

**DISPOSITIF PHOTOVOLTAÏQUE TANDEM COMBINANT UNE SOUS-CELLULE A BASE DE
SILICIUM ET UNE SOUS-CELLULE A BASE DE PEROVSKITE COMPORTANT UNE COUCHE
COMPOSITE PEROVSKITE/MATERIAU DE TYPE P OU N**

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 composite intégrant un matériau de type pérovskite et un
15 matériau conducteur ou semi-conducteur de type P dans le cas d'une sous-cellule de structure NIP ou de type N dans le cas d'une sous-cellule de structure PIN, tout en conservant les performances souhaitées en termes de rendement de conversion photovoltaïque du dispositif tandem.

TECHNIQUE ANTERIEURE

Les dispositifs photovoltaïques, et en particulier les cellules
20 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 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-
25 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 « PIN » suivant l'ordre d'empilement des différentes couches sur le substrat.

Par exemple, comme représenté en figure 1, une cellule photovoltaïque, 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
5 en oxyde conducteur transparent (TCO), une couche conductrice ou semi-conductrice de type N, une couche active, par exemple de type pérovskite (PK), une couche conductrice ou semi-conductrice de type P et une seconde électrode, également appelée électrode supérieure (E_2) (pouvant être en métal, par exemple en argent ou en or).

La couche active est une couche destinée à absorber les photons. Elle
10 permet la création de porteurs de charge libres (trous et électrons).

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 longueurs d'onde différentes.

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
20 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
25 connectée à la sous-cellule à base de silicium par l'intermédiaire d'une couche de recombinaison (RC).

A l'heure actuelle, les dispositifs pérovskites sont typiquement réalisés par dépôts successifs des couches les unes après les autres. Dans le cas où ces dépôts sont réalisés en voie solvant, par exemple par enduction centrifuge (plus connue sous la
30 terminologie anglo-saxonne « spin-coating »), se pose le problème du choix du ou des

solvants à mettre en œuvre, pour éviter que la couche déposée n'entraîne de dégradation de la couche sous-jacente.

Le problème se pose plus particulièrement pour le dépôt de la couche conductrice ou semi-conductrice supérieure, de type P dans le cas d'une structure de type NIP, et de type N dans le cas d'une structure PIN, en surface de la pérovskite. La couche conductrice ou semi-conductrice supérieure est ainsi généralement formée à partir d'une solution ou d'une dispersion du ou desdits matériaux semi-conducteurs dans un ou plusieurs solvant(s) apolaire(s), afin de ne pas endommager la pérovskite, soluble dans les solvants polaires. L'adhésion entre la pérovskite et la couche conductrice ou semi-conductrice sus-jacente ainsi formée est donc particulièrement faible, ce qui peut poser des problèmes en termes de stabilité, notamment de stabilité mécanique, de la structure ainsi formée.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention vise précisément à proposer un nouveau dispositif photovoltaïque tandem, dont la structure permet de s'affranchir des problèmes précités en termes de compatibilité de la formulation mise en œuvre pour former la couche conductrice ou semi-conductrice supérieure avec une couche active sous-jacente de type pérovskite.

Les inventeurs ont ainsi montré qu'il est possible de réaliser des dispositifs photovoltaïques en tandem, comprenant une sous-cellule à base de silicium, en particulier une sous-cellule à hétérojonction de silicium ou en architecture de type « TOPCon », et une sous-cellule à base de pérovskite, présentant d'excellentes performances, en intégrant au niveau de la sous-cellule à base de pérovskite, en surface de la couche conductrice semi-conductrice inférieure de type N dans le cas de l'élaboration d'une sous-cellule en structure NIP ou de type P dans le cas de l'élaboration d'une sous-cellule de structure PIN, une couche composite combinant le matériau pérovskite et le matériau de la 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.

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 :

5 - 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, comprenant au moins :

10 - une couche conductrice ou semi-conductrice, dite couche inférieure, de type N dans le cas d'une structure NIP (notée également « ETL » pour l'acronyme anglais « Electron Transporting Layer »), ou de type P dans le cas d'une structure PIN (notée « HTL » pour l'acronyme anglais « Hole Transporting Layer »), et

 - une couche composite, superposée à ladite couche conductrice ou
15 semi-conductrice inférieure, comprenant au moins un matériau pérovskite et au moins un matériau de type P dans le cas d'une structure NIP ou de type N dans le cas d'une structure PIN, et présentant un gradient du ratio massique matériau pérovskite/matériau P dans le cas d'une structure NIP ou matériau pérovskite/matériau N dans le cas d'une structure PIN, décroissant dans le sens de l'interface entre ladite couche composite et
20 ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure vers la face opposée de ladite couche composite,

 la sous-cellule B à base de pérovskite présentant une structure planaire.

 Par « superposée », on entend signifier que ladite couche composite est présente à la surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure,
25 autrement dit lesdites couches présentent une interface commune. En revanche, cela ne signifie pas que la couche composite s'étende sur toute la surface de la couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente.

 En particulier, la couche composite selon l'invention ne s'étend pas sur la totalité de la surface de la couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente.

La couche composite de la sous-cellule B à base de pérovskite présente ainsi une distribution inhomogène des matériaux pérovskite et de type P (ou de type N). La distribution des matériaux pérovskite et de type P (ou de type N) est telle que le ratio massique matériau pérovskite/matériau P dans le cas d'une structure NIP ou matériau
5 pérovskite/matériau N dans le cas d'une structure PIN est plus élevé au voisinage de l'interface de ladite couche composite avec la couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente de la sous-cellule B et moins élevé au voisinage de la face opposée de ladite couche composite.

En particulier, comme détaillé plus particulièrement dans la suite du
10 texte, le matériau pérovskite et le matériau de type P (ou de type N) forment au sein de la couche composite selon l'invention, sur une épaisseur d'au moins 10 nm, en particulier sur une épaisseur de 10 à 150 nm, une structure interpénétrée.

Cette structure interpénétrée est identifiable par analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS pour l'appellation
15 anglo-saxonne « Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry »). Plus particulièrement, cette structure interpénétrée est composée du ou desdits matériaux de type P (ou de type N) incorporé dans une matrice pérovskite.

Ladite couche composite pérovskite/matériau P (ou matériau N) telle que définie ci-dessus sera désignée plus simplement dans la suite du texte sous
20 l'appellation « couche composite ».

La sous-cellule B à base de pérovskite d'un dispositif tandem selon l'invention se distingue des structures à architecture dite « mésoporeuse », comme présenté par exemple dans la publication Rong *et al.* [1]. Les architectures dites « mésoporeuses » mettent en œuvre une couche mésoporeuse au sein de laquelle la
25 pérovskite est partiellement infiltrée. D'une manière générale, dans ce type de structure, la pérovskite est interpénétrée avec la couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, de type N dans le cas d'une structure NIP ou de type P dans le cas d'un structure PIN.

A la différence de ces structures à architecture mésoporeuse, la sous-
30 cellule B à base de pérovskite d'un dispositif tandem selon l'invention présente plus

particulièrement une architecture dite « planaire ». Par architecture « planaire », on entend signifier que chacune des couches de l'empilement multicouche formant la sous-cellule B est compacte.

Ainsi, avantageusement, la sous-cellule B à base de pérovskite de structure NIP ou PIN d'un dispositif tandem selon l'invention ne met pas en œuvre de couche à base d'un matériau mésoporeux.

En particulier, l'interface entre la couche composite selon l'invention et la couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente au niveau de la sous-cellule B forme une jonction planaire. Autrement dit, elle est de type planaire.

Comme illustré dans l'exemple qui suit, une couche composite selon l'invention conduit à des performances d'une cellule photovoltaïque, notamment en termes de rendement de conversion photovoltaïque, similaires à celles pouvant être obtenues *via* la mise en œuvre de couches superposées distinctes couche active/couche de type P (ou de type N).

De manière avantageuse, la préparation d'une sous-cellule à base de pérovskite selon l'invention permet de s'affranchir des problèmes de compatibilité, rencontrés lors de la formation d'une sous-cellule pérovskite conventionnelle à architecture planaire, entre la formulation mise en œuvre pour la formation de la couche conductrice ou semi-conductrice supérieure et la couche active cristallisée pérovskite sous-jacente, et du risque de détérioration de cette dernière.

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, dans laquelle ladite couche composite est formée en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N ou de type P, *via* au moins les étapes suivantes :

(i) formation, en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, d'un film humide à partir d'une solution de précurseurs du matériau pérovskite dans un ou plusieurs solvants ;

(ii) ajout audit film humide de l'étape (i) d'au moins un matériau de type P dans le cas de la formation d'un empilement NIP, et de type N dans le cas d'un empilement PIN ; et

(iii) soumission de l'ensemble à un traitement thermique propice à l'élimination des solvants et à la cristallisation du matériau pérovskite.

De manière avantageuse, la couche composite de la sous-cellule B d'un dispositif tandem selon l'invention est formée par voie humide. De préférence, l'étape (ii) est réalisée par dépôt, en surface dudit film humide de l'étape (i), d'une formulation d'au moins un matériau de type P dans le cas de la formation d'un empilement NIP, dite encore « encre de type P » (ou de type N dans le cas de la formation d'un empilement PIN, dite encore « encre de type N »), dans un ou plusieurs solvants, dits « anti-solvants », dans lesquels les précurseurs de pérovskite ne sont pas solubles.

Selon un mode de réalisation particulier, comme détaillé plus précisément dans la suite du texte, les étapes (i) et (ii) peuvent être réalisées par voie solvant, plus particulièrement par dépôt à la tournette ou enduction centrifuge, plus connue sous l'appellation anglo-saxonne « spin-coating ».

De manière avantageuse, le dépôt de l'encre de type P ou de type N en étape (ii) du procédé de l'invention, de préférence par spin-coating, opère simultanément le « quenching » de la pérovskite.

Comme présenté par exemple dans la publication Xiao *et al.* [2], dans le cadre de la préparation d'une couche active pérovskite, la méthode connue sous l'appellation « solvent quenching » consiste plus particulièrement à déposer sur le film humide de précurseurs de la couche active pérovskite, pendant le spin-coating, une 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 avantageusement de promouvoir une nucléation et une croissance rapide des cristaux de

pérovskite. Il a été montré qu'une telle opération de « quenching » permet avantageusement d'améliorer la cristallinité du matériau pérovskite, à l'issue du recuit thermique, et ainsi la qualité de la couche active pérovskite résultante.

Ainsi, de manière avantageuse, l'invention propose une méthode simplifiée pour réaliser la sous-cellule à base de pérovskite d'un dispositif photovoltaïque tandem silicium/pérovskite selon l'invention, dans laquelle les étapes de « solvant quenching » de la pérovskite et de formation de la couche conductrice ou semi-conductrice supérieure sont avantageusement combinées avant de procéder à la cristallisation de la pérovskite. Le procédé de l'invention permet ainsi de réduire le nombre d'étapes nécessaires à la préparation de la sous-cellule à base de pérovskite et donc du dispositif tandem.

Enfin, la mise en œuvre d'une couche composite selon l'invention au niveau de la sous-cellule à base de pérovskite d'un dispositif photovoltaïque tandem selon l'invention s'avère particulièrement avantageuse du point de vue optique. En effet, contrairement aux dispositifs simple jonction pour lesquels l'éclairement se fait généralement à travers le substrat, dans une structure tandem, l'éclairement se fait *via* la face supérieure, comme représenté schématiquement en figure 3, et doit donc traverser la couche conductrice ou semi-conductrice d'interface (de type P dans une structure NIP comme représenté en figure 3 ; de type N dans une structure PIN), avant d'atteindre la couche active pérovskite.

En revanche, dans une structure mettant en œuvre une couche composite selon l'invention, par exemple une couche composite pérovskite/couche P (PK:P) comme représenté en figures 4 à 6, l'effet filtre dû à la couche d'interface supérieure est avantageusement réduit. Également, les possibles pertes par réflexions à l'interface pérovskite/couche d'interface sont avantageusement réduites.

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

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

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

La figure 3 représente, de manière schématique, dans un plan vertical
10 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.

La 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-
15 cellule B à base de pérovskite intégrant une couche composite pérovskite/matériau P (PK :P) selon l'invention.

La 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
20 structure TOPCon et une sous-cellule B à base de pérovskite intégrant une couche composite pérovskite/matériau P (PK :P) selon l'invention.

La 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
25 structure TOPCon et une sous-cellule B à base de pérovskite intégrant une couche composite pérovskite/matériau P (PK :P) selon l'invention.

La figure 7 présente les courbes d'analyse ToF-SIMS pour les ions $C_6H_6^+$, marqueurs du PTAA, et pour les ions Pb^+ , marqueurs de la pérovskite, obtenues pour les couches de PTAA et pérovskite d'un empilement multicouche conventionnel.

La figure 8 présente les courbes d'analyse ToF-SIMS pour les ions $C_6H_6^+$ et Pb^+ obtenues pour la couche composite pérovskite/PTAA selon l'invention.

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.

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

DESCRIPTION DETAILLEE

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, comprenant au moins :

- une couche conductrice ou semi-conductrice, dite couche inférieure, de type N dans le cas d'une structure NIP (« ETL »), ou de type P dans le cas d'une structure PIN (« HTL »), et
- une couche composite, superposée à ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, comprenant au moins un matériau pérovskite et au moins un matériau de type P dans le cas d'une structure NIP ou de type N dans le cas d'une structure PIN, et présentant un gradient du ratio massique matériau pérovskite/matériau P dans le cas d'une structure NIP ou matériau pérovskite/matériau N dans le cas d'une structure PIN, décroissant dans le sens de l'interface entre ladite couche composite et ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure vers la face opposée de ladite couche composite.

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 :

5 (a) réalisation d'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 ;

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

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

15 - une couche composite, superposée à ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, comprenant au moins un matériau pérovskite et au moins un matériau de type P dans le cas d'une structure NIP (« PK :P ») ou de type N dans le cas d'une structure PIN, dans laquelle ladite couche composite est formée en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N ou de type P, *via* au

20 moins les étapes suivantes :

 (i) formation, en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, d'un film humide à partir d'une solution de précurseurs du matériau pérovskite dans un ou plusieurs solvants ;

25 (ii) ajout audit film humide de l'étape (i) d'au moins un matériau de type P dans le cas de la formation d'un empilement NIP, et de type N dans le cas d'un empilement PIN ; et

 (iii) soumission de l'ensemble à un traitement thermique propice à l'élimination des solvants et à la cristallisation du matériau pérovskite.

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 à base de silicium :

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, notamment monocristallin, 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.

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 qui est basée sur un unique substrat monolithique en silicium cristallin.

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 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 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 semi-conductrices.

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

- une première électrode notée $E1^A$;
- une couche en silicium amorphe dopé N (ou dopé P) ;
- 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, 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) 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.

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

5 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 peut avoir les caractéristiques mentionnées pour la première électrode E1^A.

15 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 comprise entre 1 et 30 nm, en particulier entre 5 et 15 nm.

25 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.

30 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 :

5 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, en particulier monocristallin ;
- 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 électriquement conductrice sur la couche en silicium amorphe dopé N (ou dopé P) et métallisation de ladite couche électriquement conductrice, de manière à former une première électrode E1^A, dite électrode inférieure ;
- optionnellement, dépôt d'une couche électriquement conductrice sur la couche en silicium amorphe dopé P (ou dopé N) et métallisation de ladite couche électriquement 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.

5 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
10 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
15 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
20 amorphe.

 La couche électroniquement 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,
25 lorsqu'elle est présente.

 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 .

5

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

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 10 pour la recherche sur l'énergie solaire de Hameln (ISFH)) [4]. Tout type de cellule connue de type TopCon peut convenir au dispositif photovoltaïque selon l'invention.

Plusieurs variantes de structure de type TOPCon peuvent être envisagées.

15 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) »), en particulier dopé N ;

- au niveau de la face du substrat destinée à former la face arrière du 20 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 ;

- 25 - 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 30 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
5 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.

10 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.

15 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
20 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 $10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$, en particulier comprise entre 10^{17} et $10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$, préférentiellement entre 10^{19} et $10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$.

La couche en silicium polycristallin fortement dopé au niveau de la FAR
25 du dispositif peut présenter une épaisseur comprise entre 5 et 500 nm, en particulier 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+) »
30 (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) ;

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

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.

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 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) ;

- 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^{++}).

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
5 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
10 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
15 présenter un dopage avec une concentration de dopants supérieure à 10^{20} at.cm⁻³, en particulier comprise entre 10^{20} et 10^{22} 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.

20 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.

Préparation de la sous-cellule A de type TOPCon

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

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

- texturation de la surface et nettoyage d'un substrat en silicium
30 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 ;

5 - 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^+) ;

10 - 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 :

15 - 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 ;

20 - 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 ;

25 - 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 (HNO₃) ou dans une solution d'eau désionisée et d'ozone (DIO₃). 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.

25

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 successivement une couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N ou de type P et une couche composite selon l'invention.

30

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

- optionnellement une première électrode E1^B ;
- 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 composite comprenant au moins un matériau pérovskite et au moins un matériau de type P dans le cas d'une structure NIP ou de type N dans le cas d'une structure PIN, et présentant un gradient du ratio massique matériau pérovskite/matériau P dans le cas d'une structure NIP ou matériau pérovskite/matériau N dans le cas d'une structure PIN, décroissant dans le sens de l'interface entre ladite couche composite et ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure vers la face opposée de ladite couche composite ; et
- une deuxième électrode, dite électrode supérieure, E2^B, en particulier transparente, et plus particulièrement formée d'une couche en oxyde conducteur transparent, métallisée.

Couche composite pérovskite/matériau de type P ou N :

La couche composite de la sous-cellule B selon l'invention comprend, voire est formée d'au moins un matériau pérovskite et d'au moins un matériau de type P dans le cas d'une sous-cellule de structure NIP, ou d'au moins un matériau de type N dans le cas d'une sous-cellule de structure PIN.

La couche composite selon l'invention est en contact direct avec la couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente de type N dans une structure NIP et de type P dans une structure PIN.

De manière avantageuse, la 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 d'une couche composite selon l'invention peut être plus particulièrement un matériau de formule générale ABX₃, avec :

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

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

5 . 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.

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

10 A 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 un ou plusieurs cations organiques ou non.

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

15 - 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
- les cations formamidinium (FA^+) de formule $[R_1NCHNR_1]^+$, avec R_1 pouvant représenter
20 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 césium.

A titre d'exemples de matériaux pérovskites hybrides, on peut plus
25 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
30 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 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.

5 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.

Dans le cas d'une sous-cellule B en structure NIP, la couche composite selon l'invention comprend au moins un matériau de type P.

Un matériau « de type P » désigne un matériau permettant le transport
10 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
15 dopés.

A titre illustratif des polymères semi-conducteurs π -conjugués, éventuellement dopés, peuvent notamment être cités 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, 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-b]thiophenediyl]] ou PTB7, le poly[bis(4-phényl)(2,4,6-triméthylphényl)amine] ou PTAA.
20

25 Les polymères semi-conducteurs π -conjugués peuvent être avantageusement dopés avec un ou plusieurs de dopants de type P, tels qu'un sel de lithium, par exemple le bis(trifluorométhane)sulfonide de lithium (LiTFSI) et/ou la 4-tert-butylpyridine (t-BP).

Convient également comme matériau de type P, un matériau conducteur de type poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), de préférence sous une forme combinée à un contre-anion tel que le PEDOT :PSS.

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

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) ; et
- les molécules à noyau triphénylamine (TPA).

Dans le cas d'une sous-cellule B en structure PIN, la couche composite selon l'invention comprend au moins un matériau de type N.

Un matériau « de type N » désigne un matériau qui permet le transport des électrons (e^-). Il peut être plus particulièrement choisi parmi les oxydes métalliques. Les oxydes métalliques peuvent se présenter par exemple sous la forme de nanoparticules d'oxydes métalliques.

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

En particulier, le matériau de type N de la couche composite selon l'invention peut être choisi parmi l'oxyde d'étain (SnO_2), les oxydes de zinc dopés, en particulier l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) et leurs mélanges.

Selon une variante de réalisation, la sous-cellule B selon l'invention est de type NIP, et ladite couche composite comprend, voire est formée, d'au moins un matériau pérovskite et d'au moins un matériau de type P, en particulier tels que définis précédemment.

5 Une telle sous-cellule B est par exemple représentée dans les dispositifs tandem représentés schématiquement en figures 4, 5 et 6.

Selon un mode de réalisation particulier, une couche composite selon l'invention comprend, voire est formée :

. d'un matériau pérovskite de formule ABX_3 telle que définie
10 précédemment, 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 ; et

. d'un matériau de type P, tel que défini précédemment, en particulier
choisi parmi les polymères conducteurs ou semi-conducteurs π -conjugués,
éventuellement dopés, et notamment le PTAA, éventuellement dopé avec un sel de
15 lithium et/ou la 4-tert-butylpyridine.

Une couche composite selon l'invention présente de préférence une épaisseur inférieure ou égale à $1\ \mu m$, en particulier comprise entre 200 et 800 nm et plus particulièrement comprise entre 300 et 600 nm.

Comme évoqué précédemment, une couche composite selon l'invention
20 présente une répartition inhomogène des matériaux pérovskite et de type P (ou de type N).

Plus précisément, la couche composite présente un gradient du ratio massique matériau pérovskite/matériau P (ou N), décroissant dans le sens de l'interface entre ladite couche composite et la couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente, vers la face opposée de ladite couche composite. Par « gradient décroissant du
25 ratio massique matériau pérovskite/ matériau P (ou N) », on entend un ratio massique matériau pérovskite/matériau P (ou N) décroissant dans le sens indiqué par le gradient, autrement dit décroissant selon l'invention depuis l'interface entre ladite couche composite et la couche conductrice semi-conductrice sous-jacente jusqu'à la face
30 opposée de ladite couche composite.

Autrement dit, le ratio massique matériau pérovskite/matériau P (ou N) est plus élevé au voisinage de l'interface entre ladite couche composite et la couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente qu'au voisinage de la face opposée.

En particulier, la distribution des matériaux pérovskite et de type P (ou de type N) est telle qu'au voisinage de l'interface entre ladite couche composite et la couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente, la couche composite selon l'invention est formée majoritairement, voire exclusivement, du matériau pérovskite ; tandis qu'au voisinage de la face de ladite couche composite, opposée à l'interface entre la couche composite et la couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente, autrement dit, au voisinage de l'interface entre la couche composite et l'électrode supérieure, la couche composite selon l'invention est formée majoritairement du matériau de type P dans le cas d'une structure NIP ou de type N dans le cas d'une structure PIN, autrement dit est localement de type P ou de type N.

Une couche composite selon l'invention comprend plus particulièrement une zone dans laquelle le matériau pérovskite et le matériau de type P (ou de type N) forment une structure interpénétrée. En particulier, la couche composite selon l'invention comprend une zone dans laquelle lesdits matériaux pérovskite et de type P (ou de type N) sont mélangés à l'échelle submicronique.

Plus particulièrement, cette zone interpénétrée s'étend sur une épaisseur d'au moins 10 nm, en particulier sur une épaisseur comprise entre 10 et 150 nm, de la couche composite selon l'invention.

En particulier, au niveau de cette zone interpénétrée, le ou lesdits matériaux de type P (ou de type N) sont incorporés dans une matrice pérovskite cristallisée. Autrement dit, le matériau de type P (ou de type N) est recouvert de pérovskite. Cette structure peut être identifiée par analyse de ladite couche composite par microscopie électronique à balayage (MEB), associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX).

Les domaines de pérovskite cristallisée peuvent présenter une taille moyenne supérieure à 100 nm, en particulier supérieure à 200 nm et de manière préférentielle, supérieure à 300 nm. Par taille, on entend la dimension la plus importante

des domaines de pérovskite, par exemple le diamètre pour des grains de forme globalement sphérique.

La taille moyenne des domaines de pérovskite cristallisée peut être mesurée par microscopie électronique à balayage.

5 Ainsi, une couche composite selon l'invention peut plus particulièrement présenter, dans le sens de l'interface entre ladite couche composite et la couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente vers la face de ladite couche composite, opposée à l'interface entre la couche composite et la couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente, autrement dit, vers l'interface entre la couche composite
10 et l'électrode supérieure (E_2^B) :

- une première zone formée majoritairement du matériau de type pérovskite, voire exclusivement constituée du matériau de type pérovskite ;

- une zone comprenant un mélange des matériaux pérovskite et de type P dans le cas d'une sous-cellule B en structure NIP ou de type N dans le cas d'une sous-cellule B en structure PIN ; et
15

- une zone formée majoritairement, voire exclusivement constituée, du matériau de type P dans le cas d'une sous-cellule B en structure NIP ou de type N dans le cas d'une sous-cellule B en structure PIN.

Comme évoqué précédemment, la sous-cellule B d'un dispositif
20 photovoltaïque selon l'invention présente avantageusement une structure dite « planaire ». En particulier, une couche composite selon l'invention est une couche compacte, non poreuse. Elle diffère ainsi de structures dites mésoporeuses, dans lesquelles un matériau est incorporé dans les pores d'un autre matériau.

La couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, sous-jacente à la
25 couche composite selon l'invention, de type N (« ETL ») dans une structure NIP, ou de type P (« HTL ») dans une structure PIN, peut être formée d'un ou plusieurs matériaux de type N, respectivement de type P, tels que décrits précédemment pour la composition de la couche composite.

Elle peut présenter typiquement une épaisseur totale comprise entre
30 100 nm et 2 μ m, en particulier entre 400 et 800 nm.

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;
- 5 - une couche conductrice ou semi-conductrice de type N (notée « ETL »),
- une couche composite pérovskite/matériau P (notée « PK :P »), telle que définie précédemment ; et
- une électrode supérieure transparente, E2^B, en particulier formée d'une couche en oxyde conducteur transparent (TCO) métallisée.

10 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 de type P, et
- une couche composite pérovskite/matériau N, telle que définie
- 15 précédemment ; et
- une électrode supérieure transparente E2^B, en particulier formée 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

20 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 d'indium hydrogéné).

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

25 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 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

30 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, en particulier en termes d'épaisseur et métallisation, mentionnées pour l'électrode E2^B.

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

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

- formation de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N (« ETL ») ou de type P (« HTL ») ;

10 - formation, en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, de ladite couche composite *via* au moins les étapes suivantes :

(i) formation, en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, d'un film humide à partir d'une solution de précurseurs du matériau pérovskite dans un ou plusieurs solvants ;

15 (ii) ajout audit film humide de l'étape (i) d'au moins un matériau de type P dans le cas de la formation d'un empilement NIP, et de type N dans le cas d'un empilement PIN ; et

(iii) soumission de l'ensemble à un traitement thermique propice à l'élimination des solvants et à la cristallisation du matériau pérovskite ;

20 - dépôt d'une couche électroniquement conductrice sur la couche composite, en particulier en TCO, et métallisation, de manière à former une électrode transparente E2^B, dite électrode supérieure.

25 La couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N (« ETL ») ou de type P (« HTL ») peut être formée par voie humide, c'est-à-dire par une technique mettant en œuvre le dépôt de solutions ou dispersions liquides. En particulier, elle peut être formée par dépôt à la tournette ou enduction centrifuge (plus connue sous l'appellation « spin-coating » en terminologie anglo-saxonne).

D'autres techniques de dépôt peuvent être envisagées. Selon une variante de réalisation, elle peut être réalisée par une technique de dépôt de couches atomiques (« Atomic Layer Deposition » ou « ALD »).

Elle peut être ensuite recuite à une température comprise entre 50 et 200 °C, en particulier entre 80 et 180 °C.

De préférence, une couche composite selon l'invention est formée par voie humide.

5 Selon un mode de réalisation particulier, la formation de ladite couche composite selon l'invention peut ainsi être plus particulièrement opérée *via* au moins les étapes suivantes :

(i) dépôt, en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type N (ETL) ou de type P (HTL), d'une solution de précurseurs du matériau pérovskite
10 dans un ou plusieurs solvants ;

(ii) (ii) dépôt, en surface du film humide formé en étape (i), d'une formulation d'au moins un matériau de type P dans le cas d'un empilement NIP, ou de type N dans le cas d'un empilement PIN, dans un ou plusieurs solvants, dits « anti-solvants, dans lesquels les précurseurs du matériau pérovskite ne sont pas solubles ; et

15 (iii) soumission de l'ensemble à un traitement thermique propice à l'élimination des solvants et à la cristallisation du matériau pérovskite.

On désigne, de manière courante, sous l'appellation « encre », une solution, dispersion ou suspension de matériau(x) mise en œuvre pour l'élaboration de couches pour un empilement multicouche utile pour former un dispositif photovoltaïque.

20 Les encres comprennent généralement un solvant, un ou plusieurs matériaux constituant la couche, et éventuellement un ou plusieurs additifs, par exemple un plastifiant et/ou un liant et/ou un dispersant.

La solution de précurseurs du matériau pérovskite, désignée plus simplement dans la suite du texte sous l'appellation « encre pérovskite », peut
25 comprendre typiquement les précurseurs du matériau pérovskite dans un ou plusieurs solvants. L'homme du métier est à même de choisir la nature et les proportions en précurseurs de pérovskite à mettre en œuvre pour obtenir le matériau pérovskite souhaité.

Le ou lesdits solvants sont choisis au regard de la nature du ou des
30 précurseurs de pérovskite, de manière à permettre leur solubilisation. Les solvants sont

classiquement choisis parmi des solvants organiques polaires, en particulier choisis parmi le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), la gamma-butyrolactone (GBL), et leurs mélanges.

De préférence, le ou lesdits solvants de l'encre pérovskite sont choisis
5 parmi le DMF, le DMSO et leurs mélanges.

La formulation à base de matériau de type P (ou de type N), désignée dans la suite du texte sous l'appellation « encre de type P » (respectivement « encre de type N ») comprend typiquement le ou lesdits matériaux de type P (respectivement de type N) dans un ou plusieurs « anti-solvants ».

10 Le ou lesdits solvants, dits « anti-solvants » sont des solvants dits « orthogonaux » vis-à-vis des précurseurs du matériau pérovskite. Par solvant « orthogonal » vis-à-vis des précurseurs du matériau pérovskite, on entend un solvant non susceptible de dissoudre lesdits précurseurs du matériau pérovskite. Il est entendu que la nature du ou desdits anti-solvants est choisie au regard de la nature des
15 précurseurs de matériau pérovskite.

Comme évoqué précédemment, les anti-solvants sont classiquement utilisés lors de la réalisation d'une couche cristallisée de pérovskite, pour opérer la phase dite de « quenching », subséquente au dépôt de la solution de précurseurs de pérovskite. De tels anti-solvants sont par exemple décrits dans la publication Paek *et al.* [3].

20 Les anti-solvants sont typiquement choisis parmi le diéthyléther ; le dichlorométhane ; des composés aromatiques à un, deux ou trois cycles, substitués, en particulier substitués par un ou plusieurs groupements alkyles, notamment méthyle, et/ou halogène, en particulier chlore, tels que le toluène, le chlorobenzène, le xylène, le méthylnaphtalène ; et leurs mélanges.

25 De préférence, l'anti-solvant est le toluène.

La concentration en matériau(x) de type P (ou de type N) dans l'encre de type P (ou de type N) mise en œuvre peut être comprise entre 2 g/L et 30 g/L, de préférence entre 4 g/L et 20 g/L.

Les concentrations en précurseurs de pérovskite et en matériau(x) de type P ou de type N dans les encres déposées sont ajustées au regard notamment de l'épaisseur finale de la couche composite souhaitée.

Le dépôt des encres au cours du procédé de préparation d'une couche composite selon l'invention peut être réalisé au moyen d'une technique de dépôt par voie solvant choisie parmi le dépôt à la tournette ou enduction centrifuge (plus connue sous l'appellation « spin-coating » en terminologie anglo-saxonne), le dépôt au racloir, le couchage à lame (« blade-coating » en terminologie anglo-saxonne), le dépôt par spray ultrasonique, l'enduction par filière à fente (« slot-die » en terminologie anglo-saxonne), l'enduction par trempage (« dip-coating » en terminologie anglo-saxonne), l'impression jet d'encre, l'héliogravure, la flexographie et la sérigraphie.

Selon une variante de réalisation, l'encre pérovskite et/ou l'encre de type P (ou de type N) est(sont) déposée(s) par spin-coating.

De préférence, l'encre pérovskite et l'encre de type P (ou de type N) sont déposées par une même technique de dépôt, avantageusement par spin-coating.

Il appartient aux compétences de l'homme du métier d'ajuster les conditions du dépôt de ladite encre de type P (ou de type N), sur le film humide de solution de précurseurs de pérovskite, pour obtenir, après recuit thermique, ladite couche composite souhaitée, telle que décrite précédemment.

Par « film humide », on entend signifier que le film sur lequel est déposée l'encre de type P (ou de type N) comprend un ou plusieurs solvants. Autrement dit, le dépôt de l'encre de type P (ou de type N) est opéré avant l'élimination totale du ou desdits solvants du film d'encre pérovskite préalablement déposé.

Selon un mode de réalisation particulier, les étapes (i) et (ii) du procédé de l'invention peuvent être opérées consécutivement par dépôt à la tournette (spin-coating), l'étape (ii) étant réalisée sans stopper la rotation du plateau tournant du dispositif de spin-coating.

Plus particulièrement, selon cette variante de réalisation, la structure présentant en surface une couche conductrice ou semi-conductrice de type N (ou de type P) est fixée sur le porte échantillon du dispositif de spin-coating. La solution de

précurseurs de pérovskite est ensuite déposée en surface de ladite couche de type N (ou de type P), puis le substrat est mis en rotation rapide par la tournette, pour former un film mince et régulier de l'encre pérovskite. La formulation de matériau(x) de type P (ou de type N) dans un ou plusieurs anti-solvant(s) est alors égouttée en surface du film

5 humide de l'encre pérovskite, sans stopper la rotation.

Le dépôt par spin-coating en étape (i) et (ii) peut être opéré par exemple avec une vitesse de rotation comprise entre 500 et 8000 rpm. L'encre de type P (ou de type N) peut être par exemple déposée à la surface du film humide de solution de précurseurs de pérovskite entre 5 à 35 secondes, en particulier entre 5 et 20 secondes

10 avant la fin du programme de dépôt de la solution de précurseurs de pérovskite.

Il appartient à l'homme du métier d'ajuster les paramètres du dépôt, notamment en termes de durée écoulée entre le dépôt de la solution de précurseurs de pérovskite par spin-coating et le dépôt de l'encre de type P ou de type N, pour accéder, après recuit, à une couche composite selon l'invention. En particulier, l'encre de type P ou

15 de type N est déposée après formation, à la surface de la couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, d'un film humide de solution de précurseurs de pérovskite (encre pérovskite), d'épaisseur homogène, et avant évaporation du ou des solvants de l'encre pérovskite déposée.

L'élimination des solvants peut être réalisée de manière

20 conventionnelle, par exemple par séchage thermique.

L'ensemble est ensuite chauffé pour cristalliser le matériau pérovskite. Il appartient à l'homme du métier d'ajuster les conditions de recuit thermique pour obtenir le matériau pérovskite souhaité. Le recuit thermique peut être notamment opéré à une température comprise entre 60 et 150 °C, en particulier entre 80 et 120 °C. La durée du

25 recuit peut être comprise entre 5 et 120 minutes, en particulier entre 15 et 90 minutes et plus particulièrement entre 30 et 60 minutes.

La couche électriquement conductrice destinée à former l'électrode supérieure E2^B peut être déposée par dépôt physique par phase vapeur (« PVD » pour « 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 composite sous-jacente.

Dispositif photovoltaïque tandem :

5 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 décrite précédemment, comprenant notamment une couche composite associant au
10 moins un matériau pérovskite et au moins un matériau de type N ou de type P.

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,
15 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 composite est formée en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure de type N ou de type P, *via* au moins
20 les étapes (i) à (iii) décrites précédemment.

De manière avantageuse, la couche composite de la sous-cellule B est en regard du rayonnement électromagnétique et donc des photons incidents.

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
25 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
30 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 :

5 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
10 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.

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

Ainsi, dans une 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
20 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.

La couche de recombinaison sert à contacter électriquement la couche
25 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.
30 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 recombinaisons.

A titre d'exemple, 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 :

- . 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, 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) ») ;

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

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

. une couche conductrice ou semi-conductrice de type N « ETL » (ou de type P « HTL »), et

10 . une couche composite pérovskite/matériau P « PK :P » (ou matériau N « PK :N ») selon l'invention, telle que définie précédemment ;

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

15 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 :P/E2^B.

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

20 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 :

25 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) ») ;

30 . 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 ;

5 . 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 ») électroniquement conductrice ou semi-conductrice, dite couche de recombinaison ;

10 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 ;

15 - formation en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, d'une couche composite pérovskite/matériau P « PK :P » (ou matériau N « PK :N ») selon l'invention, suivant les étapes (i) à (iii) décrites précédemment ;

- formation, sur ladite couche composite, d'une deuxième 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 hétérojonction de silicium peut être plus particulièrement préparée suivant les étapes décrites précédemment.

25 La couche de recombinaison, notamment en oxyde d'indium-étain (ITO) peut être formée par dépôt par PVD (pulvérisation cathodique).

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.

30 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 30 minutes.

La sous-cellule B à base de pérovskite peut être formée suivant les
5 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
10 de l'électrode supérieure.

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'un métal (or ou argent). Elle peut encore être opérée par sérigraphie ou encore par jet d'encre. Il s'agit
15 généralement de former une grille.

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
25 sous l'appellation « dispositif tandem TOPCon/PK ».

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

Un dispositif photovoltaïque tandem TOPCon/PK 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 :

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

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

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

- 15 . une couche conductrice ou semi-conductrice de type N « ETL » (ou de type P « HTL »), et
- . une couche composite pérovskite/matériau P « PK :P » (ou matériau N « PK :N ») selon l'invention, telle que définie précédemment ;
- . une deuxième électrode, dite électrode supérieure E2^B, en particulier
- 20 métallisée.

Selon un exemple de réalisation, comme illustré en figure 5, un 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 :P/E2^B, les métallisations n'étant pas représentées.

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

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 dopé à l'indium (IZO) et leurs mélanges, ou encore être formée d'un ensemble multicouche, par exemple AZO/Ag/AZO.

5 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 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
10 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 :

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

15 . 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 SiO₂ ;

20 . 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⁺) ;

25 . 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 de type N « ETL » (ou de type P « HTL »), et

. une couche composite pérovskite/matériau P « PK :P » (ou matériau N « PK :N ») selon l'invention, telle que définie précédemment ;

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

Selon un exemple de réalisation, comme illustré en figure 6, un dispositif photovoltaïque tandem TOPCon/PK 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 :P/E2^B, les
10 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
15 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.

20 L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un dispositif photovoltaïque tandem TOPCon/pérovskite à deux terminaux, en particulier tel 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, comprenant :

25 . une couche de métallisation ;
. 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 ;

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

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 :

5 . une couche, dite couche de passivation, 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⁺) ;

10 . 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⁺⁺).

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 ;

15 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 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 ;

20 - formation en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, d'une couche composite pérovskite/matériau P « PK:P » (ou matériau N « PK:N ») selon l'invention, suivant les étapes (i) à (iii) décrites précédemment ;

25 - formation, sur ladite couche composite, d'une 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 structure TOPCon peut être préparée suivant les étapes décrites précédemment.

La couche de métallisation (destinée à former la FAR du dispositif tandem) peut être formée par dépôt par sérigraphie d'une pâte d'aluminium, en surface
5 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
10 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.

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

15 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.

Bien entendu, les dispositifs photovoltaïques tandem selon l'invention peuvent comporter en outre des moyens de connexion électrique, qui permettent de
20 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 MgF_2 . Le revêtement anti-reflet peut par exemple présenter une épaisseur comprise entre 50 et 200 nm, en particulier entre 90 et 110 nm, par exemple d'environ 100 nm.

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

Exemple :

Test d'efficacité d'une couche composite pérovskite/matériau P :

L'efficacité d'une couche composite pérovskite/matériau P est testée sur une cellule photovoltaïque simple jonction.

Formulation d'une couche composite pérovskite + matériau P :

5 Le matériau de type P est le poly[bis(4-phényl)(2,4,6-triméthylphényl)amine].

A partir d'une poudre commerciale de PTAA (Mw d'environ 14500 g/mol), est préparée une formulation de PTAA à une concentration de 12 g/L dans du toluène anhydre.

10 Cette formulation de PTAA est complétée par l'ajout, pour 1,5 mL de la solution de PTAA dans le toluène, de 15,75 μ L d'une solution de Li-TFSI à 170 g/L dans l'acétonitrile et de 8,4 μ L de 4-tert-butylpyridine (t-BP).

Un substrat de verre d'épaisseur de 1,1 mm, recouvert d'une couche d'ITO formant l'électrode inférieure, est recouvert d'une couche N d'oxyde d'étain (SnO_2).

15 La couche N est formée par enduction centrifuge (« spin-coating »).

Une encre pérovskite, formée des précurseurs PbI_2 , PbBr_2 , CsI et FAI dans un mélange de DMF et de DMSO, est déposée à la surface de la couche de SnO_2 par spin-coating. Sans stopper la rotation de la structure, la solution de PTAA, préparée ci-dessus (250-350 μ L) est déposée à la surface de la structure.

20 La solution de PTAA sert ainsi de formulation de « quenching » de la pérovskite. Le film ainsi « quenché » est ensuite recuit pendant une heure à 100 °C pour former la couche composite pérovskite $\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3/\text{PTAA}$.

La couche composite pérovskite + PTAA présente une épaisseur d'environ 400 nm.

25 L'analyse de la couche composite par analyse ToF-SIMS permet d'identifier une concentration croissante du matériau pérovskite et une concentration décroissante du matériau de type P, depuis la surface libre de la couche composite formée jusqu'à l'interface entre la couche composite et la couche N sous-jacente. En particulier, trois zones peuvent être distinguées, depuis l'interface entre la couche
30 composite formée et la couche N sous-jacente jusqu'à la surface libre de la couche

composite : une première zone formée majoritairement du matériau pérovskite, une zone comprenant un mélange du matériau pérovskite et du matériau de type P et une zone formée majoritairement du matériau de type P.

5 *Evaluation des performances du dispositif :*

Une électrode supérieure (couche d'or, d'épaisseur 100 nm) est ensuite évaporée à la surface de la couche composite pérovskite+PTAA.

L'ensemble du dispositif est réalisé en boîte à gants sous atmosphère interne. La surface active du dispositif de type NIP ainsi formé, de structure
10 Verre/ITO/couche N/composite pérovskite+PTAA/Au, est de 0,33 cm².

Les performances photovoltaïques du dispositif ont été mesurées à 25 °C dans des conditions standards d'éclairement (1000 W.m⁻², AM 1,5 G).

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

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1 suivant.

[Tableau 1]

Dispositif	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Conforme à l'invention (avec une couche composite pérovskite+PTAA)	1048	19,7	69,7	14,4

20 Cet essai montre l'efficacité de la mise en œuvre d'une couche composite pérovskite/matériau P en substitution à une structure bicouche pérovskite-matériau P.

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

Une cellule tandem HET/pérovskite telle que représentée en figure 4 et
25 dont la sous-cellule à base de pérovskite intègre une couche composite 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 ;
- 5 - Nettoyage post CMP : trempage successif en bains ultra son d'eau et d'IPA à 80°C. traitement UV-ozone : 30 minutes ;
- Dépôt par PEVCVD des couches de silicium amorphe non dopé (i) et dopés de type (n) et (p) (excès d'électrons et de trous respectivement) ;
- Epaisseur des couches (i) : entre 5 et 15 nm ; de la couche (n) : entre 1 et
- 10 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 ;
 - 15 . 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 par
- 20 sérigraphie 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 d'une solution
 - 25 de SnO₂ dans de l'eau. La couche est ensuite recuite 1 minute à 80 °C sur plaque chauffante. La couche N formée (ETL) peut être de 40 nm.
 - . Dépôt de la couche composite pérovskite/PTAA comme décrit dans l'essai précédent réalisé en simple jonction. La pérovskite peut être un composé 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
 - 30 formamidinium ;

- 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).

Analyse ToF-SIMS :

D'une part, un empilement conventionnel comprenant des couches de PTAA et de pérovskite et, d'autre part, une couche composite PTAA/pérovskite selon l'invention sont préparés puis analysés par spectrométrie de masse d'ions secondaires à
10 temps de vol (ToF-SIMS) en profondeur.

Les profils en profondeur sont obtenus en alternant des séquences d'analyse et d'abrasion.

L'analyse des ions secondaires émis $C_6H_6^+$ et Pb^+ est représentative, respectivement, de la présence du PTAA et de la pérovskite.

- 15 Les courbes d'analyse ToF-SIMS pour les ions $C_6H_6^+$ et Pb^+ des couches PTAA et pérovskite de l'empilement conventionnel sont représentées schématiquement en figure 7. L'analyse ToF-SIMS permet d'identifier clairement une couche supérieure de PTAA (ions $C_6H_6^+$ détectés), suivie d'une couche de pérovskite (ions Pb^+ détectés).

- 20 Les courbes d'analyse ToF-SIMS pour les ions $C_6H_6^+$ et Pb^+ de la couche composite pérovskite/PTAA de l'empilement selon l'invention sont représentées schématiquement en figure 8.

- 25 L'analyse ToF-SIMS permet d'identifier une concentration croissante du matériau pérovskite (ions Pb^+ détectés) et une concentration décroissante du matériau de type P (ions $C_6H_6^+$), depuis la surface libre de la couche composite formée jusqu'à l'interface entre la couche composite et la couche N sous-jacente. En particulier, trois zones peuvent être distinguées, depuis l'interface entre la couche composite formée et la couche N sous-jacente jusqu'à la surface libre de la couche composite : une première zone formée majoritairement du matériau pérovskite, une zone comprenant un mélange du matériau pérovskite et du matériau de type P et une zone formée majoritairement du
30 matériau de type P.

LISTE DES DOCUMENTS CITES :

- 5 [1] Rong *et al.*, Science 361, 1214 (2018) ;
[2] Xiao *et al.*, Angew. Chem. 2014, 126, 1-7 ;
[3] Paek *et al.*, Chem. Mater. 2017, 29, 3490-3498 ;
[4] Allen *et al.*, Nature Energy, 4(11), 914–928.

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, dite couche inférieure, de type N dans le cas d'une structure NIP, ou de type P dans le cas d'une structure PIN, et
 - une couche composite, superposée à ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, comprenant au moins un matériau pérovskite et au moins un
- 15 matériau de type P dans le cas d'une structure NIP ou de type N dans le cas d'une structure PIN, et présentant un gradient du ratio massique matériau pérovskite/matériau P dans le cas d'une structure NIP ou matériau pérovskite/matériau N dans le cas d'une structure PIN, décroissant dans le sens de l'interface entre ladite couche composite et ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure vers la face opposée de ladite
- 20 couche composite,
- la sous-cellule B à base de pérovskite présentant une structure planaire.

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

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 :
- 30 - une première électrode E1^A ;

- 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 ;
 - 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
5. - 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 dudit 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
6. - 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
7. 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 ;

- 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 composite comprenant au moins un matériau pérovskite et au moins un matériau de type P dans le cas d'une structure NIP ou de type N dans le cas d'une structure PIN, et présentant un gradient du ratio massique matériau pérovskite/matériau P dans le cas d'une structure NIP ou matériau pérovskite/matériau N dans le cas d'une structure PIN, décroissant dans le sens de l'interface entre ladite couche composite et ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure vers la face opposée de ladite couche composite ; et
- 10 - une deuxième électrode, dite électrode supérieure, E2^B, en particulier formée d'une couche en oxyde conducteur transparent, métallisée.

8. Dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit matériau pérovskite et ledit matériau de type P ou de type N forment au sein de la couche composite de ladite sous-cellule B à base de pérovskite, sur une épaisseur d'au moins 10 nm, en particulier sur une épaisseur comprise entre 10 nm et 150 nm, une structure interpénétrée, ladite structure interpénétrée étant plus particulièrement composée du ou desdits matériaux de type P ou de type N incorporé(s) dans une matrice pérovskite cristallisée.

20

9. Dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite couche composite de ladite sous-cellule B à base de pérovskite présente, dans le sens de l'interface entre ladite couche composite et ladite couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente vers la face de ladite couche composite, opposée à l'interface entre la couche composite et la couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente :

- une première zone formée majoritairement du matériau de type pérovskite, voire exclusivement constituée du matériau de type pérovskite ;
- une zone comprenant un mélange des matériaux pérovskite et de type P dans le cas d'une structure NIP ou de type N dans le cas d'une structure PIN ; et
- 30

- une zone formée majoritairement, voire exclusivement constituée, du matériau de type P dans le cas d'une structure NIP ou de type N dans le cas d'une structure PIN.

5 10. Dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'interface entre la couche composite et la couche conductrice ou semi-conductrice sous-jacente au niveau de la sous-cellule B forme une jonction planaire.

10 11. Dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite couche composite présente une épaisseur inférieure ou égale à 1 μm , en particulier comprise entre 200 et 800 nm et plus particulièrement comprise entre 300 et 600 nm.

15 12. Dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le matériau pérovskite de ladite couche composite est de formule ABX_3 , avec :

20 13. . 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 halogénures, et plus particulièrement choisis parmi le chlorure, le bromure, l'iodure et leurs mélanges

ledit matériau pérovskite étant en particulier 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.

30 14. Dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite sous-cellule B est :

- de structure NIP, dans laquelle le matériau de type P de ladite couche composite est choisi parmi des polymères conducteurs ou semi-conducteurs π -conjugués, éventuellement dopés ; en particulier ledit matériau de type P est choisi parmi un mélange de PEDOT et de PSS, et le poly[bis(4-phényl)(2,4,6-triméthylphényl)amine] (PTAA), éventuellement dopé avec un sel de lithium tel que le bis(trifluorométhane)sulfonate de lithium (LiTFSI) et/ou la 4-tert-butylpyridine ; ou

- de structure PIN, dans laquelle le matériau de type N de ladite couche composite est choisi parmi les oxydes métalliques de type N, en particulier choisis parmi l'oxyde de zinc, les oxydes de titane TiO_x avec x compris entre 1 et 2, l'oxyde d'étain, les oxydes de zinc dopés, par exemple l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium, l'oxyde de zinc dopé à l'indium, l'oxyde de zinc dopé au gallium, les oxydes de titane dopés, par exemple l'oxyde de titane dopé à l'azote, au phosphore, au fer, au tungstène ou au manganèse, les oxydes d'étain dopés par exemple au fluor, et leurs mélanges ; et plus particulièrement parmi l'oxyde d'étain, les oxydes de zinc dopés, en particulier l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium et leurs mélanges.

15. Dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications 3 et 5 à 11, ledit dispositif étant de type HET/pérovskite à structure 2T, comprenant, dans cet ordre de superposition, au moins :

- 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 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, 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 décrite selon l'une quelconque des revendications 5 à 11, comprenant dans cet ordre de superposition :

. ladite couche conductrice ou semi-conductrice de type N ou de type P,
10 et

. ladite couche composite pérovskite/matériau P ou matériau N ;

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

15 16. Procédé de fabrication d'un dispositif photovoltaïque tandem selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, 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 à base de pérovskite, dans laquelle ladite couche composite est formée en surface de ladite couche conductrice ou
20 semi-conductrice inférieure de type N ou de type P, *via* au moins les étapes suivantes :

(i) formation, en surface de ladite couche conductrice ou semi-conductrice inférieure, d'un film humide à partir d'une solution de précurseurs du matériau pérovskite dans un ou plusieurs solvants, le ou lesdits solvants étant notamment choisis parmi le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, la gamma-butyrolactone et leurs mélanges ;
25

(ii) ajout audit film humide de l'étape (i) d'au moins un matériau de type P dans le cas de la formation d'un empilement NIP, ou de type N dans le cas d'un empilement PIN ; et

(iii) soumission de l'ensemble à un traitement thermique propice à l'élimination des solvants et à la cristallisation du matériau pérovskite.

30

17. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'étape (ii) est réalisée par dépôt, en surface dudit film humide de l'étape (i), d'une formulation d'au moins ledit matériau de type P dans le cas de la formation d'un empilement NIP ou de type N dans le cas de la formation d'un empilement PIN, dans un ou plusieurs solvants, dits « anti-solvants », dans lesquels les précurseurs de pérovskite ne sont pas solubles, le ou lesdits anti-solvants étant plus particulièrement choisis parmi le diéthyléther ; le dichlorométhane ; des composés aromatiques à un, deux ou trois cycles, substitués, en particulier substitués par un ou plusieurs groupements alkyles, notamment méthyle, et/ou halogène, en particulier chlore, tels que le toluène, le chlorobenzène, le xylène, le méthylnaphtalène ; et leurs mélanges ; de préférence l'anti-solvant étant le toluène.

18. Procédé selon la revendication 13 ou 14, dans lequel les étapes (i) et (ii) sont réalisées consécutivement par dépôt à la tournette, de préférence l'étape (ii) étant réalisée sans stopper la rotation du plateau tournant du dispositif de dépôt à la tournette.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, dans lequel l'étape (iii) est opérée par recuit thermique à une température comprise entre 60 et 150 °C, en particulier entre 80 et 120 °C, notamment pendant une durée comprise entre 5 et 120 minutes, notamment entre 15 et 90 minutes et plus particulièrement entre 30 et 60 minutes.