



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115777150 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 10

(21) 申请号 202180042326.9

(22) 申请日 2021.06.17

(30) 优先权数据

20180705.4 2020.06.18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.12.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2021/051548 2021.06.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/255468 EN 2021.12.23

(71) 申请人 牛津光伏有限公司

地址 英国牛津郡

(72) 发明人 S·柯娜尔 L·米兰达佩雷斯

I·科茨丘 H·斯奈斯

E·克罗斯兰 C·凯斯 A·夏普

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

专利代理师 王勇

(51) Int.Cl.

H01L 31/043 (2006.01)

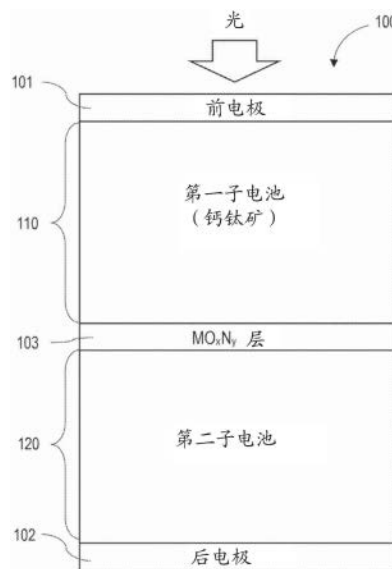
权利要求书2页 说明书13页 附图11页

(54) 发明名称

具有金属氮氧化物层的多结光伏设备

(57) 摘要

公开了一种多结光伏设备,其包括在第一子电池和第二子电池之间的金属氮氧化物层,第一子电池具有包括钙钛矿光吸收剂材料的层。此外,还公开了一种制造所述多结光伏设备的方法。金属氮氧化物优选地是氮氧化钛。有利地,该装置可以以简单、快速、一致且廉价的方式生产,同时可调整氮氧化钛层的特性以避免局部旁路路径的出现并减少反射损耗。



1. 一种多结光伏设备,包括第一子电池和第二子电池,所述第一子电池具有包括钙钛矿光吸收剂材料的层,其特征在于,在所述第一子电池和所述第二子电池之间设置有金属氮氧化物层。

2. 根据权利要求1所述的多结光伏设备,其具有单片集成结构,优选地,其中,所述设备具有串联结构。

3. 根据权利要求1或2所述的多结光伏设备,其中,所述金属是早期过渡金属,优选地选自Ti、W、Mo、Hf、Ta、Nb、Zr、Cr和V,并且最优选地是Ti。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的多结光伏设备,其中,所述第一子电池还包括在所述包括钙钛矿光吸收剂材料的层的两侧的n型半导体层和p型半导体层。

5. 根据权利要求4所述的多结光伏设备,其中,所述氮氧化物层与所述n型半导体层或所述p型半导体层相邻并接触。

6. 根据权利要求4所述的多结光伏设备,其中,所述n型半导体层或所述p型半导体层之一与一层透光导电氧化物层的主表面相邻并接触,并且所述一层透光导电氧化物层的相对的主表面与所述金属氮氧化物层相邻并接触。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的多结光伏设备,其中,所述第二子电池包括晶体硅光吸收剂材料层。

8. 根据权利要求7所述的多结光伏设备,其中,所述第二子电池包括异质结光伏设备。

9. 根据权利要求8所述的多结光伏设备,其中,所述第二子电池包括夹在两个未掺杂非晶硅层之间的晶体硅层。

10. 根据权利要求9所述的多结光伏设备,其中,在所述未掺杂非晶硅层与所述金属氮氧化物层之间设置有包括掺杂非晶硅的层。

11. 根据权利要求9所述的多结光伏设备,其中,在所述未掺杂非晶硅层与氮氧化钛层之间设置有包括掺杂纳米晶氧化硅的层。

12. 根据权利要求1所述的多结光伏设备,其按以下顺序包括:

a) 前电极;

b) 所述第一子电池,其具有包括钙钛矿光吸收剂的层,并且包括包含n型半导体层和p型半导体层的子电池,所述n型半导体层在所述包括钙钛矿光吸收剂的层的一个表面上,所述p型半导体层在所述包括钙钛矿光吸收剂的层的另一表面上;

c) 可选的透光导电氧化物层;

d) 所述金属氮氧化物层;

e) 掺杂非晶硅层;

f) 所述第二子电池,其包括在第一未掺杂非晶硅层和第二未掺杂非晶硅层之间的晶体硅光吸收剂材料层;以及

g) 后电极。

13. 根据权利要求12所述的多结光伏设备,

其中,所述第一子电池的p型半导体层与所述金属氮氧化物层或所述可选的透光导电氧化物层相邻;其中,所述掺杂非晶硅层是n型非晶硅层;以及其中,所述第二子电池还包括与所述后电极相邻的p型非晶硅层。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的多结光伏设备,其中,所述金属氮氧化物层、优

选地氮氧化钛层适合于具有在2.3和3.7之间、优选地在2.3和2.9之间的折射率。

15. 根据权利要求1至14中任一项所述的多结光伏设备,其中,所述金属氮氧化物层具有在20nm和200nm之间的厚度。

16. 一种制造多结光伏设备的方法,所述多结光伏设备包括第一子电池和第二子电池,所述第一子电池具有包括钙钛矿光吸收剂材料的层,所述方法包括在所述第一子电池和所述第二子电池之间沉积金属氮氧化物层的步骤。

17. 根据权利要求16所述的制造多结光伏设备的方法,其中,所述金属氮氧化物层通过物理气相沉积法、优选地通过溅射沉积来沉积;和/或其中,氮氧化钛层的沉积速率为0.4nm/s或更高。

## 具有金属氮氧化物层的多结光伏设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光伏 (PV) 设备, 尤其涉及多结光伏设备, 例如串联太阳能电池和PV面板, 并且涉及它们的制造方法。

### 背景技术

[0002] 太阳能转换是提供可再生能源的最有前途的技术之一。然而, 降低有效捕获太阳能的制造设备的成本, 特别是材料和必要设备的成本, 对于促进其广泛使用仍然至关重要。

[0003] 单结太阳能电池——例如由硅p-n结制成的那些——在AM1.5G条件下具有约29%的最大理论效率和高达26%的实际效率(参见例如由AReinders等人编辑的“Photovoltaic Solar Energy-from Fundamentals to Applications”一书, Wiley ISBN9781118927465 [2017]第164页)。然而, 如果将具有较高带隙的材料电池堆叠在硅单结电池(或其他类型的单结电池)的顶部并串联连接, 则极限理论效率会增加到40%以上。因此, 串联和其他多结电池技术目前受到越来越多的关注。

[0004] 一类特别有前途的单片串联或多结光伏设备太阳能电池将包括钙钛矿(例如有机金属卤化物钙钛矿)的子电池与可包括例如光活性硅吸收剂的第二子电池组合。本领域已知钙钛矿是PV设备中理想的光吸收剂, 因为它们显示出有利的带隙、高吸收系数和长扩散长度。

[0005] 常规的钙钛矿/硅串联太阳能电池包含透明导电氧化物(TCO)层(包括在硅底部子电池的顶部), 这些层是在硅子电池和钙钛矿子电池之间形成低欧姆隧道复合接触所必需的。TCO材料的典型示例包括氧化铟锡(ITO), 或者掺杂铝、镓或铟的氧化锌(AZO、GZO或IZO), 例如, 其中ITO是最常用的。

[0006] 然而, 由于多种原因, 使用包括ITO的互连层可能是不利的。首先, 由于不利的折射率顺序, ITO层倾向于形成高反射界面。此外, 它们表现出高横向电导率, 这可能导致在完成的设备中存在通过钙钛矿吸收剂的旁路路径。

[0007] 为了减少钙钛矿顶部电池和硅底部电池之间的反射, L.Mazzarella et al., Advanced Energy Materials 2019, 9(14), 1803241提出, 使用位于非晶硅i层的顶部和ITO层的下方的亚化学计量纳米晶氧化硅(nc-SiO<sub>x</sub>)层, 该层与顶部电池的p层形成接触。

[0008] WO 2018/150203 A1进一步公开了在基于钙钛矿的子电池和基于光活性硅的子电池之间包含互连层的中间区域, 该互连层具有两相材料, 该两相材料包括嵌在氧化硅基质中的细长硅纳米晶体, 可减少局部旁路路径的不利影响, 并且可进行调整以减少反射损耗。

[0009] 然而, WO 2018/150203 A1中用于沉积两相材料的工艺是一种特殊类型的等离子体增强化学气相沉积(PECVD), 其依赖于多种表面化学机制(如优先蚀刻、大表面扩散和化学退火)的相互作用以实现具有期望的横向和纵向电导率的结构, 所有这些相应地导致约0.2nm/s的较小沉积速率。此外, 在这种特定机制下相对较高的腔室压力与较高的气体离解率相结合会导致在工艺过程中发生等离子体聚合, 从而对工艺稳定性和可重复性产生负面

影响。总体而言,PECVD工艺还需要昂贵且精密的设备。

[0010] 鉴于上述情况,仍然期望提供多结光伏设备,其中,克服了已知互连层的上述缺点,并且可以以更简单、更快、一致且更廉价的方式同时生产。

## 发明内容

[0011] 本发明通过如本文所定义的主题减轻了这些缺点。将在下面的部分中对本发明的其他优点进行进一步详细说明。

[0012] 根据第一方面,本发明涉及一种多结光伏设备,其包括第一子电池和第二子电池,第一子电池具有包括钙钛矿光吸收剂材料的层,其特征在于,在第一子电池和第二子电池之间设置有金属氮氧化物( $M_nO_xN_y$ )层。与纳米晶氧化硅不同,金属氮氧化物例如氮氧化钛可通过物理气相沉积(例如溅射法)以较高的沉积速率沉积,所得层的折射率可容易地被调整到期望的折射率,从而能够减轻反射率损耗,这显著地提高了底部子电池的层吸收率。同时,金属(例如钛)氮氧化物层对红外光是透明的,并且对于两个子电池的有效电互连表现出优异的导电特性。

[0013] 本发明的第二方面涉及一种制造多结光伏设备的方法,该多结光伏设备包括第一子电池和第二子电池,第一子电池具有包括钙钛矿光吸收剂材料的层,该方法包括在第一子电池与第二子电池之间沉积金属氮氧化物层的步骤。

[0014] 在下面的说明书和权利要求中对根据本发明的多结光伏设备的优选实施例、其制造方法和本发明的其他方面进行描述。

## 附图说明

[0015] 现将参考所附示意图仅通过示例的方式来描述本发明的实施例,其中:

[0016] 图1示意性地示出了根据本发明的单片集成多结光伏设备的示例。

[0017] 图2示出了根据本发明的具有倒置结构的单片集成多结光伏设备的一个具体示例。

[0018] 图3示出了根据本发明的具有常规结构的单片集成多结光伏设备的另一个具体示例。

[0019] 图4示出了六个串联电池的功率转换效率(PCE)、短路电流密度( $J_{SC}$ )、开路电压( $V_{OC}$ )和填充因子(FF),其中,三个串联电池没有夹层分隔,三个串联电池具有 $TiO_xN_y$ 夹层分隔。对于上面列出的四个参数中的每一个,结果被归一化为没有夹层分隔的平均值。

[0020] 图5示出了来自两个代表性串联电池的测量的外部量子效率(EQE)与波长(以nm为单位)的关系,一个串联电池来自没有夹层分隔,另一个串联电池来自 $TiO_xN_y$ 夹层分隔。钙钛矿顶部电池在300-780nm的范围内吸收,而硅底部电池在500-1200nm吸收。

[0021] 图6示出了通过图5中的用于没有夹层和有 $TiO_xN_y$ 夹层的EQE曲线计算的钙钛矿子电池和硅子电池的 $J_{SC}$ 的箱线图。

[0022] 图7示出了没有夹层分隔(左)和有 $TiO_xN_y$ 夹层分隔(右)的多结光伏设备电池堆叠的示例。

[0023] 图8示出了在没有夹层分隔1(顶部)的情况下和在具有 $TiO_xN_y$ 夹层分隔2(底部)的情况下电流密度 $J_{SC}$ 与分隔的电压特性。

[0024] 图9示出了通过光谱椭圆光度法测量的折射率(包括吸收或消光系数,“nk”)与波长的图表,以证明在0标准立方厘米(sccm)、40sccm和80sccm的不同气流下沉积的一系列 $TiO_xN_y$ 薄膜的光学性质。

[0025] 图10示出了没有夹层分隔(顶部)和有 $TiO_xN_y$ 夹层分隔(底部)的光学模拟的结果,其中显示了模拟堆叠中的层的每个模拟EQE的吸收。光谱右侧的图例对应于串联电池分层及其各自的组件。

[0026] 图11示出了各种 $TiO_xN_y$ 夹层、nc-Si参考(基线)和nc-SiO<sub>x</sub>参考的底部子电池的模拟 $J_{sc}$ 值。

## 具体实施方式

[0027] 为了更完整地理解本发明,现参考其说明性实施例的以下描述:

### [0028] 多结光伏设备

[0029] 在第一实施例中,本发明涉及一种多结光伏设备,其包括第一子电池和第二子电池,第一子电池具有包括钙钛矿光吸收剂材料的层,其特征在于,在第一子电池和第二子电池之间设置有金属(例如钛)氮氧化物层。“多结”是指两个或更多个。优选地,第二子电池是硅子电池。有利地,光伏设备具有单片集成结构,例如串联结构,包括第一子电池和第二子电池。在单片集成的多结光伏设备中,两个或更多个光伏子电池直接沉积在彼此之上并且因此串联电连接。光伏设备可以可选地还包括将第一子电池连接到第二子电池的中间区域,其中,每个中间区域包括一个或多个导电互连层。

[0030] 图1中示出了根据本发明的光伏设备的示例性总体结构。所示的单片多结光伏设备(100)包括在前电极(101)和后电极(102)之间的作为第一子电池(110)的顶部基于钙钛矿的子电池以及底部的第二子电池(120),其中,在第一子电池(110)和第二子电池(120)之间设置有金属(例如钛)氮氧化物层(103)。该层在图中用分子式 $MO_xN_y$ 表示,但也可用 $MnO_xN_y$ 表示。应当理解,可在第一子电池和第二子电池之间设置附加层。

[0031] 如本文所用,术语“前电极”是指设置在光伏设备的预期将暴露于太阳光的一侧或表面上的电极。因此,前电极通常需要是透明或半透明的,以允许光穿过电极到达设置在前电极下方的光活性层。因此,如本文所用,术语“后电极”是指设置在光伏设备的与预期将暴露于太阳光的一侧或表面相对的一侧或表面上的电极。本发明的光电设备的前电极和后电极的选择可由技术人员从本领域已知的材料中适当地选择并且可取决于结构类型。示例性材料包括但不限于金属和金属氧化物例如氧化锡、ITO(氧化铟锡)、FTO(掺氟氧化锡)或AZO(掺铝氧化锡),以及高功函数金属例如铝、金、银、镍、钯或铂。前电极和后电极的厚度可由技术人员适当地选择,并且通常在50nm至600nm的范围内,更通常地在300nm至500nm的范围内。例如,厚度可以是400nm。第一电极通常会布置在玻璃基板上。

[0032] 如本文所用,术语“钙钛矿”是指具有与 $CaTiO_3$ 的结构相关的结构的材料。 $CaTiO_3$ 的结构可用分子式 $ABX_3$ 表示,其中,A和B代表不同尺寸的阳离子,并且X为阴离子。在晶胞中,A阳离子位于(0,0,0),B阳离子位于(1/2,1/2,1/2),并且X阴离子位于(1/2,1/2,0)。A阳离子通常大于B阳离子。技术人员将理解,A、B和X可变化,以使钙钛矿材料的结构从 $CaTiO_3$ 所采用的结构扭曲为对称性较低的扭曲结构。如果材料包括具有与 $CaTiO_3$ 的结构相关的结构的层,则对称性也会降低。技术人员将理解,钙钛矿材料可由分子式 $[A][B][X]_3$ 表示,其中,

[A]是至少一种阳离子,[B]是至少一种阳离子,并且[X]是至少一种阴离子。当钙钛矿包括多于一个A阳离子时,不同的A阳离子可以以有序或无序的方式分布在A位点上。当钙钛矿包括多于一个B阳离子时,不同的B阳离子可以以有序或无序的方式分布在B位点上。当钙钛矿包括多于一个X阴离子时,不同的X离子可以以有序或无序的方式分布在X位点上。包括多于一个A阳离子、多于一个B阳离子或多于一个X阴离子的钙钛矿的对称性通常会低于CaTiO<sub>3</sub>的对称性。

[0033] 一般而言,如本文所用,术语“钙钛矿”是指(a)具有与CaTiO<sub>3</sub>的结构相关的三维晶体结构的材料或(b)包括材料层的材料,其中,该层具有与CaTiO<sub>3</sub>的结构相关的结构。尽管这两类钙钛矿都可用于根据本发明的装置中,但可以优选地使用第一类钙钛矿(a),即具有三维(3D)晶体结构的钙钛矿。这样的钙钛矿通常包括钙钛矿晶胞的3D网络,层之间没有任何分离。另一方面,第二类钙钛矿(b)包括具有二维(2D)层状结构的钙钛矿。具有2D层状结构的钙钛矿可包括由(插入的)分子分离的钙钛矿晶胞层;这种2D层状钙钛矿的一个示例是[2-(1-环己烯基)乙基铵]<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>。2D层状钙钛矿往往具有较高的激子结合能,这有利于在光激发下产生束缚电子-空穴对(激子),而不是自由电荷载流子。束缚的电子/空穴对可能不足以移动到p型或n型触点,在p型或n型触点处,它们可以转移(电离)并产生自由电荷。因此,为了产生自由电荷,必须克服激子结合能,其代表电荷产生过程的能量成本,并导致光伏电池中的较低电压和较低效率。相比之下,具有3D晶体结构的钙钛矿往往具有低得多的激子结合能(在热能的程度上),并且因此可在光激发之后直接产生自由载流子。因此,在本发明的设备和方法中采用的钙钛矿半导体优选为具有三维晶体结构的钙钛矿。

[0034] 在优选的实施例中,钙钛矿材料具有通式[A][B][X]<sub>3</sub>,其中,[A]是一种或多种单价阳离子,[B]是一种或多种二价无机阳离子,并且[X]是一种或者多种卤化物阴离子,该卤化物阴离子优选地选自氟化物、氯化物、溴化物和碘化物,并且进一步优选地选自氯化物、溴化物和碘化物。更优选地,[X]包括一种或多种选自溴化物和碘化物的卤化物阴离子。[A]优选地包括一种或多种选自甲基铵(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)、甲脒(HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>和乙基铵(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)的有机阳离子,并且优选地包括一种选自甲基铵(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)和甲脒(HC(NH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>的有机阳离子。[A]可包括一种或多种选自Cs<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cu<sup>+</sup>、Pd<sup>+</sup>、Pt<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Au<sup>+</sup>、Rh<sup>+</sup>和Ru<sup>+</sup>的无机阳离子。[B]优选地包括至少一种选自Pb<sup>2+</sup>和Sn<sup>2+</sup>的二价无机阳离子,并且优选地包括Pb<sup>2+</sup>。优选的钙钛矿材料的进一步示例例如在以下文献中被公开;Kojima,A.et al.,Journal of the American Chemical Society 2009,131(17),pp.6050-1;Zuo,C.et al.,Adv.Sci.2016,3,1500324;WO 2013/171517 A1;WO 2014/045021 A1;WO 2016/198898A1和WO 2018/15203A1。

[0035] 如本文所用,术语“钙钛矿光吸收剂材料”表示能够吸收光并由此产生自由电荷载流子的钙钛矿材料。然而,钙钛矿材料可以是如下的能够发光的钙钛矿材料:通过接受电荷(电子和空穴),随后电子和空穴重新组合并发光。

[0036] 技术人员将理解,本发明中采用的钙钛矿材料可以是当光掺杂时充当n型电子传输半导体的钙钛矿。可替代地,它可以是当光掺杂时充当p型空穴传输半导体的钙钛矿。因此,钙钛矿可以是n型或p型,或者它可以是本征半导体。在优选实施例中,所采用的钙钛矿是当光掺杂时充当n型电子传输半导体的钙钛矿。钙钛矿材料可表现出双极性电荷传输,并因此充当n型半导体和p型半导体。具体地,钙钛矿可根据钙钛矿和相邻材料之间形成的结的类型而作为n型半导体和p型半导体。通常,本发明中使用的钙钛矿半导体是光敏材料,即

能够进行光生和电荷传输二者的材料。

[0037] 本文所用的术语“金属氮氧化物”表示具有分子式 $M_nO_xN_y$ 的材料。 $x$ 和 $y$ 以及浓度比 $x/y$  (表示为氧浓度 $x$ 和氮浓度 $y$ 之间的原子百分比之比, 也被称为O/N比) 可被适当地调节以平衡金属氮氧化物层的期望电导率以及光透射率和反射率, 这取决于该层的沉积厚度。金属 $M$ 优选为早期过渡金属, 例如周期表第4-6族的金属。已知早期过渡氮氧化物金属( $M_nO_xN_y$ ) 会形成具有高自由载流子浓度的非化学计量间隙化合物。金属氮氧化物的分子式优选为 $M_nO_xN_y$ , 其中, $n$ 是1或2。金属氮化物相对于它们的对应氧化物的优点包括制造方法简单(它们都可以通过溅射沉积) 并且 $N$ 的引入允许优化折射率(RI)。这些要点使得这些材料非常适合用于多结光伏设备中的夹层应用。可允许微调的系统有利于实现最高效率。

[0038] 用于金属氮氧化物的优选金属是Ti、W、Mo、Hf、Ta、Nb、Zr、Cr和V, 它们形成以下氮氧化物: $Ti_nO_xN_y$ 、 $W_nO_xN_y$ 、 $Mo_nO_xN_y$ 、 $Hf_nO_xN_y$ 、 $Ta_nO_xN_y$ 、 $Nb_nO_xN_y$ 、 $Zr_nO_xN_y$ 、 $Cr_nO_xN_y$ 、 $V_nO_xN_y$ 。这些氮氧化物的对应金属氧化物的RI如下表所示。然后, 使用 $N$ 可进一步微调RI, 使其适用于本发明。表中给出的氧化物仅是示例性的并且本发明不限于这些。

[0039]

| $M_nO_x$ | RI        | $\Lambda$ (nm) | 参考文献   |
|----------|-----------|----------------|--|
| $TiO_2$  | 2.10-2.34 | 800            | Sarkar et al. "Hybridized guided-mode resonances via colloidal plasmonic self-assembled grating", ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 13752-13760 (2019)<br>and<br>Siefke et al. T. "Materials pushing the application limits of wire grid polarizers further into the deep ultraviolet spectral range", Adv. Opt. Mater. 4, 1780-1786 (2016) |
| $WO_3$   | 1.98-2.10 | 800            | Subrahmanyam et al. "Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten oxide ( $WO_3$ ) thin films", Solar Energy Materials and Solar cells, Vol.91, 4, 266-274, (2007)<br>and<br>M.C. et al. "Optical Properties of Vacuum Evaporated $WO_3$ Thin films", Research Journal of Chemical Sciences, Vol.1, 76-80, (2011)    |
| $MoO_3$  | 1.79-2.05 | 800            | Stelling et al. "Plasmonic nanomeshes: their ambivalent role as transparent electrodes in organic solar cells", Sci. Rep. 7, 42530 (2017)<br>and<br>Vos et al. "Atomic layer deposition of molybdenum oxide from $(NtBu)_2(NMe_2)_2Mo$ and $O_2$ plasma", J. Vac. Scia. Technol. A 34, 01A103, (2016)                                      |
| $HfO_2$  | 1.89      | 800            | Al-Kuhaili et al. "Optical properties of hafnium oxide thin films and their application in energy-efficient windows". Opt. Mat. 27, 383-387 (2004)   |

|        |                                |           |     |   |
|--------|--------------------------------|-----------|-----|---|
|        | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 2.10-2.16 | 800 | Bright et al. "Infrared optical properties of amorphous and nanocrystalline Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> thin films", J. Appl. Phys 114, 083515 (2013) and  |
|        | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 2.28      | 800 | Lemarchand et al. "Exploitation of multiple incidences spectrometric measurements for thin film reverse engineering", Opt. Express 20, 15734-15751 (2012)   |
|        | ZrO <sub>2</sub>               | 2-2.20    | 800 | Hojabri et al. "Structural and optical characterization of ZrO <sub>2</sub> thin films grown on silicon and quartz substrates" Journal of Theoretical and Applied Physics, 10, 219-224 (2016)   |
| [0040] | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.90-2.00 | 800 | Ivanova et al. "Surface Characterization of Chromium Oxide Thin Films in Dependence on CVD Growth Process Parameters" ECS Transactions, 2 (7), 229-236 (2007)   |
|        | VO <sub>2</sub>                | 2.30-2.60 | 800 | Wan et al. "On the Optical Properties of Thin-Film Vanadium Dioxide from the Visible to the Far Infrared", Annalen der Physik, V. 531, 10, (2019)   |
|        | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 2.35-2.45 | 800 | Schneider et al. "Optical properties and electronic structure of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and VO <sub>2</sub> ", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol.31,10478-10588 (2020) |

[0041] 表1:表1:上表中列出的RI范围是为了涵盖参考文献中的不同值(参见TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>)而提供的,或者是因为它们是通过从参考文献内的图中提取的近似值。

[0042] 如上表所示,金属氧化物的范围为大约1.8-2.5。这些可进一步通过氮含量的量进行调节,使得它们适用于本发明,其中,金属氮氧化物的优选折射率在2.39 -2.9之间。

[0043] 最优选的金属是钛。如本文所用,术语“氮氧化钛”表示具有分子式TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>的材料。 $x$ 和 $y$ 以及浓度比 $x/y$ (表示为氮浓度 $x$ 与氧浓度 $y$ 之间的原子百分比之比,也被称为O/N比)可被适当地调节以平衡氮氧化钛层的期望电导率以及光透射率和反射率,这取决于该层的沉积厚度。从该观点出发,优选地, $x$ 在0.60至0.95的范围内,并且 $y$ 在0.10至1.2的范围内。此外或可选地, $x/y$ 比在0.4至5的范围内可能是优选的,并且 $x/y$ 比在0.6至4.5的范围内是特别优选的。如将在下面结合第二实施例所解释的,可通过适当地调整沉积条件以直接的方式控制O/N比和TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜的性质。如上所述,氮氧化钛层的沉积可通过物理气相沉积(PVD)方法(例如溅射)进行,因此与用于制备已知互连层的PECVD方法相比,需要较少的复杂设备并允许以更高的速率沉积。

[0044] 通常优选的是,金属(例如钛)氮氧化物层的折射率 $n$ 介于钙钛矿材料层和第二子电池所基于的材料的折射率之间。此外,如果在第一子电池和第二子电池之间采用附加的中间层,则优选地每层的折射率适于在光路的方向上增加,从而使反射率损耗最小化。在优选实施例中,氮氧化钛层适合于具有在2.3至3.7的范围内的折射率 $n$ ,进一步优选地在2.3和3.2的范围内,尤其优选地在2.3和2.9之间,例如2.4至2.8,给定值通常是相对于波长为600nm的光测量的。在优选实施例中,氮氧化钛层的厚度在15nm和300nm之间,进一步优选地在20nm和200nm之间,并且尤其优选地在40nm和160nm之间。通过根据上述范围调节氮氧化钛层的光学厚度以及折射率,可有效地降低反射率。

[0045] 在本发明的优选实施例中,第一子电池还包括 $n$ 型半导体层和 $p$ 型半导体层, $n$ 型半导体层在包括钙钛矿光吸收剂材料的层的一个表面上, $p$ 型半导体层在包括钙钛矿光吸收剂材料的层的另一表面(即与 $n$ 型半导体层相对的表面)上。

[0046] 如本文所用,术语“ $n$ 型”是指包括电子浓度大于空穴浓度的非本征半导体的区域、

层或材料。类似地,术语“n型半导体层”是指电子传输(即n型)半导体材料层。所述材料可以是单一的电子传输半导体化合物或元素材料,或者两种或更多种电子传输半导体化合物或元素材料的混合物。电子传输半导体化合物或元素材料可未掺杂或掺杂有一种或多种掺杂剂元素。尽管不限于此,但n型半导体材料的示例包括例如选自以下的无机材料:钛、锡、锌、铋、钼、钨、铟、镓、铈、钡、镉的氧化物,或所述金属中的两种或更多种的混合物的氧化物;镉、锡、铜、锌的硫化物,或所述金属中的两种或更多种的混合物的硫化物;镉、锌、铟、镓的硒化物,或两种或所述金属中的两种或更多种的混合物的硒化物;或者镉、锌、镉或锡的碲化物,或所述金属中的两种或更多种的混合物的碲化物。其他示例例如包括有机和聚合物电子传输材料以及电解质,例如富勒烯或富勒烯衍生物、包括茈或其衍生物的有机电子传输材料,或聚{[N,N0-双(2-辛基十二烷基)-萘-1,4,5,8-双(二甲酰亚胺)-2,6-二基]-交替-5,50-(2,20-联噻吩)}(P(NDI20D-T2))。

[0047] 如本文所用,术语“p型”是指包括空穴浓度大于电子浓度的非本征半导体的区域、层或材料。术语“p型半导体层”是指空穴传输(即p型)半导体材料层。空穴传输(即p型)半导体材料可以是单一的空穴传输半导体化合物或元素材料,或者两种或更多种空穴传输半导体化合物或元素材料的混合物。空穴传输半导体化合物或元素材料可未掺杂或掺杂有一种或多种掺杂剂元素。在本发明的光电设备中使用的p型层可包括无机或有机p型材料。尽管不限于此,但p型半导体材料的示例包括聚合物或分子空穴传输器(例如螺-OMeTAD(2,2',7,7'-四-(N,N-二-对甲氧基苯胺)9,9'-螺二芴))、P3HT(聚(3-己基噻吩)),PCPDTBT(聚[2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基[4,4-双(2-乙基己基)-4H-环戊烷[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基]])、PVK(聚(N-乙炔基咪唑))、HTM-TFSI(1-己基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺)、Li-TFSI(双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂)或tBP(叔丁基吡啶);分子空穴传输化合物、聚合物空穴传输化合物和共聚物空穴传输化合物(例如,包括以下部分中的一个或多个的聚合物或共聚物:苯硫基、亚苯基、二噻唑基、苯并噻唑基、二酮吡咯并吡咯基、乙氧基二噻吩基、氨基、三苯基氨基、咪唑基、亚乙基二氧噻吩基、二氧噻吩基或芴基);m-MTDATA(4,4',4''-三(甲基苯基苯基氨基)三苯胺)、MeOTPD(N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)-联苯胺);BP2T(5,5'-二(联苯-4-基)-2,2'-联噻吩);Di-NPB(N,N'-二-[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-联苯)-4,4'-二胺); $\alpha$ -NPB(N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺);TNATA(4,4',4''-三-(N-(萘-2-基)-N-苯胺)三苯胺);BPAPF(9,9-双[4-(N,N-双-联苯-4-基-氨基)苯基]-9H-芴);螺-NPB(N2,N7-二-1-萘基-N2,N7-二苯基-9,9'-螺并[9H-芴]-2,7-二胺);4P-TPD(4,4'-双-(N,N-二苯基氨基)-四苯基);PEDOT:PSS;螺-OMeTAD;无机空穴传输化合物(例如,镍、钒、铜或钼的氧化物;CuI、CuBr、CuSCN、Cu<sub>2</sub>O、CuO或CIS;钙钛矿;非晶硅;p型IV族半导体,p型III-V族半导体、p型II-VI族半导体、p型I-VII族半导体、p型IV-VI族半导体、p型V-VI族半导体,以及p型II-V族半导体)。无机p型半导体材料和有机p型半导体材料均可未掺杂或掺杂有本领域已知的掺杂剂。

[0048] 第一光伏子电池可具有常规结构,其中,包括钙钛矿光吸收剂材料的第一子电池布置成使得n型区域与第二子电池相邻。光伏设备则被优选地配置为通过第一子电池的p型区域被照射。

[0049] 可替代地,第一光伏子电池可具有倒置结构,其中,包括钙钛矿光吸收剂材料的第一子电池布置成使得p型区域与第二子电池相邻。光伏设备则被优选地配置为通过第一子

电池的n型区域被照射。

[0050] 在这样的配置中,进一步优选的是,金属(例如钛)氮氧化物层与更靠近第二子电池的半导体层(即,当多结设备的配置是常规的时为p型半导体层,或者当多结设备的配置是倒置的时为n型半导体层)相邻并接触。

[0051] 在另一个优选配置中,第一子电池的n型或p型半导体层中的一个与一层透光导电氧化物层的主表面相邻并接触,并且该层透光导电氧化物层的相对的主表面与氮氧化钛层相邻并接触。在这样的配置中,透光导电氧化物层可有利地用于在第一子电池的沉积期间保护氮氧化钛层。用于透光导电氧化物层的材料可选自本领域已知的透明和半透明的导电氧化物(TCO)。通常,透明材料的平均透光率将约为100%,或90%至100%,而半透明材料的平均透光率将通常为10%至90%,通常为40%至60%。作为其示例,可提及ITO(氧化铟锡)、FTO(掺杂氟的氧化锡)或AZO(掺杂铝的氧化锡)。透光导电氧化物层的厚度优选为1nm至25nm,优选为5nm至22nm,更优选为10nm至20nm。然而,需要说明的是,透光导电氧化物层并不是必须的并且可被省略,这可以进一步简化制造方法并降低成本。在本文中,优选地,除了第一子电池和第二子电池层之间的金属(例如钛)氮氧化物层之外,不设置透明导电氧化物层。

[0052] 在优选实施例中,第二子电池是硅子电池。它优选地包括晶体硅光吸收剂材料层。更优选地,第二子电池包括硅异质结(SHJ)。可替代地,第二子电池可包括其他形式的硅基子电池(例如,包括扩散硅结)。

[0053] 术语“硅异质结”是指非晶硅/晶体硅异质结,其使用晶体硅(c-Si)晶片作为光活性吸收剂以及非晶硅(a-Si)薄膜用于结形成和表面钝化。在优选实施例中,第二子电池因此包括夹在两个未掺杂非晶硅层之间的晶体硅层。

[0054] 当本征非晶硅(a-Si)的任何薄层作为钝化/缓冲层存在时,硅异质结(SHJ)有时也被称为具有本征薄层(HIT)的异质结。因此,硅异质结(SHJ)通常包括p型a-Si发射极、一个本征a-Si钝化/缓冲层、n型c-Si光活性吸收剂、另一个本征a-Si钝化/缓冲层,以及由n型a-Si制成的背面场或前面场(BSF或FSF)层。可选地,硅异质结(SHJ)还可在背面场(BSF)层和后电极之间包括透明导电氧化物(TCO)(例如ITO)层,这可通过增加后表面处的内部反射率来促进红外响应的最大化。SHJ电池可通过p侧或n侧被照射。在后一种情况下,它可被称为背结太阳能电池。因此,SHJ电池可与常规的或倒置的钙钛矿电池组合以形成串联电池。

[0055] 在优选实施例中,可在未掺杂非晶硅层和金属(例如钛)氮氧化物层之间设置包括掺杂纳米晶硅的互连层(即nc-Si:H层)。

[0056] 一种根据本发明的多结光伏设备的优选配置,包括(按以下顺序):

[0057] a) 前电极;

[0058] b) 第一子电池,其具有包括钙钛矿光吸收剂的层,并且包括包含n型半导体层和p型半导体层的子电池,n型半导体层在包括钙钛矿光吸收剂的层的一个表面上,p型半导体层在包括钙钛矿光吸收剂的层的另一表面上;

[0059] c) 可选的透光导电氧化物层;

[0060] d) 金属氮氧化物层;

[0061] e) 可选的掺杂非晶硅层;

[0062] f) 第二子电池,其包括在第一未掺杂非晶硅层和第二未掺杂非晶硅层之间的晶体

硅光吸收剂材料层;以及

[0063] g) 后电极。

[0064] 图2和图3中示出了在第二子电池(即底部电池)中使用这种硅异质结的优选设备配置的具体示例。

[0065] 图2示意性地示出了单片集成多结光伏设备200,其包括第一/顶部子电池210,第一/顶部子电池210包括包含钙钛矿材料的光活性区域,而第二/底部子电池220包含光活性硅吸收剂。多结光伏设备200具有单片集成结构并且因此仅包括两个电极,即前电极201和后电极202,第一子电池210和第二子电池220设置在这两个电极之间。特别地,第一子电池210与前电极201接触并且第二子电池220与后电极202接触。单片集成多结光伏设备通常还可包括在前电极201的顶面上的金属栅格作为顶部触点(未示出)。例如,可在顶部触点上设置通过丝网印刷银和/或铜的膏剂而产生的金属栅格或指状物。在图2的示例中,第一子电池210具有倒置结构。具体地,第一子电池210布置成使得p型半导体层213与第二子电池220相邻。光伏设备200则被配置为通过第一子电池210的n型半导体层212被照射。由钙钛矿层211形成的光活性区域设置在p型半导体层213和n型半导体层212之间。图2中的第二子电池(底部电池)220包括具有晶体硅层221的硅异质结(SHJ),在本例中为n型c-Si光活性吸收剂,其夹在用作本征a-Si(即a-Si(i))钝化/缓冲层的第一未掺杂非晶硅层222和第二未掺杂非晶硅层224之间。在第二未掺杂非晶硅层224的下方,与后电极202相邻地形成p型非晶硅(a-Si)层225。在第一子电池210和第二子电池220之间,必要地设置有氮氧化钛层203。如图2的优选实施例进一步所示,在第二子电池220和氮氧化钛层203之间设置有掺杂非晶硅层205(即n掺杂),其用于防止对第一未掺杂非晶硅层222(即a-Si(i)层)的溅射损坏并提供与第二子电池220的良好的电子选择性接触。此外,图2的结构包括在第一子电池210的p型区域和氮氧化钛层203之间的透光导电氧化物(TCO)层204,其可由ITO等形成。TCO层204可在第一子电池210的n型区域沉积之前保护堆叠免于氧化。然而,应当理解,透光导电氧化物层204和掺杂非晶硅层205的存在是可选的。

[0066] 如上所述,根据本发明的多结设备可包括常规配置和倒置配置。图3中示出了常规结构的一个示例。图中所示的多结光伏设备300包括前电极301和后电极302,其中,第一子电池310和第二子电池320设置在这两个电极之间。特别地,第一子电池310与前电极301接触并且第二子电池320与后电极302接触。第一子电池310布置成使得n型半导体层312与第二子电池320相邻。光伏设备300则被配置为通过第一子电池310的p型半导体层313被照射。由钙钛矿层311形成的光活性区域设置在p型半导体层313和n型半导体层312。图3中的第二子电池(底部电池)320包括硅异质结(SHJ),其中,晶体硅层321夹在用作钝化/缓冲层的第一未掺杂非晶硅层322和第二未掺杂非晶硅层324之间。在第二未掺杂非晶硅层324的下方,与后电极302相邻地形成n型非晶硅(a-Si)层325。金属(例如钛)氮氧化物层303设置在第一子电池310和第二子电池320之间。此外,在第二子电池320和金属氮氧化物层303之间设置有掺杂非晶硅层305(即p掺杂)以保护第一未掺杂非晶硅层322(即a-Si(i)层)。

[0067] 通常,应当理解,第一子电池和第二子电池的具体配置没有特别限制,并且它们中的每一个可包括多个子层以及设置在第一子电池和第二子电池之间的一个或多个中间层。此外,应当注意,单片集成多结光伏设备可包括多于两个子电池,只要单独的子电池串联电连接在一对端子之间即可。三重子电池结构的示例包括但不限于双面单片集成多结光伏设

备,其包括:顶部子电池(第二子电池),其包括包含钙钛矿材料的光活性区域;中间子电池(第一子电池),其包括硅异质结(SHJ);以及底部子电池,其包括包含钙钛矿材料的光活性区域。

[0068] 此外,本领域技术人员将理解,虽然本发明示出的实施例都涉及具有多结结构的光伏设备,其中,顶部钙钛矿子电池被示出为具有平面异质结布置,其中,在不具有开口孔的p型材料层和n型材料层之间设置有致密的钙钛矿层,但本文所述的互连层同样适用于其中顶部钙钛矿子电池具有其他配置的多结光伏设备。例如,顶部钙钛矿子电池可包括半导体或介电材料的多孔支架,在多孔支架上设置有钙钛矿材料作为薄层或作为覆盖层。作为进一步的示例,顶部钙钛矿子电池可仅包括一个电荷传输区域,因为已经表明,可在没有任何空穴传输材料的情况下形成包括光活性钙钛矿的功能性光伏设备。

#### [0069] 制造方法

[0070] 在第二实施例中,本发明涉及一种制造多结光伏设备的方法,该多结光伏设备包括第一子电池和第二子电池,第一子电池具有包括钙钛矿光吸收剂材料的层,该方法包括在第一子电池和第二子电池之间沉积金属(例如钛)氮氧化物层的步骤。在优选实施例中,多结光伏设备是结合以上第一实施例描述的设备。

[0071] 更具体地,该方法可包括以下步骤:在后电极上设置底部子电池(即,第二子电池);在底部子电池上沉积金属(例如钛)氮氧化物层;提供顶部子电池(即第一子电池),该顶部子电池具有在金属(例如钛)氮氧化物层上的包括钙钛矿光吸收剂材料的层;以及在顶部子电池上提供前电极。

[0072] 应当理解,设置第一子电池和第二子电池以及前电极和后电极的步骤没有特别限制,并且技术人员可根据每个(子)层的性质从各种技术中适当地选择。典型的技术包括但不限于溶液沉积技术(例如,通过丝网印刷、刮刀、狭缝染料涂布、旋涂等)、溶胶-凝胶法、气相沉积(例如物理气相沉积(PVD)、等离子增强化学气相沉积(PECVD)、溅射沉积、脉冲激光沉积、真空沉积、电镀等。然而,就简单性和设备成本而言,优选避免PECVD方法以充分利用本发明的优点。

[0073] 在本发明的优选实施例中,金属(例如钛)氮氧化物层通过物理气相沉积(PVD)方法来沉积,优选地通过溅射沉积来沉积,特别优选地通过磁控管溅射来沉积,其不需要复杂的设备并且允许快速沉积且结果一致。

[0074] 在进一步优选的实施例中, $TiO_xN_y$ 层可通过利用使用氮化钛((TiN)靶和 $Ar/O_2$ 混合气体的磁控管溅射系统来沉积,这使得能够通过简单地改变氧气的流速来微调 $TiO_xN_y$ 薄膜的光学性质和电学性质。溅射功率、频率和基础压力没有特别限制并且可由技术人员适当地调节。F.Chen et al.,Optical Materials Express 2014,4(9)1833-1847中公开了调整磁控管溅射条件以提供具有合适的光学性质和电学性质的 $TiO_xN_y$ 层的示例性方法。

[0075] 通过使用溅射技术,可实现0.4nm/s或更高、例如0.6nm/s或更高或0.8nm/s或更高的氮氧化钛层的沉积速率,每个值均指氮氧化钛层的平均厚度。因此,与本领域中使用的专用PECVD技术相比,可以以明显更高的速率沉积中间层。

[0076] 应当理解,第一实施例和第二实施例的优选特征可以以任何组合自由地组合,其中至少一些特征相互排斥的组合除外。

[0077] 一旦给出上述公开内容,许多其他特征、修改和改进对于技术人员将变得显而易

见。

[0078] 示例

[0079] 本发明通过以下示例进行说明。

[0080] 示例1:

[0081] 如果夹层的材料的折射率 $n_{IL}$ 介于钙钛矿和硅材料的折射率之间( $n_{PVS\text{K}} < n_{IL} < n_{\text{SiIcon}}$ ),则可通过在两个吸收剂层之间放置夹层来提高钙钛矿/硅串联太阳能电池的太阳能-电能转换效率(PCE)。通过这样做,这样的层可减少在两个吸收剂之间的界面区域处发生的红外光的反射。为了最大限度地发挥这种有益效果,夹层应具有在800nm波长下约2.7的折射率( $n_{IL,800} = 2.7$ )以及约100nm的厚度。这样,最有效地利用了入射到夹层的上界面和下界面上的光之间的干涉效应。已经证明,掺杂纳米晶氧化硅(nc-SiOx)可非常有效地用作这样的夹层,因为它可被制造为具有光电特性,从而利用光学效应并且不会因例如附加的串联电阻损耗而降低电性能。然而,复杂的制造方法(PECVD)和相对缓慢的nc-SiOx沉积速率已促使人们寻找能够更容易生产的替代材料。根据上述发明,已经制造了具有溅射的 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 夹层的钙钛矿/硅串联电池。目前的结果表明,最佳的薄膜在800nm波长下的折射率 $n_{800}$ 为约2.4( $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 可实现的最大折射率 $n_{800}$ 为约2.5)。由于较低的最大折射率,与现有技术的nc-SiOx相比,预计光学增强略低。

[0082] 方法

[0083] 将厚度为100nm的 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 层沉积在一组硅异质结(SHJ)太阳能电池的顶部,这些SHJ太阳能电池是与没有特定光学夹层的SHJ参考(对照)组一起制造的。SHJ电池制造和 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 沉积是根据Chen et al. "Control of optical properties of  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  films and application for high performance solar selective absorbing coatings", Vol.4,9, 1833-1847, (2014)中的方法进行。为避免与电接触相关的问题,该层夹在20nm厚的TCO层之间。图7中示出了设备堆叠。由于厚度较薄,附加的TCO层的光学影响相对较小。

[0084] 根据Al-Ashouri et al., "Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction", Vol.370,6522,1300-1309, (2020)中描述的现有技术方法来沉积钙钛矿顶部电池。然后,通过光照下的电流-电压(IV)测量对串联电池进行表征,由此谨慎适当地模拟AM1.5G标准太阳光谱(图8中示出了代表性IV测量)。此外,利用偏置光进行外部量子效率测量以独立地测量每个子电池。进行光学模拟。通过光谱椭圆光度法来测量薄膜的光学性质(图9中示出了提取的折射率和吸收或消光系数“nk”的示例)。利用传递矩阵方法进行光学模拟。在支持信息中显示光学模拟的结果(参见图10和图11)。

[0085] 结果与讨论

[0086] 图4示出了总共六个串联电池的IV特性的变化(增量):功率转换效率(PCE)、短路电流密度( $J_{sc}$ )、开路电压( $V_{oc}$ )和填充因子(FF),三个串联电池来自“没有夹层分隔”,三个串联电池来自具有“ $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 分隔”。对于四个参数中的每一个,结果被归一化为“没有夹层分隔”的平均值以说明差异。

[0087] 图4中还示出了每个分布的箱线图。对于 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 分隔,PCE的平均值略低——其原因是平均FF的变化。另一方面,可观察到 $J_{sc}$ 的平均值增加。 $+0.2$ - $+0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 $\Delta J_{sc}$ 远低于另一个nc-SiOx参考,即Mazzarella et al. "Infrared Light Management Using a

Nanocrystalline Silicon Oxide Interlayer in Monolithic Perovskite/Silicon Heterojunction Tandem Solar Cells with Efficiency above 25%”, *Advanced Energy Materials*, Vol.9,14, (2019), 其中,可观察到 $+1.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 的增益(还比较图11)。此外,平均  $V_{oc}$ 略有增加。

[0088] 图5示出了来自每个分隔的两个代表性电池的测量的量子效率。可以看出,在硅底部电池的EQE中可看到干涉效应。已经表明,这种干涉效应是由在界面区域处反射的光引起的(Mazzarella et al. *Advanced Energy Materials*, Vol.9, Issue 14, 11 April 2019)。此外,可以看出,在具有夹层的电池的EQE中,干涉条纹的幅度降低。将实验观察到的EQE曲线与模拟的EQE曲线(图10)进行比较,可观察到类似的行为,其中,干涉条纹的幅度降低。尽管干涉条纹的最大值和最小值的位置并不完全相同,但这可能是由于实验与模拟中的钙钛矿吸收剂厚度略有不同而引起的。

[0089] 图6示出了通过针对三个没有夹层的电池、三个具有 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 夹层的电池的EQE曲线和AM1.5G标准太阳光谱分别计算的钙钛矿子电池和硅子电池的 $J_{sc}$ 值。可以看出,底部电池从 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 夹层中获益约 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 。该增益没有理论上预测的那么高(比较图11)。这可能是由于电池上的折射率与在玻璃基板上测量的折射率略有不同。可替代地,模拟中省略的附加接触层可具有比最初预期大的影响。

[0090] 此外,在图6中可以看出,在所有情况下,钙钛矿子电池的 $J_{sc}$ 值都大于硅子电池的 $J_{sc}$ 值。由于串联设备的 $J_{sc}$ 受电流密度较低的电池的 $J_{sc}$ 限制(由于单片串联连接),因此图4中可见的 $J_{sc}$ 增益可通过限制子电池中 $J_{sc}$ 的增加来解释。因此,我们可以推断EQE和IV测量值非常一致。有些令人惊讶的是钙钛矿子电池的 $J_{sc}$ 的减小。根据模拟,可预期会有小的变化,因为反射回顶部电池的光较少。然而,这种变化的幅度应远小于硅底部子电池中的增益。由于“没有夹层”钙钛矿子电池 $J_{sc}$ 组的变化是四个 $J_{sc}$ 组中最大的,这种意外的较大下降可能是由与实验无关的因素引起的,例如顶部电池工艺之一的测量误差或工艺变化。图5中可见的400nm波长附近的顶部电池EQE的差异支持这一假设,因为它在理论预测中不可见(比较图10):400nm波长的光不应“看到”夹层,但应被顶部电池完全吸收。

[0091] 结论

[0092] 结论是,关于串联电池的上述结果证实了理论预测,即使用 $\text{TiO}_x\text{N}_y$ 夹层,在光谱的红外范围内发生的钙钛矿/硅串联电池的反射损耗可减少 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 的当量。

[0093] 附图标记

[0094] 100/200/300:单片多结光伏设备

[0095] 110/210/310:第一子电池

[0096] 120/220/320:第二子电池

[0097] 101/201/301:前电极

[0098] 102/202/302:后电极

[0099] 103/203/303:金属(例如钛)氮氧化物层

[0100] 204:透光导电氧化层

[0101] 205:掺杂非晶硅层(n型)

[0102] 305:掺杂非晶硅层(p型)

[0103] 211:钙钛矿层

- [0104] 212/312:n型半导体层
- [0105] 213/313:p型半导体层
- [0106] 221/321:晶体硅层
- [0107] 222/322:第一未掺杂非晶硅层
- [0108] 224/324:第二未掺杂非晶硅层
- [0109] 225:掺杂非晶硅层(p型)
- [0110] 325:掺杂非晶硅层(n型)

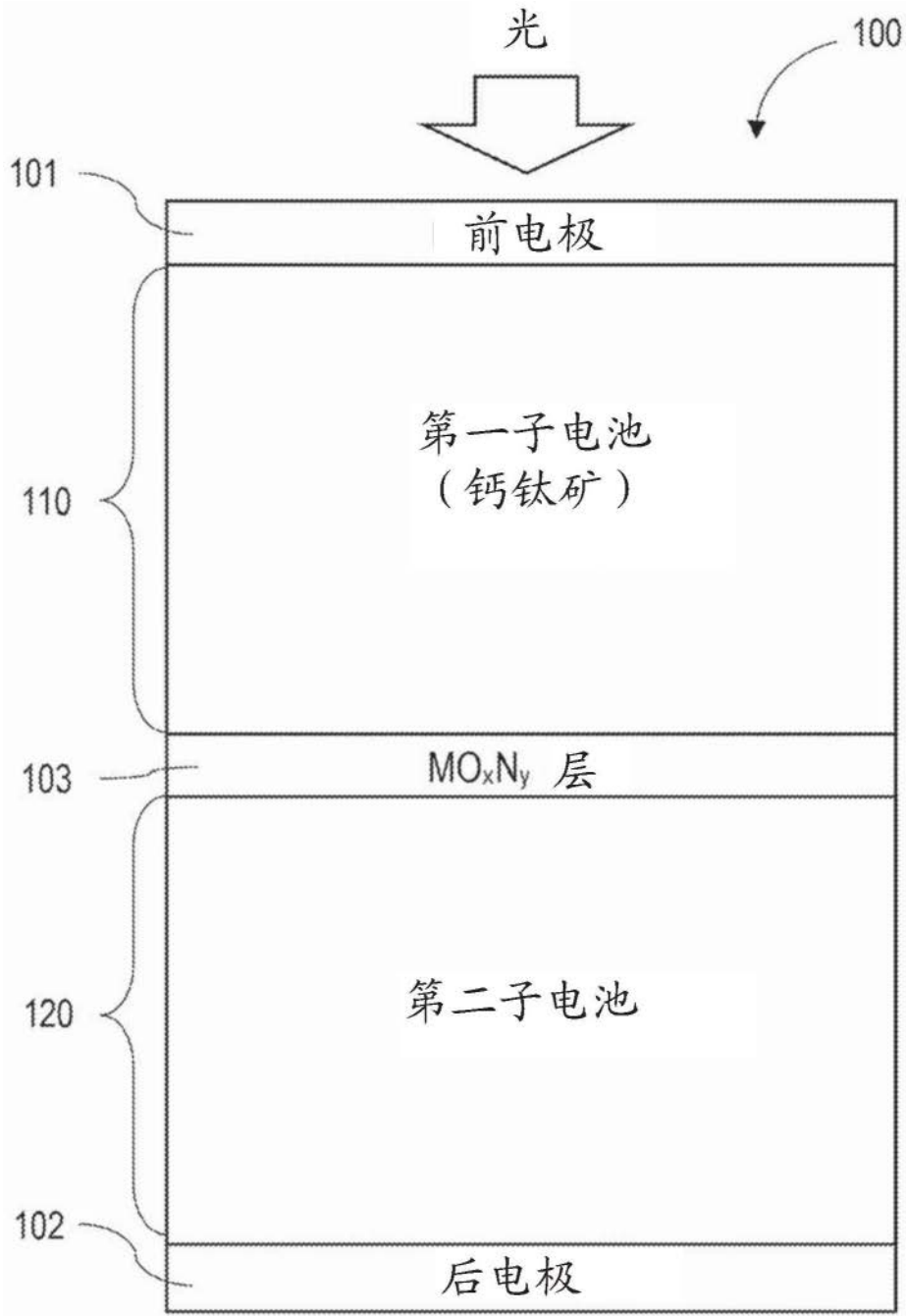


图1

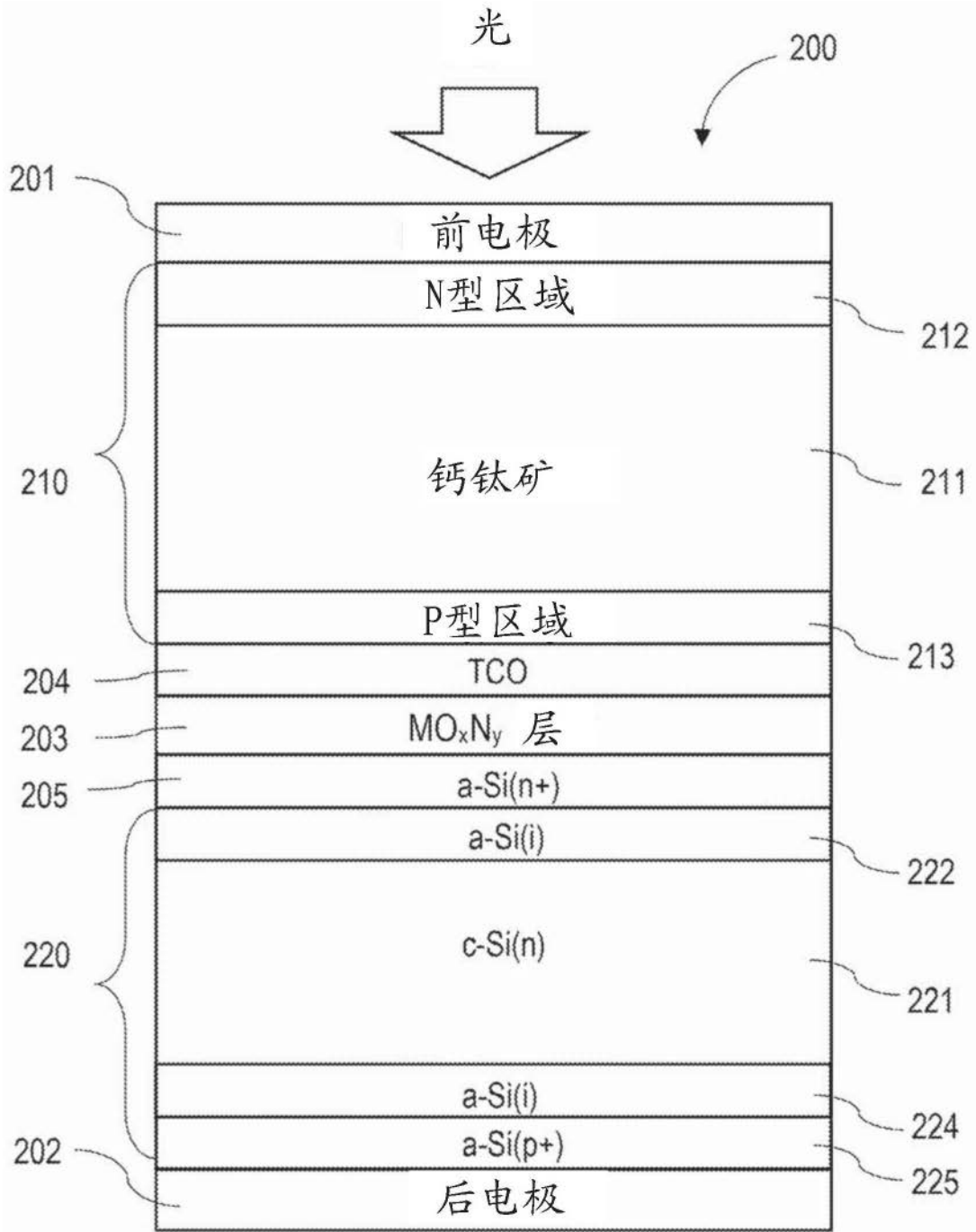


图2

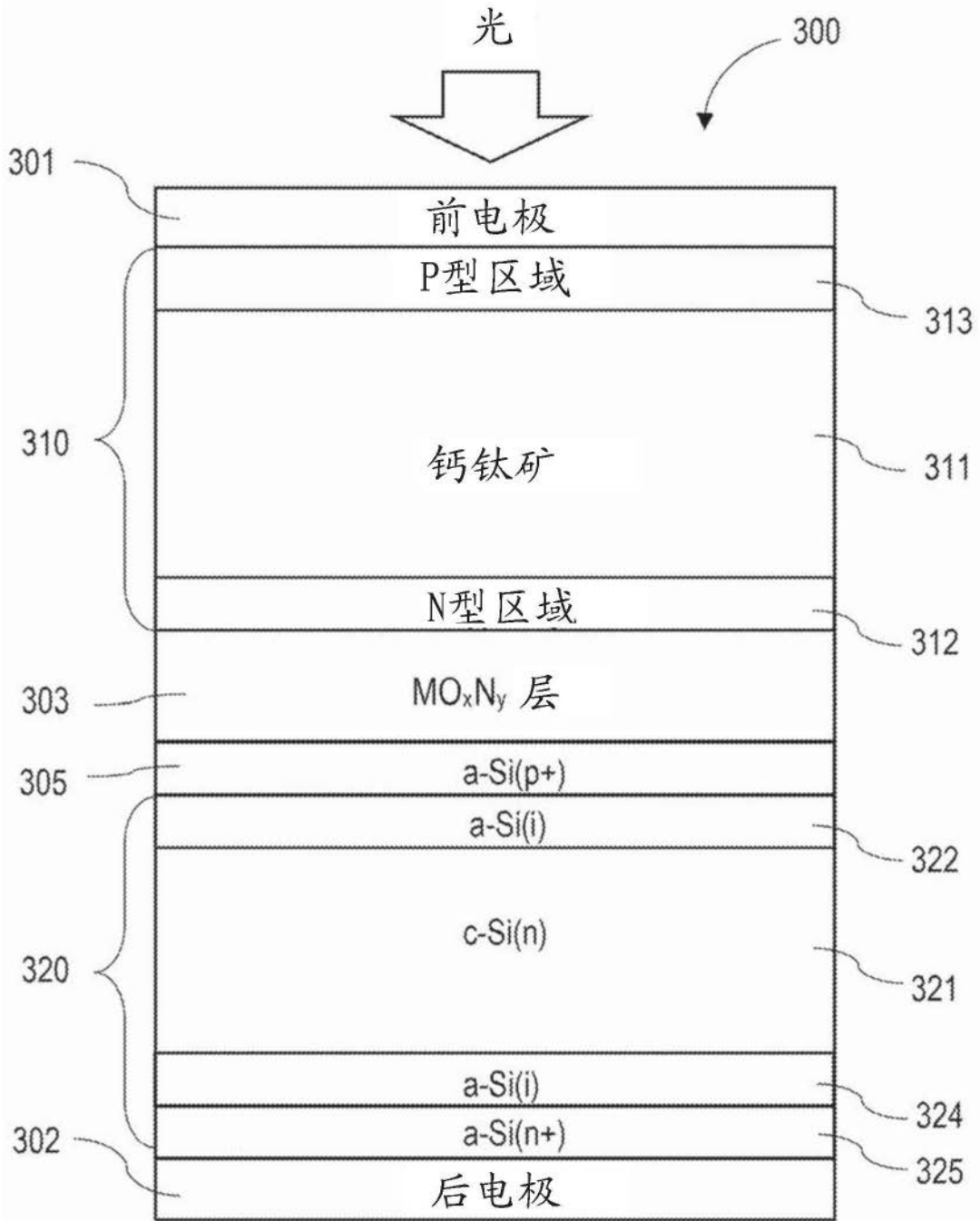


图3

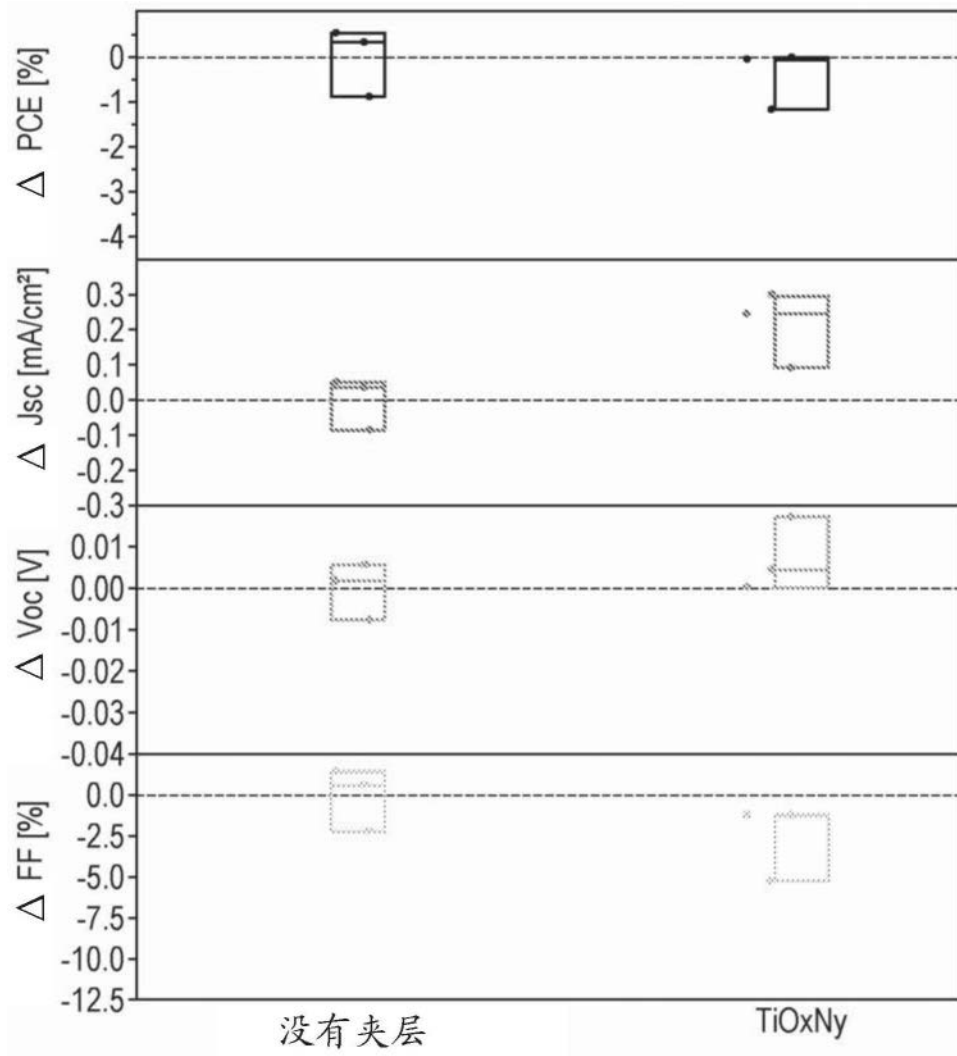


图4

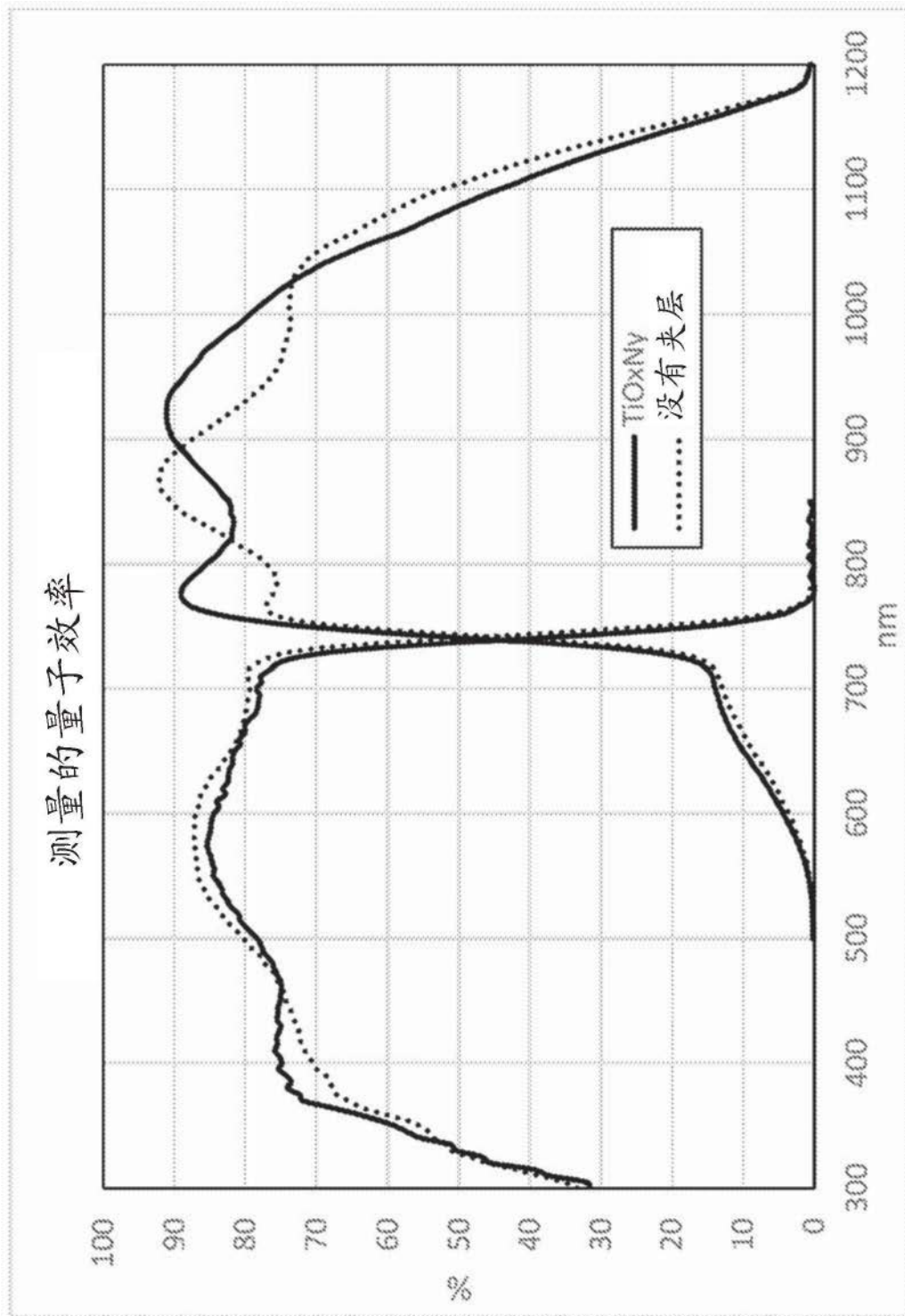


图5

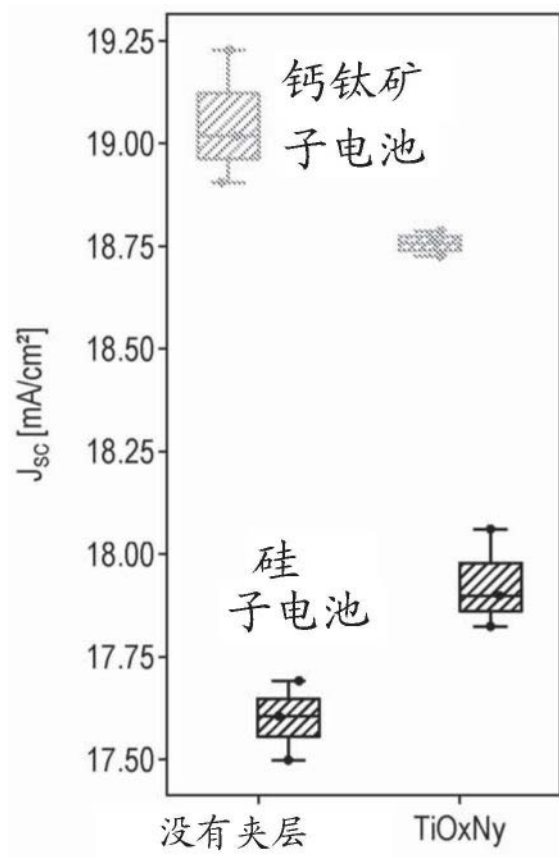


图6



图7

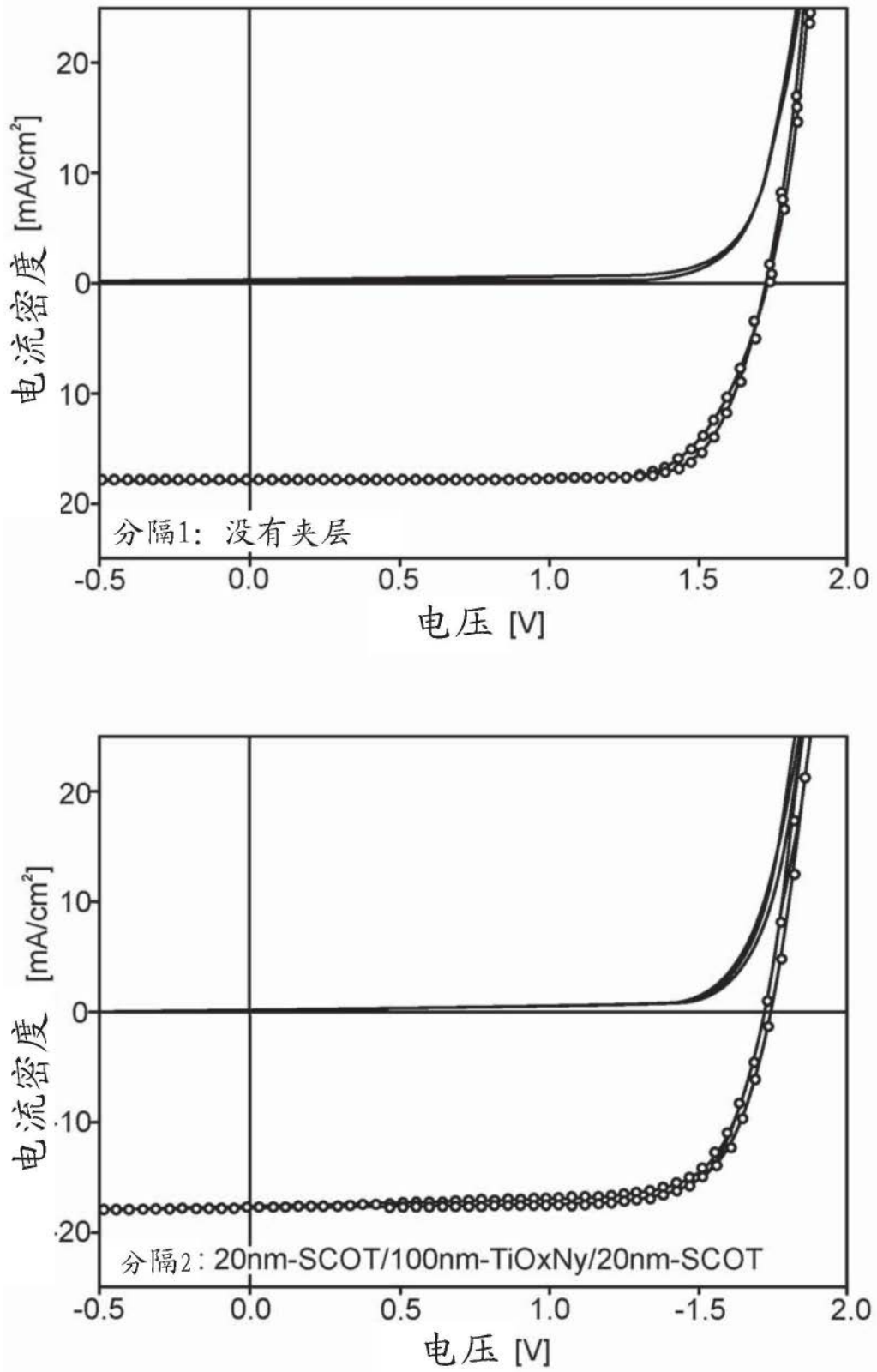


图8

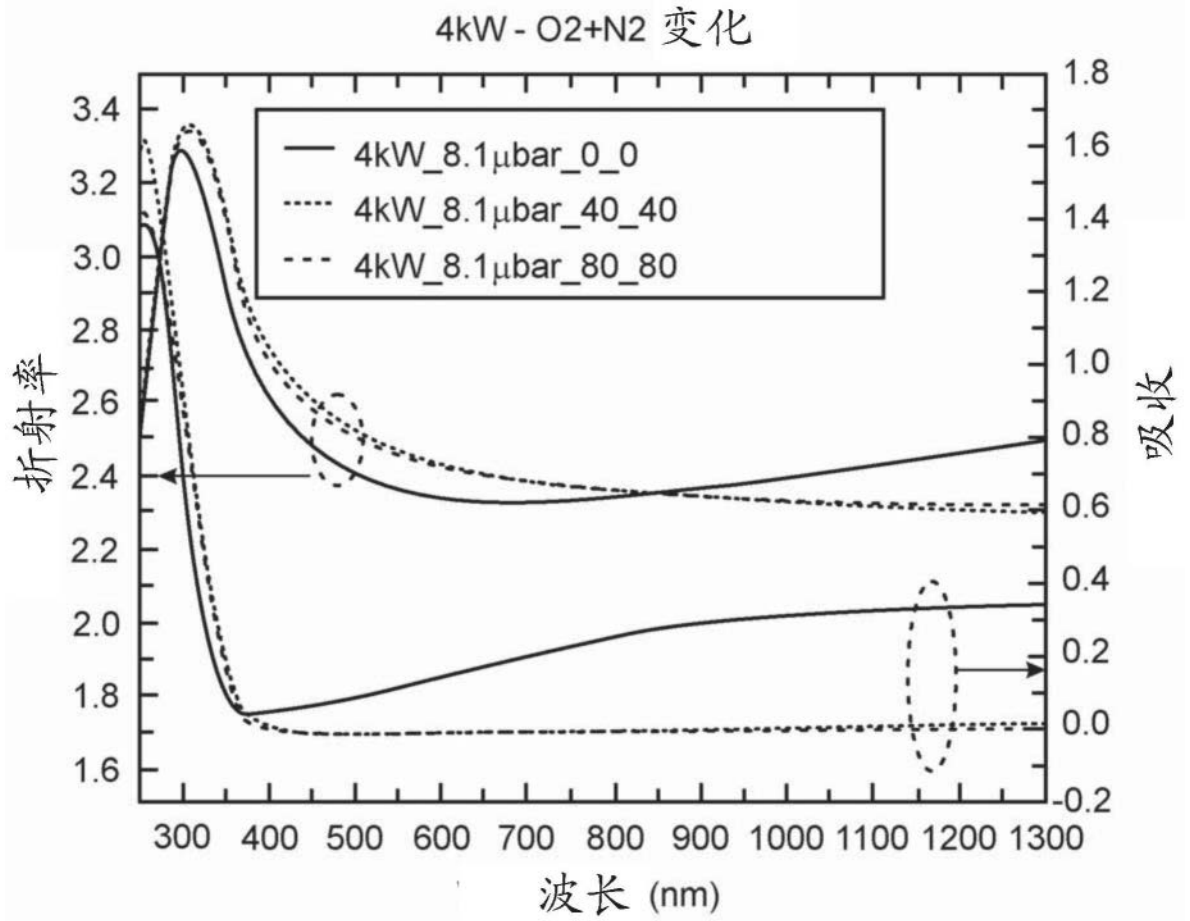


图9

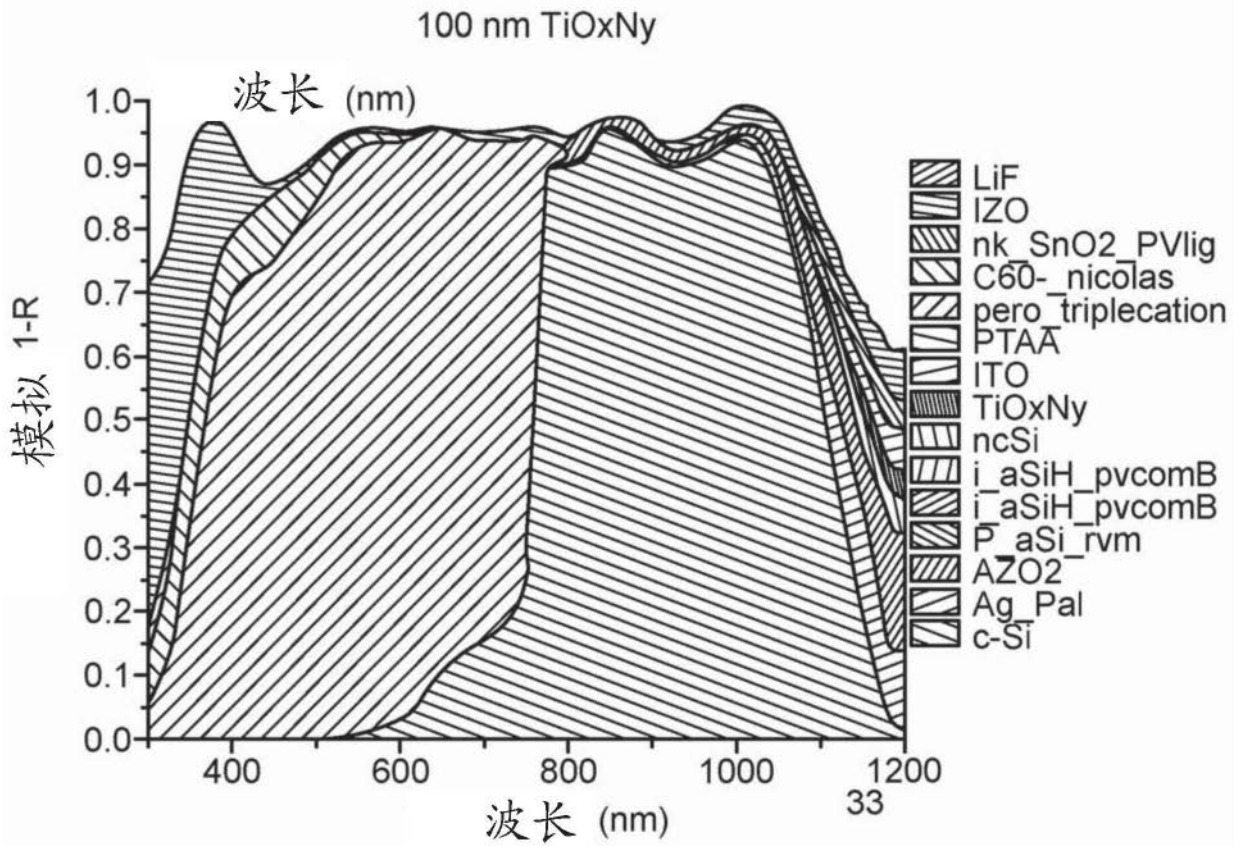
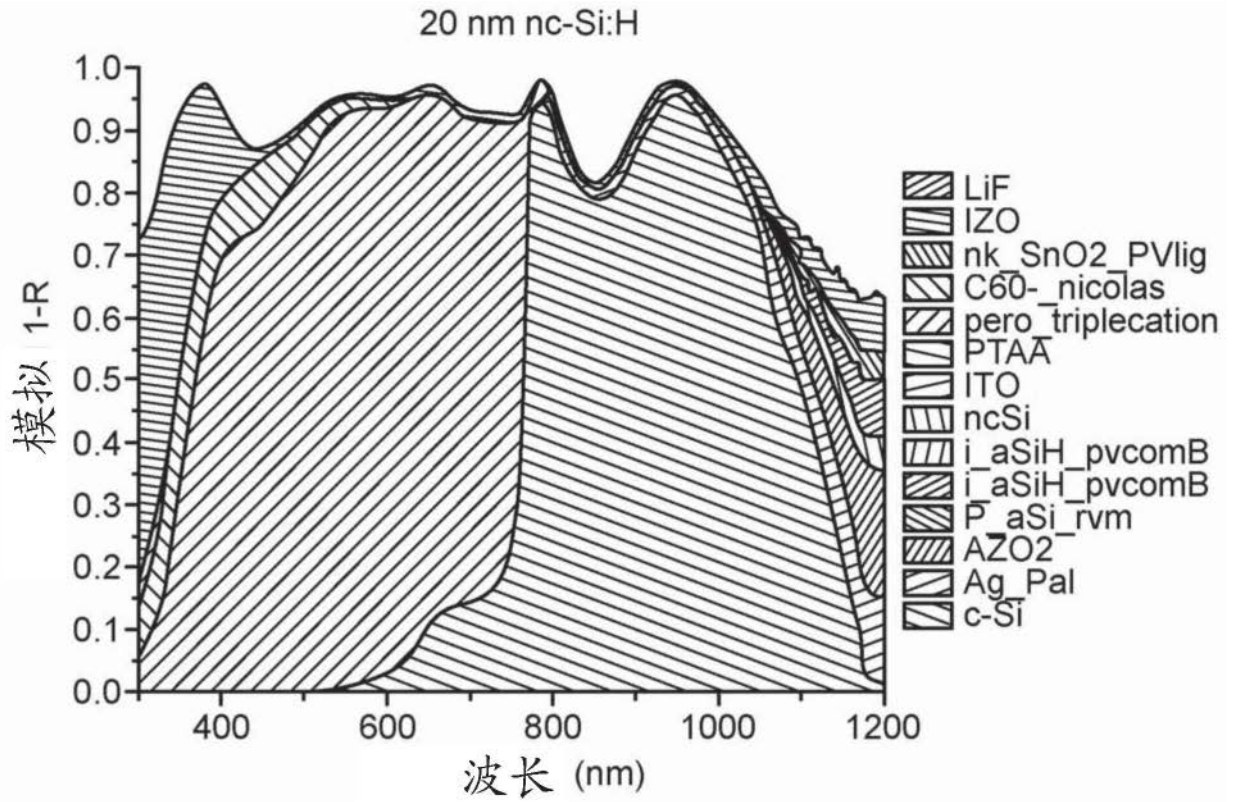


图10

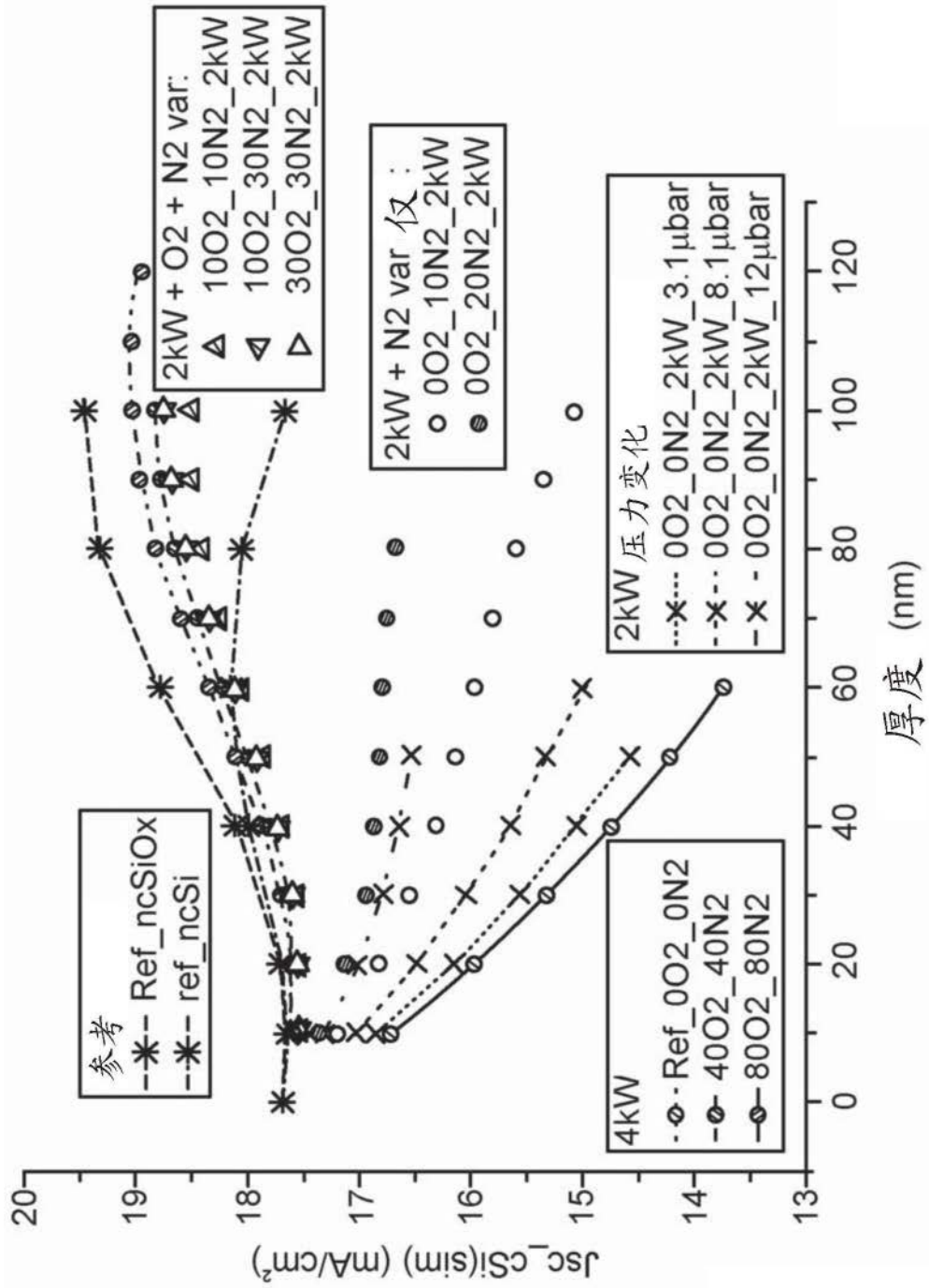


图11