

**DISPOSITIF PHOTOVOLTAÏQUE TANDEM COMBINANT UNE SOUS-CELLULE A BASE DE
SILICIUM ET UNE SOUS-CELLULE A BASE DE PEROVSKITE COMPORTANT UNE COUCHE N
A TAUX DE CARBONE CONTROLE**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte au domaine des dispositifs photovoltaïques de type tandem, en particulier des cellules photovoltaïques de type tandem, combinant une sous-cellule à base de silicium et une sous-cellule à base de

10 pérovskite.

Elle concerne plus particulièrement de tels dispositifs photovoltaïques tandem silicium/pérovskite, comportant, au niveau de la sous-cellule à base de pérovskite, une couche de type N à taux de carbone contrôlé, permettant d'atteindre des performances améliorées en termes de rendement de conversion photovoltaïque.

15 **TECHNIQUE ANTERIEURE**

Les dispositifs photovoltaïques, et en particulier les cellules photovoltaïques, comprennent généralement un empilement multicouche comportant une couche photo-active, dite couche « active ». Dans les cellules photovoltaïques dites de type pérovskite, la couche active est constituée d'un matériau de type pérovskite

20 halogénée, pouvant être hybride organique-inorganique ou purement inorganique. Cette couche active est au contact de part et d'autre avec une couche conductrice ou semi-conductrice de type N et une couche conductrice ou semi-conductrice de type P. Ce type d'ensemble multicouche, comprenant la superposition de la couche active et des deux couches de type P et de type N décrites ci-dessus est classiquement dénommé « NIP » ou

25 « PIN » suivant l'ordre d'empilement des différentes couches sur le substrat.

Par exemple, comme représenté en figure 1, une cellule photovoltaïque de type pérovskite, simple jonction, de structure NIP, comporte typiquement une structure multicouche comprenant, dans cet ordre d'empilement, un substrat transparent

(S), une première électrode transparente également appelée électrode inférieure (E_1), telle qu'une couche en oxyde conducteur transparent (TCO), une couche conductrice ou semi-conductrice de type N, une couche active de type pérovskite (PK), une couche conductrice ou semi-conductrice de type P et une seconde électrode, également appelée
5 électrode supérieure (E_2) (pouvant être en métal, par exemple en argent ou en or).

Afin d'augmenter l'efficacité des cellules photovoltaïques, des dispositifs photovoltaïques tandem ont récemment été développés. Ces dispositifs tandems permettent d'élargir la gamme d'absorption du spectre électromagnétique, par association de deux cellules absorbant des photons de des longueurs d'onde différentes.

10 Les dispositifs en tandem peuvent être constitués d'une cellule à base de pérovskite et d'une cellule à base de silicium. Différents types de structure ont été développés, comme par exemple des structures à deux terminaux (2T) et des structures à quatre terminaux (4T), comme représenté schématiquement en figure 2. De manière générale, les structures 2T comportent deux électrodes, formant chacune une anode et
15 une cathode communes aux deux sous-cellules, alors que les structures 4T comportent quatre électrodes, chaque sous-cellule ayant son couple d'électrodes.

La figure 3 représente par exemple un dispositif tandem en structure 2T comportant une première sous-cellule à base de silicium, par exemple à homojonction de silicium (c-Si), surmontée d'une sous-cellule à base de pérovskite en structure NIP et
20 connectée à la sous-cellule à base de silicium par l'intermédiaire d'une couche de recombinaison (RC).

Dans ce type de sous-cellule à base de pérovskite, la couche conductrice de type N est généralement constituée d'un oxyde semi-conducteur de type N, par exemple ZnO, AZO (oxyde de zinc dopé à l'aluminium), SnO_2 ou TiO_x ($x < 2$). Cette couche
25 peut être sous forme dite mésoporeuse ou planaire. La couche conductrice de type P est quant à elle constituée, dans la majorité des cas, d'un matériau organique semi-conducteur qui peut être un polymère π -conjugué, à l'image par exemple du poly(3-hexylthiophène) ou P3HT, ou encore une petite molécule comme le Spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene).

A l'heure actuelle, les meilleures performances photovoltaïques sont obtenues avec des dispositifs pour lesquels une couche conductrice dense à base d'oxyde(s) métallique(s) de type N est obtenue à l'issue d'un traitement thermique à haute température, typiquement à des températures strictement supérieures à 200 °C.

5 De tels traitements thermiques à haute température, en particulier à une température supérieure à 400 °C, sont par exemple mis en œuvre pour la préparation de cellules photovoltaïques où la couche N est formée à partir d'un oxyde de titane sous forme mésoporeuse. C'est également le cas pour la réalisation de couches de type N par voie sol-gel, notamment à base d'oxyde d'étain (SnO_2) généré à partir d'un précurseur SnCl_2 .

10 La mise en œuvre de ces traitements thermiques à haute température n'est malheureusement pas envisageable pour la réalisation de couches N en surface de structures ne résistant pas à ces températures élevées, par exemple pour des cellules silicium à hétérojonction pour des dispositifs photovoltaïques de type tandem à 2T.

Pour pallier cet inconvénient, il a déjà été proposé des méthodes alternatives procédant à la préparation de la couche N à basse température, typiquement à des températures inférieures à 150 °C. Par exemple, une alternative pour préparer une couche conductrice de type N à basse température pour une cellule photovoltaïque en structure NIP, sans impacter sur le rendement photovoltaïque de la cellule, consiste à ajouter une couche de fullerène, par exemple en PCBM, entre l'oxyde métallique de type

20 N et la couche active sus-jacente en pérovskite, afin de faciliter l'extraction des charges. Toutefois, une telle méthode est complexe à mettre en œuvre, notamment au regard du fait que l'épaisseur de la couche de fullerène déposée doit être extrêmement faible, typiquement de l'ordre de quelques nanomètres.

Il a également été proposé, pour préparer une couche conductrice de

25 type N dans des conditions de basse température, de réaliser des dépôts *via* des techniques sous vide, par exemple par un procédé de dépôt de couches minces atomiques ALD (pour « Atomic Layer Deposition » en terminologie anglo-saxonne) ou encore par évaporation sous faisceau d'électrons. Ces techniques demeurent néanmoins plus complexes à mettre en œuvre.

Par conséquent, il demeure un besoin de pouvoir disposer d'une méthode aisée de préparation, dans des conditions de basse température, d'une couche conductrice de type N dans une sous-cellule à base de pérovskite, et permettant d'atteindre des rendements photovoltaïques du dispositif tandem, intégrant une telle sous-cellule à base de pérovskite, élevés.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention vise précisément à proposer une nouvelle méthode de préparation, à basse température, d'une couche conductrice à base d'oxyde(s) conducteur(s) de type N dans une sous-cellule à base de pérovskite utile pour des dispositifs photovoltaïques en tandem, en particulier de type HET/PK à 2T, permettant d'atteindre d'excellentes performances, en termes notamment de rendement photovoltaïque.

De manière inattendue, les inventeurs ont constaté qu'il est possible de réaliser des dispositifs photovoltaïques en tandem présentant d'excellentes performances, comportant une sous-cellule à base de pérovskite intégrant une couche à base d'oxyde(s) métallique(s) de type N préparée à basse température, sous réserve de contrôler la concentration atomique de carbone dans ladite couche N.

Plus précisément, la présente invention concerne, selon un premier de ses aspects, un dispositif photovoltaïque tandem, comprenant, dans cet ordre de superposition :

- A/ une sous-cellule A, à base de silicium comprenant au moins :
 - un substrat en silicium cristallin, par exemple monocristallin ou polycristallin, en particulier dopé de type N ou de type P ; et
 - au moins une couche, distincte dudit substrat en silicium cristallin, en silicium amorphe ou polycristallin dopé N ou P ;
- et B/ une sous-cellule B à base de pérovskite, comportant au moins :
 - une couche conductrice ou semi-conductrice de type N, dite encore « couche de transport d'électrons » (notée également « ETL » pour l'acronyme anglais « Electron Transporting Layer ») ;

- une couche conductrice ou semi-conductrice de type P, dite encore « couche de transport de trous » (notée « HTL » pour l'acronyme anglais « Hole Transporting Layer ») ; et

5 - une couche active du point de vue photovoltaïque, dite « couche photo-active » ou « couche active », de type pérovskite, intercalée entre lesdites couches conductrices ou semi-conductrices de type N et de type P,

dans laquelle ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type N est à base de nanoparticules individualisées d'oxyde(s) métallique(s) de type N, et présente un taux de carbone inférieur ou égal à 20 % atomique.

10 La couche active est en contact avec les nanoparticules individualisées d'oxyde(s) métallique(s) de type N de la couche conductrice ou semi-conductrice de type N. Autrement dit, il n'y a pas de couche intermédiaire entre les nanoparticules et la couche active.

Comme détaillé dans la suite du texte, la sous-cellule B à base de
15 pérovskite du dispositif tandem selon l'invention peut être de structure NIP ou PIN, de
préférence de structure NIP.

Une sous-cellule B à base de pérovskite selon l'invention peut comprendre plus particulièrement, dans cet ordre de superposition, au moins :

20 - une couche conductrice ou semi-conductrice de type N (« ETL ») telle que définie précédemment, dans le cas d'une structure NIP, ou une couche conductrice ou semi-conductrice de type P (« HTL ») dans le cas d'une structure PIN ;

- une couche active de type pérovskite ;

- une couche conductrice ou semi-conductrice de type P (« HTL ») dans le cas d'une structure NIP, ou une couche conductrice de type N (« ETL ») telle que définie précédemment, dans le cas d'une structure PIN ; et

- une électrode, dite électrode supérieure, E2^B.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un dispositif photovoltaïque tandem selon l'invention, comprenant au moins les étapes suivantes :

(a) réalisation d'une sous-cellule A à base de silicium, telle que définie précédemment ; et

(b) réalisation d'une sous-cellule B à base de pérovskite telle que définie précédemment, *via* au moins :

- 5 - une étape de formation de ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type N à partir d'une dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N dans un milieu solvant, à une température inférieure ou égale à 150°C, et dans des conditions opératoires ajustées pour obtenir le taux de carbone souhaité dans ladite couche N, inférieur ou égal à 20 % atomique, et
- 10 - une étape au cours de laquelle on forme la couche active sur la surface des nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N.

Comme illustré dans les exemples qui suivent, le contrôle du taux de carbone dans la couche de type N, formée dans des conditions de basse température, permet d'accéder à des dispositifs présentant d'excellentes performances photovoltaïques, en particulier en termes de rendement de conversion photovoltaïque.

15

Comme détaillé dans la suite du texte, selon une première alternative de réalisation, le taux de carbone dans la couche de type N formée selon l'invention peut être ajusté en mettant en œuvre une dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) présentant une teneur en composés précurseurs de carbone réduite, telle qu'elle permette de conduire au taux de carbone souhaité, inférieur ou égal à 20 % atomique, dans la couche N formée. De telles dispersions de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) sont par exemple des dispersions stabilisées *via* le potentiel de surface des nanoparticules, et présentant en conséquence une teneur réduite en agents compatibilisants.

20

Selon une autre alternative de réalisation, le taux de carbone dans la couche de type N formée selon l'invention peut être ajusté en soumettant, après dépôt de ladite dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) et préalablement au dépôt de la couche sus-jacente, la couche de type N à un traitement d'élimination du carbone, en particulier par traitement par irradiation UV, par UV-ozone, à l'ozone et/ou par plasma, en particulier oxydant.

25

30

Par ailleurs, de manière avantageuse, les conditions de basse température, de préférence inférieure ou égale à 120°C, avantageusement inférieure ou égale à 100°C, en particulier inférieure ou égale à 80 °C et plus particulièrement inférieure ou égale à 50°C, autorisent la formation de la couche N dans des sous-cellules de structures diverses, en particulier en surface de structures sensibles à des hautes températures. En particulier, le procédé de préparation d'une couche N selon l'invention à basse température permet d'envisager sa formation en surface d'une couche active de type pérovskite dans le cas d'une sous-cellule B en structure PIN.

Comme détaillé dans la suite du texte, le dispositif photovoltaïque tandem selon l'invention peut par exemple présenter une structure à deux terminaux (2T).

D'autres caractéristiques, variantes et avantages des dispositifs photovoltaïques en tandem selon l'invention, et de leur préparation, ressortiront mieux à la lecture de la description, des exemples et figures qui vont suivre, donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

Figure 1 représente, de manière schématique, dans un plan vertical de coupe, une cellule photovoltaïque conventionnelle simple jonction, de structure NIP.

Figure 2 illustre, de manière schématique, un dispositif photovoltaïque tandem ayant 2 terminaux (2T) ou 4 terminaux (4T).

Figure 3 représente, de manière schématique, dans un plan vertical de coupe, une cellule photovoltaïque tandem conventionnelle, présentant une sous-cellule A à base de silicium (« c-Si ») et une sous-cellule B à base de pérovskite d'architecture NIP.

Figure 4 représente, de manière schématique, dans un plan vertical de coupe, la structure d'une cellule tandem HET/pérovskite en structure à 2T selon l'invention, comprenant une sous-cellule A à hétérojonction de silicium et une sous-cellule B à base de pérovskite intégrant une couche de type N (« ETL ») selon l'invention.

Figure 5 représente, de manière schématique, dans un plan vertical de coupe, la structure d'une cellule tandem TOPCon/pérovskite selon l'invention,

comprenant une sous-cellule A à base de silicium selon une première variante de structure TOPCon et une sous-cellule B à base de pérovskite intégrant une couche de type N (« ETL ») selon l'invention.

5 Figure 6 représente, de manière schématique, dans un plan vertical de coupe, la structure d'une cellule tandem TOPCon/pérovskite selon l'invention, comprenant une sous-cellule A à base de silicium selon une deuxième variante de structure TOPCon et une sous-cellule B à base de pérovskite intégrant une couche de type N (« ETL ») selon l'invention.

10 Il convient de noter que, pour des raisons de clarté, les différents éléments dans les figures sont représentés en échelle libre, les dimensions réelles des différentes parties n'étant pas respectées.

Figure 7 présente l'évolution de la concentration atomique en carbone dans une couche N à base de nanoparticules d'AZO en fonction de la durée du traitement UV-ozone, dans les conditions de l'exemple 1.b.

15 Figure 8 présente de manière schématique, dans un plan vertical de coupe, une cellule photovoltaïque simple jonction, de structure NIP, avec éclairage par le dessus, telle que testée en exemple 2.

Figure 9 est une photographie, en vue du dessus, du dispositif PV testé en exemple 2, composé de cinq bandes connectées en série.

20 Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... » et « allant de ... à ... » et « variant de ... à ... » sont équivalentes et entendent signifier que les bornes sont incluses, sauf mention contraire.

DESCRIPTION DETAILLEE

25 Comme indiqué précédemment, l'invention concerne, selon un premier de ses aspects, un dispositif photovoltaïque tandem, en particulier une cellule photovoltaïque tandem, comprenant, dans cet ordre de superposition :

A/ une sous-cellule A à base de silicium comprenant au moins :

- un substrat en silicium cristallin, par exemple monocristallin ou polycristallin, en particulier dopé de type N ou de type P ; et

- au moins une couche, distincte dudit substrat en silicium cristallin, en silicium amorphe ou polycristallin dopé N ou P ;

et B/ une sous-cellule B à base de pérovskite, comportant au moins :

- une couche conductrice ou semi-conductrice de type N, dite encore
5 « couche de transport d'électrons » (notée également « ETL » pour l'acronyme anglais « Electron Transporting Layer ») ;

- une couche conductrice ou semi-conductrice de type P, dite encore
« couche de transport de trous » (notée « HTL » pour l'acronyme anglais « Hole Transporting Layer ») ; et

10 - une couche active de type pérovskite, intercalée entre lesdites couches conductrices ou semi-conductrices de type N et de type P,

dans laquelle ladite couche conductrice de type N est à base de nanoparticules individualisées d'oxyde(s) métallique(s) de type N, et présente un taux de carbone inférieur ou égal à 20 % atomique.

15 Elle concerne également un procédé de fabrication d'un dispositif photovoltaïque tandem, en particulier d'une cellule photovoltaïque tandem, comprenant au moins les étapes suivantes :

(a) réalisation d'une sous-cellule A à base de silicium, comprenant au moins :

20 - un substrat en silicium cristallin, par exemple monocristallin ou polycristallin, en particulier dopé de type N ou de type P ; et

- au moins une couche, distincte dudit substrat en silicium cristallin, en silicium amorphe ou polycristallin dopé N ou P ;

(b) réalisation d'une sous-cellule B à base de pérovskite, comprenant au
25 moins :

- une couche conductrice ou semi-conductrice de type N (« ETL ») ;
- une couche conductrice ou semi-conductrice de type P (« HTL ») ; et
- une couche active de type pérovskite, intercalée entre lesdites couches conductrices ou semi-conductrices de type N et de type P,

dans laquelle ladite couche conductrice de type N est formée à partir d'une dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N dans un milieu solvant, à une température inférieure ou égale à 150°C, et dans des conditions opératoires ajustées pour obtenir le taux de carbone souhaité dans ladite couche N.

- 5 Comme représenté schématiquement sur les figures 4 à 6, l'éclairement d'un dispositif tandem à 2T selon l'invention est réalisé à travers l'électrode supérieure de la sous-cellule B à base de pérovskite.

Sauf indication contraire, une couche de type N (respectivement de type P) selon l'invention peut être constituée d'une seule couche dopée de type N (respectivement de type P) ou d'un empilement multicouche d'au moins deux sous-couches, par exemple de trois sous-couches dopées de type N (respectivement de type P).

SOUS-CELLULE A A BASE DE SILICIUM :

- 15 Comme énoncé précédemment, la sous-cellule B à base de pérovskite est empilée sur une sous-cellule A à base de silicium comprenant au moins un substrat en silicium cristallin, par exemple monocristallin ou polycristallin, éventuellement dopé de type N ou de type P ; et au moins une couche, distincte dudit substrat en silicium cristallin, en silicium amorphe ou polycristallin dopé N ou P.

- 20 Une sous-cellule A mise en œuvre dans un dispositif photovoltaïque tandem selon l'invention comprend ainsi au moins deux matériaux distincts, un substrat en silicium cristallin, en particulier monocristallin, notamment dopé de type N ou de type P, d'une part, et une couche distincte en silicium amorphe ou polycristallin dopé N ou P. Elle se distingue ainsi notamment d'une sous-cellule à homojonction de silicium

- 25 Selon une première variante de réalisation, le dispositif photovoltaïque tandem selon l'invention peut comprendre une sous-cellule A à hétérojonction de silicium (également désignée « HET »).

Selon une autre variante de réalisation, il peut s'agir d'une sous-cellule A en architecture de type « TOPCon » (pour l'appellation « Tunnel-Oxide-Passivated Contact » en terminologie anglo-saxonne).

De telles structures seront plus précisément détaillées dans la suite du texte.

Sous-cellule A à hétérojonction de silicium :

Selon un mode de réalisation particulier, le dispositif photovoltaïque
5 selon l'invention comporte une sous-cellule A à hétérojonction de silicium. Tout type de cellule à hétérojonction de silicium conventionnelle peut convenir au dispositif photovoltaïque selon l'invention.

Une sous-cellule A à hétérojonction de silicium comprend notamment un substrat en silicium cristallin, par exemple monocristallin ou polycristallin, en
10 particulier dopé de type N ou de type P et comportant, de part et d'autre dudit substrat, deux couches conductrices ou semi-conductrices en silicium amorphe dopées N et P, ou fortement dopées N^+ et P^+ . Avantageusement, une couche intermédiaire dite de passivation, en général une couche en silicium amorphe intrinsèque, c'est-à-dire non dopée, est disposée entre le substrat en silicium et chacune des couches conductrices ou
15 semi-conductrices.

Comme représenté en figure 4, la sous-cellule A peut plus particulièrement comprendre, dans cet ordre d'empilement :

- une première électrode notée $E1^A$;
- une couche en silicium amorphe dopé N (ou dopé P) ;
- 20 - avantageusement, une couche à base de silicium amorphe intrinsèque, servant de couche de passivation ;
- un substrat en silicium cristallin tel que décrit précédemment, en particulier monocristallin, notamment dopé de type N ;
- avantageusement, une couche à base de silicium amorphe intrinsèque,
25 servant de couche de passivation ;
- une couche en silicium amorphe dopé P (ou dopé N) ; et
- optionnellement une deuxième électrode $E2^A$.

La première électrode $E1^A$ peut être formée d'une couche transparente conductrice ou semi-conductrice métallisée, en particulier en oxyde(s) conducteur(s)
30 transparent(s) (TCO) tels que l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), l'oxyde de zinc dopé à

l'aluminium (AZO), l'oxyde de zinc dopé au gallium (GZO), l'oxyde de zinc dopé à l'indium (IZO) et leurs mélanges, ou encore être formée d'un ensemble multicouche, par exemple AZO/Ag/AZO.

5 Elle peut également être formée par un réseau de nanofils, notamment en argent.

La première électrode E1^A peut par exemple consister en une couche d'oxyde conducteur transparent métallisée, en particulier une couche d'ITO métallisée.

Elle peut présenter une épaisseur allant de 40 à 200 nm, en particulier de 50 à 100 nm, par exemple d'environ 70 nm.

10 La sous-cellule A peut comprendre une deuxième électrode E2^A lorsque le dispositif tandem a une structure à 4 terminaux (4T).

La deuxième électrode E2^A, lorsqu'elle est présente, est avantageusement formée d'une couche transparente conductrice ou semi-conductrice métallisée, en particulier telle que décrite pour la première électrode E1^A. En outre, elle
15 peut avoir les caractéristiques mentionnées pour la première électrode E1^A.

La métallisation de la première électrode E1^A et, le cas échéant, la deuxième électrode E2^A, peut être opérée par évaporation d'un métal (or ou argent). Elle peut encore être opérée par sérigraphie ou encore par jet d'encre. Il s'agit généralement de former une grille.

20 La couche en silicium amorphe dopé N est avantageusement une couche en silicium amorphe hydrogéné (notée « a-Si :H (n) »). Elle peut présenter une épaisseur comprise entre 1 et 30 nm, en particulier entre 1 et 10 nm.

La couche en silicium amorphe dopé P est avantageusement une couche en silicium amorphe hydrogéné (notée « a-Si :H (p) »). Elle peut présenter une épaisseur
25 comprise entre 1 et 30 nm, en particulier entre 5 et 15 nm.

La ou lesdites couches de passivation peuvent être plus particulièrement en silicium amorphe hydrogéné ((i) a-Si :H). Elles peuvent présenter, indépendamment l'une de l'autre, une épaisseur comprise entre 1 et 30 nm, en particulier entre 5 et 15 nm.

Le substrat de silicium cristallin (« c-Si ») est avantageusement un substrat monocristallin de silicium, en particulier de type N. Il présente en particulier une épaisseur comprise entre 50 et 500 nm, en particulier entre 100 et 300 nm.

Le substrat de silicium cristallin est positionné entre la couche de silicium amorphe dopé N (« a-Si :H(n) ») et la couche de silicium amorphe dopé P (« a-Si :H(p) »), le cas échéant entre les deux couches de passivation (« a-Si :H(i) »).

Préparation de la sous-cellule A à hétérojonction de silicium :

La sous-cellule A à hétérojonction de silicium peut être réalisée par des méthodes connues de l'homme du métier.

Une sous-cellule A à hétérojonction de silicium peut être réalisée selon les étapes suivantes :

- texturation de la surface et nettoyage d'un substrat en silicium cristallin, en particulier monocristallin, éventuellement dopé N ;
- avantageusement, polissage mécano-chimique (CMP) d'au moins la face du substrat en silicium destinée à être en regard de la sous-cellule B à base de pérovskite, et nettoyage après polissage ;
- avantageusement, dépôt d'une couche à base de silicium amorphe intrinsèque (a-Si :H (i)) servant de couche de passivation sur chacune des faces du substrat en silicium cristallin ;
- dépôt d'une couche en silicium amorphe dopé N (a-Si :H (n)) sur une des faces du substrat en silicium cristallin, avantageusement sur la couche de passivation ;
- dépôt d'une couche en silicium amorphe dopé P (a-Si :H (p)) sur l'autre face du substrat en silicium cristallin, avantageusement sur la couche de passivation ;
- dépôt d'une couche électroniquement conductrice ou semi-conductrice sur la couche en silicium amorphe dopé N (ou dopé P), et métallisation de ladite couche électroniquement conductrice ou semi-conductrice, de manière à former une première électrode E1^A, dite électrode inférieure ;

- optionnellement, dépôt d'une couche électroniquement conductrice ou semi-conductrice sur la couche en silicium amorphe dopé P (ou dopé N), et métallisation de ladite couche électriquement conductrice ou semi-conductrice, de manière à former une deuxième électrode E1^B, dans le cas d'une structure à quatre terminaux.

L'étape de nettoyage du substrat en silicium peut avantageusement être réalisée par la technique dite « saw damage removal » (SDR). Elle permet d'éviter les processus de rodage et polissage coûteux et chronophages, en procédant par gravure par voie humide dans une solution alcaline telle que l'hydroxyde de potassium (KOH) ou l'hydroxyde de sodium, afin d'éliminer les dommages causés par la scie (« saw damage ») sur les plaquettes à l'issue de leur découpe.

La texturation est classiquement réalisée, après nettoyage du substrat par au moins une étape de gravure anisotrope à l'aide d'une solution alcaline, telle que de l'hydroxyde de potassium (KOH) ou de l'hydroxyde de sodium (NaOH).

Le polissage mécano-chimique (« CMP ») permet d'obtenir une faible rugosité de surface. Le nettoyage après polissage permet de retirer la contamination introduite par le polissage, composée de micro et nano-particules, de contamination organique et métallique, sans dégrader la morphologie de surface. Il est généralement opéré par voie humide. En particulier, il peut être opéré par trempage successif dans un bain sous ultrasons d'eau et d'alcool isopropylique à 80°C et/ou traitement UV-Ozone, notamment pendant une durée allant de 1 à 60 minutes, notamment d'environ 30 minutes.

Le dépôt des différentes couches en silicium amorphe dopé P ou dopé N peut être opéré par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » en terminologie anglo-saxonne), au cours de laquelle un gaz dopant est introduit afin de doper les couches en silicium amorphe.

La couche électroniquement conductrice ou semi-conductrice destinée à former la première électrode E1^A peut être déposée par dépôt physique par phase

vapeur (« PVD » pour « Physical Vapor Deposition »), en particulier par pulvérisation cathodique.

Il en est de même pour la formation de la deuxième électrode E1^B, lorsqu'elle est présente.

5 Comme détaillé dans la suite du texte, des contacts métalliques sont ensuite formés dans le cadre de la fabrication du dispositif tandem sur la couche destinée à former la première électrode E1^A, et éventuellement, dans le cadre d'une structure à 4T, sur la couche destinée à former la deuxième électrode E1^B.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée à la configuration de sous-cellule HET décrite précédemment et représentée schématiquement en figure 4. D'autres structures sont envisageables, par exemple intégrant une couche de passivation en oxyde de silicium SiO_x.

Sous-cellule A à base de silicium en structure de type TOPCon

15 Selon un autre mode de réalisation particulier, le dispositif photovoltaïque selon l'invention comporte une sous-cellule A en architecture de type « TOPCon » (selon l'appellation du Fraunhofer ISE « Tunnel Oxide Passivated Contact » ; encore nommée « POLO » pour « POLy silicon on Oxide » selon l'appellation de l'Institut pour la recherche sur l'énergie solaire de Hameln (ISFH)) [2]. Tout type de cellule connue de type TopCon peut convenir au dispositif photovoltaïque selon l'invention.

20 Plusieurs variantes de structure de type TOPCon peuvent être envisagées.

Comme représenté en figures 5 et 6, une sous-cellule A en architecture de type TOPCon peut comprendre au moins :

- un substrat de silicium cristallin dopé N ou P (« c-Si(n) » ou « c-Si(p) »),
25 en particulier dopé N ;

- au niveau de la face du substrat destinée à former la face arrière du dispositif photovoltaïque tandem (FAR), une couche en silicium polycristallin fortement dopée N⁺ (« poly-Si(n+) ») ou P⁺ (« poly-Si(p+) »), ladite couche en silicium polycristallin fortement dopée étant séparée du substrat par une couche de passivation en oxyde dit

« oxyde tunnel », en particulier en oxyde de silicium SiO_x ou encore en oxyde d'aluminium AlO_x ;

- du côté de la face opposée du substrat, au moins une couche en silicium cristallin ou polycristallin fortement dopée P^+ ou N^+ du type électrique opposé à celui du substrat.

Il a été montré que l'utilisation conjointe d'une couche en oxyde tunnel et d'une couche en silicium polycristallin fortement dopée N^+ (ou P^+) au niveau de la FAR permet d'avoir une excellente passivation de surface ainsi qu'un transport de charges efficace. Le contact est maintenu, car la couche de passivation en oxyde de silicium permet de laisser passer les porteurs de charge (les électrons et les trous) par effet tunnel en raison d'un phénomène quantique.

Le substrat de silicium cristallin est avantageusement un substrat cristallin de silicium type N (c-Si (n)) Il peut présenter en particulier une épaisseur comprise entre 50 et 500 nm, en particulier entre 100 et 300 nm.

Le substrat de silicium est recouvert successivement au niveau de sa face destinée à former la face arrière du dispositif photovoltaïque, d'une couche de passivation et d'une couche en silicium polycristallin fortement dopé.

La couche d'oxyde de tunnel peut être une couche en SiO_x ou encore en AlO_x , en particulier en SiO_2 . Avantageusement, elle présente une épaisseur comprise entre 0,5 et 10 nm, en particulier entre 1 et 5 nm.

Selon un mode de réalisation particulier, la couche en silicium polycristallin fortement dopé peut être une couche riche en oxygène ou en carbone.

Selon un mode de réalisation particulier, la couche en silicium polycristallin fortement dopé est de type N^+ (poly-Si (n+)).

Par « fortement dopée », on entend que la couche présente un niveau de dopage supérieur d'au moins un ordre de grandeur par rapport au niveau de dopage du substrat. On parle alors de dopage N^+ ou P^+ en cas de fort dopage au lieu de N ou P en cas de dopage du même ordre de grandeur que celui du substrat. A titre d'exemple, une couche dite « fortement dopée » peut présenter un dopage avec une concentration de

dopants électriquement actifs supérieure à 10^{17} at.cm⁻³, en particulier comprise entre 10^{17} et 10^{22} at.cm⁻³, préférentiellement entre 10^{19} et 10^{21} at.cm⁻³.

La couche en silicium polycristallin fortement dopé au niveau de la FAR du dispositif peut présenter une épaisseur comprise entre 5 et 500 nm, en particulier
5 entre 10 et 250 nm.

Selon un premier exemple de réalisation, comme représenté en figure 5, une sous-cellule A en structure TOPCon, peut comprendre dans cet ordre d'empilement :

- une couche en silicium polycristallin fortement dopé N⁺ « poly-Si(n+) » (ou P⁺) ;
- 10 - une couche, dite couche de passivation, en oxyde de silicium, notamment en SiO₂ ;
- un substrat en silicium cristallin dopé N « c-Si(n) » (ou dopé P) ;
- une couche en silicium cristallin fortement dopé du type électrique opposé à celui du substrat P⁺ « c-Si(p+) » (ou N⁺).

15 Dans la suite du texte, une sous-cellule A présentant la structure précitée sera dénommée structure « TOPCon 1 ».

Les couches en silicium polycristallin fortement dopé, la couche de passivation en oxyde de silicium et le substrat en silicium cristallin peuvent présenter les particularités décrites précédemment.

20 La couche en silicium cristallin fortement dopé du type électrique opposé à celui du substrat P⁺ « c-Si(p+) » (ou N⁺) peut présenter une épaisseur comprise entre 50 nm et 1 µm, en particulier entre 200 et 700 nm.

Comme détaillé dans la suite du texte, une couche de métallisation peut ensuite être formée en surface de la couche en silicium polycristallin fortement dopé
25 formant la FAR du dispositif tandem.

Selon un autre exemple de réalisation, comme représenté en figure 6, une sous-cellule A en structure TOPCon peut comprendre dans cet ordre d'empilement :

- une couche en silicium polycristallin fortement dopé N⁺ « poly-Si(n+) » (ou P⁺) ;

- une couche, dite couche de passivation, en oxyde de silicium, notamment en SiO_2 ;

- un substrat en silicium cristallin dopé N « c-Si(n) » (ou dopé P) ;

5 - une couche, dite couche de passivation, en oxyde de silicium, notamment en SiO_2 ;

- une couche en silicium polycristallin fortement dopé du type électrique opposé à celui du substrat P^+ « poly-Si(p+) » (ou N^+) ;

- une couche en silicium polycristallin très fortement dopé du type électrique opposé à celui de la couche en silicium polycristallin sous-jacente N^{++} « poly-Si(n++) » (ou P^{++}).
10

Dans la suite du texte, une sous-cellule A présentant la structure précitée sera dénommée structure « TOPCon 2 ».

La couche en silicium polycristallin fortement dopé, la première couche de passivation en oxyde de silicium et le substrat en silicium cristallin peuvent présenter
15 les particularités décrites précédemment.

La deuxième couche de passivation en oxyde de silicium peut présenter les caractéristiques décrites précédemment pour la première couche de passivation.

La couche en silicium polycristallin fortement dopé P^+ (ou N^+) recouvrant la deuxième couche de passivation, peut présenter les caractéristiques, notamment en
20 termes d'épaisseur et de taux de dopage, décrites précédemment pour la couche en silicium polycristallin fortement dopé N^+ (ou P^+) située au niveau de la FAR du dispositif.

La couche en silicium polycristallin très fortement dopé N^{++} (ou P^{++}) est caractérisée par un niveau de dopage supérieur par rapport au niveau de dopage d'une couche dopé N^+ (ou P^+). En particulier, une couche dite « très fortement dopée » peut
25 présenter un dopage avec une concentration de dopants supérieure à $10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$, en particulier comprise entre 10^{20} et $10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$.

La couche en silicium polycristallin très fortement dopé N^{++} (ou P^{++}) peut présenter une épaisseur comprise entre 5 nm et 60 nm, en particulier entre 20 nm et 40 nm.

Comme décrit dans la suite du texte, dans le cas de cette dernière variante de sous-cellule A de type TOPCon, la sous-cellule A et la sous-cellule superposée B à base de pérovskite peuvent être connectées pour la préparation du dispositif tandem à deux terminaux, sans mise en œuvre d'une couche dite de recombinaison.

5 *Préparation de la sous-cellule A de type TOPCon :*

Une sous-cellule de structure TOPCon, telle que décrite précédemment, peut être préparée par des méthodes connues de l'homme du métier.

À titre d'exemple, une sous-cellule A de structure TOPCon 1 telle que décrite précédemment peut être par exemple réalisée selon les étapes suivantes :

- 10 - texturation de la surface et nettoyage d'un substrat en silicium cristallin dopé N (ou dopé P) ;
- avantageusement, polissage d'au moins la face du substrat en silicium destinée à être en regard de la sous-cellule B à base de pérovskite, et nettoyage après polissage ;
- 15 - dépôt d'une couche d'oxyde de silicium SiO_x , en particulier SiO_2 , servant de couche de passivation au niveau de la face opposée du substrat en silicium cristallin ;
- dépôt sur la couche de passivation d'une couche en silicium polycristallin fortement dopé, N^+ « poly-Si(n+) » (ou P^+) ;
- 20 - dépôt sur la face du substrat opposée à celle revêtue de la couche de passivation, d'une couche en silicium cristallin fortement dopé, de type électrique opposé à celui du substrat en silicium, P^+ « c-Si(p+) » (ou N^+).

Une sous-cellule A de structure TOPCon 2 telle que décrite précédemment peut être réalisée selon les étapes suivantes :

- 25 - texturation de la surface et nettoyage d'un substrat en silicium cristallin dopé N (ou dopé P) ;
- avantageusement, polissage d'au moins la face du substrat en silicium destinée à être en regard de la sous-cellule B à base de pérovskite, et nettoyage après polissage ;

- dépôt d'une couche d'oxyde de silicium SiO_x , en particulier SiO_2 , servant de couche de passivation de part et d'autre du substrat en silicium cristallin ;

- dépôt d'une couche en silicium polycristallin fortement dopé N^+ « poly-Si(n+) » sur l'une des couches de passivation ;

5 - dépôt d'une couche en silicium polycristallin fortement dopé, du type électrique opposé à celui du substrat, P^+ « poly-Si(p+) » (ou N^+) sur l'autre couche de passivation ;

- dépôt, en surface de la couche en silicium polycristallin fortement dopé P^+ (ou N^+), du type électrique opposé à celui du substrat, d'une couche en silicium polycristallin très fortement dopée du type électrique opposé à celui de la couche sous-jacente, N^{++} « poly-Si (n++) » (ou P^{++}).

Les étapes de préparation (texturation, nettoyage, polissage mécano-chimique) peuvent avantageusement être réalisées comme décrit précédemment pour la sous-cellule A à hétérojonction de silicium.

La ou les couches de passivation en oxyde de silicium peu(ven)t être formée(s) par oxydation thermique ou chimique à la surface du substrat en silicium cristallin. L'oxydation thermique du substrat en silicium cristallin peut être réalisée dans un four en présence d'une atmosphère riche en oxygène à des températures modérées (600-700°C). L'oxydation thermique *in situ* du silicium cristallin, directement dans la chambre de dépôt par LPCVD (« Low-Pressure Chemical Vapor Deposition » en terminologie anglo-saxonne) utilisée pour le dépôt ultérieur de la couche de silicium, a également été décrite. L'oxydation chimique du silicium cristallin peut être par exemple réalisée dans l'acide nitrique chaud (HNO_3) ou dans une solution d'eau désionisée et d'ozone (DIO_3). Plus récemment, il a également été rapporté la formation de cette couche de passivation en SiO_x par oxydation plasma, par exemple directement dans la chambre de dépôt chimique en phase vapeur par plasma (PECVD pour « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » en terminologie anglo-saxonne) utilisée pour le dépôt ultérieur de couches à base de silicium. D'autres procédés d'oxydation à sec impliquant une lampe eximère UV ou halogène ont encore été décrits.

Les couches en silicium polycristallin fortement dopé P^+ ou N^+ ou très fortement dopé N^{++} ou P^{++} peuvent être réalisées par dépôt chimique en phase vapeur

(CVD pour « Chemical Vapor Deposition » en terminologie anglo-saxonne), principalement par LPCVD, mais également par PECVD. D'autres méthodes ont encore été décrites, par exemple par PVD (« Physical Vapor Deposition » en terminologie anglo-saxonne) ou encore par CVD activé par filament chaud.

5

SOUS-CELLULE B A BASE DE PEROVSKITE :

Comme indiqué précédemment, un dispositif photovoltaïque selon l'invention comporte une sous-cellule B à base de pérovskite comprenant une couche active de type pérovskite intercalée entre une couche conductrice ou semi-conductrice de type N et une couche conductrice ou semi-conductrice de type P, dans laquelle ladite
10 couche de type N est à base de nanoparticules individualisées d'oxyde(s) métallique(s) de type N, et présente un taux de carbone inférieur ou égal à 20 % atomique.

La sous-cellule B peut plus particulièrement comprendre dans cet ordre d'empilement :

15

- optionnellement une première électrode E1^B ;

- une couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N (notée « ETL ») dans le cas d'une structure NIP ou de type P (notée « HTL ») dans le cas d'une structure PIN ;

- une couche active de type pérovskite ;

20

- une couche conductrice ou semi-conductrice supérieure de type P (notée « HTL ») dans le cas d'une structure NIP ou de type N (noté « ETL ») dans le cas d'une structure PIN ;

ladite couche de type N étant à base de nanoparticules individualisées d'oxyde(s) métallique(s) de type N, et présentant un taux de carbone inférieur ou égal à
25 20 % atomique ;

- une deuxième électrode, dite électrode supérieure, E2^B, transparente, et plus particulièrement formée d'une couche d'oxyde conducteur transparent métallisée.

Couche conductrice ou semi-conductrice de type N :

Une couche conductrice ou semi-conductrice de type N (ou couche
30 « ETL ») de la sous-cellule B selon l'invention est plus simplement désignée dans la suite

du texte sous l'appellation « couche N ». Un matériau « de type N » désigne un matériau qui permet le transport des électrons (e^-).

La couche N de la sous-cellule B selon l'invention peut être plus particulièrement formée de nanoparticules individualisées d'oxyde(s) métallique(s) de type N.

Les nanoparticules d'oxydes métalliques de type N peuvent être notamment choisies parmi des nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO, d'oxydes de titane TiO_x avec x compris entre 1 et 2, d'oxyde d'étain (SnO_2), d'oxydes de zinc dopés, par exemple d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO), d'oxyde de zinc dopé à l'indium (IZO), d'oxyde de zinc dopé au gallium (GZO), d'oxydes de titane dopés, par exemple d'oxyde de titane dopé à l'azote, au phosphore, au fer, au tungstène ou au manganèse et leurs mélanges.

En particulier, la couche conductrice ou semi-conductrice de type N de la sous-cellule B selon l'invention peut être formée de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) choisies parmi des nanoparticules d'oxyde d'étain (SnO_2), des nanoparticules d'oxyde de zinc dopé, en particulier d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, la couche conductrice ou semi-conductrice de type N de la sous-cellule B est formée de nanoparticules d'oxyde d'étain (SnO_2).

Les particules individualisées d'oxyde(s) métallique(s) de type N de la couche conductrice ou semi-conductrice de type N dans la sous-cellule B selon l'invention peuvent présenter une taille particulière moyenne comprise entre 2 à 100 nm, en particulier comprise entre 5 à 50 nm, notamment comprise entre 5 et 20 nm et plus particulièrement entre 8 et 15 nm.

La taille particulière peut être évaluée par microscopie électronique à transmission.

Dans le cas de particules de forme sphérique ou globalement sphérique, la taille particulière moyenne se rapporte au diamètre de la particule. Si les particules sont de forme irrégulière, la taille particulière se rapporte au diamètre équivalent de la

particule. Par diamètre équivalent, on entend le diamètre d'une particule sphérique qui présente la même propriété physique lors de la détermination de la taille de la particule que la particule de forme irrégulière mesurée.

Les nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N peuvent être en
5 particulier de forme sphérique. Par « particule sphérique », on entend désigner des particules ayant la forme ou sensiblement la forme d'une sphère.

En particulier, des particules sphériques ont un coefficient de sphéricité supérieur ou égal à 0,75, en particulier supérieur ou égal à 0,8, notamment supérieur ou égal à 0,9 et plus particulièrement supérieur ou égal à 0,95.

10 Le coefficient de sphéricité d'une particule est le rapport du plus petit diamètre de la particule au plus grand diamètre de celle-ci. Pour une sphère parfaite, ce rapport est égal à 1.

Par nanoparticules « individualisées », on entend signifier que les particules conservent leur état de particules individuelles au sein de la couche N de
15 l'empilement multicouche selon l'invention, en particulier qu'elles ne sont pas fusionnées.

En particulier, moins de 10 % des nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N dans ladite couche N sont fusionnées, de préférence moins de 5 %, voire moins de 1 %.

20 Ceci peut être clairement visualisé par exemple par observation de la couche N par microscopie électronique.

Une couche N à base de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N individualisées se distingue en particulier de couches frittées, dans lesquelles les particules ont fusionné les unes aux autres. Une couche N selon l'invention est ainsi une
25 couche non frittée.

La structuration de la couche de type N dans une sous-cellule B selon l'invention témoigne en particulier du fait que sa préparation, comme détaillé dans la suite du texte, ne fait intervenir aucune étape de traitement thermique à haute température, typiquement à une température strictement supérieure à 150 °C, en
30 particulièrement supérieure à 200°C.

La présence de particules d'oxyde(s) métallique(s) de type N individualisées, autrement dit non fusionnées, au niveau de la couche de type N de la sous-cellule B selon l'invention peut encore se manifester par une rugosité de surface de ladite couche de type N, mesurée avant formation de la couche sus-jacente, supérieure à
5 celle obtenue par exemple pour une couche frittée.

En particulier, une couche N de la sous-cellule B selon l'invention peut présenter une valeur moyenne de rugosité RMS supérieure ou égale à 3 nm, en particulier comprise entre 5 et 10 nm.

La rugosité de surface peut être mesurée par profilométrie mécanique.

10 La couche conductrice ou semi-conductrice de type N de la sous-cellule B selon l'invention est par ailleurs caractérisée par un faible taux de carbone (concentration atomique en carbone), en particulier inférieur ou égal à 20 % atomique.

De préférence, une couche N de la sous-cellule B selon l'invention présente un taux de carbone inférieur ou égal à 17 % atomique, de préférence inférieur
15 ou égal à 15 % atomique, en particulier compris entre 0 et 15 % atomique. Le taux en carbone d'une couche N selon l'invention peut être déterminé par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS pour « X-Ray photoelectron spectroscopy » en langue anglaise).

Une couche conductrice ou semi-conductrice de type N (« ETL ») de la
20 sous-cellule B selon l'invention peut présenter une épaisseur comprise entre 5 et 500 nm, en particulier entre 10 et 80 nm, et plus particulièrement entre 30 et 50 nm.

L'épaisseur peut être mesurée avec un profilomètre, par exemple de dénomination commerciale KLA Tencor ou encore avec un microscope à force atomique AFM, par exemple de dénomination commerciale VEECO/INNOVA.

25

Couche active de type pérovskite :

Cette couche active est formée d'un matériau pérovskite. De manière avantageuse, un matériau pérovskite est un matériau comportant 1, 2 ou 3 cations et des anions, par exemple des halogénures, notamment Cl⁻, Br⁻, I⁻ et leurs mélanges.

Le matériau pérovskite de la couche active de la sous-cellule B selon l'invention peut être plus particulièrement un matériau de formule générale ABX_3 , avec :

. A représentant un cation ou une combinaison de cations métalliques ou organiques ;

5 . B représentant un ou plusieurs éléments métalliques, tels que le plomb (Pb), l'étain (Sn), le bismuth (Bi) et l'antimoine (Sb) ; et

. X représentant un ou plusieurs anions, en particulier un ou plusieurs halogénures, et plus particulièrement choisis parmi le chlorure, le bromure, l'iodure et leurs mélanges.

10 De tels matériaux pérovskites sont notamment décrits dans le document WO 2015/080990.

À titre d'exemple de matériaux pérovskites, on peut en particulier citer les pérovskites hybrides organiques-inorganiques. Ces matériaux pérovskites hybrides peuvent être plus particulièrement de formule ABX_3 précitée, dans laquelle A comprend
15 un ou plusieurs cations organiques ou non.

Le cation organique peut être choisi parmi les cations organo-ammonium tels que :

- les cations alkyl-ammonium de formule générale $R_1R_2R_3R_4N^+$, avec R_1 , R_2 , R_3 et R_4 étant indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_5 , comme par exemple un cation de type méthyl-ammonium (MA^+) et
20

- les cations formamidinium (FA^+) de formule $[R_1NCHNR_1]^+$, avec R_1 pouvant représenter un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_5 .

Le ou les cations organiques du matériau pérovskite hybride peuvent être éventuellement associés à un ou plusieurs cations métalliques, par exemple du
25 césium.

A titre d'exemples de matériaux pérovskites hybrides, on peut plus particulièrement citer les pérovskites de formule ABX_3 , avec :

- A représentant un cation organo-ammonium par exemple de type méthylammonium (MA^+), un cation formamidinium (FA^+) ou un mélange de ces deux

cations, éventuellement associé à du césium (Cs^+) ;

- B étant choisi parmi le plomb, l'étain, le bismuth, l'antimoine et leurs mélanges ; et

- X étant choisi parmi le chlorure, le bromure, l'iodure et leurs mélanges.

Le matériau pérovskite peut être en particulier $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, dit encore

5 MAPI, avec le plomb pouvant être remplacé par l'étain ou le germanium et l'iode pouvant être remplacé par le chlore ou le brome.

Le matériau pérovskite peut également être un composé de formule $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{Pb}(\text{I}_{1-y}\text{Br}_y)_3$ avec $x < 0,17$; $0 < y < 1$ et FA symbolisant le cation formamidinium.

Une couche active de type pérovskite de la sous-cellule B selon
10 l'invention peut présenter une épaisseur comprise entre 50 et 2000 nm, en particulier entre 200 et 400 nm.

Couche conductrice ou semi-conductrice de type P :

Un matériau « de type P » désigne un matériau permettant le transport
15 des trous (h^+).

Le matériau de type P peut être par exemple choisi parmi le Nafion, WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 et NiO , les polymères conducteurs ou semi-conducteurs π -conjugués, éventuellement dopés, et leurs mélanges. De préférence, le matériau de type P est choisi parmi les polymères conducteurs ou semi-conducteurs π -conjugués, éventuellement
20 dopés.

A titre illustratif des polymères conducteurs et semi-conducteurs π -conjugués, éventuellement dopés, peuvent notamment être cités le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), de préférence sous une forme combinée à un contre-anion tel que le PEDOT:PSS ; le poly(3-hexylthiophène) ou P3HT, le poly[N-9'-heptadécanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thiényl-2',1',3'-benzothiadiazole ou PCDTBT,
25 le poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-éthylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b :3,4-b']dithiophène-2,6-diyl]] ou PCPDTBT, le poly(benzo[1,2-b :4,5-b']dithiophène-alt-thiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) ou PBDTPD, poly[[4,8-bis[(2-éthylhexyl)oxy] benzo [1,2-b :4,5-b']dithiophène-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-éthylhexyl) carbonyl]thiéno[3,4-
30 b]thiophènediyl]] ou PTB7, le poly[bis(4-phényl)(2,4,6-triméthylphényl)amine] ou PTAA.

Un matériau de type P préféré est un mélange de PEDOT et de PSS, ou encore le PTAA, éventuellement dopé avec un sel de lithium, tel que le bis(trifluorométhane)sulfonide de lithium (LiTFSI) et/ou la 4-tert-butylpyridine (t-BP).

Le matériau de type P peut encore être choisi parmi les molécules semi-conductrices de type P telles que :

- la porphyrine ;
- les : 7,7'-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-silolo[3,2-b :4,5-b 2]dithiophene-2,6-diyl)bis(6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole) : p-DTS(FBTTh2)2 ;
- les bore-dipyrométhènes (BODIPY) ;
- les molécules à noyau triphénylamine (TPA).

Une couche conductrice ou semi-conductrice de type P (« HTL ») de la sous-cellule B selon l'invention peut présenter une épaisseur comprise entre 5 et 500 nm, en particulier entre 10 et 150 nm.

En alternative, une couche de type P peut se présenter sous la forme d'une monocouche auto-assemblée (ou « SAM » pour « Self-Assembled Monolayer » en terminologie anglo-saxonne), et présenter une épaisseur de l'ordre du nanomètre. A titre d'exemple, le document Al-Ashouri *et al.* [3] présente la préparation de SAM à partir de molécules à base de carbazole, tel que l'acide (2-{3,6-bis[bis(4-méthoxyphényl)amino]-9H-carbazol-9-yl}éthyl)phosphonique (V1036), l'acide [2-(3,6-diméthoxy-9H-carbazol-9-yl)éthyl]phosphonique (MeO-2PACz) et l'acide [2-(9H-carbazol-9-yl)éthyl]phosphonique (2PACz).

De préférence, la sous-cellule B d'un dispositif photovoltaïque tandem selon l'invention est en structure dite NIP. La sous-cellule B peut alors comprendre, comme représenté schématiquement en figures 4 à 6, dans cet ordre de superposition :

- optionnellement une première électrode E1^B ;
- une couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N (notée « ETL ») telle que définie précédemment,
- une couche active de type pérovskite, en particulier telle que décrite précédemment ;

- une couche conductrice ou semi-conductrice supérieure de type P (notée « HTL »), en particulier telle que décrite précédemment, et

- une deuxième électrode, dite électrode supérieure, transparente, E2^B, en particulier formée d'une couche en oxyde conducteur transparent (TCO) métallisée.

5 Alternativement, dans le cas d'une structure PIN, la sous-cellule B peut comprendre dans cet ordre de superposition :

- optionnellement une première électrode E1^B ;

- une couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type P (notée « HTL »), en particulier telle que définie précédemment,

10 - une couche active de type pérovskite, en particulier telle que décrite précédemment ;

- une couche conductrice ou semi-conductrice supérieure de type N (notée « ETL ») telle que décrite précédemment, et

- une électrode supérieure transparente, E2^B, en particulier formée
15 d'une couche en oxyde conducteur transparent (TCO) métallisée.

L'électrode supérieure E2^B peut être réalisée en matériau conducteur ou semi-conducteur, et métallisée. Avantageusement, elle est réalisée en un matériau choisi dans le groupe des oxydes conducteurs transparents (TCO), par exemple en ITO (oxyde d'indium-étain), AZO (oxyde d'aluminium-zinc), IZO (oxyde d'indium-zinc) ou IOH (oxyde
20 d'indium hydrogéné).

Selon un mode de réalisation particulier, il s'agit d'une électrode supérieure en ITO et métallisée.

L'électrode supérieure E2^B, en particulier en ITO, peut présenter une épaisseur comprise entre 50 et 300 nm, en particulier entre 100 et 250 nm et plus
25 particulièrement d'environ 200 nm.

La première électrode E1^B, lorsqu'elle est présente comme c'est le cas notamment pour des dispositifs tandem en structure à 4T, peut être en matériau conducteur ou semi-conducteur transparent, et métallisée. Il peut s'agir des matériaux mentionnés pour l'électrode supérieure E2^B. En outre, elle peut avoir les caractéristiques,
30 en particulier en termes d'épaisseur, mentionnées pour l'électrode E2^B.

Préparation de la sous-cellule B à base de pérovskite :

Comme indiqué précédemment, la sous-cellule B à base de pérovskite selon l'invention est préparée en procédant à la formation de la couche conductrice ou semi-conductrice de type N à partir d'une dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N dans un milieu solvant, à une température inférieure ou égale à 150°C, et dans des conditions opératoires ajustées pour obtenir le taux de carbone souhaité dans ladite couche N.

La réalisation d'une sous-cellule B selon l'invention met plus particulièrement en œuvre au moins les étapes successives suivantes :

- 10 - formation d'une couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N (« ETL ») dans le cas d'une structure NIP ou de type P (« HTL ») dans le cas d'une structure PIN ;
- formation, en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, d'une couche active de type pérovskite ;
- 15 - formation, en surface de ladite couche active de type pérovskite, d'une couche conductrice ou semi-conductrice supérieure de type P (« HTL ») dans le cas d'une structure NIP ou de type N (noté « ETL ») dans le cas d'une structure PIN ;
- dépôt d'une couche électroniquement conductrice sur la couche conductrice ou semi-conductrice supérieure de manière à former une électrode transparente E2^B, dite
- 20 électrode supérieure, en particulier en TCO.

Formation de la couche conductrice ou semi-conductrice de type N :

Ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type N de la sous-cellule B à base de pérovskite peut être avantageusement formée dans des conditions de température inférieure ou égale à 120°C, en particulier inférieure ou égale à 100°C, notamment inférieure ou égale à 80°C, de préférence inférieure ou égale à 50°C, et plus particulièrement à température ambiante.

Il est entendu que, selon la structure NIP ou PIN de la sous-cellule B selon l'invention, et de la nature du dispositif tandem considéré, par exemple de type HET/pérovskite ou TOPCon/pérovskite comme détaillé dans la suite du texte, la nature de

la couche sous-jacente à la surface de laquelle est formée la couche de type N selon l'invention varie.

Dans le cas d'une sous-cellule B en structure NIP, la couche de type N peut ainsi être formée en surface de la couche de recombinaison (RC) servant à connecter en série les sous-cellules A et B dans le cas d'une structure 2T, en surface de l'électrode supérieure E2^A de la sous-cellule A dans le cas d'une structure 4T ou encore en surface de la couche supérieure de la sous-cellule A en l'absence de mise en œuvre de couche de recombinaison (par exemple, en surface d'une couche en silicium polycristallin très fortement dopé, par exemple « poly-Si (n++) » dans le cas d'une structure de type TOPCon 2 telle que décrite précédemment). Dans le cas d'une sous-cellule B en structure PIN, la couche de type N peut être formée en surface de la couche active de type pérovskite.

Dans le cas de la formation d'une couche de type N selon l'invention pour la préparation d'une sous-cellule B de structure de type NIP, le procédé selon l'invention peut comprendre plus particulièrement au moins les étapes consistant à :

(i) disposer d'une sous-cellule A à base de silicium, telle que décrite précédemment, éventuellement revêtue, en surface de la couche supérieure en silicium de la sous-cellule A, d'une couche de recombinaison (RC) dans le cas d'une structure 2T ou d'une électrode supérieure E2^A dans le cas d'une structure 4T ;

(ii) former, en surface de ladite sous-cellule A, une couche conductrice ou semi-conductrice de type N (ETL), à une température inférieure ou égale à 150°C, de préférence inférieure ou égale à 100°C et plus préférentiellement inférieure ou égale à 80°C, à partir d'une dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N dans un milieu solvant, dans des conditions opératoires ajustées pour obtenir un taux de carbone dans la couche N inférieur ou égal à 20 % atomique ; et

(iii) former successivement, à la surface de ladite couche conductrice de type N formée à l'issue de l'étape (ii), dans cet ordre de superposition : une couche active de type pérovskite (PK), une couche conductrice ou semi-conductrice de type P (HTL) et une deuxième électrode E2^B, dite électrode supérieure, en particulier telles que définies précédemment.

Plus particulièrement, la formation de ladite couche de type N par voie solvant selon l'invention met en œuvre le dépôt de ladite dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s), suivi de l'élimination du ou desdits solvants.

Le dépôt de la dispersion peut être réalisé au moyen de toute technique connue de l'homme du métier, par exemple choisie parmi le dépôt à la tournette ou enduction centrifuge (« spin-coating » en langue anglaise), le dépôt au racloir, le couchage à lame (« blade-coating » en langue anglaise), le dépôt par spray ultrasonique, l'enduction par filière à fente (« slot-die » en langue anglaise), l'impression jet d'encre, l'héliogravure, la flexographie et la sérigraphie.

Le milieu solvant de ladite dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) peut comprendre un ou plusieurs solvants choisis parmi des solvants polaires, tels que de l'eau et/ou des alcools, ou encore de type éthers (par exemple les éthers d'alkyles et les éthers de glycol) ou esters (acétate, benzoate ou lactones par exemple). Il peut être par exemple constitué d'eau et/ou d'un alcool, tel que le butanol.

Bien entendu, la nature du ou des solvants est choisie au regard de la nature de la couche sous-jacente à la surface de laquelle est formée ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type N.

Il est entendu que l'élimination du ou desdits solvants est opérée dans des conditions de température inférieure ou égale à 150 °C, en particulier inférieure ou égale à 120 °C, de préférence inférieure ou égale à 100°C et plus préférentiellement inférieure ou égale à 80°C. Le séchage de la couche N peut être par exemple opéré à température ambiante. Par « température ambiante », on entend une température de $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Selon une première variante de réalisation, le taux de carbone dans la couche conductrice de type N (« ETL ») est contrôlé en ajustant la teneur en composés précurseurs de carbone de la dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) mise en œuvre.

Autrement dit, la couche de type N selon l'invention peut être formée par dépôt d'une dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) présentant une

teneur en composés précurseurs de carbone telle que la couche N résultante présente le taux de carbone résiduel souhaité, inférieur à 20 % atomique.

Les dispersions de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) présentant une teneur réduite en composés précurseurs de carbone sont notamment des dispersions
5 présentant une faible teneur en agents compatibilisants. De telles dispersions comprennent plus particulièrement moins de 5 % massique, en particulier moins de 1 % massique, en agent(s) compatibilisant(s), par rapport à la masse totale de la dispersion.

De telles dispersions sont notamment des dispersions de nanoparticules stabilisées *via* le potentiel de surface (potentiel zêta) des nanoparticules, plus
10 précisément par la mise en œuvre de contre-ions.

De telles dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) peuvent être par exemple disponibles dans le commerce.

Selon une autre variante de réalisation, le taux de carbone dans la couche N (« ETL ») formée peut être ajusté, après dépôt de la dispersion de
15 nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) et préalablement au dépôt de la couche sus-jacente dans la sous-cellule B, par exemple préalablement au dépôt de la couche active pérovskite (PK) dans le cas d'une sous-cellule B en structure NIP, en soumettant la couche de type N à un traitement d'élimination du carbone.

Il est entendu que le traitement d'élimination du carbone est opéré
20 dans des conditions de basse température, en particulier à une température inférieure ou égale à 150°C, notamment inférieure ou égale à 120°C, en particulier inférieure ou égale à 100°C, de préférence inférieure ou égale à 80 °C, et plus particulièrement inférieure ou égale à 50°C. Avantageusement, le traitement d'élimination du carbone est opéré à température ambiante.

Un tel traitement d'élimination du carbone peut plus particulièrement
25 être un traitement par irradiation UV, par UV-ozone, à l'ozone et/ou par plasma, en particulier oxydant.

Dans le cadre de la mise en œuvre d'un tel traitement d'élimination du carbone, il est possible d'obtenir ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type
30 N, présentant le taux de carbone souhaité inférieur à 20 % atomique, à partir de toute

dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s), quelle que soit la teneur en carbone de ladite dispersion.

Bien entendu, dans un mode de réalisation particulier de préparation d'une sous-cellule B d'un dispositif selon l'invention, il est possible de combiner les deux
5 variantes précitées pour atteindre le taux de carbone souhaité dans la couche conductrice ou semi-conductrice de type N formée.

L'homme du métier est à même d'ajuster les conditions opératoires de mise en œuvre du traitement d'élimination du carbone, en particulier la durée d'exposition de la surface libre de ladite couche N aux UV, UV-ozone, à l'ozone ou à un
10 plasma, notamment oxydant, pour atteindre le taux de carbone réduit souhaité selon l'invention.

Le traitement sous rayonnement UV peut plus particulièrement consister à irradier la surface libre de ladite couche N formée par une lumière UV de deux longueurs d'onde, par exemple de 185 et 256 nm.

15 Toute source de lumière UV permettant d'irradier la surface de ladite couche N peut être utilisée pour une telle irradiation. A titre d'exemple, on peut citer une lampe à vapeur de mercure.

Le traitement de ladite couche par irradiation UV peut être opéré pendant une durée allant de 5 à 60 minutes, notamment de 10 à 30 minutes.

20 Comme indiqué précédemment, il est opéré dans des conditions de basse température. De préférence, l'irradiation UV est réalisée à une température inférieure ou égale à 150°C, notamment inférieure ou égale à 100°C, de préférence inférieure ou égale à 80°C, et plus particulièrement inférieure ou égale à 50°C. Plus particulièrement, l'irradiation UV est réalisée à température ambiante.

25 Le traitement par irradiation UV peut être effectué sous vide ou sous gaz.

Le traitement par irradiation UV peut notamment être opéré sous atmosphère ambiante, le rayonnement UV transformant alors l'oxygène de l'air en ozone ; on parle dans ce cas de traitement UV-ozone.

Le traitement par irradiation UV peut encore être opéré sous gaz inerte tel que de l'azote.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le traitement d'élimination du carbone peut être un traitement par ozone (en l'absence d'irradiation UV).

Un tel traitement par ozone peut être par exemple opéré en mettant en contact la surface libre de la couche N avec une atmosphère contenant de l'ozone généré par irradiation UV, l'échantillon étant placé derrière un filtre le protégeant dudit rayonnement.

Selon encore une autre variante de réalisation, l'élimination du carbone peut être réalisé par traitement plasma, notamment avec un plasma oxydant.

Le plasma oxydant est par exemple un plasma comprenant de l'oxygène ou un plasma d'un mélange d'oxygène et d'argon. De préférence, le traitement est opéré avec un plasma d'oxygène. L'homme du métier est à même de mettre en œuvre l'équipement nécessaire pour générer un tel plasma.

Les autres couches de la sous-cellule B à base de pérovskite peuvent être réalisées par des techniques connues de l'homme du métier. Avantageusement, elles sont réalisées par voie humide, par des techniques de dépôt classiques, c'est-à-dire par des techniques mettant en œuvre le dépôt d'une encre à l'état liquide.

En particulier, le dépôt d'une solution au cours du procédé de fabrication, en particulier pour former une couche conductrice ou semi-conductrice de type P (« HTL ») et une couche active de type pérovskite (« PK »), peut être réalisé au moyen d'une technique telle que décrite précédemment pour la préparation d'une couche conductrice ou semi-conductrice de type N.

D'autres techniques de dépôt peuvent être envisagées, telle qu'une technique de dépôt de couches atomiques (« Atomic Layer Deposition » ou « ALD »).

Avantageusement, toutes les couches formées au cours des étapes du procédé peuvent être effectuées à l'aide d'une unique technique choisie parmi celles décrites ci-dessus.

De manière avantageuse, la préparation de la couche active pérovskite met en œuvre la méthode dite de « solvant quenching », comme décrit dans la publication Xiao *et al.* ([1]). Elle consiste plus particulièrement à égoutter sur le film humide de précurseurs de la couche active pérovskite, pendant le spin-coating, une
5 quantité d'anti-solvant, par exemple de toluène et de chlorobenzène, pour induire une cristallisation rapide de la pérovskite. L'ajout d'un anti-solvant, en réduisant rapidement la solubilité des précurseurs de pérovskite dans le milieu solvant, permet avantagement de promouvoir une nucléation et une croissance rapide des cristaux de pérovskite. Il a été montré qu'une telle opération de « quenching » permet
10 avantagement d'améliorer la cristallinité du matériau pérovskite, à l'issue du recuit thermique, et ainsi la qualité de la couche active pérovskite résultante.

D'autres techniques peuvent encore être mises en œuvre pour former la couche active pérovskite et cristalliser la pérovskite, par exemple à l'aide d'une lame d'air (« gas quenching ») dans le cas d'une enduction par « slot-die », par une méthode du vide éclair (« vacuum flash-assisted solution process » ou VASP en terminologie anglo-saxonne), par une méthode de recuit éclair aux infra-rouges (dite de « flash infrared annealing » ou FIRA en terminologie anglo-saxonne), etc.

La couche électroniquement conductrice destinée à former l'électrode supérieure E2^B peut être déposée par dépôt physique par phase vapeur (« PVD » pour
20 « Physical Vapor Deposition »), en particulier par pulvérisation cathodique.

De manière avantageuse, la formation de l'électrode supérieure E2^B est réalisée sans préchauffage pour limiter au maximum la dégradation de la couche active de type pérovskite.

25 DISPOSITIF PHOTOVOLTAÏQUE TANDEM :

Un dispositif photovoltaïque tandem selon l'invention comprend une sous-cellule A telle que décrite précédemment, à base de silicium, en particulier choisie parmi les sous-cellules à hétérojonction de silicium et les sous-cellules en architecture de type TOPCon, sur laquelle est empilée une sous-cellule B à base de pérovskite telle que
30 décrite précédemment, comprenant notamment une couche conductrice ou semi-

conductrice de type N telle que décrite précédemment, présentant une concentration atomique de carbone contrôlée.

L'invention concerne encore un procédé de fabrication d'un dispositif photovoltaïque tandem selon l'invention, en particulier d'une cellule photovoltaïque tandem selon l'invention, comprenant au moins les étapes suivantes :

(a) réalisation d'une sous-cellule A à base de silicium selon l'invention, telle que définie précédemment, en particulier à hétérojonction de silicium ou en architecture de type TOPCon telle que décrite précédemment ;

(b) réalisation d'une sous-cellule B à base de pérovskite telle que définie précédemment, dans laquelle ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type N est formée à partir d'une dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N dans un milieu solvant, à une température inférieure ou égale à 150°C, et dans des conditions opératoires ajustées pour obtenir le taux de carbone souhaité dans ladite couche N.

L'invention sera décrite plus particulièrement dans la suite du texte en référence à une structure à deux terminaux (2T), dans laquelle les sous-cellules A et B sont placées en série. Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux dispositifs tandem 2T et d'autres structures sont envisageables, par exemple une structure à quatre terminaux (4T).

Comme décrit plus précisément dans la suite du texte, le procédé de fabrication d'un dispositif photovoltaïque tandem selon l'invention, à structure 2T, peut plus particulièrement comprendre la formation en surface de la sous-cellule A à base de silicium et préalablement à la réalisation de ladite sous-cellule B à base de pérovskite, d'une couche électroniquement conductrice, dite encore couche de recombinaison.

Dispositif tandem HET/PK :

Selon une première variante de réalisation, le dispositif photovoltaïque tandem selon l'invention comprend une sous-cellule A à hétérojonction de silicium et une sous-cellule B à base de pérovskite. On désigne plus simplement un tel dispositif tandem sous l'appellation « dispositif tandem HET/PK ».

Dans le cas d'un dispositif tandem HET/PK à 2T, les sous-cellules A et B sont alors placées en série. Le dispositif photovoltaïque tandem comprend ainsi une seule première électrode, l'électrode inférieure E1^A de la sous-cellule A et une seule deuxième électrode, l'électrode supérieure de la sous-cellule B E2^B.

5 Dans ce cas, les sous-cellules A et B sont séparées par une couche électroniquement conductrice, dite encore couche de recombinaison (notée RC).

Ainsi, dans un dispositif tandem HET/PK en structure 2T, la couche à base de silicium amorphe supérieure de la sous-cellule A dopé P (a-SiH(p)) (ou dopé N) (a-SiH(n)) et la couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de la sous-cellule B, de type N (ETL) dans le cas d'une structure NIP ou de type P (HTL) dans le cas d'une structure PIN, sont séparées par une couche de recombinaison (RC).

La couche de recombinaison peut présenter une faible épaisseur, typiquement comprise entre 1 et 20 nm, en particulier entre 1 et 15 nm et plus particulièrement d'environ 12 nm.

15 La couche de recombinaison sert à contacter électriquement la couche en silicium amorphe dopé P ou dopé N de la sous-cellule A inférieure et la couche conductrice ou semi-conductrice de type N ou de type P de la sous-cellule B supérieure, sans que les charges aient à franchir une jonction PN s'opposant à leur transport.

La couche de recombinaison d'un dispositif tandem en structure 2T selon l'invention est avantageusement transparente au rayonnement électromagnétique. Elle peut notamment être réalisée en un matériau choisi dans le groupe des TCO (oxydes conducteurs transparents) comprenant ITO (oxyde d'indium-étain), AZO (oxyde d'aluminium-zinc), IZO (oxyde d'indium-zinc), IOH (oxyde d'indium hydrogéné), AZO/Ag/IZO, IZO/Ag/IZO, ITOH, IWO, IWOH (oxyde d'indium-tungstène avec ou sans hydrogène), ICO, ICOH (oxyde d'indium-césium avec ou sans hydrogène), et les nanofils d'argent. Il peut également s'agir de GZO (oxyde de zinc dopé gallium).

Selon un mode de réalisation particulier, la couche intermédiaire est en ITO.

La couche de recombinaison d'un dispositif tandem HET/PK selon l'invention, en particulier la couche de recombinaison d'ITO, peut présenter une

épaisseur comprise entre 1 et 20 nm, en particulier entre 1 et 15 nm, par exemple d'environ 12 nm.

De manière avantageuse, la couche de recombinaison comprend le moins d'oxygène possible pour maximiser la concentration de porteurs pour favoriser les
5 recombinaisons.

Un dispositif photovoltaïque tandem en structure 2T selon l'invention peut ainsi plus particulièrement comprendre, dans cet ordre de superposition, au moins :

- une sous-cellule A telle que décrite précédemment, comprenant dans cet ordre de superposition :
 - 10 . une première électrode notée E1^A, en particulier formée d'une couche transparente conductrice, métallisée ;
 - . une couche en silicium amorphe dopé N (ou dopé P), de préférence en silicium amorphe hydrogéné dopé N « a-SiH (n) » (ou dopé P « a-SiH (p) ») ;
 - . avantageusement, une couche à base de silicium amorphe intrinsèque,
15 de préférence hydrogéné « a-SiH (i) » servant de couche de passivation ;
 - . un substrat en silicium cristallin, en particulier monocristallin (« c-Si »), et notamment dopé N ;
 - . avantageusement, une couche à base de silicium amorphe intrinsèque, de préférence hydrogéné « a-SiH (i) » servant de couche de passivation ;
 - 20 . une couche en silicium amorphe dopé P (ou dopé N), de préférence en silicium amorphe hydrogéné dopé P « a-SiH (p) » (ou dopé N « a-SiH (n) ») ;
 - une couche intermédiaire électroniquement conductrice ou semi-conductrice, dite « couche de recombinaison » ;
 - une sous-cellule B telle que décrite précédemment comprenant dans
25 cet ordre de superposition :
 - . une couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N (noté « ETL ») dans le cas d'une structure NIP ou de type P (noté « HTL ») dans le cas d'une structure PIN ;
 - . une couche active de type pérovskite ;

. une couche conductrice ou semi-conductrice supérieure de type P (noté « HTL ») dans le cas d'une structure NIP ou de type N (noté « ETL ») dans le cas d'une structure PIN,

ladite couche de type N étant à base de nanoparticules individualisées d'oxyde(s) métallique(s) de type N, et présentant un taux de carbone inférieur ou égal à 20 % atomique ; et

. une deuxième électrode, dite électrode supérieure E2^B, en particulier formée d'une couche en oxyde conducteur transparent métallisée.

Selon un mode de réalisation particulier, comme illustré en figure 4, un dispositif photovoltaïque tandem en structure 2T selon l'invention comprend l'empilement E1^A/a-SiH (n)/a-SiH (i)/c-Si/a-SiH (i)/a-SiH (p)/RC/ETL/PK/HTL/E2^B.

Il est entendu que les couches de cet empilement peuvent présenter les caractéristiques décrites précédemment pour chacune de ces couches.

La première électrode E1^A et la deuxième électrode E2^B peuvent être associées à une grille métallique afin de favoriser les contacts électriques extérieurs. Cette grille peut notamment être réalisée en argent ou en cuivre.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un dispositif photovoltaïque tandem HET/pérovskite à deux terminaux, en particulier tel que décrit précédemment, comprenant au moins les étapes suivantes :

1/ réalisation d'une sous-cellule A à hétérojonction de silicium contenant :

. une première électrode notée E1^A, en particulier métallisée ;
. une couche en silicium amorphe dopé N (ou dopé P), de préférence en silicium amorphe hydrogéné dopé N « a-SiH (n) » (ou dopé P « a-SiH (p) ») ;

. avantageusement, une couche à base de silicium amorphe intrinsèque, de préférence hydrogéné « a-SiH (i) » servant de couche de passivation ;

. un substrat en silicium cristallin, en particulier monocristallin (« c-Si »), et notamment dopé N ;

. avantageusement, une couche à base de silicium amorphe intrinsèque, de préférence hydrogéné « a-SiH (i) » servant de couche de passivation ;

. une couche en silicium amorphe dopé P (ou dopé N), de préférence en silicium amorphe hydrogéné dopé P « a-SiH (p) » (ou dopé N « a-SiH (n) ») ;

2/ formation, sur la couche en silicium amorphe supérieure de la sous-cellule A, dopé P (ou dopé N), d'une couche intermédiaire (notée « RC ») électriquement conductrice ou semi-conductrice, dite couche de recombinaison ;

3/ réalisation d'une sous-cellule B à base de pérovskite selon les étapes suivantes :

- formation, sur ladite couche de recombinaison RC, d'une couche conductrice ou semi-conductrice de type N « ETL » (ou de type P « HTL »), dite couche inférieure ;

- formation en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, d'une couche active de type pérovskite ;

- formation, en surface de ladite couche active de type pérovskite, d'une couche conductrice ou semi-conductrice supérieure de type P « HTL » (ou de type N « ETL ») ;

ladite couche conductrice de type N étant formée à partir d'une dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N dans un milieu solvant, à une température inférieure ou égale à 150°C, et dans des conditions opératoires ajustées pour obtenir un taux de carbone dans ladite couche N inférieur ou égal à 20 % atomique ;

- formation, sur ladite couche conductrice ou semi-conductrice supérieure, d'une deuxième électrode, dite électrode supérieure, E2^B, en particulier métallisée.

L'homme du métier est à même d'adapter l'ordre des différentes étapes de fabrication d'une cellule tandem à deux terminaux.

La sous-cellule A à hétérojonction de silicium peut être plus particulièrement préparée suivant les étapes décrites précédemment.

Avantageusement, le dépôt par PVD de la fine couche de recombinaison, en particulier en ITO, est opéré avant celui de la couche électriquement conductrice, plus épaisse, notamment en ITO.

Avantageusement, la couche de recombinaison est soumise au niveau de sa face destinée à supporter la couche conductrice ou semi-conductrice de type N ou de type P de la sous-cellule B supérieure à base de pérovskite, à un traitement préalable par UV-Ozone, notamment d'une durée allant de 1 à 60 minutes, en particulier d'environ
5 30 minutes.

La sous-cellule B à base de pérovskite peut être formée suivant les étapes décrites précédemment.

De manière avantageuse, la face de la couche composite PK :P ou PK :N formée selon l'invention est recouverte, préalablement à la formation de l'électrode supérieure E2^B, d'une mince couche métallique (or ou argent) notamment de 0,1 à 1 nm d'épaisseur, de manière à améliorer le transport à l'interface de la couche composite et de l'électrode supérieure.
10

La métallisation de l'électrode E1^A (destinée à former la face arrière « FAR » du dispositif tandem) et de l'électrode supérieure E2^B (destinée à former la face avant « FAV » du dispositif tandem), peut être opérée par évaporation d'argent. Elle peut encore être opérée par sérigraphie ou encore par jet d'encre. Il s'agit généralement de former une grille.
15

Dans le cas d'une réalisation par sérigraphie, cette étape n'est opérée qu'à la fin de la fabrication du dispositif tandem, simultanément pour la métallisation de la face avant et de la face arrière du dispositif. Les métallisations en face avant et en face arrière sont déposées et recuites ensemble.
20

Dispositif tandem TopCon/PK :

Selon une autre variante de réalisation, le dispositif photovoltaïque tandem selon l'invention comprend une sous-cellule A à structure de type TOPCon et une sous-cellule B à base de pérovskite. On désigne plus simplement un tel dispositif tandem sous l'appellation « dispositif tandem TOPCon/PK ».
25

La sous-cellule A peut par exemple présenter l'une des deux architectures « TOPCon 1 » et « TOPCon 2 » détaillées précédemment.

Un dispositif photovoltaïque tandem PK/TOPCon 1 en structure 2T selon l'invention peut par exemple comprendre, dans cet ordre de superposition, au moins :

- une sous-cellule A telle que décrite précédemment, comprenant dans cet ordre de superposition :

- 5 . une couche de métallisation ;
- . une couche en silicium polycristallin fortement dopé N^+ « poly-Si(n+) » (ou P^+) ;
- . une couche dite couche de passivation, par exemple en oxyde de silicium, notamment en SiO_2 ;
- 10 . un substrat en silicium cristallin dopé N « c-Si(n) » (ou dopé P) ;
- . une couche en silicium cristallin fortement dopé du type électrique opposé à celui du substrat P^+ « c-Si(p+) » (ou N^+) ;
- une couche intermédiaire électroniquement conductrice ou semi-conductrice, dite « couche de recombinaison » ;
- 15 - une sous-cellule B telle que décrite précédemment comprenant dans cet ordre de superposition :
- . une couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N (noté « ETL ») dans le cas d'une structure NIP ou de type P (noté « HTL ») dans le cas d'une structure PIN ;
- 20 . une couche active de type pérovskite ;
- . une couche conductrice ou semi-conductrice supérieure de type P (noté « HTL ») dans le cas d'une structure NIP ou de type N (noté « ETL ») dans le cas d'une structure PIN,
- ladite couche de type N étant à base de nanoparticules individualisées d'oxyde(s) métallique(s) de type N, et présentant un taux de carbone inférieur ou égal à 20 % atomique ; et
- 25 . une deuxième électrode, dite électrode supérieure $E2^B$, en particulier métallisée.

Selon un exemple de réalisation, comme illustré en figure 5, un
30 dispositif photovoltaïque tandem TOPCon/PK en structure 2T selon l'invention comprend

l'empilement poly-Si (n+)/SiO₂/c-Si (n)/c-Si (p+)/RC/ETL/PK/HTL/E2^B, les métallisations n'étant pas représentées.

Il est entendu que les couches de cet empilement peuvent présenter les caractéristiques décrites précédemment pour chacune de ces couches.

5 La couche de recombinaison est avantageusement réalisée en oxyde(s) conducteur(s) transparent(s) (TCO), en particulier tels que décrits précédemment pour la couche de recombinaison d'un dispositif tandem HET/PK en structure 2T.

Elle peut être par exemple réalisée en oxyde d'indium-étain (ITO), oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO), oxyde de zinc dopé au gallium (GZO), oxyde de zinc
10 dopé à l'indium (IZO) et leurs mélanges, ou encore être formée d'un ensemble multicouche, par exemple AZO/Ag/AZO.

L'électrode supérieure E2^B peut être associée à une grille métallique comme décrit dans le cadre des dispositifs HET/pérovskite.

Selon un autre mode de réalisation, un dispositif photovoltaïque
15 TOPCon/PK en structure 2T peut comprendre une sous-cellule A en architecture de type TOPCon 2 telle que décrite précédemment et une sous-cellule B à base de pérovskite telle que décrite précédemment.

Un dispositif photovoltaïque TOPCon/PK en structure 2T selon l'invention peut par exemple comprendre, dans cet ordre de superposition, au moins :

20 - une sous-cellule A telle que décrite précédemment, comprenant dans cet ordre de superposition :

 . une couche de métallisation ;

 . une couche en silicium polycristallin fortement dopé N⁺ « poly-Si(n+) » (ou P⁺) ;

25 . une couche dite couche de passivation, par exemple en oxyde de silicium, notamment en SiO₂ ;

 . un substrat en silicium cristallin dopé N « c-Si(n) » (ou dopé P) ;

 . une couche dite couche de passivation, par exemple en oxyde de silicium, notamment en SiO₂ ;

. une couche en silicium polycristallin fortement dopé du type électrique opposé à celui du substrat P⁺ « poly-Si(p⁺) » (ou N⁺) ;

. une couche en silicium polycristallin très fortement dopé du type électrique opposé à celui de la couche en silicium polycristallin sous-jacente N⁺⁺ « poly-Si(n⁺⁺) » (ou P⁺⁺) ;

- une sous-cellule B telle que décrite précédemment comprenant dans cet ordre de superposition :

. une couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N (noté « ETL ») dans le cas d'une structure NIP ou de type P (noté « HTL ») dans le cas d'une structure PIN ;

. une couche active de type pérovskite ;

. une couche conductrice ou semi-conductrice supérieure de type P (noté « HTL ») dans le cas d'une structure NIP ou de type N (noté « ETL ») dans le cas d'une structure PIN,

ladite couche de type N étant à base de nanoparticules individualisées d'oxyde(s) métallique(s) de type N, et présentant un taux de carbone inférieur ou égal à 20 % atomique ; et

. une deuxième électrode, dite électrode supérieure E2^B, en particulier métallisée.

Selon un mode de réalisation particulier, comme illustré en figure 6, un dispositif photovoltaïque tandem PK/TOPCon en structure 2T selon l'invention comprend l'empilement poly-Si (n+)/SiO₂/c-Si (n)/ SiO₂/poly-Si (p+)/poly-Si (n++)/ETL/PK/HTL/E2^B, les métallisations n'étant pas représentées.

Il est entendu que les couches de cet empilement peuvent présenter les caractéristiques décrites précédemment pour chacune de ces couches.

De manière avantageuse, comme décrit dans la suite du texte, dans le cas de cette dernière variante de sous-cellule A de type TOPCon, la sous-cellule A et la sous-cellule superposée B à base de pérovskite peuvent ainsi être connectées pour la préparation du dispositif tandem à deux terminaux, sans mise en œuvre d'une couche dite de recombinaison.

L'électrode supérieure E2^B peut être associée à une grille métallique comme décrit dans le cadre des dispositifs HET/pérovskite.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un dispositif photovoltaïque tandem TOPCon/pérovskite à deux terminaux, en particulier tel
5 que décrit précédemment, comprenant au moins les étapes suivantes :

1/ réalisation d'une sous-cellule A à base de silicium en architecture de type TOPCon, en particulier telle que décrite précédemment, de structure « TOPCon 1 » ou « TOPCon 2 » comprenant :

- . une couche de métallisation ;
- 10 . une couche en silicium polycristallin fortement dopé N⁺ « poly-Si(n+) » (ou P⁺) ;
- . une couche, dite couche de passivation, en oxyde de silicium, notamment en SiO₂ ;
- . un substrat en silicium cristallin dopé N « c-Si(n) » (ou dopé P) ; et
- 15 dans le cas d'une structure TOPCon 1 :
 - . une couche en silicium cristallin fortement dopé du type électrique opposé à celui du substrat P⁺ « c-Si(p+) » (ou N⁺) ;
- ou, dans le cas d'une structure TOPCon 2 :
 - . une couche, dite couche de passivation, en oxyde de silicium,
 - 20 notamment en SiO₂ ;
 - . une couche en silicium polycristallin fortement dopé du type électrique opposé à celui du substrat P⁺ « poly-Si(p+) » (ou N⁺) ;
 - . une couche en silicium polycristallin très fortement dopé du type électrique opposé à celui de la couche en silicium polycristallin sous-jacente N⁺⁺ « poly-Si(n++) » (ou P⁺⁺) ;
 - 25

2/ éventuellement, en particulier dans le cas d'une structure « TOPCon 2 », formation, sur la couche en silicium cristallin fortement dopé P⁺ (ou dopé N⁺), d'une couche intermédiaire électroniquement conductrice ou semi-conductrice, dite couche de recombinaison, avantageusement sans indium ;

3/ réalisation d'une sous-cellule B à base de pérovskite selon les étapes suivantes :

- formation sur la couche supérieure de la sous-cellule A, en particulier sur ladite couche en silicium polycristallin très fortement dopé N^{++} (ou P^{++}) dans le cas
5 d'une structure TOPCon 1, ou, si elle existe, sur la couche de recombinaison, en particulier dans le cas d'une structure TOPCon 2, d'une couche conductrice ou semi-conductrice de type N « ETL » (ou de type P « HTL »), dite couche inférieure ;

- formation en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, d'une couche active de type pérovskite ;

10 - formation, en surface de ladite couche active de type pérovskite, d'une couche conductrice ou semi-conductrice supérieure de type P « HTL » (ou de type N « ETL ») ;

ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type N étant formée à partir d'une dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N dans un
15 milieu solvant, à une température inférieure ou égale à 150°C, et dans des conditions opératoires ajustées pour obtenir un taux de carbone dans ladite couche N inférieur ou égal à 20 % atomique ;

- formation, sur ladite couche conductrice ou semi-conductrice supérieure, d'une électrode, dite électrode supérieure, $E2^B$, en particulier métallisée.

20 L'homme du métier est à même d'adapter l'ordre des différentes étapes de fabrication d'une cellule tandem à deux terminaux.

La sous-cellule A à structure TOPCon peut être préparée suivant les étapes décrites précédemment.

La couche de métallisation (destinée à former la FAR du dispositif
25 tandem) peut être formée par dépôt par sérigraphie d'une pâte d'aluminium, en surface de la couche de silicium polycristallin fortement dopé N^+ « poly-Si(n+) » (ou P^+), suivi d'un recuit rapide à haute température.

La couche de recombinaison, lorsqu'elle est présente, notamment en ITO peut être formée par dépôt par PVD (pulvérisation cathodique).

Avantageusement, la couche de recombinaison est soumise au niveau de sa face destinée à supporter la couche conductrice ou semi-conductrice de type N ou de type P de la sous-cellule B supérieure, à un traitement préalable par UV-Ozone, notamment d'une durée allant de 1 à 60, en particulier d'environ 30 minutes.

5 La sous-cellule B à base de pérovskite peut être formée suivant les étapes décrites précédemment.

La métallisation de l'électrode supérieure E2^B (destinée à former la face avant du dispositif tandem), peut être opérée comme décrit précédemment pour le dispositif tandem HET/pérovskite.

10 Bien entendu, les dispositifs photovoltaïques tandem selon l'invention peuvent comporter en outre des moyens de connexion électrique, qui permettent de relier les électrodes pour alimenter en courant un circuit électrique.

Le dispositif photovoltaïque tandem peut en outre comprendre en surface un revêtement anti-reflet, par exemple en MgF₂. Le revêtement anti-reflet peut
15 par exemple présenter une épaisseur comprise entre 50 et 200 nm, en particulier entre 90 et 110 nm, par exemple d'environ 100 nm.

L'invention va maintenant être décrite au moyen des exemples suivants, donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

Exemple 1-

20 Lien entre taux de carbone résiduel dans la couche de type N et rendement d'une cellule à base de pérovskite en simple jonction :

L'efficacité d'une couche de type N présentant un taux de carbone contrôlé est tout d'abord testée sur une cellule photovoltaïque en simple jonction, en structure « NIP », comme représenté en figure 1.

25 - Le support (S) est un substrat en verre d'une épaisseur de 1,1 mm recouverte d'une couche d'oxyde conducteur d'ITO formant l'électrode inférieure (E₁).

- Deux types de matériaux pérovskites sont testés : de type CH₃NH₃PbI₃ (encore noté MAPbI₃) ou de type pérovskite « double cation » Cs_xFA_{1-x}Pb(I_yBr_{1-y})₃, FA symbolisant le cation formamidinium.

30 - La couche de type N (ou ETL) est formée comme décrit ci-dessous.

- La couche de type P (ou HTL) est composée de PTAA dopé avec un sel de lithium, d'épaisseur 80 nm.

- L'électrode supérieure E₂ est une couche d'or, d'épaisseur 100 nm.

5 *Evaluation des performances :*

La surface active des dispositifs est de 0,28 cm² et leurs performances ont été mesurées à 25°C dans des conditions standards d'éclairement (1000 W/m², AM 1,5G).

10 Les performances photovoltaïques des cellules sont plus particulièrement mesurées en enregistrant les caractéristiques courant-tension des dispositifs sur un appareil Keithley[®] SMU 2600 sous éclairement AM 1,5G à une puissance de 1000 W.m⁻².

La cellule testée est éclairée au travers de la face Verre/ITO à l'aide d'un simulateur Oriel.

15 Une cellule silicium mono-cristallin calibrée au Fraunhofer ISE (Fribourg, Allemagne) est utilisée comme référence pour s'assurer que la puissance lumineuse délivrée par le simulateur est bien égale à 1000 W.m⁻².

Les paramètres caractéristiques du fonctionnement des dispositifs (Tension de circuit ouvert Voc, densité de courant de court-circuit Jsc, facteur de forme FF et rendement de conversion PCE) sont déterminés à partir des courbes courant-tension.

20

1.a. Formation de la couche de type N à partir d'une encre contenant une teneur contrôlée en carbone :

Différentes couches N d'oxyde d'étain (SnO₂) sont testées dans une cellule simple jonction telle que décrite précédemment.

25

Les couches N, d'une épaisseur d'environ 50 nm, sont formées par spin-coating, opéré à température ambiante, à partir de solutions commerciales distinctes (appelées « encres ») de nanoparticules de SnO₂ :

- deux dispersions de particules de SnO₂ dans l'eau (Disp 1 et Disp 2), stabilisées *via* la charge de surface des particules, et qui diffèrent l'une de l'autre par la nature des contre-ions ; et

30

- une dispersion (notée Disp 3) de particules de SnO_2 dans un mélange de butanols.

Pour ces trois dispersions, la taille des particules de SnO_2 est de l'ordre de 10-15 nm.

5 Les dispersions 1 et 2 contiennent une teneur réduite en compatibilisants, source de carbone, comparativement à la dispersion 3.

Les dispersions 1 et 2 conduisent, après application par spin-coating, à des couches de nanoparticules de SnO_2 contenant environ 15 % atomique de carbone, tandis que la dispersion 3 conduit à une couche de SnO_2 contenant environ 40 %
10 atomique de carbone.

Le taux en carbone (concentration atomique) est déterminé par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS pour « X-Ray photoelectron spectrometry » en langue anglaise).

Aucun traitement post-dépôt des couches N ainsi formées n'est réalisé.
15

Résultats :

Le taux de carbone pour chacune des couches N formées, ainsi que les performances des différentes cellules photovoltaïques simple jonction formées à partir de chacune de ces couches N, sont présentés dans le tableau 1 ci-après.

20

Encre	Taux de carbone (% atomique)	PCE (%)	PCE (%)
		PK MAPbI_3	PK Double cation
Disp. 1	~ 15	12,2	17,4
Disp. 2	~ 15	-	18,0
Disp. 3	~ 40	9,3	12,0

[Tableau 1]

25

1.b. Formation de la couche de type N avec contrôle du taux de carbone par traitement post-dépôt d'élimination du carbone :

Différentes couches N d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) et d'oxyde d'étain (SnO_2) sont testées dans une cellule simple jonction telle que décrite précédemment, comprenant une couche pérovskite de type MAPbI_3 .

Les couches N, d'une épaisseur d'environ 50 nm, sont formées à température ambiante, par spin-coating à partir de solutions commerciales distinctes de nanoparticules d'AZO ou de SnO_2 , le cas échéant suivi d'un traitement d'élimination du carbone, par irradiation UV, par UV-ozone ou à l'ozone, comme détaillé ci-dessous.

La dispersion 4 (Disp 4) est une dispersion de particules de ZnO dopé Al ou AZO, de taille moyenne 12 nm, dans du 2-propanol.

Le traitement par irradiation UV de la couche N, après dépôt de la dispersion par spin-coating, est opéré pendant 30 minutes, à une longueur d'onde de 185 nm et 256 nm, sous atmosphère inerte et température ambiante.

Le traitement par UV-ozone est opéré par exposition à un rayonnement UV générant de l'ozone de la surface de la couche N, après dépôt de la dispersion par spin-coating, sous atmosphère et température ambiantes, pendant 30 minutes dans un équipement de la marque JetLight.

Le traitement à l'ozone est opéré dans le même équipement JetLight et dans les mêmes conditions, excepté le fait que l'échantillon est placé derrière un filtre évitant l'exposition au rayonnement UV mais convenant à l'exposition à l'ozone généré pendant 30 minutes.

Les différents traitements (irradiation UV, UV-ozone, ozone) permettent de réduire le taux de carbone de la couche déposée. A titre d'exemple, la figure 7 représente l'évolution du taux de carbone dans une couche N à base de nanoparticules d'AZO en fonction de la durée du traitement UV-ozone.

Résultats :

Le taux de carbone pour chacune des couches N ainsi formées, après le traitement d'élimination du carbone, ainsi que les performances des différentes cellules

photovoltaïques simple jonction intégrant chacune de ces couches conductrices de type N, sont présentés dans le tableau 2 ci-après.

Encre	Traitement (durée)	Taux de carbone (% atomique)	PCE (%) PK MAPbI ₃
AZO Disp. 4	-	29	< 2,0
AZO Disp. 4	UV-O ₃ (30 min)	8	11
SnO ₂ Disp. 3	-	39	9,3
SnO ₂ Disp. 3	UV-O ₃ (30 min)	12,5	12,5
SnO ₂ Disp. 3	UV (30 min)	12,5	12,9
SnO ₂ Disp. 3	O ₃ (30 min)	12,5	12,6

[Tableau 2]

5

Exemple 2-

Essai de la mise en œuvre d'une couche de type N à taux de carbone contrôlé dans une cellule simple jonction avec éclairage par le dessus.

Une cellule simple jonction est construite selon une architecture, telle que représentée en figure 8 avec éclairage par le dessus (électrode supérieure transparente), similaire à celle de la jonction pérovskite dans un dispositif tandem.

- Le support (S) est un substrat en verre d'une épaisseur de 1,1 mm recouverte d'une couche d'oxyde conducteur d'ITO formant l'électrode inférieure (E₁).

- Le matériaux pérovskite est Cs_{0,05}FA_{0,95}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})₃, FA symbolisant le cation formamidinium.

- La couche de type N (ou ETL), d'épaisseur 40 nm est formée à partir de la dispersion « Disp 2 » comme décrit en exemple 1 ;

- La couche de type P (ou HTL) est composée de PTAA dopé avec un sel de lithium, d'épaisseur 80 nm.

- L'électrode supérieure E₂ est une couche d'ITO (TCO), formée par PVD (pulvérisation cathodique) d'épaisseur 200 nm.

Le dispositif PV réalisé est composé de cinq bandes (cellules) connectées en série (photographie en figure 8). La largeur des bandes est ajustée (*quelle largeur ?*) afin de limiter les pertes résistives dans la couche TCO supérieure dont la conductivité est relativement limitée.

Les paramètres caractéristiques du fonctionnement du dispositif (tension de circuit ouvert Voc, densité de courant de court-circuit Jsc, facteur de forme FF et rendement de conversion PCE) sont déterminés à partir des courbes courant-tension.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3 suivant.

Dispositif simple jonction	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Avec une couche N formée à partir de la Disp. 2	5773 +/- 13	3,4 +/- 0,2	66,9 +/- 1,3	13,2 +/- 0,9

[Tableau 3]

Exemple 3-

Réalisation d'un dispositif tandem HET/pérovskite dans lequel la sous-cellule à base de pérovskite intègre une couche N à taux de carbone contrôlé selon l'invention

Elaboration d'une cellule tandem HET/pérovskite selon l'invention

Une cellule tandem HET/pérovskite telle que représentée en figure 4 et dont la sous-cellule à base de pérovskite intègre une couche N (ETL) à taux de carbone contrôlé selon l'invention peut être préparée selon le processus de fabrication suivant :

- Nettoyage par SDR (« saw damage removal ») et texturation (avec du KOH) d'un wafer de silicium ;

- Polissage mécano-chimique (CMP) d'une face du wafer pour faciliter l'homogénéité des dépôts par voie liquide de la sous-cellule supérieure ;

- Nettoyage post CMP : trempage successif en bains ultra son d'eau et d'IPA à 80°C. traitement UV-ozone : 30 minutes. Traitement avec une solution alcaline (SC1), avec un agent oxydant puissant (SC2) puis avec de l'acide fluorhydrique (HF) ;

- Dépôt par PECVD des couches de silicium amorphe non dopé (i) et dopés de type (n) et (p) (excès d'électrons et de trous respectivement) ;

Épaisseur des couches (i) : entre 5 et 15 nm ; de la couche (n) : entre 1 et 10 nm ; de la couche (p) : entre 5 et 15 nm.

- Dépôt par PVD (pulvérisation cathodique) de deux couches d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) :

- . 70 nm sur la face arrière (FAR) texturée, donc sur la couche de a-Si(n) en architecture NIP ;

. 12 nm sur l'autre face polie CMP, donc sur la couche de a-Si(p) en architecture NIP, cette couche étant destinée à former la couche de recombinaison.

- Métallisation de la FAR par évaporation d'argent : 200 nm. Cette étape de métallisation n'est faite qu'à la fin de la fabrication des dispositifs dans le cas où elle est réalisée par sérigraphie. La métallisation en FAV et FAR sont alors déposées et recuites ensemble.

- Traitement UV-ozone sur la face couverte par l'ITO de recombinaison : 30 minutes ;

- En boîte à gant :

. Dépôt de la couche de SnO₂ par tournette à partir de la dispersion « Disp 1 » ou de la dispersion « Disp 2 » décrites en exemple 1, contenant une teneur réduite en compatibilisants, source de carbone.

- La couche est ensuite recuite 1 minute à 80 °C sur plaque chauffante. La couche N formée (ETL) est de 40 nm.

. Dépôt de la couche pérovskite par spin-coating. Un antisolvant (chlorobenzène) est dispensé 5 secondes avant la fin de la rotation. Recuit 1 heure à 100 °C. La couche de type pérovskite formée est de 250 nm.

- . Dépôt de la couche PTAA par spin-coating. Pas de recuit. La couche P (HTL) formée est de 25 nm.

- Evaporation Au, 0,2 nm. Cette couche sert à améliorer le transport à l'interface couche composite/ITO ;

- Dépôt par PVD de l'ITO en FAV : 200 nm, sans préchauffage pour limiter au maximum la dégradation des couches thermosensibles ;

- 5 - Evaporation des contacts Au : 200 nm (sauf si les contacts sont réalisés par sérigraphie).

Les paramètres caractéristiques du fonctionnement des dispositifs tandem (tension de circuit ouvert Voc, densité de courant de court-circuit Jsc, facteur de forme FF et rendement de conversion PCE) sont déterminés à partir des courbes courant-tension.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4 suivant.

Dispositif tandem PK/HET	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Avec une couche ETL formée à partir de la Disp. 1	1769 +/- 12	12,3 +/- 0,4	67,6 +/- 1,2	14,7 +/- 0,3
Avec une couche ETL formée à partir de la Disp. 2	1688 +/- 53	11,9 +/- 1	50,8 +/- 10,1	10,4 +/- 3,3

[Tableau 4]

15

LISTE DES DOCUMENTS CITES

- 20 [1] Xiao *et al.*, Angew. Chem. 2014, 126, 1-7 ;
 [2] Allen *et al.*, Nature Energy, 4(11), 914–928
 [3] Al-Ashouri *et al.*, Energy Environ. Sci., 2019, 12, 3356-3369.

REVENDICATIONS

1. Dispositif photovoltaïque tandem, comprenant, dans cet ordre de superposition :

- 5 A/ une sous-cellule A, à base de silicium comprenant au moins :
- un substrat en silicium cristallin, par exemple monocristallin ou polycristallin, en particulier dopé de type N ou de type P ; et
 - au moins une couche, distincte dudit substrat, en silicium amorphe ou polycristallin dopé N ou P ;
- 10 et B/ une sous-cellule B à base de pérovskite, comprenant au moins :
- une couche conductrice ou semi-conductrice de type N ;
 - une couche conductrice ou semi-conductrice de type P ; et
 - une couche active du point de vue photovoltaïque de type pérovskite, intercalée entre lesdites couches conductrices ou semi-conductrices de type N et de type
- 15 P,
- dans laquelle ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type N est à base de nanoparticules individualisées d'oxyde(s) métallique(s) de type N, et présente un taux de carbone inférieur ou égal à 20 % atomique,
- la couche active étant en contact avec les nanoparticules individualisées
- 20 d'oxyde(s) métallique(s) de type N.

2. Dispositif photovoltaïque tandem selon la revendication précédente, dans lequel ladite sous-cellule A est une sous-cellule à hétérojonction de silicium ou une sous-cellule en architecture de type TOPCon.

25

3. Dispositif photovoltaïque tandem selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ladite sous-cellule A est une sous-cellule à hétérojonction de silicium, en particulier comprend, dans cet ordre d'empilement :

- une première électrode notée E1^A ;
- 30 - une couche en silicium amorphe dopé N ou dopé P ;

- avantageusement, une couche à base de silicium amorphe intrinsèque, servant de couche de passivation ;

- ledit substrat en silicium cristallin, en particulier monocristallin, notamment dopé de type N ;

5 - avantageusement, une couche à base de silicium amorphe intrinsèque, servant de couche de passivation ;

- une couche en silicium amorphe dopé P ou dopé N ; et

- optionnellement une deuxième électrode E2^A.

10 4. Dispositif photovoltaïque tandem selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ladite sous-cellule A est une sous-cellule en architecture de type TOPCon, comprenant en particulier :

- ledit substrat en silicium cristallin dopé N ou P ;

15 - au niveau de la face du substrat destinée à former la face arrière du dispositif photovoltaïque tandem, une couche en silicium polycristallin fortement dopée N⁺ ou P⁺, ladite couche en silicium polycristallin fortement dopée étant séparée du substrat par une couche de passivation en oxyde dit « oxyde tunnel », en particulier en oxyde de silicium SiO_x, en particulier en SiO₂, ou en oxyde d'aluminium AlO_x ;

20 - du côté de la face opposée du substrat, au moins une couche en silicium cristallin ou polycristallin fortement dopée P⁺ ou N⁺ du type électrique opposé à celui du substrat.

25 5. Dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel lesdites nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N sont choisies parmi des nanoparticules d'oxyde de zinc, d'oxydes de titane TiO_x avec x compris entre 1 et 2, d'oxyde d'étain, d'oxydes de zinc dopés, par exemple d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium, d'oxyde de zinc dopé à l'indium, d'oxyde de zinc dopé au gallium, d'oxydes de titane dopés, par exemple d'oxyde de titane dopé à l'azote, au phosphore, au fer, au tungstène ou au manganèse ; et leurs mélanges ; en particulier

parmi des nanoparticules d'oxyde d'étain, des nanoparticules d'oxyde de zinc dopé, en particulier d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium et leurs mélanges.

5 6. Dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel lesdites nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) présentent une taille particulaire moyenne comprise entre 2 et 100 nm, en particulier comprise entre 5 et 50 nm, notamment comprise entre 5 et 20 nm et plus particulièrement entre 8 et 15 nm.

10 7. Dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type N de la sous-cellule B présente un taux de carbone inférieur ou égal à 17 % atomique, de préférence inférieur ou égal à 15 % atomique, en particulier compris entre 0 et 15 % atomique.

15 8. Dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite couche active de type pérovskite de la sous-cellule B est formée d'un matériau pérovskite de formule ABX_3 , avec :

20 A représentant un cation ou une combinaison de cations métalliques ou organiques ;

. B représentant un ou plusieurs éléments métalliques, tels que le plomb, l'étain, le bismuth et l'antimoine ; et

25 . X représentant un ou plusieurs anions, en particulier un ou plusieurs halogènes, et plus particulièrement choisis parmi le chlore, le brome, l'iode et leurs mélanges ;

ledit matériau pérovskite étant en particulier de formule $Cs_xFA_{1-x}Pb(I_{1-y}Br_y)_3$ avec $x < 0,17$; $0 < y < 1$ et FA symbolisant le cation formamidinium.

9. Dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite sous-cellule B à base de pérovskite comprend, dans cet ordre d'empilement :

- optionnellement une première électrode E1^B ;
- 5 - ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N dans le cas d'une structure NIP ou de type P dans le cas d'une structure PIN ;
- ladite couche active de type pérovskite ;
- ladite couche conductrice ou semi-conductrice supérieure de type P dans le cas d'une structure NIP ou de type N dans le cas d'une structure PIN,
- 10 ladite couche de type N étant à base de nanoparticules individualisées d'oxyde(s) métallique(s) de type N, et présentant un taux de carbone inférieur ou égal à 20 % atomique ;
- une deuxième électrode, dite électrode supérieure, E2^B, transparente, et plus particulièrement formée d'une couche d'oxyde conducteur transparent
- 15 métallisée.

10. Dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications 3 et 5 à 9, ledit dispositif étant de type HET/pérovskite à structure 2T, comprenant, dans cet ordre de superposition, au moins :

- 20 - une sous-cellule A telle que décrite selon la revendication 3, comprenant dans cet ordre de superposition :
 - ladite première électrode notée E1^A, en particulier formée d'une couche transparente conductrice métallisée ;
 - . ladite couche en silicium amorphe dopé N ou dopé P, de préférence en
 - 25 silicium amorphe hydrogéné dopé N ou dopé P ;
 - . avantageusement, ladite couche à base de silicium amorphe intrinsèque, de préférence hydrogéné servant de couche de passivation ;
 - . ledit substrat en silicium cristallin, en particulier monocristallin et notamment dopé de type N ;

. avantageusement, ladite couche à base de silicium amorphe intrinsèque, de préférence hydrogéné « a-SiH (i) » servant de couche de passivation ;

. ladite couche en silicium amorphe dopé P ou dopé N, de préférence en silicium amorphe hydrogéné dopé P ou dopé N ;

5 - une couche intermédiaire électroniquement conductrice ou semi-conductrice, dite « couche de recombinaison » ;

- une sous-cellule B telle que définie en revendication 9 comprenant dans cet ordre de superposition :

. ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N dans le cas d'une structure NIP ou de type P dans le cas d'une structure PIN ;

. ladite couche active de type pérovskite ;

. ladite couche conductrice ou semi-conductrice supérieure de type P dans le cas d'une structure NIP ou de type N dans le cas d'une structure PIN, et

. ladite deuxième électrode, dite électrode supérieure E2^B, en particulier formée d'une couche d'oxyde conducteur transparent métallisée.

11. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules individualisées d'oxyde(s) métallique(s) de type N sont en SnO₂.

20

12. Procédé de fabrication d'un dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant au moins les étapes suivantes :

(a) réalisation de ladite sous-cellule A à base de silicium ; et

(b) réalisation de ladite sous-cellule B *via* au moins une étape de formation de ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type N à partir d'une dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N dans un milieu solvant, à une température inférieure ou égale à 150°C, et dans des conditions opératoires ajustées pour obtenir le taux de carbone souhaité dans ladite couche N, inférieur ou égal à 20 % atomique

25

et une étape au cours de laquelle on forme la couche active sur la surface des nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) de type N.

13. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel ladite
5 couche conductrice ou semi-conductrice de type N est formée à une température inférieure ou égale à 120°C, en particulier inférieure ou égale à 100°C, notamment inférieure ou égale à 80°C, de préférence inférieure ou égale à 50°C, et plus particulièrement à température ambiante.

10 14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, dans lequel le taux de carbone dans ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type N est contrôlé en ajustant la teneur en composés précurseurs de carbone de la dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) mise en œuvre, en particulier en mettant en œuvre une dispersion de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) stabilisées *via* le
15 potentiel de surface des nanoparticules.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, dans lequel le taux de carbone dans ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type N est contrôlé, en soumettant, après dépôt de ladite dispersion de nanoparticules
20 d'oxyde(s) métallique(s) et préalablement au dépôt de la couche sus-jacente, la couche de type N à un traitement d'élimination du carbone, en particulier par irradiation UV, par UV-ozone, à l'ozone et/ou par plasma, en particulier oxydant ; de préférence par un traitement par irradiation UV, par UV-ozone et/ou à l'ozone.