



# 硅基-钙钛矿叠层太阳能电池的光管理策略

方笑宇, 胡逾超, 刘明侦\*

电子科技大学材料与能源学院, 成都 611731

\* 联系人, E-mail: [mingzhen.liu@uestc.edu.cn](mailto:mingzhen.liu@uestc.edu.cn)

2021-12-31 收稿, 2022-03-17 修回, 2022-04-24 接受, 2022-04-29 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFA0207400)、四川省科技厅项目(2021ZYD0048)和中国博士后科学基金(2019M663466)资助

**摘要** 硅基-钙钛矿叠层太阳能电池的研究进展迅速, 两端叠层器件的最高效率在短短几年内就达到了29.8%, 有效解决了硅太阳能电池效率受限于肖克利-奎伊瑟(Shockley-Queisser)极限而难以大幅度提升的问题. 两端硅基-钙钛矿叠层器件的主要结构是由宽带隙的钙钛矿顶电池和窄带隙的硅基底电池组成, 其中顶电池吸收高能光子, 底电池吸收低能光子, 达到扩大光吸收范围的作用. 然而, 由于硅基-钙钛矿叠层器件功能层多且器件结构较为复杂, 光吸收过程中会产生多种吸光损失, 光吸收的分配不合理也会导致无法充分利用入射的光子以达到最佳的器件效率. 可靠的光管理策略是改善上述问题的有效方法, 一方面通过钙钛矿的带隙调控等方式, 对顶电池和底电池进行合理的光吸收分配, 可以有效促进子电池间的电流匹配. 另一方面, 通过选择合适的功能层、构建陷光结构等方法有效减少寄生吸收、反射以及透射损失, 提高入射光利用率, 最终提高整体叠层器件的效率. 本文首先介绍了光吸收损失的主要形式, 然后从钙钛矿顶电池和硅基底电池两方面的光管理策略入手, 总结分析目前领域内关于提高光吸收范围、优化光吸收分配、抑制光吸收损失等方面的研究工作进展, 最后对目前仍然存在的问题和未来的发展作了总结与展望.

**关键词** 钙钛矿, 太阳能电池, 硅基-钙钛矿叠层, 光管理, 光电转换效率

能源问题一直是伴随着人类文明发展与进步的永恒课题, 历史上每一次里程碑式的科技跨越, 都无一例外地直接或间接与能源革命有关. 以化石能源为代表的煤炭、石油、天然气等传统不可再生能源在近代的工业革命中扮演着无可比拟的角色, 但不可再生能源总有消耗殆尽的一天, 在使用过程中也可能会伴随着环境污染. 随着全球工业化进程的持续扩张以及世界人口的飞速增长, 势必会加剧这些问题. 因此, 寻求合适、高效、存量丰富的可再生能源已成为全人类的共同目标. 太阳能是一种绿色环保、取之不尽、用之不竭的清洁能源, 太阳辐射到地球总能量的0.1%就足以满足整个人类社会的消耗<sup>[1]</sup>, 是人类能源问题最理想

的解决方案之一.

先进的太阳能电池技术可以高效利用太阳能并将其转换为电能, 硅作为地壳中含量仅次于氧的第二大丰富的元素, 为半导体领域提供了巨大的原料来源. 硅具有类金刚石的理想晶体结构, 其1.12 eV的带隙与太阳光谱较为匹配. 目前, 基于晶体硅(crystalline silicon, C-Si)的太阳能电池由于其日益成熟的制备工艺、稳步提高的转换效率、接近理想的产品寿命以及显著降低的制造成本, 牢牢占据着商用光伏市场的头把交椅, 在整个光伏领域拥有超过95%的市场份额. 第一块硅太阳能电池于1954年在美国贝尔实验室诞生, 光电转换效率(photoelectric conversion efficiency, PCE)仅为6%<sup>[2]</sup>,

引用格式: 方笑宇, 胡逾超, 刘明侦. 硅基-钙钛矿叠层太阳能电池的光管理策略. 科学通报, 2022, 67: 2863–2875

Fang X Y, Hu Y C, Liu M Z. Light management strategies for perovskite/silicon tandem solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2863–2875, doi: 10.1360/TB-2021-1378

经过数年的发展,目前最高的PCE可以达到26.7%<sup>[3]</sup>.该效率已经非常接近肖克利-奎伊瑟极限(~30%)<sup>[4]</sup>,进一步提升的空间日趋减少.

随着科学技术的飞速前进,人们对光伏器件的效率追求也日益增长,为了破除硅基太阳能电池的“效率陷阱”,一种新结构的太阳能电池——叠层太阳能电池——应运而生.通过在窄带隙的硅基底电池上叠加宽带隙顶电池构成串联电池结构,可拓宽整体太阳能电池对太阳光谱的响应范围.其中,顶部宽带隙子电池吸收能量较高的光子,底部窄带隙硅基子电池吸收透过顶电池能量较低的光子,从而最大限度地吸收和利用太阳入射光.

钙钛矿太阳能电池是与硅基电池适配的顶电池的理想选择.该类电池以类金属卤化物钙钛矿材料作为吸光层,其带隙一般比晶体硅宽,且能够较为容易地通过组分元素掺杂来调控.钙钛矿材料自身具有吸光系数高<sup>[5]</sup>、激子束缚能小<sup>[5-8]</sup>、载流子迁移率高<sup>[9,10]</sup>、载流子扩散长度长<sup>[11-15]</sup>等优势,近年来得到了广泛的研究和发展.美国国家可再生能源实验室(National Renewable Energy Laboratory, NREL)发布了从1976年至

今光伏电池的最高光电转换效率图,钙钛矿太阳能电池的效率纪录从2009年的3.8%<sup>[16]</sup>迅速提高到目前的25.7%(<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>).特别地,该类电池可以通过溶液旋涂法、真空气相沉积法实现在硅基底上的低温电池制备,从而成功构建硅基-钙钛矿叠层电池.目前最高的硅基-钙钛矿叠层电池的PCE为29.8%([https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/news\\_seite?nid=23248;sprache=de;seitenid=1](https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/news_seite?nid=23248;sprache=de;seitenid=1)).研究表明其理论极限效率可以达到44%<sup>[17]</sup>,对于进一步拓展硅基电池的应用领域和推动钙钛矿太阳能电池的商业化发展都具有举足轻重的意义.

硅基-钙钛矿叠层电池结构主要分为四类<sup>[18]</sup>: (1) 机械堆叠的四端(four-terminal, 4T)叠层器件; (2) 两端(two-terminal, 2T)叠层器件; (3) 串联-并联(series-parallel, S-P)叠层器件; (4) 光学反射(耦合)的四端叠层器件,如图1所示.

机械堆叠或者光学反射(耦合)的四端叠层器件的子电池间相互独立、分开制备,在电学上互不影响,但其需要3个以上的透明电极,寄生吸收大,制备成本高.串联-并联叠层器件是一种较为新颖的结构,但仍不能

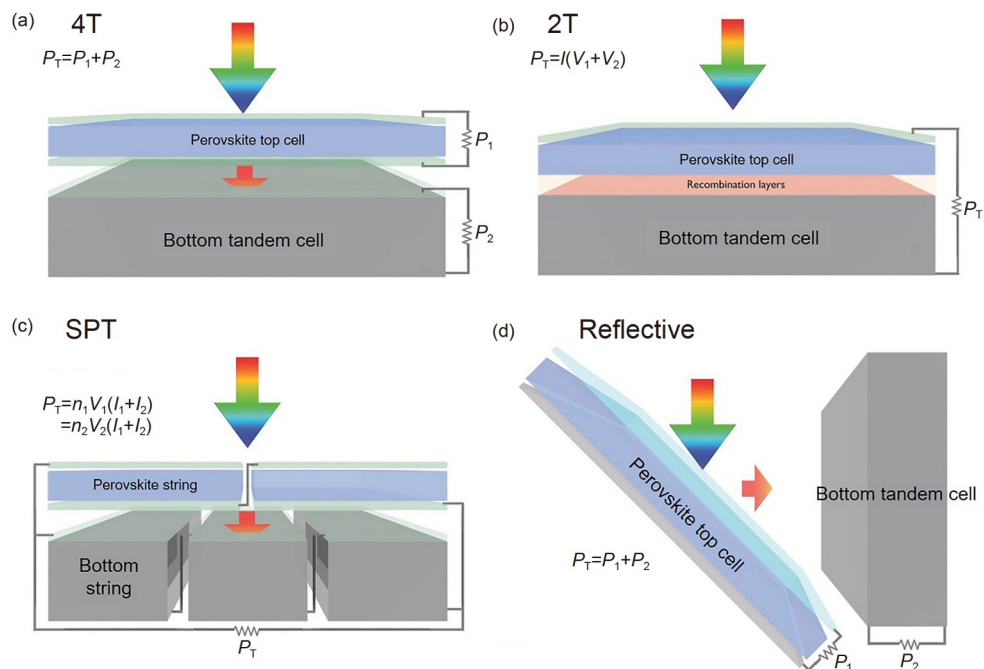


图1 (网络版彩色)不同光/电结构的叠层器件<sup>[18]</sup>. (a) 四端(4T)叠层器件,子电池独立连接. (b) 两端(2T)串联叠层器件. (c) 串联-并联叠层器件(series-parallel tandem, SPT),由电压匹配的串联顶电池和底电池组成. (d) 光学反射(耦合)的叠层器件,反射器位于角度倾斜宽带隙子电池上.  
Figure 1 (Color online) Tandem configurations with varying degrees of electrical/optical independence<sup>[18]</sup>. (a) 4T tandem with independent electrical connection to both cells. (b) 2T series-connected tandem. (c) SPT, comprising voltage-matched series-connected strings of top and bottom cells. (d) Reflective tandem with infrared radiation (IR) reflector placed on the angled high-bandgap cell

规避以上问题。而两端结构叠层器件的两个子电池通过复合层或者隧穿结连接,只需一个透明电极,具有制备成本较低、电池连接简单、寄生吸收小、光电性能好等优点,目前在研究领域占据主流地位。

本文重点探讨两端叠层器件。目前,两端叠层器件存在的问题一方面是由于子电池串联连接,整体器件电流受限于电流较小的子电池,而普通单结钙钛矿电池与硅电池的光吸收波长范围并不完全适配,电流差异较大,直接堆叠会造成电流失配问题。另一方面,叠层器件中存在的大量光吸收损失,使光子无法被充分利用于产生光生载流子,导致器件无法达到最佳的光电性能。

良好的光管理策略是解决上述问题的有效方法,通过调整钙钛矿的带隙,对顶电池和底电池进行合理的光吸收分配,使两者的吸光波长范围尽可能地无缝衔接,各自吸收数量接近的光子,可以有效促进子电池间的电流匹配。与此同时,通过选择合适的功能层、构建陷光结构等方法可以有效减少寄生吸收、反射、透过等光吸收损失,提高光子的利用率,最终达到提高叠层器件效率的目的。本文围绕叠层电池的光管理这一重要主题,首先介绍光吸收损失的主要形式,然后从钙钛矿顶电池和硅基底电池两方面的光管理策略入手,总结分析目前已有的关于提高光吸收范围、增强光子捕获能力、抑制光反射损失和寄生吸收损失等方面的理论研究与最新的实验进展。

## 1 光损失

Shockley和Queisser<sup>[19]</sup>最先通过理论计算认为单结晶体硅太阳能电池的光电转换效率极限约为30%,目前的最高硅基电池效率仍与其有一定差距,光吸收损失是光伏器件无法达到最佳效率的重要因素之一。以硅太阳能电池为例,当光子束照射到电池表面后,最终能被实际利用的光子只占其中的一部分,其余的光子通过透过、反射、非吸收层寄生吸收等不同途径损失。不理想的光子吸收直接导致器件的短路电流密度 $J_{sc}$ 降低,可通过入射光子-载流子转换效率(incident photon-to-charge carrier efficiency, IPCE)参数表征,其定义为入射光照射在器件上产生的电子数与入射光子数的比值,计算公式为

$$\text{IPCE} = \frac{N_e}{N_p} \times 100\% = \frac{J(\text{mA/cm}^2)}{P_{in}(\text{mW/cm}^2)} \times \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \times 100\%, \quad (1)$$

其中,  $N_e$ 为收集的电子数,  $N_p$ 为入射的光子数,  $\lambda$ 为入射光的波长,  $J$ 为每单位面积的光电流,  $P_{in}$ 为材料表面的光辐照度。IPCE的值反映了太阳能电池器件对不同波长光的利用率及其电荷传输性能,通过不同波长下的IPCE积分可得到器件的短路电流密度:

$$J_{sc} = -q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \text{IPCE}(\lambda) \Phi_{ph,\lambda} d\lambda, \quad (2)$$

其中,  $q$ 为基本电荷,  $\Phi_{ph,\lambda}$ 为波长 $\lambda$ 对应的光子通量。式(2)说明入射的光子数转换为实际产生的电子数效率对器件的 $J_{sc}$ 有着直接影响,光损失意味着实际产生的电子数减少,  $J_{sc}$ 降低,导致器件的PCE降低。光吸收损失主要分为以下几个部分。

### 1.1 光透过损失

如果光吸收材料的吸收系数较低,会导致光子透过吸收层,直接减少光子捕获数量,降低体系的外量子效率。钙钛矿材料是直接带隙半导体,吸收系数较高(一般在 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 的数量级范围内<sup>[5]</sup>),光透过损失较小,而硅是间接带隙半导体,吸收系数一般在 $10 \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ 的数量级范围内<sup>[20]</sup>,吸光能力较差,入射光无法在单次或者双次通过该层时被完全吸收,部分光子直接穿过电池而无法被利用,需要采取如增大硅基电池厚度、制备背反射层等措施提高其光子捕获能力。Müller等人<sup>[21]</sup>在非晶和微晶硅薄膜太阳能电池中,使用表面粗糙的透明导电氧化物和高反射率的背反射层以延长入射光径,单次入射光在器件内部被多次吸收,有效提高了光子捕获率。

### 1.2 反射损失

因为入射介质和出射介质之间折射率的不同,太阳光照射在运行的太阳能电池器件表面时会发生光的反射现象。根据折射率匹配规则:在叠层器件中,不同光学性质的功能层叠加在一起,相邻层间较大的折射率差异会导致较高的菲涅尔(Fresnel)反射<sup>[22]</sup>。当光在不同的介质间传播时,在介质界面处的反射、折射和透射关系可以按照简化的菲涅尔方程来描述<sup>[22]</sup>:

$$R = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2, \quad (3)$$

$$1 = R + T + A, \quad (4)$$

其中,  $n_1$ 和 $n_2$ 分别为相邻层在光照方向上从上至下的折射率,  $R$ 表示反射率,  $T$ 表示透射率,  $A$ 表示吸收率。式(3)

和(4)表示如果要减少界面处的反射,  $n_1$ 和 $n_2$ 的值应尽可能接近. 以晶体硅为例, 其折射率约为3.8, 空气的折射率为1, 两者差别较大, 太阳光入射到晶体硅表面会有很大的部分被反射回去, 造成反射损失. Ho-Baillie课题组<sup>[23]</sup>对多种构型的两端硅基-钙钛矿叠层太阳能电池进行了光学分析, 其结果表明, 器件的反射损失最低也超过14%(graphene/ZnO/perovskite/NiO/Si/SiO<sub>2</sub>/Al), 最高则能达到25%(MoO<sub>3</sub>/Au/MoO<sub>3</sub>/ZnO/perovskite/NiO/Si/SiO<sub>2</sub>/Al), 受此影响的 $J_{SC}$ 损失约在4.9~11.7 mA/cm<sup>2</sup>之间, 导致器件的PCE降低.

### 1.3 寄生吸收损失

在两端硅基-钙钛矿叠层太阳能电池器件中, 寄生吸收损失主要是由于非吸光层额外光吸收导致的吸光层材料获得的光子减少, 一般出现在功能层中. 例如, 光学分析表明, 石墨烯层的寄生吸收能占到整体叠层器件吸收的9%, 会产生约4 mA/cm<sup>2</sup>的 $J_{SC}$ 损失, 严重降低器件的PCE<sup>[23]</sup>. 因此, 功能层最好选用宽禁带、近透明、低吸收率的材料, 并在允许的范围内尽可能减薄以减少不必要的寄生吸收损失<sup>[24]</sup>, 相较于石墨烯, ZnO层的寄生吸收只占整体器件吸收的4%, MoO<sub>3</sub>层和TiO<sub>2</sub>层都接近为0, 从减少光损失的角度而言, 这些是更理想的功能层材料.

### 1.4 子电池吸光范围不匹配

叠层太阳能电池的子电池共同作用时的吸光范围适配是影响电流匹配的重要因素, 不合理的子电池带隙调控会导致两者的吸光波长范围重合较大或相差较远, 一方面会导致无法吸收最大数量的光子, 另一方面则由于吸收光子数量的不均衡, 造成子电池电流失配. 由于串联叠层器件的 $J_{SC}$ 会受限于 $J_{SC}$ 较小的子电池, 因此电流失配最终将造成能量损失, 使器件无法达到最佳的光电性能. Albrecht课题组<sup>[25]</sup>研究发现, 硅基-钙钛矿叠层器件中钙钛矿顶电池的 $J_{SC}$ 和硅基底电池的 $J_{SC}$ 严重失配时(相差2.84 mA/cm<sup>2</sup>), 整体器件的 $J_{SC}$ 仅有17.81 mA/cm<sup>2</sup>, PCE为24.97%, 采取措施降低光损失的器件优化后子电池电流更加匹配(相差0.92 mA/cm<sup>2</sup>), 结果整体器件的 $J_{SC}$ 提升了1.41 mA/cm<sup>2</sup>, 达到19.22 mA/cm<sup>2</sup>, PCE也随之提升至26.0%, 证明子电池间的电流匹配对于叠层器件性能提升来说是必要的.

总的来说, 光吸收损失主要会对硅基-钙钛矿叠层器件的 $J_{SC}$ 产生不利影响, 进而影响器件性能, 良好的

光管理策略应该主要从减少光透过损失、反射损失、寄生吸收损失, 匹配子电池间电流这几个方面入手. 硅基-钙钛矿叠层太阳能电池的理论极限效率是44%, 后续可以提升的空间非常大, 根据Jäger等人<sup>[26]</sup>的分析, 合理的光管理策略可以推动硅基-钙钛矿叠层太阳能电池的PCE在近期超过30%.

## 2 钙钛矿顶电池的光管理策略

### 2.1 钙钛矿光吸收层的带隙调控

为了实现高效叠层电池, 首先需要保证顶电池和底电池的光吸收以及光电流匹配. 由于硅电池的工艺经过多年发展已经日益成熟和固定, 因此调整硅电池的带隙具有一定难度; 而钙钛矿材料大多采用溶液法或真空气相沉积法制备, 可以较为容易地通过组分工程调控元素组成, 最终实现带隙匹配. 钙钛矿是一类与钛酸钙(CaTiO<sub>3</sub>)有相似晶体结构的材料(图2), 结构通式为ABX<sub>3</sub>, B离子与X离子配位形成[BX<sub>6</sub>]八面体. 理论上可以通过在A位、B位以及X位掺杂原子半径不同的元素, 改变原子间距, 实现带隙调控. 根据紧束缚模型理论, 原子间距越近, 相互作用力越强, 能带分裂得越宽, 带隙越窄. 基于此, 将Sn<sup>2+</sup>作为B位阳离子替换Pb<sup>2+</sup>可以降低带隙, 而将Cs<sup>+</sup>掺入A位或将Br<sup>-</sup>掺入X位可以提高带隙<sup>[22]</sup>. 然而, 通过组分工程在改变带隙的同时要考虑以下问题: (1) 容忍因子是否合适. 容忍因子 $t$ 是决定ABX<sub>3</sub>是否可以维持结构稳定的重要因素之一, 计算公式为

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}, \quad (5)$$

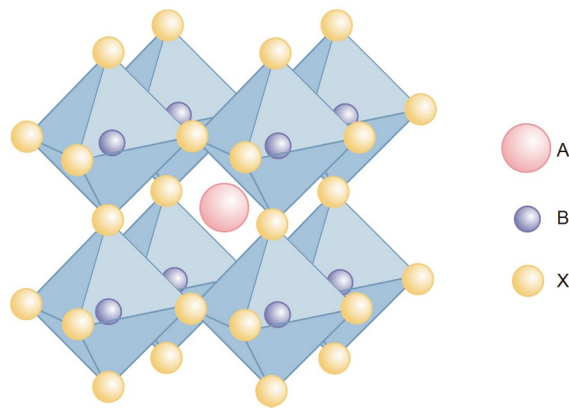


图2 (网络版彩色)钙钛矿ABX<sub>3</sub>的晶体结构  
Figure 2 (Color online) The crystal structure of perovskite ABX<sub>3</sub>

其中,  $R_A$ 、 $R_B$ 和 $R_X$ 分别为A、B和X离子的半径. 为了维持较好的结构稳定性, 其容忍因子一般介于0.81~1.11之间<sup>[27]</sup>. (2)  $\text{Br}^-$ 过量掺杂会引起相偏析和相分离问题<sup>[28]</sup>. (3) 高温下 $\text{MA}^+$ 易挥发问题, 可用 $\text{FA}^+$ 或 $\text{Cs}^+$ 部分或完全取代以提高热稳定性.

针对叠层器件钙钛矿层的带隙调控, 目前的研究进展如下.

(1) 优化调整出钙钛矿最佳带隙和层厚. 铅基钙钛矿电池的带隙普遍比晶体硅电池的带隙要大, 更适合作为叠层器件的顶电池, 但硅太阳能电池与钙钛矿太阳能电池直接堆叠会存在较大的电流失配, 只有当顶电池电流和底电池电流完全匹配时, 整体器件才可以获得最大电流. Yu等人<sup>[29]</sup>和Weber课题组<sup>[30]</sup>通过光学建模等研究方法确定作为叠层太阳能电池的钙钛矿顶电池的最佳带隙在1.70 eV左右. 而单结太阳能电池中普遍使用的钙钛矿材料 $\text{MAPbI}_3$ 的带隙为1.55 eV, 为了进一步增大钙钛矿材料的带隙, 一般通过组分工程用 $\text{Br}^-$ 取代 $\text{I}^-$ 或者用 $\text{Cs}^+$ 取代A位阳离子来实现. Al-Ashouri等人<sup>[31]</sup>针对常见的三元阳离子钙钛矿, 通过提高 $\text{Br}^-/\text{I}^-$ 比, 将带隙从常用的1.60~1.63 eV(~17%的Br含量)增大到1.68 eV(23%的Br含量), 最终实现了29.15%的叠层器件PCE. 此外, 随着钙钛矿层厚度的增加, 顶电池的电流会随之增加, 而底电池电流会随之减少. 许多研究通过光学模拟及分析预测了钙钛矿层的最佳厚度, Werner等人<sup>[32]</sup>提出了调整硅基-钙钛矿层厚的数值分析方法, 通过优化钙钛矿吸收层的厚度来改善电流匹配. Jošć等人<sup>[33]</sup>通过实验模拟了800~1200 nm厚度范围内的钙钛矿层, 证明当厚度为1000 nm时, 器件的PCE处在一个最优的值.

(2) 抑制卤化物相偏析. 仅通过提高钙钛矿组分中 $\text{Br}^-$ 的含量来增大带隙容易发生相分离现象, 2015年, Hoke等人<sup>[28]</sup>在对 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ 钙钛矿材料的研究中发现, 持续光照下的光致发光 (photoluminescence, PL)和X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测试均表明发生了光诱导的卤化物相分离现象, 若重新放置在黑暗环境中会恢复到初始状态, 这种现象被称为霍克效应(Hoke effect), 对整体器件的性能会产生不利影响, 尤其是显著降低了开路电压 $V_{\text{OC}}$ . Slotcavage等人<sup>[34]</sup>进一步分析了混合卤化物钙钛矿中光诱导相偏析的热力学过程, 证明其根源在于卤化物的迁移, 同时会受到晶格应变的影响, 从改变钙钛矿成分组成和晶格结构、改善成分的分散均匀性、降低缺陷浓度等方面入手可以

显著提高器件稳定性, 使用 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 等在A位阳离子处进行共掺杂, 可以提高器件的光稳定性<sup>[35]</sup>. Bush等人<sup>[36]</sup>于2018年在研究了基于不同组分的 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{Pb}(\text{Br}_y\text{I}_{1-y})_3$ 钙钛矿电池后提出, 与提高 $\text{Br}^-$ 的掺入量相比, 在A位掺入更多的 $\text{Cs}^+$ 来提高带隙更为理想, 其对 $V_{\text{OC}}$ 和光稳定性的提升更加显著. Amassian课题组<sup>[35]</sup>通过跟踪研究钙钛矿薄膜的生长过程, 发现在体系中 $\text{Cs}^+$ 和 $\text{Rb}^+$ 的最佳掺杂比例可以显著抑制钙钛矿的相分离, 同时促进所需要 $\alpha$ 相的形成.

除了A位离子取代外, 在B位用 $\text{Sn}^{2+}$ 取代部分 $\text{Pb}^{2+}$ 或是在X位阴离子取代也可以起到稳定钙钛矿相的作用. Jen课题组<sup>[37]</sup>采用25%的 $\text{Sn}^{2+}$ 来部分取代 $\text{Pb}^{2+}$ 以稳定I/Br相, 在较宽的1.73 eV带隙的 $\text{MAPb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}(\text{I}_{1-y}\text{Br}_y)_3$ 体系中获得了12.59%的PCE. McGehee课题组<sup>[38]</sup>通过调节 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 的比例获得了1.67 eV带隙的钙钛矿, 在光照测试下发现相偏析问题有所减缓, 用 $\text{Br}^-$ 取代 $\text{I}^-$ 缩小了晶格参数, 使钙钛矿薄膜的光生载流子寿命和迁移率获得了提升. 除了组分工程外, Al-Ashouri等人<sup>[31]</sup>发现钙钛矿材料快速的电荷提取和表面钝化可以有效提高相稳定性, 使用基于咪唑基团的自组装分子层作为空穴传输层, 优化了钙钛矿薄膜的接触界面. 2021年, Liu等人<sup>[39]</sup>使用咪唑化合物作为钙钛矿的掺杂剂来抑制相偏析, 在1和3.8  $\text{cm}^2$ 的叠层器件面积上分别获得了28.6%和27.1%的PCE, 稳定性方面, 在相对湿度为100%的高温室外环境下, 连续250 h光照, 43 d内保持了93%的性能, 85/85湿热测试中500 h后保持了87%的性能.

## 2.2 降低传输层的寄生吸收损失

目前针对寄生吸收损失控制的工作多针对空穴传输层的寄生吸收损失. 2015年, Mailoa等人<sup>[40]</sup>最早制备出了两端硅基-钙钛矿叠层器件, PCE为13.7%, 普遍认为其效率较低的因素之一是采用了寄生吸收严重的Spiro-OMeTAD作为空穴传输层, 导致 $J_{\text{SC}}$ 仅有11.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . 后续有研究通过减薄Spiro-OMeTAD改善了寄生吸收损失<sup>[30]</sup>, 但最终Grant等人<sup>[41]</sup>认为光凭减薄Spiro-OMeTAD的厚度不是长久之计, 亟待研发新型传输层材料, 从根本上改善该问题.

Grant等人<sup>[41]</sup>和Bush等人<sup>[42]</sup>都将关注点放在了无机空穴传输材料 $\text{NiO}_x$ 上, 前者通过理论研究证明其可以显著降低寄生吸收损失和反射损失, 后者则通过溶液法旋涂 $\text{NiO}_x$ 薄膜, 采用反式结构(p-i-n)钙钛矿子电池

构建叠层电池,明显抑制了寄生吸收损失,制备出面积 $1\text{ cm}^2$ 、认证效率高达23.6%的两端叠层器件。

近期含有咪唑基团的自组装分子层也被证明是具有优异性能的新型空穴传输层,如2PAC<sub>Z</sub>或MeO-2PAC<sub>Z</sub>。Steve Albrecht课题组<sup>[31]</sup>于2020年使用其作为空穴传输层制备出认证PCE高达29.15%的两端叠层器件。Sun等人<sup>[43]</sup>使用磁控溅射工艺制备NiO<sub>x</sub>,并与MeO-2PAC<sub>Z</sub>共同作为空穴传输层,证明了NiO<sub>x</sub>与MeO-2PAC<sub>Z</sub>复合传输层器件的PCE要优于单传输层。

### 2.3 透明导电电极及缓冲层的材料选择和工艺改进

因为太阳光从钙钛矿顶部一端入射,这就要求顶部导电电极要尽可能透明。顶部电极一般常用透明导电氧化物(transparent conducting oxide, TCO),典型的有锡掺杂的氧化铟<sup>[44]</sup>(tin-doped indium oxide, ITO)、氧化铟锌<sup>[31]</sup>(indium zinc oxide, IZO)、铝掺杂的氧化锌<sup>[45]</sup>(aluminum-doped zinc oxide, AZO)等,如图3所示。根据此前关于钙钛矿单结电池TCO的研究,高透射率和低电阻率是其最重要的特性,因此常引入杂质原子对诸如透明度、电导率和表面粗糙度进行调控。目前可以商业化的成熟TCO是ITO,具有优异的透光率和低电阻率,但铟价格昂贵,未来的大规模应用前景受到局限<sup>[46]</sup>,与ITO相比拥有高载流子迁移率和低载流子浓度的IZO

似乎是更合适的备选<sup>[47]</sup>。Maikel课题组<sup>[48]</sup>通过实验对比了以上3种TCO,发现三者中基于ITO的器件透射率最好, $J_{sc}$ 最高;基于IZO器件的 $V_{oc}$ 和填充因子(fill factor, FF)最好,因为其具有较低的方阻(sheet resistance,  $R_{sheet}$ );尽管AZO同时具备高透射率和低方阻的特性,但基于AZO的器件各方面性能均较差,归因于其与钙钛矿层发生了化学相互作用从而影响了器件性能,说明除了透射率和电阻率之外,TCO的化学性质也是需要重点考虑的因素。

在制备工艺上,Werner等人<sup>[24]</sup>使用物理损伤小的射频磁控溅射系统制备了非晶态IZO透明电极,发现随着溅射功率增加,IZO层红外吸收率增加,载流子迁移率降低,通过优化层厚和溅射条件,找到降低溅射损伤和最小化光吸收损失之间的平衡点,可以进一步提高叠层器件光电性能。Bush等人<sup>[49]</sup>于2016年的研究认为,ITO与缓冲层ZnO之间由于失配作用会产生较大的势垒阻挡载流子传输,因此将AZO纳米粒子引入层间,削弱了这种势垒障碍。Zhu等人<sup>[50]</sup>认为,ITO用作顶部透明电极时对于叠层器件的光吸收较为重要,ITO具有一定的减反射作用,与钙钛矿膜相比,沉积了ITO的器件反射光谱被削弱,证明其增强了光的吸收,且ITO的溅射功率越大,导电性越好,但对透射率影响较小,改变ITO的厚度可以调整不同波长范围内叠层器件的

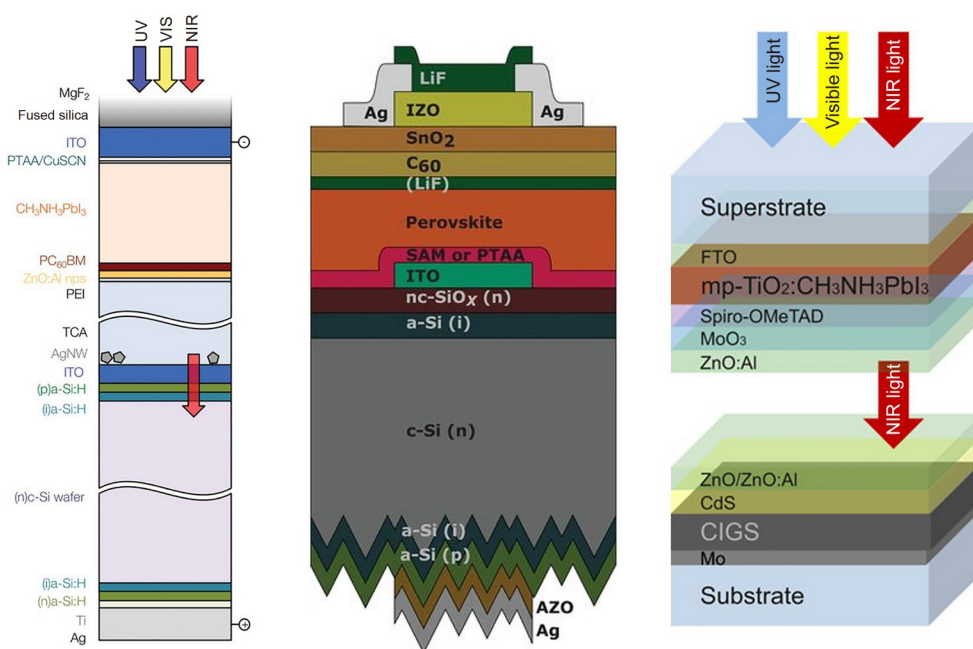


图3 (网络版彩色)采用不同TCO的叠层器件<sup>[31,44,45]</sup>  
Figure 3 (Color online) Tandem devices with different TCOs<sup>[31,44,45]</sup>

减反射作用, 将ITO层厚度从80 nm增加到120 nm, 顶电池/底电池的 $J_{SC}$ 分别从14.60/15.03 mA/cm<sup>2</sup>增长到15.14/15.35 mA/cm<sup>2</sup>.

因为TCO电极大多采用磁控溅射工艺制备, 如果直接覆盖在传输层或者钙钛矿层, 在溅射过程中会对下层造成损伤, 这个问题可以通过在TCO电极和传输层之间制备一层缓冲层来缓解, 典型的缓冲层包括MoO<sub>x</sub><sup>[32]</sup>、ZnO<sup>[49]</sup>和SnO<sub>2</sub><sup>[42]</sup>, 如图4所示. Bush等人<sup>[42,49]</sup>对缓冲层做了一系列针对性优化, 制备了透明度高、热稳定性好的掺杂ZnO纳米粒子, 改善了其寄生吸收, 后又通过原子层沉积技术制备了SnO<sub>2</sub>/ZTO作为缓冲层, 将叠层器件的PCE提高至23.6%, 并延长了其稳定性. Jošt等人<sup>[33]</sup>于2018年的研究提出了如何利用陷光策略实现高效的叠层器件, 他们通过适当降低IZO层的厚度降低寄生吸收, 并在IZO层的顶部制备了纹理层, 显著降低了叠层器件的反射损失.

### 3 硅基底电池的光管理策略

#### 3.1 减反射层技术

以硅电池为例, 减少其表面的反射损失可以从减小界面和界面之间的折射率变化梯度入手. 其中一种方法是在电池表面沉积减反射膜, 如图5所示.

硅电池表面最理想的减反射膜是多层膜, 依次沉积不同折射率的减反射膜以达到从硅电池表面的折射率渐变到空气折射率的目的, 这样虽然可以最大限度地降低反射损失, 但随之会带来成本高昂、工艺复杂、难以规模化应用等问题. 因此, 折中之下选择沉积单层膜的方式. 以硅电池表面减反射膜为例, 单层膜的

折射率按照式(6)确定:

$$R = \sqrt{R_1 \times R_2}, \quad (6)$$

其中,  $R$ 为单层膜的折射率,  $R_1$ 和 $R_2$ 分别是硅和空气的折射率, 单层膜的有效厚度(实际厚度与折射率乘积)取目标光波长的四分之一. 以等离子体辅助气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)工艺制备的以氮化硅为代表的减反射层还同时具有钝化的作用. 对于硅基-钙钛矿叠层器件而言, 位于中部的复合层经过优化也可以达到陷光、抑制反射损失的目的.

2015年, Shi等人<sup>[51]</sup>通过引入透明导电氧化物夹层构建陷光结构, 调整复合层的厚度, 可以显著增强叠层器件的光吸收. 2016年, Albrecht等人<sup>[52]</sup>对复合层中的ITO厚度进行了优化, 增强了硅基底电池的吸收. 2018年, Sahli等人<sup>[53]</sup>在低于200°C的低温下利用PECVD沉积nc-Si:H作为叠层器件的复合层, 使底电池的电流密度增加了1 mA/cm<sup>2</sup>以上, 在0.25和1.43 cm<sup>2</sup>的器件面积上分别达到了22.0%和21.2%的稳态效率. Mazzarella等人<sup>[54]</sup>于2019年在钙钛矿-硅异质结叠层电池的顶电池和底电池间加入优化过的纳米晶硅氧化物(nc-SiO<sub>x</sub>:H)组成的光学复合层, 优化了近红外光谱区域的反射, 可以显著提高底电池的电流密度, 相比较非氧化物的nc-Si:H, 底电池电流密度获得了1.4 mA/cm<sup>2</sup>的提高, 叠层器件最高达到了25.2%的认证PCE和19.02 mA/cm<sup>2</sup>的 $J_{SC}$ .

在硅基-钙钛矿叠层太阳能电池的顶电池前表面和底电池后表面也可以通过制备不同折射率的反射层来降低光学损失. 对于钙钛矿顶电池的前表面, 一般在电

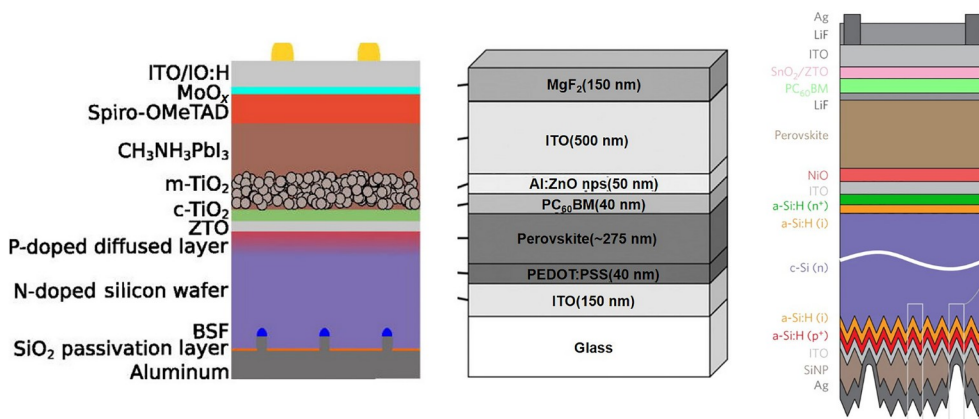


图4 (网络版彩色)采用不同缓冲层的叠层器件<sup>[32,42,49]</sup>

Figure 4 (Color online) Tandem devices with different buffer layers<sup>[32,42,49]</sup>

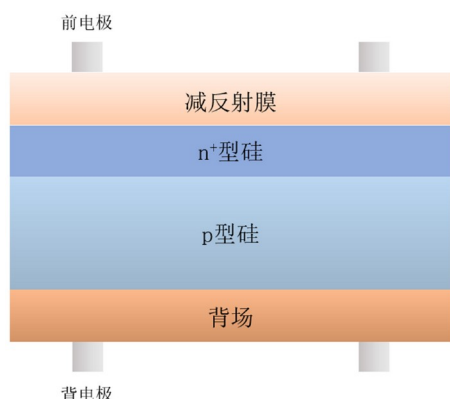


图5 (网络版彩色)P型晶体硅太阳能电池结构示意图  
Figure 5 (Color online) Structure of p-type crystalline silicon solar cell

极顶部沉积 $\text{MgF}_2$ <sup>[44]</sup>或者 $\text{LiF}$ <sup>[31]</sup>作为减反射层,可以有效提高器件电流。其次,硅基底电池背面也可通过制备折射率低的背反射层,将透过器件的光重新反射回太阳能电池中,尽可能多地将光限制在太阳能电池内部,增大吸收次数,延长有效的光程。2017年, Wu等人<sup>[30]</sup>在绒面的硅基底电池背面制备低折射率的 $\text{SiN}_x$ 层,增强光捕获能力,最终在 $1\text{ cm}^2$ 的叠层器件上实现了22.5%的稳态效率。Mazzarella等人<sup>[54]</sup>、McGehee课题组<sup>[42]</sup>和Ba等人<sup>[55]</sup>使用AZO/Ag和硅纳米粒子( $\text{SiNP}$ )/Ag堆叠作为背反射层,使用 $\text{SiNP}$ 层是因为其具有低的折射率(约为1.4)和在超过1000 nm波长范围的高透过率, $\text{SiNP}/\text{Ag}$ 背反射层拥有超过99%的内反射率<sup>[22]</sup>。

### 3.2 绒面陷光技术

研究表明,抛光处理后的硅基底电池表面光反射损失可达34%,在晶体硅太阳能电池的制备工艺中,制作绒面是减少光反射损失的重要步骤,有效的绒面“金字塔”结构可以使入射光在硅表面发生多次反射和折射,延长光程,达到陷光的目的。通过绒面构建陷光结构有

利于减少光反射损失,使得更多的太阳光可以进入器件内部产生光生载流子。硅电池表面的绒面陷光原理如图6所示。

硅电池的制绒工艺改进后同样可以适用于硅基-钙钛矿叠层电池,在叠层器件制绒陷光方面,主要列举如下几种方式(图7)。

(1) 硅电池的正面抛光,背面制绒。增强光电流的同时能够匹配钙钛矿溶液法工艺(图7(a))。2017年, Bush等人<sup>[42]</sup>使用背面制绒、表面抛光的硅电池作为底电池,优化后的叠层器件获得了23.6%的PCE。Al-Ashouri等人<sup>[31]</sup>同样使用了背面制绒、正面抛光的硅异质结底电池,得以使用溶液法工艺制备咪唑基团自组装分子层作为空穴传输层,优化了空穴提取。

(2) 硅电池双面制绒(图7(b))。与单面抛光比较,其提升光电流的潜力更大,缺点是难以通过溶液法在微米级绒面表面制备出均匀平整的钙钛矿薄膜。Sahli等人<sup>[57]</sup>于2018年首次使用溶液-蒸镀两步法工艺,首先通过真空气相沉积法制备保形覆盖的 $\text{PbI}_2$ 层,再旋涂有机盐溶液,经过退火后制备保形均匀的钙钛矿层,在 $1.42\text{ cm}^2$ 的叠层器件上,实现了 $J_{\text{SC}}=19.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 $V_{\text{OC}}=1.788\text{ V}$ 、高达25.2%的PCE,如图8所示。

(3) 硅电池制备小尺寸绒面(图7(c))。如果溶液法制备的钙钛矿层厚度足以抵消微绒面的厚度,就可达到既保形覆盖又兼容溶液法的目的。2020年, Chen等人<sup>[58]</sup>在约800 nm的微绒面硅基底电池上通过刮涂法工艺制备钙钛矿顶电池, $J_{\text{SC}}$ 达到 $19.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ , PCE高达26.2%。2021年, Liu等人<sup>[39]</sup>在小尺寸微绒面通过溶液法低速旋涂高浓度前驱液制备了近微米厚的钙钛矿层,最终在1和 $3.8\text{ cm}^2$ 面积的叠层器件上分别获得了28.6%和27.1%的PCE。但在小尺寸绒面上制备过厚的钙钛矿层,会使得顶电池上表面接近平整,减反射能力与大尺寸绒面相比较差。

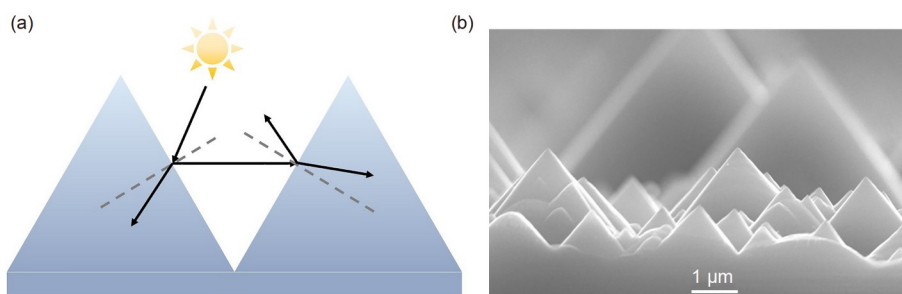


图6 (网络版彩色)绒面硅电池表面陷光结构的示意图(a)和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图(b)<sup>[56]</sup>  
Figure 6 (Color online) Schematic diagram (a) and SEM image (b) of the light trapping structure of textured silicon cell surface<sup>[56]</sup>

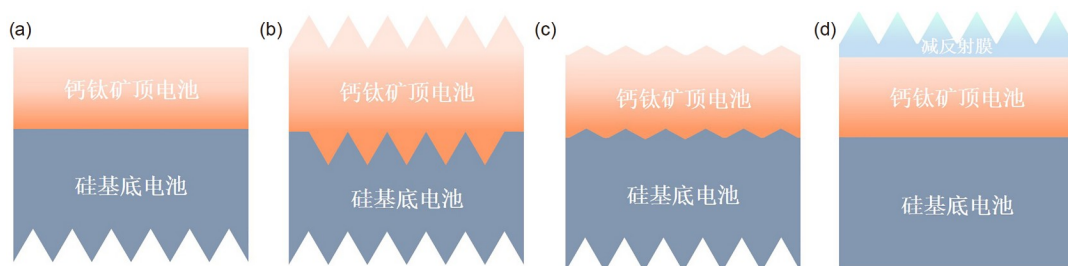


图7 (网络版彩色)常用两端硅基-钙钛矿叠层电池的陷光方式。(a) 硅电池正面抛光, 背面制绒。(b) 硅电池双面制绒。(c) 硅电池制备小尺寸绒面。(d) 在顶电池表面制备绒面结构的减反射膜

Figure 7 (Color online) Common light trapping methods of 2T Si/perovskite tandem cell. (a) The front side of the silicon cell is polished and the back side is textured. (b) Double-sided texturing of silicon cell. (c) Small-scale textures are made on the surface of silicon cell. (d) Prepare a textured antireflective foil on the surface of the top cell

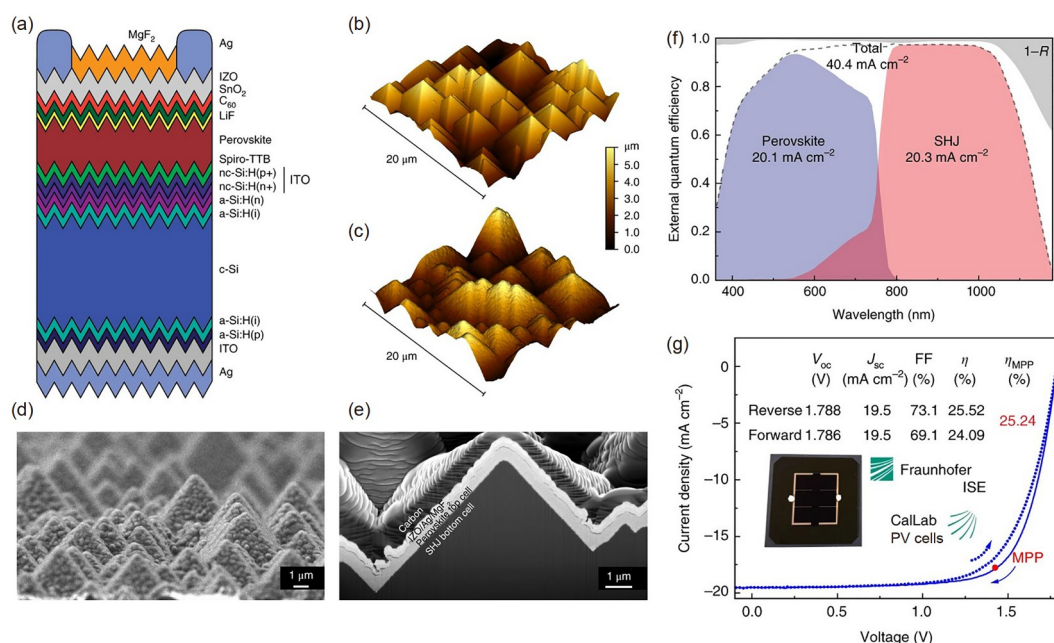


图8 (网络版彩色)绒面的硅异质结(Si-heterojunction, SHJ)底部电池上钙钛矿顶部电池的电池设计和微观结构<sup>[57]</sup>。(a) 绒面钙钛矿/硅异质结叠层器件示意图。(b) C-Si裸露金字塔的表面原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)三维形貌。(c) 覆盖钙钛矿的C-Si金字塔AFM形貌。(d) 钙钛矿层的二次电子SEM图像。(e) 沉积在硅异质结底部电池上的完整钙钛矿顶电池的横截面。(f) 电流匹配的全绒面钙钛矿/硅异质结叠层电池的外量子效率(external quantum efficiency, EQE)光谱, 具有1.6 eV的钙钛矿带隙。(g) 相应的认证 $J-V$ 数据

Figure 8 (Color online) Cell design and microstructure of the perovskite top cell on a textured SHJ bottom cell<sup>[57]</sup>. (a) Schematic view of a fully textured monolithic perovskite/SHJ tandem. AFM surface morphology 3-dimension (3D) views of bare C-Si pyramids (b) and C-Si pyramids covered with the perovskite layer (c). Secondary electron SEM image of the perovskite layer (d) and a cross-section of the full perovskite top cell deposited on the SHJ bottom cell (e). (f) EQE spectra of a current-matched fully textured monolithic perovskite/SHJ tandem cell featuring a 1.6 eV perovskite absorber. (g) Corresponding certified  $J-V$  data

(4) 在顶电池表面制备绒面结构的减反射膜(textured antireflective foil, TARF)(图7(d))<sup>[22]</sup>。2016年, Werner等人<sup>[59]</sup>在叠层器件的顶部制备了微绒面的减反射膜, 顶部电池光电流增加了10%, 底部电池光电流增加了16%。2018年, Hou等人<sup>[60]</sup>设计了由聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)制成的绒面减反射膜, 使叠层器件的 $J_{sc}$ 提高了1.72 mA/cm<sup>2</sup>, PCE由19.38%提

高到21.93%。

### 3.3 双面光伏技术

近年来对基于硅电池的双面光伏技术的关注度逐渐提高, 与普通的单一入射面器件相比, 其背面可以吸收来自环境中的漫反射光, 提高光吸收率, 可以实现更高的发电量, 降低系统平衡(balance of system, BOS)成

本, 从而实现最低的能源平均成本(levelised cost of energy, LCOE)<sup>[61]</sup>. 国际光伏技术路线图(The International Technology Roadmap for Photovoltaic, ITRPV)预计, 在未来10年, 晶体硅双面光伏电池和组件在全球光伏市场的份额将超过35%(<https://itrpv.vdma.org/en/>). 2018年, Kopecek和Libal<sup>[62]</sup>勾勒了大规模部署双面光伏的应用前景. 2019年, Liang等人<sup>[61]</sup>在总结晶体硅双面光伏器件的性能表征和仿真模型基础上, 规范了双面光伏技术标准, 展现了其巨大的商业应用潜力.

在已有晶体硅双面光伏的技术基础上, 双面硅基-钙钛矿叠层太阳能电池也具有很好的应用前景. 2021年, De Bastiani等人<sup>[63]</sup>成功制备了PCE超过25%的两端双面叠层器件, 在室外测试中的发电密度高达 $26 \text{ mW/cm}^2$ , 证明了拥有透明背电极的双面器件依靠背面额外的光吸收可以增强底电池的电流, 在不同的室外环境预测和实际测试下, 均优于单面器件, 展示了其未来提高发电量、降低光伏器件成本的商业发展潜力. Kim等人<sup>[64]</sup>于同年开发了双面的两端硅基-钙钛矿叠层器件, 当太阳光反射率从0提高至0.5时, 硅异质结底电池的 $J_{\text{SC}}$ 从 $15.15 \text{ mA/cm}^2$ 上升到 $33.5 \text{ mA/cm}^2$ , 转换效率从8.68%上升到12.99%, 最终叠层器件的PCE高达30.10%.

## 4 总结与展望

本文总结了两端硅基-钙钛矿叠层太阳能电池在改善光吸收、抑制光反射等方面的光管理策略, 介绍了已有的实验理论和最新的研究进展. 与钙钛矿单结太阳能电池相比, 叠层器件无论是在结构设计还是制备工艺上都更为复杂. 本文重点聚焦在以下几点: (1) 顶电池的光管理主要体现在对钙钛矿光吸收层带隙的精

确调控上, 实现宽带隙顶电池和硅基底电池的光谱吸收范围的最佳适配, 主要通过 $\text{Br}^-$ 和 $\text{Cs}^+$ 的掺杂来实现, 同时要解决 $\text{Br}^-$ 掺杂过量的相分离问题. (2) 从减少反射损失和降低寄生吸收损失两方面寻找改善光吸收的方法, 且要从综合调控的角度考虑两者的相互影响, 良好的功能层的优化对于减少寄生吸收损失、增强光吸收具有重要的作用. (3) 虽然目前最高效率的两端硅基-钙钛矿太阳能电池的硅电池是单面抛光结构, 但我们认为硅电池双面制绒的叠层器件是未来突破30%的PCE甚至更进一步的最佳选择, 要不断优化在微米级绒面“金字塔”表面制备高质量、保形均匀的钙钛矿薄膜工艺.

两端硅基-钙钛矿叠层电池在实验室的科学研究取得了巨大的进展, 但是距离其规模化商业应用仍有非常大的距离. 目前硅基-钙钛矿叠层电池的发展重点之一, 仍然是实现其光电转化效率的突破. 为了达到这一目标, 更高效、精细的光管理策略是未来领域的重要研究方向.

一方面, 精简功能层结构, 进一步减少寄生吸收损失. 目前受制备工艺所限, 为了防止传输层、电极层制备过程中对相邻层的损伤, 往往需要制备缓冲层以构建损伤结构, 这就额外增加了器件的寄生吸收损失. 后续需要基于新型传输材料, 探索无伤传输层制备工艺, 从而达到简化功能层结构、进一步减少寄生吸收损失的目的. 另一方面, 需要探索基于超薄硅电池的减反射技术. 通过不断优化减反射技术, 提高单位体积硅电池的吸光能力, 进一步减薄其厚度, 在提高光吸收程度的同时也能大大降低整体叠层器件的成本. 最后, 目前针对光管理的光学模拟以及器件模拟研究还较为欠缺, 基于理论模拟研究, 可有效提高器件设计的效率, 进一步加快叠层电池技术的商业化应用.

## 参考文献

- Wang W, Xu X, Zhou W, et al. Recent progress in metal-organic frameworks for applications in electrocatalytic and photocatalytic water splitting. *Adv Sci*, 2017, 4: 1600371
- Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J Appl Phys*, 1954, 25: 676-677
- Green M, Dunlop E, Hohl-Ebinger J, et al. Solar cell efficiency tables (version 57). *Prog Photovolt Res Appl*, 2020, 29: 3-15
- Swanson R M. Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells. In: Proceedings of the Photovoltaic Specialists Conference, 2005 Conference Record of the 31st IEEE. New York: IEEE, 2005
- Sun S, Salim T, Mathews N, et al. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 399-407
- D'innocenzo V, Grancini G, Alcocer M J, et al. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nat Commun*, 2014, 5: 3586
- Hu M, Bi C, Yuan Y, et al. Distinct exciton dissociation behavior of organolead trihalide perovskite and excitonic semiconductors studied in the

- same system. *Small*, 2015, 11: 2164–2169
- 8 Savenije T J, Ponseca Jr C S, Kunneman L, et al. Thermally activated exciton dissociation and recombination control the carrier dynamics in organometal halide perovskite. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 2189–2194
  - 9 Dong Q, Fang Y, Shao Y, et al. Electron-hole diffusion lengths >175  $\mu\text{m}$  in solution-grown  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals. *Science*, 2015, 347: 967–970
  - 10 Maynard B, Long Q, Schiff E A, et al. Electron and hole drift mobility measurements on methylammonium lead iodide perovskite solar cells. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 173505
  - 11 Xing G, Mathews N, Sun S, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . *Science*, 2013, 342: 344–347
  - 12 Yang D, Yang R, Zhang J, et al. High efficiency flexible perovskite solar cells using superior low temperature  $\text{TiO}_2$ . *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3208–3214
  - 13 Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, et al. Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 982–988
  - 14 Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 2013, 342: 341–344
  - 15 Zhao Y, Nardes A M, Zhu K. Solid-state mesostructured perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  solar cells: Charge transport, recombination, and diffusion length. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 490–494
  - 16 Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051
  - 17 Leijtens T, Bush K A, Prasanna R, et al. Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors. *Nat Energy*, 2018, 3: 828–838
  - 18 Lal N N, Dkhissi Y, Li W, et al. Perovskite tandem solar cells. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602761
  - 19 Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J Appl Phys*, 1961, 32: 510–519
  - 20 Swimm R T, Dumas K A. Optical absorption coefficient and minority carrier diffusion length measurements in low-cost silicon solar cell material. *J Appl Phys*, 1982, 53: 7502–7504
  - 21 Müller J, Rech B, Springer J, et al. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. *Sol Energy*, 2004, 77: 917–930
  - 22 Xu Q, Zhao Y, Zhang X. Light management in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells. *Sol RRL*, 2020, 4: 1900206
  - 23 Jiang Y, Almansouri I, Huang S, et al. Optical analysis of perovskite/silicon tandem solar cells. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 5679–5689
  - 24 Werner J, Dubuis G, Walter A, et al. Sputtered rear electrode with broadband transparency for perovskite solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2015, 141: 407–413
  - 25 Köhnen E, Jošt M, Morales-Vilches A B, et al. Highly efficient monolithic perovskite silicon tandem solar cells: Analyzing the influence of current mismatch on device performance. *Sustain Energy Fuels*, 2019, 3: 1995–2005
  - 26 Jäger K, Sutter J, Hammerschmidt M, et al. Prospects of light management in perovskite/silicon tandem solar cells. *Nanophotonics*, 2021, 10: 1991–2000
  - 27 Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells. *Nat Photonics*, 2014, 8: 506–514
  - 28 Hoke E T, Slotcavage D J, Dohner E R, et al. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics. *Chem Sci*, 2015, 6: 613–617
  - 29 Yu Z J, Leilaoui M, Holman Z. Selecting tandem partners for silicon solar cells. *Nat Energy*, 2016, 1: 16137
  - 30 Wu Y L, Yan D, Peng J, et al. Monolithic perovskite/silicon-homojunction tandem solar cell with over 22% efficiency. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 2472–2479
  - 31 Al-Ashouri A, Köhnen E, Li B, et al. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction. *Science*, 2020, 370: 1300–1309
  - 32 Werner J, Walter A, Rucavado E, et al. Zinc tin oxide as high-temperature stable recombination layer for mesoscopic perovskite/silicon monolithic tandem solar cells. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 233902
  - 33 Jošt M, Köhnen E, Morales-Vilches A B, et al. Textured interfaces in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells: Advanced light management for improved efficiency and energy yield. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 3511–3523
  - 34 Slotcavage D J, Karunadasa H I, McGehee M D. Light-induced phase segregation in halide-perovskite absorbers. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 1199–1205
  - 35 Dang H X, Wang K, Ghasemi M, et al. Multi-cation synergy suppresses phase segregation in mixed-halide perovskites. *Joule*, 2019, 3: 1746–1764
  - 36 Bush K A, Frohna K, Prasanna R, et al. Compositional engineering for efficient wide band gap perovskites with improved stability to photoinduced phase segregation. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 428–435
  - 37 Yang Z, Rajagopal A, Jo S B, et al. Stabilized wide bandgap perovskite solar cells by tin substitution. *Nano Lett*, 2016, 16: 7739–7747

- 38 Xu J, Boyd C C, Yu Z J, et al. Triple-halide wide-band gap perovskites with suppressed phase segregation for efficient tandems. *Science*, 2020, 367: 1097–1104
- 39 Liu J, Aydin E, Yin J, et al. 28.2%-Efficient, outdoor-stable perovskite/silicon tandem solar cell. *Joule*, 2021, 5: 3169–3186
- 40 Mailoa J P, Bailie C D, Johlin E C, et al. A 2-terminal perovskite/silicon multijunction solar cell enabled by a silicon tunnel junction. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 121105
- 41 Grant D T, Catchpole K R, Weber K J, et al. Design guidelines for perovskite/silicon 2-terminal tandem solar cells: An optical study. *Opt Express*, 2016, 24: A1454
- 42 Bush K A, Palmstrom A F, Yu Z J, et al. 23.6%-Efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability. *Nat Energy*, 2017, 2: 17009
- 43 Sun J, Shou C, Sun J, et al. NiO<sub>x</sub>-seeded self-assembled monolayers as highly hole-selective passivating contacts for efficient inverted perovskite solar cells. *Sol RRL*, 2021, 5: 2100663
- 44 Quiroz C O R, Spyropoulos G D, Salvador M, et al. Interface molecular engineering for laminated monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 80.4% fill factor. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1901476
- 45 Kranz L, Abate A, Feurer T, et al. High-efficiency polycrystalline thin film tandem solar cells. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 2676–2681
- 46 Riza M A, Ibrahim M A, Ahamefula U C, et al. Prospects and challenges of perovskite type transparent conductive oxides in photovoltaic applications. Part I—Material developments. *Sol Energy*, 2016, 137: 371–378
- 47 Liu N, Wang L, Xu F, et al. Recent progress in developing monolithic perovskite/Si tandem solar cells. *Front Chem*, 2020, 8: 603375
- 48 Dou B, Miller E M, Christians J A, et al. High-performance flexible perovskite solar cells on ultrathin glass: Implications of the TCO. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 4960–4966
- 49 Bush K A, Bailie C D, Chen Y, et al. Thermal and environmental stability of semi-transparent perovskite solar cells for tandems enabled by a solution-processed nanoparticle buffer layer and sputtered ITO electrode. *Adv Mater*, 2016, 28: 3937–3943
- 50 Zhu S, Yao X, Ren Q, et al. Transparent electrode for monolithic perovskite/silicon-heterojunction two-terminal tandem solar cells. *Nano Energy*, 2018, 45: 280–286
- 51 Shi D, Zeng Y, Shen W. Perovskite/c-Si tandem solar cell with inverted nanopyramids: Realizing high efficiency by controllable light trapping. *Sci Rep*, 2015, 5: 16504
- 52 Albrecht S, Saliba M, Correa-Baena J P, et al. Towards optical optimization of planar monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells. *J Opt*, 2016, 18: 064012
- 53 Sahli F, Kamino B A, Werner J, et al. Improved optics in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with a nanocrystalline silicon recombination junction. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1701609
- 54 Mazzarella L, Lin Y, Kirner S, et al. Infrared light management using a nanocrystalline silicon oxide interlayer in monolithic perovskite/silicon heterojunction tandem solar cells with efficiency above 25%. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803241
- 55 Ba L, Liu H, Shen W. Perovskite/c-Si tandem solar cells with realistic inverted architecture: Achieving high efficiency by optical optimization. *Prog Photovolt Res Appl*, 2018, 26: 924–933
- 56 Ju M, Park J, Cho Y H, et al. A novel method to achieve selective emitter using surface morphology for PERC silicon solar cells. *Energies*, 2020, 13: 5207
- 57 Sahli F, Werner J, Kamino B A, et al. Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency. *Nat Mater*, 2018, 17: 820–826
- 58 Chen B, Yu Z J, Manzoor S, et al. Blade-coated perovskites on textured silicon for 26%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells. *Joule*, 2020, 4: 850–864
- 59 Werner J, Weng C H, Walter A, et al. Efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with cell area >1 cm<sup>2</sup>. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 161–166
- 60 Hou F, Han C, Isabella O, et al. Inverted pyramidally-textured PDMS antireflective foils for perovskite/silicon tandem solar cells with flat top cell. *Nano Energy*, 2019, 56: 234–240
- 61 Liang T S, Pravettoni M, Deline C, et al. A review of crystalline silicon bifacial photovoltaic performance characterisation and simulation. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 116–148
- 62 Kopecek R, Libal J. Towards large-scale deployment of bifacial photovoltaics. *Nat Energy*, 2018, 3: 443–446
- 63 De Bastiani M, Mirabelli A J, Hou Y, et al. Efficient bifacial monolithic perovskite/silicon tandem solar cells via bandgap engineering. *Nat Energy*, 2021, 6: 167–175
- 64 Kim S, Trinh T T, Park J, et al. Over 30% efficiency bifacial 4-terminal perovskite-heterojunction silicon tandem solar cells with spectral albedo. *Sci Rep*, 2021, 11: 15524

Summary for “硅基-钙钛矿叠层太阳能电池的光管理策略”

# Light management strategies for perovskite/silicon tandem solar cells

Xiaoyu Fang, Yuchao Hu & Mingzhen Liu<sup>\*</sup>

*School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China*

<sup>\*</sup> Corresponding author, E-mail: [mingzhen.liu@uestc.edu.cn](mailto:mingzhen.liu@uestc.edu.cn)

Advanced solar cells can efficiently utilize solar energy and convert it into electrical energy. Currently, silicon-based solar cells occupy the guide position of the photovoltaic market. After several years of development, the current highest photoelectric conversion efficiency (PCE) of silicon solar cells can reach 26.7%, which is very close to the Shockley-Queisser limit (~30%), making further improvement difficult. The emergence of tandem solar cells provides a promising strategy to break such limit and realize a PCE theoretically up to 44%, which demonstrates great potential in further expanding the application of solar cells. Silicon-based tandem cells are normally formed by stacking a wide-bandgap top cell on a silicon cell, and the absorption range of the entire device to the solar spectrum can be broadened and the thermal relaxation loss effectively reduced. Perovskite solar cells (PSCs), using metal halide perovskite material as the light absorption layer, has drawn increasing attention recently, because perovskite material shows high absorption coefficient, small exciton binding energy, high carrier mobility and long carrier diffusion length. More importantly, the band gap of perovskite material can be easily controlled by doping of component elements. The efficiency record of PSCs has rapidly increased from 3.8% to 25.7% in the past decade. Meanwhile, they can be fabricated via low temperature methods such as solution-coating method and vacuum vapor deposition method, making it possible to be technologically integrated on silicon substrates. Besides, silicon and perovskite solar cells show matched band gaps, which guarantees a wide total wavelength range of solar irradiation absorption. Therefore, PSCs are perfect candidates of top cells for silicon-based tandem cells. Recently, rapid progress has been made in two-terminal perovskite/silicon tandem solar cells, achieving an astonishing PCE of 29.8% in just several years.

To obtain a highly efficient perovskite/silicon tandem solar cell, light management is of great significance to efficiently convert light into current and restrict energy losses. On the one hand, since narrow bandgap subcell (silicon solar cell) and wide bandgap subcell (perovskite solar cell) are connected in series, the overall device current is limited by the sub-cell of the smaller current. Therefore, it is necessary to adjust the bandgap of the sub cells to allocate the light that they absorbed and generate matched photocurrents. On the other hand, incident sunlight suffers from severe absorption loss via light reflex and parasitic absorption, which means the photons cannot be fully utilized to generate photo-generated carriers and realize a decent photocurrent. A large amount of previous work has been done in optimizing light management for improvement of two-terminal perovskite/silicon tandem solar cells. To adjust the bandgap of perovskite solar cells, element ratio was flexibly modulated. Meanwhile, to minimize light absorption loss, appropriate functional layers with reduced parasitic absorption were applied, and light trapping structures were designed. This review first introduces the main causes of light absorption loss, and then overviews the recent progress in light management of two-terminal perovskite/silicon tandem solar cells. We summarize efficient light management strategies for perovskite top cell and silicon bottom cell, respectively. Finally, we provide our perspectives on promising light management methods for tandem solar cells in the future.

**perovskite, solar cell, silicon/perovskite tandem, light management, photoelectric conversion efficiency**

doi: [10.1360/TB-2021-1378](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1378)