

宽带隙钙钛矿基二端叠层太阳能电池复合层的研究进展

董怡曼, 谭占鳌

(北京化工大学 北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029)

摘要: 单结太阳能电池的能量转换效率从根本上受限于 Shockley-Queisser(S-Q)理论极限, 二端叠层结构可同时解决单结器件中面临的光谱失配和热弛豫能量损耗问题, 是突破 S-Q 极限最有前途的实用技术。二端叠层太阳能电池中的复合层作为中间层的重要组分, 为来自两侧的电子和空穴提供复合位点, 避免了电荷堆积造成的开路电压损失并促进了电流流通, 是实现高性能叠层器件的关键因素之一。理想的复合层应具有较高电导率以提高电荷复合速率、高光学透过率以保证后结子电池的有效光吸收、良好的化学稳定性以降低溶剂对子电池的溶解伤害以及较低的制备成本以推动叠层电池的商业化生产进程。目前已有多种材料被应用于二端叠层太阳能电池中, 如薄金属、透明导电氧化物、导电聚合物、氧化石墨烯等, 在钙钛矿-钙钛矿、钙钛矿-有机、钙钛矿-晶硅叠层器件中发挥了重要作用。本文归纳了不同类型叠层太阳能电池复合层的研究进展, 系统介绍了复合层的种类、设计原则、制备工艺等, 对比其优缺点并提出了复合层目前存在的问题和面临的挑战, 为制备高效叠层电池提供了有益参考。

关键词: 二端叠层太阳能电池; 复合层; 透明导电氧化物; 薄金属; 氧化石墨烯; 综述

中图分类号: TM914 文献标志码: A

Research Progress of Recombination Layers in Two-terminal Tandem Solar Cells Based on Wide Bandgap Perovskite

DONG Yiman, TAN Zhan'ao

(Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Power conversion efficiency of single-junction solar cells is fundamentally limited by the Shockley-Queisser (S-Q) limit. The most promising practical technology to break through the S-Q limit is to use two-terminal tandem structure which can simultaneously solve the problems, spectral mismatch and thermal relaxation energy loss, in single-junction devices. As one of the important components of the interconnecting layer, the recombination layer in the two-terminal tandem solar cells can provide recombination sites for electrons and holes extracted from the electron transporting layer and the hole transporting layer, avoiding the open-circuit voltage loss caused by charge accumulation and promoting the current flow of tandem solar cells. The recombination layer is considered as one of the key factors of achieving high-performance tandem devices. The ideal recombination layer should possess high conductivity to improve the charge recombination rate, high optical transmittance to ensure effective light

收稿日期: 2023-03-07; 收到修改稿日期: 2023-05-25; 网络出版日期: 2023-06-15

基金项目: 国家自然科学基金(21835006, 51873007)

National Natural Science Foundation of China (21835006, 51873007)

作者简介: 董怡曼(1996-), 女, 博士研究生. E-mail: dongyiman1012@126.com

DONG Yiman (1996-), female, PhD candidate. E-mail: dongyiman1012@126.com

通信作者: 谭占鳌, 教授. E-mail: tanzhanao@mail.buct.edu.cn

TAN Zhan'ao, professor. E-mail: tanzhanao@mail.buct.edu.cn

absorption of the rear subcells, good chemical stability to reduce the damage caused by the solvent, and low preparation cost to promote the commercial production process. At present, a variety of materials have been used in two-terminal tandem solar cells, such as thin metals, transparent conductive oxides, conductive polymers, graphene oxide, *etc.*, which play an important role in perovskite-perovskite, perovskite-organic, and perovskite-silicon two terminal tandem devices. In this review, the research progress of recombination layers in different types of tandem solar cells is summarized, together with types, design principles, preparation processes, and their advantages and disadvantages. Meanwhile, problems and challenges of the current recombination layers are proposed, which provides a useful reference for the design of high-performance tandem cells.

Key words: two-terminal tandem solar cells; recombination layer; transparent conductive oxide; thin metal; graphene oxide; review

随着能源安全和环境污染问题凸显,全球范围内对于清洁能源(如太阳能)的需求日益增长。作为太阳能利用的重要形式,太阳电池可以通过光伏效应,将光能转化为电能,具有资源丰富,绿色安全等优点。单结太阳电池能量转换效率(Power Conversion Efficiency, PCE)从根本上受限于 Shockley-Queisser(S-Q)理论极限^[1]。首先,单一活性层的光谱响应范围通常较窄,难以充分利用整个太阳光谱,限制了器件的光电流;其次,当入射光子能量远高于活性层材料的带隙时,产生的高能激子将迅速弛豫至较低的激发态,多余的能量以热能的形式耗散,形成“过热激子”热损耗;最后,由于半导体材料的激子扩散距离决定于激子的寿命和载流子迁移率,活性层的厚度受其本身性质的影响较大。为了突破 S-Q 效率极限,在晶体硅、CuInGaSe₂、CdTe 和 GaAs 等不断接近理论极限的无机太阳电池中,人们提出了上转换器件、叠层器件、多激子器件和聚光器件等多种策略。实践证明,叠层电池是目前最有前途的实用技术,它可以同时解决单结器件中存在的光谱损失和热弛豫能量损耗问题。

目前常规的叠层电池可分为二端(Two-Terminal, 2T)和四端(Four-Terminal, 4T)^[2-6]两种类型。4T 叠层电池是将单结的半透明宽带隙太阳电池作为前电池与另一单结的窄带隙太阳电池作为后电池进行机械的堆叠组合,最终叠层的 PCE 是半透明宽带隙器件和经过其滤光后的窄带隙器件的 PCE 之和。相比于 2T 叠层太阳电池,4T 叠层太阳电池多出的两层透明电极会由于寄生吸收而降低后结窄带隙电池器件的 PCE。因此 2T 叠层太阳电池是目前的主流研究方向,它通过中间连接层(Interconnecting Layer, ICL)连接两个互补带隙的前后子电池,形成串联,和普通单结电池一样只有上下两个电极。

高效叠层电池的前结子电池需要在紫外和可见

光区具有比较完整的吸收且具有陡峭的吸收边,以保证后结子电池在近红外光区的有效吸收。金属卤化物钙钛矿材料(ABX₃)具有高光吸收系数、高载流子迁移率、可溶液加工的优点,且可以通过组分工程调节吸收范围,是叠层电池中宽带隙前结子电池的理想活性材料。窄带隙后结子电池通常可选择锡铅钙钛矿、窄带隙有机共轭分子、晶体硅等光吸收材料,光谱吸收范围均可扩展到近红外区域。锡铅钙钛矿和有机分子的带隙在 1.2~1.3 eV 范围内,硅的带隙低至 1.1 eV,与宽带隙钙钛矿(1.65~1.8 eV)的吸收形成了互补^[7-11]。

制备高效率钙钛矿基 2T 叠层电池器件的关键因素之一就是选择和优化复合层(Recombination Layer, RL)。RL 的导电性、透光性和稳定性都将影响叠层电池的最终性能。用作 RL 的材料主要有薄金属 Ag^[12-13]和 Au^[14-15],透明导电氧化物(Transparent Conductive Oxides, TCOs)^[11,16-17],聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)(值得注意的是,该水溶性导电聚合物还曾作为透明电极应用于太阳电池中)^[18-22],氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)^[23-24],以及多种材料组合的 RL^[25]。本文系统总结了不同种类 RL 在钙钛矿-钙钛矿、钙钛矿-有机、钙钛矿-晶硅三种叠层太阳电池中的应用,概括了各种 RL 的制备工艺和优缺点,并展望了叠层电池的未来发展方向。

1 二端叠层电池结构设计

钙钛矿单结太阳电池按照电子传输层(Electron Transport Layer, ETL)和空穴传输层(Hole Transport Layer, HTL)所处的位置可分为 p-i-n 和 n-i-p 两种结构。当 HTL 和底电极相邻时,器件为 p-i-n 结构,反之则为 n-i-p 结构。图 1 为 p-i-n 结构的钙钛矿-钙钛

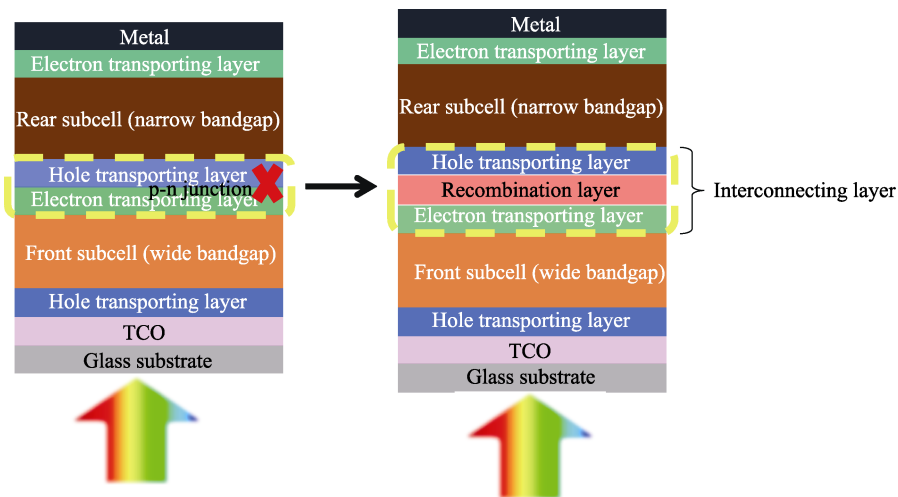


图1 基于 p-i-n 结构钙钛矿子电池的 2T 叠层太阳能电池结构示意图

Fig. 1 Device structures of 2T tandem solar cells based on p-i-n structured perovskite subcells

矿 2T 叠层太阳能电池器件示意图, 太阳光从底部一侧入射, 宽带隙和窄带隙子电池在太阳光的照射下, 其活性层会形成电子-空穴对, 通过 ETL 和 HTL 抽取电荷, 当宽带隙子电池的 n 型 ETL 和窄带隙子电池的 p 型 HTL 在电池中间直接接触导致电子-空穴不能完全复合时, 将会形成与电池内建电场方向相反的 p-n 结, 造成器件开路电压损失, 同时阻碍电流流通。因此可以在两者中间插入 RL, 从单个子电池提取的电子和空穴将在 RL 内充分复合, 促进叠层电池的电流流通。位于中间部位的 ETL、HTL 和 RL 共同组成了连接两子电池的 ICL。为了得到高效稳定的叠层电池, ICL 需要满足以下三个条件。(1) 物理保护作用。如对于溶液法制备的 2T 全钙钛矿叠层电池来说, 前后两结子电池均使用极性溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺 (*N,N*-dimethylformamide, DMF) 和二甲基亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO) 来溶解钙钛矿材料。在后结子电池的制备过程中, 其前驱体溶剂将会渗透 ICL, 对前结子电池造成损伤。因此 ICL 中应至少有一层具有优异的化学稳定性和致密性, 有效避免后结子电池制备过程中溶剂的侵蚀;(2) 较高的光学透过率。由于窄带隙后结子电池主要吸收经宽带隙子电池和 ICL 滤光后的近红外光, 应尽量降低滤光环节的光损失, 最大限度地利用太阳光, 从而提高器件的 PCE。因此 ICL 的每个功能层均需具备较高的光学透过率, 以减少寄生吸收;(3) 良好的电学连接。ICL 中 ETL 和 HTL 的选择标准与单结电池基本一致, 即合适的能级以达到与钙钛矿吸收层的能级匹配, 较高的电荷迁移率有助于高效提取电子和空穴。区别在于, 从单个子电池中提取的电子和空穴将在 RL 复合, 以保证叠层电池电流流

通。为达到这一目的, RL 需要具备一定的电导率, 与两侧提取电荷的 HTL 和 ETL 形成良好的欧姆接触从而加快电子和空穴的复合速率, 以避免电荷堆积造成的开路电压损失。值得注意的是, RL 的电导率无须达到电极的水平, 较薄的 RL 即可在连接子电池的纵向具有较高电导率, 可保证载流子有效复合。例如, Au RL 的厚度为 0.5~1 nm, 尚未形成连续的薄膜, 此时横向电导率较低, 但纵向电导率较高足以支持载流子复合, 同时 Au 层较薄才能满足高光学透过率的要求。

2 叠层电池中的复合层

2.1 薄金属 Ag 和 Au

金属 Ag 和 Au 是太阳能电池常用的顶部电极, 两者的电阻率在 $\sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, 其制备方法简单, 可通过真空蒸镀法制备, 过程相对温和, 对毗邻的接触层不会造成大的损伤。厚度在 1 nm 左右的薄金属 (金属团簇) 即可作为 RL 起到促进载流子复合的作用, 金属层过厚由于寄生吸收会影响窄带隙钙钛矿材料的光吸收, 导致器件性能降低^[26]。当金属的厚度在 15 nm 左右时, 还可用作半透明太阳能电池的顶部电极^[27-29]。

有机活性层和钙钛矿吸收层制备过程中使用的溶剂相互正交, 对 ICL 的抗溶剂能力要求较低。因此, 金属 Ag 是钙钛矿-有机 2T 叠层太阳能电池中最常用的 RL 材料。2020 年, 本课题组^[12]选用 n-i-p 结构的 CsPbI₂Br 基全无机钙钛矿子电池与基于给体材料 PTB7-Th 和受体材料 IEICO-4F 的有机子电池叠加, 制备了 PCE 为 17.24% 的 2T 叠层太阳能电池, 器件结

构以及扫描电镜截面照片如图 2(a)所示。厚度 1 nm 的 Ag 层作为 RL 充当电子和空穴的复合中心, 与没有 RL 的器件相比, 性能有了明显提升。P3HT/MoO₃/Ag/PFN-Br 作为 ICL 整体在近红外区的透过率超过 70%, 保证了后结电池利用吸收低能光子。与上述钙钛矿太阳电池结构相反, 杨阳课题组^[30]将 p-i-n 结构的宽带隙钙钛矿电池和三元有机太阳电池结合制备 2T 叠层电池, 结构如图 2(b)所示。ICL 中的缓冲层浴铜灵(BCP)、HTL(MoO_x)和连接两者的 1 nm 厚 Ag RL 均使用真空热蒸镀的方式制备, 不会对子电池造成大的损害。且从光场分布图中可看出该 ICL 几乎没有寄生吸收, 保证了后结子电池的光吸收。得益于结构设计中有机和钙钛矿子电池之间互不干扰的正交溶剂和合适的 ICL, 实验制备了重复性高且稳定的叠层太阳电池, 最高 PCE 达到 20.6%。Gu 等^[31]制备了全无机钙钛矿-有机 2T 叠层太阳电池器件。其中钙钛矿吸收层为 CsPbI₂Br, 有机活性层由 PM6 和 Y6 组成, 薄金属 Ag RL 有效促进了电荷复合。最终得到的叠层器件开路电压高达 2.116 V, PCE 同样为 20.6%。更重要的是, 基于这一技术制备的 1 cm²的大面积电池 PCE 达到了 16.5%。方国家与陶晨课题组^[15]制备了宽带隙(1.79 eV)p-i-n

有机-无机杂化钙钛矿太阳电池, PCE 达到 17.04%。进一步地, 以 0.75 nm 厚的 Au 作为 RL 与 PM6:Y6 窄带隙有机太阳电池叠加, 得到的 2T 叠层电池的 PCE 达到 22.29%。值得一提的是, 该器件的开路电压达到了 2.072 V, 说明 Au RL 可以有效促进载流子复合, 降低电压损失。

相比于钙钛矿-有机 2T 叠层太阳电池, 钙钛矿-钙钛矿叠层太阳电池的发展更加迅速, 整体表现出更高的 PCE。制备全钙钛矿叠层器件需要考虑后结子电池中钙钛矿前驱体溶剂对前结子电池钙钛矿层的侵蚀。此时使用薄金属作为 RL 难以起到抗溶剂的效果, 因此在蒸镀薄金属之前往往先用原子层沉积法(Atomic Layer Deposition, ALD)制备一层致密的 SnO_x来同时充当 ETL 和保护层。2019 年, 谭海仁课题组^[32]通过还原金属 Sn 得到了 1.22 eV 窄带隙锡铅钙钛矿, 并获得了 PCE 为 21.1%的单结器件。在此基础上制备的 2T 叠层太阳电池 PCE 达到 24.8%, 开路电压为 1.965 V, 填充因子为 81.0%, 短路电流为 15.6 mA/cm²。器件的结构如图 2(c)所示, ICL 中 C₆₀为 ETL, ALD 法制备的 20 nm SnO₂(ALD-SnO₂)层同时充当 ETL 和溶剂保护层, 厚度 1 nm 的 Au 团簇为 RL, PEDOT:PSS 为 HTL。RL 层插入与否对器

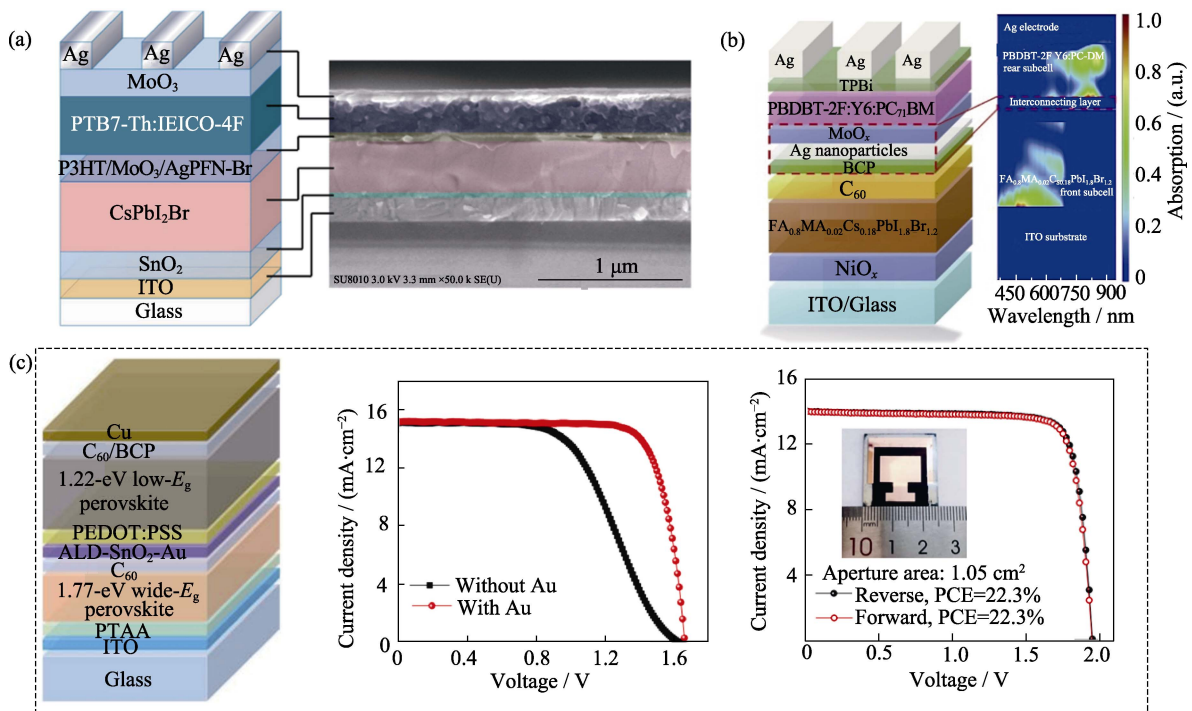


图 2 基于薄金属 RL 的 2T 叠层太阳电池结构及性能

Fig. 2 Structures and device performance of 2T tandem solar cells based on thin metal RLs

(a) Device structure and cross-section SEM image of perovskite-organic 2T tandem solar cell with Ag as the RL^[12]; (b) Device structure of perovskite-organic 2T tandem solar cell with Ag nanoparticles as RL and the corresponding simulation result of the light field distribution^[30]; (c) Device structure of perovskite-perovskite 2T tandem solar cell with Au as RL(left), J - V curves of devices without and with ultrathin Au layer as RL(middle), and J - V curves of a large-area device (1.05 cm²) with inset showing the digital photo of the large-area device (right)^[32]

BCP: Bathocuprine

件性能有很大影响,未插入 RL 层的器件中电子和空穴没有充分复合, $J-V$ 曲线呈现较为严重的“S”形,PCE 仅达到 13.6%。而插入 RL 层后叠层器件的载流子可以有效复合, $J-V$ 曲线表现正常,填充因子较高,PCE 达到了 19.8%。并且得到了 PCE 为 22.3% 的 1.05 cm^2 大面积叠层器件。他们使用类似的 ICL 结构制备了全钙钛矿叠层双面半透明电池,通过模拟计算发现,相比于单面透光叠层电池,双面半透明叠层电池的全年能量输出更高^[33]。同年谭海仁课题组^[34]将类似的 ICL 移植在柔性器件中也获得了成功。通过将玻璃基底换为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)柔性基底,制备的柔性全钙钛矿叠层器件 PCE 达到了 24.7%。该器件选用 0.4 nm 的 Au 作为 RL,其下层依然选用 ALD-SnO₂(60 nm)来起到抗溶剂和电子传输的作用。其他课题组制备的高效 2T 叠层器件同样采用了类似的策略,即在制备厚度 1 nm 的 Au RL 之前沉积致密的 SnO_x。如 2022 年童金辉和朱凯课题组^[35]利用成分织构工程制备了 1.75 eV 宽带隙钙钛矿太阳能电池,开路电压高达 1.33 V,PCE 达到 20%,与带隙为 1.25 eV 的窄带隙钙钛矿电池结合制备了 2T 叠层器件,PCE 可达 27.1%。

2.2 透明导电氧化物

金属在较薄的情况下透过率和电导率都可以达到 RL 的要求,能够保证载流子高效复合。但基于金属 RL 的器件在长时间放置过程中,Ag、Au 容易扩散至钙钛矿层中导致钙钛矿材料降解,不利于制备稳定的钙钛矿基 2T 叠层器件。TCO 类,如氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO)和氧化铟锌(Indium zinc oxide, IZO)两者的电阻率在 $\sim 10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 量级,在近红外区域的透过率可达到 90%,可同时满足导电性和透过率的要求,因此在钙钛矿-钙钛矿和钙钛矿-晶硅叠层中也常用溅射或 ALD 法制备 TCO 层作为 RL。同时 TCO 类材料具有良好的化学稳定性,能有效防止下层钙钛矿被上层钙钛矿溶剂所破坏,是作为 RL 或者透明电极的优异材料。值得注意的是,如通过磁控溅射法制备 ITO 薄膜,溅射过程中高能粒子冲击会破坏钙钛矿层,因此在溅射前常会添加缓冲层进行保护,如常用的 ALD-SnO₂,同时具备传输电子和抗冲击的功能。

2.2.1 ITO

全钙钛矿和钙钛矿-晶硅叠层器件的 RL 普遍采用 ITO。2016 年, Eperon 等^[36]使用厚度 100 nm 的 ITO 薄膜作为 RL,制备了 PCE 为 17.0%的钙钛矿-钙钛矿 2T 叠层电池。其中顶部子电池采用水溶性 PEDOT:PSS 作为 HTL,容易对底部子电池的钙钛矿层造成损伤。但在致密的 100 nm ITO 层保护下,

1.8 eV 宽带隙的钙钛矿层可以避免 PEDOT:PSS 水溶液和钙钛矿前驱体溶剂侵蚀,制备的器件无溶解损伤。2017 年, Rajagopal 等^[16]同样使用 100 nm 厚的 ITO 作为 RL,选择 1.8 eV 宽带隙钙钛矿和 1.2 eV 窄带隙钙钛矿为两个互补子电池制备得到了高效 2T 叠层器件,开路电压达到 1.98 V,PCE 达到 18.5%。

除了磁控溅射法,还可以通过溶液旋涂法来制备 ITO 薄膜。谭海仁课题组^[37]采用 ITO 纳米粒子溶液旋涂成膜作为 RL 应用于全钙钛矿叠层器件中。图 3(a)为 ITO 纳米粒子的 X 射线衍射(XRD)图谱,其结晶性较高,有利于载流子复合。同时,如图 3(b, c)所示,ITO 层相较于 $\sim 1\text{ nm}$ 厚的 Au 层具有更高的电导率和更低的光吸收,更加符合 RL 的要求。当 ITO 纳米粒子作为 RL 时,叠层器件的 PCE 由 22.7%提升到 23.5%。基于 ITO 纳米粒子的全钙钛矿叠层器件在氮气氛围下 85 °C 加热 2500 h 后 PCE 仍保留了初始值的 85%,优于使用 Au RL 的器件。Au 会在钙钛矿器件中逐渐扩散,并造成钙钛矿材料降解。因此从器件的长期稳定性考虑,TCO 类材料如 ITO 比 Au 更适合作为 RL 材料。

基于钙钛矿子电池的叠层器件中,钙钛矿-晶硅叠层太阳能电池的潜力巨大,目前认证 PCE 已突破 32.5%。在钙钛矿-晶硅叠层电池中,RL 往往也选用磁控溅射制备的 ITO 薄膜。相较于窄带隙钙钛矿底部子电池,硅电池带隙更窄,因此在近红外区有更高的光吸收。同时在钙钛矿-晶硅叠层器件的制备过程中,无须考虑宽带隙钙钛矿前驱体溶剂的不利影响,因此 ITO 薄膜的厚度可以适当降低。2018 年, Jošt 等^[17]在硅电池上溅射 20 nm 的 ITO 层,并以此为基底旋涂 HTL 层聚(双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺)(PTAA)和宽带隙钙钛矿层,之后蒸镀 C₆₀ 和沉积 SnO₂ 作为 ETL,顶部透明电极为磁控溅射的 IZO 薄膜,太阳光从 IZO 一侧入射,前后两个子电池的吸收光谱互补,最终 PCE 达到 25.5%。2020 年,黄劲松课题组^[38]在晶硅电池上溅射 ITO 为 RL,然后使用刮涂策略在纹理结构的硅电池上涂覆钙钛矿溶液制备 2T 叠层电池,PCE 达到了 26%。2022 年,刘明侦课题组和刘正新课题组^[39]制备了全绒面、生产线兼容的钙钛矿-晶硅 2T 叠层太阳能电池。使用 ITO 作为 RL,然后在其上溅射 NiO_x、旋涂(2-(9H-吡啶-9-基)乙基)膦酸(2PACz)作为复合 HTL。继而通过蒸发和旋涂的方式在底部硅电池上制备钙钛矿层,整个制备过程如图 3(d)示意图所示,全绒面的钙钛矿-晶硅叠层电池的认证 PCE 达到了 28.84%。这些研究结果表明,ITO 薄膜更适于制备高效钙钛矿-晶硅叠层电池,是 RL 的首选材料。

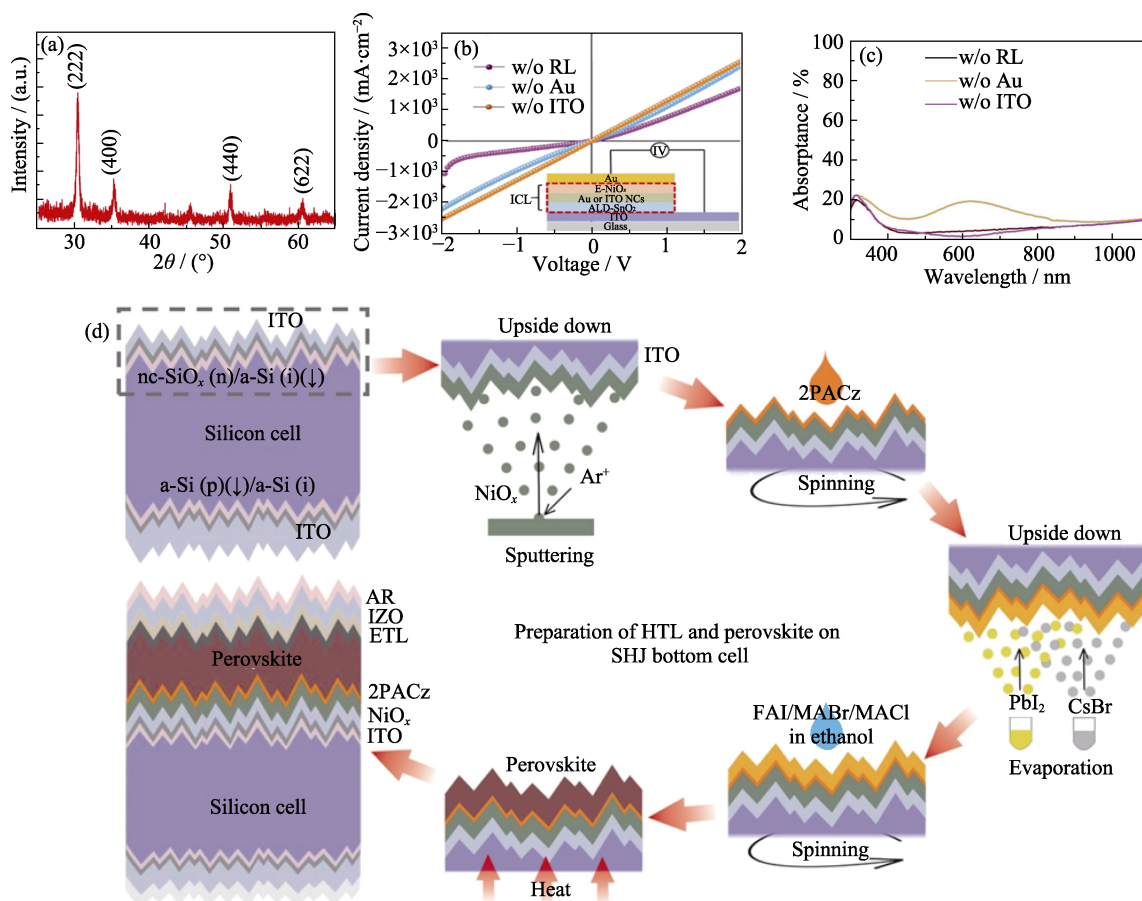


图 3 ITO 纳米晶的光电特性及相应的 2T 叠层太阳能电池制备示意图

Fig. 3 Photoelectric properties of ITO nanocrystals and schematic diagram of preparation process of corresponding 2T tandem solar cell

(a) X-ray diffraction pattern of ITO nanocrystals^[37]; (b) Dark J - V curves of devices based on ICLs without RL, with Au as RL, and with ITO as RL^[37]; (c) Optical absorbance curves of ICLs without RL, with Au and ITO as RL^[37]; (d) Schematic diagram of preparation process of the perovskite-silicon tandem solar cell^[39]. E-NiO_x: NiO_x nanocrystals which are dispersible in ethanol; AR: Anti-reflection film; SHJ: Silicon heterojunction. Colorful figures are available on website

2.2.2 IZO

TCO 类材料 IZO 具有常温成膜, 电阻较低, 透射率高和塑性好等优点, 也可以用作 2T 叠层器件的 RL 或半透明太阳能电池的透明电极。Djurišić 课题组^[40]制备了 IZO RL 的钙钛矿-有机 2T 叠层电池 (图 4(a)) 并探究了 IZO 厚度对器件性能的影响, 100 nm 厚的 IZO 膜在近红外区域的寄生吸收明显, 会影响有机子电池活性层的光吸收。图 4(b) 是 IZO 厚度在 2~6 nm 范围内的叠层器件的 J - V 曲线, 基于 4 nm IZO 的器件性能最佳。当厚度小于 4 nm 时, IZO 层的载流子复合不够理想, 导致器件的 J - V 曲线出现明显 S 形。厚度大于 4 nm 时器件的漏电流升高, 填充因子降低。透射电镜照片 (图 4(c, d)) 中表明, 厚度 4 nm 的 IZO 对 BCP 层的覆盖率达到了 96.2%, 远超厚度 1 nm 的 Ag 层 (53.7%), 可以为载流子复合提供足够的复合位点, 且 IZO 比 Ag 具有更高的光学透过率, 最终钙钛矿-有机叠层器件的 PCE 达到 23.6%。其他一些课题组以 IZO 为 RL 的钙钛矿-晶

硅叠层太阳能电池的 PCE 也超过了 28%^[41-43]。

2.2.3 SnO_x

整体来看, 以上几种 ICL 的制备流程相对繁琐, 层数较多。为了简化全钙钛矿叠层器件中 ICL 的制备流程, 2020 年黄劲松课题组^[44]报道了具有双极电荷传输功能的不完全氧化的 SnO_{1.76} 作为 RL, 其上层无须额外溅射 ITO 或蒸镀薄 Au。由于高密度 Sn²⁺ 缺失, SnO_{1.76} 既可以传输电子, 又能从窄带隙锡铅钙钛矿中提取和传导空穴 (通过将 SnO_{1.76} 作为 HTL 应用于单结锡铅钙钛矿电池中证实了其传导空穴的能力)。因此 SnO_{1.76} 不仅能够同时提取电子和空穴, 而且可以提供载流子复合位点。基于简化 ICL(C₆₀/SnO_{1.76}) 的器件比基于常规 ICL(C₆₀/SnO_{1.76}/ITO/PEDOT:PSS) 的器件获得了更好的性能 (图 5(a, b))。最终 2T 叠层电池的 PCE 达到 24.4%。这种同时传导电子和空穴且可以充当载流子复合层的材料大大简化了叠层电池的制备流程, 对于降低生产成本具有重要参考价值, 有助于加快钙钛矿叠层太阳能电池的商业化推广。

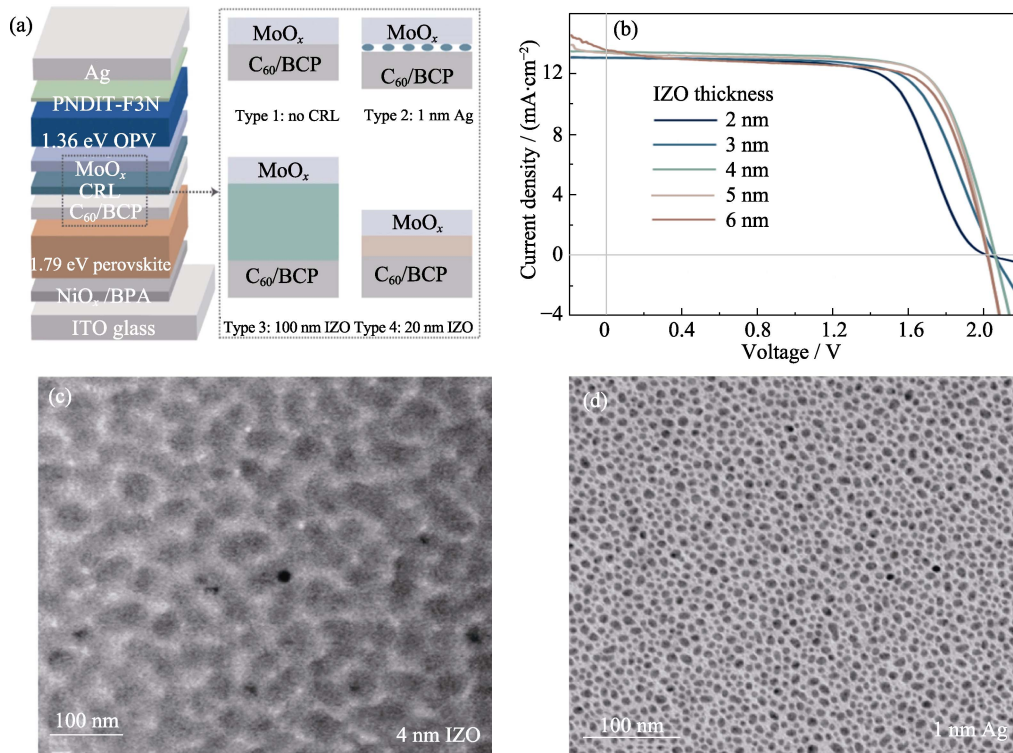


图 4 IZO 为 RL 的 2T 叠层太阳电池及表征^[40]

Fig. 4 IZO as RL in 2T tandem solar cells and the corresponding characterization^[40]

(a) Schematic diagram showing the p-i-n structured perovskite-organic 2T tandem solar cells (The dashed grey frame indicates the ICL region and the design of ICLs with four types of RL are depicted in the frame); (b) *J-V* curves (reverse scan) of devices using IZO-based ICLs with different thicknesses; Transmission electron microscopy image of the (c) 4 nm-thickness IZO and (d) 1 nm-thickness Ag on BCP. CRL: Carrier recombination layer; OPV: Organic photovoltaic. Colorful figures are available on website

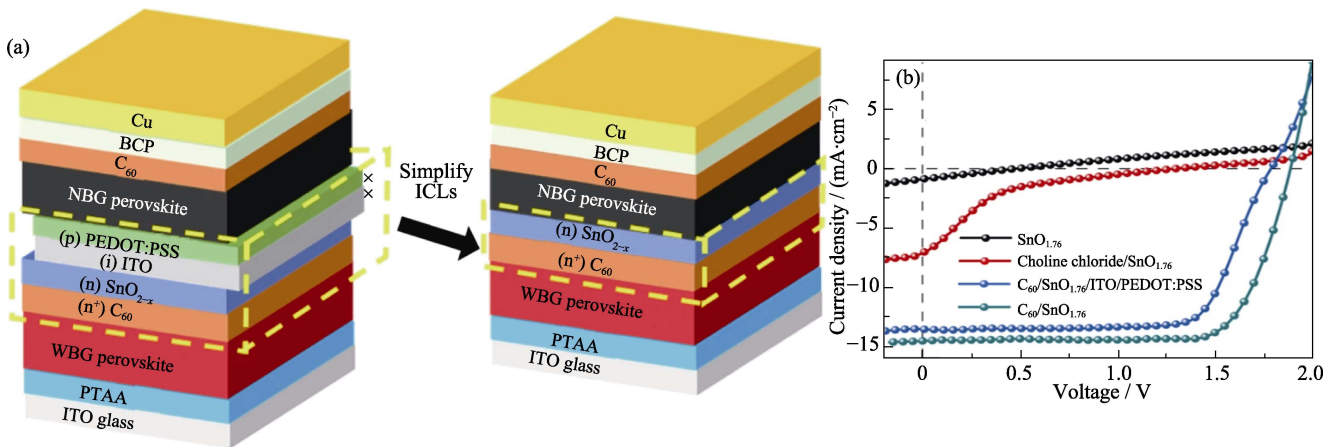


图 5 ICL 简化前后的钙钛矿-钙钛矿 2T 叠层太阳电池及性能^[44]

Fig. 5 Perovskite-perovskite 2T tandem solar cell and corresponding device performance before and after the simplification of ICL^[44]

(a) Schematic diagrams of 2T tandem solar cells based on typical structured ICLs of $C_{60}/SnO_{2-x}/ITO/PEDOT:PSS$ (left) and the simplified ICLs of C_{60}/SnO_{2-x} (right); (b) *J-V* curves of devices based on various ICLs. NBG: Narrow bandgap; WBG: Wide bandgap. Colorful figures are available on website

2.2.4 InO_x

锡掺杂的氧化铟(即 ITO)作为电极和 RL 均能使器件发挥出较好的性能, 无掺杂的纯氧化铟(InO_x)本身也是电阻率低、禁带宽度较宽的透明半导体材

料, 可用作 2T 叠层电池的 RL。Brinkmann 等^[45]使用 ALD 法制备了厚度 1.5 nm 的 InO_x 薄膜作为 RL 连接钙钛矿和有机子电池(图 6(a, b))。 InO_x 插入 ETL(SnO_x)和 HTL(MoO_x)之间, 展现出优异的载流

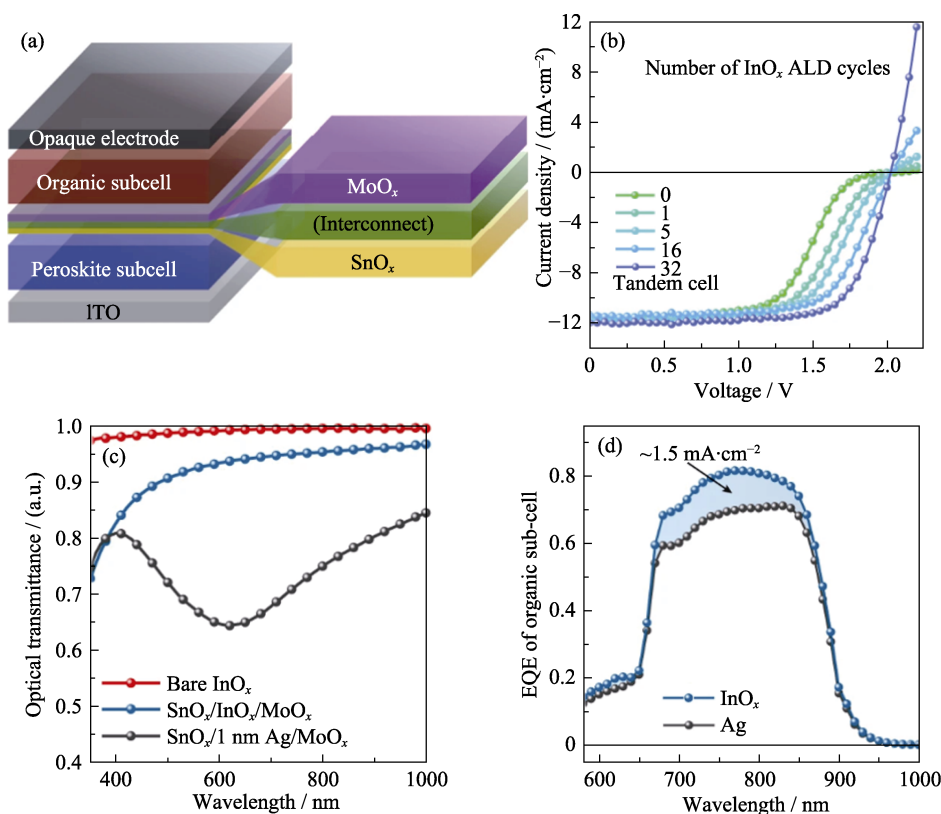


图 6 基于 InO_x RL 的 2T 叠层太阳电池及其光电性能

Fig. 6 InO_x RL-based 2T tandem solar cells and their photoelectric properties

(a) Schematic of perovskite-organic 2T tandem solar cell with InO_x or Ag as RL^[45]; (b) J - V characteristics of tandem solar cells with varied thickness (number of ALD cycles) of InO_x layers^[45]; (c) Optical transmittance of InO_x , $\text{SnO}_x/\text{InO}_x/\text{MoO}_x$, and $\text{SnO}_x/1 \text{ nm Ag}/\text{MoO}_x$ ^[45]; (d) Resulting External Quantum Efficiency (EQE) spectra of the organic rear subcell of tandem solar cells with InO_x or Ag as RL^[45].

Colorful figures are available on website

子复合能力。同时,与厚度 1 nm 的 Ag 层相比, InO_x 层作为 RL 具有更高的光学透过率,可大大降低光学损失(图 6(c)),显著提高后结电池的积分电流(图 6(d))。基于此 ICL 结构的钙钛矿-有机叠层电池取得的开路电压高达 2.15 V, PCE 达到 24.0%。

2.3 PEDOT:PSS 和氧化石墨烯

PEDOT:PSS 是一种导电高分子聚合物,通常以水溶液形式存在,具有导电率高及可调的特性。该导电高分子材料由 PEDOT 和 PSS 两种物质构成, PEDOT 是 EDOT(3,4-乙烯二氧噻吩单体)的聚合物, PSS 是聚苯乙烯磺酸盐,根据不同配方可以得到电导率 100~1000 S/cm 的 PEDOT:PSS 水溶液。通常 PEDOT:PSS 作为 HTL 应用于各种光伏器件,电导率足够高时可以作为透明顶电极在半透明电池中使用^[46],也可将其作为 RL 应用于 2T 叠层器件中。2015 年,周印华课题组^[47]制备的钙钛矿-钙钛矿 2T 叠层器件选用 spiro-OMeTAD/PEDOT:PSS/poly(ethylene imine)(PEI)/PCBM:PEI 作为 ICL,其中 spiro-OMeTAD 为 HTL, PEI/PCBM:PEI 为 ETL, PEDOT:PSS 薄膜为 RL。图 7(a)是该叠层器件的结

构示意图和 ICL 各功能层的分子结构式。RL 层制备时要提前将 PEDOT:PSS 溶液滴加在聚二甲基硅氧烷基底(PDMS)上,以 4000 r/min 的转速旋涂 30 s 得到厚度为 40 nm 左右的 PEDOT:PSS 膜,之后再将该膜转移到器件上。这种提前制膜然后转移的方法避免了 PEDOT:PSS 水溶液对下层钙钛矿材料的伤害,但制备流程复杂。如果能将 PEDOT:PSS 的溶剂换成极性相对较小的醇类就可以直接将其旋涂于器件上,简化制备步骤。然而目前还没有研制出完全醇溶的 PEDOT:PSS 溶液,只能加入一定比例的醇溶剂稀释 PEDOT:PSS 水溶液。2017 年,Sheng 等^[48]把高电导率的 PEDOT:PSS(PH1000)溶液与异丙醇按 1:4 的比例稀释,然后以 5000 r/min 的速度旋涂于氧化的 spiro-OMeTAD 薄膜上,之后立即在 120 °C 热台上退火以尽可能降低溶剂对电池的损伤。

GO 由于自身优异的物理、化学、光学、电学性质在光电领域应用广泛,也可作为叠层太阳电池的 RL 材料。黄劲松课题组^[23-24]将 GO 水溶液旋涂于 SnO_2 上作为 RL 制备了全钙钛矿 2T 叠层电池,结构如图 7(b)所示, ICL 部分由 $\text{C}_{60}/\text{SnO}_{2-x}/\text{GO}/\text{PEDOT}$:

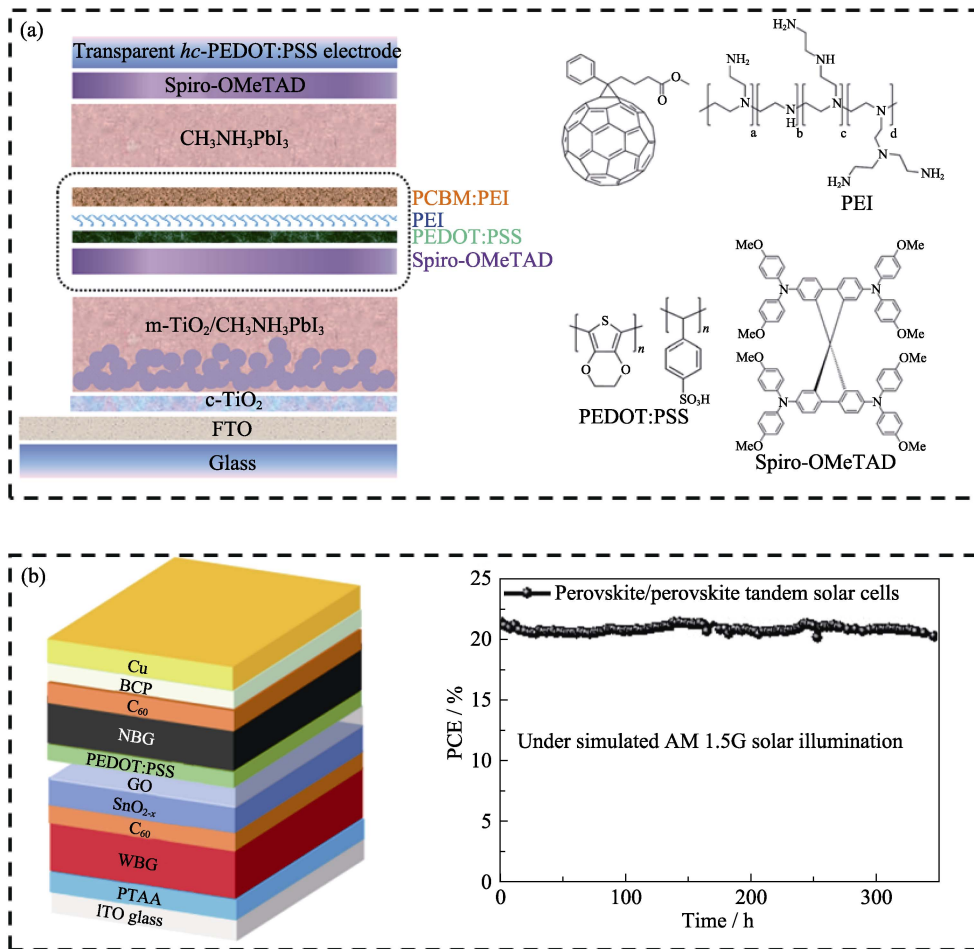


图 7 以 PEDOT:PSS 或 GO 为 RL 的 2T 叠层太阳能电池

Fig. 7 2T tandem solar cells with PEDOT:PSS or GO as RL

(a) Schematic of the as-prepared 2T bottom-up perovskite-perovskite tandem solar cell and chemical structures of spiro-OMeTAD, PEDOT:PSS, PEI and PCBM^[47]; (b) Schematic diagram and long-term photo-stability for the perovskite-perovskite tandem solar cell^[24]

PSS 构成, 基于此结构的电池 PCE 可以达到 25.9%。封装后的器件保持在最大功率点稳态输出, 在一个太阳光下连续光照 350 h 后 PCE 仍能保持初始值的 95%, 表现出优异的光稳定性。然而其水溶性的特点使得器件在 RL 层的制备过程中存在被水溶剂破坏的风险。这种情况下对毗邻的 SnO₂ 层致密度的要求更高, 且需较长的退火时间以保证 RL 层水分完全蒸干, 增加了时间成本。

3 结论和展望

RL 对 2T 叠层器件中载流子的复合起到了关键作用(表 1)。理想的 RL 应该具备良好的电学性质以实现电子空穴的快速复合; 较高的光学透过率以提高后结电池在近红外区域的光吸收; 致密且化学性质稳定的薄膜以避免后结子电池制备过程中损伤前结子电池。钙钛矿-有机叠层太阳能电池中金属薄膜 Ag 和 Au 是最常用的 RL 材料, 其厚度一般在 1 nm

左右即可满足导电性与透光性的要求, 且无须考虑活性层溶剂损害的影响。Au 在钙钛矿-钙钛矿叠层器件中也有应用, 但需要在镀 Au 之前增加致密的 ALD-SnO₂ 充当抗溶剂层来保护下层的钙钛矿层。另外, Au RL 有扩散至钙钛矿中导致钙钛矿降解的风险。对此, 可采用 TCO 材料如 ITO、IZO、SnO_x 等代替金属薄膜, 以保证器件具有更高的稳定性。ITO 和 IZO 通常采用磁控溅射的方式进行沉积, 为了避免溅射过程中对底部子电池造成冲击损伤, 需要提前沉积一层缓冲材料如 ALD-SnO₂。水溶性的 PEDOT:PSS 相对来说成本较低, 但使用的溶剂会损害钙钛矿材料, 因此近几年没有在叠层器件研究中得到广泛关注。GO 可以保证载流子有效复合, 但也存在溶剂中含水的问题。总体来看, 目前使用最多且效果显著的 RL 为金属薄膜和 TCO。为了提高叠层器件的效率并推进其产业化应用, 除了改善导电率和透过率之外, 未来的研究方向可以聚焦于简化 ICL 制备工序(多功能一体化 RL 新材料)

表 1 各种 2T 叠层电池结构及性能汇总
Table 1 Summary of structure and performance of 2T tandem solar cells

Front subcell	ICL	Rear subcell	V_{OC}/V	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%	Ref.
CsPbI ₂ Br	MoO ₃ /Ag/PFN-Br	PTB7-Th:IEICO-4F	1.82	13.20	71.68	17.24	[12]
FA _{0.8} MA _{0.02} Cs _{0.18} Pb _{1.8} Br _{1.2}	C ₆₀ /BCP/Ag/MoO _x	PBDBT-2F:Y6:PC ₇₁ BM	1.90	13.05	83.1	20.6	[30]
CsPbI _{2.1} Br _{0.9}	MoO ₃ /Ag/ZnO	PM6:Y6	1.89	12.77	74.81	18.06	[49]
CsPbI ₂ Br	MoO ₃ /Ag/PFN-Br	PM6:Y6-BO	1.96	13.30	80.8	21.1	[13]
FA _{0.6} MA _{0.4} Pb(I _{0.6} Br _{0.4}) ₃	C ₆₀ /BCP/Ag/MoO _x	PTB7-Th: BTPV-4Cl-eC9	1.88	15.70	74.6	15.84	[50]
CsPbI ₂ Br	MoO ₃ /Ag/PFN-Br	PM6:Y6	2.10	13.09	75.1	20.6	[31]
CsPbI ₂ Br	MoO ₃ /Ag/PFN-Br	D18:Y6	2.22	12.68	76.0	21.4	[51]
FA _{0.8} Cs _{0.2} Pb(I _{0.7} Br _{0.3}) ₃	C ₆₀ /BCP/Ag/MoO _x /ITO/ PEDOT:PSS	(FASnI ₃) _{0.6} (MAPbI ₃) _{0.4} :Cl	1.92	14.00	78.1	21.0	[25]
FA _{0.8} Cs _{0.2} Pb(I _{0.6} Br _{0.4}) ₃	C ₆₀ /ALD SnO ₂ /Au/PEDOT:PSS	FA _{0.7} MA _{0.3} Pb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃	1.97	15.6	81.0	24.8	[32]
FA _{0.8} Cs _{0.2} Pb(I _{0.6} Br _{0.4}) ₃	C ₆₀ /ALD SnO ₂ /Au/PEDOT:PSS	FA _{0.7} MA _{0.3} Pb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃	2.01	16.0	79.8	25.6	[26]
MA _{0.96} FA _{0.1} PbI ₂ Br(SCN) _{0.12}	PCBM/BCP/Au/MoO ₃	PM6:CH1007	1.96	13.8	78.4	21.2	[52]
1.77 eV perovskite	C ₆₀ /ALD SnO _x /Au/PEDOT:PSS	1.23 eV Perovskite	1.95	15.8	75	23.1	[53]
Wide E _g perovskite	PCBM/BCP/Au/MoO ₃	PM6:Y6	1.94	13.12	78.7	20.03	[54]
FA _{0.8} Cs _{0.2} PbI _{1.95} Br _{1.05}	C ₆₀ /ALD SnO ₂ /Au/PEDOT:PSS	FA _{0.7} MA _{0.3} Pb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃	2.00	15.8	78.3	24.7	[34]
FA _{0.7} Cs _{0.3} PbI _{2.1} Br _{0.9}	LiF/C ₆₀ /SnO ₂ /Au/PEDOT: PSS	(FASnI ₃) _{0.6} (MAPbI ₃) _{0.4}	2.12	15.03	80.1	25.5	[55]
FA _{0.8} Cs _{0.2} Pb(I _{0.62} Br _{0.38}) ₃	C ₆₀ /ALD SnO ₂ /Au/PEDOT:PSS	FA _{0.7} MA _{0.3} Pb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃	2.03	16.5	79.9	26.7	[14]
FA _{0.8} Cs _{0.2} PbI _{1.8} Br _{1.2}	C ₆₀ /ALD SnO ₂ /Au/PEDOT:PSS	PM6:Y6	2.07	13.92	77.29	22.29	[15]
1.75 eV perovskite	LiF/C ₆₀ /ALD SnO _x /Au/PEDOT:PSS	FA _{0.6} MA _{0.4} Sn _{0.6} Pb _{0.4} I ₃	2.20	15.1	81.6	27.2	[35]
Cs _{0.2} FA _{0.8} Pb(I _{0.6} Br _{0.4}) ₃	C ₆₀ /ALD SnO _x /Au/PEDOT:PSS	Cs _{0.05} FA _{0.7} MA _{0.25} Pb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃	2.19	15.05	83.1	27.4	[56]
FA _{0.8} Cs _{0.2} PbI _{2.1} Br _{0.9}	LiF/C ₆₀ /ALD SnO ₂ /Au	FA _{0.6} MA _{0.3} Cs _{0.1} Pb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃	1.94	12.9	85.8	21.5	[57]
CsPbI _{2.2} Br _{0.8}	MoO ₃ /Au/ZnO	PM6:CH1007	2.10	13.90	76.86	22.43	[58]
FA _{0.83} Cs _{0.17} Pb(I _{0.5} Br _{0.5}) ₃	SnO ₂ /ZTO/ITO/PEDOT:PS S	FA _{0.75} Cs _{0.25} Sn _{0.5} Pb _{0.5} I ₃	1.66	14.5	70	16.9	[36]
MA _{0.9} Cs _{0.1} Pb(I _{0.6} Br _{0.4}) ₃	C ₆₀ /Bis-C ₆₀ /ITO/PEDOT: PSS	MAPb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃	1.98	12.7	73	18.5	[16]
Wide E _g perovskite	nc-SiO _x :H/ITO/PTAA	Silicon	1.76	18.5	78.5	25.5	[17]
Cs _{0.15} (FA _{0.83} MA _{0.17}) _{0.85} Pb(I _{0.8} Br _{0.2}) ₃	a-Si:H(n ⁺)/ITO/PTAA	Silicon	1.80	17.8	79.4	25.4	[59]
Cs _{0.1} MA _{0.9} Pb(I _{0.9} Br _{0.1}) ₃	a-Si:H(n ⁺)/ITO/PTAA	Silicon	1.82	19.2	75.3	26.2	[38]
FA _{0.8} Cs _{0.2} Pb(I _{0.6} Br _{0.4}) ₃	C ₆₀ /ITO NCs/E-NiO _x	FA _{0.8} Cs _{0.2} Pb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃	1.90	15.4	80.4	23.5	[37]
Cs _{0.2} FA _{0.8} PbI _{1.8} Br _{1.2}	C ₆₀ /ALD SnO ₂ /ITO NCs	FAPb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃	2.03	16.2	80.3	26.3	[60]
Cs _{0.1} (MA _{0.17} FA _{0.83}) _{0.9} Pb (I _{0.83} Br _{0.17}) ₃	a-Si:H(n)/ITO/NiO _x	Silicon	1.75	15.5	73.6	20.0	[61]
Wide E _g perovskite	nc-SiO _x (n)/ITO/NiO _x /2- PACz	Silicon	1.79	20.11	79.95	28.84	[39]
Wide E _g perovskite	a-Si:H(n)/ITO/NiO _x	Silicon	1.82	16.31	78.32	23.31	[62]
Cs _{0.05} (FA _{0.77} MA _{0.23}) _{0.95} Pb(I _{0.77} Br _{0.23}) ₃	nc-SiO _x :H(n)/ITO	Silicon	1.90	19.54	80.90	29.83	[63]
Wide E _g perovskite	a-Si:H(i/n)/ITO/NiO	Silicon	1.85	19.8	78.9	28.9	[64]
MAPbI ₃	p-aSi/IZO/PCBM	Silicon	1.69	15.8	79.9	21.4	[11]
1.79 eV perovskite	C ₆₀ /BCP/IZO/MoO _x	PM6:Y6:PC ₇₁ BM	2.06	14.83	77.2	23.6	[40]

续表

Front subcell	ICL	Rear subcell	V_{OC}/V	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%	Ref.
$\text{FA}_{0.78}\text{Cs}_{0.22}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$	Passivated ETL/IZO/SAM	Silicon	1.91	19.29	78.3	28.81	[42]
$\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.14}\text{FA}_{0.81}\text{Pb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$	N doped nc-Si/IZO/2-PACz	Silicon	1.85	19.7	77.9	28.4	[41]
Wide E_g Perovskite	Poly-Si(n^+)IZO	TOPCon	1.80	19.4	81.64	28.49	[43]
$\text{Cs}_{0.4}\text{FA}_{0.6}\text{PbI}_{1.95}\text{Br}_{1.05}$	(n^+) $\text{C}_{60}/\text{SnO}_{1.76}$	$\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.45}\text{FA}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$	2.03	15.2	79.7	24.6	[44]
$\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{I}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_3$	$\text{SiO}_x/\text{InO}_x/\text{MoO}_x$	PM6:Y6:PC ₆₁ BM	2.15	14.0	80	24.0	[45]
MAPbI_3	Spiro-OMeTAD/PEDOT: PSS/PEI	MAPbI_3	1.89	6.61	56	7.0	[47]
$\text{PBSeDTEG8:PC}_{61}\text{BM}$	$\text{TiO}_2/\text{PEDOT:PSS-PH500}/$ PEDOT:PSS 4083	MAPbI_3	1.52	10.05	67	10.23	[18]
MAPbBr_3	Spiro-OMeTAD/PEDOT: PSS/ C_{60}	MAPbI_3	1.96	6.40	41	5.1	[48]
$\text{Cs}_{0.4}\text{FA}_{0.6}\text{PbI}_2\text{Br}$	$\text{C}_{60}/\text{SnO}_2/\text{Graphene}$ oxide/PEDOT:PSS	$\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$	2.02	15.8	79.3	25.3	[23]
$\text{Cs}_{0.4}\text{FA}_{0.6}\text{PbI}_{2.16}\text{Br}_{0.84}$	$\text{C}_{60}/\text{SnO}_{2-x}/\text{Graphene}$ oxide/SnOCl	$\text{Cs}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$	2.05	16.2	79.3	26.3	[24]

TOPCon: Tunnel Oxide Passivated Contact solar cell; FA: Formamidine; MA: Methylamine

和优化 RL 制备方式等方面来尽可能降低生产成本。如研发类似 $\text{SnO}_{1.76}$ 的同时具备电子传输、空穴传输和载流子复合的多功能材料,可以减少 ICL 的层数。另如,开发醇溶性 RL 材料,通过刮涂法成膜来代替蒸镀法或磁控溅射法,进一步降低生产成本,同时还有利于制备大面积电池,推动钙钛矿叠层太阳能电池的大批量生产。

参考文献:

- [1] SHOCKLEY W, QUEISSER H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 1961, **32(3)**: 510.
- [2] WANG Y, LIN R, WANG X, *et al.* Oxidation-resistant all-perovskite tandem solar cells in substrate configuration. *Nature Communications*, 2023, **14**: 1819.
- [3] JAYSANKAR M, RAUL B A L, BASTOS J, *et al.* Minimizing voltage loss in wide-bandgap perovskites for tandem solar cells. *ACS Energy Letters*, 2018, **4(1)**: 259.
- [4] HU H, MOGHADAMZADEH S, AZMI R, *et al.* Sn-Pb mixed perovskites with fullerene-derivative interlayers for efficient four-terminal all-perovskite tandem solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2021, **32(12)**: 2107650.
- [5] JAYSANKAR M, QIU W, VAN EERDEN M, *et al.* Four-terminal perovskite/silicon multijunction solar modules. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(15)**: 1602807.
- [6] KIM S, TRINH T T, PARK J, *et al.* Over 30% efficiency bifacial 4-terminal perovskite-heterojunction silicon tandem solar cells with spectral albedo. *Scientific Reports*, 2021, **11**: 15524.
- [7] CUI Y, YAO H, ZHANG J, *et al.* Single-junction organic photovoltaic cells with approaching 18% efficiency. *Advanced Materials*, 2020, **32(19)**: 1908205.
- [8] ABDEL-SHAKOUR M, CHOWDHURY T H, MATSUSHI K, *et al.* High - efficiency tin halide perovskite solar cells: the chemistry of tin (II) compounds and their interaction with Lewis base additives during perovskite film formation. *Solar RRL*, 2020, **5(1)**: 2000606.
- [9] LIU H, WANG L, LI R, *et al.* Modulated crystallization and reduced V_{OC} deficit of mixed lead-tin perovskite solar cells with antioxidant caffeic acid. *ACS Energy Letters*, 2021, **6(8)**: 2907.
- [10] GUO T, WANG H, HAN W, *et al.* Designed p-type graphene quantum dots to heal interface charge transfer in Sn-Pb perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2022, **98**: 107298.
- [11] WERNER J, WENG C H, WALTER A, *et al.* Efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with cell area >1 cm². *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7(1)**: 161.
- [12] LANG K, GUO Q, HE Z, *et al.* High performance tandem solar cells with inorganic perovskite and organic conjugated molecules to realize complementary absorption. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, **11(22)**: 9596.
- [13] WANG P, LI W, SANDBERG O J, *et al.* Tuning of the interconnecting layer for monolithic perovskite/organic tandem solar cells with record efficiency exceeding 21. *Nano Letters*, 2021, **21(18)**: 7845.
- [14] LIN R, XU J, WEI M, *et al.* All-perovskite tandem solar cells with improved grain surface passivation. *Nature*, 2022, **603(7899)**: 73.
- [15] WANG C, SHAO W, LIANG J, *et al.* Suppressing phase segregation in wide bandgap perovskites for monolithic perovskite/organic tandem solar cells with reduced voltage loss. *Small*, 2022, **18(49)**: 2204081.
- [16] RAJAGOPAL A, YANG Z, JO S B, *et al.* Highly efficient perovskite-perovskite tandem solar cells reaching 80% of the theoretical limit in photovoltage. *Advanced Materials*, 2017, **29(34)**: 1702140.
- [17] 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 & Environmental Science*, 2018, **11(12)**: 3511.
- [18] CHEN C C, BAE S H, CHANG W H, *et al.* Perovskite/polymer monolithic hybrid tandem solar cells utilizing a low-temperature, full solution process. *Materials Horizons*, 2015, **2(2)**: 203.
- [19] HAU S K, YIP H L, ZOU J, *et al.* Indium tin oxide-free semi-transparent inverted polymer solar cells using conducting polymer as both bottom and top electrodes. *Organic Electronics*, 2009, **10(7)**: 1401.
- [20] AMERI T, DENNLER G, WALDAUF C, *et al.* Fabrication, optical modeling, and color characterization of semitransparent bulk-heterojunction organic solar cells in an inverted structure.

- Advanced Functional Materials*, 2010, **20(10)**: 1592.
- [21] CHO C K, HWANG W J, EUN K, *et al.* Mechanical flexibility of transparent PEDOT:PSS electrodes prepared by gravure printing for flexible organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95(12)**: 3269.
- [22] KIM Y, LEE J, KANG H, *et al.* Controlled electro-spray deposition of highly conductive PEDOT:PSS films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, **98**: 39.
- [23] YU Z, CHEN X, HARVEY S P, *et al.* Gradient doping in Sn-Pb perovskites by barium ions for efficient single-junction and tandem solar cells. *Advanced Materials*, 2022, **34(16)**: 2110351.
- [24] YU Z, WANG J, CHEN B, *et al.* Solution-processed ternary tin (II) alloy as hole-transport layer of Sn-Pb perovskite solar cells for enhanced efficiency and stability. *Advanced Materials*, 2022, **34(49)**: 2205769.
- [25] ZHAO D, CHEN C, WANG C, *et al.* Efficient two-terminal all-perovskite tandem solar cells enabled by high-quality low-bandgap absorber layers. *Nature Energy*, 2018, **3(12)**: 1093.
- [26] XIAO K, LIN R, HAN Q, *et al.* All-perovskite tandem solar cells with 24.2% certified efficiency and area over 1 cm² using surface-anchoring zwitterionic antioxidant. *Nature Energy*, 2020, **5(11)**: 870.
- [27] CHEN K S, SALINAS J F, YIP H L, *et al.* Semi-transparent polymer solar cells with 6% PCE, 25% average visible transmittance and a color rendering index close to 100 for power generating window applications. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5(11)**: 9551.
- [28] WANG Z, ZHANG C, CHEN D, *et al.* ITO-free semitransparent organic solar cells based on silver thin film electrodes. *International Journal of Photoenergy*, 2014, **2014**: 209206.
- [29] LI X, MENG H, SHEN F, *et al.* Semitransparent fullerene-free polymer solar cell with 44% AVT and 7% efficiency based on a new chlorinated small molecule acceptor. *Dyes and Pigments*, 2019, **166**: 196.
- [30] CHEN X, JIA Z, CHEN Z, *et al.* Efficient and reproducible monolithic perovskite/organic tandem solar cells with low-loss interconnecting layers. *Joule*, 2020, **4(7)**: 1594.
- [31] GU X, LAI X, ZHANG Y, *et al.* Organic solar cell with efficiency over 20% and V_{OC} exceeding 2.1 V enabled by tandem with all-inorganic perovskite and thermal annealing-free process. *Advanced Science*, 2022, **9(28)**: 2200445.
- [32] LIN R, XIAO K, QIN Z, *et al.* Monolithic all-perovskite tandem solar cells with 24.8% efficiency exploiting comproportionation to suppress Sn(II) oxidation in precursor ink. *Nature Energy*, 2019, **4(10)**: 864.
- [33] LI H, WANG Y, GAO H, *et al.* Revealing the output power potential of bifacial monolithic all-perovskite tandem solar cells. *eLight*, 2022, **2(1)**: 21.
- [34] LI L, WANG Y, WANG X, *et al.* Flexible all-perovskite tandem solar cells approaching 25% efficiency with molecule-bridged hole-selective contact. *Nature Energy*, 2022, **7(8)**: 708.
- [35] JIANG Q, TONG J, SCHEIDT R A, *et al.* Compositional texture engineering for highly stable wide-bandgap perovskite solar cells. *Science*, 2022, **378(6626)**: 1295.
- [36] EPERON G E, LEIJTENS T, BUSH K A, *et al.* Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps. *Science*, 2016, **354(6314)**: 861.
- [37] GAO H, LU Q, XIAO K, *et al.* Thermally stable all-perovskite tandem solar cells fully using metal oxide charge transport layers and tunnel junction. *Solar RRL*, 2021, **5(12)**: 2100814.
- [38] 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(4)**: 850.
- [39] MAO L, YANG T, ZHANG H, *et al.* Fully textured, production-line compatible monolithic perovskite/silicon tandem solar cells approaching 29% efficiency. *Advanced Materials*, 2022, **34(40)**: 2206193.
- [40] CHEN W, ZHU Y, XIU J, *et al.* Monolithic perovskite/organic tandem solar cells with 23.6% efficiency enabled by reduced voltage losses and optimized interconnecting layer. *Nature Energy*, 2022, **7(3)**: 229.
- [41] DE BASTIANI M, JALMOOD R, LIU J, *et al.* Monolithic perovskite/silicon tandems with >28% efficiency: role of silicon-surface texture on perovskite properties. *Advanced Functional Materials*, 2022, **33(4)**: 2205557.
- [42] SVEINBJÖRNSSON K, LI B, MARIOTTI S, *et al.* Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with 28.7% efficiency using industrial silicon bottom cells. *ACS Energy Letters*, 2022, **7(8)**: 2654.
- [43] ZHENG J, WEI H, YING Z, *et al.* Balancing charge - carrier transport and recombination for perovskite/TOPCon tandem solar cells with double-textured structures. *Advanced Energy Materials*, 2022, **13(5)**: 2203006.
- [44] YU Z, YANG Z, NI Z, *et al.* Simplified interconnection structure based on C-60/SnO_{2-x} for all-perovskite tandem solar cells. *Nature Energy*, 2020, **5(9)**: 657.
- [45] BRINKMANN K O, BECKER T, ZIMMERMANN F, *et al.* Perovskite-organic tandem solar cells with indium oxide interconnect. *Nature*, 2022, **604(7905)**: 280.
- [46] PO R, CARBONERA C, BERNARDI A, *et al.* Polymer- and carbon-based electrodes for polymer solar cells: toward low-cost, continuous fabrication over large area. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, **100**: 97.
- [47] JIANG F, LIU T, LUO B, *et al.* A two-terminal perovskite/perovskite tandem solar cell. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4(4)**: 1208.
- [48] SHENG R, HÖRANTNER M T, WANG Z, *et al.* Monolithic wide band gap perovskite/perovskite tandem solar cells with organic recombination layers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121(49)**: 27256.
- [49] WU X, LIU Y, QI F, *et al.* Improved stability and efficiency of perovskite/organic tandem solar cells with an all-inorganic perovskite layer. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9(35)**: 19778.
- [50] QIN S, LU C, JIA Z, *et al.* Constructing monolithic perovskite/organic tandem solar cell with efficiency of 22.0% via reduced open-circuit voltage loss and broadened absorption spectra. *Advanced Materials*, 2022, **34(11)**: 2108829.
- [51] DING Y, GUO Q, GENG Y, *et al.* A low-cost hole transport layer enables CsPbI₂Br single-junction and tandem perovskite solar cells with record efficiencies of 17.8% and 21.4%. *Nano Today*, 2022, **46**: 101586.
- [52] XIE Y M, YAO Q, ZENG Z, *et al.* Homogeneous grain boundary passivation in wide-bandgap perovskite films enables fabrication of monolithic perovskite/organic tandem solar cells with over 21% efficiency. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(19)**: 2112126.
- [53] DATTA K, WANG J, ZHANG D, *et al.* Monolithic all-perovskite tandem solar cells with minimized optical and energetic losses. *Advanced Materials*, 2022, **34(11)**: 2110053.
- [54] XIE Y M, NIU T, YAO Q, *et al.* Understanding the role of interconnecting layer on determining monolithic perovskite/organic tandem device carrier recombination properties. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **71**: 12.
- [55] TONG J, JIANG Q, FERGUSON A J, *et al.* Carrier control in Sn-Pb perovskites via 2D cation engineering for all-perovskite tandem solar cells with improved efficiency and stability. *Nature Energy*, 2022, **7(7)**: 642.

- [56] CHEN H, MAXWELL A, LI C, *et al.* Regulating surface potential maximizes voltage in all-perovskite tandems. *Nature*, 2023, **613(7945)**: 676.
- [57] MAHMUD M A, ZHENG J, TANG S, *et al.* Water-free, conductive hole transport layer for reproducible perovskite-perovskite tandems with record fill factor. *ACS Energy Letters*, 2022, **8(1)**: 21.
- [58] YAO Q, XIE Y M, ZHOU Y, *et al.* Dual sub-cells modification enables high - efficiency n-i-p type monolithic perovskite/organic tandem solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33(8)**: 202212599.
- [59] CHEN B, YU Z, LIU K, *et al.* Grain engineering for perovskite/silicon monolithic tandem solar cells with efficiency of 25.4%. *Joule*, 2019, **3(1)**: 177.
- [60] WU P, WEN J, WANG Y, *et al.* Efficient and thermally stable all-perovskite tandem solar cells using all-FA narrow-bandgap perovskite and metal-oxide-based tunnel junction. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12(48)**: 2202948.
- [61] ROGER J, SCHORN L K, HEYDARIAN M, *et al.* Laminated monolithic perovskite/silicon tandem photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12(27)**: 2200961.
- [62] YU B, TANG F, YANG Y, *et al.* Impermeable atomic layer deposition for sputtering buffer layer in efficient semi-transparent and tandem solar cells *via* activating unreactive substrate. *Advanced Materials*, 2023, **35(5)**: 2202447.
- [63] TOCKHORN P, SUTTER J, CRUZ A, *et al.* Nano-optical designs for high-efficiency monolithic perovskite-silicon tandem solar cells. *Nature Nanotechnology*, 2022, **17(11)**: 1214.
- [64] LUO X, LUO H, LI H, *et al.* Efficient perovskite/silicon tandem solar cells on industrially compatible textured silicon. *Advanced Materials*, 2023, **35(9)**: 2207883.