

INTERCONEXÃO ENTRE CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA E SILÍCIO EM DISPOSITIVOS MONOLÍTICOS TANDEM DE 2 TERMINAIS: ESTADO DA ARTE E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

Gaspar G., Guerra A., Cardoso J.C., Costa I., Vilhena D., Pera D.,
Silva J., Serra J.M., Vallêra A.M., Lobato K.

Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal,
gmgaspar@fc.ul.pt

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.2047>

RESUMO

A formação de uma junção de efeito túnel é um fator chave para atingir altas eficiências em células solares *tandem*. As técnicas reportadas para a formação de junções de silício em dispositivos monolíticos *tandem* de 2 terminais como a Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma (PECVD) ou a Implantação Iónica possuem restrições do ponto de vista de custos ou de aplicação ao nível industrial. A alternativa em estudo assenta na aplicação da técnica de dopagem por laser para a fabricação de junções de efeito túnel de silício com elevado grau de cristalinidade. Para isso desenvolveu-se um *setup* que recorre a um laser pulsado com emissão na região do infravermelho Nd:YAG (1064nm) para fusão superficial do silício e à utilização de oxiclreto de fósforo (POCl₃) como fonte de dopante. O laser está acoplado a uma cabeça galvanométrica com lente f-teta de forma a permitir redireccionar e focar o feixe na superfície da amostra. O processo em causa possui várias vantagens face a outros já utilizados, uma vez que é facilmente escalável, rápido, com potencial baixo custo de processamento e eficiente do ponto de vista energético.

PALAVRAS-CHAVE: Células solares *Tandem*, Silício, Laser, Dopagem, Junção de efeito de túnel

ABSTRACT

The formation of a junction with tunneling effect is a key factor to achieve high efficiencies in tandem solar cells. The techniques reported for the formation of silicon junctions in 2-terminal tandem monolithic devices such as Plasma Assisted Vapor Chemical Deposition (PECVD) or Ionic Implantation have cost and application constraints at the industrial level. The alternative under study is based on the application of the laser doping technique for the manufacture of a silicon tunnel junction with a high degree of crystallinity. For this, a setup was developed using a pulsed laser with emission in the infrared region Nd:YAG (1064nm) for shallow surface melting of the silicon wafer and the use of phosphorus oxychloride (POCl₃) as a source of dopant. The laser is coupled to a galvanometric head with a f-theta lens to allow redirecting and focusing the beam on the surface of the sample. This process has several advantages compared to others, since it is easily scalable, fast, energy efficient while presenting potentially low processing costs.

KEYWORDS: Tandem solar cells, Silicon, Laser, Doping, Tunnel junction

INTRODUÇÃO

O limite de eficiência de células solares de monojunção pode ser superado pela adição de uma segunda célula solar, utilizando uma arquitetura do tipo *tandem*, onde cada um dos dispositivos absorve partes complementares do espectro solar (Yu *et al.*, 2016). Essas sub-células podem ser interconectadas em série numa arquitetura de 2 terminais, geralmente através de uma camada de recombinação que atua como um contato Ôhmico, ou numa arquitetura de 4 terminais, onde uma camada isolante transparente deve ser introduzida entre as duas sub-células. No primeiro exemplo, a célula de 2 terminais tem de ser fabricada de forma sucessiva, enquanto no segundo caso as sub-células podem ser fabricadas em separado e, posteriormente, combinadas. Além de apresentar menores perdas de energia por possuir menos camadas, a célula monolítica de 2 terminais apresenta um maior potencial para energia fotovoltaica de larga escala devido aos menores custos de produção associados (Todorov *et al.*, 2016). Outra diferença entre as células *tandem* monolítica e de 4 terminais é a necessidade de existir, no primeiro caso, uma igualdade nas correntes geradas pelas duas sub-células, ficando a eficiência limitada pela sub-célula que apresenta o pior desempenho.

O silício cristalino (c-Si) é tendencialmente o melhor candidato para a célula inferior devido à sua elevada maturidade, baixo custo de produção e hiato reduzido. As células de silício podem-se apresentar em duas arquiteturas distintas - homojunção ou heterojunção – cada uma delas com os próprios custos de produção e características intrínsecas aos materiais que as compõem. Devido ao potencial baixo custo de produção e hiato ajustável, as células solares de perovskita são uma promissora aposta para sub-célula de topo de uma célula *tandem* com arquitetura de 2 terminais. No entanto, a proliferação dessas células é altamente dependente da existência de um processo compatível com a indústria e do reduzido custo associado à formação do acoplamento elétrico entre as duas sub-células (Mailoa *et al.*, 2015; Rolland *et al.*, 2018). Atualmente, as duas estratégias com maior potencial de aplicação numa estratégia de 2 terminais são: junção de efeito de túnel e camada de recombinação utilizando óxidos condutores transparentes (TCOs). Cada uma destas soluções tem as suas vantagens e desvantagens, que serão posteriormente discutidas em maior detalhe.

Uma possível conjugação de camadas/materiais que compõe uma célula *tandem* de 2 terminais c-Si/perovskita à escala laboratorial é apresentada na Fig. 1, onde uma junção de efeito de túnel de silício (p^{++}/n^{++} Si) deve ser formada diretamente sobre o silício do tipo n de forma a criar uma ligação elétrica entre os dois dispositivos.

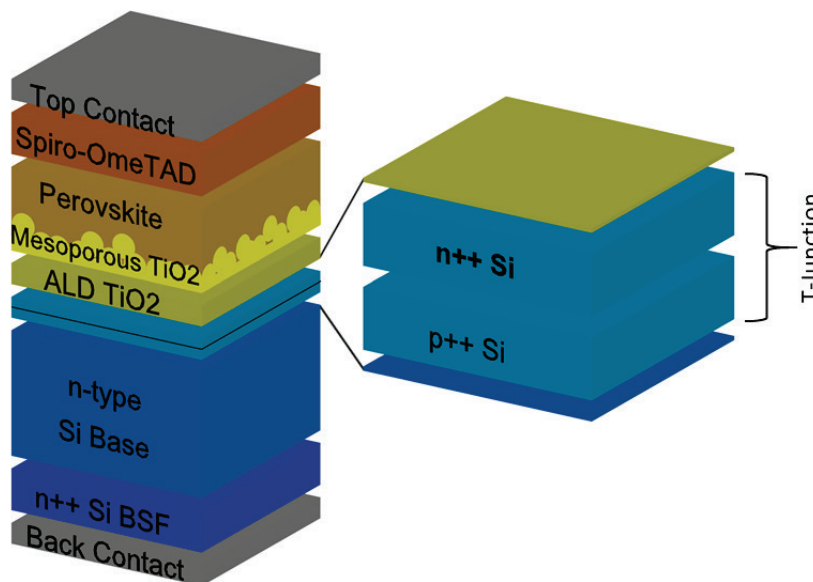


Fig. 1. Esquema de uma célula solar *tandem* de 2 terminais de c-Si/perovskita, com destaque para a região de maior interesse para este trabalho, a formação da camada n^{++} de c-Si como parte da junção de efeito de túnel (T-Junction).

Spiro-OmeTAD e óxido de titânio (TiO_2) correspondem às camadas de transporte de cargas da sub-célula de perovskita (buracos e elétrons, respetivamente). A camada denominada de n^{++} Si BSF na parte traseira da bolacha de silício corresponde a uma camada altamente dopada que tem como objetivo atrair portadores majoritários e evitar a recombinação de portadores minoritários na zona do contato metálico.

A formação de junções com espessuras na ordem de algumas dezenas de nanómetros, altamente dopadas e capazes de serem aplicadas diretamente no topo da célula de silício, constitui um dos principais objetivos do recém-financiado projeto denominado S-LoTTuSS (*Scalable Low-cost Tandem Tunnel Junctions for Silicon Solar Cells*). As tarefas envolvem o desenvolvimento de um método alternativo e competitivo aos mais amplamente utilizados, para a formação de junções finas de silício, como a técnica de PECVD (Sahli *et al.*, 2018), implantação iónica de espécies

dopantes (Milési *et al.*, 2017) e contato físico da bolacha de silício com fontes sólidas altamente dopadas (Wang *et al.*, 2003).

Assim, este artigo contempla a discussão do estado da arte em dispositivos do tipo *tandem* de c-Si/perovskita com 2 terminais, bem como a apresentação do trabalho recentemente desenvolvido nesta área no Instituto Dom Luiz (IDL), principalmente na formação de junções de efeito de túnel à base de silício cristalino.

ARQUITETURA DA CÉLULA *TANDEM* MONOLÍTICA

Uma célula *tandem* monolítica de silício e perovskita pode ter diferentes variações nomeadamente no que toca ao tipo de célula de silício (e.g. homojunção ou heterojunção) e correspondentes características do material de base (e.g. tipo n ou p), a camada de interligação entre as duas sub-células e a composição da perovskita bem como as suas camadas de transporte de cargas.

Relativamente à sub-célula de silício, podendo ser de heterojunção ou homojunção, a diferença reside maioritariamente na cristalinidade do material, sendo que o primeiro caso utiliza, por exemplo, silício cristalino e amorfo, enquanto que o segundo é composto apenas por silício cristalino. Depositar uma dupla camada de silício amorfo intrínseco/dopado nas faces inferior e superior do silício cristalino resulta em células mais eficientes, devido ao aumento da passivação da bolacha de base de silício e redução de recombinação nos contatos metálicos (Mueller *et al.*, 2012). Estes benefícios vêm, no entanto, com maiores custos associados e restrições de fabricação das camadas subsequentes, uma vez que o silício amorfo se pode degradar a temperaturas acima dos 200 °C (Albrecht *et al.*, 2015). A sub-célula de topo é composta, essencialmente, por uma camada de perovskita com duas camadas de transporte de cargas, nas faces superior e inferior. Para ser usada como sub-célula de topo, é necessário que o filme fino de perovskita tenha um hiato largo (1.7-1.9 eV) para absorção dos comprimentos de onda mais curtos do espetro solar (Kurtz *et al.*, 1990). As camadas de transporte de cargas negativas e positivas são compostas por materiais com altas mobilidades para as cargas em questão. A posição de cada uma destas camadas na sub-célula de perovskita depende essencialmente da dopagem da sub-célula de silício e do sentido das cargas na célula *tandem*. A camada transportadora de eletrões mais comum em células deste tipo é o TiO₂. Células de perovskita com eficiências recorde utilizam uma dupla camada deste tipo de óxido, o primeiro compacto para prevenir perdas eléctricas e o segundo mesoporoso que actua efectivamente como camada selectiva. Outras alternativas para contato selectivo de electrões é o óxido de zinco (ZnO) bem como derivados de fulereno. Entre as camadas transportadoras de buracos encontram-se materiais inorgânicos como o óxido de níquel (NiO) ou cobre (I) tiocianato (CuSCN), e o material mais comumente utilizado devido à sua facilidade de processamento e estabilidade, o spiro-OMeTAD (Yu e Gao, 2017).

O passo de tratamento térmico tradicionalmente utilizado para sintetizar a camada de TiO₂ mesoporoso utiliza temperaturas relativamente elevadas (400-500 °C), o que pode ser prejudicial para a camada de interligação das duas sub-células (Schulze *et al.*, 2017). Esta última é fundamental para o acoplamento eléctrico dos dois dispositivos para que as cargas transitem entre eles de forma eficiente, uma vez que os contatos metálicos existem apenas no topo e na base da célula *tandem*. Diferentes soluções já foram apresentadas para realizar esta função, tais como a formação de uma junção de efeito de túnel de silício ou deposição de uma camada de recombinação baseada em TCOs.

Camada de Recombinação

Para a ligação das duas sub-células, numa arquitetura *tandem* monolítica, pode ser aplicada uma camada de recombinação, depositada sobre a camada emissora de silício. Diferentes trabalhos de investigação já reportaram diferentes materiais e técnicas de fabricação para esta camada, seja no contexto de células com heterojunção ou homojunção de silício.

As camadas de recombinação mais comuns são baseadas em TCOs, principalmente sob a forma de óxido de índio e zinco (IZO) ou óxido de estanho e índio (ITO). No caso da camada de ITO, além de ser altamente transparente, consegue também prevenir a penetração de humidade e a evolução de catiões orgânicos, aumentando a estabilidade da perovskita. Uma célula *tandem* com TCOs já atingiu uma eficiência de 23,6%, quando combinada com uma sub-célula de heterojunção de silício (Bush *et al.*, 2017), um grande aumento relativo à eficiência de 18,1% numa célula *tandem* semelhante, fabricada dois anos antes (Albrecht *et al.*, 2015). O aumento de eficiência está associado a alterações na estrutura da célula *tandem*, desde a utilização de uma célula de silício de tipo n, invertendo a célula de perovskita, a texturização da parte inferior da sub-células de silício e a substituição da camada de transporte de cargas Spiro-OMeTAD por óxido de níquel (NiO). Mais recentemente, uma eficiência de 25,1% foi atingida para um dispositivo deste tipo, utilizando este uma camada de ITO e uma sub-célula de silício de tipo p (Schulze *et al.*, 2020). Outro tipo de TCO com algumas vantagens relativamente às mencionadas anteriormente, é o óxido de estanho e zinco (ZTO). Este revelou uma ótima estabilidade a temperaturas de 500 °C, que permite a sua combinação com células de perovskita de alta eficiência. Esta camada de recombinação mostrou ser um óxido semiconductor do tipo-n de alto desempenho. Esta não inclui índio na sua composição, que é um elemento disponível em quantidades limitadas na natureza, enquanto apresenta alta mobilidade de eletrões e transparência, mantendo uma boa integridade mecânica (Werner *et al.*, 2016).

Existe também a possibilidade de incorporar uma camada dióxido de estanho (SnO₂) de dupla função, podendo simultaneamente ter o papel de camada de transporte de electrões para a sub-célula de perovskita, bem como de

recombinação para o dispositivo *tandem* (Zheng *et al.* 2018a, b). O trabalho reporta células solares com eficiência de 21,8% utilizando uma sub-célula de homojunção de silício. Um aspeto de grande interesse neste trabalho foi a área da célula apresentada, com um valor de 16 cm², o que é muito superior ao que normalmente é reportado (menor que 1 cm²), uma vez que apresenta excelente condução vertical. Semelhante valor de eficiência foi também obtido em dispositivos com áreas comparáveis através do processamento a baixa temperatura da camada de perovskita (abaixo de 150 °C).

Junções de Efeito Túnel de Silício

Uma junção de efeito de túnel encontra-se entre as duas sub-células, numa célula monolítica de arquitetura *tandem*, e é composta por duas camadas altamente dopadas, uma do tipo n e outra do tipo p. A quebra no diagrama de bandas provocado por estas duas camadas permite que o eletrão transite de uma sub-célula para a outra por efeito de túnel, sem que seja necessário este perder ou ganhar energia, uma vez que a banda de condução de uma sub-célula está alinhada com a banda de valência da outra.

Através do processo de PECVD é possível fabricar uma junção de efeito de túnel de silício nanocristalino, produzindo um dispositivo fotovoltaico *tandem*, que utiliza uma sub-célula de silício de heterojunção e outra de perovskita, com eficiência global de 25,2% (Sahli *et al.* 2018). Esta junção apresenta vantagens face à camada de recombinação de ITO, que é atualmente a mais utilizada, nomeadamente a melhor aderência à camada de transporte de buracos (i.e. Spiro-TTB) e a reduzida condutividade lateral. Isto deve-se ao facto da junção de silício nanocristalino apresentar uma alta densidade de fronteiras de grãos no plano da interface, tendo, no entanto, uma baixa densidade na direção perpendicular a este o que leva ao aumento da resistência *shunt* do dispositivo e consequentemente a eficiências superiores.

A produção de junções de efeito de túnel de silício por Implantação Iónica também já foi reportada, utilizando boro e arsénio, para a criação da camada p⁺⁺ e n⁺⁺, respetivamente (Bellanger *et al.* 2018). Neste trabalho, foi produzida uma camada n⁺⁺ com 70 nm de espessura que, no entanto, necessitou de recozimento térmico para ativação de dopantes e reparação de defeitos, tendo apresentado ainda assim a existência de defeitos na camada p⁺⁺ tais como aglomerados/precipitados de arsénio.

Recorrendo a técnicas mais consolidadas, como é o caso de contato físico da bolacha de silício com fontes sólidas altamente dopadas, pode-se fabricar junções de efeito de túnel de silício (Wang *et al.* 2003). As fontes sólidas são preparadas através de vários passos, onde o processo inclui a utilização da técnica de *Spin Coating* para formar um filme fino contendo a espécie dopante na superfície da bolacha, seguido do seu recozimento térmico a alta temperatura. As fontes sólidas são então colocadas em extrema proximidade com a sub-célula de silício onde a difusão é promovida através da utilização de temperaturas na ordem dos 900 °C.

DOPAGEM DE SILÍCIO POR LASER

Detalhes técnicos

O processo alternativo proposto para a fabricação de junções de efeito de túnel é baseado na já reportada técnica de Dopagem Laser por Imersão em Gás (GILD, *Gas Immersion Laser Doping*). Este método é levado a cabo numa câmara fechada contendo uma mistura de um gás inerte (árgon ou azoto) e uma fonte de dopante. Este último é incorporado aquando a fusão do silício, provocada por um pulso de laser, e subsequente solidificação rápida do mesmo. Desta forma, obtém-se uma dopagem superficial, resultando em junções finas, podendo a densidade de dopagem ser aumentada através da repetição do processo, enquanto a profundidade de dopagem poderá ser elevada através do aumento da densidade energética dos pulsos (Cammileri *et al.* 2008).

A aplicação desta técnica para a dopagem de silício (embora para aplicações eletrónicas) já foi reportada, utilizando um laser XeCl (308 nm) e uma mesa x-y para deslocar a amostra de forma a realizar a dopagem em diferentes zonas desta. Utilizando boro como dopante (por exemplo através da fonte BF₃), foram reportadas concentrações de 1,1×10²⁰ cm⁻³ em junções de 40 nm (Carey e Sigmin, 1989). Mais recentemente atingiram-se valores de dopagem de 1,4×10²¹ cm⁻³ numa profundidade de 37 nm, repetindo um pulso com duração de 30 ns por 50 vezes (Bouchier *et al.* 2002). Por fim, demonstrou-se ainda que, o aumento do nível de pulsos e da densidade energética leva a um aumento do nível de dopagem, mas, a partir de certos valores, resulta apenas em junções de maior profundidade.

Na técnica proposta é utilizado um laser Nd:YAG (1064 nm), com uma cabeça galvanométrica e uma lente f-teta. A primeira permite que o laser seja direcionado para diferentes pontos, assim a bolacha de silício encontra-se imóvel, e a lente garante que o feixe esteja sempre focado em qualquer zona da superfície da amostra. Desta forma é possível que o laser percorra a superfície das amostras a velocidades até 5000 mm por segundo, tornando mais realista a aplicação industrial da técnica. Por fim, a fonte de dopante utilizada durante o projecto para formar uma camada de tipo n corresponde ao oxicloreto de fósforo (POCl₃), um composto líquido com vantagens de manuseamento e transporte, sendo este já utilizado na indústria fotovoltaica em processos de dopagem (Li *et al.* 2017).

O coeficiente de absorção do silício para um laser com emissão na zona do infravermelho (acima de 1000 nm) é bastante inferior ao que é obtido para um laser de UV (cerca de 300 nm), resultando numa absorção da densidade energética à escala dos micrómetros em profundidade. No entanto, com o aumento da temperatura e da concentração

de cargas ativas, o coeficiente de absorção do silício para radiação de 1000 nm aumenta acentuadamente (aproximadamente 3 ordens de grandeza), resultando numa absorção superficial após os primeiros pulsos do laser (Thorstensen e Foss, 2012).

Monitorização das amostras

No âmbito do projecto de investigação em questão, e de forma a otimizar o processo, foram levadas a cabo diversas experiências para otimizar a fusão superficial do silício. Neste caso, o laser percorre a amostra em linhas horizontais, tendo sido realizados testes a diferentes velocidades, espaçamento entre linhas, número de varrimentos e densidade de energia por pulso. Para uma análise simples da interação do laser de infravermelho com a amostra de silício recorreu-se à inspeção através de técnicas avançadas de microscopia, permitindo assim obter conclusões sobre a homogeneidade da amostra, impacto de cada umas das variáveis na textura da amostra e limites de interacção entre o feixe laser e a bolacha de silício. Reduzindo o intervalo das variáveis em estudo, amostras são seleccionadas para análise detalhada através da técnicas de microscopia eletrónica de varrimento de alta resolução (SEM), ou microscopia de força atómica, sendo possível obter um mapeamento da superfície da amostra e correspondente estruturas à escala micro e nanométrica, como se pode verificar na Fig. 2. Desta forma é possível verificar o fenómeno de fusão superficial do silício à escala nanométrica, já que a morfologia resultante é composta por estruturas facetadas de silício cristalino com rugosidade média abaixo dos 500 nm.

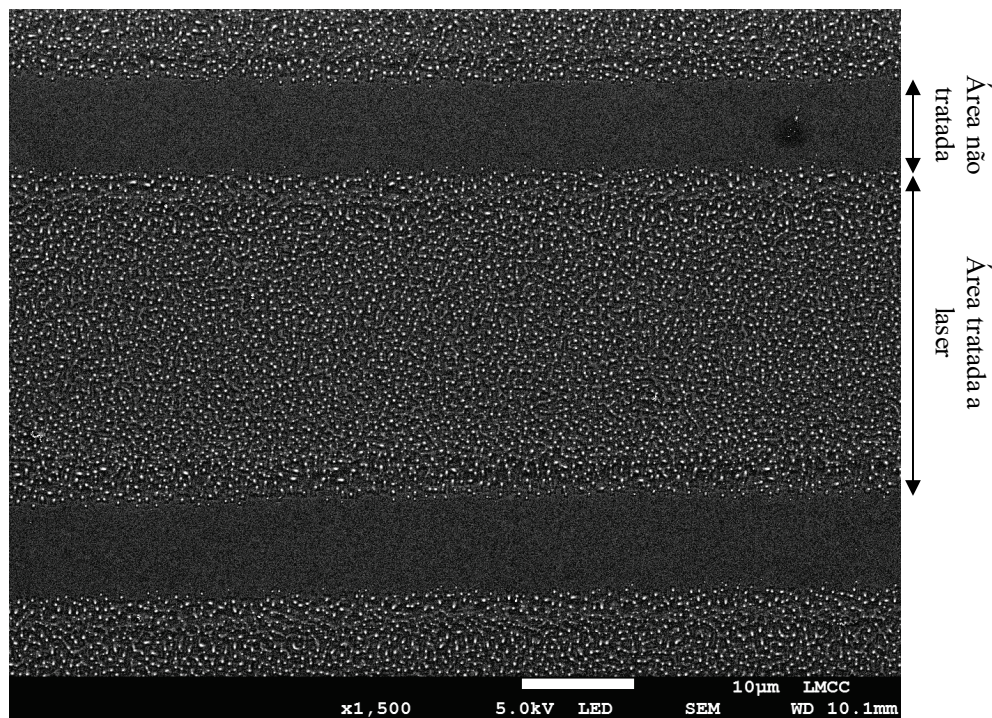


Fig. 2. Imagem obtida através de SEM, resultado da interação do laser com a superfície. Parâmetros do laser: densidade de energia de 10.5 J/cm^2 , distância entre pulsos de $2 \mu\text{m}$, distância entre linhas de $40 \mu\text{m}$ e a aplicação de 2 varrimentos sucessivos.

Após a optimização das condições que resultam na fusão superficial do silício do tipo p, testes de dopagem são realizados em áreas alargadas e de acordo com o fluxograma apresentado na Fig. 3a). Um exemplo de análise de dopagem em profundidade, medidas através da técnica de espectrometria de massa por iões secundários (SIMS), é apresentado na Fig. 3b). A amostra correspondente foi processada com uma densidade de energia de 10.5 J/cm^2 , distância entre pulsos de $2 \mu\text{m}$, distancia entre linhas de $10 \mu\text{m}$ e a aplicação de 2 varrimentos sucessivos. O perfil de dopagem apresentado demonstra a incorporação de dopante nas bolachas à escala nanométrica, viabilizando a técnica desenvolvida nos laboratórios do IDL na formação de camadas de silício ultrafinas e altamente dopadas.

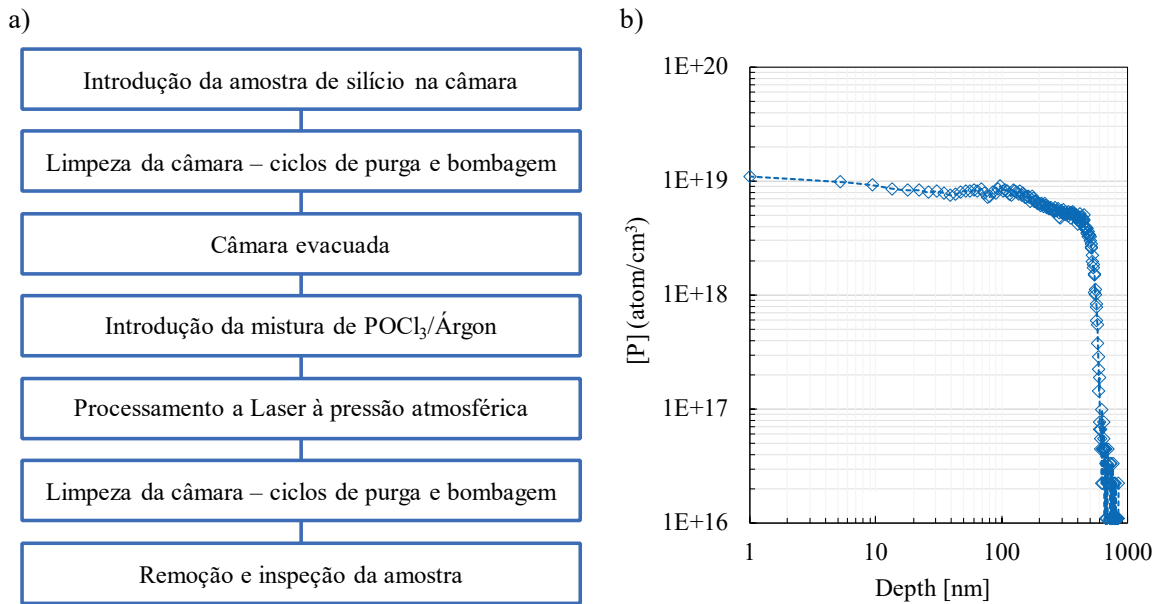


Fig. 3. a) Fluxograma da experiência para a dopagem, através da técnica de dopagem por laser, e b) concentração de fósforo medido em profundidade utilizando SIMS, e para uma amostra processada com: densidade de energia de 10.5 J/cm², distância entre pulsos de 2 μm, distância entre linhas de 10 μm e a aplicação de 2 varrimentos sucessivos.

CONCLUSÕES

A introdução da técnica de dopagem por laser na indústria fotovoltaica, nomeadamente na formação de camadas ultrafinas e altamente dopadas, pode revolucionar o setor, permitindo uma acentuada redução de custos na fabricação de células solares devido à elevada rapidez e eficiência do processo bem como o desenvolvimento de diferentes aplicações para uma nova geração de células solares. Por sua vez, uma célula *tandem* de alta eficiência e baixo custo irá revolucionar o setor elétrico, com eficiências a poderem atingir valores superiores a 40%, abrindo um vasto leque de aplicações à pequena e grande escala.

Resultados preliminares obtidos com a técnica de dopagem por laser desenvolvida nos laboratórios do IDL demonstram interação do laser com o silício à superfície, sendo possível atingir rugosidades com elevado grau de uniformidade em toda a amostra. Os primeiros resultados obtidos através da técnica SIMS demonstraram uma alta incorporação do dopante na amostra para diferentes valores de variáveis. O próximo passo será encontrar a combinação de variáveis ideal de forma a obter elevadas concentrações de fósforo nas primeiras dezenas de nanómetros de profundidade mantendo a rugosidade da superfície a níveis reduzidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), através do projeto PTDC/CTM-CTM/28962/2017, bem como a assistência do Dr. Lasse Vines (UiO) nas medidas de SIMS suportadas pelo projeto n.º 239895/F20 (RCN).

REFERÊNCIAS

- Albrecht S., Saliba M., Baena J.P.C., Lang F., Kegelmann L., Mews M., Steier L., Abate A., Rappich J., Korte L., Schlattmann R., Nazeeruddin M.K., Hagfeldt A., Grätzel M., Rech B. (2016). Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature. *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 1, 82-88.
- Bellanger P., Minj A., Fave A., Djebbour Z., Roques S., Slaoui A. (2018). Silicon tunnel junctions produced by ion implantation and diffusion processes for tandem solar cells. *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 8, no. 6, 1436-1442.
- Bouchier D., Grouillet A., Lenoble D., Kerrien G., Boulmer J., De D. (2002). Ultra-shallow, super-doped and box-like junctions realized by laser-induced doping. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 186, 45-51.
- Li H., Kim K., Hallam B., Hoex B., Wenham S., Abbott M. (2017). POCl₃ diffusion for industrial Si solar cell emitter formation. *Front. Energy*, vol. 11, no. 1, 42-51.

Bush K.A., Palmstrom A.F., Yu Z.J., Boccard M., Cheacharoen R., Mailoa J.P., McMeekin D.P., Hoye R.L.Z., Bailie C.D., Leijtens T., Peters I.M., Minichetti M.C., Rolston N., Prasanna R., Sofia S., Harwood D., Ma W., Moghadam F., Snaith H.J., Buonassisi T., Holman Z.C., Bent S.F., McGehee M.D. (2017). 23.6%-Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells With Improved Stability. *Nat. Energy*, vol. 2, no. 4, 1-7.

Cammilleri D., Fossard F., Débarre D., Manh C.T., Dubois C., Bustarret E., Marcenat C., Achatz P., Bouchier D., Boulmer J. (2008). Highly doped Si and Ge formed by GILD (gas immersion laser doping); from GILD to superconducting silicon. *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 1, 75-79.

Carey P.G. and Sigmon T.W. (1989). In-situ Doping of Silicon Using the Gas Immersion Laser Doping (GILD) Process. *Surf. Sci.*, vol. 43, no. C, 325-332.

Kurtz S.R., Faine P., Olson J.M. (1990). Modeling of two-junction, series-connected tandem solar cells using top-cell thickness as an adjustable parameter. *J. Appl. Phys.* 68, 1890-1895.

Mailoa J.P., Bailie C.D., Johlin E.C., Hoke E.T., Akey A.J., Nguyen W.H., McGehee M.D., Buonassisi T. (2015). A 2-terminal perovskite/silicon multijunction solar cell enabled by a silicon tunnel junction. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 12.

Milési F., Coig M., Lerat J.F., Desrues T., Perchec J., Lanterne A., Lachal L., Mazen F. (2017). Homojunction solar cells doping by ion implantation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 409, 53-59.

Mueller T., Wong J., Aberle A.G. (2012). Heterojunction silicon wafer solar cells using amorphous silicon suboxides for interface passivation. *Energy Procedia*, vol. 15, no. 2011, 97-106.

Rolland A., Pedesseau L., Kepenekian M., Katan C., Huang Y., Wang S., Cornet C., Durand O., Even J. (2018). Computational Analysis of hybrid perovskite on silicon 2-T tandem solar cells based on a Si tunnel junction. *Opt. Quantum Electron.*, col. 60, no. 1, 1-13.

Sahli F., Werner J., Kamino B.A., Bräuninger M., Monnard R., Paviet-Salomon B., Barraud L., Ding L., Leon J.J.D., Sacchetto D., Cattaneo G., Despeisse M., Boccard M., Nicolay S., Jeangros Q., Niesen B., Ballif C. (2018). Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency. *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 9, 820-826.

Schulze, P.S.C., Bett, A.J., Bivour, M., Caprioglio, P., Gerspacher, F.M., Kabaklı, Ö.Ş., Richter, A., Stolterfoht, M., Zhang, Q., Neher, D., Hermle, M., Hillebrecht, H., Glunz, S.W. and Goldschmidt, J.C. (2020), 25.1% High-Efficiency Monolithic Perovskite Silicon Tandem Solar Cell with a High Bandgap Perovskite Absorber. *Sol. RRL*, vol. 4, no. 7, 1-10.

Schulze, P.S.C., Bett, A.J., Winkler, K., Hinsch, A., Lee, S., Mastroianni, S., Mundt, L.E., Mundus, M., Wurfel, U., Glunz, S.W., Hermle, M., Goldschmidt, J.C. (2017) Novel Low-Temperature Process for Perovskite Solar Cells with a Mesoporous TiO₂ Scaffold. *ACS Applied Materials Interfaces* 8, 30567-30574.

Thorstensen J. and Foss J.E. (2012). Temperature dependent ablation threshold in silicon using ultrashort laser pulses. *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 12.

Todorov T., Gunawan O. and Guha S. (2016). A road towards 25% efficiency and beyond: Perovskite tandem solar cells. *Mol. Syst. Des. Eng.*, vol. 1, no. 4, 370-376.

Wang J., Wheeler D., Yan Y., Zhao J., Howard S., Seabaugh A. (2003). Silicon tunnel diodes formed by proximity rapid thermal diffusion. *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 24, no. 2, 93-95.

Werner J., Barraud L., Walter A., Bräuninger M., Shali F., Sacchetto D., Tétreault N., Paviet-Salomon B., Moon S.J., Allebé C., Despeisse M., Nicolay S., Wolf S.D., Niesen B., Ballif C. (2016). Efficient NIR-Transparent Perovskite Solar Cell enabling Direct Comparison of 4-Terminal and Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Cell. *ACS Energy Lett.* vol. 1, no. 2, 474-480.

Yu Y. and Gao P. (2017). Development of electron and hole selective contact materials for perovskite solar cells. *Chinese Chem. Lett.* vol. 9, no. 6, 1144-1152.

Yu Z., Leilaieoun M. and Holman Z. (2016). Selecting tandem partners for silicon solar cells. *Nat. Energy*, vol. 1, no. 11.

Zheng J., Lau C.F.L., Mehrvarz H., Ma F.J., Jiang Y., Deng X., Soeriyadi A., Kim J., Zhang M., Hu L., Cui X., Lee D.S., Bing J., Cho Y., Chen C., Green M.A., Huang S., Ho-Baillie A.W.Y. (2018). Large area efficient interface layer free monolithic perovskite/homo-junction-silicon tandem solar cell with over 20% efficiency. *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 9, 2432-2443.

Zheng J., Mehrvarz H., Ma F.J., Lau C.F.L., Green M., Huang S., Ho-Baillie A.W.Y. (2018) 21,8% Efficient Monolithic Perovskite/Homo-Junction-Silicon Tandem Cell on 16 cm². *ACS Energy Lett.* vol. 3, no. 9, 2299-2300.