

钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池的研究进展*

李春静 杨瑞霞[†] 田汉民

(河北工业大学电子信息工程学院 天津市电子材料与器件重点实验室 天津 300400)

2017-07-12收到

[†] email: yangrx@hebut.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20180603

Perovskite crystalline silicon tandem solar cells

LI Chun-Jing YANG Rui-Xia[†] TIAN Han-Min

(School of Electronics and Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin Key Laboratory of Electronic Materials and Devices, Tianjin 300400, China)

摘要 有机—无机杂化钙钛矿电池因其禁带宽度可调、光吸收系数高、光电转化效率高、制备成本低等优点而被用于硅基叠层太阳能电池中,使得太阳能电池的转换效率提高,生产成本降低,应用范围也更为广泛。文章介绍了钙钛矿吸收材料和钙钛矿/晶硅叠层电池的工作原理,对钙钛矿/晶硅叠层电池的分类、影响其性能的主要因素进行了归纳综述,对钙钛矿/晶硅叠层电池未来发展进行了展望。

关键词 钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池, 机械堆叠, 集成一体化结构, 光谱分离, 效率

Abstract Due to its tunable band gap, high light absorption coefficient, high photoelectric conversion efficiency and low preparation cost, organic-inorganic hybrid perovskite solar cells have been used for silicon based tandem solar cells to improve efficiency and reduce costs, thus they have broad application prospects. This paper gives an introduction to the perovskite absorption materials and operation principle of perovskite/silicon tandem solar cells. The classification of these cells and the factors influencing their properties are reviewed. Finally, we present the prospects for their future development.

Keywords perovskite/crystalline silicon tandem solar cell, mechanically stacked, monolithically integrated structure, spectral splitting, efficiency

1 引言

太阳能是一种可再生的清洁能源,对于人类的可持续发展具有重要的意义。而太阳能电池可直接将太阳能转化为电能,光电转换效率、制备成本是决定其工业化应用的关键因素。目前,硅基太阳能电池是太阳能电池的主流,占据了90%的光伏市场^[1],硅太阳能电池的效率已达到25.6%^[2],接近肖克利—奎伊瑟(Shockley—Queisser)极限效

率(29.4%)^[3],但制备成本居高不下。面对来自石油和核能源的竞争,需要降低硅基太阳能电池的制备成本,同时提高电池的效率。由于太阳光谱的能量分布较宽,任何一种半导体材料只能吸收能量值比其禁带宽度大的光子。因此,可在硅电池顶层叠加宽带隙材料构成叠层电池,拓宽电池的光谱响应,最大限度地利用太阳能,提高太阳能电池的效率。目前已报道的基于硅基叠层电池的理论极限效率可从29%提高到42.5%^[4],叠层电池顶电池的选择需要满足以下要求:与底层硅电池带隙匹配^[5]、光电转化效率高和制造成本低^[6]。

* 河北省在读研究生创新基金(批准号:220056)资助项目;天津市自然科学基金重点项目(批准号:15JCZDC37800)

有机—无机杂化钙钛矿太阳能电池因具有低成本、易制备和优异的光电转化性能等优点而在国际上备受关注，并且发展迅速，电池转化效率已从2009年的3.8%^[7]提升到2016年的22.1%^[8]，钙钛矿材料也被认为是下一代低成本太阳能电池的光吸收材料^[9]。由于钙钛矿和硅具有不同的带隙，为了充分利用太阳光谱，钙钛矿太阳能电池可作为顶电池与硅电池形成叠层太阳能电池，即钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池，结构如图1所示^[6]。这种钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池既拓宽了电池的光谱响应范围，提高了太阳能电池效率，又降低了制备成本。目前香港理工大学研发的钙钛矿/单晶硅叠层太阳能电池，不仅在成本上比硅基太阳能低，可由目前的硅基太阳能电池3.9港元/瓦降至2.73港元/瓦，而且效率可达到25.5%^[10]，据预测钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池的效率可超过35%^[11-13]，远远超过硅太阳能电池的理论效率，对于太阳能电池的能量转换来说是一大飞跃，极大地提高了太阳能电池的发展前景。本文主要介

绍钙钛矿材料结构、性质以及叠层电池的工作原理，综述了三种叠层电池的结构，并分析了影响钙钛矿/晶硅叠层电池转换效率的关键因素，并对未来发展进行了展望。

2 钙钛矿材料简介

典型的钙钛矿化合物一般是立方体或八面体结构，其表达式为 ABX_3 ^[14]，A表示有机阳离子，一般为 $CH_3NH_3^+$ ^[15, 16](MA)或 $HC(NH_2)_2^+$ ^[17-19](FA)；B表示金属阳离子，一般为 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} ；X表示卤素阴离子，一般为 Cl^- ， Br^- ， I^- 等。晶胞结构如图2所示^[14]， BX_6 构成了八面体，B原子位于八面体核心，卤素X(I, Br, Cl)原子占据八面体的角，A原子位于面心立方晶格顶角位置，卤素八面体共顶点连接形成了三维框架结构，这种八面体共顶点连接方式更稳定，而且空隙更大，有利于缺陷的扩散迁移。

有机—无机钙钛矿(ABX_3)是一种直接带隙半导体，因其具有较大的光吸收系数，陡峭的吸收边缘^[20]，较低的子带隙吸收^[20]与较低的载流子复合率^[21]等优点而受到科学界广泛关注。研究发现，当钙钛矿薄膜厚度为400 nm时就可以吸收紫外—近红外光谱范围内的所有光子^[20]。该类钙钛矿材料可由多种方法制备，诸如溶液法^[22, 23]、气相沉积法^[15]、气相辅助溶液法^[24]等，并且能够在玻璃与柔性材料表面上制备^[25, 26]。此外，钙钛矿的禁带宽度 E_g 的大小能够通过替位掺杂或者有机阳离子交换等手段调节。例如，用 Cl^- 或者 Br^- 元素替代 $CH_3NH_3PbI_3$ 中部分或全部的I元素来调节带隙大小，其可调范围在1.55—2.3 eV^[27, 28]；用 $HC(NH_2)_2^+$ (FA^+)与 $CH_3NH_3PbBr_xI_{3-y}$ 中的 $CH_3NH_3^+$ (MA^+)交换，其带隙可调范围在1.48—2.23 eV(y 值为0—3)^[17, 18, 29]。这一性质可以使此类钙钛矿太阳能电池被应用到硅基叠层太阳能电池中来提高电池的转化效率。钙钛矿2013年取得的进步证明了其为第一个可使硅基叠层电池效率超过25%的低成本的顶电池吸收材料^[9]。

在叠层电池结构中，当禁带宽度1.12 eV的高

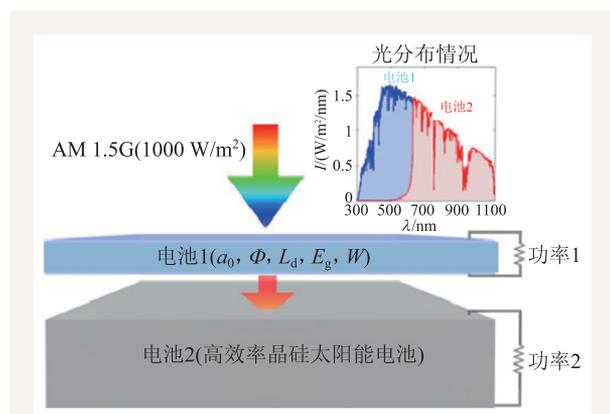


图1 叠层电池结构^[6]，其中 a_0 为吸收系数， Φ 为光致发光效率， L_d 为载流子扩散长度， E_g 为吸收材料的禁带宽度， W 为吸收材料的厚度， I 为太阳光谱辐射值

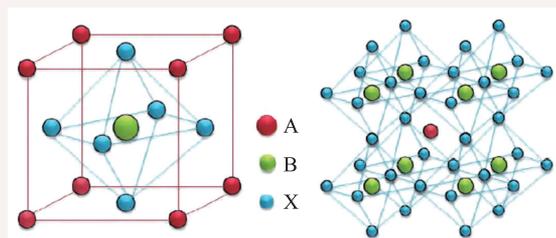


图2 典型的钙钛矿晶格结构

效单晶硅^[30, 31]为底电池, 顶电池的禁带宽度在1.6—1.8 eV之间时^[5], 硅叠层电池效率可达到最大; 而对于禁带宽度为1.55 eV的甲胺铅碘(CH₃NH₃PbI₃)钙钛矿, Noh等人^[27]通过使用Br⁻取代部分I⁻来调节禁带宽度, 带隙范围为1.55—2.3 eV, 因而可制备禁带宽度为1.6—1.8 eV的CH₃NH₃PbI_{3-3x}Br_{3x}钙钛矿吸收材料, 为叠层电池的应用开辟了新前景。

3 钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池的工作原理

钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池的工作原理是利用不同的带隙吸收不同的太阳光光谱, 提高电池的转化效率。将钙钛矿电池与硅电池按能隙从大到小的顺序从外向里叠合起来, 让短波长的光被最外侧的宽带隙钙钛矿太阳能电池吸收, 波长较长的光能够透射进去让窄带隙的硅太阳能电池吸收, 这就有可能最大限度地光能变成电能, 大大地提高了太阳光谱的利用率、电池的性能和稳定性。

当钙钛矿的禁带宽度为1.55 eV时, 它可以吸收波长小于800 nm的光子, 而带隙为1.12 eV的硅电池可吸收波长小于1100 nm的光子。当两者构成叠层电池时, 二者吸收光谱互补, 不但大大提高了太阳光谱的利用率, 而且降低了制备成本。White^[6]等人系统地研究了顶电池的带隙、吸收系数、扩散长度和光致发光效率对高效晶硅叠层电池效率的影响, 使用光致发光效率来表征载流子的复合, 其中光致发光效率为辐射复合与整体复合的比; 也可由电池的光致发光效率推导出开路电压, 且顶电池的带隙随着光致发光效率的减少而增加, 当扩散长度在100 nm左右, 光致发光效率 ϕ 为 10^{-5} , 禁带宽度范围在1.5—2.5 eV时, 叠层电池效率可达到30%以上。Lal等人^[13]采用满足上述条件的钙钛矿电池为顶电池制备钙钛矿/晶硅叠层电池, 得出当顶电池光吸收层CH₃NH₃PbI₃的禁带宽度 $E_g=1.55$ eV, 载流子的扩散长度小于100 nm时, 叠层电池效率可超过30%; 当光吸收层CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_{1-x}(载流子扩散长

度大于1000 nm)的禁带宽度 $E_g=1.7$ eV时, 具有良好的光子管理的叠层电池的效率可超过35%。

4 钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池分类

钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池结构主要分为3种^[32], 分别为机械堆叠结构、集成一体化结构和光谱分离结构。

4.1 机械堆叠钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池

机械堆叠结构又称为4终端堆叠结构, 是指单独制备顶电池和底电池, 其中大带隙的钙钛矿电池为顶电池, 小带隙的硅电池为底电池, 然后把钙钛矿电池直接堆叠在硅电池上面, 其结构如图3所示。机械堆叠叠层电池不仅可以灵活地选择禁带宽度, 分配光吸收, 而且不需要电流匹配, 较容易实现^[6]。对于透明电极的选择, 机械堆叠层电池需要4个电极, 其中3个电极为透明电极, 并且要求顶电池具有大带隙透明电极, 尤其是对红外光具有高透过性, 这也就提高了制备成本。2014年Bailie等人^[33]采用一种半透明CH₃NH₃PbI₃钙钛矿电池/晶硅叠层太阳能电池结构, 在钙钛矿电池上沉积一种透明的银纳米线电极来实现半透明器件, 使电池效率从11.4%(硅电池的效率)提高到17.0%(叠层电池的效率), 相对效率提升了50%。同年, Löper等人^[34]采用一种红外透明的CH₃NH₃PbI₃钙钛矿太阳能电池来实现钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池结构, 如图4所示。钙钛矿顶电池使用透明的铟锡氧化物(ITO)薄膜代替Au作为后电极, 实现全透明器件, 先在有机分子螺二茆(spiro-OMeTAD)上先沉积一层30 nm厚的氧化钼(MoO₃)作为空穴缓冲层, 防止直接在spirop-OMeTAD上溅射ITO, 从而破坏spirop-OMeTAD的特性, 影响电池效率。而底电池为a-Si:H/c-Si异质结电池, 使得叠层电池的效率达到了13.4%(底电池: 7.2%, 顶电池: 6.2%)。他们还详细地分析了叠层电池的光学损失, 估计了钙钛矿/晶硅叠层电池效率升高的潜能。基于效率损失分析, 他们预测通过优化的电池结构解决各

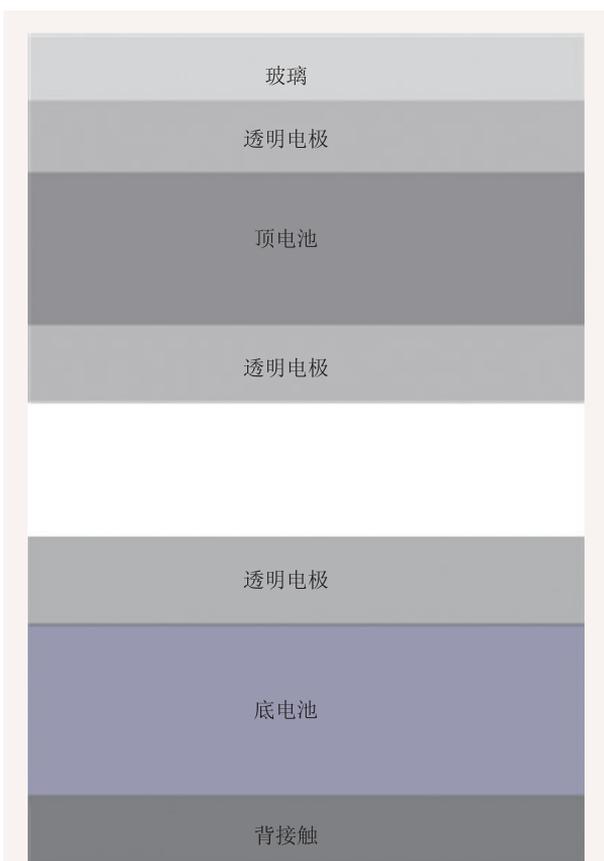


图3 机械堆叠叠层太阳能电池结构

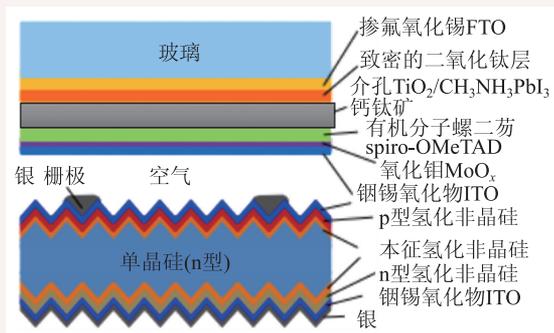


图4 CH₃NH₃PbI₃钙钛矿/晶硅叠层电池

子电池的光学损失问题，无光学损失的叠层电池的效率将近达到28%；当两电池之间的电流匹配时，可使叠层电池的效率达到31.6%。

4.2 集成一体化钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池

集成一体化法是先制备出一个完整硅太阳能电池，再在硅太阳能电池上生长钙钛矿电池，使用中间层连接两个子电池，从顶层太阳能电池引

出一个电极，同时从底电池引出一个电极，构成2个终端结构(以下简称2端结构)的叠层电池，其结构如图5所示，中间层一般为隧道层^[35]或复合层，该复合层通常为一种很薄的金属或透明电极^[36, 37]。隧道结的掺杂浓度影响着器件的性能，进而寻求合适的掺杂浓度，使隧道结满足太阳能器件的要求。集成一体化叠层电池需要顶电池和底电池之间的电流匹配，因此需要不同的光学设计，使底电池和顶电池具有良好的兼容性，而它的优势在于只需要一个透明电极，成本较低。

Mailoa 等人^[35]制备了一种电池面积为1 cm²、由带间隧道结连接的2端结构的钙钛矿/硅叠层太阳能电池，顶电池使用透明银纳米线作顶电极，使用原子层沉积技术(ALD)制备的TiO₂致密层为钙钛矿电池电子传输层，底电池为n型硅电池，使得开路电压为1.58 V，电池的效率仅为13.7%，低于制备的4端结构的叠层电池的效率，这是因为掺杂的有机分子螺二茛(spiro-OMeTAD)空穴传输材料能吸收部分的可见光和红外光，导致了钙钛矿顶电池和硅电池电流的不匹配，降低了电池效率。随后，Steve Albrecht 等人^[38]以透明电极ITO为中间复合层，连接上下子电池，形成钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池，获得的叠层电池开路电压为1.78 V，实现了19.9%的电池效率，是当时报道最高的2端结构的钙钛矿/晶硅叠层电池效率，但是钙钛矿电池有效面积只有0.16 cm²。其中平面钙钛矿顶电池使用原子层沉积技术低温(<120 °C)制备SnO₂作为电子传输层，溅射法制备ITO作为顶电极。为防止ITO溅射造成的损伤，在空穴传输层有机分子螺二茛(spiro-OMeTAD)与ITO之间蒸镀一层MoO₃中间层，这使得单结钙钛矿电池效率达到18%。

虽然集成一体化钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池有良好的特性，但目前制备的器件有效面积小于1 cm²，为了探究大面积叠层电池器件效率，Werner^[39]等人使用低温(<150 °C)溶液法制备平面钙钛矿太阳能电池，使得单节电池的效率达到14.5%。基于此溶液法，在非晶硅/晶硅异质结电池上制备平面钙钛矿太阳能电池，中间层使用溅

射的掺铟氧化锌(IZO)作为载流子复合层,形成2端结构的钙钛矿/晶硅叠层电池,电池有效面积为1.22 cm²时,效率达到了19.2%;而叠层电池有效面积为0.17 cm²,效率达到了21.2%。

4.3 光谱分裂钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池

光谱分裂法^[40]是利用一个分光器(如高成本的双向色镜)来管理光谱反射,并直接将不同波长的光子传输到最适当的电池上,以实现很高的功率转换效率。此方法结合了机械堆叠法和集成一体化法的优势,大大提高了叠层电池的效率,而且不需要电流匹配,电池能够独立制备,不需要额外的限制,结构如图6所示,但这种结构可能只在高聚光系统中可行。

2015年Uzu等人^[40]提出了一种分光系统,通过一个分光器来耦合不同带隙的电池,结构如图7所示。通过分离入射太阳光光谱,并分配到每个电池上,从而更高效地管理太阳能量。他们在两种叠层电池中使用一个截止波长为550 nm分光器,其中一种是以大带隙的非晶硅太阳能电池为顶电池、单晶异质结硅电池为底电池的叠层电池,另一个是CH₃NH₃PbI₃钙钛矿为顶电池、单晶异质结硅电池为底电池的叠层电池,使得非晶硅/单晶硅叠层电池的效率超过了25%,CH₃NH₃PbI₃/单晶硅叠层太阳能电池的效率超过了28%。

5 影响高效钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池光电转换性能的关键因素研究

5.1 寄生损失

太阳能电池在光电转换过程中,存在多方面的光学损失,在很大程度上限制了太阳能电池效率的提升。为了提高太阳光子的利用率,使用透明导电玻璃(TCO)^[12, 13, 34]作为顶电池窗口电极,实现电池的双面迎光,提高了电池转换效率,尤其是在4端结构的机械堆叠叠层电池中,结构如图3所示。氧化铟锡(ITO)为常用的TCO导电玻璃,

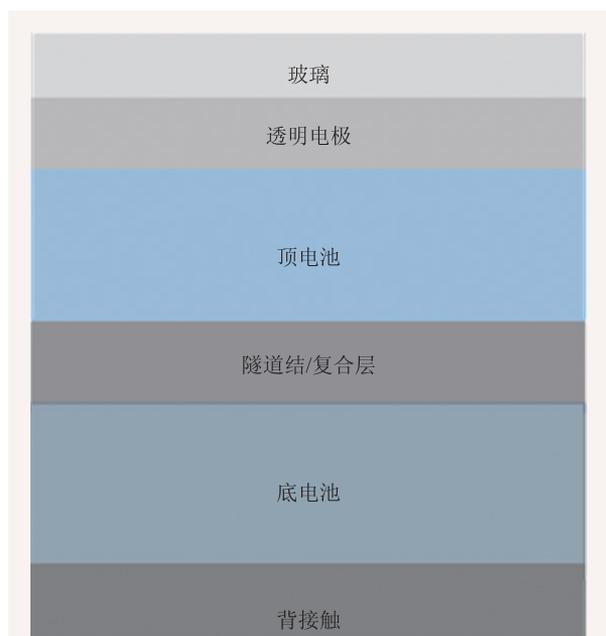


图5 集成一体化叠层电池结构

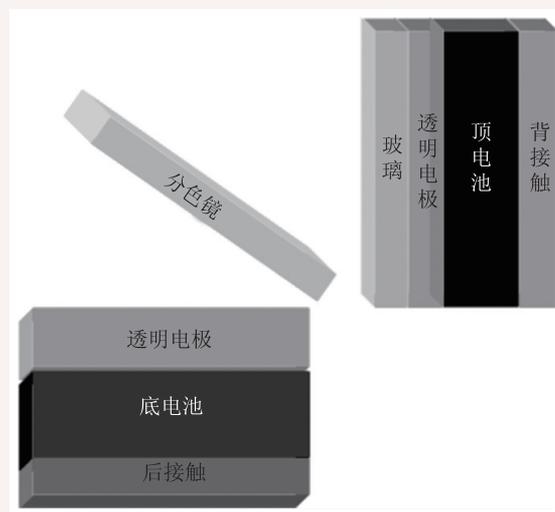


图6 光谱分裂法叠层电池结构

但由于ITO在近红外光波长区存在载流子吸收现象,减少了光到底电池的传输量,导致了近5%的寄生吸收,减小了电池的效率^[34]。为了减小ITO透明电极造成的寄生吸收损失,Zhang等人^[41]采用具有低的近红外吸收和更高电导性的氢化氧化铟(IO:H)作为顶电池透明电极,制备了4端结构的钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池,其中IO:H仅导致了2.9%的寄生损失,并使用Advanced Semiconductor Analysis(ASA)光学模拟软件对杂化钙钛矿/晶硅叠层电池的光学行为进行模拟,短路电流

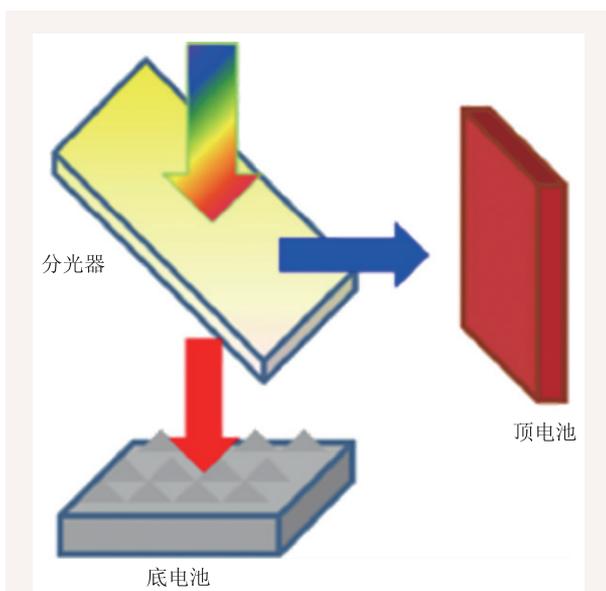


图7 分光系统原理图

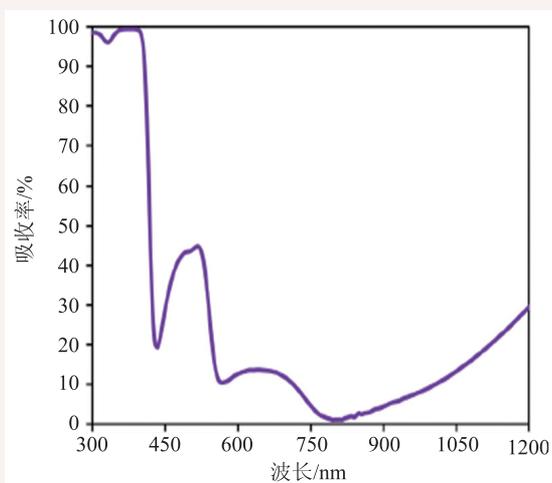


图8 500 nm厚的spiro-OMeTAD的吸收谱

可达到 41.41 mA/cm^2 ，电池的效率可超过 24%。

溅射法制备的 ITO 需要高温退火工艺和高沉积温度来获得良好的晶格结构，并提高其光电性能，如高红外光透过率和低电阻率^[42, 43]。研究发现，当衬底不受温度影响且 ITO 的退火温度超过 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，ITO 结晶并且晶粒尺寸增加，电阻率降低^[44, 45]，但是在硅异质结电池中，溅射法制备的 ITO 经过高温退火后，会降低 *a*-Si:H/*c*-Si 界面特性^[46]。在 ITO 为透明顶电极的钙钛矿太阳能电池中，由于甲胺铅碘钙钛矿材料在温度超过 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时热稳定性可能遭到破坏，而且高温也会损伤有

机传输层材料性能^[34]，因此需要寻找一种低温制备且具有红外高透光性和低电阻率的电极材料来代替 ITO 电极，减少材料损伤，提高电池效率。2015 年，Werner 等人^[47]采用低温制备的钼锌氧化物(IZO)作为顶电池透明电极代替 ITO 电极，提高了电池的效率。他们利用低温溅射法直接溅射在 spiro-OMeTAD 上，单结钙钛矿电池的效率可达到 9.7%；通过在 spiro-OMeTAD 和 IZO 之间蒸镀一层厚的 MoO_x 空穴缓冲层，使得钙钛矿电池的效率提升到 10.3%，并预测它与 *a*-Si/*c*-Si 异质结太阳能电池构成 4 端机械堆叠层太阳能电池时，叠层太阳能电池效率可达到 19.6%。

在钙钛矿顶电池 FTO/ TiO_2 /perovskite/spiro-OMeTAD/ITO 结构中，spiro-OMeTAD 作为宽带隙窗口层($E_g=3.1 \text{ eV}$)，由于 spiro-OMeTAD 中掺杂物的影响，吸收部分的可见光、红外光，尤其是波长小于 400 nm 的可见光(吸收谱如图 8 所示)^[48]，导致叠层电池顶电池和底电池的光子减少，造成了寄生吸收损失，降低了电池效率^[31, 48]。

为了提高叠层电池的效率，应选择比 spiro-OMeTAD 材料更透明、带隙更宽的空穴传输材料，或者减小 spiro-OMeTAD 的厚度^[31, 35]，以减小寄生损失。Werner^[39]等人经过优化出合适的 IZO 复合层的厚度(26 nm)，探究了厚度分别为 200 nm 、 130 nm 、 60 nm 的 spiro-OMeTAD 层对叠层电池效率的影响，他们发现厚度的改变严重影响了短路电流，较薄的 spiro-OMeTAD 层能够提高光的透过性，提高电池的效率。

5.2 电流匹配

众所周知，对于 2 端结构的叠层太阳能电池而言，顶电池与底电池之间具有良好的电流匹配是实现最大叠层电池效率的关键，而顶电池吸收层的禁带宽度和厚度决定着两电池之间的电流匹配^[49]，合适的顶电池吸收层带隙是实现比单结硅电池效率更高的叠层电池的关键条件^[50]。钙钛矿吸收层可通过使用 Br^- 代替部分 I^- 或使用阳离子交换来调整带隙^[18, 27]，并且研究发现，碘和溴以

1:2的化学计量比可实现1.76 eV的带隙,实现最佳带隙匹配^[33]。Rolland^[50]等人使用Silvaco Atlas软件模拟了2端结构的集成杂化有机—无机钙钛矿(HOP)/硅叠层电池,选用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-3x}\text{Br}_{3x}$ 钙钛矿作顶电池,单晶硅电池为底电池,模拟出当溴(Br)的浓度为20%(即 $x=0.2$),相应的 E_g 为1.7 eV,且钙钛矿吸收层厚度在300—400 nm时,确保了子电池之间良好的电流匹配,效率可达到27%,超过了硅单节电池的效率。但是光照下混合的 $\text{MAPb}[\text{I}_{1-x}\text{Br}_x]_3$ (MA^+ 为 CH_3NH_3^+)是不稳定的,光照使得卤素分离,导致钙钛矿晶型发生变化,光致激发导致钙钛矿内卤化物分离成少数碘离子和多数溴离子,富碘离子的形成导致更小的带隙,增强了子带隙吸收光的能力,较小的带隙限制了开路电压的获得,且这种光致变化是完全可逆的,这种带隙的光不稳定性限制了钙钛矿 $\text{MAPb}[\text{I}_{1-x}\text{Br}_x]_3$ 在叠层电池中的使用^[51]。

为了解决钙钛矿稳定性差的问题,就要实现良好的带隙匹配,方法是采用热稳定较好的 FAPbX_3 (FA为 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2$,甲咪)钙钛矿作为光吸收层来提高电池效率。2016年McMeekin^[52]等人通过使用甲咪(FA)离子代替MA离子,并使用铯(Cs)部分取代 FA^+ ,制备了高结晶性、光学稳定的 $[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$ 钙钛矿,它的禁带宽度约为1.74 eV,然后制备钙钛矿单结太阳能电池,采用 $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{PCBM}/\text{perovskite}/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ 结构,其中 SnO_2/PCBM 为电子传输层。他们发现,在有效面积很小时,效率达到17%,开路电压达到1.2 V。他们还证明了能够制备更大面积的此类电池,当有效面积达到 0.715 cm^2 ,效率能超过14%。当采用此类钙钛矿电池与19%的高效硅电池组成4端结构的机械堆叠太阳能电池时,叠层电池效率可超过25%,若进一步提高光子管理和优化硅底电池结构,叠层电池效率可超过30%。

5.3 中间层

对于2端结构的堆叠集成化钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池而言,主要是通过隧道结或透明金属

中间层或复合层连接顶电池和底电池,来确保电池内部的电子和空穴复合,所以影响该叠层电池效率的关键问题是连接两子电池之间的中间层。而对于中间层的选择,一般为隧道结^[35]或是一种很薄的金属或透明电极复合层。由于透明导电氧化物(TCOs)具有良好的光电学特性,如光子透过性高及导电性较高,而被广泛用于中间层,使顶电池和底电池保持良好的欧姆接触。

Matteocci^[53]等人使用磁控溅射法室温下制备的ITO作为中间层连接钙钛矿顶电池和 $a\text{-Si}/c\text{-Si}$ 异质结底电池,从而制备2端结构的钙钛矿/晶硅叠层电池,确保了电池内部载流子的复合,得到了比单结硅电池更高的开路电压(即1.65 V),但仅得到了54.5%的填充因子,电池效率仅达到14.5%,其原因是由于室温溅射法制备的ITO中间层,不利于其与顶电池空穴传输层和底电池发射极的接触,限制了电池效率的增加。

掺镉氧化锌(IZO)是一种具有低电阻率、高透过性的TCO透明电极,它能够低温制备,并且是有机叠层电池中高效的中间连接层^[54]。Werner^[39]等人采用IZO作为中间复合层连接钙钛矿和硅异质结(SHJ)电池,形成2端结构的钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池。通过优化IZO中间层的厚度,采用低温制备的高效稳定的半透明钙钛矿太阳能电池,制备的集成叠层电池在正向扫描时效率达到19.5%,得到的短路电流为 $16.1\text{ mA}/\text{cm}^2$,开路电压为1.703 V,填充因子为70.9%。

除了金属透明电极作为中间层连接电池外,还可以采用很薄的半透明金属电极作为中间层。Uzum^[55]等人采用Ag纳米电极作为中间层连接以Au为电极的钙钛矿顶电池和晶硅底电池,形成2端结构的钙钛矿/晶硅叠层电池,结构如图9所示,短路电流从 $5.4\text{ mA}/\text{cm}^2$ 增加到 $6.93\text{ mA}/\text{cm}^2$,效率达到5.94%,比完全使用Au电极直接连接硅电池的效率上升了0.5%,但效率还是很低的,需要提高中间层质量来提高电池效率。

2端结构的叠层电池可以采用隧道结连接两子电池。所有顶电池产生的光生电子和底电池产生的光生空穴都必须在隧道结复合掉,它的传输

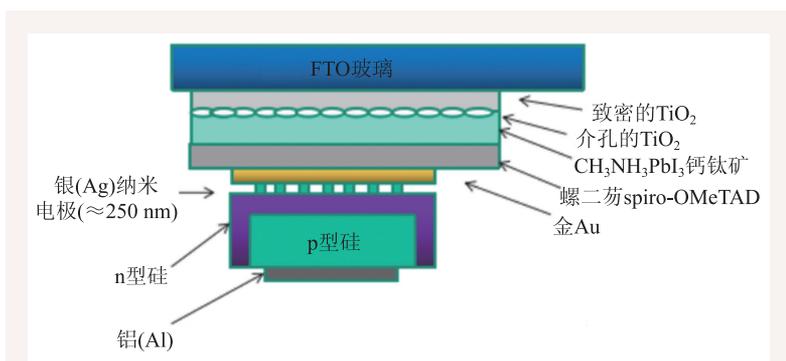


图9 Au 连接钙钛矿/晶硅叠层电池结构

机制既不是带边—带边的直接隧穿，也不是非晶材料中通常发生的“局域复合”，而是“非局域复合”。所谓非局域复合是指电子和空穴从不同的地方隧穿到同一个缺陷态上并复合掉。如果复合过程不能很好地进行，积累的电荷将破坏电池的内建电场并使电池性能下降^[56]。一个好的隧穿结应具有高的载流子复合速率，好的欧姆接触特性和隧穿特性，较小的光学吸收损耗以及与叠层电池的生产工艺兼容性^[57, 58]等特点。Mailoa 等人^[59]沉积重掺杂的 n^{++} 型非晶硅形成 n^{++}/p^{++} 隧道结，连接2端结构的钙钛矿/硅叠层太阳能电池，促进顶电池的电子隧穿到底电池的p型区中，非晶硅带间隧道结有很低的寄生吸收，只吸收波长小于500 nm的可见光，但不会对底电池的吸收造成太大影响，可以忽略该隧道结对串联电阻的影响，不会影响叠层电池的效率，此非晶硅形成的隧道结相比III—V族隧道结更适合用来连接叠层电池。

参考文献

[1] International Technology Roadmap for Photovoltaics: <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/2014/>

[2] Green M A. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2009, 17(3): 183

[3] Swanson R M. Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells. In: Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference. IEEE, 2005: 889—894

[4] Green M A. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2013, 371(1996): 20110413

[5] Meillaud F, Shah A, Droz C *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90(18): 2952

掺杂浓度也会影响硅隧道结的质量，影响它的隧穿效应而影响复合。Rolland 等人^[49]使用 Silvaco Atlas 软件模拟了不同隧道结掺杂浓度对2端结构的集成杂化有机—无机钙钛矿(HOP)/硅叠层电池性能的影响，研究发现，当 n^{++} 和 p^{++} 掺杂浓度最小为 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时能够引起有效的隧穿效应，并能够很好地连接两子电池，经过优化后，叠层电池的效率达到27%。

6 展望

杂化有机—无机钙钛矿材料因其禁带宽度可调，制备成本低和光吸收系数高等优点，应用到硅叠层太阳能电池中可提高太阳光谱的利用率，突破硅电池的理论极限效率，同时降低太阳能电池的制备成本，具有广泛的应用前景。但是由于钙钛矿电池稳定性差以及叠层电池结构上存在的光学损失等原因，实际中钙钛矿/晶硅叠层电池的实验室效率还不能超过30%。如何在现有技术基础上，提高钙钛矿电池的稳定性，探索新透射率高、成本低、带隙更大的空穴传输材料，减少寄生吸收损失，进行良好的光子管理，选择与钙钛矿电池匹配良好的硅底电池结构，是钙钛矿/晶硅叠层电池要研究解决的关键问题。

[6] White T P, Lal N N, Catchpole K R. IEEE J. Photovoltaics, 2014, 4(1): 208

[7] Kojima A. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050

[8] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg

[9] Snaith H J. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(21): 3623

[10] <http://www.100ppi.com/news/detail-20160413-792278.html>

[11] Filipič M, Löper P, Niesen B *et al.* Opt. Express, 2015, 23(7): 263

[12] Löper P, Niesen B, Moon S J *et al.* IEEE J. Photovoltaics, 2014, 4(6): 1545

[13] Lal N N, White T P, Catchpole K R. IEEE J. Photovoltaics, 2014,

- 4(6):1380
- [14] Cheng Z, Lin J. *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, 12(10):2646
- [15] Liu M, Johnston M B, Snaith H J. *Nature*, 2013, 501(7467):395
- [16] Zhou H, Chen Q, Li G *et al.* *Science*, 2014, 345(6196): 542
- [17] Pellet N, Gao P, Gregori G *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(12): 3151
- [18] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C *et al.* *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(3):982
- [19] Lee J W, Seol D J, Cho A N *et al.* *Adv. Mater.*, 2014, 26(29): 4991
- [20] De Wolf S, Holovsky J, Moon S J *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(6): 1035
- [21] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. *Nature Photonics*, 2014, 8(7):506
- [22] Burschka J, Pellet N, Moon S J *et al.* *Nature*, 2013, 499(7458): 316
- [23] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P *et al.* *Adv. Func. Mater.*, 2014, 24(1): 151
- [24] Chen Q, Zhou H, Hong Z *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 136(2):622
- [25] Docampo P, Ball J M, Darwich M *et al.* *Nat. commun.*, 2013, 4: 3761
- [26] You J, Hong Z, Yang Y M *et al.* *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1674
- [27] Noh J H, Im S H, Heo J H *et al.* *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1764
- [28] Ryu S, Noh J H, Jeon N J *et al.* *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8):2614
- [29] Aharon S, Dymshits A, Rotem A *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17):9171
- [30] Zhao J, Wang A, Green M A *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(14): 1991
- [31] Masuko K, Shigematsu M, Hashiguchi T *et al.* *IEEE J. Photovoltaics*, 2014, 4(6): 1433
- [32] Bailie C D, McGehee M D. *MRS Bulletin*, 2015, 40(08):681
- [33] Bailie C D, Christoforo M G, Mailoa J P *et al.* *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(3):956
- [34] Löper P, Moon S J, De Nicolas S M *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(3): 1619
- [35] Mailoa J P, Bailie C D, Johlin E C *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106(12): 121105
- [36] Todorov T, Gershon T, Gunawan O *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105(17):173902
- [37] Ameri T, Dennler G, Lungenschmied C *et al.* *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(4):347
- [38] Albrecht S, Saliba M, Baena J P C *et al.* *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(1):81
- [39] Werner J, Weng C H, Walter A *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7: 161
- [40] Uzu H, Ichikawa M, Hino M *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106(1):013506
- [41] Zhang D, Soppe W, Schropp R E I. *Energy Procedia*, 2015, 77: 500
- [42] Yaglioglu B, Huang Y J, Yeom H Y *et al.* *Thin Solid Films*, 2006, 496(1):89
- [43] Ito N, Sato Y, Song P K *et al.* *Thin Solid Films*, 2006, 496(1):99
- [44] Wu W F, Chiou B S. *Applied Surface Science*, 1993, 68(4):497
- [45] Joshi R N, Singh V P, McClure J C. *Thin Solid Films*, 1995, 257(1):32
- [46] Demareux B, De Wolf S, Descoedres A *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(17): 171604
- [47] Werner J, Dubuis G, Walter A *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 141:407
- [48] Bailie C D, Mailoa J P, Johlin E C *et al.* Mechanically stacked and monolithically integrated perovskite/silicon tandems and the challenges for high efficiency. In: *IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2015 IEEE 42nd. IEEE, 2015: 1—3
- [49] Rolland A, Pedesseau L, Beck A *et al.* *arXiv preprint arXiv: 1509.01612*, 2015
- [50] Almansouri I, Ho-Baillie A, Bremner S P *et al.* *IEEE J. Photovoltaics*, 2015, 5(3):968
- [51] Hoke E T, Slotcavage D J, Dohner E R *et al.* *Chemical Science*, 2015, 6(1):613
- [52] McMeekin D P, Sadoughi G, Rehman W *et al.* *Science*, 2016, 351(6269): 151
- [53] Matteocci F, Razza S, Casaluci S *et al.* Perovskite and a-Si:H/c-Si tandem solar cell. In: *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2015 IEEE 42nd. IEEE, 2015: 1—6
- [54] Lee B J, Kim H J, Jeong W *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(3):542
- [55] Uzum A, Kanda H, Ito S. Perovskite/crystalline silicon tandem solar cells fabricated by non-vacuum-process. In: *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2015 IEEE 42nd. IEEE, 2015: 1—4
- [56] Kwak J, Kwon S W, Lim K S. *Journal of non-Crystalline Solids*, 2006, 352(9): 1847
- [57] Shen D S, Schropp R E I, Chatham H *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56(19): 1871
- [58] Hegedus S S, Kampas F, Xi J. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(6): 813
- [59] See Supplementary Material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4914179> for fabrication and characterization details