

Cellules photovoltaïques organiques et hybrides

Évolutions récentes et naissance d'une nouvelle filière pérovskite

Pierre Audebert, Emmanuelle Deleporte, Jacky Even, Claudine Katan et Fabrice Odobel

Résumé

Dans le domaine de la fabrication de modules solaires photovoltaïques, visant à convertir l'énergie du Soleil en électricité, le Graal demeure encore aujourd'hui le développement d'une technologie qui allie faible coût, efficacité et longévité. Cet article traite des progrès récents dans trois filières qui sont *a priori* à bas coût : les cellules organiques, les cellules à colorant, et la filière émergente des cellules à pérovskite qui rencontre actuellement un engouement considérable. Sans exhaustivité, l'historique et les architectures de cellules solaires organiques et hybrides sont rappelées avant d'aborder les dernières avancées effectuées dans chaque secteur. Le principal enjeu de la filière tout organique et de celle à composés photosensibles reste l'élaboration de nouvelles molécules ou nanostructures plus performantes et d'accès synthétique aisé. Toutefois, la synergie des constituants d'un dispositif photovoltaïque est telle que l'ingénierie moléculaire doit s'appuyer sur une vision intégrée. Ce constat s'applique aussi à la filière la plus récente issue des matériaux pérovskites hybrides organiques-inorganiques. Malgré une évolution sans précédent des rendements de photoconversion, le manque de compréhension des mécanismes sous-jacents à l'origine de leurs performances dans les cellules photovoltaïques est prégnant. La bonne connaissance de la chimie de ces matériaux acquise ces vingt dernières années couplée à des concepts de physique du solide devrait corriger ce déficit et contribuer à lever les verrous technologiques.

Mots-clés

Photovoltaïque, cellules solaires, sensibilisateur, colorant, pérovskites.

Abstract

Organic and hybrid solar cells: recent developments and rise of a new perovskite-based generation

One of the major challenges related to the design, development and manufacture of photovoltaic devices remains the ability to deliver low-cost, efficient and stable technologies for solar-to-electricity conversion. This paper summarises recent progresses made within three sectors that are most likely to afford cheap production costs: organic cells, dye sensitised solar cells (DSSC), and perovskite cells. The latter has recently opened a new route and attracts currently a tremendous research effort. Each section includes a brief historical overview and the basic concepts of organic and DSSC architectures are given. Next, the latest developments for each of the three types of cell technology are discussed. One of the main concerns in both all organic and dye sensitised photovoltaic devices is advanced design of molecular systems combining high-performance with ease of processing. However, in a photovoltaic device the synergy between individual components calls for an integrated approach. The same holds for the new class of solar cells based on mixed organic-inorganic halide perovskites. It happens that despite the outstanding improvement in cell performance in terms of conversion efficiency made within a couple of years, there is still need for fundamental understanding of what makes hybrid perovskites so successful in that respect. Knowledge gained by more than two decades of active research in materials chemistry and solid-state physics concepts should be combined to solve technological bottlenecks.

Keywords

Photovoltaics, organic solar cells, dye sensitized solar cells, perovskite solar cells.

L'enjeu principal du photovoltaïque est assurément le développement de technologies à bas coût. Des progrès considérables ont été réalisés récemment dans les filières des cellules à colorant (DSSC, pour « dye-sensitized solar cell »), tout organique (OPV, pour « organic photovoltaic ») et tout dernièrement à pérovskite. Les atouts majeurs de ces filières sont le faible coût du dispositif, des matières premières et des technologies employées pour les fabriquer. La légèreté de ces cellules, leur compatibilité avec des substrats flexibles alliés à une couleur modifiable à façon facilitent

leur intégration dans les produits commerciaux, comparativement aux cellules à base de silicium. Un autre avantage spécifique des DSSC est leur rendement quasi constant en condition de lumière diffuse, quel que soit l'angle d'incidence du rayonnement solaire. De plus, les performances ne chutent pas lorsque la température s'élève au-dessus de l'ambiante. Grâce à ces propriétés uniques, la quantité d'énergie produite est significativement supérieure à celle de cellules silicium à rendement équivalent, ces paramètres variant fortement au cours d'une journée et des saisons.

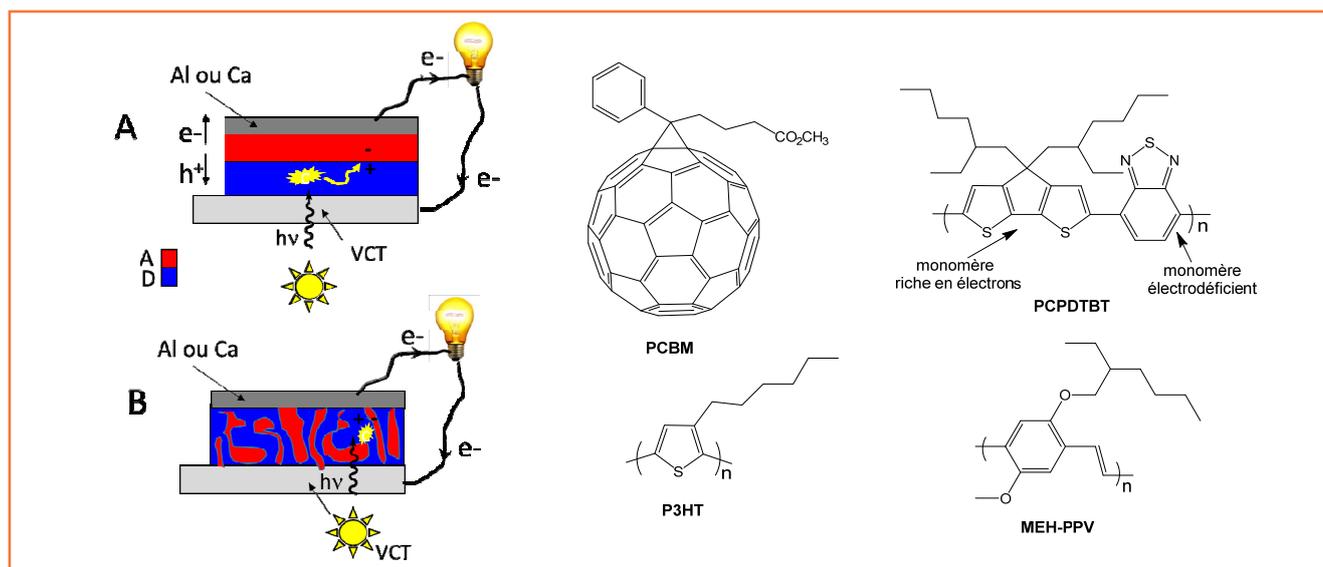


Figure 1 - À gauche : structure schématique d'une cellule tout organique (OPV) avec jonction planaire (A) et à hétérojonction volumique (B) (VCT : verre conducteur transparent). À droite : constituants de ces cellules.

Cellules tout organique (OPV)

Une cellule organique est composée d'au moins deux composés organiques : un donneur d'électron (D) qui absorbe généralement la lumière solaire et un accepteur d'électron (A) pris en sandwich entre deux électrodes conductrices (figure 1). Après absorption d'un photon lumineux, le donneur passe à l'état excité (D^*). Si D^* est en contact avec A, il se désactive en lui transférant un électron pour donner l'état à charges séparées D^+/A^- . Lorsque D^* est éloigné de A, l'énergie électronique stockée sur D^* peut diffuser vers un autre donneur (distances ≤ 10 nm) et potentiellement atteindre un accepteur, sinon D^* se désexcite sans produire d'électricité. Lorsque l'état D^+/A^- est formé, les charges doivent migrer jusqu'aux électrodes pour être ensuite collectées dans le circuit électrique extérieur. Il apparaît donc que D et A doivent également être de bons conducteurs électroniques. Le donneur assure le transport des charges positives alors que l'accepteur conduit les électrons à la cathode. Le rendement est le rapport entre l'énergie électrique recueillie aux bornes de la cellule et l'énergie des photons absorbés dans le même temps.

D'un point de vue historique, les premières cellules solaires organiques apparaissent dans les années 1970. En 1986, une équipe américaine a réussi à atteindre un rendement de photoconversion symbolique proche de 1 % avec des petites molécules [1]. Au milieu des années 1990, l'engouement pour l'OPV s'accroît avec la hausse des rendements (2-4 %) obtenue en associant un accepteur dérivé du fullerène, le [6,6]-phényl- C_{61} -butanoate de méthyle (PCBM), et un polymère donneur, le polyhexylthiophène (P3HT) ou le phénylènevinylène (MEH-PPV) (figure 1). Jusqu'en 1995, l'architecture des cellules était de type planaire avec une superposition de couches d'accepteurs au-dessus du donneur (figure 1A). Dans cette configuration, la surface de contact D/A est réduite, limitant la probabilité de rencontre entre D^* et A avant la désexcitation de D^* . La réalisation d'hétérojonctions volumiques, où D et A forment un réseau 3D interpénétré (figure 1B), constitue une avancée notable qui repose sur le décuplement de la surface de contact entre D

et A, favorisant la création d'états D^+/A^- . Cependant, l'obtention de morphologies optimales reste encore un défi majeur dans ce domaine. En effet, les conditions de dépôt pour générer des domaines nanométriques ou les lois qui régissent l'organisation interne du mélange D/A ne sont approchées que de manière empirique.

Parmi les matériaux actifs, la plus grande variation moléculaire se situe au niveau du donneur d'électron. Fréquemment, le PCBM joue le rôle d'accepteur (figure 1), avec l'avantage d'être soluble dans les solvants organiques, facilitant le dépôt par induction centrifuge ou impression. Au début des années 2000, l'utilisation fructueuse du P3HT ou du MEH-PPV (figure 1) comme donneur a axé l'effort de recherche vers les polymères. La maturation des techniques de fabrication des cellules a permis d'améliorer les rendements, mais ceux-ci ont vite saturé autour de 5 % avec le mélange P3HT/PCBM. Le remplacement du P3HT par des polymères à plus faible bande interdite (< 2 eV) a constitué une autre rupture importante. Ceci permet d'élargir la plage de collecte de la lumière solaire et ainsi d'augmenter la quantité de courant débité. Pour ce faire, la stratégie la plus courante consiste à développer des copolymères comportant en alternance des monomères riches et pauvres en électrons (par ex. PCPDTBT, figure 1), créant ainsi des bandes d'absorption de type transfert de charge particulièrement adaptées pour ce type d'application.

À partir de 2008, les performances ont subitement suivi une évolution régulière (0,5 %/an) pour atteindre 8 % en 2011. Parallèlement, les petites molécules ont regagné du terrain grâce à leurs synthèses reproductibles, celles des polymères l'étant moins à cause d'une dispersion de tailles (indice de polymolécularité). En outre, les petites molécules offrent généralement des coefficients d'absorption plus élevés que les polymères. L'ingénierie de donneurs de faible poids moléculaire a permis de dépasser la barre des 9 %.

Le principal point faible de la filière OPV reste l'instabilité du dispositif. Elle résulte de la photodégradation du matériau actif, de l'évolution de la nanomorphologie interne du mélange D/A et de la corrosion des électrodes, notamment celle de la cathode qui s'oxyde au contact de l'humidité et

de l'oxygène ambiants. Dans la structure directe classique, l'électrode conductrice transparente (ECT) – généralement un verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor ou à l'indium – collecte les charges positives (cathode) alors qu'un film de métal facilement oxydable (Al ou Ca) récolte les électrons (anode). En 2003, l'idée d'inverser le rôle des électrodes émerge, l'ECT joue le rôle d'anode pour extraire les lacunes électroniques et la cathode faite d'un métal difficilement oxydable (Au ou Ag) est placée dans la partie supérieure de la cellule (cellule dite inverse). Cette configuration limite la corrosion et a permis de réaliser des cellules véritablement stables à l'air. La stabilisation de la nanomorphologie au sein de l'hétérojonction volumique peut être accrue en réticulant les constituants A et/ou D après leur dépôt [2]. L'introduction de fonctions chimiques activables soit thermiquement (thermoréticulation) soit par irradiation UV (photoréticulation), permet de créer des liaisons entre constituants et de geler irréversiblement la structure interne des matériaux. Des gains de stabilité appréciables ont pu être atteints par cette stratégie.

Alors que les cellules au silicium atteignent des rendements de photoconversion de 20 à 25 %, ceux de la filière OPV restent autour de 10-11 %, freinant leur compétitivité. Le concept de cellule-tandem ouvre de nouvelles perspectives pour l'OPV, à l'instar des autres filières, avec un rendement théorique (~ 43 %) supérieur à celui des cellules simples (33 %). Il tire parti de l'association de deux cellules ayant des spectres d'absorption complémentaires, offrant ainsi une absorption sur une gamme plus large du spectre solaire. Les cellules-tandem OPV regroupent deux cellules simples en un seul empilement monolithique, chaque cellule comportant un couple D/A distinct. Comparé aux technologies à semi-conducteurs inorganiques, leur réalisation n'est pas particulièrement délicate. Dans une cellule-tandem, les tensions de circuit ouvert (V_{oc}) s'additionnent alors que le courant est limité par le couple D/A qui débite le moins. Aujourd'hui, le rendement de photoconversion expérimental record en tandem est de 12 % et 11,1 %, respectivement avec de petites molécules et des polymères.

Cellules hybrides à colorant

Les cellules hybrides à colorants (DSSC) constituent une autre technologie attrayante pour l'élaboration de dispositifs photovoltaïques à bas coût. Cette filière voit le jour suite aux

travaux pionniers de O'Regan et Grätzel publiés en 1991 [3], qui démontrent que l'utilisation de films mésoporeux de TiO_2 offre une surface spécifique d'immobilisation des colorants beaucoup plus grande que celle des configurations standards. Ceci améliore la collecte de la lumière incidente et exalte l'absorbance de l'électrode.

Une cellule à colorant est composée d'un film de nanoparticules d'un semi-conducteur de type n (SC-n), généralement du TiO_2 , qui est déposé sur une ECT (*figure 2*) [4]. Une monocouche de colorant, couramment appelé photosensibilisateur (S), est chimisorbée à la surface du SC-n pour rendre ce dernier photoactif dans le spectre visible. De plus, la cellule comporte une contre-électrode composée d'une ECT sur laquelle sont déposées des nanoparticules de platine. Un électrolyte, contenant le couple iode/triiodure solubilisé dans un solvant organique, est inséré entre les deux électrodes. Le principe de fonctionnement repose sur l'injection d'un électron dans la bande de conduction du SC-n depuis l'état excité du colorant (S^*). Le colorant s'oxyde ainsi en S^+ et l'électron injecté diffuse entre les nanoparticules de TiO_2 . Il rejoint ECT puis passe dans le circuit électrique externe. Le colorant oxydé (S^+) est régénéré par l'ion iode (I^-) qui s'oxyde en triiodure (I_3^-). À la contre-électrode, les électrons réduisent l'ion triiodure en iode. Le dispositif est autorégénératif et produit de l'électricité sous éclairage sans consommation de réactifs.

Jusqu'au début des années 2000, les complexes polypyridines de ruthénium, tel le colorant N3 (*figure 2*), constituaient les photosensibilisateurs les plus étudiés car les plus efficaces, avec des rendements de 10 % dès 1993 [4-5]. Cependant, le ruthénium est un élément toxique, rare et donc onéreux, à l'encontre de l'objectif à bas coût, et les complexes de ruthénium présentent une bande d'absorption peu intense. Les recherches se sont donc tournées vers l'exploration de colorants sans métal noble, potentiellement moins chers et plus absorbants dans le spectre visible. En 2010, le C219 (*figure 2*), premier colorant sans métal noble, permet d'atteindre un rendement de 10,3 % [6]. En 2011, un analogue de la chlorophylle, une porphyrine de zinc, conduit à 12,3 %, détrônant les 11,4 % du meilleur complexe de ruthénium [4]. À ce jour, le record d'environ 13 % est détenu par la porphyrine SM315 (*figure 2*) [7].

Ces rendements records n'ont pu être obtenus qu'en modifiant l'électrolyte, en remplaçant le médiateur redox

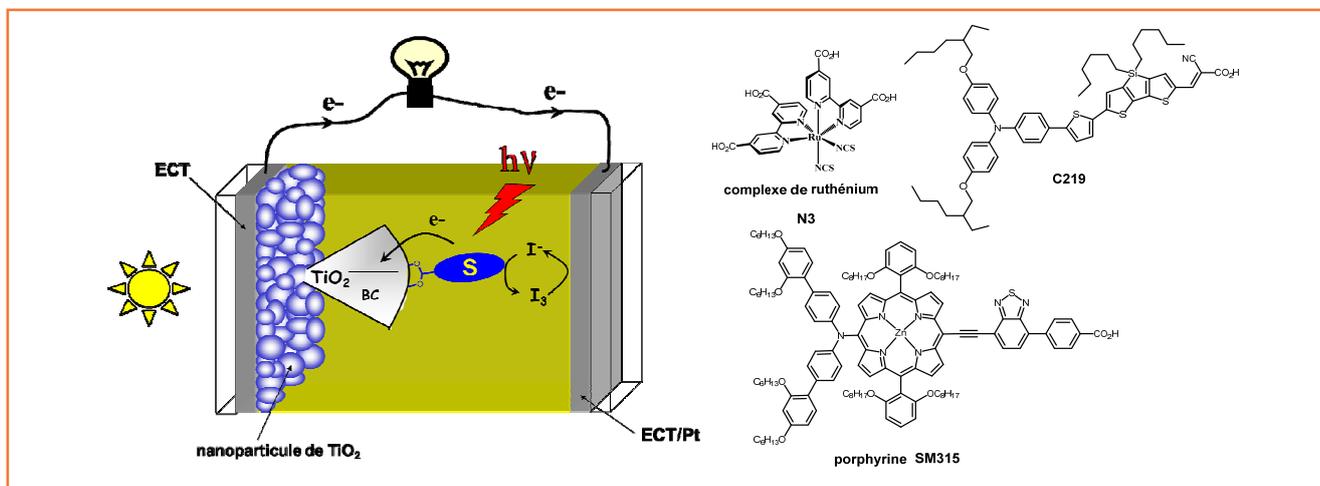


Figure 2 - Structure schématique d'une cellule hybride à colorant (DSSC) (gauche) et exemples de sensibilisateurs (S) performants (droite) (ECT : électrode conductrice transparente).

iodure/triiodure par des complexes de cobalt [8]. Ces derniers ont une absorbance plus faible, diminuant l'effet de filtre interne. Ceci améliore la collecte des photons par le colorant. L'atout majeur des complexes de cobalt réside dans leur valeur de tension ouverte (V_{oc}) qui est plus élevée (> 900 mV) que celle du couple iodure/triiodure (≈ 700 mV). S'affranchir du médiateur à base d'iode a été un autre enjeu des recherches sur les cellules à colorant, mais il s'est avéré très délicat suite aux pertes importantes induites par les recombinaisons de charge entre les électrons injectés dans le semi-conducteur (SC) et la plupart des médiateurs. L'avantage du couple iodure/triiodure provient d'une réduction très lente à la surface de TiO_2 . Dans le cas des complexes de cobalt, la parade la plus simple et la plus efficace consiste à utiliser des colorants très couvrants qui protègent la surface du SC de l'approche du médiateur. Le colorant SM315 est un exemple typique (figure 2), l'étendue de son groupe trisarylamine substitué par des chaînes éther gêne l'approche du médiateur. La substitution de l'électrolyte liquide à base d'iode par un conducteur solide ou peu volatil a été un autre défi important. En effet, le scellement étanche de la cellule est délicat avec un électrolyte composé d'un solvant organique du fait de sa forte tension de vapeur. Deux solutions distinctes ont été apportées. Premièrement, l'utilisation d'un conducteur électronique solide, telle une petite molécule, dont l'infiltration dans les pores du réseau fractal de TiO_2 est relativement efficace. Pour cette application, les trisarylamines à base de spirofluorène sont des composés phares. Ils ont permis d'atteindre un rendement de 7,2 % avec une bonne stabilité dans le temps [9]. La seconde stratégie consiste à remplacer le solvant organique de l'électrolyte par un liquide ionique dont la tension de vapeur est quasi nulle. Actuellement, les cellules à colorant commerciales utilisent ce type d'électrolyte.

À l'instar de la filière OPV, la conception de cellules-tandem à colorant a également été explorée. La contre-électrode de platine est remplacée par une photocathode, constituée d'un semi-conducteur de type p (SC-p : le plus utilisé est NiO) sensibilisé par un autre colorant que celui greffé sur la photoanode (électrode de TiO_2 sensibilisée) [10]. Le principe de fonctionnement de ces photocathodes est opposé à celui d'une cellule conventionnelle de type Grätzel. En effet, le colorant photoexcité devient un oxydant puissant et se réduit en S^- en recevant un électron de la bande de valence du SC-p. Cette nouvelle génération de cellules à colorant est récente et a fait l'objet de peu de travaux. Le rendement maximal (2,5 %) reste donc très en retrait de celui des cellules de Grätzel classiques (13 %). De ce fait, le principal verrou des cellules-tandem à colorant réside dans la faible performance de la photocathode. Toutefois, aucun argument scientifique ne permet de conclure que ces photocathodes seraient intrinsèquement moins efficaces que les photoanodes de TiO_2 . Les processus à l'origine des pertes d'énergie dans les photocathodes ont été clairement identifiés et correspondent essentiellement à des réactions de recombinaison de charges qu'il devrait être possible de maîtriser [10].

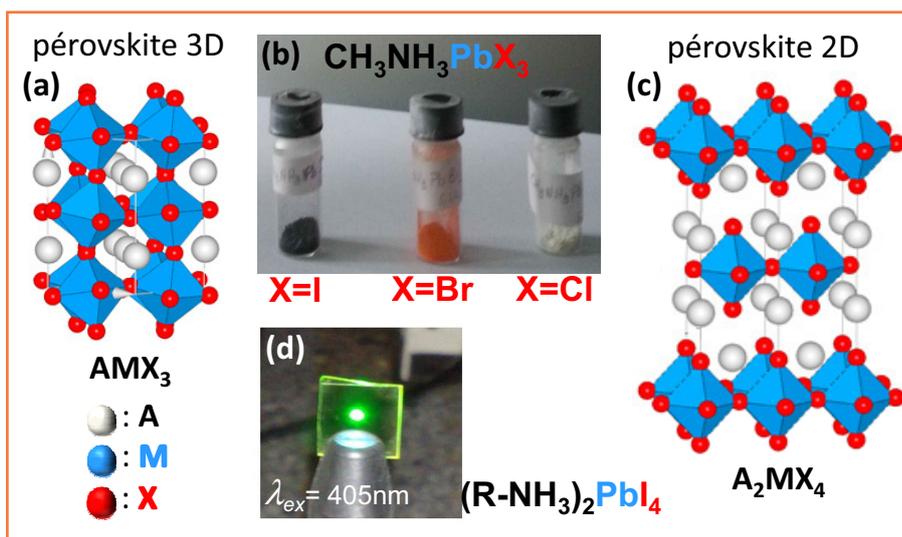


Figure 3 - Structure (a) et poudres (b) de pérovskites hybrides 3D ; structure (c) et photoluminescence (d) de pérovskites hybrides 2D.

Cellules à pérovskite

Synthèse

A priori, les pérovskites hybrides sont très faciles à synthétiser. Si M désigne le cation métallique divalent (typiquement le plomb ou l'étain), A le sel d'ammonium et X l'halogénure, les pérovskites 3D répondent à la formule AMX_3 et les pérovskites 2D à la formule A_2MX_4 (figure 3). Le rapport stœchiométrique métal/ammonium vaut respectivement 1 et 2. Pour obtenir une solution de pérovskites, il suffit de mélanger dans un solvant adapté l'halogénure ($X^- = I^-$), le sel métallique et celui d'ammonium, avec la stœchiométrie souhaitée. Toutefois, le choix du solvant est important ! En effet, la plupart des halogénures de métaux lourds sont très insolubles dans les solvants usuels. La présence d'un ou de deux ions halogénures supplémentaires permet de dissoudre ces sels, en formant un complexe de coordination de formule $MX_3(Solv)^-$ ($Solv$: molécule de solvant) ou $MX_4(Solv)^{2-}$ respectivement, qui sont solubles dans plusieurs solvants organiques polaires. On préfère en général des mélanges à base d'alcools dans le cas des 3D, et le diméthylformamide ou l'acétonitrile dans le cas des 2D. La cinétique de dissolution de l'halogénure métallique et sa solubilité sont également des paramètres cruciaux car la formation du complexe implique une réaction en solution. Ainsi, l'halogénure métallique doit jouir d'une solubilité significative dans le milieu.

La synthèse du matériau lui-même est effectuée en général par « dip-coating » (dépôt par trempage) ou « spin-coating » (dépôt sur support tournant), le solide se formant spontanément au cours de l'évaporation du solvant [11]. Parfois elle requiert une étape de chauffage (*i.e.* 60 °C pour les dépôts de 2D sur substrats optiques ou 100-110 °C pour les 3D sur TiO_2) permettant une meilleure cristallisation. Même si aujourd'hui la croissance de cristaux de pérovskites hybrides est déjà bien documentée, avec une grande richesse structurale allant d'octaèdres isolés (0D) aux réseaux d'octaèdres 3D selon la stœchiométrie [12], des progrès restent attendus. Récemment, des monocristaux 2D ont été obtenus par diffusion lente d'un non-solvant dans une solution de pérovskites [11]. Ce n'est que fin 2014 que l'on a su faire croître un

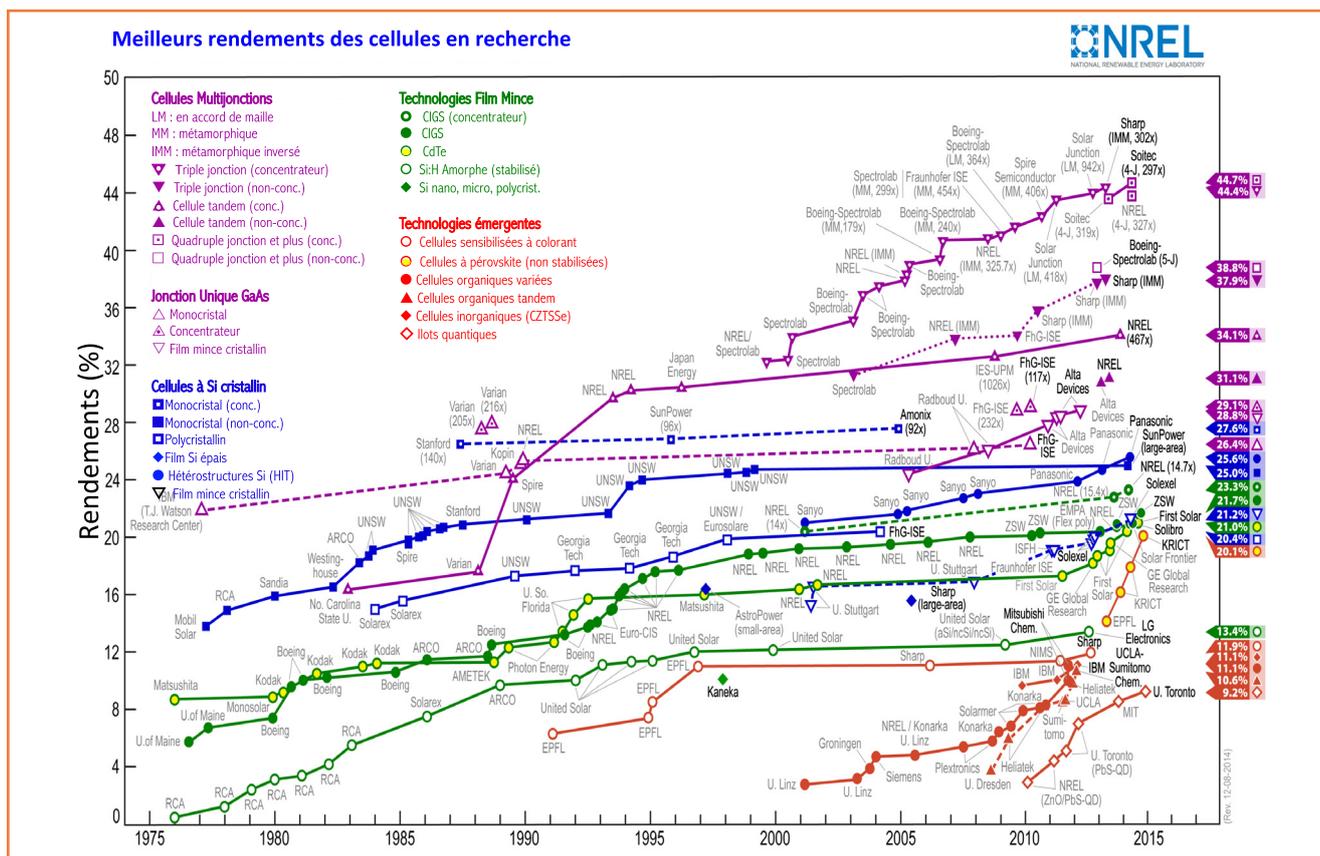


Figure 4 - Évolution des rendements de conversion recensés et certifiés par le National Renewable Energy Laboratory (NREL) pour les principales filières du photovoltaïque. En rouge : DSSC et pérovskites. En vert : films minces de Si-H. En bleu : Si monocristallin. En mauve : cellules multijonctions (traduit d'après [20], voir le pdf donné dans la référence pour une version grand format de la figure en anglais).

monocristal de $10 \times 10 \times 8 \text{ mm}^3$ du matériau phare pour le photovoltaïque [13], le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (figure 3ab).

Historique récent des pérovskites hybrides pour le photovoltaïque

Les pérovskites hybrides en couches (figure 3c) ont longtemps occupé le devant de la scène, notamment pour leur forte luminescence à l'ambiante (figure 3d), mais aussi pour la versatilité et simplicité offertes en termes d'élaboration. Papavassiliou et Mitzi ont été les pionniers du domaine, dès le début des années 1990, avec de très belles études systématiques pour le premier [14], alors que le second s'est davantage tourné vers l'élaboration de matériaux et la fabrication de composants microélectroniques de démonstration [15]. La réalisation de transistors à effet de champ à base de pérovskites en couches est certainement la réalisation la plus remarquable de la période 1995-2005. À cette époque, les pérovskites à base d'étain ont été privilégiées, notamment en raison d'un bon transport de charges positives, facilité par un dopage naturel ou intentionnel. En 2006, démarre l'incorporation de pérovskites hybrides en couches à l'intérieur de cavités optiques en vue d'exalter l'interaction lumière matière [16].

L'histoire des pérovskites hybrides 3D (figure 3ab) pour le photovoltaïque démarre dans l'anonymat le plus total par l'étude publiée en 2009 par l'équipe de Tsutomu Miyasaka (Toin University of Yokohama) [17]. Elle s'accélère brutalement au milieu de l'année 2012 sous l'impulsion conjointe de deux équipes : l'équipe de Michael Grätzel (École Polytechnique Fédérale de Lausanne) associée à celle de Nam-Gyu Park, et

l'équipe d'Henry Snaith (Oxford) associée à celle de Tsutomu Miyasaka [18-19]. Les rendements photovoltaïques atteignent très rapidement 10 %, puis 15 % l'année suivante. Ces progrès reposent à la fois sur de nouveaux procédés d'élaboration et de dépôt des pérovskites hybrides 3D (en deux étapes sur substrat TiO_2 nanoporeux ou par co-pulvérisation des deux réactifs en phase vapeur), mais aussi sur de nouvelles architectures de cellules solaires. Les pérovskites hybrides sont désormais déposées en couches épaisses (typiquement quelques 100 nm). Cette évolution amène le National Renewable Energy Laboratory (NREL) à définir les cellules à pérovskite comme une filière photovoltaïque distincte des cellules à colorant mi-2013 [20-21] (figure 4). Les performances continuent d'évoluer, dépassant la barre des 20 % à la fin de l'année 2014. Il est fort possible que cette progression ralentisse désormais car certains paramètres tels que la tension de circuit ouvert ($V_{oc} = 1,13 \text{ V}$) atteignent des niveaux comparables à ceux des semi-conducteurs classiques. On considère en effet que la valeur limite de V_{oc} est donnée par l'énergie du gap électronique moins 0,4 eV, soit 1,15 eV pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. En dehors de l'optimisation des rendements, de sérieux problèmes doivent encore être résolus : la fiabilité des dispositifs, la reproductibilité des procédés, les phénomènes d'hystérésis électrique ou encore le vieillissement des cellules. La problématique de la présence du plomb, si elle est loin d'être spécifique aux cellules pérovskites, n'en demeure pas moins une préoccupation forte, notamment dans l'hypothèse d'une interdiction absolue de son usage par la communauté européenne. Des solutions existent mais les études qui sont apparues en 2014 restent pour l'instant au stade d'ébauches.

L'architecture des cellules pérovskites est prometteuse à plusieurs égards car elle peut se décliner sous différentes formes. Les cellules pérovskites apparues en 2012 font désormais partie de la catégorie des cellules en films minces à bas coût, des études montrant que ces matériaux présentent un potentiel pour des applications industrielles sur substrat flexible ou en verre, avec pour ces derniers l'espoir d'une intégration aux vitrages de bâtiments. De nombreux laboratoires considèrent également l'association de cellules pérovskites à d'autres cellules (silicium, CIGS pour cuivre, indium, gallium et sélénium...) pour mieux couvrir le spectre solaire. La durée de vie des composants est là aussi le principal obstacle à franchir [21].

Pérovskites hybrides sous l'angle d'un changement de paradigme

Au départ, peu de travaux théoriques ont accompagné les développements expérimentaux réalisés dans cette filière. Les concepts de physique des solides, introduits en 2012 pour expliquer les propriétés optoélectroniques de pérovskites hybrides en couche, se sont révélés d'emblée être une approche fructueuse pour les pérovskites hybrides 3D [22]. Les résultats expérimentaux ont en effet très rapidement révélé que si les propriétés d'absorption de la lumière sont inférieures à celles des colorants utilisés dans les DSSC, l'absorbance totale de la cellule peut être supérieure en raison des fortes épaisseurs de matériau qu'il est possible de déposer. Une telle approche est en principe impossible dans le cas des cellules de Grätzel, car les porteurs de charge ont une diffusion très limitée. Ceci rend indispensable la présence de contacts sélectifs au voisinage immédiat du colorant. Par ailleurs, les paires électrons-trous restant fortement corrélées (excitons) dans les cellules de Grätzel, il est nécessaire de jouer sur des effets de surface pour les séparer. La grande mobilité des porteurs de charge mesurée dans les pérovskites hybrides (inférieure à celle de semi-conducteurs III-V, mais supérieure au silicium amorphe) est au contraire directement reliée à leur déplacement sur le réseau pérovskite inorganique, donnant ainsi des masses effectives faibles. Le fort couplage spin-orbite en bande de conduction joue un rôle essentiel dans ce sens. Des travaux théoriques ont aussi prédit un effet de découplage géant des états de spins sous l'effet d'une perte de symétrie d'inversion, qui pourrait avoir des applications dans d'autres domaines comme la spintronique [23]. Les grandes mobilités des porteurs sont par ailleurs accentuées par la faible quantité de défauts profonds susceptibles de capter les porteurs photo-créés. L'analyse fine d'anciens travaux de physiciens du solide suggère que les paires électrons-trous initialement créées sont très rapidement affaiblies à température ambiante, notamment par la rotation rapide des cations organiques qui réduisent ainsi les interactions électrostatiques [24]. Les analyses expérimentales détaillées en cours actuellement permettront d'appréhender bientôt l'ensemble de leurs propriétés photophysiques [25]. Le mot « hybride » prend alors tout son sens, tant les parties inorganiques et organiques coopèrent pour conférer à ces matériaux les propriétés exceptionnelles qu'on leur connaît désormais.

Conclusions et perspectives

L'avenir du photovoltaïque dépend essentiellement de la rapidité à laquelle les technologies à bas coût arrivent sur le

marché. Les cellules présentées dans cet article ont de réels atouts pour relever ce défi car toutes trois sont potentiellement bon marché. Les cellules DSSC possèdent l'avantage d'être relativement stables alors que les cellules OPV sont potentiellement plus simples à fabriquer, offrant l'espoir d'une production très haut débit. Les cellules à pérovskite ont atteint des rendements exceptionnels en très peu de temps (figure 4), mais des progrès sont nécessaires, notamment en termes de stabilité.

Une cellule photovoltaïque est en fait un dispositif complexe. Par exemple, pour une cellule DSSC, les constituants individuels n'ont pas nécessairement les bonnes propriétés : colorant photochimiquement instable (par ex. N3, figure 2), TiO_2 faiblement conducteur. Pourtant l'assemblage colorant/ TiO_2 est très stable et l'électrode poreuse de TiO_2 peut conduire à des photocourants $> 30 \text{ mA/cm}^2$. Il résulte de ce constat que l'optimisation du dispositif ne peut se faire à partir de chaque constituant pris séparément, mais doit être réalisée au niveau global, car les performances des éléments sont étroitement liées entre elles. Cette constatation explique pourquoi les ruptures dans ce domaine sont difficilement prévisibles. L'exemple des cellules à pérovskite en est une belle illustration. Leur utilisation sous forme de nanocristaux en tant que colorants inorganiques dans les DSSC a posé des problèmes de stabilité en présence de l'électrolyte liquide. En modifiant la configuration de la cellule, on a découvert que la structure poreuse du semi-conducteur TiO_2 n'était pas nécessaire et que le TiO_2 pouvait même être remplacé par un oxyde isolant tel que l'alumine sans perte des performances !

Pour les technologies OPV et DSSC, les voies d'améliorations porteront vraisemblablement sur la découverte de nouveaux colorants avec des molécules plus performantes et d'accès synthétique aisé. Pour les cellules à pérovskite, filière moins mature mais non moins performante, la marge de progression reste significative et continuera de bénéficier du savoir-faire d'autres filières et d'une meilleure compréhension des phénomènes à l'origine de leur adéquation pour le photovoltaïque. Le remplacement du plomb par un élément non toxique est certes un enjeu, mais la présence du plomb pourrait aussi être un atout pour le recyclage de batteries de voitures ou de nos anciens écrans. Finalement, le développement de cellules-tandem, alliant ces technologies à bas coût entre elles, devrait également porter ses fruits. En raison de l'effort de recherche important dans chacune de ces filières, il est raisonnable d'attendre que l'une ou plusieurs de ces technologies atteigne prochainement le stade du développement commercial, pour véritablement accroître la quantité d'électricité produite par voie solaire sur la planète bleue.

Références

- [1] Tang C.W., Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, p. 183.
- [2] Wantz G., Derue L., Dautel O., Rivaton A., Hudhomme P., Dagron-Lartigau C., Stabilizing polymer-based bulk heterojunction solar cells via crosslinking, *Polym. Int.*, **2014**, 63, p. 1346.
- [3] O'Regan B., Grätzel M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature*, **1991**, 353, p. 737.
- [4] Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H., Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, p. 6595.
- [5] Polo A.S., Itokazu M.K., Murakami Iha N.Y., Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, p. 1343.
- [6] Zeng W., Cao Y., Bai Y., Wang Y., Shi Y., Zhang M., Wang F., Pan C., Wang P., Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, p. 1915.

- [7] Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod-Basile F.E., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nature Chem.*, **2014**, 6, p. 242.
- [8] Wang M., Grätzel C., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, p. 9394.
- [9] Burschka J., Dualeh A., Kessler F., Baranoff E., Cevey-Ha N.-L., Yi C., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 18042.
- [10] Odobel F., Pellegrin Y., Recent advances in the sensitization of wide-band-gap nanostructured p-type semiconductors. Photovoltaic and photocatalytic applications, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, p. 2551.
- [11] Zhang S., Audebert P., Wei Y., Choueiry A.A., Lanty G., Bréhier A., Galmiche L., Clavier G., Boissière C., Lauret J.-S., Deleporte E., Preparations and characterizations of luminescent two dimensional organic-inorganic perovskite semiconductors, *Materials*, **2010**, 3, p. 3385.
- [12] Mercier N., Louvain N., Bi W., Structural diversity and retro-crystal engineering analysis of iodometalate hybrids, *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, 11, p. 720.
- [13] Dang Y., Liu Y., Sun Y., Yuan D., Liu X., Lu W., Liu G., Xia H., Tao X., Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Cryst. Eng. Comm.*, **2015**, 17, p. 665.
- [14] Papavassiliou G.C., Three- and low-dimensional inorganic semiconductors, *Prog. Solid St. Chem.*, **1997**, 25, p. 125.
- [15] Kagan C.R., Mitzi D.B., Dimitrakopoulos C.D., Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film-effect transistors, *Science*, **1999**, 286, p. 945.
- [16] Wei Y., Lauret J.-S., Galmiche L., Audebert P., Deleporte E., Strong exciton-photon coupling in microcavities containing new fluorophenethylamine based perovskite compounds, *Opt. Exp.*, **2012**, 20, p. 10399.
- [17] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 6050.
- [18] Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J., Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites, *Science*, **2012**, 338, p. 643.
- [19] Kim H.-S., Lee C.R., Im J.H., Lee K.B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.J., Humphry-Baker R., Yum J.H., Moser J.E., Grätzel M., Park N.G., Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Sci. Rep.*, **2012**, 2, p. 591.
- [20] www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [21] Green M.A., Ho-Baillie A., Snaith H.J., The emergence of perovskite solar cells, *Nature Photonics*, **2014**, 8, p. 506.
- [22] Even J., Pedesseau L., Jancu J.-M., Katan C., Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, p. 2999.
- [23] Katan C., Pedesseau L., Kepenekian M., Rolland A., Even J., Interplay of spin-orbit coupling and lattice distortion in metal substituted 3D tri-chloride hybrid perovskites, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, p. 9232.
- [24] Even J., Pedesseau L., Katan C., Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, p. 11566.
- [25] Fang H.H., Raissa R., Abdu-Aguye M., Adjoktase S., Blake G.R., Even J., Loi M.A., Photophysics of organic-inorganic hybrid lead iodide perovskite single crystals, *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25, p. 2378.



P. Audebert



E. Deleporte



J. Even



C. Katan

Pierre Audebert est professeur au laboratoire de Photo-physique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire (PPSM), UMR 8531 CNRS/ENS Cachan¹.

Emmanuelle Deleporte est professeur au Laboratoire Aimé Cotton (LAC), UMR 9188 CNRS/ENS Cachan/Université Paris-Sud².

Jacky Even est professeur au laboratoire Fonctions optiques pour les technologies de l'information (FOTON), UMR 6082 CNRS/INSA de Rennes³.

Claudine Katan est chargée de recherche CNRS à l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ISCR), UMR 6226 CNRS/Université de Rennes 1⁴.

Fabrice Odobel est directeur de recherche CNRS au laboratoire de Chimie et Interdisciplinarité, Synthèse, Analyse, Modélisation (CEISAM), UMR 6230 CNRS/Université de Nantes⁵.



F. Odobel

1 PPSM, ENS Cachan, 61 avenue du Président Wilson, F-94230 Cachan.

Courriel : audebert@ppsm.ens-cachan.fr

2 LAC, Bât. 505, Campus d'Orsay, F-91405 Orsay.

Courriel : Emmanuelle.Deleporte@ens-cachan.fr

3 FOTON, 20 avenue des Buttes de Coësmes, CS 70839, F-35708 Rennes Cedex 7.

Courriel : jacky.even@insa-rennes.fr

4 ISCR, Campus de Beaulieu, Bât. 10B, Case 1009, F-35042 Rennes Cedex.

Courriel : claudine.katan@univ-rennes1.fr

5 CEISAM, Faculté des Sciences et des Techniques de Nantes, BP 92208, 2 rue de la

Houssinière, F-44322 Nantes Cedex 3.

Courriel : fabrice.odobel@univ-nantes.fr



CENTRE NATIONAL D'ÉVALUATION DE PHOTOPROTECTION

UN CENTRE DE RECHERCHE AU SERVICE DE L'INDUSTRIE DES POLYMÈRES ET MATÉRIAUX COMPOSITES

(Recherche sous contrat avec clause de confidentialité, éligible au Crédit Impôt Recherche, certification CRT et ISO 9001)

Analyses de défaillances (liées au process, à la formulation, ...)

Études de durabilité

- vieillissements climatiques, thermiques ou sous fatigue dynamique
- prédiction et planification de durées de vie en usage
- méthodes accélérées et suivi par analyse physico-chimique non destructive
- maîtrise des agents de protection (antioxydants, absorbeurs UV, ...) et des agents pro-dégradants (cas des polymères oxo-biodégradables)

- vieillissement biologique (biodégradations)

Mesures de propriétés initiales

- perméabilités aux gaz et à la vapeur d'eau
- analyses thermiques (taux de cristallinité, taux de charges, Tg, ...)
- propriétés physiques (choc, dureté, traction, flexion, compression, ...)
- analyses de films multicouches (nombre de couches, épaisseur, caractérisation, ...)
- analyses d'œuvres d'art (pigments, liants, vernis, ...)

Expertises physico-chimiques au profil des entreprises ou des sociétés d'assurance (sapiteur)

<http://www.cnep-ubp.com>