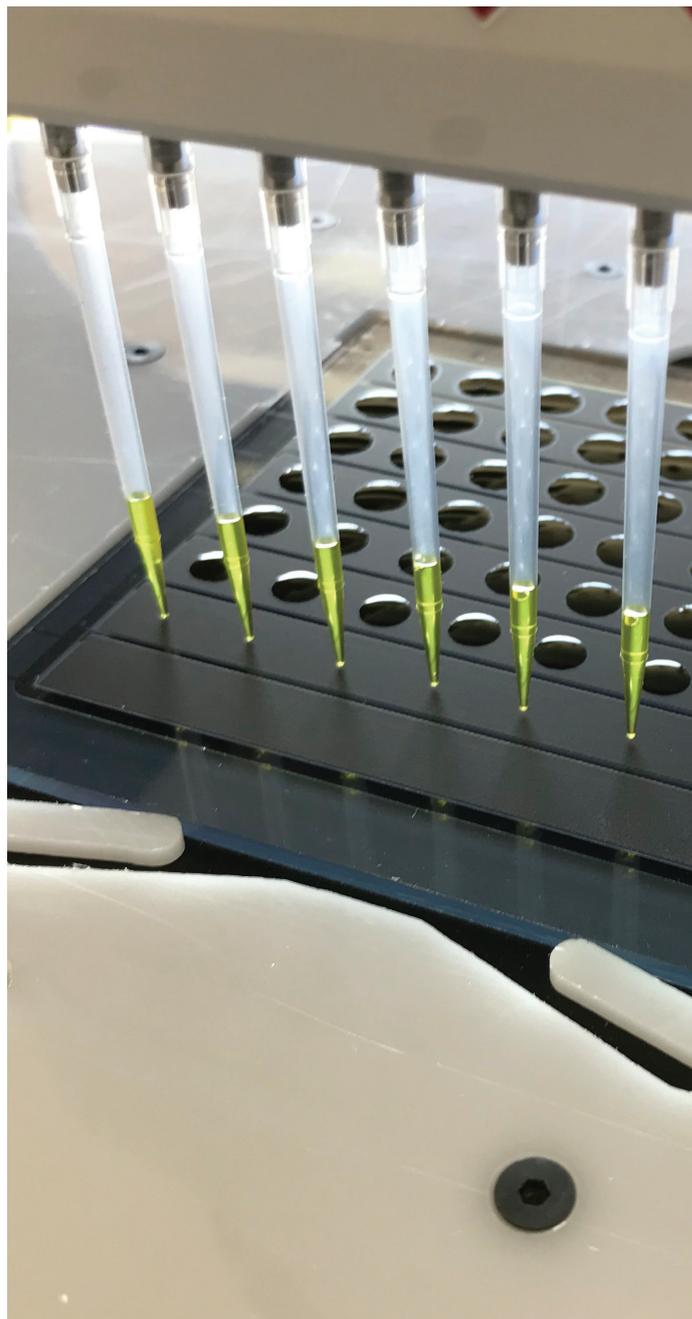


# DES CELLULES ISSUES D'UNE BUSE À FENTE

Aujourd'hui, le silicium constitue l'épine dorsale de la production d'électricité par le photovoltaïque. La pérovskite semi-conductrice fait l'objet de discussions depuis un certain temps en tant qu'alternative économique. La recherche dans le domaine des cellules à base de pérovskite a présenté des progrès stupéfiants au cours des dernières années. La Suisse participe également à la compétition pour les meilleures idées: en collaboration avec son partenaire industriel Solaronix SA (Aubonne/VD), le Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche Empa travaille sur une cellule à base de pérovskite dont le rendement est limité, mais qui présente un potentiel de production industrielle à faible coût.

La marche victorieuse du photovoltaïque (PV) des deux dernières décennies se base essentiellement sur un semi-conducteur, le silicium. Le prix des modules solaires en silicium a fortement baissé et ils se sont répandus dans le monde entier. Malgré ce succès, d'autres semi-conducteurs destinés à des applications photovoltaïques font actuellement l'objet de recherches. Il s'agit notamment de cellules solaires à base



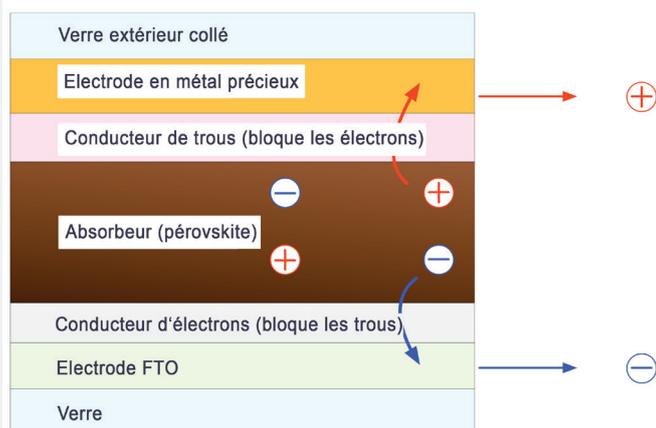
Installation de pipetage automatique pour la fabrication de cellules solaires à base de pérovskite chez Solaronix. Photo: Solaronix

## STRUCTURE DE LA CELLULE À BASE DE PÉROVSKITE

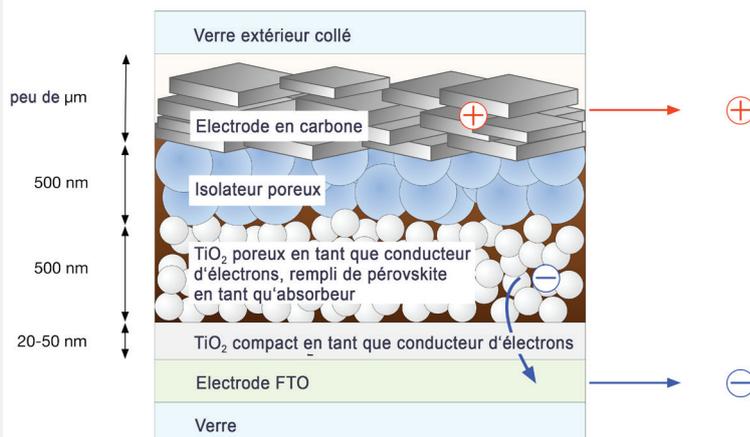
Lorsque les rayons solaires frappent un semi-conducteur, ils utilisent leur énergie pour frapper des électrons d'états d'énergie de bas en haut. Cela génère des charges se déplaçant librement. Ces dernières sont soit négatives (électrons), soit positives (endroits où les électrons sont «manquants», lesdits «trous»). Par nature, les porteurs de charge négatifs et positifs reprennent leur position initiale dans l'atome en quelques fractions de seconde. Pour que la séparation des charges se poursuive plus longtemps et forme un courant électrique utilisable pour l'alimentation électrique, des conducteurs d'électrons (matériaux perméables aux électrons mais non aux trous) et des conducteurs de trous (perméables aux trous mais non aux électrons) sont installés dans les cellules solaires.

Dans le cas d'une cellule solaire à base de pérovskite «classique» (voir l'illustration à gauche), l'absorbeur de rayons solaires (pérovskite) est placé entre le conducteur d'électrons et le conducteur de trous. Ces deux couches assurent que les électrons migrent vers l'électrode inférieure et les trous vers l'électrode supérieure. Des substances organiques (dérivés de triphényldiamine) ou non organiques (oxyde de molybdène, oxyde de nickel) sont utilisées en tant que conducteurs de trous, tandis que le dioxyde de titane ou les fullerènes (un certain type de molécule de carbone) sont utilisés en tant que conducteurs d'électrons.

### Cellule à base de pérovskite (architecture classique)



### Cellule à base de pérovskite (architecture carbone)



Le deuxième schéma (voir illustration à droite) illustre la structure de la cellule solaire à base de pérovskite à architecture carbone que l'Empa et Solaronix étudient ensemble: le conducteur d'électrons est également visible ici (il se compose de deux couches de dioxyde de titane: une compacte et une poreuse). En revanche, il manque le conducteur de trous. A la place, les trous sont guidés vers le pôle positif par une couche de carbone poreuse et électriquement conductrice (en graphite ou en noir de carbone/Carbon black). Merci de noter que l'absorbeur (composé du tri-iodure de plomb pérovskite méthylammonium/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) ne forme pas une couche fermée mais pénètre dans la cellule solaire jusqu'au conducteur d'électrons poreux («comme du café versé sur du sucre»). La couche isolante (en oxyde de zirconium ou en oxyde d'aluminium) est indispensable pour que les trous du carbone ne puissent pas se recombiner avec les électrons de l'oxyde de titane.

La cellule solaire repose sur une plaque de verre recouverte d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), qui est électriquement conducteur et forme le pôle négatif de la cellule solaire. Au sommet, la cellule solaire est également fermée par une couche de verre protectrice scellée. BV

de semi-conducteurs de pérovskite. Les premières cellules de ce type ont été fabriquées en 2009 par une équipe de chercheurs japonais dirigée par l'ingénieur en électrochimie Tsutomu Miyasaka. Au début, le rendement électrique n'était que de quelques pourcent, mais il a depuis été porté à 24 pour cent dans des conditions de laboratoire. Les cellules à base de pérovskite sont donc comparables aux cellules de silicium en termes d'efficacité. Pas étonnant que les semi-conducteurs photoactifs en pérovskite électrisent les adeptes du photovoltaïque. Ils espèrent que ces matériaux faciliteront un jour la fabrication des cellules solaires et qu'ils seront ainsi nettement plus rentables.

Dans les nouvelles cellules, un semi-conducteur avec une structure en pérovskite fait office de couche photoactive qui convertit l'énergie des rayons du soleil en courant électrique. Dans sa forme basique, la pérovskite est un minéral constitué de calcium, de titane et d'oxygène ( $\text{CaTiO}_3$ ), mais se présente sous diverses modifications qui présentent également la structure cristalline  $\text{ABX}_3$  (composé des cations A et B avec l'anion X) caractéristique de la pérovskite. Pour la construction de cellules solaires, l'accent est mis sur les pérovskites à halogénures métalliques, notamment sur le composé organique-inorganique méthylammonium tri-iodure de plomb. Les cellules solaires à base de pérovskite sont des cellules à couche mince, ce qui signifie que la couche photoactive a une épaisseur de quelques micromètres contrairement à l'épaisse couche de silicium d'environ 180 micromètres appliquée dans les cellules au silicium courantes. Les cellules solaires à base de pérovskite sont constituées de différentes couches de matériau appliquées sur une plaque de verre préparée à cette fin. Grâce à ces couches, les charges positives et négatives que les rayons du soleil éjectent du semi-conducteur peuvent être séparées et utilisées comme électricité pour l'alimentation en énergie.

### Le carbone apporte un maintien aux cellules à base de pérovskite

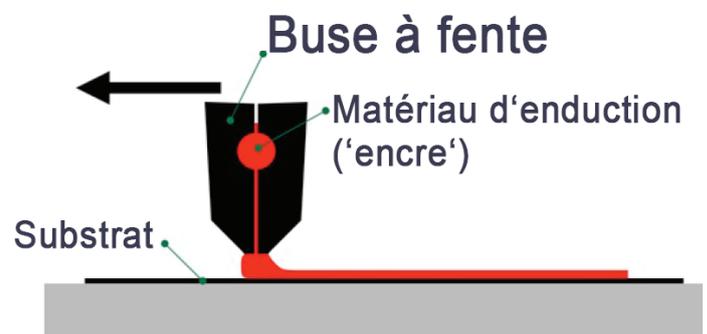
Malgré les progrès fascinants réalisés au cours des dernières années, la cellule à base de pérovskite lutte contre son instabilité: en raison de sa structure et des matériaux utilisés, elle est sensible à l'humidité, à l'oxygène, à la chaleur, à la lumière UV et aux contraintes mécaniques. Il en résulte des pertes de performance sensibles (dégradation) déjà après un court laps de temps. Ce handicap a inspiré les chercheurs à construire la cellule à base de pérovskite à partir d'une combinaison améliorée de matériaux en vue d'augmenter sa longévité. Michael

Grätzel (Ecole polytechnique fédérale de Lausanne/EPFL) et le Prof. Hongwei Han (Huazhong University of Science and Technology, Chine) y sont parvenus en 2014 avec une cellule incluant du carbone. Cette cellule solaire semble prometteuse pour la fabrication à moindres coûts d'une cellule solaire stable (cf. zone texte p.2).

Parallèlement, l'idée d'une cellule solaire à base de pérovskite dans une architecture en carbone est également à l'étude en Suisse. Le Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche de l'Empa (Dübendorf) étudie depuis des années les procédés de fabrication possibles. Dans le cadre d'un projet pilote et de démonstration soutenu par l'Office fédéral de l'énergie (OFEN), des chercheurs de l'Empa se sont associés à la société Solaronix SA à Aubonne (VD). De 2016 à 2018, ils ont fabriqué une cellule de laboratoire fonctionnelle en pérovskite de 10 x 10 cm. La véritable innovation n'est pas la structure choisie de la cellule, mais le procédé de fabrication. Ce dernier a été conçu par l'Empa. Solaronix a mis des matériaux très spéciaux à sa disposition.

### Fabrication avec le procédé des buses à fente

Avec ce nouveau procédé de fabrication, les couches individuelles ne sont pas appliquées par sérigraphie comme c'était le cas jusqu'à présent mais en utilisant le procédé des buses à fente qui a fait ses preuves dans d'autres applications industrielles. En sérigraphie, une matrice est utilisée pour que le matériau n'atteigne que les zones souhaitées. Avec le procédé des buses à fente en revanche, le matériau est appliqué sur toute la surface puis retiré au laser là où il n'est pas utile. Ce procédé semble laborieux au premier abord mais présente d'importants avantages comme l'affirme Frank Nüesch, le directeur du projet de l'Empa: «Le nouveau procédé per-

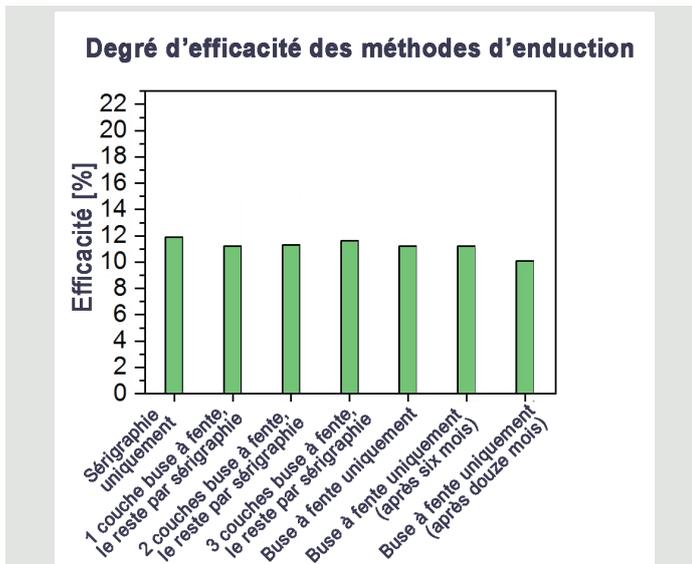


Chaque couche de matériau de la cellule solaire à base de pérovskite est appliquée sur un support en verre avec une buse à fente. Illustration: Rapport final PeroPrint



La plateforme avec laquelle sont construites les cellules solaires à l'Empa avec le procédé des buses à fente. Photo: Empa

met une enduction plus rapide et nous pouvons déterminer l'épaisseur des couches individuelles de manière plus flexible. Il s'agit de deux avantages décisifs pour une fabrication industrielle de nos cellules à base de pérovskite. «Ce procédé permet d'appliquer une couche de matériau sur des bandes d'un mètre en seulement une minute.»



L'Empa a réalisé de nombreux essais d'enduction dans lesquels une partie des couches de matériau de la cellule de pérovskite a été appliquée à l'aide du nouveau procédé de buses à fente et les autres couches à l'aide du procédé classique de sérigraphie. Le graphique montre le degré d'efficacité obtenu avec les différentes méthodes d'enduction. Graphique: rapport final PeroPrint/par B. Vogel



Dr Toby Meyer dans le laboratoire de chimie de son entreprise Solaronix SA à Aubonne (VD). Photo: B. Vogel

Pour l'Empa, le défi fut l'application homogène d'un total de cinq couches extrêmement fines. Pour y parvenir, différents paramètres de l'unité d'enduction (comme la vitesse de la buse à fente, la vitesse du débit, la distance entre la buse à fente et le substrat) ont dû être optimisés et les matériaux appliqués ont également dû être ajustés pour le processus d'enduction. L'Empa a fait appel à un expert en impression indien et a effectué de nombreux essais d'enduction. Au cours de ces essais, une des cinq couches a été successivement appliquée avec la nouvelle méthode de buse à fente, tandis que les autres couches ont été appliquées avec l'ancienne méthode. «Au final, le nouveau procédé d'enduction nous a permis de produire une cellule à base de pérovskite de 10 x 10 cm qui, sur une surface d'essai plus petite, a le même rendement d'environ 12% que la cellule produite auparavant avec la sérigraphie», affirme Frank Nüesch. «Le nouveau procédé nous permet d'imprimer sept fois plus rapidement qu'avec la sérigraphie et nous pouvons réaliser le séchage et le chauffage des couches en une seule étape (co-firing).» En utilisant un substrat flexible, la fabrication des cellules solaires pourrait même être réalisée avec un procédé d'enduction «roll to roll».

### Substances spéciales d'un laboratoire de chimie de Suisse romande

La société Solaronix SA (Aubonne/VD) a assisté l'Empa en tant que partenaire industriel. La société a été fondée en 1993 et vend depuis 15 ans dans le monde entier des substances



Les scientifiques de l'Empa à Dübendorf utilisent ce système pour produire des cellules solaires à base de pérovskite de 10 x 10 cm avec le procédé des buses à fente. Dans le cadre du projet de recherche UPero actuellement en cours, le processus de fabrication doit être mis à l'échelle jusqu'à une taille de cellule de 30 x 30 cm. Photo: Empa

chimiques destinées à la recherche sur les cellules solaires à colorant inventées à l'EPFL par le professeur Michael Grätzel. Aujourd'hui, l'accent est mis sur la mise au point de procédés de fabrication efficaces pour les cellules solaires à base de pérovskite. Solaronix exploite une ligne d'essai semi-automatique de sa propre conception pour la fabrication de modèles de cellules à pérovskites de 10 x 10 cm par sérigraphie. «Quiconque souhaite développer une nouvelle cellule solaire telle que la cellule à pérovskites a besoin de connaissances spécialisées dans le domaine des substances chimiques utilisées dans le photovoltaïque», affirme le directeur de Solaronix, Dr Toby Meyer, ingénieur chimiste diplômé de l'EPFL qui a rédigé sa thèse de doctorat avec le professeur Grätzel au milieu des années 1990. Dans le cadre du projet en cours, le laboratoire de Solaronix a produit les produits chimiques qui ont ensuite été utilisés à l'Empa pour imprimer des cellules à base de pérovskite.

La collaboration entre les chimistes romands et l'Empa à Dübendorf se poursuivra de 2019 à 2022 dans le cadre du projet de suivi «UPero». L'objectif principal est d'étendre la technologie de production pour l'enduction de surfaces de 30 x 30 cm. Cela permettrait de fabriquer des modules avec une surface d'un mètre carré, ce qui satisferait aux exigences requises pour la production industrielle. Si des cellules de la qualité souhaitée sont fabriquées, elles seront soumises aux différents tests de qualité prévus (stabilité à long terme, résistance à la température, résistance aux rayons UV et à l'humidité). En outre, les chercheurs souhaitent clarifier comment il serait possible de diviser les surfaces imprimées en modules plus petits adaptés pour la connexion en série pour l'exploitation commerciale.

### Objectif à long terme: la cellule tandem

La fascination pour les cellules solaires à base de pérovskite s'étend bien au-delà du projet de recherche actuel. Aujourd'hui, la combinaison des cellules à base de pérovskite avec des cellules de silicium pour former des cellules tandem semble particulièrement prometteuse. Dans la mesure où

## LE PLOMB, LA SUBSTANCE PROBLÉMATIQUE

Un éventuel obstacle pour l'application future de la pérovskite dans la fabrication de cellules solaires est le plomb contenu dans le type de pérovskite actuellement au centre des applications solaires. Les cellules fabriquées à partir du matériau absorbant tri-iodure de plomb méthylammonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) se composent d'un tiers de sel de plomb potentiellement nocif (iodure de plomb/ $\text{PbI}_2$ ), soit environ 0,5 gramme par mètre carré de surface des modules. Les scientifiques s'expriment à ce sujet dans le rapport final du projet de l'OFEN «PeroPrint»: «Une approche possible consiste à remplacer le plomb dans les cellules solaires à base de pérovskite par un autre atome à haut rendement photovoltaïque. Parmi les différentes alternatives, on trouve un certain nombre de substituts (par exemple, l'étain), qui doivent encore faire l'objet d'une étude plus approfondie. L'autre approche consiste à se contenter des absorbeurs d'halogénures de plomb organiques (OMHP) très efficaces disponibles aujourd'hui et de prévoir une solide encapsulation qui empêcherait la pénétration d'eau et évite les fuites de plomb, même si un module venait à se briser.» BV

les cellules à base de pérovskite utilisent principalement les composantes vertes et bleues de la lumière, et les cellules de silicium les composantes rouges et infrarouges, les cellules tandem pourraient permettre de produire des cellules solaires particulièrement efficaces. Dans des conditions de laboratoire, 28% ont été atteints jusqu'à présent et les scientifiques pensent même qu'il est possible d'atteindre des rendements énergétiques de 32,5%. «Les cellules solaires à haut rendement énergétique et à faibles coûts de fabrication donneraient un nouvel élan au photovoltaïque», affirme Toby Meyer.

Des chercheurs de l'Institut de microtechnique de l'EPFL à Neuchâtel et du Centre Suisse d'Électronique et de Microtechnique SA (CSEM) à Neuchâtel, ainsi que des entreprises étrangères telles que Oxford PV, Wonder Solar et GCL, travaillent sur la vision de ces cellules solaires tandem. Les cellules tandem sont également un thème traité à l'Empa dans le département du professeur Ayodhya Tiwari. Des cellules tandem très performantes avec la technologie à couche mince pérovskite/CIGS y sont à l'étude.

Les semi-conducteurs constitués de pérovskite ouvrent différentes nouvelles voies au photovoltaïque. Frank Nüesch, qui travaille à l'Empa dans le laboratoire voisin de celui d'Ayodhya Tiwari, est convaincu que son équipe pourra apporter une importante contribution à cette nouvelle technologie solaire: «Avec notre laboratoire relativement petit, nous ne pouvons pas rivaliser sur tous les fronts mais nous pouvons contribuer au processus de fabrication de cellules durables à base pérovskite.» Les modules solaires à base de pérovskite sont recommandés, entre autres, pour les applications photovoltaïques intégrées aux bâtiments car les formes individuelles peuvent être produites plus facilement qu'avec des plaques de silicium. Des briques solaires à base de verre, par exemple, sont également envisageables.

- Le **rapport final** du projet «Large Area Perovskite Solar Cells» (PeroPrint) est disponible sur <https://bit.ly/2GWdvw>
- Le Dr Men Wirz ([men.wirz@bfe.admin.ch](mailto:men.wirz@bfe.admin.ch)), directeur du programme de projets pilotes, de démonstration et de projets phares de l'OFEN, et le Dr Stefan Oberholzer ([stefan.oberholzer@bfe.admin.ch](mailto:stefan.oberholzer@bfe.admin.ch)), directeur du programme

## L'OFEN SOUTIENT DES PROJETS

Le développement d'un nouveau procédé de fabrication pour la cellule solaire à base de pérovskite du projet «PeroPrint» compte parmi les projets pilotes et de démonstration avec lesquels l'Office fédéral de l'énergie (OFEN) soutient l'application économique et rationnelle de l'énergie et encourage l'utilisation des énergies renouvelables. L'OFEN soutient des projets pilotes, de démonstration et des projets phares avec 40% des dépenses imputables non amortissables. Des requêtes peuvent être déposées à tout moment.

- [www.bfe.admin.ch/pilotdemonstration](http://www.bfe.admin.ch/pilotdemonstration),  
[www.bfe.admin.ch/leuchtturmprogramm](http://www.bfe.admin.ch/leuchtturmprogramm)

de recherche de l'OFEN sur le photovoltaïque, communiquez des **informations** sur ce projet.

- Vous trouverez d'autres **articles spécialisés** concernant les projets phares et de recherche, les projets pilotes et de démonstration dans le domaine du photovoltaïque sur [www.bfe.admin.ch/ec-pv](http://www.bfe.admin.ch/ec-pv).