :

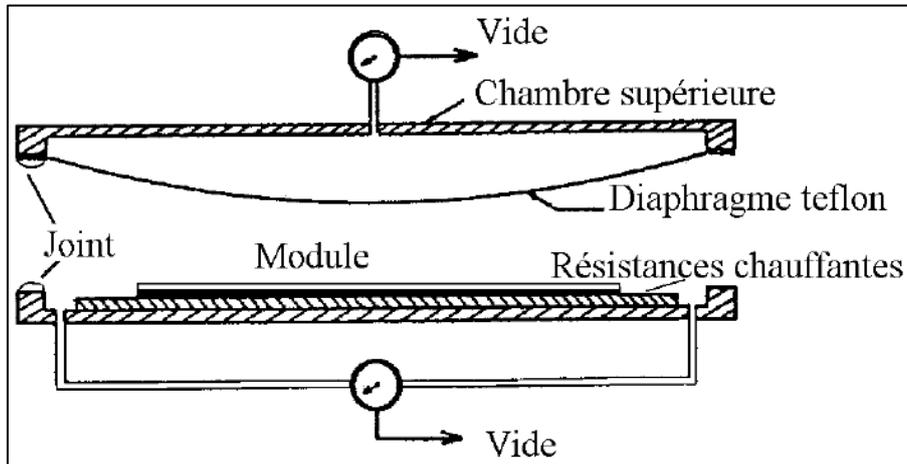


Figure I.2: Principe d'encapsulation des modules par « laminage » à chaud [35].

Dans une première phase, on procède au pompage de l'air se trouvant à l'intérieur de la chambre inférieure contenant le laminât et ce durant 5 minutes. Le niveau du vide atteint est alors de 0.1 mm Hg, il sera maintenu durant les opérations de lamination et de réticulation. Dans une deuxième phase, alors que la chambre supérieure est maintenue sous vide à 0.1 mmHg durant ces 5 minutes, elle sera mise sous pression atmosphérique pour une durée d'une 1 minute. A ce stade, l'action conjuguée de la pression exercée par le diaphragme et l'effet de l'aspiration conduit à chasser l'air résiduel se trouvant dans le laminât qui marque la fin du cycle de lamination [35].

### I.1.1.4. Etape de réticulation des modules photovoltaïques :

La réticulation est une réaction chimique, à l'issue de laquelle tous les matériaux encapsulant se lient fortement et ce d'une manière irréversible, conduisant à l'obtention d'un ensemble compact. A titre d'exemple, la réticulation du (PVB) est effectuée à une température variant de 140 °C à 160°C pendant 8 à 20 minutes [3].

Après refroidissement, à 100°C, la chambre inférieure est mise sous pression atmosphérique alors que celle supérieure revient à 0.1 mmHg. A la sortie du lamineur, les modules photovoltaïques sont prêts à produire de l'électricité, néanmoins le processus de fabrication n'est pas totalement achevé. Un usinage adéquat est nécessaire pour l'élimination des excès de matière formés, au cours des opérations de laminage du polymère et du Tedlar. Par la suite, les

boîtes de connexion sont collées sur la partie arrière du module photovoltaïque. A l'issue de cette étape, les modules sont stockés et prêts à la vente.

### I.3. Fonctionnement de la cellule photovoltaïque :

La transformation de l'énergie solaire en énergie électrique est basée sur les trois mécanismes suivants (figure. I.2):

- absorption des photons dont l'énergie est supérieure au gap du matériau constituant le dispositif ;
- conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semi-conducteur ;
- collecte des particules générées dans le dispositif.

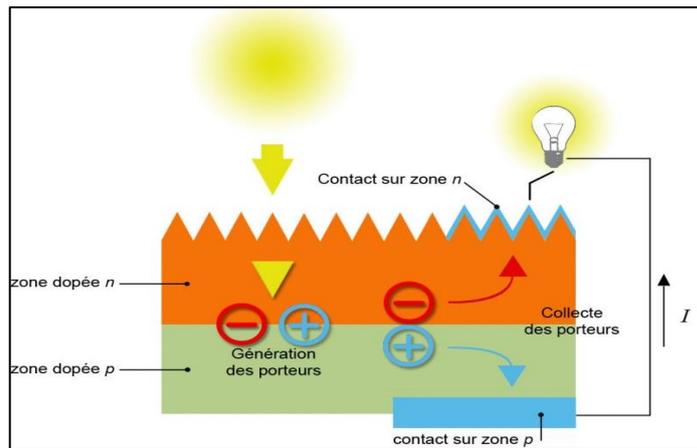


Figure. I.3: Représentation en coupe d'une cellule photovoltaïque

Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier le pair électron/trou créés est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction p-n. D'autres structures, comme les hétérojonctions peuvent également être utilisées [5].

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones n et p et dans la zone de charge d'espace. Les photons porteurs auront un comportement différent suivant la région :

- dans la zone n ou p, les porteurs minoritaires sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photon courant de diffusion ;

- dans la zone de charge d'espace, le pair électron/trou créés par les photons incidents sont dissociés par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région n, les trous vers la région p. On aura un courant de génération. Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un courant résultant  $I_{Ph}$ .

### **I.3.1. Les différentes filières photovoltaïques :**

La première génération, celle de la filière du silicium cristallin existe depuis plusieurs dizaines d'années. Elle est de loin la plus mature et offre un meilleur rendement pour un coût modéré. La deuxième génération regroupe les technologies dites «couches minces». Le principe est basé sur la déposition d'une fine couche de silicium amorphe ou d'autres semi-conducteurs sur un substrat. Leur rendement est encore inférieur à celui des cellules cristallines, mais tend à s'améliorer pour un coût inférieur. La dernière génération est encore au stade de la recherche qui s'oriente sur la voie des nanomatériaux et des solutions organiques en visant de hauts rendements et des coûts de production de plus en plus bas [6].

#### **I.3.1.1. La filière silicium « première génération » :**

Deux types de silicium sont utilisés : le silicium monocristallin qui offre un meilleur taux de conversion et le silicium polycristallin (ou multi-cristallin), moins cher à produire. Le silicium monocristallin représente 35 % du marché mondiale du marché du silicium avec un taux de rendement excellent (12-20%), mais compte tenu de son coût plus faible, le silicium polycristallin est le plus utilisé de près de 47%. L'efficacité de conversion PV pour une cellule à base de silicium poly cristallin modèle commercial s'étend entre 11-14% [6]. Les panneaux de première génération présentent des inconvénients liés à leur caractère rigide et leur poids élevé [11].

#### **I.3.1.2. Les technologies couches minces « deuxième génération» :**

La filière « couches minces » permet de déposer uniquement l'épaisseur utile du matériau sur un substrat bon marché. Les couches minces présentent de nombreux avantages : une grande flexibilité, la possibilité de les rendre semi-transparentes et de les intégrer sur toutes sortes de substrats (notamment des supports souples), et d'une manière générale des coûts de production plus faibles.

Trois approches sont actuellement étudiées : le silicium amorphe (A-Si), la filière du CdTe (Tellurure de Cadmium), et celle du CIS/CIGS (Cuivre Indium Gallium di-Selenide / Cuivre

Indium Gallium diSelenide). Ces technologies possèdent de bons rendements, pouvant aller jusqu'à 19% [6].

### **I.3.1.3. Solutions organiques, la prochaine génération :**

Le but est de développer une nouvelle génération de cellules beaucoup plus légères et performantes en utilisant des polymères et des matériaux organiques. L'objectif est d'accroître les rendements en améliorant l'efficacité de l'absorption de la lumière et en jouant sur l'architecture des cellules. Les cellules organiques du futur seront transparentes, flexibles et particulièrement minces. Les progrès de ces technologies sont très rapides, le rendement de conversion (atteint actuellement près de 6%) [6].

## **I.4. Intérêts de l'encapsulation des modules photovoltaïques :**

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 meilleure isolation thermique et électrique, et une durée de vie des modules photovoltaïques supérieure ou égale à 20 ans. En pratique, l'encapsulation consiste à placer les cellules entre deux couches de matériau organique ou entre deux couches de matériau inorganique. Ces polymères sont à la fois transparents (transmission de la lumière supérieure à 90% [16], dans une gamme de 380 à 1200 nm), non conducteurs de courant, très collants sous certaines conditions, imperméables à l'eau et résistants aux phénomènes environnementaux : le revêtement doit pouvoir supporter l'effet de la température et l'exposition au rayonnement solaire (dégradation photochimique) et ceci en présence d'oxygène atmosphérique [9].

### **I.4.1. 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 [16]. 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.

### **I.4.2. Propriétés mécaniques et thermiques :**

La flexibilité du film est un paramètre important et dépend plus ou moins de la structure du polymère mais également des conditions de mise en œuvre. La résistance thermique est un autre paramètre extrêmement important. En effet, le film doit pouvoir résister à des traitements aux températures requises pour certains dépôts et en particulier celui de la couche conductrice, ainsi qu'à l'encapsulation pour rendre le dispositif totalement isolé des molécules d'oxygène et d'eau [30].

### **I.4.3. Résistance aux solvants et à l'hydrolyse :**

Les différentes étapes des procédés de fabrication des dispositifs électroniques font appel à des solvants ou des produits très agressifs tels que THF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ... Les polymères amorphes, plus sensibles aux solvants doivent être protégés par une couche de revêtement résistante. On fait souvent appel aux revêtements polymères réticulables (résines époxy, PU, acryliques...).

### **I.4.4. Propriétés optiques :**

La première qualité des films est bien sûr leur bonne clarté et transparence dans la gamme des longueurs d'onde visibles 400-700nm. Ils doivent être incolores et présenter une bonne résistance aux UV.

### **I.4.5. Propriétés barrières à l'oxygène et à l'eau :**

Pour que les propriétés barrières de l'encapsulant permettent une augmentation significative de la durée de vie des modules solaires, les valeurs d'OTR (Oxygen Transmission Rate) et de WVTR (Water Vapor Transmission Rate) devraient être respectivement de l'ordre de  $10^{-3}$  cm<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.jour<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup> et  $10^{-6}$  g. m<sup>-2</sup>.jour<sup>-1</sup> [30].

## **I.5. Différents matériaux encapsulant :**

### **I.5.2.1. copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) :**

L'EVA (Ethylène Vinyle Acétate) est un copolymère thermodurcissable élastomère à base de Polyéthylène (PE) et du polyvinyle acétate (PVA), il est très utilisé dans diverses applications industrielles [9]. Le (PE) est très simple et peu coûteux, mais du fait de sa nature semicristalline, il est opaque et de faible tenue mécanique. En revanche, le (PVA) 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 très fragile pour être employé seul.

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

L'addition d'une petite quantité de PVA dans le PE a conduit à un copolymère semicristallin transparent de faible température de transition vitreuse [12].

Le copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA), présente des caractéristiques idéales pour l'encapsulation des cellules en silicium: excellente transparence, grande résistance aux UV dans le temps, parfaite adhésion au verre, bonne isolation électrique [11].

### I.5.1. Matériaux encapsulant organique :

Du fait du prix élevé des polysiloxanes, les fabricants de module solaire se sont orientés vers les encapsulant moins coûteux tels que les ionomères, le polyvinyle de butyral (PVB), les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les polyoléfines thermoplastiques (TPO) et les silicones (TPSE).

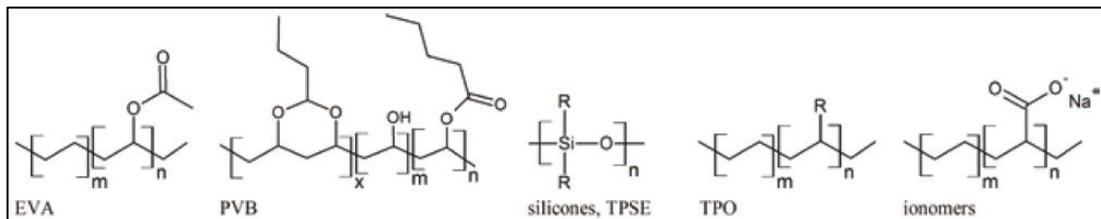


Figure I.4: La structure chimique des matériaux encapsulant les plus utilisées [3].

### I.5.2.2. polyvinyl butyral (PVB) :

Le polyvinyl butyral (PVB) de formule chimique  $(C_8H_{14}O_2)_n$  est un thermoplastique amorphe transparent obtenu par réaction de condensation d'alcool polyvinylique et de butyraldéhyde en présence d'un catalyseur acide. La structure finale peut être considérée comme un terpolymère aléatoire avec 76% de butyral de vinyle, 22% d'alcool vinylique et 2% de l'acétate de vinyle [32]. La structure aléatoire du PVB conduit à un polymère vitreux sans cristallinité apparente sauf à très forte teneur en alcool [33]. Parmi les groupes présents dans le fragment PVB, le groupe alcool vinylique est hydrophile tandis que le groupe vinyl butyral est de nature hydrophobe. La résine est connue pour son excellente flexibilité, ses propriétés filmogènes et ses bonnes propriétés d'adhérence ainsi que sa remarquable résistance aux UV.

Les propriétés que possède le PVB, comme sa solubilité et sa compatibilité avec les liants et les plastifiants dépendent du degré d'acétalisation et de polymérisation. Une augmentation du nombre de groupes butyral dans le polymère améliore la résistance à l'eau du film de PVB.

Le PVB peut également être réticulé. Sa capacité de réticulation dépend du nombre de groupes d'alcool (OH) résiduels dans le polymère qui peuvent subir des réactions de condensation avec des résines phénoliques, époxy et mélamine ainsi qu'avec des isocyanates. Cette modification produit des revêtements et des films PVB résistants aux solvants et de haute qualité [10].

- **Avantages du PVB :**

L'avantage du PVB par rapport à l'EVA réside dans sa meilleure stabilité aux UV et une meilleure adhérence au verre. Le temps de traitement par lamination peut être réduit d'environ 50% pour le PVB [10].

- **Inconvénient du PVB :**

Contrairement à d'autres matériaux encapsulant le PVB est très sensible à l'hydrolyse en raison de sa haute teneur en eau, alors il doit être combiné avec une feuille arrière pour diminuer la vapeur d'eau transmise. Des matériaux plastiques sont ajoutés au PVB afin d'améliorer leur processabilité mécanique et de modifier sa température de transition de phase.

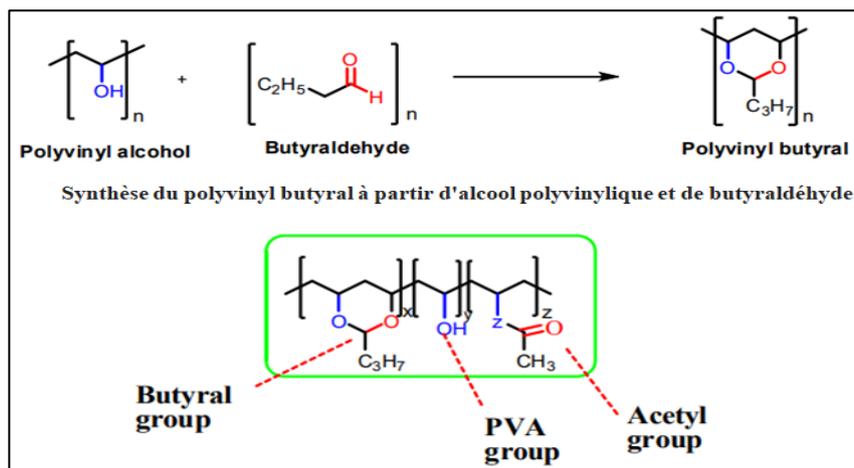


Figure I.5: La structure du Polyvinyl butyral (PVB) avec ces différents groupes [33].

- **Application du PVB dans les modules solaires :**

L'utilisation du PVB est favorisée par les fabricants de modules solaires photovoltaïques à couches minces, grâce à sa bonne résistance aux chocs et une absorption de presque 100% de la lumière UV [10].

- **Autre application :**

L'une des principales utilisations du film PVB est le verre de sécurité en raison de sa bonne adhérence au verre, la plupart des éclats de verre fracturés adhèrent à la surface du film de PVB empêchant ainsi les blessures liées à de grands fragments de verre tranchants. Le verre feuilleté PVB offre également une barrière acoustique [10].

### I.5.2.3. poly méthacrylate de méthyle (PMMA) :

Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) est un polymère thermoplastique transparent obtenu par polyaddition dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MMA). Ce polymère est plus connu sous son nom commercial de Plexiglas ou verre acrylique [13].

Le PMMA est adapté aux applications photovoltaïques en raison de sa parfaite transparence, de sa résistance thermique, de sa légèreté et de sa durabilité. Utilisé comme substitut aux panneaux de verre, il concentre la lumière sur de fines bandes de silicium, ce qui contribue à augmenter l'efficacité du panneau et à réduire la quantité nécessaire de silicium [11].

Le PMMA possède de nombreux avantages : il est transparent et résistant et peut remplacer le verre dans la fabrication de vitres car il permet une excellente transmission de la lumière. Il transmet jusqu'à 92 % [13], de la lumière visible, soit plus que le verre. S'agissant de sa résistance aux UV, il n'offre pas de coloration jaunâtre qui impose l'addition d'azurants optiques.

Le PMMA est un polymère qui brûle facilement et exige également une trempe pour relâcher ses tensions internes. Il est doté d'une faible résistance aux solvants, particulièrement aux carburants [13].

### **I.5.2.4. Ionomères :**

Ionomères, plus spécifiquement l'éthylène ionomères appartiennent à la catégorie des matériaux d'encapsulation thermoplastiques et sont produit à partir d'éthylène et co-monomères d'acides carboxyliques insaturés. Dans l'industrie solaire, les ionomères représentent une classe différente de matériaux encapsulant. La bonne stabilité aux UV des ionomères a déjà été démontrée dans l'architecture et ses diverses applications au cours des 15 dernières années.

Une liaison physique entre les composants ioniques du polymère est automatiquement induite pendant la synthèse et ne nécessite pas des étapes supplémentaires pour une réticulation comme dans le cas du traitement EVA. Au cours des deux dernières années, la recherche sur les ionomères s'est concentrée sur la technologie solaire à couches minces, en raison de la diminution de la sensibilité à l'humidité et de la vapeur d'eau transmise par rapport à l'EVA [11].

- **Les propriétés physiques des encapsulant organiques :**

Les propriétés physiques des encapsulant sont déterminées par la structure moléculaire, la morphologie et les propriétés rhéologiques des polymères. La qualification du matériau encapsulant dépend de sa facilité de traitement, ses propriétés physiques excellentes et une stabilité à long terme [10].

**Tableau I.1 :** Propriétés physiques des encapsulant [3, 10].

Propriétés des encapsulant	EVA	PVB	PMMA
Teneur en eau (%)	0.05	0.478	/
Vapeur d'eau transmise (g/24hr/m <sup>2</sup> )	26.1	50.2	/
Transmission optique(%)	≥ 85 %	≥ 90 %	92%
Index jaune (%)	0.8~4.2	0.6~3.9	0.27
Indice de réfraction	1,48~1,49	1,49	1,49
Température de transition vitreuse Tg (°C)	-40~-34	12~30	105~109

### I.5.2. Matériaux encapsulant à base de polysiloxanes :

Des les premiers développements des panneaux photovoltaïques pour les applications spatiales, un encapsulant à base de polydiméthylsiloxane (PDMS) qui est un polymère organominéral a été utilisé. Les polysiloxanes ou silicones possèdent de nombreux avantages tels qu'une bonne stabilité thermique et photochimique et à l'ozone, ainsi que d'excellentes propriétés diélectriques et adhésives, un procédé de fabrication contrôlé (réticulation), un haut degré de pureté, l'absence de contraintes internes. De plus, ceux sont des polymères non toxiques qui on une duré de vie de 50ans [11].

### I.5.3. Matériaux encapsulant inorganique :

Les enjeux pour les futurs composants inorganiques photovoltaïques sont d'obtenir des matériaux absorbants d'une grande qualité cristallographique et une bonne 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 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ou d'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont également classés parmi les encapsulant inorganiques [11].

### I.5.4. Matériaux encapsulant hybride organique-inorganique :

Un matériau est qualifié d'hybride lorsqu'il est à la fois composé d'une partie organique et d'une partie inorganique. Il existe de nombreuses matrices permettant d'élaborer des matériaux hybrides, parmi lesquelles on peut citer les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et les matériaux issus de la synthèse sol-gel à partir de différents précurseurs métalliques (Si, Ti,

Zn) [15]. Les films ORMOCERs (ORganically MODified CERamic) possèdent une liaison forte de type covalente ou ionocovalente qui relie la matrice inorganique et la molécule organique pour permettre aux films d'avoir une bonne résistance chimique, aussi ils sont transparents et disposent de propriétés barrières à l'oxygène et à la vapeur d'eau suffisantes pour être utilisés comme encapsulants dans des panneaux photovoltaïques. Cette catégorie de matériau est issue des ORMOSILs (ORganically MODified SILica) qui sont constitués de silice modifiée avec des composés organiques. Ils sont transparents, flexibles, superhydrophobes et possèdent une bonne stabilité thermique, mécanique et chimique [11].

### I.6. Technologie d'encapsulation des modules photovoltaïques :

Il existe plusieurs technologies d'encapsulation de modules photovoltaïques à base de cellules solaires constituées de différents matériaux:

#### I.6.1. Technologie "tout en plastique" :

Ce type d'encapsulation n'est utilisé que pour des applications spécifiques liées au poids du module PV. Ce procédé était peu utilisé par le passé à cause de problèmes de dégradation du matériau plastique en face avant sous l'effet du rayonnement solaire et principalement la composante UV.

Actuellement beaucoup d'améliorations sont apportées aux matériaux polymériques pour le recouvrement de la face avant du module comme le Teflon Fluoropolymère de Dupont de Nemours type ETFE et FEP ayant une bonne tenue en milieu naturel. La figure I.6 illustre ce type de technologie d'encapsulation [14].

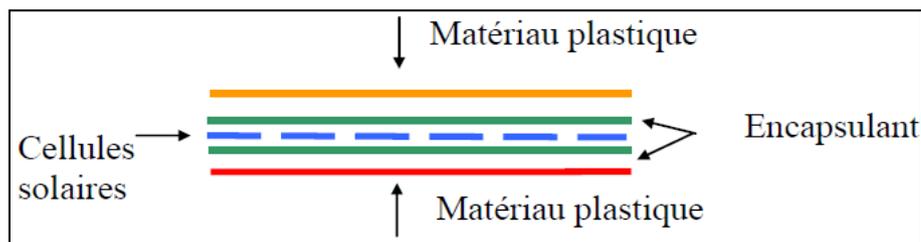


Figure. I.6 : Schéma d'un module PV en technologie tout en plastique [14].

#### I.6.2. Technologie biverre :

Les faces avant et arrière du module sont en verre dont la figure I.7 illustre ce type de technologie d'encapsulation.

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

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 de l'installation 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;
- La température nominale de fonctionnement élevée des cellules induit un phénomène de serre qui force les cellules à travailler à température élevée, ce qui fait baisser le rendement du module;
- Le coût du verre ainsi que les coûts de manipulation et de fabrication [14].

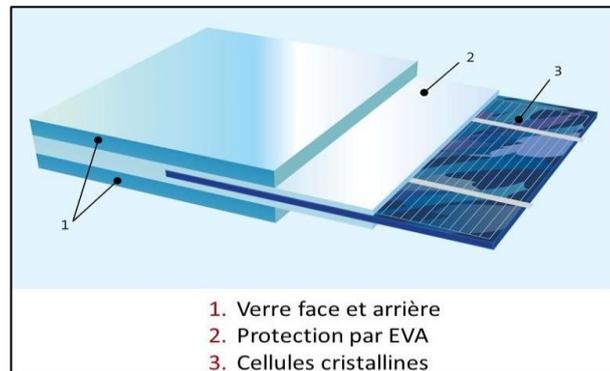


Figure. I.7 : Schéma d'un module PV en technologie Bi verre.

### I.6.3. Technologies en mono verre :

L'encapsulation avec face avant en verre est reconnue comme la plus sûre. Ce verre est texturisé (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 permet une meilleure adhésion de l'encapsulant lors du traitement thermique. Les matériaux encapsulant comme l'Éthylène Vinyle Acétate (EVA) et le PolyVinyle Butyrale (PVB) sont actuellement les plus utilisés dans l'industrie des modules PV et ce pour des raisons technico-économiques [14].

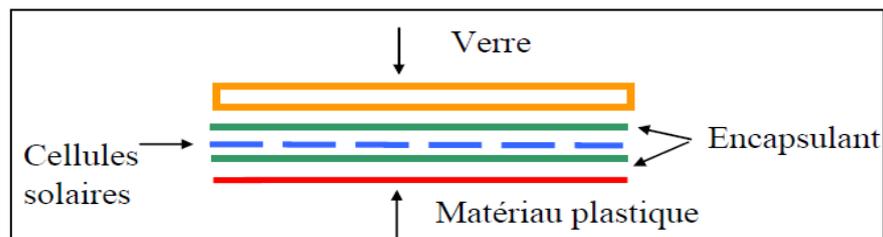


Figure. I.8 : Schéma d'un module PV en technologie Mono verre [14].

### **I.7. Normes et Tests de contrôle qualités des modules photovoltaïques :**

Afin d'être commercialisés, les modules photovoltaïques doivent répondre aux exigences de normes internationales. La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est une organisation mondiale de normalisation. 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). La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations [15].

#### **I.7.1. Les normes réglementaires des modules photovoltaïques :**

**La norme CEI 61215 :** Cette norme est dédiée aux modules de type silicium cristallin (pour application terrestre). Elle certifie une garantie de qualité en matière de stabilité mécanique et de respect des paramètres électriques du module. Le but étant de montrer autant que possible que le module est apte à supporter une exposition prolongée aux climats définis dans le domaine d'application [18].

**La norme CEI 61646 :** Cette norme est semblable à la norme CEI 61215 à la seule différence qu'elle est dédiée aux modules de type couche mince (pour application terrestre) [15].

**La norme CEI 61730 :** aussi nommée "Qualification pour la sûreté de fonctionnement des modules", comprend 2 parties [16] :

1. Exigences pour la construction
2. Exigences pour les essais

#### **I.7.2. Tests de contrôle qualités des modules solaires :**

La vérification des performances des modules correspond notamment en termes de puissance (STC), coefficients de températures, dégradation induite de potentielle (PID)...

### I.8. Perspectives de l'énergie photovoltaïque dans le monde :

Les forces du photovoltaïque reposent sur des technologies microélectroniques et couches minces qui recèlent de grandes opportunités de progrès et d'innovations. Le photovoltaïque se développe progressivement et s'appropries certaines niches, cette filière enregistre une croissance annuelle de l'ordre de 30% [8], depuis 1999. De par sa facilité de mise en œuvre en tout lieu et surtout pour des applications de petites puissances (de 1 à 5000 watts), cette option énergétique demeure la plus compétitive. Le rendement global, défini comme le rapport de l'énergie électrique produite et de l'énergie solaire incidente, varie en pratique selon le matériau et la technologie du procédé de fabrication de la cellule solaire [8].

Des projets de 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 à titre d'exemple le projet TREC (Trans Mediterranean Renewable Energy Cooperation). Il regroupe les pays d'Afrique du Nord, du Moyen-Orient et de l'Union Européenne (EUMENA). Les pays du Maghreb et du Moyen Orient (MENA, MiddleEast, North Africa) disposent de grandes capacités solaires de par leurs gisements solaires élevés, de leurs grandes superficies et de leur proximité avec l'Europe.

L'idée est une interconnexion des réseaux électriques de l'Europe, du Moyen-Orient et de l'Afrique du Nord (EUMENA) et d'évaluer le potentiel et les avantages d'importation d'électricité à base d'énergie solaire des pays du MENA [8].

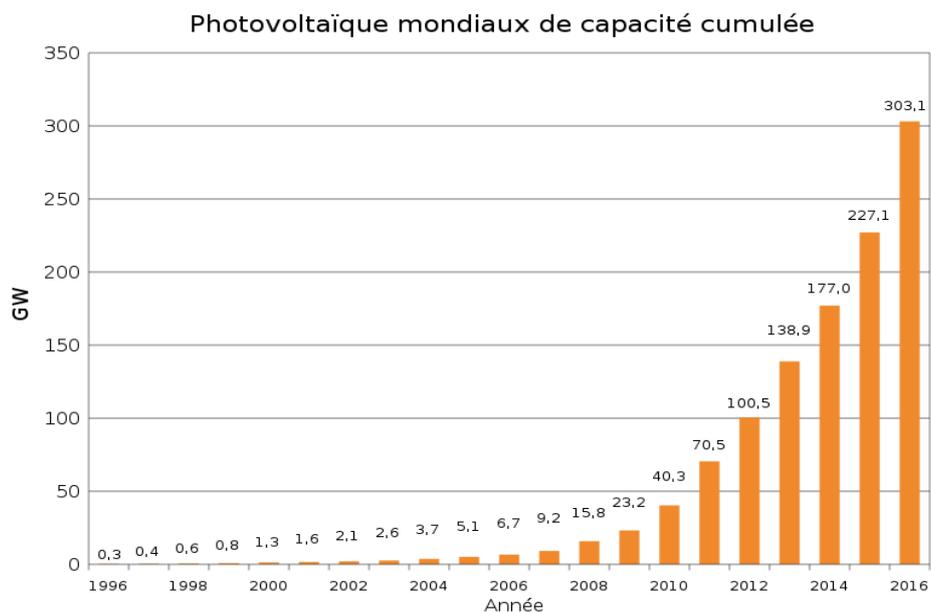


Figure. I.9 : Estimation de la puissance photovoltaïque mondiale cumulée [34].

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

### II. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons étudier les différentes pertes qui 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, en raison des pertes qui se produisent à la suite de l'interconnexion et de l'encapsulation de ces cellules dans le module. Nous aborderons aussi la technique LDS et ses principales caractéristiques et les différentes techniques de dopage utilisées afin de simuler leur influence sur le rendement.

#### II.1. Différents types de pertes dans une cellule solaire :

##### II.1.1. Pertes par les photons de grande longueur d'onde :

Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ( $\lambda > \lambda_g$ ) ne peuvent générer de paire électron/trou et sont donc perdus. Les mécanismes d'absorption assistée par phonons permettent néanmoins de repousser la limite inférieure de l'énergie correspondant au gap du matériau 1.052 eV au lieu de 1.124 eV dans le cas d'une absorption assistée par un phonon dans le silicium. Sous un éclairage de AM 1.5, ces pertes sont évaluées à 23.5% dans le cas du silicium [17].

##### II.1.2. Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons :

Un photon absorbé génère seulement une paire électron/trou. L'excès d'énergie, supérieur à la largeur de la bande interdite, est principalement dissipée sous forme de chaleur [17].

##### II.1.3. Facteur de tension :

C'est le rapport de la tension maximale développée par la cellule ( $V_{oc}$ ) par la tension de gap  $E_g/q$ . La tension aux bornes d'une cellule n'est qu'une fraction de la tension de gap à cause notamment de la chute de potentiel au niveau des contacts et de la jonction. Les meilleures valeurs obtenues de  $V_{oc}$  sont de l'ordre de 700 mV pour le Silicium, pour les cellules à haut rendement [17].

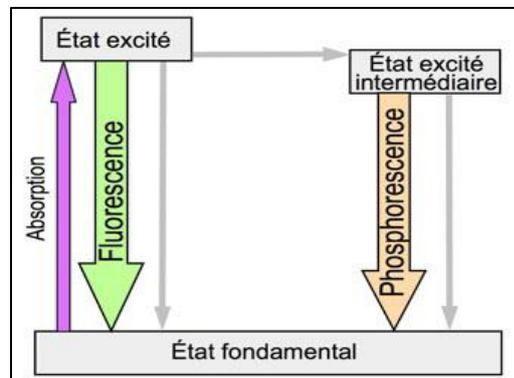
##### II.1.4. Réflectivité :

Une partie de l'énergie incidente est réfléchiée par la surface (non métallique) de la cellule. Le coefficient de réflexion peut être optimisé par la mise en œuvre de traitements de surface adéquats et de couche antireflet [17].

**II.1.5. Taux d'ombrage :** Les contacts métalliques (de surface  $S_{\text{m\u00e9tal}}$ ) pr\u00e9sents sur la face avant afin de collecter les porteurs entra\u00eenent des pertes de puissance puisqu'ils couvrent une partie de la surface  $S$  de la cellule. Le taux d'ombrage est un compromis entre les pertes dues \u00e0 la couverture partielle de l'\u00e9metteur par les contacts et les pertes de facteur de forme provoqu\u00e9es par la r\u00e9sistance en s\u00e9rie, li\u00e9e \u00e0 la largeur de la m\u00e9tallisation [17].

### II.2. D\u00e9finition de la technique LDS (Luminescent Down Shifting) :

La photoluminescence est un ph\u00e9nom\u00e8ne physique par lequel une substance absorbe des photons avant d'en r\u00e9\u00e9mettre. Phosphorescence - restitution lente de la lumi\u00e8re absorb\u00e9e - et fluorescence - \u00e9mission de lumi\u00e8re de mani\u00e8re rapide sont deux manifestations diff\u00e9rentes de la photoluminescence [18].



**Figure II.1 :** Diagramme simplifi\u00e9 de Perrin-Jablonski montrant la diff\u00e9rence entre fluorescence et phosphorescence. Les fl\u00e8ches grises repr\u00e9sentent des transitions non radiatives [18].

Dans le cas d'un semi-conducteur, le principe est d'exciter des \u00e9lectrons de la bande de valence avec un photon d'une \u00e9nergie sup\u00e9rieure \u00e0 l'\u00e9nergie de gap du compos\u00e9, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les \u00e9lectrons vers un \u00e9tat d'\u00e9nergie sup\u00e9rieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau \u00e9nerg\u00e9tique plus bas avec \u00e9mission d'un photon. Apr\u00e8s un temps tr\u00e8s court (de l'ordre de 10 nanosecondes, qui peut cependant \u00eatre allong\u00e9 \u00e0 des minutes), l'\u00e9lectron se recombine et retourne dans la bande de valence avec \u00e9mission d'un phonon (lorsque le mat\u00e9riau est \u00e0 gap indirect), ou dans certains cas d'un \u00e9lectron Auger. La Photoluminescence s'int\u00e9resse au cas d'un photon \u00e9mis [19].

#### II.2.1. Les grandeurs caract\u00e9risant la technique LDS :

**1 longueur d'onde :** celles qui correspondent aux pics des spectres d'excitation et d'\u00e9mission.

**2 coefficient d'extinction (ou absorption molaire)  $\epsilon$**  : il relie la quantité de lumière absorbée, pour une longueur d'onde donnée entre 5000 et 250 000  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .  $\epsilon=80\,000\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour 488 nm pour la fluorescéine [26].

**3 rendements quantiques de Fluorescence LQE** : (Luminescence Quantum Efficiency) efficacité relative de la fluorescence comparée aux autres voies de désexcitation. Il varie en fonction de l'environnement des molécules (concentrations et température) [23].

Le rendement de fluorescence s'exprime ainsi :

$$\varphi_F = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} \quad (\text{II.1})$$

Grandeur sans dimension de 0,05 à 1

$\varphi_F = 0,85$  pour la fluorescéine

**4. Intensité de fluorescence** : Dépend de la longueur d'onde d'excitation et alors que l'allure du spectre de fluorescence est indépendante de cette dernière

**5. Durée de vie à l'état excité  $\tau$**  : C'est la durée caractéristique pendant laquelle la molécule reste à l'état excité avant de retourner à l'état fondamental. Cette durée est assimilable à la demi-vie de l'état excité. C'est un indicateur du temps dont on dispose pour enregistrer les modifications de l'état des molécules ou de leur interaction avec l'environnement immédiat (mesure par la fluorimétrie résolue en temps) de l'ordre de la nanoseconde [20].

**6. Densité optique(OD)** : ou Absorbance. Elle a une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).  $\epsilon$  est l'absorptivité molaire (aussi appelé coefficient d'extinction molaire), exprimée en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température [23].

**7. Loi de Beer-Lambert** : c'est une relation empirique reliant l'atténuation de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse et à l'épaisseur traversée.

Elle s'exprime ainsi :

$$\text{Log}\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = A = DO = \epsilon.C.l \quad (\text{II.2})$$

Le rapport  $I_t/I_0$  définit la transmittance (T)

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

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

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

l : est la longueur du trajet optique que la solution traverse.

### II.2.2. Efficacité de la couche LDS :

L'amélioration de la réponse à court terme des dispositifs PV via LDS apparaît dans la littérature à la fin des années 1970 dans le domaine de concentrateurs solaires luminescents (LSC), comme une conséquence bénéfique dans les processus de concentration. Ce concept de LDS est d'abord appliqué dans une feuille luminescente planaire positionnée au-dessus des cellules PV, avec des premiers résultats encourageants [21].

Un diagramme simplifié (Figure II.2) présente les différents processus optiques impliqués dans une couche planaire luminescente sur le dessus d'un module PV :

Les photons qui ont été absorbés et déplacés vers les grandes longueurs d'onde se propagent dans le module PV sous-jacent soit (1) directement, (2) via une réflexion interne totale à l'interface couche / air LDS, ou (3) soit par réabsorption et réémission [20].

À la suite du processus de luminescence, une partie des photons entrants sont décalés vers de plus grandes longueurs d'ondes avant qu'ils n'atteignent les couches photoconductrices du module, qui répondent mieux au spectre altéré.

Ainsi, plus de paires électron-trou peuvent être créées par photon incident et un courant de court-circuit plus élevé ( $I_{sc}$ ) peut être généré.

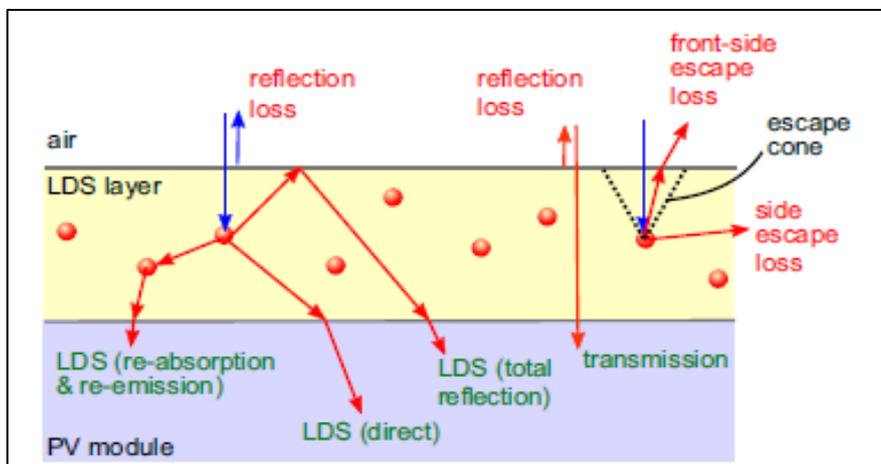


Figure II.2 : Cellule solaire avec une couche LDS [20].

### II.2.3. Les phénomènes affectant la techniques LDS :

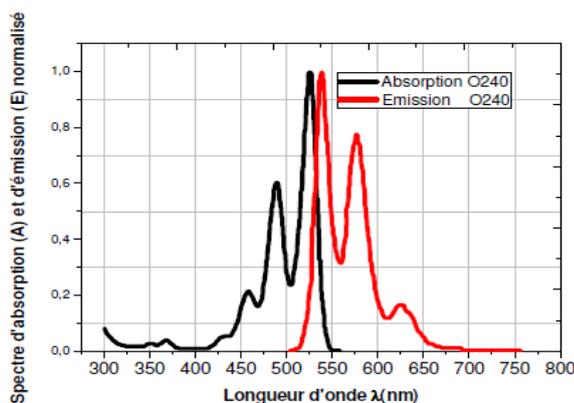
#### II.2.3.1. Rendement quantique de photoluminescence de la couche LDS (Photo Luminescent Quantum Yield):

Quand un matériau luminescent est incorporé dans une matrice polymère, l'environnement chimique autour des particules du matériau luminescent change. Une agrégation peut se produire dans les processus de préparation de la solution, de revêtement ou de séchage des couches. Tous ces facteurs peuvent affecter les propriétés luminescentes et d'absorption du matériau 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. 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].

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

#### II.2.3.2. L'effet Stokes :

Le décalage de Stokes est la différence (en longueur d'onde ou en unités de fréquence) entre les positions des maxima de bande des spectres d'absorption et d'émission. Lorsqu'un système absorbe un photon, il gagne de l'énergie et entre dans un état excité. Pour retourner à son état fondamental le système doit émettre un photon, perdant ainsi son énergie (une autre méthode serait la perte d'énergie sous forme de chaleur). Lorsque le photon émis a moins d'énergie que le photon absorbé, cette différence d'énergie est le décalage de Stokes [21].



**Figure II.3 :** Profils d'absorption et d'émission de colorants luminescents (colorants organiques): Lumogen F: Orange 240 [23].

### II.2.3.3. Quenching :

C'est le phénomène de diminution du rendement quantique d'un fluorochrome causé par les conditions environnementales telles que le pH. La température ou la présence d'autres fluorochromes qui réduisent l'efficacité d'émission [22].

La restitution d'énergie se fait selon 2 processus différents :

- par émission de photons : processus radiatif
- par émission de chaleur : processus non-radiatif.

Le quenching correspond à une relaxation non-radiative des électrons excités vers l'état fondamental. Il existe deux types de quenching :

**-Le quenching dynamique** : c'est à dire que le fluorophore est désactivé en subissant un contact avec une autre molécule (quencheur)

**-Le quenching statique** : c'est à dire que le fluorophore établit un complexe stable et non fluorescent avec une deuxième molécule. La formation du complexe a lieu à l'état fondamental [22].

### II.3. Différents matériaux dopants :

#### II.3.1. Les ions de terre rare :

Les ions terres rares sont utilisés comme dopants en raison de leurs nombreuses transitions dans le visible et l'infrarouge et de leur relative insensibilité à la matrice dans laquelle ils sont introduits, car ils présentent des valeurs élevées de rendement quantique de photoluminescence des couches. Mais ils présentent des coefficients d'absorption extrêmement bas qui peuvent être améliorés en augmentant la concentration de dopage et / ou l'épaisseur de l'échantillon [23]. Les verres dopés aux ions de terres rares sont utilisés comme des composants intégrés actifs en télécommunication, les lasers et les amplificateurs optiques. L'étude spectroscopique de ces verres fournit des informations sur différents paramètres (probabilité de transition, durée de vie, sections efficace d'absorption et d'émission...) qui sont importants dans la réalisation de ces composants actifs [24].

### **II.3.2. Les colorants organiques luminescents :**

Les colorants organiques présentent un bon coefficient d'absorption et des valeurs de rendement quantique de photoluminescence des couches élevées  $PLQY > 85\%$  [20], ainsi, qu'une facilité de traitement dans les matrices polymériques. Ils présentent des inconvénients liés à leurs bandes d'absorption étroites (généralement  $\sim 100$  nm), Leur déplacement de Stokes relativement réduit et le chevauchement partiel de leurs bandes d'absorption et d'émission, ce qui entraîne des événements de réabsorption qui augmentent les pertes optiques dus à l'émission multidirectionnelle de la luminescence. Il a été suggéré dans la littérature et démontré expérimentalement que plusieurs colorants peuvent être mélangés en une seule couche (LDS) afin d'élargir leur bande passante d'absorption et de poursuivre un plus grand changement de longueur d'onde. Leur photostabilité au cours de périodes prolongées d'exposition aux UV reste discutable dans la plupart des cas, bien que des améliorations significatives aient été signalées ces dernières années [23].

### **II.3.3. Quantum Dots:**

Quantum dots ou boîtes quantiques semi-conductrices sont des inclusions nanométriques tridimensionnelles d'un matériau de faible gap dans un autre matériau (la matrice) de gap plus élevé. Elles font l'objet d'études poussées depuis environ 20 ans du fait de leurs propriétés physiques originales. Elles présentent une large bande d'absorption, une forte intensité d'émission et une bonne photo stabilité.

Leurs propriétés découlent essentiellement du fort confinement tridimensionnel des porteurs de charges dans les boîtes quantiques, qui conduit notamment à l'observation d'une densité d'états électroniques discrète. Les boîtes quantiques sont souvent considérées comme des « atomes artificiels » [25].

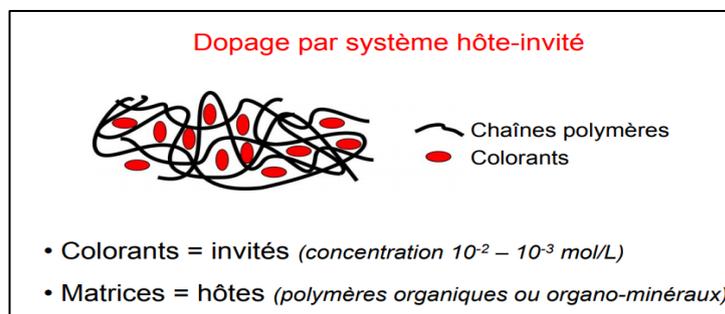
## **II.4. Différentes techniques de synthèses et dopage des polymères :**

### **II.4.1 Système par hôte-invité :**

Les associations entre une molécule hôte (polymère) et une molécule invitée (colorant organique) 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 la formation d'un complexe entre deux molécules, il est utile de multiplier les interactions entre les deux molécules. En effet les

## Chapitre II : Dopage des Polymères par des nano matériaux

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 [26].



**Figure II.4 :** Schématisation du processus de dopage par système hôte-invité [26].

### II.4.2. Procédé sol-gel :

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques [27].

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application [28].

#### II.4.2.1 Principe physico-chimiques :

##### Les précurseurs :

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Ces précurseurs sont essentiellement des alcoxydes métalliques de formule  $M(OR)_n$  ou M est un atome (souvent métallique) et R un groupement organique alkyl  $C_nH_{2n+1}$ . Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu coûteuse et difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

- **Voie métalo-organique ou polymérique:** obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure II.5.

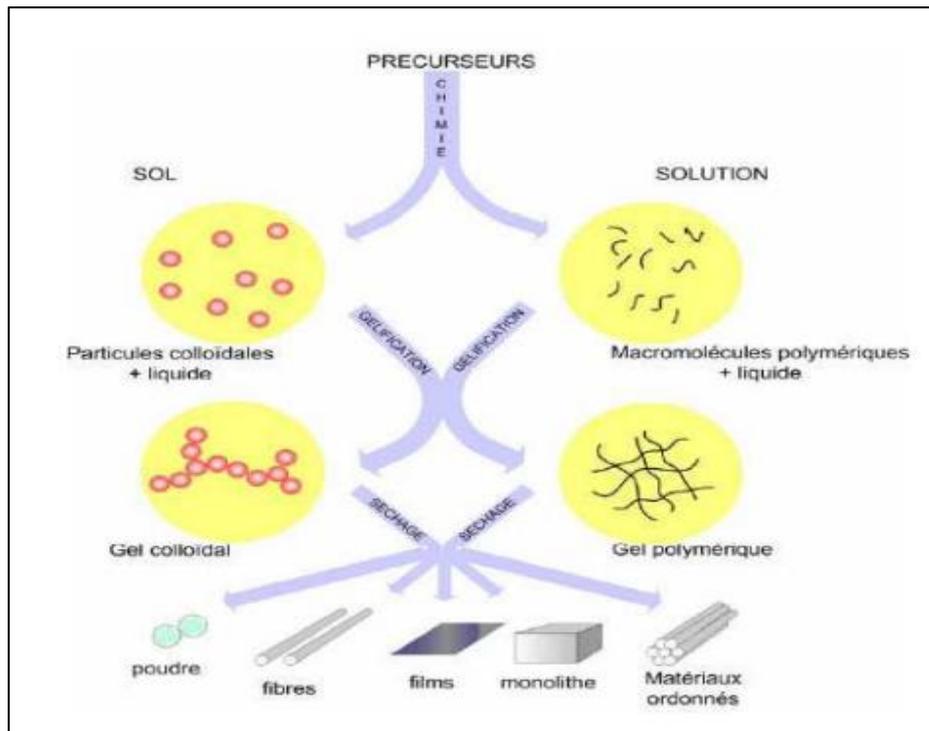


Figure II.5 : Procédé de la chimie sol-gel [28].

### II.4.2.2 Hydrolyse :

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux  $H^+$  et  $OH^-$  provenant de la dissolution de l'eau. Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand  $-OH$  par un ligand  $-OR$ . Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau d'une libération d'alcool comme le montre la réaction chimique suivante :



La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique.

### II.4.2.3 Réaction de condensation :

Les groupements –OH générés au cours de l’hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, qui vont se lier entre eux par une réaction de condensation, cette réaction produit alors de l’eau ou de l’alcool et entraînera la création des ponts M-O-M ou chaque atome d’oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M.



Ces ponts M-O-M sont les unités de base du polymère organique [28].

### II.4.3. Procédé de Spin-coating (dépôt à la tournette) :

Le procédé de spin-coating a été largement utilisé pour obtenir des films d’épaisseur suffisamment homogène, de liquide non volatil pour différentes applications, comme, photorésistante, lithographie. Ce procédé offre l’avantage d’être facile à mettre en œuvre, pour des investissements modérés et il donne d’excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l’ordre du  $\text{cm}^2$ . Cette technique de dépôt (figure. II.6) peut être décomposée en quatre étapes ; à savoir :

1. Le dépôt de la solution sur le substrat.
2. Le début de la rotation : la phase d’accélération progressive provoque l’écoulement du liquide vers l’extérieur de substrat ;
3. La rotation à vitesse constante permet l’éjection de l’excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l’épaisseur de la pastille de façon uniforme ;
4. L’évaporation des solvants volatils accentue la diminution de l’épaisseur de la couche déposée.

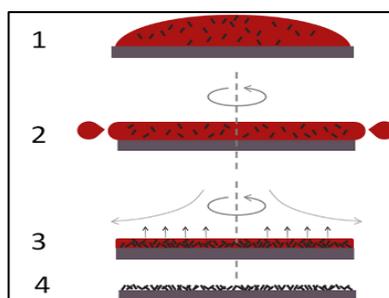
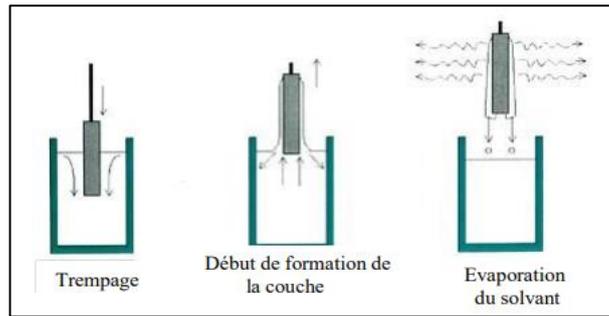


Figure II.6 : Schéma de dépôt par spin coating.

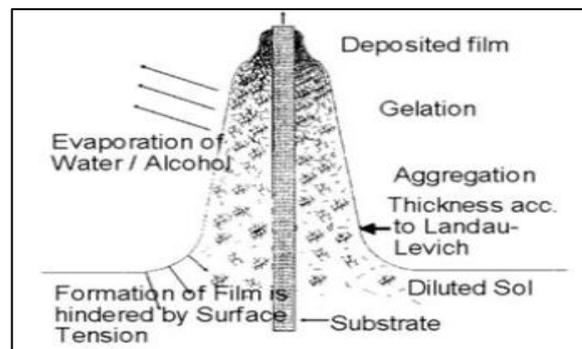
### II.4.4. Procédé de dip coating (trempage-tirage) :

Le substrat est trempé dans la solution et puis retiré dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d’épaisseur régulière (Figure II.7).



**Figure II.7** : Schéma d'un dépôt par Dip-coating.

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat, à la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. La figure. II.8 montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, ces changements sont générés par l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires, tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés. L'épaisseur des couches résulte de six forces : la viscosité du solvant, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielles, et le gradient de tension de surface [27].



**Figure II.8** : Schéma de la formation de la couche par la technique Dip-coating.

*Chapitre III :*  
*Partie expérimentale*

### III. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la réalisation et l'optimisation du polymère polyvinyl butyral (PVB) en utilisant des colorants organiques différents (Gelb 083 et Orange 240) en le dopant par immersion, dans un deuxième temps nous allons présenter les résultats obtenus pour chaque technique expérimentale utilisée pour la caractérisation des matériaux obtenus.

#### III.1 Matériaux luminescents :

Les colorants Gelb 083 et Orange 240 de la série Lumogen-F de BASF ont été étudiés dans ce travail comme colorant organique fluorescent visible [29]. Ces colorants organiques sont disponibles sur le marché. Ils ont été choisis en fonction d'une série de propriétés souhaitables en tant que couche LDS. Plusieurs chercheurs ont également mis en évidence le potentiel de ces colorants pour effectuer une couche LDS, plusieurs expériences antérieures ont été mises en œuvre sur cette technique. Les colorants Lumogen présentent un très bon rendement quantique de la photoluminescence (PLQY), 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.

**Tableau III.1** : Propriétés optique et chimique des dopants organiques utilisés [23].

caractéristiques	Gelb083	Orange 240
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.1.1. préparation des colorants organiques :

Pour la préparation des colorants organique sous forme de solution nous avons besoin :

- Balance de précision (Shimadzu AUW22D)
- Tube à essai, papier filtre

### Chapitre III : Partie expérimentale

- Colorants organiques en poudre (Gelb 083, Orange 240)
- Agitateur magnétique RS-1
- Ethanol

On a commencé par peser six quantités des trois colorants de 5 à 30mg, chaque quantité a été versée dans un tube à essai et mélangée avec 25ml d'éthanol. La solution est agitée par un agitateur magnétique pendant 15 min à 1200RP afin d'obtenir des solutions homogènes.

Après cela on procède au mélange des trois colorants organiques qui sont sous forme de solutions, on prend 20ml de chaque colorant pour les différentes concentrations.



**Figure III.1 :** Solution du colorant organique 083 avant agitation.



**Figure III.2 :** Agitation du mélange colorant - éthanol afin d'obtenir une solution homogène.



**Figure III.3 :** Solutions final du Gelb083, l'Orange 240.

Basé sur l'équation suivante, des solutions de différentes concentrations massique des Lumogen F: Orange 240 et Gelb 083.

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

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

Cm : concentration massique (%)

## Chapitre III : Partie expérimentale

Mc : masse du colorant (g)

Ms : masse du solvant (g)

**Tableau III.2 :** Valeur de la concentration massique des colorants organiques.

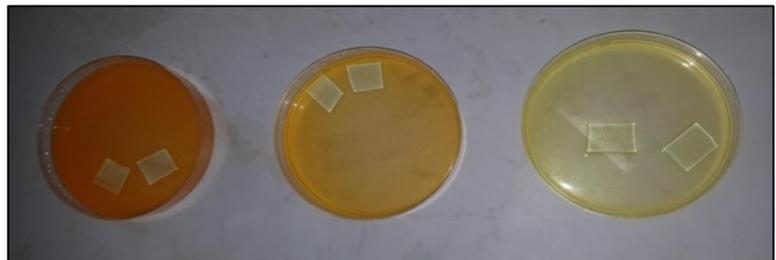
Concentration	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Concentration massique (%)	0	0,0263	0,0526	0,0789	0,1052	0,1315	0,26315

### III.1. 2. Dopage du polymère (PVB) :

On dope le polymère PVB en l'immergeant dans les différentes solutions de colorants organiques. On commence par prendre trois concentrations de colorant organique C1, C3 et C5 puis on verse 10ml de chacune dans une boîte de petri et on ajoute le polymère, l'absorption est achevée après 30min ; ensuite on laisse sécher l'encapsulant PVB dans une étuve à une température de 50°C pour une durée de 10min.



**Figure III.4 :** film du polymère PVB.



**Figure III.5 :** Immersion du polymère dans le colorant



**Figure III.6 :** Séchage des polymères dopés

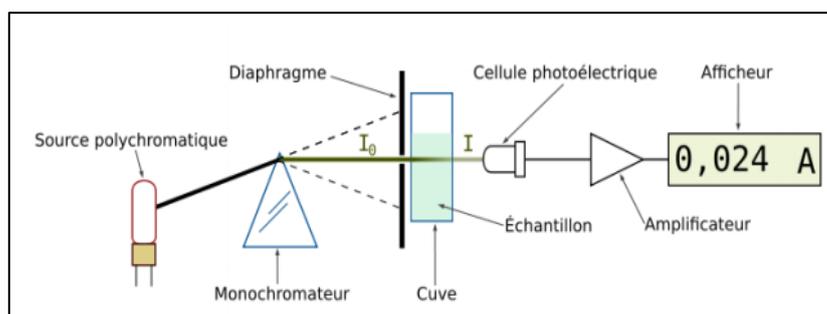


**Figure III.7 :** Polymère final.

### III.2 Caractérisation optiques des nanoparticules organiques :

#### III.2.1. Principe de la technique :

Un spectre UV-visible est le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de la radiation lumineuse traversant l'échantillon solubilisé. Pour ce faire, on utilise un spectrophotomètre dont le principe est décrit dans la figure III.8.



**Figure III.8 :** Schéma du principe d'absorbance des colorants organiques.

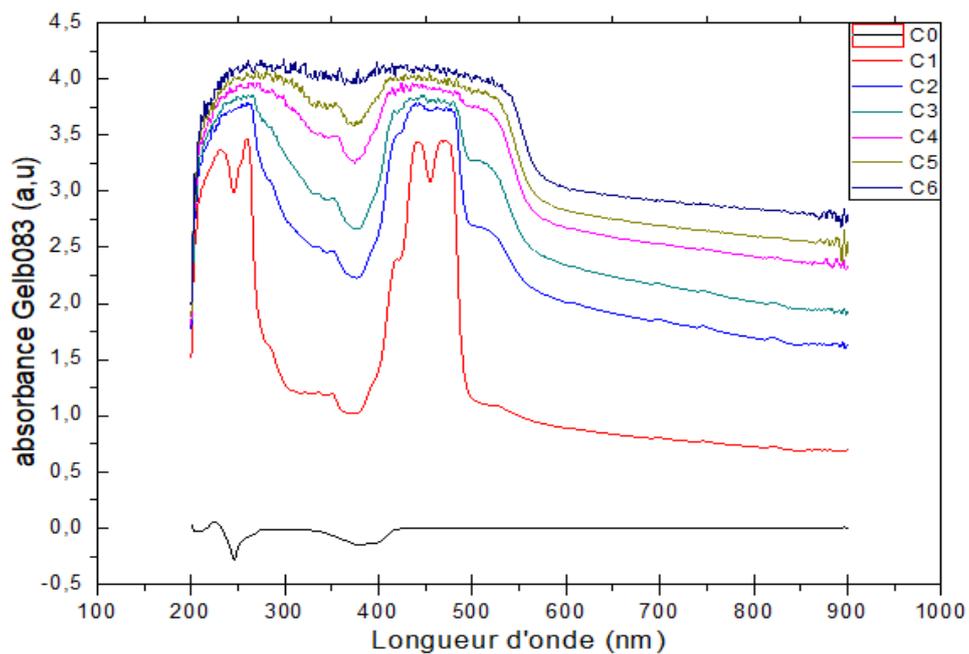
La lumière blanche est un mélange de radiations de couleurs (longueurs d'ondes) différentes séparables par un monochromateur. Un diaphragme permet de sélectionner une radiation et l'on mesure l'intensité de cette radiation après son passage dans l'échantillon. L'appareil affiche l'absorbance de l'échantillon définie par la loi de Beer-Lambert [29].

#### III.2.2 Dispositif expérimental :

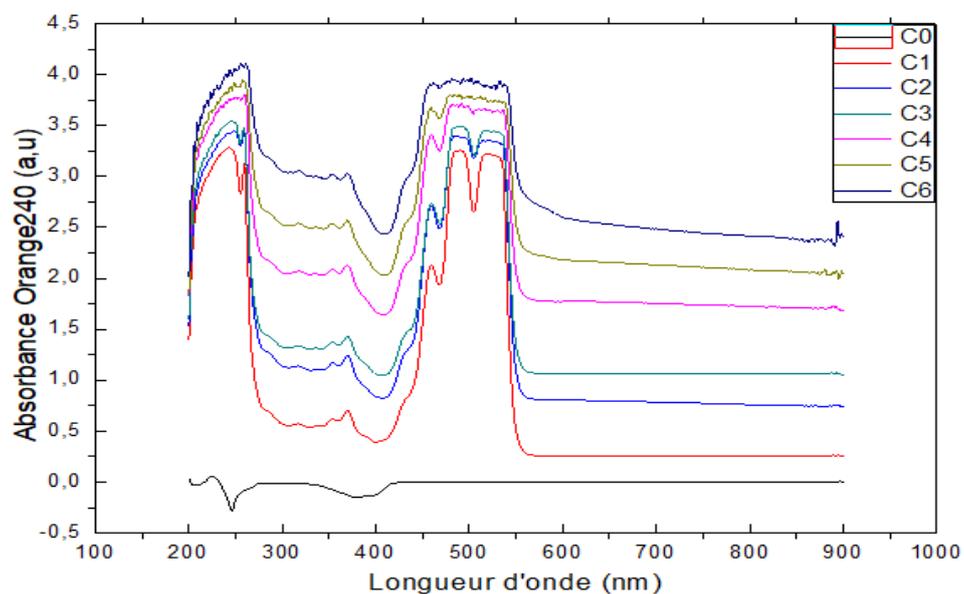
Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre U-3900H commercialisé par HITACHI High-Technologies Global au niveau du laboratoire de CRTSE, cet appareil possède un monochromateur de forme spectrale, qui s'étend de 190 nm à 900 nm et un réseau de diffraction concave stigmatique. Car ce réseau de diffraction concave est utilisable à la fois pour la convergence et la dispersion de la lumière, il est composé d'un système optique avec un petit nombre de miroirs. Cette conception permet de supprimer la perte de lumière et l'aberration, de sorte qu'un système optique lumineux peut être configuré.

#### III.2.3. Mode opératoire :

Nous avons utilisés la spectroscopie d'absorbance afin de vérifier le domaine d'absorbance des colorants organiques en variant les concentrations de C0 à C6. On a versé 10 ml de colorant organique (Gelb 083 ou Orange 240), dans un tube en quartz et 10ml d'éthanol dans un autre tube (devant servir d'étalon) selon le même procédé. La gamme que nous avons prise en considération varie de 200 à 900nm, ce qui nous intéresse le plus c'est le domaine des UV.



**Figure III.9 :** Spectre d'absorption du colorant organique Gelb 083 avec ces différentes concentrations mesuré dans le solvant d'éthanol.



**Figure III.10 :** Spectre d'absorption du colorant organique Orange 240 pour différente concentration mesuré dans le solvant d'éthanol.

### Chapitre III : Partie expérimentale

---

Le profil d'absorption des colorants organiques Gelb 083 et Orange 240 dissous dans l'éthanol à différentes concentrations massiques et à température ambiante est illustré sur les figures III.9 et III.10. Tout d'abord, une absorption nulle est notée pour l'éthanol dans la gamme spectrale des colorants organiques (200 à 600nm).

Deuxièmement, l'intensité de l'absorption a été augmentée avec l'augmentation de la concentration en très bon accord de la loi Beer-Lambert qui est définis dans le chapitre III. Le spectre d'absorption a été observé pour une large gamme spectrale avec des pics importants dans la région UV ce qui représente un atout majeur pour le dopage du PVB. Ainsi, lorsque la concentration augmente, chaque pic se déplace vers une longueur d'onde élevée.

Pour le cas de fortes concentrations, nous avons observé un phénomène de saturation, car la concentration en espèce absorbantes est très importante, alors les molécules ne se comportent plus indépendamment les unes des autres.

### III.3. Caractérisation optiques du polymère PVB dopé par les nanoparticules organiques :

#### III.3.1. Principe de la technique :

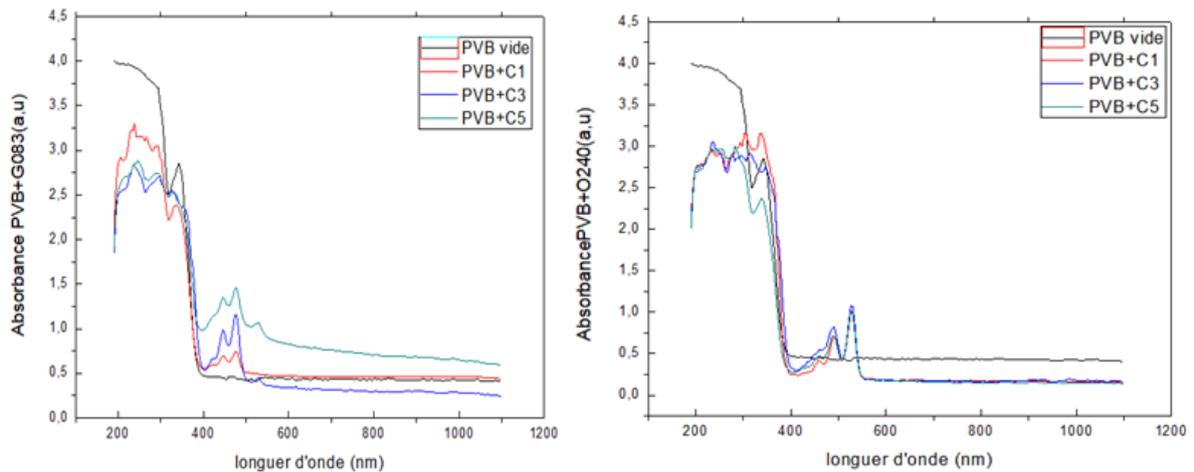
Le faisceau issu de la source est dirigé vers un monochromateur puis vers un rupteur qui envoie alternativement le faisceau vers la référence puis vers l'échantillon. Un système de miroir permet d'envoyer ces deux faisceaux vers le même capteur qui reçoit donc alternativement le faisceau de puissance de référence et le faisceau de puissance 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.3.2. Dispositif expérimental :

Les analyses des films de PVB non dopé est dopé aux colorants organiques ont été réalisées avec un spectrophotomètre UV VIS PIR modèle CARY 500 de 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. Le montage lithrow des monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière parasite et procure une excellente résolution. Les bandes passantes sont finement contrôlées et varient de 0.01 à 5 nm dans l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le PIR. Cette optique permet aussi des mesures très précises aux faibles niveaux de transmission (signaux de faible intensité).

#### III.3.3. Mode opératoire :

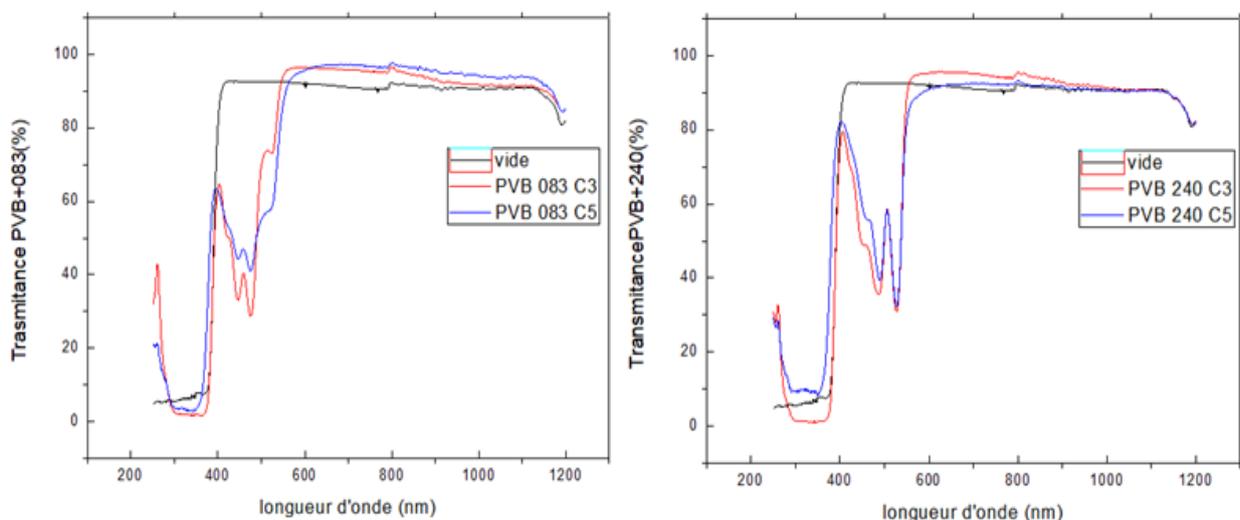
Nous avons utilisés la spectroscopie de transmission et de réflexion sur le polymère dopé afin de voir l'effet de la variation de la concentration de C3 et C5 des colorants organiques sur le polymère (Gelb 083 ou Orange 240) selon le même dispositif. On à pris des échantillons d'une dimension de 1,5cm dopés aux colorants organiques. La gamme que nous avons pris est de 200 à 900nm ce qui nous intéresses le plus c'est le domaine des UV.



**Figure III.11 :** Spectre d'absorption du PVB non dopé et du PVB dopé aux colorants organique Gelb 083et Orange240.

La figure III.11 représente les spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations des colorants organiques (Gelb083 et Orange 240). Dans un premier temps, l'encapsulant PVB ne présente aucune absorption. En ajoutant les colorants organiques fluorescents de type Gelb083 et Orange 240, l'absorbance du polymère PVB augmente en fonction de la concentration du colorant organique.

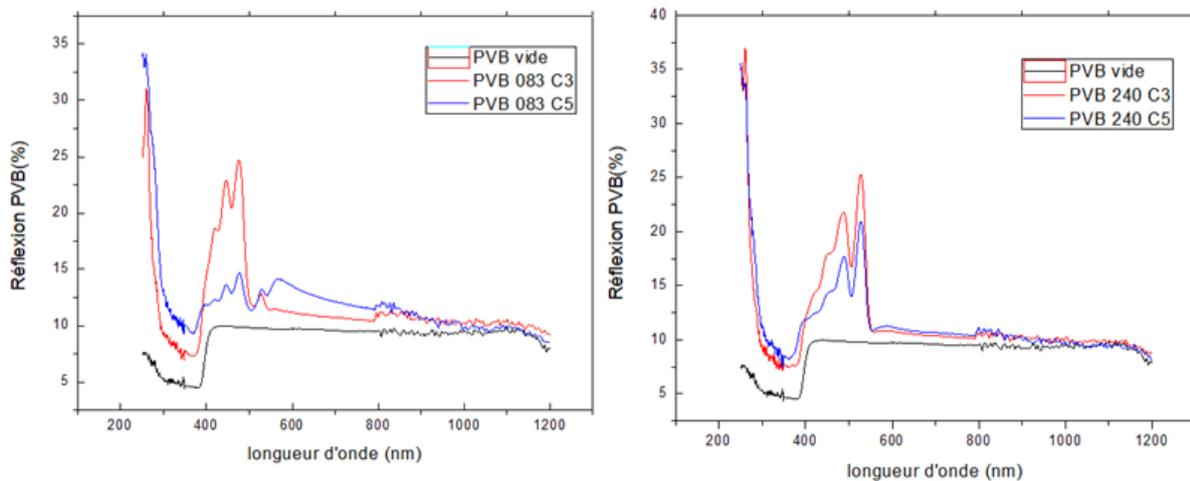
Pour le phénomène de saturation observé dans ces spectres ; il s'agit du même que celui de l'absorbance des colorants organiques fluorescent.



**Figure III.12 :** Spectre de transmission du PVB non dopé et du PVB dopé aux colorants organiques Gelb 083 et Orange 240.

### Chapitre III : Partie expérimentale

La figure III.12 représente les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations des colorants organiques (Gelb083 et Orange 240). Au-dessus d'une longueur d'onde de 200nm, les figures présentent une transmission qui atteint les 40% pour la concentration C3, dans le cas du PVB dopé au Gelb083 et les 35% pour les deux concentrations du PVB dopé à l'Orange 240. Pour la longueur d'onde de 300nm la transmission est presque nulle, ce qui veut dire que les deux phénomènes d'absorption et réflexion dominent cette région. Au-delà de 400nm, les spectres de transmission augmentent rapidement et atteignent leurs maximums au alentour de 600nm, pour le colorant Orange 240 la valeur maximal de transmission est de 95% et pour le Gelb083 elle est de 97%.



**Figure III.13 :** Spectre de réflexion du PVB seul et du PVB dopé des colorants Gelb083 et de l'Orange240.

Concernant la Réflexion à partir la figure III.13, on remarque que sur les longueurs d'onde où les colorants absorbent la lumière, il y a une augmentation de la concentration ce qui produit une diminution de la densité optique, et par conséquent une augmentation de la réflexion.

### III.4. Caractérisation structural par diffraction des rayons X (DRX) :

#### III.4.1. Principe de la technique :

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la structure des produits cristallisés. Cette méthode permet ainsi de distinguer clairement les produits amorphes (verres..) et les zones cristallisées (polymère).

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) sur l'échantillon d'analyse. Chaque partie cristalline peut être partitionnée en famille de plans parallèles et équidistants repérés par les indices de Miller (h,k,l). Les photons X ne peuvent se réfléchir sur ces plans que s'ils satisfont à la relation de Bragg :

$$n.\lambda = 2.d_{h,k,l} \sin\theta \quad (\text{III.2})$$

n: nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction.

$\lambda$ : longueur d'onde des rayons X.

$d_{h,k,l}$ : distance interréticulaire.

$\theta$  : angle de diffraction.

Chaque angle pour lequel un pic est observé, correspond à une famille de plans réticulaire repérés par les indices de Miller (h, k, l).

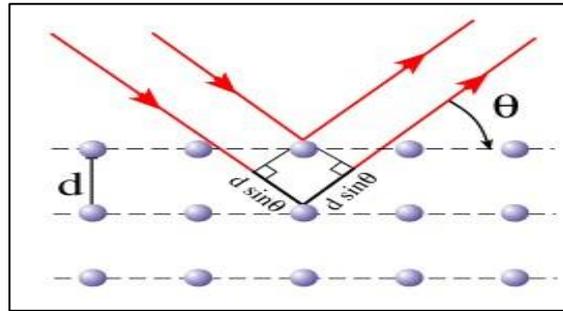


Figure III.14 : Schéma de diffraction des rayons X sur les plans d'un réseau cristallin.

#### III.4.2. Dispositif expérimental :

Les diffractogrammes de DRX ont été établis au niveau du LMMA de la faculté des ingénieurs de l'université de Boumerdes. L'appareil est un diffractomètre XPERT-PRO de Philips, muni d'une anticathode en cuivre avec une longueur d'onde égale à  $1.5406 \text{ \AA}$ , il est alimenté par un courant de 40KV d'une intensité de 40mA. La mesure des intensités diffractées se fait donc grâce à un balayage angulaire des diffractogrammes obtenus (en  $2\theta$ ) variant de 0 à  $90^\circ$ .

### III.4.3. Mode opératoire :

Nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X pour voir l'effet des colorants organiques sur la structure du polymère PVB.

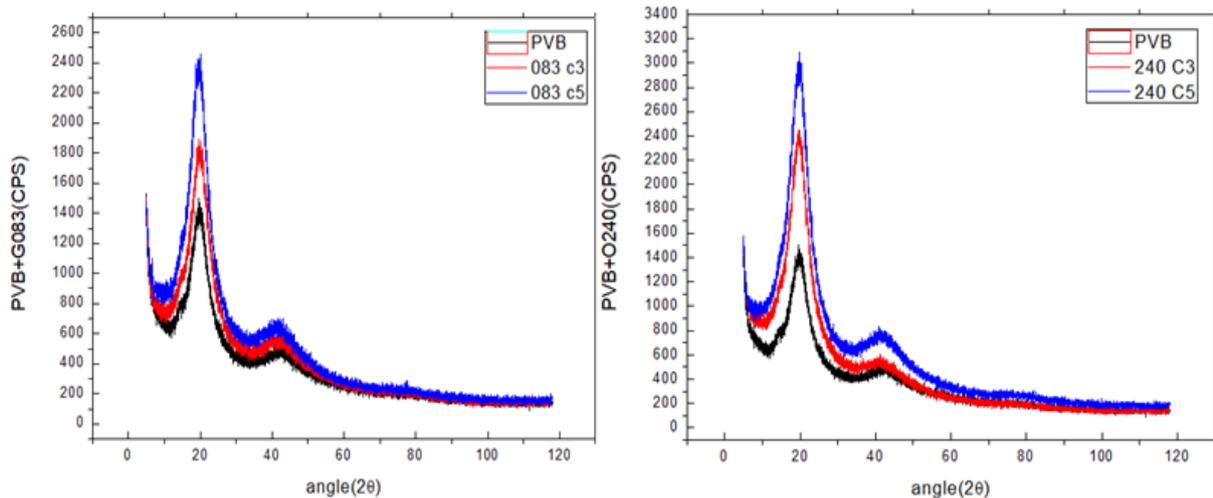


Figure III.15 : Diffractogramme du PVB seul et du PVB dopé avec les colorants G083et O240.

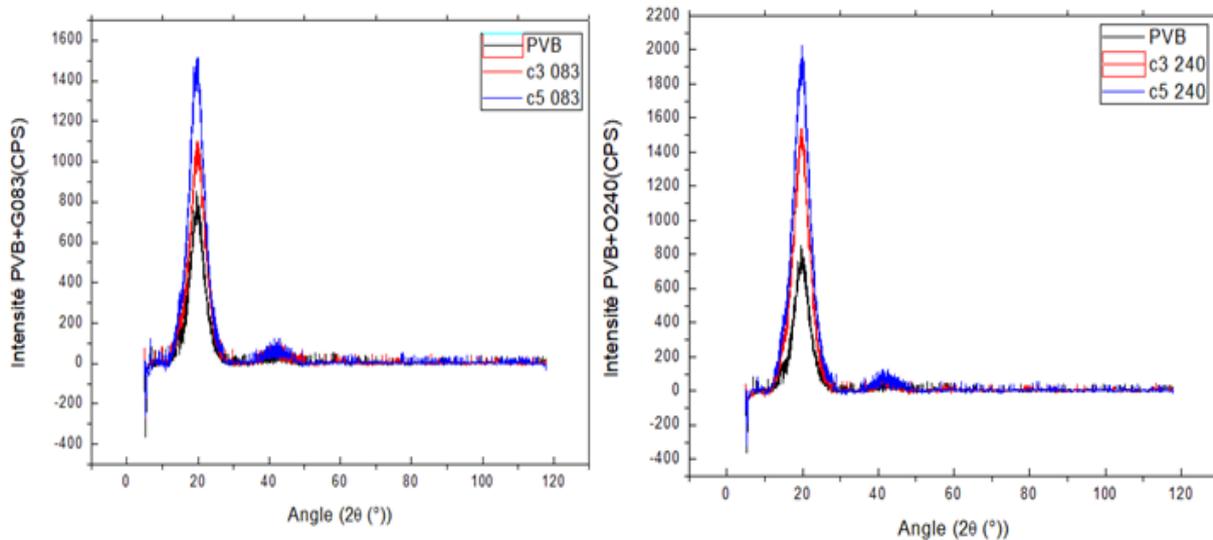


Figure III.16 : Diffractogramme du PVB seul et du PVB dopé avec les colorants G083et O240 utilisé pour le calcul du FWHM.

Les spectres DRX du PVB sont illustrés dans la figure III.16, on constate que l'intensité diffractée varie de façon continue avec l'angle de diffraction sans véritable pic. Les spectres DRX du PVB font apparaître un pic assez large de  $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$  qui caractérise la phase amorphe et une bosse de faible intensité localisée à  $40^\circ$ . Il y a un certain niveau d'organisation de la structure interne du PVB, mais cette organisation ne semble pas avoir la périodicité tridimensionnelle caractéristique d'une structure cristalline typique. Il devrait être

### Chapitre III : Partie expérimentale

plus probable de considérer en tant que système amorphe complexe provoqué par la coexistence de deux polymères (PVAL) et butyraldéhyde. L'ajout des colorants organiques fluorescents au PVB avec différentes concentration a produit ainsi une augmentation de l'intensité avec l'augmentation de la concentration.

L'analyse DRX, nous permet de calculer la taille et le nombre des cristallites qui peuvent jouer un rôle important dans les propriétés physiques (électrique, optique,...) des matériaux. Les tailles des grains ont été évaluées à partir de la largeur à mi-hauteur FWHM (mesurée en  $2\theta$ ) du pic de diffractions à l'aide de la formule de Debye-Scherrer et de la loi de Bragg.

$$\text{FWHM (rd)} = \frac{0.9 \cdot \lambda}{L \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{III.3})$$

Où  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$

$\theta$  est l'angle d'incidence

$$L = N_{\text{moyen}} \cdot d \quad (\text{III.4})$$

L : longueur de cohérence

$N_{\text{moyen}}$  : degré de cristallinité

Nous avons constaté que la taille et le nombre de cristallites sont faibles, ce qui montre que l'encapsulant PVB possède une structure amorphe. L'ajout des colorants organiques fluorescents au PVB avec différentes concentrations a produit une légère diminution de la taille et du nombre de cristallite.

**Tableau III.3 :** Valeurs de l'angle de diffraction, FWHM, longueur de cohérence, distance inter réticulaire et le degré de cristallinité.

échantillon	$2\theta$	FWHM ( $^{\circ}$ )	FWHM (rd)	L (nm)	d ( $\text{A}^{\circ}$ )	$N_{\text{moyen}}$
PVB seul	19,7337	5,2816	0,09218	1,81641	4,4925	3,3970
PVB +G083 C3	19,8479	5,73641	0,10011	1,41053	4,4678	3,14551
PVB +G083 C5	19,6335	5,53447	0,09659	1,45618	4,5161	3,22431
PVB+ O240 C3	19,6602	5,56044	0,09704	1,44430	4,5101	3,20235
PVB +O240 C5	19,8573	5,67151	0,09898	1,42117	4,4977	3,15974

### III.5. Caractérisation par des analyses thermiques

#### III.5.1. Analyse thermique calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

##### III.5.1.1 Principe de la technique :

L'analyse calorimétrique à balayage permet de mesurer les quantités d'énergie mises en jeu lors d'une transformation physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse,...) ou d'une transformation chimique (polymérisation, réticulation,..).

L'appareil de mesure est constitué de deux fours, dans le premier est placé l'échantillon renfermé dans la capsule en aluminium, dans le second, une capsule d'aluminium qui sert de référence. Une boucle de contrôle de chauffe permet de maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Notamment lorsque l'échantillon subit des transformations endothermique ou exothermique. La compensation de la puissance calorifique en fonction de la température, l'ajustement de la puissance thermique fournie de manière à avoir la même température, au sein de l'échantillon et de la référence, lorsqu'un déséquilibre thermique se produit entre l'échantillon et la référence, ce qui permet ainsi de déterminer les variations d'enthalpie et de mesurer les quantités de chaleur dégagées ou absorbées lors d'une transformation thermique. Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence est alors enregistré. L'enregistrement du flux de chaleur en fonction de la température donne lieu au thermogramme DSC relatif à l'échantillon.

##### III.5.1.2 Dispositif expérimental :

Les essais pour le polymère PVB seul ont été réalisés au moyen d'un dispositif Q100 de TA instruments, au sein du laboratoire des Revêtements, Matériaux et environnement (UMBB).

Les essais des échantillons de polymère PVB dopé aux colorants organiques ont été réalisés au moyen d'un appareil STA 409 PC Luxx commercialisé par Netzsch-Gerätebau au niveau du LMMA de la faculté des ingénieurs à l'université de Boumerdes, cet appareil est utilisé pour des analyses thermogravimétriques et calorimétriques simultanées de la température ambiante à la plage de température élevée de 1650°C. Cet appareil est composé d'une enceinte comportant deux fours isolés thermiquement et au sein desquels sont disposées les capsules en aluminium contenant l'échantillon et la référence. Les deux fours sont balayés

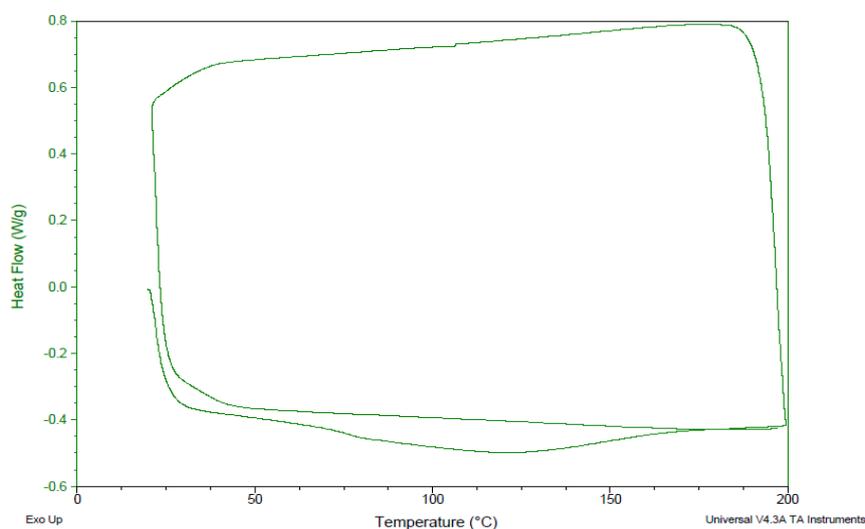
par un flux d'argon afin de pouvoir travailler sous atmosphère inerte. La ligne de base est obtenue en réglant les variations d'enthalpie à 0 lorsque les deux fours sont vides.

### III.5.1.3. Mode opératoire :

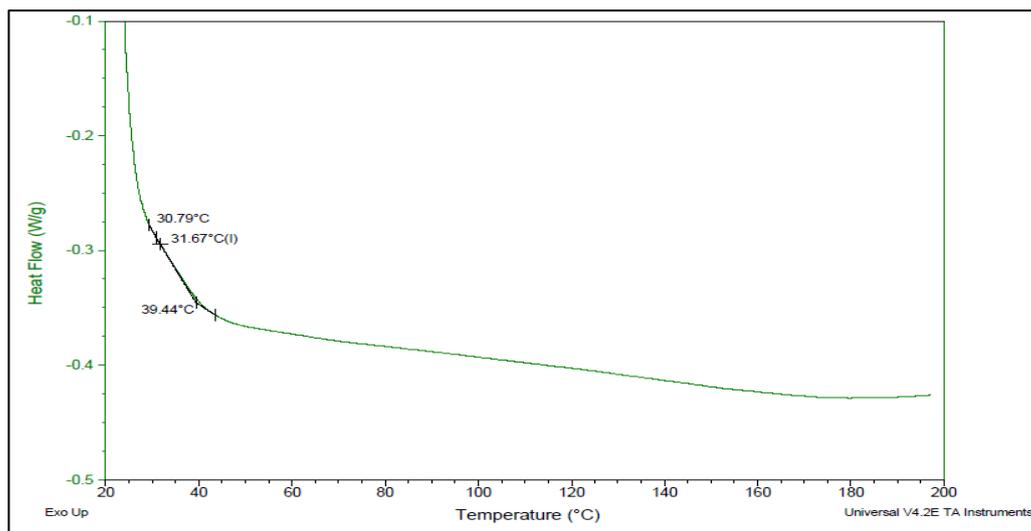
Pour le PVB à seul nous avons introduit environ 7mg dans des capsules d'aluminium l'enregistrement des thermogrammes de la Figure III.19 a nécessité un protocole expérimental, composé de trois étapes comme suit :

- Un premier scan est effectué par chauffage à partir de la température ambiante jusqu'à 200°C avec une vitesse de 10°C/min. Ce scan est indispensable pour éliminer toute trace d'histoire thermique de l'échantillon.
- Un deuxième scan est effectué par refroidissement de l'échantillon de 200°C jusqu'à 30°C avec une vitesse de 10°C/min. Ce scan est nécessaire pour la mise en évidence des phénomènes de cristallisation.
- Un troisième et dernier scan effectué par chauffage de 30°C jusqu'à 200°C avec une vitesse de 10°C/min permet la mise en évidence des différentes transitions.

Nous avons utilisé la DSC pour étudier le comportement thermique du PVB dopé avec des colorants organiques différents (Gelb 083 et Orange 240) pour constater l'effet des colorants sur les propriétés thermique du PVB, nous avons pris la concentration C5 pour les deux colorants organiques, nous avons placé respectivement dans des capsules d'aluminium 26,040 mg de PVB dopé au colorant Orange 240 et 13,610mg de PVB dopé au colorant Gelb 083. Les courbes sont enregistrées entre 20 à 200°C, avec une montée de température de 5°C/min.

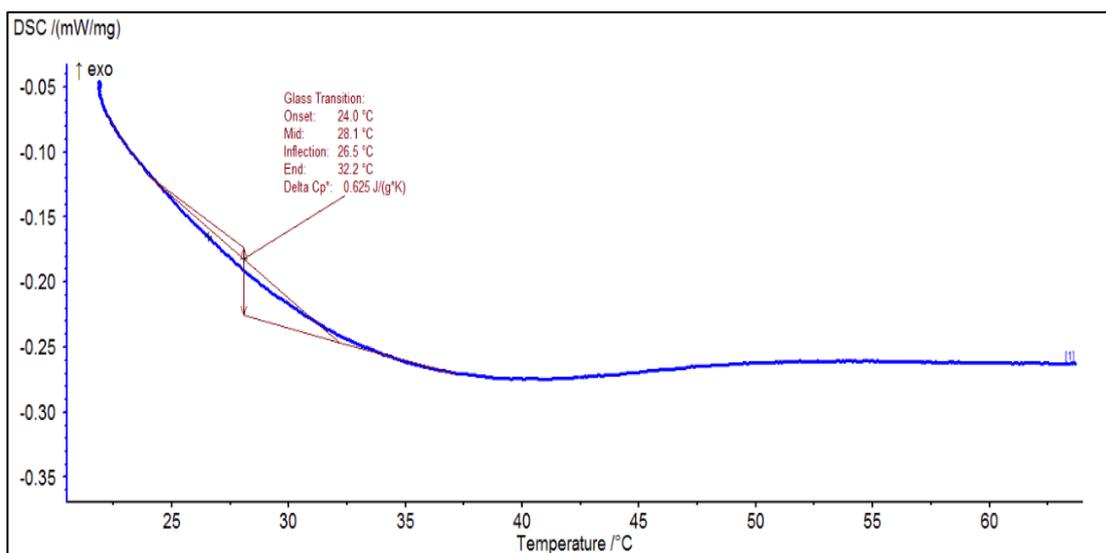


**Figure III.17 :** Thermogramme DSC du PVB sans dopage.

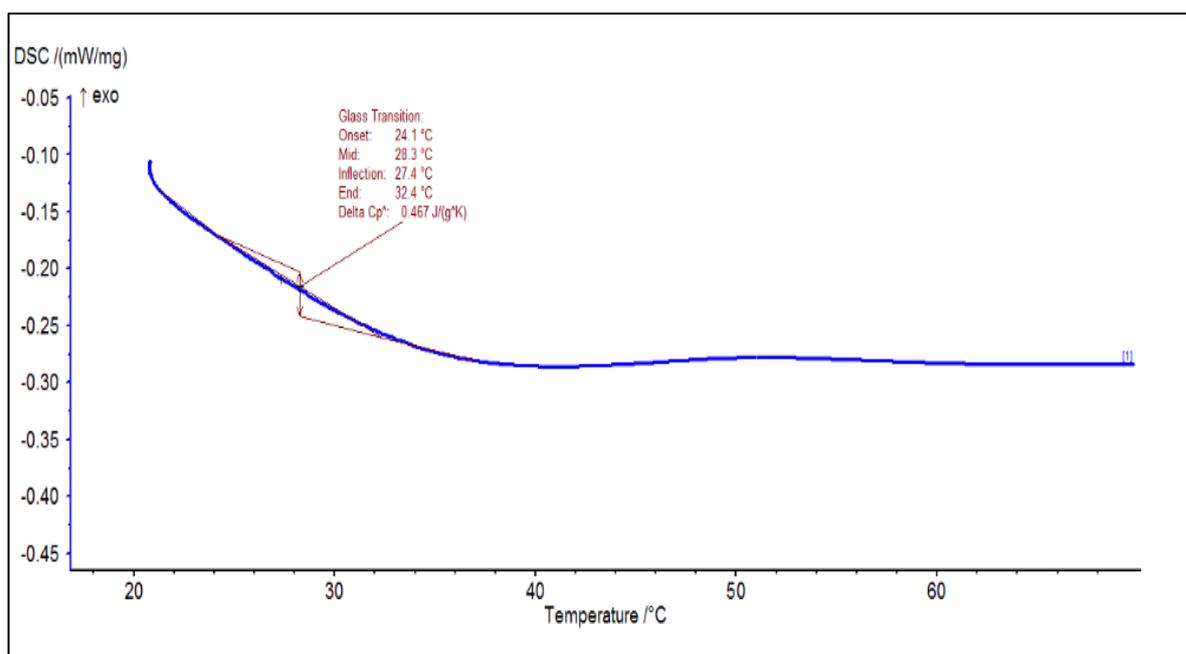


**Figure III.18 :** Thermogramme DSC du PVB vide avec la transition vitreuse.

La figure III.18 représente la courbe DSC du PVB, le résultat montre clairement que le PVB est un matériau purement thermoplastique. Aucune réaction exothermique de réticulation n'est observée, la courbe montre un ramollissement continu endotherme lorsque la température augmente [10].



**Figure III.19 :** Thermogramme DSC du polymère PVB dopé avec le colorant Gelb 083 a une concentration de C5.



**Figure III.20 :** Thermogramme DSC du polymère PVB dopé avec le colorant Orange 240 a une concentration de C5.

Les figures III.19 et III.20 représentent les courbes DSC du PVB dopé avec les colorants organiques Gelb083 et Orange 240, les résultats montrent une diminution de la température de la transition vitreuse par rapport au PVB non dopé. Cette diminution est bénéfique pour notre polymère car elle permet d'éviter un changement de structure et d'augmenter sa flexibilité.

**Tableau III.4 :** Valeur de la température de transition vitreuse pour le PVB non dopé et dopé.

échantion	PVB vide	PVB dopé au orange 240	PVB dopé au Gelb083
Tg °C	31.67	28,1	28,3

### III.5.2. Analyse thermogravimétrie (ATG/DATG)

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 ou courbe de décomposition thermique permet de mettre en évidence les différentes transformations et réactions qui se produisent.

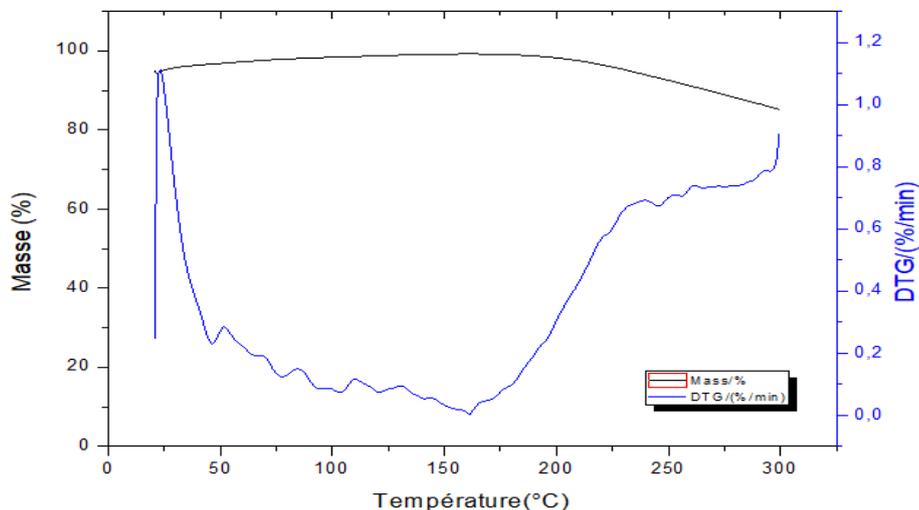
C'est le même dispositif utilisé pour l'analyse DSC.

#### III.5.2.1. Mode opératoire :

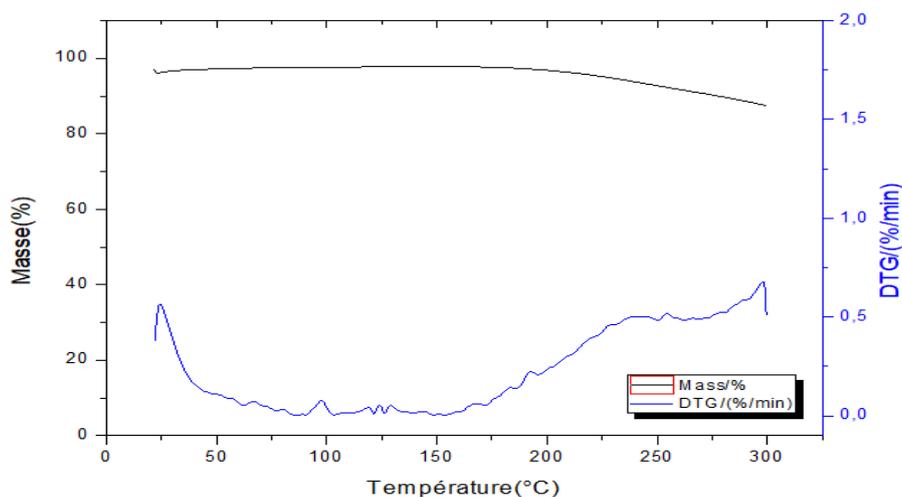
Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées dans un environnement sous flux d'argon afin de pouvoir travailler sous atmosphère inerte.

### Chapitre III : Partie expérimentale

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. Pour le polymère dopé nous avons pris la concentration C5 pour les deux colorants organiques, pour le PVB dopé au colorant Orange 240 nous avons pris 26,040 mg et pour le PVB dopé au colorant Gelb 083 nous avons pris 13,610mg de matière.



**Figure III.21 :** Thermogramme ATG/DATG du polymère PVB dopé avec le colorant Orange 240 a une concentration de C5.



**Figure III.22 :** Thermogramme ATG/DATG du polymère PVB dopé avec le colorant Gelb 083 a une concentration de C5.

**Tableau III.5 :** Valeur de la perte de masse et de la masse résiduel pour le PVB dopé.

Echantillon PVB	Perte de masse (%)	Masse résiduelle (%) à 299(°C)
PVB+ Orange 240	8,35	90,45
PVB+Gelb 083	9,79	90,15

### **Chapitre III : Partie expérimentale**

---

Les figures III.21. III.22 représentent les courbes ATG/DATG du PVB dopé aux colorants organiques Orange 240 et Gelb083. Nous constatons une perte de masse à des températures entre 200 et 300°C. Cette perte de masse correspond à des groupes OH qui se sont séparés en eau (baisse de la teneur en eau présente dans la structure du PVB) [30].

Pour atteindre la masse résiduelle la plus minime il faut chauffer respectivement à des températures de plus 380°C pour pouvoir libérer le groupe acétate et à 393°C, afin de dégrader le groupe butyral [31].

### Conclusion général

Dans ce travail de mémoire de Master on s'est intéressé à l'élaboration d'un encapsulant fonctionnel de cellule solaire en tant que couche Luminescent Down Shifting (LDS). L'objectif de ce travail a été centré sur la réalisation d'un encapsulant à base d'un polymère Polyvinyle Butyral (PVB) dopé aux colorants organiques fluorescents, pour les besoins de l'étude des propriétés physiques qui en résultent : optique, structurales et thermique.

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

L'analyse par spectroscopie UV-visible montre un profil d'absorbance des colorants organiques dans la gamme de 200 à 600nm, avec des pics importants dans la région UV ce qui représente un atout majeur pour le dopage du PVB, car les photons présents dans cette région sont absorbés puis émis dans la région des 600nm et c'est tout le principe de la couche LDS. Pour ce qui concerne la transmission du PVB, nous avons constaté une amélioration, qui atteint respectivement 95% pour l'Orange240 et 97% pour le Gelb083.

A l'issue de l'analyse par les rayons X des échantillons, on constate un pic assez large de  $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$  qui caractérise la phase amorphe. L'ajout des colorants organiques fluorescents au PVB avec différentes concentrations a produit une augmentation de l'intensité, mais ces colorants n'ont pas influencés la structure de notre encapsulant.

Pour s'assurer de la véracité de nos résultats nous avons appliqué la formule de Debye-Scherrer qui nous a permis de vérifier que la taille et le nombre de cristallite s'est avérée faible pour le PVB seul et le PVB dopé aux colorants organiques, cela nous a confirmé que notre matériau est une structure amorphe.

L'analyse par DSC a permis de mettre en évidence que le PVB est un matériau purement thermoplastique et l'ajout des colorants organiques a permis d'abaisser sa température de transition vitreuse, ce qui engendre plus de flexibilité et permet d'éviter un changement de structure. La thermogravimétrie (ATG/DATG) a mis en évidence un phénomène de réduction de masse pour les échantillons dopés aux colorants organiques occasionné par la diminution de la teneur en eau du PVB et pour avoir un résultat significatif de réduction de masse il faut aller vers des températures plus élevées pour voir d'éventuelles pertes de masse.

## Conclusion Générale

---

Nous pouvons conclure de ce travail que l'ajout des colorants organiques ont permis l'amélioration des caractéristiques thermiques du PVB, ainsi que ses propriétés optiques en augmentant sa transmission, ceci lui confère un atout majeur par rapport aux autres encapsulant disponibles sur le marché. Pour une large utilisation de cet encapsulant au sein de l'industrie photovoltaïque, il serait opportun de favoriser des études visant l'amélioration de ses caractéristiques.

## Références bibliographique

---

- [1] Ludmila Cojocaru, Films d'oxydes semi-conducteurs nanoporeux et nanocristallins pour dispositifs photovoltaïques hybrides, L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1, (26. 11.2012).
- [2] NAIT KACI Fazia, Etude et réalisation de couche d'oxyde de silicium sur un substrat de silicium monocristallin ou multicristallin, Université de M'hamed Bougara Boumerdes (27/06/2010).
- [3] Cornelia Wiesmeier, Ingrid Haedrich, Karl-Anders Weiss. Overview of PV module encapsulation Materials. Janvier 2013.
- [4] MORNAY Thomas VERNAY Alexis et VOLLE Marion, Les cellules photovoltaïques (2004-2005).
- [5] BOUSSAID MOHAMMED, Modélisation des phénomènes de vieillissement des modules Photovoltaïques, Université ABOU-BAKR BELKAÏD – TLEMCEN (2012).
- [6] Stéphane Vighetti, Systèmes photovoltaïques raccordés au réseau : Choix et dimensionnement des étages de conversion, Université de Grenoble, le 24 septembre 2010.
- [7] BONNEAUX Déodat DAVID Lucien DUMAS Adrien GERMAIN Simon Etudes des Cellules Photovoltaïques (2004).
- [8] M. Arkoub and R. Alkama Revue des Energies Renouvelables L'énergie solaire électrique : grands projets et perspectives Vol. 12 N°4 (2009).
- [9] A. El Amrani, A. Mahrane, F.Y. Moussa et Y. Boukennous. Procédé d'encapsulation des modules photovoltaïques type mono-verre. Rev. Energ. Ren. Vol. 9 (2006) 37 – 42.
- [10] Lee-May Huang, Hsien-Yi Hsu, Ray-Chien Lai, Fu-Ming Lin, Cheng-Yu Peng and Fang-Yao Yeh. 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.
- [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] TURPIN Séverine, Faisabilité d'un capteur spectroscopique proche infrarouge pour la détermination chimométrique de caractéristiques physico-chimiques de matériaux plats en cours de fabrication, Université des sciences et technologies de Lille, 2007.
- [13] AGNAOU Réda, Polymères supramoléculaires semi-cristallins à base de Polyamides et PMMA, Université Pierre et Marie Curie, (2014).
- [14] Kamel AGROUI Contribution au Développement des Techniques de Contrôle de Qualité des Modules Photovoltaïques de Diverses Technologies (2010).
- [15] NORME INTERNATIONALE Modules photovoltaïques (PV) au silicium cristallin pour application terrestre –Qualification de la conception et homologation (2005).
- [16] Laurence Boy, Normalisation et certification dans le photovoltaïque Perspectives juridiques.
- [17] MOHAMED OULED SALEM, Analyse, Modélisation et Simulation des Pertes dans un Module Photovoltaïque à Base de Silicium Monocristallin, Université ABOU BEKR BELKAÏD-TLEMCEN, (2010).
- [18] DERMOT GORMAN, Photoluminescence and Excitation Studies of Semiconductors, DUBLIN CITY UNIVERSITY, (2001).
- [19] Référence <https://fr.wikipedia.org/wiki/Photoluminescence>
- [20] Anastasiia Solodovnyk, Design and In-Depth Optical Studies of Advanced Material Concepts for

## Références bibliographique

---

Luminescent Down-Shifting Coatings for Photovoltaic's. Thèse de doctorat, Université Friedrich Alexander Erlangen-Nuremberg (07.09.2016).

[21] S. ZAYDOUN, Cours de Spectroscopie, Sciences des Matériaux et des Minéraux.

[22] Nathalie Locquet, Les principes de la spectroscopie de fluorescence : de la théorie à la pratique

[23] 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.

[24] K. E. AIADI et O. BENTOUILA, Synthèse générale sur les verres dopés terre rares tenant compte de la concentration en ions actifs et les paramètres spectroscopiques, Equipe Optoélectronique - Laboratoire des Eenergies Renouvelables dans les Zones Arides Université de Ouargla, 30000 Ouargla.

[25] ATELIER POLYMÈRES & PHOTOVOLTAÏQUE, Groupe Français d'études et d'applications des Polymères, BORDEAUX (ENSCP) 14-15 octobre 2008

[26] Guillaume FLEURY, Des polyrotaxanes de haute masse moléculaire au réseau topologique : les gels à points de réticulation glissants, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, décembre 2005.

[27] livret technique le traitement Sol-Gel appliqué aux matériaux métalliques, Projet transfrontalier INTERREG 2007-2013 France Wallonie.

[28] Technical Information Collector dyes TI/P 3201 e(9125) November 1997

[29] Sophie De Reguardati et William Barthe, enseignants de physique et chimie. Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques. La garance des teinturiers 2012.

[30] Michael Tupý, Dagmar Měřínská, Věra Kašpárková, PVB Sheet Recycling and Degradation, Department of Polymer Engineering, Faculty of Technology.

[31] Preparation and characterization of Polyvinylbutyral/Graphene Nanocomposite, Journal of Polymer Research. October, (2012).

[32] D. PISTEK, D. MERINSKA, Z. DUJKOVA and M. TUPY. The mechanical and optical properties of the PVB nanocomposites withdd modified nanofiller.

[33] Pramendra Kumar, Nida Khan, Deepak Kumar, POLYVINYL BUTYRAL (PVB), versatile template for designing nanocomposite/composite.

[34] World Energy Resources 2016, Published by the World Energy Council 2016.

[35] Alain RICAUD, Modules et systèmes photovoltaïques, Professeur à l'Université de Savoie, Sept 2008.