

# 岛津光电子能谱技术表征太阳能电池缓冲层结构

XPS-001

**摘要：**太阳能电池基底材料的结构对于整个电池的性能起着至关重要的作用，本文通过 XPS 以及氩离子深度剖析技术对太阳能电池氧化钼缓冲层结构进行表征，分别给出了元素化学状态及随深度变化的材料结构信息。

**关键词：**太阳能电池 氧化钼 硅片 X 射线光电子能谱 (XPS) 深度剖析

一直以来，过渡金属氧化物由于其 d 壳层未被填满，因此在失去一个或者多个电子后可以呈现出多种价态，导致其电学性质多样。过渡金属氧化物在制备过程中，制备工艺不同会影响氧空位的产生，氧空位可以用来俘获电子，也会促进载流子的产生，进而影响材料性质。此外，过渡金属氧化物具有较宽的功函数范围（从  $ZrO_2 \sim 2 \text{ eV}$  到  $V_2O_5 \sim 7 \text{ eV}$ ），更适合与有机材料进行良好的能级匹配，可以降低能级势垒，因此被广泛应用到

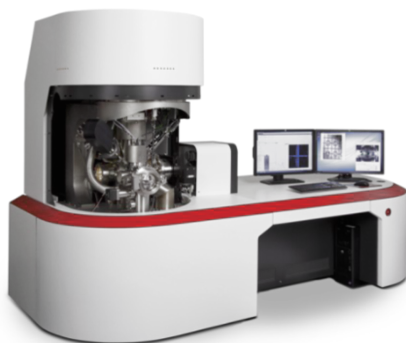
有机电致发光材料 (OLED)、有机太阳能电池材料 (OPV) 器件中充当缓冲修饰层。 $MoO_3$  作为过渡金属氧化物，具有在可见光范围内的高透明度、性能稳定等特点，因此被广泛用在叠层 OPV 的连接层中，并取得了较好的效果。

本工作采用硅片作为基底，表面通过原子层沉积  $\sim 10 \text{ nm}$  的氧化钼层，通过 XPS 技术及氩离子刻蚀深度分析技术表征材料结构。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (Axis Supra)



### 1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 ( $Al K\alpha$ , 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 ( $700 \times 300 \mu\text{m}$ )

扫描速度：全谱 1 eV，窄谱 0.1 eV

刻蚀枪参数：5keV3000Ar<sup>+</sup>

### 1.3 样品及处理

岛样品性状：玻璃状。

以硅片作为基底，分别为不同臭氧浓度处理 (45%O<sub>3</sub>、50%O<sub>3</sub>、55%O<sub>3</sub>) 及不同制备方法 (MoAlO 共沉积及热蒸发 Evaporation) 得到的含钼材料，其中表面沉积含钼层约 10 nm。样品制备完成后抽真空保存，采用铜片直接将样品压于样品台上，测试前取出迅速将样品送入真空腔。

## ■ 结果与讨论

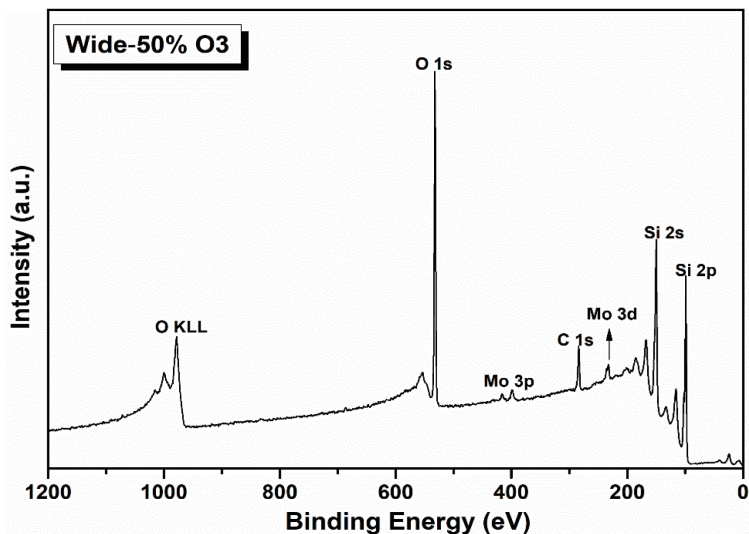


图1 全谱扫描结果

通过 XPS 全谱结果可以判断表面元素种类，进行初步定性分析。选取 50%O<sub>3</sub> 处理的材料进行全谱扫描，见图 1，可以看出材料表面主要含有碳元素（C 1s）、氧元素（O 1s）、硅元素（Si 2p 和 Si 2s）以及钼元素（Mo 3d 和 Mo 3p）。除此之外，全谱结果中还可以观察到氧元素俄歇峰（O KLL）。

进一步采集精细谱数据分析，见图 2，Mo 元素及 O 元素均含有两种化学态。Mo 元素主要以 +5 价及 +6 价的化学态形式存在，且不同制备条件下二者的相对含量有一定差异；O 元素主要以 MoO<sub>x</sub> 及吸附态氧物种的化学态形式存在。采用如下公式进行计算可以得到 MoO<sub>x</sub> 物种中的 O/Mo 原子比（MoAlO 样品中存在氧化铝物质，故不能按此公式计算），结果见图 3，进一步推算出表面氧空穴的含量。

$$\frac{O}{Mo} = \frac{Mo^{6+} \times 6 + Mo^{5+} \times 5}{Mo^{6+} + Mo^{5+}} \times 3$$

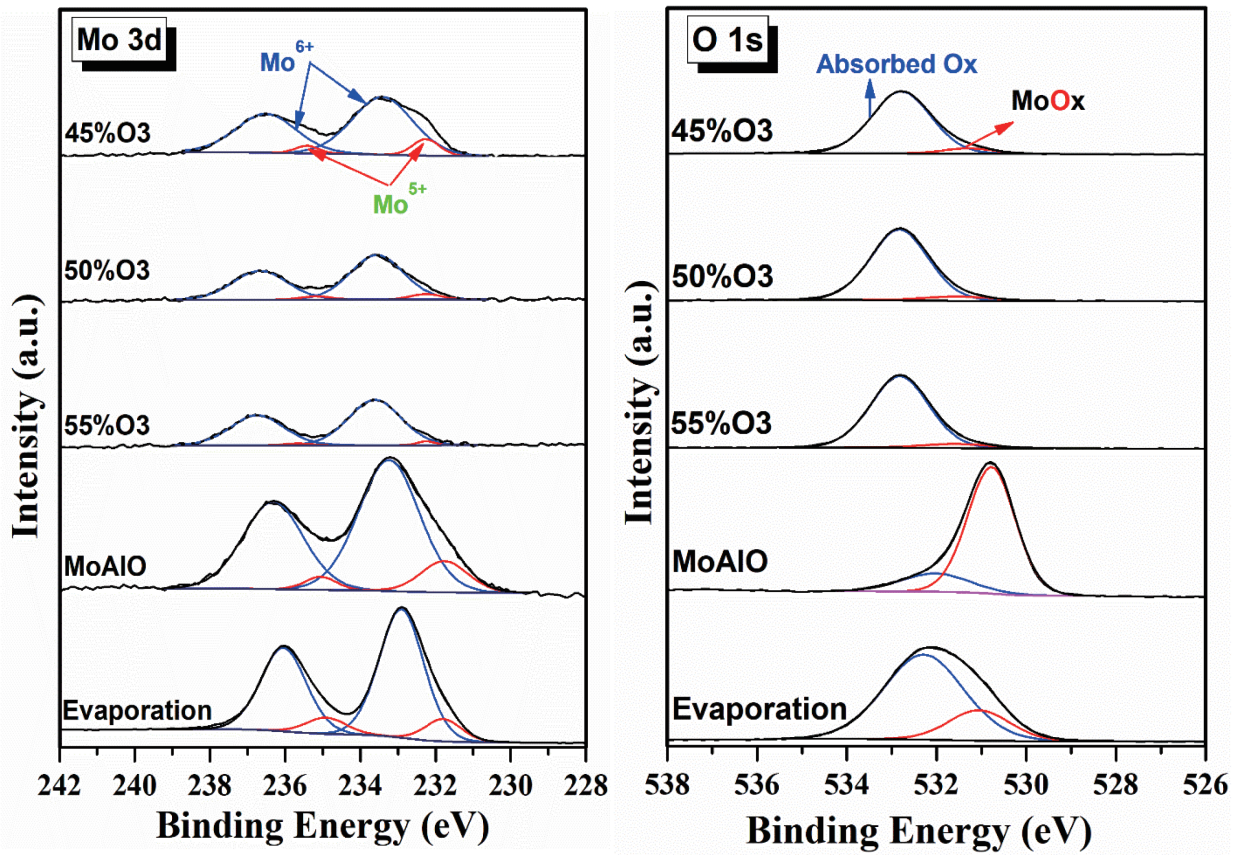


图2 不同样品精细谱扫描结果

随着沉积时采用臭氧浓度的上升，O/Mo 原子比同样呈现出上升趋势，热蒸发方法制备的材料中 O 相对原子占比要比臭氧制备的低，说明该材料中可能具有更多的氧空位，MoO<sub>x</sub> 薄膜中存在氧空位，即高价态的 Mo 被还原至较低价态，负电荷聚集增多来补偿氧的空位，会导致 Mo 之前空 4f 轨道被电子部分占据，降低功函数。氧空位浓度是影响 MoO<sub>x</sub> 作为空穴传输层有效分离光生载流子的重要因素之一，因此会进一步影响电池性能。

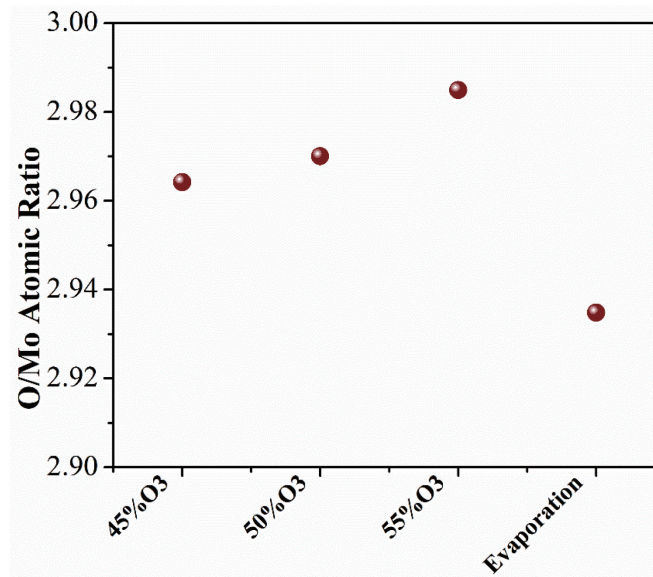


图3 不同制备条件下O/Mo原子比

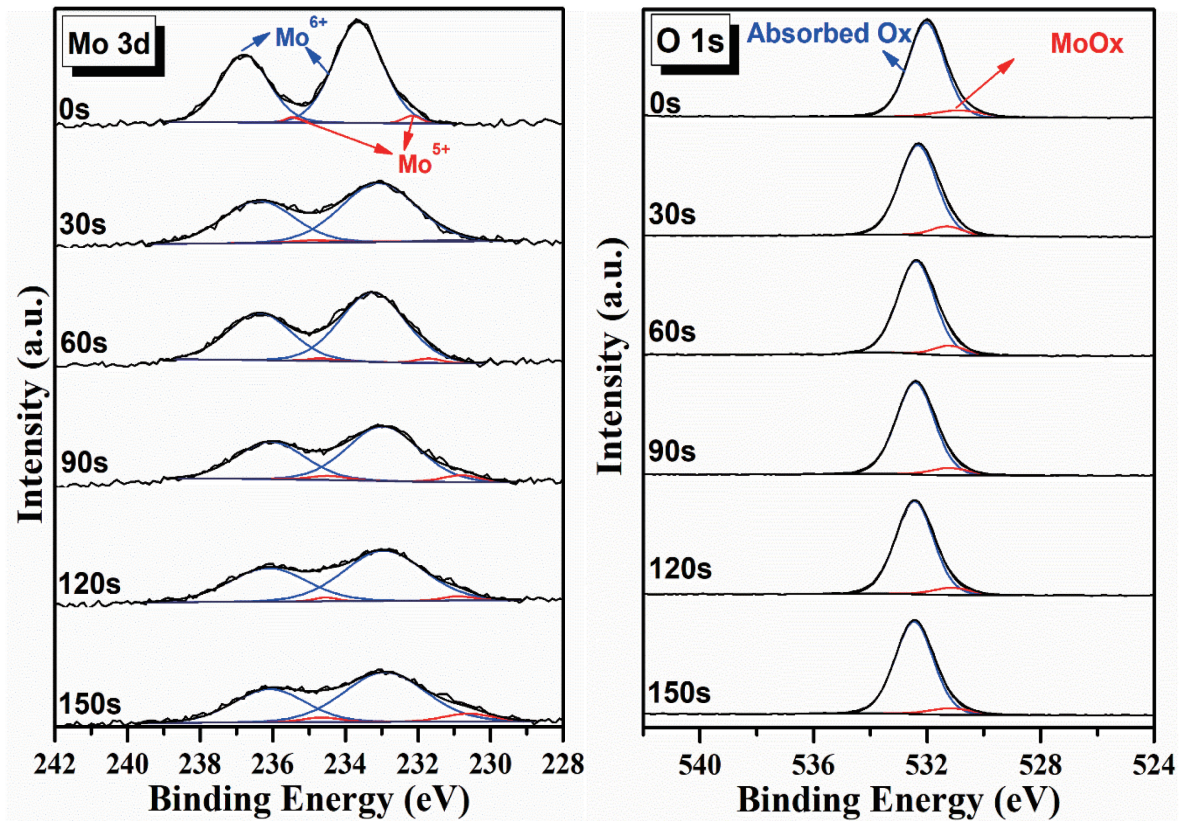


图4 50%O3处理条件下样品的深度分析结果

采用氩离子深度剖析可以获得 Mo 元素随深度的价态变化，有利于深入研究 MoOx 的成膜质量和其作为选择性载流子传输层的性质。氧化钼在氩离子刻蚀过程中可能会发生择优溅射，即部分 O 元素被优先刻蚀，导致表面 O/Mo 比有所降低，因此我们选择的为 Axis Supra 多功能氩离子枪的 5keV3000Ar<sup>+</sup> 模式，具有最低能量及最大氩离子团簇数目，尽可能降低离子刻蚀对材料本身带来的影响。不同刻蚀时间时的精细谱结果见图 4，随着刻蚀深度增加，Mo 3d 谱峰有略微宽化，且向低结合能处偏移，说明部分低价态的钼物种出现。图 5 给出的是由计算得到的 O/Mo 原子比结果，可以看出随刻蚀深度增加，MoOx 薄膜的 O/Mo 原子比始终保持在 2.95 以上，整体呈现略微降低趋势，可能存在的原因：其一是刻蚀导致的部分择优溅射 O 原子，其二为 Si 基底氧化钼层夺取少量 O 原子。

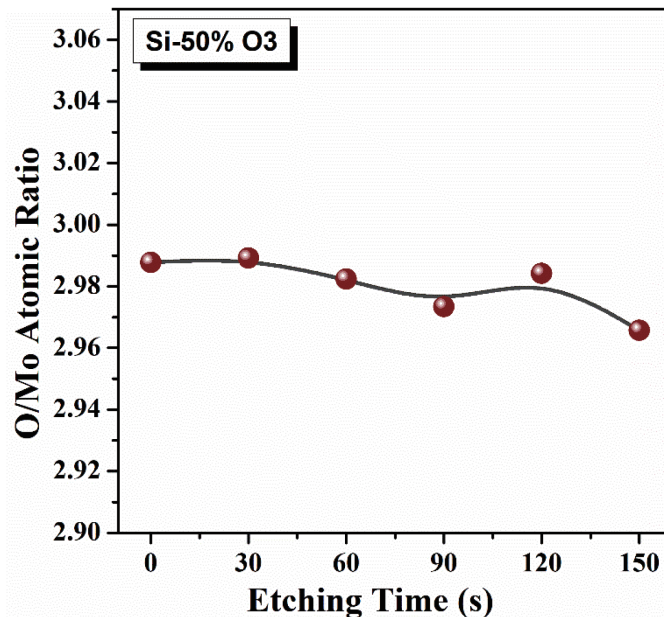


图5 50%O3处理条件下样品深度分析时的O/Mo原子比

## ■ 结论

本文采用 XPS 技术成功完成了太阳能电池基底修饰层的表征，通过全谱结果分析可进行表面元素的初步判定，进一步分析表面存在的各元素化学状态，表征了氧化钼修饰层的结构。由 O/Mo 原子比可以得到材料表面的氧空位含量。采用岛津 Axis Supra 多模式离子枪较为温和的刻蚀参数进行深度分析，可以辅助判断 MoO<sub>x</sub> 的成膜质量和其作为选择性载流子传输层的性质。