



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105185867 B

(45)授权公告日 2017.04.05

(21)申请号 201510518824.2

H01L 31/0224(2006.01)

(22)申请日 2015.08.21

B82Y 40/00(2011.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 廉海峰

申请公布号 CN 105185867 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(73)专利权人 重庆科技学院

地址 401331 重庆市沙坪坝区虎溪大学城
重庆科技学院

(72)发明人 高荣礼 符春林 蔡苇 陈刚

邓小玲

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司

11327

代理人 王玉芝 陈英俊

(51)Int.Cl.

H01L 31/18(2006.01)

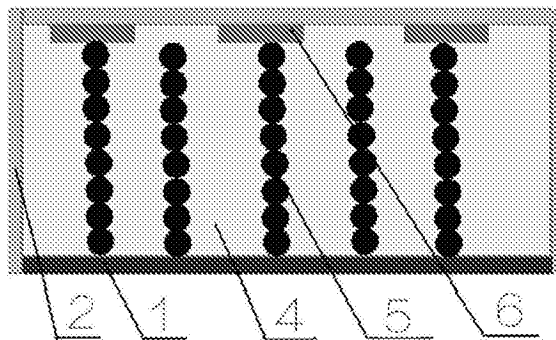
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

纳米链太阳能电池的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种具有特定取向的纳米链太阳能电池的制备方法。该方法按以下步骤进行:步骤1)制备电极,取基片、围壁,所述围壁的燃烧/分解温度低于铁电材料的燃烧/分解温度,在基片的上端面制备下电极,在围壁的顶壁的下表面制备上电极;步骤2)制备容器,将围壁固定在基片上,得到容器;步骤3)制备铁电性液体,取铁电纳米微粒、亲油性表面活性剂、油性基液并混合,得到铁电性液体,将铁电性液体加入容器中;步骤4)制备纳米链太阳能电池,对容器施加电场,得到沿着电场方向的铁电纳米链,施加电场的同时烘烤容器,烘干油性基液、亲油性表面活性剂之后煅烧容器,至少燃烧/分解掉容器围壁的顶壁后,得到纳米链太阳能电池。



1. 一种纳米链太阳能电池的制备方法,其特征在于,该方法按以下步骤进行:

步骤1) 制备电极

取耐高温材料制成的基片,以及用于覆盖基片的围壁,所述围壁包括侧壁、顶壁,所述围壁的燃烧/分解温度低于铁电材料的燃烧/分解温度,在基片的上端面制备下电极,在顶壁的下表面制备上电极;

步骤2) 制备容器

将围壁固定在基片上,得到密封结构的容器,所述容器的厚度既小于容器长度的1/5,又小于容器宽度的1/5,形成片状结构的容器;

步骤3) 制备铁电性液体

取铁电纳米微粒、亲油性表面活性剂、油性基液,并将三者均匀混合,得到铁电性液体,将铁电性液体加入容器中;

步骤4) 制备纳米链太阳能电池

对容器施加电场,得到沿着电场方向的铁电纳米链,施加电场的同时烘烤容器,烘干油性基液、亲油性表面活性剂之后煅烧容器,至少燃烧/分解掉容器围壁的顶壁后,得到纳米链太阳能电池。

2. 根据权利要求1所述的纳米链太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述围壁的材料采用塑料。

3. 根据权利要求1所述的纳米链太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤2)中,所述围壁粘接固定在基片上。

4. 根据权利要求1所述的纳米链太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤3)中,所述油性基液为硅油、十二烷基苯、聚丁烯油中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的纳米链太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤3)中,所述亲油性表面活性剂为油酸。

6. 根据权利要求1所述的纳米链太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤3)中,铁电纳米微粒、亲油性表面活性剂、油性基液的混合方法为:首先,将铁电纳米微粒与亲油性表面活性剂均匀混合,然后,将铁电纳米微粒、亲油性表面活性剂的混合物加入油性基液中,然后,将铁电纳米微粒、亲油性表面活性剂、油性基液的混合物装进密封瓶内,最后,将密封瓶放在摇床上进行摇动,使铁电纳米微粒均匀的分散到油性基液中。

7. 根据权利要求1所述的纳米链太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤3)中,所述铁电性液体用注射器注入容器中。

8. 根据权利要求1所述的纳米链太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤4)中,沿竖直方向施加电场,得到竖直方向的铁电纳米链。

9. 根据权利要求1所述的纳米链太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤4)中,烘干油性基液、亲油性表面活性剂之后去掉电场,然后煅烧容器。

纳米链太阳能电池的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池技术领域,特别是涉及一种纳米链太阳能电池的制备方法。

背景技术

[0002] 能源危机是当前世界各国面临的重大难题,开发可再生能源是缓解该问题的有效途径。在众多可再生能源中,太阳能因其具有资源丰富、分布广泛、清洁干净等优点而备受青睐。光伏发电是开发太阳能的一种主要形式,其原理是利用光生伏特效应制成光伏电池,将太阳的光能转换成电能。光伏电池主要分为硅、铜铟硒、砷化镓、碲化镉以及聚合物光伏电池等。现有工业生产的薄膜太阳能电池存在转换效率低、稳定性差、生产成本比较高等缺点。要想改变以上缺点,可以通过提高薄膜的制备工艺和技术参数,或者提高光的利用效率。第一种方法面临研发周期长、成本高、技术困难等问题,因此,提高光的利用效率是提高转换效率的重要手段,显得十分必要。要想提高太阳光的利用率,可以通过提高薄膜对太阳光的吸收率,而增加薄膜的厚度可以做到这点。但是,薄膜厚度越厚,势必会降低太阳能电池的稳定性,同时也会增加光生载流子的复合率,降低转换效率。由于纳米线(纳米链)具有一系列薄膜所不具备的性质,例如其具有对光高的吸收率、低的复合率,此外在纳米线(纳米链)的一端具有较强的电场(类似于针尖附近的电场),因此对光生载流子具有较高的搜集效率。因此制备出高质量的、具备特定的织构、较低的缺陷、较高的纯度(高的主相比例)的纳米线(纳米链)是提高太阳能电池光电转换效率的有效手段。因此,如何制备出具有特定织构、高纯度的太阳能电池纳米线(纳米链)就显得十分必要。

[0003] 目前纳米线及其制备方法的不足之处:

[0004] 目前制备纳米线的方法主要包水热法,电化学法,溶胶-凝胶法,直接沉淀法,气相沉积法。不管哪种方法,都很难获得具有特定取向的纳米线,而且制备过程比较复杂。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种具有特定取向的纳米链太阳能电池的制备方法。

[0006] 本发明的目的是这样实现的

[0007] 一种纳米链太阳能电池的制备方法,该方法按以下步骤进行:

[0008] 步骤1) 制备电极

[0009] 取耐高温材料制成的基片,以及用于覆盖基片的围壁,所述围壁包括侧壁、顶壁,所述围壁的燃烧/分解温度低于铁电材料的燃烧/分解温度,在基片的上端面制备下电极,在顶壁的下表面制备上电极;

[0010] 步骤2) 制备容器

[0011] 将围壁固定在基片上,得到密封结构的容器;

[0012] 步骤3) 制备铁电性液体

[0013] 取铁电纳米微粒、亲油性表面活性剂、油性基液,并将三者均匀混合,得到铁电性液体,将铁电性液体加入容器中;

[0014] 步骤4) 制备纳米链太阳能电池

[0015] 对容器施加电场,得到沿着电场方向的铁电纳米链,施加电场的同时烘烤容器,烘干油性基液、亲油性表面活性剂之后煅烧容器,至少燃烧/分解掉容器围壁的顶壁后,得到纳米链太阳能电池。

[0016] 为了在光照时能够得到较大的光电流,优选地,所述容器的厚度既小于容器长度的1/5,又小于容器宽度的1/5,形成片状结构的容器。

[0017] 为了在较低的温度下燃烧掉围壁,优选地,所述围壁的材料采用塑料。

[0018] 为了便利地将围壁固定在基片上,优选地,步骤2)中,所述围壁粘接固定在基片上。

[0019] 为了保证基液在烘烤时不会燃烧,优选地,步骤3)中,所述油性基液为硅油、十二烷基苯、聚丁烯油中的至少一种。

[0020] 为了保证表面活性剂的亲油性能,优选地,步骤3)中,所述亲油性表面活性剂为油酸。

[0021] 为了将铁电纳米微粒、亲油性表面活性剂、油性基液均匀混合,优选地,步骤3)中,铁电纳米微粒、亲油性表面活性剂、油性基液的混合方法为:首先,将铁电纳米微粒与亲油性表面活性剂均匀混合,然后,将铁电纳米微粒、亲油性表面活性剂的混合物加入油性基液中,然后,将铁电纳米微粒、亲油性表面活性剂、油性基液的混合物装进密封瓶内,最后,将密封瓶放在摇床上进行摇动,使铁电纳米微粒均匀的分散到油性基液中。

[0022] 为了将铁电性液体加入容器中,优选地,步骤3)中,所述铁电性液体用注射器注入容器中。

[0023] 为了得到竖直方向的铁电纳米链,优选地,步骤4)中,沿竖直方向施加电场,得到竖直方向的铁电纳米链。

[0024] 为了方便烧蚀掉围壁,优选地,步骤4)中,烘干油性基液、亲油性表面活性剂之后去掉电场,然后煅烧容器。

[0025] 由于采用了上述技术方案,本发明具有如下有益效果:

[0026] 1、制备方法简单,只需要将具有铁电性的微粒分散在一定的基液里面,形成铁电性液体。对铁电性液体施加电场使得铁电微粒形成链状。

[0027] 2、在电场作用下,具有铁电性的微粒能够发生转动,而且由于在液体中,所以其矫顽电场会比较小,由于布朗运动,在电场下的转向更容易。在固体中需要施加相对较大的电场才能让改变极化方向,电场太大容易造成样品被击穿。

[0028] 3、在电场作用下,固态铁电材料中电畴的取向只能沿着接近于电场方向的某些取向,并不一定沿着电场方向,而对于铁电性液体而言,由于铁电微粒可以在液体中自由转动,因此其电畴的取向可以完全沿着电场方向。

[0029] 4、通过改变电场的大小、方向、梯度大小,就可以很容易的调控铁电纳米链的长短粗细。

附图说明

- [0030] 图1为本发明实施例步骤2)的示意图；
[0031] 图2为本发明实施例步骤3)第2步的示意图；
[0032] 图3为本发明实施例步骤4)第1步的示意图；
[0033] 图4为本发明实施例步骤4)第2步的示意图；
[0034] 图5为BT0粉末的透射电镜图；
[0035] 图6为光照-不光照下电池结构的I-V曲线。
[0036] 附图中,1为下电极,2为围壁,3为铁电纳米微粒,4为基液,5为铁电纳米链,6为上电极。

具体实施方式

[0037] 实施例

[0038] 步骤1) 制备电极

[0039] 以脉冲激光沉积法为例,也可以是其它方法,例如磁控溅射、溶胶-凝胶法等。以 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 作为下电极为例,也可以采用其它材料,例如导电氧化物ITO, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 等或者金属,Au,Pt,Ag等。首先在 SrTiO_3 基片(当然也可以是其它类型的基片,硅片、玻璃等)分别在丙酮、酒精中用超声波进行清洗,晾干;用砂纸将基片台进行打磨,并清洗干净,将晾干的基片用导热银胶粘在基片台上,然后根据所需要电极的形状、大小、个数用相应的掩膜版挡住基片。晾干后放入腔体中加热台上,开始抽真空。待气压抽到 10^{-4}Pa 时,开始加热基片台。注意应缓慢加热,一般加热到 700°C 需要90分钟左右。达到目标温度后,用挡板将基片挡住,并通入所需气体到一定压强。设定激光的能量和频率参数,进行预溅射以去掉 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜(这里以 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$:简称为LSMO为例作为测量光伏效应的下电极,也可以选择其他导电薄膜)表面的污物,使薄膜露出新鲜的表面,预溅射时间一般为2~5分钟;预溅射过程中,调整激光光路、靶距等参数,以使羽辉末端与基片台相切。转动基片台及薄膜,并使激光在X、Y方向来回扫描;待温度、气压稳定之后,移开挡板,进行沉积。根据所需的薄膜厚度选择合适的沉积时间,沉积结束之后,按照需要充入一定的气体并缓慢降温。

[0040] 取用于覆盖基片的围壁,所述围壁包括侧壁、顶壁,所述围壁的燃烧/分解温度低于铁电材料的燃烧/分解温度,围壁的材料采用有机物薄片(或者其它材料做的薄膜,此材料必须分解温度较低,低于铁电材料,最好控制在 500°C 以下),本实施例中围壁采用塑料片制成,在顶壁的下表面制备上电极。上电极可以通过在表面平整的顶壁上喷金、喷银等金属,或者用匀胶机旋涂上金、银等金属制备,或者用其他的方法制备上电极也可以。在实际制备过程中,可以根据需要制备任意形状、任意尺寸、任意个数的上电极。

[0041] 步骤2) 制备容器

[0042] 如图1所示,将围壁通过AB胶、502胶水等,从四周和顶部覆盖粘接到基片上,得到薄片状容器,容器的长和宽都远大于厚。其目的是为了构成“薄片状”。因为太厚的话,光照所产生的载流子复合的就比较多,得到的光电流就比较小。例如长和宽都为1cm,厚度为1mm。也可以通过其它方法加工容器。

[0043] 步骤3) 制备铁电性液体

[0044] 第1步:以制备 BaTiO_3 (BTO)铁电性液体为例。也可以是其它具有铁电性的微粒,例如钛酸铅、铁酸铋等。首先是制备铁电性BTO纳米微粒:制备纳米微粒的方法很多,比如溶

胶-凝胶法、化学共沉淀法、固相反应法等。我们以固相反应法制备具有铁电性的BTO微粒为例：

[0045] 将原料Ba₂O₃及Ti₂O₃，按照原子摩尔比Ba:Ti=1:1的比例和原料的纯度计算各原料的所需质量，充分研磨使其均匀混合。然后将上述粉末放入清洗干净的坩埚内并置于马弗炉中，在900℃第一次预烧10h，初步成相。所得产物经充分研磨后在1100℃煅烧30h，使原料完全反应。再进行第三次充分研磨，得到BTO纳米微粒。

[0046] 然后是制备BTO铁电性液体：将一定质量的BTO纳米微粒均匀的分散在一定浓度的硅油中。硅油具有耐高低温、化学稳定性好、蒸气压低、黏度受温度影响小等特点，是铁电性液体的理想载液。但是，硅油憎水、憎油的特性使得将铁电性BTO微粒均匀分散于其中的表面活性剂必须具有亲油性能，且能包覆磁性微粒，否则易出现团聚、沉降等现象。使用油酸作为表面活性剂。

[0047] 具体为：根据要求，例如需要配置体积分数为5%，体积为100ml的BTO铁电性液体，那么，所需BTO微粒体积为5ml，其密度约为6g/cm³，则需要BTO的质量为30g；油酸的浓度为2%，则需要量取2ml的油酸；硅油的体积为100-5-2=93ml；因此，

[0048] 首先，称量30g的BTO纳米微粒（体积约5cm³），加入2ml的油酸中，进行摇动，然后均匀的分散在93ml硅油中，放进密封好的玻璃瓶或者其它容器内，在摇床上进行摇动约1个小时。然后就得到体积分数为5%，体积为100ml的BTO铁电性液体。

[0049] 第2步：将上一步中得到的BTO铁电性液体用注射器或者其它方法注入到容器中，就得到图2中的铁电性液体。

[0050] 步骤4) 制备纳米链太阳能电池

[0051] 第1步：纳米链的形成：对上一步中得到的铁电性液体施加电场，沿着电场方向就得到铁电性纳米链。本专利中，上下电极都是导电的，只要给上下电极施加电场，在整个容器中就有电场的存在，近似为电容器产生的平行电场。容器中有电场的存在，在电场作用下具有铁电性的纳米微粒就能移动，形成纳米链，当然也可以在容器外部另外施加电场。例如沿竖直方向施加电场，就得到图3所示竖直方向的铁电纳米链。

[0052] 第2步：将上一步中得到结构放入高温烘烤，目的是将围壁的顶壁的物质分解掉。至于围壁侧壁的物质可以根据需要选择不同材料来决定是否分解掉，具体情况如下：如果需要从侧面测量纳米链的形貌，则需要将侧壁分解掉，否则不好观察。在测量表面形貌的时候，如果侧壁高度大于上电极的高度，以至于不好观察表面形貌的时候，就需要将侧壁分解掉。如果仅仅是测量竖直方向纳米链的性质，例如导电性、铁电性等，这时侧壁不会造成影响，则可以不用去掉。最后就得到图4的由铁电纳米链组成的太阳能电池结构。

[0053] 在形成纳米链之后，由于团聚，纳米链之间很容易形成团簇状，而不是一根一根分开的，团聚程度与微粒的浓度、施加电场的大小和时间等因素有关，如图3、图4中所示的纵向的纳米链，从施加电场开始，纳米链就能够与上下电极接触，在保持电场下将液体蒸发之后，纳米链基本上也能保持原来的形状，与上下电极保持接触。

[0054] 对制得的太阳能电池进行检测，结果如下：

[0055] 从图5中可知，我们所制备的BTO粉末基本为球形，平均直径约为20nm。从图6中可知，正负偏压下得到的I-V曲线不对称，这主要是由于上下电极不同，导致BFO与上下电极之间形成的势垒高度不同所引起的。

[0056] 此外,可以发现我们得到的太阳能电池具有明显的光伏效应,即光照和不光照下,在相同电压下得到的电流具有明显的差异。表面我们的样品具有比较明显的光伏性能。

[0057] 本发明不仅仅局限于上述实施例,在实际制备过程中,也可以将装置转90度,然后施加水平的电场,先生成横向的纳米链。高温烘烤之后,液体蒸发之后,由于重力作用,纳米链会沉积到底部,稳固之后,然后将装置转到原来的位置,即得到的竖直方向纳米链。

[0058] 本实施例中,围壁的顶壁上也可以不制备上电极,在最后的的过程中直接在纳米链上部生长上电极。

[0059] 本发明不仅仅局限于上述实施例,如果是生成横向的纳米链,高温烘烤之后,液体蒸发之后,由于重力作用,纳米链会沉积到底部。这个时候电极与纳米链之间会产生大段的空间。因此,如果是生成横向的纳米链,围壁的顶壁上不需要制备上电极,在最后的的过程中直接在横向纳米链上生长上电极,以保证上电极接触纳米链。

[0060] 最后说明的是,以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员应当理解,可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变,而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

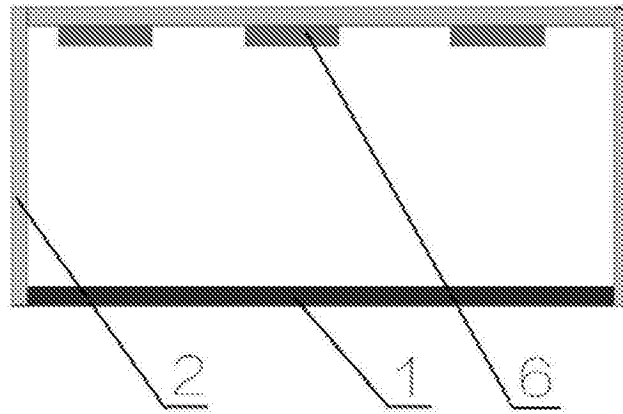


图1

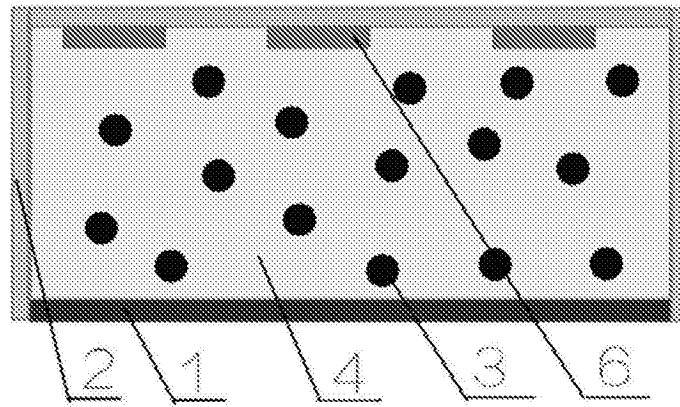


图2

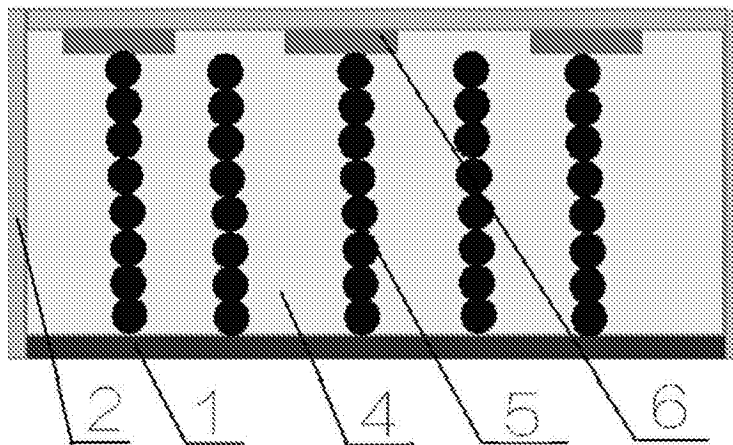


图3

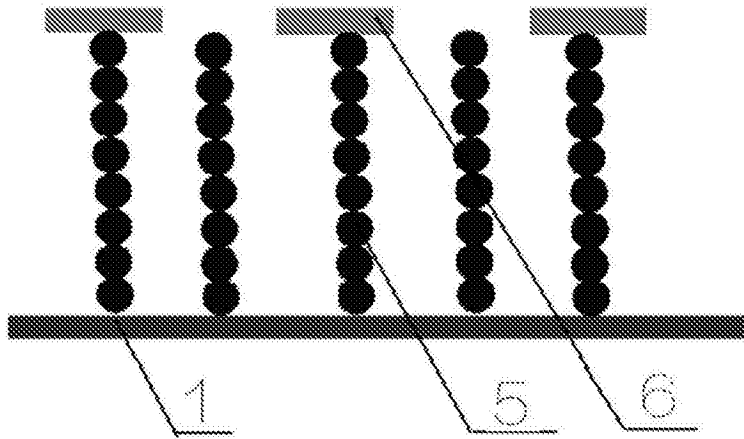


图4

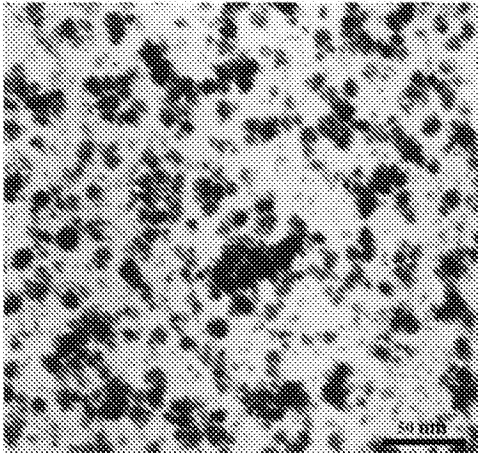


图5

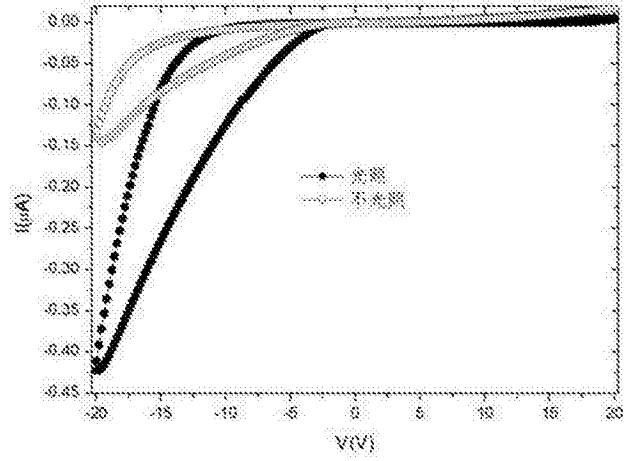


图6