

岛津 XPS&SPM 技术研究太阳能电池有机涂层材料

XPS-SPM-002

摘要：太阳能电池器件中各个纳米涂层的形貌及厚度对于光电转换效率起着至关重要的作用，本文采用 XPS 与 SPM 技术联用进行有机涂层结构表征和元素种类及各个元素价态检测。

关键词：太阳能电池 有机涂层 X 射线光电子能谱 (XPS) 扫描探针显微镜 (SPM)

近年来，随着人类对可再生能源的需求不断增加，引起来科学家的广泛研究。可再生能源，取之不尽，用之不竭，包括太阳能、水能、风能、生物质能、波浪能、潮汐能、海洋温差能、地热能等等。其中，太阳能是太阳的热辐射能，可以通过太阳能电池器件实现光电转换，为人类解决日益迫切的能源问题。

1883 年第一块太阳电池由 Charles Fritts 制备成功，自此之后不断发展，已经有四代，分别是第一代基板硅晶 (Silicon Based)、第二代为薄膜 (Thin Film)、第三代新观念研发 (New Concept)、第四代复合薄膜材料。

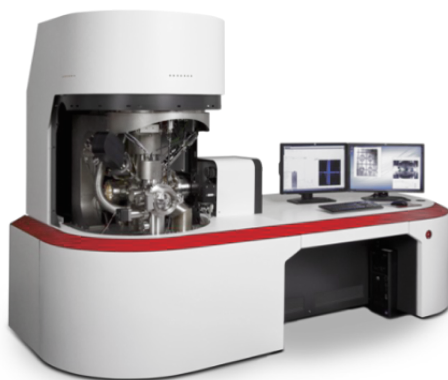
近年来，第三代钙钛矿电池，也就是新概念电池，因为性能优异、成本低廉、商业价值巨大，引起了科学家们的研究热潮。商用 ITO 玻璃在制作 OLED 器件之前，通常需要适当的方法对其表面进行改性，以改进其表面电学性能及形态结构。

为了研究太阳能电池的阳极表面有机涂层的物理化学结构，本文采用 XPS 与 SPM 技术分别对有机涂层的形貌和成分进行测试，给出了相关信息。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (Axis Supra) 扫描探针显微镜 (SPM-9700HT)



1.2 分析条件

XPS 测试参数

激发源：单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)

X 射线高压：15 kV

发射电流：全谱 10 mA，元素精细谱 15 mA

停留时间 (Dwell time)：200 ms

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

分析区域：slot 模式 (700*300 μ m)

扫描速度：全谱 1 eV，窄谱 0.1 eV

SPM 测试参数

模式：接触模式 (Contact mode)

扫描器：125 μ m x 125 μ m x 7 μ m

探针：弹性系数 0.2 N/m

扫描范围：10 μ m x 10 μ m

扫描角度：0 deg

像素：512 x 512

1.3 样品性状

样品性状：透明块状，如图 1。

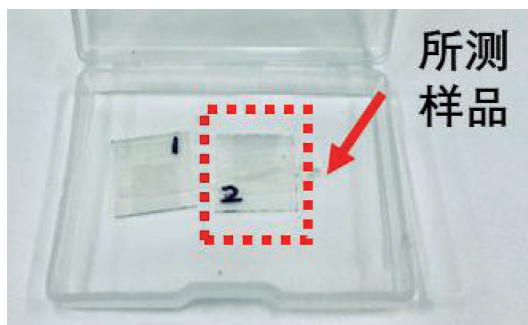


图1 样品状态图

1.4 样品处理

SPM：采用 3M 双面胶带直接将样品粘贴于不锈钢圆片上；

XPS：采用 3M 双面胶带直接将样品粘贴于样品台上。

■ 结果与讨论

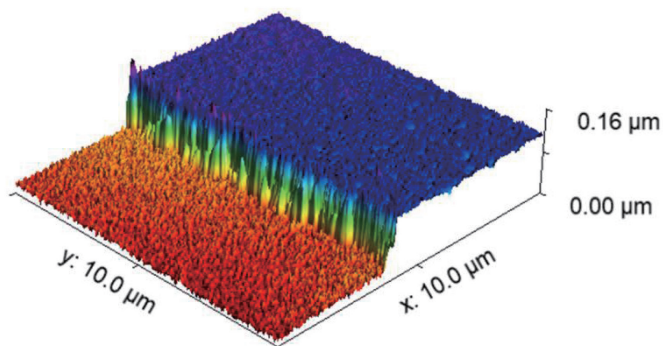


图2 有机涂层的AFM三维形貌图

将有机薄膜表面，用干净的尖细刀片轻轻划开，露出基底（导电玻璃 ITO）。再使用接触模式，在 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ，扫描出样品表面的形貌图。图 2 是太阳能电池的有机薄膜涂层三维形貌图。通过 SPM-9700HT 的基本模式中的接触模式，表征出台阶状的有机涂层形貌结构。在图 2 中，蓝色部分是有机薄膜涂层，橙红色部分是太阳能电池的阳极 ITO（基底）。

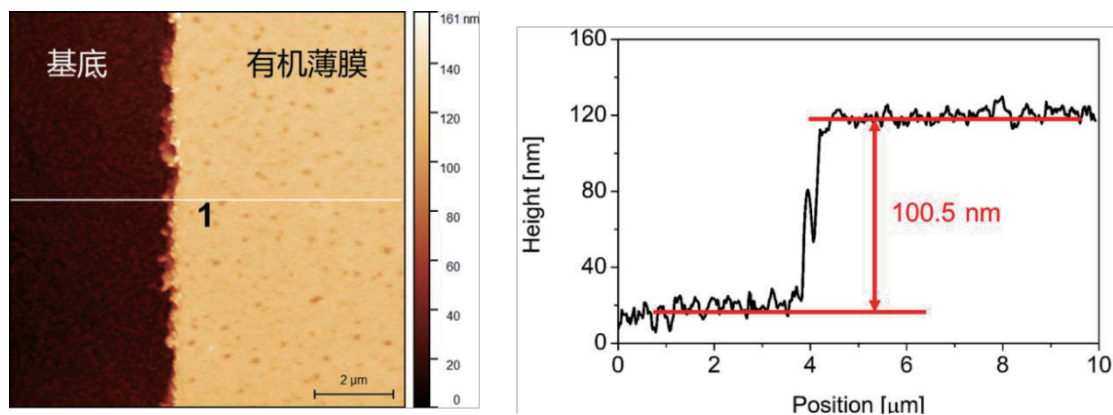


图3 有机薄膜涂层的二维形貌图（左）和剖面线（右）

在图 3 中，左图的有机薄膜部分，显示出有机薄膜旋涂工艺导致的孔状结构，而非均匀平滑的形貌结构。SPM-9700HT 除了展现直观的形貌结构外，后期的数据处理，还能进一步得到更多的信息。图 3 是在其 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 二维图片中，拉一条剖面线，可以得到有机薄膜的厚度。左图是形貌图，图中白线是所提取的高度信息区域；右图是对应左图的剖面线。最后得到薄膜厚度是 100.5 nm。

XPS 技术在纳米级有机薄膜结构中元素的无损分析领域具备独特的优势，为了进一步验证有机薄膜的元素及化学态信息，采用 XPS 技术进行表征，全谱结果见下图 4，表面主要含有 C、O、In、Sn、Zn、Si、Na、N、S 元素，其中 In、Sn、Zn 元素的存在证明此 ITO 材料基底是经过 Zn 掺杂处理的；而 Si 元素的存在主要来源于硅基底，也证明有机薄膜结构并非十分致密；其中 N 元素及 S 元素的存在验证了有机薄膜结构。

进一步对各元素精细谱进行测试，其中 In、Sn 元素为 ITO 中的氧化铟锡结构；Zn 元素主要以氧化锌 / 硫化锌的化学态存在；C 元素主要以可能的 C-C (C 1)、C-N/C-S (C 2)、C-O (C 3)、S=O/C=O (C 4)、O-C=O (C 5) 的化学态存在；测得的 Si 元素主要以氧化硅的化学态存在；O 元素主要以可能的金属氧化物 /C-O (O 1、O 2) 及 Si-O (O 3) 的化学态存在；N 元素主要以可能的 C-N (N 1)、铵盐 (N 2) 的化学态存在；S 元素主要以可能的金属硫化物 (S 1)、C-S (S 2)、S=O (S 3)、硫酸盐 (S 4) 的化学态存在；Na 元素可能主要来源于合成过程中的离子残留或者玻璃基底。

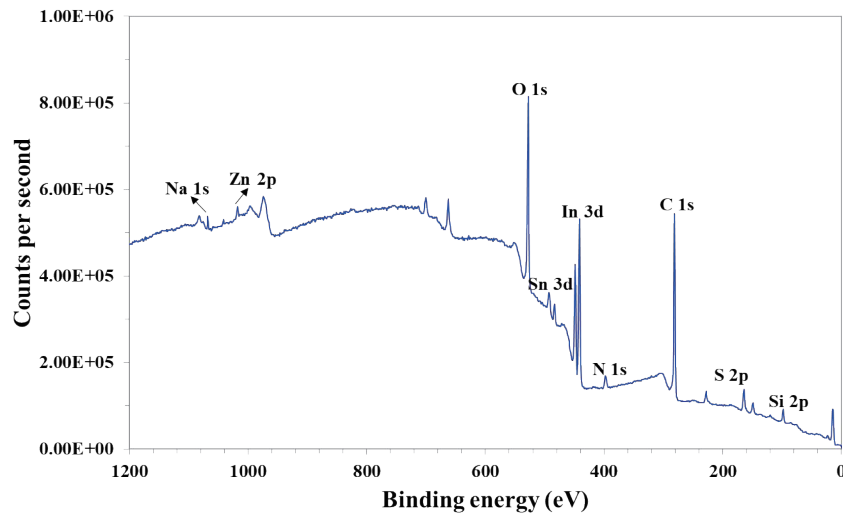
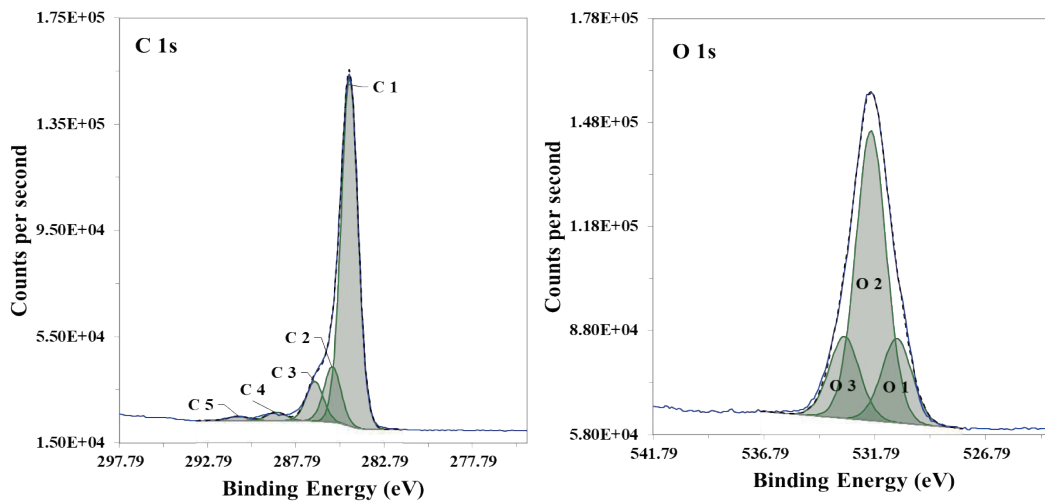
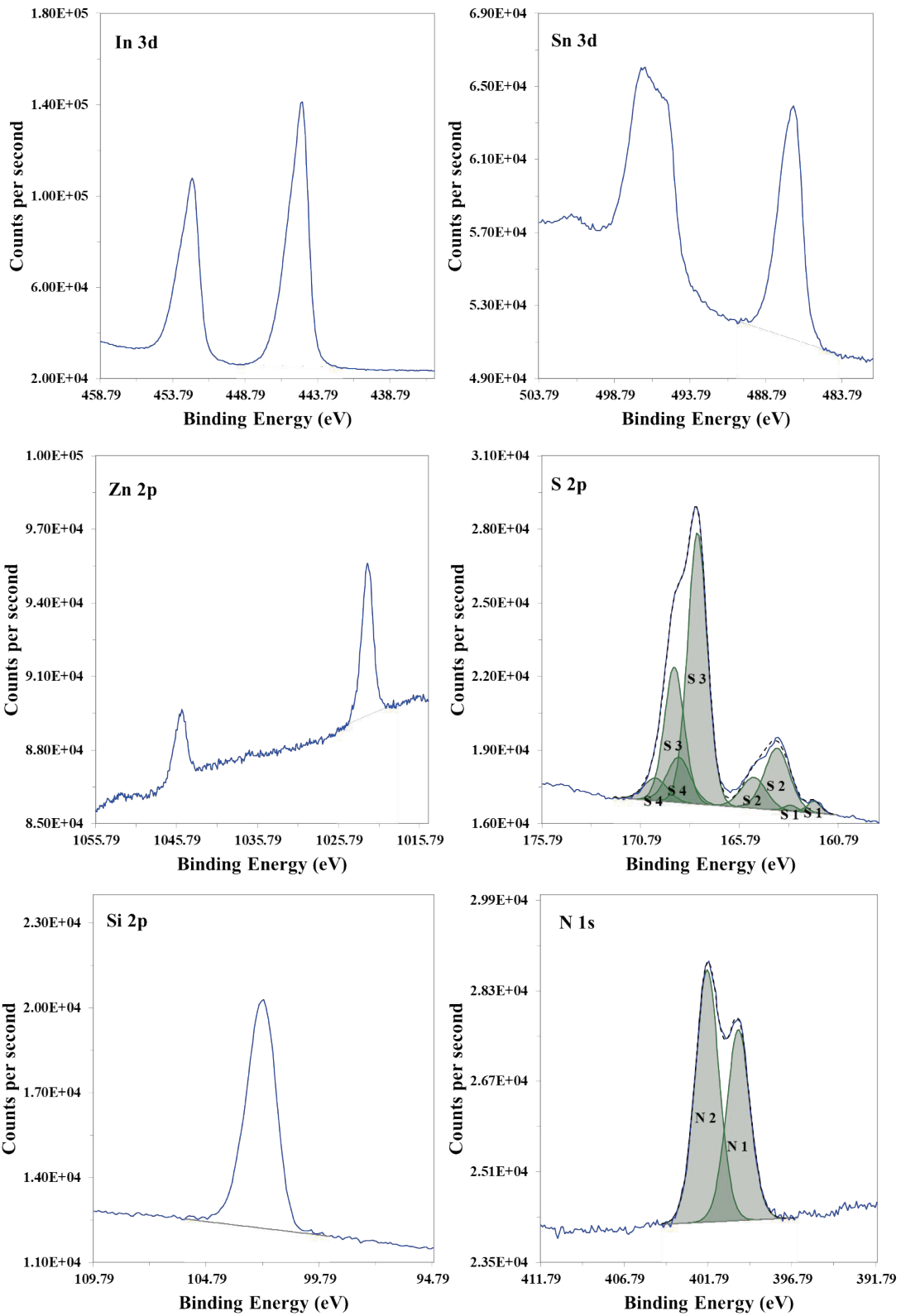


图4 全谱扫描结果





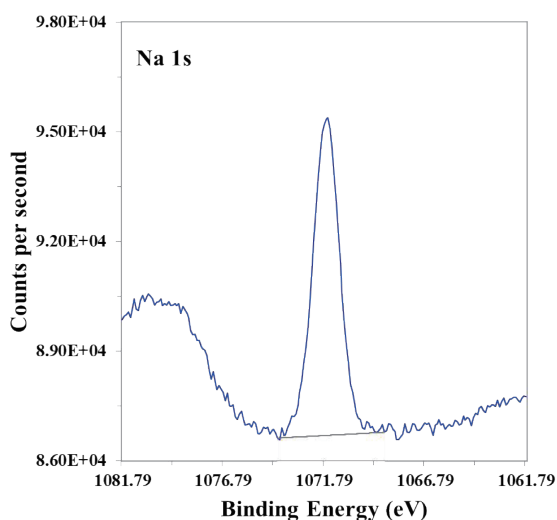


图5 各元素精细谱扫描结果

■ 结论

本文采用 SPM-9700HT 从形貌分析的角度，将太阳能电池阳极上的有机薄膜涂层的形貌结构可视化，分别以二维和三维的形式展现出来，再进一步地数据分析，可以展现出有机薄膜涂层的精确厚度。采用 XPS 技术验证了表面有机薄膜层的存在，并检测出具体元素的种类及对应存在化学态信息。