

综述

迈向效率大于 30% 的钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池技术的研究进展*

张美荣[†] 祝曾伟 杨晓琴 于同旭 郁骁琦
卢荻 李顺峰 周大勇[‡] 杨辉

(材料科学姑苏实验室, 苏州 215123)

(2022 年 10 月 21 日收到; 2022 年 12 月 9 日收到修改稿)

双结叠层太阳能电池由两个具有不同带隙吸收体的电池组成, 通过差异化吸收更宽范围波长的太阳光, 降低光子热化损失, 已展现出打破单结太阳能电池 Shockley-Queisser 极限效率的巨大优势. 得益于钙钛矿电池带隙可调和制备成本低的优点以及晶硅电池产业化的优势, 钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池成为光伏领域的研究热点. 本文系统地梳理了钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池的最新研究进展, 重点从钙钛矿顶电池、中间互联层和晶硅底电池的结构出发, 总结出高效叠层器件在光学和电学方面的设计原则. 本文还详细地分析了限制钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池继续提效的关键因素及解决措施, 这对于钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池的产业化之路是非常重要的. 最后, 对下一代更高效率的低成本叠层太阳能电池进行了展望. 我们认为随着对光伏器件效率要求越来越高, 基于钙钛矿/晶硅叠层结构的三结电池将会成为下一代低成本高效电池的研究热点.

关键词: 叠层太阳能电池, 宽带隙钙钛矿, 晶硅, 互联层

PACS: 88.40.H-, 88.40.-j, 73.40.-c, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.72.20222019

1 引言

在“双碳”目标的大背景下, 高效光伏发电技术作为最有潜力代替传统石化资源的清洁能源技术之一, 被国家列为重点支持和优先发展的对象. 降低发电成本、提高转换效率一直是光伏发电技术的核心目标. 光伏电站的成本由组件成本和系统平衡 (BOS) 成本构成. 近年来, 主流光伏组件的制造成本已大幅降低, 从 2010 年的约 90% 降至 50% 上下. 而 BOS 成本与部署光伏的面积而非发电量成正比, 但是可以通过组件效率的提升来摊薄^[1]. 因此, 提高器件光电转换效率 (PCE) 是继续降低

光伏装机总成本的最稳妥手段^[2].

对于单结太阳能电池, 吸收的光子能量仅有一部分转化为电能, 其余部分转化为热能损失^[3]. 1994 年, Meier 等^[4]首次提出叠层太阳电池 (TSC) 概念. TSC 将不同带隙宽度的电池组合, 对太阳光谱进行分段利用. 如图 1(a) 所示, 宽带隙电池吸收短波段太阳光, 窄带隙电池吸收长波段太阳光, 降低了光子热化损失 (如图 1(b))^[5]. 如图 1(c) 所示, 单片双结 TSC 的理论极限 PCE 可以达到 46% 左右. 晶硅电池已具备成熟理论/工艺技术、具有 1.12 eV 合适的带隙宽度、高开路电压和光电转换效率^[6,7]. 有机/无机杂化钙钛矿太阳电池 (PSCs) 具有光吸收系数高、载流子扩散长度长、带隙可调等优点,

* 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金 (产业前瞻与关键核心技术攻关项目) (批准号: BE2022021) 和苏州市碳达峰碳中和科技支撑项目 (批准号: ST202219) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhangmeirong2022@gusulab.ac.cn

[‡] 通信作者. E-mail: zhoudayong2021@gusulab.ac.cn

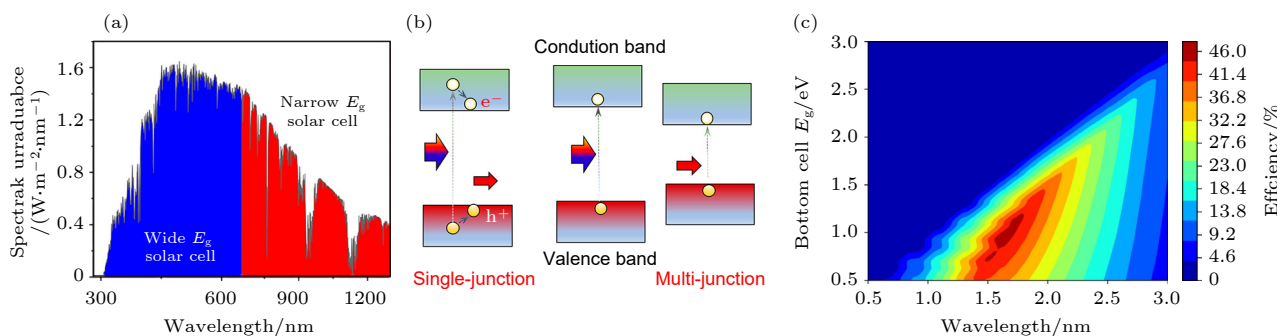

 图 1 (a) TSC 对太阳光谱吸收情况; (b) 单结和多结太阳能电池工作原理^[5]; (c) 双结 TSC 理论 PCE

Fig. 1. (a) Absorption spectrum for TSC; (b) working principle for a single junction and multi-junction solar cells^[5]; (c) theoretical PCEs for two junction TSC.

且材料和制造成本低. 钙钛矿/晶硅是理想的 TSC 组合. 考虑到四端 TSC 实际应用成本更高, 本综述仅涉及应用前景更好的两端 TSC.

TSC 的 PCE 除了受到光吸收材料禁带宽度 (E_g) 的影响, 还与电池结构中光学和电学调控密切相关^[8]. 通过对电池中各层结构开展优异的光学和电学管理, 钙钛矿/晶硅 TSC 的 PCE 由最初的 13.7%^[9] 已经提升至 32.5%^[10], 然而距离极限效率还有很大距离. 本文通过综述近年来典型的钙钛矿/晶硅 TSC 的研究进展, 重点分析了 TSC 的顶电池、底电池及中间互联层的设计原则及技术路线, 并总结了制约 TSC 效率的关键因素. 此外, 还对顶、底子电池及中间互联层的光电耦合机制、界面态、非辐射复合等精细调控技术做了部分总结. 最后, 对更高效率的低成本 TSC 的发展方向进行了展望.

2 钙钛矿顶电池

高效 TSC 关键在于高效宽带隙 PSCs 的制备、与底电池相匹配的 PSCs 电流调控以及高质量中间互联层技术. 表 1 为近年来高效钙钛矿/晶硅叠层电池性能统计. 本节对于钙钛矿顶电池主要从带隙调控, 能级匹配, 电流优化三个方面进行梳理和分析.

2.1 带隙调控

ABX_3 型金属卤化物钙钛矿的带隙受 B 位金属阳离子的 s 和 p 轨道与卤化物 X 阴离子的 p 轨道之间相互作用影响. 价带顶是金属 s 和卤化物 p 轨道的反键杂化轨道, 而导带底是金属 p 和卤化

物 p 轨道的杂化轨道^[11]. 卤化物 p 轨道的能级越高, 价带顶越高, 带隙越窄. 根据理论模拟结果, 单片钙钛矿/晶硅 TSC 的理想顶电池带隙是 1.72 eV 左右. 宽带隙钙钛矿吸收体是获得高开路电压 (V_{oc}) 和半透明顶电池的必要条件. 本文中宽带隙指的是大于 1.63 eV 的带隙宽度. 典型晶体结构 $MAPbI_3$ 的 E_g 为 1.55—1.63 eV^[12–15], 偏离了最佳顶电池带隙范围. 妥协的结构设计是通过减薄顶电池厚度来获得顶、底子电池电流匹配, 但是由于顶电池带隙不佳, 相应的 TSC 开路电压略低.

为了获得 1.63 eV 以上的宽带隙钙钛矿材料, 最常用的方式是通过 A 位阳离子和 X 位阴离子替换. A 位阳离子的外层电子轨道能级对带隙没有直接贡献, 但是不同尺寸的阳离子在八面体空间内的转动会导致晶格收缩、膨胀和八面体倾斜, 从而间接影响带隙宽度. 较小的 A 尺寸导致更小的 $B-X-B$ 角度, 从而扩大了带隙宽度^[11]. 在自旋轨道耦合作用下, Pb 基钙钛矿的带隙随着较小的 A 阳离子 (如 Cs, Rb) 含量的增加而增加, 而随着较大的 A 阳离子 (如 FA) 含量的增加而减小^[16]. X 位阴离子替换是最常用的调控带隙的手段. 例如用 p 轨道能级更低的 Br 部分替换 I. Todorov 等^[17] 通过 X 阴离子置换得到 $MAPb(I_{1-x}Br_x)_3$ 结构钙钛矿, 成功实现了从 1.58 到 2.29 eV 的连续带隙调节. Cl 原子具有更低的 p 轨道能级, 理论上碘氯混合钙钛矿可以实现更宽的带隙. 然而有研究表明, 通过 Cl 原子替换 I 只能改变钙钛矿晶体生长的动力学过程, 进而影响钙钛矿薄膜的形貌和结晶取向, 很难进一步拓宽钙钛矿的带隙^[18]. 可能的原因是 Cl 与 I 较大的离子半径差导致不超过 3% 的 Cl 能参与构建纯碘基钙钛矿晶格^[19,20].

表 1 高效率钙钛矿/晶硅叠层电池性能
Table 1. Performance of high efficiency perovskite/c-Si solar cells.

Device structure	Si cell	ICs	Perovskite	Bandgap		ETL	HTL	Area/ cm ²	PCE/ %	J _{sc} / (mA·cm ⁻²)	V _{oc} / V	FF/ %	Ref.
				/eV	/eV								
n-i-p	n-BSF	n ⁺⁺ /p ⁺⁺	a-Si:H	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	1.61	TiO ₂	Spiro-OMeTAD	1	13.7	11.5	1.58	75	[9]
n-i-p	n-PERC	ITO	Cs _{0.07} Rb _{0.03} FA _{0.765} MA _{0.135} Pb-(I _{0.85} Br _{0.15}) ₃	1.62	TiO ₂	TiO ₂	Spiro-OMeTAD	1	22.8	17.6	1.75	73.8	[26]
n-i-p	n-PERC	—	(FAPbI ₃) _{0.83} (MAPbBr ₃) _{0.17}	1.59	SnO ₂	SnO ₂	Spiro-OMeTAD	16	21.9	16.2	1.74	78	[27]
n-i-p	n-HJT	ITO	FA _{0.5} MA _{0.38} Cs _{0.12} PbI _{2.04} Br _{0.96}	1.69	SnO ₂	SnO ₂	Spiro-OMeTAD	0.06	22.2	16.5	1.655	81.1	[28]
n-i-p	n-HJT	n ⁺ /p ⁺ nc-Si:H	Cs _{0.19} FA _{0.81} Pb-(I _{0.78} Br _{0.22}) ₃	1.63	C ₆₀	C ₆₀	Spiro-OMeTAD	0.25	22.7	16.8	1.751	77.1	[48]
n-i-p	n-PERC	—	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	—	SnO ₂	SnO ₂	Spiro-OMeTAD	16	15.6	15.5	1.659	61	[49]
p-i-n	HJT	n ⁺ /p ⁺ nc-Si:H	Cs _x FA _{1-x} Pb(I Br) ₃	—	C ₆₀ /SnO ₂	C ₆₀ /SnO ₂	Spiro-TTB	1.42	25.52	19.5	1.788	73.1	[42]
p-i-n	n-HJT	ITO	Cs _{0.15} (FA _{0.83} MA _{0.17}) _{0.85} Pb(I _{0.7} Br _{0.3}) ₃	1.64	C ₆₀ /SnO ₂	C ₆₀ /SnO ₂	PTAA	0.49	25.4	17.8	1.8	19.4	[29]
p-i-n	p-BSF	ITO	(FAMAPbI ₃) _{0.8} (MAPbBr ₃) _{0.2}	1.64	PCBM	PCBM	PTAA	0.27	21.02	16.13	1.645	79.23	[36]
p-i-n	HJT	InOx	Cs _{0.05} MA _{0.15} FA _{0.8} PbI _{2.25} Br _{0.75}	1.68	C ₆₀ /SnO _x	C ₆₀ /SnO _x	NiO _x	0.832	26	19.8	1.7	77	[37]
p-i-n	n-HJT	ITO	Cs _{0.05} (FA _{0.83} MA _{0.17}) _{0.98} Pb(I _{1-x} Br _x) ₃	1.63	PC ₆₁ BM	PC ₆₁ BM	F4-TCNQ doped polyTPD and NPD	1.088	25.3	19.02	1.793	74.3	[40]
p-i-n	HJT	ITO	Cs _{0.25} FA _{0.75} Pb(I _{0.83} Br _{0.15}) ₃ +MAPbCl ₃	1.67	C ₆₀ /SnO	C ₆₀ /SnO	PolyTPD/NiO _x	1	27.13	19.12	1.886	75.3	[30]
p-i-n	n-HJT	ITO	Cs _{0.05} (FA _{0.77} MA _{0.23}) _{0.95} Pb(I _{0.77} Br _{0.23}) ₃	1.68	C ₆₀	C ₆₀	Me-4PACz(SAM)	1.064	29.15	19.26	1.9	79.52	[35]
p-i-n	n-HJT	ITO	Cs _{0.1} MA _{0.9} Pb(I _{0.9} Br _{0.1}) ₃	—	C ₆₀ /SnO ₂	C ₆₀ /SnO ₂	PTAA	0.049	26	19.2	1.82	74.4	[44]
p-i-n	n-HJT	n ⁺ /p ⁺ nc-Si:H	FA _{0.9} Cs _{0.1} PbI _{2.87} Br _{0.13}	1.63	C ₆₀ /SnO ₂	C ₆₀ /SnO ₂	Spiro-TTB	0.5091	27.48	19.78	1.88	76.85	[46]
p-i-n	n-TOPCon	ITO	Cs _{0.22} FA _{0.78} Pb(Cl _{0.03} Br _{0.15} I _{0.85}) ₃	—	C ₆₀ /SnO ₂	C ₆₀ /SnO ₂	NiO _x	1	27.63	19.68	1.794	78.27	[41]

与常规带隙的 PSCs 相比, 宽带隙 PSCs 面临更高的 V_{oc} 损失. 单结常规 PSCs 的非辐射复合 V_{oc} 损失非常低, 仅比其辐射极限 V_{oc} 低几十 mV [21].

$$\Delta V_{oc}^{nrad} = V_{oc}^{rad} - V_{oc}, \quad (1)$$

其中, ΔV_{oc}^{nrad} 表示由非辐射复合引起的 V_{oc} 损失, V_{oc}^{rad} 表示 Shockley-Queisser (S-Q) 极限情况下的 V_{oc} [22]. 图 2(a) 显示, 几乎所有带隙低于 1.55 eV 的 PSCs 的 V_{oc} 能够达到 S-Q 极限的 90%. 这主要得益于常规带隙钙钛矿晶体质量的提升. 随着带隙宽度增加, 相应器件的 ΔV_{oc}^{nrad} 逐渐增大 [23]. 文献 [24] 报道称, 宽带隙钙钛矿较高的非辐射复合 V_{oc} 损失本质上源于光致相分离和热不稳定引起的起次带隙缺陷或陷阱态.

为了提高宽带隙钙钛矿电池的内在和环境稳定性, 常在组分调节的同时添加 Cs, FA, Rb, Cd 等阳离子添加剂 [25–28]. Rajagopal 等 [25] 将 Cs 部分代替 MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ 中 MA, 在避免相偏析和不稳定问题的同时, 提高 MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ 的结晶质量和载流子寿命, 在 MA_{0.9}Cs_{0.1}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})₃ 中实现了 1.82 eV 的宽带隙, 为高质量的 TSC 顶电池提供了可能性. Wu 等 [26] 利用 Cs, Rb 和 FA 掺杂, 获得了带隙为 1.62 eV, 均匀且低孔密度的 Cs_{0.07}Rb_{0.03}FA_{0.765}MA_{0.135}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ 钙钛矿吸光层. 通过将该顶电池与同质结 c-Si 底电池相结合, 在 1 cm² 的有效面积上获得了 22.5% 的稳态 PCE (V_{oc} 为 1.75 V). Zheng 等 [27] 将 MAPbI₃ 替换为具有更宽的带隙和更高的质量 (FAPbI₃)_{0.83}(MAPbBr₃)_{0.17} 之后, 顶部和底部器件的短路电流密度 (J_{sc}) 得到较好的匹配, 底电池 J_{sc} 较顶电池仅低

0.8 mA·cm⁻² (图 3(b)). 基于 16 cm² 的有效面积, 器件的稳态 PCE 从 17.6% 提高到 21.8% (图 3(a)), 其中 V_{oc} 为 1.74 V, J_{sc} 为 16.2 mA·cm⁻², FF 为 78%. Qiu 等 [28] 通过优化 FA_{0.5}MA_{0.35}Cs_{0.12}PbI_{2.04}Br_{0.96} 钙钛矿膜层的 I/Br 比例, 将带隙调至 1.69 eV (接近 TSCs 中最佳带隙), 厚度调整为 410 nm, 通过优化电子传输层 (ETL), p-i-n 结构的顶电池 (图 4(a)) 的 PCE 由 13.09% 提升至 19.84%. 顶部和底部电池分别获得了 13.1 和 13.8 mA·cm⁻² 积分电流 (图 4(b)). 与异质结 (HJT) 底部电池串联之后, 获得了 22.22% 的 PCE, 其中 V_{oc} 为 1.65 V, J_{sc} 为 16.5 mA·cm⁻², FF 为 81.1%. 稳态 PCE 超过 20.6%, 同时在 500 h 内表现出相当高的长期稳定性.

通过添加剂工程 [29,30] 提高宽带隙钙钛矿结晶质量、钝化晶界缺陷也是降低宽带隙钙钛矿电池 V_{oc} 损失的有效方法. Huang [29] 等通过在钙钛矿前驱体中添加 MAcl 和 MAH₂PO₂ 来改善钙钛矿电学质量. 经分析发现, MAcl 能够促进晶粒优先生长成大晶粒尺寸, 从而降低了晶界密度. 而 MAH₂PO₂ 降低了晶界处的陷阱密度, 从而减少了非辐射复合. MAcl 和 MAH₂PO₂ 复合添加剂的协同作用进一步促进了晶粒长大, 延长了载流子寿命. 进一步调整钙钛矿带隙至 1.64 eV, 串联双绒面的 HJT 底电池, 获得了 25.4% 的 PCE. Xu 等 [30] 将通过低能级卤素掺杂制备出具有高载流子寿命和迁移率的钙钛矿, 实现了 20.42% 的 PCE (V_{oc} = 1.217 V, J_{sc} = 20.18 mA·cm⁻², FF = 83.16%). 重要的是, 在 100 倍日光强度下, 相分离得到明显抑制. 在 60 °C, 最大功率点 (MPP) 点追踪 1000 h 后顶部电池 PCE

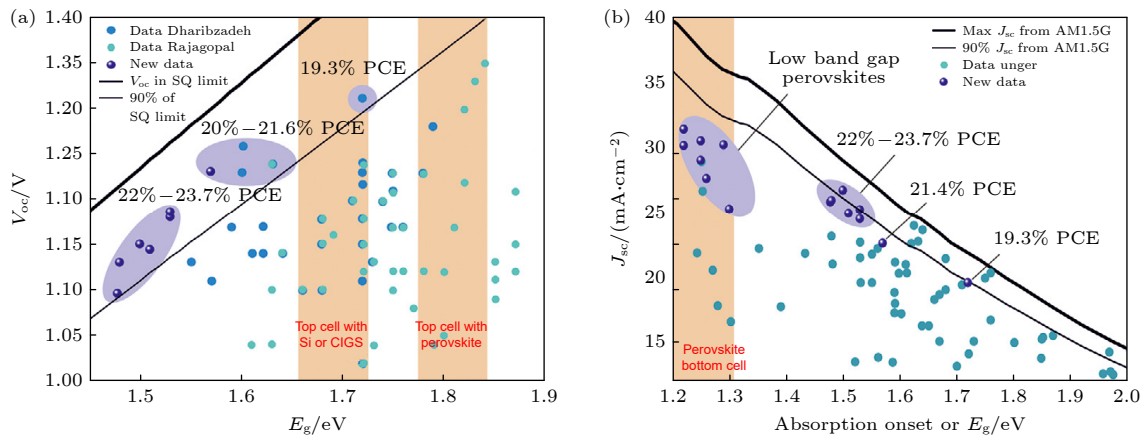


图 2 (a) V_{oc} 和 (b) J_{sc} 随 ABX_3 带隙变化分布 [23]

Fig. 2. (a) V_{oc} and (b) J_{sc} as function of band gap or onset of absorption [23].

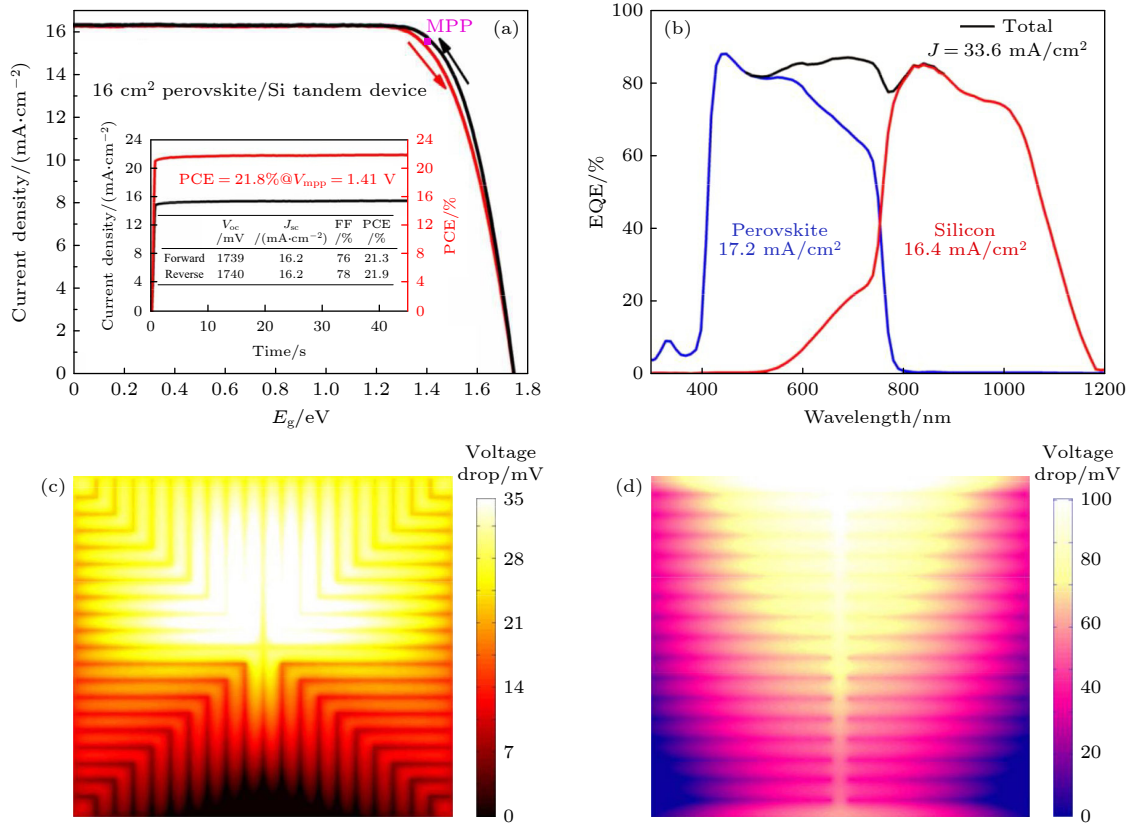


图 3 (a) 最优 TSC 的 J - V 曲线和稳态 PCE (插图), 有效面积为 16 cm^2 ; (b) 最优 TSC 的 EQE 曲线; 基于 (c) 新型和 (d) 传统金属栅线模拟电池的 V_{oc} 降低^[27]

Fig. 3. (a) J - V curve and in the inset steady-state PCE of TSC on 16 cm^2 ; (b) EQE for the corresponding device; simulated voltage drops across the cell with (c) new and (d) old metal grid design^[27].

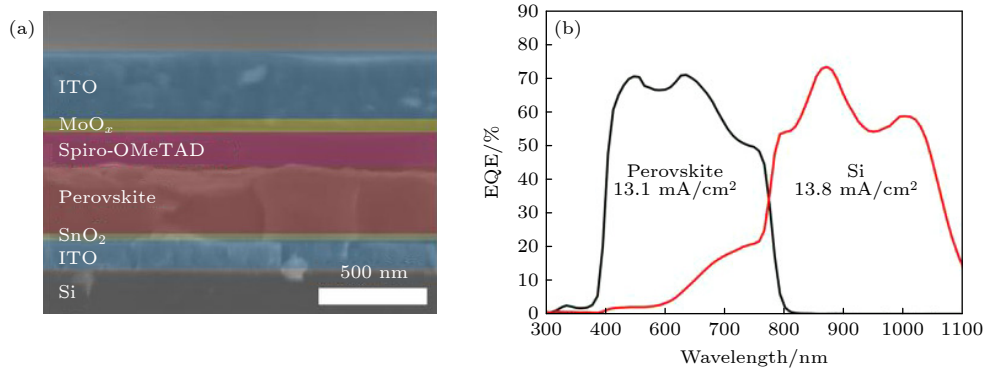


图 4 (a) 半透明 PSCs 结构示意图; (b) TSC 的 EQE 曲线^[28]

Fig. 4. (a) Cross sectional SEM image of the perovskite/Si two-terminal tandem device; (b) external quantum efficiency of tandem device^[28].

衰减小于 4%。基于图 5(a) 的 TSC 结构, 在 1 cm^2 的有效面积上获得了 27.13% 的 PCE(图 5(b))($V_{oc} = 1.886 \text{ V}$, $J_{sc} = 19.12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF = 75.3%)。图 5(c) 显示子电池电流匹配还有提升空间。而且子电池间的界面反射导致底部硅电池在 $800\text{--}900 \text{ nm}$ 处的量子效率偏低。若保留底电池互联界面的陷光结

构, 预计 J_{sc} 将增强至 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上。

2.2 能级匹配

随着钙钛矿技术发展, 各种优异的钙钛矿吸收体和电荷传输材料爆发式地出现。为了充分利用这些材料的光电性能, 需要充分考虑材料间电学

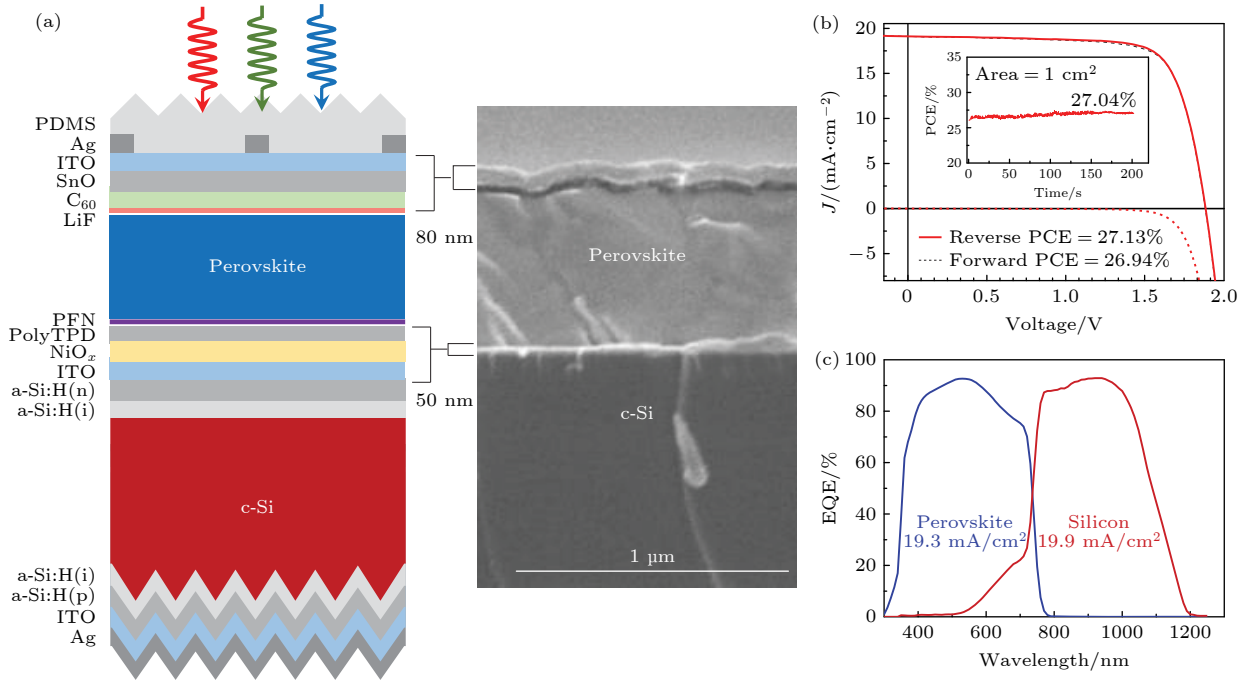


图5 (a) 有效面积为 1 cm^2 的钙钛矿/硅 TSC 结构示意图和横截面 SEM 图; 最优电池的 (b) 光照/暗态 J - V 曲线和 MPP 点跟踪 PCE(插图); (c) EQE 曲线^[30]

Fig. 5. (a) Schematic of tandem structure (not to scale) and cross-sectional SEM image; (b) light/dark J - V curves and MPP tracking (inset) and (c) EQE spectra of the champion tandem^[30].

(能带匹配和界面缺陷) 问题. PSCs 各个功能层之间单向高效率快速抽取载流子是获得高 PCE 的必要条件. 合适的能级排列还能有效降低界面处的载流子复合, 提升 PSCs 的 V_{oc} . 因此, 对 PSCs 各个功能层界面处的能级排列进行精确设计与调控对提升电池性能至关重要.

调整两种功能层之间能级排列的最常见方法是引入偶极界面层, 利用偶极分子使表面功能化. 这一方法经常被用于改变单结钙钛矿电池透明导电氧化物的功函数 (WF) 以及氧化物费米能级相对于顶部半导体电荷传输能级的位置. 例如, 在电子传输层和钙钛矿之间插入了界面偶极层, 有效改善了电子提取^[31,32]. 类似地, Dong 等^[33] 在钙钛矿和 PCBM 之间的界面处使用了共轭苯胺 PPEA (3-苯基-2-丙烯-1-胺), 实现了更好的能级排列, 从而提高了器件的性能. Canil^[34] 等通过自组装单层小分子调控钙钛矿吸收体的功函数. 含硫的给体基团和含铅的受体基团分别与钙钛矿中的碘空位和端基碘作用, 诱导钙钛矿的能带位置改变. 模拟结果显示, 优化后的能级排列促进了载流子提取和钙钛矿内部复合概率, 最终大大提升了器件的性能.

Al-Ashouri 等^[35] 研究了聚(双(4-苯基)(2, 4,

6-三甲基苯基)胺)(PTAA)、[2-(3, 6-二甲氧基-9H-咪唑-9-基)乙基]磷酸 (MeO-2PACz)、[2-(9H-咪唑-9-基)乙基]磷酸 (2PACz)、[2-(3, 6-二甲氧基-9H-咪唑-9-基)丁基]磷酸 (Me-4PACz) 四种空穴传输层 (HTL) 对 $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.77}\text{MA}_{0.23})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.77}\text{Br}_{0.23})_3$ 钙钛矿吸收体的准费米能级裂分的影响. 理论上, 更大的准费米能级裂分预示更高的 V_{oc} 潜力. 图 6(b) 显示, 以 Me-4PACz 作为 HTL 的钙钛矿具有更大的准费米能级裂分. 研究发现, 这是由于其在钝化和空穴提取方面更有优势. 基于图 6(a) 所示的结构, 含有 Me-4PACz, 有效面积为 1.064 cm^2 的 TSC 获得了 29.15%(MPP) 的认证 PCE(图 6(c)). 作者还指出^[35], Me-4PACz 能够快速提取空穴, 降低了钙钛矿吸收体中的载流子浓度, 从而增大了钙钛矿中离子迁移的活化能, 在很大程度上提升了 PSCs 的稳定性.

在考虑能级匹配的同时还应考虑各功能层固有的性质对电池性能的影响. Kim 等^[36] 研究了聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸 (PEDOT PSS)、PEDOT/氧化石墨烯复合材料 (PEDOT GO)(5.3 eV)、PTAA(5.3 eV) 和 NiO_x (5.3 eV) 四种 HTL 对 TSC 性能的影响. 如图 7(a) 所示, PEDOT GO、PTAA

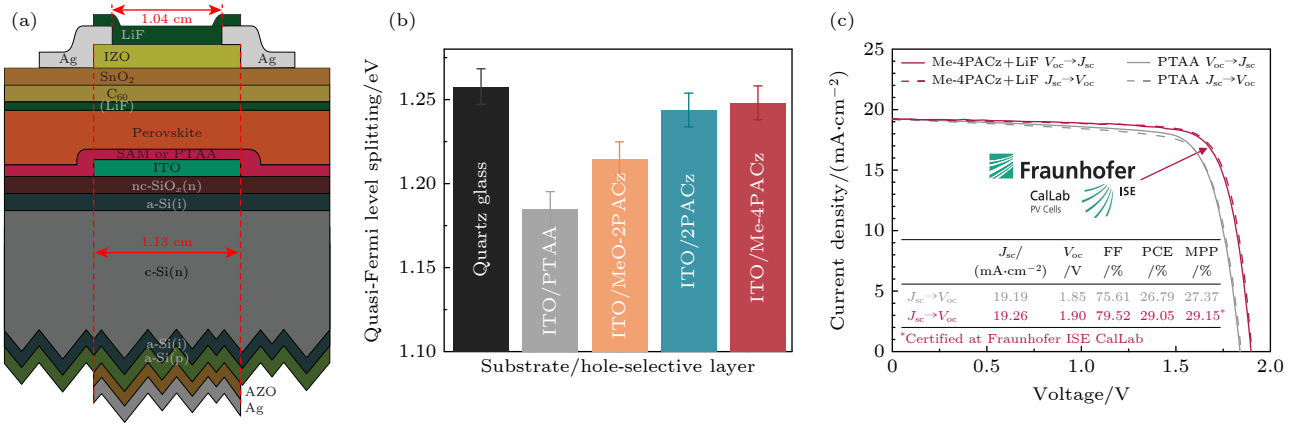


图 6 (a) TSC 结构示意图; E_g 为 1.68 eV 的钙钛矿沉积在不同 HTL 上的 (b) 准费米能级裂分值和 (c) 认证的 $J-V$ 曲线, 包括 MPP 效率和电性能参数^[35]

Fig. 6. (a) Schematic stack of the perovskite/silicon TSC; (b) quasi-Fermi level splitting (QFLS) values of 1.68 eV bandgap perovskite films on different substrate; (c) certified $J-V$ curve including the MPP value and the device parameters^[35].

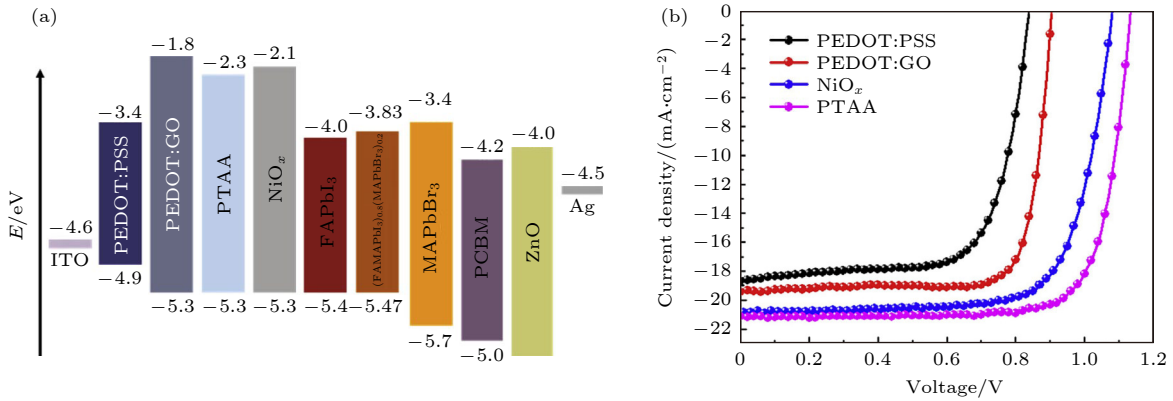


图 7 (a) PSCs 各组分能级排列; (b) 含有不同 HTL 的 PSCs 的 $J-V$ 曲线^[36]

Fig. 7. (a) Relative energy levels of the various device components in the perovskite solar cells; (b) $J-V$ curves of the perovskite solar cells with various hole transport layers^[36].

和 NiO_x 具有较低的功函数, 有利于从钙钛矿膜层中提取空穴, 理论上电池都会获得更高的 J_{sc} 和 V_{oc} . 然而, 由于 PEDOT GO 含有酸性集团, 并且在钙钛矿沉积过程中吸收钙钛矿前体溶液中的 DMF DMSO 共溶剂, 影响钙钛矿结晶过程, 引发钙钛矿薄膜的稳定性问题, 从而限制了器件性能. NiO_x HTL 中间隙 O 或 Ni^{2+} 空位缺陷捕获载流子引起严重的复合, 从而降低器件的 V_{oc} . 基于 PTAA HTL 的 PSCs 获得了更高的 J_{sc} 和 V_{oc} (图 7(b)). 最终, 结合钙钛矿组分工程, 基于 $(FAPbI_3)_{0.8}(MAPbBr_3)_{0.2}$ 的钙钛矿/p 型铝背场硅电池的 TSC 实现了 21.19% 的 PCE.

2.3 电流提升

单片 TSC 是一种串联电路, 输出的电流受限

于所有子电池电流的最低值. 因此, 为了提高 TSC 的 PCE, 要对子电池进行合理的吸收光谱分配, 并尽可能提高顶电池和底电池的电流. 钙钛矿顶电池电流提升目标是要保证对紫外-可见光波段的太阳光进行足够吸收、降低各功能层的对入射光的吸收损耗、实现载流子有效输出.

由顶部 PSCs 带隙变宽导致的光谱吸收范围收窄是钙钛矿顶电池电流偏低的重要原因 (图 2(b))^[23]. 最简单的手段是增加吸收体厚度来提高电池电流, 然而钙钛矿层厚度增加需要匹配更长的载流子扩散长度, 才能实现高效的电荷抽取, 因此需要提高宽带隙顶电池钙钛矿的材料质量, Hou 等^[37] 将通过溶液处理方法合成的具有微米厚钙钛矿吸收体的顶部电池, 与 HJT 底部电池组合成 TSC. 通过自限性钝化剂 (1-丁硫醇) 共轭作用, 改善了结晶

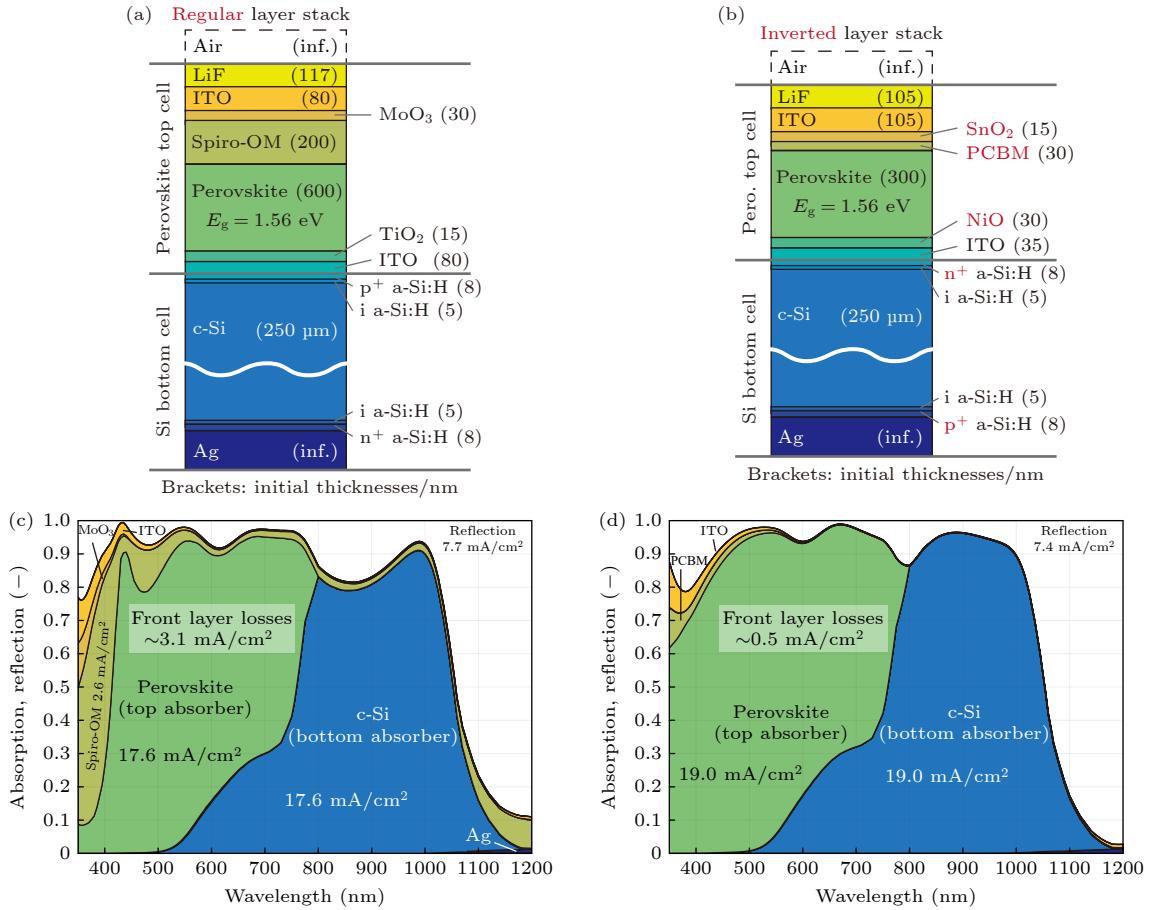


图 8 (a) n-i-p 结构和 (b) p-i-n 结构 TSCs 结构示意图; (c) 和 (d) 相应的吸收反射光谱^[39]

Fig. 8. Perovskite/SiHJ TSC structures with (a) n-i-p and (b) p-i-n; absorption and reflection spectra of optimized TSCs for the (c) regular architecture and (d) inverted architecture^[39].

质量, 抑制相偏析. 同时, 通过拓宽 Si 电池发射极的耗尽层来增加载流子的扩散长度, 解决了从微米级厚度的 $\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.15}\text{FA}_{0.8}\text{Pb}_{2.25}\text{Br}_{0.75}$ 钙钛矿层中提取电荷难的问题. 在 85°C , 400 h 热稳定性测试后, MPP 跟踪 (40°C) 效率仍然为 25.7%. 此外, 通过结晶控制、添加剂和表面钝化工程也能够提升钙钛矿的电学质量, 降低载流子损失, 提升光电流^[29,30,38], 这与前文中降低 V_{oc} 损失的目标是一致的.

吸收体受光面的膜层堆叠导致的光反射和与吸收体有竞争性光寄生吸收也是光学损失的重要原因. 对 PSCs 来说, 光寄生吸收主要来自选择性电荷传输层. 如图 8 所示, 传统的钙钛矿 HTL 是厚度为 200 nm 的 2, 2', 7, 7'-四 [N, N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9, 9'-螺二苌 (Spiro-OMeTAD), 会在 n-i-p 堆叠结构中造成 400 nm 以下波段的强寄生吸收. 解决方法是用 p-i-n 的结构代替 n-i-p 结构, 既将 Spiro-OMeTAD 沉积在钙钛矿吸收体的背光侧. 考虑到在 TCO 上的沉积工艺, 使用 NiO

代替 Spiro-OMeTAD, 同时匹配有机 [6,6]-苯基 C61 丁酸甲酯 (PCBM) ETL, 前表面寄生损失由 3.1 mA/cm^2 降至 0.5 mA/cm^2 ^[39]. 光寄生吸收还来自电极与电荷传输层之间的窗口层. 除了满足最大程度的光透过, 窗口层的作用还在于收集和传输下层载流子. 掺杂的氧化铟材料因其在可见光波段优异的透光性和电导率, 成为钙钛矿顶电池首要选择. 例如 IZO^[26], ITO^[27-36] 等. 对大面积器件来说, 电极遮光损失是不可视略的因素. 然而降低金属电极在有源区的占空比将会增大在窗口层的横向传输串阻. Zheng 等^[27] 通过将顶部金属栅线设计进行优化, 进一步降低了整体电池的串联电阻, 从而产生了更高的 FF (在正向或反向扫描下为 76% 或 78%) (图 3(c), (d)).

3 晶硅底电池

晶硅底电池技术成熟, 电性能稳定且保持持续

提升, 已不是制约 TSC 效率的关键技术. 然而晶硅电池的类型可以影响钙钛矿电池的结构. 如表 1 所示, 早期钙钛矿 TSC 的底电池是 n-BSF(背电极/ $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{AlO}_x/\text{n}^+\text{-Si}/\text{n-Si}/\text{p}^{++}\text{-Si}$) 和 n-PERC(背电极/ $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{AlO}_x/\text{n}^+\text{-Si}/\text{n-Si}/\text{p}^+\text{-Si}/\text{Si}_x\text{N}_y$) 结构, 受光面为发射极. 这就决定了宽带隙钙钛矿只能是 n-i-p 结构. 随着 n-晶硅材料的体寿命越来越高, 经过权衡光学和电学增益, 新型电池, 包括异质结 (HIT) 电池和背接触隧穿钝化 (TopCon) 电池开始采用背结结构, 即发射极位于背光面. 基于这种底电池的钙钛矿电池结构随之转换为 p-i-n 结构.

除了钙钛矿电池的结构, 其沉积工艺也依赖于底电池的受光侧表面的形貌. 晶硅电池金字塔高度一般大于 $2\ \mu\text{m}$. 而高效的 PSCs 一般是通过溶液旋涂法制备, 各种电荷传输层厚度一般仅为 $0.01\text{--}0.50\ \mu\text{m}$. 经典的溶液法制备 PSCs 面临电荷传输层在晶硅表面覆盖不均匀而漏电的风险. 如果底电池采用平面结构, 可以兼容溶剂旋涂法, 但是存在较严重的界面光反射损失. 鉴于此, 按照晶硅底电池受光面的形貌结构, 钙钛矿/晶硅 TSC 制备路线可以分为两类. 其一, 在平面^[26]的晶硅衬底上采用

溶液法制备 PSCs, 然后通过光学工程^[40,41]解决平面界面光反射损失; 其二, 保留绒面结构和陷光效果, 开发保型沉积钙钛矿层电池的新方法^[42–45].

3.1 平面结构

在平面晶硅电池上进行光学工程能够有效降低界面光损失. Wu 等^[26]报道了钙钛矿/钝化发射极背接触 (PERC)TSC 结构 (图 9(a)). 基于平面的 PERC 电池前表面结构, 通过保留受光面的 SiN_x 减反射膜最大程度上降低了平面界面处的光反射. 然后, 通过选择性地去除局部 ARC 膜, 并在开口处热蒸发 Cr/Pd/Ag 金属触点实现子电池间的电荷传输. 该设计提高了底电池的光学和钝化性能, 获得了 PCE 为 22.8% 的 TSC (图 9(b)). 理论上, 通过进一步优化 Cr/Pd/Ag 分布和 ITO 电导率, 电性能将会继续提升. Mazzarella 等^[40]将 HJT 底电池中的 n-a-Si:H 替换为 n 型 nc-SiO_xH (图 9(c)), 降低了对可见光的吸收. 然后根据 1/4 波长减反射原理优化 nc-SiO_xH 层的厚度 (110 nm) 和折射率 ($2.6@800\ \text{nm}$) (图 9(d)). 基于 Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{1-x}Br_x)₃ 钙钛矿/HJT TSC, 获得了经认证的

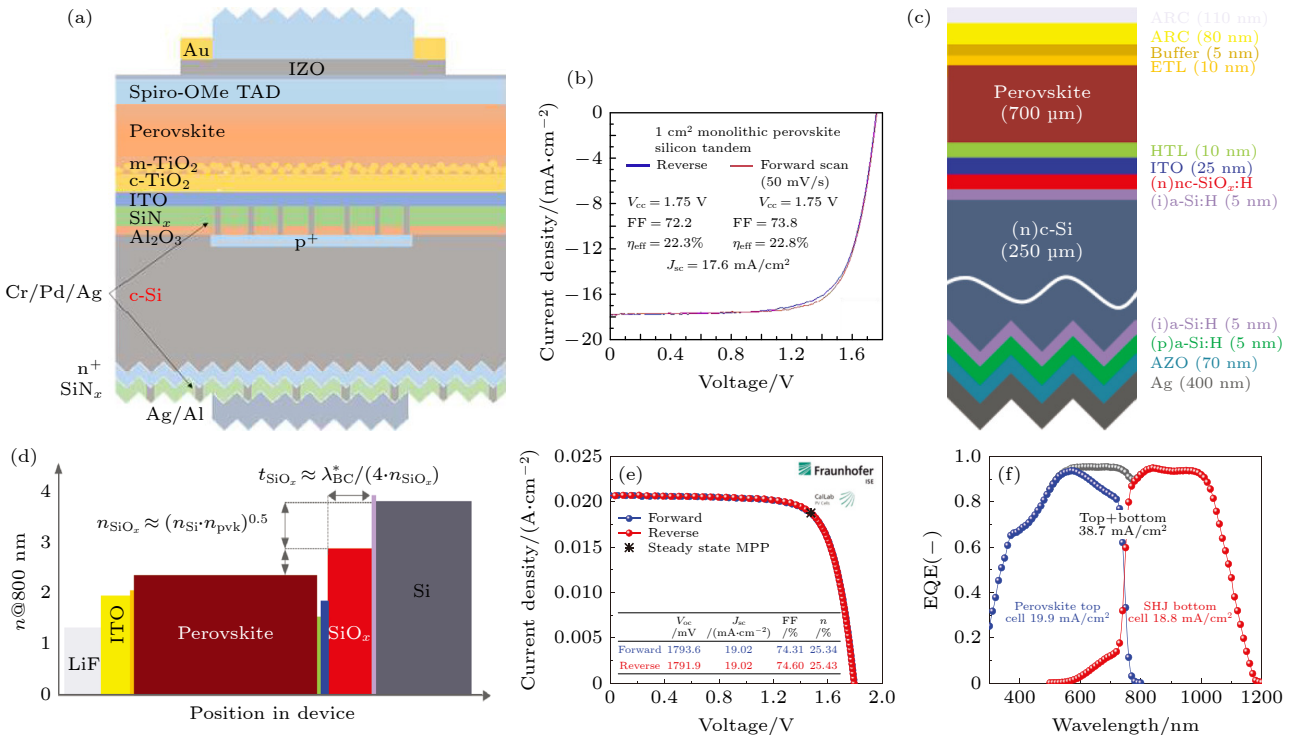


图 9 钙钛矿/晶硅 TSC 的 (a) 结构示意图和 (b) J - V 曲线^[26]; (c) 钙钛矿/HJT TSC 结构示意图; (d) 材料的折射率 (n) 对比; $1.1\ \text{cm}^2$ 的最优电池的 (e) J - V 曲线和 (f) EQE 曲线^[40]

Fig. 9. (a) Schematic and (b) J - V curve of tandem cell^[26]; (c) schematic of tandem cell; (d) the sequence of refractive indices in the cell stack; (e) J - V curve; (f) EQE curves of the champion tandem cell ($1.1\ \text{cm}^2$)^[40].

25.43% 的稳定 PCE(图 9(e)). 这项工作提供了一种改善平面互联界面上光学损失的有效方法. Wu 等^[41] 制备了钙钛矿/隧穿氧化物钝化接触 (TOPCon)TSC. 考虑到 Poly-Si/ITO/NiO_x 折射率失配的问题, 通过降低 ITO 厚度降低界面反射, 叠加 IZO 透明电极厚度和受光面栅线间距优化, 将反射率控制在 4 mA·cm⁻² 以下, 最终叠层器件效率达到 27.68%, 其中 J_{sc} 为 19.68 mA·cm⁻².

3.2 绒面结构

为了充分利用晶硅电池的金字塔陷光绒面, 研究人员现已开发出多种方法, 例如, 热蒸法结合两步沉积法^[42]、气相沉积法^[43] 和刮涂法^[44] 来实现在陷光绒面上保角生长高质量的钙钛矿膜层, Sahli 等^[42] 首先在金字塔绒面上保形蒸发一层 2, 2', 7, 7'-四 (N, N-二对甲苯基) 氨基-9, 9-螺二苈;

四 (二-对甲苯基氨基) 螺-9, 9'-二苈 (Spiro-TTB) HTL, 避免钙钛矿顶电池漏电. 然后结合共蒸和旋涂法混合两步沉积法在具有金字塔绒面的底部电池上生长了 Cs_xFA_{1-x}Pb(I Br)₃ 的保角膜层. 具体步骤为, 在热蒸发的 Spiro-TTB 上, 先共蒸发制备多孔 PbI₂ 和 CsBr 模板, 然后在其上旋涂 FAI 和 FABr 溶液. FAI 和 FABr 渗入 PbI₂/CsBr 支架的孔隙中, 而其余的 FAI 和 FABr 溶液在旋涂过程中从基材上排出, 从而防止了多余有机卤化物在金字塔谷中的聚集. 图 10(b) 的 SEM 图像清楚地显示了钙钛矿在微米级硅金字塔表面的均匀厚度和完全覆盖. 在 150 °C 的空气中退火之后, 基于钙钛矿/HIT 硅的 TSC(图 10(a)) 获得了 25.24% 的 PCE. Chen 等^[44] 使用氮辅助刮涂工艺在金字塔高度低于 1 μm 的双面绒面的 HJT 底电池上直接制备了钙钛矿半透明电池 (图 10(c)). 在陷光绒面基底上

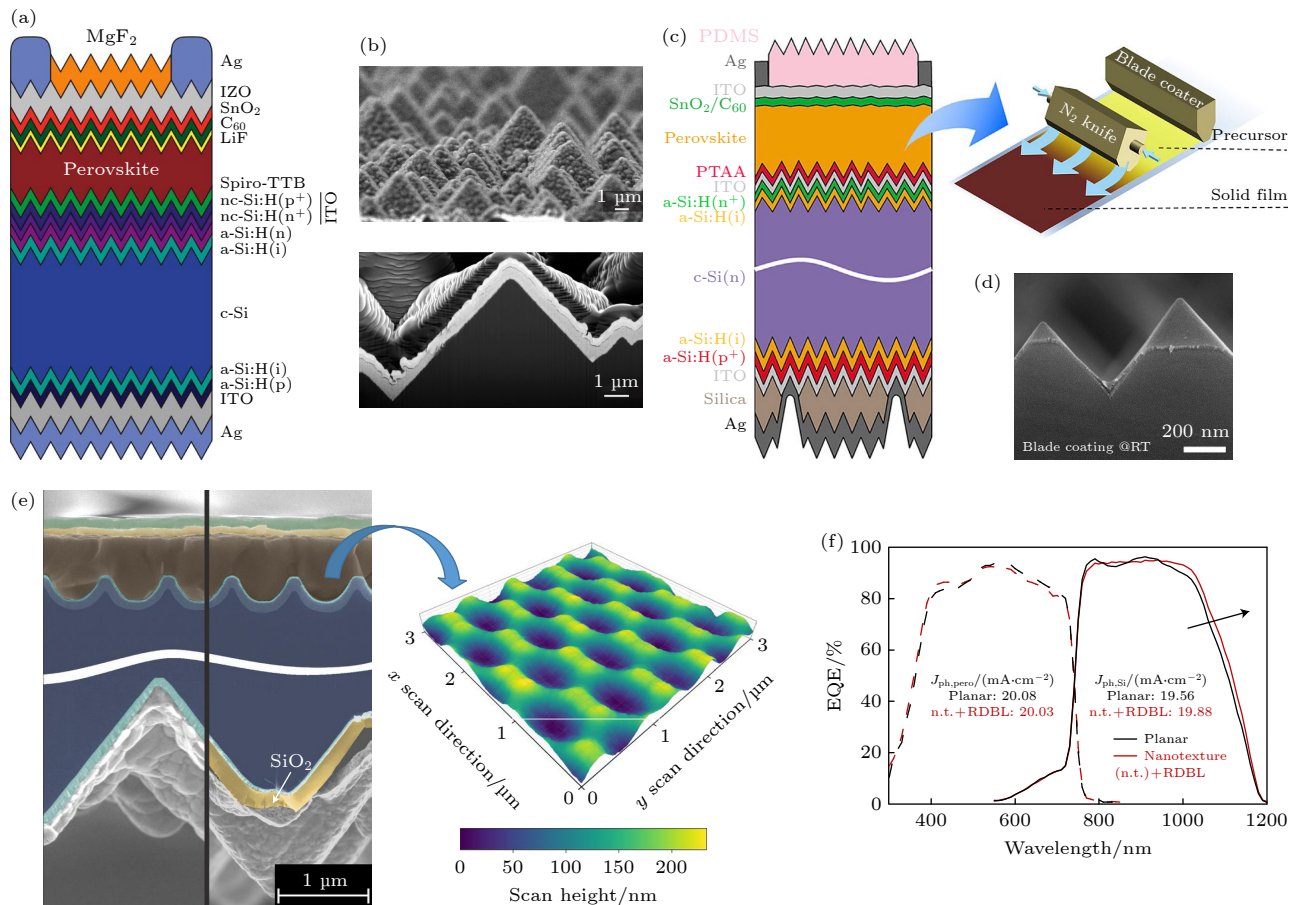


图 10 (a) 全绒面 TSC 结构示意图; (b) 钙钛矿顶电池截面的二次电子 SEM 图^[42]; (c) 全绒面 TSC 结构和 N₂ 辅助刮涂示意图; (d) N₂ 辅助刮涂 PTAA 的 SEM 图^[44]; (e) 正弦纳米结构互联界面 SEM 图; (f) 正弦纳米结构互联 TSC 的 QE 曲线^[45]

Fig. 10. (a) Schematic view of a fully textured TSC; (b) secondary electron SEM image of a cross section of the perovskite top cell^[42]; (c) schematic view of a fully textured TSC and N₂-assisted blade coating; (d) SEM images of PTAA by N₂-assisted blade coating^[44]; (e) SEM of sinusoidal nanostructured interconnection; (f) QE curve of TSC with sinusoidally nanostructured^[45].

实现了空穴传输层的完全覆盖 (图 10(d)). 这项工作作为低成本制备高 PCE 的钙钛矿/硅 TSC 开辟了一条非常有借鉴性的技术方向. 德国 HZB 研究所的 Tockhorn 等 [45] 采用纳米压印的方法在硅上表面制备了周期为 750 nm 正弦纳米结构的陷光绒面, 如图 10(e) 所示. 图 10(f) 的 QE 曲线显示, 该正弦纳米形貌保持了较好的陷光效果. 该绒面还避免了金字塔绒面尖锐的尖峰和谷底结构, 能够提高钙钛矿前驱体的润湿性能, 降低漏电可能性. 基于这种正弦结构的衬底沉积的钙钛矿层与平面衬底上的钙钛矿层相比表现出更少的宏观针孔. 叠加介电金属背接触技术, 实现了 29.8% 的 PCE.

4 互联层

互联层在 TSC 结构中主要起到光学透过和电学连接的双重作用, 对实现高 PCE 的串联电池至关重要. 其作用主要是形成子电池间的电学连接, 以最小的电阻损耗有效复合电子和空穴, 并在长波段保证高光学透明性 (低寄生光吸收和低光反射). 因此互联界面的设计主要两个原则: 其一, 作为底电池的窗口层, 在可见-近红外波段的光寄生吸收和反射应尽量低, 增加底电池的光谱利用率; 其二, 作为子电池的连接层, 应具有高的电导率, 满足来自上下界面相反电荷的复合, 降低界面的电压降. 目前被用作互联层的材料主要有两类: 一类是透明导电氧化物 (TCO) 材料, 包括 ITO、铟掺杂氧化锌 (IZO)、锌掺杂氧化锡 (ZTO) 等; 另一类是重掺杂反型硅基材料, 包括 n^{++}/p^{++} 的 a-Si:H 或 nc-Si:H 等.

4.1 TCO 复合层

由于 TCO 可以在任何形貌的硅电池表面沉积, 成为复合层材料的候选者. 最常见的 TCO 材料是 ITO, 因其具有较高的电导率和光透过率, 在 PCE > 25% 的 TSC 中应用非常广泛 [29–35,37,40,44,45,46]. 如图 11(a) 所示, TCO 通过调整掺杂浓度实现电导率和功函数优化. 然而, TCO 具有高横向电导率, 对于选择性电荷传输层沉积不均匀的顶电池极易造成因局部漏电引起的电压损失. 故而以 TCO 为复合层的叠层结构, 一般匹配平滑的底电池表面或更加均匀的顶电池保形沉积工艺. 此外, TCO 的高电导率与高可见光透过率难以兼有, 一般使用载

流子迁移率更高的 IZO 代替 ITO, 在保证高电导率的同时改善太阳光透过率 [14].

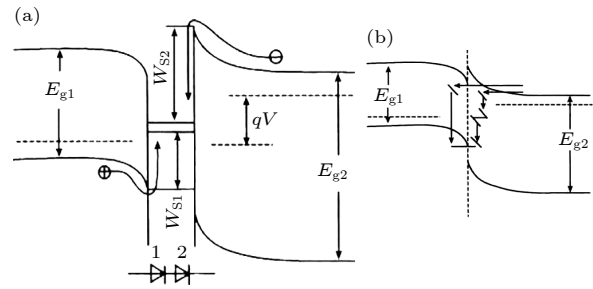


图 11 (a) 界面复合模型; (b) 隧道复合模型 [47]

Fig. 11. (a) Interface composite model; (b) tunnel composite model [47].

TCO 作为界面复合层还有需要克服一些挑战, 例如, 与硅电池折射率不匹配, 在 800 nm 以上存在一定的光反射损失; TCO 的高横向电导率加剧顶部电池分流, 不利于获得高效的大面积电池. Mazzearella 等 [40] 在钙钛矿/ITO/HJT 叠层结构中, 通过 ITO 界面的光学管理, 降低了互联层界面在 NIR 范围的光反射. PSC 和 Si 太阳能电池的 J_{sc} 分别为 19.9 和 18.8 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 9(f)).

4.2 硅基隧穿层

钙钛矿/晶硅结构中, 基于 n^{++}/p^{++} Si 基材料的隧穿结也是优异的互联层材料. 例如, nc-Si:H 在可见光波段寄生吸收更低 [48], 且其中的晶界大大增加了横向电阻率, 能够抑制顶电池横向漏电概率. 通过 PECVD 沉积灵活调整掺杂浓度, 能够降低隧穿势垒, 提高隧穿特性. 如图 11(b) 所示, 通过单次隧穿或者多次陷阱辅助隧穿实现低 V_{oc} 损耗的电荷传输.

a-Si:H 和 nc-Si:H 材料具有横向电导率、寄生损耗和反射损耗都低的特点, 成为 TSC 中隧穿层的理想材料. 2015 年, n^{++} -a-Si 首次作为隧穿层被用在 p^{++} -Si 的发射极上 [9]. 实验结果表明, p^{++}/n^{++} -a-Si:H 有效促进了 PSC 中电子与 Si 电池中空穴的复合. 制备的 TSC 的 PCE 为 13.7%, 其中 V_{oc} 为 1.58 V. 该结果首次实现了由隧穿层互联的叠层器件的可能性. 但是该隧穿层的制备需要经过 680 °C 的高温退火, 不适合 HJT 底电池. 因此, 开发与 HJT 底电池兼容的低温制备隧穿层材料方法至关重要.

为了实现这一目标, Sahli [42] 通过低于 200 °C

的 PECVD 方式制备 n^+/p^+ -nc-Si:H 结构代替 ITO 用作钙钛矿/HJT TSC 的隧穿层. 有机 HTL Spiro-TTB 在 nc-Si:H 层上可以完全覆盖 (如图 10(b) 所示). 此外, nc-Si:H 隧穿层中的高密度晶界能够阻

碍载流子横向传输, 减缓了顶电池的漏电和分流影响. 通过优化的钙钛矿层的组分, 获得了经认证的 25.2% 的稳态 PCE. 进一步, Sahli 等 [48] 将低温 PECVD 制备的 p^+/n^+ -nc-Si:H 隧穿层用于

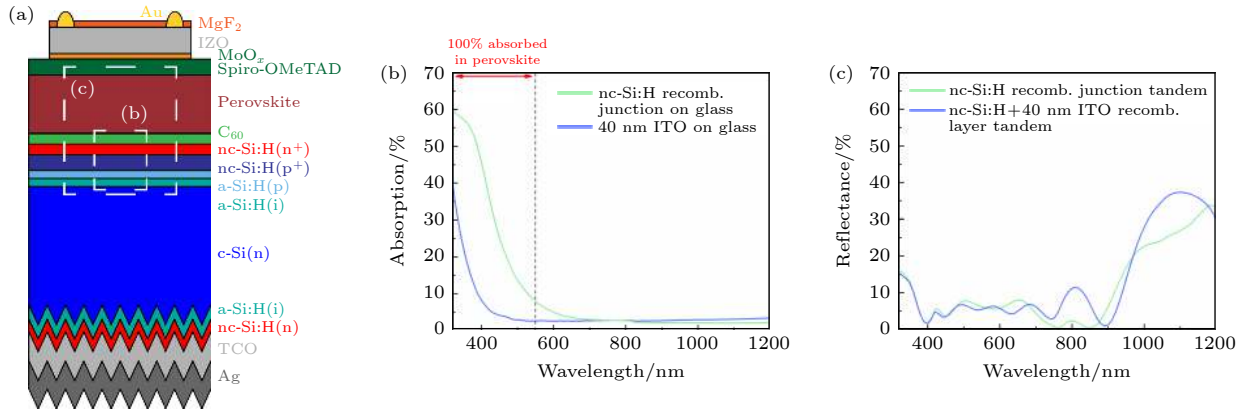


图 12 (a) 钙钛矿/HIT TSC 结构示意图; (b) ITO/玻璃基底和 nc-Si:H/玻璃基底的吸收光谱; (c) 具有不同互联层的 TSC 的反射光谱 [48]

Fig. 12. (a) Schematic view of perovskite/SHJ TSC; (b) absorptance of ITO/glass and nc-Si:H/glass; (c) reflectance of TSC with different interconnect layer [48].

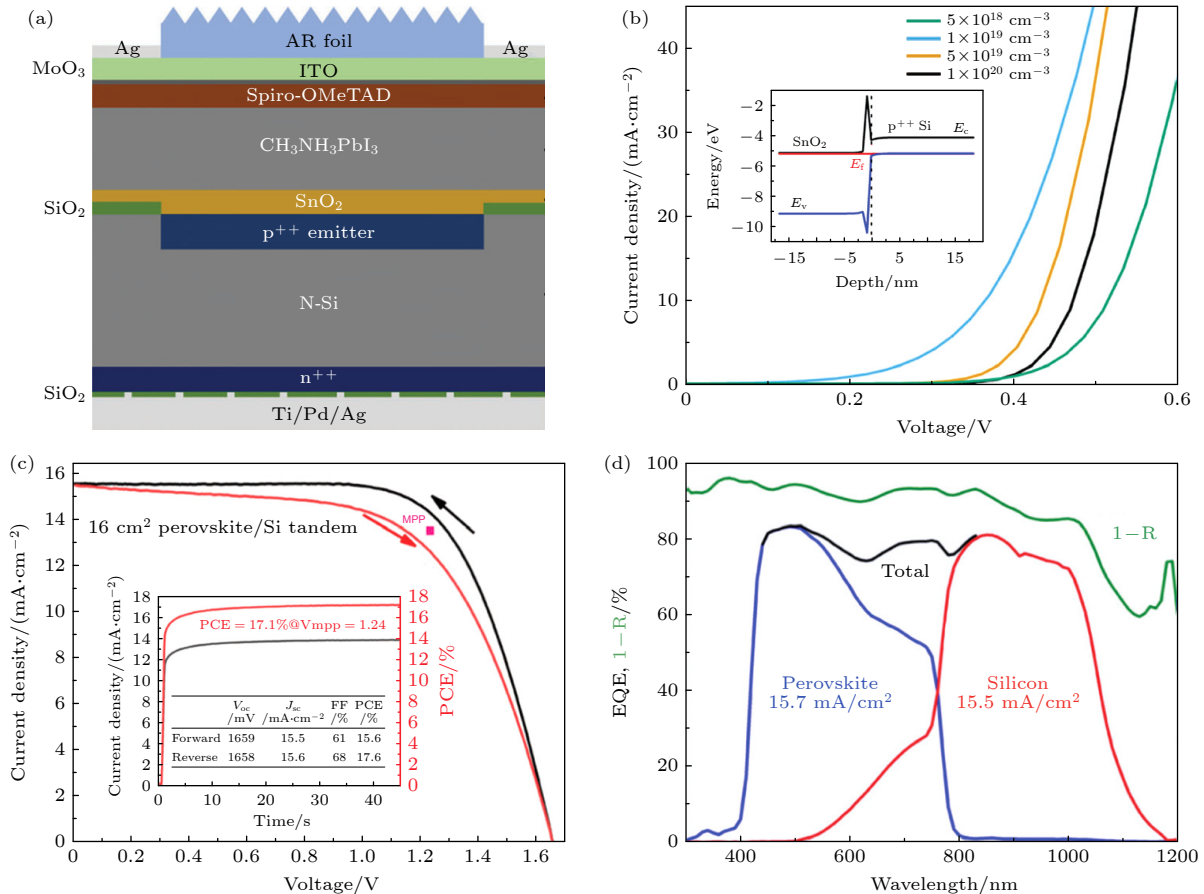


图 13 (a) 无互联层的 TSC 结构示意图; (b) 不同 p^{++} 掺杂浓度拟合出的 SnO_2/p^{++} 界面的暗态 $J-V$ 曲线, 插图为界面存在 SiO_2 时的能带示意图; 16 cm^2 的最优 TSC 的 (c) $J-V$ 曲线, 插图为稳态 PCE 曲线和 (d) EQE 曲线和吸收光谱 [49]

Fig. 13. (a) Schematic device design of interface-layer-free TSC. (b) simulated dark $J-V$ curves for the SnO_2/p^{++} silicon interface with varied p^{++} doping concentration. Inset is corresponding band diagram with native SiO_2 . (c) $J-V$ curve and the steady-state PCE in the inset and (d) EQE and the total absorbance for the champion tandem device on 16 cm^2 [49].

$\text{Cs}_{0.19}\text{FA}_{0.81}\text{Pb}-(\text{I}_{0.78}\text{Br}_{0.22})_3$ 的钙钛矿/SHJ 结构中(图 12(a)), 分析了 nc-Si:H 较 ITO 的光学优势. 其一, p^+/n^+ -nc-Si:H 隧穿层的 E_g 远小于 ITO(图 12(b)) 只吸收被 PSC 吸收的光谱的蓝色区域, 对 TSC 的性能几乎没有不利影响; 其二, nc-Si:H 隧穿层在 NIR 区域 (>800 nm) 光吸收比 ITO 略低(图 12(b)); 其三, nc-Si:H 和 c-Si 的折射率几乎相同 (3.6—3.7@800 nm), 700—900 nm 和 1000 nm 区域的反射率被抑制(图 12(c)), 从而允许更多的光子被底部电池吸收. 因此, nc-Si:H 隧穿层减轻了子电池界面处的光反射并增加了对底部电池的透光率. 考虑到该隧穿层低横向电导率和低温加工优势, 或许会成为制备大规模钙钛矿/晶硅 TSCs 的主流技术之一.

4.3 其他结构

为进一步减少中间界面层引起的光寄生吸收损失, Zheng 等^[49] 开发了不含互联层的钙钛矿/晶硅 TSC(图 13(a)). SnO_2 不仅充当 MAPbI_3 顶部电池的 ETL, 还充当与 p^{++} -Si 的复合接触层. 通过这种设计, 实现了顶部和底部电池之间电学传输. 重掺杂的 p^{++} 层主要负责空穴横向传输, SnO_2 只负责电子纵向传输, 避免了 PSCs 分流效应. 紫外线臭氧处理能够改善 SnO_2 在硅上沉积的浸润性, 但是会在表面生长出一层薄的 SiO_2 层, 从而导致界面处存在一定的电压降. 通过优化 p^{++} 层的掺杂浓度使得电压损失大大降低(图 13(b)). QE 曲线显示, 子电池间实现了几乎完美的光电流匹配(图 13(d)). 最终, 分别在 16 和 4 cm^2 的有效面积上, 获得分别为 17.1%(图 13(c)) 和 20.5% 的稳态 PCE. 由于 Si 电池中的 p^{++} 发射极用作横向传导, 故可以不受 SnO_2 层的限制. 这项工作在一定程度上推动了大面积 TSC 的发展.

5 总结与展望

对于 TSC 来说, 制备高 PCE 的子电池是获得高效 TSC 的基础. 光学耦合和电学匹配原则贯穿 TSC 制备的各个环节. 目前, 通过对钙钛矿顶电池/互联层/晶硅底电池叠层结构进行不断地光学和电学优化, 已获得了超过 30% 的高 PCE^[10]. 但是, 距离 S-Q 极限还有很大距离.

现阶段, 制备更高 PCE 的钙钛矿/晶硅 TSC 的挑战主要有以下三个方面. 第一, 宽带隙 PSCs

V_{oc} 与 J_{sc} 的平衡, 涉及降低宽带隙钙钛矿吸收体(界面)的缺陷态密度, 提升载流子扩散长度和钙钛矿的光热稳定性. 主要技术是添加剂工程和界面工程. 第二, 钙钛矿与电荷传输层之间和电荷传输层与互联层/透明电极之间的能级匹配, 涉及降低载流子传输过程中的能量损失或传输势垒, 提升器件 V_{oc} 、FF 和相稳定性. 主要技术是通过优选、调控材料功函数或电导率. 第三, 子电池之间光电流匹配, 即降低顶电池非吸收层和互联层的寄生吸收, 以及堆叠层间的光反射. 涉及膜层间的光学工程和 PSCs 的保形沉积技术以及新型底电池陷光绒面技术等. 基于以上技术路线, 钙钛矿/晶硅 TSC 效率在持续爬升. 此外, 宽带隙 PSCs 的离子迁移问题虽然可以通过添加剂工程和界面工程等方式缓解, 但并未从根本上解决. 钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池量产效率仍低于实验室水平, 原因之一在于难以实现低成本、均匀的大面积钙钛矿电池沉积技术. 因此, 研究并解决宽带隙 PSCs 相稳定性、开发更低成本的大面积钙钛矿沉积技术对推动 TSC 产业化仍然具有非常重要的意义.

钙钛矿/晶硅 TSC 的优势在于充分利用了短波长光子能量, 具有更高的 V_{oc} . 由于相对于晶硅电池的光谱响应范围, 并未拓宽太阳光吸收范围, 其 J_{sc} 相较于单晶硅电池并没有物理机制上的优势. 未来叠加更窄带隙的有机电池或者 PSCs 制备三结结构, 有望将吸收光谱拓宽至近红外波段, 辅助以相关的光学和电学工程, 有望获得远超 30% 效率的多结叠层光伏器件.

参考文献

- [1] Yu Z S J, Carpenter J V, Holman Z C 2018 *Nat. Energy* **3** 747
- [2] Song Z N, McElvany C L, Phillips A B, Celik I, Krantz P W, Wathage S C, Liyanage G K, Apul D, Heben M J 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 1297
- [3] Gu W B, Ma T, Li M, Shen L, Zhang Y J 2020 *Appl. Energy* **258** 114075
- [4] Meier J, Flückiger R, Keppner H, Shah A 1994 *Appl. Phys. Lett.* **5** 860
- [5] Li H, Zhang W 2020 *Chem. Rev.* **120** 9835
- [6] Wang S L, Wang P Y, Chen B B, Li R J, Ren N Y, Li Y C, Shi B, Huang Q, Zhao Y, Grätzel M, Zhang X D 2022 *eScience* **2** 339
- [7] Yadav C, Kumar S 2022 *Opt. Mater.* **123** 111847
- [8] Zhao D W, Wang C L, Song Z N, Yu Y, Chen C, Zhao X Z, Zhu K, Yan Y F 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 305
- [9] Mailoa J P, Bailie C D, Johlin E C, Hoke E T, Akey A J, Nguyen W H, McGehee M D, Buonassisi T 2015 *Appl. Phys.*

- Lett.* **106** 121105
- [10] NREL Best Research-Cell Efficiencies. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [11] Prasanna R, Gold-Parker A, Leijtens T, Conings B, Babayigit A, Boyen H G, Toney M F, McGehee M D 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 11117
- [12] Leijtens T, Bush K A, Prasanna R, McGehee M D 2018 *Nat. Energy* **3** 828
- [13] Jacobsson T J, Correa-Baena J P, Pazoki M, Saliba M, Schenk K, Grätzel M, Hagfeldt A 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1706
- [14] Werner J J, Weng C H, Walter A, Fesquet L, Seif J P, De Wolf S, Niesen B, Ballif C 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 161
- [15] Bailie C D, Christoforo M G, Mailoa J P, Bowring A R, Unger E L, Nguyen W H, Burschka J, Pellet N, Lee J Z, Gratzel M, Noufi R, Buonassisi T, Salleo A, McGehee M D 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 956
- [16] Amat A, Mosconi E, Ronca E, Quarti C, Umari P, Nazeeruddin M K, Gratzel M, De Angelis F 2014 *Nano Lett.* **14** 3608
- [17] Todorov T, Gershon T, Gunawan O, Lee Y S, Sturdevant C, Chang L Y, Guha S 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500799
- [18] Kim M, Kim G H, Lee T K, Choi I W, Choi H W, Jo Y, Yoon Y J, Kim J W, Lee J Y, Huh D, Lee H, Kwak S K, Kim J Y, Kim D S 2019 *Joule* **3** 2179
- [19] Unger E L, Bowring A R, Tassone C J, Pool V L, Gold-Parker A, Cheacharoen R, Stone K H, Hoke E T, Toney M F, McGehee M D 2014 *Chem. Mater.* **26** 7158
- [20] Dong Q, Yuan Y B, Shao Y C, Fang Y J, Wang Q, Huang J S 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2464
- [21] Krückemeier L, Rau, U, Stolterfoht M, Kirchartz T 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1902573
- [22] R T Ross 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 4590
- [23] Jost M, Kegelmann L, Korte L, Albrecht S 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1904102
- [24] Hoke E T, Slotcavage D J, Dohner E R, Bowring A R, Karunadasa H I, McGehee M D 2015 *Chem. Sci.* **6** 613
- [25] Rajagopal A, Yang Z B, Jo S B, Braly I L, Liang P W, Hillhouse H W, Jen A K 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702140
- [26] Wu Y L, Yan D, Peng J, Duong T, Wan Y M, Phang S P, Shen H P, Wu N D, Barugkin C, Fu X, Surve S, Grant D, Walter D, White T P, Catchpole K R, Weber K J 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 2472
- [27] Zheng J H, Mehrvarz H, Ma F J, Lau C F, Green M A, Huang S J, Ho-Baillie A W 2018 *Acs Energy Lett.* **3** 2299
- [28] Qiu Z W, Xu Z Q, Li N X, Zhou N, Chen Y H, Wan X X, Liu J L, Li N, Hao X T, Bi P Q, Chen Q, Cao B Q, Zhou H P 2018 *Nano Energy* **53** 798
- [29] Chen B, Yu Z S, Liu K, Zheng X P, Liu Y, Shi J W, Spronck D, Rudd P N, Holman Z, Huang J S 2019 *Joule* **3** 177
- [30] Xu J X, Boyd C C, Yu Z S, Palmstrom A F, Witter D J, Larson B W, France R M, Werner J, Harvey S P, Wolf E J, Weigand W, Manzoor S, F. A. M. van Hest M, Berry J J, Luther J M, Holman Z C, McGehee M D 2020 *Science* **367** 1097
- [31] Y Yang C, Liu Y, Ding Z, Arain S, Wang X, Liu T, Hayat A, Alsaedi, S Dai 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 34964
- [32] D Liu H, Zheng Y, Wang L, Ji H, Chen W, Yang L, Chen Z, Chen, S Li 2020 *Chem. Eng. J.* **396** 125010
- [33] Dong H, Xi J, Zuo L J, Li R J, Yang Y G, Wang D D, Yu Y, Ma L, Ran C X, Gao W Y, Jiao B, Xu J, Lei T, Wei F J, Yuan F, Zhang L, Shi Y F, Hou X, Wu Z X 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808119
- [34] Canil L, Cramer T, Fraboni B, Ricciarelli D, Meggiolaro D, Singh A, Abate A 2021 *Energy Environ. Sci.* **14** 1429
- [35] Al-Ashouri A, Kohnen E, Li B, et al. 2020 *Science* **370** 1300
- [36] Kim C U, Yu J C, Jung E D, Choi I Y, Park W, Lee H, Kim I, Lee D K, Hong K K, Song M H, Choia K J 2019 *Nano Energy* **60** 213
- [37] Hou Y, Aydin E, De Bastiani M, et al. 2020 *Science* **367** 1135
- [38] Kim D, Jung H J, Park I J, et al. 2020 *Science* **368** 155
- [39] Jager K, Korte L, Rech B, Albrecht S 2017 *Opt. Express* **25** 473
- [40] Mazzarella L, Lin Y H, Kirner S, Morales-Vilches A B, Korte L, Albrecht S, Crossland E, Stannowski B, Case C, Snaith H J, Schlattmann R 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803241
- [41] Wu Y, Zheng P, Peng J, Xu M, Chen Y, Surve S, Weber K 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2200821
- [42] Sahli F, Werner J, Kamino B A, et al. 2018 *Nat. Mater.* **17** 820
- [43] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [44] Chen B, Zhengshan J Y, Manzoor S, Wang S, Weig W, Yu Z H, Yang G, Ni Z Y, Dai X Z, Holman Z C, Huang J S 2020 *Joule* **4** 850
- [45] Tockhorn P, Sutter J, Cruz A, et al. 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 1214
- [46] Li Y C, Shi B A, Xu Q J, Yan L L, Ren N Y, Chen Y L, Han W, Huang Q, Zhao Y, Zhang X D 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2102046
- [47] Shen W Z, Li Z P 2014 *Silicon-based Heterojunction Solar Cell Physics and Devices* (Beijing: Science Press) p60 (in Chinese) [沈文忠, 李正平 2014 硅基异质结太阳能电池物理与器件 (北京: 科学出版社) 第60页]
- [48] Sahli F, Kamino B A, Werner J, Brauning M, Paviet-Salomon B, Barraud L, Monnard R, Seif J P, Tomasi A, Jeangros Q 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1701609
- [49] Zheng J H, Lau C F J, Mehrvarz H, et al. 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 2432

REVIEW

Research progress of perovskite/crystalline silicon tandem solar cells with efficiency of over 30%*

Zhang Mei-Rong[†] Zhu Zeng-Wei Yang Xiao-Qin Yu Tong-Xu
Yu Xiao-Qi Lu Di Li Shun-Feng Zhou Da-Yong[‡] Yang Hui

(Gusu Laboratory of Materials, Suzhou 215123, China)

(Received 21 October 2022; revised manuscript received 9 December 2022)

Abstract

Double junction tandem solar cells consisting of two absorbers with designed different band gaps show great advantage in breaking the Shockley-Queisser limit efficiency of single junction solar cell by differential absorption of sunlight in a wider range of wavelengths and reducing the thermal loss of photons. Owing to the advantages of adjustable band gap and low cost of perovskite cells, perovskite/crystalline silicon tandem solar cells have become a research hotspot in photovoltaics. We systematically review the latest research progress of perovskite/crystalline silicon tandem solar cells. Focusing on the structure of perovskite top cells, intermediate interconnection layers and crystalline silicon bottom cells, we summarize the design principles of high-efficiency tandem devices in optical and electrical aspects. We find that the optical and electrical engineering of each layer structure in perovskite/crystalline silicon tandem solar cells goes through the whole process of device preparation. We also summarize the challenges of limiting the further improvement of the efficiency of the perovskite/crystalline silicon tandem solar cells and the corresponding improvement measures, which covers the following respects: 1) Improving the balance between V_{oc} and J_{sc} of the broadband perovskite cell through additive engineering and interface engineering; 2) improving the bandgap matching between the electrical layers and reducing the carrier transport barrier through adjusting the work function or conductivity of layers; 3) improving the photocurrent coupling between sub-cells and the photocurrent of tandem solar cells by using light engineering and conformal deposition technology of perovskite cells. At present, there have been many technologies to improve the stability of perovskite solar cells, such as additive engineering and interface engineering, but the problem has hardly been solved. Therefore, improving the stability of broadband gap perovskite solar cells to the level of crystalline silicon solar cells will become an important challenge to limit its large-scale application. In terms of efficiency, the mass production efficiency of perovskite/crystalline silicon tandem solar cells is far lower than that of the laboratory level. One of the reasons is that it is difficult to achieve low-cost and deposition of uniform large area perovskite solar cells. Therefore improving the stability of broadband gap perovskite solar cells and developing low-cost large-area perovskite deposition technology will become extremely critical. Finally we look forward to the next generation of higher efficient low-cost tandem solar cells. We believe that with the increasing demand for higher efficiency photovoltaic devices, the triple junction solar cells based on the perovskite/crystalline silicon stack structure will become the future photovoltaics.

Keywords: tandem solar cell, wide bandgap perovskite, crystalline silicon, interconnection layer

PACS: 88.40.H-, 88.40.-j, 73.40.-c, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.72.20222019

* Project supported by the Special Fund for the “Dual Carbon” Science and Technology Innovation of Jiangsu Province, China (Industrial Prospect and Key Technology Research program) (Grant No. BE2022021) and the “Dual Carbon” Science and Technology Innovation of Suzhou, China (Grant No. ST202219).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangmeirong2022@gusulab.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: zhoudayong2021@gusulab.ac.cn

迈向效率大于30%的钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池技术的研究进展

张美荣 祝曾伟 杨晓琴 于同旭 郁骁琦 卢荻 李顺峰 周大勇 杨辉

Research progress of perovskite/crystalline silicon tandem solar cells with efficiency of over 30%

Zhang Mei-Rong Zhu Zeng-Wei Yang Xiao-Qin Yu Tong-Xu Yu Xiao-Qi Lu Di Li Shun-Feng
Zhou Da-Yong Yang Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 058801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222019

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222019>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

宽带隙钙钛矿材料及太阳电池的研究进展

Research progress of wide bandgap perovskite materials and solar cells

物理学报. 2020, 69(20): 207401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200822>

钙钛矿/硅异质结叠层太阳电池: 光学模拟的研究进展

Perovskite/silicon heterojunction tandem solar cells: Advances in optical simulation

物理学报. 2021, 70(5): 057802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201585>

基于双层电子传输层钙钛矿太阳电池的物理机制

Physical mechanism of perovskite solar cell based on double electron transport layer

物理学报. 2022, 71(20): 208802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220725>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

喷墨打印钙钛矿太阳电池研究进展与展望

Inkjet printed perovskite solar cells: progress and prospects

物理学报. 2019, 68(15): 158807 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190302>

锡基钙钛矿太阳电池载流子传输层的探讨

Carrier transport layers of tin-based perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(3): 038801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201219>