

contenant chacune des milliers de bulles analysées localement, c'est-à-dire de millions d'informations locales, nous avons obtenu un petit nombre de mesures moyennes très précises de grandeurs physiques globales intervenant dans la théorie de la mécanique des milieux continus : la vitesse, la déformation et la réponse plastique de la mousse.

D'une portée générale, ces outils statistiques se sont révélés utiles pour décrire bien d'autres systèmes faits de petits objets qui se réarrangent : verres, suspensions colloïdales, émulsions, tissus biologiques.

## Un modèle en accord avec les expériences

Les prévisions théoriques et les mesures se sont étonnamment bien accordées, jusque dans les détails (*voir la figure page 57*). Cet accord est meilleur que nous ne l'espérions, compte tenu du fait que le modèle choisi était le plus simple possible. En outre, nous avons mis en évidence des comportements spécifiques de la combinaison triple entre viscosité, élasticité et plasticité. Par exemple, quand l'obstacle se déplace dans la mousse, même à basse vitesse, l'écoulement de la mousse autour de lui montre une nette asymétrie entre l'amont et l'aval. Derrière l'obstacle, la vitesse de l'écoulement passe par un point d'arrêt, change de signe, augmente, passe par un maximum et décroît.

Par ailleurs, lorsque nous avons analysé l'expérience de Georges Debrégeas et de ses collègues sur la mousse entraînée entre deux cylindres, nous avons constaté que l'écoulement dépend de l'état initial de la mousse, en particulier des contraintes mécaniques qui apparaissent au début de l'expérience lorsqu'on remplit de bulles le dispositif. Quand le cylindre intérieur est mis en rotation, la mémoire de ces contraintes initiales disparaît peu à peu, mais jamais totalement. Même quand un écoulement permanent et stable finit par être atteint, il dépend encore un peu de l'état initial de la mousse. Autrement dit, il n'est pas unique, et deux expériences successives peuvent donner des vitesses différentes. Cela justifie *a posteriori* le choix pour nos expériences d'une autre géométrie, en l'occurrence des écoulements dont l'hétérogénéité est forcée, qui eux sont reproductibles.

Ces comportements n'existent pas dans les écoulements visqueux simples, visco-élastiques ou visco-plastiques. L'aspect visco-élasto-plastique joue un rôle essentiel dans la dynamique de la mousse et il n'est pas possible de l'étudier en décomposant le système en sous-éléments plus simples pour isoler les aspects visqueux, plastique et élastique.

La confrontation d'expériences modèles à deux dimensions, d'expériences plus réalistes à trois dimensions, de simulations numériques et de modélisations théoriques montre l'émergence à grande échelle de propriétés de la mousse qui ne se ramènent pas trivialement à celles des bulles individuelles. En l'occurrence, au-dessus de deux ou trois diamètres de bulles, la mousse se comporte comme un milieu continu. Cependant, les expériences montrent que la mousse se distingue d'un fluide. Son comportement est plus riche et complexe. Bien que les bulles soient constituées de deux fluides, la mousse est solide.

Ce triple comportement est similaire pour des mousses de composition ou de taille de bulles très différentes. Cette universalité fait de la mousse un bon système modèle pour comprendre les matériaux complexes constitués d'un assemblage de cellules et, plus généralement, tous ceux qui sont à la fois visqueux, élastiques et plastiques (tels certains fluides d'émulsions ou de polymères). Les non-linéarités qui découlent de ce triple comportement créent une physique d'écoulement complexe et non intuitive, que l'on sait désormais bien prédire à partir d'un petit nombre de paramètres, tels que la viscosité, la rigidité élastique et le seuil plastique.

La physique des mousses dynamiques n'en est qu'à ses débuts. L'origine de ses paramètres, probablement cachée dans les interactions moléculaires, reste à expliciter. En outre, malgré l'universalité du comportement des mousses étudiées, certains effets peuvent varier du fait d'une composition différente, par exemple. Comment expliquer ces variations ? Il faudrait aussi prendre en compte des phénomènes dynamiques spécifiques tels que la rupture des films, le mûrissement par transfert de gaz d'une bulle à l'autre ou le drainage de l'eau vers le bas de la mousse sous l'effet de la gravité.

Quoi qu'il en soit, on comprend mieux maintenant pourquoi la mousse reste coincée dans la bouteille... parce qu'elle est solide ! ■

## ■ BIBLIOGRAPHIE

I. Cheddadi *et al.*, **Steady Couette flows of elastoviscoplastic fluids are non-unique**, *J. Rheol.*, vol. 56, pp. 213-239, 2012.

I. Cheddadi *et al.*, **Understanding and predicting viscous, elastic, plastic flows**, *Eur. Phys. J. E*, vol. 34, pp. 1-15, 2011.

I. Cantat *et al.*, **Les mousses, structure et dynamique**, Belin, 2010.

N. D. Denkov *et al.*, **The role of surfactant type and bubble surface mobility in foam rheology**, *Soft Matter*, vol. 5, pp. 3389-3408, 2009.

M. Vignes-Adler et F. Graner, **La vie éphémère des mousses**, *Pour la Science*, n° 293, mars 2002.

D. Weaire et S. Hutzler, **The physics of foams**, Oxford University Press, 1999.

**DES ÉLECTRODES EN OR** ornent une cellule photovoltaïque à pérovskite rouge, fabriquée par l'Institut de technologie du Massachusetts. Cette cellule, moins épaisse que du papier, fait quelques millimètres.

# Photovoltaïque le silicium éclipsé ?

Varun Sivaram, Samuel Stranks et Henry Snaith

**Des matériaux récemment entrés en lice, les pérovskites, pourraient enfin mener à des cellules photovoltaïques moins coûteuses et de meilleur rendement que les cellules au silicium d'aujourd'hui.**

## L'ESSENTIEL

- Des cellules photovoltaïques produites à partir de pérovskites approchent les rendements des cellules au silicium.
- Fabriquée à plus basse température, la pérovskite pourrait devenir meilleur marché que le silicium.
- Il reste néanmoins de grands défis à relever : empêcher l'eau de pénétrer dans la pérovskite, garantir le confinement du plomb utilisé, passer à des tailles très supérieures.

À la nuit tombante, dans un bar japonais mal éclairé, l'étudiant en thèse Michael Lee griffonna sur un dessous de verre à bière une liste d'ingrédients chimiques encore fraîche dans sa mémoire. Plus tôt dans cette journée de 2011, des scientifiques de l'université Toei de Yokohama avaient généreusement fait part de leur recette pionnière pour fabriquer des cellules photovoltaïques à partir d'un matériau nouveau, une « pérovskite », en lieu et place de l'habituel silicium. Ces cellules convertissaient la lumière solaire en électricité avec un rendement énergétique de 3,8 % seulement, et personne n'y avait réellement prêté attention. Mais cela a inspiré Michael Lee.

Après être rentré au laboratoire Clarendon de l'université d'Oxford, où nous travaillions tous les trois à l'époque, il apporta toute une série de modifications à la recette. Il obtint ainsi la première cellule à pérovskite dont le rendement dépassait 10 %. Son invention déclencha l'équivalent, pour les énergies propres,

d'une ruée vers le pétrole : des chercheurs du monde entier se sont mis dans la course pour augmenter encore le rendement des cellules à pérovskite.

Le dernier record en date, établi en novembre 2014 à 20,1 % par l'Institut coréen de recherche en technologie chimique, marque une multiplication par cinq du rendement en trois ans seulement. Par comparaison, après des décennies de développement, les meilleures cellules photovoltaïques au silicium plafonnent autour de 25 %, un objectif qui, pour nous autres chercheurs qui travaillons sur les pérovskites, n'est plus très éloigné. Nous anticipons également un lancement commercial, peut-être par l'intermédiaire d'une entreprise dérivée telle qu'Oxford Photovoltaics, cofondée par l'un d'entre nous (Henry Snaith).

Les pérovskites (voir la figure page 62) sont intéressantes pour plusieurs raisons. Les ingrédients en sont abondants, et les chercheurs peuvent les combiner facilement et à bon marché, à basse température,

pour produire des films. Ces derniers ont une structure cristalline proche de celle des couches de silicium obtenues grâce à un coûteux traitement à haute température. Une imprimante spécialement conçue pourrait un jour produire rapidement des rouleaux de films de pérovskite, minces et flexibles, à la place des épaisses et rigides plaques de silicium, dans l'objectif de réaliser des feuilles ou revêtements photovoltaïques légers, souples et même colorés.

Mais pour concurrencer le silicium, les cellules à pérovskite devront surmonter certains obstacles notables. Les prototypes actuels ne dépassent pas la taille d'un ongle, et les chercheurs doivent trouver le moyen de les agrandir considérablement. Ils doivent aussi améliorer fortement la sécurité et la stabilité à long terme de ces cellules.

## Gagner la course au rendement

Les meilleures cellules au silicium ont aujourd'hui un rendement de 25,6 %. Pourquoi les cellules photovoltaïques ne peuvent-elles pas convertir 100 % de la lumière solaire ? Et en vertu de quoi les pérovskites seraient-elles capables de dépasser le record du silicium ?

Les réponses à ces questions se trouvent du côté de l'électron, cette particule qui est au fondement du courant électrique. Quand une cellule photovoltaïque est dans le noir, les électrons du matériau restent liés à leurs atomes respectifs. Aucune électricité ne circule. Mais quand de la lumière solaire frappe une cellule, elle peut libérer certains des électrons. Dotés d'énergie supplémentaire, ces électrons « excités » traversent chaotiquement le réseau cristallin de la cellule jusqu'à ce qu'ils en ressortent à une extrémité (happés par une électrode sous forme de courant utile), ou qu'ils rencontrent un obstacle ou un piège, où leur énergie se perd sous forme de chaleur.

Plus la qualité du cristal est élevée, moins il y a de défauts susceptibles de perturber le trajet de l'électron. Les cellules au silicium sont généralement chauffées jusqu'à 900 °C pour éliminer les défauts. Les pérovskites sont largement dépourvues de ces défauts, alors même qu'elles sont traitées à bien plus basse température, autour de 100 °C. Il en résulte que les électrons excités par la lumière réussissent aussi bien à sortir des cellules à pérovskite, et qu'ils risquent moins de perdre autant d'énergie en entrant

## LES AUTEURS



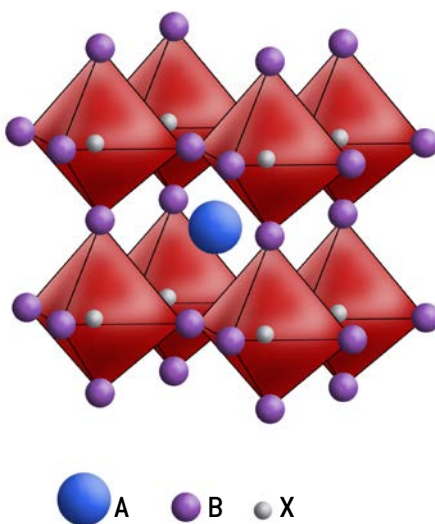
Varun SIVARAM est membre du cercle de réflexion américain Council on Foreign Relations, et s'intéresse aux domaines de l'énergie, de la technologie et de la sécurité nationale.



Samuel STRANKS est chercheur au MIT (Institut de technologie du Massachusetts), où il étudie les applications optiques et électroniques des pérovskites.



Henry SNAITH est professeur de physique à l'université d'Oxford, en Grande-Bretagne, et directeur scientifique chez Oxford Photovoltaics, entreprise qu'il a cofondée.



### LA STRUCTURE CRISTALLINE

d'une pérovskite cubique. Dans les pérovskites intéressantes pour les cellules photovoltaïques, le cation (ion positif) A est généralement l'ion méthylammonium  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , le cation B est du plomb ( $\text{Pb}^{2+}$ ) et l'anion X est un ion halogénure (en général un iode,  $\text{I}^-$ , mais parfois aussi un chlorure,  $\text{Cl}^-$ , ou un bromure,  $\text{Br}^-$ ).

en collision avec des obstacles. Comme la puissance électrique d'une cellule est le produit du flux d'électrons sortant de cette cellule (l'intensité du courant) et de l'énergie que transportent ces électrons (la tension), les pérovskites ont un rendement qui peut rivaliser avec celui du silicium, tout en étant plus facile à produire.

Mais il y a une limite à la quantité d'énergie solaire qu'une cellule photovoltaïque constituée de semi-conducteurs tels que le silicium ou les pérovskites peut convertir en puissance électrique. C'est essentiellement parce que les semi-conducteurs ont une bande d'énergies interdites aux électrons, ou gap, dont la hauteur (en énergie) correspond à l'énergie minimale nécessaire pour libérer les électrons (voir la figure page ci-contre). Le rayonnement solaire inclut toutes les longueurs d'onde, mais seules certaines correspondent à des photons d'énergie supérieure au gap, qui peuvent donc être absorbés et exciter un électron. Les photons des autres longueurs d'onde traversent simplement le matériau sans aucun effet.

La bande interdite varie selon le semi-conducteur et définit un compromis fondamental : plus le gap est étroit, plus la cellule peut absorber de lumière solaire susceptible d'exciter les électrons, mais plus l'énergie de chaque électron sera basse. Comme la puissance électrique dépend à la fois du nombre et de l'énergie des électrons, même une cellule photovoltaïque ayant la bande interdite idéale ne pourra convertir que 33 % environ de l'énergie solaire.

Le silicium a une bande interdite fixe qui n'est pas idéale, mais il domine l'industrie de l'énergie solaire parce que les processus de fabrication associés à cette technologie sont bien compris et efficaces. Toutefois, avec des pérovskites, les chercheurs peuvent ajuster la bande interdite en jouant sur le mélange des ingrédients, ce qui donne l'espoir de dépasser les rendements atteints avec le silicium. Les chercheurs peuvent également superposer des pérovskites dotées de bandes interdites différentes. Les pérovskites à deux étages devraient permettre de crever le plafond des 33 % ; selon certaines projections, le rendement énergétique pourrait atteindre 46 %.

Les minéralogistes connaissent depuis le XIX<sup>e</sup> siècle les formes naturelles de pérovskite présentes dans la croûte terrestre. De tels matériaux ont fait leur entrée dans le domaine de la supraconductivité à haute température en 1988. Ces deux dernières décennies, les ingénieurs ont également fait