(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109698251 B
(45)授权公告日 2020.05.19

(21)申请号 201710997549.6

(22)申请日 2017.10.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109698251 A

(43)申请公布日 2019.04.30

(73)专利权人 华中科技大学
地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路1037号

(72)发明人 韩宏伟 梅安意 刘爽 李小磊 张德义

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心 42201
代理人 许恒恒 李智

(51)Int.Cl.
H01L 31/0352(2006.01)
H01L 31/18(2006.01)

(56)对比文件
CN 104409636 A,2015.03.11,说明书第[0013]-[0016]段,图1.
CN 105428438 A,2016.03.23,说明书第[0005]-[0015]段,图1.
CN 106067515 A,2016.11.02,说明书第[0009]-[0026]、[0047]段.
US 2016/0293872 A1,2016.10.06,全文.
CN 106972064 A,2017.07.21,全文.

审查员 王志宇

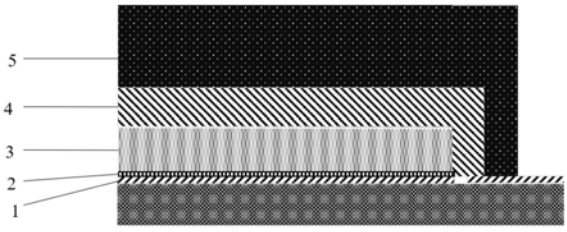
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种铁电增强型的太阳能电池及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种铁电增强型的太阳能电池及其制备方法,其中该铁电增强型的太阳能电池包括导电基底(1)和依次沉积于该导电基底(1)上的空穴阻挡层(2)、介孔纳米晶层(3)、介孔间隔层(4)及介孔背电极层(5),其中介孔纳米晶层(3)、介孔间隔层(4)和介孔背电极层(5)中的至少一层其介孔中还填充有光活性材料;并且,空穴阻挡层(2)、介孔纳米晶层(3)和介孔间隔层(4)中的至少一层包括铁电材料或铁电纳米复合材料。本发明利用结晶性良好的铁电纳米材料例如纳米颗粒代替普通薄膜,既具有较高的剩余极化强度,又不会对载流子的传输造成影响,经特定人工极化工艺处理后的无机铁电材料还能有效促进载流子的分离和传输。



CN 109698251 B

1.一种铁电增强型的太阳能电池,其特征在于,该太阳能电池包括导电基底(1)和依次沉积于该导电基底(1)上的空穴阻挡层(2)、介孔纳米晶层(3)、介孔间隔层(4)及介孔背电极层(5),其中所述介孔纳米晶层(3)、所述介孔间隔层(4)和所述介孔背电极层(5)中的至少一层其介孔中还填充有光活性材料;

并且,所述空穴阻挡层(2)、所述介孔纳米晶层(3)和所述介孔间隔层(4)中的至少一层包括铁电材料或铁电纳米复合材料;

该太阳能电池是通过包括如下步骤的方法制备得到的:

(1)在导电基底上制备一层空穴阻挡层;

(2)在所述空穴阻挡层上依次层叠介孔纳米晶层、介孔间隔层和介孔背电极层,烧结后得到太阳能电池框架结构;

(3)在80℃～150℃的温度下,对所述太阳能电池框架结构施加外加电场进行极化;所述外加电场的电场强度大小满足E≤10kV/mm,方向为垂直于所述导电基底平面、并从所述介孔纳米晶层指向所述介孔背电极层;

(4)将光活性材料前驱液涂在所述步骤(3)得到的极化后的太阳能电池框架结构上,使所述光活性材料前驱液从上至下填充于所述介孔背电极、所述介孔间隔层及所述介孔纳米晶层的介孔中,烘干除去所述前驱液中的溶剂后即得到铁电增强型太阳能电池器件。

2.如权利要求1所述铁电增强型的太阳能电池,其特征在于,当所述空穴阻挡层(2)包括所述铁电材料或所述铁电纳米复合材料时,该空穴阻挡层(2)的厚度不超过100nm;当所述介孔纳米晶层(3)包括所述铁电材料或所述铁电纳米复合材料时,该介孔纳米晶层(3)的厚度为100nm-5000nm;当所述介孔间隔层(4)包括所述铁电材料或所述铁电纳米复合材料时,该介孔间隔层(4)的厚度为100nm-5000nm。

3.如权利要求1所述铁电增强型的太阳能电池,其特征在于,所述铁电材料为具有铁电效应的介电材料;所述空穴阻挡层(2)和所述介孔纳米晶层(3)中的所述铁电材料为$BaSnO_3$,所述介孔间隔层(4)中的所述铁电材料为$CaTiO_3$,$BaTiO_3$、$PbZrO_3$、$PbTiO_3$、$PbZrO_3$、$ZnTiO_3$、$BaZrO_3$、$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$、$(La_yPb_{1-y})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$、$(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3].x[PbTiO_3]$、$BiFeO_3$、$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$、$(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$、$LiNbO_3$、$KNbO_3$、$KTaO_3$、$Pb(Sr_xTa_{1-x})O_3$、$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$中的一种或多种;其中,所述$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$和所述$(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3].x[PbTiO_3]$中的x满足0≤x≤1;所述$(La_yPb_{1-y})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$中的x满足0≤x≤1,y满足0≤y≤1;所述$Pb(Sr_xTa_{1-x})O_3$中的x满足0≤x≤1;所述$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$中的x满足0≤x≤1;

所述介孔纳米晶层(3)或所述介孔间隔层(4)中的铁电材料其粒径为5～200nm。

4.如权利要求1所述铁电增强型的太阳能电池,其特征在于,所述铁电纳米复合材料为以铁电材料纳米颗粒为核、且以绝缘材料为壳的具有核-壳结构的复合材料;所述绝缘材料为ZrO_2、Al_2O_3、SiO_2中的至少一种;对应所述空穴阻挡层(2)和所述介孔纳米晶层(3)的所述铁电材料为$BaSnO_3$,对应介孔间隔层(4)的所述铁电材料为$CaTiO_3$,$BaTiO_3$、$PbZrO_3$、$PbTiO_3$、$PbZrO_3$、$ZnTiO_3$、$BaZrO_3$、$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$、$(La_yPb_{1-y})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$、$(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3].x[PbTiO_3]$、$BiFeO_3$、$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$、$(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$、$LiNbO_3$、$KNbO_3$、$KTaO_3$、$Pb(Sr_xTa_{1-x})O_3$、$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$中的一种或多种;其中,所述$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$和所述$(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3].x[PbTiO_3]$中的x满足0≤x≤1;所述$(La_yPb_{1-y})(Zr_{1-x}Ti_x)$

O_3中的x满足0≤x≤1;y满足0≤y≤1;所述$Pb(Sr_xTa_{1-x})O_3$中的x满足0≤x≤1;所述$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$中的x满足0≤x≤1;

所述介孔纳米晶层(3)或所述介孔间隔层(4)中的铁电纳米复合材料其粒径为5～200nm。

5.如权利要求1所述铁电增强型的太阳能电池,其特征在于,所述空穴阻挡层(2)为致密无机氧化物半导体材料薄膜或致密铁电材料薄膜;其中,所述无机氧化物半导体材料为TiO_2、ZnO或SnO_2。

6.如权利要求1所述铁电增强型的太阳能电池,其特征在于,所述介孔纳米晶层(3)为介孔TiO_2纳米晶层、介孔ZnO纳米晶层、介孔SnO_2纳米晶层、介孔铁电材料纳米晶层、或介孔铁电纳米复合材料纳米晶层。

7.如权利要求6所述铁电增强型的太阳能电池,其特征在于,所述介孔纳米晶层(3)为介孔$BaSnO_3$纳米晶层。

8.如权利要求1所述铁电增强型的太阳能电池,其特征在于,所述介孔间隔层(4)为介孔ZrO_2层、介孔SiO_2层、介孔Al_2O_3层、介孔铁电材料层、或介孔铁电纳米复合材料层。

9.如权利要求1所述铁电增强型的太阳能电池,其特征在于,所述光活性材料为钙钛矿类半导体材料或禁带宽度不超过2eV的半导体材料;所述钙钛矿类半导体材料其化学通式为ABX_3,其中A为甲胺、甲脒、碱金属元素中的至少一种,B为铅、锡中至少一种,X为碘、溴、氯中至少一种。

10.如权利要求9所述铁电增强型的太阳能电池,其特征在于,所述禁带宽度不超过2eV的半导体材料为Se、SbSe、CdSe中的至少一种。

11.制备如权利要求1－10任意一项所述铁电增强型太阳能电池的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)在导电基底上制备一层空穴阻挡层;

(2)在所述空穴阻挡层上依次层叠介孔纳米晶层、介孔间隔层和介孔背电极层,烧结后得到太阳能电池框架结构;

(3)在80℃～150℃的温度下,对所述太阳能电池框架结构施加外加电场进行极化;所述外加电场的电场强度大小满足E≤10kV/mm,方向为垂直于所述导电基底平面、并从所述介孔纳米晶层指向所述介孔背电极层;

(4)将光活性材料前驱液涂在所述步骤(3)得到的极化后的太阳能电池框架结构上,使所述光活性材料前驱液从上至下填充于所述介孔背电极、所述介孔间隔层及所述介孔纳米晶层的介孔中,烘干除去所述前驱液中的溶剂后即得到铁电增强型太阳能电池器件。

12.如权利要求11所述制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述介孔背电极层为介孔碳电极层。

一种铁电增强型的太阳能电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池技术领域，更具体地，涉及一种铁电增强型的太阳能电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 太阳能以其取之不尽、用之不竭和清洁无污染等特点而受到广泛研究。太阳能电池直接将光能转化成电能可直接用于生产生活中，因此制备高效、稳定、低成本的太阳能电池对于解决当前面临的能源危机具有重要意义。太阳能电池在工作的过程中面临着电荷注入以及复合等损失，大幅度限制了太阳能电池的极限效率。

[0003] 铁电材料的晶胞结构中正负电荷中心不重合而出现电偶极矩，产生不等于零的电极化强度，使晶体具有自发极化，在外加电场作用下，电偶极矩的方向会沿着电场改变，从而在晶体内部呈现出取向的电场，晶体的这种性质叫铁电性。铁电材料以其特有的自发极化特性，可以形成不同于太阳能电池PN结的内建电场，把铁电材料应用在太阳能电池中，利用铁电材料自发极化电场与PN结内建电场的协同作用有望大幅度促进电荷的分离与传输并抑制复合，从而提升太阳能电池的效率。

[0004] 其中聚合物铁电材料在聚合物太阳能电池中早有应用，Yuan等人利用LB膜的方法将聚偏氟乙烯-三氟乙烯(P(VDF-TrFE))这种性能优异的聚合物铁电材料用于聚合物太阳能电池中，并通过人工极化的方式使铁电层正极指向共混层，该电场有效促进了共混层中的激子分离，并减小了电子空穴的复合，增加了电荷收集效率，最终使得电池的光电转换效率提高了近一倍(可参见参考文献:【1】Yuan Y,Reece T J,Sharma P,et al.Efficiency enhancement in organic solar cells with ferroelectric polymers[J].Nature materials,2011,10(4):296-302.)；随后，该小组又成功的将P(VDF-TrFE)单分子层应用于给受体材料层之间，利用铁电层形成的内建电场有效降低了给受体材料间的能级差，减小了激子转移过程中产生的能量损耗，使器件的开路电压提高了25％。

[0005] 虽然有机铁电材料已经成功应用于聚合物太阳能电池中，但是也存在诸多问题，铁电材料的绝缘性质一方面会影响载流子在太阳能电池内部的传输，另一方面难以得到结晶性良好的有机铁电材料使得剩余极化强度大大降低。这些方面都限制了有机铁电材料在太阳能电池中的应用。

发明内容

[0006] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求，本发明的目的在于提供一种铁电增强型的太阳能电池及其制备方法，其中通过利用结晶性良好的铁电纳米材料例如纳米颗粒代替普通薄膜，一方面既具有较高的剩余极化强度，另一方面又不会对太阳能电池内部载流子的传输造成影响，经特定人工极化工艺处理后的无机铁电材料还能有效促进载流子的分离和传输，能够有效解决现有技术中仅采用有机铁电材料、太阳能电池性能受限的问题，并且本发明还利用该铁电增强型太阳能电池内各个层结构所采用的材料(包括具体的材料种类及

粒径要求等)、各个层结构的形状参数等的整体配合,尤其有效控制各个介孔层的介孔形貌,使该铁电增强型太阳能电池整体具有良好的光电转换效应。

[0007] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种铁电增强型的太阳能电池,其特征在于,该太阳能电池包括导电基底(1)和依次沉积于该导电基底(1)上的空穴阻挡层(2)、介孔纳米晶层(3)、介孔间隔层(4)及介孔背电极层(5),其中所述介孔纳米晶层(3)、所述介孔间隔层(4)和所述介孔背电极层(5)中的至少一层其介孔中还填充有光活性材料;

[0008] 并且,所述空穴阻挡层(2)、所述介孔纳米晶层(3)和所述介孔间隔层(4)中的至少一层包括铁电材料或铁电纳米复合材料。

[0009] 作为本发明的进一步优选,当所述空穴阻挡层(2)包括所述铁电材料或所述铁电纳米复合材料时,该空穴阻挡层(2)的厚度不超过100nm;当所述介孔纳米晶层(3)包括所述铁电材料或所述铁电纳米复合材料时,该介孔纳米晶层(3)的厚度为100nm-5000nm;当所述介孔间隔层(4)包括所述铁电材料或所述铁电纳米复合材料时,该介孔间隔层(4)的厚度为100nm-5000nm。

[0010] 作为本发明的进一步优选,所述铁电材料为具有铁电效应的介电材料;优选的,所述空穴阻挡层(2)和所述介孔纳米晶层(3)中的所述铁电材料为$BaSnO_3$,所述介孔间隔层(4)中的所述铁电材料为$CaTiO_3$,$BaTiO_3$、$PbZrO_3$、$PbTiO_3$、$PbZrO_3$、$ZnTiO_3$、$BaZrO_3$、$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$、$(La_yPb_{1-y})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$、$(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3].x[PbTiO_3]$、$BiFeO_3$、$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$、$(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$、$LiNbO_3$、$KNbO_3$、$KTaO_3$、$Pb(Sr_xTa_{1-x})O_3$、$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$中的一种或多种;其中,所述$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$和所述$(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3].x[PbTiO_3]$中的x满足$0\leqslant x\leqslant 1$;所述$(La_yPb_{1-y})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$中的x满足$0\leqslant x\leqslant 1$;y满足$0\leqslant y\leqslant 1$;所述$Pb(Sr_xTa_{1-x})O_3$中的x满足$0\leqslant x\leqslant 1$;所述$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$中的x满足$0\leqslant x\leqslant 1$;

[0011] 优选的,所述介孔纳米晶层(3)或所述介孔间隔层(4)中的铁电材料其粒径为5nm～200nm。

[0012] 作为本发明的进一步优选,所述铁电纳米复合材料为以铁电材料纳米颗粒为核、且以绝缘材料为壳的具有核-壳结构的复合材料;优选的,所述绝缘材料为ZrO_2、Al_2O_3、SiO_2中的至少一种;对应所述空穴阻挡层(2)和所述介孔纳米晶层(3)的所述铁电材料为$BaSnO_3$,对应介孔间隔层(4)的所述铁电材料为$CaTiO_3$,$BaTiO_3$、$PbZrO_3$、$PbTiO_3$、$PbZrO_3$、$ZnTiO_3$、$BaZrO_3$、$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$、$(La_yPb_{1-y})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$、$(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3].x[PbTiO_3]$、$BiFeO_3$、$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$、$(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$、$LiNbO_3$、$KNbO_3$、$KTaO_3$、$Pb(Sr_xTa_{1-x})O_3$、$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$中的一种或多种;其中,所述$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$和所述$(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3].x[PbTiO_3]$中的x满足$0\leqslant x\leqslant 1$;所述$(La_yPb_{1-y})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$中的x满足$0\leqslant x\leqslant 1$,y满足$0\leqslant y\leqslant 1$;所述$Pb(Sr_xTa_{1-x})O_3$中的x满足$0\leqslant x\leqslant 1$;所述$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$中的x满足$0\leqslant x\leqslant 1$;

[0013] 优选的,所述介孔纳米晶层(3)或所述介孔间隔层(4)中的铁电纳米复合材料其粒径为5～200nm。

[0014] 作为本发明的进一步优选,所述空穴阻挡层(2)为致密无机氧化物半导体材料薄膜或致密铁电材料薄膜;其中,所述无机氧化物半导体材料为TiO_2、ZnO或SnO_2。

[0015] 作为本发明的进一步优选,所述介孔纳米晶层(3)为介孔TiO_2纳米晶层、介孔ZnO纳米晶层、介孔SnO_2纳米晶层、介孔铁电材料纳米晶层、或介孔铁电纳米复合材料纳米晶

层;优选的,所述介孔纳米晶层(3)为介孔$BaSnO_3$纳米晶层。

[0016] 作为本发明的进一步优选,所述介孔间隔层(4)为介孔ZrO_2层、介孔SiO_2层、介孔Al_2O_3层、介孔铁电材料层、或介孔铁电纳米复合材料层。

[0017] 作为本发明的进一步优选,所述光活性材料为钙钛矿类半导体材料或禁带宽度不超过2eV的半导体材料;所述钙钛矿类半导体材料其化学通式为ABX_3,其中A为甲胺、甲脒、碱金属元素中的至少一种,B为铅、锡中至少一种,X为碘、溴、氯中至少一种;优选的,所述窄禁带半导体材料为Se、SbSe、CdSe中的至少一种。

[0018] 按照本发明的另一方面,本发明提供了制备上述铁电增强型太阳能电池的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0019] (1)在导电基底上制备一层空穴阻挡层;

[0020] (2)在所述空穴阻挡层上依次层叠介孔纳米晶层、介孔间隔层和介孔背电极层,烧结后得到太阳能电池框架结构;

[0021] (3)在80℃～150℃的温度下,对所述太阳能电池框架结构施加外加电场进行极化;所述外加电场的电场强度大小满足E≤10kV/mm,方向为垂直于所述导电基底平面、并从所述介孔纳米晶层指向所述介孔背电极层;

[0022] (4)将光活性材料前驱液涂在所述步骤(3)得到的极化后的太阳能电池框架结构上,使所述光活性材料前驱液从上至下填充于所述介孔背电极、所述介孔间隔层及所述介孔纳米晶层的介孔中,烘干除去所述前驱液中的溶剂后即得到铁电增强型太阳能电池器件。

[0023] 作为本发明的进一步优选,所述步骤(2)中,所述介孔背电极层为介孔碳电极层。

[0024] 通过本发明所构思的以上技术方案,与现有技术相比,能够取得以下

[0025] 有益效果:

[0026] 本发明采用具有铁电性质的铁电材料或由铁电材料参与构成的核-壳结构纳米复合材料构成空穴阻挡层、介孔纳米晶层和介孔间隔层中的一层或几层。当铁电材料构成空穴阻挡层或介孔纳米晶层时,以$BaSnO_3$为例,能带位置与吸光材料(尤其是钙钛矿类吸光材料)相匹配,且具有良好的电导率,同时$BaSnO_3$经过人工极化之后,在其内部产生一个取向的电场,能够进一步促进电荷的分离和传输;当铁电材料作为介孔间隔层时,例如$BaTiO_3$、$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$等都是良好的无机绝缘铁电材料,这类材料具有良好的绝缘性能,能够满足太阳能电池中间隔层的要求,同时经过人工极化之后,其内部产生的电场能够促进电荷分离和向背电极的传输。

[0027] 本发明尤其还通过对太阳能电池制备过程中的极化步骤进行控制,将极化环境温度控制在80℃～150℃,并对外加电场的电场强度大小及方向进行控制,施加电场强度大小满足E≤10kV/mm,方向垂直于导电基底平面且从介孔纳米晶层指向介孔背电极层的外加电场,可确保铁电材料的极化效果。

[0028] 综上所述,当铁电材料或由铁电材料参与构成的核-壳结构纳米复合材料构成空穴阻挡层、介孔纳米晶层和介孔间隔层中的一层或几层既能阻挡空穴直接向导电基底传输或作为光活性材料支架的作用,同时经过在一定温度下施加外加电场后的介孔铁电材料层中存在取向的极化电场,使得填充在介孔层中的光活性材料材料在吸收太阳光后产生的电子-空穴对的分离及输运效率大大提高,从而提高太阳能电池的光电转换效率。以本发明中

在介孔纳米晶层或介孔间隔层中引入铁电材料(包括铁电纳米复合材料)为例,既可用铁电材料作为光活性材料的支架,又能利用其特有的铁电效应,通过极化使铁电材料内部形成取向电场,该电场有助于促进光活性层中的电荷分离和传输,减小复合和传输损失,从而提高太阳能电池的光电转效率。

[0029] 可见,本发明利用铁电效应促进太阳能电池中电子和空穴的分离和传输,从而实现更高的光电转换效率。本发明制备工艺简单,利用铁电材料来改善电子和空穴在整个太阳能电池中的分离与传输。

附图说明

[0030] 图1是本发明实施例中的一种铁电增强型太阳能电池的电池结构示意图。

[0031] 图中各附件标记的含义如下:1为导电基底,2为空穴阻挡层,3为纳米晶层,4为介孔间隔层,5为介孔背电极,光活性材料填充在所有介孔层中(即纳米晶层3、介孔间隔层4和介孔背电极5中)。

具体实施方式

[0032] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0033] 实施例1

[0034] 基于$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$作介孔间隔层的钙钛矿太阳能电池

[0035] 器件以导电玻璃(如透明导电玻璃,例如FTO等)为导电基板(1),沉积50nm厚度的二氧化钛致密层(2)后,自下而上以丝网印刷的方式依次制备二氧化钛纳米晶层(3),介孔间隔层(4),介孔背电极(5),依次在高温下烧结例如500℃,然后正极接FTO导电基底,负极接介孔背电极,场强大小为例如为2.5kV/mm,电场方向可由导电基底指向介孔背电极层,温度为80℃条件下进行极化一段时间例如20min。

[0036] 纳米二氧化钛晶粒大小例如为18nm,二氧化钛层厚度例如约为1μm。二氧化钛晶粒大小例如为20nm,厚度例如约为1μm。介孔间隔层为$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$介孔间隔层(x可以取0～1范围内任意值)或ZrO_2介孔间隔层,将均一稳定颗粒大小例如为30nm的$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$纳米颗粒或颗粒大小例如为30nm的ZrO_2纳米颗粒,与乙基纤维素、松油醇按照质量比为1:1:5的比例配制成具有一定粘稠度的浆料,再通过高温烧结(例如400～500℃)除去其中的乙基纤维素即可形成具有介孔多孔结构的薄膜,从而得到厚度例如约为1μm的介孔间隔层。介孔背电极层为石墨、炭黑制成的介孔导电薄膜,厚度例如约为10μm。将一定量例如4μL碘铅甲胺($CH_3NH_3PbI_3$)前驱液(30wt%)滴加在介孔背电极上,静置10分钟待其充分渗透后例如在100℃条件下烘干即可。测试表明在100mW*cm^{-2}模拟太阳光下,采用$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$作介孔间隔层时未经极化的器件光电转换效率为9.77%,极化之后的器件光电转换效率为11.03%;采用ZrO_2作介孔间隔层时极化前后光电转换效率分别为8.54%和8.51%。

[0037] 实施例2

[0038] 基于$BaSnO_3$用作介孔纳米晶层的钙钛矿太阳能电池

[0039] 器件以导电玻璃为导电基板(1),沉积一定厚度例如50nm二氧化钛致密层(2)后,自下而上以丝网印刷的方式依次沉积纳米晶层(3),介孔间隔层(4),介孔背电极(5),依次在高温例如400℃下烧结,然后正极接FTO导电基底,负极接介孔背电极,场强大小为例如为1.5kV/mm,温度为80℃条件下进行极化一段时间例如20min(极化环境的温度越高,所需要的极化场强越小)。

[0040] 介孔纳米晶层为$BaSnO_3$介孔纳米晶层或者TiO_2介孔纳米晶层,将均一稳定颗粒大小例如为30nm的$BaSnO_3$纳米颗粒或颗粒大小例如为30nm的TiO_2纳米颗粒和乙基纤维素、松油醇按照质量比为1:2:7的比例配制成具有一定粘稠度的浆料,经烧结后形成厚度例如约为800nm。ZrO_2晶粒大小例如为20nm,厚度例如约为2μm。介孔背电极层为石墨、炭黑制成的介孔导电薄膜,厚度例如约为10μm。将一定量例如4μL碘铅甲胺($CH_3NH_3PbI_3$)前驱液(30wt%)滴加在介孔背电极上,静置10分钟待其充分渗透后例如在100℃条件下烘干即可。测试表明在100mW*cm^{-2}模拟太阳光下,采用$BaSnO_3$介孔纳米晶层时,未经极化的器件光电转换效率为10.60%,极化之后的器件光电转换效率为11.34%;采用TiO_2介孔纳米晶层极化前后的光电转换效率分别为10.10%和10.15%。

[0041] 实施例3

[0042] 基于$BaSnO_3$用作介孔纳米晶层、$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$作介孔间隔层的钙钛矿太阳能电池

[0043] 器件以导电玻璃为导电基板(1),沉积一定厚度例如30nm二氧化钛致密层(2)后,自下而上以丝网印刷的方式依次制备$BaSnO_3$纳米晶层(3),$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$介孔间隔层(4),介孔背电极层(5),依次在高温例如500℃下烧结,然后正极接FTO导电基底,负极接介孔背电极,场强大小为例如为4.5kV/mm,温度为120℃条件下进行极化一段时间例如20min。

[0044] 介孔$BaSnO_3$纳米晶层,将均一稳定颗粒大小例如为30nm的的$BaSnO_3$纳米颗粒和乙基纤维素、松油醇按照按照质量比为1:2:7的比例配制成具有一定粘稠度的浆料,然后烧结形成厚度例如约为800nm的介孔$BaSnO_3$纳米晶层。$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$介孔间隔层,将均一稳定颗粒大小例如为30nm的的$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$纳米颗粒和乙基纤维素、松油醇按照质量比为1:1:5的比例配制成具有一定粘稠度的浆料,然后烧结形成厚度例如约为1μm的介孔间隔层。介孔背电极层为石墨、炭黑制成的介孔导电薄膜,厚度例如约为10μm。将一定量例如4μL碘铅甲胺($CH_3NH_3PbI_3$)前驱液(30wt%)滴加在介孔背电极上,静置10分钟待其充分渗透后例如在100℃条件下烘干即可。测试表明在100mW*cm^{-2}模拟太阳光下,未经极化的器件光电转换效率为10.06%,极化之后的器件光电转换效率为11.76%。

[0045] 实施例4

[0046] 基于ZrO_2包裹$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$纳米复合材料作介孔间隔层的钙钛矿太阳能电池

[0047] 器件以导电玻璃为导电基板(1),沉积一定厚度例如50nm二氧化钛致密层(2)后,自下而上以丝网印刷的方式依次制备二氧化钛纳米晶层(3),ZrO_2包裹$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$介孔间隔层(4),介孔背电极(5),依次在高温下烧结例如500℃,然后正极接FTO导电基底,负极接介孔背电极,场强大小为例如为3.5kV/mm,温度为200℃条件下进行极化一段时间例如20min。

[0048] 纳米二氧化钛晶粒大小例如为18nm,二氧化钛层厚度例如约为1μm。二氧化钛晶粒大小例如为20nm,厚度例如800nm。介孔间隔层为ZrO_2包裹$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$介孔间隔层或者ZrO_2介孔间隔层,将均一稳定颗粒大小例如为30nm的ZrO_2包裹$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$纳米复合颗粒

(即,以ZrO_2为壳、$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$为核的核-壳结构复合颗粒,该核-壳结构复合颗粒整体的粒径为30nm)或者颗粒大小例如为30nm的ZrO_2纳米颗粒,与乙基纤维素、松油醇按照质量比为1:1:5的比例配制具有一定粘稠度的浆料,然后烧结形成厚度例如约为2μm的介孔间隔层。介孔背电极层为石墨、炭黑制成的介孔导电薄膜,厚度例如约为10μm。将一定量例如4μL碘铅甲胺($CH_3NH_3PbI_3$)前驱液(30wt%)滴加在介孔背电极上,静置10分钟待其充分渗透后例如在100℃条件下烘干即可。测试表明在100mW*cm^{-2}模拟太阳光下,采用ZrO_2包裹$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$做介孔间隔层时,未经极化的器件光电转换效率为9.56%,极化之后的器件光电转换效率为11.77%;采用ZrO_2作介孔间隔层时极化前后光电转换效率分别为8.54%和8.51%。

[0049] 上述各个实施例中,导电基底可以优选为导电玻璃或导电塑料,空穴阻挡层(2)为具有良好空穴阻挡能力的无机氧化物薄膜,优选为致密二氧化钛薄膜和氧化锡薄膜,厚度优选为30nm,但不仅限于以上两种薄膜,厚度可根据需要调节,例如10-50nm。介孔纳米晶层(3)为TiO_2、ZnO、SnO_2、$BaSnO_3$、$BaTiO_3$、$(Na_xBi_{1-x})TiO_3$、$(K_xBi_{1-x})TiO_3$以及由上述材料参与的构成的纳米复合材料中的至少一种,晶粒大小并不仅限于18nm或30nm,可根据需要自行选择,例如20-100nm,厚度也不限于上述实施例,例如0.5-2μm。介孔间隔层为ZrO_2,SiO_2,Al_2O_3,$CaTiO_3$,$BaTiO_3$、$PbZrO_3$、$PbTiO_3$、$PbZrO_3$、$ZnTiO_3$、$BaZrO_3$、$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$、$(La_yPb_{1-y})(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$、$(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3].x[PbTiO_3]$、$BiFeO_3$、$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$、$(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$、$LiNbO_3$、$KNbO_3$、$KTaO_3$、$Pb(Sr_xTa_{1-x})O_3$、$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$或由上述材料参与构成的纳米复合材料中的一种或几种,颗粒大小不仅限于上述实施例,可根据需要自行调节,例如10-100nm,厚度也可在1-4μm可调。介孔背电极5优选为碳电极、氧化铟锡等高功函材料,但不仅限于以上两种背电极。光活性材料不仅限于实例中所给碘铅甲胺($CH_3NH_3PbI_3$)钙钛矿类半导体材料,所有化学通式为ABX_3的钙钛矿光活性材料均满足条件,其中A为甲胺、甲脒、碱金属元素中的至少一种,B为铅、锡中至少一种,X为碘、溴、氯中至少一种;除钙钛矿类光活性材料以外,还包括窄带隙光活性材料,如Se、SbSe、CdSe等。

[0050] 本发明中的介孔材料、纳米晶材料等满足本领域的常规定义,即,介孔材料是指孔径在2-100nm的一类多孔材料,纳米晶材料是指尺寸在1-100nm具有晶体结构的纳米材料。

[0051] 上述实施例中,烧结既可以采用每沉积一层烧结一次的方式,也可以采用沉积多层(如两层或以上)之后再烧结的方式,例如,如沉积介孔纳米晶层之后烧结一次,沉积介孔间隔层和介孔背电极层之后再烧结一次。极化步骤所处的环境温度,施加的外加电场的电场强度大小及方向等均可根据实际情况(如铁电材料层的厚度以及种类等)灵活调整,只要环境温度为80℃～150℃,电场强度满足E≤10kV/mm,方向垂直于导电基底平面且从介孔纳米晶层指向介孔背电极层即可。

[0052] 本发明中的光活性材料可以为吸光半导体材料,除了钙钛矿类半导体材料(对应于钙钛矿太阳能电池)外,还可以为具有光敏性质的有机材料(对应于有机太阳能电池)、或光敏染料(对应于染料敏化太阳能电池)等;在制备时,可将光活性材料前驱液滴涂在极化后的太阳能电池框架结构上(即滴涂在极化后的介孔背电极层上),使该前驱液从上至下依次填充于介孔背电极、介孔间隔层及介孔纳米晶层的纳米孔中。以介孔纳米晶层填充光活性材料为例,在填充钙钛矿类半导体或窄禁带半导体材料等光活性材料之后,该介孔纳米晶层成为光活性层。致密的空穴阻挡层也即电子传输层,例如可以为致密二氧化钛薄膜、致

密氧化锡薄膜、致密氧化锌薄膜，或致密铁电材料或纳米铁电复合材料薄膜。

[0053] 本发明中的铁电增强型的太阳能电池，只要空穴阻挡层、介孔纳米晶层和介孔间隔层中的至少一层由铁电材料或铁电纳米复合材料构成即可。除了上述实施例中的具体设置外，各层结构的层厚度可根据电池的需要来进行调节；优选的，铁电材料或铁电纳米复合材料参与构成的空穴阻挡层其厚度不超过100nm(尤其优选不超过50nm)，铁电材料或铁电纳米复合材料参与构成的介孔纳米晶层其厚度为100nm-5000nm(尤其优选500nm-1000nm)；铁电材料或铁电纳米复合材料参与构成的介孔间隔层其厚度为100nm-5000nm(尤其优选1-3μm)。可能引入铁电材料或铁电纳米复合材料的空穴阻挡层、介孔纳米晶层或介孔间隔层，它们的制备方法均可参考现有技术，相应的，也可根据对各个层的厚度要求等，灵活调整制备方法中的参数条件。本发明中的铁电增强型的太阳能电池，其整体能带结构需满足现有技术对太阳能电池整体能带的要求，以间隔层为例，间隔层的目的是阻止电子向介孔背电极传输，因此间隔层材料的导带应该高于光活性材料(如钙钛矿光活性材料)的导带，而本发明中的铁电材料，如$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$、$(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3].x[PbTiO_3]$等，x满足0～1均能满足相应铁电材料作为间隔层的能带要求。单独的致密铁电材料薄膜可作为空穴阻挡层，以光活性材料为钙钛矿类半导体材料为例，当某种铁电材料的能带合适，其导带低于钙钛矿光吸收材料导带，价带也低于钙钛矿光吸收材料价带，且具有良好的电导率时，即可作为空穴阻挡层，同时作为电子传输层；如$BaSnO_3$铁电材料，可将其沉积成很薄的致密薄膜从而用作空穴阻挡层。本发明中铁电材料及铁电纳米复合材料(即以铁电材料纳米颗粒为核、且以绝缘材料为壳的具有核-壳结构的复合材料)，它们的粒径均优选为5～200nm(优选为20～50nm)，以便于形成具有介孔结构的间隔层或纳米晶层。

[0054] 本领域的技术人员容易理解，以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

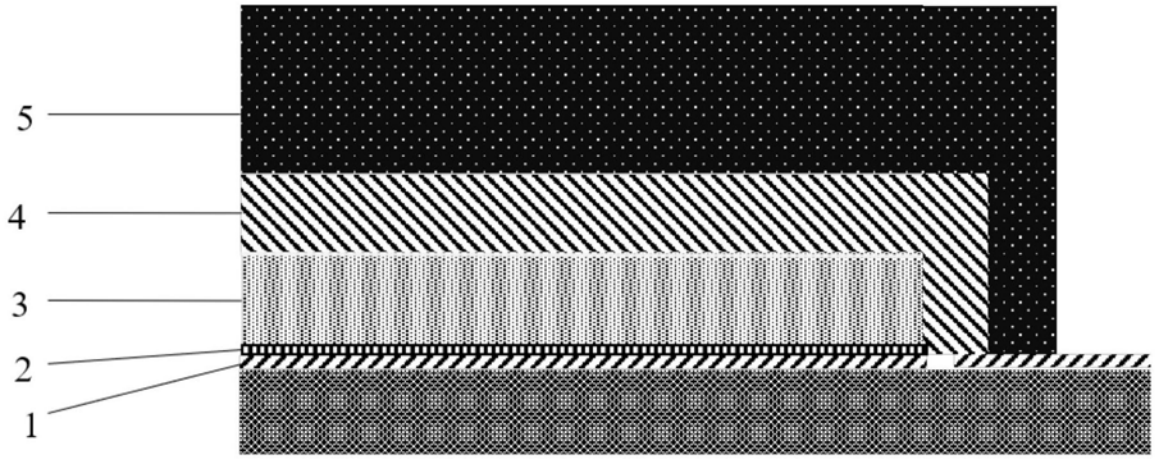


图1