



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109273541 B

(45)授权公告日 2019.12.31

(21)申请号 201811098077.1

H01L 31/18(2006.01)

(22)申请日 2018.09.20

审查员 谢中亮

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109273541 A

(43)申请公布日 2019.01.25

(73)专利权人 内蒙古科技大学

地址 014010 内蒙古自治区包头市昆都仑
区阿尔丁大街7号内蒙古科技大学

(72)发明人 李雍 崔霞霞 郝喜红 孙宁宁

杜金华 李晓伟 张奇伟

(74)专利代理机构 北京挺立专利事务所(普通

合伙) 11265

代理人 刘少伟

(51)Int.Cl.

H01L 31/032(2006.01)

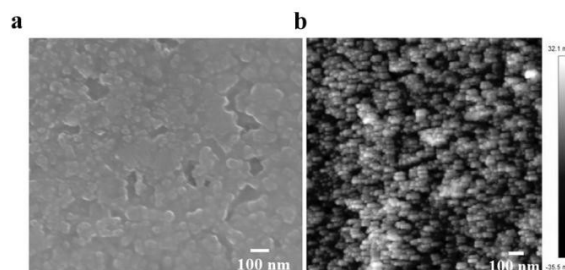
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种双钙钛矿柔性铁电薄膜及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种双钙钛矿柔性铁电薄膜及其制备方法,属于电子功能材料与器件技术领域,该铁电薄膜化学通式为 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 的材料,本发明寻找了一种合适的金属箔(镍箔)柔性基底设计了一种具有垂直结构的双钙钛矿柔性铁电薄膜;该柔性基底具有延展性好及成本低廉等优点,有利于实现柔性电池卷对卷的生产工艺,对电池的大面积连续生产更具有经济价值;本发明能够获得稳定性较好的柔性双钙钛矿铁电薄膜,以及良好的光伏性能和光电转化效率,这些研究对于新型光电子、光伏材料的开发与应用具有重要的科学价值与研究意义。



1. 一种双钙钛矿柔性铁电薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S1:制备 LaNiO_3 稳定胶体;

步骤S2:制备 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 稳定胶体;

步骤S3:制备 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜;

步骤S4:制备镀有金的上电极;

其中步骤S1具体包括:

步骤S101:通过恒温磁力搅拌器在第一预设温度下搅拌盛放于烧杯A中的乙酸镍、硝酸镧、去离子水和乙酸,直至乙酸镍、硝酸镧完全溶解,得到第一混合物;搅拌时长为第一预设时间;

步骤S102:通过恒温磁力搅拌器将步骤S101中得到的第一混合物搅拌冷却至室温;

步骤S103:向步骤S102冷却后的第一混合物中加入甲酰胺得到稳定的澄清透明的 LaNiO_3 胶体;

步骤S104:用中速定量滤纸对步骤S103得到的 LaNiO_3 胶体进行过滤,得到 LaNiO_3 稳定胶体;

其中,乙酸镍与硝酸镧摩尔比为1:1,去离子水与乙酸质量比为1:5,甲酰胺与去离子水质量比为1:5, LaNiO_3 稳定胶体的浓度为0.2mol/L;

步骤S2具体包括:

步骤S201:通过恒温磁力搅拌器搅拌盛放于烧杯B中的硝酸铋、乙二醇甲醚,直至硝酸铋完全溶解于乙二醇甲醚中,得到第二混合物;

步骤S202:通过恒温磁力搅拌器在第二预设温度下搅拌盛放于烧杯C中的乙酸镍、乙二醇甲醚,直至乙酸镍完全溶解于乙二醇甲醚中,得到第三混合物,冷却备用;

步骤S203:向步骤S201得到的第二混合物中加入硝酸铁,待硝酸铁完全溶解后,将步骤S202得到第三混合物倒入B烧杯中与之充分混合,得到第四混合物;

步骤S204:向步骤S203得到的第四混合物中加入柠檬酸至完全溶解得到第五混合物;

步骤S205:向步骤S204得到的第五混合物中加入钼酸铵,溶解第二预定时间,得到稳定的暗红色澄清透明 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 胶体;

其中, $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 稳定胶体的浓度为0.1mol/L,钼酸铵与乙酸镍摩尔比为0.7:0.3进行配比;

步骤S3包括:

步骤S301:在预定旋转速度下采用旋涂工艺向镍箔基片上旋涂 LaNiO_3 稳定胶体第三预定时间,在镍箔基片上形成 LaNiO_3 湿凝胶膜;采用第一热处理工艺对 LaNiO_3 湿凝胶膜进行热处理,在镍箔基片上形成 LaNiO_3 薄膜;多次重复上述甩胶工艺、第一热处理工艺来控制 LaNiO_3 薄膜的厚度;

步骤S302:将步骤S301得到的 LaNiO_3 薄膜在第三预定温度下进行第二热处理第四预定时间,得到 LaNiO_3 底电极;

步骤S303:在预定旋转速度下,采用旋涂工艺向步骤S302得到的 LaNiO_3 底电极上旋涂 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 稳定胶体第五预定时间,形成 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 湿凝胶膜;

步骤S304:在第四预定温度下将步骤S303得到的 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 湿凝胶膜进行第三热处理第六预定时间,得到一级 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 薄膜;

步骤S305:在第五预定温度下将步骤S304得到的一级 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 薄膜进行第四热处理第七预定时间,得到二级 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 薄膜;

步骤S306:在第六预定温度下将步骤S305得到的二级 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 薄膜进行第五热处理第八预定时间,得到三级 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 薄膜;

步骤S307:多次重复步骤S303到S306,来控制 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 铁电薄膜的厚度;

步骤S308:在第七预定温度下将步骤S307得到的 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 铁电薄膜进行第六热处理第九预定时间,得到 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜;

步骤S4具体包括:

利用离子溅射工艺将电极材料Au喷涂到步骤S308得到的 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜的表面上,形成上电极。

2.如权利要求1所述的双钙钛矿柔性铁电薄膜的制备方法,其特征在于:重复步骤S301直至 LaNiO_3 薄膜的厚度达到400纳米;重复步骤S303到S306,直至 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 铁电薄膜的厚度达到570纳米;所述第一预定温度为 100°C ,所述第一预定时间为20~40min;所述第二预定温度为 $80\sim 100^\circ\text{C}$,所述第二预定时间为2h;所述预定旋转速度为2900转/分~3100转/分,所述第三预定时间为20~40s,所述第三预定温度为 700°C ,所述第四预定时间为30min,所述第四预定温度为 150°C ,所述第五预定时间为20s,第五预定温度为 400°C ,所述第六预定时间为5min,第六预定温度为 600°C ,所述第七预定时间为10min,第七预定温度为 $700^\circ\text{C}\sim 730^\circ\text{C}$,所述第八预定时间为3min,第九预定时间为10min。

3.如权利要求1所述的双钙钛矿柔性铁电薄膜的制备方法,其特征在于:步骤S301采用第一热处理工艺对 LaNiO_3 湿凝胶膜进行热处理,其设置程序参数为:1s由初始温度升到 160°C ,保温5min,再1s由 160°C 升到 400°C ,保温6min,2s由 400°C 升到 700°C ,保温4min。

4.如权利要求1所述的双钙钛矿柔性铁电薄膜的制备方法,其特征在于:步骤S302第二热处理在管式炉中进行。

5.如权利要求1所述的双钙钛矿柔性铁电薄膜的制备方法,其特征在于:步骤S201硝酸铋的量超过5%摩尔分数。

6.如权利要求1所述的双钙钛矿柔性铁电薄膜的制备方法,其特征在于:步骤S304中第三热处理在加热板上进行。

7.如权利要求1所述的双钙钛矿柔性铁电薄膜的制备方法,其特征在于:步骤S305中第四热处理、步骤S306中第五热处理、步骤S308中第六热处理在管式电阻炉中进行。

一种双钙钛矿柔性铁电薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明具体涉及一种双钙钛矿柔性铁电薄膜及其制备方法,属于电子功能材料与器件技术领域。

背景技术

[0002] 当今社会,人类对能源有着极大的渴求,但是随之面临的问题就是传统化石能源消耗所带来的高污染问题,因此,人们迫切需要新的绿色环保能源来替代传统的非可再生能源,以解决能源短缺和环境污染问题;可再生与清洁能源的开发和利用成为解决传统能源问题的重要途径;太阳能是取之不尽、用之不竭的清洁能源,具有独特的优势和巨大的开发利用潜力;太阳能光伏发电技术可以将太阳能直接转化为电能,是太阳能利用的一种重要形式。

[0003] 铁电光伏材料,由于其具有窄的光带隙、良好的载流子传输和强的可见光、红外吸收等特点,机械、化学、热稳定且制造成本低等优点,因此在太阳能转换应用上越来越多地受到国内外研究者的关注;以柔性镍箔材料为衬底的柔性铁电光伏薄膜具有良好的机械稳定性不仅可以实现卷轴式大规模生产,进一步降低成本,还具有可卷曲性和重量轻的特点,使其携带方便、应用更加广泛;作为完全不同于传统p-n结光伏效应的独特光伏材料体系,光激发载流子的分离由铁电极化驱动不同于半导体异质结中的典型光伏效应,而且输出的光电压远大于铁电材料的带隙,此外,铁电光伏材料的光电流方向能够随着极化方向的改变而转换,这个独一无二的特性拓宽了铁电光伏材料的应用领域;柔性薄膜电池由于使用原材料少,工艺集成度高、成本低、重量轻和柔性可弯曲等特性,在多种生产与生活领域为人们提供电力,有广泛的应用前景;在空间技术、建筑光伏、交通运输、军事领域,以及便携式可穿戴光伏器件等领域具有独特的发展空间。

[0004] 申请号为CN2017110931620.0的发明专利公开了一种 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ 双钙钛矿铁电薄膜及其制作方法,其中 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ 双钙钛矿铁电薄膜是以硬质材料Si作为基底材料,Si基底不具有明显的延展性,易发生脆性断裂,且生产工艺复杂,制造成本较高,在其上沉积氧化物薄膜具有很大的应用局限性,特别是在柔性器件上难以获得应用;本发明专利所涉及的是一种柔性铁电光伏材料: $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 沉积在具有良好柔韧性的镍箔基底上;这种柔性薄膜太阳能材料具有良好柔韧性,且能够在多次循环弯曲下保持稳定的光伏性能,同时具有轻质、机械稳定性高及制造成本低等优点,有望在柔性太阳能电池及柔性电子器件上得以应用;目前柔性铁电光伏材料制备的主要难点是薄膜与柔性基底材料的异质集成,差的集成易导致薄膜开裂或脱落,从而影响其光电流与光电压等光伏参数,特别是经过循环弯曲后光伏性能的稳定性极差,极大地限制了柔性铁电光伏薄膜材料的发展和应用;因此,本发明专利所涉及的柔性铁电光伏材料及制备技术对于柔性太阳能电池及器件具有重要的研究意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种双钙钛矿柔性铁电薄膜及其制备方法,该制备方法可以制造出柔性铁电光伏薄膜,该薄膜具有良好的光伏性能、良好的柔韧性、且能够在多次循环弯曲下保持稳定的光伏性能,同时具有轻质、机械稳定性高及制造成本低等优点,解决上述背景技术中的问题。

[0006] 本发明采用的技术方案如下:一种双钙钛矿柔性铁电薄膜,其特征在于,所述铁电薄膜包括从下到上的镍箔基片、 LaNiO_3 底电极、 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜、镀有金的上电极。

[0007] 一种双钙钛矿柔性铁电薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] 步骤S1:制备 LaNiO_3 稳定胶体;

[0009] 步骤S2:制备 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 稳定胶体;

[0010] 步骤S3:制备 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜;

[0011] 步骤S4:制备镀有金的上电极。

[0012] 其中步骤S1具体包括:

[0013] 步骤S101:通过恒温磁力搅拌器在第一预设温度下搅拌盛放于烧杯A中的乙酸镍、硝酸镧、去离子水和乙酸,直至乙酸镍、硝酸镧完全溶解,得到第一混合物;搅拌时长为第一预设时间;

[0014] 步骤S102:通过恒温磁力搅拌器将步骤S101中得到的第一混合物搅拌冷却至室温;

[0015] 步骤S103:向步骤S102冷却后的第一混合物中加入甲酰胺得到稳定的澄清透明的 LaNiO_3 胶体;

[0016] 步骤S104:用中速定量滤纸对步骤S103得到的 LaNiO_3 胶体进行过滤,得到 LaNiO_3 稳定胶体;

[0017] 其中,乙酸镍与硝酸镧摩尔比为1:1,去离子水与乙酸质量比为1:5,甲酰胺与去离子水质量比为1:5, LaNiO_3 稳定胶体的浓度为0.2mol/L。

[0018] 步骤S2具体包括:

[0019] 步骤S201:通过恒温磁力搅拌器搅拌盛放于烧杯B中的硝酸铋、乙二醇甲醚,直至硝酸铋完全溶解于乙二醇甲醚中,得到第二混合物;

[0020] 步骤S202:通过恒温磁力搅拌器在第二预设温度下搅拌盛放于烧杯C中的乙酸镍、乙二醇甲醚,直至乙酸镍完全溶解于乙二醇甲醚中,得到第三混合物,冷却备用;

[0021] 步骤S203:向步骤S201得到的第二混合物中加入硝酸铁,待硝酸铁完全溶解后,将步骤S202得到第三混合物倒入B烧杯中与之充分混合,得到第四混合物;

[0022] 步骤S204:向步骤S203得到的第四混合物中加入柠檬酸至完全溶解得到第五混合物;

[0023] 步骤S205:向步骤S204得到的第五混合物中加入钼酸铵,溶解第二预定时间,得到稳定的暗红色澄清透明 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 胶体;

[0024] 其中, $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 稳定胶体的浓度为0.1mol/L,钼酸铵与乙酸镍摩尔比为0.7:0.3进行配比。

[0025] 步骤S3包括:

[0026] 步骤S301:在预定旋转速度下采用旋涂工艺向镍箔基片上旋涂LaNiO₃稳定胶体第三预定时间,在镍箔基片上形成LaNiO₃湿凝胶膜;采用第一热处理工艺对LaNiO₃湿凝胶膜进行热处理,在镍箔基片上形成LaNiO₃薄膜;多次重复上述甩胶工艺、第一热处理工艺来控制LaNiO₃薄膜的厚度;

[0027] 步骤S302:将步骤S301得到的LaNiO₃薄膜在第三预定温度下进行第二热处理第四预定时间,得到LaNiO₃底电极;

[0028] 步骤S303:在预定旋转速度下,采用旋涂工艺向步骤S302得到的LaNiO₃底电极上旋涂Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆稳定胶体第五预定时间,形成Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆湿凝胶膜;

[0029] 步骤S304:在第四预定温度下将步骤S303得到的Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆湿凝胶膜进行第三热处理第六预定时间,得到一级Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆薄膜;

[0030] 步骤S305:在第五预定温度下将步骤S304得到的一级Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆薄膜进行第四热处理第七预定时间,得到二级Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆薄膜;

[0031] 步骤S306:在第六预定温度下将步骤S305得到的二级Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆薄膜进行第五热处理第八预定时间,得到三级Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆薄膜;

[0032] 步骤S307:多次重复步骤S303到S306,来控制Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆铁电薄膜的厚度;

[0033] 步骤S308:在第七预定温度下将步骤S307得到的Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆铁电薄膜进行第六热处理第九预定时间,得到Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆双钙钛矿柔性铁电薄膜。

[0034] 步骤S4具体包括:

[0035] 利用离子溅射工艺将电极材料Au喷涂到步骤S308得到的Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆双钙钛矿柔性铁电薄膜的表面上,形成上电极。

[0036] 优选的,重复步骤S301直至LaNiO₃薄膜的厚度达到400纳米;重复步骤S303到S306,直至Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆铁电薄膜的厚度达到570纳米;所述第一预定温度为100℃,所述第一预定时间为20~40 min;所述第二预定温度为80~100℃,所述第二预定时间为2 h;所述预定旋转速度为2900转/分~3100转/分,所述第三预定时间为20~40 s,所述第三预定温度为700℃,所述第四预定时间为30min。所述第四预定温度为150℃,所述第五预定时间为20 s,第五预定温度为400℃,所述第六预定时间为5 min,第六预定温度为600℃,所述第七预定时间为10 min,第七预定温度为700℃~730℃,所述第八预定时间为3 min,第九预定时间为10 min。

[0037] 优选的,步骤S301采用第一热处理工艺对LaNiO₃湿凝胶膜进行热处理,其设置程序参数为:1s由初始温度升到160℃,保温5min,再1s由160℃升到400℃,保温6min, 2s由400℃升到700℃,保温4min。

[0038] 优选的,步骤S302第二热处理在管式炉中进行。

[0039] 优选的,步骤S201硝酸铋的量超过5% 摩尔分数。

[0040] 优选的,步骤S304中第三热处理在加热板上进行。

[0041] 优选的,步骤S305中第四热处理、步骤S306中第五热处理、步骤S308中第六热处理在管式电阻炉中进行。

[0042] 本发明的有益效果在于:本发明提供的铁电薄膜包括化学通式为Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆的材料,该铁电薄膜掺杂有Mo、Ni,通过Ni的掺杂来平衡Mo从而使体系价态得到平衡,本发明寻找了一种合适的金属箔(镍箔)柔性基底设计了一种具有垂直结构的双钙钛矿柔性铁

电薄膜;该柔性基底具有延展性好及成本低廉等优点;另外Mo、Ni的掺杂可以改善铁电薄膜的生长动力学以及电子和晶体结构,从而减小铁电薄膜的晶粒尺寸并能够调控带隙和铁电极化,该铁电薄膜的自发极化行为会形成去极化场和内置电场,从而使 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 薄膜表现出大的光电压和光电流;本发明所制备的柔性双钙钛矿铁电薄膜具有良好的机械稳定性不仅可以实现卷轴式大规模生产,进一步降低成本,还具有可卷曲性和重量轻的特点,使其携带方便、应用更加广泛。

[0043] 本发明提供的制备方法:用溶胶凝胶法在镍箔基板上成功制备了纯相的 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 薄膜,在室温下拥有铁电性与反铁磁性,Mo、Ni引入可以降低膜的光学带隙,使其在可见光范围内有良好的光伏性能;铁电光伏材料的光电流方向能够随着极化方向的改变而转换,这个独一无二的特性拓宽了铁电光伏材料的应用领域;应力对 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 柔性双钙钛矿铁电薄膜的光伏性能有一定影响;不同曲率下弯曲的薄膜光伏性能有所不同,随着曲率半径的减小,开路电压大约为0.7,短路电流由 $J_{sc}=8.02\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下降到 $J_{sc}=4.05\mu\text{A}/\text{cm}^2$,这可能是由于应力影响了铁电材料的极化;本发明所制备的 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 柔性双钙钛矿铁电薄膜的机械稳定性较好,在不同次循环弯曲下,光伏性能的变化较小。

[0044] 因此,本发明能够获得稳定性较好的柔性双钙钛矿铁电薄膜,以及良好的光伏性能和光电转化效率,这些研究对于新型光电子、光伏材料的开发与应用具有重要的科学价值与研究意义。

附图说明

[0045] 图1是本发明提供的 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜的P-E图。

[0046] 图2是本发明提供的 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜的SEM和AFM图。

[0047] 图3是本发明提供的暗场和光照下 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜的J-V图。

[0048] 图4是本发明提供的极化前后 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜的J-V图。

[0049] 图5是本发明提供的不同曲率下 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜的J-V图。

[0050] 图6是本发明提供的不同循环弯曲次数后 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜的J-V图。

具体实施方式

[0051] 下面结合具体的附图及实施例对本发明做进一步的详细说明,经试验发现,采用如下实施例中的方法制备的Mo、Ni掺杂 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜比其他铁电材料具有更窄的光学带隙,能够与太阳光谱相匹配有利于获得较高的光电转化效率,同时能够吸收更多的光子转化为载流子从而获得良好的光伏性能,且具有良好的机械稳定性可以实现卷轴式大规模生产,进一步降低成本,还具有可卷曲性和重量轻的特点,使其携带方便、应用更加广泛,但并不因此而限定本发明的保护范围。

[0052] 本实施例提供一种 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜制作方法,在镍箔基底上制备薄膜,包括 LaNiO_3 底电极的制备和 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜的制备。

[0053] 首先 LaNiO_3 底电极的制备:

[0054] (1) 乙酸镍与硝酸镧按摩尔比1:1量取,去离子水与乙酸按质量比1:5加入烧杯中使其浓度达到0.2 mol/L。通过恒温磁力搅拌器,在100℃条件下加热搅拌20~40min;

[0055] (2) 将溶液冷却至室温,以甲酰胺与去离子水质量比为1:5比例,向溶液中加入甲酰胺,得到稳定的LaNiO₃胶体;

[0056] (3) 采用旋涂工艺向镍箔基底上旋涂LaNiO₃稳定胶体,形成LaNiO₃湿凝胶膜,旋涂工艺的旋转速度为2900转/分~3100转/分,旋转时间为20~40s秒;

[0057] (4) 采用第一热处理工艺对基片进行热处理,其设置程序参数为:1s由初始温度升到160℃,保温5min,再1s由160℃升到400℃,保温6min, 2s由400℃升到700℃,保温4min;

[0058] (5) 重复上述(3)甩胶工艺、(4)第一热处理工艺,直到LaNiO₃底电极达到约400nm,

[0059] (6) 采用第二热处理工艺于700℃的管式电阻炉中热处理30 min。得到LaNiO₃底电极。

[0060] 进一步,Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆双钙钛矿柔性铁电薄膜的制备如下:

[0061] 钼酸铵与乙酸镍摩尔比为0.7:0.3进行配比,通过恒温磁力搅拌器搅拌,得到稳定胶体;使用硝酸铋、硝酸铁、乙酸镍、钼酸铵作为初始原料;乙二醇甲醚为溶剂,另外配制Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆前驱体溶液过程中还使用到柠檬酸,(柠檬酸为络合剂能够均匀分散溶胶体系中的金属离子,使得柠檬酸盐的稳定性和分解温度均增加,从而使胶体的稳定性增加)另外考虑到Bi容易挥发的特性,本实验中的所用硝酸铋的量都超过了5%摩尔分数;

[0062] (1) 通过恒温磁力搅拌器搅拌盛放于烧杯B中的硝酸铋、乙二醇甲醚至硝酸铋完全溶解于乙二醇甲醚中;

[0063] (2) 通过恒温磁力搅拌器在80~100℃温度下搅拌盛放于烧杯C中的乙酸镍、乙二醇甲醚,待溶解完毕后冷却;

[0064] (3) 待烧杯B的溶液完全溶解后,向烧杯B中先加入硝酸铁;待硝酸铁完全溶解后将C烧杯中冷却了的溶液倒入B烧杯中;

[0065] (4) 再在B烧杯中加入柠檬酸至完全溶解;

[0066] (5) 待柠檬酸溶解后再在B烧杯加入钼酸铵溶解2 h,得到稳定的暗红色澄清透明胶体;

[0067] (6) 将溶液用四层中速定量滤纸进行过滤,得到Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆胶体。

[0068] 其次,制备Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆双钙钛矿铁电薄膜具体如下:

[0069] 采用旋涂工艺向LaNiO₃底电极上旋涂Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆稳定胶体,形成Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆湿凝胶膜,旋涂工艺的旋转速度为2900转/分~3100转/分,旋转时间为20秒;

[0070] 采用第三热处理工艺对Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆湿凝胶膜进行热处理,即将Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆湿凝胶膜放在加热板上150℃干燥5min;

[0071] 采取第四热处理工艺,于400℃的管式炉中热处理10 min。得到Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆薄膜;

[0072] 采取第五热处理工艺,于600℃的管式炉中热处理3 min。得到Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆薄膜;

[0073] 重复上述的旋涂工艺、第三热处理工艺到第五热处理工艺,直到Bi₂FeMo_{0.7}Ni_{0.3}O₆铁电薄膜达到570 nm;

[0074] 采取第六热处理工艺,于700℃~730℃的管式电阻炉中热处理10 min(此过程是退火,目的是促使薄膜完全结晶化);

[0075] 即可得到 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜,并利用离子溅射将在 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 铁电薄膜的表面上喷涂电极材料Au;

[0076] 注意:第二、三、四热处理工艺要将基片慢慢推入管式炉中,用时再将基片慢慢拉出,在取放基片时,进行一定的时间控制,防止薄膜因温度骤变而开裂。

[0077] 对上述实施例 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜进行分析:

[0078] 参照图1,可以看出 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜具有铁电性。参照图2a(SEM图)可以看出薄膜具有致密且均匀的微观结构且没有任何孔洞。参照图2b(AFM图)可以看出颗粒均匀细小,致密度较好,平均表面粗糙度 $R_a=7.56\text{nm}$ 。该表面形貌可以辅证 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿铁电薄膜具有良好的光伏性能。参照图3,可以看出光照强度对 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜光伏性能有很大的影响。且薄膜具有明显的整流特性,光照强度为 $110\text{mW}/\text{cm}^2$ 时,薄膜具有良好的光伏性能,开路电压 $V_{oc}=0.7\text{V}$,短路电流密度 $J_{sc}=9.12\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。而在暗场下没有光电流以及光电压产生,参照图4,可以看出 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 双钙钛矿柔性铁电薄膜具有开关效应,即铁电光伏材料的光电流方向能够随着极化方向的改变而转换,当薄膜负向极化后光电流方向为正向而正向极化后光电流方向变为负向,这个独一无二的特性拓宽了铁电光伏材料的应用领域。参照图5,可以看出应力对 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 柔性双钙钛矿铁电薄膜的光伏性能有一定影响。不同曲率下弯曲的薄膜光伏性能有所不同,随着曲率半径的减小,开路电压大约为 0.7V ,短路电流由 $J_{sc}=8.02\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下降到 $J_{sc}=4.05\mu\text{A}/\text{cm}^2$,这可能是由于应力影响了铁电材料的极化。参照图5,可以看出 $\text{Bi}_2\text{FeMo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_6$ 柔性双钙钛矿铁电薄膜的机械稳定性较好,在不同次循环弯曲下,光伏性能的变化较小。

[0079] 尽管本发明已进行了一定程度的描述,明显地,在不脱离本发明的精神和范围的条件下,可进行各个条件的适当变化。可以理解,本发明不限于所述实施方案,而归于权利要求的范围,其包括所述每个因素的等同替换。

[0080] 此外,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

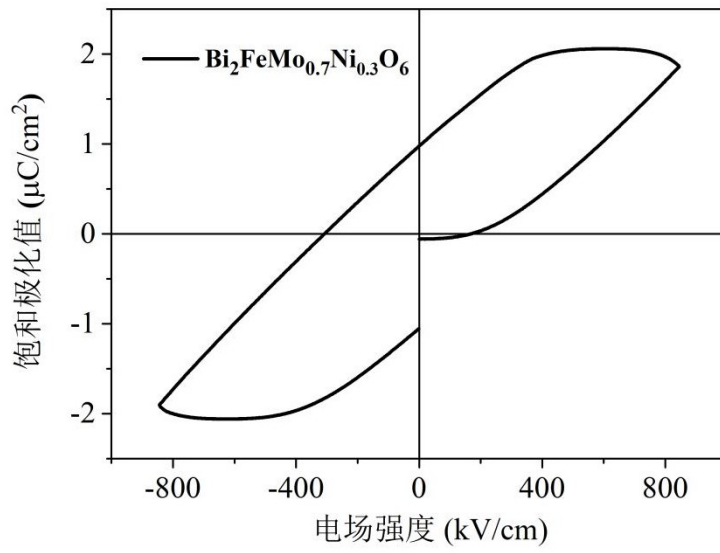


图1

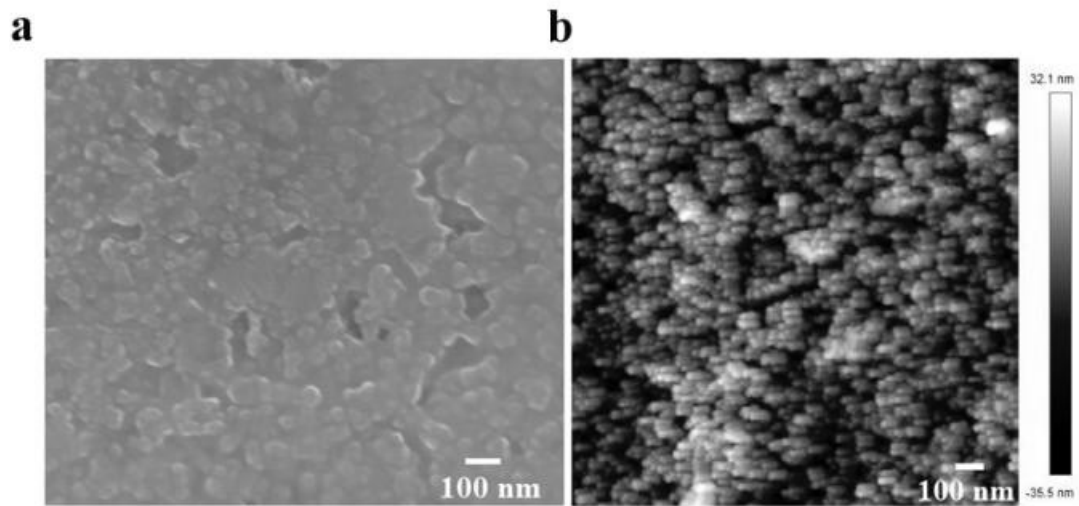


图2

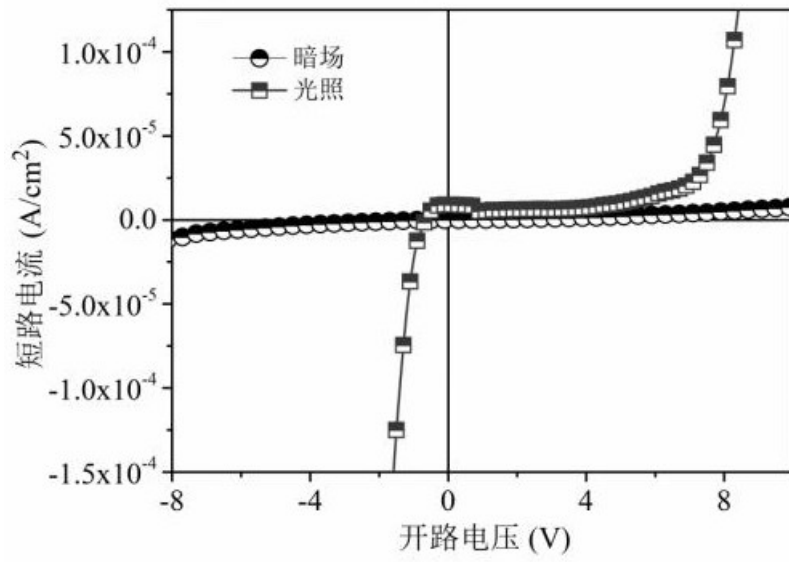


图3

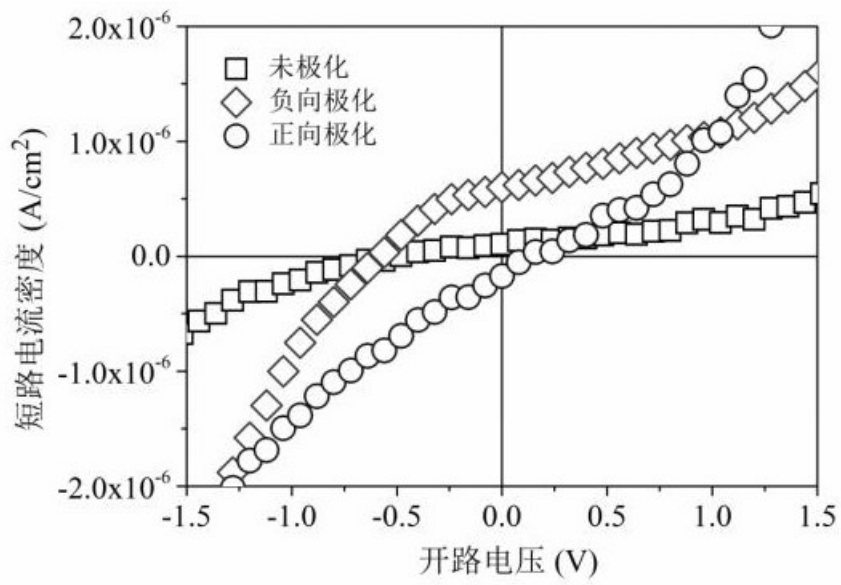


图4

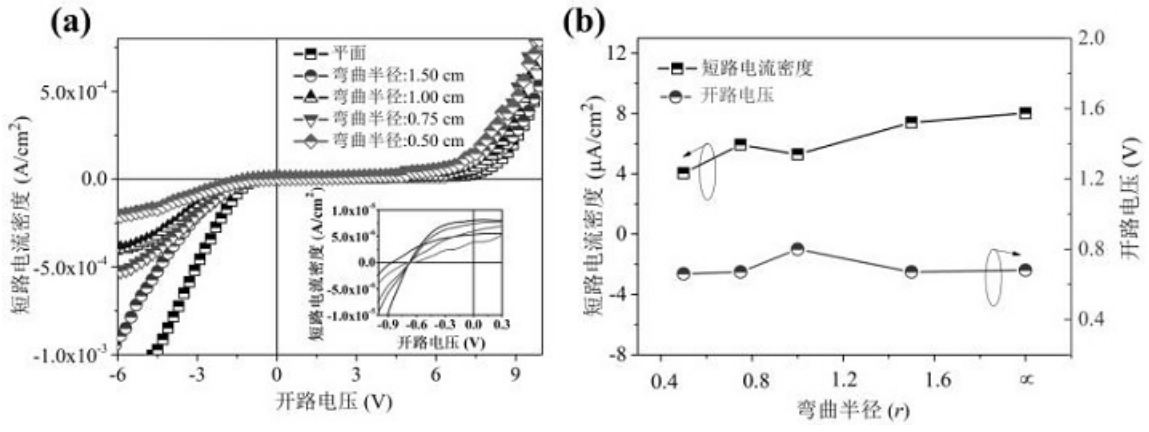


图5

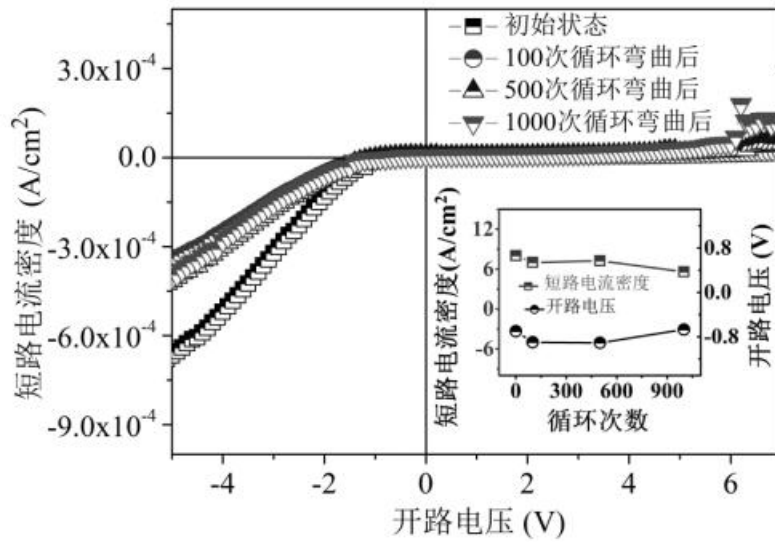


图6