# 减小边缘复合助力 28% 效率的四端 钙钛矿/硅叠层太阳能电池\*

方正<sup>1)2)3)</sup> 张飞<sup>3)</sup> 秦校军<sup>1)†</sup> 杨柳<sup>2)</sup> 靳永斌<sup>2)</sup> 周养盈<sup>1)</sup> 王兴涛<sup>1)</sup> 刘云<sup>1)</sup> 谢立强<sup>2)‡</sup> 魏展画<sup>2)††</sup>

(中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司,北京 102209)
 2)(华侨大学发光材料与信息显示研究院,厦门 361021)
 3)(华侨大学制造工程研究院,厦门 361021)
 (2022 年 11 月 19 日收到; 2022 年 12 月 17 日收到修改稿)

钙钛矿/硅叠层太阳能电池由于能突破单结太阳能电池的效率极限而吸引了广泛的研究兴趣.然而,在 将商业化的大面积硅电池切割为实验室所需的平方厘米级的小面积电池时,会造成显著的效率下降,限制了 叠层电池的性能.为了消除传统的激光切割法造成的热损伤和热传导,减少切割后的异质结硅电池的非辐射 复合,本工作采用砂轮划片这一冷加工方法,对异质结硅电池进行切割.与采用激光切割法得到的器件相比, 冷加工法得到的异质结硅电池的截面损伤小,非辐射复合得到显著抑制,器件的开路电压和填充因子均得到 提高,平均光电转换效率提高了1%.将得到的硅电池与正式半透明钙钛矿太阳能电池进行机械堆叠,获得了 效率超过28%的四端钙钛矿/硅叠层太阳能电池.

关键词: 硅电池切割, 边缘复合, 异质结电池, 钙钛矿/硅叠层太阳能电池
 PACS: 73.50.Pz, 84.60.Jt, 88.40.H DOI: 10.7498/aps.72.20222209

1 引 言

硅太阳能电池经过 70 多年的发展,其实验室 效率已经达到 26.7%,逐渐趋近肖克利-奎伊瑟 (SQ)效率极限 29.4%,未来的提升空间有限<sup>[1-3]</sup>. 钙钛矿太阳能电池 (PSCs)由于成本低、吸光系数 高、载流子迁移率高、带隙可调等优势,近 10 多年 来得到了广泛的关注,其最高认证效率已经达到 25.7%<sup>[4-8]</sup>.将 PSCs 与硅电池组合成双结叠层电 池,可以更有效地利用太阳光,减小热弛豫损失,从 而突破单结电池的 SQ 效率极限,进一步降低光伏 的度电成本<sup>[9,10]</sup>. 通常钙钛矿/硅叠层太阳能电池 (TSCs)的结构有两种:两端(2T)TSCs和四端 (4T)TSCs<sup>[11,12]</sup>. 2T-TSCs需要考虑光学耦合和电 学耦合<sup>[13,14]</sup>,而4T-TSCs只需要考虑光学耦合<sup>[15,16]</sup>.

理论模拟研究表明, 4T-TSCs 的 SQ 效率极限 高达 45% <sup>[17,18]</sup>.为了在实验室实现高效率的 4T-TSCs 的研究, 既需要开发高效率的钙钛矿顶电池, 也需要制备与顶电池面积匹配的小面积的高效率 硅底电池.目前针对 4T-TSCs 的研究主要集中在 顶层半透明钙钛矿太阳能电池 (ST-PSCs). Chen 等<sup>[19]</sup>研究了宽带隙 PSCs 的离子迁移,并通过苯 胺盐表面钝化减少了顶电池的开路电压 (Voc)损

© 2023 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 区域创新发展联合基金重点项目 (批准号: U21A2078) 和国家自然科学基金 (批准号: 22179042) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xj qin@qny.chng.com.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: lqxie@hqu.edu.cn

<sup>☆ 11</sup> 通信作者. E-mail: weizhanhua@hqu.edu.cn

失,抑制了相分离. Wang 等<sup>[20]</sup> 通过在空穴传输层 一侧诱导形成超薄的准二维钙钛矿,有效地抑制了 由于离子缺陷导致的非辐射复合损失,实现了 Voc 损失仅 0.43 V 和光电转换效率 (PCE)为 17.84%的 ST-PSCs. Chen 等<sup>[21]</sup> 通过添加路易斯 碱降低了缺陷态浓度,同时将载流子扩散长度 增至 2 μm, 从而使得 1.63 eV 带隙的 ST-PSCs 的 PCE 超过 19%. Ying 等<sup>[22]</sup> 通过将 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉 (BCP) 与银 (Ag) 结合, 降 低了电子的提取壁垒,有效保护了富勒烯 (C60) 和 钙钛矿层免受溅射破坏,将反式 ST-PSCs 的 FF 提 高到 80.1%, 器件的 PCE 达到 18.19%. Wang 等<sup>[23]</sup> 通过真空热蒸发沉积薄膜的方法,以三氧化钼 (MoO<sub>3</sub>)/金纳米网/MoO<sub>3</sub>"三明治结构"作为透明 电极,制备的 ST-PSCs 具有 18.3% 的 PCE,得到 了 PCE 超过 27.0% 的 4T-TSCs. 经过前人的努 力,通过抑制宽带隙钙钛矿的相分离、减少 Voc 损 失、提升窗口层的透光性与能级匹配等策略,使 4T-TSCs的器件效率得到大幅提升<sup>[24-27]</sup>.相较而 言, 硅底电池受到的关注较少.

为了进一步提升 4-T-TSCs 的性能,本工作从 减少异质结硅电池 (HIT 电池) 的切割损失出发, 研究了激光切割与砂轮划片切割对硅电池性能的 影响.发现纳秒激光切割法的热损伤和热传导较为 严重,造成严重的边缘非辐射复合,切割后电池的 V<sub>oc</sub>和填充因子 (FF)显著下降,PCE 损失高达 3% 以上.而采用砂轮划片冷加工的方法无热损伤,避 免了边缘烧蚀,得到的器件截面较为平整,非辐射 复合得到显著抑制.基于冷加工切割法得到的器件 的 V<sub>oc</sub>和 FF 得到显著提高.将得到的 HIT 电池 与正式 ST-PSCs 进行机械堆叠,获得了效率超过 28% 的 4-T-TSCs.

# 2 实 验

# 2.1 实验材料

使用的实验材料信息如下:单晶硅片购自西安 隆基硅材料有限公司,氧化锡胶体溶液 (SnO<sub>2</sub>, 15%, Alfa Aesar),碘化铅 (PbI<sub>2</sub>, 99.99%, TCI), 溴化铅 (PbBr<sub>2</sub>, 99.99%,西安宝莱特光电科技有 限公司),碘化铯 (CsI, 99.999%, Sigma-Aldrich) 甲脒氢碘酸盐 (FAI, 99.99%, GreatcellSolar),甲 胺氢碘酸盐 (MAI, 98%, TCI),甲胺氢氯酸盐 (MACl, 98%, TCI), 双三氟甲基磺酰亚胺锂 (Li-TFSI, 99.95%, Sigma-Aldrich), 4-叔丁基吡啶 (4-TBP), Spiro-OMeTAD(99.5%, 飞鸣科技有限公 司), 乙腈 (99.8%, Sigma-Aldrich), 二甲基亚砜 (DMSO, 99.9%, Sigma-Aldrich)N, N-二甲基甲酰 胺 (DMF, 99.8%, Sigma-Aldrich), 异丙醇 (IPA, 99.8%, Sigma-Aldrich), 氯苯 (CB, 99.8%, Sigma-Aldrich), 三氧化钼 (MoO<sub>3</sub>, 99.5%, Lumtec), 氧化 铟锡 (ITO) 靶材 (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> = 90:10, 北京中诺 新材科技有限公司).

#### 2.2 半透明钙钛矿太阳能电池的制备

将 SnO<sub>2</sub>胶体溶液用去离子水 (体积比为 1:2)稀释得到 SnO<sub>2</sub>纳米晶溶液. 钙钛矿采用两步 法制备,将 437 mg 的 PbI<sub>2</sub>、348.7 mg 的 PbBr<sub>2</sub> 和 24.7 mg 的 CsI 溶于 1 mL DMF 和 DMSO 混 合溶剂 (体积比为 9:1)获得 PbI<sub>2</sub> 前驱体溶液.将 67.4 mg FAI、25.8 mg MAI 和 28.5 mg MACl 溶 于 1 mL IPA 中制备有机盐溶液.将 72.3 mg Spiro-OMeTAD 溶于 1 mL CB 中,加入 29.0  $\mu$ L 4-TBP 和 17.5  $\mu$ L Li-TFSI(520 mg/mL 的乙腈溶于)得 到空穴传输层溶液.

首先分别用蒸馏水、丙酮、异丙醇和乙醇在超 声作用下清洗氧化铟锡 (ITO) 衬底 20 min, 然 后对基底进行等离子体处理 5 min. 将稀释的 SnO<sub>2</sub>纳米晶溶液在 ITO 衬底上以 4000 rad/min 的速度旋涂 20 s, 然后在空气中 150 ℃ 的热台上退 火 15 min 得到电子传输层. 在 No 手套箱内, 采用两 步顺序沉积法制备钙钛矿薄膜,在第1步中, PbI2 前驱体溶液在 SnO2 衬底上以 2000 rad/min 旋涂 30 s, 然后在 N2 气氛中 70 ℃ 退火 1 min; 第 2步,将有机盐溶液滴加到 PbI,基底上先浸泡 20 s, 然后以 1700 rad/min的转速旋涂 30 s, 在空 气中 (相对湿度为 10%—20%)150 ℃ 退火 15 min, 得到均匀光滑的钙钛矿薄膜. 在此基础上将 Spiro-OMeTAD 溶液在钙钛矿膜上以 3000 rad/min 的 转速旋涂 30 s 得到空穴传输层. 对于窗口层的制备, 在高真空 (5×10-4 Pa) 下热蒸镀 20 nm 厚的 MoO3 缓冲层, 沉积速率为 0.5 Å/s (1 Å = 0.1 nm); 然后采用 射频磁控溅射技术,在70℃下沉积200 nm的 ITO 形成透明电极, 其中射频功率为 50 W, 沉积 速率为 0.5 Å/s, 腔压维持在 0.18—0.22 Pa. 最后, 通 过热蒸镀在器件边缘沉积厚度为 70 nm 的银电极.

### 2.3 小面积 HIT 电池的制备

采用电阻率为 1—5  $\Omega$ 、厚度为 150  $\mu$ m 的 n 型 单晶硅片作为衬底. 经过碱性抛光去损伤层和碱 性(KOH)制绒得到均匀的小金字塔织构,按照标准 的 RCA 标准清洗法进行清洗. 制绒工艺完成后, 在高频等离子体增强化学气相沉积 (VHF-PECVD) 系统中,将非晶硅本征层 a-Si:H(i) 和硼掺杂氢化 非晶硅层 a-Si:H(p) 沉积在硅片背面,转移翻面后 将非晶硅本征层 a-Si:H(i) 和磷掺杂氢化非晶硅层 a-Si:H(n) 沉积在硅片正面. 随后通过磁控溅射在 正反面分别制备 90 nm 的 ITO 透明导电电极, 最 后采用低温丝网印刷法制备银栅电极,上述整片 HIT 电池的制备由福建钧石能源有限公司完成. 激 光切割使用镭杰明激光科技有限公司的纳秒红外 (1064 nm) 光纤激光器, 频率为 850 kHz, 脉宽为 2 ns, 速度 400 mm/s, 功率为 8-18 W. 砂轮划片机的 型号为和研科技有限公司 DS616 精密砂轮划片机, 采用的转速为 30000 rad/min, 切割步进速度为 2 mm/s, 所采用的砂轮为厦门石之锐材料科技有 限公司的电镀镍砂轮 (nickel plating)、铜锡砂轮 (Cu-Sn) 和树脂砂轮 (resin).

## 2.4 器件表征

利用场发射扫描电子显微镜 (JEOL JSM-7610F) 拍摄切割后 HIT 电池截面的形貌. 通过三 维光学轮廓仪 (ZYGO NewView 9000) 观察 HIT 电池截面的三维轮廓和表面粗糙度.使用 CHI660E 电化学工作站采集器件的电化学阻抗谱 (EIS).使用 Keithley 2400 在黑暗 (环境)中采集 暗态电流密度-电压 (*J-V*)曲线.瞬态光电压和瞬 态光电流由 Zahner 电化学工作站配合瞬态电化学 测试装置得到.使用 EnliTech 太阳光模拟器在 AM 1.5G 条件下,配合数字源表 (Keithley 2400) 测量 *J-V*特性,扫描速率为 250 mV/s(电压阶跃 为 10 mV,延时时间为 40 ms).单个 ST-PSCs 子电池 的活性面积为 0.20 cm<sup>2</sup>,采用有效面积为 0.12 cm<sup>2</sup> 的黑色掩模版来标定有效面积.使用外量子效率 (EQE)测试系统 (EnliTech, QER666) 测试器件 的 EQE.

# 3 结果与讨论

HIT 电池的结构如图 1(a) 所示, 商业化的 HIT 电池的尺寸通常为 G1 (158.75 mm × 158.75 mm). 目前实验室通常用规格为 20 mm × 20 mm 的玻 璃衬底制备 PSCs, 因此在制备 4T-TSCs 时, 需要 将 HIT 电池切割成与 PSCs 面积相匹配的小尺寸 硅电池 (如 (19 mm × 19 mm)), 如图 1(b) 所示. 常用的方法是激光切割法, 即利用高能激光束照射 在器件表面, 使被照射区域局部气化, 从而达到划 片的目的<sup>[28,29]</sup>. 研究了激光功率对切割后 HIT 电



图 1 (a) HIT 电池的结构示意图; (b) HIT 电池切割前后示意图; (c)—(f) 激光切割优化后的器件性能 (c) V<sub>OC</sub>, (d) J<sub>SC</sub>, (e) FF, (f) PCE

Fig. 1. (a) The structure of HIT silicon solar cell; (b) optical image of HIT silicon solar cell before and after cutting; (c)–(f) device performance after laser cutting: (c)  $V_{\text{OC}}$ , (d)  $J_{\text{SC}}$ , (e) FF, (f) PCE.

池性能的影响, 切割后器件性能的参数统计图如 图 1(c)—(f) 所示. 表 1 列出了 HIT 电池切割前和 不同激光功率切割后的性能, 可以看到切割前器件 效率为 23.83%,  $V_{OC}$ 为 0.731 V, 短路电流密度 ( $J_{SC}$ )为 39.46 mA/cm<sup>2</sup>, FF 为 82.61%; 而经过优 化后在激光功率 12 W 时获得了切割后的最高效 率为20.88%,  $V_{OC}$ 为0.701 V,  $J_{SC}$  为39.27 mA/cm<sup>2</sup>, FF 为 75.83%. 与切割前相比,  $V_{OC}$ 和 FF 均明显 下降, PCE 损失超过 3%. 由于激光划片时要达到 约 2355 ℃ 时才能使硅材料气化, 激光中心区域的 热量沿着硅衬底和金属电极传导, 从而使烧蚀区域 扩大. 而 HIT 电池表面的非晶硅层在超过 250 ℃

表 1 切割前与不同激光功率切割后对应 HIT 电 池的最优性能

Table 1. Optimal performance of HIT silicon solar cell before and after cutting with different laser power.

Laser power	$V_{\rm OC}/{ m V}$	$J_{ m SC}/({ m mA}{\cdot}{ m cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
Before cutting	0.731	39.46	82.61	23.83
$9 \mathrm{W}$	0.703	38.79	74.36	20.29
$12 \mathrm{W}$	0.701	39.27	75.83	20.88
$15 \mathrm{W}$	0.697	39.62	73.90	20.41
18 W	0.699	39.53	74.24	20.52

会被破坏<sup>[30]</sup>,所以消除热效应的影响从而减少 V<sub>OC</sub>和FF的下降是急需解决的问题.

由于激光切割的热损伤和热传导比较严重,所 以尝试使用砂轮划片冷加工的方法对 HIT 电池进 行切割.砂轮划片机砂轮切割工艺是以强力磨削为 手段,通过空气静压支承的电主轴带动超薄金刚石 刀片高速旋转,用刀片上的微细磨粒与被加工物进 行接触,使划切处的材料产生碎裂,配合水的冲洗 作用将切屑带出[31].分别尝试利用电镀镍砂轮、 Cu-Sn 砂轮和树脂砂轮 3 种不同黏合剂的超薄砂轮 对 HIT 电池进行切割, 切割后的性能参数统计如 图 2(a)—(d)所示, 最优器件的具体性能参数如表 2 所列. 电镀镍砂轮硬度过大, 排屑能力差, 磨粒容 易产生脱落,不适合硅脆性材料的切割,切割后器 件的 Voc 和 FF 损失较大, 导致最终 PCE 低至 19% 左右. Cu-Sn 砂轮切割后器件的 Voc 达到 0.715 V 左右,同时 FF 也达到 75% 以上,使最终的 PCE 达到 21% 以上. 树脂砂轮质地太软, 出刃快, 孔隙率 高,同时银栅线会影响其锋利性,使切割后器件的  $V_{\rm OC}$ 和 FF 相比 Cu-Sn 砂轮的器件均有所下降,导 致最终器件的 PCE 仅有 20.8% 左右. 综上所述, Cu-Sn 砂轮由于强度适中, 较适合脆性材料的切割, Cu-Sn 砂轮切割后的 HIT 电池可以得到较优的性能.



图 2 砂轮黏合剂的种类对切割后 HIT 电池性能的影响 (a) V<sub>OC</sub>; (b) J<sub>SC</sub>; (c) FF; (d) PCE

Fig. 2. The influence of different grinding wheel adhesives on the performance of HIT silicon cells after cutting: (a)  $V_{\rm OC}$ ; (b)  $J_{\rm SC}$ ; (c) FF; (d) PCE.

表 2 不同砂轮黏合剂所对应切割后 HIT 电池最 优器件的性能

Table 2.Optimal performance of HIT silicon solarcell after cutting with different grinding wheel adhesives.

Adhesives	$J_{ m SC}~/({ m mA}{\cdot}{ m cm}^{-2})$	$V_{\rm OC}$ /V	$\mathrm{FF}/\%$	PCE $/\%$
Nickel plating	39.45	0.695	70.64	19.37
Cu-Sn	39.47	0.716	75.98	21.47
resin	38.98	0.709	76.15	21.04

进一步优化 Cu-Sn 砂轮中金刚石粒度的尺寸 来减少切割损伤. 砂轮名称的尾号越大, 代表金刚 石粒度越小. 如图 3(a)—(d) 所示, Cu-Sn #400 的 金刚石粒度最大, 其切割后的崩边比较厉害, 且截 面较为粗糙, 导致 V<sub>OC</sub> 和 FF 均大幅下降. 随着砂 轮金刚石粒度的减小, 器件的 V<sub>OC</sub> 呈现大幅提升 后又开始下降, J<sub>SC</sub> 基本保持不变, FF 也呈现先大 幅提升后又微弱下降的趋势, 综合了 V<sub>OC</sub> 和 FF 的 变化影响, 最终器件的 PCE 也呈现先上升后下降 的趋势, Cu-Sn #2000 获得了最高的 PCE. 这主要 是由于金刚石磨粒越小, 硅片正背面的崩边越小, 切 割面越平整, 损伤区域越小. 当磨粒达到#3000 时, 磨粒太小导致强度过低. 表 3 展示了 Cu-Sn 砂 轮不同金刚石粒度对应切割后 HIT 电池的最优性 能, Cu-Sn #2000 对应的器件获得最高的 PCE 为 21.81%, *V*<sub>OC</sub> 达到 0.704 V, *J*<sub>SC</sub> 为 39.52 mA/cm<sup>2</sup>, FF 达到了 78.37%. 与激光切割后的器件性能相比 较, 砂轮划片机优化后器件的 *V*<sub>OC</sub> 有小幅度的提高, FF 大幅提升, 导致最终的平均 PCE 提高了 1% 左右, 有效降低了切割效率损失.

表 3 Cu-Sn 刀具中金刚石磨粒的粒度对应切割 后 HIT 电池最优器件的性能

Table 3. The influence of the size of diamond abrasive in Cu-Sn cutter on the performance of HIT silicon solar cells after cutting.

Particle size	$V_{\rm OC}/{\rm V}$	$J_{\rm SC} \ /({\rm mA{\cdot}cm^{-2}})$	$\mathrm{FF}/\%$	$\mathrm{PCE}/\%$
#400	0.703	39.23	73.48	20.28
#800	0.716	39.45	75.98	21.47
#2000	0.704	39.52	78.37	21.81
#3000	0.712	39.35	76.21	21.34

为了探究砂轮划片机切割和激光切割引起性 能差异的原因,对切割后的器件截面形貌进行分 析,结果如图 4 所示.图 4(a),(b)分别为砂轮划片 机和激光切割后的器件截面形貌,可以看出砂轮划 片机切割后 HIT 电池截面只有进刀侧和出刀侧有 略微的崩边 (箭头方向为砂轮进刀方向),中间区域 较为平整,而激光切割后的截面上半部分激光烧蚀 的区域极其粗糙,下半部分机械断裂区域较为平 整 (箭头方向为激光进光方向).图 4(c),(d)分别为



图 3 Cu-Sn 刀具中金刚石磨粒的粒度对切割后 HIT 电池性能的影响 (a) V<sub>OC</sub>; (b) J<sub>SC</sub>; (c) FF; (d) PCE

Fig. 3. Influence of diamond particle size in Cu-Sn cutter on the performance of HIT silicon solar cell after cutting: (a)  $V_{\rm OC}$ ; (b)  $J_{\rm SC}$ ; (c) FF; (d) PCE.

砂轮划片机和激光切割后的截面形貌的局部放大 图,可以观察到砂轮划片机切割后的截面有横向金 刚石颗粒造成的密集刮痕, 而激光切割后能看到杂 乱无章的烧蚀区域和未及时排除的硅屑凝结<sup>[32]</sup>. 图 4(e),(f) 分别为砂轮划片机切割和激光切割后器 件截面的三维轮廓图 (70 μm × 50 μm), 可以看出 砂轮划片机切割的表面粗糙度 (S<sub>a</sub>) 为 21 nm; 而 激光切割的 S。为 624 nm. 说明砂轮划片机对 HIT 电池的影响区域更小,器件的损伤更小.同时 也采用万用表测试了切割后 HIT 电池两端的电阻, 结果显示砂轮划片机切割后的器件电阻为 3 MΩ 左右, 而激光切割后的器件电阻只有 1.2 MΩ 左右. 器件两端电阻的减小可能是由于激光切割过程 ITO、非晶硅和银颗粒会与侧面的硅衬底进行粘 结,导致绝缘性下降,而砂轮划片机切割过程中由 于冷加工的方式只会产生粉末,且在水的冲洗下直 接被带走,减少了杂质的引入.

为了研究切割后器件内部载流子的复合情况, 首先通过暗态下的电化学阻抗谱 (EIS) 测量不同 器件复合电阻 (施加偏压为 0.05 V),可以明显看 出砂轮划片机切割的器件具有更大的复合电阻 (图 5(a)),表明这种冷加工的方式确实可以减少器 件边缘的载流子复合.同时也测试了不同器件的暗 态 *J-V*曲线,如图 5(b)所示,暗态下砂轮划片机切 割的器件电流密度更小,这说明此工艺获得的太阳 能电池复合路径更少,表现出更理想的二极管行 为.在光照条件下,分析了两种切割方式获得的器 件的瞬态光电压 (TPV) 和瞬态光电流 (TPC)曲 线. 如图 5(c),(d) 所示, 砂轮划片机切割的器件具 有更大的光电压寿命和更小的光电流寿命, 表明器 件的非辐射复合得到抑制, 载流子提取更高效. 同 时也研究了短路 J<sub>SC</sub> 和 V<sub>OC</sub> 对入射光强度的依赖 关系, 如图 5(e),(f) 所示. 其中 J<sub>SC</sub> 随光强的变化 可以表示为

$$J_{\rm SC} \propto I^{\alpha},$$
 (1)

(1) 式中 α 为指数因子, *I* 为光照强度. 根据砂轮划 片机切割后器件的 *J*<sub>SC</sub> 与光强的关系拟合得到 α 为 0.961, 而激光切割的拟合得到 α 为 0.902, 砂 轮划片机切割得到的 α 更接近 1, 表明其边缘复合 得到一定的抑制<sup>[33]</sup>. 为了进一步研究器件内部载 流子复合的情况, 测试了不同光强下的 *V*<sub>OC</sub>, 可表 示为

$$V_{\rm OC} \propto n \frac{kT}{q} \ln I,$$
 (2)

(2) 式中 k 为玻尔兹曼常数, T 为开尔文温度, q 为 基元电荷, n 为理想因子. 拟合后可得砂轮划片机 切割后的理想因子为 1.544, 激光切割后的理想因 子为 1.860, 相比之下砂轮划片机切割后的 n 值更 接近于理想值 1, 表明砂轮划片机切割这种冷加工 的方法会更有利于减少边缘缺陷的产生<sup>[34]</sup>. 综上 所述, 利用砂轮划片机切割 HIT 电池可以有效降 低器件边缘的非辐射复合.

将 HIT 电池作为底电池与顶部的 ST-PSCs 进行机械堆叠,制备成 4T-TSCs,其结构如图 6(a) 所示,其中 PDMS 为聚二甲基硅氧烷通过复刻工



图 4 砂轮划片机切割与激光切割后 HIT 电池截面形貌和粗糙度对比 (a), (b) 截面形貌; (c), (d) 截面局部放大图; (e), (f) 三维轮廓图

Fig. 4. Comparison of cross-sectional SEM images and roughness of HIT silicon solar cell after grinding wheel and laser cutting: (a), (b) Cross-sectional morphology; (c), (d) partial magnification of cross-section morphology; (e), (f) 3 D outline of the cross-section.



图 5 切割后 HIT 电池的载流子复合动力学 (a) 在 0.05 V 偏压和黑暗条件下测得器件 EIS; (b) 器件的暗态 *J-V*曲线; (c) 瞬态 光电压; (d) 瞬态光电流; (e) 短路电流密度与光强的关系; (f) 开路电压与光强的关系

Fig. 5. Charge recombination kinetics of silicon solar cells after cutting: (a) Electrochemical impedance spectra of devices measured in the dark at 0.05 V bias; (b) dark *J-V* curves of the devices; (c) TPV; (d) TPC; (e) relationship between  $J_{SC}$  and light intensity; (f) relationship between  $V_{OC}$  and light intensity.



图 6 (a) 4T-TSCs 结构示意图; (b) ST-PSCs 的截面 SEM 形貌; (c) 切割后 HIT 硅电池的 *J-V*曲线; (d) 4T-TSCs 的 EQE 曲线; (e) 4T-TSCs 的 *J-V*曲线

Fig. 6. (a) Schematic diagram of the structure of 4T-TSCs; (b) cross-sectional SEM image of ST-PSC; (c) *J-V* curve of HIT silicon solar cell after cutting; (d) EQE curves of 4T-TSCs; (e) *J-V* curves of 4T-TSCs.

艺制备的减反射薄膜, Passivation 为钝化层. 通过 对器件横截面进行 SEM 表征 (见图 6(b))来证明 其结构. 图 6(c) 所示为切割成小面积后的 HIT 电 池的 *J-V* 曲线和详细参数, 其最优效率为 21.81%. 通过外量子效率 (EQE) 来表征相应 4T-TSCs 的 光谱响应, 如图 6(d) 所示, 顶层 ST-PSCs 在 300— 400 nm 波长的光谱响应较低, 而在 500—700 nm 波长范围的光谱响应均达到 80% 以上, 积分电流 密度为 19.49 mA/cm<sup>2</sup>, *J*-V曲线测得  $J_{SC}$  误差仅 为 3.6%;并且由于紫外和可见光波段的光 (300— 700 nm) 基本被顶层 ST-PSCs 吸收,所以底层 HIT 硅电池仅在 750—1000 nm 波长范围内有较 强的光谱效应,HIT 硅电池的积分电流密度为 16.35 mA/cm<sup>2</sup>. 图 6(e) 为 4T-TSCs 的 *J*-V曲线, 详细参数如表 4 所示,HIT 电池经过顶层 ST-PSCs 滤光后,其  $V_{OC}$  下降到 0.681 V,  $J_{SC}$  降低到 16.87 mA/cm<sup>2</sup>, FF 为 79.04%, PCE 下降到 9.08%; ST-PSCs 顶电池的 PCE 高达 19.25%,  $V_{OC}$  为 1.207 V,  $J_{SC}$  为 20.22 mA/cm<sup>2</sup>, FF 也达到 78.81%. 因此获得了 PCE 为 28.33% 的四端钙钛矿/硅叠层 太阳能电池.

表 4 4 T-TSCs 的详细 *J-V*参数 Table 4. Detailed *J-V* parameters of 4 T-TSCs.

		-		
Device	$V_{\rm OC}/{\rm V}$	$J_{ m SC}/ m (mA{\cdot}cm^{-2})$	FF/%	PCE/%
Silicon cell (filtered by ST-PSC)	0.680	16.87	79.04	9.08
$\operatorname{ST-PSCs}$	1.207	20.22	78.81	19.25
4 T-TSCs				28.33

# 4 结 论

本文采用砂轮划片机对 HIT 电池进行切割可 以减少器件的边缘复合,提升了四端钙钛矿/硅叠 层太阳能电池的效率.与激光切割相比,砂轮划片 机切割这种冷加工的方法可以有效避免 HIT 电池 边缘的热损伤,得到的器件截面较为平整,损伤区 域较小.因此,砂轮划片机切割后的 HIT 电池的非 辐射复合得到抑制,器件的 V<sub>OC</sub>和 FF 得到提高, 平均 PCE 提高了 1% 左右.将切割后的 HIT 电池 与正式 ST-PSCs 进行机械堆叠,获得了效率超过 28% 的 4T-TSCs.

#### 参考文献

- Binetti S, Acciarri M, Le Donne A, Morgano M, Jestin Y 2013 Int. J. Photoenergy 2013 249502
- [2] Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W, Irie T, Konishi K, Nakano K, Uto T, Adachi D, Kanematsu M, Uzu H, Yamamoto K 2017 *Nat. Energy* 2 17032
- [3] Andreani L C, Bozzola A, Kowalczewski P, Liscidini M, Redorici L 2019 Adv. Phys. X. 4 1548305
- [4] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 J. Am. Chem. Soc. 131 6050
- [5] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 Science 338 643

- [6] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Ryu S, Seo J, Seok S I 2015 Science 348 1234
- [7] Jiang Q, Zhao Y, Zhang X, Yang X, Chen Y, Chu Z, Ye Q, Li X, Yin Z, You J 2019 Nat. Photonics 13 460
- [8] National Renewable Energy Laboratory 2022 Research Cell Efficienc Recordshttps://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html (accessed December, 2022)
- [9] Wang R, Huang T, Xue J, Tong J, Zhu K, Yang Y 2021 Nat. Photonics 15 411
- [10] Polman A, Knight M, Garnett E C, Ehrler B, Sinke W C 2016 Science 352 aad4424
- [11] Jošt M, Kegelmann L, Korte L, Albrecht S 2020 Adv. Energy Mater. 10 1904102
- [12] Liu N, Wang L, Xu F, Wu J, Song T, Chen Q 2020 Front. Chem. 8 603375
- [13] Aydin E, Allen T G, De Bastiani M, Xu L, Ávila J, Salvador M, Van Kerschaver E, De Wolf S 2020 Nat. Energy 5 851
- [14] Fu F, Li J, Yang T C-J, Liang H, Faes A, Jeangros Q, Ballif C, Hou Y 2022 Adv. Mater. 34 2106540
- [15] Coletti G, Luxembourg S L, Geerligs L J, et al. 2020 ACS Energy Lett. 5 1676
- [16] Kothandaraman R K, Jiang Y, Feurer T, Tiwari A N, Fu F 2020 Small Methods 4 2000395
- [17] Leijtens T, Bush K A, Prasanna R, McGehee M D 2018 Nat. Energy 3 828
- [18] Kim C U, Jung E D, Noh Y W, Seo S K, Choi Y, Park H, Song M H, Choi K J 2021 *EcoMat* 3 e12084
- [19] Chen C, Song Z, Xiao C, Awni R A, Yao C, Shrestha N, Li C, Bista S S, Zhang Y, Chen L, Ellingson R J, Jiang C-S, Al-Jassim M, Fang G, Yan Y 2020 ACS Energy Lett. 5 2560
- [20] Wang D, Guo H, Wu X, Deng X, Li F, Li Z, Lin F, Zhu Z, Zhang Y, Xu B, Jen A K-Y 2022 Adv. Funct. Mater. 32 2107359
- [21] Chen B, Baek S-W, Hou Y, Aydin E, et al. 2020 Nat. Commun. 11 1257
- [22] Ying Z, Yang X, Zheng J, Zhu Y, Xiu J, Chen W, Shou C, Sheng J, Zeng Y, Yan B, Pan H, Ye J, He Z 2021 J. Mater. Chem. A 9 12009
- [23] Wang Z, Zhu X, Zuo S, Chen M, Zhang C, Wang C, Ren X, Yang Z, Liu Z, Xu X, Chang Q, Yang S, Meng F, Liu Z, Yuan N, Ding J, Liu S, Yang D 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1908298
- [24] Tong J, Jiang Q, Zhang F, Kang S B, Kim D H, Zhu K 2020 ACS Energy Lett. 6 232
- [25] Anaya M, Lozano G, Calvo M E, Míguez H 2017 Joule 1 769
- [26] Chen B, Ren N, Li Y, Yan L, Mazumdar S, Zhao Y, Zhang X 2021 Adv. Energy Mater. 11 2100856
- [27] Wang Q, Yan L L, Chen B B, Li R J, Wang S L, Wang P Y, Hang Q, Xu S Z, Hou G F, Chen X L, Li Y L, Ding Y, Zhang D K, Wang G C, Zhao Y, Zhang X D 2021 Acta Phys. Sin. 70 057802 (in Chinese) [王其, 延玲玲, 陈兵兵, 李仁杰, 王三龙, 王鹏阳, 黄茜, 许盛之, 侯国付, 陈新亮, 李跃龙, 丁毅, 张德坤, 王广才, 赵颖, 张晓丹 2021 物理学报 70 057802]
- [28] Chen K C, Su Y K, Lin C L, Hsu H C 2011 J. Lightwave Technol. 29 1907
- [29] Rauscher P, Hauptmann J, Beyer E 2013 Phys. Procedia 41 312
- [30] Park J, Dao V A, Kim S, Pham D P, Kim S, Le A H T, Kang J, Yi J 2018 Sci. Rep. 8 15386
- [31] Li M, Chen J, Lin Q, Wu Y, Mu D 2019 Diam. Relat. Mater. 97 107440
- [32] Gurevich E L, Gurevich S V 2014 Appl. Surf. Sci. 302 118
- [33] He Z, Xiong J, Dai Q, Yang B, Zhang J, Xiao S 2020 Nanoscale 12 6767
- [34] Lian X, Chen J, Shan S, Wu G, Chen H 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 46340

# Four-terminal perovskite/silicon series solar cells with 28% efficiency achieved by suppressing edge recombination<sup>\*</sup>

Fang Zheng<sup>1)2)3)</sup> Zhang Fei<sup>3)</sup> Qin Xiao-Jun<sup>1)†</sup> Yang Liu<sup>2)</sup> Jin Yong-Bin<sup>2)</sup>

Zhou Yang-Ying<sup>1</sup>) Wang Xing-Tao<sup>1</sup>) Liu Yun<sup>1</sup>)

Xie Li-Qiang<sup>2)‡</sup> Wei Zhan-Hua<sup>2)††</sup>

1) (China Huaneng Clean Energy Research Institute, Beijing 102209, China)

2) (Institute of Luminescent Materials and Information Displays, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

3) (Institute of Manufacturing Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

(Received 19 November 2022; revised manuscript received 17 December 2022)

#### Abstract

Although the commercial application of solar cells pursues scalable and large-area devices, small-area solar cells on a scale of several centimeters possess many advantages such as low fabrication cost and facile highthroughput screening in the research laboratory. Most emerging photovoltaic technology starts from the studying of small-area devices. Recently, perovskite/silicon tandem solar cells have aroused extensive research interest because they can break through the radiative efficiency limit of single-junction solar cells. However, when commercial large-area silicon cells are cut into small pieces with a few squared centimeters in area for laboratory use, there occurs a significant efficiency loss, limiting the performance of tandem cells. Herein, to eliminate the thermal damage caused by the traditional laser cutting method and also reduce the non-radiative recombination of heterojunction silicon cells after being cut, a cold-manufacturing method of grinding wheel dicing is used to cut heterojunction silicon cells. This method is realized by high-speed mechanical grinding accompanied by liquid washing, which avoids damaging the edge of solar cell caused by heat. Compared with the device cut by laser, the heterojunction silicon cells cut by the cold-manufacturing method exhibit less crosssectional damage. The measurements by scanning electron microscopy (SEM) and three-dimensional optical profilometer reveal that the morphology of the device edge is smoother than the counterpart cut by laser. Device physics measurements including electrochemical impedance spectrum(EIS), dark current-voltage curves, transient photovoltage (TPV), transient photocurrent (TPC), and the dependence of short-circuit current density and open-circuit voltage on light intensity reveal that the cold-manufacturing method can significantly prevent the heterojunction silicon cells from non-radiatively recombining after being cut. These results indicate that the edge-recombination of the silicon solar cells cut by grinding wheels is reduced compared with that cut by laser. As a result, statistical analysis of the device performance reveals that both the open-circuit voltage and fill factor of the device are improved, and the average photoelectric conversion efficiency increases by an absolute efficiency of  $\sim 1\%$ . Stacking the obtained silicon cells with the normal transparent perovskite solar cells, the obtained four-terminal perovskite/silicon tandem solar cells deliver an efficiency of over 28%. This work emphasizes the importance of reducing efficiency loss during manufacturing the heterojunction silicon solar cell in fabricating high-performance silicon-based tandem solar cells.

Keywords: silicon cell cutting, edge recombination, heterojunction silicon cell, perovskite/silicon tandem solar cells

PACS: 73.50.Pz, 84.60.Jt, 88.40.H-

#### **DOI:** 10.7498/aps.72.20222209

<sup>\*</sup> Project supported by the Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U21A2078) and the

National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22179042).

 $<sup>\</sup>dagger$  Corresponding author. E-mail: xj\_qin@qny.chng.com.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: lqxie@hqu.edu.cn

<sup>††</sup> Corresponding author. E-mail: weizhanhua@hqu.edu.cn

物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 减小边缘复合助力28%效率的四端钙钛矿/硅叠层太阳能电池

方正 张飞 秦校军 杨柳 靳永斌 周养盈 王兴涛 刘云 谢立强 魏展画

Four-terminal perovskite/silicon series solar cells with 28% efficiency achieved by suppressing edge recombination

Fang Zheng Zhang Fei Qin Xiao-Jun Yang Liu Jin Yong-Bin Zhou Yang-Ying Wang Xing-Tao Liu Yun Xie Li-Qiang Wei Zhan-Hua

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 72, 057302 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222209 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.72.20222209 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

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

钙钛矿/硅叠层太阳电池中平面a-Si:H/c-Si异质结底电池的钝化优化及性能提高

Passivation optimization and performance improvement of planar a-Si:H/c-Si heterojunction cells in perovskite/silicon tandem solar cells

物理学报. 2019, 68(2): 028101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181759

基于双层电子传输层钙钛矿太阳能电池的物理机制

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

锡基钙钛矿太阳能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

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

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

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells 物理学报. 2018, 67(22): 228801 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457