

NiO 透明导电薄膜的制备及在聚合物太阳能电池中的应用*

肖正国 曾雪松 郭浩民 赵志飞 史同飞† 王玉琦

(中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室, 合肥 230031)

(2011年4月26日收到; 2011年5月11日收到修改稿)

采用磁控溅射法制备出透明导电氧化物 NiO 薄膜. 椭圆偏振 (SE) 测试表明 NiO 薄膜在可见光区域透光性良好, 通过调节生长、退火温度可调控 NiO 的折射率. 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 手段研究表明, 通过退火、改变衬底温度等, 可有效改变 NiO 薄膜的晶体结构以及表面形貌, 实现对 NiO 导电性的调控. 采用优化后的 NiO 材料为阳极阻挡层制备出的聚合物太阳能电池器件的效率为 2.26%, 是同等条件下采用 PEDOT:PSS 阻挡层的电池器件的 3 倍以上.

关键词: NiO 薄膜, 阳极阻挡层, 聚合物太阳能电池

PACS: 68.55.-a, 81.15.Cd, 81.40.Rs, 88.40.hj

1 引言

太阳能作为一种储量最大、完全洁净的绿色能源, 被认为是解决当前能源与环境危机的最佳途径之一. 太阳能虽然分布广泛、易获得, 但能量密度较低, 大范围使用需大面积能量采集装置. 聚合物太阳能电池 (polymer solar cells, PSCs) 因其快速提升的转换效率、寿命, 以及轻质、廉价、易大面积制备、可随意剪裁等特性, 被认为是制备大面积太阳能电池的最佳选择^[1]. Heeger 认为, 一旦 PSCs 电池的转化效率突破 10%, 该电池就可以投入实用^[1]. 在过去 10 年中, 大批能高效收集电子屏蔽空穴的优秀阴极材料被报道, 如 LiF^[2,3], ZnO^[4], TiO_x^[5,6] 等. 与之形成对比的是, PSCs 器件一般采用有机膜 PEDOT:PSS 作阳极阻挡层材料^[7,8]. 这种阳极阻挡层制备简单, 短期内性能较好. 但 PEDOT:PSS 材料为弱酸性, 会腐蚀相邻薄膜, 影响电池的寿命; 其次, 它在空气中会吸潮, 不能有效的屏蔽水、氧, 而水、氧会迅速降低 PSCs 电池效率^[9].

p 型透明氧化物半导体 NiO 材料有一个宽的带隙 ($E_{\text{gap}} > 3.8 \text{ eV}$), 在可见光区域具有良好的透光性. NiO 和 ITO 薄膜层可以形成良好的欧姆

接触^[10]. 通过改变其制备条件可以有效的调控晶体生长方向^[11,12], 带隙宽度等性能. 并且, p 型 NiO 材料可以比 PEDOT:PSS 材料更好的实现高效传导空穴屏蔽电子, 避免电子与空穴复合降低短路电流 I_{SC} . 因此, 毫无疑问, 基于 p 型 NiO 阳极的电池结构, 将会是共轭聚合物电池 OPV 效率瓶颈的突破口之一.

NiO 首先被用在染料敏化太阳能电池中作为传输空穴的中间层^[13,14], 最近两年开始用在聚合物太阳能电池中作为阳极阻挡层^[15], 但是相关的研究还比较少. 因此本工作采用磁控溅射手段, 通过精确控制生长、退火温度制备出系列的 NiO 薄膜. 通过椭圆偏振 (SE) 光谱研究其光学性能, 通过 X 射线衍射谱 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 联合研究 NiO 结构形貌与电学性能之间的关联. 最终选取适合的 NiO 薄膜, 制备出 PSCs 电池模型并测试相关性能.

2 制备与测试

采用磁控溅射设备在 ITO 玻璃衬底上制

* 中科院知识创新工程青年人才领域前沿项目基金 (批准号:084N541121) 资助的课题.

† E-mail: tongfeishi@gmail.com

备 NiO 薄膜样品, 生长室背底真空为 5×10^{-5} Pa, 采用高纯 Ar(5N) 作为工作气体, 工作气压为 5 Pa, 溅射功率为 80 W. 在不同的衬底温度 ($T_{\text{sub}}=150^\circ\text{C}, 250^\circ\text{C}, 350^\circ\text{C}, 450^\circ\text{C}$) 下生长了一系列样品, 通过晶振仪对薄膜厚度和生长速率进行控制, 所制 NiO 样品膜厚均 $\sim 150\text{nm}$. 对 T_{sub} 为 350°C 时样品的退火是在磁控溅射生长室中原位退火的. 使用法国 JY 公司椭偏仪对样品进行测量. 荷兰 Philips 公司 X 射线衍射仪表征晶相, 衍射角 2θ 变化范围为 $25^\circ\text{--}80^\circ$, 步长为 0.02° . 采用美国 FEI 公司扫描电子显微镜研究样品形貌特征.

采用所生长的 NiO 样品制备 PSC 电器模型器件, 电池结构为 “ITO/NiO/P3HT: PCBM/LiF/Al”, 其中 NiO 厚度为 10 nm. 作为对比试验, 用 PEDOT: PSS 作为阳极阻挡层制备了结构为 “ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PCBM/LiF/Al” 的 PSC 器件. 其中, 聚合物有源层 P3HT: PCBM 以及阻挡层 PEDOT: PSS 是在 N_2 气手套箱中旋涂而成, 旋涂时水、氧含量均低于 1 ppm. 旋涂后通过传送装置转移到电子束蒸发仪中镀 LiF 阻挡层与 Al 电极, 膜的厚度用晶振仪来控制. 电池中有源层厚度约为 100 nm, LiF 厚度为 1 nm, Al 厚度为 200 nm. 整个过程都在 N_2 保

护或真空环境下操作.

3 结果与讨论

作为 PSCs 电池阳极阻挡层, 首先要求制备的 NiO 薄膜在可见光范围 (400—600 nm)^[16] 透光性好. 在图 1(a) 中给出不同制备条件下 NiO 薄膜的 SE 测试结果. 由图可知, 生长、退火温度等制备条件对 NiO 薄膜光吸收率的影响很小, 不同生长、退火处理条件下制备的 NiO 薄膜对 400nm 波长以上光波吸收率几乎为零. 在图 1(b) 中给出经 SE 数据换算出的 NiO 薄膜光学带隙也都为 ~ 3.8 eV. 这些都表明采用磁控溅射制备的 NiO 薄膜具有宽的光学带隙, 可让 400—600 nm 的可见光在最小光强损耗下通过, 符合 PSCs 电池阳极的透光要求. 同时, 从图 1(a) 中给的折射率变化曲线上可以发现, 通过调节生长、退火条件可在 1.6—2.4 间有效调节 NiO 材料的折射率. 这为 PSCs 电池阳极的光学设计提供了新的方向: 通过改变 NiO 材料的折射率设计阳极的光学结构, 延长太阳光在电池聚合物层中的光程, 提高电池转换效率.

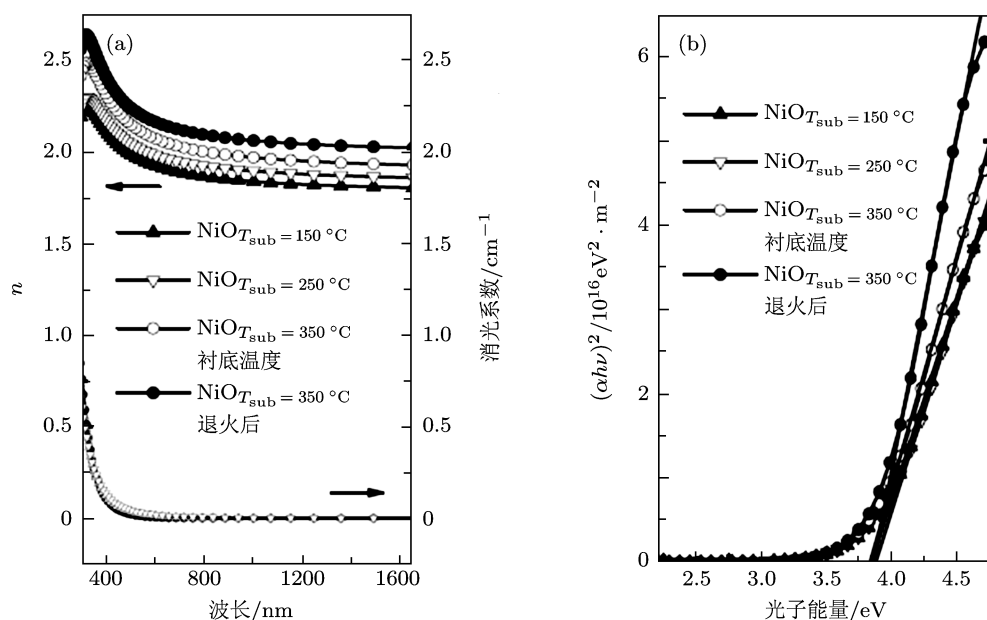


图 1 (a)SE 测量给出的不同衬底温度和退火后 NiO 薄膜的折射率和消光系数;(b) 依据椭偏数据算出的不同衬底温度和退火后 NiO 薄膜的光学带隙

图 2 给出不同 T_{sub} ($250^\circ\text{C}, 350^\circ\text{C}, 450^\circ\text{C}$) 生长的 NiO 薄膜的 XRD 图. 很明显随衬底温度的提升, NiO 薄膜 (111) 面衍射峰的强度逐渐减小, T_{sub}

为 250°C 时 (111) 衍射峰强度最大; T_{sub} 为 350°C 时 (111) 衍射峰强度只有 250°C 时的一半; 而当 T_{sub} 升高到 450°C 时, 该衍射峰已弱化为波

包. 另一方面,(100) 面衍射峰的强度随 T_{sub} 的增加而增加, 最终 450°C 时 NiO 薄膜以 (100) 取向为主. 这些变化表明: NiO 薄膜的取向与 T_{sub} 之间存在依赖关系. Choi 小组指出^[17], NiO 晶体生长的方向与 O^{2-} 的排列有关. 当工作气体为 O_2 或等离子体中有较多的 O^{2-} 时, NiO 晶体将以氧的密排面 (111) 面生长; 当工作气体为 Ar 或者 O_2 占很小比例时, 同时含有 Na^+ 和 O^{2-} 的 (100) 面具有最小表面能, NiO 晶体将趋向于沿 (100) 面生长. 因此, 采用 Ar 作工作气体而低 T_{sub} 时 (如 $T_{\text{sub}}=250^{\circ}\text{C}$), 溅射出的 NiO 仍有沿 (100) 面生长的趋势. 但由于衬底的温度较低, 没有获得足够的表面迁移能, 因此各种晶面取向同时出现; 当 T_{sub} 增大时, 原子到达衬底时有更多的动能在表面迁徙^[18] 到表面能小的晶面 (100) 生长. 因此 T_{sub} 为 350°C 时 (111) 面衍射峰强度明显下降, (100) 面衍射强度明显升高; 最终随着温度的进一步升高 T_{sub} 为 450°C 时, NiO 薄

膜以 (100) 取向为主, 得到晶体结构较好、近似单晶的 NiO 薄膜.

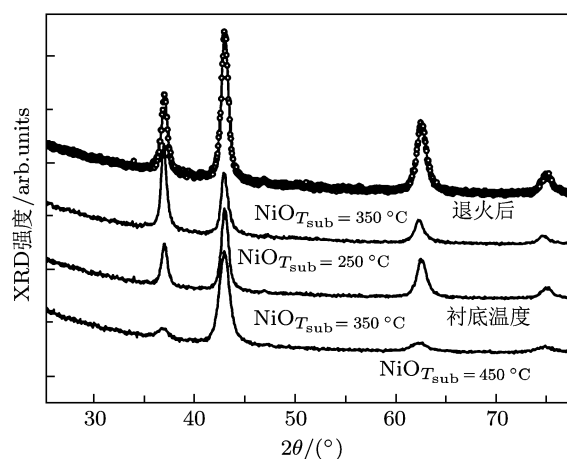


图2 不同衬底温度 (250°C , 350°C , 450°C) 下生长 NiO 的 XRD 谱, 以及 600°C 真空退火后 $T_{\text{sub}}=350^{\circ}\text{C}$ 的 NiO 样品 XRD 谱图

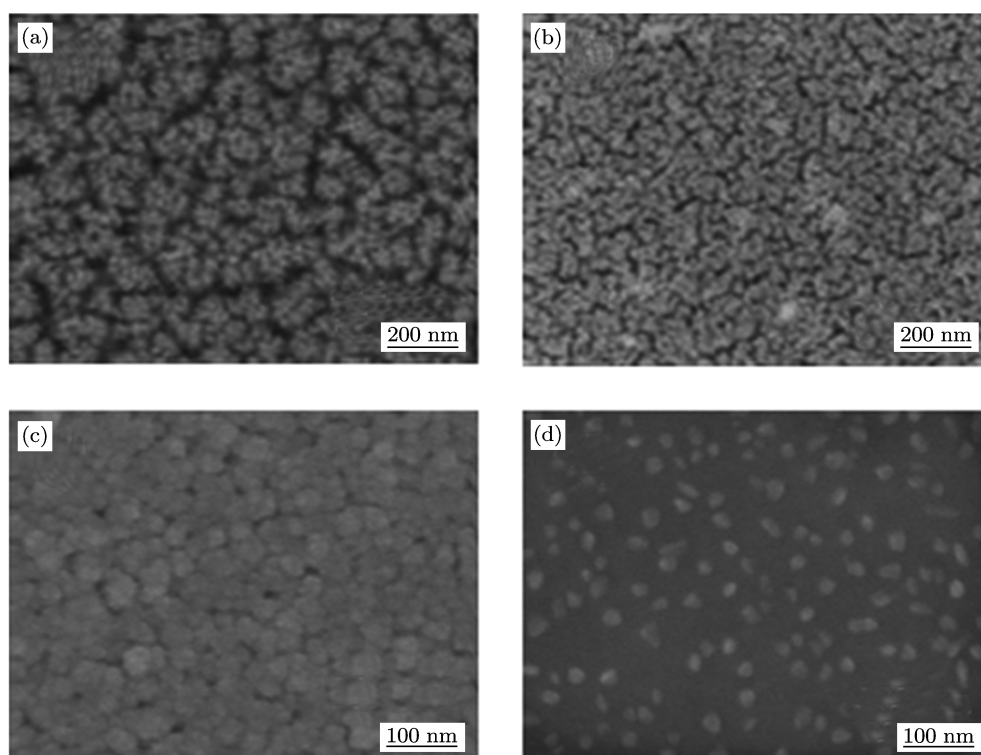


图3 (a) $T_{\text{sub}}=150^{\circ}\text{C}$ 的 NiO 的形貌;(b) $T_{\text{sub}}=250^{\circ}\text{C}$ 时 NiO 形貌;(c) $T_{\text{sub}}=350^{\circ}\text{C}$ 时 NiO 形貌;(d) 600°C 真空退火后 $T_{\text{sub}}=350^{\circ}\text{C}$ 时 NiO 薄膜的形貌

采用四探针法测量图 2 中各 NiO 样品后发现: T_{sub} 为 250°C 的样品电阻在兆欧量级, 近似与半绝缘材料; T_{sub} 为 450°C 的样品不导电; 只有 T_{sub} 为 350° 的 NiO 样品面电阻 (R_s) 为 $3.02 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$. 结

合图 3(b) 给出的 T_{sub} 为 250°C 时 NiO 薄膜的扫描电镜 (SEM) 结果, 很明显此时的 NiO 薄膜是由无数小 NiO 颗粒无序的堆积起来的, 晶粒之间结构松散, 空穴很难在晶粒之间运输, 因此在宏观上显现

出大电阻. 在讨论 T_{sub} 为 450°C 的样品前, 必须指出 NiO 虽然是第一种被报道的 p 型透明导电氧化物半导体 (TOSs) 材料 [19], 但纯净的 NiO 材料本身是一种绝缘体材料. 由于 NiO 薄膜在制备过程中会产生 Ni 空位使得体系能够通过空穴运动传导电流, 转变为一种 p 型半导体材料 [20]. 之前 XRD 的分析指出, T_{sub} 为 450°C 时 NiO 薄膜, 有着较好的取向和晶体结构, 相应的体系中 Ni 空位缺陷浓度降低. 因此, 此时 NiO 薄膜宏观上表现为绝缘体.

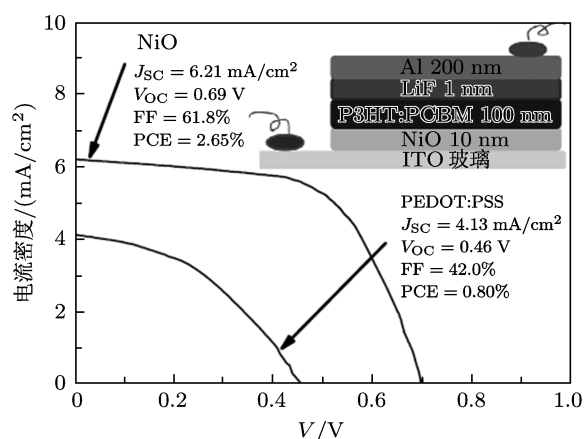


图 4 分别采用 NiO 与 PEDOT:PSS 为阳极阻挡层材料的 PSC 电池的 I - V 曲线测试结果(插入图为“ITO/NiO/P3HT:PCBM/LiF/Al”结构 PSC 电池结构示意图. 根据 Abe 等人的报道 [22], 空穴在 NiO 中的扩散系数 D 约为 $4 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$, 空穴寿命 τ 依赖于光照强度, 范围在 $3 \times 10^{-2} - 1 \times 10^0 \text{s}$ 间. 所以可根据公式 $L = \sqrt{D \cdot \tau}$ 计算出空穴的扩散长度约 $L = \sqrt{D \cdot \tau} \approx 1 \times 10^{-5} \text{m}$. 因此, NiO 阻挡层(厚度约为 10nm)中不会与电子复合, 可以更有效的传输空穴)

作为一种二维结构, NiO 薄膜的性能与形貌紧密联系, 在图 3 中给出不同条件下 NiO 薄膜的 SEM 图. 图 3 (a),(b),(c) 分给出 T_{sub} 为 150°C , 250°C , 350°C 时 NiO 薄膜的形貌. 前面已经提到, T_{sub} 为 250°C 时样品由松散的 NiO 晶粒堆积起来, 有明显的晶界. 很显然 T_{sub} 为 150°C 时 NiO 晶粒之间排列更加的疏松, 晶粒之间有明显的缝隙, 宏观上也表现出绝缘体性质. T_{sub} 为 350°C 时, 薄膜形貌为 NiO 晶粒的致密排列, 晶粒间有互融趋势. 四探针法测出样品面电阻 (R_s) 为 $3.02 \text{k}\Omega/\text{cm}^2$, 说明此时 Ni^+ 空穴浓度较大, 空穴也能在薄膜中实现输运. 但用做电池电极, 仍然会大幅增加电池内阻, 导致电池光伏性能的降低 [21]. 需要进一步优化材料结构, 降低电阻. 因此对 T_{sub} 为 350°C 的样品进行原位退火处理, 图 2 中给出 600°C 退火前后 T_{sub} 为 350°C 的样品 XRD 图谱. 通过对比, 经退火后 NiO 衍射峰强度大幅度提

升, 半峰宽也有所下降, 说明 600°C 退火能有效优化 NiO 晶体的晶体结构, 减小体系的无序度. 但各衍射峰的增加幅度基本一致, 说明此时薄膜仍是多晶结构, 原位退火并没有改变 NiO 晶体结构, 体系中仍有大量缺陷存在. 在图 3(d) 中给出生长温度经 600°C 退火后 NiO 的 SEM 形貌, 很明显原有的晶界在退火后变得不明显, 只有少量的 NiO 晶粒存在与 NiO 薄膜上, 晶界电阻大幅削弱. 相应的此时四探针测量结果表明 NiO 薄膜 R_s 为 $0.51 \text{k}\Omega/\text{cm}^2$.

如上所述, 通过多种手段联合测量、对比和分析, 得到了 R_s 最优化的 NiO 薄膜材料. 用此材料 (T_{sub} 为 350°C 并经 600°C 退火后得到的致密的 NiO 薄膜) 作为电子阻挡层制备出图 4 插图所示的 PSC 器件, 并以 PEDOT:PSS 作为阻挡层制备出对比器件. 对两种电池器件在 1.5AM 标准光强下做了 I - V 曲线对比测试, 结果如图 4 所示. 从图中可以明显看出, 采用 NiO 为阳极阻挡层与 PEDOT:PSS 为阳极阻挡层的器件相比: 短路电流 I_{sc} 由 $4.13 \text{mA}/\text{cm}^2$ 提高到 $6.21 \text{mA}/\text{cm}^2$, 开路电压 V_{oc} 由原来的 0.46V 升到 0.69V , 填充因子 FF 也从 42.0% 变为 61.8% , 电池各项数据都较 PEDOT:PSS 时有了明显的提高, 相应的转换效率也从 0.80% 提高到了 2.65% . 这一结果, 说明通过选择合适的生长温度、退火条件后, 磁控溅射制备的 NiO 材料非常适合用作 PSCs 电池的阳极阻挡层. 合理设计 NiO 材料的光学结构, 并进一步提高 NiO 材料的电导率, 将是提高 PSCs 电池性能的有效途径.

4 结论

综上所述, 对不同制备条件下生长的 NiO 薄膜的研究测试表明, 通过退火、改变衬底温度等, 可以有效改变 NiO 薄膜的晶体结构以及表面形貌, 最终实现对 NiO 导电性的调控. 用所制备的致密的 NiO 薄膜与 PEDOT:PSS 作为阳极阻挡层制备的聚合物太阳能电池测试结果显示: 用 p 型透明导电氧化物 NiO 作为阳极阻挡层能有效提高 PSC 的短路电流, 开路电压以及填充因子. 因此可以得出结论: p 型 NiO 能与 ITO 实现欧姆接触更有效的收集空穴并阻挡电子, 比常用的 PEDOT:PSS 薄膜更适合做聚合物太阳能电池 (OSC) 的阳极阻挡层. 合理设计 NiO 材料的光学结构, 并进一步提高 NiO 材料的电导率, 将是提高 PSCs 电池性能的有效途径.

- [1] Scharber M C , Mühlbacher D, Koppe M, Denk P, Waldauf C, Heeger A J , Brabec C J 2006 *Adv. Mater.* **18** 789
- [2] Brabec C J, Shaheen S E, Winder C, Sariciftci N S, Rispiens M T, Denk P 2002 *Appl. Phys. Letts.* **80** 1288
- [3] Yu H Z, Wen Y X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 038401 (in Chinese)
[於黄忠, 温源鑫 2011 物理学报 **60** 038401]
- [4] Hau S K, Yip H, Ma H, Jen A K Y 2008 *Appl. Phys. Letts.* **93** 233304
- [5] Chen L M, Xu Z, Hong Z, Yang Y 2010 *J. Mat. Chem.* **20** 2575
- [6] Steim R, Kogler F R, Brabec C J 2010 *J. Mat. Chem.* **20** 2499
- [7] Feng Z H, Hou Y B, Shi Q M, Qin L F, Li Y, Zhang L, Liu X J, Teng F, Wang Y S, Xia R D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 038601
- [8] Liu X D, Xu Z, Zhang F J, Zhao S L, Zhang T H, Gong W, Song J L, Kong C, Yan G, Xu X R 2010 *Chin. Phys. B* **19** 118601
- [9] Jorgensen M, Norrman K, Krebs F C 2008 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **92** 686
- [10] Horng R H, Wu D S, Lien Y C, Lan W H 2001 *Appl. Phys. Letts.* **79** 2925
- [11] Chen H L, Yang Y S 2008 *Thin Solid Films* **516** 5590
- [12] Jang W L, Lu Y M 2008 *Surface & Coatings Technology* **202** 5444
- [13] He J, Lindstrom H, Hagfeldt A, Lindquist S E 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8940
- [14] Bandara J, Weerasinghe H 2005 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **85** 385
- [15] Servaites J D, Yeganeh S, Marks T J, Ratner M A 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 97
- [16] Kim J Y, Lee K, Coates N E, Moses D, Nguyen T Q, Dante M, Heeger A J 2007 *Science* **317** 222
- [17] Ryu H W, Choi G P 2004 *Journal of Materials Science* **39** 4375
- [18] Chena H L, Lu Y M 2005 *Surface & Coatings Technology* **198** 138
- [19] Sato H, Minami T, Takata S, Yamada T 1993 *Thin Solid Films* **236** 27
- [20] Biju V, Abdul Khadar M 2001 *Materials Research Bulletin* **36** 21
- [21] Liu J, Hains A W, Servaites J D, Ratner M A, Marks T J 2009 *Chem. Mater.* **21** 5258
- [22] Mori S, Fukuda S, Sumikura S, Takeda Y, Tamaki Y, Suzuki E, Abe T 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 16134

Preparation of NiO transparent conductive film and its application in polymer solar cells*

Xiao Zheng-Guo Zeng Xue-Song Guo Hao-Min Zhao Zhi-Fei Shi Tong-Fei†
Wang Yu-Qi

(Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 26 April 2011; revised manuscript received 11 May 2011)

Abstract

NiO films are prepared with radio frequency magnetron sputtering. Ellipsometric experiment results show that NiO film is transparent for visible light, and its refractive index can be modified by changing T_{sub} and annealing temperature. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction experiment results show that T_{sub} and annealing temperature can modify the morphology and crystal structure of NiO film which can further modify the conductivity of NiO. The optimized NiO film is used in polymer solar cell (PSC) as an anode blocking layer. The experimental results show that NiO is a better candidate than the PEDOT:PSS often used as an anode blocking layer for PSC. The power conversion efficiency of PSC with NiO reaches 2.26% which is three times as high as that with PEDOT:PSS.

Keywords: NiO film, anode blocking layer, polymer solar cells

PACS: 68.55.-a, 81.15.Cd, 81.40.Rs, 88.40.hj

* Project supported by the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. 084N541121).

† E-mail: tongfeishi@gmail.com