

STRUCTURE SIMPLIFIEE DE CELLULES SOLAIRES TANDEM A DEUX TERMINAUX**DESCRIPTION****DOMAINE TECHNIQUE**

5 La présente invention se rapporte au domaine des dispositifs photovoltaïques, en particulier des cellules photovoltaïques de type tandem pérovskite sur hétérojonction de silicium à 2 terminaux.

L'invention concerne une structure simplifiée ayant des propriétés (photo)électriques comparables à celles d'une structure tandem classique.

10 **ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE**

Les cellules solaires permettent de convertir une partie du domaine spectral du rayonnement solaire en énergie. Pour augmenter le rendement de cette conversion, il est possible de fabriquer des structures à architecture tandem comprenant deux sous-ensembles (i.e. une cellule inférieure et une cellule supérieure), absorbant dans des domaines spectraux différents.

De nombreuses configurations sont possibles. La cellule inférieure 10 peut être, par exemple, une cellule en pérovskite, en CIGS ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$), ou encore il peut s'agir d'une cellule à base de silicium, par exemple, à homojonction ou à hétérojonction de silicium (HET-Si ou SHJ pour « Silicon HeteroJunction solar cell »), de type PERC (« Passivated Emitter and Rear Contact ») ou TopCon (« Tunnel Oxide Passivated Contact ») ou encore une cellule PERT type N avec double diffusion de phosphore.

La cellule supérieure 30 peut être, par exemple, une cellule pérovskite, organique ou multi-jonction (MJSC) à base de matériaux III-V (AlGaAs, GaInP, GaAs).

25 Les deux sous-cellules sont empilées l'une sur l'autre selon un schéma NIP/NIP (figure 1A) ou PIN/PIN (figure 1B)

A titre illustratif, dans le cas des structures tandem de type pérovskite sur hétérojonction de silicium à 2-terminaux, la structure de type NIP comprend classiquement de la face arrière vers la face avant (figure 1A) :

- une cellule inférieure 10 comprenant une couche de silicium amorphe dopé de type n 11 ((n) a-Si :H), un substrat en silicium cristallin 12 dopé de type n (c-Si(n)) disposé entre deux couches de silicium amorphe intrinsèques 13, 14 ((i) a-Si :H),
- une zone de recombinaison 20,
- une cellule supérieure 30 comprenant : une couche de type N 33 (SnO_2 par exemple), une couche active en un matériau pérovskite 31, une couche de type P 32 (PTAA par exemple).

Des électrodes inférieures et supérieures 40, 50 ainsi que des contacts électriques 60, 70 viennent compléter la structure.

Dans le cas d'une structure de type PIN, les couches de type P et N sont inversées et la structure comprend classiquement de la face arrière vers la face avant (figure 1B) :

- une cellule inférieure 10 comprenant une couche de silicium amorphe dopé P 15 ((p) a-Si :H), un substrat en silicium cristallin 12 dopé de type n (c-Si(n)), disposé entre deux couches de silicium amorphe intrinsèque 13, 14 ((i) a-Si :H), une couche de silicium amorphe dopé de type N 11 ((n) a-Si :H),
- une zone de recombinaison 20,
- une cellule supérieure 30 comprenant : une couche de type P 32, une couche active en un matériau pérovskite 31 et une couche de type N 33.

Chaque sous-cellule 10, 30 de la structure tandem comporte des couches qui permettent de séparer et sélectionner les charges selon leur polarité.

La zone de recombinaison 20 entre les deux sous-cellules est nommée « jonction de recombinaison » car elle permet aux charges de se recombiner. Elle permet également la connexion en série des sous-cellules et ainsi l'addition de leurs tensions. Elle doit entraîner la recombinaison des électrons générés dans la cellule-supérieure et des trous générés dans la cellule-inférieure pour un tandem de structure NIP (Fig.1A) et l'inverse pour une structure PIN (Fig.1B). La zone de recombinaison 20 est, par exemple,

formée d'une jonction tunnel formée de deux couches très dopées : l'une de type P 21 ((p+) $\mu\text{-Si:H}$) et l'autre de type N 22 ((n+) $\mu\text{-Si:H}$). Dans le cas d'une structure NIP, la couche 21 de la zone de recombinaison joue aussi le rôle d'émetteur de la cellule inférieure 10.

5 Cependant, ces structures tandem nécessitent de nombreuses étapes pour être fabriquées, ce qui augmente les coûts de fabrication et le nombre de couches et d'interfaces susceptibles de baisser les performances (par ajout de résistance série, de résistances de contact, de recombinaisons non souhaitées...).

10 Il a été montré qu'une structure tandem de type NIP comprenant une cellule supérieure pérovskite et une cellule inférieure à base de silicium cristallin et de poly-Si peut fonctionner en positionnant directement la cellule supérieure sur la cellule inférieure (Shen et al. « *In situ recombination junction between p-Si and TiO_2 enables high-efficiency monolithic perovskite/Si tandem cells* », Science Advances, 2018; 4: eaau9711). Plus particulièrement, une couche de TiO_2 de type N est déposée par ALD
15 directement sur le silicium dopé P de la cellule inférieure. Puis, une couche de pérovskite et une couche de type P en PTAA sont déposées. Le fonctionnement de cette structure est rendu possible grâce à la faible résistivité de contact entre la couche ALD de TiO_2 et le silicium dopé P de la cellule inférieure.

20 De même, une structure tandem pérovskite sur homojonction de silicium a été fabriquée en déposant directement la couche de SnO_2 de type N de la cellule supérieure en pérovskite sur la couche de type P de la cellule inférieure (Zheng et al. "Large area efficient interface layer free monolithic perovskite/homo-junction-silicon tandem solar cell with over 20% efficiency", Energy Environ. Sci., 2018, 11, 2432-2443).

25 Cependant, à ce jour, il n'existe pas de structure tandem pérovskite sur hétérojonction de silicium, à base de silicium amorphe et de silicium cristallin, simplifiée. En effet, l'hétérojonction silicium amorphe/silicium cristallin est très sensible à la température utilisée lors du procédé. De plus, le dépôt de la couche active de pérovskite est généralement réalisé par voie liquide et est donc grandement dépendant du substrat sur lequel elle est déposée ainsi que des étapes de fabrication mises en œuvre, ce qui
30 rend une modification de leur architecture très difficile à réaliser.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Un but de la présente invention est de proposer une structure tandem pérovskite sur hétérojonction de silicium à base de silicium amorphe et de silicium cristallin à deux terminaux présentant de bonnes propriétés électriques et plus simple et
5 moins couteuse à fabriquer.

Pour cela, la présente invention propose une structure de cellules solaires tandem à 2-terminaux pérovskite sur hétérojonction de silicium à base de silicium amorphe et de silicium cristallin comprenant depuis la face arrière vers la face avant :

- une première cellule solaire à hétérojonction de silicium à base de
10 silicium amorphe et de silicium cristallin comprenant depuis la face arrière vers la face avant : une première couche d'un premier type de conductivité en silicium amorphe, un substrat de silicium cristallin (du premier type de conductivité ou d'un deuxième type de conductivité) disposé entre deux couches de silicium amorphe intrinsèque, et éventuellement une première couche d'un deuxième type de conductivité en silicium
15 amorphe,
- une zone de recombinaison comprenant au moins une couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité,
- une deuxième cellule solaire comprenant une couche active en un matériau pérovskite et une deuxième couche d'un deuxième type de conductivité,
20 la zone de recombinaison comprenant en outre une deuxième couche du premier type de conductivité en contact avec la couche active de la deuxième cellule solaire ou une couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité en contact avec la couche active de la deuxième cellule solaire.

L'invention se distingue fondamentalement de l'art antérieur par le fait
25 que dans ces structures, l'une des couches de la zone de recombinaison remplit une double fonction : à la fois le rôle de sélection des charges (contact de type N ou P) et participe à la fonction jonction de recombinaison.

Cette structure fonctionnelle permet la recombinaison des charges et la connexion en série entre les deux sous-cellules, sans ajout de couche et/ou de matériau

supplémentaire entre les deux sous-cellules de la structure tandem, comme c'est le cas dans les structures tandem classiques.

La zone de recombinaison est une jonction P-N entièrement recombinaison (quels que soient les mécanismes de recombinaison). La zone de recombinaison n'entraîne aucun potentiel inverse : aucune perte de tension dans la cellule solaire tandem.

Cette structure simplifiée est plus simple à fabriquer par rapport aux structures des cellules solaires tandem classiques. La diminution du nombre de couches structurelles et donc d'étapes du procédé de fabrication conduisent à une réduction des coûts de fabrication.

Selon une première variante de réalisation, le premier type de conductivité est une conductivité de type N (i.e. il s'agit d'une structure tandem de type NIP).

Selon cette première variante de réalisation, la structure peut comprendre depuis la face arrière vers la face avant :

- la première cellule solaire à hétérojonction de silicium à base de silicium amorphe et de silicium cristallin comprenant depuis la face arrière vers la face avant : la première couche du premier type de conductivité (type N) en silicium amorphe et le substrat de silicium cristallin disposé entre les deux couches de silicium amorphe intrinsèque,

- la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité (type P),

- la deuxième cellule solaire pérovskite comprenant vers la face avant : la deuxième couche du premier type de conductivité (type N), de préférence en SnO_2 , la couche active en un matériau pérovskite et la deuxième couche d'un deuxième type de conductivité (type P) de préférence en PTAA.

La zone de recombinaison est alors formée de la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité (type P) et de la deuxième couche du premier type de conductivité (type N). Ces deux couches sont en contact direct.

Avec une telle architecture, la cellule supérieure est une cellule classique. Cette configuration permet d'obtenir de hauts rendements.

Alternativement, selon cette même première variante de réalisation, la structure peut comprendre depuis la face arrière vers la face avant :

5 - la première cellule solaire à hétérojonction de silicium à base de silicium amorphe et de silicium cristallin comprenant depuis la face arrière vers la face avant : la première couche du premier type de conductivité (type N) en silicium amorphe et le substrat de silicium cristallin disposé entre les deux couches de silicium amorphe intrinsèque,

10 - la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité (type P) et la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité (type N),

 - la deuxième cellule solaire pérovskite comprenant vers la face avant : la couche active en un matériau pérovskite et la deuxième couche du deuxième type de conductivité (type P) de préférence en PTAA.

15 La zone de recombinaison est alors formée de la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité (type P) et de la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité (type N) qui forment une jonction tunnel. La couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité (type N) sert également d'extracteur de charges dans la deuxième cellule (pérovskite). Il n'y a pas besoin d'ajouter une couche du premier type de conductivité (type N), telle qu'une couche de SnO₂, dans la deuxième cellule solaire. La couche active de la deuxième cellule solaire est en contact direct avec la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité (type N).

20 Avec cette architecture, les couches à base de silicium nanocristallin ou microcristallin peuvent être déposées dans les mêmes équipements que les couches en silicium amorphe de la cellule inférieure et sur de grandes surfaces de façon homogène, ce qui simplifie le procédé de fabrication et facilite l'obtention d'une couche pérovskite homogène.

30

Selon une deuxième variante de réalisation, le premier type de conductivité est une conductivité de type P (i.e. il s'agit d'une structure tandem de type PIN).

5 Selon cette deuxième variante de réalisation, la structure peut comprendre depuis la face arrière vers la face avant :

- la première cellule solaire à hétérojonction de silicium à base de silicium amorphe et de silicium cristallin comprenant depuis la face arrière vers la face avant : la première couche du premier type de conductivité (type P) en silicium amorphe, le substrat de silicium cristallin disposé entre les deux couches de silicium amorphe
10 intrinsèque, éventuellement la première couche du deuxième type de conductivité (type N) en silicium amorphe,

- la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité (type N),

- la deuxième cellule solaire pérovskite comprenant vers la face avant :
15 la deuxième couche du premier type de conductivité (type P), de préférence en PTAA ou en TFB ou alternativement obtenue à partir de phosphonate(s), silanes ou acides carboxyliques, la couche active en un matériau pérovskite et la deuxième couche du deuxième type de conductivité (type N), de préférence en SnO_2 ou encore un empilement PCBM/ SnO_2 ou PCBM/BCP.

20 La zone de recombinaison est alors formée de la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité (type N) et de la deuxième couche du premier type de conductivité (type P). Ces deux couches sont en contact direct.

Avec cette architecture de type PIN, il est possible d'obtenir de forts
25 courants. De plus, la cellule inférieure est une cellule à hétérojonction classique et ne demande pas de développement supplémentaire.

Alternativement, selon cette même deuxième variante de réalisation, la structure peut comprendre depuis la face arrière vers la face avant :

- la première cellule solaire à hétérojonction de silicium à base de
30 silicium amorphe et de silicium cristallin comprenant depuis la face arrière vers la face

avant : la première couche du premier type de conductivité (type P) en silicium amorphe, le substrat de silicium cristallin disposé entre les deux couches de silicium amorphe intrinsèque, la première couche du deuxième type de conductivité (type N) en silicium amorphe,

5 - la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité (type N) et la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité (type P),

 - la deuxième cellule solaire pérovskite comprenant vers la face avant : la couche active en un matériau pérovskite et la deuxième couche du deuxième type de conductivité (type N) de préférence en SnO_2 ou encore un empilement PCBM/ SnO_2 ou PCBM/BCP.

10

 La zone de recombinaison est alors formée de la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité (type N) et une couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité (type P) qui forment une jonction tunnel. La couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité (type P) sert également d'extracteur de charges dans la cellule pérovskite. Il n'y a pas besoin d'ajouter une couche du premier type de conductivité (type P), telle qu'une couche de PTAA, dans la deuxième cellule solaire. La couche active de la deuxième cellule solaire est en contact direct avec la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité (type P).

15

20

 Avec cette architecture, les couches à base de silicium nanocristallin ou microcristallin peuvent être déposées dans les mêmes équipements que les couches en silicium amorphe de la cellule inférieure et sur de grandes surfaces de façon homogène, ce qui simplifie le procédé de fabrication et facilite l'obtention d'une couche pérovskite homogène. De forts courants peuvent être obtenus avec cette architecture.

25

 Avantageusement, la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité et/ou la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité est en $\mu\text{c-Si:H (p+)}$, $\mu\text{c-Si:H (n+)}$, $\mu\text{c-Si:H (i)}$ ou $\mu\text{c-Si:H (p)}$.

Si :H (n+), nc-SiC_x type N ou P ou nc-SiO_y type N ou P avec x allant de 0 à 1 et y allant de 0 à 2.

Par nanocristallin ou microcristallin, on entend une couche comportant à la fois une phase amorphe et une phase cristalline, la phase cristalline ayant une taille
5 de grain inférieure à 30nm. Elle est comprise, en général, entre 1 et 10 nm pour du silicium nanocristallin et en général entre 10 et 30nm et de préférence entre 10 et 20 nm pour du microcristallin. Parfois, dans la littérature, pour des tailles de grain inférieures à 10 nm, on trouve également la dénomination de silicium microcristallin.

Avantageusement, la couche à base de silicium nanocristallin ou
10 microcristallin du premier type de conductivité et/ou la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité a une épaisseur allant de 15nm à 60nm et de préférence de 20nm à 40nm.

Avantageusement, la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité et/ou la couche à base de silicium
15 nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité a une conductivité supérieure à 10⁻³S.cm⁻¹.

Avantageusement, la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité et/ou la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité a un taux de dopage de
20 10¹⁸/cm³ à 10²²/cm³, et de préférence entre 10¹⁹/cm³ et 10²⁰/cm³ pour le type P et entre 10²⁰/cm³ et 10²¹/cm³ pour le type N.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit.

Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre
25 d'illustration de l'objet de l'invention et ne doit en aucun cas être interprété comme une limitation de cet objet.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés à titre purement indicatif et nullement limitatif en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :

La figure 1A précédemment décrite dans l'art antérieur, représente, de
5 manière schématique et en coupe, une structure tandem NIP-NIP à deux terminaux.

La figure 1B précédemment décrite dans l'art antérieur, représente, de manière schématique et en coupe, une structure tandem PIN-PIN à deux terminaux.

La figure 2A représente, de manière schématique et en coupe, une structure tandem simplifié NIP-NIP à deux terminaux, selon un mode de réalisation
10 particulier de l'invention.

La figure 2B représente, de manière schématique et en coupe, une structure tandem simplifié PIN-PIN à deux terminaux, selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention.

La figure 3A représente, de manière schématique et en coupe, une structure tandem simplifié NIP-NIP à deux terminaux, selon un autre mode de réalisation
15 particulier de l'invention.

La figure 3B représente, de manière schématique et en coupe, une structure tandem simplifié PIN-PIN à deux terminaux, selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention.

Les figures 4A et 4B sont des graphiques représentant l'EQE et la valeur
20 '1-Rtot' en fonction de la longueur d'onde (avec Rtot correspondant à la réflexion totale de l'empilement de la cellule (sans la métallisation en face avant)), obtenus pour des structures tandem polies en face avant et en face arrière, de type NIP (correspondant aux figures 1A, 2A et 3A) et de type PIN (correspondant aux figures 1B, 2B et 3B)
25 respectivement.

Les figures 5A et 5B sont des graphiques représentant l'EQE et la valeur
30 '1-Rtot' en fonction de la longueur d'onde, obtenus pour des structures tandem dont le substrat est poli en face avant et avec une texturation pyramidale classique en face arrière, de type NIP (correspondant aux figures 1B, 2B et 3B) et de type PIN (correspondant aux figures 1A, 2A et 3A) respectivement.

Les figure 6A et 6B sont des graphiques représentant l'EQE et la valeur '1-Rtot' en fonction de la longueur d'onde, obtenus pour des structures tandem texturées en face avant et en face arrière, de type NIP (correspondant aux figures 1A, 2A et 3A) et de type PIN (correspondant aux figures 1B, 2B et 3B) respectivement.

5 Les différentes parties représentées sur les figures ne le sont pas nécessairement selon une échelle uniforme, pour rendre les figures plus lisibles.

En outre, dans la description ci-après, des termes qui dépendent de l'orientation, tels que « dessus » / « supérieure », « dessous » / « inférieure », etc. d'une structure s'appliquent en considérant que le dispositif tandem et la structure test sont
10 orientés de la façon illustrée sur les figures.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Les figures 2A, 2B, 3A et 3B représentent quatre structures tandem 100 pérovskite sur hétérojonction de silicium (silicium amorphe/silicium cristallin) simplifiées. Chacune de ces structures tandem 100 comprend :

15 - une première cellule 110 (ou cellule inférieure pour « bottom cell ») à hétérojonction de silicium (HET-Si ou SHJ pour « Silicon HeteroJunction solar cell ») positionnée en face arrière du dispositif,

- une zone de recombinaison : une jonction P-N entièrement recombinante (quels que soient les mécanismes de recombinaison), réalisée sans ajout de
20 couches et/ou de matériaux supplémentaires ; la zone de recombinaison n'entraîne aucun potentiel inverse (i.e. aucune perte de tension dans la cellule solaire tandem),

- une deuxième cellule 130 (ou cellule supérieure pour « top cell ») pérovskite positionnée en face avant du dispositif.

On appelle face avant, la face destinée à recevoir le rayonnement
25 lumineux (représenté par des flèches sur les figures).

Nous allons maintenant détailler plus en détail ces quatre différentes structures.

On se réfère tout d'abord à la structure tandem 100 représentée sur la figure 2A. Cette structure tandem 100 de type NIP (ou à émetteur standard) comprend :

- la première cellule solaire 110 à hétérojonction de silicium (à base de silicium amorphe et de silicium cristallin) comprenant depuis la face arrière vers la face avant : une première couche en silicium amorphe dopé N (par exemple une couche de silicium amorphe hydrogéné dopé n également notée (n) a-Si :H) 111 et un substrat de silicium cristallin 112 dopé (par exemple un substrat de silicium cristallin dopé n également noté c-Si (n)) disposé entre deux couches de silicium amorphe intrinsèque 113, 114 (également appelées couches de (i) a-Si :H ou de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque),

- une couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type P 121 (par exemple une couche de silicium microcristallin hydrogéné dopé p+ également notée couche (p+) $\mu\text{c-Si :H}$), qui sert également d'émetteur dans la cellule à hétérojonction,

- une deuxième cellule solaire 130 pérovskite comprenant vers la face avant : une couche de type N 133 (par exemple une couche en SnO_2), une couche active 131 en un matériau pérovskite et une couche de type P 132 (par exemple une couche en PTAA).

On se réfère maintenant à la structure tandem 100 représentée sur la figure 2B. Cette structure tandem 100 de type PIN (ou à émetteur inversé) comprend :

- la première cellule solaire 110 à hétérojonction de silicium à base de silicium amorphe et de silicium cristallin comprenant depuis la face arrière vers la face avant : une couche de silicium amorphe de type P 115 (par exemple une couche de silicium amorphe hydrogéné dopé p, également notée (p) a-Si :H), un substrat de silicium cristallin dopé 112 (par exemple un substrat c-Si (n)) disposé entre deux couches de silicium amorphe intrinsèque 113, 114 (par exemple (i) a-Si :H), et éventuellement une première couche de silicium amorphe de type N 111 (par exemple (n) a-Si :H), qui est également la couche d'incubation de la couche nano ou microcristalline 122,

- une couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type N 122 (par exemple une couche de silicium microcristallin hydrogéné dopé n+ également notée couche (n+) $\mu\text{c-Si :H}$),

- une deuxième cellule solaire pérovskite 130 comprenant vers la face avant : une couche de type P 132 (par exemple une couche en PTAA ou TBF), une couche active 131 en un matériau pérovskite et une couche de type N 133 (par exemple une couche en SnO_2 ou encore un bicouche PCBM/ SnO_2 ou PCBM/BCP).

5 Dans ces deux structures représentées sur les figures 2A et 2B, la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité (P dans le cas d'une structure NIP et N dans le cas d'une structure PIN) est en contact direct avec la couche du deuxième type de conductivité (N dans le cas d'une structure NIP et P dans le cas d'une structure PIN) de la deuxième cellule 130. La jonction de recombinaison se
10 situe entre la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité et le matériau transporteur/extracteur de charges du deuxième type de conductivité de la deuxième cellule solaire 130 (i.e. entre les couches 121 et 133 pour la structure NIP et entre les couches 122 et 132 pour la structure PIN).

On se réfère maintenant à la structure tandem 100 représentée sur la
15 figure 3A. Cette structure tandem 100 de type NIP (ou à émetteur standard) comprend :

- une première cellule solaire 110 à hétérojonction de silicium à base de silicium amorphe et de silicium cristallin comprenant depuis la face arrière vers la face avant : une couche de silicium amorphe de type N 111 (par exemple (n) a-Si :H) et un substrat de silicium cristallin 112 (par exemple un substrat c-Si (n)) disposé entre deux
20 couches de silicium amorphe intrinsèque 113, 114 (par exemple (i) a-Si :H),

- une couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type P 121 qui joue également le rôle d'émetteur de la cellule à hétérojonction (par exemple (p+) $\mu\text{c-Si :H}$) et une couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type N 122 (par exemple (n+) $\mu\text{c-Si :H}$),

25 - une deuxième cellule solaire 130 pérovskite comprenant vers la face avant : une couche active (131) en un matériau pérovskite et une couche de type P 132 (par exemple une couche en PTAA).

On se réfère maintenant à la structure tandem 100 représentée sur la figure 3B. Cette structure tandem 100 de type PIN (ou à émetteur inversé) comprend :

- une première cellule solaire 110 à hétérojonction de silicium à base de silicium amorphe et de silicium cristallin comprenant depuis la face arrière vers la face avant : une couche de silicium amorphe de type P 115 (par exemple (p) a-Si :H) et un substrat de silicium cristallin 112 (par exemple un substrat c-Si (n)) disposé entre deux couches de silicium amorphe intrinsèque 113, 114 (par exemple (i) a-Si :H), éventuellement une couche de silicium amorphe de type N 111 (par exemple (n) a-Si :H), qui est également la couche d'incubation de la couche nano ou microcristalline 121,

- une couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type N 121 (par exemple (n+) μ c-Si :H) et une couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type P 122 (par exemple (p+) μ c-Si :H),

- une deuxième cellule solaire 130 pérovskite comprenant vers la face avant : une couche active 131 en un matériau pérovskite et une couche de type N 133 (par exemple une couche en SnO_2 ou un bicouche PCBM/ SnO_2).

Dans ces deux structures représentées sur les figures 3A et 3B, la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type P 121 ou 122 et la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type N 122 ou 121 forment une jonction tunnel 120. L'une de ces couches est en contact direct avec la couche active 131 de la deuxième cellule solaire 130 et joue alors également le rôle d'extracteur de charges dans la deuxième cellule 130.

Pour ces différentes structures tandem 100 présentées précédemment, les couches de silicium nanocristallin ou microcristallin de type P (p+) et/ou de type N (n+) peuvent avoir une épaisseur allant de 20 à 40nm.

Dans le cas d'une couche dopée P, le niveau de Fermi est entre 4,5 et 5,9 eV.

Dans le cas d'une couche dopée N, le niveau de Fermi est entre 3,9 et 4,4 eV.

Les couches de silicium nanocristallin ou microcristallin sont fortement dopées. Le dopage des couches de silicium nanocristallin ou microcristallin (p+ ou n+) va, par exemple, de 10^{18} à $10^{22}/\text{cm}^3$.

De préférence, les couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin sont en $\mu\text{c-Si:H}$ (p+), $\mu\text{c-Si:H}$ (n+), nc-SiC_x type N ou P ou nc-SiO_y type N ou P avec x pouvant aller de 0 à 1 et y de 0 à 2.

De telles couches ont, avantageusement, une conductivité verticale élevée, une faible résistance verticale (typiquement inférieure à 0.5 Ohm.cm²) et/ou une conductivité latérale supérieure à 10⁻³ S.cm⁻¹.

Les taux de dopage de type p/n des couches 111 et 115 sont, par exemple, entre 10¹⁸ et 10¹⁹/cm³.

Le substrat de silicium 12 de la cellule inférieure peut être poli ou texturé (par exemple, il peut s'agir d'une texturation sous la forme de pyramides de 2μm). Les couches amorphes de la cellule inférieure ayant une épaisseur de quelques nanomètres, elles vont prendre la forme de la texturation du substrat.

La couche de type N 133 de la cellule pérovskite 130 aussi appelée « couche de transport d'électrons » (ou EIL pour « Electron Injection Layer » ou ETL pour « Electron Transport Layer ») est, par exemple, un oxyde métallique tel que l'oxyde de zinc (ZnO), de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium aussi appelé AZO (ZnO:Al), l'oxyde de titane (TiO₂) ou l'oxyde d'étain (SnO₂). Il peut également s'agir d'un empilement de [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle et de SnO₂ (PCBM/SnO₂) ou de [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle et de bathocuproine (PCBM/BCP).

La couche de type P 132 de la cellule pérovskite 130 est aussi appelée « couche de transport de trous » (ou HTL pour « Hole Transport Layer »). La couche de type P 132 est, par exemple, un composé organique comme du Poly(3,4-éthylendioxythiophène) Polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS), du [poly(bis 4-phényl){2,4,6-triméthylphényl}amine] (PTAA), du [Poly(N,N'-bis(4-butylphényl)-N,N'-bis(phényl)-benzidine] (Poly-TPD), du 2,2',7,7'-Tétrakis[N,N-di(4-méthoxyphényl)amino]-9,9'-spirobifluorène (spiro-OMeTAD), du N4,N4'-bis(4-(6-((3-éthylloxetan-3-yl)méthoxy)hexyl)phényl)-N4,N4'-diphényl-[1,1'-biphényl]-4,4'-diamine (OTPD), du poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphényl)diphenylamine)] (TFB) ou du pyrène, ou encore un oxyde métallique tel qu'un oxyde de molybdène, un oxyde de vanadium ou un oxyde de tungstène.

La couche active 131 de la cellule pérovskite 130 comprend au moins un matériau pérovskite. Le matériau pérovskite a de formule générale ABX_3 avec A représentant un ou plusieurs cations organiques monovalents, tel qu'un ammonium, comme le méthylammonium ou le formamidinium, ou encore un cation métallique monovalent, comme le césium ou le rubidium ; B représentant un cation métallique divalent comme Pb, Sn, Ag ou un de leurs mélanges; et X représentant un ou plusieurs anions halogénures.

Plus particulièrement, le matériau pérovskite peut avoir pour formule particulière $H_2NCHNH_2PbX_3$ ou $CH_3NH_3PbX_3$ avec X un halogène. Il peut s'agir par exemple de iodure de plomb méthylammonium $CH_3NH_3PbI_3$. De préférence, le matériau pérovskite a pour formule $Cs_xFA_{1-x}Pb(I_{1-y}Br_y)_3$.

Le dispositif tandem 100 peut comprendre également :

- une première électrode 140 (électrode inférieure) disposée en face arrière ; l'électrode inférieure 140 peut, avantageusement, être opaque ou de transparence limitée, par exemple un oxyde transparent conducteur tel que notamment ITO, IOH (oxyde d'indium hydrogéné), ou AZO

- une deuxième électrode 150 (électrode supérieure) disposée sur la face avant du dispositif ; la deuxième électrode est électriquement conductrice et optiquement transparente, de manière à laisser passer les photons jusqu'à la couche active 131 de la cellule supérieure 130. Cette électrode 150 peut être en oxyde transparent conducteur, typiquement de l'oxyde d'indium-étain (ITO) ou de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ($ZnO:Al$), IZO, IZrO, IWO..., ou encore elle peut être formée d'un polymère transparent conducteur comprenant des nanofils d'argent par exemple,

- des reprises de contact 160 en face arrière et des reprises de contact 170 en face avant ; les reprises de contact peuvent être par exemple en or, en aluminium ou en argent. (déposé par exemple par évaporation, ou imprimé par sérigraphie, impression jet d'encre...).

Exemples illustratifs et non limitatifs d'un mode de réalisation :

Dans cet exemple, une structure tandem classique et deux structures tandem simplifiées ont été choisies.

La structure tandem classique est représentée sur les figures 1A et 1B.

Les structures tandem simplifiées 100 sont représentées sur les figures 2A, 2B, 3A et 3B.

Les Tableaux 1 et 2 suivants recensent les épaisseurs des couches simulées pour des architectures de type NIP et PIN respectivement. La pérovskite utilisée dans les simulations est de type $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{Pb}(\text{I}_{1-y}\text{Br}_y)_3$ (avec $x < 0,20$; $0 < y < 1$). Deux épaisseurs différentes ont été utilisées pour obtenir moins d'écart de courant entre les deux sous-cellules lorsque l'état de surface est modifié. Les résultats présentés seront avec une pérovskite de 250 nm d'épaisseur lorsque la face avant est polie et de 415 nm d'épaisseur lorsqu'elle est texturée.

Le tableau 1 suivant répertorie les épaisseurs (nm) des couches simulées pour les architectures de type NIP :

	Fig. 1A NIP	Fig.2A NIP	Fig.3A NIP
ITO face avant	180	180	180
PTAA	30	30	30
Couche active de Pérovskite	250 et 415	250 et 415	250 et 415
SnO_2	30	30	/
(n+) $\mu\text{c-Si:H}$	20	/	20
(p+) $\mu\text{c-Si:H}$	25	25	25
a-Si:H (p)	/	/	/
a-Si:H (i)	10	10	10
c-Si	280000	280000	280000
a-Si:H (i)	5	5	5
a-Si:H (n)	8	8	8
ITO face arrière	70	70	70
Ag	200	200	200

Le tableau 2 suivant répertorie les épaisseurs (nm) des couches simulées pour les architectures de type PIN :

	Fig.1B PIN	Fig. 2B PIN	Fig.3B PIN
ITO face avant	180	180	180
SnO ₂	30	30	30
Couche active de Pérovskite	250 et 415	250 et 415	250 et 415
PTAA	30	30	/
(p+) μ c-Si:H	16	/	16
(n+) μ c-Si:H	24	24	24
a-Si:H (n)	8	8	8
a-Si:H (i)	5	5	5
c-Si	280000	280000	280000
a-Si:H (i)	5	5	5
a-Si:H (p)	19	19	19
ITO face arrière	70	70	70
Ag	200	200	200

Des simulations optiques de ces structures ont été réalisées en utilisant le logiciel CROWM, en tenant compte des indices optiques des couches, de leur épaisseur et de l'état de surface (totalement plane, texturée...).

5 Ces simulations sont effectuées entre 310 et 1200 nm avec le spectre solaire AM1.5. Les indices optiques ont été extraits par ellipsométrie à partir des couches expérimentales.

Les courbes obtenues représentant l'efficacité quantique externe (EQE) et la valeur '1-R_{tot}' sont représentées sur les figures 4A, 4B, 5A, 5B, 6A et 6B.

10 Cette étude par simulation optique démontre que les structures tandem simplifiées NIP et PIN avec une jonction en silicium microcristallin sont viables peu importe la texturation. En effet, ces structures simplifiées ne présentent optiquement que très peu de différences avec les structures complètes et ont le même potentiel optique.

15 Le Tableau 3 répertorie les valeurs de J_{sc} et R_{tot} obtenues par simulations optiques, et les PCE estimés pour FF = 75 % et V_{oc}=1.8 V pour des structures tandem classiques (telles que représentées sur les figures 1A et 1B) et des structures tandem simplifiées telles que représentées sur les figures 2A, 2B et 3A, 3B. Les faces avant et arrière des structures tandem peuvent être indépendamment l'une de l'autre polies ou texturées.

Face avant	Face arrière	NIP/PIN	Figure	J_{sc} PK (mA/cm ²)	J_{sc} Si (mA/cm ²)	PCE (%)	R_{tot} (mA/cm ²)
Structure tandem classique							
polie	texturée	NIP	1A	16.59	18.04	22.4	8.53
polie	texturée	PIN	1B	16.82	17.4	22.71	9.61
polie	polie	NIP	1A	16.59	17	22.4	10.92
polie	polie	PIN	1B	16.82	16.47	22.23	11.85
texturée	texturée	NIP	1A	19.44	20.87	26.24	3.06
texturée	texturée	PIN	1B	19.94	20.64	26.92	3.33
Structure tandem simplifiée avec une jonction de recombinaison située entre la couche de silicium microcristallin et un matériau transporteur/extracteur de charges de la sous-cellule de pérovskite							
polie	texturée	NIP	2A	16.7	17.7	22.55	8.97
polie	texturée	PIN	2B	16.84	17.42	22.73	9.62
polie	polie	NIP	2A	16.7	16.75	22.55	11.21
polie	polie	PIN	2B	16.84	16.47	22.23	11.87
texturée	texturée	NIP	2A	19.55	20.77	26.39	3.16
texturée	texturée	PIN	2B	19.91	20.7	26.88	3.33
Structure tandem simplifiée avec une jonction de recombinaison comprenant deux couches de silicium microcristallin, l'une des couches de silicium microcristallin servant d'extracteur de charges de la sous-cellule de pérovskite							
polie	texturée	NIP	3A	16.39	18.09	22.13	8.53
polie	texturée	PIN	3B	16.59	17.63	22.4	9.47
polie	polie	NIP	3A	16.39	16.98	22.13	11.1
polie	polie	PIN	3B	16.59	16.6	22.4	11.91
texturée	texturée	NIP	3A	19.25	21.14	25.99	2.97
texturée	texturée	PIN	3B	19.74	20.91	26.65	3.24

Les structures tandem simplifiées représentées sur les figures 3A et 3B se révèlent être différentes des autres en terme de répartition de l'absorption dans la cellule tandem, par

5 contre les courants de court-circuit qui en résultent sont très similaires.

REVENDICATIONS

1. Structure photovoltaïque tandem (100) à 2-terminaux comprenant depuis la face arrière vers la face avant :

5 - une première cellule solaire (110) à hétérojonction de silicium comprenant depuis la face arrière vers la face avant : une première couche d'un premier type de conductivité en silicium amorphe et un substrat de silicium cristallin (112) du premier type de conductivité ou d'un deuxième type de conductivité, disposé entre deux couches de silicium amorphe intrinsèque (113, 114), et éventuellement une première
10 couche d'un deuxième type de conductivité en silicium amorphe,

 - une zone de recombinaison comprenant une couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité, et une deuxième couche du premier type de conductivité, éventuellement à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité,

15 - une couche active (131) en un matériau pérovskite et une deuxième couche d'un deuxième type de conductivité,

 caractérisée en ce que la deuxième couche du premier type de conductivité de la zone de recombinaison est en contact avec la couche active en matériau pérovskite (131) et avec la couche à base de silicium nanocristallin ou
20 microcristallin du deuxième type de conductivité de la zone de recombinaison.

2. Structure tandem (100) selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité et/ou la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du
25 deuxième type de conductivité est en $\mu\text{c-Si:H (p+)}$, $\mu\text{c-Si:H (n+)}$, nc-SiC_x type N ou P ou nc-SiO_y type N ou P avec x allant de 0 à 1 et y allant de 0 à 2.

3. Structure tandem (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la couche à base de silicium nanocristallin ou
30 microcristallin du premier type de conductivité et/ou la couche à base de silicium

nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité a une épaisseur allant de 15nm à 60nm et de préférence de 20 à 40nm.

5 4. Structure tandem (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité et/ou la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité a une conductivité supérieure à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

10 5. Structure tandem (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du premier type de conductivité et/ou la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin du deuxième type de conductivité a un taux de dopage de $10^{18}/\text{cm}^3$ à $10^{22}/\text{cm}^3$.

15 6. Structure tandem (100) selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le premier type de conductivité est de type N.

20 7. Structure tandem (100) selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend depuis la face arrière vers la face avant :

- la première cellule solaire (110) à hétérojonction de silicium à base de silicium amorphe et de silicium cristallin comprenant depuis la face arrière vers la face avant : la première couche de type N (111) en silicium amorphe et le substrat de silicium cristallin (112) disposé entre les deux couches de silicium amorphe intrinsèque (113, 114),
25 - la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type P (121),

- une deuxième cellule solaire (130) pérovskite comprenant vers la face avant : la deuxième couche de type N (133), de préférence en SnO_2 , la couche active (131) en un matériau pérovskite et la deuxième couche de type P (132) de préférence en PTAA.

8. Structure tandem (100) selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend depuis la face arrière vers la face avant :

- la première cellule solaire (110) à hétérojonction de silicium à base de silicium amorphe et de silicium cristallin comprenant depuis la face arrière vers la face avant : la première couche de type N (111) en silicium amorphe et le substrat de silicium cristallin (112) disposé entre les deux couches de silicium amorphe intrinsèque (113, 114),
- la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type P (121) et la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type N (122),
- la deuxième cellule solaire (130) pérovskite comprenant vers la face avant : la couche active (131) en un matériau pérovskite et la deuxième couche de type P (132) de préférence en PTAA.

9. Structure tandem (100) selon l'un des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le premier type de conductivité est de type P.

10. Structure tandem (100) selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend depuis la face arrière vers la face avant :

- la première cellule solaire (110) à hétérojonction de silicium à base de silicium amorphe et de silicium cristallin comprenant depuis la face arrière vers la face avant : la première couche de type P (115) en silicium amorphe, le substrat de silicium cristallin (112) disposé entre les deux couches de silicium amorphe intrinsèque (113, 114), et la première couche de type N (111) en silicium amorphe,
- la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type N (122),
- une deuxième cellule solaire pérovskite (120) comprenant vers la face avant : la deuxième couche de type P (132), de préférence en PTAA ou en TFB, la couche active (131) en un matériau pérovskite et la deuxième couche de type N (133) de préférence SnO₂ ou un bicouche PCBM/SnO₂.

11. Structure tandem (100) selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend depuis la face arrière vers la face avant :

- 5 - la première cellule solaire (110) à hétérojonction de silicium à base de silicium amorphe et de silicium cristallin comprenant depuis la face arrière vers la face avant : la première couche de type P (115) en silicium amorphe, le substrat de silicium cristallin (112) disposé entre les deux couches de silicium amorphe intrinsèque (113, 114), et la première couche de type N (111) en silicium amorphe,
- 10 - la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type N (121) et la couche à base de silicium nanocristallin ou microcristallin de type P (122),
- une deuxième cellule solaire (130) pérovskite comprenant vers la face avant : la couche active (131) en un matériau pérovskite et la deuxième couche de type N (133) de préférence en SnO_2 ou un bicouche PCBM/ SnO_2 .