Approche multi-physique du vieillissement des matériaux pour application photovoltaïque

Vincent Guiheneuf

▶ **To cite this version:**

Vincent Guiheneuf. Approche multi-physique du vieillissement des matériaux pour application photovoltaïque. Matériaux. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1091 . tel-01800097

HAL Id: tel-01800097
https://theses.hal.science/tel-01800097

Submitted on 25 May 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Paris-Est

Ecole doctorale 531 – Sciences, ingénierie et environnement

Centre d'Études et de Recherche en Thermique, Environnement et Systèmes (EA 3481)

T H È S E

présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur en Sciences de l'Ingénieur

Spécialité : Énergétique

par

Vincent GUIHENEUF

Approche multi-physique du vieillissement des matériaux pour application photovoltaïque

---

Soutenue publiquement le 26/10/2017 devant le jury :

B. MARTIN	Pr.	Univ. Bourgogne	Rapporteur
A. MIGAN-DUBOIS	MCF-HDR	Univ. Pierre-et-Marie-Curie	Rapporteur
S. POULIQUEN	Dr.	Air Liquide	Examinateur
L. THOMAS	Pr.	Univ. Perpignan Via Domitia	Examinateur
J.-F. DURASTANTI	Pr.	Univ. Paris-Est	Directeur
F. DELALEUX	MCF	Univ. Paris-Est	Co-encadrant

Numéro national de thèse : 2017PESC

« Science, in the immediate, produces knowledge and, indirectly, means of action. »

Albert Einstein, 1949

Remerciements

Ce mémoire est le fruit d'un travail commencé en octobre 2014 au sein du Centre d'Études et de Recherche en Thermique, Environnement et Systèmes (CERTES - EA 3481) de l'Université Paris-Est Créteil (UPEC). À ce titre, je remercie Evelyne Gehin, directrice du CERTES et professeur à l'UPEC, de m'avoir accueilli.

Je remercie vivement Bruno Martin, professeur à l'Université de Bourgogne, et Anne Migan-Dubois, maître de conférences à l'Université Pierre-et-Marie-Curie, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je souhaite également remercier Sylvain Pouliquen, docteur chez Air Liquide, et Laurent Thomas, professeur à l'Université de Perpignan Via Domitia, d'avoir participé au jury de cette thèse en tant qu'examinateurs.

Je tiens à remercier l'équipe de Sénart du Laboratoire CERTES. Je remercie bien évidemment mon directeur de thèse, Jean-Félix Durastanti, pour m'avoir permis de travailler sur ce sujet passionnant. Je le remercie également pour son soutien sans faille tout au long de cette thèse. Il a su me faire confiance, me donner une certaine liberté dans l'orientation de mes recherches mais aussi m'encourager dans mon envie de diffuser et présenter mes travaux via des participations à des conférences et des publications d'articles. Je remercie également mon co-encadrant de thèse, Fabien Delaleux. Grâce à sa présence au quotidien, il a été un véritable soutien et a su prodiguer ses conseils (avec un bel accent du Sud) toujours dans la bienveillance et la bonne humeur. Évidemment, je n'oublie pas de remercier Olivier Riou. De par son optimisme légendaire, il a toujours su trouver le bon angle pour exploiter et valoriser mes résultats. Cette thèse ne serait pas ce qu'elle est sans son implication et ses fulgurances ! Enfin, je remercie Pierre-Olivier Logerais. Grâce à ses compétences et ses contacts dans le domaine du photovoltaïque, il a été un allier de poids pour la réussite ce projet.

Je remercie également les autres membres du laboratoire CERTES et en particulier Laurent Ibos pour son expérience, son savoir-faire et sa technicité sur bon nombre d'équipements du laboratoire CERTES. Je remercie également Magali Fois et Nicolas Dujardin pour leur expertise sur la DSC et leur aide dans la réalisation de mesures, toujours avec gentillesse et patience. Je n'oublie pas non plus tous les doctorants/jeunes docteurs du laboratoire CERTES pour les discussions et les échanges passionnés et passionnants durant ces trois années de thèse. Un Merci tout particulier à Rachid Ouaret, Farida Bandou et Marou Garba. Je remercie également les stagiaires rencontrés durant cette thèse : Renaud Delage, Qousey Goulamhoussen, Mahdi Belhocine et Cyril Schmidt.

Au cours de ces trois années, de nombreuses collaborations ont vu le jour me permettant de travailler avec des personnes provenant de divers laboratoires ou entreprises, acteurs dans le photovoltaïque. Je tiens à les remercier tout particulièrement : un grand Merci à Patrick Ausset

(Laboratoire LISA, Créteil) pour les mesures au microscope électronique à balayage mais surtout pour ses connaissances et ses conseils toujours avisés. Merci à Christophe Longeaud et David Alamarguy (Laboratoire GeePs, Gif-sur-Yvette) pour avoir réalisé des mesures de réponse spectrale et d'XPS. Merci également à Anne Labouret (Solems, Palaiseau) pour la fabrication rapide et adaptée à nos spécifications des mini-modules photovoltaïques. Pour m'avoir permis de réaliser les mesures de profilométrie mécanique, Merci à Vianney Piron (Laboratoire ENSAM LAMPA, Angers). Merci également à Yvan Cotrebil et Ivan Guillot (Laboratoire ICMPE, Thiais) pour m'avoir permis de faire l'étude des fissures dans le verre par indentation Vickers.

Mes remerciements vont également aux collègues du département GIM et plus généralement de l'IUT de Sénart-Fontainebleau qui m'ont suivi, accompagné et supporté au quotidien durant ces trois années. Ce fut un réel plaisir d'être à vos côtés et je n'oublierai pas tous ces bons moments partagés (les repas de Noël, les divers buffets et pots, la journée d'intégration, …). Merci à Thierry Masina, Thierry Boulay, Claire Piedeloup, Florence Duflos, Marie-Elisabeth « Babeth » Longy, Vincent Tortel, Atef Mazioud, Youssef Sfaxi, Marc Level et Cathy Madani.

Je remercie bien sûr ma famille et particulièrement mes parents, Ghislaine et Thierry, et mes deux frères, Romain et Bastien, pour le soutien qu'ils m'ont apporté durant ces trois années plus ou moins éprouvantes. Je remercie également chaleureusement Méline et sa famille pour leur aide dans la finalisation du manuscrit et leurs encouragements réguliers. Enfin, je n'oublie pas de remercier mes amis qui m'ont soutenu dans ce projet depuis le début et tout au long de sa réalisation. Sans classement d'importance, merci à : Coline, Charles, Renaud, Vincent, Thibaud, Miriam, Amélie, Orraphan, Cyril, Mathieu, Philippe, Morgane, Maxence et Claire.

Table des matières

Objectifs de la thèse **15**

Introduction **19**

Chapitre I : Etat de l'art **25**

I.1. Fondamentaux **25**

I.1.1. Absorption de la lumière et effet photovoltaïque 25

I.1.1.1. Propriétés de la lumière 25

I.1.1.2. Conversion photovoltaïque 27

I.1.2. Physiques des semi-conducteurs 28

I.1.2.1. Structure de bande et énergie du gap 28

I.1.2.2. Jonction p-n 29

I.1.2.3. Mécanismes de recombinaison et passivation 31

I.1.2.4. Limites théoriques des cellules solaires 33

I.1.3. Définition d'une installation photovoltaïque 34

I.1.3.1. Aspect économique d'une installation photovoltaïque 34

I.1.3.2. Composition d'un module photovoltaïque 35

I.1.3.3. Cellule au silicium cristallin 36

I.1.3.4. Autres constituants d'un module PV 37

I.1.3.5. Composants BOS d'une installation photovoltaïque 39

I.2. Défaillances dans les modules photovoltaïques **41**

I.2.1. Définition d'une défaillance dans un module PV 41

I.2.2. Cas particulier du LID 44

I.2.4. Délamination 44

I.2.5. Perte d'adhésion du back-sheet 45

I.2.6. Défaillance de la boite de jonction 47

I.2.7. Défaillance du cadre 47

I.2.8. Décoloration de l'encapsulant EVA 48

I.2.9. Fissuration des cellules 49

I.2.10. Défaut de type « snail track » 50

I.2.11. Marque de brulures 52

I.2.12. Dégradation induite par le potentiel (PID) 52

I.2.13. Cellules et rubans d'interconnexion déconnectés 54

I.2.14. Diode de dérivation défaillante 54

Table des matières

I.3. Vieillissement accéléré 56
I.3.1. Protocoles de vieillissement accéléré 56
I.3.1.1. Chaleur Humide 57
I.3.1.2. Exposition aux UV 59
I.3.2. Modèles physiques de vieillissement 62
I.3.2.1. Température dans les modèles d'accélération 62
I.3.2.2. Humidité dans les modèles d'accélération 64
I.3.2.3. Photodégradation dans les modèles d'accélération 65
I.3.2.4. Tension dans les modèles d'accélération 65
I.3.2.5. Modèles d'accélération à contraintes multiples 66
Références du chapitre 68

Chapitre II : Méthodes expérimentales 77

II.1. Moyens de vieillissement 77
II.1.1. Enceinte climatique 77
II.1.2. Enceinte UV 77
II.2. Méthodes de caractérisation 78
II.2.1. Spectroscopie optique 78
II.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 79
II.2.3. Microscope électronique à balayage 82
II.2.4. Spectrométrie photoélectronique par rayon X 83
II.2.5. Émissivité apparente 84
II.2.6. Thermographie infrarouge 87
II.2.7. Profilométrie 88
II.2.8. Caractérisation I-V 88
II.2.4.1.1. Densité de courant de court-circuit : 89
II.2.4.1.2. Tension de circuit ouvert : 90
II.2.4.1.3. Puissance électrique maximale : 90
II.2.4.1.4. Facteur de forme : 91
II.2.4.1.5. Rendement de conversion électrique : 91
II.2.4.1.6. Effets résistifs : 92
II.2.9. Réponse spectrale 93
II.2.10. Résistance de contact 94
Références du chapitre 96

Chapitre III : Vieillissement accéléré du verre 99

III.1. Introduction 99

III.1.1. Définition et structure du verre sodocalcique 99

III.1.2. Procédé de fabrication du verre « float » 101

III.1.3. Cas de l'étain dans le verre float 102

III.1.4. État de l'art sur le vieillissement du verre 102

III.2. Étude du vieillissement accéléré sous Chaleur Humide (CH) 105

III.2.1. Évolution des propriétés optiques 105

III.2.2. Évolution de l'émissivité apparente 109

III.2.3. Corrélation émissivité apparente – transmittance 111

III.2.4. Étude des modifications chimiques en surface 113

III.2.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 113

III.2.4.2. Analyse MEB-EDX 116

III.2.4.3. Spectrométrie photoélectronique par rayon X 117

III.2.4.4. Morphologie de surface et « guérison » des fissures 120

III.2.5. Mécanisme de dégradation du verre sous CH 121

III.2.5.1. Mécanisme de vieillissement du verre sous CH 122

III.2.5.2. Paramètres influençant le mécanisme de vieillissement 124

III.2.6. Conclusion sur le vieillissement sous CH 126

III.3. Étude du vieillissement accéléré sous UV 128

III.3.1. Évolution des propriétés optiques 128

III.3.2. Évolution de l'émissivité apparente 128

III.3.3. Étude des modifications chimiques en surface 131

III.3.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 131

III.3.3.2. Analyse MEB-EDX 132

III.3.3.3. Morphologie de surface et « guérison » des fissures 133

III.3.4. Conclusion sur le vieillissement sous UV 134

III.4. Discussion vieillissements accélérés/naturel 135

III.5. Conclusions du chapitre 137

Références du chapitre 139

Chapitre IV : Vieillissement accéléré d'une cellule solaire au silicium cristallin .143

IV.1. Introduction sur la cellule solaire 143

IV.1.1. Structure de cellule 143

IV.1.2. Performances électriques nominales....144
IV.2. Étude du vieillissement accéléré sous Chaleur Humide (CH)....145
IV.2.1. Caractéristiques I-V....145
IV.2.2. Réponse spectrale et réflectance....146
IV.2.3. Morphologie des contacts face avant....147
IV.2.4. Thermographie infrarouge....149
IV.2.5. Discussion....151
IV.3. Étude du vieillissement accéléré sous UV....152
IV.3.1. Influence de la dose UV....152
IV.3.1.1. Caractéristiques I-V....152
IV.3.1.2. Réponse spectrale et réflectance....154
IV.3.1.3. Morphologie des contacts face avant....156
IV.3.1.4. Thermographie infrarouge....158
IV.3.1.5. Discussion....160
IV.3.2. Influence de la puissance incidente....161
IV.3.2.1. Caractéristiques I-V....161
IV.3.2.2. Réponse spectrale....164
IV.3.2.3. Discussion....166
IV.3.3. Détermination des longueurs d'onde UV actives dans la dégradation....166
IV.3.4. Influence de la mise sous tension....167
IV.3.3.1. Caractéristiques I-V....168
IV.3.3.2. Réponse spectrale....169
IV.3.3.3. Réflectance de la couche antireflet SiNx....171
IV.3.3.5. Discussion....173
IV.4. Conclusions du chapitre....174
Références du chapitre....176

Chapitre V : Vieillissement accéléré d'un mini-module au silicium cristallin....179

V.1. Introduction sur le mini-module....179
V.1.1. Structure du mini-module....179
V.1.2. Performances électriques nominales....180
V.2. Étude du vieillissement accéléré sous Chaleur Humide (CH)....182
V.2.1. Caractéristiques I-V....182
V.2.2. Réponse spectrale....184
V.2.3. Transmittance....185

V.2.4. Inspection visuelle 187
V.3. Étude du vieillissement accéléré sous UV 191
V.3.1. Équivalence vieillissement accéléré sous UV et vieillissement naturel 191
V.3.2. Caractéristiques I-V 192
V.3.3. Réponse spectrale 194
V.3.4. Transmittance 196
V.3.5. Inspection visuelle 197
V.4. Conclusions du chapitre 199
Références du chapitre 200

Conclusion générale 203
1. Résultats obtenus 203
2. Perspectives 208

Publications de l'auteur 211

Nomenclature 219

Liste des figures 219

Liste des tableaux 225

Objectifs de la thèse

Cette thèse intitulée « Approche multi-physique du vieillissement des matériaux pour application photovoltaïque » s'intéresse à la détermination des différents mécanismes de dégradation mis en jeu durant l'exploitation et le vieillissement d'un module photovoltaïque (PV). Celui-ci est un empilement multi-matériaux composé notamment de verre, de polymère, de matériaux semi-conducteurs et de métaux. Cette hétérogénéité complexifie la compréhension du processus de dégradation et rend indispensable la connaissance des dégradations individuelles de chacun des matériaux constitutifs du module avant d'aborder les interactions inter-matériaux. Ce manuscrit de thèse s'articule en cinq axes :

Après avoir donné une brève introduction sur le contexte énergétique et le potentiel de l'énergie photovoltaïque, le **Chapitre 1** s'attache à fournir les bases essentielles à la compréhension de ce travail et, en particulier, les fondamentaux concernant les mécanismes physiques impliqués dans la photoconversion et la définition d'un module photovoltaïque. Un inventaire détaillé des défaillances couramment constatées dans les modules photovoltaïques est réalisé. Pour finir, la notion de vieillissement accéléré est abordée via la définition des protocoles de vieillissement accéléré utilisés durant cette thèse (chaleur humide, CH, et exposition au rayonnement ultraviolet, UV) ainsi que des modèles physiques de vieillissement.

Les méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse sont détaillées dans le **Chapitre 2**. Ce dernier détaille le fonctionnement des équipements utilisés pour réaliser les deux tests de vieillissement accéléré ainsi que l'ensemble des méthodes de caractérisations employées pour l'analyse des propriétés physico-chimiques et électriques des trois types d'échantillons étudiés (verre, cellule PV et mini-module PV)

Le **Chapitre 3** présente les résultats expérimentaux obtenus sur un verre de type sodocalcique souvent utilisé en face avant du module PV. L'influence de la CH sur les propriétés optiques du verre sont détaillées afin de déterminer l'impact de ce vieillissement sur la photoconversion et donc la performance du module complet. Une analyse de ces modifications optiques est apportée par un ensemble de caractérisations physico-chimiques (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, microscope électronique à balayage et analyse morphologique des fissures). Du fait de son fort impact lors du vieillissement naturel d'un module PV, l'exposition aux UV est également étudiée.

La suite de l'étude (**Chapitre 4**) étudie le comportement d'une cellule PV au silicium cristallin non encapsulée et soumise aux deux tests de vieillissement accéléré (CH et UV). Un suivi des performances électriques a été réalisé en fonction des conditions de vieillissement et de la polarisation

de la cellule (circuit ouvert ou sous une tension continue correspondante à la tension au point de puissance maximale V_{max}). Des analyses complémentaires (réponse spectrale, spectroscopique optique, microscope électronique à balayage, analyse morphologique des contacts et thermographie infrarouge IR) sont réalisées pour définir les modifications induites par le vieillissement.

Le **Chapitre 5** s'intéresse à la durabilité d'un mini-module PV et permet donc d'établir l'impact des interactions entre les différents matériaux durant le vieillissement accéléré. L'emploi de diverses techniques physico-chimiques et électriques (courant-tension, réponse spectrale, spectroscopique optique, microscope électronique à balayage, analyse morphologique des contacts et thermographie IR) permet de décrire avec précision les mécanismes de dégradation se produisant dans le mini-module. La comparaison avec les mécanismes de dégradation des matériaux isolés offre une meilleure compréhension des processus de dégradation du module PV ce qui permettra à terme de choisir les composants les plus adaptés pour la conception de modules PV au silicium cristallin.

Introduction

Face aux enjeux actuels (besoins énergétiques croissants, réchauffement climatique, indépendance énergétique, etc), il devient nécessaire de se détourner progressivement des énergies fossiles polluantes au profit d'énergies alternatives plus respectueuses de l'environnement. Ces énergies étant pour la plupart intermittentes (éolien, solaire, hydroélectrique), il faut se diriger vers un mix énergétique dans lequel le photovoltaïque (PV) aura très certainement un rôle prépondérant aux vues de ses avantages indéniables : un faible impact environnemental, une source d'énergie abondante et une énergie de plus en plus compétitive. Avant de s'intéresser à l'énergie photovoltaïque elle-même, nous allons dresser un état des lieux des productions et consommations de l'énergie à travers le monde.

Quelques ordres de grandeur

Le Tableau 1 expose les besoins énergétiques humains et les puissances estimées disponibles sur la Terre. La consommation d'énergie de la totalité de la population humaine est évaluée à 18 TW avec seulement 0,5 à 1 TW pour subvenir aux besoins alimentaires. Ainsi, les 17 TW restants, soit près de 20 fois le besoin énergétique en nourriture, sont dus à des activités non essentielles à la subsistance de l'Homme telles que la production de biens et de services, le transport de personnes et de marchandises ou encore des activités de loisir. Au regard du gisement d'énergie d'origine primaire (Soleil, Terre et Lune), les besoins énergétiques liés à l'activité anthropique peuvent aisément être comblés par l'utilisation d'énergies renouvelables. L'énergie éolienne est évaluée entre 1 000 et 1 500 TW mais la part facilement exploitable, c'est-à-dire présente sur les continents et à quelques dizaines de mètres d'altitude, n'est évaluée qu'entre 20 à 70 TW. Mais c'est surtout le gisement solaire qui semble être la clé pour soutenir une croissance toujours plus importante. Avec 175 000 TW, cette ressource peut être considérée comme inépuisable aux vues de nos consommations actuelles et à l'échelle de temps humaine. Capter seulement 0,01 % de cette énergie suffirait à couvrir l'ensemble des besoins énergétiques de la population mondiale si l'on fait abstraction des différents vecteurs d'énergie nécessaires à sa distribution et des pertes lors du transport de l'électricité.

Tableau 1. Besoins énergétiques et puissances estimées sur la Terre [Mosseri2013].

Besoins énergétiques humains	Puissance moyenne (TW)
Nourriture pour la population mondiale	0,5 - 1
Autres consommations mondiales	15 - 17
Sources primaires d'énergie	**Puissance moyenne (TW)**
Soleil	175 000
Terre (géothermie)	40 - 50
Lune (marées)	3 - 4
Sources renouvelables qui en découlent	**Puissance moyenne (TW)**
Photosynthèse	150 - 250
Énergie mécanique de l'océan	65 -70
Énergie éolienne	1 000 – 1 500

Consommation mondiale d'énergie

Les données présentées dans le Tableau 2 sont issues d'une étude annuelle relativement complète menée par l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) [IEA2015]. En 2015, l'approvisionnement total en énergie a atteint 13,5 Gtep pour l'ensemble du marché mondial, ce chiffre a plus que doublé en 40 ans et la tendance ne semble pas prête de s'inverser. En France, la consommation annuelle moyenne d'électricité par habitant est de 7 300 kWh et se situe dans la fourchette haute des pays de l'Union Européenne. Le climat étant relativement tempéré, ce constat s'explique principalement par un coût du kWh plus faible que la moyenne (207 $US/kWh contre 395 $US pour l'Allemagne). La Chine, de par sa population importante, présente une faible consommation annuelle de l'électricité par habitant. L'émission de CO_2 par point de PIB est un bon indicateur de l'efficacité énergétique d'un pays car il traduit la quantité de CO_2 émis (en kg) pour produire un $US. Cet indicateur est très bas pour la France du fait d'un mix énergétique dominé par la production d'électricité d'origine nucléaire et donc faiblement émettrice de gaz à effet de serre (GES) et en particulier de CO_2.

Tableau 2. Comparaisons des indicateurs d'énergies de certains pays/régions en 2015 [IEA2015].

Pays	Pop. (Mhab)	PIB (M$US)	Energie prod. (Mtep)	Energie imp. (Mtep)	Énergie primaire totale (Mtep)	Electricité consommée (kWh/hab)	Emission CO_2 par hab. (Mt CO_2/hab)	Emission CO_2 vs PIB (kg CO_2/$US)
France	65,90	2 352	136	124	253	7 382	4,79	0,13
Allemagne	82,10	3 162	120	207	318	7 022	9,25	0,24
GB	64,11	2 577	110	95	191	5 409	7,00	0,17
USA	316,47	14 452	1 881	308	2 188	12 987	16,18	0,35
Chine	1 367	5 105	2 566	532	3 023	3 778	6,60	1,77
OCDE	1 261	40 615	3 977	1 441	5 300	8 072	9,55	0,30
Monde	7 118	56 519	13 594	-	13 594	3 026	4,52	0,57

Marché du photovoltaïque

Le marché actuel du photovoltaïque est largement dominé par les technologies à base de silicium cristallin, qui représentent à elles seules plus de 90 % de part de marché. Cette domination s'explique par l'abondance des ressources en silicium ainsi qu'une technologie déjà éprouvée notamment par l'industrie microélectronique. Selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la capacité du PV mondiale cumulée a dépassé les 300 GWc fin 2016 avec pas moins de 75 GWc installés durant la seule année 2016. Le Japon, la Chine et les USA et ont représenté les trois quarts des nouvelles capacités installées en 2016 pour atteindre respectivement 80,3 GWc, 42 GWc et 40,5 GWc. Les leaders européens étaient l'Allemagne avec une puissance cumulée installée de 41,3 GWc, l'Italie avec 19,3 GWc et la Grande-Bretagne avec 9,6 GWc ; la France vient en 4ème position avec à peine 6,6 GWc [IEA2016]. Le PV connaît donc une forte croissance ces dix dernières années malgré un contexte économique difficile.

Vers un avenir prometteur du photovoltaïque

Le développement de l'industrie PV initié dans les années 2000 s'intensifie grâce à des économies d'échelle accrues, des améliorations technologiques, des efforts en recherche et développement (R&D) ainsi qu'une politique publique forte.

Le principe de l'**économie d'échelle** peut être défini simplement comme la diminution du coût d'un produit grâce à l'augmentation de sa production. Les économies d'échelle sont un ressort non négligeable quant à l'accroissement des installations PV dans le monde. La courbe d'apprentissage du prix du module entre 1980 et 2010 présente un taux trois fois supérieur à celui d'une éolienne entre 1996 et 2010 [Wang2012]. La Chine avec une puissance installée de 40 GWc contre seulement 3 GWc pour l'Europe domine largement la production d'électricité d'origine photovoltaïque entrainant une baisse du coût des installations. Le prix moyen pour une installation PV est de 1270 €/kWc en 2015 soit une baisse de plus de 50 % en cinq ans [Fraunhofer2016].

En outre, des **améliorations technologiques** et une **R&D** en plein essor ont permis de voir émerger de nouvelles applications dans ce domaine. Le PV intégré au bâtiment, ou Building Integrated Photovoltaic (BIPV) en anglais, est une alternative prometteuse aux installations au sol et un marché potentiellement colossal. Le BIPV s'est d'abord développé via l'exploitation des toitures sur les bâtiments (80 % du marché actuel du BIPV) mais de nouvelles solutions au niveau des façades voient le jour [Shukla2017]. Des fenêtres ou vitrage PV permettent une autoproduction d'énergie suffisante pour alimenter des équipements électriques reliés au vitrage comme un volet roulant, un système d'opacification ou des capteurs de température [SunPartner2015][Crosslux2015]. Le développement

de la domotique permettant de contrôler, d'automatiser et de programmer l'habitat, va très certainement faciliter le déploiement de ces solutions innovantes. On citera également des applications plus anecdotiques mais démontrant la diversité des applications PV. Par exemple, le projet français Wattway utilise un revêtement routier photovoltaïque directement intégré à la chaussée. Bien que discutable d'un point de vue environnemental et économique, il a le mérite de promouvoir l'idée – séduisante – que des voies de circulation peuvent être bien plus qu'un simple support au transport des biens et des personnes [Wattway2016]. De plus, l'effort porté sur la durabilité de ce produit constitue un formidable défi dont les verrous technologiques levés seront sans aucun doute transférés à des applications plus conventionnelles. D'autres produits comme la Smartflower^{TM}, un système photovoltaïque destiné aux particuliers, misent sur l'aspect esthétique pour développer des solutions de production électrique autonomes [Smartflower2014].

Concernant la **politique publique** en France, de nouveaux projets de loi tendent à redonner du baume au cœur à l'industrie PV française. Ainsi, l'autoconsommation photovoltaïque prend de l'importance dans l'Hexagone. Une ordonnance présentée au Conseil des Ministres par la Ministre de l'Environnement, Ségolène Royal, en octobre 2016 a été ratifiée en février 2017 par le Parlement. Elle vise à faciliter le déploiement de ces solutions par les gestionnaires de réseaux électriques, qui seront moins sollicités et nécessiteront donc moins d'investissements. Cette ordonnance vient ratifier les deux précédentes liées à l'autoconsommation d'électricité (n° 2016-1019 du 27 juillet 2016) et à la production d'électricité à partir de sources renouvelables (n° 2015-992 du 17 août 2015). Elles ont pour but de promouvoir une transition énergétique pour la croissance verte avec notamment comme mesures la promotion des énergies renouvelables pour atteindre 32 % de la consommation d'énergie et 40 % de la production d'électricité en 2030. En parallèle, les nouvelles constructions de l'Etat et des collectivités territoriales devront être à énergie positive et à haute performance environnementale, un bon point pour le développement du PV. Enfin, EDF a annoncé le 11 décembre 2017 le lancement d'un « plan solaire » qui prévoit l'installer 30 GWc de puissance photovoltaïque en France entre 2020 et 2035 grâce à des installations au sol d'au moins 100 MW. Avec un investissement évalué à 25 milliards d'euros, l'objectif est relativement ambitieux pour l'énergéticien français et constitue un véritable tournant dans sa politique énergétique.

Chapitre I : État de l'art

Ce premier chapitre a pour objectif de donner les connaissances fondamentales nécessaires à la compréhension des travaux présentés dans cette thèse. Un soin tout particulier est apporté à la clarté des notions physiques abordées afin de rendre ce manuscrit accessible à un public non averti. Ce chapitre s'articule sur trois axes. Le premier expose les notions physiques et technologiques liées au photovoltaïque. Le second s'attache à décrire les défaillances constatées sur les modules photovoltaïques au silicium cristallin. Le dernier point définit les vieillissements accélérés ainsi que les modèles physiques pouvant être utilisés.

I.1. Fondamentaux

I.1.1. Absorption de la lumière et effet photovoltaïque

I.1.1.1. Propriétés de la lumière

Il est essentiel de définir la notion de **lumière** pour aborder les principes physiques liés à la photoconversion. Pour comprendre les mécanismes physiques mis en jeu, il faut tout d'abord considérer l'énergie lumineuse comme une onde électromagnétique définie par sa longueur d'onde λ et donc son énergie E. Comme toute radiation électromagnétique, la lumière est une onde discontinue qui véhicule des paquets d'énergie $h\nu$ ou « quanta ». Elle se compose de particules élémentaires insécables appelées « **photons** » qui transportent une quantité spécifique d'énergie déterminée par les propriétés spectrales de leur source. Ces particules sont des vecteurs d'énergie électriquement neutres et échangés lors de l'absorption ou de l'émission de la lumière par la matière. Les photons sont définis par leur longueur d'onde, λ, caractérisant le mouvement de l'onde par agitation désordonnée des charges électriques de la surface du Soleil, et par leur énergie E selon la relation :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad (I.1)$$

Où h est la constante de Planck ($h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J.s), ν la fréquence et c la célérité de la lumière ($c = 2{,}997 \times 10^{8}$ m.s^{-1}).

La lumière que nous observons tous les jours est donc une fraction de l'énergie totale émise par le Soleil sur la Terre. Le Soleil constitue la principale source d'énergie lumineuse dans notre Univers. Le rayonnement solaire est composé d'une multitude de radiations définies comme nous venons de le voir par leur longueur d'onde λ et dont l'ensemble apparait blanc ou jaune pour l'œil

humain. Le Soleil a une température de surface de 5762 K fournissant un spectre de rayonnement approximativement identique à celui d'un corps noir. L'émission du rayonnement à partir du soleil est donc indépendante de sa direction, on dit qu'elle est isotrope. Cependant, le rayonnement solaire qui se propage sur une grande distance avant d'atteindre la Terre (approximativement 1,5 x 10^8 km) met en mouvement des charges qui finissent par dissiper l'énergie en chaleur. De fait, seul une part du rayonnement solaire incident sur la Terre contribue au spectre solaire que nous observons. L'intensité du rayonnement solaire est d'environ 1,366 kW/m² [ASTM02000] juste au-dessus de l'atmosphère terrestre et sa distribution spectrale est appelée spectre AM0 pour « Air Mass zero ». La notion « **Air Mass** » est une mesure visant à quantifier et normaliser l'absorption des photons d'origine solaire dans l'atmosphère à la fois en termes de distribution spectrale et d'intensité pour le rayonnement solaire atteignant la surface de la Terre. Le nombre Air Mass est donnée par :

$$\text{Air Mass} = \frac{1}{\cos(\theta)} \qquad \text{(I.2)}$$

Avec θ l'angle d'incidence à partir de la verticale. Cet angle est égal à 0 lorsque le Soleil est à son zénith. Le nombre Air Mass est toujours supérieur ou égal à 1 à la surface de la Terre. Pour comparer les performances des cellules solaires, on utilise le spectre AM1.5 normalisé pour une puissance irradiée de 1 kW/m² [ASTM1.52004]. La quantité spectrale de rayonnement solaire atteignant la surface de la Terre est en partie d'origine diffuse due à la fois à la dispersion et à la réflexion dans l'atmosphère. Elle peut représenter jusqu'à 20 % de la lumière incidente dans une cellule solaire. C'est pourquoi le spectre AM1.5G (global) inclut la partie diffuse contraire au spectre AM1.5d (direct). La Figure I.1 présente les spectres solaires AM0 et AM1.5.

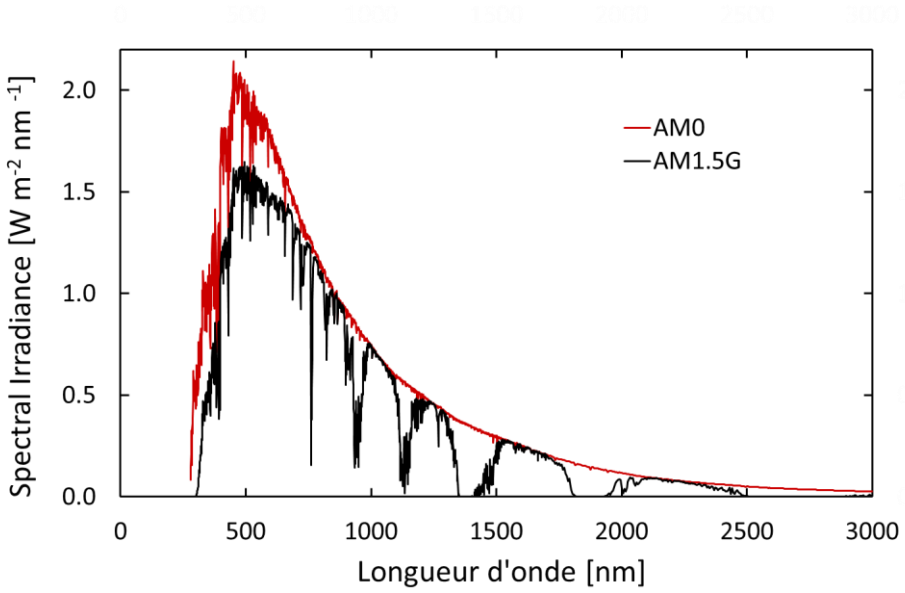


Figure I.1. Spectres solaires AM0 (rouge) et AM1.5G (noir).

I.1.1.2. Conversion photovoltaïque

Mis en évidence en 1839 par le scientifique A.E. Becquerel [Becquerel1939], l'effet photovoltaïque permet de convertir les rayonnements lumineux en énergie électrique. Il faut attendre le début du XX^{ème} siècle et les prémices de la mécanique quantique avec les travaux d'Albert Einstein [Einstein1905] pour avoir une compréhension plus fine du phénomène et notamment de la nature corpusculaire de la lumière et de la quantification de son énergie. L'**effet photovoltaïque** désigne la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Lorsque la lumière véhiculant des photons est absorbée par un matériau, les photons peuvent transférer leur énergie à certains électrons. Grâce à ce transfert d'énergie, l'énergie moyenne de ses électrons est supérieure à celle des électrons retournant dans la cellule, ceux-ci ayant cédé leur excès d'énergie dans la charge électrique (Figure I.2).

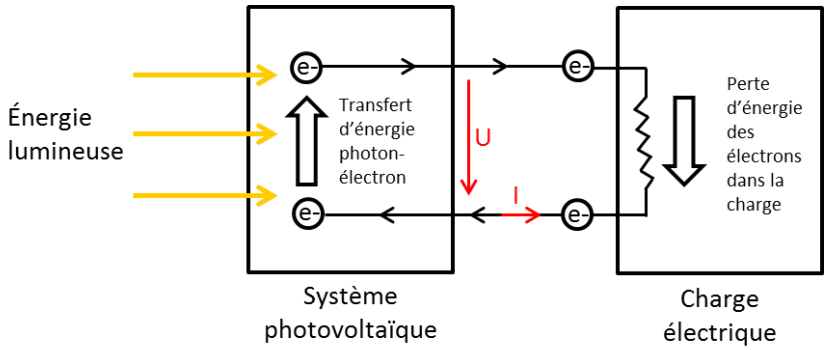


Figure I.2. Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un système photovoltaïque.

La nature spectrale de la lumière du Soleil atteignant le système PV est une considération importante dans la conception de cellules solaires efficaces. Une simple cellule solaire au silicium cristallin ne convertira qu'une partie du spectre comme représenté sur la Figure I.3. Lorsque l'énergie du photon est supérieure à la bande interdite (E_g = 1,12 eV) de la cellule (cas 1), l'excédent d'énergie non utilisée lors de la photogénération sera dissipé thermiquement sous forme de phonons ; on parle alors de **thermalisation**. On évalue cette thermalisation à 33 % pour une cellule au silicium cristallin sous AM1.5G [Cabal2010]. À l'inverse, si l'énergie des photons est inférieure à la bande interdite, soit $\lambda \geq 1100$ nm, alors il ne peut y avoir photoconversion et génération de porteurs libres (cas 2). Ces photons vont traverser la cellule sans être absorbés d'où une perte de 24 % sous AM1.5G [Cabal2010].

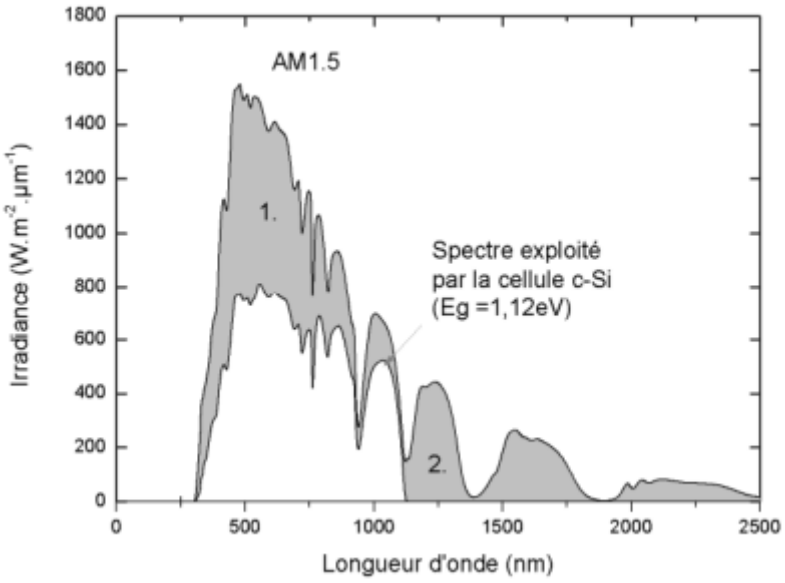


Figure I.3. Spectre d'absorption d'une cellule solaire c-Si standard.

I.1.2. Physiques des semi-conducteurs

Une cellule solaire grâce à ses propriétés semi-conductrices va absorber l'énergie lumineuse pour générer des charges électriques libres (ou porteurs libres). Ces porteurs photogénérés vont être collectés pour créer un courant électrique grâce à une **jonction p/n**. Il s'en suit une différence de potentiel dépendante de la structure de la cellule, lui permettant de délivrer un courant exploitable.

I.1.2.1. Structure de bande et énergie du gap

Les matériaux semi-conducteurs sont définis selon le type de **bande interdite**, ou **gap,** entre les bandes de valence et de conduction et l'énergie de ce gap (E_g). Les cellules au silicium cristallin possèdent un **gap direct** de 1,12 eV alors que les technologies couches minces CIGS sont des semi-conducteurs à **gap indirect** (Figure I.4). Les matériaux à gap direct permettent des transitions électroniques verticales dans l'espace des vecteurs d'onde $\vec{k}$ car les extrema des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) ont un vecteur d'onde similaire. Ces transitions sont dites **radiatives**.

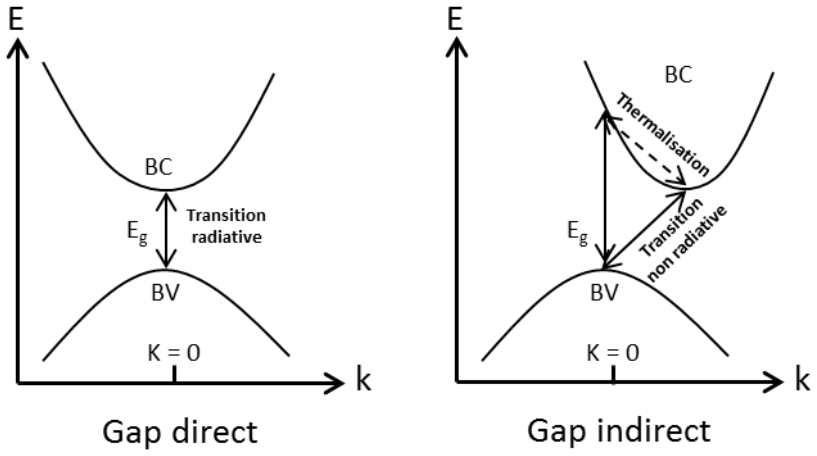


Figure I.4. Diagramme de bandes dans le cas d'un gap direct (cellule c-Si) et d'un gap indirect (CIGS).

Dans un matériau photovoltaïque, la création du courant électrique passe donc par l'absorption de ces photons incidents dans le matériau semi-conducteur (absorption dépendante du coefficient d'extinction k du matériau). Ce matériau présente la caractéristique de contenir des porteurs de charges (trous h^+ et/ou électrons e^- en fonction de sa nature intrinsèque ou dopée). Il se crée alors un transfert d'énergie entre les photons incidents et les porteurs de charge libres à condition que l'énergie transmise soit supérieure au gap du matériau. En effet, une énergie suffisante va permettre de faire transiter des électrons de **valence** vers un état énergétique supérieur (dit de **conduction**) leur permettant de se déplacer dans le réseau cristallin, laissant ainsi une lacune appelée **trou**. Cependant, tous les porteurs photogénérés ne sont pas collectés. Les électrons pour un semi-conducteur type p (et les trous pour le type n) ont en théorie une durée de vie définie et limitée par l'activité recombinante du matériau dans lequel ils sont photogénérés. Ils sont ensuite recombinés, annulant la paire e^-/h^+ produite et le courant qui en découle.

I.1.2.2. Jonction p-n

Pour limiter la recombinaison de ces porteurs, il faut créer une jonction dite p/n, constituée de deux régions semi-conductrices et dopées p et n (respectivement positif et négatif). La zone de type p (dopée par des atomes trivalents comme le B ou l'Al dans le cas du c-Si) possède comme porteurs majoritaires des trous. Celle de type n est, quant à elle, dopée par des atomes pentavalents pour le c-Si tel que le P d'où la présence majoritaire d'électrons comme porteurs de charge.

Lorsque la jonction p/n est à l'équilibre (Figure I.5), les porteurs majoritaires ont tendance à diffuser préférentiellement dans la région où ils sont minoritaires afin d'équilibrer les concentrations. À l'interface, on voit donc apparaitre une zone exempte de porteurs de charge, appelée **Zone de Charge d'Espace (ZCE)**. Les charges fixes dans cette zone sont responsables de la formation d'un nouveau **champ électrique, E** limitant la diffusion des porteurs majoritaires dans les régions minoritaires. La jonction se met ainsi à l'équilibre d'où un courant total nul.

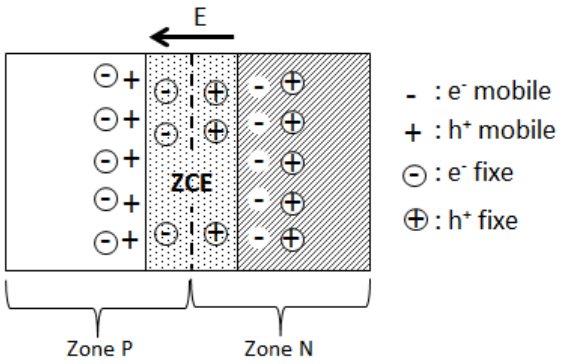


Figure I.5. Représentation schématique de la jonction p/n à l'équilibre.

Pour une cellule photovoltaïque standard, la jonction p/n est constituée d'un émetteur correspondant à une zone fortement dopée, notée n+, et d'une base dopée p (ou inversement selon le type de cellule). Lorsque la cellule est en fonctionnement sous éclairement, cette jonction perd son état d'équilibre et il apparaît deux principaux courants.

Il y a tout d'abord création d'un **courant photogénéré,** noté $\mathbf{J_{ph}}$, grâce à l'apport de l'énergie lumineuse (Figure I.6). Son impact sur les porteurs majoritaires est négligeable à cause du dopage élevé, cependant il est suffisant pour créer un flux de porteurs minoritaires. Dans les cellules PV, c'est ce flux que l'on extrait pour générer un courant électrique.

Le second dit **courant de saturation de l'émetteur,** $\mathbf{J_{0e}}$, correspond à un flux d'électrons provenant de l'émetteur et se dirigeant vers la base pour compenser les pertes en porteurs minoritaires dues aux recombinaisons. De ce fait, ce courant de fuite est un bon indicateur de la qualité du réseau cristallin dans la base et donc de la qualité de passivation du substrat. Généralement pour un réseau cristallin de bonne qualité, le courant de saturation J_{0e} mesuré expérimentalement ne doit pas excéder les 300 $fA.cm^{-2}$ [Cabal2010].

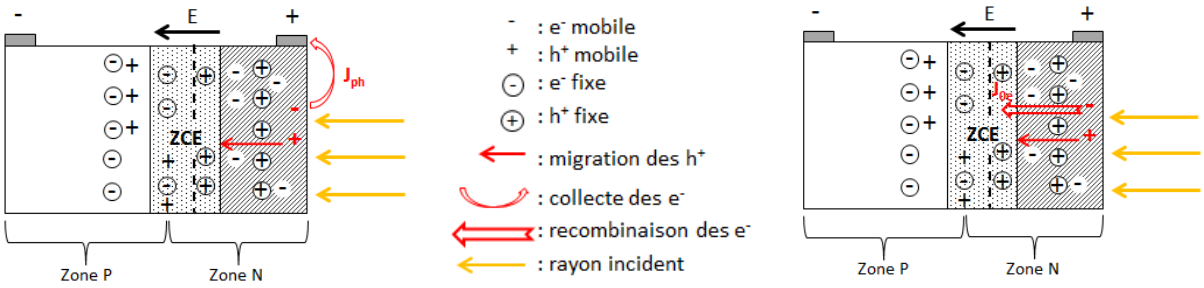


Figure I.6. Représentation des deux courants de la jonction p/n+ sous éclairement : J_{ph} (à gauche) et J_{oe} (à droite).

I.1.2.3. Mécanismes de recombinaison et passivation

Les pertes dues aux recombinaisons affectent à la fois le courant de court-circuit et la tension de circuit ouvert, c'est pourquoi il est primordial de les limiter. On distingue les recombinaisons dites **radiatives** et **Auger** qui sont intrinsèques au matériau et ne peuvent donc pas être minimisées, des recombinaisons dites **Shockley-Read-Hall (SRH)** résultant des procédés de fabrication comprenant essentiellement les recombinaisons volumiques et de surface.

- Recombinaison radiative

Ce type de recombinaison correspond aux recombinaisons spontanées d'un électron et d'un trou suivant le mécanisme inverse de la photogénération. Dans ce cas, l'électron repasse dans la bande de valence et libère son énergie sous forme d'un photon d'énergie proche de celle du gap. Cette énergie pourra éventuellement être recyclée pour former une nouvelle paire électron/trou.

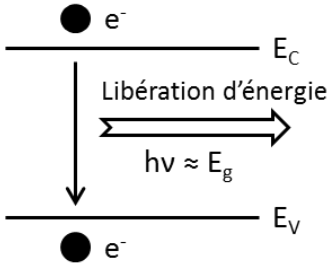


Figure I.7. Schéma du mécanisme de recombinaison radiative.

- Recombinaison Auger

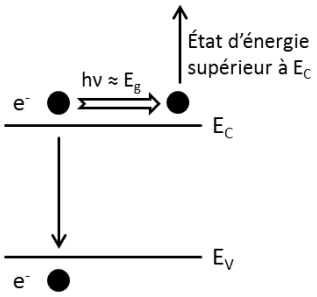


Figure I.8. Schéma du mécanisme de recombinaison Auger.

Lors d'une recombinaison de type Auger, il y a libération d'énergie selon le mécanisme identique aux recombinaisons radiatives mais suivi d'un transfert de cette énergie à un autre électron de la bande de conduction. Ce transfert est notamment facilité par une collision entre électron.

- Recombinaison Shockley-Read-Hall

Ce type de recombinaison propre aux procédés de fabrication de la cellule est dû au piégeage des porteurs photogénérés avant leur collecte par des centres recombinants. En effet, il existe localement des états électroniques introduits par des impuretés ou des défauts cristallins et situés dans le gap. Ces niveaux d'énergie diffèrent en fonction de l'angle des liaisons et de la proximité des atomes voisins et constituent de véritables pièges pour les porteurs photogénérés.

Ainsi lorsqu'un électron de la bande de conduction transite vers la bande de valence pour atteindre son équilibre, il se relaxe d'abord sur un piège de niveau d'énergie situé dans le gap. Il se produit la même chose pour un trou h^+ transitant de la BV à la BC. Ce phénomène induit donc une augmentation du nombre de recombinaison diminuant les performances de la cellule.

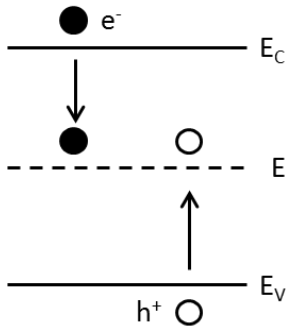


Figure I.9. Schéma du mécanisme de recombinaison SRH.

- Recombinaison volumique

Pour limiter l'action de ces pièges, il est nécessaire d'effectuer une passivation en volume du substrat. Elle peut être réalisée :

- par une **hydrogénation**, c'est-à-dire une diffusion d'atomes d'hydrogène pour neutraliser certains pièges comme les liaisons pendantes induites par des défauts cristallins
- via l'**effet Getter** qui permet par diffusion thermique de regrouper les impuretés métalliques dans une zone inactive. On peut citer comme exemple la diffusion du P qui permet le regroupement du Fe, limitant ainsi les défauts interstitiels dans le substrat [Savin2012].

- Recombinaison de surface

Il est communément admis que la concentration en défauts croît à mesure qu'on approche de la surface du substrat (présence d'impuretés, de défauts cristallins ou de liaisons laissées pendantes lors de la création et de la découpe du lingot ou la diffusion de l'émetteur). Il y a donc une augmentation du nombre de ces états électroniques d'énergie comprise dans le gap. On parle alors de **recombinaison de surface**.

Lorsque le substrat est de bonne qualité, les recombinaisons de surface tendent à prendre le pas sur les recombinaisons volumiques à mesure que l'épaisseur du substrat diminue. De plus, une

recombinaison élevée en face avant sera responsable d'une dégradation significative de l'I_{CC} car c'est essentiellement dans cette région que se situe la majorité des porteurs photogénérés. Pour évaluer ces recombinaisons, on définit le paramètre SRV (« Surface Recombination Velocity ») pour évaluer la vitesse de recombinaison de surface, dépendante de la durée de vie des porteurs et donc de la passivation.

Pour pallier ce problème, deux voies complémentaires peuvent être envisagées. La première s'oriente vers une **passivation par voie chimique** visant à saturer les liaisons pendantes via des atomes H ou O. Cet effet est obtenu par passivation avec une couche de diélectrique tel que le SiO_2, le SiN riche en H (noté SiN : H) ou le a-Si : H. Il est également possible de réduire la concentration en électrons ou trous à la surface sous **l'effet d'un champ électrique**. L'obtention de ce champ électrique peut se faire par ajout de charges électriques (de dopants) dans la couche de diélectrique (dit « passivation par effet de champs ») ou bien par la création de zones fortement dopées à l'interface (dit « **Back Surface Field** » (dopage p+) [Plagwitz2007].

I.1.2.4. Limites théoriques des cellules solaires

Les cellules solaires conventionnelles sont des dispositifs à semi-conducteurs dans lesquels une interaction entre des électrons photogénérés et des trous a lieu par absorption des photons. Cependant, cette interaction est limitée par des considérations thermodynamiques détaillées pour la première fois en 1961 par Shockley et Queisser [Shockley1961]. La Figure I.10 présente les limites du rendement de conversion en fonction de l'énergie du gap, E_g, pour quatre conditions d'éclairement :

(1) Irradiation de type corps noir à 6000 K non concentrée (1595,9 W/m²)
(2) Irradiation de type corps noir à 6000 K sous 46 000 Soleils (7349 x 10^4 W/m²)
(3) Spectre AM1.5G non concentré (962,5 W/m²)

Ainsi, la limite maximale pour une cellule solaire simple jonction est de 40,7 % à condition qu'elle soit illuminée par une source de photons de type corps noir avec une température de 6000 K et en supposant que la température de cellule soit de 300 K. L'éclairement doit être concentré 46 000 fois pour atteindre de telles performances, c'est ce que l'on appelle une irradiation totalement concentrée. Sous un éclairement solaire en atmosphère terrestre (spectre AM1.5G) et sans concentration, le rendement maximal est de 32,9 % pour une énergie de gap de 1,12 eV. Si l'absorption des porteurs libres ainsi que les recombinaisons de type Auger sont prises en compte, le rendement théorique limite tombe à 29,8 % pour une cellule c-Si de 100 µm d'épaisseur [Tiedje1984].

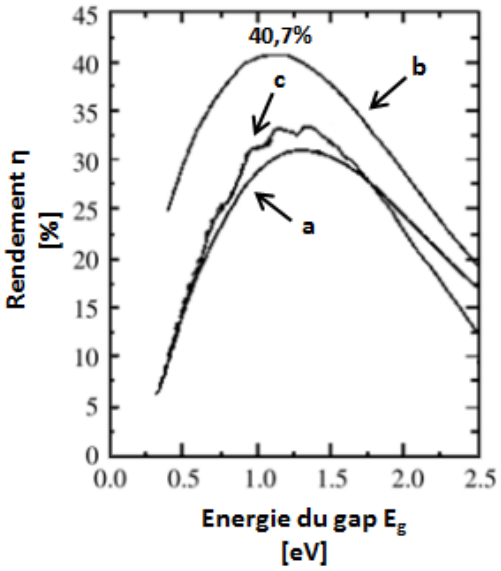


Figure I.10. Limite du rendement en fonction de l'énergie du gap E_g pour (a) irradiation de type corps noir à 6000 K non concentrée (1595,9 W/m²); (b) irradiation de type corps noir à 6000 K sous 46 000 Soleils (7349 x 10^4 W/m²); (c) spectre AM1.5G non concentré (962,5 W/m²) [Luque2003].

Des technologies à fort rendement peuvent idéalement dépasser cette limite de Shockley-Queisser qui n'a lieu que pour des simples jonctions. On peut citer par exemple les cellules multijonctions [Leite2013], les technologies à base de nanotubes de carbones [Wang2015] ou, moins connues, les cellules solaires à porteurs chauds qui visent à limiter la thermalisation des photons à forte énergie [König2010].

I.1.3. Définition d'une installation photovoltaïque

I.1.3.1. Aspect économique d'une installation photovoltaïque

Pour une installation PV de taille limitée, certains coûts sont fixes. Il s'agit notamment des dépenses liées d'un coté à la structure de l'installation tels que les systèmes de montage, les fixations, la préparation du site, et de l'autre au processus d'affaire comme les coûts de financement, le permis ou le raccordement au réseau. La répartition du coût d'une installation PV standard en 2010 est représentée sur la Figure I.11 [Wang2012]. Pour une installation de référence, ces dépenses fixes représentent un tiers du coût de l'installation alors que le module PV représente plus de la moitié du coût total de l'installation. Toutefois, cette proportion tend à diminuer drastiquement sur les nouvelles installations grâce au phénomène d'économie d'échelle [Fraunhofer2016]. On constate donc que la réduction du coût des modules PV est un élément clé dans la promotion des installations PV et constitue le levier majeur sur lequel se concentrent les efforts de R&D.

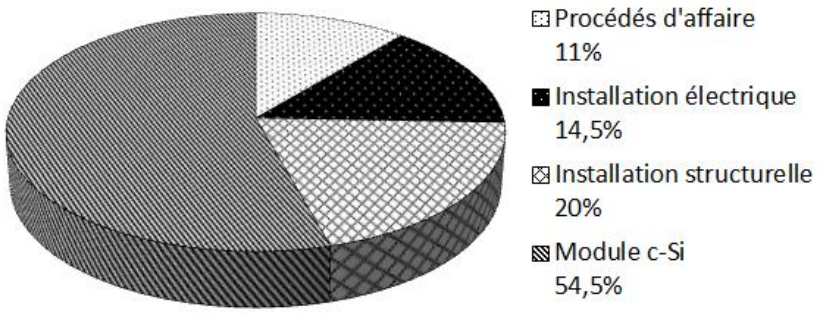


Figure I.11. Répartition des coûts d'une installation PV standard en 2010 [Wang2012].

I.1.3.2. Composition d'un module photovoltaïque au silicium

Un module photovoltaïque est l'élément constitutif d'une installation PV et constitue l'objet d'étude de cette thèse. Il se compose d'un ensemble de cellules avec des caractéristiques électriques aussi identiques que possible les unes des autres, connectées entre elles puis encapsulées dans un polymère transparent. L'encapsulant majoritairement utilisé est l'éthylène-acétate de vinyle, ou l'EVA en anglais, de par ses excellentes propriétés optiques et son faible coût. Classiquement, les faces avant et arrière des cellules sont recouvertes respectivement d'une plaque de verre et d'un film multicouche étanche (Figure I.12).

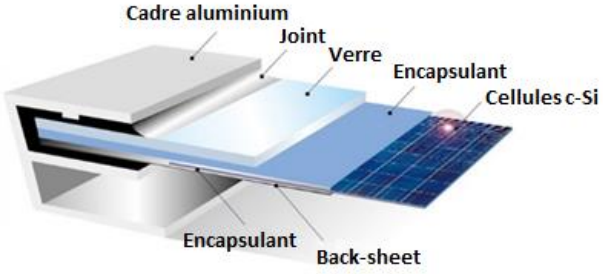


Figure I.12. Structure d'un module standard c-Si. ©Riteck Solar - Tous droits réservés [RiteckSolar].

La Figure I.13 représente la répartition des coûts dans un module PV au silicium cristallin en 2003 [Luque2003]. Il en ressort que les composants autres que la cellule PV (verre, encapsulant, back-sheet, interconnexion, cadre) ne représentent que 25 % du coût d'un module. En d'autres termes, 75 % du coût total sont dus à la fabrication de la plaquette de silicium (65 %) et à la conception de la cellule à partir de cette plaquette de silicium (10 %). L'obtention de cette plaquette se fait à travers des étapes purification du silicium (35,4 % du coût d'une plaquette de silicium), de croissance du silicium (35,4 %) et de sciage (29,8 %). Ainsi, la réduction du coût d'un

module passe principalement par la réduction du coût de la cellule, par exemple, en diminuant son épaisseur ou en augmentant sa durée de vie, l'objet de notre étude.

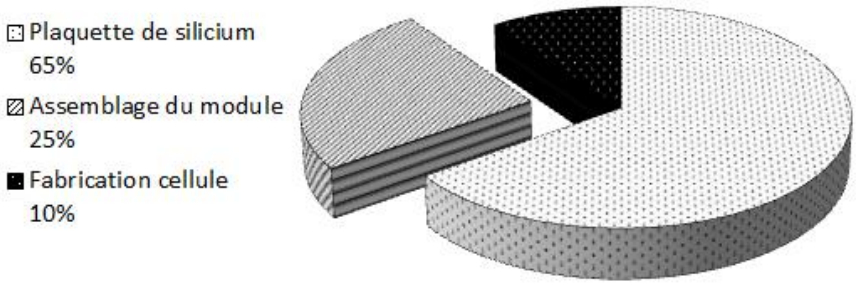


Figure I.13. Répartition des coûts dans un module PV au silicium cristallin en 2003 [Luque2003].

I.1.3.3. Cellule au silicium cristallin

Le milieu du XX^{ème} siècle voit apparaitre les premières cellules PV au silicium cristallin grâce aux travaux de Chapin *et al.* avec un rendement de l'ordre de 6 % [Chapin1954]. La première amélioration majeure concernant les cellules PV à base de silicium consistera à former une jonction par diffusion à haute température dans le silicium. Cependant les rendements restent faibles (de l'ordre de 8 %) et il faut attendre les années 70 et les besoins grandissants dans le domaine spatial pour connaître des avancées significatives comme la diminution de la profondeur de diffusion et la largeur des « doigts ». Il s'ensuit l'incorporation d'une couche mince fortement dopée en face arrière appelée **Back Surface Field** (ou **BSF**) facilitant la capture des porteurs photogénérés. Puis, peu de temps après vient l'idée de réaliser une texturation en face avant par voie chimique afin d'améliorer le piégeage de la lumière et permettant ainsi d'atteindre des rendements de l'ordre de 17 % [Green1982]. Pour réduire les coûts, de nouveaux procédés de croissance du lingot voient le jour, permettant par exemple la fabrication de substrats moins coûteux (multicristallin) ou bien plus performants (substrat type Cz ou Fz).

La **structure PERC** pour Passivated Emitter and Rear Cell, initialement développée par les équipes de l'Université de New South Wales dès 1988, présente comme son nom l'indique une structure homojonction avec passivation par diélectrique non seulement de l'émetteur en face avant mais également du substrat en face arrière limitant ainsi les recombinaisons de surface. Le contact sur un substrat suffisamment dopé, se fait par ablation de la couche de diélectrique. Cette structure est bien connue pour combiner une simplicité dans les procédés de fabrication à des rendements de cellules élevés (environ 20 %).

La **structure PERL** (Passivated Emitter, Rear Locally Diffused) constitue une amélioration significative de la structure PERC car elle a permis d'atteindre des rendements de 24,7 % (sur substrat

FZ). Pour cette structure, on effectue une diffusion locale en face arrière afin de créer des régions de réflexion des porteurs photogénérés. Sur des substrats Si type p, ces BSF locaux (ou L-BSF) peuvent être obtenus par diffusion d'atomes d'Al, de B ou de P lors d'un LFC (Laser Fired Contact), l'emploie d'une grille d'Ag en face arrière ou d'un contact pleine plaque après une ablation au laser : cette structure se révèle plus coûteuse à cause d'un alignement obligatoire en face avant [Zhao2001].Le Figure I.14 présente une structure PERL avec des rendements moyens de 20 %.

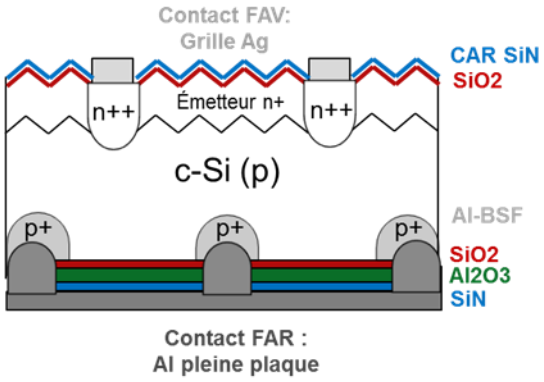


Figure I.14. Structure de la cellule PERL standard.

Cette structure sur un substrat type p se caractérise en face avant par un émetteur dit **sélectif** obtenu par diffusion du gaz $POCl_3$ avec des zones surdopées. Le tout est passivé par une fine couche d'oxyde SiO_2 pour limiter les recombinaisons en face avant. On ajoute une couche antireflet (CAR) qui présente les avantages d'être riche en H (donc réduction du nombre de liaisons pendantes), de laisser passer une large partie du spectre visible tout en piégeant la lumière. Le contact en FAV se fait par l'application d'une pâte de métallisation à base d'argent suivi d'un recuit rapide aux alentours de 885°C (dit « firing ») pour permettre à la pâte de prendre contact.

En face arrière, la passivation est également obtenue par une couche mince d'oxyde SiO_2. Cependant, l'ajout d'une couche d'alumine, limitant le piégeage des porteurs dans des défauts par la formation d'un effet de champ. La couche de diélectrique se termine par une couche de nitrure de silicium sélectionnée pour sa résistance à la pâte d'Al et ses propriétés passivantes, permettant d'obtenir des contacts localisés. Ces contacts sont formés à partir d'une pâte d'Al, plus économique que celle à base d'Ag tout en offrant un très bon contact en pleine plaque.

I.1.3.4. Autres constituants d'un module PV

L'**encapsulant** est une résine la plus transparente possible au spectre solaire [400 – 1150] nm enrobant les cellules photovoltaïques afin de leur offrir une protection chimique et mécanique. Il doit également offrir une excellente isolation électrique pour éviter tout risque de court-circuit (ou

shunt) dans le module. Cependant, lorsqu'il est exposé aux altérations extérieures, le matériau polymère peut subir des dégradations qui affectent ses propriétés optique, mécanique et diélectrique. Il peut se dégrader par photo-oxydation UV, photolyse UV, oxydation thermique et hydrolyse [Feller1994].

Le polymère le plus couramment utilisé est sans conteste l'**EVA** ou **Ethylène-Acétate de vinyle.** Ce copolymère se compose d'un mélange d'éthylène et de vinyle d'acétate (jusqu'à 33 % massique [Cuddihy1983]). Ce produit présente d'excellentes propriétés adhésive, diélectrique (c'est-à-dire isolant électriquement) et tout en étant peu coûteux. De plus il présente un faible taux d'absorption de l'eau ainsi qu'une excellente transmission optique. Ce dernier s'est révélé sensible aux UV, aux fortes températures et à l'humidité provoquant son jaunissement avec production d'acide acétique suivie d'une délamination du module [Holley1994][Klemchuk1996][Kempe2007] [Jin2010]. D'autres polymères encapsulant tels que le polydiméthylsiloxane (PDMS) présentent des performances et une durabilité bien meilleures que celles de l'EVA mais leur coût prohibitif empêche leur utilisation dans l'industrie PV [Hasan2014].

Le **back-sheet** d'un module, ou support en français, a pour fonction à la fois de protéger les composants électroniques des agressions extérieures et de fournir un fonctionnement sécurisé au vu des fortes tensions utilisées. Les back-sheets peuvent être composés de verre ou de polymères voir incorporer une feuille de métal notamment pour les modules CIGS. Bien souvent, un back-sheet consiste en une structure laminée de polymères stables en température et sous humidité [Voronko2015][Oreski2005] et relativement résistants aux UV [Liu2014]. Le support polymère le plus courant, le **Tedlar®** de DuPont™, se compose d'un laminat de trois couches : une couche de polyfluorure de vinyle (PVF) coté cellule, suivi d'une couche de polyéthylène téréphtalate (PET) et une seconde couche de PVF. Cet empilement offre une excellente résistance aux agressions environnementales ainsi qu'une bonne tenue mécanique et une adhésion optimale pour un back-sheet [Rajput2017].

La **boite de jonction** est le boitier fixé à l'arrière du module protégeant les connexions des chaînes de cellules du module avec les terminaux externes. Il représente un point critique car l'endroit est favorable à l'accumulation d'eau par condensation ou d'autres impuretés (poussière, insecte, …). Cependant, l'expérience a montré qu'une étanchéité totale de la boite de jonction n'est pas souhaitable et qu'une ouverture doit être aménagée afin évacuer l'eau qui s'est formée par condensation [Ricaud2007]. Une boite de jonction contient souvent des **diodes de dérivation** (ou diode by-pass**)** pour protéger les cellules dans une chaîne de cellules lors d'un ombrage ou de l'apparition d'un point chaud (aussi appelé « hot spot »). Les diodes de dérivation sont des diodes de type Schottky très sensibles aux décharges haute tension et aux contraintes mécaniques. Elles doivent être manipulées avec précaution et le contact humain avec la diode doit être évité en l'absence de mise à la terre.

Les modules PV au silicium cristallin sont composés de plusieurs cellules solaires qui sont interconnectées en série par de fins **rubans d'interconnexions** de cellules afin d'obtenir une tension plus élevée. Ces rubans d'interconnexions bien souvent étamés sont soudés et connectent la grille de collecte en face avant d'une cellule au contact arrière de la cellule voisine. Une série de cellules interconnectées est appelé un chapelet. Ces chapelets de cellules sont eux-mêmes connectés en série par des rubans plus larges d'interconnexions de chapelet.

Pour éviter tout risque de court-circuit au niveau des rubans d'interconnexion de la face arrière des cellules, on utilise un polymère spécial à base de PET et appelé **Mylar®**. On place des rubans de Mylar® sur les rubans d'interconnexions susceptibles d'être le lieu de shunts. C'est un polymère de choix de par sa stabilité chimique et dimensionnelle, son isolation électrique et sa fonction de barrière aux gaz.

Pour finir, le module c-Si est complété par un **cadre en aluminium** afin d'assurer une intégrité mécanique de l'ensemble. Le choix de l'aluminium s'explique par sa haute résistance à l'humidité et aux chocs mécaniques pour un poids relativement faible. Un traitement de surface par anodisation est également possible afin d'améliorer sa résistance à la corrosion et la chaleur tout en offrant une amélioration esthétique appréciable.

I.1.3.5. Composants BOS d'une installation photovoltaïque

Une installation PV se compose non seulement de modules PV mais aussi de divers composants permettant leur exploitation. Dans le jargon technique, on parle de **BOS** ou « **Balance Of System** » pour désigner tout composant nécessaire au bon fonctionnement d'une installation PV autre que le module PV. Le BOS inclut donc [IRENA2012] :

- L'onduleur qui convertit le courant continu (DC) en sortie de module en courant alternatif (AC) afin d'être injecté au réseau.
- Les composants nécessaires au montage des panneaux : support métallique, fixations, câbles, connectiques, protections etc
- Le système de contrôle de la production (compteur électrique) et de supervision (détecteur d'anomalie, station météo, etc).
- Le système de stockage pour des installations autonomes (batterie).

Bien souvent, le coût du BOS est croissant dans le temps par rapport au coût global de l'installation alors que la part des modules PV tend à diminuer. En effet, des composants à relativement faible durée de vie comme l'onduleur ou la batterie pour une installation autonome nécessitent un investissement non négligeable après, respectivement 10 ans et 5 ans. En revanche,

les modules PV au silicium cristallin (c-Si) actuellement commercialisés sont garantis 25 ans ce qui explique la diminution de leur part dans le coût global de l'installation après 25 ans [Luque2003]. Le vieillissement des composants BOS ne sera pas étudié lors de ce travail et nous nous concentrerons sur le système multicouche qu'est le module PV.

I.2. Défaillances dans les modules photovoltaïques

Le facteur clé pour réduire les coûts de l'électricité d'origine photovoltaïque consiste, outre en l'augmentation du rendement de conversion, à améliorer la fiabilité et donc la durée de vie des systèmes PV. À l'heure actuelle, des travaux ont montré qu'au cours de sa durée de vie, un panneau solaire photovoltaïque perd en moyenne 0,8 % de son rendement initial par an [Jordan2013]. La dégradation de la puissance produite par les modules PV tend à être linéaire, particulièrement sur des périodes longues (supérieures à 5 ans) [Osterwald2009]. Si le taux de dégradation est connu et reste linéaire sur toute la durée de vie du module, alors il est possible de calculer simplement la durée de vie :

$$t_L = \frac{100\,\% - L_D}{R_D} \tag{I.3}$$

Où t_L est la durée de vie (en année), R_D correspond au taux de dégradation (en %/an) et L_D est la limite de dégradation (en %) déterminant l'état de défaillance du module. Cette limite est actuellement fixée à 80 %. Vasquez et Rey-Stolle ont étudié la durée de vie et les problèmes de fiabilité sur des modules c-Si pour proposer un modèle de fiabilité basé sur une dégradation lente. Il en ressort que le R_D doit être inférieur à 0,5 % par an afin de pouvoir garantir ces modules 25 ans [Vasquez2008].

Pour diminuer encore plus ces pertes de performances, il est essentiel de définir les défaillances impliquées. La partie ci-dessous a pour but de dresser un état des lieux des principales dégradations constatées sur les modules PV durant leur fonctionnement. Elle s'inspire du travail réalisé par l'AIE en 2014 dans son programme « Photovoltaic Power Systems » et intitulé « Performance and Reliability of Photovoltaic Systems » [IEA2014].

I.2.1. Définition d'une défaillance dans un module PV

La **défaillance** dans un module PV est définie comme un effet qui (1) dégrade la puissance du module de manière irréversible en fonctionnement normal ou (2) crée un problème de sécurité. Ainsi un problème purement esthétique sans aucune conséquence sur (1) ou (2) ne sera pas considéré comme une défaillance. Une défaillance d'un module PV est éligible à la garantie lorsqu'il se produit sous des conditions normales de fonctionnement pour un tel système. Un problème causé par une mauvaise manipulation ou par un environnement local spécifique n'est pas considéré comme une « défaillance » à proprement parler. On peut citer comme exemples la chute de pierre, la dégradation des câbles par des rongeurs, la salissure ou l'ombrage permanent. Les défauts apparaissant à cause d'une charge

excessive due à la neige sont considérés comme une défaillance de module si le module est spécialement conçu pour supporter cela. De plus, certains défauts, qui peuvent avoir pour origine des imperfections de production, limitent les performances de certains modules mais ne sont pas significatifs pour la sécurité ou la puissance nominale. Dans ces différents cas, nous ne définirons pas ces défauts comme des défaillances à condition que la perte de puissance ne s'amplifie pas avec le temps ou qu'ils n'engendrent pas de problèmes de sécurité. Pour illustrer le propos, on peut citer comme exemple les marques de dépôt de la couche antireflet, des défauts cristallographiques modérés dans les cellules polycristallines ou bien des marques de striages en forme d'anneau dans les cellules monocristallines [Isenberg2004].

On peut généralement diviser les défaillances de tout produit en trois catégories selon la période de vie du produit à laquelle elles apparaissent. On parle ainsi de **défaillances précoces** en début d'utilisation, de **défaillances aléatoires** en milieu de vie et les **défaillances d'usure** au terme de sa durée de vie. La Figure I.15. illustre quelques exemples de défaillances constatées dans les modules PV au silicium cristallin (c-Si) au cours de leur durée de vie.

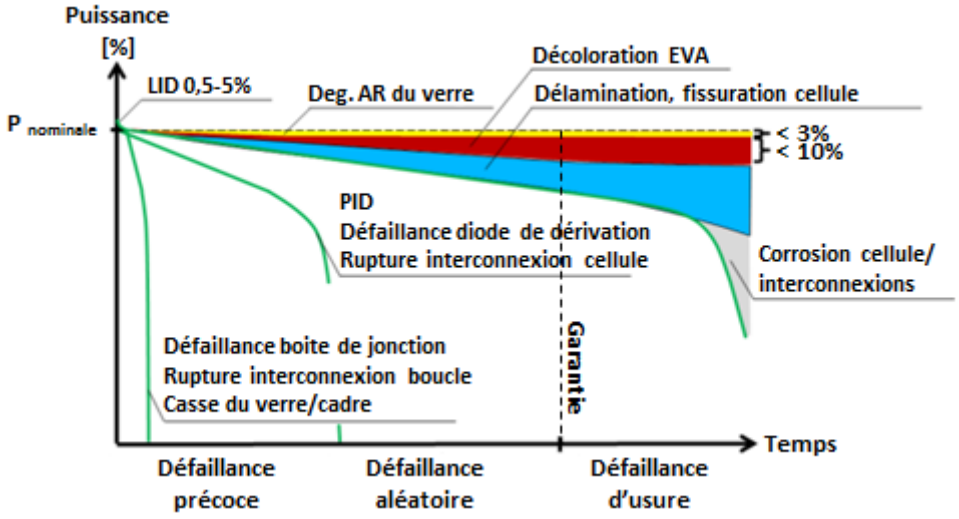


Figure I.15. Trois différents scenarios de défaillance durant l'exploitation d'un module PV à base de silicium cristallin [IEA2014].

Les **défaillances précoces** se produisent au tout début de l'exploitation d'un module PV. Les modules PV défectueux présentent rapidement une défaillance. Le taux de dégradation est caractérisé par une décroissance quasi-exponentielle durant les 5 premières années d'utilisation avec une importante disparité concernant les taux de dégradation [Chianese2003]. Les défaillances observées sur le terrain concernent la boite de jonction, la casse du verre, une interconnexion de

cellule défaillante, un cadre défectueux et la délamination. De plus, une part non négligeable des cas de défaillances est due à des dommages durant le transport et incrimine directement l'installateur. L'effet des conditions climatiques n'est pas à négliger et peut grandement amplifier les défaillances précoces. Ainsi, dans des conditions climatiques spécifiques telles que le climat Indien, des taux de dégradation de près de 50 % ont été constatés après seulement 2,5 ans sur 33 % des modules multi-cristallins exposés alors qu'il n'était que de 0,5 % pour les autres modules [Sharma2016].

Les défaillances se produisant en milieu de vie des modules PV sont des **défaillances aléatoires** dont le taux est statistiquement constant durant cette période. Une étude de DeGraff décrit la distribution des défaillances apparues sur des modules PV qui ont été exploité durant 8 ans [DeGraaff2011]. Il a été estimé que 2 % des modules PV ne seront pas en capacité de respecter la période de garantie et ce après seulement 11 à 12 ans d'exploitation. Cette étude montre un taux élevé de défauts sur les interconnexions (36 % des cas répertoriés) et des défaillances liées à la casse du verre (33 %). Le taux de défaillance relatif aux câbles et à la boite de jonction (12 %), aux marques de brulures (10 %) et à l'encapsulant (9 %) sont également significatifs. Ces observations sont en concordance avec celles apportées par Sanchez-Friera sur une installation en Espagne après 12 ans de fonctionnement [SanchezFriera2011]. L'altération du verre par encrassement et l'oxydation sur la couche antireflet et la grille de contact sont les défauts les plus fréquents. Ces défaillances seront amplifiées et accélérées dans des climats extrêmes, c'est-à-dire à fort taux d'ensoleillement et sous des températures élevées [Djordjevic2014] voire même sous de forts taux d'humidité [Humada2016].

Fort heureusement, la plupart des modules atteignent le scénario « **défaillances d'usure** », c'est pourquoi ce scénario est la base pour l'analyse sur le terrain et ainsi déterminer la rentabilité des modules PV opérant normalement. Les défaillances d'usure se produisent logiquement en fin de vie et leur taux est croissant dans le temps. Ils déterminent la durée de fonctionnement maximale d'un module PV. Typiquement on établit que la limite de durée de vie d'un module est atteinte si un problème de sécurité se produit ou bien si la puissance du module chute en-dessous d'un certain niveau, généralement défini à 80 % de la puissance nominale initiale. Les défaillances sont identiques aux défaillances aléatoires et comprennent principalement la délamination, les fissures provoquant l'isolation d'une partie de la cellule et une décoloration du polymère encapsulant. Notons qu'un même module peut présenter plusieurs types de défaillance réduisant encore plus la puissance produite. Les modes de dégradations engendrant ces défaillances sont de 5 types : dégradation du packaging (verre, back-sheet, cadre), perte d'adhésion, dégradation des interconnexions cellule et module, dégradation provoquée par la pénétration de l'humidité et dégradation du matériau semi-conducteur [Sharma2013]. Le taux de dégradation des modules PV après 20 ans d'exploitation ne dépasse pas 0,5 %/an car les modules avec des taux de dégradations élevés sont retirés progressivement [Jordan2013][Dunlop2006].

I.2.2. Cas particulier du LID

Outre ces défaillances, plusieurs modules ont présenté, après leur installation, une dégradation de puissance induite par l'éclairement appelée **LID** pour « **Light-Induced Degradation** ». Le phénomène de LID est un type de défaillance inévitable qui se produit sur chaque module à base de silicium cristallin. La puissance nominale mentionnée sur les étiquettes des modules PV est généralement ajustée en prenant en compte une perte de puissance standardisée et estimée pour cette défaillance. Ce phénomène de dégradation est dû à la présence de complexe bore-oxygène [Schmidt2004][Lindroos2016]. La perte de rendement est principalement due à une dégradation du courant de court-circuit I_{CC} [Chinease2003]. Le LID ne sera pas défini comme une défaillance au sens propre du terme dans ce manuscrit tant que la perte de puissance maximale sera égale ou inférieure à celle supposée.

I.2.4. Délamination

La délamination est un cisaillement longitudinal à l'interface de deux matériaux traduisant une perte d'adhésion. L'adhésion entre le verre, l'encapsulant, les couches actives et les couches arrière (backs-sheet) peut être détériorée de plusieurs façons. Dans le cas des couches minces, il y a également une couche conductrice transparente (ou TCO en anglais) qui peut être le lieu d'une délamination à partir du verre adjacent. En règle générale, la délamination se produit si l'adhésion est insuffisante à cause d'une contamination comme par exemple un nettoyage insuffisant du verre ou à cause de facteurs environnementaux. Il s'ensuit un phénomène de corrosion et de pénétration de l'humidité. De plus, la délamination aux interfaces dans le chemin optique va engendrer une réflexion optique et a fortiori une perte en courant pour les modules.

Dans le cas d'une encapsulation avec de l'EVA, l'agent favorisant l'adhésion pour les interfaces avec du verre est généralement l'additif le moins stable dans la composition du copolymère limitant ainsi la durée de vie de l'EVA. Les facteurs impactant la durabilité des interfaces dans le module sont principalement les rayonnements UV, la température et l'humidité [Jorgensen2006]. En effet, McMahon a montré que la délamination du PET ou polytéréphtalate d'éthylène qui compose certains back-sheets est affectée par une réaction d'hydrolyse [McMahon2001]. Toutefois, la délamination se produit plus souvent à l'interface entre l'EVA et la cellule solaire car la force interfaciale peut être plus limitée qu'à l'interface verre/EVA à cause de la rugosité de surface. La dégradation causée par les rayonnements UV et donc la fragilisation de l'encapsulant sont aussi des

facteurs important limitant l'adhésion à long terme pour les interfaces situées en face avant du module. Cette délamination provoque l'apparition de nouveaux chemins pour la pénétration de l'humidité et à terme la corrosion des contacts mais ces conséquences ne posent pas systématiquement un problème de sécurité qui rendrait le module défaillant. En revanche, la délamination du back-sheet peut rendre possible l'exposition des composants électriques actifs et donc engendrer un défaut d'isolation rédhibitoire [Dunlop2006].

La délamination est relativement facile à détecter. En théorie, le détachement des interfaces peut être quantifié en utilisant un réflectomètre. La thermographie pulsée ou lock-in peut aussi être utilisé pour détecter des délamination non identifiables visuellement [Buerhop2011]. Citons également la tomographie par rayons X et le scan ultrason qui sont employés pour examiner des délamination en haute résolution mais demandant un temps d'analyse important. Les forces d'adhésion aux interfaces encapsulant/verre et encapsulant/cellules sont couramment examinées par un test de cisaillement par compression [Kempe2007] alors que le test de pelage est utilisé pour mesurer la force d'adhésion du back-sheet [Jorgensen2006].

I.2.5. Perte d'adhésion du back-sheet

Lorsqu'un verre est utilisé en face arrière, il peut arriver qu'il y ait cassure de ce dernier. Ceci peut avoir lieu du fait d'un mauvais montage, d'impacts dus à la grêle ou d'autres types de contrainte mécanique. Si le module est fabriqué avec les couches actives déposées sur le back-sheet (cas d'un substrat CIGS), alors il existe un risque important de sécurité en plus d'une perte de puissance significative voir totale pour le module. En effet, le long des fissures, il peut y avoir une différence de potentiel capable de produire ou d'entretenir un arc électrique [McMahon2004]. Si cela se produit en même temps qu'une défaillance de la diode de dérivation, la tension du module entier peut se retrouver dans cette zone fissurée créant un arc électrique continu pouvant fondre le verre et déclencher un feu. Soulignons que pour le cas d'un module bi-verre à base de silicium cristallin, la casse du substrat de verre ne sera pas aussi décisive car il subsistera une couche d'encapsulant pour fournir une légère isolation électrique.

Les matériaux utilisés pour le back-sheet peuvent être fabriqués avec une feuille de métal incorporée dans une structure polymérique laminée pour fournir une imperméabilité à l'eau, un faible poids et une relative flexibilité. Cette structure présente un certain nombre de risques pour la sécurité du système. La couche diélectrique doit être très résistante entre les cellules et la feuille de métal. En effet, le moindre défaut dans l'isolation électrique va charger cette feuille métallique de la totalité de la tension du système. De plus, cette feuille de métal peut dans les pires cas agir comme un

condensateur haute tension avec la cellule et faire office d'électrode ; c'est pourquoi des nouvelles mesures sont en train d'être prise concernant ces problèmes de sécurité [Jaeckel2014].

On constate aussi que dans le cas des modules bi-verre, il arrive qu'il y ait des contraintes additionnelles importantes favorisant la délamination et/ou la casse du verre. En effet, dans le cas d'un mauvais contrôle du procédé d'encapsulation, un encapsulant en excès va être expulsé sur les bords du modules et provoquer une courbure du verre. Il en résulte une contrainte de tension pour l'encapsulant aux bords du module qui aura une forte propension à délaminer. De la même manière, un verre trempé qui n'est pas parfaitement plat ou la présence d'une structure sur la cellule (contacts soudés) vont conduire à de futures contraintes mécaniques résiduelles. Toutes ces contraintes augmentent la probabilité de délamination et la casse du verre pouvant entrainer aussi bien de mauvaises performances que des problèmes de sécurité.

Dans la plupart des cas mais particulièrement pour la technologie c-Si, les modules sont laminés avec un back-sheet polymérique déjà laminé, comme par exemple le Tedlar® (voir I.1.3.4. Autres constituants d'un module PV). Ces structures multicouches avec un nombre important d'interfaces sont susceptibles de délaminer sous l'effet de la chaleur, du cyclage thermique, de contraintes mécaniques, de l'humidité ou de l'exposition aux UV. Si la délamination se produit en formant des bulles dans une zone centrée à l'arrière, alors le risque lié à la sécurité du système est très faible dans l'immédiat. Toutefois, il est vraisemblable que cette zone fonctionnera à des températures plus élevée qu'une zone sans présence de bulle car il n'y a pas ou peu de conduction de la chaleur par le back-sheet. Concernant une délamination du back-sheet aux alentours de la boite de jonction ou près des bords du module, le risque est tout autre. Une délamination aux bords du module peut faciliter la pénétration de l'eau en lui fournissant un chemin d'accès direct. Ceci peut conduire à la formation d'un chemin électrique direct à la terre créant un sérieux problème de sécurité. Une délamination proche de la boite de jonction peut, quant à elle, entrainer son détachement appliquant une contrainte mécanique sur les interconnexions pouvant aller jusqu'à leur rupture. Pour terminer, un procédé d'encapsulation mal maitrisé, la présence de résidus de flux de soudure, un back-sheet inadapté ou la formation de gaz dans le module (par évaporation de l'eau contenue dans l'EVA) peuvent favoriser une mauvaise adhésion du back-sheet et la formation de bulles à la surface de la cellule. Hors durant des périodes de forte humidité, des gouttelettes d'eau peuvent se former à l'intérieur de ces bulles. L'eau combinée à une forte tension peut engendrer des dommages importants pour les composants de la cellule rendant le module défaillant [Rajput2016].

I.2.6. Défaillance de la boite de jonction

On dénombre plusieurs types de défaillance observés sur le terrain pour la boite de jonction. La première concerne une fixation insuffisante de la boite de jonction sur le back-sheet pouvant aller dans les pires cas jusqu'à un décollement complet [Sanchez-Friera2011]. Certains systèmes adhésifs sont bons sur le court terme mais se sont révélés insuffisant à plus long terme [Wolgemuth2010]. Il a aussi été signalé des boites de jonction ouvertes ou mal fermées à cause d'un mauvais procédé de fabrication (plastique bas de gamme) ou d'une conception inadaptée du boitier. La pénétration de l'humidité est un problème récurrent sur les boites de jonction. À long terme, la **corrosion** des connexions et des interconnexions peut apparaitre. La corrosion des métaux se fait via des réactions électrochimiques du fait de la migration des électrons dans le métal et du relargage des ions dans l'environnement. Certains câblages se sont montrés défectueux ou inadaptés aux vues des tensions en courant continu du système [Chang2015]. Cette défaillance est particulièrement dangereuse car elle peut provoquer l'apparition d'un arc électrique dans la boite de jonction et initier un feu. Enfin, de mauvais contacts soudés pour les interconnexions de chaîne de cellules peuvent augmenter la résistance et par conséquent créer un échauffement dans la boite de jonction. De plus, une faible température de soudure ou des résidus chimiques (flux de soudure) peuvent aussi influencer la qualité des contacts soudés.

I.2.7. Défaillance du cadre

Certains modules PV ont été spécialement conçus pour des régions fortement enneigées. En regardant les caractéristiques de la charge réelle imposée par la neige, on constate que le test de charge mécanique [IEC61215] ne peut appliquer une contrainte suffisante sur la section du cadre dans la partie inférieure du module à cause de l'inclinaison. La surface inclinée ou le haut du module permettent à la neige de déplacer la charge sur les parties inférieures du module qui induisent une torsion sur les zones de fixation. Ce phénomène est amplifié par une force gravitationnelle plus importante dans la partie inférieure que dans la partie supérieure du module. En fonction de l'angle d'inclinaison, la force de descente augmente la contrainte sur la partie inférieure du module et engendre potentiellement un manque de résistance pour maintenir l'intégrité structural du verre. Ce cas de déformation a été observé sur le terrain avec des dommages constatés sur le laminat et le cadre.

Dans de rares cas, les cadres peuvent présenter une corrosion galvanique localisée et notamment au niveau de la jonction dans le coin du cadre [Mon1989][Sanchez-Friera2011].

La corrosion galvanique est un procédé électrochimique résultant de la corrosion d'un métal ou alliage au profit d'un second matériau métallique. À terme, cette détérioration peut engendrer un affaiblissement du cadre et donc favoriser la pénétration de l'humidité et une moins bonne résistance à la charge.

I.2.8. Décoloration de l'encapsulant EVA

Un des mécanismes de dégradation les plus visibles sur les modules PV à base de silicium cristallin est la **décoloration de l'encapsulant**, généralement le polymère EVA. Cette décoloration devient visible à l'œil nu avant d'être confirmée par une diminution du courant produit par le module (Figure I.16). La décoloration de l'EVA n'est pas à négliger car, sur les 0,8 % de dégradation annuelle généralement observés pour les modules c-Si, elle contribue à hauteur de 0,5 % par an [Jordan2011]. Mis à part des cas particuliers de décoloration sévère et localisée sur une cellule pouvant entrainer le déclenchement d'une diode de dérivation, la décoloration de l'EVA n'engendre pas de problème de sécurité immédiat. Cependant, dans des cas spécifiques, il a été mis en évidence que la décoloration de l'EVA peut être liée à d'autres défaillances telles que la génération d'acide acétique [Pern1997][Kempe2007], une corrosion de la grille de collecte [Weber2012] ou une fragilisation de l'encapsulant engendrant une délamination [Skoczek2009] ou la formation de bulles [Hrdina1998].

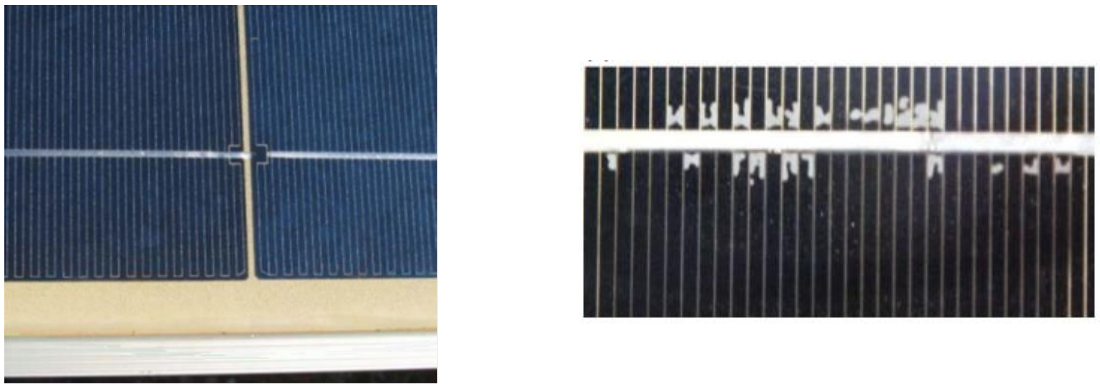


Figure I.16. (a) Décoloration de l'encapsulant EVA [DeGraaff2011] et (b) motifs de décolorations indiquant une délamination sur un module solaire c-Si [SanchezFriera2011].

Une conséquence surprenante de la décoloration d'une cellule a été soulignée par Jordan *et al.* [Jordan2011]. Il a été suggéré que cette décoloration peut être un facteur ralentissant la dégradation observée dans la majorité des modules silicium. Le taux de dégradation médian de 0,5 % par an a été calculé à partir d'un échantillon d'environ 1800 études sur la dégradation des modules à base de silicium cristallin. Cette dégradation est principalement due à une diminution du courant de

court-circuit, I_{CC}. La décoloration est impliquée à des degrés de sévérité divers dans près de 60 % des cas reportés. Une perte totale de 10 % sur les performances des modules apparait dans le cas d'une sévère décoloration impliquant que la décoloration de l'EVA n'est vraisemblablement pas le facteur expliquant les diminutions de performance observées sur la plupart des modules silicium. On définira plutôt la décoloration de l'EVA comme impactant la perte de puissance avec un temps de dégradation dépendant de la température et de l'exposition aux UV.

Pour tenter de résoudre ces problèmes de dégradation, des études ont été menées sur la formulation de l'encapsulant EVA en incluant par exemple des additifs tels des stabilisateurs UV et thermiques [Cuddihy1983]. Ces nouvelles formulations n'ont pas permis d'éliminer totalement la décoloration à cause sans doute d'un choix inadapté d'additifs et/ou une mauvaise concentration. Il a été montré que des espèces chromophores décolorantes peuvent apparaitre par des processus d'interactions entre des additifs incompatibles dans des conditions environnementales naturelles [Klemchuk1996][Holley1998]. L'encapsulant EVA peut aussi devenir vulnérable avec le temps, par interactions avec des facteurs environnementaux, pour cause d'une diminution de la concentration en additif tels les absorbeurs UV [Pern1997]. Les motifs de décoloration observés sur le terrain (ou **« milky patterns** » en anglais) engendre un blanchiment de l'encapsulant, conséquence de la diffusion de l'oxygène [Miller2005] ou de réactions chimiques entre la couche antireflet et les additifs contenus dans l'encapsulant [SanchezFriera2011]. Dans un module PV, on peut faire l'hypothèse que la cellule pour laquelle l'EVA est le plus décoloré est probablement celle qui a la température de fonctionnement la plus élevée. Cette température plus élevée peut être due à des performances moindres (effet de polarisation inverse) ou bien par la présence de la boite de jonction à l'arrière de la cellule.

I.2.9. Fissuration des cellules

Dans un module PV à base de silicium cristallin, les cellules d'une épaisseur de 220 µm voire moins sont évidemment très fragiles et cassantes. Il peut y avoir de multiples **fissures**, de longueur et d'orientation variables, sur le substrat de silicium qui ne sont pas visibles à l'œil nu. La coupe des plaquettes de silicium, la fabrication de la cellule, la mise en série des cellules et le procédé d'encapsulation provoquent l'apparition de ces fissures pouvant impacter les performances du module. Le transport et l'installation des modules sont d'autres causes d'apparition des fissures et en particulier dans le cas d'une mauvaise manipulation.

Il y a trois différentes sources de fissurations des cellules durant la fabrication. Tout d'abord, le procédé de mise en série des cellules avec la réalisation des interconnexions présente un risque

élevé dans l'apparition des fissures [Gabor2006][Zemen2010]. Les fissures apparaissant à partir du ruban d'interconnexion sont causées par une contrainte résiduelle induite par le procédé de soudure. Elles sont fréquemment localisées aux extrémités du connecteur (au début ou à la fin de la soudure) là où les contraintes résiduelles sont les plus importantes [Sander2011]. De plus, l'espacement entre les cellules est un élément clé dans la formation et la propagation de fissures car plus cet espace sera réduit, plus grandes seront les contraintes mécaniques au niveau de la région coudée. D'autres fissures dites en croix sont causées par les aiguilles exerçant une pression sur la plaquette de silicium lors de la fabrication de la cellule lors de la mesure de résistivité par exemple. La troisième catégorie de fissures concerne celles se formant à partir du bord de la cellule suite à un choc sur la tranche. La présence de fissures dans un module va proportionnellement augmenter le risque de casse de cellules par un phénomène de propagation sous des contraintes mécaniques (vent, neige) [Kajari2011] ou thermiques (variation de température jour/nuit).

L'humidité et les contraintes mécaniques et thermiques peuvent conduire à rendre la cellule partiellement inactive. Lorsque la partie inactive est supérieure à 8 % de l'aire totale de la cellule, alors la perte de puissance sera linéairement croissante avec l'aire inactive de la cellule [Köntges2010]. Pour un module standard avec 3 diodes de dérivation, une aire inactive de 50 % ou plus sur une seule cellule provoquera une chute de puissance en sortie du module d'un tiers. En effet, la diode de dérivation sera activée dans ces conditions et court-circuitera cette chaine de cellules du module. Le développement des fissures et la vitesse de propagation conduisant à une isolation d'une partie de la cellule durant son fonctionnement ne sont pas encore connus. Certains modules avec initialement beaucoup de fissures n'ont pas présenté de dégradation particulière (perte de puissance notamment) après 5 ans de fonctionnement sur le terrain [Jordan2016]. Cependant, il existe des exemples dans la littérature mettant en évidence l'impact des fissures sur la puissance de sortie des modules. On peut citer l'étude de Buerhop *et al.* qui montre que, dans un installation PV, près de 50 % des 159 modules de 165 Wc présentent une perte de puissance d'environ 10 % ou plus après 6 ans de fonctionnement [Buerhop2011]. Dans près de 8 % des cas, les fissures sur les cellules ont forcées l'activation de la diode de dérivation.

I.2.10. Défaut de type « snail track »

Il peut apparaitre une décoloration grise ou noire de la pâte d'argent utilisée pour la grille de contact sérigraphiée en face avant de la cellule. Ce motif en forme de trace d'escargot est appelé « **snail track** » en anglais. Il en résulte une tache sur le verre en contact avec la métallisation. Elle apparait sur les bords de la cellule et le long de fissures souvent invisibles à l'œil nu (Figure I.17). La décoloration se produit typiquement après 3 mois à 1 an d'utilisation des modules

selon les conditions environnementales [Sharma2016]. La vitesse de croissance de la décoloration des snail tracks doit être très lente ou bien la saturation se fait très rapidement après la première exposition. La propagation des snail tracks semble plus rapide en été et dans un climat chaud. Il a été mis en évidence la présence de particules d'argents de taille nanométrique dans l'EVA autour des doigts d'argent lorsqu'il y avait une décoloration avec des snail tracks [Chou2012]. Ces particules d'argent responsable de la décoloration sont composées de sulfure, de phosphore ou de carbone selon le module ; il y a donc plusieurs causes à cette dégradation [Richter2012]. Les doigts de contact concernés par le phénomène de snail track sont plus poreux et leur conductivité est amoindrie.

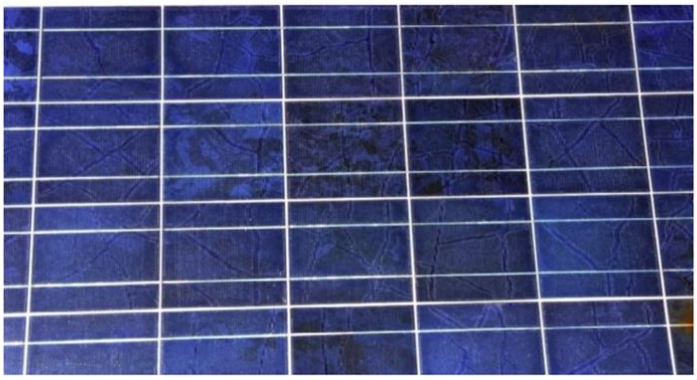


Figure I.17. Formation de snail tracks sur un module c-Si [Sharma2016].

L'origine de la décoloration de la pâte d'argent n'est pas clairement définie mais un modèle de formation des snail tracks a été proposé par Meyer *et al.* [Meyer2013]. L'humidité pénètre à travers le back-sheet et atteint la surface de la cellule par les bords ou à travers les micro-fissures. En présence d'un champ électrique, d'une température relativement élevée et d'un possible rayonnement UV, la corrosion à l'interface grille de collecte/encapsulant se déclenche conduisant à une migration de l'Ag à travers l'EVA et à la formation de particules d'Ag. Le second prérequis est la présence d'impuretés (S, P et/ou Cl) contenus probablement dans l'encapsulant et favorisant une réaction chimique entre l'encapsulant et la grille de collecte.

Le choix des matériaux encapsulant (EVA) et du back-sheet semble être décisif dans la propagation des snail tracks alors qu'elle ne dépend pas du type de pâte d'argent utilisé lors de la sérigraphie. Les modules PV affectés par les snail tracks ont en général des courants de fuite élevés mais le phénomène de snail track n'engendre pas directement une perte de puissance.

I.2.11. Marque de brulures

L'une des défaillances les plus courantes pour les modules silicium concerne l'**échauffement localisé** à cause d'une liaison soudée défectueuse, d'un ruban d'interconnexion cassé ou encore d'une cellule située au-dessus de la boite de jonction ou en polarisation inverse (phénomène de « **hot spots** »).

Les défaillances des liaisons soudées ou du ruban sont souvent dues à une fatigue thermique, c'est-à-dire une fatigue mécanique induite par des écarts de température élevés et répétitifs. Les défaillances peuvent être accélérées par une résistance élevée qui engendre un échauffement localisé. Lorsque la température est suffisamment élevée, les encapsulants en face avant et en face arrière vont commencer à se décolorer. De telles défaillances peuvent aussi se produire sur les interconnexions métal-semi-conducteur ou métal-métal. Un second type de marque de brûlure a lieu lorsqu'une cellule ou une partie de la cellule est forcée de passer en polarisation inverse pour cause d'ombrage, de non-uniformité des cellules dans le module, de cellules fissurées ou de défauts provoquant un shunt.

Les marques de brûlure sont souvent associées à une perte de puissance. Ainsi si toutes les liaisons soudées d'une cellule sont cassées, le courant dans cette chaîne de cellules sera complètement bloqué et un **arc électrique** peut se créer si la diode de dérivation n'agit pas et le système fonctionne à tension nominale. Un arc électrique est une décharge plasma thermique avec des particules à température suffisamment élevée pour dissocier et ioniser le milieu pour le rendre électriquement conducteur. Il est responsable de feux sur des installations PV en toitures [Ji2009]. L'arc va brûler un plasma d'air qui dépendra des matériaux évaporés à partir des composants conducteurs (ruban, cellule) mais aussi isolants (encapsulant). Les marques de brûlure sont aisément identifiées visuellement. Si un doute subsiste concernant la nécessité du remplacement d'un module suite à une marque de brûlure, on peut envisager de réaliser une analyse par thermographie infrarouge sous illumination ou sous ombrage partiel pour localiser si un échauffement localisé persiste ou si le débit de courant est stoppé dans une région du module.

I.2.12. Dégradation induite par le potentiel (PID)

Dans les années 2005-2006, il a été constaté un phénomène rendant les modules PV à base de silicium cristallin sous-performants. En particulier, les cellules solaires de type n avec un haut rendement de conversion ont développées une **dégradation de la puissance induite par le potentiel** entre la cellule et la terre en polarisation directe. Ce phénomène de polarisation est appelé PID pour

« Potential Induced Degradation » [Swanson2005]. Plus récemment, plusieurs modules avec des cellules de type p ont subi une perte de puissance uniquement dans les chaînes de cellules soumises à une polarisation inverse [Pingel2010]. Les pertes de puissance sont plus importantes sous haute tension; c'est pourquoi on parle de dégradation induite par le potentiel. Dans certains cas, le PID se révèle réversible tels que pour les modules de type p avec un potentiel inverse ou les modules de type n avec une polarisation directe. Le PID se produisant à haute température (typiquement 85°C) est plus facilement réversible et le processus de « guérison » du module est plus rapide [Pingel2012].

Cette dégradation électrochimique a été décrite comme une migration des ions sodium (Na^+) à partir du verre en face avant vers la couche antireflet à la surface de la cellule, à travers le matériau encapsulant [Mon1989]. Cette migration ionique conduit à la création d'un courant de fuite dans la cellule vers la terre de l'ordre du µA. Cette valeur est fortement dépendante des propriétés du matériau, des conditions de surface de la température, de la tension appliquée et de l'humidité dans le module. Plusieurs études ont portées sur l'analyse chimique des zones soumises au phénomène de PID. Hacke *et al.* a mis en évidence la présence de régions riches en ions Na^+ à l'interface couche antireflet/silicium [Hacke2011]. Ces ions Na^+ se retrouvent piégés dans des défauts appelés « **centres K** » dans la couche antireflet SiN_x [Naumann2012]. Un centre K se forme lorsqu'un atome de silicium est rattaché à 3 atomes d'azote engendrant une liaison pendante sur l'atome de silicium ($N_3{\equiv}Si–$). Il en résulte des charges fixes positives qui forment une double couche avec les électrons pouvant aller jusqu'à engendrer des shunts à la jonction pn.

Une dégradation induite par le potentiel provoque l'apparition de shunts au niveau des cellules et donc la réduction du facteur de forme FF. Ainsi, l'effet de la dégradation de puissance causée par le PID est plus faible dans des conditions de fort ensoleillement alors qu'il est plus prononcé sous un faible éclairement [Hacke2013]. Il n'est donc pas facile de détecter le phénomène de PID par analyse des données de production sur une centrale photovoltaïque. De plus, les effets sont rarement visibles à l'œil nu. Cependant, aucun problème de sécurité directement lié au PID n'a été signalé jusqu'à maintenant. Mais des cellules légèrement dégradées par le PID fonctionnent inévitablement à de fortes températures. Ceci peut permettre l'apparition de hot spots, conduire à un processus de corrosion et, à terme, provoquer la délamination à l'interface cellule/encapsulant.

I.2.13. Cellules et rubans d'interconnexion déconnectés

Dans un module PV composé de cellules silicium interconnectées, il peut y avoir des cellules ou des rubans d'interconnexion affaiblis voire des **ruptures de connexions**. Les casses de la soudure entre les rubans d'interconnexion de cellules et le ruban de la boucle de cellules sont fréquentes. Elles peuvent être dues à une fatigue mécanique ou plus vraisemblablement à une soudure insuffisante lors de la fabrication. Une faible distance entre les cellules va favoriser, outre la formation de fissures, la rupture du ruban d'interconnexion du fait de contraintes mécaniques plus importantes [Ogbomo2017]. La contrainte physique durant le transport, les variations importantes de températures (jour/nuit) et la présence d'une cellule partiellement ombragée vont accélérer la rupture du ruban d'interconnexion préférentiellement au niveau de la région coudée et des plis, peu résistants à la fatigue thermomécanique. Si une seule cellule est déconnectée, la perte de puissance pour un module standard (60 cellules avec 3 boucles de 20 cellules) sera de 33 %. Cependant, le risque électrique n'est pas élevé du fait d'une température ne dépassant pas les 100°C pour la cellule en hot spot. Dans les cas les plus graves, une cellule ou un ruban d'interconnexion cassé peut provoquer l'éclatement du verre en face avant et plusieurs marques de brûlures peuvent apparaître sur le back-sheet. Ceci s'explique par une défaillance de la diode de dérivation qui a probablement finie par s'user et passer en circuit ouvert. Ainsi, le courant généré va devoir passer dans la boucle de cellules défaillante et il va y avoir un échauffement localisé au niveau de la déconnexion. Le verre va casser à cause d'une augmentation rapide de la température [Quintana2002].

I.2.14. Diode de dérivation défaillante

Les **diodes de dérivation** sont intégrées dans le module en parallèle d'une boucle de cellules. Elles permettent de réduire la perte de puissance liée à un ombrage partiel du module. La diode de dérivation a aussi pour fonction d'éviter la polarisation inverse à une cellule solaire isolée et ainsi préserver la cellule d'un hot spot et donc d'un brunissement de l'encapsulant voire d'un feu. Les diodes de dérivation sont des diodes de type Schottky très sensibles aux décharges haute tension et aux contraintes mécaniques. Elles doivent être manipulées avec précaution et le contact humain avec la diode doit être évité en l'absence de mise à la terre.

Il existe peu de travaux étudiant la fiabilité des diodes de dérivation dans les modules. En effet, la détection de la défaillance des diodes de dérivation est difficile car l'on s'intéresse à leur bon fonctionnement seulement lorsque le module PV présente un écart important dans les caractéristiques I-V des cellules isolées. Une étude sur la fiabilité des diodes de dérivation a été

réalisée sur 1272 modules c-Si de 180 Wc après 4 ans d'exploitation au Japon [Kato2011]. La Figure I.18 représente le pourcentage de diodes défaillantes sur l'ensemble des modules. Près de la moitié des modules sont impactés par des diodes défaillantes et 3 % des modules présentent des marques de brûlure dans la boite de jonction à cause d'un défaut de diode de dérivation. Ce résultat pose de sérieux problèmes pour la sécurité électrique de l'installation. Il a aussi été fait mention de diodes fonctionnant en circuit ouvert. La cause n'est pas encore confirmée mais il se peut que ce soit dû à une défaillance de la diode elle-même ou à une déconnexion des soudures entre la diode de dérivation et le contact métallique dans la boite de jonction. Les défauts d'isolation de bords au niveau des cellules solaires ne posent pas de problème en condition normale. Mais lorsque la diode de dérivation est en circuit ouvert, la polarisation devient inverse et provoque une brûlure de l'encapsulant.

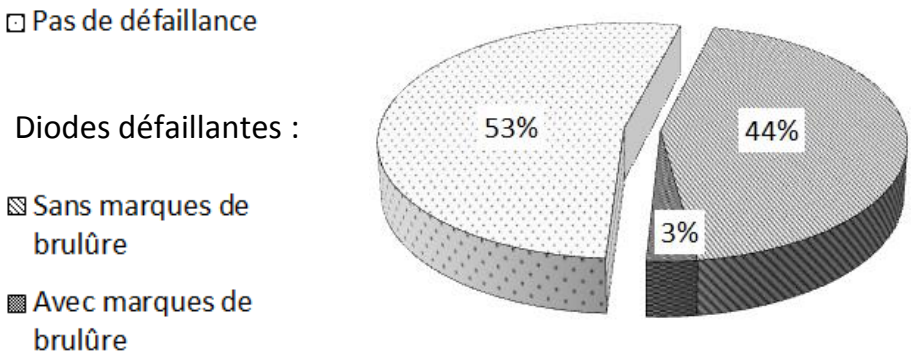


Figure I.18. Part des défaillances concernant les diodes de dérivation sur 1272 modules c-Si de 180 Wc après 4 ans d'exploitation au Japon [Kato2011].

La méthode de diagnostic standard pour la diode de dérivation consiste à mesurer la tension aux bornes de la diode dans la boite de jonction durant la maintenance de l'installation ou suite à un écart anormal de production électrique. Pour faciliter le contrôle des diodes de dérivation, d'autres techniques sont explorées comme l'utilisation de la thermographie infrarouge sur la boite de jonction ou d'un outil de vérification de la continuité de la ligne de cellule appelé « **Cell Line Checker** » [Dhere2013]. Elles permettent de discriminer les diodes défaillantes en ombrageant une partie du module.

I.3. Vieillissement accéléré

Le **vieillissement accéléré** est réalisé à travers différents tests normalisés pour trois raisons principales [Feller1994]. Ces tests normalisés permettent avant tout d'établir un classement des matériaux ou d'un ensemble de matériaux (ou système) dans un temps relativement court en fonction de leur stabilité chimique ou leur durabilité physique. Les tests de vieillissement sont aussi réalisés pour estimer ou « prédire » de manière statistique la fiabilité potentielle à long terme du système sous des conditions spécifiques d'utilisation. Enfin, lors des tests, les processus de dégradation sont accélérés à l'échelle du laboratoire dans le but d'identifier les mécanismes de dégradation (réactions chimiques par exemple) et leurs impacts sur les propriétés physiques du système. Ces tests accélérés fournissent des informations sur la tendance globale de la dégradation du système qui peut être, soit un processus qui s'amplifie dans le temps, soit une période d'initiation avant une dégradation progressive ou bien un mécanisme en plusieurs étapes distinctes et observables avant que la défaillance n'ait lieu. L'objectif final est bien évidemment de développer des techniques de vieillissement capables de reproduire en accéléré les mécanismes de dégradation constatés sur le terrain afin de prolonger la durée de vie utile du système.

I.3.1. Protocoles de vieillissement accéléré

Les protocoles de vieillissement accéléré sur les systèmes solaires photovoltaïques découlent de la nécessité d'évaluer la durée d'utilisation maximale du module. Ensuite, il n'est plus acceptable pour des raisons de sécurité ou lorsque la puissance de sortie est inférieure à une valeur minimale acceptable (généralement 80 % de la puissance initiale). Pour cela, on utilise les principaux tests de fiabilité mentionnés dans la norme de qualification spécifique aux modules PV c-Si pour application terrestre IEC6121 [IEC61215]. On améliore leur efficacité en augmentant les niveaux de contraintes appliquées au module. La température et l'humidité sont bien évidemment des facteurs influençant les dégradations chimiques pouvant entrainer un affaiblissement voire une défaillance complète du système. C'est pourquoi le test de **chaleur humide (CH)** est l'un des plus utilisés pour l'étude des systèmes PV et consiste à soumettre le module à une température constante de 85°C et un taux d'humidité relative (h.r.) de 85 %. Le **cyclage thermique (CT)** est un autre test thermique mettant l'accent sur les variations de température et consiste en l'alternance de hautes et basses températures (+85°C à −40°C). Ce test accélère la fatigue mécanique aux niveaux des soudures des rubans d'interconnexion qui, à terme, peut casser et causer un échauffement localisé. La **tension** est également une contrainte importante dans les systèmes PV. Elle favorise l'apparition du phénomène de PID (voir I.2.4.5. Dégradation induite par le potentiel) et permet de simuler des

conditions de fonctionnement plus proches des conditions réelles. Le **rayonnement ultraviolet (UV)** est aussi une voie pour l'étude de la fiabilité des modules PV car le rayonnement UV est nocif pour les matériaux polymères tel que l'encapsulant. Une combinaison de ces différents tests semble être une voie d'amélioration intéressante.

I.3.1.1. Chaleur Humide

Le test de **chaleur humide** à 85°C et 85 % h.r. est le test le plus courant et le plus critique pour la qualification des modules PV. C'est un test de vieillissement bien connu pour les systèmes électroniques. Il a été utilisé depuis les années 1970 sur les modules photovoltaïques à l'initiative du Jet Propulsion Laboratory (JPL). Ils ont ainsi déterminé qu'une élévation de température de 10°C pourrait conduire à une dégradation deux fois plus rapide en utilisant différentes températures et humidité lors du test de chaleur humide [Hoffman1978]. Il a été établi une équivalence entre une variation de 1 % d'humidité et un changement en température de 1°C. Il a été démontré à partir de ces résultats que 1000 heures de chaleur humide à 85°C/85 % h.r. correspondait à 20 ans d'exposition naturelle à Miami [Otth1983]. La norme IEC 61215 a imposé, depuis, la réalisation de ce test de CH à 85°C/85 % h.r. durant 1000 heures dans sa séquence de tests de qualification [IEC61215]. Cependant, certains résultats récents tendent à montrer que cette assertion est de moins en moins vraie du fait de la variété des nouvelles technologies PV [Wolghemuth2011].

Durant le test sous CH, la teneur en humidité élevée peut dégrader les composants polymères et métalliques induisant une décoloration, une délamination ou encore une corrosion dans le module. La température élevée accélère ces processus et favorise la pénétration de la vapeur d'eau dans le module [Jorgensen2006]. Les modules complets soumis à un test de chaleur humide présentent des zones brumeuses dues à la condensation de l'humidité dans l'air. Des bulles sont aussi visibles autour des busbars du fait de températures de fonctionnement plus élevées et favorisant la dégradation de l'EVA. Le vieillissement sous chaleur humide est également responsable d'un affaiblissement de l'adhésion voire d'une délamination. Dhere *et al.* a mis en évidence l'action d'impuretés (sodium et phosphore) dans le processus de délamination [Dhere2001]. Il peut aussi y avoir production d'acide acétique sous l'action de l'humidité et de la chaleur si l'EVA est l'encapsulant utilisé dans le module [Kempe2007]. En revanche, l'encapsulant silicone améliore la durabilité du module et le P_{max} est proche de la valeur initiale (-5 %) même après plus de 10 000 heures d'exposition [Ketola2011]. Nous allons détailler ci-dessous les principaux effets de ces deux facteurs environnementaux.

- Effet de l'humidité

L'eau joue un rôle majeur dans les processus de dégradations chimiques. Il est généralement admis que les dégradations du verre, du semi-conducteur et surtout des matériaux polymères sont accélérées en présence d'humidité. Kamal et Saxon ont mis en évidence que l'eau peut avoir au moins trois types d'effet sur la dégradation des polymères [Kamal1967]. Le premier est de nature chimique et se caractérise par l'**hydrolyse** des liaisons de type esters (R–COO–R´) ou amides. D'un point de vue purement physique, l'humidité peut provoquer une **perte d'adhésion** entre le substrat et le film polymère ou la couche mince SiNx. Enfin, le troisième effet est **photochimique** avec, sous l'effet de photons (irradiation), la formation de radicaux hydroxyles (HO•) dans le polymère encapsulant ou dans la couche antireflet SiNx [Lee2012]. On pourrait citer un quatrième effet qui est la facilité à ioniser des atomes et l'augmentation de la mobilité des espèces ioniques grâce à la présence d'humidité. Ainsi du fait de ses interactions fortes avec bon nombre de matériaux, l'effet de l'humidité doit donc toujours être vérifié lorsque l'on réalise des tests de vieillissement accélérés. Enfin, on soulignera que des températures élevées traditionnellement utilisées dans ces tests tendent à réduire la teneur en humidité de l'échantillon à des niveaux inférieurs à ceux constatés dans des conditions usuelles de fonctionnement.

L'humidité, ayant réagi directement avec l'encapsulant polymère dans des réactions thermochimiques, peut engendrer la formation d'un électrolyte chargé de sels dissous et d'un condensat d'humidité. Ce mélange va provoquer une **corrosion** métallique sur la partie électrique du module (grille de collecte sur la cellule et ruban d'interconnexion dans le module) [Kempe2007][Jorgensen2006].

- Effet de la température

La dégradation purement thermique est appelée **thermolyse** ou **pyrolyse** et consiste en une décomposition chimique causée par la chaleur. L'oxygène ne participe pas dans ce cas-ci. Lors du vieillissement sous chaleur humide de cellules c-Si non encapsulées, la température a comme principal effet d'accélérer la corrosion de la grille de contact par l'oxydation de l'Ag diminuant ainsi le transport du courant. Il semblerait que le vieillissement accéléré sous chaleur humide favorise la corrosion de la métallisation à travers une séparation de phase dans la pâte d'argent et la formation de structures en aiguille d'oxyde de plomb [Peike2013]. Cette dégradation se traduit par une augmentation de la résistance série Rs induisant donc une forte diminution du FF et le P_{max} après 3500 heures n'est plus que de 19 % [Oh2014]. Bien que la température soit importante comme paramètre de contrôle pour plusieurs mécanismes de dégradations comme l'oxydation ou l'hydrolyse,

la dégradation d'un polymère par une énergie purement thermique n'est pas un facteur critique lors d'une étude de durabilité.

Plusieurs études se sont attachées à déterminer la corrélation entre le vieillissement sous chaleur humide et le vieillissement naturel des modules PV. On peut citer les travaux de Park *et al.* portant sur l'influence de l'humidité et de la température sur le taux de dégradation R_D de mini-modules c-Si encapsulés (c'est-à-dire verre/EVA/cellule solaire/EVA/back-sheet) [Park2013]. La puissance maximale P_{max} décroit linéairement avec le temps et, pour un vieillissement sous CH à 85°C et 85 % h.r., le facteur d'accélération est d'environ 200 comparé à des conditions de fonctionnement de 25°C et 50 % h.r.. On notera qu'il est difficile de distinguer la contribution de chacun des deux facteurs, humidité et température, et qu'une simple analyse ne peut être faite car on peut légitimement supposer qu'il existe des valeurs seuil modifiant la contribution des deux contraintes.

I.3.1.2. Exposition aux UV

Les **radiations ultraviolettes (UV)** et visible, respectivement [100–400] nm et [400–800] nm présentent des propriétés caractéristiques à la fois d'onde et de particule. Les ultraviolets sont typiquement divisés en trois différentes régions de longueurs d'onde : les UV-A de 400 à 315 nm, les UV-B de 315 à 280 nm, et les UV-C de 280 à 100 nm. Comme mentionnée en I.1.1.1. Propriétés de la lumière, les particules ou paquets d'onde électromagnétique composant la lumière sont appelés photons. L'énergie des photons dans la plage infrarouge, c'est-à-dire dans les fortes longueurs d'onde (λ > 800 nm), est trop faible pour induire des détériorations d'origines photochimiques. Cependant, dans les longueurs d'onde plus courtes (visible et surtout UV), les photons ont une quantité d'énergie plus importante et sont capables d'induire des modifications photochimiques importantes. Avant de nous intéresser aux conséquences du mécanisme de la photodégradation, nous devons définir les principes important mis en jeu lors de ce mécanisme.

- Principes de la dégradation photochimique

Le principe clé du phénomène photochimique est le principe d'**activation photochimique** (**loi de Grotthus-Draper)** qui part du postulat que seules les radiations absorbées par le matériau peuvent causer une réaction chimique. Cet axiome peut paraitre évident mais il ne sera pas toujours simple à appliquer dans certains cas. Pour l'illustrer, prenons l'exemple d'un pigment coloré dont la courbe d'absorption spectrale est facilement mesurable. On suppose que les longueurs d'onde fortement absorbées par la substance colorée sont responsables de sa détérioration.

Cependant, si la destruction du composé coloré est provoquée par le transfert d'énergie d'une autre substance ayant absorbée le rayonnement, alors la courbe d'absorption du colorant ne sera pas un indicateur des longueurs d'onde qui ont initié le processus de décoloration [Feller1994].

Un second principe, la **loi de Stark-Einstein**, établit qu'une molécule peut absorber des radiations seulement en terme de quanta discrets d'énergie (ou photons). En d'autres termes, chaque photon de lumière absorbé par le matériau n'activera qu'une seule molécule (ou atome) lors de la réaction chimique. Or, plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie des photons composant la radiation est grande. En conséquence, l'énergie transmise par le photon à la molécule (ou atome) sera plus importante pour un photon issu des courtes longueurs d'onde.

- Processus mis en jeu lors de la dégradation photochimique

Lorsque le photon est absorbé par la molécule, l'énergie transmise excite électriquement cette dernière. Dans le processus primaire de photolyse, cette molécule excitée peut ensuite perdre l'énergie absorbée (1) par chaleur, (2) par émission d'énergie radiative sous forme de fluorescence ou de phosphorescence, (3) en subissant une modification chimique dans la molécule, (4) par rupture de liaisons chimiques (photolyse) ou (5) par transfert de l'énergie à un autre atome ou une molécule voisine. Les deux premiers mécanismes, (1) et (2), sont considérés comme photo-physiques alors que les trois autres sont photochimiques. Le vieillissement accéléré sous de faibles longueurs d'onde (cas du test d'exposition aux UV-B et UV-C) engendre une **détérioration photolytique** dont les conséquences sur les propriétés du matériau sont différentes de celles sous de grandes longueurs d'onde (UV-A et visible). Ces dernières induisent plutôt des **réactions photochimiques**.

La **photolyse** ou rupture photolytique d'une liaison implique l'absorption par une substance chimique d'un photon capable de casser une liaison (réaction de dissociation). On peut définir simplement la photolyse comme toute réaction initiée par l'absorption de photons en l'absence d'oxygène et impliquant une réaction de dissociation. On peut citer en exemple la rupture homolytique d'une liaison impliquant que chacun des deux électrons formant la liaison reste sur l'un des deux atomes (R–R => R• + •R). Les longueurs d'onde dans la région des UV-C ont le plus grand potentiel pour induire une scission d'origine photolytique. En revanche, l'absorption d'un photon dans les UV-A conduit plus probablement à l'excitation des électrons impliqués dans la liaison chimique avec transfert d'énergie aux molécules voisine (**réactions photochimiques)**.

- Notion de rendement quantique

Comme vu précédemment, la loi de Stark-Einstein établit qu'un atome ou une molécule est activé pour chaque photon absorbé. Si une molécule est modifiée ou décomposée pour chaque photon de la lumière absorbée, alors on dit que le rendement quantique est égal à 1. À l'inverse, s'il y a une réaction en chaine comme lors d'une photo-polymérisation, le rendement quantique peut être très élevé. En abaissant l'intensité de la lumière, on diminue seulement le nombre de photons incidents et non leur énergie qui est dépendante de leur longueur d'onde. Donc théoriquement, il n'y a pas de seuil d'intensité en-dessous duquel les réactions photochimiques cesseront d'avoir lieu. Sous de faibles intensités, les processus de détérioration photochimique vont être retardés mais pas stoppés. Le plus souvent, c'est un transfert d'énergie aux molécules voisines qui aura lieu. La collision avec les molécules voisines permet de dissiper l'excès d'énergie ce qui entraine une chute du rendement quantique. Dans certains cas particulier, le transfert d'énergie provoque une chaine de réactions chimiques qui sont qualifiées de processus secondaires dans la photochimie, en opposition au processus primaire.

- Quelques paramètres influençant la dégradation sous UV

La **température** a bien évidemment un effet sur les processus de dégradation. Une température suffisamment élevée (> 90°C) peut permettre l'apparition d'un phénomène de régénération sous une exposition prolongée aux UV. Ce phénomène se produit lorsque la cellule est en circuit ouvert et donc la **polarisation** de la cellule influe aussi sur l'effet de la photodegradation. Il se traduit par un retour aux performances initiales suite à une première dégradation induite par les UV [Kersten2015].

Des paramètres propres aux cellules PV vont également influencer grandement l'effet du rayonnement UV sur les performances de la cellule. Ainsi, le **niveau de dopage** dans le silicium du substrat modifie significativement la sensibilité de la cellule aux UV avec une résistance accrue à la photodégradation pour des dopages plus élevés [Tayyib2013]. Il a aussi été montré que la **cristallinité du silicium** dans la cellule solaire modifie l'effet de la dégradation sous UV. Plus le taux de cristallinité est faible, plus forte sera la dégradation photochimique [Meillaud2005]. Cette dégradation implique un procédé d'oxydation modifiant les propriétés optiques et structurales du silicium. Une faible réflectivité ainsi qu'une diminution significative du nombre de liaisons Si–H au profit des liaisons $Si–O_x$ ont été constatées après exposition aux UV [Aouida2005]. Le choix des couches passivantes en face avant vont impacter la dégradation induite par les UV de par la nature des liaisons chimiques mais surtout la densité de **défauts électroniques** incorporés dans le silicium ou aux interfaces lors des dépôts [Veith2016]. Par exemple, les **défauts électroniques** à l'interface Si/SiO_x

peuvent être réactivés sous l'effet du rayonnement UV suite à la rupture des liaisons passivantes Si–H lors du dépôt SiN_x [Hezel1989].

I.3.2. Modèles physiques de vieillissement

À titre d'information, les modèles de vieillissement ainsi que leurs principales variables sont abordés dans cette section.

L'interprétation des données issues des tests accélérées requiert des modèles physiques permettant de relier les variables favorisant le vieillissement accéléré (par exemple, la température, l'humidité, la tension, …) à un **facteur d'accélération**. Le facteur d'accélération permet de donner une correspondance entre la durée du test accéléré et la durée de vie du système étudié en conditions normales de fonctionnement. En testant plusieurs valeurs de contrainte, il est possible d'ajuster un modèle aux données expérimentales pour décrire l'influence des variables sur les mécanismes causant la défaillance. L'idée générale est donc de soumettre le système à de forts niveaux de contraintes pour accélérer les processus de défaillance et extrapoler à de faibles niveaux de contraintes représentatives des conditions naturelles.

On distingue deux types de modèle d'accélération : les modèles physiques et les modèles empiriques [Escobar2006]. Lorsque les mécanismes de défaillance sont bien connus, il est possible de déterminer un **modèle basé sur la théorie** physique ou chimique qui décrit le processus provoquant la défaillance sur la plage de données. Il peut ainsi fournir une extrapolation dans les conditions standards de fonctionnement du système. La relation entre les facteurs d'accélération et le mécanisme réel de défaillance est toutefois extrêmement compliquée à établir. En revanche dans le cas d'une relative méconnaissance des processus physiques ou chimiques conduisant à la défaillance du système, il devient nécessaire d'utiliser des **modèles d'accélération empiriques**. Un modèle empirique peut permettre d'obtenir d'excellents ajustements des données mais il fournit des extrapolations irréelles.

I.3.2.1. Température dans les modèles d'accélération

Il est parfois dit que les fortes températures sont les ennemies de la fiabilité. En effet, l'augmentation de la température est l'une des méthodes les plus courantes pour accélérer un mécanisme de défaillance. Les deux modèles physiques les plus utilisés pour décrire un mécanisme de dégradation thermiquement accéléré sont le modèle d'**Arrhenius** et le modèle d'**Eyring**.

La **loi d'Arrhenius** a été découverte par S. Arrhenius grâce à des observations empiriques à la fin du XIX^{e} siècle. À l'origine, c'est un modèle utilisé pour décrire l'effet de la température sur le taux d'une réaction chimique de premier ordre. Cette loi peut s'écrire comme :

$$R(T^K) = \gamma_0 \times \exp\left[\frac{-E_a}{k_B \times (T^K)}\right] \quad (I.4)$$

Où R est le taux de réaction, T^K la température en K, k_B la constante de Boltzmann (k_B = 8,6171 x 10^{-5} eV/K), E_a l'énergie thermique d'activation en eV et γ_0 le facteur pré-exponentiel. Les paramètres E_a et γ_0 sont des caractéristiques du matériau ou plus globalement du système.

Dans le cas d'une réaction chimique du premier ordre, l'énergie d'activation E_a représente la quantité minimale d'énergie nécessaire pour que la réaction chimique ait lieu. Cependant dans des applications impliquant l'accélération du mécanisme de défaillance par la température, la situation est plus compliquée. Ainsi, un processus de dégradation chimique peut avoir plusieurs étapes en série ou en parallèle, où chacune des étapes a sa propre constante de réaction et sa propre énergie d'activation. Bien souvent, on effectue une approximation du comportement d'un tel processus par la loi d'Arrhenius et sur une plage de température spécifique. Ceci peut se faire uniquement dans le cas où une des étapes est limitante pour le processus complet. Ainsi, il semble plus approprié dans ces conditions de se référer à une **énergie de quasi-activation**.

À partir de cette loi d'Arrhenius, il est possible de définir un **facteur d'accélération, AF** :

$$AF(T, T_U, E_a) = \frac{R(T)}{R(T_U)} = \exp\left[Ea\left(\frac{11605}{T_U + 273{,}15} - \frac{11605}{T + 273{,}15}\right)\right] \quad (I.5)$$

Qui dépend uniquement de deux niveaux de température (T et T_U) et de l'énergie d'activation E_a. Si T est supérieur à T_U, alors AF(T, T_U, E_a) est supérieur à 1. Par la suite, nous utiliserons la notation AF(T) pour faire référence à AF(T, T_U, E_a) lorsque T_U et E_a seront respectivement la température d'utilisation du système et l'énergie d'activation spécifique à la réaction. Malheureusement, la loi d'Arrhenius ne s'applique pas à tous les problèmes d'accélération par la température et ne va être en adéquation que sur une certaine plage de température.

En 1935, Eyring a défini la théorie physique décrivant l'effet de la température sur le taux de réaction [Eyring1935]. L'**équation d'Eyring** peut s'écrire comme :

$$R(T) = \gamma_0 \times A(T) \times \exp\left(\frac{-E_a}{k \times T^K}\right) \quad (I.6)$$

Où A(T) est une fonction de la température dépendant des spécificités de la réaction. T^K est la température en kelvin. Dans la littérature, A(T) est typiquement égale à $(T^K)^m$ avec une valeur fixe pour m comprise entre 0 et 1. Le facteur d'accélération déduit de la loi d'Eyring est :

$$AF_{Ey}(T, T_U, E_a) = \left(\frac{T^K}{T_U^K}\right)^m \times AF_{Ar}(T, T_U, E_a) \quad (I.7)$$

Où $AF_{Ar}(T, T_U, E_a)$ est le facteur d'accélération issue de la loi d'Arrhenius.

Si m peut être déterminé précisément d'un point de vue physique, alors la loi d'Eyring pourrait permettre de meilleures extrapolations à de faibles contraintes. Les résultats numériques montrent que le facteur d'accélération obtenu avec le modèle d'Eyring décroit linéairement en fonction de m, si l'on suppose ce dernier connu et E_a déterminée à partir des données. Le modèle d'Eyring donne des facteurs d'accélération et des extrapolations aux niveaux de température usuels plus faibles lorsque m > 0. Si m < 0, c'est le modèle d'Arrhenius qui donne un facteur d'accélération plus faible, l'extrapolation aux niveaux usuels de température est conservée [Escobar2006].

I.3.2.2. Humidité dans les modèles d'accélération

L'humidité est un autre paramètre couramment employé comme variable accélératrice. Elle est particulièrement utilisée dans les mécanismes de défaillance impliquant un processus de corrosion. Pour quantifier ce paramètre, nous utiliserons la notion d'**humidité relative (RH)** le plus souvent exprimée en % :

$$RH = \frac{\text{Pression partielle de la vapeur d'eau}}{\text{Pression de vapeur saturante de l'eau}} \quad (I.8)$$

La **pression partielle de la vapeur d'eau** est proportionnelle à la densité de vapeur et mesure la part de la pression de l'air totale exercée par les molécules d'eau. On définit la **pression de vapeur saturante** de l'eau comme la pression partielle de vapeur d'eau pour laquelle les molécules sont évaporées et condensent à la surface de l'eau dans des proportions identiques. Pour une proportion fixe d'humidité dans l'air, la pression de vapeur saturante augmente avec la température.

Il existe une variété de modèles d'humidité, la plupart empirique, selon les différents types de mécanisme de défaillance. Mais pour des applications où l'humidité est utilisée comme variable accélératrice en conjonction avec la température, c'est sans aucun doute le **modèle empirique de Peck** qui est généralement préféré [Peck1986]. Il présente des données reliant la durée de vie du produit,

en l'occurrence des composantes électroniques, à l'effet combiné de la température et de l'humidité (voir I.3.2.5. Modèles d'accélération à multiples contraintes).

I.3.2.3. Photodégradation dans les modèles d'accélération

Certains matériaux comme les matériaux polymères sont sensibles aux radiations UV et, à terme, le matériau peut subir d'importantes dégradations chimiques (ou photodegradations). L'échelle de temps appropriée pour la photodégradation est la **dose UV effective totale, D_{tot}.** Cette dose totale peut être définie comme le nombre cumulé de photons absorbés dans le matériau et responsable de sa dégradation. La dose UV effective totale à un temps t est exprimée comme :

$$D_{tot}(t) = \int_0^t D_{inst}(\tau)\, d\tau \tag{I.9}$$

Où la dose UV effective instantanée à un temps t est :

$$D_{inst}(\tau) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} D_{inst}(\tau,\lambda)\, d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_0(\lambda,\tau) \times [1 - \exp(-A(\lambda))]\, \phi(\lambda) d\lambda \tag{I.10}$$

$E_0(\lambda, \tau)$ correspond à l'intensité de la source lumineuse à un temps τ. $[1-\exp(-A(\lambda))]$ est l'absorbance spectrale du matériau avant exposition, c'est-à-dire avant que la dégradation par les photons absorbés ne débute. $\Phi(\lambda)$ désigne le rendement quasi-quantique de la radiation absorbée, c'est-à-dire la part des photons avec une certaine longueur d'onde qui ont une plus grande probabilité d'engendrer des dégradations sur le matériau. Les longueurs d'onde sur la plage des UV-B (315 nm à 280 nm) présentent des $\Phi(\lambda)$ et $E_0(\lambda,\tau)$ différents de 0. Les longueurs d'onde dans les UV-A (400 nm à 315 nm) ne sont pas si dangereuses pour les matériaux polymères ; c'est-à-dire que $\Phi(\lambda) \approx 0$. En revanche, les UV-C (280 nm à 100 nm) sont par définition plus énergétiques mais sont généralement filtrés par l'atmosphère (ozone), d'où $E_0(\lambda,\tau) \approx 0$ pour des conditions de vieillissement naturel.

I.3.2.4. Tension dans les modèles d'accélération

Appliquer une forte **tension** est une autre méthode pour accélérer la défaillance des systèmes électriques tels qu'un module PV. La tension se définit comme une quantité de force nécessaire pour déplacer un champ électrique entre deux points. Physiquement, la tension peut donc être pensée comme une quantité de pression. On mesure cette contrainte comme une tension par unité d'épaisseur

à travers un diélectrique (typiquement, en V/mm). Selon le mode de défaillance, une forte tension électrique peut accélérer les réactions électrochimiques occasionnant une défaillance ou accroitre des discontinuités dans le diélectrique entrainant un défaut d'isolation et donc la défaillance du système à plus long terme. En fonction du système, l'un ou l'autre des effets sera la cause principale de défaillance. Dans d'autres cas, c'est le cumul de ces deux effets qui sera responsable de la défaillance.

La **loi de puissance inverse** est largement utilisée pour modéliser la durée de vie d'un système en fonction de variables accélératrices de type pression (par exemple : champ électrique ou contrainte mécanique). Elle est considérée comme un modèle empirique parce qu'elle n'a pas de base formelle issue de connaissances physico-chimiques pour les mécanismes de défaillance modélisés. Nous définirons V comme la tension appliquée au système et V_U comme la tension dans des conditions usuelles de fonctionnement. La durée de vie à un certain niveau de contrainte V est donnée par :

$$T(V) = \frac{T(V_U)}{AF(V)} = \left(\frac{V}{V_U}\right)^{\beta_1} T(V_U) \tag{I.11}$$

Où β_1 est généralement négatif. Ce modèle empirique a un facteur d'accélération, AF(V) tel que :

$$AF(V) = AF(V, V_U, \beta_1) = \frac{T(V_U)}{T(V)} = \left(\frac{V}{V_U}\right)^{-\beta_1} \tag{I.12}$$

I.3.2.5. Modèles d'accélération à contraintes multiples

Des tests de vieillissement accéléré plus élaborés utilisent plusieurs variables accélératrices pour simuler au mieux les mécanismes de dégradation en conditions normales de fonctionnement. De tels tests peuvent être employés lorsque l'on connait au moins deux variables accélératrices potentielles contribuant à la dégradation du système. L'utilisation de deux ou plusieurs variables peut fournir le temps d'accélération nécessaire sans nécessiter des niveaux de variable accélératrice trop élevés. On peut également y inclure des variables qui ne sont pas identifiées comme variables accélératrices comme, par exemple, le type de matériau ou le procédé de fabrication.

Il est important de choisir correctement la définition des facteurs expérimentaux pour le test accéléré. Des choix inappropriés peuvent induire d'importantes interactions entre les facteurs. Dans le cas du test de chaleur humide, l'humidité relative et la température peuvent être considérées comme n'ayant pas d'interaction entre elles dans le modèle d'accélération choisi pour décrire le mécanisme de corrosion. Cependant, il devient facile de montrer l'effet significatif de la température

sur la pression de vapeur saturante ce qui pourrait impliquer que ces deux facteurs aient une forte interaction.

- Théorie d'Eyring généralisée

La **théorie d'Eyring généralisée** permet d'appliquer la loi d'Eyring pour une ou plusieurs variables accélératrices non thermiques (telle que l'humidité ou la tension) en plus de la variable température. Pour une variable additionnelle non thermique X, le modèle peut s'écrire tel que :

$$R(T,X) = \gamma_0 \times (T_K)^m \times \exp\left(\frac{-\gamma_1}{k_B \times T_K}\right) \times \exp\left(\gamma_2 X + \frac{\gamma_3 X}{k_B \times T_K}\right) \quad \text{(I.13)}$$

Où X est une fonction de la contrainte non thermique. Le paramètre γ_1 est égal à l'énergie d'activation E_a. Les paramètres γ_0, γ_2 et γ_3 sont caractéristiques du mécanisme physico-chimique reproduit.

Si l'on veut ajouter une seconde variable non thermique Y, il suffit d'ajouter le terme de droite de l'équation I.10 en modifiant les variables propres à X (γ_2, γ_3 et X).

On peut utiliser la théorie d'Eyring généralisée pour décrire la relation entre les durées de vie du système sous différents ensembles de conditions (T et X). On en déduit le facteur d'accélération relatif aux conditions usuelles de fonctionnement, T_U et X_U :

$$AF(T,X) = \frac{R(T,X)}{R(T_U,X_U)} \quad \text{(I.14)}$$

Références du chapitre

[ASTM02000] ASTM, Standard Extraterrestrial Spectrum Reference E-490-00, 2000. *Disponible sur internet.*

[ASTM1.52004] ASTM, Standard Terrestrial Spectrum Reference G-173-03, 2004. *Disponible sur internet.*

[Aouida2005] Aouida S., Saadoun M., Boujmil M.F. et al, Effect of UV irradiations on the structural and optical features of porous silicon: application in silicon solar cells, Applied Surface Science 238 (2004) 193–198.

[Becquerel1839] Becquerel A.E.. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence de rayons solaire. Comptes rendus de l'académie des Sciences, 9 (1839) 561–567.

[Buerhop2011] Buerhop C., Schlegel D., Vodermayer C., *et al.*, Quality control of PV-modules in the field using infrared-thermography, Proceedings of the 26th EU PVSEC, Hamburg, Germany (2011), 3894–3897.

[Cabal2010] Cabal R., Procédés innovants d'élaboration de cellules photovoltaïques silicium haut rendement adaptés aux substrats silicium minces, Thèse de Doctorat, INES-LCP Laboratoire des Composants Photovoltaïques, INSA de Lyon, France, 2010.

[Chang2015] Chang M., Chen C., Hsueh C.H. *et al.*, The Reliability Investigation of PV Junction Box based on 1GW Worldwide Field Database, Proceedings of the 42nd IEEE PVSEC, New Orleans, LA, USA (2015).

[Chapin1954] Chapin D.M., Fuller C.S. et Pearson G.L., A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. J. Appl. Phys. 25 (1954) 676–677.

[Chianese2003] Chianese D., Realini A., Cereghetti N., *et al.*, Analysis of weathered c-Si PV modules, Proceedings of the IEEE 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan (2003).

[Chou2012] Chou Y.H., Chou W.Y., Shiu S.M. *et al.*, Chemical Analysis and Proposed Generating Mechanism for Snail Modules, Proceedings of the 27th EU PVSEC, Frankfurt, Germany (2012) 3132–3136.

[Crosslux2015] Ricci M., Thoulon P.Y., Jager I., Thin-layer Photovoltaic Device, in Particular for Solar Glazing, Patent number 20150295110, Crosslux, France (2015).

[Cuddihy1983] Cuddihy E.F., Coulbert C.D., Liang R.H. *et al.*, Applications of ethylene vinyl acetate as an encapsulation material for terrestrial photovoltaic modules, JPL Publication 83-35 (1983).

[DeGraaff2011] DeGraaff D., Lacerda R., Z. Campeau, Degradation Mechanisms in Si Module Technologies Observed in the Field; Their Analysis and Statistics, PV Module Reliability Workshop, NREL, Denver, CO, USA (2011).

[Dhere2001] Dhere N.G., Pandit M.B., Study of Delamination in Acceleration Tested PV Modules, Proceedings of the 17th EU PVSEC, Munich, Germany (2001) 3132–3136.

[Dhere2013] Dhere N.G., Shiradkar N., Schneller E. *et al.*, The reliability of bypass diodes in PV modules, Proceedings of the SPIE 8825 Reliability of Photovoltaic

Cells, Modules, Components, and Systems IV, San Diego, CA, USA (2013).

[Djordjevic2014] Djordjevic S., Parlevliet D., Jennings P., Detectable faults on recently installed solar modules in Western Australia, Renewable Energy 67 (2014) 215–221.

[Dunlop2006] Dunlop E.D., Halton D., The Performance of Crystalline Silicon Photovoltaic Solar Modules after 22 Years of Continuous Outdoor Exposure, Prog. Photovolt: Res. Appl. 14 (2006) 53–64.

[Einstein1905] Einstein A., On a Heuristic Point of View Concerning the Production and Transformation of the Light, Annalen der Physik, 17 (1905) 132–148.

[EPIA2013] EPIA : European Photovoltaics Industry Association, Global Market Outlook For Photovoltaics 2013-2017, Germany, 2012. *Disponible sur internet.*

[Escobar2006] Escobar L.A., Meeker W.Q., A Review of Accelerated Test Models, Statistical Science 21 (2006) 552–577.

[Eyring1935] Eyring H., The Activated Complex in Chemical Reactions, Journal of Chemical Physics 3 (1935) 107–115.

[Feller1994] Feller R.L., Accelerated Aging - Photochemical and Thermal Aspects, The J. Paul Getty Trust. ISBN 0-89236-125-5 (1994).

[Fraunhofer2016] Fraunhofer Institute for Solar Energy, Photovoltaics Report (2016). *Disponible sur internet.*

[Gabor2006] Gabor A.M., Ralli M.M., Alegria L. *et al.*, Soldering induced damage to thin Si solar cells and detection of cracked cells in modules, Proceedings of the 21st EU PVSEC, Dresden, Germany, (2006) 2042–2047.

[Green1982] Green M.A., Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications, Prentice-Hall series in solid state physical electronics (1982) réédité en 1999.

[Hacke2013] P. Hacke, K. Terwilliger, S. Kurtz, In-Situ Measurement of Crystalline Silicon Modules Undergoing Potential-Induced Degradation in Damp Heat Stress Testing for Estimation of Low-Light Power Performance, 23rd Workshop on Crystalline Silicon Solar, Breckenridge, CO, USA (2013).

[Hassan2014] Hasan O., Arif A.F.M., Performance and life prediction model for photovoltaic modules: Effect of encapsulant constitutive behavior, Solar Energy Materials & Solar Cells 122 (2014) 75–87.

[Hezel1989] Hezel R., Jaeger K., Low-Temperature Surface Passivation of Silicon for Solar Cells, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 518–523.

[Hoffman1978] Hoffman A.R., Ross R.G., Environmental Qualification Testing f Terrestrial Solar Cell Modules, Proceedings of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, DC, USA (1978).

[Holley1994] Holley W.H., Agro S.C., Galica J.P. *et al.*, Investigation into the causes of browning in EVA encapsulated flat plate PV modules, Proceedings of the 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Waikoloa, HI, USA (1994).

[Hrdina1998] Hrdina K.E., Halloran J.W., Oliviera A. *et al.*, Chemistry of removal of ethylene vinyl acetate binders, Journal of Materials Science 33 (1998) 2795–2803.

[Humada2016] Humada A.M., Hojabri M., Hamada H.M. *et al.*, Performance evaluation of two PV technologies (c-Si and CIS) for building integrated photovoltaic based on tropical climate condition: A case study in Malaysia, Energy and Buildings 119 (2016) 233–241.

[IEA2014] International Energy Agency (IEA), Review of Failures of Photovoltaic Modules, ISBN 978-3-906042-16-9 (2014).

[IEA2015] International Energy Agency (IEA), Key World Energy Statistics (2015).

[IEA2016] International Energy Agency (IEA), Photovoltaic Power Systems Programme – Annual Report (2016).

[IEC61215] International Electrotechnical Commission, Crystalline silicon terrestrial photovoltaic (PV) module – Design qualification and type approval. IEC 61215. 2nd ed. (2005).

[IRENA2012] IRENA, Renewable Energy Technologies : Cost Analysis Series - Solar Photovoltaics, International Renewable Energy Agency (IRENA) (2012). *Disponible sur internet.*

[Isenberg2004] Isenberg J., Warta W., Spatially Resolved Evaluation of Power Losses in Industrial Solar Cells by Illuminated Lock-in Thermography, Prog. Photovolt: Res. Appl. 12 (2004) 339–353.

[Jaeckel2014] Jaeckel B., Volberg G. Althaus J. *et al.*, Safety of PV Modules – an Overview of the Significant Changes Resulting from Maintenance of IEC 61730 Series, Proceedings of the 29th EU PVSEC, Amsterdam, Netherlands (2014).

[Ji2009] Ji L., PV Fire: Experience and Studies, Photovoltaic, Reliability Workshop II: Tempe, AZ, USA (2009).

[Jin2010] Jin J., Chen S., Zhang J., UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents, Polymer Degradation and Stability 95 (2010) 725–732.

[Jordan2013] Jordan D.C., Kurtz S.R., Photovoltaic degradation rates - an analytical review, Prog. Photovolt: Res. Appl. 21 (2013) 12–29.

[Jordan2016] Jordan D.C., Silverman T.J., Sekulic B. *et al.*, PV degradation curves: non-linearities and failure modes, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2016).

[Jorgensen2006] Jorgensen G.J., Terwilliger K.M., DelCueto J.A. *et al.*, Moisture transport, adhesion and corrosion protection of PV module packaging materials, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 2739–2775.

[Kajari2011] Kajari-Schröder S., Kunze I., Eitner U. *et al.*, Spatial and orientational distribution of cracks in crystalline photovoltaic modules generated by mechanical load tests, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 3054–3059.

[Kamal1967] Kamal, M. R., Saxon R., Recent developments in the analysis and prediction of the weatherability of plastics, Applied Polymer Symposia 4, Gaithersburg, MD, USA (1967).

[Kato2011] Kato K., PVRessQ! - A Research Activity on Reliability of PV System from an user's viewpoint in Japan, Proceedings of the SPIE 8112 Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems IV, San Diego, CA,

USA (2011).

[Kempe2007] Kempe M.D., Jorgensen G.J., Terwilliger K.M. *et al.*, Acetic acid production and glass transition concerns with ethylene-vinyl acetate used in photovoltaic devices, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 315–329.

[Kersten2015] Kersten F., Engelhart P., Ploigt H.C. *et al.*, Degradation of multicrystalline silicon solar cells and modules after illumination at elevated temperature, Solar Energy Materials & Solar Cells 142 (2015) 83–86.

[Ketola2011] B. Ketola, A. Norris, Degradation Mechanism Investigation of Extended Damp Heat Aged PV Modules, Proceedings of the 26th EU PVSEC, Hamburg, Germany (2011).

[Köntges2010] Köntges M., Kunze I., Kajari-Schröder S. *et al.*, Quantifying the risk of power loss in PV modules due to micro cracks, Proceedings of the 25th EU PVSEC, Valencia, Spain (2010) 3745–3752.

[König2010] König D., Casalenuovo K., Takeda Y. *et al.*, Hot carrier solar cells: Principles, materials and design, Physica E 42 (2010) 2862–2866.

[Klemchuk1996] Klemchuk P., Ezrin M., Lavigne G. *et al.*, Investigation of the degradation and stabilization of EVA-based encapsulant in field-aged solar energy modules, Polymer Degradation and Stability 55 (1997) 347–365.

[Lee2012] Lee Y., Gong D., Balaji N. *et al.*, Stability of SiN X /SiN X double stack antireflection coating for single crystalline silicon solar cells, Nanoscale Research Letters 7 (2012).

[Leite2013] Leite M.S., Woo R.L., Munday J.N. *et al.*, Towards an optimized all lattice-matched InAlAs/InGaAsP/InGaAs multijunction solar cell with efficiency >50 %, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 033901-1–033901-5.

[Lindroos2016] Lindroos J., Savin H., Review of light-induced degradation in crystalline silicon solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 147 (2016) 115–126.

[Liu2014] Liu F., Jiang L., Yang S., Ultra-violet degradation behavior of polymeric backsheets for photovoltaic modules, Solar Energy 108 (2014) 88–100.

[Luque2003] Luque A., Hegedus S., Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons Ltd (2003) ISBN 0-471-49196-9.

[McMahon2001] McMahon T.J., Jorgensen G.J., Electrical Currents and Adhesion of Edge-Delete Regions of EVA-to-Glass Module Packaging, NREL/CP-520-30819 (2001).

[McMahon2004] McMahon T.J., Accelereated Testing and Failure of Thin-film PV Modules, Prog. Photovolt: Res. Appl. 12 (2004) 235–248.

[Meillaud2005] Meillaud F., Vallat-Sauvain E., Niquille X. *et al.*, Light-Induced Degradation of Thin Film Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells, Proceedings of the 31st IEEE PVSEC, Lake Buena Vista, FL, USA (2015).

[Meyer2013] Meyer S., Richter S., Timmel S. *et al.*, Snail trails: root cause analysis and test procedures, Energy Procedia 38 (2013) 498–505.

[Miller2005] Miller D.C., Annigoni E., Ballion A. *et al.*, Degradation in PV Encapsulation Transmittance: An Interlaboratory Study Towards a Climate-Specific Test, Proceedings of the 42nd IEEE PVSEC, New Orleans, LA,USA (2015).

[Mon1989] Mon G.R., Wen L.C., Sugimura R.S. *et al.*, Reliability Studies of PV Module Insulation Systems, Proceedings of the 19th Electrical/Electronics Insulation Conference, Chicago, IL, USA (1989).

[Mosseri2013] Mosseri R. et Jeandel C., L'énergie à découvert, CNRS Éditions, Paris, 2013.

[Naumann2012] Naumann V., Hagendorf C., Grosser S. *et al.*, Micro Structural Root Cause Analysis of Potential Induced Degradation in c-Si Solar Cells, Energy Procedia 27 (2012) 1–6.

[Ogbomo2017] Ogbomo O.O., Amalu E.H., Ekere N.N. *et al.*, A review of photovoltaic module technologies for increased performance in tropical climate, Renewable and Sustainable Energy Reviews 75 (2017) 1225–1238.

[Oh2014] Oh W., Kim S., Bae S. *et al.*, The degradation of multi-crystalline silicon solar cells after damp heat tests, Microelectronics Reliability 54 (2014) 2176–2179.

[Oreski2005] Oreski G., Wallner G.M., Aging mechanisms of polymeric films for PV encapsulation, Solar Energy 79 (2005) 612–617.

[Osterwald2009] Osterwald C.R., McMahon T.J., History of Accelerated and Qualification Testing of Terrestrial Photovoltaic Modules: A Literature Review, Prog. Photovolt: Res. Appl. 17 (2009) 11–33.

[Otth1984] Otth D.H., Ross R.G., Assessing photovoltaic module degradation and lifetime from long-term environmental tests, Proceedings of the 30th Institute of Environmental Sciences Technical Meeting, Los Angeles, CA, USA (1984) 121–126.

[Park2013] N.C. Park, W.W. Oh, D.H. Kim, Effect of Temperature and Humidity on the Degradation, International Journal of Photoenergy (2013) 1–9.

[Peck1986] Peck D.S., Comprehensive Model for Humidity Testing Correlation, Proceedings of the 24th IEEE Reliability Physics Symposium, Anaheim, CA, USA (1986) 44–50.

[Peike2013] Peike C., Hoffmann S., Hülsmann P. *et al.*, Origin of damp-heat induced cell degradation, Solar Energy Materials & Solar Cells 116 (2013) 49–54.

[Pern1997] Pern J.F., Degradation and discoloration mechanisms and formulation modifications for improved photostability, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 252 (1997) 195–216.

[Pingel2010] Pingel S., Frank O., Winkler M. *et al.*, Potential induced degradation of solar cells and panels, Proceedings of the 35th IEEE PVSEC, Honolulu, HI,USA (2010) 2817–2822.

[Pingel2012] Pingel S., Janke S., Frank O., Recovery Methods for Modules Affected by Potential Induced Degradation (PID), Proceedings of the 27th EU PVSEC, Frankfurt, Germany (2012) 3379–3383.

[Plagwitz2007] Plagwitz H., Surface passivation of crystalline silicon solar cells by amorphous silicon films, PhD Thesis, Fakultät für Mathematik und Physik der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität at Hannover, Germany, 2007.

[Quintana2002] Quintana M.A., King D., McMahon T.J., Osterwald C.R., Commonly observed degradation in field-aged photovoltaic modules. Proceedings of the 29th IEEE PVSEC, New Orleans, LA, USA (2002) 1436.

[Rajput2016] Rajput P., Tiwari G.N., Sastry O.S. *et al.*, Degradation of mono-crystalline photovoltaic modules after 22 years of outdoor exposure in the composite climate of India, Solar Energy 135 (2016) 786–795.

[Rajput2017] Rajput P., Sastry O.S., Tiwari G.N., Effect of irradiance, temperature exposure and an Arrhenius approach to estimating weathering acceleration factor of Glass, EVA and Tedlar in a composite climate of India, Solar Energy 144 (2017) 267–277.

[Ricaud2007] Ricaud A., Convertisseurs photovoltaïques, cours (2007). *Disponible sur : http://www.cythelia.fr/images/file/Convertisseurs %20photovoltaiques_Alain %20Ricaud_Nov-07.pdf*

[Richter2012] Richter S., Werner M., Swatek S. *et al.*, Understanding the Snail Trail Effect in Silicon Solar Modules on Microstructural Scale, Proceedings of the 27th EU PVSEC, Frankfurt, Germany (2012) 3439–3441.

[RiteckSolar] Riteck Solar Company *Disponible sur : www.riteksolar.com.tw/eng/p2-solar_modules.asp*

[Savin2012] Savin H., Vähänissi V., Yli-Koski M. *et al.*, Diffusion gettering of metal impurities in crystalline silicon, Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin, TX, USA (2012).

[SanchezFriera2011] Sanchez-Friera P., Piliougine M., Pelaez J., Analysis of degradation mechanisms of crystalline silicon PV modules after 12 years of operation in Southern Europe, Prog. Photovolt: Res. Appl. 19 (2011) 658–666.

[Sander2011] Sander M., Dietrich S., Pander M. *et al.*, Investigations on crack development and crack growth in embedded solar cells, Proceedings of the SPIE 8112 Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems IV, San Diego, CA, USA (2011).

[Schmidt2004] Schmidt J., Bothe K., Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon, Physical Review B 69 (2004) 024107.

[Sharma2013] Sharma V., Chandel S.S., Performance and degradation analysis for long term reliability of solar photovoltaic systems: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 27 (2013) 753–767.

[Sharma2016] Sharma V., Chandel S.S., A novel study for determining early life degradation of multi-crystalline-silicon photovoltaic modules observed in western Himalayan Indian climatic conditions, Solar Energy 134 (2016) 32–44.

[Shockley1961] Shockley W., Queisser H.J., Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells, J. Appl. Phys. 32 (1961) 510–519.

[Shukla2017] Shukla A.K., Sudhakar K., Baredar P., Recent advancement in BIPV product technologies: A review, Energy and Buildings 140 (2017) 188–195.

[Skoczek2009] Skocze A., Sample T., Dunlop E.D., The results of performance measurements of field-aged crystalline silicon photovoltaic modules. Prog. Photovolt: Res. Appl. 17 (2009) 227–240.

[Smartflower2014] EDF ENR, Smartflower^{TM} POP – Le premier système solaire All-in-One dans le monde, dossier de presse (2014). *Disponible sur internet.*

[SunPartner2015] SunPartner Technologies, La nouvelle intelligence énergétique, dossier de presse (2015). *Disponible sur internet.*

[Swanson2005] Swanson R., Cudzinovic M., DeCeuster D. *et al.*, The surface polarization effect in high-efficiency silicon solar cells, 15th International PVSEC (2005).

[Tayyib2013] Tayyib M., Odden J.O., Saetre T.O., UV-induced degradation study of multicrystalline silicon solar cells made from different silicon materials, Energy Procedia 38 (2013) 626–635.

[Tiedje1984] Tiedje T., Yablonovitch E., Cody G.D. *et al.*, Limiting efficiency of silicon solar cells, IEEE Trans. Electron. Devices 31 (1984) 711–716.

[Vasquez2008] Vazquez M., Rey-Stolle I., Photovoltaic Module Reliability Model Based on Field Degradation Studies, Prog. Photovolt: Res. Appl. 16 (2008) 419–433.

[Veith2016] Veith-Wolf B., Witteck R., Morlier A. *et al.*, Effect of UV Illumination on the Passivation Quality of AlO x /c-Si Interfaces, Proceedings of the 43rd IEEE PVSEC, Portland, OR, USA (2016) 1173–1178.

[Voronko2015] Voronko Y., Eder G.C., Knausz M. *et al.*, Correlation of the loss in photovoltaic module performance with the ageing behaviour of the backsheets used, Prog. Photovolt: Res. Appl. 23 (2015) 1501–1515.

[Wang2012] Wang X., Byrne J., Kurdgelashvili L. *et al.*, High efficiency photovoltaics: on the way to becoming a major electricity source, WIREs Energy Environ. 1 (2012) 132–151.

[Wang2015] Wang F., Kozawa D., Miyauchi Y. *et al.*, Considerably improved photovoltaic performance of carbon nanotube-based solar cells using metal oxide layers, Nature Communications 6 (2015) 6305.

[Wattway2016] Colas SA, Wattway – Faisons de la route l'énergie de demain, dossier de presse (2016). *Disponible sur internet.*

[Weber2012] Weber U., Eiden R., Strubel C. *et al.*, Acetic Acid Production, Migration and Corrosion Effects In Ethylene-Vinylacetate-(EVA-) Based PV Modules", Proc. of 27th EU PVSEC, Frankfurth, Germany (2012) 2992–2995.

[Wolghemuth2011] Wohlgemuth J.H., Kurtz S., Using accelerated testing to predict module reliability, Proceedings of the 37th IEEE PVSEC, Seattle, WA, USA (2011).

[Zemen2010] Zemen Y., Prewitz T., Geipel T. *et al.*, The impact of yield strength of the interconnector on the internal stress of the solar cell within a module, Proceedings of the 25th EU PVSEC, Valencia, Spain (2010) 4073–4078.

[Zhao2001] Zhao J., Wang A. et Green M. A., 24.5 % Efficiency PERT silicon solar cells on SHE MCZ substrates and cell performance on other SEH CZ and FZ substrates, Solar Energy Materials & Solar Cells 66 (2001) 27–36.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

Ce second chapitre décrit le matériel utilisé pour réaliser les tests de vieillissement accéléré sous chaleur humide (CH) et sous ultraviolet (UV). Les moyens de caractérisations optiques, physico-chimiques et électriques employés pour définir les mécanismes de dégradation des matériaux constituants un module PV seront également présentés et leur fonctionnement décrit succinctement.

II.1. Moyens de vieillissement

II.1.1. Enceinte climatique

Le test de vieillissement accéléré sous CH est réalisé dans une **chambre de simulation environnementale** (MKF 240, Binder) permettant un contrôle précis des conditions climatiques (température et humidité). Des tests de chaleur humide et de cyclage thermique peuvent être réalisés grâce à des plages étendues en température (-40°C à 180°C) et en humidité (10 % h.r. à 98 % h.r.). Avec des dimensions de 73 x 70 x 44 cm^3 et des uniformités en température et humidité de ± 1°C et de ± 2,5 % h.r., l'étude peut être aussi bien effectuée sur des modules PV entiers que sur des échantillons de petites tailles tels qu'une cellule PV seule et non encapsulée.

II.1.2. Enceinte UV

Le test de vieillissement accéléré sous UV se fait dans une enceinte spécifique (INVE 2000, Helios Quartz) équipée d'une lampe UV au mercure de 500 W et d'un porte-échantillon composé d'un plateau tournant en aluminium (diamètre de 30 cm) permettant d'homogénéiser le flux incident sur toute la surface. L'irradiation incidente comprise est entre [600 – 2000] W/m² selon la hauteur du plateau tournant et sur une plage de longueur d'onde comprise entre 250 nm et 400 nm. La température de l'enceinte est régulée à l'aide d'une lampe infrarouge sur la plage [35 – 70] °C mais elle sera maintenue à 50°C durant les essais. La température standard d'un corps noir varie entre 65°C et 90°C selon la puissance de l'irradiation incidente. Cette température standard de corps noir constitue une limite maximale pour la température de surface de l'échantillon.

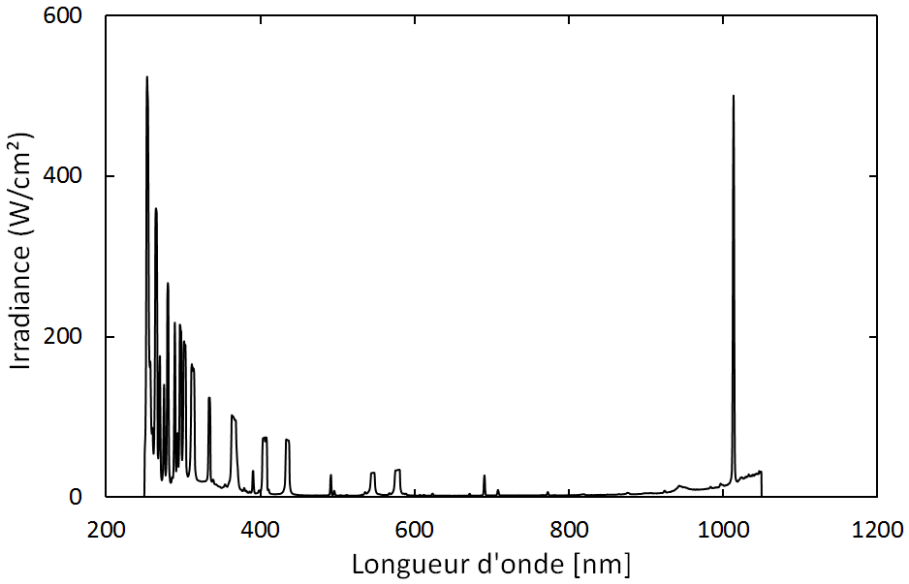


Figure II.1. Spectres d'émission mesurés de la lampe UV à moyenne pression de mercure utilisé dans l'enceinte UV.

La Figure II.1 présente le spectre d'émission de la lampe UV employée pour les tests de vieillissement sous UV. La présence du pic à 1000 nm est due à l'action de la lampe IR lors de la régulation de la température ambiante. Concernant la plage UV, l'émission des UV se fait principalement dans les UV-C, avec un pic principal à 250 nm et des pics secondaires à 265 et 279 nm, ainsi que dans les UV-B.

II.2. Méthodes de caractérisation

II.2.1. Spectroscopie optique

Les propriétés optiques telles que la **transmittance T(λ)**, la **réflectivité R(λ)** et **l'absorbance A(λ)** sont obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre sur une gamme de longueur d'onde allant de l'ultraviolet au proche infrarouge (200 à 1200 nm). L'absorbance, A(λ), d'un matériau est définie comme :

$$A(\lambda) = 1 - [T(\lambda) + R(\lambda] \qquad \text{(II.1)}$$

L'équipement utilise un faisceau monochromatique comme source incidente et une sphère intégrante en Spectralon™ de 60 mm de diamètre pour mesurer le flux après interaction avec l'échantillon. La sphère intégrante se compose d'une sphère creuse avec deux ouvertures opposées et

un revêtement intérieur à haut facteur de réflectivité. Un détecteur optique est intégré dans la sphère intégrante pour mesurer la quasi-totalité de rayonnement incident. La Figure II.2 décrit le principe de la mesure en réflectivité et en transmission avec un spectrophotomètre avec sphère intégrante.

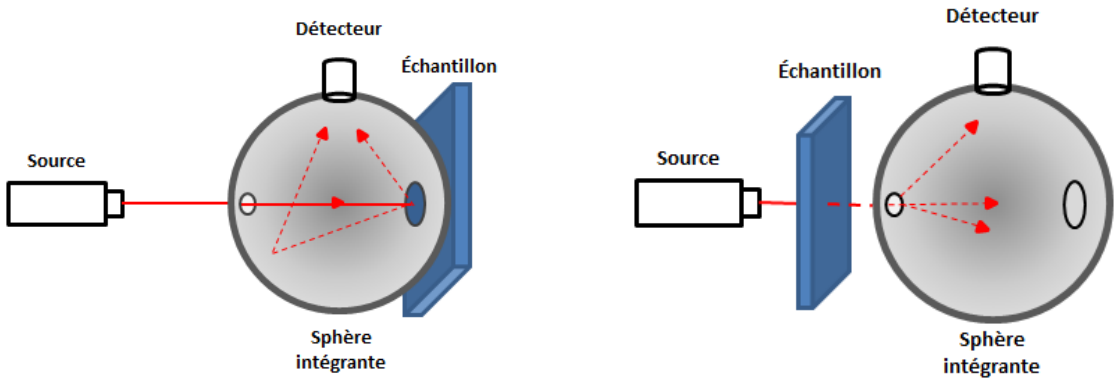


Figure II.2. Fonctionnement d'un spectrophotomètre avec sphère intégrante en réflectivité (à droite) et en transmittance (à gauche).

II.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La **spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier** (ou FTIR de l'anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est une technique de mesure précise et rapide pour identifier et quantifier la concentration des espèces présentent dans un solide, un liquide ou un gaz. Elle peut être utilisée dans l'analyse du verre pour évaluer son hydratation [Gervais1987][Davis1996], des polymères encapsulant ou back-sheet [Jin2010][Oreski2005][Liu2014] mais également dans l'étude des couches minces telle que la couche antireflet pour une cellule PV [Rochat2003][Olivier2001].

Le dispositif de mesure d'un spectromètre FTIR est exposé dans la Figure II.3. Le principe de fonctionnement du spectromètre FTIR est basé sur l'interférométrie de type Michelson (composé de deux miroirs et d'une lame séparatrice) ainsi qu'un banc optique constitué d'une source lumineuse infrarouge à large bande (typiquement 2,5 µm à 17 µm). La source émet une radiation infrarouge à travers une plage de fréquence. Cette lumière est déviée par un miroir et envoyée vers l'interféromètre où le faisceau est séparé en deux faisceaux optiques. Le premier faisceau est réfléchi sur un miroir fixe puis renvoyé à l'interféromètre pour se confondre avec le second faisceau. En parallèle, le second faisceau est réfléchi sur un miroir mobile oscillant d'avant en arrière puis est renvoyé vers un diviseur de faisceau pour fusionner avec le premier faisceau. La différence de longueur de chemin optique entre les deux bras de l'interféromètre est appelée « **différence de marche** ». Pour des soucis de clarté, la Figure II.3 ne présente que le faisceau recombiné. Celui-ci passe à travers le compartiment de l'échantillon. Puis, la lumière est de nouveau focalisée sur le détecteur. Lorsque l'interférence entre

les deux faisceaux de lumière est observée par le détecteur, on obtient un signal appelé interférogramme en faisant varier cette différence de marche et en enregistrant le signal obtenu par le détecteur pour chaque valeur de différences de marche. Il en résulte l'enregistrement de la quantité de radiation focalisée sur le détecteur après un certain temps. L'interférogramme est converti en spectre par l'intermédiaire d'une transformée de Fourier. L'échantillon est placé sur le chemin optique et la composition chimique peut être déterminée à partir des fréquences d'absorption du rayonnement. En effet, la radiation infrarouge crée une excitation vibrationnelle ou rotationnelle des liaisons moléculaires lorsque le faisceau traverse le matériau. La radiation infrarouge est absorbée par une molécule seulement si la fréquence de radiation fournie précisément l'énergie nécessaire pour une des liaisons dans la molécule. Ainsi, des vibrations moléculaires fortes absorbent plus d'énergie ce qui se traduit par des pics larges dans le spectre. Un laser présenté dans le Figure II.3 permet une calibration de la source IR.

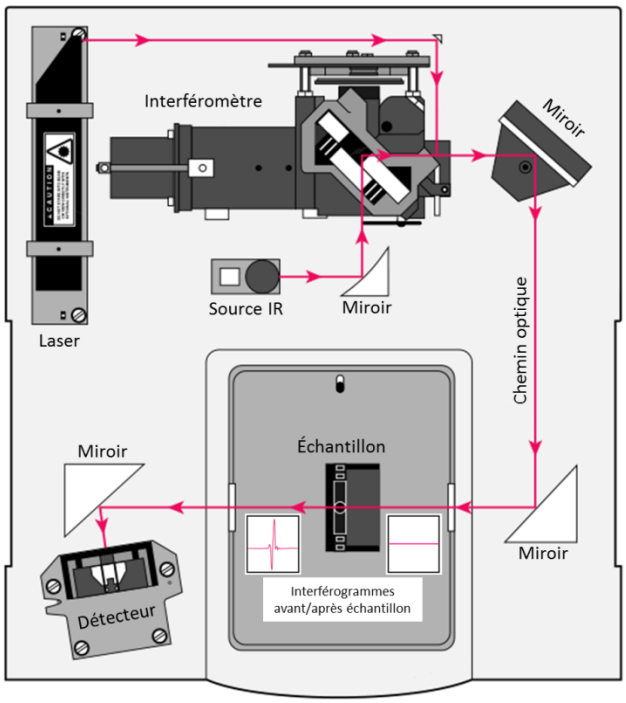


Figure II.3. Disposition des équipements dans un spectromètre FTIR [ThermoNicolet2001].

Cette technique présente de nombreux avantages par rapport à une spectroscopie à balayage. Cette méthode permet une mesure par multiplexage offrant une amélioration significative du rapport signal sur bruit par unité de temps (**avantage de Fellgett**). Ce rapport est proportionnel à la racine carré du nombre d'éléments de mesure monitorés. De plus, la source totale de sortie n'est pas limitée par une ouverture d'entrée ou de sortie comme dans le cas des monochromateurs. Il en résulte un gain d'énergie au niveau du détecteur d'où des signaux plus élevés et des rapports signal sur bruit améliorés

(**avantage de Jacquinot**). Grâce à ces caractéristiques techniques, il est possible de déplacer le miroir rapidement sur de courtes distances et d'obtenir un spectre en quelques millisecondes. Ainsi, on obtient une grande précision en longueur d'onde [Stuart2004].

Il existe trois modes de mesure en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : la transmission, la réflexion spéculaire (SR) et la réflexion totale atténuée (ATR). Pour obtenir des informations de surface, l'analyse IR du verre doit être réalisée dans la configuration réflexion spéculaire ou réflexion totale atténuée plutôt que la configuration transmission. La Figure II.4 compare schématiquement ces trois configurations.

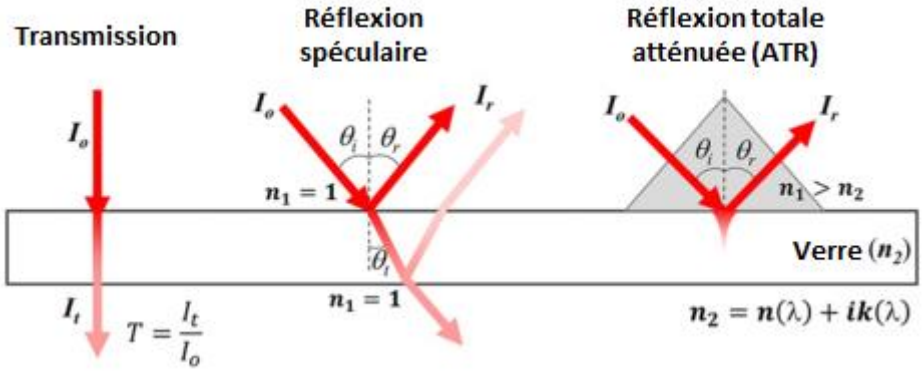


Figure II.4. Représentation schématique des différents modes de mesure FTIR [Amma2015].

En **mode transmission**, l'intensité du signal est souvent exprimée comme une absorbance, A(λ), qui est définie par $\log(I_t/I_0)$ où I_0 et I_t sont respectivement les intensités des rayons incident et transmis. L'absorbance suit la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = a \times e \times C \qquad \text{(II.2)}$$

Où a est l'absorptivité, e l'épaisseur de l'échantillon et C la concentration des espèces étudiées. Or, puisque l'épaisseur de la zone affectée par la corrosion environnementale est beaucoup plus fine que l'épaisseur totale de l'échantillon, le signal de transmission est toujours dominé par les espèces en volume rendant ce mode inintéressant pour l'étude du vieillissement du verre.

Dans le mode en **réflexion spéculaire**, l'intensité du rayon réfléchi (I_r) est mesuré et exprimé comme une réflexion ($R = I_r/I_0$). Lorsque la fréquence IR entre en résonnance avec la bande d'absorption de l'échantillon, l'intensité du rayon réfléchi est amplifiée dans ce mode. On notera que dans un graphique R en fonction du nombre d'onde, le pic dû à l'absorption de la fréquence du rayon incident sera positif alors qu'en transmission, il sera négatif.

Dans le cas du **mode ATR**, un cristal avec un indice de réfraction (n_1) supérieur à celui de l'échantillon (n_2) est mis en contact intime avec la surface de l'échantillon et un faisceau IR est envoyé à travers ce cristal. Lorsque l'angle d'incidence (θ_i) est supérieur à l'angle critique du cristal ($\theta_c = \arcsin(n_2/n_1)$), alors le faisceau IR est totalement réfléchi à l'interface cristal/échantillon et seule une onde évanescente (= onde dont l'amplitude diminue exponentiellement jusqu'à 0) pénètre dans l'échantillon. L'interaction de cette onde avec la bande d'absorption de l'échantillon va atténuer la réflexion totale et engendrer l'apparition d'un pic négatif avant traitement des données.

II.2.3. Microscope électronique à balayage

La **microscopie électronique à balayage** (MEB) est une technique de spectrométrie qui permet de produire des images tridimensionnelles de la surface d'échantillon avec une résolution pouvant atteindre le nanomètre. Couplée à un détecteur à rayons X, l'analyse EDX, pour « **Energy Dispersive X-ray** », fournit une analyse chimique de l'échantillon sur un volume de matière de l'ordre du μm^3.

Le principe de l'analyse MEB-EDX consiste en un faisceau d'électrons qui balaie point par point et ligne par ligne l'échantillon. Ces électrons primaires, dont leur énergie est contrôlée par la source, vont interagir avec la matière et générer différentes émissions (Figure II.5). Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés pour l'imagerie. Les électrons secondaires sont des électrons issus de la surface du matériau par ionisation avec le faisceau primaire alors que les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire ayant réagi avec l'échantillon de façon quasi-élastique (sans perte d'énergie). Les rayons X correspondent à des photons émis après interaction entre le faisceau primaire et la matière. Ils sont utilisés pour la détermination de la composition chimique du matériau.

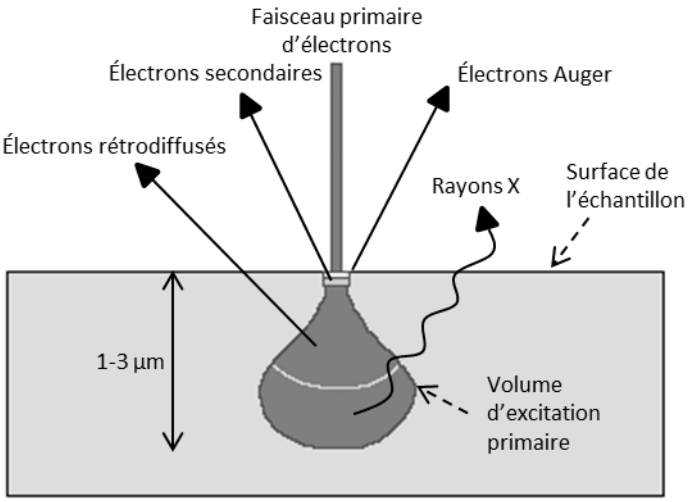


Figure II.5. Représentation schématique de l'intéraction entre un faisceau primaire d'électron et l'échantillon.

II.2.4. Spectrométrie photoélectronique par rayon X

La **spectroscopie photoélectronique par rayons X** (XPS) est une technique d'analyse non destructive pouvant être utilisée pour déterminer la composition chimique et la nature des liaisons chimique dans le verre à l'extrême surface (épaisseur d'analyse inférieure à 10 nm) [Pantano1993]. En XPS, des électrons sont émis après interaction entre le faisceau primaire de rayons X (ou photons) et la surface de l'échantillon. Les atomes dans l'échantillon sont ionisés lors de l'impact avec le faisceau primaire et des électrons sont libérés de la surface par photoémission. Ces électrons sont éjectés de leur niveau d'énergie atomique par les photons et leur énergie est analysée par un spectromètre. Ces électrons photoémis sont pourvus d'une énergie cinétique, $E_{cinétique}$, dépendant de l'énergie transmise par le photon (E_X) et de l'énergie de liaison de l'électron à son noyau ($E_{liaison}$) :

$$E_{cinétique} = E_X + E_{liaison} \quad \text{(II.3)}$$

Les données sont représentées par un graphique d'intensité en fonction de l'énergie de liaison des électrons récoltés (Figure II.6). L'énergie de liaison d'un électron dépend non seulement du numéro atomique mais aussi de la structure électronique de l'atome et de son environnement. Dans un spectre XPS, on observe des pics qui peuvent être classés en trois types : pics dus à la photoémission (1) à partir des niveaux de cœur de la structure électronique, (2) à partir des niveaux de valence à faible énergie de liaison et (3) à partir de l'émission Auger excitée par les rayons X. L'information fournit par le spectre vient principalement des pics dus au niveau de cœur et des pics Auger. On notera que l'analyse XPS utilise une nomenclature orbitale spécifique pour décrire l'origine des électrons

récoltés. Elle est basée sur les moments associés aux chemins orbitaux des électrons autours du noyau atomique et indiqués par les nombre quantiques n, l et j. Les analyses XPS effectuées durant cette thèse ont été réalisées au sein du laboratoire Génie électrique et électronique de Paris (GeePs).

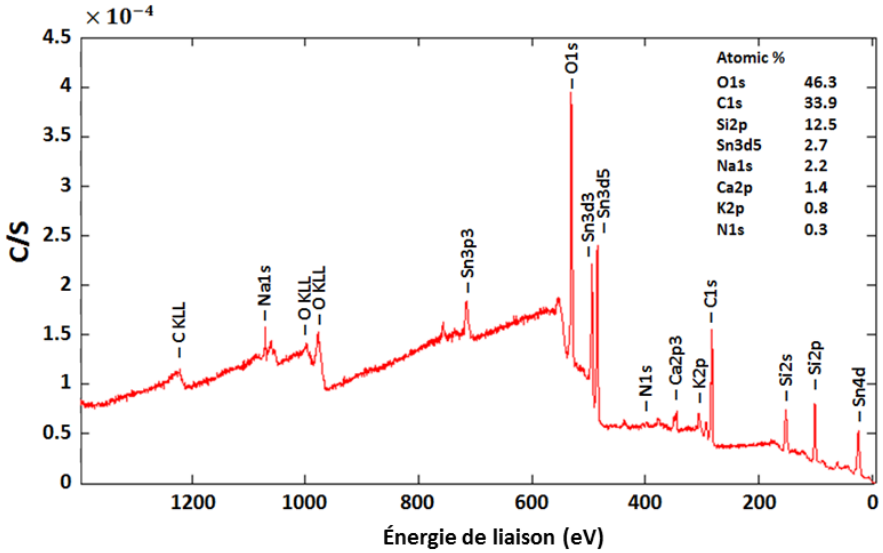


Figure II.6. Exemple de spectre XPS sur un échantillon de verre sodocalcique [Guiheneuf2017].

II.2.5. Émissivité apparente

L'**émissivité apparente** est une propriété de surface et reflète donc l'état de surface de l'échantillon. Sa mesure utilise la thermographie infra-rouge, une technique indirecte mesurant la température d'un corps à partir des radiations émises par ce dernier. La notion d'émissivité apparente apparait dans l'équation radiométrique qu'utilisent implicitement tous les imageurs thermiques : ce paramètre $\varepsilon_{\Delta\lambda}(T)$ mesure le thermosignal d'émission de la cible rapporté à un corps noir à la même température. Nous rappelons l'expression de l'équation radiométrique, mise en œuvre dans les caméras thermiques :

$$L_{\Delta\lambda}(T_{app.}) = \varepsilon_{\Delta\lambda}(T) \times L^0_{\Delta\lambda}(T) + \left(1 - \varepsilon_{\Delta\lambda}(T)\right) \times L^0_{\Delta\lambda}(T_{env.}) \qquad \text{(II.4)}$$

où $L^0_{\Delta\lambda}(T)$ et $L^0_{\Delta\lambda}(T_{env.})$ sont respectivement les thermosignaux de corps noirs associés respectivement aux températures d'émission T et d'environnement T_{env}. Le thermosignal fourni par la caméra $L_{\Delta\lambda}(T_{app.})$ est associé à la température apparente T_{app}. Ces thermosignaux sont rapportés à la bande spectrale de détection $\Delta\lambda$ de la caméra. Une fois la validité du modèle de l'émetteur admise, l'expression de l'émissivité apparente devient :

$$\varepsilon_{\Delta\lambda}(T) = \frac{L_{\Delta\lambda}(T_{app.}) - L^0_{\Delta\lambda}(T_{env.})}{L^0_{\Delta\lambda}(T) - L^0_{\Delta\lambda}(T_{env.})} \quad \text{(II.5)}$$

Son mesurage est alors possible à partir des trois températures (apparente, d'environnement et d'émission) et de la courbe d'étalonnage du système. Cet indicateur est spécifique à la technique de détection mise en œuvre dans la caméra, de la bande spectrale de détection $\Delta\lambda$ et de l'émissivité spectrale de la cible.

Un banc de caractérisation de l'émissivité apparente a été développé en interne (Figure II.7). Le mesurage de l'émissivité apparente suppose donc la connaissance de la température de l'émetteur. Celle-ci est contrôlée à trois niveaux :

1. une référence isotherme est fournie par un bloc en acier de 150 x 150 x 50 mm^3 scellé dans un ciment réfractaire de 150 mm d'épaisseur. Un régulateur Proportionnel, Intégrateur, Dérivateur nous permet de fixer la température du bloc dans la gamme [20 – 120] °C avec une non-uniformité de 0,5 % de la consigne.

2. une pastille de graphite naturel expansé ou GNE (50 x 50 x 6 mm^3, épaisseur 6 mm) est placée en face arrière de l'échantillon (Figure II.7a). Sa diffusivité thermique (1,4 cm^2/s) assure ainsi une thermalisation efficace de l'échantillon. Le montage comprime le GNE dans un rapport de 1:3 en améliorant le contact thermique de l'échantillon sur le bloc isotherme.

3. Le troisième niveau de contrôle est fourni par une entretoise en papier de 2 mm d'épaisseur (Figure II.7b). L'entretoise comporte une ouverture circulaire de 8 mm de diamètre en son centre. Elle couvre la face avant de l'échantillon et isole thermiquement l'échantillon de la plaque de montage. Deux thermocouples sont collés sur l'entretoise et placés en contact direct avec la face avant de l'échantillon : ils permettent de mesurer la température de lèvre qui nous permettra ensuite de quantifier la température d'émission au centre de l'ouverture. L'empilement est finalement serré à l'aide d'une plaque ajourée en acier de 1,5 mm d'épaisseur.

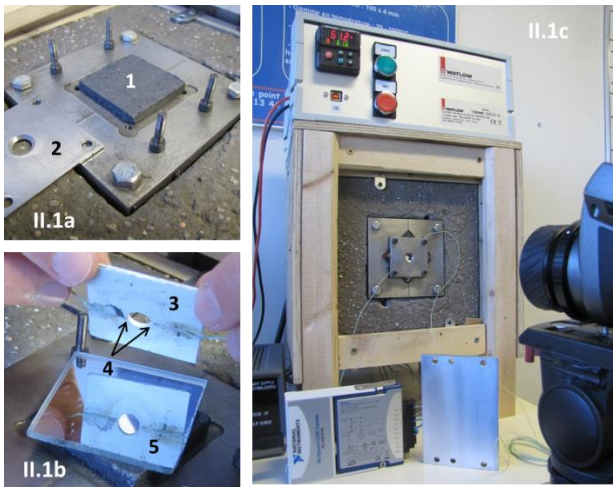


Figure II.7. Appareil de mesure de l'émissivité apparente. 1: pastille de graphite naturel expansé (GNE), 2 : plaque de montage, 3 : cale, 4 : thermocouples, 5 : échantillon de verre [Riou2016].

Pour finir, une plaque de montage est finalement vissée par quatre visses. Le serrage compresse la pastille de GNE avec un rapport de densité de 1/3 par compensation de toute imperfection de contact de l'échantillon sur le bloc isotherme. L'ouverture circulaire de la plaque est chanfreinée de 120°. Le détail du montage de l'échantillon est présenté en Figure II.8.

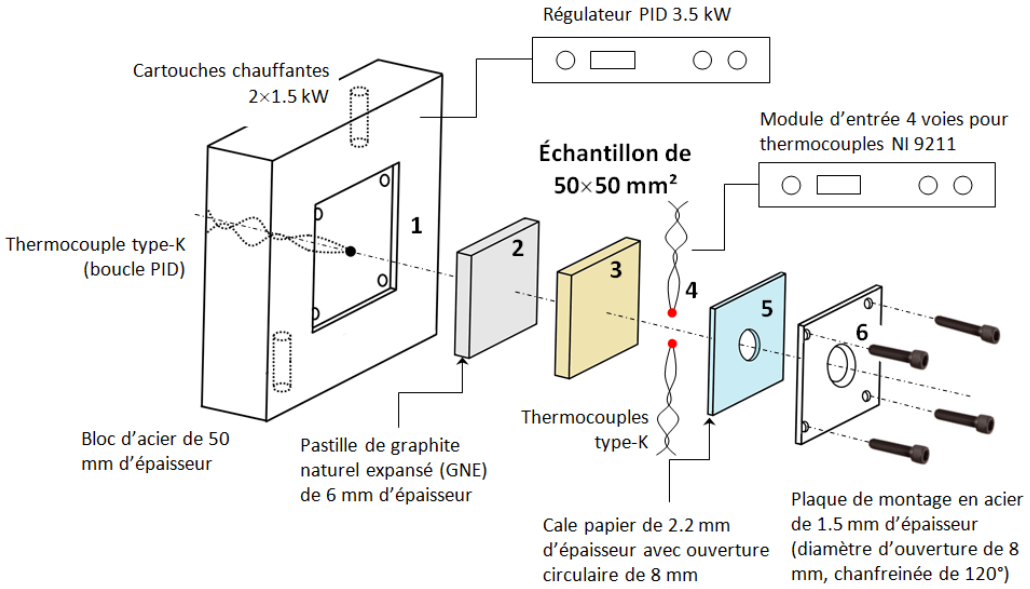


Figure II.8. Détail du montage de l'échantillon [Riou2016].

Les températures radiométriques sont mesurées au moyen d'une caméra infrarouge Thermacam E300. La caractérisation de l'émissivité apparente est faite sur une plage de température de [20 – 120] °C. La distance caméra-échantillon est fixée à la distance focale minimale de la caméra,

soit 30 cm. Dans cette configuration, l'ouverture est vue en 12 x 12 IFOV. L'IFOV, acronyme de « Instantaneous Field Of View », est exprimé en milliradian et est un paramètre de résolution spatiale représentant la plus petite surface détectable par le capteur. Les mesures radiométriques sont réalisées sur une aire de 4 x 4 IFOV. La température de réfection est mesurée selon les méthodes de test standard [ASTM2002] avec une plaque d'aluminium ayant été optiquement polie. Pour prévenir toute non-uniformité d'irradiation due à la caméra, cette dernière est inclinée de 15° par rapport à la normale de l'ouverture.

À partir de ces valeurs de température, nous pouvons calculer la luminance apparente de l'échantillon, la luminance provenant de l'environnement, et enfin celle du corps noir à la température de l'échantillon. L'émissivité apparente est alors calculée par la relation (2). L'exactitude de mesure de l'émissivité apparente est affectée par différentes sources d'erreurs énumérées ci-dessous:

• Mesurage des températures de contact,

• Evaluation de la température de l'émetteur à partir de la température de lèvre,

• Mesurage des températures radiométriques,

• Evaluation de la température réfléchie au point de visée à partir de celle mesurée à l'entrée de la cavité.

Une étude complète de toutes ces sources d'erreurs a été réalisée [Riou2016]. Le dispositif permet le mesurage de l'émissivité avec une exactitude variant dans l'intervalle [0,5 % – 4,2 %] pour des matériaux d'émissivité variant entre 0,94 (polycarbonate) et 0,18 (acier inoxydable). La reproductibilité des mesures varie dans l'intervalle [0,5 % – 16 %], tandis que la répétabilité est comprise entre 0,2 % et 10 %.

II.2.6. Thermographie infrarouge

La thermographie IR est très utilisée depuis les années 1990 pour détecter les shunts dans les cellules solaires en polarisation directe et à l'obscurité [Breitenstein2005]. En effet, sous des conditions de tension élevée, tout shunt présent dans la cellule solaire va conduire à la formation de « hot spots » ou points chauds qui sont aisément détectables par thermographie. Cette technique non destructive est appelée thermographie en régime permanent et à l'obscurité, en anglais Dark steady-state thermography (DSST).

Pour étudier ces points chauds, la caractérisation par thermographie est réalisée au moyen d'une caméra infrarouge FLIR (ThermaCAM E300) ayant une plage spectrale comprise entre

[7,9 – 12,7] µm. Les mesures des cellules ou mini-modules non éclairés sont faites sous une tension en polarisation directe de 13 V dans une chambre noire pour éviter la production d'un photo-courant parasitique et améliorer le contrôle de la température d'environnement. Il faut préciser que la cellule ou le mini-module sont placés sur un socle thermostaté à 15°C, lequel offre un pont thermique significatif engendrant de meilleures caractéristiques thermiques que dans le cas d'un module PV après encapsulation. Ce socle thermostaté fera office de contact arrière dans le cas des cellules solaires non encapsulées. Du fait que les radiations thermiques soient contrôlées par la valeur locale de l'émissivité IR et par l'environnement réfléchi, le socle présente une réponse thermique plus élevée que sa température réelle. Ainsi, les radiations thermiques de la cellule solaire sont plus facilement distinguables.

II.2.7. Profilométrie

La **profilométrie** qui peut être optique ou mécanique est une technique d'analyse de la texturation de surface. Ici, les mesures sont faites mécaniquement par déplacement de l'échantillon sous une pointe en diamant inversée d'un diamètre de 2,5 µm. Un plateau déplace l'échantillon avec précision en X et Y sous la pointe selon une longueur de balayage et une vitesse pré-programmées par ordinateur. La pointe est couplée au noyau d'un transformateur différentiel variable linéaire (LVDT) afin de convertir le mouvement de la pointe en signal électrique détectable. Durant l'analyse, les variations de surface vont provoquer une translation verticale de la pointe qui va générer des signaux électriques. Un signal analogue proportionnel au changement de position est produit par le LVDT qui va le convertir au format numérique à travers un convertisseur analogue/numérique intégré.

L'avantage de la profilométrie se trouve dans l'excellente précision dans le positionnement horizontal, c'est-à-dire dans les coordonnées en X et Y, mais aussi dans la mesure de la hauteur (coordonnée en Z). La précision en positon horizontale de l'échantillon est évaluée à 50 nanomètres. La résolution verticale est estimée à 2 nanomètres dans la configuration la moins optimale (vitesse et hauteur de balayage maximums). En revanche, la mesure par profilométrie mécanique peut provoquer un endommagement permanent de l'échantillon au niveau de la surface mesurée à cause de la friction mécanique lors du balayage de la pointe [Gómez2015].

II.2.8. Caractérisation I-V

La technique de caractérisation des cellules PV la plus fondamentale est la mesure **courant-tension (I-V)** qui permet d'obtenir le rendement électrique. La caractéristique I-V permet de remonter à plusieurs paramètres électriques qui sont utilisés pour caractériser les cellules solaires. C'est une

caractérisation essentielle à l'évaluation des performances pour un système électronique et plus particulièrement photovoltaïque. Pour comparer efficacement les différents systèmes PV, des tests standardisés ont été établie par la communauté. Les conditions standard pour la mesure I-V des systèmes PV sont :

- Un spectre AM 1.5 pour des applications terrestres ou AM 0 pour des applications spatiales
- Une intensité de 1000 W/m²
- Une température de cellule maintenue à 25°C
- Une mesure 4 fils pour éliminer les effets résistifs de contact

La mesure courant-tension (I-V) est réalisée sous un simulateur solaire de classe A (LS1000-6S-002, Solar Light). La source de lumière utilisée est une lampe à décharge Xénon de 1000 W avec un filtre AM 1.5. La lumière émise par la lampe est recueillie par un miroir ellipsoïdal puis est filtré grâce à un miroir dichroïque transmettant uniquement les longueurs d'onde correspondant à AM 1.5. Le faisceau est alors collimaté à travers une optique afin d'obtenir une émission de sortie uniforme (±5 %) et intense (jusqu'à 1500 W/m²) sur une aire de 16 x 16 cm². L'unité de source et de mesure (2651A, Keithley) utilise la mesure 4 fils pour exclure les pertes de courant dans les câbles. Un socle thermostaté permet de contrôler la température durant la mesure.

II.2.4.1.1. Densité de courant de court-circuit :

Plutôt que d'utiliser la notion d'intensité de courant qui est relative à une surface, on préfère mesurer la **densité de courant de court-circuit, $\mathbf{J_{CC}}$** (généralement en $mA.cm^{-2}$). Ce paramètre correspond à la densité de courant maximale débitée par la cellule. Elle est limitée par des aspects optiques (absorption des rayons, réflectivité) et par la longueur de diffusion des porteurs.

Pour déterminer ce flux, on place tout d'abord la cellule sous obscurité avec les contacts électriques court-circuités. Il s'oppose donc un flux de porteurs majoritaires (dit direct) et un flux de minoritaires (dit inverse) de même intensité : aucun courant ne traverse le dispositif. Lorsque celle-ci se retrouve sous éclairement, il apparait un troisième flux inverse (J_{ph}) dû aux porteurs minoritaires photogénérés et dépendant de la barrière de potentiel à l'équilibre, V_{CO}. En négligeant la résistance série, on obtient la relation suivante :

$$J_{cc} \simeq J_{ph} \qquad \text{(II.6)}$$

II.2.4.1.2. Tension de circuit ouvert :

La **tension de circuit ouvert**, notée $\mathbf{V_{CO}}$, correspond à la tension nécessaire pour réduire la barrière de potentiel afin d'atteindre la situation d'équilibre. Lorsque le circuit est ouvert, les porteurs photogénérés s'accumulent dans les zones où ils sont majoritaires. Cette accumulation va entrainer la création d'un champ électrique permettant la diffusion des porteurs majoritaires vers les zones où ils sont minoritaires. Ce flux direct tend à compenser le flux inverse des porteurs photogénérés. La résistivité du substrat qui permet d'évaluer la quantité de dopants présents dans le substrat modifie le V_{CO}. Une résistivité élevée permettra d'atteindre un V_{CO} élevé tout en offrant de faibles résistances. Mais un fort dopage cause évidemment de nombreux défauts cristallins provoquant une baisse de la durée de vie des porteurs photogénérés et donc du FF. Un compromis doit donc être trouvé et généralement on se limite à une résistivité de 3 Ω.cm pour des cellules hautes performances.

II.2.4.1.3. Puissance électrique maximale :

La puissance électrique fournie par la cellule est donnée par le produit V x J (Figure III.9). La courbe P (V) est également représentée, permettant ainsi d'en déduire la **puissance réelle maximale**, $P_{\text{réelle max}}$, du système PV. Le V_{CO} et J_{CC} nous donnent alors accès à la **puissance théorique maximale**, $P_{\text{théorique max}}$, délivrée par la cellule sous éclairement selon la relation suivante :

$$P_{\text{théorique max}} = J_{cc} \times V_{co} \qquad \text{(II.7)}$$

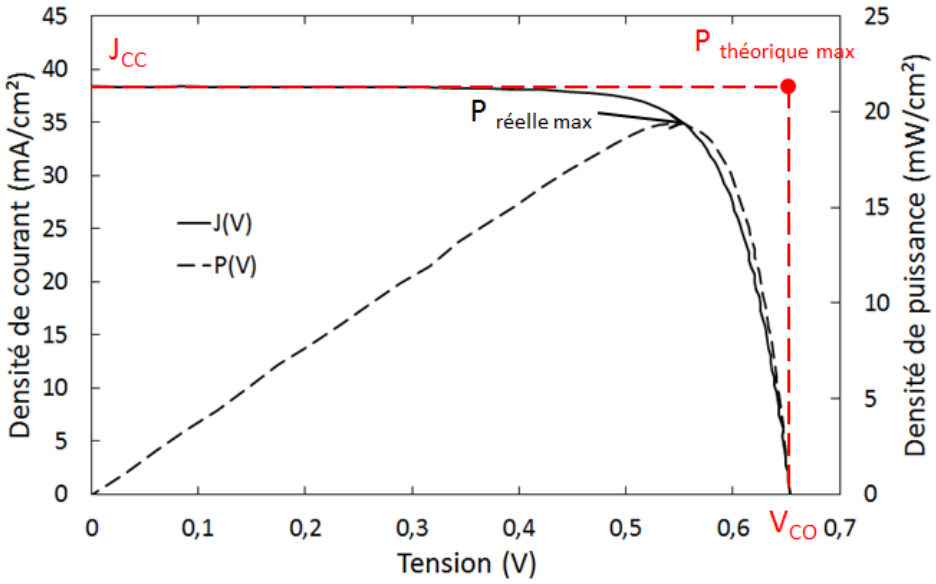


Figure II.9. Exemples de courbes J(V) et P(V) sous éclairement d'une cellule solaire c-Si.

II.2.4.1.4. Facteur de forme :

Le **facteur de forme, FF** est représentatif de l'écart entre les structures réelle et idéale et constitue un « facteur de remplissage » (Figure II.9). En effet, la conduction du courant n'étant évidemment pas parfaite, il en résulte des pertes de résistivité ou bien la création de courants parasites, appelés shunts. Ainsi, une résistance série élevée conduira à un FF dégradé et donc à un rendement de cellule plus faible. Pour éviter des pertes additionnelles d'un FF dues aux résistances entre les contacts, il est recommandé d'utiliser une structure symétrique. Cependant, de telles structures peuvent présenter des V_{CO} ou J_{CC} plus faibles c'est pourquoi un compromis doit être trouvé [Lauermann2012]. Le FF est déterminé par une mesure I(V) sous éclairement. Il est défini comme le rapport de la puissance réelle maximale sur la puissance théorique maximale :

$$FF = \frac{P_{\text{réelle max}}}{P_{\text{théorique max}}} = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{cc} \times V_{co}} = \frac{\text{Aire A}}{\text{Aire B}} \qquad \text{(II.8)}$$

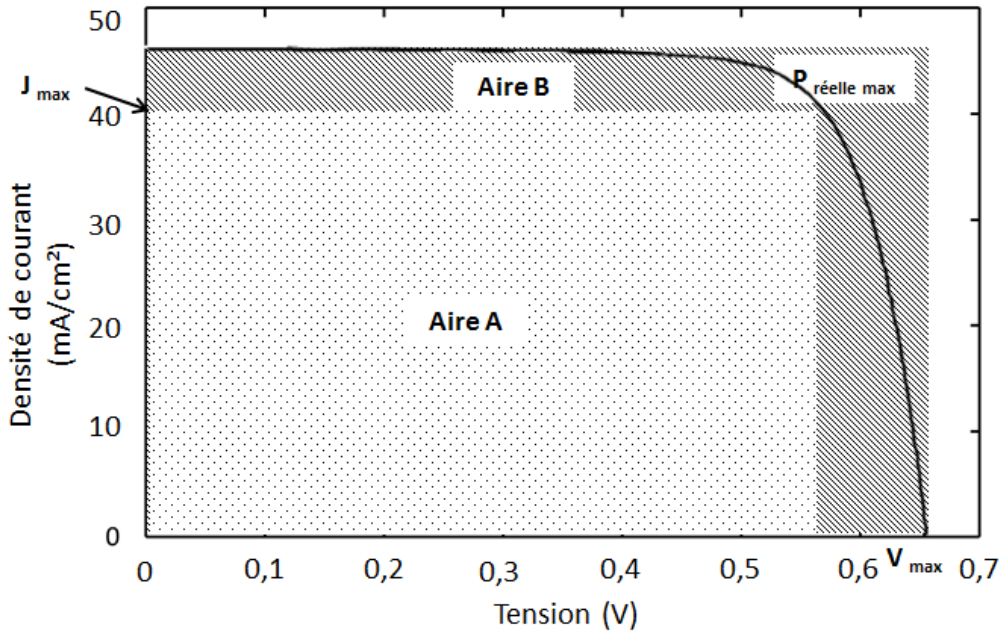


Figure II.10. Courbes J-V sous éclairement avec représentation du FF.

II.2.4.1.5. Rendement de conversion électrique :

Une fois tous ces paramètres définis, on peut déterminer le rendement de conversion électrique de la cellule. Ce rendement est donné par le rapport de la puissance maximale disponible sur la puissance du rayonnement incident. Il est défini comme :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{incidente}} = \frac{FF \times V_{co} \times J_{cc}}{P_{incidente}} \qquad \text{(II.9)}$$

II.2.4.1.6. Effets résistifs :

Des effets résistifs réduisent les performances des cellules solaires par dissipation de la puissance dans les résistances. Les résistances parasitiques les plus communes sont **la résistance série**, **Rs**, et la **résistance parallèle, Rp**. L'intégration des résistances série et parallèle dans le modèle électrique d'une cellule solaire est présenté en Figure II.10 et l'équation correspondante s'écrit :

$$J = J_{CC} - J_{01}\left(e^{\frac{q(V+J\times R_S)}{k_B\times T}} - 1\right) - J_{02}\left(e^{\frac{q(V+J\times R_S)}{2k_B\times T}} - 1\right) - \frac{(V + J \times R_S)}{R_p} \qquad \text{(II.10)}$$

Avec J_{01} et J_{02} les densités de courant de fuite ou de saturation à l'obscurité.

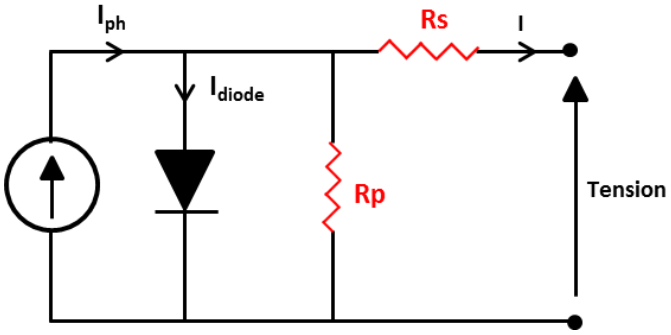


Figure II.11. Résistance série, R_S, et résistance parallèle, R_P, dans le circuit électrique d'une cellule solaire.

Mesurées en Ω.cm², la **résistance série (R_S)** est définie par le design de la surface de contact ainsi que la résistance propre à l'émetteur. On admet généralement que la R_S doit être inférieure à 1 Ω.cm² [Cabal2010]. Elle se compose de différentes résistances dont les résistances de l'émetteur, des doigts de contact (ou « fingers »), des busbars mais aussi de la base dans une moindre mesure. C'est pourquoi, dans la plupart des cas, l'optimisation de la cellule passe avant tout par la diminution des résistances de l'émetteur et de la grille de contact en face avant (fingers et busbars). Cette dernière est primordiale car elle permet de collecter le courant généré dans la cellule. La clé de l'optimisation de la grille de contact consiste à trouver le meilleur compromis entre la diminution des pertes de résistivités associées à la largeur d'espacement de la grille et la diminution de la réflectivité associée à une importante fraction de métal recouvrant la surface.

La **résistance aux shunts** ou **résistance parallèle (R_p)** est, quant à elle, dépendante des défauts de procédés plutôt que des paramètres de design de la cellule. Les pertes dues aux résistances de court-circuit (aussi appelées shunts) sont directement responsables d'une baisse du FF et donc du rendement de la cellule. C'est pourquoi cette résistance doit être la plus élevée possible ($> 5 \times 10^3$ Ω.cm²)[Cabal2010].

II.2.9. Réponse spectrale

La **réponse spectrale, RS(λ),** d'une cellule solaire permet une analyse de la façon dont les photons de différentes longueurs d'onde, λ, contribuent au courant de court-circuit, $I_{CC}(\lambda)$. La RS(λ) est définie comme la densité de courant de court-circuit $I_{CC}(\lambda)$ issue d'une seule longueur d'onde de lumière normalisée par la densité de puissance incidente P(λ). La réponse spectrale est définie comme :

$$\mathrm{RS}(\lambda) = \frac{\mathrm{J_{cc}}(\lambda)}{\mathrm{P}(\lambda)} \tag{II.11}$$

La réponse spectrale est plus communément mesurée en tant que rendement de collecte interne ou externe. Le **rendement quantique externe, RQE,** est issue de la pondération de l'énergie à chaque longueur d'onde sur la réponse spectrale tel que :

$$\mathrm{RQE}(\lambda) = \mathrm{RS}(\lambda) \times \frac{\mathrm{hc}}{\mathrm{q}\lambda} \tag{II.12}$$

Le **rendement quantique interne, RQI,** s'obtient en soustrayant la part des photons incidents n'atteignant pas la jonction p/n, c'est-à-dire les photons réfléchis, transmis ou absorbés dans les couches autres que le substrat. La réflectance des photons incidents constituant la majeure partie des pertes optiques, on peut négliger les pertes par absorption et transmittance [Fischer2002].

$$\mathrm{RQI}(\lambda) = \frac{\mathrm{RQE}(\lambda)}{1 - \mathrm{R}(\lambda) - \mathrm{A}(\lambda) - \mathrm{T}(\lambda)} \approx \frac{\mathrm{RQE}(\lambda)}{1 - \mathrm{R}(\lambda)} \tag{II.13}$$

Avec : R(λ) = Réflectance de la cellule

A(λ) = Absorption des photons dans les couches non actives pour la photoconversion

T(λ) = Transmittance des photons à travers la cellule

Aux fortes longueurs d'onde, un rendement quantique idéal sera limité par l'incapacité qu'a le semi-conducteur à absorber les photons ayant des énergies inférieures au gap. Aux courtes longueurs d'onde, chaque photon a une énergie supérieure à celle du gap, E_g, impliquant une réduction du rapport photons sur puissance. L'excèdent d'énergie par rapport à E_g est dissipé sous forme de chaleur et donc inutile à la conversion photovoltaïque. L'incapacité à exploiter entièrement l'énergie incidente aux fortes énergies et l'impossibilité à absorber les faibles énergies de la lumière représentent une perte de puissance significative pour une cellule solaire au silicium cristallin (Figure II.11).

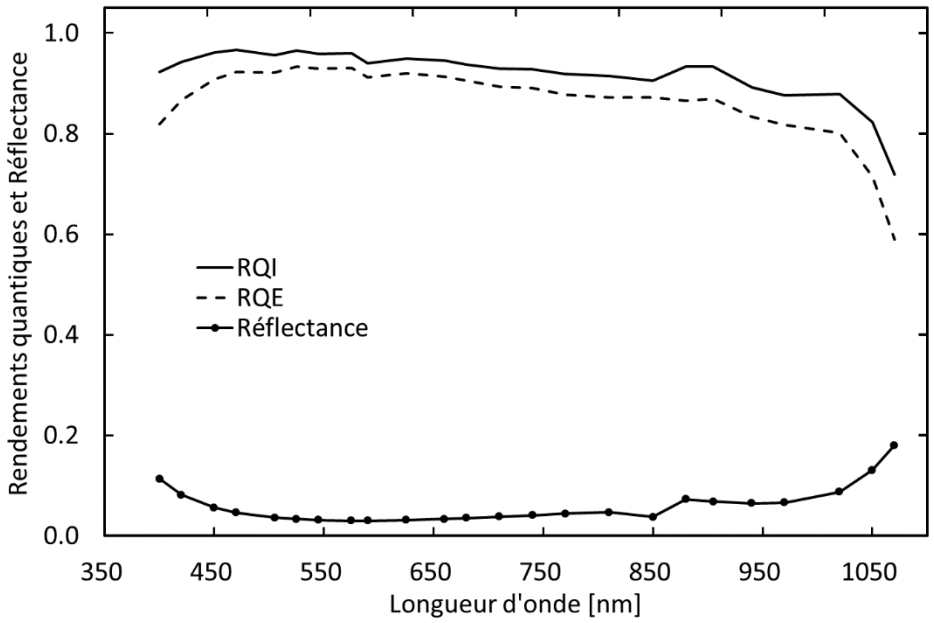


Figure II.12. Exemple de rendements quantiques interne (RQI) et externe (RQE) avec la réflectance correspondante pour une cellule c-Si.

II.2.10. Résistance de contact

La méthode TLM (Transmission Line Method) a été proposée dès 1972 pour mesurer les résistances de contact de systèmes plans tels que les couches minces [Berger1972]. Cette méthode est aussi appliquée pour la mesure de la résistance des contacts sérigraphiés d'une cellule PV [Vinod2011]. Elle permet de déterminer leur résistance spécifique de contact.

La Figure II.12 présente le dispositif utilisé qui est constitué de plots métalliques de dimensions fixées (Z et L), et espacés entres eux de manière variable (X1, X2 et X3). La mesure de résistance entre les plots permet de déterminer la résistance par carré (Rsh) de la zone contactée ainsi que la résistance de contact (R_C). Si l'on considère négligeable la résistance des plots, la résistance (R) mesurée entre deux plots s'exprime par :

$$R = R_{sh}\frac{X}{Z} + 2R_C \qquad (II.14)$$

Avec: R = Résistance entre deux plots (Ω)

Rsh = Résistance par carré de la zone à contacter (Ω/carré)

X= Distance entre deux plots (µm)

Z= Longueur des plots (µm)

L= Largeur des plots (µm)

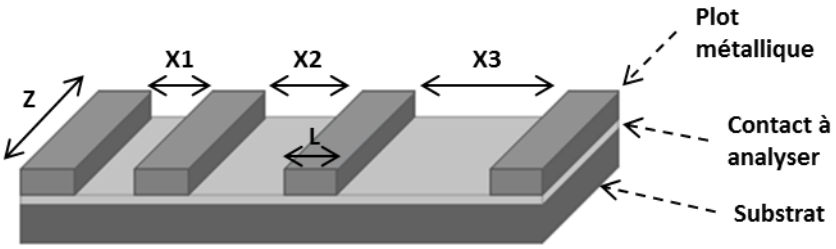


Figure II.13. Schéma du dispositif de mesure TLM.

La mesure de cette résistance R pour chaque espacement Xn nous fournit une représentation graphique R = f(X). Les valeurs de Rsh et R_C s'obtiennent respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de R = f(X).

Références du chapitre

[Amma2015] Amma S.I., Luo J., Pantano C.G., Specular reflectance (SR) and attenuated total reflectance (ATR) infrared (IR) spectroscopy of transparent flat glass surfaces: A case study for soda lime float glass, Journal of Non-Crystalline Solids 428 (2015) 189–196.

[ASTM2002] ASTM E1862-97e1, Standard Test Methods for measuring and Compensating for Reflected Temperature Using Infrared Imaging Radiometers, 2002.

[Berger1972] Berger H.H., Models for Contacts to Planar Devices, Solid-State Electronics 15 (1972) 145–158.

[Breitenstein2005] Breitenstein O., Rakotoniaina J.P., Kaes M. *et al.*, Lock-In Thermography – A Universal Tool for Local Analysis of Solar Cells, Proceedings of the 20th EU PVSEC, Barcelona, Spain (2005) 590–593.

[Cabal2010] Cabal R., Procédés innovants d'élaboration de cellules photovoltaïques silicium haut rendement adaptés aux substrats silicium minces, Thèse de Doctorat, INES-LCP Laboratoire des Composants Photovoltaïques, INSA de Lyon, France, 2010.

[Davis1996] Davis K.M., Tomozawa M., Water diffusion into silica glass: structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity, Journal of Non-Crystalline Solids 185 (1995) 203–220.

[Fischer2002] Fischer B., Keil M., Fath P. *et al.*, Scanning IQE-measurement for accurate current determination on very large area solar cells, Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaics Specialists Conference (2002) 454.

[Gervais1987] Gervais F., Blin A., Massiot D. *et al.*, Infrared Reflectivity Spectroscopy of Silicate Glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 89 (1987) 384–401.

[Gómez2015] Gómez-Pedrero J.A., Rodríguez-Ibañez D., Alonso J. *et al.*, Design and development of a profilometer for the fast and accurate characterization of optical surfaces, Proc. SPIE 9628, Jena, Germany (2015).

[Guiheneuf2017] Guiheneuf V., Delaleux F., Riou O. *et al.*, Investigation of damp heat effects on glass properties for photovoltaic applications, Corrosion Engineering Science and Technology 52 (2017) 170–177.

[Jin2010] Jin J., Chen S., Zhang J., UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents, Polymer Degradation and Stability 95 (2010) 725–732.

[Lauermann2012] Lauermann T., Fröhlich B., Hahn G. *et al.*, Designs Considerations for Industrial Rear Passivated Solar Cells, 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin, TX, USA, 2012.

[Liu2014] Liu F., Jiang L., Yang S., Ultra-violet degradation behavior of polymeric

backsheets for photovoltaic modules, Solar Energy 108 (2014) 88–100.

[Olivier2001] Olivier M., Rochat N. Chabli A. *et al.*, Multiple Internal Reflection Spectroscopy : asensitive non-destructive probe for interfaces and nanometric layers, Materials Science in Semiconductor Processing 4 (2001) 15–18.

[Oreski2005] Oreski G., Wallner G.M., Aging mechanisms of polymeric films for PV encapsulation, Solar Energy 79 (2005) 612–617.

[Pantano1993] Pantano C.G., Chapter 5: X-ray Photoelectron Spectroscopy of the Glass, in Experimental techniques of glass science by Simmons C.J., American Ceramic Society, ISBN: 0944904580 (1993).

[Riou2016] Riou O., Guiheneuf V., Delaleux F. *et al.*, Accurate methods for single-band apparent emissivity measurement of opaque materials, Measurement 89 (2016) 239–251.

[Rochat2003] Rochat N., Chabli A., Bertin F. *et al.*, Infrared analysis of thin layers by attenuated total reflection spectroscopy, Materials Science and Engineering B102 (2003) 16–21.

[Stuart2004] Stuart B., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Analytical Techniques in the Sciences (ANTS), Wiley editions, ISBN: 978-0-470-85428-0 (2004).

[ThermoNicolet2001] Thermo Nicolet Corporation, Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry (2001). *Disponible sur internet.*

[Vinod2011] Vinod P.N., Specific contact resistance measurements of the screen-printed Ag thick film contacts in the silicon solar cells by three-point probe methodology and TLM method, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 22 (2011) 1248–1257.

Chapitre III : Vieillissement accéléré du verre

Le verre est un matériau inorganique qui joue un rôle majeur dans la conception des modules photovoltaïques au silicium cristallin en tant que protection supérieure ou parfois comme support (cas des modules bi-verre). Le verre est une protection de choix pour l'industrie photovoltaïque grâce à sa capacité à transmettre une large part du spectre solaire, sa bonne tenue mécanique et sa résistance aux agressions environnementales. Il offre aussi des propriétés intéressantes comme le piégeage de la lumière par une texturation de surface ou la possibilité d'appliquer un revêtement de couche mince, comme par exemple une couche anti-reflet (CAR), un film conducteur transparent (TCO) ou des couches réfléchissantes en face arrière [Deubener2009]. Dans ce chapitre, nous allons évaluer la durabilité d'un verre sodocalcique de type « float » couramment employé comme protection supérieure dans les modules PV à base de silicium cristallin en caractérisant l'évolution de ses propriétés optiques et physico-chimiques au cours de son vieillissement.

III.1. Introduction

III.1.1. Définition et structure du verre sodocalcique

La composition du verre détermine plusieurs propriétés clés de ce matériau vitreux telles que sa cristallinité, sa température de fusion, sa densité ou encore sa résistance aux agressions physico-chimiques. En général, on définit le verre comme un mélange de trois types d'oxydes [LeCorre2014] : les **formateurs de réseau**, les **intermédiaires** et les **modificateurs de réseau** Pour des applications spécifiques, on peut y ajouter des oxydes offrant des propriétés additionnelles au verre, par exemple, l'ajout d'oxydes métalliques qui permet d'aboutir à une coloration spécifique. Les oxydes comme SiO_2, B_2O_3 et P_2O_5 sont appelés formateurs de réseau et permettent de stabiliser la structure du réseau par une coordination tétraédrique et des liaisons fortes avec l'oxygène. Les oxydes TiO_2, Al_2O_3 et ZnO sont, quant à eux, des intermédiaires qui diminuent le point de fusion et la viscosité du mélange en fusion par substitution des atomes de silicium. Pour finir, il y a les modificateurs de réseau, plus volumineux que les formateurs tels les oxydes Na_2O, K_2O, MgO et CaO. Ils forment des polyèdres de grande coordinence et leurs liaisons avec les atomes d'oxygènes sont généralement de nature ionique. Ils peuvent s'insérer dans les sites lacunaires si leur rayon ionique est suffisamment petit et ils entravent localement les déformations élastiques. Leur fonction structurale dans le verre est de deux types, soit modificateurs de réseau dit vrais, soit compensateurs de charge. Les modificateurs de réseau vrais cassent les liaisons entre les polyèdres du réseau vitreux provoquant une dépolymérisation de ce

dernier. En revanche, les compensateurs de charge compensent une charge négative sur un polyèdre formateur de réseau pour lui permettant d'être stable dans cette configuration.

D'autre part, le rôle de l'oxygène est aussi un élément déterminant dans la formation du réseau vitreux. On distingue les **oxygènes pontants**, qui forment des liaisons avec les atomes de silicium dans le réseau, et les **oxygènes non pontants** qui génèrent des liaisons cassées dans la configuration Si-O-Si et des liaisons pendantes Si-O•. Par convention, les oxygènes pontants seront notés BOs pour « Bridging Oxygen » et les oxygènes non pontants NBOs pour « Non-Bridging Oxygen ». Ainsi, les NBOs permettent de créer des sites lacunaires qui peuvent être occupés par les modificateurs de réseau. Le nombre de sites NBO joue un rôle dans la migration cationique [Bach1999]. Les BOs sont faiblement liés aux modificateurs R^+ grâce à leur géométrie moléculaire. Généralement, les NBOs génèrent une structure Si-O•R^+ mais ils peuvent aussi être partagés entre deux modificateurs comme ci-dessous :

$$\mathrm{Si} - \mathrm{O} \bullet \underset{\mathrm{R}^+}{\overset{\mathrm{R}^+}{}} \bullet \mathrm{O} - \mathrm{Si} \qquad \text{(III.1)}$$

La structure atomique spécifique du verre a été décrite pour la première fois par W.H. Zachariasen en 1932 [Zachariasen1932]. L'hypothèse qu'il existait des liaisons ou des motifs structuraux identiques dans le verre et dans le cristal de même composition est due à une faible différence d'énergie entre ces deux matériaux. Les motifs structuraux sont des tétraèdres de SiO_4 pour des verres silicatés comme le verre sodocalcique. L'absence de périodicité et de symétrie dans le réseau distingue un cristal d'un verre. Le réseau vitreux induit un **arrangement atomique** aléatoire dans lequel se mélangent des structures ordonnées et désordonnées (Figure III.1).

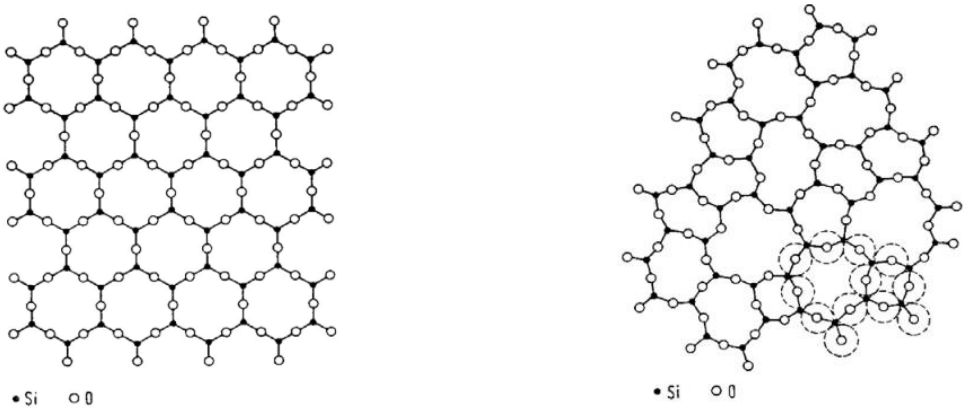


Figure III.1. Représentations de réseaux de SiO_2 ordonné (à gauche) et désordonné (à droite). L'espace occupé par les oxygènes est représenté en pointillé [Portal2001].

Puisque tous les atomes dans le verre sont structurellement inégaux, l'énergie requise pour détacher un atome du réseau va être différente pour chaque atome. En revanche, le caractère isotrope du verre est une conséquence naturelle de l'absence de symétrie dans le réseau car l'arrangement atomique va être statistiquement le même dans toutes les directions.

Il est possible grâce à des considérations simples d'établir quatre exigences qui doivent être satisfaites pour que le verre d'oxyde puisse se former avec une énergie comparable à celle de la forme cristalline [Zachariasen1932]:

1- Un atome d'oxygène doit être lié au maximum à deux cations ;
2- Le nombre d'atomes d'oxygène voisins des cations doit être faible ;
3- Les polyèdres formés par les atomes d'oxygène doivent avoir uniquement en commun leur sommets et non leurs arrêtes ou leurs faces.
4- Trois sommets de ces polyèdres formés par les atomes d'oxygène doivent être partagés avec les polyèdres voisins.

III.1.2. Procédé de fabrication du verre « float »

Les verres plats sont généralement fabriqués suivant un procédé appelé « float » et inventé en 1952 par Sir A. Pilkington. Ce procédé de fabrication en continu est décrit dans les références [LeCorre2014][SejalGlass]. Il consiste en :

1- **Approvisionnement en matériaux bruts :** les matériaux bruts constituant le verre (SiO_2, CaO, K_2O, Na2O, …) sont acheminés dans le four de fusion.
2- **Four de fusion :** le four de fusion est maintenu à 1600°C voire plus. Les matériaux vitreux y sont fondus complètement et homogénéisés.
3- **Four de raffinage :** les bulles à l'intérieur du verre en fusion sont évacuées car le verre liquide dégazé est obligatoire pour couler doucement et uniformément sur l'étain en fusion (étape suivante). La température est progressivement abaissée à un niveau adapté pour le formage (entre 1100°C et 1300°C).
4- **Bain d'étain :** ce bain d'étain en fusion va permettre de former de manière uniforme un verre plat (ou ruban) d'une épaisseur et d'une largeur spécifiques. La face du verre qui est en contact avec le bain d'étain est appelée « **face étain »** et est enrichie en étain due à la diffusion de ce dernier durant le procédé de refroidissement. À l'inverse, la face opposée, dite « **face air** » sera bien plus pauvre en étain car seul l'étain présent en suspension dans l'atmosphère du four pourra s'y diffuser.
5- **Recuit :** malgré un processus de fabrication aussi lent que possible, des contraintes résiduelles importantes sont présentes dans le ruban au fur et à mesure de son refroidissement et peuvent

engendrer une casse lors de la découpe. Pour relaxer ces contraintes, on réalise un traitement thermique dans une étenderie.

6- **Découpe :** cette dernière étape consiste à découper à l'aide de roue en diamant la plaque de verre selon les dimensions voulues pour l'expédition et la commercialisation.

On notera qu'une étape facultative de dépôt de revêtement peut être réalisée avant le recuit afin d'améliorer les propriétés optiques du verre.

III.1.3. Cas de l'étain dans le verre float

Comme vu précédemment, le procédé float induit la diffusion d'étain dans le verre lors de son refroidissement. Le profil de concentration en étain varie bien évidemment avec les conditions thermiques mais aussi avec le degré d'oxydation de l'étain (Sn^{2+} ou Sn^{4+}). Le profil de pénétration présente un pic à la moitié de la distance de pénétration. Cette caractéristique est due à une **diffusion de type « up-hill »** qui se caractérise par un profil de diffusion d'espèces vers les régions où elles sont majoritaires. Cette diffusion spécifique sera détaillée dans la section « III.2.5.2 Paramètres influençant le mécanisme de vieillissement ». La concentration en oxyde d'étain diminue avec la profondeur dans le verre car l'étain est issu de la diffusion d'un élément extérieur au verre [Schaeffer2012]. La concentration en oxyde d'étain atteint en moyenne 1 % molaire avec un gradient pouvant s'étendre jusqu'à 30 µm mais certains verres sodocalciques présentent des concentrations molaires dépassant 10 % jusqu'à 30 nm de profondeur [Portal2001]. La profondeur de pénétration de l'oxyde d'étain dépend de l'épaisseur du verre. Elle est de l'ordre de 8 à 10 µm pour un verre de 12 mm. L'**état d'oxydation** majoritaire est +II (Sn^{2+}) mais l'étain peut également se trouver sous la forme Sn^{4+} (état d'oxydation : +IV). Le rapport Sn^{2+}/Sn^{4+} passe d'un rapport 10 en surface à un rapport 2 à une profondeur de 10 µm. La température du bain et la durée du procédé de fabrication influencent ce rapport Sn^{2+}/Sn^{4+}. En effet, une augmentation de ces deux facteurs va favoriser l'apparition du Sn^{4+} [Williams1997]. Il a été montré que la dégradation surfacique du verre se traduisant par l'apparition de tâches ou de résidus (carbonates) est causée par l'oxydation d'une partie des Sn^{2+} en Sn^{4+} lorsque le verre est recuit lors de la trempe ou de sa mise en forme [Karim1995].

III.1.4. État de l'art sur le vieillissement du verre

Le verre comme tout matériau amorphe n'est pas dans un équilibre thermodynamique pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g). Par conséquent, il y a une relative mobilité moléculaire en-dessous de T_g et ce **vieillissement physique** modifie évidemment plusieurs propriétés du matériau [Struik1977]. Ce type de vieillissement a une faible influence pour des applications solaires et ne sera pas étudié dans ce travail. En outre, le verre utilisé en face avant d'un

panneau solaire photovoltaïque est exposé à différentes contraintes environnementales (exposition aux UV, chaleur, humidité, abrasion par la poussière, dépôt de particules atmosphérique, …) dépendantes de la localisation et des conditions météorologiques. Ce procédé, appelé **vieillissement chimique**, a été étudié notamment par Lind *et al.* sur des modules PV standard après 30 ans d'exposition à un environnement semi-aride [Lind1980]. On peut noter que la morphologie de surface, l'indice de réfraction, la composition chimique en surface ainsi que l'absorbance spectrale présentent des changements significatifs réduisant les performances du système.

Plusieurs types de verre peuvent être utilisés dans la fabrication d'un module PV mais le verre sodocalcique est largement préféré du fait de son faible coût et de sa forte disponibilité. En effet, la majorité du verre float est de type sodocalcique, parfois borosilicaté, et son procédé de fabrication, ou procédé « Pilkington » permet une production en coulée continue réduisant drastiquement le coût. Selon Pigeonneau et Muller [Pigeonneau2013], un verre faiblement ferreux doit être utilisé pour éviter une absorption optique trop importante dans le proche IR. Ils suggèrent que les cinétiques d'oxydation dans le verre dépendent fortement de la teneur en fer : plus la teneur en fer est faible, plus vite il y aura propagation du front d'oxydation et donc amélioration de la transmission optique. Shelby *et al.* ont étudié le vieillissement accéléré sur du verre float faiblement ferreux dans une chambre climatique avec 98 - 100 % d'humidité relative et une plage de température variant de 50 à 70°C durant un mois. Il a été démontré une augmentation de la rugosité de surface due à l'apparition de micro-fissures et à la formation d'hydroxyde de sodium [Shelby1980]. C'est un procédé d'interdiffusion des ions (Na, Mg, Sn) à partir du verre et des protons à partir de l'eau qui a permis la formation de cet hydroxyde de sodium. L'étude du vieillissement du verre sous des conditions de chaleur humide est cruciale pour comprendre les mécanismes de vieillissement naturel du verre utilisé dans les systèmes photovoltaïques. Un travail intéressant souligne l'impact du dépôt de particules atmosphériques dans un environnement urbain sur le mécanisme d'encrassement du verre qui provoque l'assombrissement de la surface exposée et qui représente l'un des mécanismes de vieillissement naturel pouvant avoir lieu sur les modules PV [Lombardo2004].

Pour comprendre le mécanisme de vieillissement naturel du verre, on peut se référer au procédé basique d'**hydratation**. Tout d'abord, un modèle d'échange d'ions a été proposé par Doremus dans lequel l'ion hydronium H_3O^+ réagit avec le réseau vitreux [Doremus1984]. La présence d'ions sodium liés à des sites NBOs est essentielle à la diffusion de l'eau. En effet, Smets et Lommen ont montré que l'eau moléculaire pénètre dans le réseau vitreux puis réagit avec les sites NBO [Smets1982]. Dans ce cas-là, les sites sodium/NBO sont convertis en groupes silanol SiOH, tels que :

$$\equiv \mathrm{SiO^-Na^+} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \equiv \mathrm{SiOH} + \mathrm{Na^+OH^-} \qquad \text{(III.2)}$$

Par la suite, les ions sodium vont migrer vers la surface grâce au phénomène de compensation de charge. Cette migration induit un phénomène de **lixiviation** dans le verre qui consiste en une migration des cations Na^+ du volume vers la surface puis hors du matériau. Ainsi, plus la concentration en sodium est élevée dans la silice, plus rapide sera la diffusion de l'eau moléculaire. L'ion sodium devient donc un modificateur de réseau tel que CaO et MgO, par exemple.

Les cinétiques d'hydratation de surface ont été étudiées, par exemple, par Stevenson *et al.* sur des verres sodocalciques à des températures faibles (< 150°C) [Stevenson2014]. Ils ont démontré que la quantité totale d'eau diffusée à la surface du verre suit une dépendance de la forme racine carrée du temps. De la même manière, Tomozawa et Davis se sont intéressés au coefficient de diffusion de l'eau dans le verre pour des températures inférieures à 1000°C. Ils ont montré que son coefficient de diffusion est dépendant, à la fois, de la relaxation de contrainte qui provoque sa diminution et de la relaxation structurale, responsable de l'augmentation de ce coefficient [Tomozawa1999]. Une précédente étude concernant des verres sodocalciques refondus avec différentes teneurs en eau a montré une augmentation des relaxations structurales accompagnée de la diminution de la viscosité et d'un abaissement de la température de transition vitreuse [Jewell1990].

De nombreux travaux ont été menés sur le comportement des fissures dans les verres silicates sous un environnement humide avec une contrainte thermique [Michalske1985][Holden1989] [Girard2011]. Les caractéristiques de l'atmosphère durant le traitement thermique sont des paramètres clés pour les modifications morphologiques des fissures. À une température donnée, une atmosphère humide va améliorer le phénomène de « **guérison » des fissures** comparée à une atmosphère sèche du fait de la substitution de l'oxygène pontant par un groupe hydroxyle ─OH durant l'hydratation progressive du verre. Cet effet diminue le nombre de liaisons dans le réseau vitreux, c'est-à-dire sa connectivité, et donc la viscosité du verre.

III.2. Étude du vieillissement accéléré sous Chaleur Humide (CH)

Cette partie de chapitre s'intéresse à l'impact du test de chaleur humide (CH) sur les propriétés physico-chimiques du verre sodocalcique. Cette étude va permettre de déterminer le mécanisme de vieillissement correspondant et de caractériser l'évolution de la transmittance qui est la propriété optique fonctionnelle du verre pour de telles applications.

III.2.1. Évolution des propriétés optiques

La Figure III.2 présente les spectres de transmittance du verre avant et après 1000 heures sous chaleur humide (CH). Deux échantillons identiques (ou échantillon double) ont été utilisés pour chaque durée d'exposition sous CH. Les courbes de transmittance comme de réflectance sont obtenues en moyennant quatre mesures pour chacun des doubles échantillons.

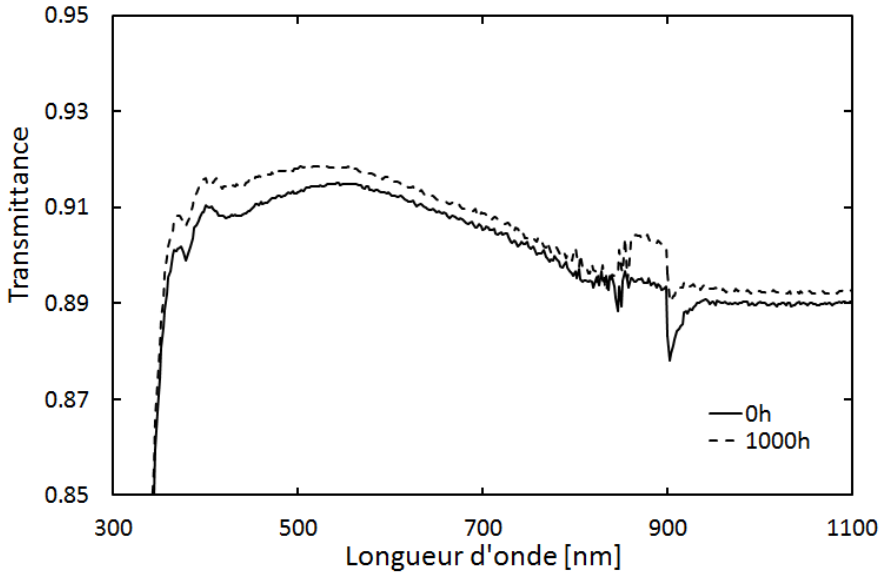


Figure III.2. Transmittance du verre sodocalcique avant et après 1000 heures sous chaleur humide (CH).

Les changements soudains à 860 nm sont des artefacts dus à l'équipement de mesure et ils ne doivent donc pas être considérés comme des changements optiques réels. Le verre à l'état initial se caractérise par une transmittance nulle pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm et de l'ordre de 90 % sur la plage visible et proche infrarouge. Après 1000 heures sous CH, on observe une augmentation significative de la transmittance sur l'ensemble de la plage de longueur d'onde

[300 – 1100] nm. Ce résultat est intéressant pour la conversion photovoltaïque des cellules au silicium cristallin dont la plage de photo-conversion est typiquement de [400 – 1100] nm. Cependant, un tel résultat peut engendrer des problèmes de détérioration dans la plage UV : l'augmentation de transmittance sur cette plage de longueur d'onde peut accélérer la dégradation du polymère sous-jacent (encapsulant) et de la cellule PV réduisant à long terme le rendement et la durabilité du module.

La réflectance de ce type de verre sans traitement de surface est relativement faible dans la plage visible (≈ 10 %), c'est pour cela que ce verre a été sélectionné (Figure III.3). Le pic à 850 – 900 nm n'est pas représentatif de la réflectance réelle et est imputé à un artefact dû à l'équipement (changement de détecteur optique). Concernant son évolution en fonction de l'exposition à la CH, le comportement de la réflectance est opposé à celui de la transmittance. La réflectance diminue dans une proportion similaire à l'augmentation de la transmittance constatée ci-dessus. De fait, nous pouvons en conclure que l'absorption du verre reste inchangée après vieillissement accéléré sous CH.

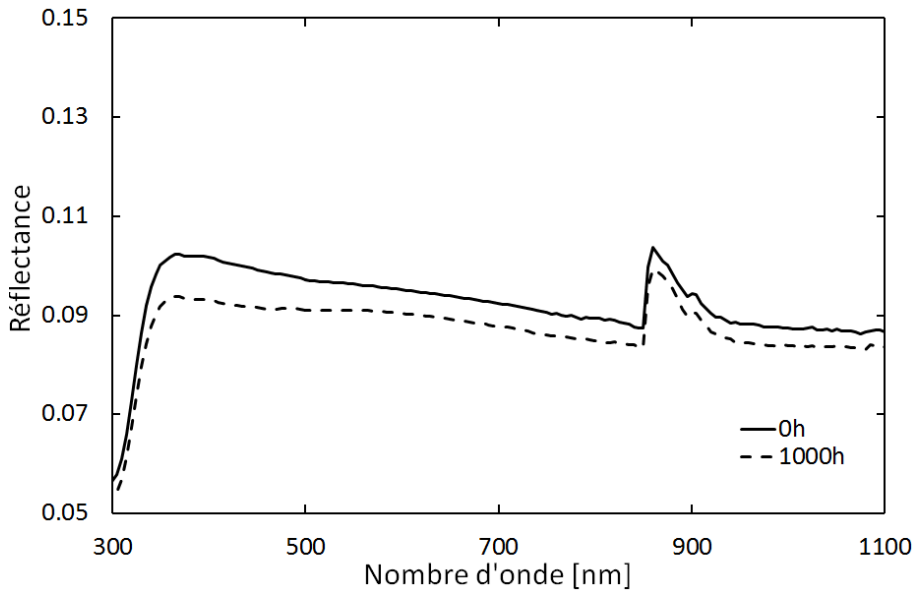


Figure III.3. Réflectance du verre sodocalcique avant et après 1000 heures sous CH.

Une analyse détaillée des mesures de transmittance a été effectuée en fonction de la plage de longueur d'onde pour différentes durée d'exposition sous CH. L'écart normalisé de transmittance intégrée à celle de l'échantillon initial a été calculée après différentes durée d'expositions sous CH pour deux plages de longueurs d'onde : UV [290 – 400] nm et visible [400 – 800] nm. Dans notre cas, la plage UV ne débute qu'à partir de 290 nm car la transmittance du verre est nulle pour des longueurs d'onde inférieures.

La transmittance est quantifiée en termes de moyenne, d'écart type noté SD, et d'écart type relatif, noté RSD. Ces paramètres ont été calculés à partir de 14 mesures sur l'ensemble des échantillons non vieillis sur les deux plages d'intégration : [290 – 400] nm et [400 – 800] nm. Le Tableau III.1 montre une valeur moyenne de la transmittance intégrée dans les UV de 0,6610. Dans le domaine du visible, la transmittance intégrée moyenne est de 0,9086. Les RSD sont respectivement de 0,062 % et 0,054 % pour les plages [290 – 400] nm et [400 – 800] nm.

Tableau III.1. Moyenne, écart type (SD) et écart type relatif (RSD) des mesures de transmittance intégrée des échantillons non vieillis selon la plage de longueur d'onde.

Plage de longueur d'onde	Moyenne	SD	RSD [%]
[290 – 400] nm	0,6610	0,00041	0,062
[400 – 800] nm	0,9086	0,00049	0,054

La Tableau III.2 présente l'impact du vieillissement sous CH sur la transmittance intégrée pour les deux plages de longueur d'onde. L'erreur absolue ΔF(X,Y) de chaque échantillon est déterminée suivant la relation III.3 qui utilise les SD déterminés dans le Tableau III.1.

$$\Delta F(X,Y) = \frac{F(X,Y)}{X} \times \left[\frac{2SD}{F(X,Y)} + SD \right] \quad \text{avec} \quad F(X,Y) = \frac{Y - X}{X} \qquad \text{(III.3)}$$

Où X est la transmittance intégrée des échantillons non vieillis et Y la transmittance intégrée pour les échantillons vieillis sous CH.

Tableau III.2. Moyenne, écart normalisé de transmittance intégrée (F(X,Y)) et erreur absolue correspondante (ΔF(X,Y)) selon la durée d'exposition sous CH et la plage de longueur d'onde.

Durée d'exposition sous CH [h]	Plage de longueur d'onde : [290 – 400]			Plage de longueur d'onde : [400 – 800]		
	Moyenne	F(X,Y)	ΔF(X,Y)	Moyenne	F(X,Y)	ΔF(X,Y)
0	**0,6628**	-	-	**0,9090**	-	-
50	**0,6652**	0,0037	0,0018	**0,9103**	0,0014	0,0012
100	**0,6653**	0,0038	0,0018	**0,9104**	0,0016	0,0012
150	**0,6643**	0,0023	0,0017	**0,9109**	0,0021	0,0012
200	**0,6654**	0,0040	0,0018	**0,9111**	0,0023	0,0012
250	**0,6638**	0,0015	0,0016	**0,9123**	0,0036	0,0013
300	**0,6676**	0,0073	0,0020	**0,9118**	0,0031	0,0013
350	**0,6680**	0,0078	0,0021	**0,9125**	0,0039	0,0013
400	**0,6683**	0,0084	0,0021	**0,9128**	0,0042	0,0013
450	**0,6698**	0,0107	0,0023	**0,9134**	0,0049	0,0014
500	**0,6699**	0,0108	0,0023	**0,9135**	0,0050	0,0014
700	**0,6708**	0,0121	0,0024	**0,9130**	0,0044	0,0013
900	**0,6745**	0,0176	0,0028	**0,9127**	0,0041	0,0013
1000	**0,6756**	0,0194	0,0029	**0,9125**	0,0039	0,0013

La Figure III.4 résume les données du Tableau III.2 ci-dessus pour faciliter la lecture et mieux constater l'évolution de la transmittance intégrée en fonction du temps d'exposition sous CH. Les barres d'erreur ont été obtenues à partir des erreurs absolues affichées dans le Tableau III.2.

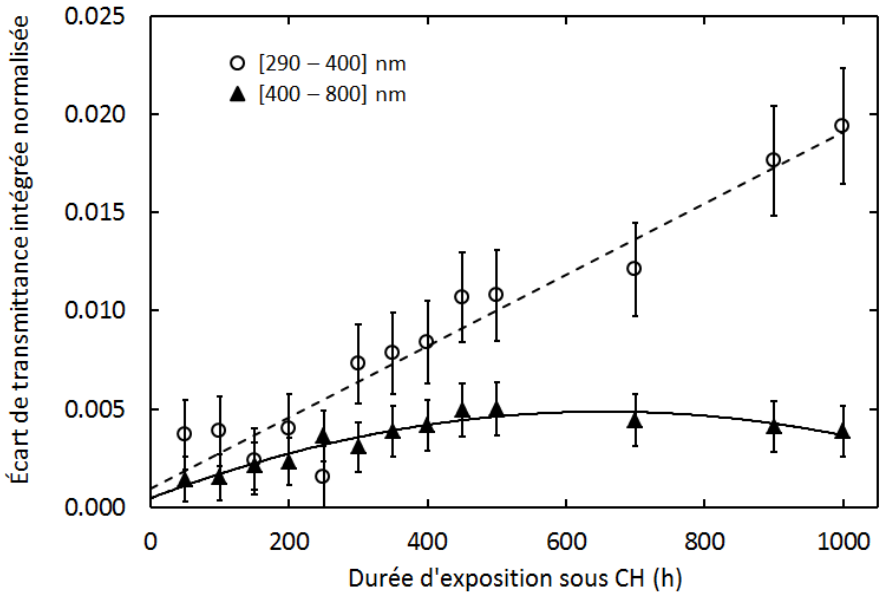


Figure III.4. Écart normalisé de transmittance intégrée sur [290 – 400] nm (●) et [400 – 800] nm (▲) en fonction du temps d'exposition sous CH. Les barres d'erreur représentent l'écart type (SD).

Il en ressort que le gain en transmittance est plus important dans la plage UV [290 – 400] nm que dans la plage visible [400 – 800] nm. L'écart de transmittance intégrée calculé sur la plage UV augmente linéairement avec la durée d'exposition pour atteindre 0,019 après 1000 heures. Nous pouvons donc en conclure que l'encapsulant polymère situé sous le verre en face avant va être soumis à plus de radiations UV au fil des années accélérant ainsi sa dégradation. Cette hypothèse sera étudiée plus en détail dans le chapitre V : Vieillissement accéléré d'un mini-module au silicium cristallin. L'évolution de l'écart de transmittance intégrée semble être plus complexe dans la plage visible [400 – 800] nm. L'écart augmente de seulement 0,005 après 500 heures de CH puis il y a une stabilisation voir une légère baisse jusqu'à 1000 heures. Ceci démontre la bonne résistance du verre aux dégradations thermiques et chimiques induites par le vieillissement sous CH.

III.2.2. Évolution de l'émissivité apparente

Comme vu dans le Chapitre II, l'émissivité apparente est une propriété de surface et reflète donc l'état de surface de l'échantillon. Elle présente, en outre, l'avantage d'être quantifiable sans contact en utilisant un système de caméra infrarouge commerciale. Le mesurage de l'émissivité apparente pourrait constituer une alternative aux mesures de transmittance plus délicates à mettre en œuvre.

Les mesures d'émissivité apparente dans la plage [8 – 13] µm sont réalisées sur les échantillons doubles caractérisés par leur durée d'exposition sous CH. Des mesures d'émissivité apparente sont présentées sur la Figure III.5 en fonction de la température d'émission variant dans la plage [50 – 110] °C.

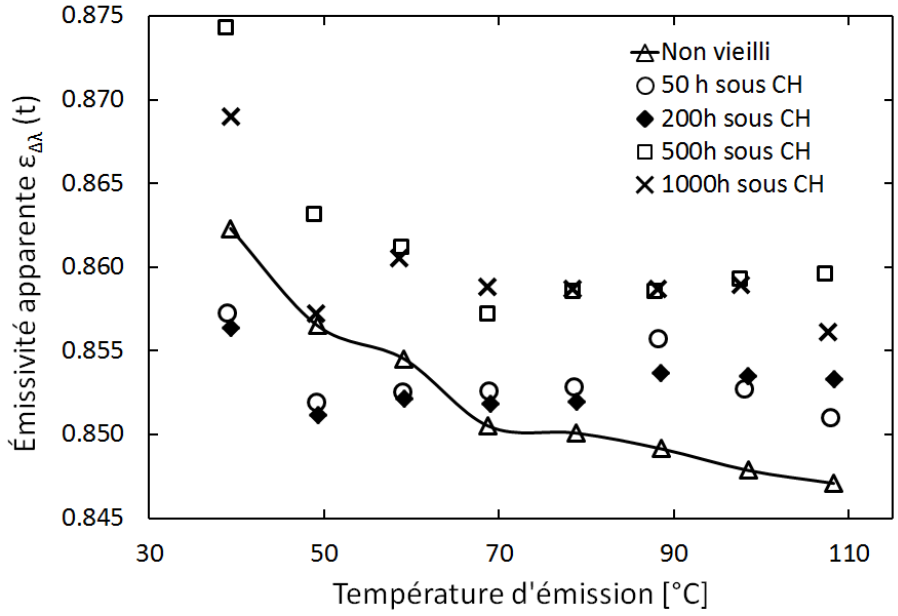


Figure III.5. Émissivité apparente LWIR $\varepsilon_{\Delta\lambda}$ du verre en fonction de la température d'émission pour différentes durée d'exposition sous CH.

Pour des échantillons non vieillis (ligne continue), l'émissivité apparente baisse doucement avec l'augmentation de la température d'émission : de 0,855 à 58°C à 0,847 à 108°C. L'émissivité apparente d'un échantillon légèrement vieilli sous CH (moins de 200 heures) reste à peu près constante quelle que soit la température d'émission. Les valeurs d'émissivité apparente sont plus élevées que celles obtenues sur les échantillons non vieillis. Lorsque l'échantillon est exposé à une CH prolongée (supérieure à 500 heures), l'émissivité apparente reste stable à 0,859 – 0,860. La discrimination de l'émissivité apparente entre chaque échantillon ne semble possible que pour des

températures d'émission dépassant 60°C. En dessous de ce seuil, les variations d'émissivité apparente sont trop importantes pour rendre l'analyse précise.

Les écarts d'émissivité apparente $\delta\varepsilon_{\Delta\lambda}(t)$ comparés aux valeurs initiales sont présentés en Figure III.6 selon le temps d'exposition sous CH et pour des températures d'émission de 68°C et 98°C. La température de 68°C a été choisie pour sa proximité avec la température nominale de fonctionnement (NOCT) des cellules PV pour une technologie standard en conditions réelles d'utilisation. La NOCT est définit comme la température de la cellule lorsque le flux incident est de 800 W/m², la température ambiante de 20°C, l'angle d'incidence du soleil de 45° et la vitesse du vent de 1m/s. La température de 98°C a été sélectionnée pour amplifier les variations d'émissivité apparente et vérifier le comportement de cette propriété physique en fonction de la durée d'exposition sous CH et donc du vieillissement du verre. Les barres d'erreur représentent l'écart type (SD) des émissivités apparentes déterminées à partir de six mesures successives pour chaque échantillon. Premièrement, l'écart d'émissivité apparente augmente avec la durée d'exposition sous CH jusqu'à 500 heures quelle que soit la température d'émission. Pour chacune des deux températures d'émission, l'écart atteint un palier et aucune augmentation n'est constatée jusqu'à la fin du test de vieillissement : 0,007 et 0,010 pour des températures respectives de 68°C et 98°C. Par conséquent, la cinétique de vieillissement du verre est déterminé par une augmentation suivit d'une stabilisation de l'écart d'émissivité apparente.

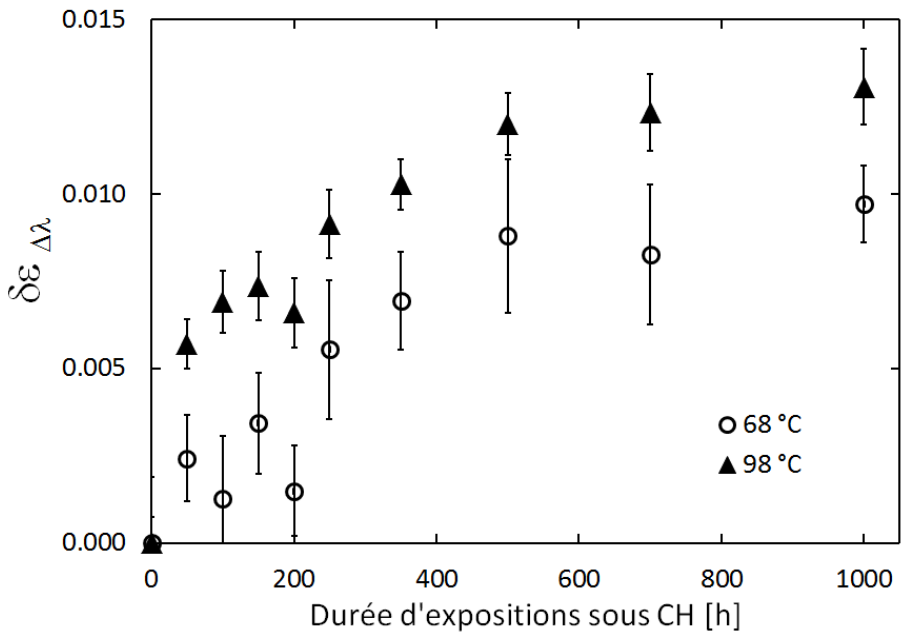


Figure III.6. Écart normalisé de l'émissivité apparente pour des températures d'émission de 68°C et 98°C en fonction du temps d'exposition sous CH. Les barres d'erreur représentent l'écart type (SD).

III.2.3. Corrélation émissivité apparente – transmittance

Le but de cette sous-partie est d'expérimenter une nouvelle méthode précise et non destructive pour évaluer la durabilité des systèmes basés sur la transmittance d'un verre et utilisés dans un environnement extérieur. La pertinence de cette méthode consiste en la détermination indirecte des propriétés optiques du verre (transmittance) par la mesure de l'émissivité apparente pour, ensuite, quantifier les dégradations au cours du temps sans stopper la production d'énergie du système ou collecter des échantillons.

Nous avons vu précédemment que les comportements de la transmittance intégrée dans le visible (Figure III.4) et de l'émissivité apparente (Figure III.6) présentent des tendances similaires sous CH. Tous deux présentent un écart linéairement croissant durant les premières 500 heures sous CH avant stabilisation. D'après ces résultats, une corrélation a été établit entre la transmittance intégrée dans la plage [400 – 800] nm et l'émissivité apparente dans la plage [8 – 12] µm pour quatre températures d'émission (Figure III.7). L'ensemble des mesures d'émissivité apparente pour chaque température d'émission permet de vérifier la tendance générale en fonction de la transmittance intégrée correspondante dans la plage visible. Toutes les mesures sont dans une précision acceptable par rapport aux tendances générales avec une amélioration notable pour les hautes températures d'émission.

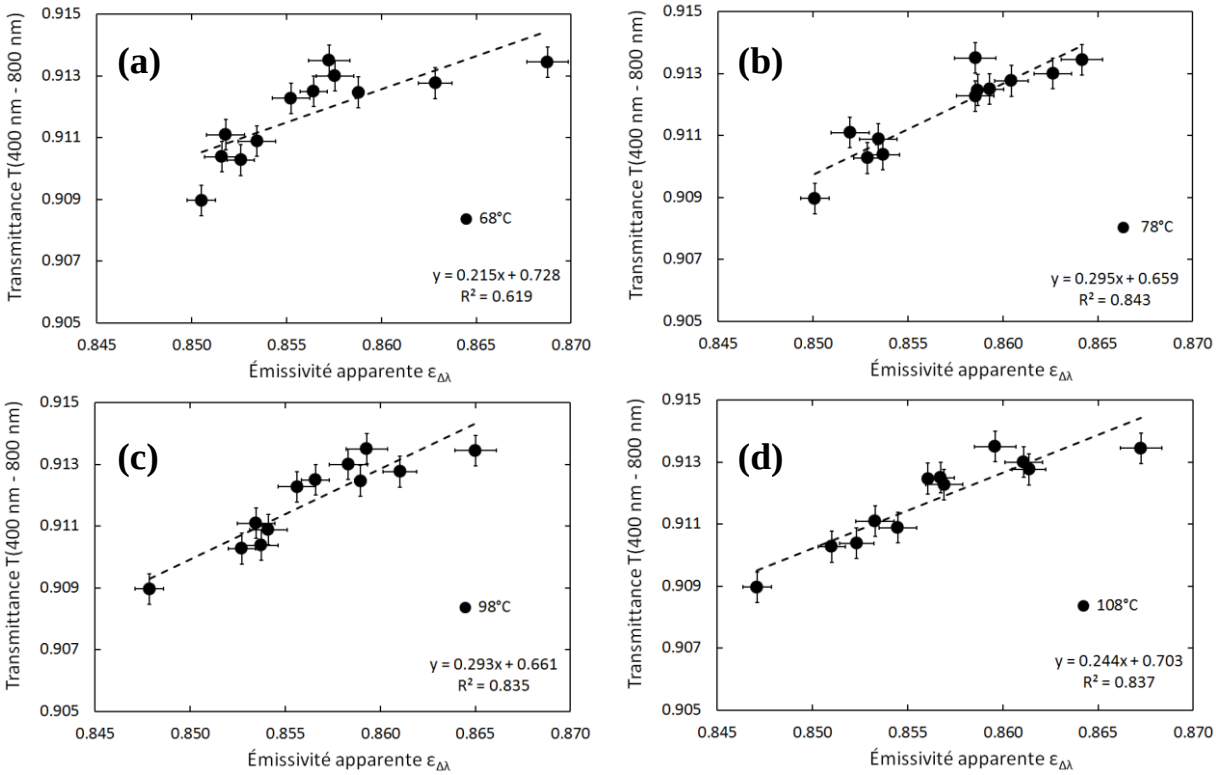


Figure III.7. Transmittance intégrée sur [400 – 800] nm en fonction de l'émissivité apparente pour différentes températures d'émission. Les barres d'erreur représentent l'écart type (SD).

La Figure III.8a décrit la transmittance intégrée sur la plage [400 – 800] nm en fonction de l'émissivité apparente pour, seulement, la température d'émission de 98°C. Cette température a été choisie pour sa bonne représentativité comparée à la tendance générale soulignée dans la Figure III.7. Les barres d'erreur sont obtenues à partir des écarts types correspondant à la fois aux mesures d'émissivité apparente et de transmittance intégrée.

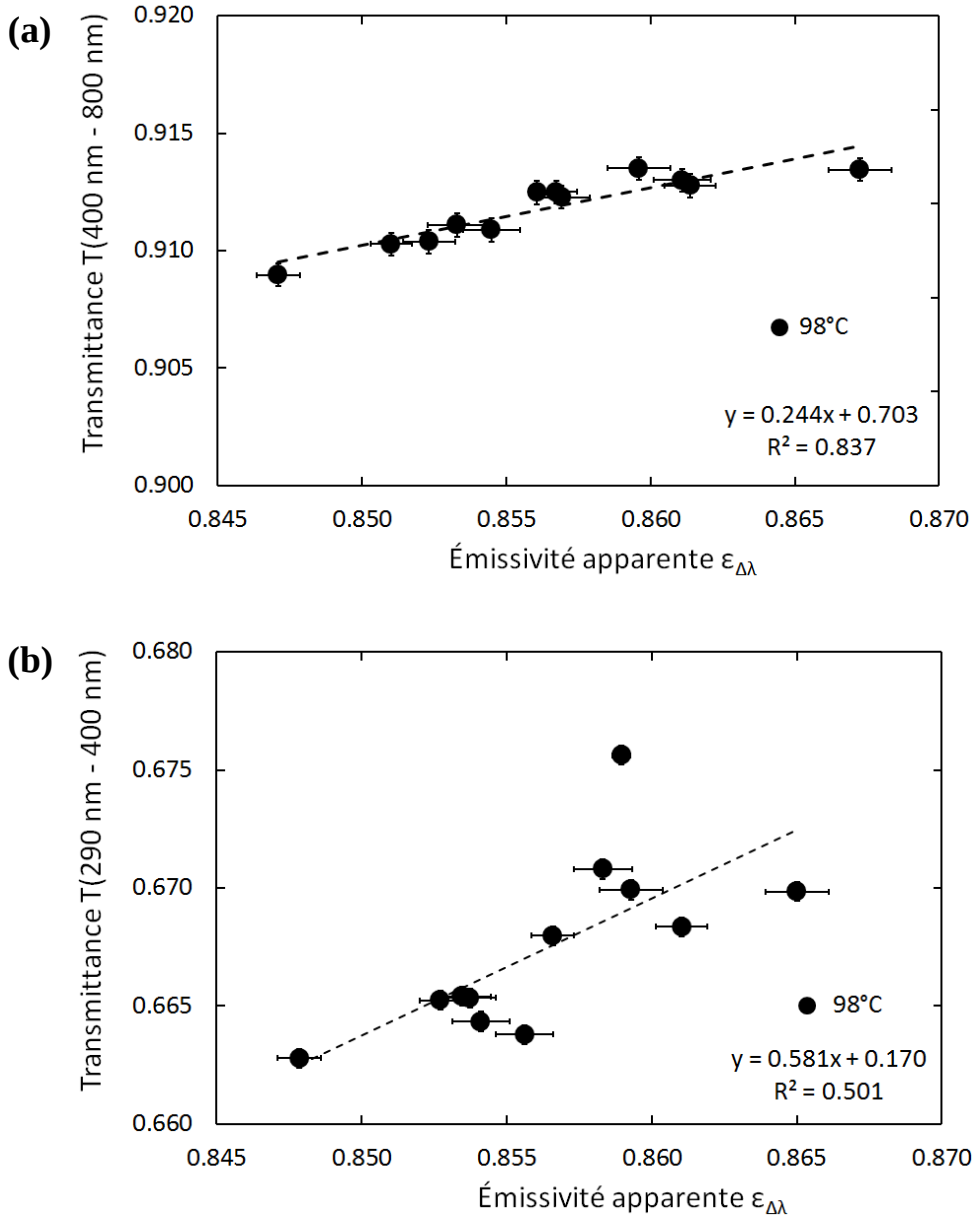


Figure III.8. Transmittance intégrée $T_{\Delta\lambda}$ sur : (a) la plage [400 – 800] nm et (b) la plage [290 – 400] nm en fonction de l'émissivité apparente LWIR pour une température démission de 98°C. Les barres d'erreur représentent l'écart type (SD).

L'émissivité apparente a une meilleure sensibilité que la transmittance intégrée dans la plage [400 – 800] nm pour ce qui est du vieillissement sous CH du verre sodocalcique. Le coefficient de sensibilité de l'émissivité apparente, K(ε), est défini comme la dérivée partielle de la transmittance intégrée, δT, sur la dérivée partielle de l'émissivité apparente, δε, tel que :

$$K(\varepsilon) = \frac{\delta T}{\delta \varepsilon} \tag{III.4}$$

Le coefficient de sensibilité de l'émissivité apparente, K(ε), a été calculé pour chaque température d'émission et est compris dans la plage [3,39 – 4,65] avec une valeur moyenne de 3,83. Ainsi, dans ce cas d'étude, l'émissivité apparente augmente plus rapidement, d'un facteur 3, que la transmittance intégrée $T_{\Delta\lambda}$. Ce résultat confirme l'intérêt de développer une approche originale sur le terrain pour l'évaluation du vieillissement des systèmes avec un verre en face avant (panneau solaire thermique ou PV) pour quantifier son émissivité apparente. La Figure III.9b représente la transmittance intégrée dans la plage [290 – 400] nm en fonction de l'émissivité apparente pour une température d'émission de 98°C. Bien que les changements en transmittance soient plus accentués sur cette plage [290 – 400] nm, une avec l'émissivité apparente est plus difficile à dessiner que pour la plage de transmittance [400 – 800] nm.

III.2.4. Étude des modifications chimiques en surface

Cette section regroupe les analyses effectuées dans le but de relier les modifications optiques précédemment constatées avec des modifications physico-chimiques de surface et en volume du verre. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'identifier la concentration et les liaisons des espèces présentent dans le verre. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un détecteur à rayons X (EDX) fournit une analyse de la composition chimique sur un volume de l'ordre du μm^3 alors que la spectrométrie photoélectronique par rayon X (XPS) analyse le verre à l'extrême surface (profondeur d'analyse inférieure à 10 nm). Pour des informations plus précises concernant les différentes techniques de caractérisation, il faut se référer au Chapitre II intitulé « Méthodes expérimentales ».

III.2.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

En étudiant les spectres de réflectance IR (Figure III.9), la structure aléatoire des échantillons de verre induit un léger décalage en nombre d'onde des bandes IR par rapport à des matériaux

cristallins de même composition. Cependant, on peut constater des changements structuraux durant l'hydratation des trois échantillons de verre pour différentes durées d'exposition à la CH. Les spectres IR sont obtenus en moyennant 32 analyses. L'incertitude de type A des mesures FTIR ne permet pas une analyse quantitative du fait de la faible absorbance de verre. Avec une épaisseur de 2 mm, l'échantillon de verre ne peut être mesuré en mode « Transmission », c'est pourquoi le mode « Réflexion totale atténuée » a été utilisé pour cette étude. De plus, l'utilisation d'une pointe ATR en diamant provoque une absorption dans la région [2300 – 2000] cm^{-1} rendant l'analyse impossible dans cette région [Amma2015].

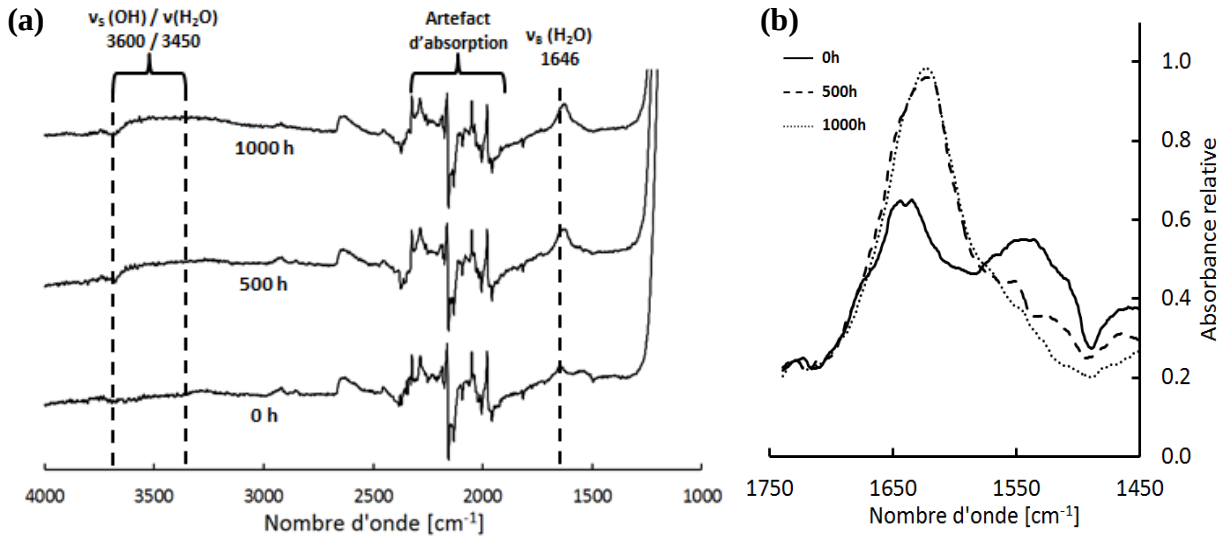


Figure III.9. (a) Spectres de réflectance IR de trois échantillons de verre en fonction de la durée d'exposition sous CH. (b) Dépendance à la CH du pic d'absorption de l'eau à 1646 cm^{-1}.

La Figure III.9a présente les spectres de réflectance IR globaux pour un échantillon non vieilli, après 500 heures et 1000 heures d'expositions sous CH sur la plage de nombre d'onde [4000 – 1000] nm. La large absorption du silanol OH à 3600 cm^{-1} est due à la spécificité du groupe hydroxyle O–H qui peut être libre ou lié à l'hydrogène [Carteret1999]. Le nombre d'onde de la vibration de déformation pour un hydroxyle libre dépend fortement de son environnement (les atomes voisins). Lorsque l'hydroxyle est employé comme donneur dans une liaison hydrogène, sa distance O–H augmente et le nombre d'onde de sa vibration diminue. Ainsi, les absorptions IR ont lieu à différentes fréquences pour chacune de ses liaisons. Le pic à 3600 cm^{-1} constitue donc une moyenne des toutes ces petites différences d'absorption. De plus, les vibrations de l'eau moléculaire se produisent aussi à 3450 cm^{-1} pour des contraintes symétriques de l'eau moléculaire libre ou liée à l'hydrogène dans le verre ajoutant une variété de fréquences de vibrations dans cette large bande d'absorption. Dans la littérature, la vibration de déformation de l'eau moléculaire, $\nu_B(H_2O)$, a lieu à 1611 cm^{-1} mais elle peut

être modifiée par la contrainte de liaisons hydrogène [Davis1995][Uchino1989]. La Figure III.9b détaille les changements dans la bande d'absorption 1646 cm^{-1} après 500 heures et 1000 heures sous CH. La bande d'absorption à 1646 cm^{-1} qui est supposée correspondre à l'eau moléculaire ($\nu_B(H_2O)$) présente une augmentation de la hauteur du pic après 500 heures et 1000 heures dans les mêmes proportions, indiquant un effet de saturation aux temps courts. Ce pic semble se décaler vers les faibles nombres d'onde, de 1646 cm^{-1} à 1629 cm^{-1} ; ce qui peut être expliqué par un affaiblissement du nombre de liaisons hydrogène dans le réseau vitreux.

III.2.4.2. Analyse MEB-EDX

Les analyses chimiques de la composition en surface du verre (approximativement 1 µm de profondeur) ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse dispersive en énergie (EDX) pour comparer avec les résultats obtenus par analyse XPS. À cause du caractère électriquement isolant du verre, la neutralisation de charge a été réalisée par pulvérisation de platine. La composition chimique a été calculée en moyennant 30 mesures sur chaque échantillon de verre et est présentée dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Variation de la concentration relative (% at.) des composants en fonction du temps d'exposition sous CH.

Face du verre float	Exposition sous CH	Al			Ca			Mg			
		Moy. [%]	SD	RSD [%]	Moy. [%]	SD	RSD [%]	Moy. [%]	SD	RSD [%]	
Face étain	Non vieilli	0,6	0,13	23,1	9,1	0,23	2,5	3,4	0,16	4,7	
	500h	0,6	0,13	21,2	9,0	0,23	2,6	3,5	0,17	4,9	
	1000h	0,7	0,14	22,0	9,0	0,23	2,5	3,6	0,16	4,6	
Face air	Non vieilli	0,7	0,09	13,0	9,0	0,21	2,3	3,5	0,15	4,2	
	500h	0,7	0,15	21,7	8,9	0,21	2,4	3,6	0,18	5,0	
	1000h	0,6	0,10	16,8	9,2	0,20	2,2	3,7	0,21	5,8	
Face du verre float	Exposition sous CH	Na			Si			Sn			K, Fe
		Moy. [%]	SD	RSD [%]	Moy. [%]	SD	RSD [%]	Moy. [%]	SD	RSD [%]	Moy. [%]
Face étain	Non vieilli	11,4	0,20	1,8	73,3	0,42	0,6	1,9	0,38	19,8	0,3
	500h	10,5	0,22	2,1	74,3	0,34	0,5	1,8	0,26	14,4	0,3
	1000h	9,9	0,28	2,8	74,7	0,48	0,6	1,9	0,25	13,2	0,3
Face air	Non vieilli	11,9	0,22	1,9	74,4	0,29	0,4	0,2	0,16	73,2	0,3
	500h	10,6	0,24	2,3	75,8	0,30	0,4	0,2	0,18	78,8	0,3
	1000h	9,2	0,28	3,0	76,8	0,43	0,6	0,2	0,19	98,4	0,3

Deux types de résultats sont présentés dans le Tableau III.3 selon la concentration de l'élément Sn dans la composition de la proche surface du verre pour trois échantillons : non vieilli, après 500 heures et après 1000 heures sous CH. L'origine de l'oxyde d'étain est due à sa diffusion durant le procédé de fabrication du verre float utilisant un bain d'étain en fusion. Ce phénomène explique la différence de concentration en étain sur les deux faces d'un même échantillon de verre. Sur la face étain, les mesures MEB-EDX révèlent un phénomène de lixiviation (ou migration du volume vers la surface) du sodium, Na, durant l'hydratation du verre. La concentration en sodium chute de 11,4 % at. à 9,9 % at. après 1000 heures. Une baisse proportionnellement plus prononcée de la concentration en sodium a été constatée suites aux 500 premières heures d'exposition. La cinétique de lixiviation du

sodium sur la face étain n'apparait pas être linéaire car elle suit les cinétiques standards de diffusion dépendantes de la racine carré du temps d'exposition (Figure III.10). On notera également qu'il n'y a pas de lixiviation pour les autres éléments chimiques tels que les modificateurs de réseau (Ca, Mg) ou les intermédiaires (Al). Cette différence de migration ionique peut s'expliquer par des plus faibles cinétiques de migration dans le réseau vitreux pour ces derniers. Cette hypothèse sera discutée plus en détail dans la partie suivante intitulée « III.2.5. Mécanisme de dégradation du verre sous CH ». Le mécanisme est similaire pour la face air mais dans des proportions plus importantes. La concentration en sodium diminue de 11,9 % at. à 9,2 % at. après 1000 heures et, là aussi, aucun changement significatif n'est observé pour les autres éléments chimiques.

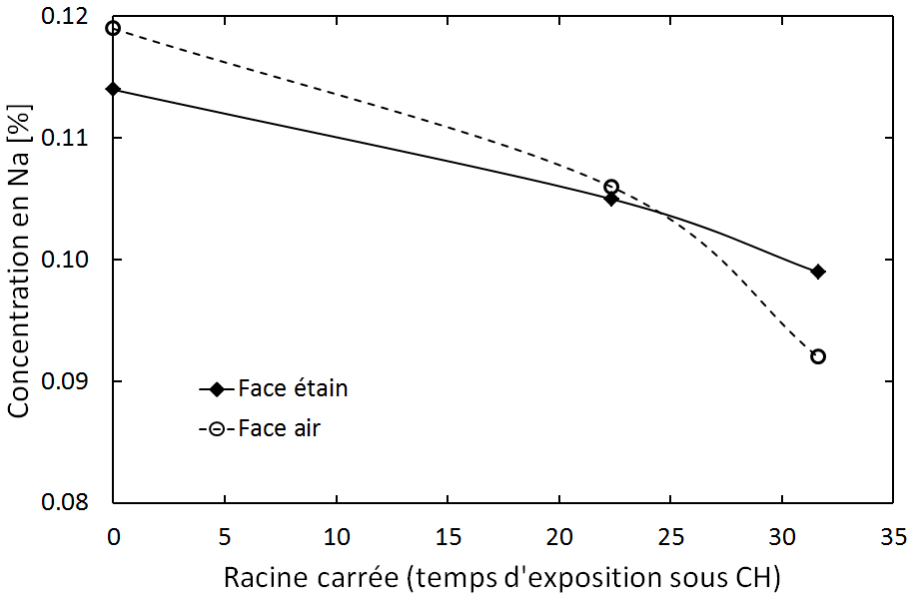


Figure III.10. Evolution de la concentration en sodium Na en fonction de la racine carrée du temps d'exposition sous CH pour la face étain et la face air.

III.2.4.3. Spectrométrie photoélectronique par rayon X (XPS)

Les mesures XPS ont été réalisées sur un échantillon non vieilli et un échantillon exposé 1000 heures sou CH pour renseigner sur les changements dans la composition chimique à l'extrême surface (moins de 10 nm de profondeur). La Figure III.11 présente deux spectres XPS globaux appelés « survey » et utilisés pour vérifier l'uniformité de l'échantillon. Les mesures ont été faites sur les faces étain des échantillons de verre. Les concentrations atomiques des principaux éléments chimiques ont été extraites des spectres détaillés et utilisés pour calculer les ratios d'intensité en prenant comme référence l'élément Si.

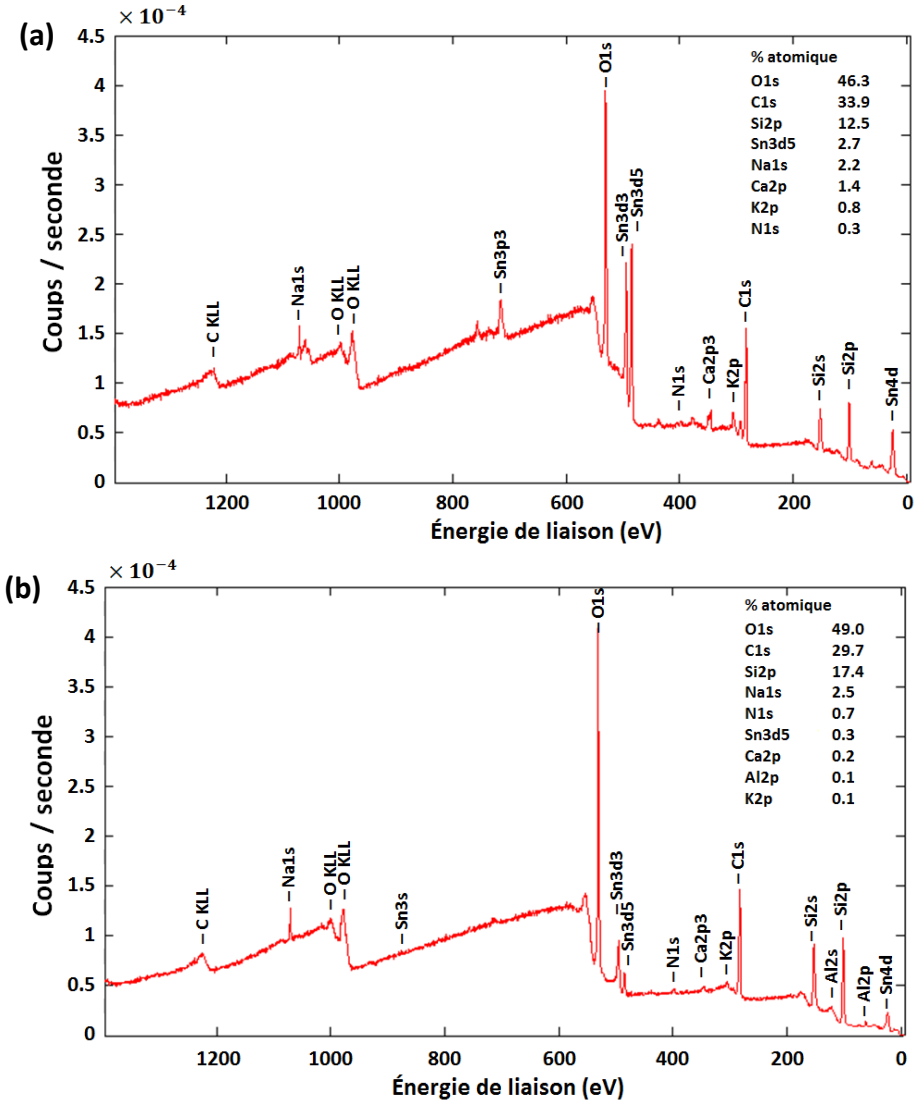


Figure III.11. Spectres XPS pour : (a) un échantillon de verre non vieilli et (b) après 1000 heures sous CH pour des énergies de liaison comprises entre 0 et 1400 eV (C1s: E_b = 284,8 eV).

Le Tableau III.4 présente la variation des ratios d'intensité de différents éléments chimiques en fonction de l'élément Si; une méthode appropriée et couramment employée pour comparer les changements en concentrations des oxydes vitreux indépendamment des variations en Si [Escard1975]. Il a été donc fait l'hypothèse que la concentration en Si reste constante après exposition à la CH du fait de sa bien plus grande concentration dans le verre que pour les autres composants comme Na, Ca ou Mg. L'erreur absolue notée ΔF(X,Y) a été déterminé à partir des écarts types (SD) calculé à partir de 4 mesures, selon la relation suivante :

$$\Delta F(X, Si) = F(X, Si) \times \left[\frac{SD_X}{X} + \frac{SD_{Si}}{Si}\right] \quad \text{avec} \quad F(X, Si) = \frac{X}{Si} \tag{III.5}$$

Avec X la valeur moyenne de l'élément considéré et Si la valeur moyenne de l'élément Si.

Tableau III.4. Variation des ratios d'intensité en fonction de l'exposition sous CH par XPS.

Ratio d'intensité	Non vieilli	1000 h sous CH	Variation relative [%]
I Al2p / I Si2p	-	0,015 ± 0,009	-
I Ca2p3 / I Si2p	0,075 ± 0,027	0,015 ± 0,006	81
I K2p / I Si2p	0,101 ± 0,078	0,019 ± 0,020	81
I Na1s / I Si2p	0,201 ± 0,075	0,180 ± 0,076	11
I Sn3d5 / I Si2p	0,220 ± 0,111	0,019 ± 0,006	91

On constate tout d'abord que la composition d'extrême surface déterminée par XPS est différente de celle en volume mesurée par MEB-EDX. L'élément Mg est absent de l'analyse XPS et l'élément K est dans une proportion plus importante que lors de l'analyse MEB-EDX. Ces différences peuvent être dues à un gradient de la composition chimique du verre fortement dépendant de la profondeur d'analyse [Portal2001]. La forte présence de potassium, K, pourrait être expliquée par une contamination ou pollution externe accidentelle, avec probablement du KCl, comme observée localement par MEB-EDX (Figure III.12). Le magnésium, Mg, n'est pas détecté alors que c'est le troisième composant dans la composition du verre selon l'analyse en volume. On peut supposer que son absence est due à sa forte solubilité dans le verre durant le procédé de refroidissement « float » ou de recuit.

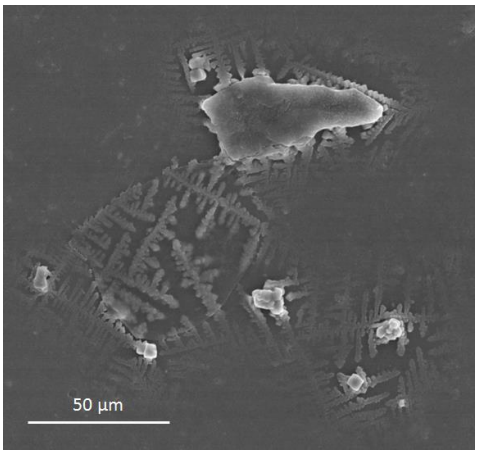


Figure III.12. Cristallisation du verre due à la présence de traces de K et Cl sur la face air d'un échantillon de verre sodocalcique non vieilli.

Après vieillissement sous CH, il n'y a pas de diminution de la concentration de surface en Na. La baisse de 10 % de la valeur initiale est dans l'incertitude de mesure. Ce résultat, en contradiction avec l'analyse en volume, s'explique de par la nature du phénomène de lixiviation : réaction du réseau vitreux avec H_2O puis migration du Na. En effet, sous l'action de la chaleur humide, le sodium situé en volume va progressivement migrer vers la surface engendrant un appauvrissement du sodium à cette profondeur. À l'extrême surface, cet appauvrissement est parallèlement compensé par la

migration du sodium issue du volume et donc la concentration du sodium à l'extrême surface reste relativement stable [Escard1975].

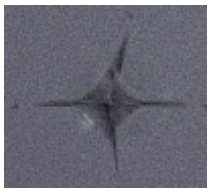
Concernant les ratios I Ca2p3 / I Si2p et I K2p / I Si2p, ils ont diminués dans des proportions identiques, de l'ordre de 80 %. Quant au ratio I Sn3d5 / I Si2p, il chute par rapport au ratio initial et présente une baisse relative de 90 %. Les changements de concentration de surface pour ces trois éléments (K, Ca et Sn) correspondent au procédé de lixiviation qui a été rendu possible grâce à l'action combiné de la chaleur et de l'humidité lors du vieillissement sous CH. Les cinétiques de migrations varient grandement d'un élément chimique à un autre car les oxydes ont une réactivité chimique variable avec l'eau moléculaire. Cette observation sera discutée dans la partie suivante intitulée « III.2.5. Mécanisme de dégradation du verre sous CH ».

D'autre part, la proportion du pic Al2p pour l'échantillon vieilli est dans la plage d'incertitude expérimentale et sa variation est probablement un artefact. L'analyse MEB-EDX ayant indiquée que des traces d'Al sont initialement présentes dans la composition de l'échantillon non vieilli, on peut émettre l'hypothèse que cette trop faible quantité n'a pas été détectée lors de la mesure XPS sur l'échantillon non vieilli.

III.2.4.4. Morphologie de surface et « guérison » des fissures

Dans le but de comprendre les changements dans les propriétés optiques et chimiques, une étude sur la morphologie de surface et plus particulièrement sur le comportement des fissures a été faite. La réalisation des fissures par indentation de Vickers est une technique appropriée pour déterminer la réversibilité thermique, ou « guérison » des fissures sous les conditions spécifiques de chaleur humide. La génération de fissures a été faite en utilisant un testeur de dureté (FM-700) avec une charge de 250 g, soit 2,45 N. Le temps de charge est identique pour tous les échantillons (15 secondes) et, sur chaque échantillon, neuf indentations ont été réalisées sur la même face étain. La mesure de la longueur des fissures varie entre 10 et 17 µm. Il apparait que la propagation des fissures se produit jusqu'à 30 min après l'indentation. L'influence du prétraitement a aussi été étudiée pour définir le rôle de l'histoire thermique du verre. Deux échantillons avec un précédent traitement sous CH ont été utilisés : respectivement 200 heures et 900 heures sous CH. Tous les échantillons ont ensuite été soumis à une exposition de 1000 heures sous CH.

Tableau III.5. Micrographies optiques des indentations de Vickers en fonction du temps d'exposition sous CH et du prétraitement ou non de l'échantillon.

Durée d'exposition sous CH [h]	Aucun prétraitement		Prétraitement 200 h sous CH	Prétraitement 900 h sous CH
0				
1000				

Le Tableau III.5 ci-dessus présente les micrographies optiques des indentations de Vickers pour les échantillons de verre sodocalcique non vieillis puis après 1000 heures sous CH. Aucune « guérison » de fissure n'a été constatée après 1000 heures sous CH. La température de 85°C apparait insuffisante pour modifier le comportement viscoélastique du verre. Bien qu'une atmosphère humide doit être présente à faible température pour permettre la fermeture des fissures durant le traitement thermique [Holden1989][Girard2011], la couche d'eau qui s'est formée grâce à l'humidité élevée n'a pas permis cette guérison des fissures. De plus, les durées du prétraitement sous CH n'ont pas apportées de preuve évidente d'un changement dans la viscosité du verre. Il en résulte que les changements dans les propriétés optiques du verre après vieillissement sous CH ne sont pas dus à un phénomène de guérison des fissures.

III.2.5. Mécanisme de dégradation du verre sous CH

Les résultats présentés précédemment soulignent une amélioration globale de la transmittance après exposition sous CH ce qui est, sans conteste, un point positif pour des applications solaires. Mais la transmittance dans la plage UV [300 – 400] nm augmente également et peut donc provoquer des problèmes de durabilité sur le long terme. En effet, cette transmittance accrue peut accélérer la dégradation du polymère EVA et réduire la durabilité du système PV. Les analyses chimiques ont révélé un phénomène d'hydratation mis en évidence par le pic d'absorption à 1646 cm^{-1} représentant la vibration de déformation de l'eau moléculaire et le large pic d'absorption du silanol O–H à 3600 cm^{-1} d'après les mesures FTIR. Un procédé de lixiviation, mis en évidence par les mesures MEB-EDX et XPS, a lieu durant le vieillissement sous CH du verre sodocalcique. Il en résulte des migrations

cationiques des modificateurs de réseau et particulièrement de l'élément sodium. À partir de ces résultats, une analyse du mécanisme de dégradation est proposée ci-dessous.

III.2.5.1. Mécanisme de vieillissement du verre sous CH

L'étude du vieillissement du verre sous CH affiche des changements dans la chimie de surface et de volume, représentatifs d'un procédé de lixiviation accéléré par une atmosphère chaude et humide. La Figure III.13 ci-dessous est basée sur des modèles connus de corrosion du verre [Struik1977][Doremus1984][Smets1982][Schaut2005] qui seront discutés en prenant en compte nos observations expérimentales. Le mécanisme de dégradation du verre peut être décrit en trois étapes :

(1) formation d'un film d'eau
(2) adsorption de l'eau moléculaire avec réaction dans le réseau vitreux
(3) corrosion et formation de dépôts de carbonate.

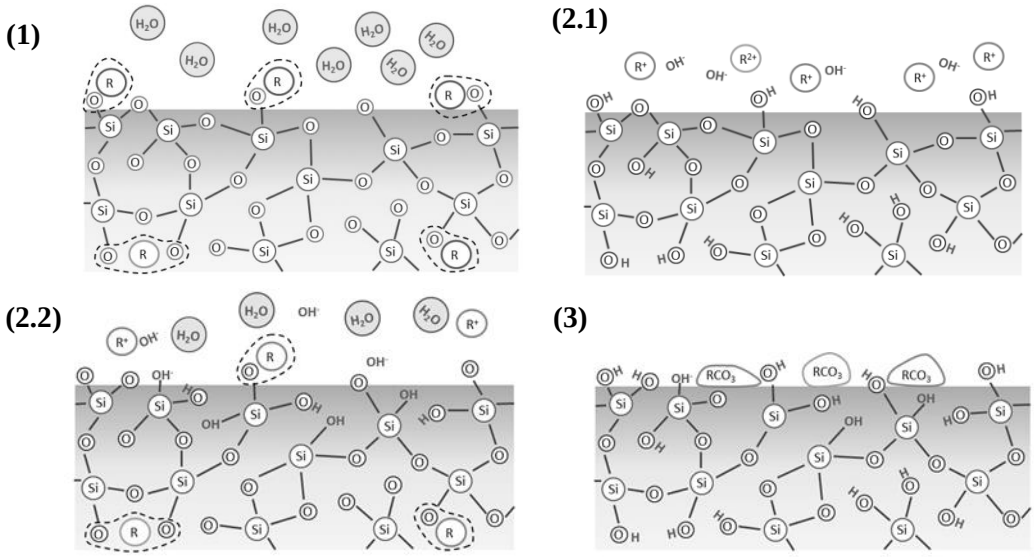


Figure III.13. Mécanisme de vieillissement du verre sodocalcique sous CH : (1) formation d'un film d'eau, (2.1) lixiviation des cations, (2.2) hydrolyse du réseau vitreux et (3) corrosion du verre et formation de dépôts de carbonate.

Un film d'eau se forme sur le verre durant le vieillissement sous CH par condensation et adsorption de la vapeur d'eau. Dans cette couche d'eau, on peut distinguer la physisorption où l'eau moléculaire se fixe sur le verre par des forces de Van der Waals, et la chimisorption à la proche interface eau/verre où les réactions chimiques ont lieu avec les cations et la silice pour générer de nouvelles liaisons chimiques.

Ensuite, l'eau moléculaire diffuse à travers le réseau de silice. À ce moment-là, deux types de réactions chimiques peuvent avoir lieu. La première est basée sur la réaction de l'eau moléculaire avec

les cations monovalents, R^+, comme Na^+ ou K^+ et les cations divalents, R^{2+}, comme Ca^{2+} et Mg^{2+} sur les sites NBOs. Les atomes cationiques sont alors libres et relargués à partir du réseau vitreux dans le film d'eau où ils vont s'accumuler sous forme de précipités solubles avec un mélange d'eau moléculaire et d'ions hydroxyde : ceci est le mécanisme bien connu de **lixiviation**.

$$\equiv SiO^-R^+ + H_2O \rightarrow \equiv SiOH + R^+ + OH^- \quad \text{(III.3)}$$

$$\equiv SiO^-R^{2+}O^-Si \equiv + 2H_2O \rightarrow 2 \equiv SiOH + R^{2+} + 2OH^- \quad \text{(III.4)}$$

La migration ionique vise à réduire le potentiel électrochimique entre le volume et la surface. Ainsi, le pH va être élevé dans le film liquide durant le procédé de vieillissement du verre. Dans un même temps, l'eau moléculaire réagit aussi avec le réseau vitreux sur les sites BOs à travers les trois réactions chimiques suivantes pour permettre l'**hydrolyse** du réseau vitreux. Ces réactions impliquent les groupes Si–O–Si ou SiO^- avec l'eau moléculaire et les ions hydroxyde. La dernière réagit dans le réseau de silice fournissant un lien avec les liaisons hydrogène pour former des groupes silanol.

$$\equiv SiOSi \equiv + H_2O \rightarrow \equiv SiOH + HOSi \equiv \quad \text{(III.5)}$$

$$\equiv SiOSi \equiv + OH^- \rightarrow \equiv SiOH + \equiv SiO^- \quad \text{(III.6)}$$

$$\equiv SiO^- + H_2O \rightarrow \equiv SiOH + OH^- \quad \text{(III.7)}$$

Lorsque le film liquide atteint un pH de 9, la dégradation du verre en surface devient plus importante et il y a formation de précipités de carbonate insolubles comme Na_2CO_3 et $CaCO_3$. La formation de carbonate implique une coloration permanente du verre qui réduit ses performances optiques. Cependant, les mesures de transmittance et l'inspection visuelle n'ont pas révélé de coloration du verre mais, au contraire, une amélioration de la transmittance. On peut donc en conclure que la durée de 1000h sous CH est insuffisante pour permettre la formation de carbonate. La lixiviation cationique et l'hydrolyse du réseau de silice induisent l'apparition d'une couche de corrosion avec des lacunes laissées par la lixiviation du sodium. Cette augmentation de la porosité induit une extraction plus facile des constituants solubles et particulièrement des modificateurs de réseau ; ce qui améliore certainement la transmittance.

III.2.5.2. Paramètres influençant le mécanisme de vieillissement

Plusieurs paramètres peuvent jouer un rôle dans le mécanisme de vieillissement du verre sous CH. Dans cette section, il est présenté et discuté des hypothèses non exhaustives sur les phénomènes pouvant avoir un impact majeur sur le vieillissement du verre.

La diffusion de l'eau semble être évidemment une caractéristique dominante dans le mécanisme de dégradation précédemment détaillé. On peut noter que le coefficient de diffusion effectif de l'eau dans le verre dépend de la concentration en cations et en ions hydronium (H_3O^+) car une telle diffusion suit le mécanisme typique d'échange d'ions :

$$D_{\text{eff H2O}} = \frac{D_{\text{cation}} \times D_{H_3O^+}}{D_{\text{cation}} \times C_{\text{cation}} + (1 - C_{\text{cation}}) D_{H_3O^+}} \quad \text{(III.8)}$$

Où D_{cation} et $D_{H_3O^+}$ sont les coefficients de diffusion des cations et des ions hydronium. C_{cation} représente la concentration en cation normalisée par rapport à la concentration en volume des cations. À partir de ces observations, Smets et Lommen ont montré que les coefficients de diffusion effectifs sont plus élevés lorsque la concentration en cation est faible et la concentration en ion hydronium élevée [Smets1982]. Il a été souligné que la diffusion de l'eau dans le verre est fortement liée aux contraintes de compression et à la relaxation structurale du verre [Tomozawa1999]. Ces deux paramètres sont contrôlés par la température et la viscosité du verre. Ainsi, on peut établir que le coefficient de diffusion de l'eau dans le verre est en premier lieu affecté par la relaxation de la contrainte qui provoque sa diminution, et ensuite par la relaxation structurale qui induit son augmentation. Par exemple, il a été évalué un plus faible coefficient de diffusion effectif de l'eau $D_{eff\ H2O}$ à 80°C comparé à 1000°C : 2×10^{-15} cm²/s contre 7×10^{-10} cm²/s [Davis1995].

D'après les mesures de MEB-EDX, la lixiviation du sodium est plus prononcée sur la face air que sur la face étain du verre float bien que les échantillons ont été vieillis en position verticale dans l'enceinte climatique pour permettre une dégradation homogène sur les deux faces. Durant le procédé de fabrication du verre float, la diffusion de l'étain est de type « up-hill » (Figure III.14) et est fortement dépendante du temps de contact du verre avec le bain d'étain en fusion.

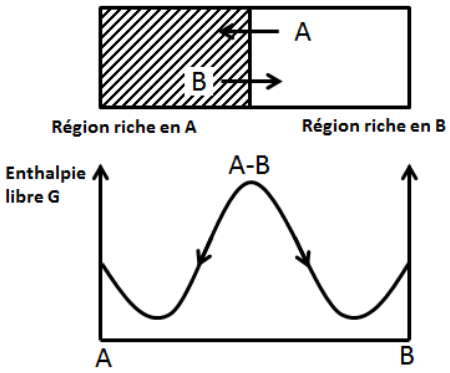


Figure III.14. Diffusion de type « up-hill » dans un mélange A-B.

Ce phénomène spécifique a été expliqué par une diffusion complexe des cations d'étain divalent, Sn^{2+}, à partir de la face en contact avec le bain et avec un profil d'étain en bosse dépendant de l'épaisseur du verre. La diffusion est renforcée par la présence de Fe^{2+}. Deuxièmement, il y a une réaction d'oxydoréduction qui conduit à l'oxydation de Sn^{2+} en Sn^{4+} alors que le Fe^{3+} est réduit en Fe^{2+}. La bosse est donc formée par l'immobilisation des atomes Sn^{4+} qui sont bien moins mobiles que les atomes Sn^{2+} [Frischat2001]. De plus, il a été suggéré que la couche SiO_2/Sn forme une **barrière passivante** pour le transport ionique car les ions Sn^{4+} réduisent les chemins de diffusion potentiels pour les ions sodium dans la proche surface du réseau vitreux [Schaeffer2012]. Des observations similaires (barrière passivante avec immobilisation des Na) ont été faites suite à la diffusion d'atomes de bore dans un verre sodocalcique [Yoldas2014]. Ceci est en adéquation avec les résultats ci-dessus et cette conclusion doit être prise en compte dans l'utilisation du verre float dans un module PV. Le verre face étain devrait être en contact avec le polymère encapsulant pour prévenir la migration cationique (notamment du sodium) du verre vers la cellule photovoltaïque car la présence de sodium implique une dégradation du module PV induite par une différence de potentiel (PID).

Le procédé de lixiviation est un phénomène crucial pour juger de la pertinence des matériaux vitreux dans des applications solaires. Il a été montré une corrélation inverse entre la concentration en sodium et la résistance aux cisaillements résultant dans la délamination à l'interface Si/encapsulant après 1000 heures sous CH [Dhere2001]. Généralement, le taux de lixiviation est fonction de la racine carré du temps et diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. On pourrait déterminer trois principaux outils pour comprendre les cinétiques de migration des éléments cationiques utilisés comme modificateurs de réseau :

(1) La valence de l'élément chimique peut fournir une première piste d'explication sur les variations des cinétiques de diffusion et donc la sensibilité à la lixiviation constatée par les mesures MEB-EDX et XPS. La mobilité des cations est clairement liée au nombre de liaison chimique. Il semble que les cations monovalents comme Na^+ et K^+ ont une forte tendance à être évacués à partir de la surface du verre vers la couche d'eau car l'hydratation induit une rupture des liaisons entre les cations et les oxygènes non pontants.

(2) Le rayon ionique peut également influencer les cinétiques de diffusion des éléments cationiques. Le potassium K qui a un large rayon ionique (220 pm), migre plus lentement que le sodium Na (180 pm). Cette caractéristique devient prédominante dans le volume du verre et contrôle la mobilité cationique dans le réseau vitreux.

(3) L'électronégativité peut aussi modifier la diffusion cationique dans le réseau vitreux, Cependant, dans le cas des éléments Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} et K^+, leurs valeurs sont si proches que l'impact ne sera pas perceptible.

III.2.6. Conclusion sur le vieillissement sous CH

Un ensemble de techniques de caractérisation a été utilisé pour étudier le mécanisme de vieillissement du verre sodocalcique sous chaleur humide CH. Ceci aboutit à une **augmentation de la transmittance** ce qui est un résultat positif pour des applications solaires car améliorant la conversion photovoltaïque. Cependant, cette augmentation de la transmittance dans les UV, inutile pour la conversion PV d'une cellule c-Si standard, va entrainer une dégradation plus importante du polymère encapsulant se trouvant en-dessous. Il a été mis en évidence deux cinétiques de vieillissement durant l'exposition à la CH. Durant la première période (< 500 heures), les changements structuraux sont importants et sont caractérisés par une augmentation linéaire de la transmittance dans le domaine visible et de l'émissivité apparente par rapport aux échantillons non vieilli. Ensuite, les mesures de transmittance et d'émissivité apparente ne présentent pas d'écarts significativement plus élevés que ceux atteints à 500 heures. En effet, l'écart comparé à l'échantillon non vieilli semble être constant et stable sur l'ensemble des propriétés optiques (transmittance et émissivité apparente).

Les caractérisations optiques du verre sodocalcique exposé à la CH soulignent la pertinence de l'émissivité apparente comme indicateur de vieillissement non destructif. La transmittance est une propriété optique de volume alors que l'émissivité apparente est une propriété optique de surface. Les résultats ont apporté une **corrélation** entre l'émissivité apparente sur une largeur de bande spectrale de [8 – 12] µm et la transmittance intégrée dans le visible, c'est-à-dire [400 – 800] nm dans les trois conditions spécifiques : un verre float de 2 mm d'épaisseur vieilli sous CH. Le coefficient de

sensibilité de l'émissivité apparente, K(ε), est supérieur à celui de la transmittance intégrée et, par conséquent, l'utilisation de l'émissivité apparente comme indicateur de vieillissement du verre est un choix pertinent pour un contrôle *in situ* du degré de vieillissement des verres. La bonne corrélation à une température d'émission de 98°C et une température d'environnement de 25°C permet d'établir qu'un écart minimum de 70°C est nécessaire pour utiliser l'émissivité apparente comme indicateur de vieillissement. Si les mesures sont réalisées sous un ciel clair (température d'environnement de -30°C), alors une température d'émission de seulement 40°C serait nécessaire pour obtenir une bonne corrélation. Or, lorsqu'un module PV fonctionne, sa température de fonctionnement atteint régulièrement les 65°C. Ainsi, l'émissivité apparente à une température de fonctionnement d'environ 40°C semble être un indicateur suffisamment précis pour quantifier le vieillissement du verre sous CH utilisé dans le domaine du solaire (PV et thermique).

Le vieillissement sous CH induit une **dégradation en surface** du verre. Les modifications des propriétés optiques du verre après vieillissement sous CH ne sont pas dues à un phénomène de « guérison » des fissures. Les résultats ont également permis de suggérer que le vieillissement du verre est surtout défini par un processus d'**hydratation** du réseau vitreux durant l'exposition sous CH. Les modificateurs de réseau (Na_2O, CaO, K_2O) sont plus ou moins lixiviés à la surface du verre et il se produit une corrosion en surface du verre induite par l'hydrolyse du réseau Si–O–Si. Il a été établi que la face étain du verre float modifie l'impact de la CH sur les propriétés fonctionnelles. La face étain a la faculté d'agir comme une **barrière passivante** en diminuant de manière significative la lixiviation du sodium et l'hydrolyse du réseau vitreux. Il pourrait être intéressant de prendre en considération cette barrière passivante lors de la conception des modules PV. En effet, le fait de soumettre la face étain du verre aux agressions extérieures à long terme permet de réduire l'hydrolyse du réseau vitreux et donc le phénomène d'érosion du verre. Cependant, si la face étain du verre float est en contact avec le polymère encapsulant et s'il y a pénétration d'humidité dans le module à l'interface verre/encapsulant, alors la barrière de diffusion de l'étain peut être utilisée pour atténuer les migrations cationique (Na^+, Ca^{2+}, K^+) lesquelles sont la cause majeure de la délamination. De plus, en limitant les migrations cationiques, le phénomène de PID pourrait être réduit voire évité.

III.3. Étude du vieillissement accéléré sous UV

Cette partie aborde les effets de l'exposition aux ultraviolets (UV) sur les propriétés optiques et physico-chimiques du verre sodocalcique. L'objectif est de définir le mécanisme de vieillissement correspondant pour ensuite le comparer à ceux issus des vieillissements naturel et sous CH.

III.3.1. Évolution des propriétés optiques

La Figure III.15 présente l'évolution de la transmittance sur la plage de longueur d'onde [300 – 1100] nm en fonction de la dose UV incidente.

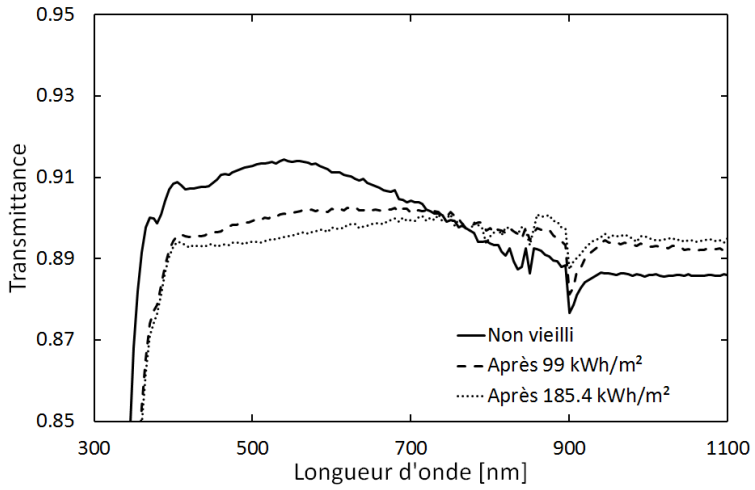


Figure III.15. Transmittance du verre sodocalcique en fonction de la dose UV incidente.

La courbe initiale (verre non vieilli) se caractérise par une transmittance de 0,911 pour une longueur d'onde de 600 nm contre 0,877 à 900 nm. Ce verre a une transmittance aux UV quasiment nulle avec une valeur de seulement 0,058 à 300 nm. Au fur et à mesure de l'exposition aux UV, on constate un phénomène « d'aplanissement » de la transmittance sur l'ensemble de la plage de longueur d'onde. Sur la plage de longueur d'onde [400 – 1100] nm, la transmittance diminue de 2,1 % avec l'exposition aux UV. En effet, à 600 nm, elle n'est que de 0,902 et 0,897 pour des doses UV respectives de 99 kWh/m² et 185,4 kWh/m². À l'inverse, à partir de 800 nm, il y a un accroissement de la transmittance avec l'exposition aux UV par rapport à l'échantillon non vieilli. La transmittance à 900 nm atteint 0,881 et 0,887 pour respectivement 99 kWh/m² et 185,4 kWh/m².

Afin de mieux analyser ces résultats, la Figure III.16 expose les écarts normalisés de transmittance intégrée par rapport à l'échantillon non vieilli en fonction de deux plages de longueur d'onde : [290 – 400] nm et [400 – 800] nm.

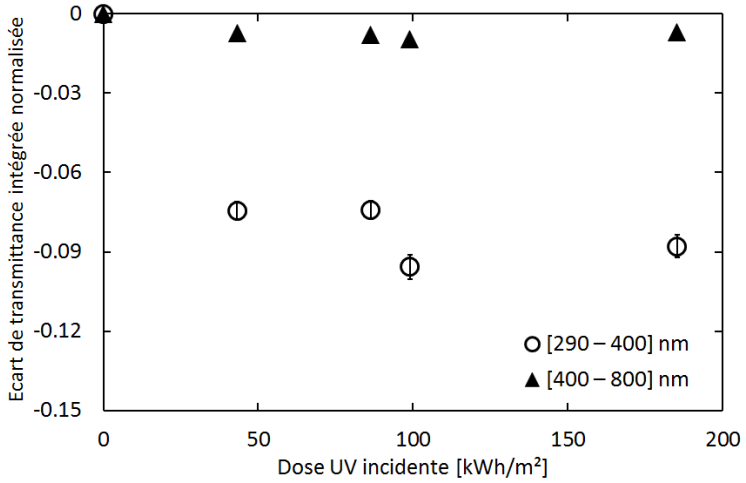


Figure III.16. Écart normalisé de transmittance intégrée sur [290 – 400] nm (●) et [400 – 800] nm (▲) en fonction de la dose UV. Les barres d'erreur représentent l'écart type (SD).

La plage [290 – 400] nm subit une forte diminution de la transmittance fournissant ainsi la preuve que le vieillissement sous UV du verre sodocalcique diminue l'exposition aux UV du polymère encapsulant situé juste après le verre. Concernant la plage [400 – 800] nm, l'écart par rapport à la transmittance avant vieillissement est plus faible, de l'ordre de 0,8 %, et la stabilisation est atteinte dès la première exposition (43,2 kWh/m²). Il apparait donc que le vieillissement sous UV ne provoque pas directement de dégradation significative pour la conversion PV. De plus, l'impact des UV sur le verre semble préserver le polymère encapsulant d'une forte photodégradation ne dégradant pas sa durabilité dans le module.

La réflectivité a également été mesurée sur ces mêmes échantillons et sur la plage de longueur d'onde d'intérêt pour la conversion PV, à savoir [300 – 1100] nm (Figure III.17).

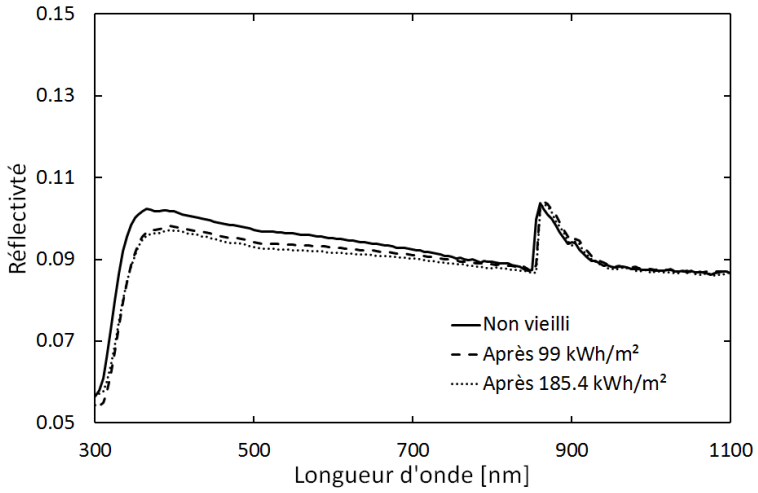


Figure III.17. Réflectivité du verre sodocalcique en fonction de la dose UV incidente.

Celle-ci diminue sur l'ensemble de la plage de longueur d'onde étudiée dès 99 kWh/m². La baisse en réflectivité est faible après 185,4 kWh/m² comparée à celle obtenue à 99 kWh/m² suggérant un effet de seuil déjà atteint à 99 kWh/m². On peut donc en conclure que l'absorbance globale du verre a augmenté suite à l'exposition aux UV. Ces résultats sur les variations en transmittance et en réflectivité laissent suggérer des modifications en volume du matériau sous l'effet des UV plutôt qu'une modification surfacique comme lors d'un vieillissement sous CH.

III.3.2. Évolution de l'émissivité apparente

L'émissivité apparente qui est une propriété de surface, a été mesurée pour des échantillons non vieillis et soumis à différentes durées d'exposition aux UV (43,2 kWh/m² et 86,4 kWh/m²) sur la plage de température [50 – 110] °C (Figure III.18).

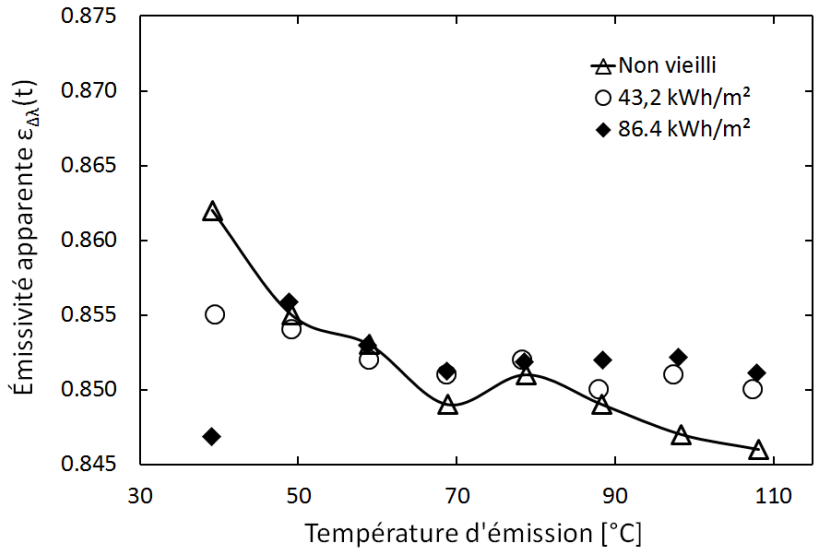


Figure III.18. Émissivité apparente LWIR $\varepsilon_{\Delta\lambda}$ du verre en fonction de la température d'émission pour différentes doses UV.

Pour l'échantillon non vieilli (ligne continue), l'émissivité apparente est comprise entre 0,862 pour une température d'émission de 39°C et 0,846 à 108°C. L'émissivité apparente décroit linéairement avec l'augmentation de la température d'émission. Pour des températures d'émission inférieures à 50°C, l'écart entre la température d'émission et celle d'environnement est trop faible et l'incertitude de mesure trop grande pour distinguer les effets du vieillissement UV sur l'émissivité apparente. Concernant les échantillons exposés aux UV, les mesures ne montrent pas d'évolution notable de l'émissivité apparente en fonction de la dose UV incidente, et ce, quelle que soit la température d'émission. En effet, l'écart le plus important est obtenu pour une température d'émission de 108°C avec des valeurs d'émissivité apparente de 0,850 et 0,851 pour des doses UV respectives de 43,2 kWh/m² et 86,4 kWh/m². Ces résultats confortent l'hypothèse que le vieillissement sous UV implique principalement des modifications dans le volume du verre plutôt qu'en surface.

III.3.3. Étude des modifications chimiques en surface

III.3.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres de réflectance IR présentés dans la Figure III.19 mettent en évidence des changements structuraux à la surface du verre suite à l'exposition aux UV.

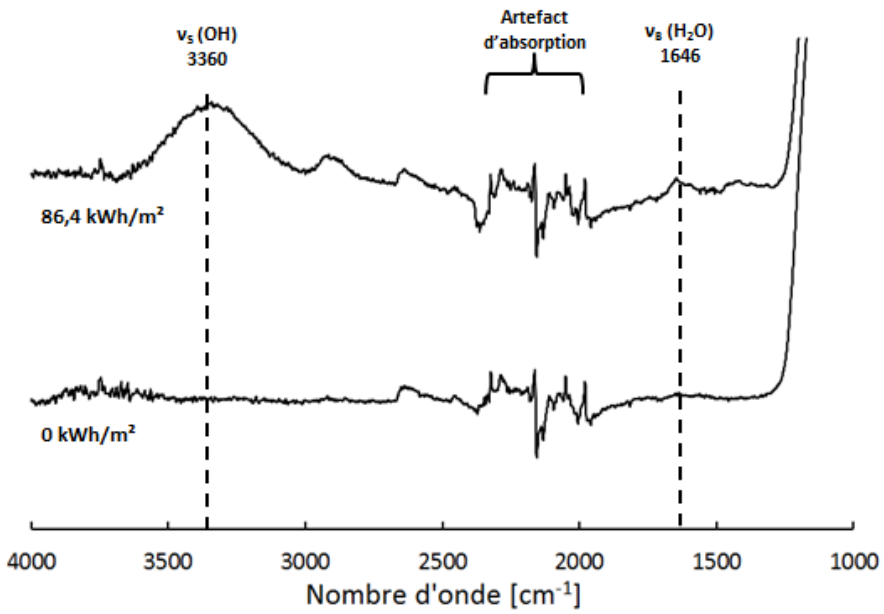


Figure III.19. Spectres de réflectance IR de deux échantillons de verre en fonction de la dose UV incidente.

On constate l'apparition d'un large pic d'absorption autour de 3360 cm^{-1}. Cette large bande d'absorption autour de 3360 cm^{-1} peut être attribuée à des vibrations de déformation des groupes hydroxyles O–H dans Si–OH ou à la présence d'espèces H_2O et constitue une mesure de la quantité d'hydrogène à la surface du verre [Amma2015]. Ainsi, on peut en conclure que la quantité d'hydrogène à la surface du verre a significativement augmentée sous l'action des UV. L'accroissement du pic de vibration lié à la déformation de H–O–H, $\nu_B(H_2O)$, à 1646 cm^{-1} confirme également la présence d'eau moléculaire à la surface du verre. Ces résultats sont surprenants car le vieillissement sous UV n'implique pas l'exposition directe du verre à des molécules d'eau. Leurs présences peuvent s'expliquer par un phénomène de diffusion de l'eau moléculaire initialement présente dans le volume du verre sous l'effet des UV. Cette migration de l'eau moléculaire du volume vers la surface va appauvrir le verre en volume et enrichir son extrême surface. L'appauvrissement de l'eau moléculaire en volume va induire la diminution en transmittance précédemment constatée (phénomène inverse au vieillissement sous CH).

III.3.3.2. Analyse MEB-EDX

Deux échantillons exposés respectivement à 86,4 kWh/m² et 99 kWh/m² ont été analysés en fonction de leurs faces, étain ou air, pour déterminer la composition chimique en surface du verre (approximativement 1 µm de profondeur). L'objectif est de constater si des changements structuraux

de surface ont eu lieu afin de définir un mécanisme de dégradation spécifique à l'exposition UV. La composition chimique a été calculée en moyennant 30 mesures sur chaque échantillon de verre et est présentée dans le Tableau III.6. Les observations sont identiques pour les deux faces (étain et air), et ce, quelle que soit la dose UV (86,4 kWh/m² et 99 kWh/m²). La composition chimique reste strictement inchangée avant et après exposition aux UV. Contrairement au vieillissement sous CH, il n'y a pas de phénomène de lixiviation des cations et en particulier du sodium Na.

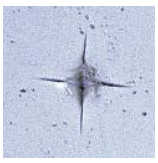
Tableau III.6. Variation de la concentration relative (% at.) des composants en fonction de la dose UV.

Face du verre float	Dose UV	Al			Ca			Mg			
		Moy. [%]	SD	RSD [%]	Moy. [%]	SD	RSD [%]	Moy. [%]	SD	RSD [%]	
Face étain	Non vieilli	0,6	0,13	23,1	9,1	0,23	2,5	3,4	0,16	4,7	
	86,4 kWh/m²	0,6	0,14	22,2	9,2	0,21	2,2	3,5	0,22	6,4	
Face air	Non vieilli	0,7	0,09	13,0	9,0	0,21	2,3	3,5	0,15	4,2	
	99 kWh/m²	0,6	0,11	17,8	9,0	0,18	2,0	3,3	0,15	4,7	
Face du verre float	Dose UV	Na			Si			Sn			Ti, K, Fe
		Moy. [%]	SD	RSD [%]	Moy. [%]	SD	RSD [%]	Moy. [%]	SD	RSD [%]	Moy. [%]
Face étain	Non vieilli	11,4	0,20	1,8	73,3	0,42	0,6	1,9	0,38	19,8	0,3
	86,4 kWh/m²	11,7	0,32	2,7	72,7	0,30	0,4	2,0	0,32	15,7	0,2
Face air	Non vieilli	11,9	0,22	1,9	74,4	0,29	0,4	0,2	0,16	73,2	0,3
	99 kWh/m²	11,9	0,27	2,3	74,7	0,36	0,5	0,2	0,20	103,7	0,3

III.3.3.3. Morphologie de surface et « guérison » des fissures

Le Tableau III.7 présente les micrographies optiques des indentations de Vickers réalisées sur des échantillons de verre sodocalcique non vieilli ou ayant subi un prétraitement sous CH (500 heures) puis soumis à une forte dose UV de 267 kWh/m².

Tableau III.7. Micrographies optiques des indentations de Vickers en fonction de la dose UV et du prétraitement ou non de l'échantillon.

Dose UV [kWh/m²]	Aucun prétraitement		Prétraitement 500h sous CH
0			
260			

Une fois de plus, aucun phénomène de guérison des fissures n'a été constaté suite à ce traitement. Un prétraitement de 500 heures sous CH s'est révélé inutile dans le processus de guérison des fissures. Ce résultat n'est pas surprenant car le vieillissement sous UV n'implique pas d'humidité ni une température suffisamment élevée pour favoriser ce processus de guérison du verre. De plus, le verre n'absorbe qu'une part négligeable des photons UV incidents limitant a fortiori l'énergie transmise par ces derniers dans le réseau vitreux.

III.3.4. Conclusion sur le vieillissement sous UV

L'exposition aux UV du verre sodocalcique se traduit par un phénomène « d'**aplanissement** » de la transmittance sur l'ensemble de la plage de longueur d'onde au fur et à mesure de l'exposition aux UV. Par rapport à l'échantillon non vieilli, la transmittance diminue fortement sur la plage de longueur d'onde [400 – 800] nm alors qu'il y a un accroissement de la transmittance à partir de 800 nm. La réflectivité diminuant également sous l'action des UV, il est établi que l'absorbance a augmenté durant l'exposition aux UV.

L'absence de modification dans la composition chimique du verre ne permet pas de mettre en évidence des phénomènes de migrations ioniques dans le réseau vitreux durant le vieillissement sous UV. Des changements structuraux comme des réarrangements de liaisons chimiques semblent plus probables. En effet, les analyses FTIR suggèrent des **modifications en volume** de la structure du réseau vitreux avec migration de l'eau moléculaire vers la surface.

III.4. Discussion vieillissements accélérés/naturel

Dans cette partie, nous allons discuter de la pertinence des protocoles de vieillissement accélérés par comparaison avec les résultats obtenus en vieillissement naturel.

La Figure III.20 présente la transmittance et la réflectance sur la plage [300 – 1100] nm de deux échantillons de verre sodocalcique de 2 mm d'épaisseur utilisés dans les héliostats durant plus de 30 ans en environnement semi-aride [Lind1980]. L'un des échantillons a été exposé aux agressions extérieures durant 30 ans et le second a été protégé d'un ensoleillement direct car il était caché par la fixation.

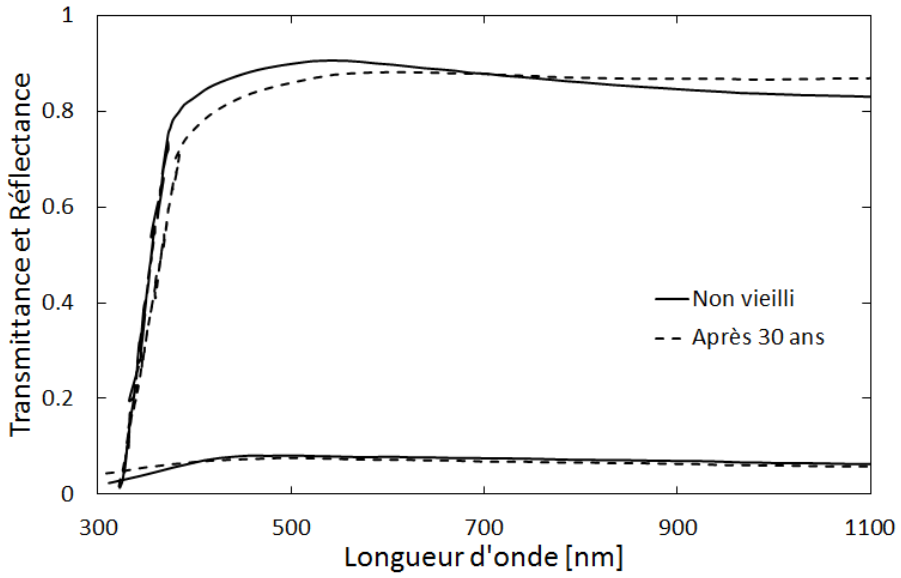


Figure III.20. Transmittance et réflectance de verres non vieilli et exposé durant 30 ans à un vieillissement naturel [Lind1980].

On constate que la transmittance évolue significativement sur deux bandes spectrales. Il y a une diminution de la transmittance sur la plage [350 – 700] nm et une augmentation sur la plage [700 – 1100] nm. Au vu de ces mesures et en supposant que ce vieillissement naturel soit représentatif du vieillissement des verres utilisés dans les modules PV, on peut en conclure que le vieillissement sous CH ne semble pas rendre compte des variations naturelles de transmittance car, dans le cas étudié, le vieillissement naturel montre une diminution de la transmittance. On peut donc s'interroger sur la pertinence de ce test pour simuler le fonctionnement en conditions extérieures de systèmes incorporant une plaque de verre tels que les modules PV. On notera tout de même que les modifications chimiques engendrées par la CH (lixiviation du Na et hydratation) ont été constatées sur

des modules PV en conditions naturelles d'exploitation [Mon1989]. En revanche, l'exposition aux UV semble plus adaptée pour rendre compte de l'évolution des propriétés optiques du verre lors d'un vieillissement naturel à condition de faire l'hypothèse que les verres utilisés dans notre étude et dans l'étude de Lind *et al.* soient représentatifs des verres utilisés pour des applications PV.

Une étude portant sur la combinaison des deux tests de vieillissement accéléré (CH et UV) a été réalisée pour déterminer l'effet successif du couple température/humidité et des radiations UV. La Figure III.21 présente l'évolution de la transmittance du verre non vieilli et exposé à trois conditions de vieillissement accéléré : 900h sous CH, 99 kWh/m² sous UV et une combinaison de 900h sous CH suivi de 57,6 kWh/m² sous UV.

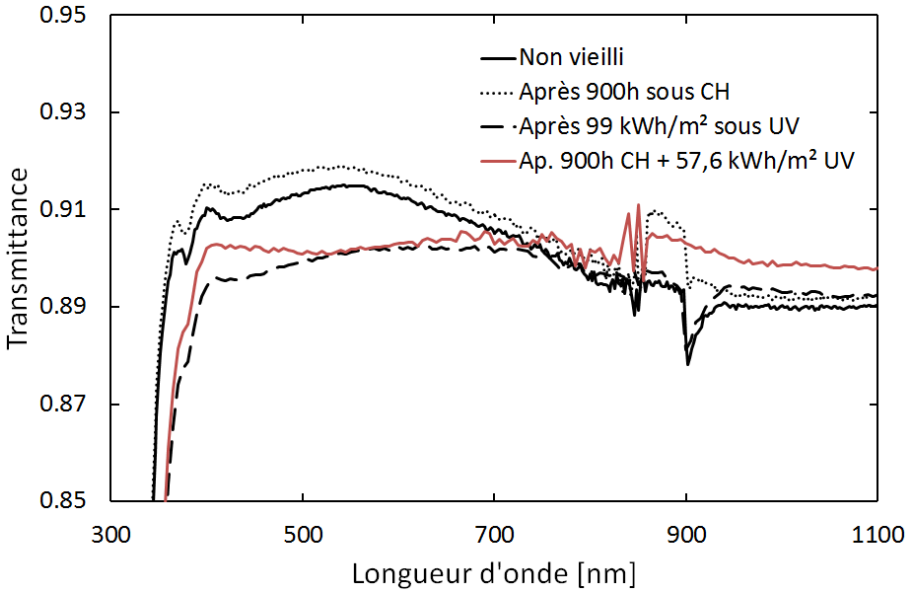


Figure III.21. Transmittance du verre non vieilli et exposé à trois conditions de vieillissement accéléré : 900h sous CH, 99 kWh/m² sous UV et une combinaison de 900h sous CH suivi de 57,6 kWh/m² sous UV.

Comme vu précédemment, l'exposition à la CH provoque une augmentation de la transmittance sur la plage de longueur d'onde [400 – 800] nm. À l'inverse, l'exposition aux UV conduit à une diminution de la transmittance sur la plage [400 – 700] nm et à une augmentation de celle-ci sur la plage [900 – 1100] nm ; ce qui conduit en somme à un aplanissement de la courbe de transmittance sur la plage [400 – 1100] nm. La combinaison de ces deux types de vieillissement accéléré (en rouge sur la Figure III.21) conduit globalement à des résultats proches de ceux constatés pour l'exposition aux UV : diminution sur [400 – 700] nm et augmentation sur [900 – 1100] nm. On notera que les durées d'exposition sous CH et les doses UV étant différentes pour les vieillissements seuls et combinés, il nous est impossible de terminer si le prétraitement sous CH constitue un facteur accélérateur dans la dégradation de la transmittance.

III.5. Conclusions du chapitre

- Vieillissement sous CH :

Il a été mis en évidence deux cinétiques de vieillissement lors de l'exposition sous CH. Dans un premier temps (< 500 heures), les modifications structurales sont importantes et se traduisent par une **augmentation linéaire** de la transmittance dans le visible et une diminution de la réflectance par rapport à l'échantillon initial. Après 500 heures d'exposition, on ne constate plus de variations significatives des propriétés optiques (transmittance, réflectance et émissivité apparente).

La caractérisation du verre sodocalcique exposé à la CH a mis en évidence la pertinence de l'utilisation de l'émissivité apparente comme **indicateur de vieillissement**. La corrélation entre les écarts d'émissivité apparente sur une largeur de bande spectrale de [8 – 12] µm et de transmittance intégrée sur [400 – 800] nm a été montrée dans les trois conditions spécifiques : un verre float de 2 mm d'épaisseur vieilli sous CH.

La CH provoque une **dégradation en surface** du verre via un processus d'**hydratation** du réseau vitreux et un phénomène de lixiviation des modificateurs de réseau (Na_2O, CaO, K_2O). Il s'en suit une corrosion en surface du verre induite par l'hydrolyse du réseau Si-O-Si. Il a été établi que la face étain du verre float modifie l'impact de la CH sur les propriétés fonctionnelles. Elle agit comme une **barrière passivante** en diminuant de manière significative la lixiviation du sodium et l'hydrolyse du réseau vitreux. En revanche, les modifications optiques ne sont pas dues à un phénomène de « guérison » des fissures durant l'exposition prolongée à des contraintes en température et en humidité.

- Vieillissement sous UV :

Un phénomène « d'**aplanissement** » de la transmittance se produit sur l'ensemble de la plage de longueur d'onde [300 – 1100] nm au fur et à mesure de l'exposition aux UV. En d'autres termes, il y a une diminution de la transmittance sur la plage [400 – 800] nm et une augmentation à partir de 800 nm. La réflectivité présente une diminution sous l'action des UV ce qui permet d'établir qu'il y a eu augmentation de l'absorbance.

L'exposition aux UV induit des **modifications en volume** de la structure du réseau vitreux avec migration de l'eau moléculaire vers la surface mais ne modifie pas la composition chimique du verre en surface (pas de lixiviation).

Les modifications optiques provoquées par le vieillissement sous UV semblent correspondre à celles constatées sur le verre exposé durant 30 ans à un **vieillissement naturel** dans un milieu semi-aride.

- Vieillissements accélérés / vieillissement naturel :

Pour un verre soumis à un vieillissement naturel prolongé, il y a une diminution de sa transmittance sur la plage [350 – 700] nm et une augmentation sur la plage [700 – 1100] nm. Ce **phénomène d'aplanissement** de la courbe de transmittance est similaire à celui observé après exposition aux UV. Ce type de vieillissement semble plus adapté pour rendre compte de l'évolution des propriétés optiques du verre lors d'un vieillissement naturel. Le vieillissement sous CH ne rend donc pas compte des variations naturelles de transmittance.

La combinaison d'une exposition sous CH suivie d'une exposition aux UV conduit à des résultats proches de ceux constatés pour l'exposition aux UV. Il n'a pas été possible de déterminer si le prétraitement sous CH constitue un facteur accélérateur dans la dégradation de la transmittance. Cependant, il ne modifie pas qualitativement les mécanismes de dégradation engendrés par l'exposition aux UV.

Références du chapitre

[Amma2015] Amma S.I., Luo J., Pantano C.G. *et al.*, Specular reflectance (SR) and attenuated total reflectance (ATR) infrared (IR) spectroscopy of transparent flat glass surfaces: A case study for soda lime float glass, Journal of Non-Crystalline Solids 428 (2015) 189–196.

[Bach1999] Bach H., Krause D., Analysis of the composition and structure of glass and glass ceramics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1st edition, (1999).

[Berger1972] Berger H.H., Models for Contacts to Planar Devices, Solid-State Electronics 15 (1972) 145–158.

[Carteret1999] Carteret C. Etude par spectroscopie dans le proche infrarouge et modélisation des structures de surfaces et de l'hydratation de silices amorphes, Thèse de Doctorat, Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, Université Henri Poincaré, France, 1999.

[Davis1995] Davis K.M., Tomozawa M., Water diffusion into silica glass: structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity, Journal of Non-Crystalline Solids 185 (1995) 203–220.

[Davis1996] Davis K.M., Tomozawa M., An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 201 (1996) 177–198.

[Deubener2009] Deubener J., Helsch G., Moiseev A. *et al.*, Glasses for solar energy conversion systems, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 1203–1210.

[Dhere2001] Dhere N.G., Pandit M.B., Study of delamination in acceleration tested PV modules, Proceedings of the 17th EU PVSEC, Munich, Germany (2001) 572–575.

[Doremus1984] Doremus R.H., Babinec A., D'Angelo K. *et al.*, Electrolysis of Soda-Lime Silicate Glass in Water, Journal of the American Ceramic Society 67 (1984) 476–479.

[Escard1975] Escard J.H., Brion D.J., Study of Composition of Leached Glass Surfaces by Photoelectron Spectroscopy, Journal of the American Ceramics Society 58 (1975) 296–299.

[Frischat2001] Frischat G.H., Müller-Fildebrandt C., Moseler D. *et al.*, On the origin of the tin hump in several float glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 283 (2001) 246–249.

[Gervais1987] Gervais F., Blin A., Massiot D. *et al.*, Infrared reflectivity spectroscopy of silicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 89 (1987) 384–401.

[Girard2011] Girard R., Faivre A., Despetis F., "Influence of water on crack self-healing in soda-lime silicate glass", Journal of the American Ceramic Society 94 (2011)

2402–2407.

[Holden1989] Holden M.K.C., Frechette V.D., Healing of Glass in Humid Environments, Journal of the American Ceramic Society 72 (1989) 2189–2193.

[Jewell1990] Jewell J.M., Spess M.S, Shelby J.E., Effect of water concentration on the properties of commercial soda-lime-silica glasses, Journal of American Ceramic Society 73 (1990) 132–35.

[Karim1995] Karim M.M.A., A Study of Tin Oxides in Silicate Based Glasses, Thesis, University of Warwick, England, 1995.

[LeCorre2014] Le Corre B., Thermoformage du verre - Développement numérique d'un modèle thermomécanique, Thèse de Doctorat, Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, Université de Lorraine, France, 2014.

[Lind1980] Lind M.A., Hartman J.S., Natural aging of soda-lime-silicate glass in a semi-arid environment, in Solar Energy Materials 3 (1980) 81–95.

[Lombardo2004] Lombardo T., Ionescu A., Lefèvre R.A. *et al.*, Soiling of silica-soda-lime float glass in urban environment: measurements and modeling, Atmospheric Environment 39 (2004) 989–997.

[Michalske1985] Michalske T.A., Fuller E.R., Closure and repropagation of healed cracks in silicate glass, Journal of American Ceramic Society 68 (1985) 586-590.

[Mon1989] Mon G.R., Wen L.C., Sugimura R.S. *et al.*, Reliability Studies of PV Module Insulation Systems, Proceedings of the 19th Electrical/Electronics Insulation Conference, Chicago, IL, USA (1989).

[Pigeonneau2013] Pigeonneau F., Muller S., The impact of iron content in oxidation front in soda-lime silicate glasses: An experimental and comparative study, Journal of Non-Crystalline Solids 380 (2013) 86–94.

[Portal2001] Portal S., Corrosion de verres de silicate – Analyse texturale de la couche d'altération, Thèse de Doctorat, Laboratoire Des Verres, Université de Montpellier II, France, 2001.

[Schaeffer2012] Schaeffer H.A., Transport phenomena and diffusion anomalies in glass, Ceram. Mater 64 (2012) 156–161.

[Schaut2005] Schaut R, Pantano C. Acid interleave coatings inhibit float-glass weathering, corrosion. Glass Res. 14 (2005) 44–49.

[SejalGlass] Sejal Glass Company *Disponible sur : www.sejalglass.co.in/images/float-process.jpg*

[Shelby1980] Shelby J.E., Vitko J., Pantano C.G., Weathering of glasses for solar applications, Solar Energy Materials 3 (1980) 97–110.

[Smets1982] Smets B., Lommen T., The leaching of sodium containing glasses: ion exchange or diffusion of molecular water?, Proceedings of the 5th International Conference, J. Phys. Colloques 43 (1982) 649–652.

[Stevenson2014] Stevenson C.M., Gleeson M., Novak S.W., The surface hydration of soda-lime glass and its potential for historic glass dating, Journal of Archaeological Science 52 (2014) 293–299.

[Struik1977] Struik L.C.E., Physical aging in plastics and other glassy materials, Polymer Engineering and Science 17 (1977) 165–173.

[Tomozawa1999] Tomozawa M., Davis K.M., Time dependent diffusion coefficient of water into silica glass at low temperatures, Materials Science and Engineering A272 (1999) 114–119.

[Uchino1989] Uchino T., Sakka T., Hotta K. *et al.*, Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrared Spectra of a Hydrated Sodium Silicate Glass, Journal of the American Ceramic Society 72 (1989) 2173-2175.

[Williams1997] Williams K.F.E., Johnson C.E., Greengrass J. *et al.*, Tin oxidation state, depth profiles of Sn2+ and Sn4+ and oxygen diffusivity in float glass by Mössbauer spectroscopy, Journal of Non-Crystalline Solids 211 (1997) 164–172.

[Yoldas2014] Yoldas B.E., Formation of an Alkali Diffusion Barrier and Stain-Resistant Glass Surface, International Journal of Applied Glass Science 5 (2014) 248–254.

[Zachariasen1932] Zachariasen W.H., The Atomic Arrangement in Glass, Journal of the American Chemical Society 54 (1932) 3841–3851.

Chapitre IV : Vieillissement accéléré d'une cellule solaire au silicium cristallin

Après avoir étudié le vieillissement du verre au chapitre précédent, nous poursuivons l'approche consistant à étudier le vieillissement des-cellules silicium non encapsulée. Ce chapitre a pour objectif d'évaluer la durabilité des cellules solaires au silicium cristallin non encapsulées sous deux conditions de vieillissement : la chaleur humide (85°C/85 % h.r.) et l'exposition aux UV, selon les protocoles préalablement définis au cours du chapitre II. À travers l'analyse de différentes caractérisations physico-chimiques et électriques, une détermination des mécanismes de dégradation sera proposée.

IV.1. Introduction sur la cellule solaire

IV.1.1. Structure de cellule

L'étude a été effectuée sur des cellules solaires monocristallines non encapsulées fournies par Evergreen Solar. Ce sont des cellules solaires au silicium de type p avec une architecture PERC pour « Passivated Emitter and Rear Contact » (Figure IV.1).

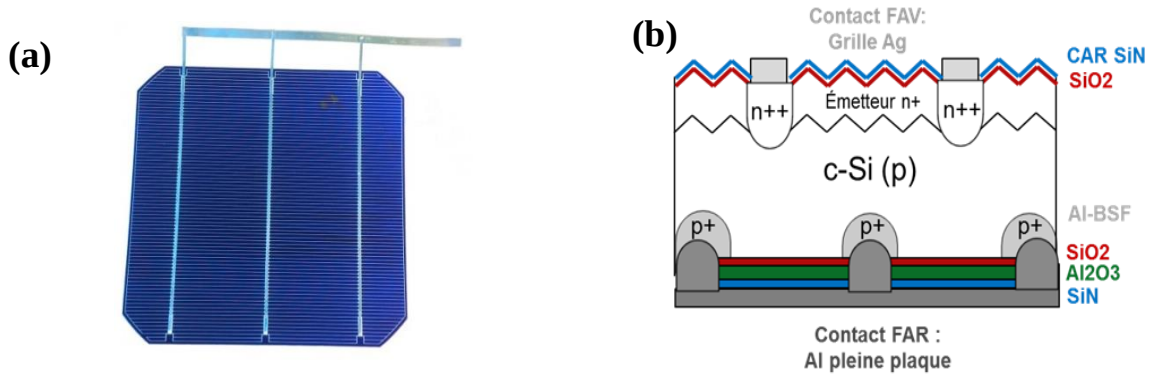


Figure IV.1. Image (a) et représentation schématique (b) d'une cellule au silicium cristallin non encapsulée et avec les interconnexions soudées.

Elles ont la particularité de présenter une fenêtre de contact en face arrière avec une passivation par effet de champs réalisée grâce à une diffusion contrôlée de l'aluminium (Al-BSF). Les cellules solaires ont une aire active de 239,5 cm² et trois busbars pour le contact en face avant. Des rubans d'interconnexion avec une composition SnPb de 60/40 ont été soudés à une température

d'environ 400°C après avoir appliqué une résine comme flux à souder sur chaque busbar. Ensuite, les trois rubans d'interconnexion ont été soudés sur un ruban de même composition (60/40 en SnPb) pour étudier les mécanismes de dégradation sur la cellule complète avant encapsulation, c'est-à-dire en incluant les contraintes apportées par l'étape de soudage.

IV.1.2. Performances électriques nominales

Des cellules solaires commerciales avec relativement de bonnes performances électriques et une faible dispersion des caractéristiques ont été sélectionnées pour assurer la fiabilité de l'étude. Les cellules solaires sont tout d'abord divisées en deux lots : l'un consacré au vieillissement sous CH et le second plus conséquent permettra d'étudier l'impact de l'exposition aux UV.

Afin d'obtenir une référence pour nos études de vieillissement, une caractérisation électrique initiale a été réalisée concernant la tension de circuit ouvert V_{CO}, le courant de court-circuit J_{CC}, le facteur de forme FF, la puissance maximale délivrée P_{max} et le rendement. La moyenne des caractéristiques électriques initiales des 61 cellules étudiées dans ce chapitre est présentée dans le Tableau IV.1. Les mesures sont effectuées dans les conditions standard de mesure I-V (voir II.2.8. Caractérisation I-V).

Tableau IV.1. Moyennes des caractéristiques électriques initiales de l'ensemble des cellules étudiées.

V_{CO} [V]	J_{CC} [mA/cm²]	FF [%]	P_{max} [W]	Rendement [%]
0,6538 ± 0,0005	38,55 ± 0,11	77,2 ± 0,2	4,66 ± 0,02	19,45 ± 0,07

L'intervalle de confiance associé à chaque caractéristique est quantifié par l'écart type issu des 183 caractérisations (3 mesures sur chacune des 61 cellules). On constate que les cellules étudiées ont un rendement initial élevé (19,45 %) et homogène sur l'ensemble du lot (dispersion de 0,07). Les valeurs de V_{CO} et J_{CC} sont respectivement de 0,65 V et 38,55 mA. Les cellules délivrent en moyenne une puissance de 4,66 W avec un facteur de forme de 77,2 %.

IV.2. Étude du vieillissement accéléré sous Chaleur Humide (CH)

Le premier des deux tests de vieillissement accéléré réalisé est celui dit de chaleur humide (cf. chapitre II). Les cellules monocristallines non encapsulées sont soumises à une température de 85°C et une humidité relative de 85 % durant 500 heures, 1000 heures et 2000 heures. Les cellules sont en circuit ouvert et à l'obscurité durant toute la durée du vieillissement. Les caractérisations électriques et physico-chimiques seront réalisées à chaque étape du vieillissement et comparées aux caractérisations initiales afin de déterminer des taux de dégradation pour chaque paramètre.

Cette étude permettra notamment d'établir ou non la stabilité de la couche antireflet et la résistance de la grille de collecte à la corrosion [Xiong2017].

IV.2.1. Caractéristiques I-V

Le Tableau IV.2 ci-dessous représente les caractéristiques initiales ainsi que le taux de dégradation relatif (en %) des paramètres électriques (V_{CO}, J_{CC}, FF, P_{max} et Rendement) en fonction de la durée d'exposition sous CH. Les erreurs absolues, ΔF, sur chaque paramètre sont également représentées. Ces dernières sont calculées suivant la relation III.3 en utilisant les écarts types (SD) déterminés à partir de trois mesures pour chaque paramètre et à chaque durée d'exposition, avec :

$$\Delta F(X,Y) = F(X,Y) \times \left[\frac{SD_Y}{Y-X} + \frac{SD_X}{Y-X} + \frac{SD_X}{X}\right] \quad \text{(III.3)}$$

Où X est le paramètre électrique non vieillis et Y ce paramètre électrique vieillis sous CH.

On rappellera qu'un taux de dégradation négatif signifie une amélioration de la caractéristique électrique par rapport aux valeurs initiales. L'erreur absolue par rapport à la valeur initiale, ΔF, est déterminée pour chaque paramètre.

Tableau IV.2. Caractéristiques électriques et leur taux de dégradation relatif (%) après différentes durées d'exposition à la CH. Les performances électriques sont obtenues dans les conditions standards de test (STC).

Durée sous CH [h]	Paramètres STC									
	V_{CO} [V]		J_{CC} [mA/cm²]		FF [%]		P_{max} [W]		Rendement [%]	
	Moy.	ΔF	Moy.	ΔF	Moy.	ΔF	Moy.	ΔF	Moy.	ΔF
Nominal	**0,6545**		**38,53**		**77,30**		**4,67**		**19,50**	
500	0,18	0,24	-0,16	0,43	0,52	0,49	0,43	0,45	0,53	0,44
1000	0,46	0,17	0,16	0,53	0,52	0,56	1,07	0,83	1,15	0,83
2000	0,44	0,20	0,16	0,42	-0,13	0,45	0,43	0,48	0,53	0,49

L'évolution des taux de dégradation est donnée après 500 heures, 1000 heures et 2000 heures d'exposition à la CH. Les taux de dégradation du rendement demeurent relativement faibles par rapport aux caractéristiques initiales, soulignant un faible impact de la CH sur les performances électriques des cellules non encapsulées. Avec un taux de dégradation de 0,53 % ± 0,49, le rendement n'a pas subi de dégradation significative après 2000 heures de CH. La dégradation du V_{CO}, évaluée à 0,44 % ± 0,20 pour cette même cellule, semble être le paramètre le plus sensible au vieillissement et donc en grande partie responsable de la diminution du rendement dans le temps. La densité de courant de court-circuit J_{CC} présente un faible taux de dégradation (0,16 %) alors que le facteur de forme FF est même légèrement amélioré. La puissance maximale produite par la cellule P_{max} subit logiquement une faible dégradation similaire à celle du rendement. La cellule PV non encapsulée présente donc une excellente résistance à la CH. Il semble donc que ce soit l'interaction avec les autres constituants du module, et notamment l'encapsulant, qui provoque la dégradation de la cellule [Hulkoff2009] [Hacke2013]. Ce point sera vérifié dans le Chapitre V : Vieillissement accéléré d'un mini-module c-Si.

IV.2.2. Réponse spectrale et réflectance

La mesure de la réponse spectrale permet de remonter aux rendements quantiques externe (RQE) et interne (RQI) après soustraction de la réflectance (voir chapitre II pour plus d'information). Les évolutions du RQI (axe des ordonnées gauche) et de la réflectance (axe des ordonnées droit) sont présentées dans la Figure IV.2 en fonction de la durée d'exposition sous CH : non vieilli, après 1000 heures et 2000 heures sous CH.

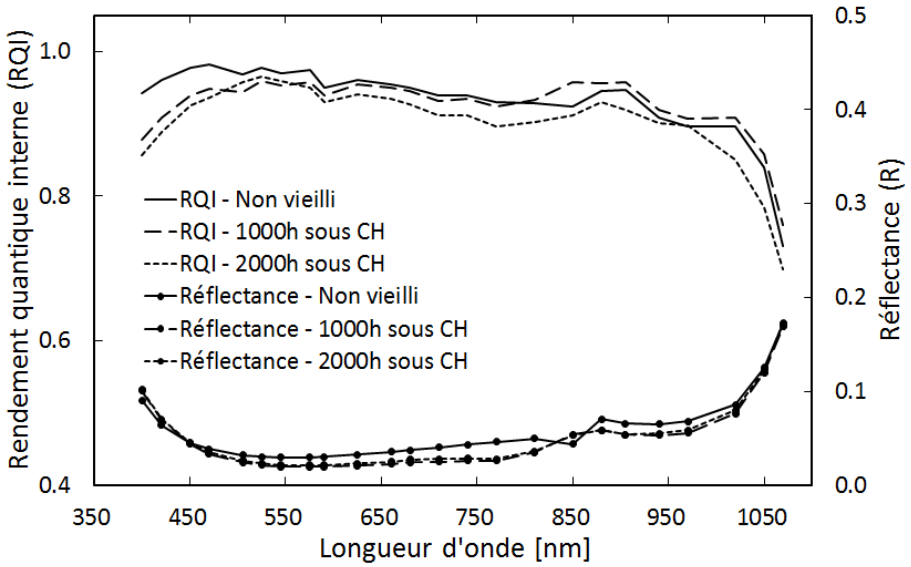


Figure IV.2. Rendement quantique interne (RQI) et réflectance (R) pour différentes durées d'exposition sous CH.

L'analyse du RQI confirme le faible impact du vieillissement sous CH sur la faculté qu'a la cellule photovoltaïque de convertir les photons en électrons. Sur la plage [500 – 900] nm, le RQI moyen est de 95,1 % avant vieillissement sous CH. Il reste stable à une valeur de 94,6 % après 1000 heures et 93,0 % après 2000 heures. D'après la réponse dans le bleu ($\lambda < 520$ nm), il n'y a pas de dégradation notable de la passivation en face avant. Pour $\lambda > 900$ nm (réponse dans le rouge et l'infrarouge), le RQI reste parfaitement stable même après 2000 heures : il n'y a pas de diminution de la collecte des photons pour ceux ayant des énergies proches du gap. Quant à la réflectance, sa diminution est relativement faible. Sur la plage [500 – 900] nm, la réflectance passe de 4,3 % avant vieillissement à des valeurs moyennes de 3,0 % et 3,1 % après 1000 et 2000 heures sous CH. Le vieillissement sous CH engendre une diminution de la réflectance en face avant entrainant une potentielle augmentation de la capture des photons dans la cellule. On notera toutefois que cette capture accrue des photons ne permet pas une amélioration du RQI. Ceci peut s'expliquer soit par une faible amélioration des propriétés optiques de la cellule, soit par une dégradation de la couche antireflet d'où une moins bonne passivation.

IV.2.3. Morphologie des contacts face avant

Des mesures de profilométrie ont été effectuées pour étudier l'effet de la CH sur la morphologie des contacts d'argent en face avant. L'objectif est de déterminer si la température et l'humidité sont responsables d'une modification physique dans la hauteur et la largeur des doigts de contact. La Figure IV.3 révèle les largeurs et hauteurs moyennes des contacts pour trois durées

d'exposition (0, 1000 et 2000 heures). Les valeurs moyennes et les écarts types sont calculés, pour chaque durée, à partir de 15 mesures prises aléatoirement sur l'ensemble de la cellule.

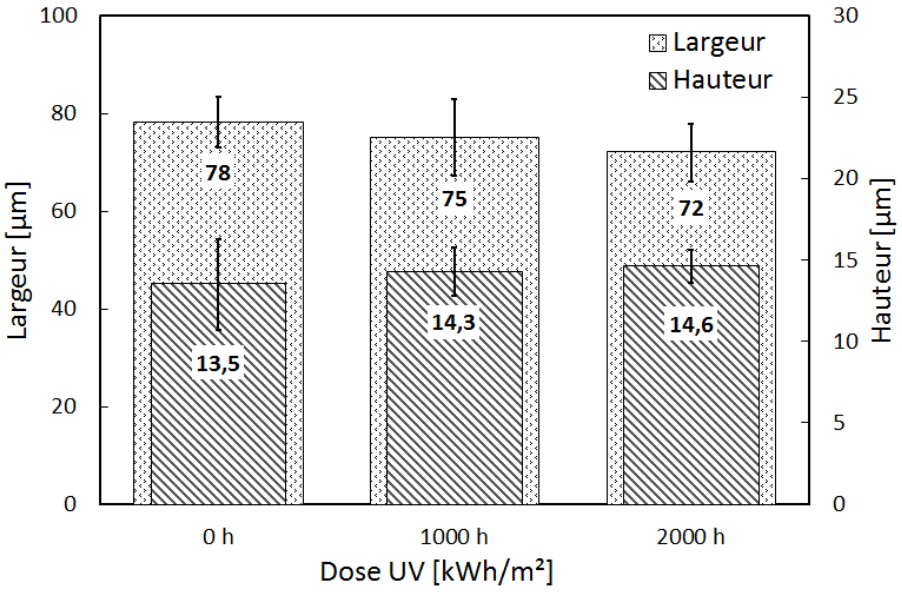


Figure IV.3. Valeurs moyennes de la largeur et de la hauteur des contacts d'argent pour différentes durées d'exposition sous CH. Les barres d'erreur représentent les écarts types.

La largeur et la hauteur des contacts d'argent en face avant restent constantes durant le vieillissement sous CH. Les valeurs moyennes de la largeur et de la hauteur sont respectivement de 72 ± 6 µm et 14,6 ± 1,0 µm après 2000 heures sous CH alors qu'elles sont de 78 ± 5 µm et 13,5 ± 2,8 µm pour une cellule non vieilli. Les contacts sérigraphiés en argent sont composés d'une phase liante, généralement un mélange d'oxydes métalliques et de dioxyde de silicium SiO_2 qui détermine l'adhésion au substrat et la gravure chimique de la surface du silicium, et de cristallites d'argent qui offrent un contact ohmique avec l'émetteur silicium. Un contact Ag-Si de bonne qualité est caractérisé par de petites cristallites d'argent pour réduire les shunts à la jonction dans le cas d'un émetteur peu profond et la densité de courant de saturation de l'émetteur J_{0e} en raison d'une plus petite aire de contact avec l'émetteur. En outre, des couches fines de SiO_2 sont recherchées car elles permettent un effet tunnel pour le transport du courant [Hilali2006]. D'après la littérature, les contacts sérigraphiés en argent peuvent présenter des dégradations sous des contraintes environnementales rudes provoquant une augmentation de la résistance de contact de la grille de collecte.

En revanche, il a été constaté un décollement rapide du busbar soudé lorsque le flux de soudure est appliqué en excès sur le contact. La Figure IV.4 présente une délamination des trois busbars sur une cellule après 2000 heures.

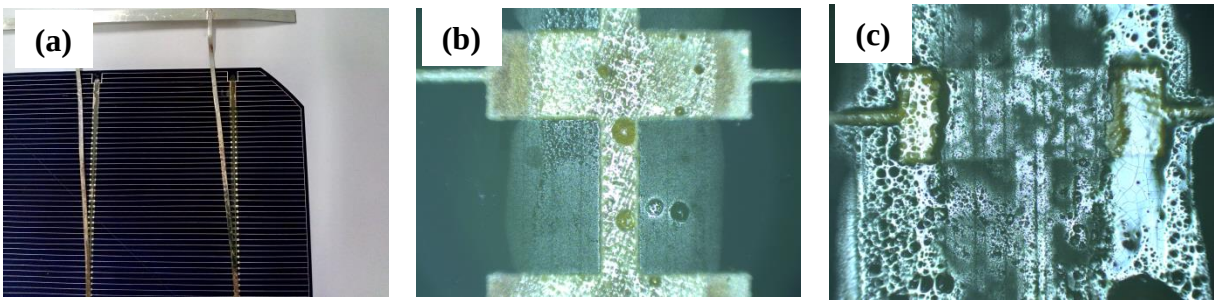
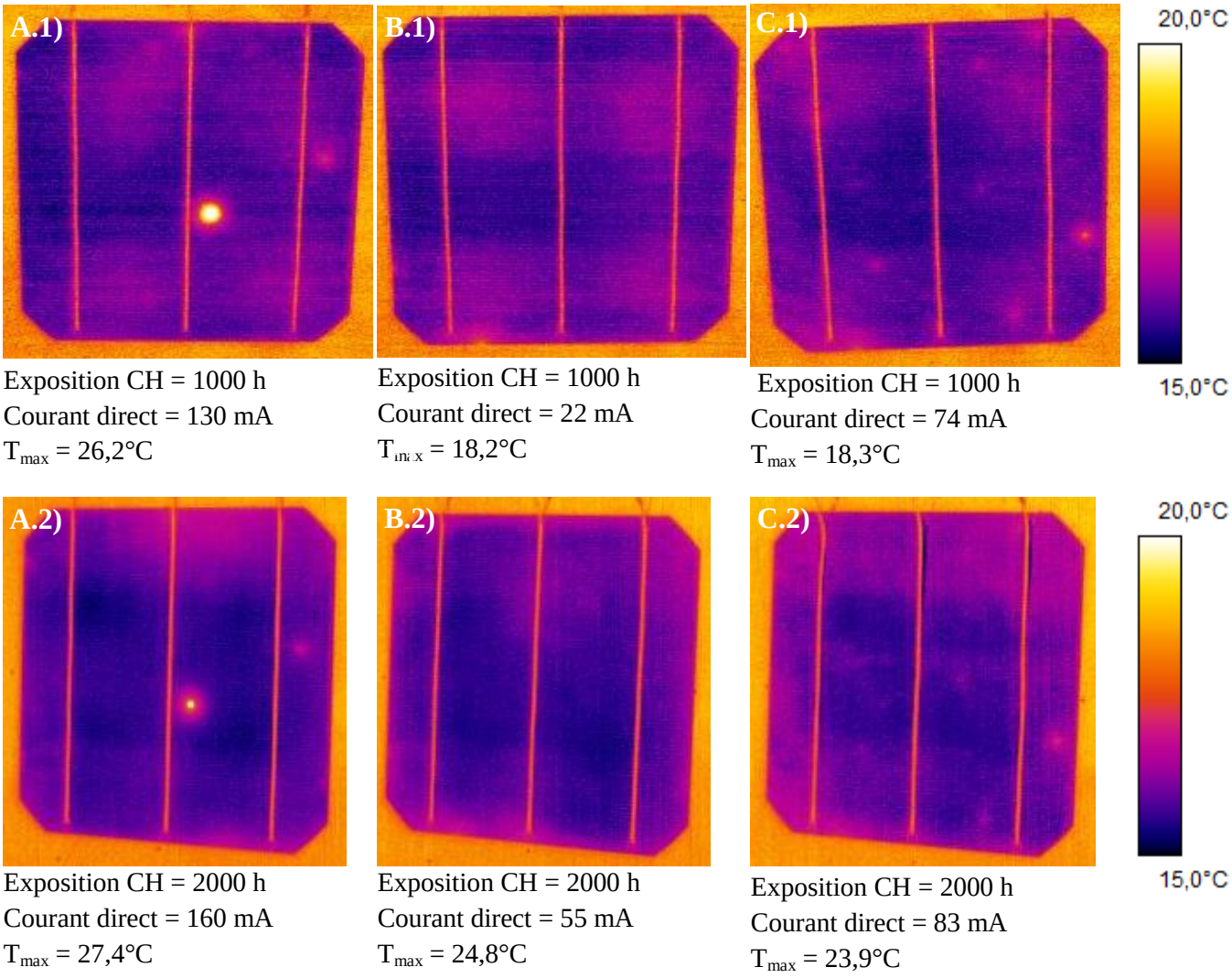


Figure IV.4. (a) macrographie et (b et c) micrographies avec un grossissement de x5 de la délamination d'un busbar après 2000 heures d'exposition à la CH.

La délamination qui s'est produite sur une seule des 5 cellules étudiées, a débuté dès 350 heures et s'est rapidement étendue jusqu'à atteindre plus de la moitié de la longueur (8 cm) après 2000 heures. Le décollement peut ne pas endommager le contact sérigraphié (Figure IV.4b) mais plus fréquemment, elle provoque une délamination de la sérigraphie exposant ainsi l'émetteur de la cellule (Figure IV.4c). On constate également une dissolution de l'interface riche en SiO_2 entre la grille d'argent (ou les doigts de contact) et la cellule silicium. Celle-ci est amplifiée par la présence de **flux de soudure résiduel** comme constaté sur la Figure IV.4c. Outre une plus faible résistance à la fatigue mécanique, ce phénomène implique une augmentation de la résistance série diminuant de fait le flux d'électrons à travers la cellule solaire, ainsi qu'une probabilité plus forte de doigts de contact déconnectés à l'intersection doigt de contact/busbar [Chaturvedi2013].

IV.2.4. Thermographie infrarouge

Les images thermographiques de trois cellules (A, B et C) soumises à une tension de 13 V en polarisation directe et à l'obscurité sont présentées par la Figure IV.5. La thermographie infrarouge couplée à une polarisation de la cellule permet de révéler les zones shuntées grâce à des températures plus élevées indiquant une résistance de contact anormale.



Exposition CH = 1000 h
Courant direct = 130 mA
T_{max} = 26,2°C

Exposition CH = 1000 h
Courant direct = 22 mA
T_{max} = 18,2°C

Exposition CH = 1000 h
Courant direct = 74 mA
T_{max} = 18,3°C

Exposition CH = 2000 h
Courant direct = 160 mA
T_{max} = 27,4°C

Exposition CH = 2000 h
Courant direct = 55 mA
T_{max} = 24,8°C

Exposition CH = 2000 h
Courant direct = 83 mA
T_{max} = 23,9°C

Figure IV.5. Thermogrammes des cellules monocristallines à une température de 15°C, une tension en polarisation directe de 13 V et pour deux durées d'exposition à la CH : 1000 et 2000 heures.

Les images présentent les cellules après 1000 heures et 2000 heures sous CH. Notons que les cellules n'ont pas été caractérisées par thermographie Lock-in avant exposition à la CH. La cellule A présente un point chaud au centre de la cellule qui peut être imputé à un défaut de fabrication car il n'y a pas de dégradation notable entre 1000 et 2000 heures. En effet, sa température n'excède pas 26,6 °C après 1000 heures et 27,4°C après 2000 heures. Le courant direct mesuré reste relativement stable à, respectivement, 130 mA et 160 mA. La cellule B n'a subi aucune dégradation liée à l'apparition de shunt : la température maximale plafonne à 24,8°C avec un courant direct de seulement 55 mA après 2000 heures. Tout comme la cellule B, la cellule C ne présente aucun point chaud après 2000 heures. La température ne dépasse pas 24°C et le courant direct a été mesuré à 83 mA. Un vieillissement sous CH de 2000 heures semble donc n'avoir aucun impact sur la formation de shunts. De plus, les images thermographiques n'ont pas révélé de shunt de type Schottky (shunt situé aux bords de la cellule). Il n'y a donc pas localement de défaut de continuité de l'émetteur, de pénétration excessive de la pâte

d'argent durant le procédé de recuit ou bien de soudure inadaptée du ruban d'interconnexion sur le busbar.

IV.2.5. Discussion

La chaleur humide à 85°C et 85 % h.r. n'a pas un impact significatif sur les performances électriques de la cellule solaire non encapsulée, et ce, après 2000 heures d'exposition alors que le test normalisé de qualification des modules PV se contente d'une exposition de 1000 heures. En effet, le taux de dégradation n'est que de 0,53 % ± 0,49 après 2000 heures. L'analyse du RQI confirme cette absence de détérioration. La passivation en face avant ($\lambda < 520$ nm) et en face arrière ($\lambda > 900$ nm) reste inchangée après 2000 heures. La réflectance présente une baisse dès 1000 heures sous CH : -1 % absolue sur la plage [500 – 900] nm pour une valeur initiale de 4,3 %.

Sous des conditions de CH spécifique (90°C/85 % h.r.), il a été constaté un phénomène de **corrosion** de la grille de collecte avec formation d'agrégats en forme d'aiguillons et une réduction de la conductivité à l'interface émetteur-grille de collecte [Peike2013]. Ce procédé de corrosion est initié via une réaction de l'acide acétique avec l'oxyde de plomb contenu dans la couche vitreuse SiO_2. L'acide acétique se forme par dégradation du polymère encapsulant en présence d'humidité et de chaleur. Il engendre une perte d'adhésion du contact induite par la dissolution de la couche vitreuse [Kraft2015]. Dans notre cas, les cellules étant non encapsulées, il n'y a pas d'acide acétique favorisant une quelconque corrosion de la grille de collecte. Cependant, une plus **faible résistance à la fatigue mécanique** a été observée sur une cellule dès les premières expositions à la CH (350 heures). Elle est due à un excès de flux de soudure entrainant une dissolution partielle du SiO_2 à l'interface grille de collecte/cellule silicium.

L'analyse par thermographie infrarouge souligne l'**absence de point chaud** pour deux des trois cellules analysées après 1000 heures. Pour la cellule présentant le point chaud, il est situé dans la partie centrale de la cellule mais il n'est pas adjacent à un des busbars. Sa température n'excède pas 28°C ce qui laisse suggérer un faible impact sur les performances de la cellule.

IV.3. Étude du vieillissement accéléré sous UV

Au cours de cette troisième partie, les effets du vieillissement accéléré sous UV sont étudiés sur les propriétés électriques et physico-chimiques des cellules solaires au silicium monocristallin. L'objectif est de comprendre et définir les mécanismes de dégradation d'une cellule solaire standard au silicium sans prendre en considération les interactions ayant lieu avec les autres matériaux composant un module PV. Le comportement d'une cellule solaire sous vieillissement UV doit être clairement défini avant d'étudier les mécanismes de vieillissement de l'ensemble d'un module PV qui est un système complexe à cause des interactions entre les différentes couches (verre, encapsulant, cellule solaire).

IV.3.1. Influence de la dose UV

Le test de vieillissement accéléré sous UV est réalisé dans une enceinte spécifique (INVE 2000, Helios Quartz) avec une lampe UV moyenne pression au mercure de 500W d'une intensité de 600 W/m² sur la plage de longueur d'onde [250 – 400] nm. La température de la chambre est maintenue à 50°C et à la température standard de corps noir atteint 65°C. On notera que cette température standard de corps noir constitue une limite supérieure de la température de surface de l'échantillon et elle ne correspond probablement pas à la température maximale atteinte par l'échantillon. Dans ce lot de cellules, le vieillissement accéléré s'est fait en condition de circuit ouvert.

IV.3.1.1. Caractéristiques I-V

La Figure IV.6 présente les caractéristiques électriques de plusieurs cellules PV en fonction de la dose UV reçue. À partir des mesures initiales sur chaque cellule, un taux de dégradation est calculé pour chaque paramètre électrique. Le taux de dégradation croît logiquement au fur et à mesure de l'exposition aux UV. Après une exposition aux UV de 199,8 kWh/m² (soit 333 heures sous 600 W/m²), le taux de dégradation du rendement η de la cellule atteint 11,23 %. Ce taux de dégradation est principalement dû à une dégradation de V_{CO} (6,24 %) et du J_{CC} (3,16 %). Le facteur de forme, FF, semble être moins affecté par le vieillissement UV et montre un taux de dégradation moyen de 1 % quelle que soit la dose UV.

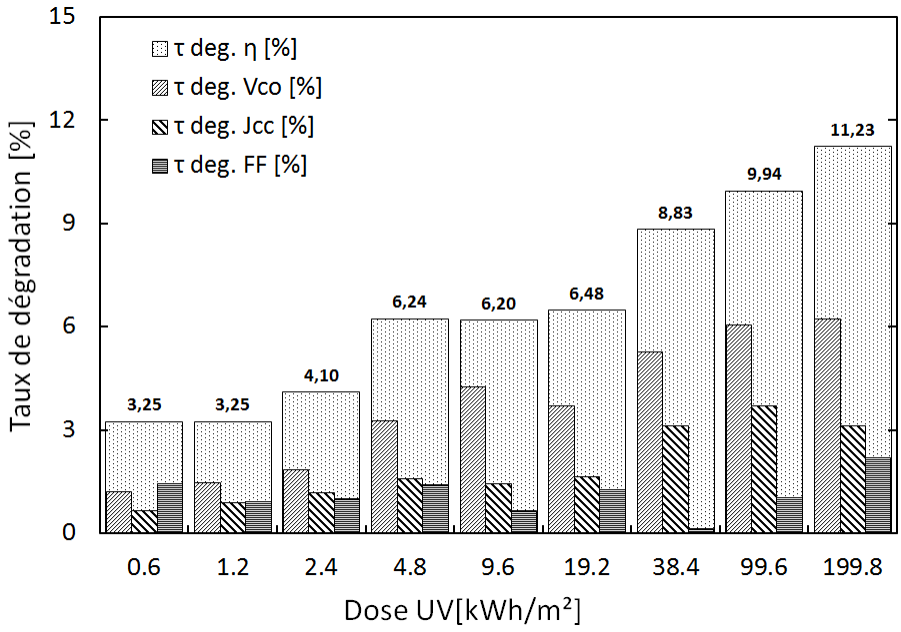


Figure IV.6. Taux de dégradation des paramètres électriques à partir des mesures I-V et en fonction de la dose UV incidente sous une intensité de 600 W/m².

La cinétique de chaque taux de dégradation est présentée en Figure IV.7 en fonction de la dose UV incidente.

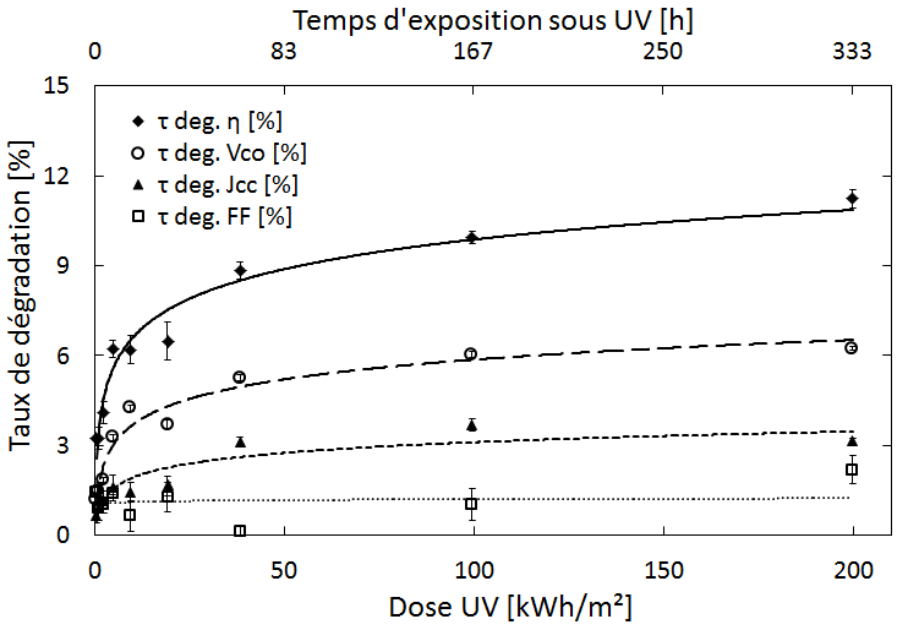


Figure IV.7. Cinétiques du taux de dégradation de chaque paramètre électrique en fonction de la dose UV sous une intensité de 600 W/m².

La tension de circuit ouvert, V_{CO}, et la densité de courant de court-circuit, J_{CC}, ont des comportements similaires : une forte dégradation pour de faibles doses UV suivie par une stabilisation du taux de dégradation pour des doses UV plus importantes. En effet, une exposition UV additionnelle après approximativement 50 kWh/m² ne va pas engendrer d'augmentation significative des taux de dégradation. Le V_{CO} est le paramètre le plus affecté et compte pour la moitié du taux de dégradation du rendement. Cette perte en V_{CO} pourrait être partiellement liée à une dégradation de la couche antireflet. La réduction du J_{CC} est quant à elle due à une dégradation inhérente à la jonction p-n. Il apparait que le taux de dégradation du FF n'est pas corrélé avec le temps d'exposition aux UV. Le FF est une mesure de la qualité de la cellule solaire et il est calculé en comparant la puissance maximale avec la puissance théorique (voir Chapitre II : Méthodes expérimentales). Ainsi, ce ratio reste approximativement constant durant le vieillissement sous UV.

IV.3.1.2. Réponse spectrale et réflectance

Le rendement quantique interne (RQI) est calculé à partir du rendement quantique externe (RQE) obtenu par mesures de la réponse spectrale (RS) et de la réflectance des cellules solaires avant vieillissement et après exposition sous différentes doses UV (Figure IV.8).

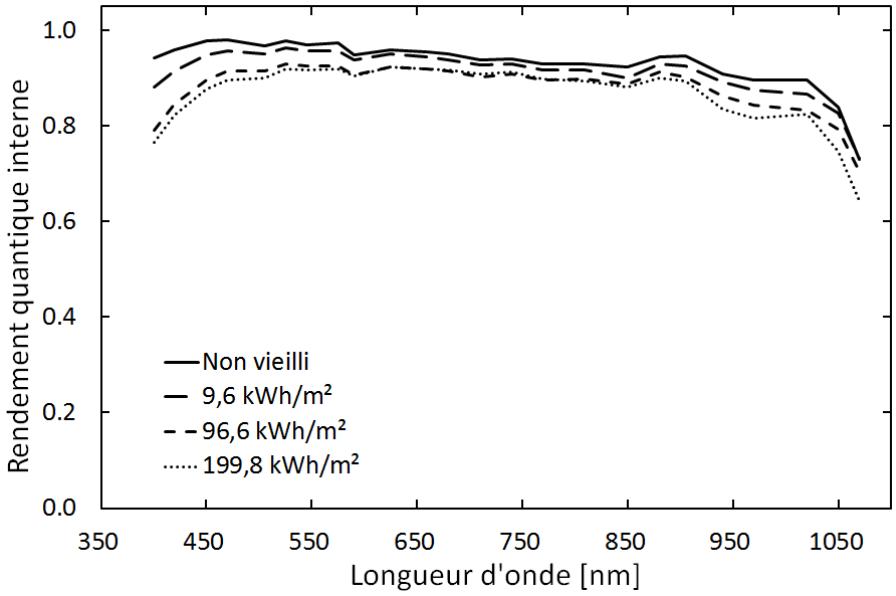


Figure IV.8. Rendement quantique interne (RQI) après différentes durées d'exposition aux UV pour une intensité de 600 W/m².

Selon les durées d'exposition aux UV, les courbes RQI diminuent principalement pour les courtes longueurs d'onde (λ < 520 nm) et dans une moindre proportion pour des longueurs d'onde

supérieures à 900 nm. Ces résultats montrent que l'exposition aux UV affecte le rendement de collecte des charges en face avant (réponse dans le bleu) indiquant une dégradation de la passivation de la cellule PV et probablement de la couche antireflet. La baisse du RQI en face arrière (réponses dans le rouge et l'infrarouge) traduit une capacité réduite du semi-conducteur à absorber les photons avec des énergies proches du gap. L'émetteur est donc clairement affecté par l'exposition aux UV.

La Figure IV.9 présente le RQI de l'échantillon de référence (axe des ordonnées gauche) et d'un échantillon exposé à une dose UV de 199,8 kWh/m² avec leur réflectance correspondante (axe des ordonnées droit).

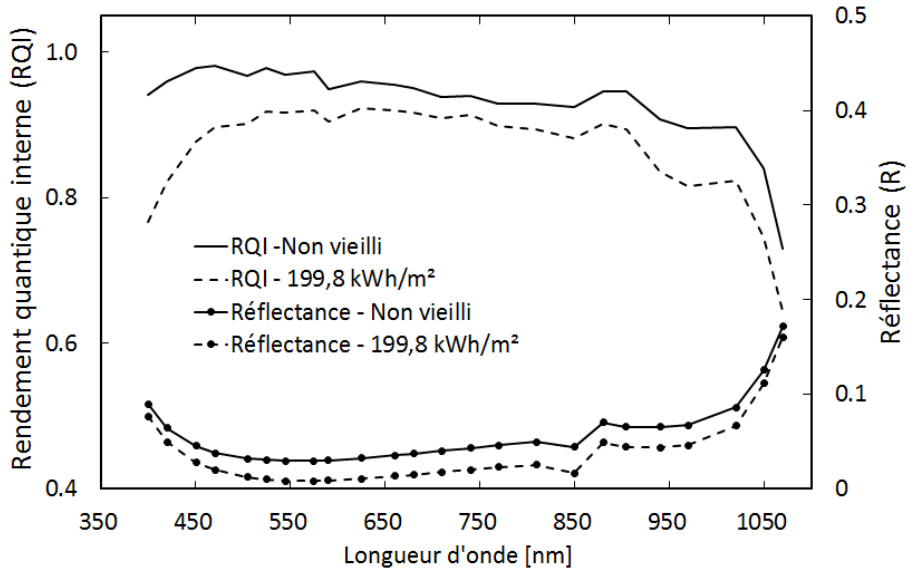


Figure IV.9. Rendement quantique interne (RQI) et réflectance (R) avant vieillissement et après une dose UV de 199,8 kWh/m² pour une intensité de 600 W/m².

Après une exposition aux UV, la réflectance subit une légère baisse dans les plages de longueur d'onde sujettes à de forte dégradations en RQI ($\lambda < 500$ nm and $\lambda > 900$ nm). De fait, la dégradation du RQI ne peut pas être imputée à une dégradation optique mais plutôt à une détérioration de la collecte des porteurs dans le matériau semi-conducteur induisant des phénomène de recombinaisons dans l'émetteur et dans la couche antireflet. De plus, la réflectance diminue dans la plage [500 – 900] nm laquelle est essentielle pour une conversion PV optimale. Celle-ci passe de 4,1 % pour l'échantillon non vieilli à 1,8 % après 199,8 kWh/m². Ainsi, le vieillissement UV semble améliorer les propriétés optiques de la cellule solaire et particulièrement de la couche antireflet SiN_x. Ce résultat s'explique par une amélioration du piégeage de la lumière. En effet, les radiations UV fortement énergétiques modifient les caractéristiques physiques et chimiques à la surface de la cellule

PV induisant un phénomène de texturation. Certaines études se sont intéressées aux propriétés optiques et structurales du silicium poreux sous radiations UV [Aouida2004][Levitskii2015]. La **photo-oxydation** du silicium poreux implique la substitution des liaisons Si–H par des liaisons Si–O ou Si–O–H lesquelles sont plus stables et réduisent la réflectance de surface. En revanche, le potentiel de passivation est fortement dépendant de la concentration en espèces Si–H à cause des procédés d'absorption de l'hydrogène sur les liaisons pendantes du silicium [Koleske]. Veith-Wolf *et al.* ont mis en évidence que la dégradation de la passivation de la couche antireflet SiN_x sous radiations UV accroit la vitesse de recombinaison de surface et la densité de courant de saturation de l'émetteur J_{0e} [Veith2016]. Les empilements de AlO_x/SiN_y avec une température de recuit optimale améliorent la stabilité aux UV de la cellule solaire [Hezel1989] mais, malheureusement, les cellules solaires étudiées ne possèdent pas cette couche passivante d'AlO_x en face avant ce qui expliquerait pour une grande part la dégradation drastique des performances électriques constatées ci-dessus.

IV.3.1.3. Morphologie des contacts face avant

Dans le but de compléter ces résultats, des analyses MEB-EDX sont réalisées pour étudier la fiabilité des grilles de contact en face avant et leur résistance aux rayonnements UV. Dans la Figure IV.10, les vues en coupe transversale des contacts d'argent mettent en évidence des modifications majeures dues aux UV dans la morphologie des doigts de contact. La largeur du doigt de contact diminue de 75 µm à 50 µm et sa hauteur augmente de 13 µm à 23 µm. De plus, aucun changement substantiel n'a été observé dans la diffusion de particule d'argent dans le silicium après exposition aux UV. Ceci étant, on peut établir que l'émetteur n'est pas affecté par une pénétration excessive des particules d'argent issues des doigts de contact.

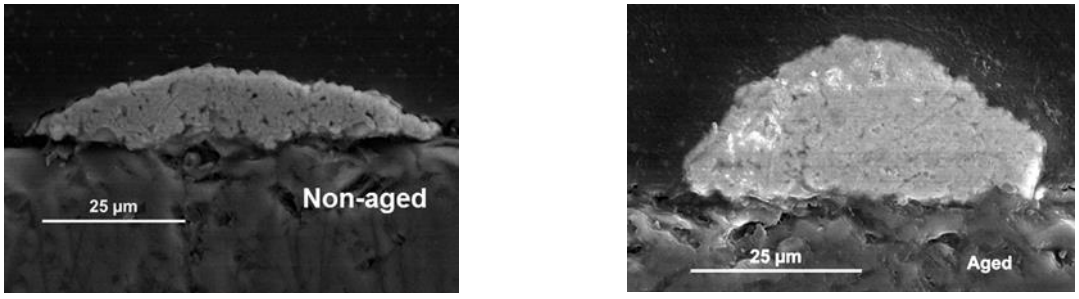


Figure IV.10. Images MEB en coupe transversale des doigts de contact sérigraphiés en argent avant et après exposition à une dose UV de 199,8 kWh/m².

Les mesures de profilométrie de surface ont été conduites pour vérifier les constatations faites sur la morphologie de surface (Figure IV.11). Les valeurs moyennes et les écarts types sont calculés à partir de 15 mesures prises aléatoirement sur l'ensemble de la cellule pour chaque dose UV.

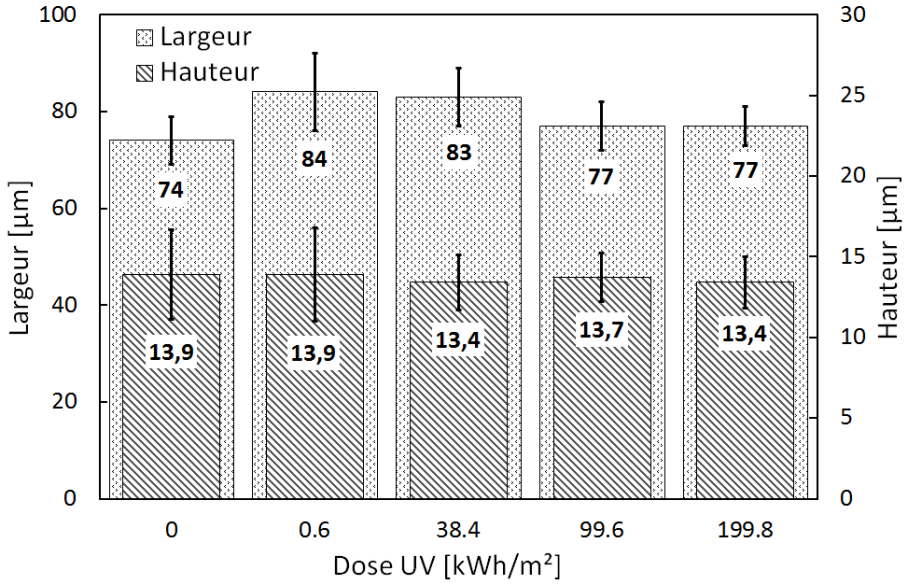


Figure IV.11. Valeurs moyennes de la largeur et de la hauteur des contacts d'argent pour différentes durées d'exposition sous UV. Les barres d'erreur représentent les écarts types.

La largeur et la hauteur des contacts d'argent en face avant restent approximativement constantes même si les cellules solaires sont exposées à une dose UV de 199,8 kWh/m². Les valeurs moyennes de la largeur et de la hauteur sont respectivement de 77 ± 5 µm et 13,4 ± 1,7 µm alors que celles pour une cellule non vieillie sont de 74 ± 8 µm et 13,9 ± 2,9 µm.

Il en ressort donc l'analyse en coupe transversale des contacts menée par MEB n'est pas représentative de l'ensemble des contacts de la cellule. Pour expliquer la non-dégradation des contacts d'argent sous radiations UV, plusieurs paramètres diminuant l'impact d'un tel test de vieillissement doivent être pris en compte. La réflectance du contact d'argent est élevée limitant les dégradations induite par les UV sur la grille de collecte. Une autre explication est l'absence d'humidité ou de pénétration de l'humidité durant le test de vieillissement accéléré qui joue un rôle majeur dans les mécanismes de dégradation des matériaux vitreux [Guiheneuf2017]. Enfin, à cause de l'utilisation de cellules non encapsulées, l'interaction entre les composants d'un module PV n'est pas comptabilisée en particulier pour l'encapsulant EVA ce qui sous-estime la corrosion de la grille de collecte en face avant.

IV.3.1.4. Thermographie infrarouge

La Figure IV.12 présente l'image thermographique typique d'une cellule solaire au silicium non vieillie soumise à une tension de 13V en polarisation directe et à l'obscurité pour détecter les points chauds. Les régions shuntées sont caractérisées par une température élevée dans les images thermographiques indiquant que le courant électrique traverse difficilement la cellule. Le shunt de type Schottky apparait en-dessous d'un busbar car la grille de métallisation est directement en contact avec la base de la cellule après avoir traversé l'émetteur [Breitenstein2003]. Ceci peut être dû à un défaut localisé de continuité de l'émetteur, à une pénétration excessive de la pâte d'argent durant le procédé de recuit ou plus probablement à une mauvaise soudure du ruban d'interconnexion sur le busbar. En outre, il y a une source de chaleur au bord extérieur de la cellule dans le coin supérieur gauche où la température atteint 47,7°C. Ce défaut est sans doute provoqué par un choc mécanique ayant eu lieu durant l'une des différentes étapes de manipulation de la cellule solaire.

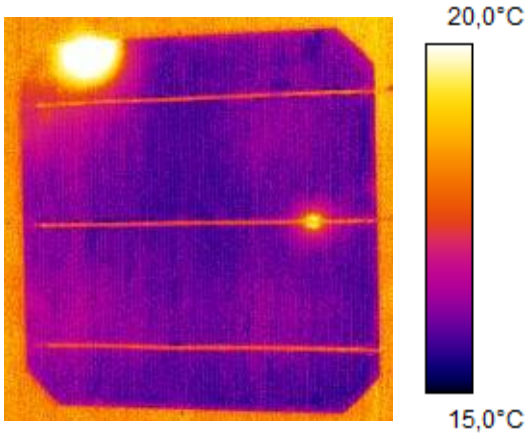


Figure IV.12. Image thermographique typique d'une cellule solaire non vieillie.

Courant direct à l'obscurité = 325 mA. T_{max} = 47,7°C.

Les mesures DSST dépeintes dans la Figure IV.13 sont aussi réalisées sous une tension de 13V en polarisation directe et à l'obscurité conduisant à différents courants directs selon les caractéristiques électriques locales pour chaque cellule solaire exposée aux UV. Les doses UV, les courants directs à l'obscurité et les températures maximales des points chauds sont mentionnés sous les images correspondantes. Presque toutes les cellules présentent localement des sites avec un courant direct élevé appelé « shunt ». Bien que ceux-ci ne soient pas des shunts complets, ces sites sont caractérisés par un courant direct localement élevé qui dégrade le rendement du système complet. Le nombre de shunts et leurs aires augmentent avec la durée d'exposition aux UV. Pour de faibles doses UV (images A, B et C) seuls quelques petits points chauds sont détectés avec une température inférieure ou égale à 20,6°C. Ces points chauds sont principalement localisés au centre de la cellule

signifiant qu'il y a des défauts ponctuels de passivation. Après une exposition suffisante aux UV, des sources de chaleur évidentes apparaissent principalement aux bords de la cellule près des coins à cause de chocs mécaniques durant la manipulation des cellules ou d'une dégradation de la passivation en bord de cellule. La passivation de bord utilise une technique classique d'isolation par laser pour prévenir la fuite des porteurs de charges par recombinaison aux extrémités. Ensuite, un procédé de découpe est nécessaire pour séparer l'électrode face avant de l'électrode face arrière, lesquelles sont parfois connectées à travers la jonction p-n aux bords de la cellule [Choi2017]. De plus, la dégradation des performances peut être associée à la décomposition de la couche SiN_x en silice hydratée et en ammoniac augmentant la densité initiale des centres de défauts interfaciaux et de fait la recombinaison des charges électron-trou [Hacke2013].

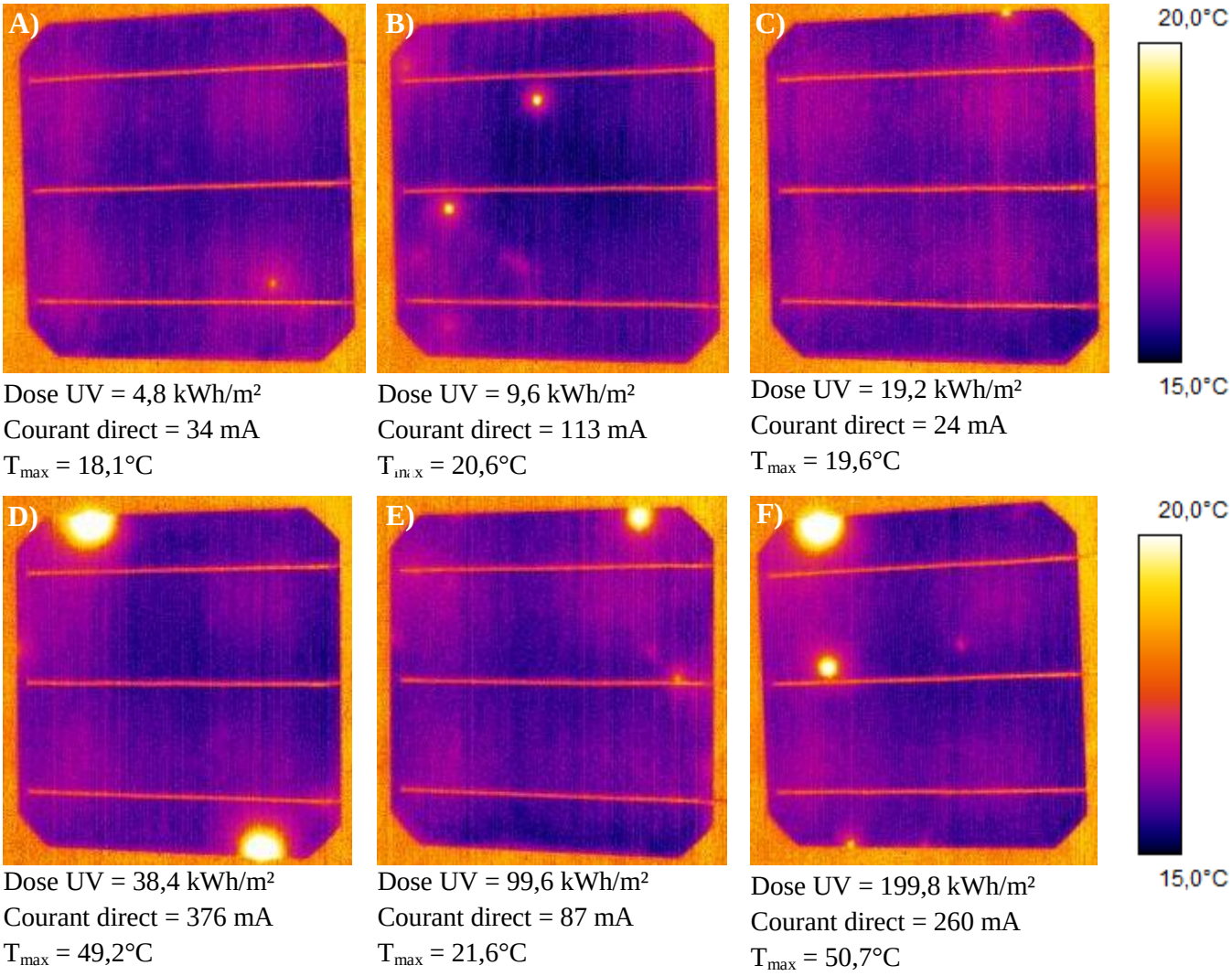


Figure IV.13. Thermogrammes des cellules monocristallines à une température de 15°C, une tension en polarisation directe de 13 V et pour différentes doses UV.

IV.3.1.5. Discussion

L'effet des radiations UV sur la durabilité des modules PV ne doit pas être négligé. Il est vrai que le verre en face avant et l'encapsulant EVA absorbent une partie des radiations UV ayant les plus courtes longueurs d'onde (UV-C et UV-B) et limitant de fait les dommages dus aux UV sur la passivation de surface. Cependant, certains mécanismes de dégradation spécifiques se produisant sur les cellules solaires durant la durée de vie du module sont induits par les radiations UV.

Cette étude établit que la dégradation électrique est principalement due à une dégradation du V_{CO} et à une diminution du J_{CC} après vieillissement sous UV. Le FF est moins affecté par le vieillissement UV. La réflectance diminue dans la plage de longueur d'onde [500 – 900] nm à cause d'une photo-oxydation de la couche antireflet SiN_x. Cette amélioration favorise la collecte des photons ce qui est positif pour la conversion photovoltaïque. Cependant, ce résultat qui souligne également la dégradation de la passivation de la couche antireflet SiN_x implique le remplacement des liaisons Si–H par des liaisons Si–O ou Si–O–H qui sont plus stables et réduisent la réflectance de surface. La non-dégradation des contacts d'argent sous UV est expliquée par une forte réflectance des contacts, l'absence d'humidité et l'absence d'interaction avec l'encapsulant EVA ce qui sous-estime la corrosion de la grille de collecte.

IV.3.2. Influence de la puissance incidente

Dans cette partie, le test de vieillissement accéléré sous UV est réalisé avec une intensité plus élevée de 2000 W/m² pour des doses UV similaires à l'étude précédente sous 600 W/m² afin de déterminer l'effet de l'intensité sur le taux de dégradation et de vérifier si le raisonnement en énergie équivalente peut être appliquée quelle que soit la puissance UV incidente.

IV.3.2.1. Caractéristiques I-V

Une comparaison des caractéristiques électriques entre les deux intensités (600 W/m² et 2000 W/m²) est présentée pour différentes doses UV dans le Tableau IV.3. En dépit d'une intensité élevée de 2000 W/m², le taux de dégradation du rendement atteint seulement 9,48 % contre 11,23 % sous une intensité de 600 W/m² pour une même dose UV de 199,8 kWh/m². La répartition des paramètres électriques contribuant à la diminution des performances est similaire dans les deux cas. En effet, la dégradation du rendement est due pour moitié à une dégradation du V_{CO} traduisant une baisse de la qualité de passivation en face avant. Le J_{CC} représente approximativement un tiers du taux de dégradation du rendement et le FF n'est pas impacté par l'exposition aux UV. L'écart constaté entre le P_{max} et le rendement s'explique par des méthodes de calcul différents.

Tableau IV.3. Caractéristiques électriques et leur taux de dégradation relatif (%) après différentes doses UV pour les deux intensités : 600 W/m² et 2000 W/m². Les performances électriques sont obtenues dans les conditions standards de test (STC).

Dose UV	Paramètres STC									
	V_{CO} [V]		J_{CC} [mA/cm²]		FF [%]		P_{max} [W]		Rendement [%]	
[kWh/m²]	600	2000	600	2000	600	2000	600	2000	600	2000
0	**0,655**	**0,652**	**38,52**	**38,52**	**76,9**	**78,13**	**4,65**	**4,70**	**19,41**	**19,61**
0,6	1,21	0,77	0,65	0,29	1,43	0,51	3,23	1,61	3,25	1,60
1,2	1,48	1,05	0,90	1,22	0,91	0,47	3,23	2,71	3,25	2,71
2,4	1,84	1,46	1,18	2,59	1,02	1,19	4,06	5,17	4,10	5,16
4,8	3,27	2,79	1,59	0,60	1,41	0,85	6,40	4,22	6,24	4,20
9,6	4,26	3,64	1,44	1,53	0,65	2,05	6,25	7,04	6,20	7,04
19,2	3,70	4,61	1,66	4,00	1,27	1,21	6,60	9,51	6,48	9,50
38,4	5,26	5,85	3,70	2,95	0,13	1,16	8,68	9,73	8,83	9,72
99,6	6,05	6,18	3,13	3,54	1,03	0,85	9,74	10,23	9,94	10,24
199,8	6,24	5,83	3,14	2,31	2,20	1,59	11,18	9,48	11,23	9,48

La Figure IV.14 montre les cinétiques du taux de dégradation du rendement en fonction de la dose UV pour les deux intensités : 600 W/m² et 2000 W/m². Les tendances sont légèrement différentes pour la dose UV maximale testée de 199,8 kWh/m².

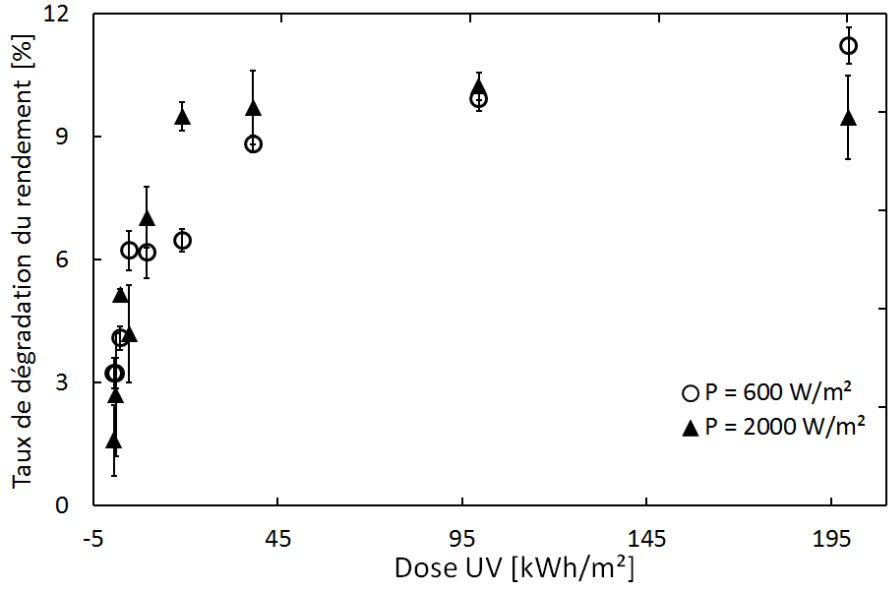


Figure IV.14. Cinétiques du taux de dégradation du rendement en fonction de la dose UV pour deux intensités : 600 W/m² et 2000 W/m².

Le taux de dégradation est stabilisé dès 19,2 kWh/m² sous une intensité de 2000 W/m² alors que cette stabilisation n'est pas complètement atteinte après 199,8 kWh/m² sous 600 W/m². Ceci peut être aisément expliqué par le fait que plus l'intensité est élevée, plus la profondeur de pénétration des radiations UV dans la cellule est importante. En effet, c'est la loi de Beer-Lambert qui gouverne l'intensité d'un rayonnement incident pour un système absorbant des radiations incidentes comme les cellules solaires.

Secondement, de plus hautes températures sont potentiellement atteintes durant le test de vieillissement UV sous 2000 W/m² comparé à une intensité de 600 W/m² d'après les mesures de la température standard de corps noir (BST) qui sont respectivement de 90°C et 65°C. Dans un procédé de dégradation photochimique, l'étape primaire, aussi appelée procédé d'initiation, qui consiste en une absorption des radiations suivie par la dissipation de cette énergie est faiblement dépendante de la température (ou de l'activation thermique). Néanmoins, les procédés secondaires qui sont la chaleur, l'émission de radiation, le transfert d'énergie vers une autre molécule ou la rupture directe de liaison (**photolyse**), sont thermiquement dépendants [Feller1994]. Par conséquent, l'intensité élevée des radiations diminue l'énergie d'activation, basée sur la loi d'Arrhenius, pour la rupture des liaisons

liées à la couche antireflet SiN_x accélérant ainsi les cinétiques de dégradation par rapport à une intensité plus faible. Avec une valeur maximale du taux de dégradation de 10,24 %, les effets UV sur le taux de dégradation sont légèrement plus faibles sous 2000 W/m² que sous 600 W/m². Ce résultat souligne une cinétique spécifique du taux de dégradation impliquant un début de processus de régénération dû à la dépendance thermique du procédé de photolyse. Ce comportement a été décrit pour un matériau monocristallin issu d'une croissance de type Czochralski [Schmidt2004] [Herguth2008][Wilking2015] mais également pour des cellules solaires au silicium multi-cristallin [Kersten2015] sous illumination et fortes températures (T > 100°C).

Dans le but de confirmer le phénomène de régénération mentionné précédemment, deux cellules solaires ont été soumises à des doses UV prolongées de 350 kWh/m² et 700 kWh/m². La Figure IV.15 décrit l'évolution du taux de dégradation du V_{CO} en fonction de la dose UV sous des intensités de 600 et 2000 W/m² et jusqu'à 700 kWh/m².

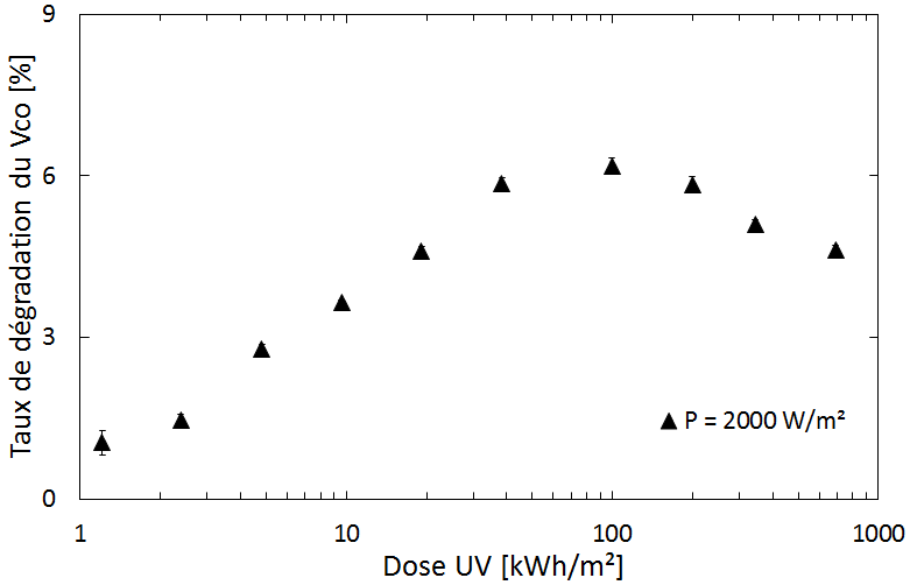


Figure IV.15. Évolution du taux de dégradation du V_{CO} en fonction de la dose UV sous une intensité de 2000 W/m² en échelle logarithmique.

Le taux de dégradation du V_{CO} qui est proportionnellement représentatif du taux de dégradation du rendement, présente une diminution notable de sa valeur pour les échantillons avec une exposition prolongée aux UV. Le procédé met en évidence une régénération partielle de la passivation en face avant pour des doses prononcées en UV. L'illumination, comme le fait d'appliquer une tension en polarisation directe, peut déclencher la neutralisation des centres recombinants permettant une plus grande stabilité de la durée de vie des porteurs minoritaires et de meilleurs rendements de conversion.

Dans les matériaux silicium de type Czochralski dopés au bore, les principaux complexes recombinants métastables sont composés d'un atome de bore interstitiel (B_i) et d'un atome d'oxygène également interstitiel (O_i) créant des défauts métastables (B_iO_i) sous illumination. La détérioration de la durée de vie croît linéairement avec la concentration en dopage bore et avec la concentration en oxygène [Schmidt2004]. Il a également été mis en évidence que la constante de temps de régénération dépend de l'intensité de la lumière incidente et de la température, lesquelles semblent être des facteurs limitant pour le procédé de régénération [Herguth2008][Cascant2014]. La régénération partielle constatée dans la Figure IV.11 est due à une température insuffisamment élevée pour activer la neutralisation des défauts B_iO_i.

IV.3.2.2. Réponse spectrale

Les mesures de réponse spectrale (RS) permettent après soustraction de la réflectance de chacune des cellules étudiées, de déterminer les rendements quantiques internes (RQI) pour différentes expositions aux UV. La Figure IV.16 montre l'évolution du RQI sous une forte intensité UV (2000 W/m²) pour différentes doses UV : 9,61 kWh/m², 99,6 kWh/m² et 199,6 kWh/m². Tout comme sous 600 W/m² (section « IV.3.1. Influence de la dose UV »), le RQI décroit graduellement avec l'exposition aux UV sur les courtes longueurs d'onde (λ < 500 nm). Cependant, le RQI sur le reste de la plage de longueur d'onde ne semble pas subir de détérioration significative.

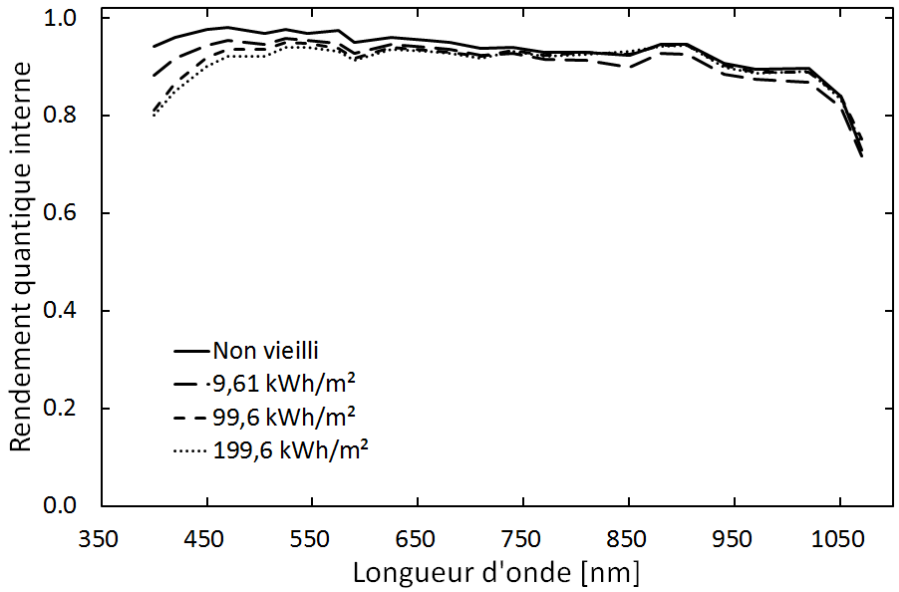


Figure IV.16. Évolution du rendement quantique interne (RQI) en fonction de la dose UV sous une intensité de 2000 W/m².

Afin de quantifier cette observation, il a été calculé l'écart entre le RQI d'une cellule non vieillie et celui d'une cellule ayant été exposée à une certaine dose UV de i kWh/m². Ce Δ RQI est calculé en fonction de la longueur d'onde, λ, et pour les deux puissances incidentes (600 W/m² et 2000 W/m²).

$$\Delta \text{ RQI } (\lambda) = \frac{\text{RQI } (\lambda)_{\text{i kWh/m}^2} - \text{RQI } (\lambda)_{\text{non vieilli}}}{\text{RQI } (\lambda)_{\text{non vieilli}}} \qquad \text{(IV.1)}$$

La Figure IV.17 illustre le Δ RQI calculé pour les deux cellules solaires (600 W/m² et 2000 W/m²) exposées à une dose UV de 199,8 kWh/m². On constate que, pour les deux puissances étudiées, les écarts les plus importants de RQI sont obtenus aux courtes longueurs d'onde : -18 % sous 600 W/m² et -15 % sous 2000 W/m² à 400 nm. Ceci s'explique par une pénétration des photons UV exponentiellement décroissante avec la profondeur (loi de Beer-Lambert). On notera toutefois la tendance qu'ont les Δ RQI sous 2000 W/m² à être légèrement inférieures à ceux obtenus sous 600 W/m². En revanche, le comportement différent pour des longueurs d'onde supérieures à 700 nm. L'exposition sous 2000 W/m² n'engendre pas de dégradation du RQI à partir de 700 nm contrairement à l'exposition sous 600 W/m² traduisant une passivation inchangée en face arrière.

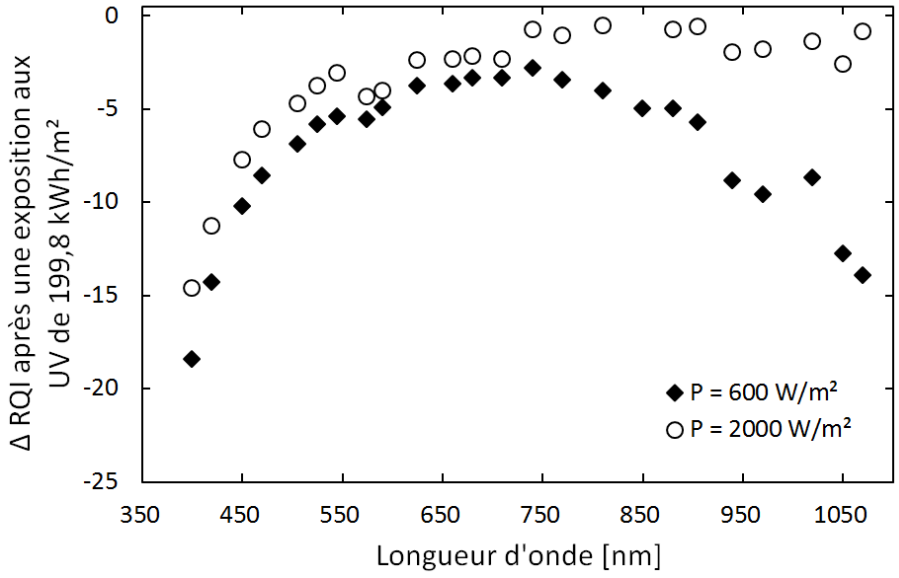


Figure IV.17. Comparaison des Δ RQI pour les deux puissances incidentes (600 W/m² et 2000 W/m²) après une exposition aux UV de 199,8 kWh/m².

IV.3.2.3. Discussion

La cinétique globale du taux de dégradation du rendement est similaire pour les deux puissances incidentes (600 W/m² et 2000 W/m²) et consiste en une dégradation aux premières expositions suivie par une stabilisation voire une légèrement diminution du taux de dégradation pour des doses UV prolongées. À faible intensité (600 W/m²), la stabilisation présente un plus haut niveau de seuil que sous une intensité de 2000 W/m², mais n'est pas totalement atteinte après 200 kWh/m². Pour la puissance incidente de 2000 W/m², le début d'un phénomène de régénération a été obtenu grâce à une température plus élevée durant le vieillissement favorisant la neutralisation des centres de recombinaison (défauts B_iO_i). D'après l'analyse des RQI, la régénération semble se produire principalement en face arrière de la cellule avec une passivation quasiment identique à celle obtenue avant vieillissement UV. Ce comportement n'avait pas encore été observé pour une cellule solaire au silicium monocristallin exposée aux radiations UV et à une faible température d'approximativement 90°C.

IV.3.3. Détermination des longueurs d'onde UV actives dans la dégradation

Les résultats précédents ont permis de constater que les radiations UV émises sur la plage [250 – 400] nm ont un effet dévastateur sur les cellules solaires au silicium non encapsulées. Les dégradations induites sont significatives et supérieures aux taux de dégradation reportés dans la littérature pour des modules c-Si. Ainsi, un filtre UV constitué d'une plaque en verre sodocalcique de 2 mm d'épaisseur a été placé entre la cellule et la lampe UV afin d'évaluer la plage de longueur d'onde majoritairement responsable des dégradations pour les radiations UV. En effet, ce type de verre n'a qu'une transmittance de 66 % sur la plage [290 – 400] nm et est totalement opaque aux longueurs d'onde inférieures à290 nm. Il présente donc la particularité de filtrer entièrement les UV-C, [100 – 280] nm, et partiellement les UV-B, [280 – 315] nm. Cette configuration nous permet également de nous rapprocher des conditions d'exposition d'une cellule encapsulée au sein d'un module complet.

Pour cette étude, nous nous contenterons d'étudier uniquement l'évolution des paramètres électriques des cellules solaires via des mesures I-V. Dans le Tableau IV.4, une comparaison des caractéristiques électriques avec ou sans filtre UV est présentée pour différentes doses UV et sous une intensité de 600 W/m².

Tableau IV.4. Caractéristiques électriques et leur taux de dégradation relatif (%) selon la dose UV incidente sous 600 W/m² en fonction de la présence ou non du filtre UV.

Dose UV	Paramètres STC									
	V_{CO} [V]		J_{CC} [mA/cm²]		FF [%]		P_{max} [W]		Rendement [%]	
kWh/m²	Sans	Avec	Sans	Avec	Sans	Avec	Sans	Avec	Sans	Avec
0	**0,6551**	**0,6530**	**38,52**	**38,27**	**76,9**	**76,6**	**4,65**	**4,58**	**19,41**	**19,14**
19,2	3,70	1,24	1,66	-0,89	1,27	0,26	6,60	0,63	6,48	0,63
38,4	5,26	1,16	3,70	-1,30	0,13	1,04	8,68	0,98	8,83	0,95
99,6	6,05	1,26	3,13	-0,82	1,03	2,00	9,74	2,46	9,94	2,45
199,8	6,24	1,14	3,14	-0,82	2,20	1,96	11,18	2,29	11,23	2,28

Avant tout, il semble que le J_{CC} qui présente des taux de dégradation négatifs, n'ait pas subi de détérioration voire plutôt une augmentation du courant photogénéré. Ce résultat est peu réaliste sur une technologie au silicium. L'effet d'un « **light soaking** » engendrant une amélioration des performances suite à une première exposition n'est constaté que pour des technologies couches minces (CdTe et CIGS) [Gostein2011]. On constate généralement une dégradation appelée LID après à une première exposition pour les technologies c-Si et due à l'apparition et l'activation de complexes B-O qui deviennent recombinants pour les porteurs de charge [Tanay2013]. Une légère augmentation de la puissance incidente au niveau du simulateur solaire a été constatée lors des essais et il est donc probable que ceci en soit la cause. Il faut donc garder à l'esprit qu'il y a eu une relative sous-estimation du taux de dégradation concernant le J_{CC} ainsi qu'une détérioration théoriquement exagérée du FF. Ceci étant, on peut tout de même constater que la dégradation est fortement réduite par la présence d'un filtre UV. Elle n'atteint que 2,28 % après 199,8 kWh/m² contre 11,23 % sans le filtre. Le V_{CO} et le FF sont les paramètres les plus affectés par le vieillissement avec des taux de dégradation respectifs de 1,14 % et 1,96 % après 199,8 kWh/m². Cette faible détérioration avec un filtre UV était attendue de par la nature des UV filtrés. En effet, le verre sodocalcique bloque les UV les plus énergétiques, c'est-à-dire ayant les plus courtes longueurs d'onde. Ce sont donc ces photons qui sont les plus susceptibles de provoquer des ruptures de liaisons dans le matériau ou des migrations photo-induites.

IV.3.4. Influence de la mise sous tension

La condition de polarisation de la cellule PV est un élément influençant la dégradation de la cellule lors d'un vieillissement. Précédemment, les cellules exposées au vieillissement sous UV étaient

toutes en circuit ouvert, ce qui n'est pas représentatif des cellules PV en fonctionnement en conditions réelles. Pour cette étude, les cellules sont soumises à une tension constante de 0,55 V. Cette tension a été choisie pour simuler le fonctionnement de la cellule à son point de puissance maximale car elle correspond à la tension au point de puissance maximale (V_{max}). L'intensité UV est fixée à 600 W/m² afin de comparer les résultats avec ceux obtenus pour le lot de cellules de référence (IV.3.1. Influence de la dose UV).

IV.3.3.1. Caractéristiques I-V

Les caractéristiques électriques des cellules maintenues sous une tension de 0,55 V car correspondante à la tension au point de puissance maximale (V_{max}) et exposées aux UV sont comparées à celles obtenues en condition de circuit ouvert et présentées dans le Tableau IV.5. Ici, la dose UV maximale testée n'est que de 99,6 kWh/m².

Tableau IV.5. Rendement électrique et taux de dégradation relatif (%) selon la dose UV incidente sous 600 W/m² en fonction des conditions de polarisation : circuit ouvert ou sous une tension continue de 0,55 V.

Dose UV	Rendement [%]			
	En circuit ouvert		Sous 0,55V	
[kWh/m²]	Moyenne	Écart type	Moyenne	Écart type
0	**19,41**		**19,92**	
1,2	3,25	0,37	3,51	0,29
9,6	6,20	0,64	5,62	0,48
19,2	6,48	0,28	6,84	0,67
38,4	8,83	0,21	11,19	0,71
99,6	9,94	0,32	10,74	0,71

La cinétique de dégradation est similaire pour les deux conditions de vieillissement : circuit ouvert et sous 0,55 V. Pour une dose UV importante (99,6 kWh/m²), le taux de dégradation du rendement est de 9,94 % pour la cellule en circuit ouvert alors qu'il est de 10,74 % pour la cellule soumise à une tension continue de 0,55 V. Les écarts types (SD) sont respectivement de 0,32 et 0,71. Il y a donc une détérioration du rendement électrique sensiblement plus accentuée lorsque la cellule est sous tension.

La Figure IV.18 représente la part des paramètres I-V (V_{CO}, J_{CC} et FF) impliqués dans le taux de dégradation du rendement électrique.

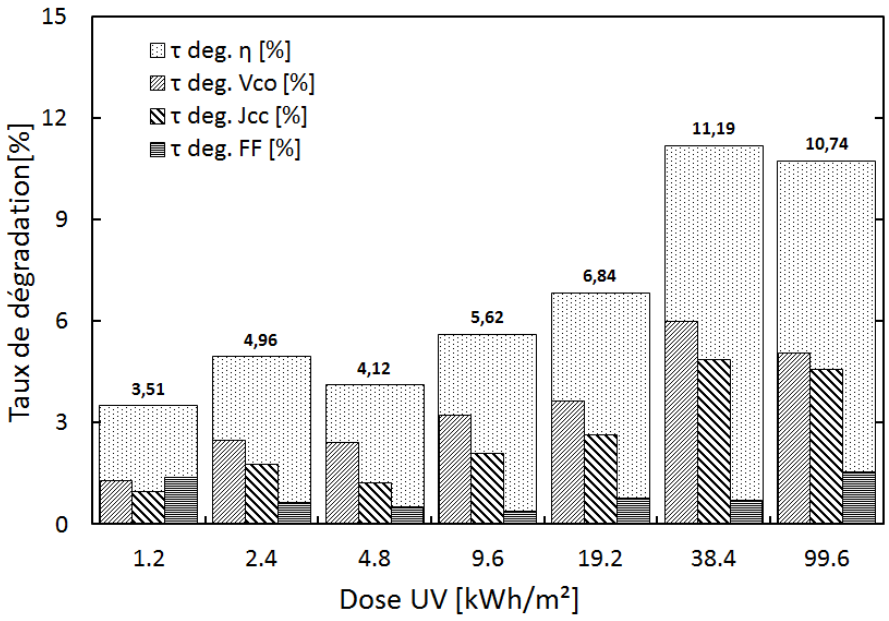


Figure IV.18. Taux de dégradation de chacun des paramètres électriques en fonction de la dose UV incidente sous une intensité de 600 W/m² et une tension continue de 0,55 V.

Contrairement à l'étude en circuit ouvert, la prépondérance du taux de dégradation du V_{CO} est moindre lorsque les cellules sont soumises à une tension continue de 0,55 V. La mise sous tension impacte plus fortement la dégradation du J_{CC}. En effet, le taux de dégradation du J_{CC} est proportionnellement plus élevé que celui obtenu pour le lot de référence. Après 99,6 kWh/m², les taux de dégradation du V_{CO} et du J_{CC} sont de 5,06 et 4,56 sous une tension 0,55 V alors qu'ils étaient respectivement de 6,05 et 3,13 lors du vieillissement sous UV en circuit ouvert.

IV.3.3.2. Réponse spectrale

La Figure IV.19 représente l'évolution du rendement quantique interne de la cellule soumise à une tension continue de 0,55 V en fonction de la dose UV pour une intensité de 600 W/m².

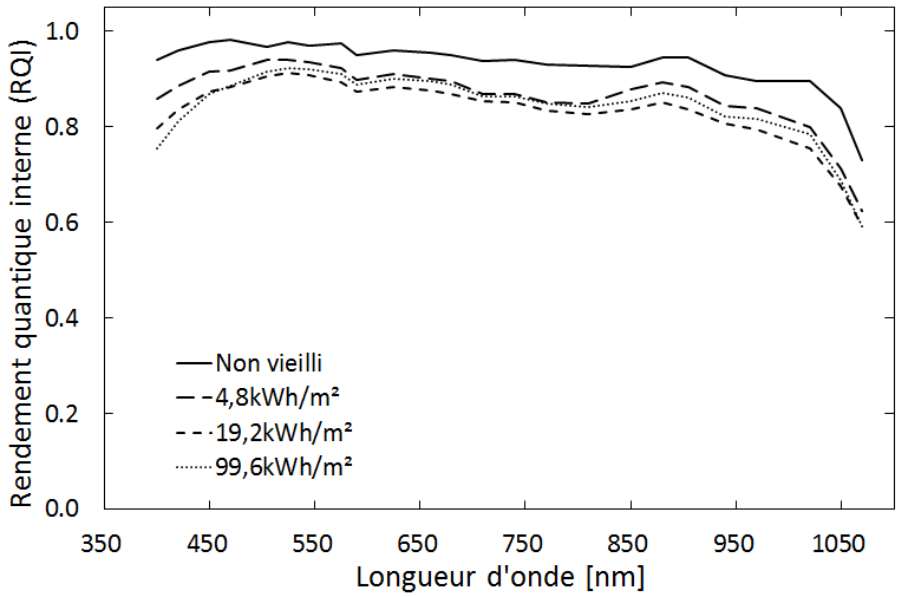


Figure IV.19. Rendement quantique interne (RQI) en fonction de l'exposition aux UV pour une intensité de 600 W/m² et une tension continue de 0,55 V.

Dès la première exposition à 4,8 kWh/m², le RQI diminue rapidement, et ce, sur l'ensemble de la plage de longueur d'onde. Les RQI moyens calculés sur la plage [500 – 900] nm chutent de 95,1 % pour l'échantillon non vieilli à 89,6 %, 86,8 % et 88,4 % après des doses UV de respectivement 4,8 kWh/m², 19,2 kWh/m² et 99,6 kWh/m².

Une analyse détaillée des variations du RQI après exposition à une dose UV de 99,6 kWh/m² est présentée dans la Figure IV.20. Le Δ RQI est calculé comme l'écart entre le RQI(λ) obtenu après vieillissement sous une dose UV de 99,6 kWh/m² et le RQI(λ) de l'échantillon non vieilli. Le tout est normalisé par le RQI(λ) de l'échantillon non vieilli.

$$\Delta\,\mathrm{RQI}\,(\lambda) = \frac{\mathrm{RQI}\,(\lambda)_{99{,}6\ \mathrm{kWh/m^2}} - \mathrm{RQI}\,(\lambda)_{\text{non vieilli}}}{\mathrm{RQI}\,(\lambda)_{\text{non vieilli}}} \qquad \text{(IV.1)}$$

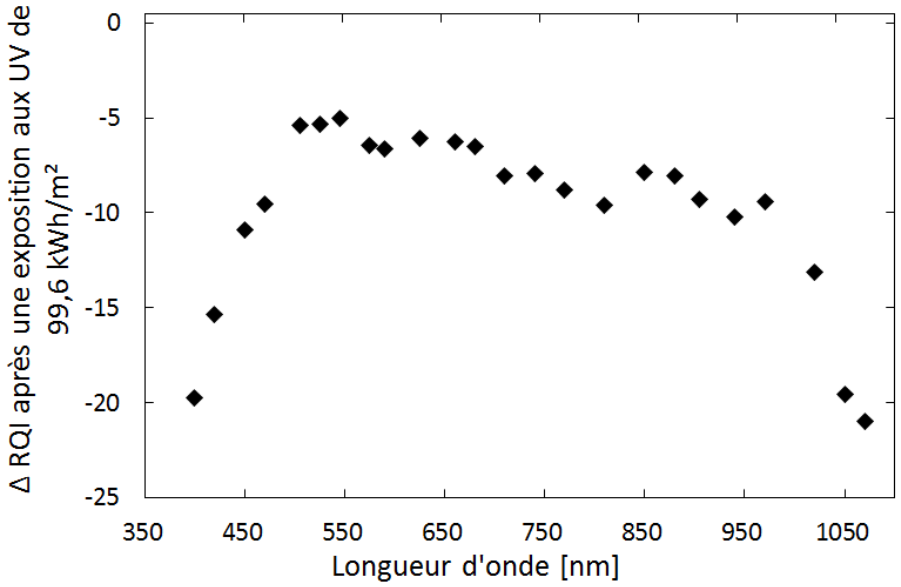


Figure IV.20. Écart du rendement quantique interne (Δ RQI) après exposition à une dose UV de 99,6 kWh/m² pour une intensité de 600 W/m² et une tension continue de 0,55 V.

Sur la plage de longueur d'onde [500 – 900] nm, les écarts du rendement quantique interne (Δ RQI) restent relativement faibles avec une valeur moyenne de -7,1 %. Les écarts sont plus importants pour les courtes longueurs d'onde (λ < 450 nm) avec des écarts dépassant -10 % voire même -19 % à 400 nm. À partir de 900 nm, les écarts s'accroissent également. Ils atteignent -21 % à 1070 nm. Les longueurs d'onde aux extrémités (400 nm et 1070 nm) engendrent de faibles courants photogénérés et donc les incertitudes de mesure peuvent s'en trouver augmentées. Cependant, on peut avancer que ces résultats confirment l'observation faite précédemment pour un vieillissement UV des cellules en circuit ouvert : il y a une dégradation de la passivation en face avant couplée à une capacité amoindrie de l'émetteur à photogénérer des porteurs de charges.

IV.3.3.3. Réflectance de la couche antireflet SiNx

La réflectance des cellules solaires a été mesurée avant et après exposition aux UV pour différentes doses afin de déterminer précisément l'évolution de la réflectance de la face avant de la cellule. Les mesures s'effectuant sur une aire de 2 cm de diamètre, comprenant la couche antireflet SiN_x ainsi que les doigts de contact. Les rubans d'interconnexions ne sont pas inclus dans la mesure pour permettre une relative représentativité de la réflectance en face avant. Les écarts de réflectance relatifs (δR) et absolus (ΔR) ont été calculés à partir des mesures de réflectance (3 mesures par échantillons et par dose UV) et présentés dans la Figure IV.21.

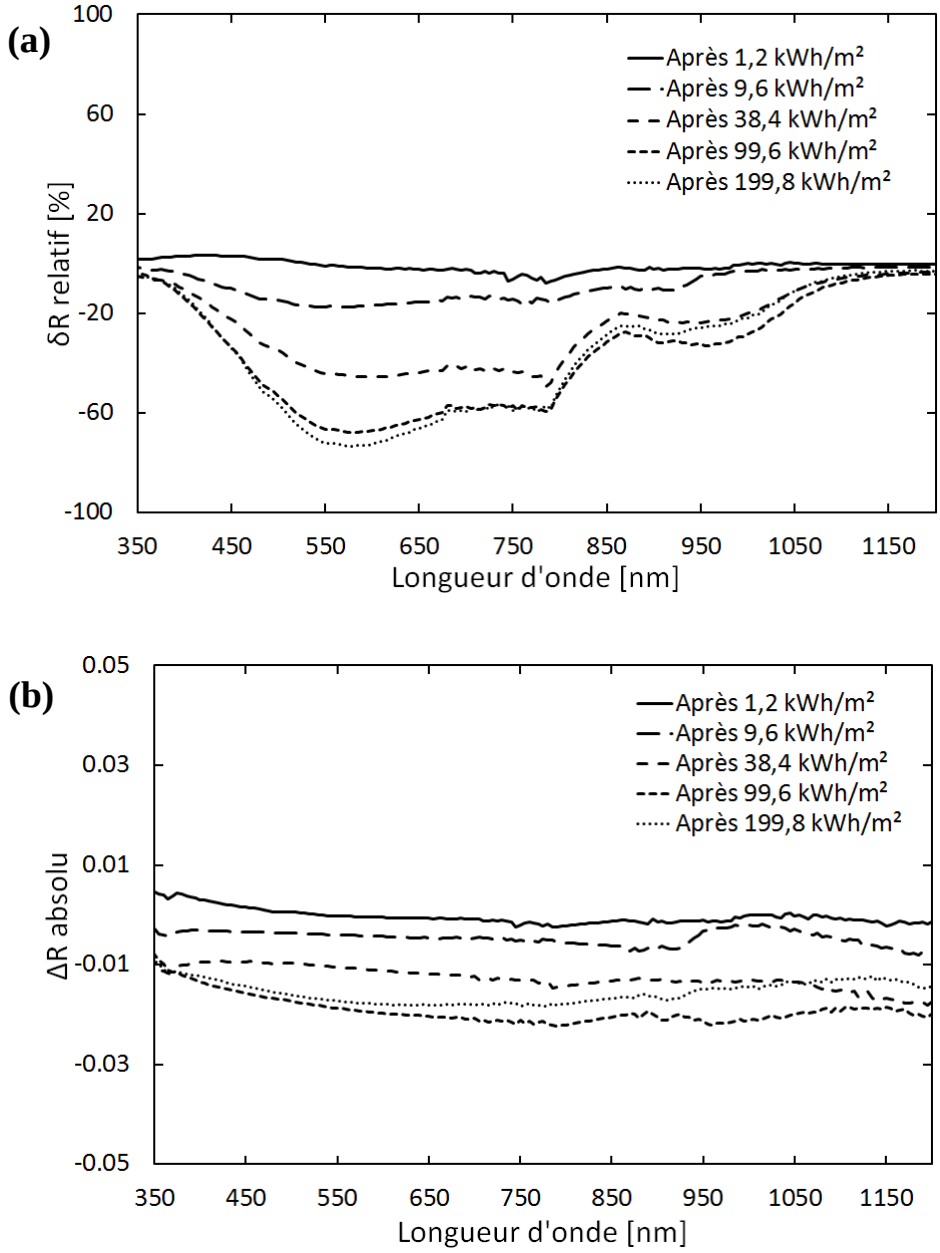


Figure IV.21. Écart de réflectance en face avant : (a) δR relatif et (b) ΔR absolu en fonction de la dose UV incidente sous une intensité de 600 W/m² et une tension continue de 0,55 V.

Dans la Figure IV.21a, l'écart relatif de réflectance, δR, est fortement dépendant de la longueur d'onde étudiée. Ainsi, l'impact de l'exposition aux UV est plus important sur la plage de longueur d'onde [500 – 800] nm où l'écart relatif dépasse -50 % de la valeur avant exposition. Dans le proche infrarouge, les écarts relatifs sont faibles (-10 %). La Figure IV.21b présente les mêmes écarts de réflexion mais cette fois-ci en valeurs absolues. Les modifications de réflectance engendrées par le vieillissement UV semblent plus homogènes et consistent en une diminution uniforme quelle que soit la longueur d'onde. Pour une dose UV de 99,6 et 199,8 kWh/m²,

les diminutions en réflectance atteignent respectivement -0,020 et -0,016 sur la plage [400 – 1200] nm. La dégradation de la couche antireflet SiN_x semble donc avoir atteint un seuil à partir duquel la diminution de la réflectance reste stable pour des doses UV plus importantes.

IV.3.3.5. Discussion

L'analyse de l'effet de la polarisation sur le mécanisme de vieillissement sous UV a été réalisée. Il en ressort que la cinétique de dégradation est similaire pour les deux conditions de vieillissement : circuit ouvert et sous une tension continue de 0,55 V correspondant à la tension au point de puissance maximale (V_{max}). Les taux de dégradation du rendement sont relativement identiques avec, pour une dose UV de 99,6 kWh/m², 10,74 % pour la cellule soumise à une tension continue de 0,55 V et 9,94 % pour la cellule en circuit ouvert. Le mécanisme de dégradation reste inchangé et implique une diminution notable du RQI même pour une faible dose UV (4,8 kWh/m²) et une diminution de la réflectance due à la photo-oxydation de la couche antireflet.

IV.4. Conclusions du chapitre

- Vieillissement sous CH :

L'étude permet de conclure que la chaleur humide à 85°C et 85 % h.r. n'a **aucun impact** significatif sur les performances électriques de la cellule solaire non encapsulée, et ce, même après 2000 heures d'exposition. Des taux de dégradation du rendement de seulement 0,5 % ont été mesurés après 2000 heures. Cette excellente résistance de la cellule à la CH a été confirmée par l'analyse du RQI qui souligne que la passivation en face avant et les caractéristiques de l'émetteur restent inchangées après 2000 heures. En revanche, une légère diminution de la réflectance a été constatée dès 1000 heures sous CH : -1 % sur la plage [500 – 900] nm pour une valeur initiale de 4,3 %. La grille de collecte en face avant ne présente pas de corrosion et n'a pas subi de changement de morphologie. L'analyse par thermographie infrarouge révèle également une bonne résistance à la CH avec des courants directs mesurés très faibles et la présence d'un unique point chaud ayant un impact très limité sur la collecte des électrons.

- Vieillissement sous UV :

L'effet des radiations UV sur les performances électriques de la cellule non encapsulée provoque un **accroissement significatif du taux de dégradation** au fur et à mesure de l'exposition aux UV. Le taux de dégradation du rendement atteint 11,23 % après une exposition aux UV de 199,8 kWh/m². La dégradation électrique est due, avant tout, à une dégradation du V_{CO} et, dans un second temps, à une diminution du J_{CC} après vieillissement sous UV. Le FF n'est pas affecté par le vieillissement UV. La réflectance diminue après exposition aux UV à cause d'un processus **de photo-oxydation** de la couche antireflet SiN_x.

L'influence de la puissance incidente des UV a été étudiée pour deux valeurs : 600 W/m² et 2000 W/m². La cinétique globale du taux de dégradation du rendement est similaire dans les deux cas de puissance incidente et consiste en une dégradation aux premières expositions suivie par une stabilisation voire une légèrement diminution du taux de dégradation pour des doses UV prolongées. En revanche, une puissance incidente élevée peut favoriser un **phénomène de régénération** des performances électriques grâce à une température de cellule plus élevée durant le vieillissement. Ce phénomène répertorié dans la littérature pour des températures supérieures à 100°C s'explique par la neutralisation des centres de recombinaison (défauts B_iO_i).

Les **photons les plus énergétiques** (UV-C et UV-B), c'est-à-dire ayant les plus courtes longueurs d'onde sont les plus susceptibles de provoquer des ruptures de liaisons dans le matériau ou des migrations photo-induites. Ce sont donc les principaux acteurs dans la dégradation des performances électriques lors du vieillissement sous UV.

La polarisation de la cellule durant le vieillissement sous UV a été étudiée pour deux cas : circuit ouvert et sous tension au point de puissance maximale (V_{max} = 0,55 V). La cinétique de dégradation est similaire dans les deux cas. Les taux de dégradation du rendement sont du même ordre de grandeur : 10,74 % pour la cellule soumise à une tension continue de 0,55 V et 9,94 % pour la cellule en circuit ouvert sous 99,6 kWh/m². Le mécanisme de dégradation reste inchangé et implique une diminution globale du RQI même pour une faible dose UV (4,8 kWh/m²) et une photo-oxydation de la couche antireflet avec diminution de la réflectance.

Références du chapitre

[Aouida2004] Aouida S., Saadoun M., Boujmil M.F. *et al.*, Effect of UV irradiations on the structural and optical features of porous silicon: application in silicon solar cells, Applied Surface Science 238 (2004) 193–198.

[Breitenstein2003] Breitenstein O., Langenkamp M., Lock-in Thermography – Basics and Use for Functional Diagnostics of Electronic Components, Springer, Berlin (2003).

[Cascant2014] Cascant M., Enjalbert N., Monna R. *et al.*, Influence of Various p-Type Czochralski Silion Solar Cell Architectures on Light-Induced Degradation and Regeneration Mechanisms, Proc 29th EU-PVSEC, Amsterdam, Netherlands (2014) 2570–2573.

[Chaturvedi2013] Chaturvedi P., Hoex B., Walsh T.M., Broken metal fingers in silicon wafer solar cells and PV modules, Solar Energy Materials & Solar Cells 108 (2013) 78–81.

[Choi2017] Choi J., Parida B., Palei S. *et al.*, Schottky-type edge passivation of silicon solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 159 (2017) 20–25.

[Feller1994] Feller R.L., Accelerated Aging - Photochemical and Thermal Aspects, The J. Paul Getty Trust. ISBN 0-89236-125-5 (1994).

[Gostein2011] Gostein M., Dunn L., Light Soaking Effect on Photovoltaic Modules: Overview and Literature Review, Proceedings of the 37th IEEE PVSEC, Seattle, WA, USA (2011) 3126–3131.

[Guiheneuf2017] Guiheneuf V., Delaleux F., Riou O. *et al.*, Investigation of damp heat effects on glass properties for photovoltaic applications, Corrosion Engineering, Science and Technology 52 (2017) 170–177.

[Hacke2013] Hacke P., Smith R., Terwilliger K. *et al.*, Testing and Analysis for Lifetime Prediction of Crystalline Silicon PV Modules Undergoing Degradation by System Voltage Stress, IEEE Journal of Photovoltaics 3 (2013) 246–253.

[Herguth2008] Herguth A., Schubert G., Kaes M. *et al.*, Investigations on the Long Time Behavior of the Metastable Boron–Oxygen Complex in Crystalline Silicon, Prog. Photovolt: Res. Appl. 16 (2008) 135–140.

[Hezel1989] Hezel R., Jaeger K., Low-Temperature Surface Passivation of Silicon for Solar Cells, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 518–523.

[Hilali2006] Hilali M.M., Sridharan S., Khadilkar C. *et al.*, Effect of Glass Frit Chemistry on the Physical and Electrical Properties of Thick-Film Ag Contacts for Silicon Solar Cells, Journal of Electronic Materials 35 (2006) 2041–2047.

[Hulkoff2009] Hulkoff T., Usage of Highly Accelerated Stress Test (HAST) in Solar Module Aging Procedures, M.S. Thesis, Chalmers University of Technology,

Göteborg, Sweden, 2009.

[Kersten2015] Kersten F., Engelhart P., Ploigt H.C. *et al.*, Degradation of multicrystalline silicon solar cells and modules after illumination at elevated temperature, Solar Energy Materials & Solar Cells 142 (2015) 83–86.

[Koleske1994] Koleske D.D., Gates S.M., Jackson B., Atomic H abstraction of surface H on Si: An Eley-Rideal mechanism?, Journal of Chemical Physics 101 (1994) 3301–3309.

[Kraft2015] Kraft A., Labusch L., Ensslen T. *et al.*, Investigation of Acetic Acid Corrosion Impact on Printed Solar Cell Contacts, IEEE Journal of Photovoltaics 5 (2015) 736–743.

[Levitskii2015] Levitskii V.S., Lenshin A.S., Seredin P.V. *et al.*, Study of the Processes of Degradation of the Optical Properties of Mesoporous and Macroporous Silicon upon Exposure to Simulated Solar Radiation, Semiconductors 49 (2015) 1493–1498.

[Peike2013] Peike C., Hoffmann S., Hülsmann P. *et al.*, Origin of damp-heat induced cell degradation, Solar Energy Materials & Solar Cells 116 (2013) 49–54.

[Schmidt2004] Schmidt J., Bothe K., Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon, Physical Review B 69 (2004) 024107-1–024107-8.

[Tanay2013] Tanay F., Étude des défauts liés à l'oxygène dans le silicium Czochralski destiné aux cellules solaires photovoltaïques – Influence des impuretés isovalentes, Thèse de Doctorat, INES-IM2NP, Université Aix-Marseille, France, 2013.

[Veith2016] Veith-Wolf B., Witteck R., Morlier A. *et al.*, Effect of UV Illumination on the Passivation Quality of AlO*x*/c-Si Interfaces, Proceedings of the 43rd IEEE PVSEC, Portland, OR, USA (2016) 1173–1178.

[Wilking2015] Wilking S., Forster M., Herguth A. *et al.*, From simulation to experiment: Understanding BO-regeneration kinetics, Solar Energy Materials & Solar Cells 142 (2015) 87–91.

[Xiong2017] Xiong H., Gan C., Yang X. *et al.*, Corrosion behavior of crystalline silicon solar cells, Microelectronics Reliability 70 (2017) 49–58.

Chapitre V : Vieillissement accéléré d'un mini-module au silicium cristallin

Dans ce dernier chapitre, nous nous intéressons au vieillissement accéléré des mini-modules bi-verre au silicium cristallin. Les mini-modules sont fabriqués à partir du verre étudié dans le chapitre III et des cellules au silicium cristallin étudiées dans le chapitre IV. Une évaluation de leur durabilité sera effectuée toujours sous les deux conditions de vieillissement suivantes : chaleur humide (85°C/85 % h.r.) et exposition aux UV. Les mécanismes de dégradation propres aux mini-modules seront analysés à l'aide des techniques de caractérisation physico-chimiques et électriques utilisées dans les chapitres précédents.

V.1. Introduction sur le mini-module

V.1.1. Structure du mini-module

Les mini-modules utilisés dans cette étude ont été réalisés à partir des cellules solaires monocristallines fournis par Evergreen Solar et analysées dans le Chapitre IV : Vieillissement accéléré d'une cellule solaire au silicium cristallin. Pour rappel, il s'agit d'une cellule solaire au silicium de type p avec une architecture PERC avec la particularité de présenter une fenêtre de contact en face arrière avec une passivation par effet de champs (Al-BSF). Les cellules solaires ont une aire active de 239,5 cm² et trois busbars pour le contact en face avant. Des rubans d'interconnexion avec une composition SnPb de 60/40 ont été soudés à une température d'environ 400°C après avoir appliqué une résine comme flux à souder sur chaque busbar. Cette cellule est ensuite encapsulée entre deux feuilles de copolymère d'éthylène-acétate de vinyle, composé de 30 % molaire d'acétate de vinyle, et de deux plaques de verre sodocalcique de dimensions 17 x 17 cm² et d'une épaisseur de 2 mm. L'encapsulation a été réalisée par l'entreprise Solems (Palaiseau, France) à une température de 150°C durant 15 minutes. Le verre est identique à celui étudié dans le Chapitre III : Vieillissement accéléré du verre. Pour cette première étude, le choix a été fait de ne pas utiliser de cadre métallique afin de permettre un vieillissement homogène du module (impossibilité de mettre un cadre métallique au niveau des rubans). Une image ainsi qu'une représentation schématique du mini-module sont présentés dans la Figure V.1.

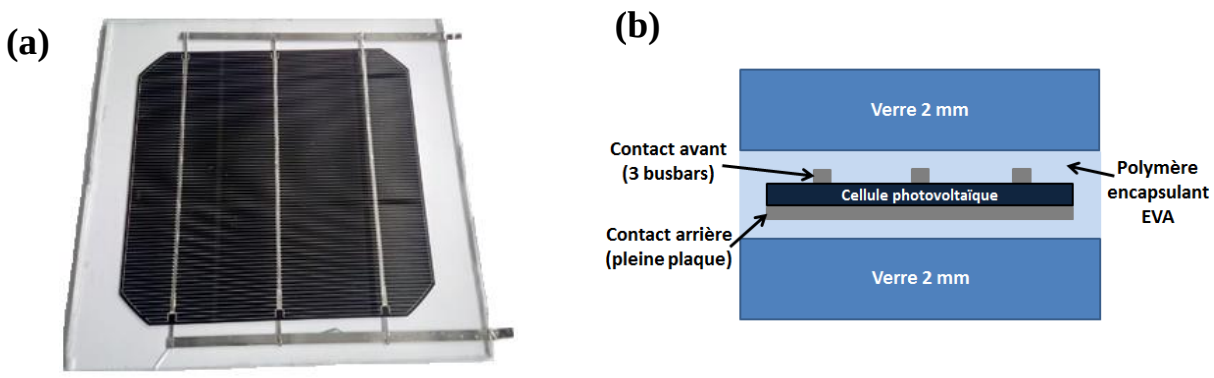


Figure V.1. Image (a) et représentation schématique (b) du mini-module bi-verre au silicium cristallin (c-Si).

V.1.2. Performances électriques nominales

Les six mini-modules sont tout d'abord divisés en trois lots : le premier lot constituera le lot de référence, le second est consacré au vieillissement sous CH et le dernier étudiera l'impact de l'exposition aux UV. La moyenne des caractéristiques électriques initiales des six mini-modules étudiés dans ce chapitre est présentée dans le Tableau V.1.

Tableau V.1. Moyennes des caractéristiques électriques initiales des six mini-modules étudiées.

V_{CO} [V]	J_{CC} [mA/cm²]	FF [%]	P_{max} [W]	Rendement [%]
0,6481 ± 0,0006	30,37 ± 0,05	69,6 ± 0,2	3,28 ± 0,01	13,69 ± 0,03

Comparé aux caractéristiques électriques de cellules non encapsulées, on constate une diminution notable des performances pour ces mini-modules. Le rendement électrique moyen n'est que de 13,69 % contre 19,45 % pour les cellules présentées dans le chapitre précédent. Le facteur de forme (FF) ne dépasse pas 70 % contre 77,2 % dans le cas de cellules non encapsulées et la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) est évaluée à 30,37 mA/cm² contre 38,55 mA/cm² avant encapsulation. La tension de circuit ouvert (V_{CO}) subit une diminution plus modérée : 0,6481 V contre 0,6538 V. Deux phénomènes peuvent expliquer ces moins bonnes performances initiales. Tout d'abord, l'encapsulation engendre inévitablement une baisse de la conversion électrique du fait d'une moins bonne transmission des photons à travers le verre et le polymère encapsulant. En effet, la transmittance moyenne a été mesurée à 87,3 % sur la plage [400 – 1100] nm. Cependant, cette seule perte en transmittance ne peut expliquer les différences constatées. Les mesures I-V des mini-modules ont été réalisées sous un simulateur solaire différent à celles faites sur les cellules solaires non encapsulées. Du fait de l'encapsulation, les contacts sont pris sur les deux rubans d'interconnexion à l'extrémité du

mini-module via l'utilisation de pinces crocodile 10 A. Ceci engendre une diminution importante en FF et donc des pertes résistives plus importantes que pour les cellules solaires non encapsulées (pointes de contact en face avant et contact pleine plaque en face arrière). Cependant, le protocole de mesure utilisé sera le même tout au long de ce chapitre et nous pourrons donc suivre l'évolution des performances au cours du vieillissement.

V.2. Étude du vieillissement accéléré sous Chaleur Humide (CH)

Deux mini-modules, nommés SMDH01 et SMDH02, sont soumis à une exposition à la chaleur humide (CH), c'est-à-dire sous 85°C et 85 % h.r. jusqu'à plus de 2000 heures. Durant le vieillissement, les mini-modules sont en circuit ouvert. Les performances électriques sont mesurées avant vieillissement et à intervalles réguliers durant l'exposition sous CH. Une mesure de la réponse spectrale sera également effectuée à 2010 heures. La transmittance sera analysée au fur et à mesure du vieillissement sous CH. Pour finir, une inspection visuelle détaillée permettra de conclure concernant l'effet de la CH sur les mini-modules solaires.

V.2.1. Caractéristiques I-V

Les caractéristiques I-V sous éclairement ont été mesurées à différentes durée d'exposition sous CH de manière à suivre l'évolution des performances électriques durant le vieillissement. La Figure V.2 présente les courbes J-V d'un mini-module avant vieillissement et après 2010 heures sous CH.

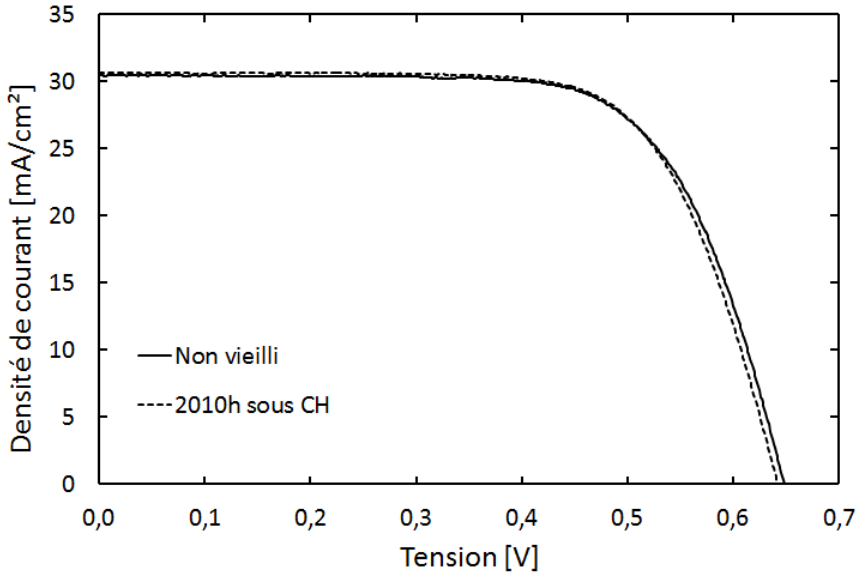


Figure V.2. Courbes J-V sous éclairement d'un mini-module avant vieillissement et après une durée d'exposition sous CH de 2010 heures.

La courbe J-V initiale se caractérise par un courant de court-circuit J_{CC} de 30,45 mA/cm², une tension de circuit ouvert V_{CO} de 0,6476 V et un facteur de forme FF de 69,30 %. Le rendement initial est de 13,67 %. Après 2010 heures de CH, la courbe J-V est globalement identique. Le rendement

reste quasi-constant à 13,74 % avec un J_{CC} à 30,62 mA/cm², un V_{CO} à 0,6415 V et un FF à 69,93 %. La durée d'exposition à la CH semble donc insuffisante pour engendrer des dégradations électriques notables.

Le Tableau V.2 répertorie les caractéristiques électriques à différentes durées d'exposition sous CH. Les écarts ΔX ont été calculés suivant la relation V.1 à partir des valeurs X avant vieillissement et après une durée de i heures sous CH pour chaque caractéristique électrique, soit V_{CO}, J_{CC}, FF, P_{max} et rendement.

$$\Delta X = \frac{X_{après\ i\ heures\ sous\ CH} - X_{non\ vieilli}}{X_{non\ vieilli}} \times 100 \qquad (V.1)$$

Tableau V.2. Caractéristiques électriques et écarts relatifs ΔX (%) après différentes durées d'exposition à la CH.

Durée sous CH [h]	Paramètres STC									
	V_{CO} [V]		J_{CC} [mA/cm²]		FF [%]		P_{max} [W]		Rendement [%]	
	Moy.	ΔX	Moy.	ΔX	Moy.	ΔX	Moy.	ΔX	Moy.	ΔX
0	**0,6476**		**30,45**		**69,30**		**3,27**		**13,67**	
479	0,6435	-0,63	30,70	0,82	70,11	1,16	3,32	1,53	13,85	1,32
970	0,6432	-0,68	30,65	0,66	70,22	1,33	3,31	1,21	13,84	1,24
1278	0,6435	-0,63	30,62	0,56	70,57	1,83	3,33	1,83	13,90	1,68
1612	0,6421	-0,85	30,17	-0,92	70,43	1,63	3,27	0	13,64	-0,22
2010	0,6415	-0,94	30,62	0,56	69,94	0,92	3,29	0,61	13,74	0,51

Selon le paramètre électrique analysé, la variation de l'écart relatif diffère. La précision de la tension étant évaluée à ±0,0008 V, on peut établir que le V_{CO} diminue légèrement avec l'augmentation du vieillissement sous CH. Il passe de 0,6476 V à 0,6415 V (-0,68 %) après 970 heures puis 0,6415 (-0,94 %) après 2010 heures. L'effet de la CH engendre une légère dégradation de la barrière de potentiel de la cellule et donc une augmentation des recombinaisons dans le matériau photovoltaïque. Concernant le J_{CC}, les écarts relatifs sont inférieurs à 1 % et dans l'incertitude de mesure et il ne semble pas y avoir d'évolution caractéristique liée au vieillissement sous CH. En effet, les valeurs fluctuent entre 0,82 % après 479 heures et -0,92 % après 1612 heures pour un J_{CC} initial de 30,45 mA/cm². Cette variabilité du J_{CC} peut être imputée à un léger défaut de calibration du simulateur au vu de la sensibilité de la mesure du courant. Après exposition à la CH, les écarts relatifs de FF sont compris entre 0,92 % après 2010 heures et 1,83 % après 1278 heures. Cette augmentation est due à la fois à une baisse du V_{CO} mais aussi à une augmentation du P_{max}. Toutes ces variations engendrent une relative augmentation des écarts relatifs du rendement durant le vieillissement sous

CH. Le rendement qui est de 13,67 % avant vieillissement, varie entre 13,90 % (1,68 %) après 1278 heures et 13,64 % (-0,22 %) après 1612 heures. Ces faibles écarts traduisent le peu d'influence des 2010 heures de CH sur les performances du mini-module PV.

V.2.2. Réponse spectrale

Le rendement quantique interne (RQI) a été calculé à partir des mesures de réponse spectrale des mini-modules et après soustraction de la réflectance d'une cellule non encapsulée et non vieillie. La Figure V.3 présente les RQI d'un mini-module non vieilli et de deux mini-modules exposés à 2010 heures de CH (SMDH01 et SMDH02).

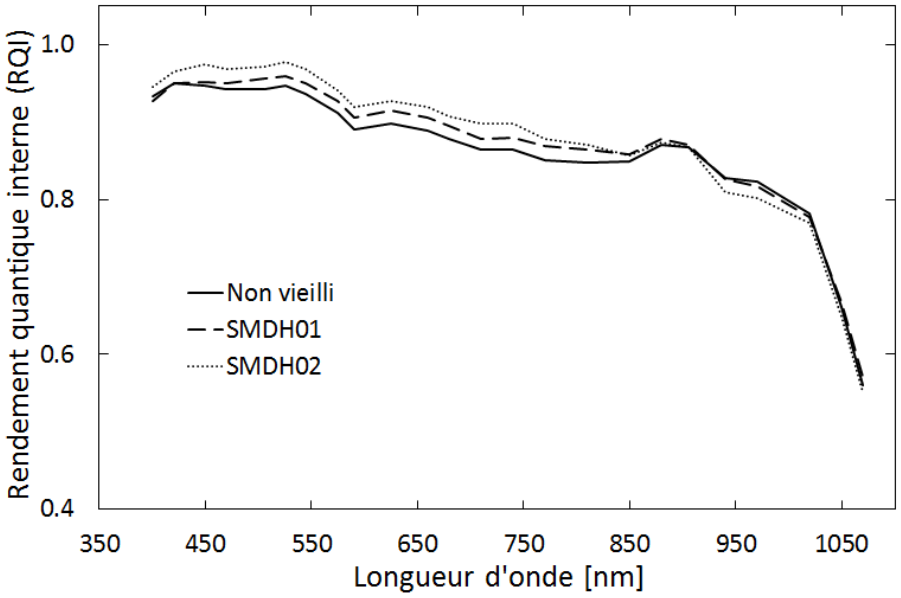


Figure V.3. Rendement quantique interne (RQI) avant et après une durée d'exposition sous CH de 2010 heures pour les deux mini-modules : SMDH01 et SMDH02.

L'analyse du RQI démontre que le vieillissement sous CH modifie légèrement la faculté de photoconversion du mini-module. Sur la plage [500 – 900] nm, le RQI moyen est de 88,7 % pour le mini-module non vieilli. Pour les mini-modules exposés à 2010 heures sous CH, les RQI moyens sont respectivement de 90,1 % et 91,2 %. Cette amélioration du RQI s'explique par une diminution de la réflectivité de l'empilement verre/encapsulant en face avant. En effet, le RQI est calculé à partir d'une mesure de réflectance d'une cellule non vieillie et non à partir de la réflectance de l'empilement verre/encapsulant/cellule. Or, il a été montré dans le chapitre III que le verre présente une augmentation de sa transmittance et une diminution de sa réflectance après exposition à la CH.

Après 2010 heures sous CH, l'empilement verre/encapsulant laisse donc passer plus de photons d'où ce gain en RQI. Ainsi, la cellule solaire n'a pas subie de réelles améliorations dans sa faculté à convertir les photons en électrons. Les résultats présentés dans la section « V.2.1. Caractéristiques I-V » mais également dans le chapitre IV confirment cette conclusion. On parlera donc plutôt d'une amélioration du rendement quantique externe (RQE) pour le mini-module car il présente une réflectance moindre après vieillissement.

V.2.3. Transmittance

Des mesures de transmittance ont été faites au fur et à mesure de l'exposition à la CH. Deux mesures sont réalisées aux extrémités de chaque mini-module, dans les coins opposés aux connexions. La mesure traduit donc la transmittance de l'empilement verre/double couche d'encapsulant/verre et n'est donc pas exactement identique à la transmittance située au-dessus de la cellule solaire mais nous donne une tendance de son évolution au cours du vieillissement. L'évolution de la transmittance et de l'écart de transmittance absolu ΔT en fonction de la durée d'exposition à la CH (non vieilli, 479 heures, 970 heures et 2010 heures) est présentée en Figure V.4.

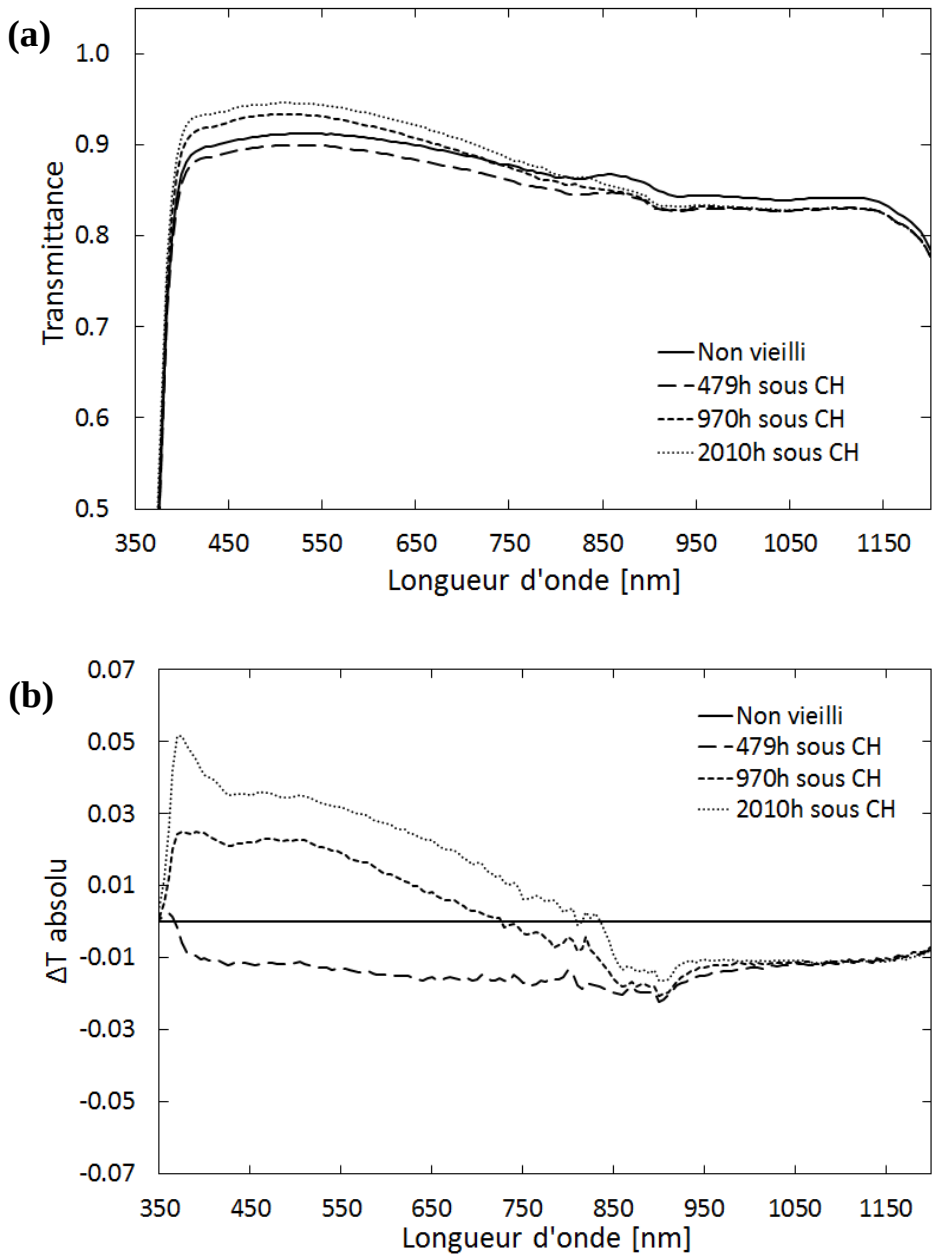


Figure V.4. Transmittance (a) et écart de transmittance absolu ΔT (b) en fonction de la durée d'exposition à la CH.

La Figure V.4a présente les variations de transmittance pour l'empilement verre/double couche d'encapsulant/verre sur la plage de longueur d'onde [350 – 1200] nm. La transmittance moyenne du mini-module non vieilli est de 88,8 % sur la plage [500 – 900] nm. Après 479 heures d'exposition à la CH, cette transmittance décroit avec une valeur moyenne de 87,2 %. Il a été constaté un blanchiment de l'encapsulant, sans doute, dû à la pénétration de l'humidité durant les premières heures d'exposition. La transmittance moyenne augmente après 970 heures et 2010 heures avec des valeurs de 89,0 % et 90,1 %. Pour des expositions de 479 heures, 970 heures et 2010 heures,

les transmittances moyennes sur la plage [900 – 1100] nm sont respectivement de 82,9 %, 83,0 %, 83,1 % contre 84,3 % avant vieillissement. En s'appuyant sur les conclusions obtenues dans le chapitre III, on peut établir que ce gain en transmission est dû à une hydratation du verre améliorant ses performances optiques.

La Figure V.4b met en évidence les écarts absolus en transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les durées d'exposition sous CH précédentes. Les résultats confirment une diminution de la transmittance sur l'ensemble de la plage de longueur d'onde après 479 heures sous CH. L'écart absolu par rapport à la transmittance initiale est de -0,014 sur la plage [400 – 800] nm après 479 heures. Lorsque le vieillissement sous CH est prolongé jusqu'à 970 heures et 2010 heures, les écarts de transmittance augmentent dans le domaine du visible : respectivement 0,012 et 0,025. En revanche, la transmittance n'évolue pas dans le proche infrarouge (λ > 900 nm) pour une exposition prolongée et demeure inférieure à la transmittance initiale. Pour des expositions de 479 heures, 970 heures et 2010 heures, les écarts absolus en transmittance sur la plage [900 – 1100] nm sont respectivement de -0,014, -0,013 et -0,012.

V.2.4. Inspection visuelle

Une inspection visuelle a été réalisée pour déterminer si l'exposition sous CH provoque de dégradations visibles sur l'empilement verre/encapsulant/cellule. La Figure V.5 présente trois macrographies d'un mini-module exposé à 2010 heures sous CH.

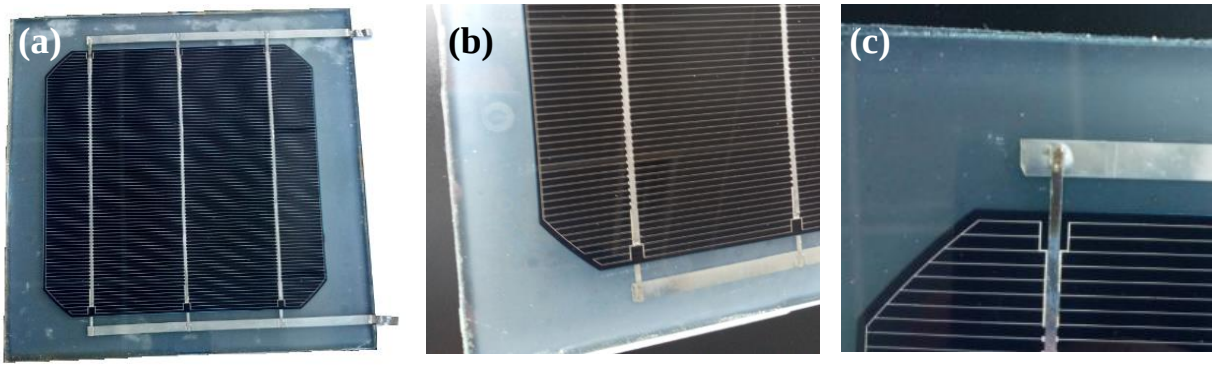


Figure V.5. Macrographies d'un mini-module après 2010 heures sous CH : (a) présence de taches blanches, (b) blanchiment de l'encapsulant et (c) corrosion de l'interconnexion.

La Figure V.5a met en évidence la formation de taches blanches sur la face extérieure du verre arrière du mini-module. Les taches sont apparues à partir de 1612 heures et se sont étendues pour

atteindre approximativement 5 % de la surface après 2010 heures sous CH. Ces dépôts peuvent avoir plusieurs causes. Il a été constaté un phénomène de débordement de l'encapsulant aux extrémités du mini-module du fait des températures élevée (85°C). Ceci peut favoriser ensuite la détérioration et une opacification du verre mais n'explique pas la présence de taches sur l'ensemble de la surface du verre arrière. Ces dépôts peuvent aussi être issus du vieillissement du verre et à terme de sa dégradation. En effet, comme mentionné dans la section « III.2.5.1. Mécanisme de vieillissement du verre sous CH » dans le chapitre III, la dégradation du verre peut impliquer un procédé de corrosion via l'hydratation puis l'hydrolyse du réseau vitreux suivi de la formation de dépôts de carbonate. C'est ce dernier qui peut expliquer l'apparition de taches blanches sur le verre.

Le blanchiment du polymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) est mis en évidence dans la Figure V.5b après 2010 heures sous CH. Un fond noir a été utilisé pour souligner ce blanchiment. D'après les mesures optiques, ce blanchiment n'engendre pas de perte de transmittance sur la plage [500 – 900] nm mais uniquement sur la plage [900 – 1200] nm. La décoloration de l'encapsulant EVA est attribué à la formation de polyènes de différentes longueurs, c'est-à-dire de chaines carbonées possédant au moins deux doubles liaisons (C=C), via une réaction de déacetylation [Pern1997]. Cette réaction induit la formation d'acide acétique qui favorise la délamination et la corrosion des contacts [Kempe1997]. On soulignera un effet de bord concernant le blanchiment de l'encapsulant. Une bande de 3 à 5 mm sur tout le pourtour du mini-module est épargnée du blanchiment de l'encapsulant dès les premières expositions à la CH. Cette zone semble visuellement intacte et ne présente pas d'opacification de l'encapsulant bien que ce soit l'unique voie d'accès pour l'humidité, un facteur favorisant le blanchiment de l'encapsulant. En prenant en compte le phénomène de débordement de l'encapsulant précédemment évoqué, on peut établir que cette bande non opaque correspond à une zone de délamination sur les bords du mini-module. Cette dégradation spécifique a déjà été constatée par T. Hulkoff après 2000 heures sous CH [Hulkoff2012].

La Figure V.5c présente, quant à elle, un début de corrosion qui se situe au niveau de l'interconnexion entre la cellule et le busbar. Cette corrosion est apparue rapidement et était identifiable dès 479 heures sous CH. Sur les deux mini-modules exposés à la CH, la corrosion débute au niveau de l'interconnexion cellule/busbar la plus éloignée de connecteur face avant. Une exposition prolongée jusqu'à 2010 heures va étendre cette corrosion. Il a également été constaté, autour du busbar à l'extrémité du mini-module, une décoloration brune qui se développe à partir du métal corrodé et conduit à une moins bonne conduction du courant. Cela entrainera à terme une aggravation du vieillissement et pourrait même provoquer la délamination de l'empilement [Hulkoff2012].

La Figure V.6 se concentre sur la dégradation par corrosion des contacts et présente des micrographies des zones d'intérêt prises au microscope optique avec un grossissement x5 après 970 et 2010 heures sous CH.

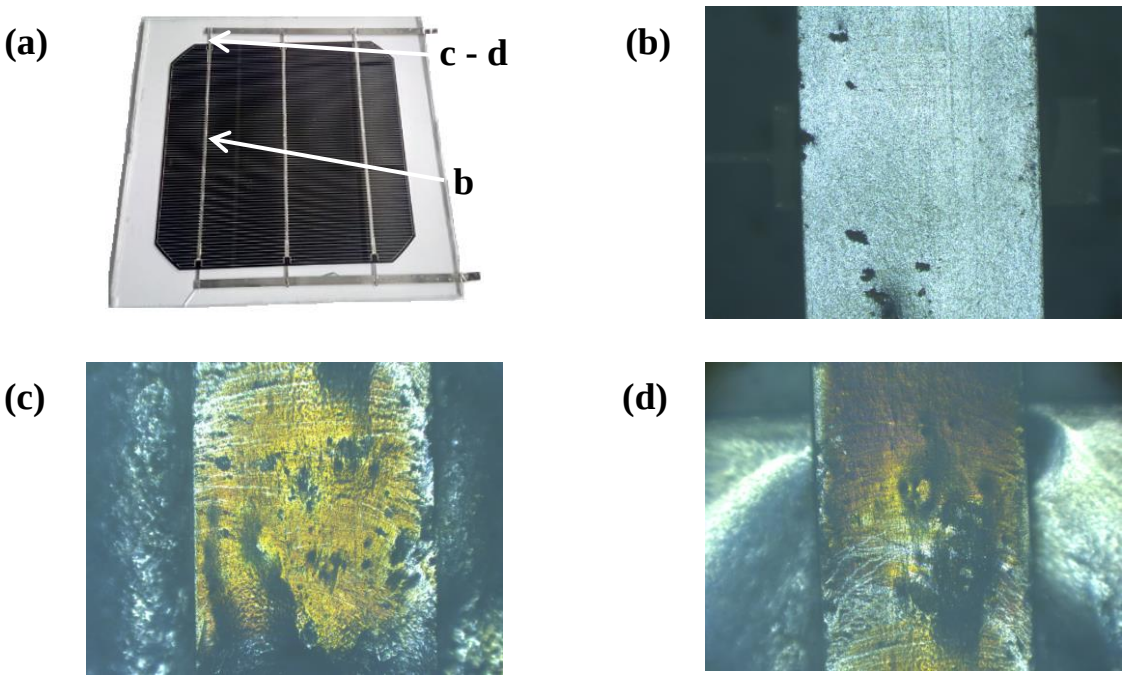


Figure V.6. (a) Représentation des zones d'analyse et micrographies (b) d'une interconnexion saine après 2010 heures sous CH et d'une interconnexion corrodée (c) après 970 heures sous CH et (d) après 2010 heures sous CH.

Une représentation des zones d'analyse est donnée dans la Figure V.6a afin de localiser leur position sur le mini-module. Un contact parfaitement sain et sans trace de corrosion se caractérise par une surface lisse et homogène et sans brunissement (Figure V.6b). La zone soumise à une corrosion importante est présentée après 970 heures (Figure V.6c) et 2010 heures sous CH (Figure V.6d). On constate une décoloration progressive mettant en évidence la présence de différents degrés d'oxydation de l'alliage Sn-Pb. Lorsque la corrosion apparait sur les interconnexions soudées, la zone corrodée s'étend graduellement vers les extrémités du ruban d'interconnexion entre le dépôt d'argent et l'alliage Sn-Pb. La corrosion se produit à l'extrémité du busbar sérigraphié car cette zone constitue un goulot d'étranglement pour le courant d'électrons photogénérés [Xiong2017]. De plus, l'oxyde de plomb (PbO) peut être un facteur aggravant le processus de corrosion. Il peut se corroder en présence d'acide acétique (CH_3COOH) [Peike2013]. La réaction la plus probable dans de telles conditions est la suivante [Kraft2015]:

$$PbO + 2\ CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Pb + H_2O \qquad (V.1)$$

L'oxyde de plomb réagit donc en présence de l'acide acétique pour former de l'acétate de plomb $(CH_3COOH)_2Pb$. Or, l'acétate de plomb est hautement soluble dans l'eau ce qui va favoriser sa diffusion à l'interface encapsulant/cellule et accroitre la délamination.

D'autre part, des problèmes de corrosion ont aussi été révélés pour les connecteurs en cuivre des modules. La corrosion du cuivre due à la présence d'acide acétique progresse plus rapidement que pour une corrosion d'un alliage plomb-étain (cas des contacts busbar pour ces mini-modules) [Weber2012]. Cette différence de résistance à la corrosion est due à la formation d'une couche de soudure passivante. Cependant, si cette couche n'est pas suffisamment épaisse et compacte, telle qu'aux bords des contacts soudés, des contraintes thermiques peuvent permettre l'apparition de fissures à l'intérieur de cette couche exposant directement le cuivre qui forme le cœur du contact pour les connecteurs.

V.3. Étude du vieillissement accéléré sous UV

Dans cette section, nous nous intéressons à la durabilité des mini-modules (SMUV01 et SMUV02) soumis à une exposition aux UV allant jusqu'à 697,2 kWh/m² et en condition de circuit ouvert. Après une étude sur l'équivalence entre le vieillissement accéléré sous UV et le spectre AM1.5G, les caractéristiques I-V et la réponse spectrale sont mesurées avant vieillissement et à intervalles réguliers durant le vieillissement sous UV. La transmittance sera également mesurée pour différentes doses UV et une inspection visuelle détaillée sera faite après une dose UV de 597,6 kWh/m².

V.3.1. Équivalence vieillissement accéléré sous UV et vieillissement naturel

Afin d'apprécier les résultats de vieillissement accéléré sous UV, il convient d'établir une corrélation entre la dose UV et la durée d'exposition à un vieillissement naturel. La notion de vieillissement naturel étant très variable selon la localisation géographique, il a été fait le choix d'utiliser le spectre AM1.5G comme référence pour le vieillissement naturel.

L'enceinte utilisée pour le vieillissement sous UV génère une puissance incidente de 600 W/m² avec un spectre UV compris entre 250 et 400 nm. Par le calcul de l'intégrale sur la plage de longueur d'onde [250 – 400] nm, la puissance reçue par le mini-module sous le spectre AM1.5G a été évaluée à 46,1 W/m². Si l'on compare ce résultat de 46,1 W/m² à l'intensité de 600 W/m² fournie par l'enceinte UV, un facteur d'accélération de 13 est obtenu pour ce vieillissement UV :

$$\text{Facteur d'accélération} = \frac{\text{Puissance incidente}_{\text{vieillissement UV}}}{\text{Puissance incidente}_{\text{AM1.5G}}} = \frac{600}{46{,}1} = 13 \qquad \text{(V.2)}$$

Ce résultat est en adéquation avec l'équivalence établie par Veith *et al.* entre la dose UV et le spectre AM1.5G [Veith2016]. Nous admettrons que 1000 heures d'exposition au spectre AM1.5G correspondent à une année d'ensoleillement naturel en terme de dose UV. C'est une équivalence typique pour un ensoleillement naturel moyen an Allemagne [Lauinger1996]. Cela correspond donc à 76,8 heures de vieillissement UV pour une puissance incidente de 600 W/m².

Le Tableau V.3 présente les durées équivalentes pour un vieillissement accéléré sous une incidence UV de 600 W et pour une exposition au spectre AM1.5G selon différentes doses UV. Le spectre AM1.5G sert de référence pour un vieillissement naturel pour quelques doses UV.

Tableau V.3. Exemples d'équivalence entre le vieillissement accéléré sous 600 W et le vieillissement naturel (spectre AM1.5G) sur la plage [250 – 400] nm.

Dose UV [kWh/m²]	Durée du vieillissement accéléré [h]	Durée sous spectre AM1.5G [h]
46,1	76,8	1 000
100	166,7	2 170
200	333,3	4 339
400	666,7	8 679
500	833,3	10 848

V.3.2. Caractéristiques I-V

La Figure V.7 présente les courbes J-V d'un mini-module avant vieillissement et après une exposition aux UV de 597,6 kWh/m², soit près de 13 années de vieillissement équivalentes en conditions naturelles.

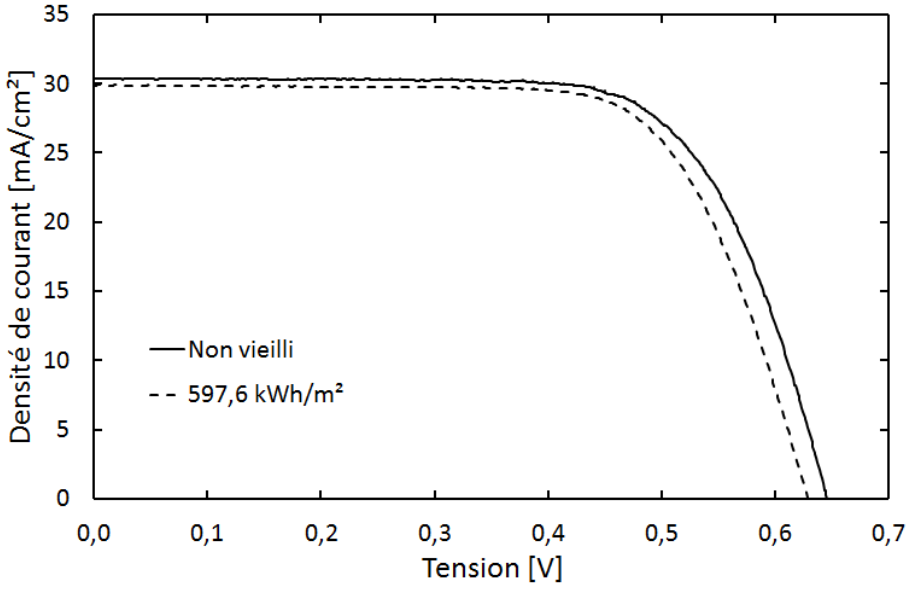


Figure V.7. Courbes J-V sous éclairement d'un mini-module avant vieillissement et après une exposition aux UV de 597,6 kWh/m².

Avant exposition aux UV, la courbe J-V se caractérise par un courant de court-circuit J_{CC} de 30,35 mA/cm², une tension de circuit ouvert V_{CO} de 0,6459 V et un facteur de forme FF de 69,76 %. Le rendement initial est de 13,68 %. La courbe J-V présente une légère diminution après une exposition à une dose UV de 597,6 kWh/m². Le rendement n'est plus que de 13,21 % avec un J_{CC} à 29,88 mA/cm², un V_{CO} à 0,6285 V et un FF à 70,36 %. L'exposition aux UV semble donc affecter légèrement les performances électriques des mini-modules PV.

Les caractéristiques I-V sous éclairement ont été mesurées pour les deux mini-modules pour différentes doses UV afin d'étudier l'évolution de ces caractéristiques durant le vieillissement. Le Tableau V.4 répertorie les caractéristiques électriques à différentes doses UV. Les écarts ΔX ont été calculés suivant la relation V.1 à partir des valeurs X avant vieillissement et après une dose UV de i kWh/m² pour chaque caractéristique électrique, soit V_{CO}, J_{CC}, FF, P_{max} et rendement.

$$\Delta X = \frac{X_{après\ i\ kWh/m^2} - X_{non\ vieilli}}{X_{non\ vieilli}} \times 100 \qquad (V.3)$$

Tableau V.4. Caractéristiques électriques et l'écart relatif ΔX (%) après différentes doses UV.

Dose UV [kWh/m²]	Paramètres STC									
	V_{CO} [V]		J_{CC} [mA/cm²]		FF [%]		P_{max} [W]		Rendement [%]	
	Moy.	ΔX	Moy.	ΔX	Moy.	ΔX	Moy.	ΔX	Moy.	ΔX
0	**0,6459**		**30,35**		**69,76**		**3,28**		**13,68**	
19,2	0,6285	-2,69	29,87	-1,58	70,53	1,10	3,17	-3,35	13,24	-3,22
99,6	0,6283	-2,72	29,85	-1,65	70,62	1,23	3,17	-3,35	13,24	-3,22
199,2	0,6272	-2,90	29,70	-2,14	70,81	1,51	3,16	-3,66	13,19	-3,58
398,4	0,6272	-2,90	29,81	-1,78	70,65	1,28	3,16	-3,66	13,21	-3,44
597,6	0,6285	-2,69	29,88	-1,55	70,36	0,86	3,16	-3,66	13,21	-3,44

Le V_{CO} décroit rapidement dès la première exposition aux UV et passe de 0,6459V à 0,6285 V après 19,2 kWh/m², soit une baisse relative de 2,69 %. Une exposition prolongée aux UV ne semble pas engendrer de dégradation supplémentaire. Le V_{OC} est de 0,6283 (-2,72 %) après 99,6 kWh/m² et de 0,6285 (-2,69 %) après une dose UV de 597,6 kWh/m². Il y a donc une augmentation des recombinaisons diminuant la barrière de potentiel dans le matériau photovoltaïque. Le J_{CC} présente aussi une diminution après exposition aux UV. Les écarts relatifs en J_{CC} sont légèrement plus faibles que pour le V_{CO} et varient entre -1,55 % et -2,14 %. Concernant le FF, l'exposition aux UV améliore légèrement le rapport entre la structure PV réelle et idéale et ce dès la première exposition aux UV. Les écarts relatifs de FF sont compris entre 0,86 % et 1,51 % avec des valeurs tout d'abord croissantes

jusqu'à 199,2 kWh/m² puis décroissante jusqu'à 597,6 kWh/m². Cette amélioration s'explique par une dégradation plus prononcée du V_{CO} comparée au J_{CC}. Ainsi, il s'ensuit un plus grand facteur de remplissage et donc un FF plus élevé.

En définitif, le rendement subit une relative dégradation suite à l'exposition aux UV. Le rendement qui est de 13,68 % avant vieillissement, diminue dès une exposition de 19,2 kWh/m² avec une valeur moyenne de 13,24 % soit un écart relatif de -3,22 % par rapport à la valeur initiale (Figure V.8.). En revanche, une dose UV plus importante n'affectera pas plus le rendement. En effet, les écarts relatifs sont compris entre -3,22 % et -3,58 % pour des doses UV comprises entre 99,6 kWh/m² et 597,6 kWh/m². Aux vus de ces résultats, on peut établir que cette dégradation est caractéristique du LID. Le phénomène de LID implique l'apparition et l'activation de complexes B-O dans le cas de silicium de type p (dopage intrinsèque au bore). Lors d'une première exposition aux UV, ces complexes deviennent recombinants pour les porteurs de charge constituant ainsi des défauts métastables [Tanay2013]. Ceci implique une détérioration à la fois du V_{CO} et du J_{CC} alors que le FF reste relativement stable [Broek2012]. Le taux de dégradation relatif au rendement est généralement inférieur à 3 % [Chianese2003][Fertig2014].

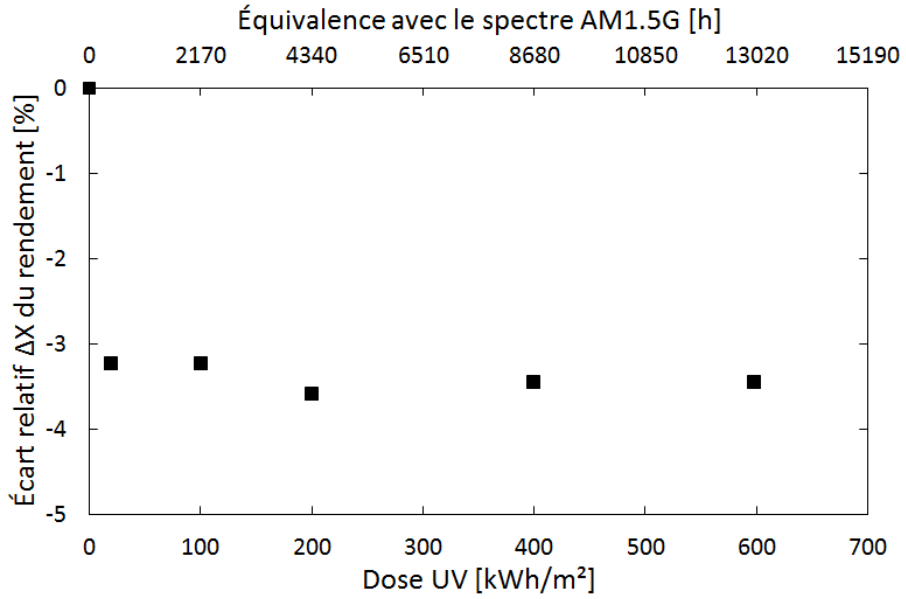


Figure V.8. Écart relatif du rendement en fonction de la dose UV. Une durée d'éclairement équivalente sous le spectre AM1.5G est également présentée.

V.3.3. Réponse spectrale

La Figure V.9 présente les rendements quantiques internes (RQI) d'un mini-module non vieilli et de deux mini-modules exposés à une dose UV de 697,2 kWh/m² : SMUV01 et SMUV02. Selon

l'équivalence établie précédemment, une dose UV de 697,2 kWh/m² correspond à une exposition d'environ 15 000 heures sous un spectre AM1.5G, soit 15 ans en vieillissement naturel.

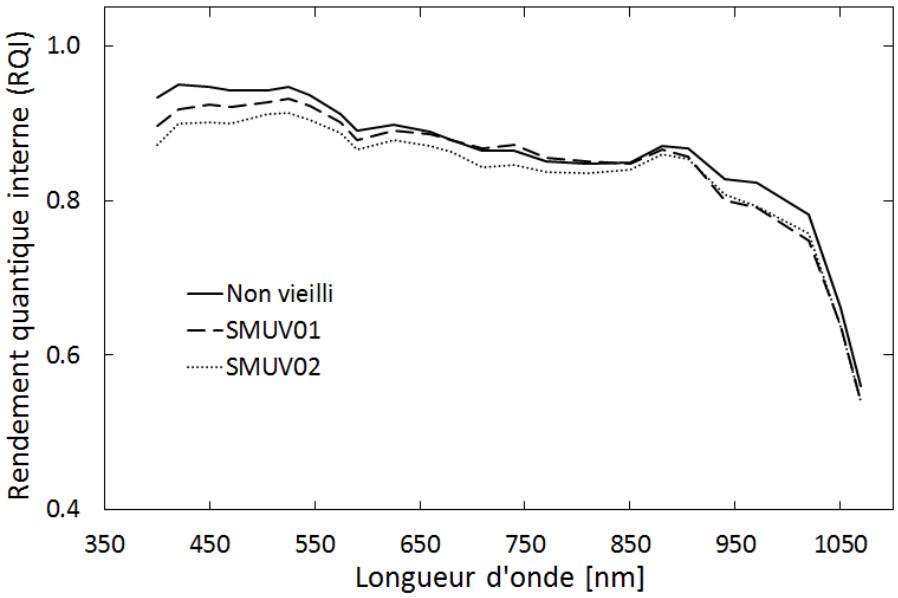


Figure V.9. Rendement quantique interne (RQI) avant et après une dose UV de 697,2 kWh/m² pour les deux mini-modules : SMUV01 et SMUV02.

Le RQI moyen est de 89,9 % sur la plage [400 – 900] nm pour le mini-module non vieilli. Avec des valeurs moyennes de 87,3 % et 88,9 %, les RQI moyens ont subi une légère diminution après une exposition prolongée aux UV de 697,2 kWh/m². Cette dégradation du RQI est plus prononcée sur les courtes longueurs d'onde (λ < 500 nm). Pour les mini-modules non vieillis et exposés à une dose UV de 697,2 kWh/m², les RQI moyens sont respectivement de 94,3 %, 92,0 % et 90,1 % sur la plage [400 – 550] nm. Ainsi, les écarts relatifs par rapport au mini-module non vieilli sont compris entre -2,4 % et -4,5 %.

Il a été montré dans le chapitre IV que l'exposition aux UV dégrade le RQI aux courtes longueurs d'onde (λ < 520 nm) et dans une moindre proportion pour des longueurs d'onde supérieures à 900 nm. Ceci a mis en évidence une dégradation de la passivation de la cellule PV via la couche antireflet et de l'émetteur du fait d'une diminution de l'absorption des photons avec des énergies proches du gap. Cependant, contrairement à la dégradation sous UV de la cellule non encapsulée, la détérioration du RQI dans les mini-modules est plus probablement due à une dégradation induite par une première exposition aux photons (phénomène de LID). En effet, la couche antireflet ne semble pas avoir subie de modification visuelle grâce à l'encapsulation. De plus, l'absence de dégradation du RQI dans les fortes longueurs d'onde confirme la stabilité de l'émetteur après exposition aux UV.

V.3.4. Transmittance

La Figure V.10 présente l'évolution de la transmittance et de l'écart de transmittance absolu ΔT en fonction de la dose UV incidente: non vieilli, 19,2 kWh/m², 199,2 kWh/m² et 597,6 kWh/m². Deux mesures par mini-module ont été faites au fur et à mesure de l'exposition aux UV.

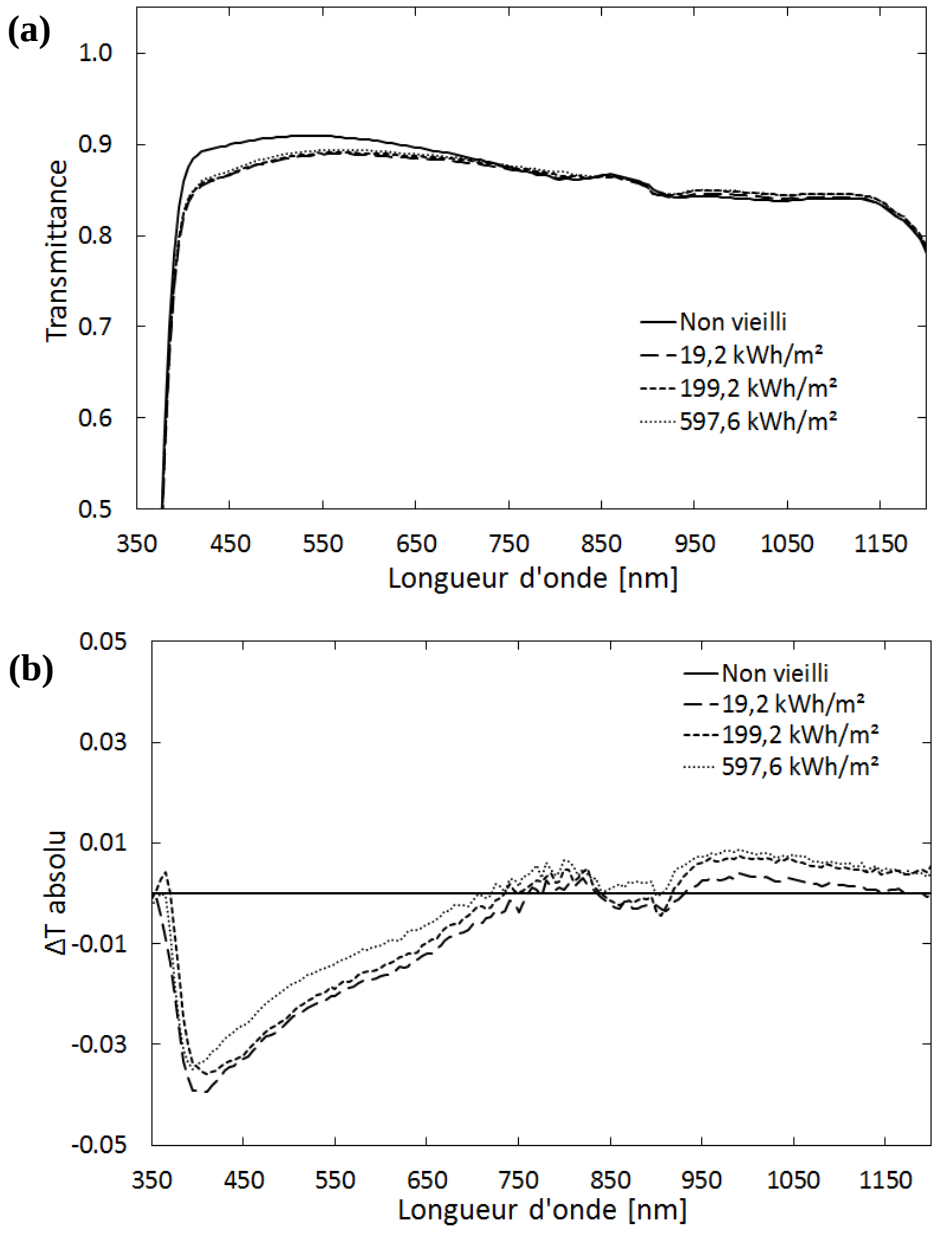


Figure V.10. Transmittance (a) et écart de transmittance absolu ΔT (b) en fonction de la dose UV reçue.

L'évolution de la transmittance de l'empilement verre/double couche d'encapsulant/verre sur la plage de longueur d'onde [350 – 1200] nm en fonction de l'exposition aux UV est présentée en Figure V.10a. Avant vieillissement, la transmittance moyenne sur la plage [400 – 900] nm atteint

88,6 %. Comme constaté dans le chapitre III, l'exposition aux UV induit un phénomène d'aplanissement de la transmittance, c'est-à-dire une légère diminution de la transmittance sur la plage de longueur d'onde [400 – 700] nm et une légère augmentation pour des longueurs d'onde supérieures à 900 nm. Ainsi, après une dose UV de seulement 19,2 kWh/m², la transmittance moyenne n'est plus que de 87,3 % sur la plage [400 – 900] nm. Pour des doses UV plus élevées (199,2 6 kWh/m et 597,6 kWh/m²), les valeurs moyennes restent relativement stables avec respectivement 87,7 % et 87,6 %. Sur la plage de longueur d'onde [400 – 700] nm, les transmittances moyennes sont respectivement de 89,8 %, 87,9 %, 88,3 % et 87,4 %.

L'analyse des écarts absolus en transmittance fournit des informations sur l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde et pour les différentes doses UV précédemment étudiées (Figure V.10b). Les résultats confirment une diminution de la transmittance sur la plage de longueur d'onde [400 – 700] nm. Les écarts absolus par rapport à la transmittance avant vieillissement sont compris entre -0,015 et -0,019. À l'inverse, l'écart de transmittance absolu devient faiblement positif pour des longueurs d'onde supérieures à 900 nm, et ce, dès la première exposition aux UV. Pour des doses UV de 19,2 kWh/m², 199,2 kWh/m² et 597,2 kWh/m², les écarts absolus sur la plage [900 – 1200] nm sont respectivement de 0,002, 0,004 et 0,006.

V.3.5. Inspection visuelle

Une inspection visuelle détaillée a été effectuée pour étudier l'effet macroscopique de l'exposition aux UV sur l'empilement verre/encapsulant/cellule PV. Deux macrographies d'un mini-module non vieilli et exposé à une dose UV de 597,6 kWh/m² sont présentées en Figure V.11.

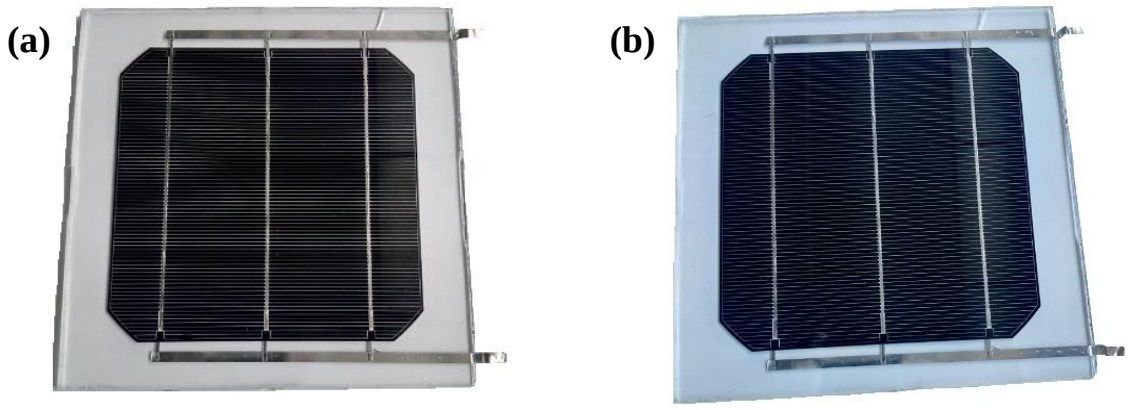


Figure V.11. Macrographies d'un mini-module (a) avant vieillissement et (b) après une dose UV de 597,6 kWh/m².

L'inspection visuelle n'a pas révélée de changement significatif quant à l'intégrité du module, la transparence du polymère encapsulant et du verre. L'exposition aux UV n'impacte pas la grille de collecte en face avant grâce à la présence du verre et de l'encapsulant qui filtrent partiellement les photons les plus énergétiques (UV-C). La température ambiante durant le test de vieillissement étant de 50°C, l'encapsulant reste à l'état solide et aucun débordement d'encapsulant n'a été constaté aux bords du module contrairement au mini-module vieilli sous CH.

V.4. Conclusions du chapitre

- Vieillissement sous CH :

La chaleur humide (CH) à 85°C/85 % h.r. n'affecte pas les performances électriques des mini-modules après plus de 2000 heures d'exposition. Le rendement qui était initialement de 13,67 %, reste **constant** à 13,74 % avec un I_{CC} à 7,33 A, un V_{CO} à 0,6415 V et un FF à 69,93 %. L'analyse du rendement quantique interne (RQI) démontre que le vieillissement sous CH modifie légèrement la faculté de photoconversion du mini-module. Il y a une amélioration du RQI qui s'explique essentiellement par une diminution de la réflectivité de l'empilement verre/encapsulant en face avant. En effet, il a été constaté une augmentation de la transmittance après 2010 heures avec une valeur moyenne de 90,1 % sur la plage [500 – 900] nm contre 88,8 % avant exposition. L'inspection visuelle a mis en évidence la **formation de taches blanches** sur la face extérieure du verre arrière pouvant être due à l'hydrolyse du verre et à la formation de dépôts de carbonate. Le **blanchiment du polymère** éthylène-acétate de vinyle (EVA) a aussi été constaté suite à la pénétration de l'humidité. La **corrosion** débute dès 479 heures au niveau de l'interconnexion cellule/busbar la plus éloignée de connecteur face avant.

- Vieillissement sous UV :

L'exposition aux UV induit une légère **diminution** des performances électriques. Le rendement passe de 13,68 % à 13,21 % après une exposition à une dose UV de 597,6 kWh/m², soit 13 années de vieillissement en conditions naturelle. Le V_{CO} décroit rapidement dès la première exposition aux UV et passe de 0,6459 V à 0,6285 V après 19,2 kWh/m², soit une baisse relative de 2,69 %. Les écarts relatifs en J_{CC} sont légèrement plus faibles que pour le V_{CO} et varient entre -1,55 % et -2,14 %. En revanche, il a été constaté une légère amélioration du FF et donc du rapport entre la structure PV réelle et idéale. Cette dégradation est caractéristique du phénomène de LID qui implique l'apparition de complexes B-O recombinants pour les porteurs de charge. Le RQI présente une dégradation plus prononcée sur les courtes longueurs d'onde ($\lambda < 500$ nm). Pour les mini-modules non vieilli et exposés à une dose UV de 697,2 kWh/m², les RQI moyens sont respectivement de 94,3 %, 92,0 % et 90,1 % sur la plage [400 – 550] nm confirmant ainsi le phénomène de LID. L'exposition aux UV induit un phénomène d'**aplanissement de la transmittance**. Ainsi, il y a une légère diminution de la transmittance sur la plage de longueur d'onde [400 – 700] nm et une légère augmentation pour des longueurs d'onde supérieures à 900 nm. Selon l'inspection visuelle, les UV ne provoquent **pas de changement macroscopique** tel que l'apparition de tâche ou la formation de dépôt, une délamination précoce ou un début de corrosion de la grille de collecte.

Références du chapitre

[Broek2012] Broek K.M., Bennett I.J., Jansen M.J. *et al.*, Light and current induced degradation in p-type multi-crystalline cells and development of an inspection method and a stabilisation method, Proceedings of 27th EU PVSEC, Frankfurt, Germany (2012) 2992–2995.

[Chianese2003] Chianese D., Realini A., Cereghetti N. *et al.*, Analysis of weathered c-Si PV modules, Proceedings of the IEEE 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan (2003).

[Fertig2014] Fertig F., Krauß K., Rein S., Light-induced degradation of PECVD aluminium oxide passivated silicon solar cells, Phys. Status Solidi RRL 9 (2015) 41–46.

[Hulkoff2009] Hulkoff, T., Usage of Highly Accelerated Stress Test (HAST) in Solar Module Aging Procedures, Master of Science Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden (2009).

[Kraft2015] Kraft A., Labusch L., Ensslen T. *et al.*, Investigation of Acetic Acid Corrosion Impact on Printed Solar Cell Contacts, IEEE Journal of Photovoltaics 5 (2015) 736–743.

[Lauinger1996] Lauinger T., Moschner J., Aberle A.G. *et al.*, UV Stability of Highest-Quality Plasma Silicon Nitride Passivation of Silicon Solar Cells, 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, DC, USA (1996) 417–420.

[Peike2013] Peike C., Hoffmann S., Hülsmann P. *et al.*, Origin of damp-heat induced cell degradation, Solar Energy Materials & Solar Cells 116 (2013) 49–54.

[Pern1997] Pern J.F., Degradation and discoloration mechanisms and formulation modifications for improved photostability, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 252 (1997) 195–216.

[Tanay2013] Tanay F., Étude des défauts liés à l'oxygène dans le silicium Czochralski destiné aux cellules solaires photovoltaïques – Influence des impuretés isovalentes, Thèse de Doctorat, INES-IM2NP, Université Aix-Marseille, France, 2013.

[Veith2016] Veith-Wolf B., Witteck R., Morlier A. *et al.*, Effect of UV Illumination on the Passivation Quality of AlOx /c-Si Interfaces, 43rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Portland, OR, USA (2016) 1173–1178.

[Weber2012] Weber U., Eiden R., Strubel C. *et al.*, Acetic Acid Production, Migration and Corrosion Effects In Ethylene-Vinylacetate-(EVA-) Based PV Modules", Proceedings of 27th EU PVSEC, Frankfurt, Germany (2012) 2992–2995.

[Xiong2017] Xiong H., Gan C., Yang X. *et al.*, Corrosion behavior of crystalline silicon solar cells, Microelectronics Reliability 70 (2017) 49–58.

Conclusion générale

1. Résultats obtenus

- Vieillissement du verre :

Le vieillissement sous CH du verre sodocalcique implique une augmentation de la transmittance dans le visible et une diminution de la réflectance. Il subit une **dégradation en surface** via un processus d'**hydratation** suivi d'une **hydrolyse** du réseau vitreux et un phénomène de **lixiviation** des modificateurs de réseau (Na_2O, CaO, K_2O). Il a été prouvé que la face étain du verre float offre une meilleure résistance à la CH en agissant comme une **barrière passivante**. Celle-ci diminue la lixiviation du sodium et l'hydrolyse du réseau vitreux. Enfin, les modifications optiques ne sont pas dues à un phénomène de « guérison » des fissures durant l'exposition prolongée à des contraintes en température et en humidité. La corrélation entre les écarts d'émissivité apparente sur une largeur de bande spectrale de [8 – 12] µm et de transmittance intégrée sur [400 – 800] nm a été montrée pour un verre float de 2 mm d'épaisseur vieilli sous CH. L'utilisation de l'émissivité apparente, une technique non destructrice, est donc pertinente comme **indicateur de vieillissement** pour le verre utilisé dans des applications solaire.

L'exposition aux UV induit des **modifications en volume** de la structure du réseau vitreux mais ne modifie pas la composition chimique du verre en surface. Il se produit un phénomène « d'**aplanissement** » de la transmittance sur l'ensemble de la plage de longueur d'onde [300 – 1100] nm. En d'autres termes, il y a une diminution de la transmittance sur la plage [400 – 800] nm et une augmentation à partir de 800 nm. La réflectivité présente une diminution sous l'action des UV ce qui permet d'établir qu'il y a eu augmentation de l'absorbance.

Pour un verre soumis à un vieillissement naturel prolongé (> 30 années), on observe une diminution de sa transmittance sur la plage [350 – 700] nm et une augmentation sur la plage [700 – 1100] nm. Ce **phénomène d'aplanissement** de la courbe de transmittance est similaire à celui observé après exposition aux UV. La combinaison d'une exposition sous CH suivie d'une exposition aux UV conduit à des résultats proches de ceux constatés pour l'exposition aux UV. Il n'a pas été possible de déterminer si le prétraitement sous CH constitue un facteur accélérateur dans la dégradation de la transmittance. Cependant, il ne modifie pas qualitativement les mécanismes de dégradation engendrés par l'exposition aux UV. Nous pouvons donc en conclure que le vieillissement accéléré sous UV se rapproche le plus d'un vieillissement naturel dans le cas du verre.

- Vieillissement de la cellule PV :

La chaleur humide (CH) à 85°C et 85 % h.r. n'a **pas d'impact** sur les performances électriques de la cellule solaire non encapsulée, et ce, même après 2000 heures d'exposition. Les taux de dégradation du rendement n'excèdent pas 0,5 %: la passivation en face avant et les caractéristiques de l'émetteur restent donc inchangées après 2000 heures, soit équivalent à 20 ans. La grille de collecte en face avant ne présente pas de corrosion et n'a pas subi de changement de morphologie. L'analyse par thermographie infrarouge révèle également une bonne résistance à la CH avec des courants directs mesurés très faibles et la présence d'un unique point chaud ayant un impact très limité sur la collecte des électrons.

L'effet des radiations UV sur les performances électriques de la cellule non encapsulée provoque une **diminution des performances électriques** au fur et à mesure de l'exposition aux UV. Le taux de dégradation du rendement atteint 11,23 % après une exposition à une dose UV de 199,8 kWh/m². La dégradation électrique est due, avant tout, à une baisse du V_{CO} et, dans un second temps, à une diminution du J_{CC}. Le FF n'est pas affecté par le vieillissement UV et reste stable. La réflectance diminue à cause d'un processus de **photo-oxydation** de la couche antireflet SiN_x. Les principaux acteurs dans la dégradation des performances électriques sont les **photons les plus énergétiques** (UV-C et UV-B), c'est-à-dire ceux ayant les plus courtes longueurs d'onde. Ils sont les plus susceptibles de provoquer des ruptures de liaisons dans le matériau ou des migrations photo-induites.

L'influence de la puissance incidente des UV a été étudiée. Une puissance incidente élevée peut favoriser un **phénomène de régénération** des performances électriques grâce à une température de cellule plus élevée durant le vieillissement. C'est un phénomène connu et mentionné dans la littérature pour des températures supérieures à 100°C. Il s'explique par la neutralisation des centres de recombinaison (défauts B_iO_i) lors de la première exposition à la lumière.

La polarisation de la cellule durant le vieillissement sous UV a été étudiée pour deux cas : circuit ouvert et sous tension au point de puissance maximale (V_{max} = 0,55 V). La cinétique de dégradation est similaire dans les deux cas et les taux de dégradation du rendement sont du même ordre de grandeur. Le mécanisme de dégradation reste inchangé et implique une diminution globale du RQI même pour une faible dose UV (4,8 kWh/m²) et une photo-oxydation de la couche antireflet avec diminution de la réflectance.

- Vieillissement du mini-module PV :

Les performances électriques des mini-modules ne sont pas affectées par la chaleur humide (CH) à 85°C/85 % h.r. après plus de 2000 heures d'exposition. Le rendement qui était initialement de 13,67 %, reste **constant** avec un I_{CC} à 7,33 A, un V_{CO} à 0,6415 V et un FF à 69,93 %. L'analyse du rendement quantique interne (RQI) démontre que le vieillissement sous CH modifie légèrement la faculté de photoconversion du mini-module. Il y a une augmentation de la transmittance et une diminution de la réflectivité pour l'empilement verre/encapsulant en face avant d'où une amélioration du RQI. L'inspection visuelle a mis en évidence la **formation de taches blanches** sur la face extérieure du verre arrière pouvant être due à l'hydrolyse du verre et à la formation de dépôts de carbonate. Le **blanchiment du polymère** éthylène-acétate de vinyle (EVA) a aussi été constaté suite à la pénétration de l'humidité. La **corrosion** débute dès 479 heures au niveau de l'interconnexion cellule/busbar la plus éloignée de connecteur face avant.

Les radiations UV provoquent une légère **diminution** des performances électriques dès la première exposition. Le rendement passe de 13,68 % à 13,21 % après une exposition à une dose UV de 597,6 kWh/m², soit 13 années de vieillissement en conditions naturelles. Le V_{CO} décroit rapidement dès la première exposition aux UV et les écarts relatifs en J_{CC} sont légèrement plus faibles que pour le V_{CO}. En revanche, le rapport entre la structure PV réelle et idéale est amélioré puisque il y a une légère augmentation du FF. Cette dégradation caractéristique du LID implique l'apparition de complexes B-O recombinants pour les porteurs de charge d'où une collecte des électrons diminuée. L'exposition aux UV induit un phénomène d'**aplanissement de la transmittance**. Ainsi, il y a une légère diminution de la transmittance sur la plage de longueur d'onde [400 – 700] nm et une légère augmentation pour des longueurs d'onde supérieures à 900 nm. Selon l'inspection visuelle, les UV ne provoquent **pas de changement macroscopique** tel que l'apparition de tâche ou la formation de dépôt, une délamination précoce ou un début de corrosion de la grille de collecte.

Tableau A. Tableau récapitulatif du vieillissement du verre sous CH et UV

	Sous CH	Sous UV
Transmittance	⇧	⇩
Réflectance	⇩	⇩
FTIR : H_2O à 1646 cm^{-1}	⇧	⇧
MED-EDX : concentration en Na	⇩	=
Conclusion	Modifications de surface	Modifications en volume

Tableau B. Tableau récapitulatif du vieillissement d'une cellule PV sous CH et UV

	Sous CH	Sous UV
I-V : Rendement	=	⇩
Réflectance	⇩	⇩
RQI : courtes longueurs d'onde	=	⇩
Morphologie des contacts face avant	=	=
Thermographie IR : points chauds	=	⇧
Conclusion	Pas de dégradation	Dégradation des performances

Tableau C. Tableau récapitulatif du vieillissement d'un mini-module PV sous CH et UV

	Sous CH	Sous UV
I-V : Rendement	=	⇩
Transmittance	⇧	⇩
RQI : courtes longueurs d'onde	=	⇩
Blanchiment de l'EVA	Oui	Non
Corrosion des contacts	Oui	Non
Conclusion	Dégradation des matériaux encapsulant	Dégradation de la photoconversion

2. Perspectives

L'étude du vieillissement des modules photovoltaïques reste un vaste domaine de recherche. Bien que de nombreux efforts aient été consacrés à ce sujet, celui-ci demeure un axe important de recherche dans le domaine du photovoltaïque du fait d'une grande variété de technologies et de procédé de fabrication ainsi qu'une certaine difficulté dans l'établissement des protocoles de vieillissement nécessaires pour reproduire un vieillissement naturel.

La priorité sera d'établir, de manière fiable, une **corrélation entre un vieillissement accéléré et un vieillissement naturel** « standard », c'est-à-dire représentatif dans un climat modéré. Le protocole de vieillissement accéléré impliquera impérativement une combinaison de tests de vieillissement tels que la chaleur humide, l'exposition aux UV, une mise sous tension des modules et des tests de fatigues thermique et mécanique. L'établissement de cette équivalence constitue bien évidemment un défi scientifique qui ne pourra se faire que par la réalisation d'un vieillissement naturel suffisant sur des modules PV représentatif du marché actuel, pour lequel nous ne disposons à l'heure actuelle que de peu de recul dans le temps. Pour chacun des cas de vieillissement, la comparaison des mécanismes de dégradation constatés et des taux de dégradations dans les performances électrique permettra d'établir cette correspondance vieillissement accéléré/vieillissement naturel.

Nous avons également vu dans le Chapitre III que la **face étain** du verre sodocalcique agissait comme une barrière protectrice lors du vieillissement sous CH. Il serait donc intéressant de poursuivre l'étude du vieillissement sous CH des mini-modules en fonction de la position des faces étain des deux plaques de verre : coté extérieur ou en contact avec l'encapsulant. On pourrait ainsi confirmer ou non l'impact de cette barrière sur les migrations cationiques et notamment celle du sodium afin d'établir leur effet sur la dégradation du polymère encapsulant.

L'étude de la dégradation du **polymère encapsulant EVA** a aussi un intérêt. Il pourrait être intéressant de réaliser des échantillons de verre/encapsulant/verre afin de déterminer la sensibilité au vieillissement du polymère encapsulant en fonction de sa nature (EVA, PVB, silicone), sa position par rapport à la face étain du verre ou encore le procédé de lamination utilisé.

L'influence du **back-sheet** du module est une piste d'étude pour la suite des travaux. En effet, nous nous sommes intéressés à la durabilité de mini-modules bi-verre dans le Chapitre V. Or, ce type de module très utile en R&D est peu employé sur le terrain de par son poids élevé et sa

faible étanchéité. L'alternative à une plaque de verre en face arrière est un polymère rigide appelé back-sheet et qui consiste en une structure laminée de polymères stables en température et sous humidité et relativement résistants aux UV. Là aussi, plusieurs back-sheet peuvent être choisis mais le plus couramment utilisé est le Tedlar® de DuPontTM. Il se compose d'un laminat de trois couches : une couche de polyfluorure de vinyle (PVF) coté cellule, suivi d'une couche de polyéthylène téréphtalate (PET) et une seconde couche de PVF. L'analyse de sa durabilité semble donc être nécessaire à terme afin d'inventorier l'ensemble des mécanismes de dégradation pouvant se produire dans les modules soumis aux conditions extérieures.

Pour une étude exhaustive du vieillissement des modules photovoltaïque, il faudra s'intéresser à **différentes technologies photovoltaïques** car chacune présente des mécanismes spécifiques du fait d'une grande variété dans la nature des matériaux employés et dans les conditions d'exploitation. On citera les technologies couches minces qui connaissent un succès grandissant (a-Si, CIGS, CdTe) mais aussi une technologie récemment développée et à fort potentiel basée sur les matériaux pérovskites ou encore les technologies photovoltaïques organiques (OPV) où des efforts restent à faire pour améliorer leur stabilité. Enfin, l'étude des modules photovoltaïques intégrés au bâtiment est une voie d'investigation prometteuse au vu du fort potentiel de développement et des défis techniques qu'ils impliquent.

Publications de l'auteur

Communications dans des conférences internationales :

V. Guiheneuf, F. Delaleux, S. Pouliquen, O. Riou, P.-O. Logerais, J.-F. Durastanti, Impact of UV exposure on the anti-reflection coating of an unencapsulated silicon solar cell, *33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC 2017)*, Amsterdam (Pays-Bas), 25-29 septembre, 2017. (poster)

P.-O. Logerais, A. K. Diallo, **V. Guiheneuf**, O. Riou, F. Delaleux, J.-F. Durastanti, Evolution of the Efficiency of a Photovoltaic/Supercapacitor System with Aging, *Advanced Engineering Forum 21*, 2017. (oral)

V. Guiheneuf, F. Delaleux, O. Riou, P.-O. Logerais, J.-F. Durastanti, UV accelerated ageing test on un-packaged mono-crystalline silicon solar cells, *Energy and Environment Knowledge Week 2016 (E2KW 2016)*, Paris (France), 28-29 octobre, 2016. (oral)

V. Guiheneuf, F. Delaleux, O. Riou, P.-O. Logerais, J.-F. Durastanti, Investigation of damp heat aging on soda-lime glass for photovoltaic applications, *32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC 2016)*, Munich (Allemagne), 20-24 juin, 2016. (oral)

V. Guiheneuf, F. Delaleux, O. Riou, P.-O. Logerais, J.-F. Durastanti, Etude du vieillissement des verres : corrélation entre émissivité apparente (IR) et transmittance (visible), *17èmes Journées Internationales de Thermique (JITH 2015)*, Marseille (France), 28-30 octobre, 2015. (oral)

Publications dans des journaux à comité de lecture :

V. Guiheneuf, F. Delaleux, S. Pouliquen, O. Riou, P.-O. Logerais, J.-F. Durastanti, Effects of the irradiance intensity during UV accelerated aging test on unencapsulated silicon solar cells, *Solar Energy 157*, 477–485, 2017.

V. Guiheneuf, O. Riou, F. Delaleux, P.-O. Logerais, J.-F. Durastanti, Correlation between transmittance and LWIR apparent emissivity of soda-lime glass during accelerated aging test for solar applications, *Journal of Solar Energy Engineering 39*, 041006, 2017.

O. Riou, F. Delaleux, **V. Guiheneuf**, H. Espargilliere, P.-O. Logerais, R. Olives, X. Py. J.-F. Durastanti, Non-destructive testing method to quantify aging of materials by its apparent emissivity: case of glass-based reflectors, *Applied Thermal Engineering 115*, 539–548, 2017.

V. Guiheneuf, F. Delaleux, O. Riou, P.-O. Logerais, J.-F. Durastanti, Investigation of damp heat effects on glass properties for photovoltaic applications, *Corrosion Engineering Science and Technology 52*, 170–177, 2016.

O. Riou, **V. Guiheneuf**, F. Delaleux, P.-O. Logerais, J.-F. Durastanti, Accurate methods for single-band apparent emissivity measurement of opaque materials, *Measurement 89*, 239–251, 2016.

Nomenclature

Abréviations

a	Absorptivité
A(λ)	Absorbance
at.	Atomique
c-Si	Silicium cristallin
Cz	Czochralski
e	Épaisseur
e-	Électron
E_a	Énergie thermique d'activation, eV
E_g	Énergie du gap
IR	Infrarouge
L_D	Limite de dégradation, %
PV	Photovoltaïque
R(λ)	Réflectance
R_D	Taux de dégradation, %/an
T(λ)	Transmittance
tep	tonnes équivalent pétrole
t_L	Temps de vie d'un module, année
UV	Ultraviolet
Wc	Watt-crête

Constantes

c	Vitesse de la lumière, $c = 2{,}997 \times 10^{8}$ m.s^{-1}
h	Constante de Planck, $h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J.s
k_B	Constante de Boltzmann, $k_B = 8{,}6171 \times 10^{-5}$ eV/K

Indices

0e	Saturation provenant de l'émetteur
Ar	Arrhenius

app.	Apparent
B	Bending
cc	Court-Circuit
co	Circuit Ouvert
eff	Effective
env.	Environnement
Ey	Eyring
g	Glass (= transition vitreuse)
inst	Instantanée
K	Kelvin
max	Maximum
p	Parallèle
ph	Photogénéré
r	Réfléchi
s	Série
sh	Sheet (= carrée)
tot	Totale

Lettres grecques

γ_0	Facteur pré-exponentiel
ε	Emissivité, -
η	Rendement, %
θ	Angle d'incidence du Soleil, °
λ	Longueur d'onde, m
υ	Fréquence, s^{-1}
ρ	Résistivité, Ω.m
ϕ	Flux thermique, $W.m^{-2}$

Lettres latines

D	Diffusivité thermique, $m^2.s^{-1}$

E	Champ électrique
J	Densité de courant, $A.m^{-2}$
L	Luminance
P	Puissance, W
q	Quantité de chaleur, W
R	Résistance, Ω
S	Surface, m^2
T	Température, °C
V	Tension, V

Sigles

AF	Acceleration Factor
AIE	Agence Internationale de l'Énergie
AM	Air Mass
BO	Bridging Oxygen
BOS	Balance Of System
BSF	Back Surface Field
CAR	Couche Antireflet
CH	Chaleur Humide
CT	Cyclage Thermique
EDX	Energy Dispersive X-ray
EVA	Ethylene-vinyl acetate
FF	Facteur de Forme
FZ	Float Zone
GES	Gaz à Effet de Serre
GNE	Graphite Naturel Expansé
IEC	International Electrotechnical Commission
JPL	Jet Propulsion Laboratory
LFC	Laser Fired Contact

Nomenclature

LID	Light Induced Degradation
MEB	Microscope Electronique à Balayage
NREL	Laboratoire d'Energie Renouvelable National (USA)
PERC	Passivated Emitter and Rear Cell
PERL	Passivated Emitter, Rear Locally Diffused
PET	Polyethylene terephthalate
PIB	Produit Intérieur Brut
PID	Potential Induced Degradation
PVF	Polyvinyl fluoride
R&D	Recherche & Développement
RQE	Rendement Quantique Externe
RQI	Rendement Quantique Interne
RS	Réponse Spectrale
SD	Standard Deviation (= Écart type)
SRV	Surface Recombination Velocity
TCO	Transparent Conducting Oxide
XPS	X-ray photoelectron spectrometry
ZCE	Zone de Charge d’Espace

Liste des figures

Figure I.1. Spectres solaires AM0 (rouge) et AM1.5G (noir)……....26

Figure I.2. Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un système photovoltaïque……27

Figure I.3. Spectre d'absorption d'une cellule solaire c-Si standard……..28

Figure I.4. Diagramme de bandes dans le cas d'un gap direct (cellule c-Si) et d'un gap indirect (CIGS)…….29

Figure I.5. Représentation schématique de la jonction p/n à l'équilibre……...30

Figure I.6. Représentation des deux courants de la jonction p/n+ sous éclairement : J_{ph} (à gauche) et J_{0e} (à droite)…….....31

Figure I.7. Schéma du mécanisme de recombinaison radiative…….….31

Figure I.8. Schéma du mécanisme de recombinaison Auger…….….31

Figure I.9. Schéma du mécanisme de recombinaison SRH……....32

Figure I.10. Limite du rendement en fonction de l'énergie du gap E_g pour (a) irradiation de type corps noir à 6000 K non concentrée (1595,9 W/m²); (b) irradiation de type corps noir à 6000 K sous 46 000 Soleils (7349 x 104 W/m²); (c) spectre AM1.5G non concentré (962,5 W/m²) [Luque2003]…..…....34

Figure I.11. Répartition des coûts d'une installation PV standard en 2010 [Wang2012]……..35

Figure I.12. Structure d'un module standard c-Si. ©Riteck Solar - Tous droits réservés [RiteckSolar]……...35

Figure I.13. Répartition des coûts dans un module PV au silicium cristallin en 2003 [Luque2003]….36

Figure I.14. Structure de la cellule PERL standard……...37

Figure I.15. Trois différents scenarios de défaillance durant l'exploitation d'un module PV à base de silicium cristallin [IEA2014]……..42

Figure I.16. (a) Décoloration de l'encapsulant EVA [DeGraaff2011] et (b) motifs de décolorations indiquant une délamination sur un module solaire c-Si [SanchezFriera2011]……...48

Figure I.17. Formation de snail tracks sur un module c-Si [Sharma2016]…….51

Figure I.18. Part des défaillances concernant les diodes de dérivation sur 1272 modules c-Si de 180

Liste des figures

Wc après 4 ans d'exploitation au Japon [Kato2011]……..55

Figure II.1. Spectres d'émission de la lampe UV à moyenne pression de mercure utilisé dans l'enceinte UV……..78

Figure II.2. Fonctionnement d'un spectrophotomètre avec sphère intégrante en réflectivité (à droite) et en transmittance (à gauche)……79

Figure II.3. Disposition des équipements dans un spectromètre FTIR [ThermoNicolet2001]……..80

Figure II.4. Représentation schématique des différents modes de mesure FTIR [Amma2015]…….81

Figure II.5. Représentation schématique de l'intéraction entre un faisceau primaire d'électron et l'échantillon……83

Figure II.6. Exemple de spectre XPS sur un échantillon de verre sodocalcique [Guiheneuf2017]…..84

Figure II.7. Appareil de mesure de l'émissivité apparente. 1: pastille de graphite naturel expansé (GNE), 2 : plaque de montage, 3 : cale, 4 : thermocouples, 5 : échantillon de verre [Riou2016]……..86

Figure II.8. Détail du montage de l'échantillon [Riou2016]…….86

Figure II.9. Exemples de courbes J(V) et P(V) sous éclairement d'une cellule solaire c-Si……...90

Figure II.10. Courbes I-V sous éclairement avec représentation du FF……...91

Figure II.11. Résistance série, RS, et résistance parallèle, RP, dans le circuit électrique d'une cellule solaire……..92

Figure II.12. Exemple de rendements quantiques interne (RQI) et externe (RQE) avec la réflectance correspondante pour une cellule c-Si……..94

Figure II.13. Schéma du dispositif de mesure TLM……...95

Figure III.1. Représentations de réseaux de SiO2 ordonné (à gauche) et désordonné (à droite). L'espace occupé par les oxygènes est représenté en pointillé [Portal2001]……...100

Figure III.2. Transmittance du verre sodocalcique avant et après 1000 heures sous chaleur humide (CH)……...…105

Figure III.3. Réflectance du verre sodocalcique avant et après 1000 heures sous CH…….106

Figure III.4. Écart normalisé de transmittance intégrée sur [290 – 400] nm (●) et [400 – 800] nm (▲) en fonction du temps d'exposition sous CH. Les barres d'erreur représentent l'écart type (SD)…..108

Figure III.5. Émissivité apparente LWIR εΔλ du verre en fonction de la température d'émission pour différentes durée d'exposition sous CH……..….109

Figure III.6. Écart normalisé de l'émissivité apparente pour des températures d'émission de 68°C et 98°C en fonction du temps d'exposition sous CH. Les barres d'erreur représentent l'écart type (SD)……110

Figure III.7. Transmittance intégrée sur [400 – 800] nm en fonction de l'émissivité apparente pour différentes températures d'émission. Les barres d'erreur représentent l'écart type (SD).……..……...……111

Figure III.8. Transmittance intégrée TΔλ sur : (a) la plage [400 – 800] nm et (b) la plage [290 – 400] nm en fonction de l'émissivité apparente LWIR pour une température démission de 98°C. Les barres d'erreur représentent l'écart type (SD)……..112

Figure III.9. (a) Spectres de réflectance IR de trois échantillons de verre en fonction de la durée d'exposition sous CH. (b) Dépendance à la CH du pic d'absorption de l'eau à 1646 cm^{-1}…….114

Figure III.10. Evolution de la concentration en sodium Na en fonction de la racine carrée du temps d'exposition sous CH pour la face étain et la face air……..117

Figure III.11. Spectres XPS pour : (a) un échantillon de verre non vieilli et (b) après 1000 heures sous CH pour des énergies de liaison comprises entre 0 et 1400 eV (C1s: Eb = 284,8 eV)……....118

Figure III.12. Cristallisation du verre due à la présence de traces de K et Cl sur la face air d'un échantillon de verre sodocalcique non vieilli……...119

Figure III.13. Mécanisme de vieillissement du verre sodocalcique sous CH : (1) formation d'un film d'eau, (2.1) lixiviation des cations, (2.2) hydrolyse du réseau vitreux et (3) corrosion du verre et formation de dépôts de carbonate…….122

Figure III.14. Diffusion de type « up-hill » dans un mélange A-B……..…….125

Figure III.15. Transmittance du verre sodocalcique en fonction de la dose UV incidente…….…….128

Figure III.16. Écart normalisé de transmittance intégrée sur [290 – 400] nm (●) et [400 – 800] nm (▲) en fonction de la dose UV. Les barres d'erreur représentent l'écart type (SD)……129

Figure III.17. Réflectivité du verre sodocalcique en fonction de la dose UV incidente……...……130

Figure III.18. Émissivité apparente LWIR εΔλ du verre en fonction de la température d'émission pour différentes doses UV…….131

Liste des figures

Figure III.19. Spectres de réflectance IR de deux échantillons de verre en fonction de la dose UV incidente……..…….…….132

Figure III.20. Transmittance et réflectance de verres non vieilli et exposé durant 30 ans à un vieillissement naturel [Lind1980]……...……..135

Figure III.21. Transmittance du verre non vieilli et exposé à trois conditions de vieillissement accéléré : 900h sous CH, 99 kWh/m² sous UV et une combinaison de 900h sous CH suivi de 57,6 kWh/m² sous UV……...……..136

Figure IV.1. Image (a) et représentation schématique (b) d'une cellule au silicium cristallin non encapsulée et avec les interconnexions soudées…...….……...143

Figure IV.2. Rendement quantique interne (RQI) et réflectance (R) pour différentes durées d'exposition sous CH……147

Figure IV.3. Valeurs moyennes de la largeur et de la hauteur des contacts d'argent pour différentes durées d'exposition sous CH. Les barres d'erreur représentent les écarts types……..……148

Figure IV.4. (a) macrographie et (b et c) micrographies avec un grossissement de x5 de la délamination d'un busbar après 2000 heures d'exposition à la CH…….149

Figure IV.5. Thermogrammes des cellules monocristallines à une température de 15°C, une tension en polarisation directe de 13 V et pour deux durées d'exposition à la CH : 1000 et 2000 heures……150

Figure IV.6. Taux de dégradation des paramètres électriques à partir des mesures I-V et en fonction de la dose UV incidente sous une intensité de 600 W/m²…….153

Figure IV.7. Cinétiques du taux de dégradation de chaque paramètre électrique en fonction de la dose UV sous une intensité de 600 W/m²……..153

Figure IV.8. Rendement quantique interne (RQI) après différentes durées d'exposition aux UV pour une intensité de 600 W/m²……...…….154

Figure IV.9. Rendement quantique interne (RQI) et réflectance (R) avant vieillissement et après une dose UV de 199,8 kWh/m² pour une intensité de 600 W/m²……155

Figure IV.10. Images MEB en coupe transversale des doigts de contact sérigraphiés en argent avant et après exposition à une dose UV de 199,8 kWh/m²……..…….156

Figure IV.11. Valeurs moyennes de la largeur et de la hauteur des contacts d'argent pour différentes durées d'exposition sous UV. Les barres d'erreur représentent les écarts types…….157

Figure IV.12. Image thermographique typique d'une cellule solaire non vieillie. Courant direct à l'obscurité = 325 mA. Tmax = 47,7°C…….158

Figure IV.13. Thermogrammes des cellules monocristallines à une température de 15°C, une tension en polarisation directe de 13 V et pour différentes doses UV……..159

Figure IV.14. Cinétiques du taux de dégradation du rendement en fonction de la dose UV pour deux intensités : 600 W/m² et 2000 W/m²…….……162

Figure IV.15. Évolution du taux de dégradation du V_{CO} en fonction de la dose UV sous une intensité de 2000 W/m² en échelle logarithmique……...……163

Figure IV.16. Évolution du rendement quantique interne (RQI) en fonction de la dose UV sous une intensité de 2000 W/m²……....164

Figure IV.17. Comparaison des Δ RQI pour les deux puissances incidentes (600 W/m² et 2000 W/m²) après une exposition aux UV de 199,8 kWh/m²……...165

Figure IV.18. Taux de dégradation de chacun des paramètres électriques en fonction de la dose UV incidente sous une intensité de 600 W/m² et une tension continue de 0,55 V…….……169

Figure IV.19. Rendement quantique interne (RQI) en fonction de l'exposition aux UV pour une intensité de 600 W/m² et une tension continue de 0,55 V……170

Figure IV.20. Écart du rendement quantique interne (Δ RQI) après exposition à une dose UV de 99,6 kWh/m² pour une intensité de 600 W/m² et une tension continue de 0,55 V……..….171

Figure IV.21. Écart de réflectance en face avant : (a) δR relatif et (b) ΔR absolu en fonction de la dose UV incidente sous une intensité de 600 W/m² et une tension continue de 0,55 V……...172

Figure V.1. Image (a) et représentation schématique (b) du mini-module bi-verre au silicium cristallin (c-Si)…….180

Figure V.2. Courbes J-V sous éclairement d'un mini-module avant vieillissement et après une durée d'exposition sous CH de 2010 heures……..182

Figure V.3. Rendement quantique interne (RQI) avant et après une durée d'exposition sous CH de 2010 heures pour les deux mini-modules : SMDH01 et SMDH02…….184

Figure V.4. Transmittance (a) et écart de transmittance absolu ΔT (b) en fonction de la durée d'exposition à la CH……...……..186

Figure V.5. Macrographies d'un mini-module après 2010 heures sous CH : (a) présence de taches

blanches, (b) blanchiment de l'encapsulant et (c) corrosion de l'interconnexion……187

Figure V.6. (a) Représentation des zones d'analyse et micrographies (b) d'une interconnexion saine après 2010 heures sous CH et d'une interconnexion corrodée (c) après 970 heures sous CH et (d) après 2010 heures sous CH……...…….189

Figure V.7. Courbes J-V sous éclairement d'un mini-module avant vieillissement et après une exposition aux UV de 597,6 kWh/m²……...192

Figure V.8. Écart relatif du rendement en fonction de la dose UV. Une durée d'éclairement équivalente sous le spectre AM1.5G est également présentée……..……194

Figure V.9. Rendement quantique interne (RQI) avant et après une dose UV de 697,2 kWh/m² pour les deux mini-modules : SMUV01 et SMUV02……...…….195

Figure V.10. Transmittance (a) et écart de transmittance absolu ΔT (b) en fonction de la dose UV reçue……..196

Figure V.11. Macrographies d'un mini-module (a) avant vieillissement et (b) après une dose UV de 597,6 kWh/m²……..…….197

Liste des tableaux

Tableau 1. Besoins énergétiques et puissances estimées sur la Terre [Mosseri2013] ……...20

Tableau 2. Comparaisons des indicateurs d'énergies de certains pays/régions en 2015 [IEA2015]….20

Tableau III.1. Moyenne, écart type (SD) et écart type relatif (RSD) des mesures de transmittance intégrée des échantillons non vieillis selon la plage de longueur d'onde……..107

Tableau III.2. Moyenne, écart normalisé de transmittance intégrée (F(X,Y)) et erreur absolue correspondante (ΔF(X,Y)) selon la durée d'exposition sous CH et la plage de longueur d'onde….107

Tableau III.3. Variation de la concentration relative (% at.) des composants en fonction du temps d'exposition sous CH……..……..116

Tableau III.4. Variation des ratios d'intensité en fonction de l'exposition sous CH par XPS……..…119

Tableau III.5. Micrographies optiques des indentations de Vickers en fonction du temps d'exposition sous CH et du prétraitement ou non de l'échantillon……...121

Tableau III.6. Variation de la concentration relative (% at.) des composants en fonction de la dose UV…….133

Tableau III.7. Micrographies optiques des indentations de Vickers en fonction de la dose UV et du prétraitement ou non de l'échantillon……...134

Tableau IV.1. Moyennes des caractéristiques électriques initiales de l'ensemble des cellules étudiées…….144

Tableau IV.2. Caractéristiques électriques et leur taux de dégradation relatif (%) après différentes durées d'exposition à la CH. Les performances électriques sont obtenues dans les conditions standards de test (STC)……...……..146

Tableau IV.3. Caractéristiques électriques et leur taux de dégradation relatif (%) après différentes doses UV pour les deux intensités : 600 W/m² et 2000 W/m². Les performances électriques sont obtenues dans les conditions standards de test (STC)……..161

Tableau IV.4. Caractéristiques électriques et leur taux de dégradation relatif (%) selon la dose UV incidente sous 600 W/m² en fonction de la présence ou non du filtre UV……...167

Tableau IV.5. Rendement électrique et taux de dégradation relatif (%) selon la dose UV incidente sous 600 W/m² en fonction des conditions de polarisation : circuit ouvert ou sous une tension continue de 0,55 V……...168

Liste des tableaux

Tableau V.1. Moyennes des caractéristiques électriques initiales des six mini-modules étudiées…..180

Tableau V.2. Caractéristiques électriques et écarts relatifs ΔX (%) après différentes durées d'exposition à la CH…….183

Tableau V.3. Exemples d'équivalence entre le vieillissement accéléré sous 600 W et le vieillissement naturel (spectre AM1.5G) sur la plage [250 – 400] nm……192

Tableau V.4. Caractéristiques électriques et l'écart relatif ΔX (%) après différentes doses UV…….193

Tableau A. Tableau récapitulatif du vieillissement du verre sous CH et UV……206

Tableau B. Tableau récapitulatif du vieillissement d'une cellule PV sous CH et UV…….206

Tableau C. Tableau récapitulatif du vieillissement d'un mini-module PV sous CH et UV……207

Résumé

Cette thèse explore le vieillissement des modules photovoltaïques (PV) à base de silicium cristallin via une approche multi-matériaux. L'objectif premier est de déterminer les mécanismes de dégradation mis en jeu durant l'exploitation des modules PV et ainsi d'être à même de proposer des solutions technologiques améliorant leur durabilité. Pour cela, des tests de vieillissement accéléré ont été réalisés sur le verre, la cellule PV au silicium cristallin et le mini-module PV composé du verre, d'un polymère encapsulant et de la cellule silicium.

Leurs propriétés fonctionnelles sont systématiquement évaluées et le suivi dans le temps de ces indicateurs permet de définir des lois de vieillissement. En parallèle, des caractérisations physico-chimiques sont réalisées pour définir les mécanismes de dégradations des différents constituants du module. L'étude de la chaleur humide sur le verre a permis de mettre en évidence une dégradation de surface via un processus d'hydratation du réseau vitreux et un phénomène de lixiviation du sodium qui engendre une augmentation de la transmittance du verre. La cellule PV présente des performances électriques et une réflectance dégradées suite à l'exposition aux radiations UV dues à un processus de photo-oxydation de la couche antireflet SiN_x. Il a également été établit qu'une puissance UV élevée peut aussi favoriser un phénomène de régénération des performances électriques. Le vieillissement du mini-module sous UV a montré du phénomène de dégradation photo-induite (LID) engendrant une légère diminution des performances électriques dès la première exposition alors que l'impact de la chaleur humide sur les performances électriques est nul après 2000 heures d'exposition.

Mots-clés : module photovoltaïque, verre, semi-conducteur, vieillissement accéléré, caractérisation multi-physique, mécanisme de dégradation

Abstract

This thesis investigates the aging of photovoltaic (PV) modules based on crystalline silicon technology via a multi-material approach. The first objective is to determine the degradation mechanisms involved during the operation of the PV modules and thus to be able to propose technological solutions improving their durability. For this purpose, accelerated aging tests were carried out on the glass, the crystalline silicon PV cell and the PV mini-module composed of glass, a polymeric encapsulant and the silicon cell.

Their functional properties are systematically evaluated and the follow-up of these indicators allows to define aging laws. In parallel, physicochemical characterizations are carried out to determine the degradation mechanisms of the different components of the module. The study of damp heat on glass throws into evidence a surface degradation with a hydration process of the silica network and a leaching phenomenon of the sodium which involves an increase of the glass transmittance. The PV cell exhibits a deterioration of the electrical performance and reflectance after UV radiation exposure due to a photo-oxidation process of the SiN_x antireflection layer. It has also been established that high UV power can also promote a regeneration phenomenon of electrical performances. The aging of the mini-module under UV shows the phenomenon of photo-induced degradation (LID) generating a slight decrease in the electrical performance from the first exposure whereas the impact of damp heat on the electrical performance is null after 2000 hours.

Keywords: photovoltaic module, glass, semiconductor, accelerated aging, multiphysics characterization, degradation mechanism