

低温原子层沉积封装技术在 OLED 上的应用及对有机、钙钛矿太阳能电池封装的启示

周静^a 田雪迎^{a,b} 王斌凯^{a,b} 张沙沙^c 刘宗豪^{*,a} 陈炜^{*,a}^(a) 华中科技大学 武汉国家光电研究中心 武汉 430074)^(b) 华中科技大学 中欧清洁与可再生能源学院 武汉 430074)^(c) 郑州大学 河南先进技术研究院 郑州 450001)

摘要 有机半导体光电器件在基础研究和工业应用方面进展迅速, 相关方向已经成为一个较为成熟的新兴领域. 然而, 这类器件中的关键有机材料存在对空气中的水、氧十分敏感的问题, 严重影响了器件的长期工作性能. 除了选择合适的传输层材料、界面层结构, 利用界面工程提高器件水氧耐受能力之外, 对器件进行可靠的封装是隔绝空气中水、氧的另一个有效手段. 原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)是一种近乎完美的薄膜沉积封装技术, 这种技术所生长的薄膜具有独特的层-层(layer by layer)生长特性, 而且可以在低温下沉积出厚度可控、重复率高、均匀致密的薄膜, 使得该技术在半导体行业已经得到广泛应用. 在此, 我们将回顾 ALD 封装技术在有机发光二极管(organic light emitting diode, OLED)、有机太阳能电池(organic photovoltaics, OPV)和钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cell, PSC)中的应用, 并进一步讨论现阶段应用于 OLED 的相对比较成熟的 ALD 封装技术, 及其对 OPV 和 PSC 封装的启示性意义.

关键词 原子层沉积(ALD); 有机发光二极管(OLED); 有机太阳能电池(OPV); 钙钛矿太阳能电池(PSC); 封装

Application of Low Temperature Atomic Layer Deposition Packaging Technology in OLED and Its Implications for Organic and Perovskite Solar Cell Packaging

Zhou, Jing^a Tian, Xueying^{a,b} Wang, Binkai^{a,b} Zhang, Shasha^c Liu, Zonghao^{*,a} Chen, Wei^{*,a}^(a) Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)^(b) China-EU Institute for Clean and Renewable Energy, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)^(c) Henan Institute of Advanced Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract Organic semiconductor optoelectronic devices have made rapid development and progress in both research and industrial applications. The related directions have become a mature and emerging field. However, the organic materials in such devices usually are extremely sensitive to water vapor or oxygen existed in ambient air, which seriously affects the long-term stability of the devices. In addition to interface engineering, selecting appropriate charge (holes or electrons) transport layers and interfacial materials to improve the water and oxygen tolerance of the device and packing the device with robust encapsulation are all effective strategies to isolate the device from the water and oxygen in ambient air. Among various encapsulation technologies, atomic layer deposition (ALD) is an almost perfect encapsulation approach, which could deposit thin films in the layer-by-layer growth mode at low-temperature, with the characteristics of accurate and controllable thickness, high repeatability, excellent uniformity and high density. These characteristics make ALD to be widely used in semiconductor industry. Here, we review the progress of the applications of the ALD encapsulation techniques in organic light emitting diode (OLED) and provide further discussions on the enlightening significance of ALD encapsulation techniques in organic photovoltaics (OPV) and perovskite solar cell (PSC) encapsulations.

Keywords atomic layer deposition; organic light emitting diode; organic photovoltaics; perovskite solar cells; encapsulation

* E-mail: liuzonghao@hust.edu.cn; wnlochenwei@mail.hust.edu.cn

Received November 12, 2021; published January 10, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51672094, 51861145404, 51822203, 52002140, 21401167), the Self-determined and Innovative Research Funds of HUST (Nos. 2018KFYRCPY003, 2020kfyXJJS008), the Natural Science Foundation of Hubei Province (No. ZRMS2020001132), Shenzhen Science and Technology Innovation Committee (No. JCYJ20180507182257563).

项目受国家自然科学基金(Nos. 51672094, 51861145404, 51822203, 52002140, 21401167)、华中科技大学自主创新研究计划基金(Nos. 2018KFYRCPY003, 2020kfyXJJS008)、湖北省自然科学基金(No. ZRMS2020001132)和深圳科技改革委员会(No. JCYJ20180507182257563)研究基金资助.

1 引言

有机半导体光电器件应用广泛, 长期以来其发展备受科学研究与工业应用领域关注^[1-14], 虽然在器件的性能、制备工艺等各个层面已经取得了突破性的进展, 但由于其核心有机功能材料对空气中的水、氧比较敏感^[15-20], 器件的稳定性问题一直是其商业化应用需要解决的重要难题. 目前采用的提高器件长期稳定性的手段, 大多从器件活性层和界面层出发, 例如选择比较稳定的传输层材料(包括空穴传输层^[21-22]和电子传输层^[23-24])、使用具有水氧阻隔能力的界面层^[25-26]以及界面修饰层^[27-28]等策略. 除此以外, 对器件进行可靠的外封装作为一种更为直接有效地隔绝水、氧的手段, 也能够大幅提升器件的长期工作稳定性^[29-30].

传统的封装方法大多是利用紫外(UV)固化胶^[31-32]或者热固化胶^[29,33]将金属或者玻璃盖板粘附在器件表面形成密闭的空间使其隔绝空气. 这种封装方式常应用于有机电致发光器件及太阳能电池领域, 其水汽阻隔率(water vapor transmission rate, WVTR)大致在 $10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 可有效地阻止水汽的渗透. 但是这种封装方式也有其弊端, 例如盖板本身缺乏柔韧性, 不能满足柔性器件的封装要求; 金属盖板透明度较差, 阻碍了光探测器或光伏器件中吸光材料对光的吸收, 不利于光电转化的完成, 在发光器件中不利于发光材料光的透射^[34]. 此外, 已有研究表明 UV 胶中一些成分的挥发会渗透入器件内部, 与功能材料发生化学反应, 导致器件结构的退化^[31]. 而且, 即使有黏胶剂的附着, 盖板(金属、玻璃)本身和器件之间的粘附力随着时间的推移会下降, 导致缝隙的产生. 缝隙的存在不仅不能有效阻隔器件内部材料在长期工作后的分解组分的外逸, 也不能有效阻隔水、氧的向内侵蚀, 导致封装效果大大降低^[35]. 而且从长远发展来看, 这种盖板封装方式对器件大面积生产封装也存在问题, 大面积玻璃封装的器件在运输过程中更容易遭受震动而破裂, 另外在一些天气较恶劣的地区使用也难以承受风霜雨雪的冲击.

与之相比, 采用有机^[36]、无机^[37]或者有机-无机复合材料^[38]的薄膜封装技术具有柔韧性好、透明度高等优势. 这类封装大多基于如物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)技术、磁控溅射、电子束热蒸发、离子电镀等和化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)技术^[39-40], 这些方法所制备的封装薄膜可以在不需要胶粘剂的情况下和器件之间实现完美的贴合, 而且更重要的是这类封装适合大面积制备, 有利于大面积器件的规模化生产. 但美中不足的是, PVD 技术实施过程中产生的巨大能量会对器件有一定的冲击. 与 PVD 相比, 使用 CVD 沉积出来的薄膜在器件上的黏附力更强, 但沉积高质量的膜往往需要较高的沉积温度, 高温同样会对器件造成毁灭性的破坏; 即使采用 Plasma 改善的

CVD 技术来弥补沉积过程温度带来的损坏, 所沉积的薄膜依然会存在针孔^[41], 这些针孔仍会导致湿气的侵袭. 另一方面, 基于 CVD 技术的薄膜厚度难以控制, 过厚的膜容易结晶, 增加了薄膜表面的缺陷位点^[42-43], 同时产生的晶界也会导致水分的侵入. 因此, 需要更有效的薄膜封装技术, 可以满足: (1)薄膜沉积过程温和, 不能有高温或高能量; (2)薄膜厚度可控且均匀致密, 不会出现晶界和小孔; (3)沉积耗时短, 以便于器件商业化应用时大批量的封装; (4)薄膜透光率在可见光范围内大于 90%.

原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)薄膜生长技术因其薄膜自限性生长的特点, 即使在低温下也可以沉积出厚度精确可控且均匀致密的薄膜, 已经赢得了广泛好评, 是一种可以信赖的低温薄膜封装技术^[44]. 即使它的沉积速度相对其他薄膜生长方法比如旋涂等比较慢, 但是其致密性的优势相对于旋涂、CVD 和真空蒸发等方法是无法比拟的, 而且将 ALD 薄膜厚度控制在较低厚度时, 它的耗时问题是可以缓解的. 传统的实验室 ALD 设备沉积腔室一般较小, 加工面积会受限, 但工业上的 ALD 设备是可以量身定制的, 可以根据加工衬底的大小加以改造设计, 因此 ALD 薄膜沉积技术在 3D 器件结构甚至是大面积领域也拥有了一定的市场. ALD 最早由 Tuomo Suntola 报道用来沉积 ZnS ^[45], 当时人们常用原子层外延(atomic layer epitaxy, ALE)技术来称呼 ALD, 后来发现大多数情况下这种条件下的薄膜并不是外延生长而是一个自限反应, 才渐渐地由 ALE 演变到了 ALD. 早期关于 ALD 的研究主要是应用于微电子和纳米技术领域^[46], 随着研究的不断深入, 也有很多工作致力于半导体^[47]、催化^[48]、电化学存储^[49]和生物材料^[50]等领域. ALD 技术适用性广, 除了氧化物、氮化物、硫化物和金属材料外^[45,51-52], 还可以制备各种三元、四元化合物薄膜. 关于多元材料的 ALD 制备, Mackus 等^[53]对其进行了详细的综述, 并且深入地讨论了沉积过程中温度、前驱体溶液、循环次数和顺序、以及掺杂等因素对所制备的薄膜的电学、光学、化学性质的影响, 为 ALD 方法的进一步完善提供了一定的理论指导.

关于 ALD 技术在有机光电半导体器件的应用方面, 近几年来, 有很多人对相关的研究工作进行了总结归纳. 比如 Lee 等^[54]总结了 ALD 沉积的有机和无机材料薄膜封装在有机发光器件(organic light emitting diode, OLED)领域的应用. 除此以外, Seo 等回顾了 ALD 技术在钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSC)领域的应用^[55-56], Hossain 等介绍了 ALD 技术在晶体硅太阳能电池、薄膜太阳能电池、有机太阳能电池(organic photovoltaics, OPV)和量子点太阳能电池等领域的应用^[56-57]. 通过对这些研究工作的总结, 我们发现 ALD 薄膜封装技术在 OLED 领域的应用相比在 PSC、OPV 等

其他光电器件上的应用更加成熟. 在 Lee 等的工作总结中, 可以看出在 OLED 领域, ALD 技术主要应用于器件的薄膜封装, 其中有大量的相关工作还系统地研究了 ALD 无机薄膜中的应力设计以及如何将 ALD 沉积的无机薄膜与其他形式比如化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)、溶液-旋涂法以及分子层沉积(molecular layer deposition, MLD)等形式沉积的有机薄膜相结合来减少封装薄膜的应力, 提高薄膜的阻隔性能, 从而实现更为致密以及机械应力承受能力更强的封装膜. 而在 PSC、OPV 等其他领域内的应用更偏向于电荷传输层以及传输界面的设计以期提高器件的性能, 对于在器件封装上的研究则较为稀缺. 但事实上, PSC、OPV 等器件与 OLED 对封装的需求颇为相似, 这些活性层为有机物或有机-无机杂化的器件大多对水氧都比较敏感, 封装的首要目的则是隔绝空气中的水氧, 其次对于柔性器件, 封装方法的采用则不能影响器件的柔韧性. 因此, 对于有机半导体器件来说, 封装薄膜的阻隔性能以及应力承受能力是他们的共同目标, ALD 薄膜封装在 OLED 中的应用对于 PSC、OPV 的封装是完全可以借鉴的^[58].

因此, 在本文中, 我们将首先回顾基于 ALD 的薄膜封装技术在 OLED 的应用进展, 并对 OLED 领域中相对较成熟的 ALD 封装技术进行拓展, 进一步探讨 ALD 封装技术在钙钛矿太阳能电池和有机太阳能电池中的潜在应用.

2 ALD 的机理

ALD 是一种表面薄膜沉积技术, 在薄膜生长速率

可控的条件下, 依次通入前驱体气体和氧化剂, 使其在物体表面发生化学和物理反应, 形成单层薄膜. 如图 1 所示, 衬底表面在覆盖一层 -OH 后通入前驱体溶液反应, 得到半循环产物和其他的一些气态副产物, 而半循环产物不具备再次与前驱体溶液反应的基团, 因此反应在此步即终止, 只能生长一层致密的产物; 如此通过周期循环操作, 逐层进行沉积, 即可获得所需厚度的薄膜. 这种自限性薄膜沉积的技术具有成膜致密、薄膜覆盖性好、均匀性佳、厚度精确可控以及工艺温度低等特点, 在 OLED、OPV、PSC 等有机半导体光电器件的封装领域具有广泛应用. 在此, 简要介绍几种常用的 ALD 沉积方法, 包括热原子层沉积法(thermal-ALD, T-ALD)、等离子辅助沉积法(plasma enhanced-ALD, PE-ALD)、空间原子层沉积法(spatial-ALD, S-ALD)以及其他类型沉积法, 以三甲基铝(TMA)作为铝源沉积 Al_2O_3 为例的 ALD 不同反应机理示意图如图 1 和图 2 所示.

2.1 热原子层沉积法

热原子层沉积法是最早出现的原子层沉积方法, 这种方法与二元热化学气相沉积(T-CVD)方法的原理类似, T-CVD 是直接反应室中通入两种混合气体在薄膜表面进行反应沉积, 而 T-ALD 则是依次通入前驱体源和氧源在薄膜表面反应沉积. 如图 1 所示, T-ALD 的一个沉积周期分两个阶段, 通常基底表面有供前驱体反应的 -OH 基团. 首先将铝源三甲基铝($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)通入到反应室中, 在基底表面发生化学吸附反应, 与 -OH 基团结合, 释放出甲烷分子; 当反应达到饱和后, 通入惰性吹洗气体, 将反应后的生成物以及未反应的过量三甲基铝气体吹出. 第二阶段需要在反应室中通入氧源, 使得在

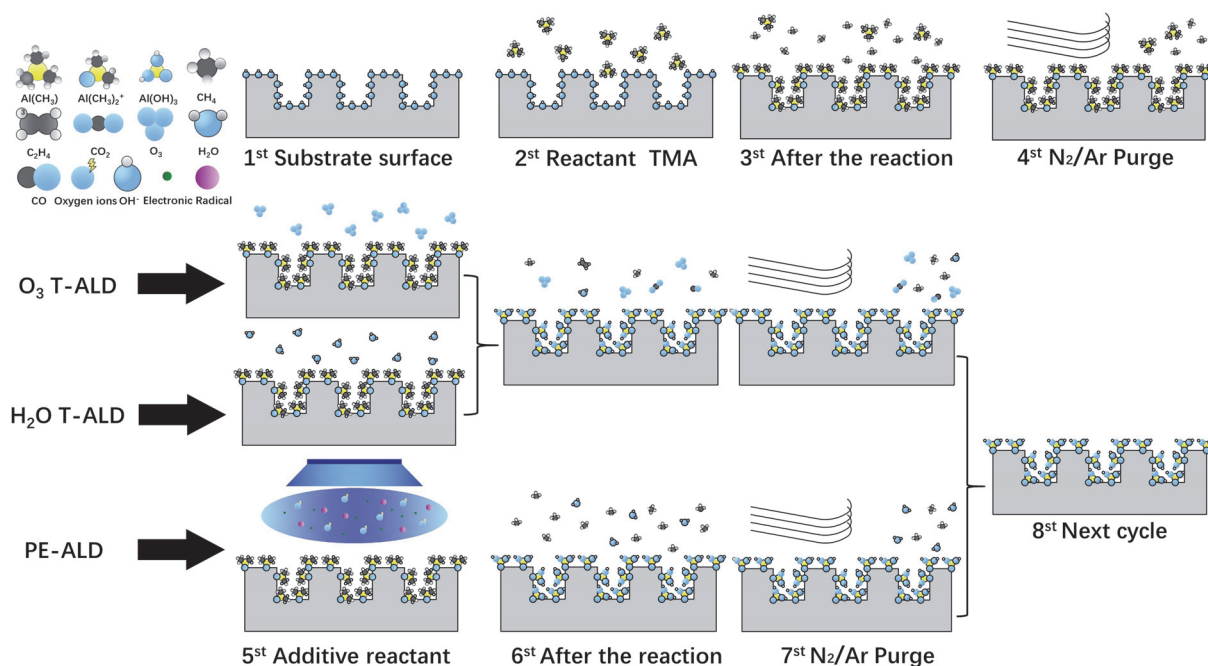


图 1 三种不同的 ALD 工艺原理图(以 $\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ 为例)

Figure 1 The schematic diagram of three different ALD processes (take $\text{ALD-Al}_2\text{O}_3$ as an example)

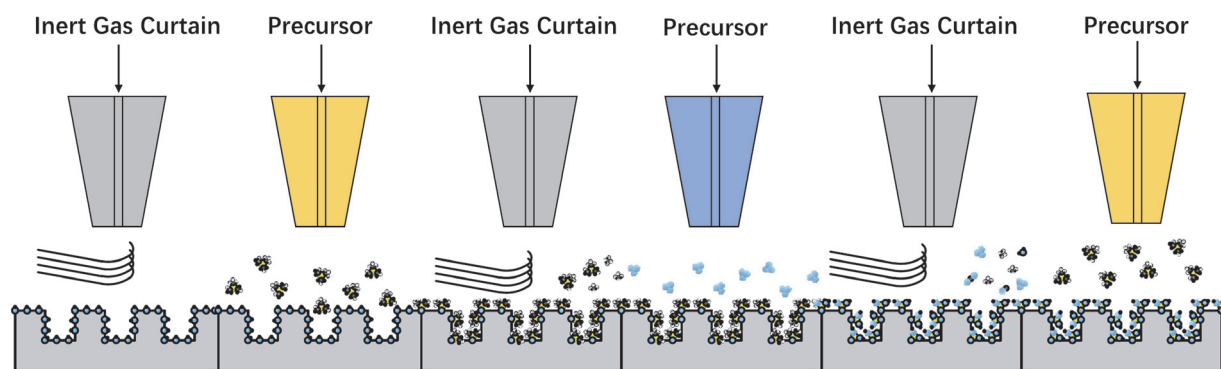


图2 S-ALD 工艺原理图(以 ALD- Al_2O_3 为例)

Figure 2 The schematic diagram of S-ALD processes (take ALD- Al_2O_3 as an example)

上一阶段形成的膜表面产生新的-OH 基团, 通常使用 H_2O 作为氧源. 随着 T-CVD 的发展, 由于臭氧反应源相比于水源具有更高的反应活性, 能够更加迅速地在材料表面进行化学吸附, 在较短的时间内与材料表面达到饱和和吸附并与材料表面基团实现更加快速有效的反应从而得到更为致密的薄膜, 因此部分研究人员以臭氧作为氧化剂, 得到了更好封装效果的 Al_2O_3 薄膜^[59], 氧化剂在薄膜表面发生化学吸附反应, 产生了新的-OH 基团, 待反应达到饱和后, 通入惰性吹扫气体, 清除掉多余的氧化剂以及反应副产物. 在一个周期结束后, 可以根据实验需要进行多个相同的循环操作, 以此获得所需厚度的 Al_2O_3 封装薄膜.

2.2 等离子辅助沉积法

荷兰研究人员 M. de Keijser 和 C. van Opdorp 在 1990 年首次提出了等离子辅助沉积(PE-ALD)方法, 他们利用 AsH_3 和 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 与氢原子在 $430\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下交替脉冲, 实现了砷化镓的单层原子层外延生长^[60]. 等离子体(Plasma)是游离于固液气之外的第四态, 是自由带电粒子对的富集, 近似为电中性, 即在宏观尺度下(通常 $> 1\text{ mm}$), 电子密度与离子密度相等($n_e = n_i$). 电子在外界条件影响下加速、受热后, 这些高能热电子通过碰撞诱导可以使气相物种离子化, 同时还会激活气体反应物的活性, 这就形成了活性原子、中性分子、离子和光子, 通常我们称之为等离子体自由基. 但是这些粒子在 Plasma 过程中离子化程度是非常低的, 在用等离子体辅助原子层沉积过程中, 沉积基底表面电子和离子的量远小于等离子体自由基的量; 在大多数情况下, 是等离子体自由基与基底表面物种之间的相互作用^[52]. 这种沉积方法与 T-ALD 相比可以降低沉积的温度, 减少吹扫时间, 而且等离子体能够促进分子发生反应, 提高反应物的活性, 加快反应速率, 使沉积条件简化, 使反应更加充分, 沉积的薄膜密度较高, 所含杂质较少, 材料性能更优. PE-ALD 的原理与 T-ALD 原理的区别主

要在于第二阶段基底表面附着与前驱体溶液反应基团的方式不同. 如图 1 所示, PE-ALD 在经历完第一阶段后, 首先利用等离子体激发产生了带电的电子、-OH 基团以及自由基, 然后待这些等离子体在膜表面化学吸附反应完全后, 通入惰性气体清除掉多余的杂质, 之后继续通入前驱体溶液与基底表面的等离子体自由基反应, 再通入惰性气体吹扫多余杂质, 如此循环往复沉积.

2.3 空间原子层沉积法

空间原子层沉积法(S-ALD)是在空间尺度上对反应进程进行控制的一种原子层沉积方法. 在 T-ALD 和 PE-ALD 技术中, 需要把循环交替的吸附反应和惰性气体吹扫过程分开进行; 而 S-ALD 将基底分成了几个不同的连续区域, 通过基底在装置上的移动, 连续地在基底表面完成前驱体化学吸附反应、惰性气体吹扫、氧化剂化学吸附反应、惰性气体吹扫, 控制每个过程的停留时间, 进而完成一个 ALD 循环(如图 2 所示). 此外, T-ALD 和 PE-ALD 在循环交替的过程中需要停止上一阶段的通气, 导致完成一个周期所用时间较长, 并且削减了机器的使用寿命. S-ALD 方法将原本分开进行的步骤在同一时间分区域进行, 适用于工业化的大规模封装沉积, 可以大大缩短循环周期, 增加沉积薄膜的面积, 提升效率.

2.4 其他类型原子层沉积法

除了以上三种常见的 ALD 沉积方法外, 目前的研究人员还针对不同的应用需求研究出了卷对卷(roll-to-roll)原子层沉积法、大气压原子层沉积法、流化床原子层沉积法、电化学原子层沉积、大气压等离子体增强空间原子层沉积法等不同类型的原子层沉积方法. 相比于普通的原子层沉积方法, 在大气压下进行原子层沉积可以提高薄膜阻隔性能的同时提高反应速率, 缩短反应时间; 电化学原子层沉积法则利用了电化学沉积法的可室温沉积且成本廉价的优点; 而在进行大规模的工业化生产时, 则较为适合用卷对卷原子层沉积法.

3 ALD 薄膜封装技术在 OLED、OPV、PSC 中的应用

3.1 OLED、OPV 和 PSC 的稳定性问题

OLED 是一种使用有机半导体材料作为发光主体的发光二极管(LED)^[61]. 相较于传统基于无机材料的 LED 技术, OLED 具有高效率、高对比、响应速度快、灵活性和宽视野的优良性能, 正逐渐成为下一代显示技术的主流^[62-63]. 但是, OLED 中的有机聚合物或有机小分子, 很容易受到空气中氧的侵袭氧化生成羰基化合物而形成黑点(如图 3a 所示^[64]), 同时水蒸气也会导致有机化合物发生水解. 除有机发光层以外, 器件所采用的金属电极如银电极等也很容易与空气中的水氧相互作用而腐蚀, 对器件造成不可逆转的伤害^[65]. 这些情况都会导致器件结构的瓦解, 大大缩短其寿命^[66]. 因此, 要实现器件的长期稳定性, 封装膜的水蒸气透过率(water vapor transmission rate, WVTR)要求尽可能低于 $10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 这一渗透率数值是导致典型 OLED 器件中活性电极材料降解的临界值^[67]. 类似地, 封装膜的氧气透过率(OTR)要控制在 $10^{-5}\sim 10^{-3} \text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[68], 且薄膜的透光率要足够高, 可以满足光透过要求.

对 OPV 而言, 在大气条件下, 水和氧气同样可以导致器件活性层、电荷传输层降解. OPV 通常所使用的聚

对苯乙烯(PPV)衍生物和烷基取代聚噻吩(P3AT)材料都易发生光氧化和热氧化. 关于聚(3-己基噻吩)(P3HT)的氧化, 研究者提出了两种机制, 其中一种氧化机制认为, P3HT 在溶液中的光氧化和热氧化降解过程是由单线态氧光敏化引起的, 单线态氧会与 P3HT 的噻吩基结合发生狄尔斯-阿尔德反应, 形成不稳定的内过氧化物, 随后发生分解^[69-70]; 另一种观点则不涉及到单线态氧, 而是涉及到羰基和羟基加合物交联过程中产生的自由基氧化^[71]. Manceau 等发现单线态氧极有可能是降解的主要中间体^[72-73], 通过观察降解产物的红外光谱和紫外光谱, 发现羰基和硫基的产生分别是通过 P3HT 的侧链和主链的氧化降解导致的. 他们列出了三种降解路径, 如图 3b 所示: (i)氧自由基发生 H 的取代反应导致 α 不饱和醇的形成; (ii)氧自由基与羟基的笼闭反应导致芳香酮的形成; (iii) β 断裂导致芳香醛的形成, 并迅速氧化成羧酸. 存在于聚合物主链中的 S 原子可以先被氧化成亚砷, 然后再被氧化成砷并分解成羧酸. 这些反应都是造成共轭结构的破坏或链断裂, 从而导致紫外可见吸收降低和空穴迁移率降低^[74]. 除了氧气引起的降解之外, 水分对 OPV 的稳定同样有很大的影响, 已有研究表明薄膜的 WVTR 要控制在 $10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 或更少才能满足 OPV 器件的封装要求^[75]. 图 3c 显示了水和氧分子通过电极材料的两种不同方式, 分子氧主要通过微孔扩散, 水主要在铝颗粒间扩散. 分子氧主要通过微孔扩散, 水主要在铝颗粒间扩散.

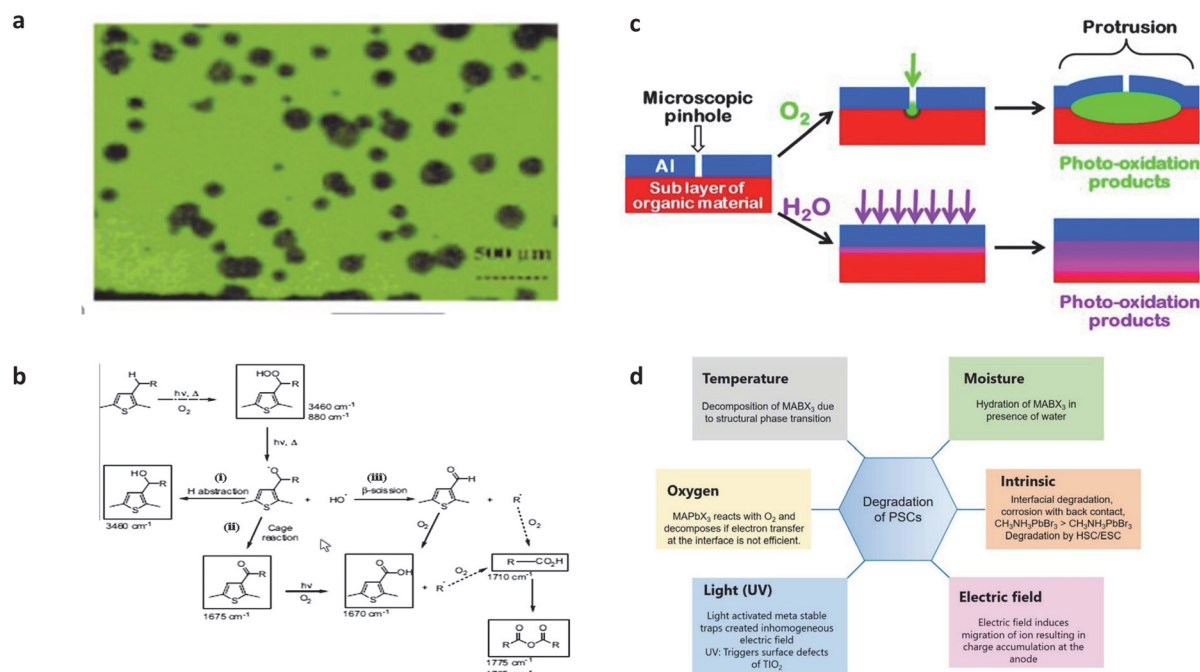
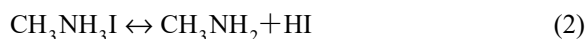
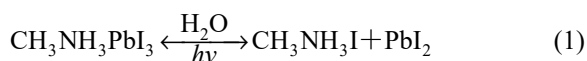


图 3 (a)有机发光二极管在水蒸气环境下工作的光学显微镜图像, 其亮度为 $100 \text{ cd}/\text{m}^2$. 可以清楚地看到不发光的黑点; (b) P3HT 烷基侧链的氧化机理; (c)外部铝电极的示意图, 显示了水和分子氧的两个不同的入口通道. 分子氧主要通过微孔扩散, 水主要在铝颗粒间扩散. (d)引起钙钛矿太阳能电池不稳定的因素可分为外部因素, 例如: 温度、湿度、氧气、光(包括紫外光)和电场以及内部

Figure 3 (a) Optical microscope image of an OLED working at a luminance of $100 \text{ cd}/\text{m}^2$ under water vapor atmosphere. Non-emitting dark spots can clearly be seen. Reproduced with permission from ref. [64]. Copyright 2001, WILEY-VCH. (b) Oxidation mechanism of the P3HT alkyl side chain. Reproduced with permission from ref. [73]. Copyright 2009, Elsevier Ltd. (c) Schematic representation of the outer aluminum electrode showing the two different entrance channels for water and molecular oxygen. The molecular oxygen mainly diffuses through microscopic pinholes and water mainly diffuses in between the aluminum grains. Reproduced with permission from ref. [76]. Copyright 2012, John Wiley & Sons, Inc. (d) Factors inducing instability in perovskite solar cells can be classified as external, *i.e.*, temperature, moisture, oxygen, light (including UV light) and electric field, and internal. Reproduced with permission from ref. [78]. Copyright 2017, Elsevier Ltd.

在铝颗粒间扩散^[76]. 水分会在金属与器件的其他部分界面之间形成金属氧化物, 这种金属氧化物会阻碍电荷传输, 降低器件的性能^[77]. 因此 OPV 的封装同样对水、氧的控制有很高的要求.

相较于 OLED 和 OPV, 影响 PSC 稳定性的因素则更为复杂, 如图 3d 所示, 我们给出了常见的影响 PSC 稳定性的因素, 包括内在的不稳定性因素, 如钙钛矿结构自身的不稳定性、离子迁移造成的缺陷态引起的不稳定、每个界面引起的不稳定和传输层材料的不稳定性等, 以及外界的光、湿、热、偏压等因素造成的钙钛矿材料的降解. 内在的不稳定性因素可以通过调控钙钛矿的晶相结构、控制离子迁移、钝化缺陷以及采用较为稳定的传输层材料来解决, 而外界因素(光湿热等)则通常需要通过封装来解决. MAPbI₃ 作为 PSC 中常用的核心材料, 我们给出了其在外界光湿热下的降解机制.



在光照下 CH₃NH₃PbI₃ 被水分完全腐蚀形成 PbI₂, 如反应式 1, 而 CH₃NH₃PbI₃ 水解生成的 HI 在紫外线或光氧化作用下分解为 I₂, 促进了降解过程, 如反应式 3 和 4, 这就是我们常见的钙钛矿晶体表面会出现裂纹状空洞的原因^[78]. 除核心层材料外, 水氧也会引起 PSC 传输层材料的降解, 在其表面形成深缺陷, 导致载流子的复合^[79]. 类似地, 一些常见金属电极如银、铝等也会遭水氧的腐蚀. 尽管如今关于 OLED、PSC、OPV 哪种类型的器件对水、氧的敏感度更高还存在一定的争议, 但不可否认的是水、氧对任意一种器件的破坏程度都不容小觑, 因此, 我们认为现阶段在 OLED 领域较为成熟的 ALD 薄膜封装技术对 PSC、OPV 的封装仍具有很大的借鉴意义.

3.2 ALD 单层薄膜封装

3.2.1 封装材料的选择对封装效果的影响

ALD 单层薄膜的沉积过程相比多层更简单, 在 OLED 上封装应用也比较多, 沉积的薄膜材料种类主要包括 SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂ 等. SiO₂ 薄膜是一种常用的 ALD 封装材料, 这是由于 Si-O 晶格间较狭窄的间隙使得硅氧化物对水气有一定的阻隔性能. Lee 等通过 PE-ALD 技术在 75 °C 下沉积了 SiO₂ 薄膜来封装有机发光二极管 (OLED). 他们比较了分别在 PE-ALD 循环期间和 PE-ALD 工艺之前进行周期性等离子体处理的封装效

果, 并测量其水蒸气透过率. 结果显示, 经 1 s 处理后, 两种方法所得到的样品的 WVTR 均显著降低, 随着处理时间延长, 处理后样品的 WVTR 反而又呈上升趋势. 经优化后在 PE-ALD-SiO₂ 工艺之前进行 O₂ 等离子体处理 1 s 所得到的 70 nm 厚的 SiO₂ 薄膜展现了最优的水蒸气阻隔能力, 在 37.8 °C/100% 相对湿度的条件下测得其 WVTR 为 $7.73 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 比未处理的低了十倍^[80]. 虽然等离子体增强技术极大地提高了 SiO₂ 薄膜对水蒸气的阻隔性能, 但其 WVTR 依旧远大于 Al₂O₃ 薄膜. Groner 等^[81]在柔性聚合物基底上对 ALD-Al₂O₃ 薄膜进行了阻隔性能的研究, 其结果显示 26 nm 厚的 ALD-Al₂O₃ 薄膜的 WVTR 就可以低至 $1 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. 除此以外, Yang 等^[82]研究了刚性基底 OLED 上 ALD-Al₂O₃ 薄膜的阻隔性能, 结果表明刚性基底上 60 nm 厚的氧化铝薄膜 WVTR 值 $4.9 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 且将氧源由水源替换为臭氧时, 其 WVTR 值有进一步的降低, 为 $8.7 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. 而大于 100 nm 厚的 PECVD-SiO₂ 薄膜由于表面微观缺陷较多, WVTR 仅为 $0.2 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[83]. 而且 ALD-Al₂O₃ 薄膜开始具有水氧阻隔能力的临界厚度为 1~5 nm, PECVD-SiO₂ 薄膜的临界厚度却为 25 nm. ZrO₂ 薄膜具有一定的耐腐蚀性, 在器件的封装中也可以起到较好的效果, Duan 等^[84]用 ALD 沉积 ZrO₂ 薄膜作为 OLED 表面的封装层, 研究了生长温度和氧源的选择对薄膜的影响, 发现薄膜的形貌主要由薄膜的结晶度决定. 结果显示, 80 °C 下沉积的薄膜结晶度远低于 140 和 200 °C 下的沉积膜, 在环境温度 20 °C、60% RH 的测试条件下, 测得沉积温度为 80 °C, 以水为氧源的沉积条件下得到的 80 nm 厚的 ZrO₂ 薄膜的 WVTR 为 $3.73 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 而以臭氧为氧源的 ZrO₂ 薄膜 WVTR 为 $6.09 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. 这是由于臭氧分子的偶极动量比水分子低, 在样品表面的吸引力更大, 沉积的薄膜更致密, 质量更高, 且对 OLED 器件没有损坏也不影响器件的发光强度. 但即使以臭氧为氧源沉积出来的薄膜, 其 WVTR 值仍高于 ALD-Al₂O₃ 薄膜, 对水氧的阻隔性能仍然低于 ALD-Al₂O₃ 薄膜.

与 SiO₂、ZrO₂ 等无机氧化物相比, ALD 生长的 Al₂O₃ 薄膜因其密度高且不形成针孔而具有更高的水氧阻隔能力, 在众多 ALD 生长的无机薄膜中脱颖而出, 且单层的 Al₂O₃ 薄膜沉积工艺较为简单, 因此单层的 Al₂O₃ 薄膜封装成为大多数器件封装的选择. 如表 1 所示, 我们总结了单层氧化铝薄膜与其他无机单层膜的沉积条件及对应的 WVTR 值比较.

3.2.2 薄膜厚度对封装效果的影响

影响 ALD-Al₂O₃ 薄膜封装效果有很多因素, 首先, 薄膜厚度在一定程度上会影响薄膜的阻隔性能和封装效果. 通常使用 Ca 测试法来表征 WVTR, Ca 化学性质

表 1 各种 OLED 封装膜的性能总结

Table 1 Summary of the properties of various OLED encapsulation film

Deposition temp./°C	Structure	Thickness/nm	dyads	Test temp./°C	Test temp. RH%	WVTR/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	Bending radius/cm	Bending cycle	WVTR change after bending/%	Ref.
80	Al ₂ O ₃	25	1	85	85	4.50×10^{-4}	1.5	1000	374%	[85]
80	Al ₂ O ₃ /cyclohexane-plasma polymer/Al ₂ O ₃	12.5/100/12.5	1	85	85	2.70×10^{-4}	1.5	1000	101%	[85]
80	Al ₂ O ₃ /Li(acac)/Al ₂ O ₃	12.5/100/12.5	1	85	85	1.50×10^{-4}	1.5	1000	131%	[85]
80	Al ₂ O ₃ /TiMO/Al ₂ O ₃	12.5/100/12.5	1	85	85	1.70×10^{-4}	1.5	1000	137%	[85]
120	Al ₂ O ₃ /HfO ₂	2/2	9	38	100	6.00×10^{-6}	—	—	—	[86]
300	Al ₂ O ₃ /HfO ₂	2/2	5	38	100	5.00×10^{-6}	—	—	—	[86]
80	Al ₂ O ₃ /4MP	3/0.6	3.5	r.t.	r.t.	2.32×10^{-7}	—	—	—	[87]
80	Al ₂ O ₃	50	1	85	85	3.10×10^{-4}	—	—	—	[88]
90	Al ₂ O ₃ /alucone	15/2.5	5.5	25	60	1.44×10^{-4}	—	—	—	[89]
80	SAM/Al ₂ O ₃ /Ag	40/8	1	38	100	5.00×10^{-5}	—	—	—	[90]
80	Al ₂ O ₃ /15% C Al ₂ O ₃	6.7/2.5	5	85	85	3.20×10^{-4}	1.5	1000	186%	[91]
60	parylene C/Al ₂ O ₃	30/500	3	38	100	5.00×10^{-5}	—	—	—	[92]
80	AMO / CYTOP	100/2000	1	60	100	1.05×10^{-6}	—	—	—	[93]
80	SAOLs/Al ₂ O ₃	10.4/20.1	5	r.t./25	r.t./40	2.99×10^{-7}	—	—	—	[94]
80	SAOLs/Al ₂ O ₃	10.4/20.1	5	85	85	1.58×10^{-3}	—	—	—	[94]
40	Al ₂ O ₃	100	1	85	85	1.84×10^{-3}	—	—	—	[95]
80	ZrO ₂	80	1	20	60	6.09×10^{-4}	—	—	—	[84]
40	Al ₂ O ₃	100	1	37.8	100	9.20×10^{-7}	—	—	—	[95]
70	Al ₂ O ₃ /ZnO	3/3	5	30	90	4.92×10^{-4}	—	—	—	[96]
70	(Al ₂ O ₃ /ZnO nano-stratified stack)/S-H nanocomposite	30/120	2.5	30	90	1.91×10^{-5}	3	1000	212%	[96]
100	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	10/10	5	50	50	3.97×10^{-4}	—	—	—	[97]
80	AlOx/plasma polymer	1/20	20	85	85	3.00×10^{-4}	0.5	10000	≈100%	[98]
80	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	5/5	8	85	85	2.10×10^{-5}	—	—	—	[99]
60	Al ₂ O ₃ /ZnO	2/2	9	38	100	1.00×10^{-6}	—	—	—	[100]
50	Al ₂ O ₃ /HfO ₂	2/2	9	38	100	3.50×10^{-6}	—	—	—	[100]
80	Al ₂ O ₃ /MgO	0.082/1.01	50/10	60	100	4.70×10^{-6}	—	—	—	[101]
75	SiO ₂	70	1	37.8	100	7.73×10^{-3}	—	—	—	[80]
85	MgO/S-H nanocomposite	40/200	4.5	30	90	4.33×10^{-6}	—	—	—	[102]
80	NOA63/ZrO ₂ /NOA63	16000/85/16000	1	20	50	9.00×10^{-5}	—	—	—	[103]
80	ZrO ₂ /NOA63	28/16000	2	20	60	1.27×10^{-4}	—	—	—	[104]
80	ZrO ₂ /zircone	4/1	15	20	60	3.078×10^{-5}	—	—	—	[105]
70	ZnO/Al ₂ O ₃ /MgO	20/12/10	6	30	90	2.06×10^{-6}	0.5	—	10 ⁻⁶	[106]
70	Al ₂ O ₃ /S-H nanocomposite	60/2000	3	30	90	1.11×10^{-6}	1	100	—	[107]

活泼, 易与空气中的水、氧发生化学反应, 每个钙原子可以与半个氧分子或两个水分子发生反应, 生成 CaO 与 Ca(OH)₂, 这两种化合物的电导率比 Ca 低很多, 故通过对电导率随时间的变化进行分析, 可以得到薄膜的封装性能. Klumbies 等^[108]以三甲基铝和臭氧为前驱体, 在 80 °C 下使用 ALD 技术分别沉积了 15、20、25、50、100 nm 厚的 Al₂O₃ 薄膜, 以三种指标(缺陷密度、WVTR 和 OLED 器件的降解情况)来表征其阻隔性能, 研究发现在 15~25 nm 之间, 薄膜的缺陷密度呈指数级的下降, 与此对应地, WVTR 值和器件性能的衰减速率也呈指数级的下降. 当薄膜厚度超过 25 nm 时, 虽然薄膜的缺陷密度仍然以指数级的下降, 但是薄膜的 WVTR 值以及相应器件的性能衰减速率却呈亚指数的减小, 综合成本能耗等各项因素, 25 nm 是一个最优解. Carcia 等在 120 °C 的条件下在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PEN)基底上生长了 25 nm 厚的 ALD-Al₂O₃ 薄膜, 使用 Ca 测试法, 在

38 °C/85% 相对湿度的条件下测得的 WVTR 为 $1.7\times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 与玻璃挡板的 WVTR 非常接近^[109]. Langereis 等^[110]用 PEALD 在 PEN 基底上沉积了 10~40 nm 不同厚度的 Al₂O₃ 膜, 薄膜的 WVTR 值随基底温度的降低而增加, 用较短的吹扫时间在室温下沉积的 20 nm 厚的 Al₂O₃ 薄膜呈现出好的 WVTR 值. 骆杨等^[111]引入电子蒸镀 Al₂O₃ 薄膜与 ALD-Al₂O₃ 薄膜结合, 改良了 ALD-Al₂O₃ 薄膜封装 OLED 的封装效果, 具体的采用电子束蒸镀 50 nm 的 Al₂O₃ 薄膜和 ALD 生长的 104.4 nm Al₂O₃ 薄膜作为封装层, 其 WVTR 低至 $5.70\times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 而且基于这种薄膜封装的 OLED 器件的亮度衰减得到明显缓解, 器件寿命得到有效提高.

ALD 在 OLED 中的成功应用也给 OPV 等光伏器件的封装以借鉴意义, 以改善光伏器件的稳定性. 例如, Clark 等^[112]采用超薄 ALD-AlO_x 层来封装 OPV 器件. 该研究在疏水性 OPV 器件表面上, 通过一种具有明显成

核和团簇生长区域的三维岛生长机制进行 AlO_x 薄膜的生长, 当达到 500 个循环时, AlO_x 含量达到 95%, 生成连续的薄膜, 整个薄膜厚度 ≥ 7 nm. 通过优化 ALD 生长条件, 他们发现温度和薄膜厚度以及总曝光时间对最小化热致性能损失和器件寿命的提高至关重要. 最终, 他们将 ALD 处理温度降低到 100 °C 可将 OPV 相分离和表面氧化损耗机制降至最低, 与传统的处理温度 140~150 °C 相比, 基于 100 °C 处理温度的器件的短路电流和填充因子保持率得到明显改善. 他们还发现 ALD- AlO_x 薄膜厚度也会强烈影响 OPV 寿命, 非封装器件在空气中放置 24 h 内即失效, 而沉积了 250 和 999 个循环的 AlO_x 薄膜的器件分别在 650 和 2000 h 的空气暴露后仍能保留了 30% 的原始效率.

3.2.3 前驱体溶液沉积量和沉积次序对薄膜封装效果的影响

对于 ALD- Al_2O_3 薄膜, 除薄膜厚度对其阻隔性能有显著影响外, 调整前驱体溶液的沉积量和沉积次序也会有不同的封装效果. Yong 等^[91]通过过量供应前驱体三甲基铝(TMA)沉积了富碳 Al_2O_3 薄膜, 以获得高性能的富碳 Al_2O_3 夹层柔性封装薄膜. 虽然 25 nm 厚的 Al_2O_3 薄膜的 WVTR 会随薄膜中的碳含量增加而升高, 如图 4c 所示, 由低碳膜的 $4.50 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 增加到 10% 含碳

膜的 $6.10 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 15% 含碳膜的 $7.00 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 但是薄膜中的碳含量增加可以提高薄膜柔韧性, 如图 4d 所示, 分别在 3.0 cm 和 1.5 cm 范围内弯曲 1000 次后(弯曲半径为 1.5 cm), 低碳 Al_2O_3 薄膜的 WVTR 显著提高 367%, 而含碳量为 10% 的 Al_2O_3 薄膜的 WVTR 增加了 155%, 含碳量为 15% 的 Al_2O_3 薄膜 WVTR 仅提高了 73%. 图 4e 和 4f 分别为三层复合薄膜弯曲试验的 WVTR 和五层复合薄膜弯曲试验的 WVTR. 三层复合薄膜结构为 $\text{Al}_2\text{O}_3(10 \text{ nm})/\text{富碳 } \text{Al}_2\text{O}_3(5 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(10 \text{ nm})$, 五层复合薄膜结构 $\text{Al}_2\text{O}_3(6.7 \text{ nm})/\text{富碳 } \text{Al}_2\text{O}_3(2.5 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(6.7 \text{ nm})/\text{富碳 } \text{Al}_2\text{O}_3(2.5 \text{ nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(6.7 \text{ nm})$. 在未弯曲时, 与三层复合薄膜相比, 五层复合薄膜的 WVTR 降低了 15%, 达到 $3.20 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. 弯曲半径为 1.5 cm 时, 经过 1000 次弯曲后, 15% 富碳的三层复合薄膜的 WVTR 增加了 93%, 15% 富碳的五层复合薄膜的 WVTR 增加了 93%, 而单层低碳膜则增加 367%. 富碳 Al_2O_3 夹层极大地提高了 Al_2O_3 薄膜的性能, 五层复合薄膜展现了良好的阻隔能力和柔韧性.

在 Lv 等^[113]关于 PSCs 的研究工作中, 也进行了类似的探索. 他们利用类似的方法沉积了一种包含额外的反应中间产物 $\text{O-Al}(\text{CH}_3)_{3-x}$ 的中间 Al_2O_3 层来提高 Al_2O_3 封装层的封装性能. 利用低温原子层沉积技术,

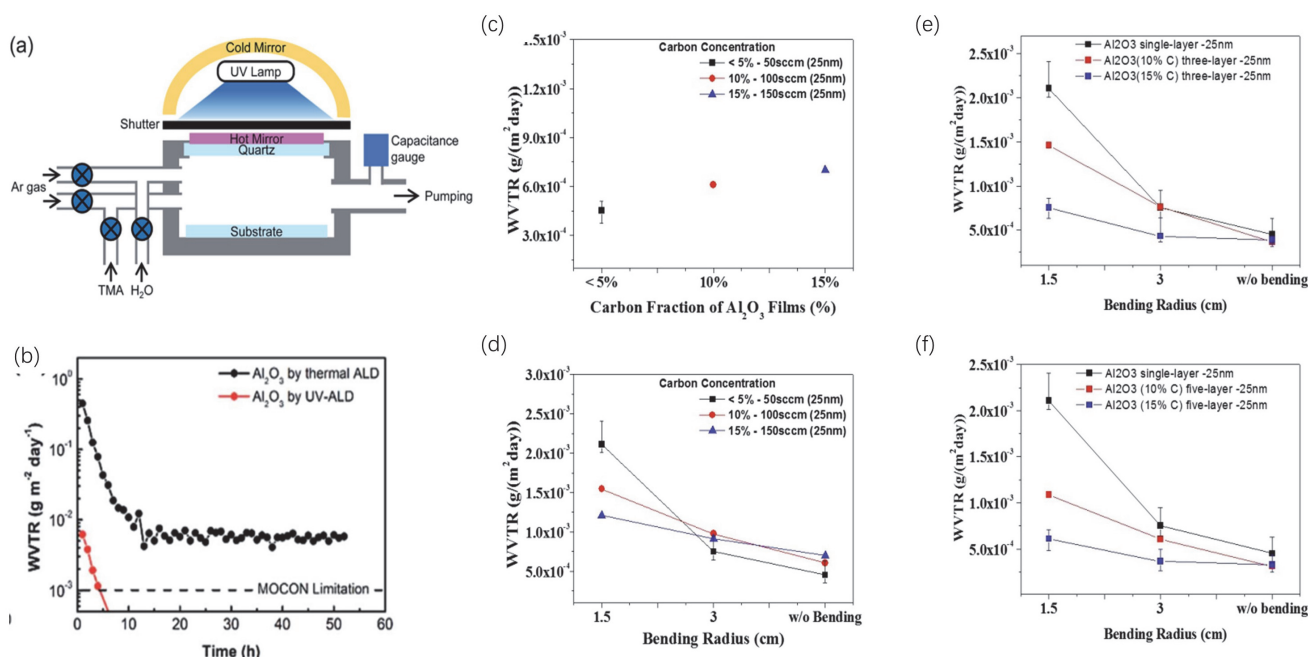


图 4 (a) 装有紫外线灯的 ALD 系统原理图. 冷镜和热镜分别反射紫外线和可见光/红外辐射. 注意, 热镜可以防止衬底温度升高. (b) 分别通过热 ALD 和 UV-ALD 获得的 100 nm 厚 Al_2O_3 膜的 WVTR 的 MOCON 测试结果. 随着时间的推移, WVTR 值达到一个恒定的水平, 这个水平通过 MOCON 测试指定为最终的 WVTR 值. 使用 MOCON 仪器的检出限为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. (c) 低碳富 Al_2O_3 薄膜的 WVTR; (d) 低碳富 Al_2O_3 薄膜弯曲试验的 WVTR; (e) 三层多层膜弯曲试验的 WVTR; (f) 五层多层膜弯曲试验的 WVTR

Figure 4 (a) Schematic diagram of an ALD system equipped with a UV lamp. Cold mirror and hot mirror reflect UV radiation and visible/IR radiation, respectively. Note that the hot mirror prevents the substrate temperature from increasing. (b) MOCON test results to obtain the WVTR for the 100 nm thick Al_2O_3 barrier films by thermal ALD and UV-ALD. With time, WVTR values reach a constant level that is assigned as the final WVTR value by MOCON test. The detection limit of the MOCON instrument used was $1.00 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Reproduced with permission from ref. [95]. Copyright 2017, The Royal Society of Chemistry. (c) WVTR of Low-carbon and rich Al_2O_3 Films, (d) WVTR of Low-carbon and rich Al_2O_3 Films with Bending, (e) WVTR of three-layer multiple barrier films with bending test, (f) WVTR of five-layer multiple barrier films with bending test. Reproduced with permission from ref. [91]. Copyright 2018, The Korean Physical Society.

将无针孔金属氧化物层(TiO_2 & Al_2O_3)引入到由ITO/NiO/perovskite/ PC_{61}BM / TiO_2 /Ag组成的钙钛矿太阳能电池中. 通过低温ALD工艺, 在太阳能电池 PC_{61}BM 层上沉积了界面 TiO_2 层, 形成复合电子输运层, 致密的 TiO_2 可以填充 PC_{61}BM 层中的部分针孔, 从而提高底层钙钛矿层对水蒸气的抵抗力. 在此基础上, 沉积60 nm致密ALD- Al_2O_3 层来进行封装保护. 以此形成三种器件的性能如图5b所示, 在环境条件(25 °C, 40%~60%湿度)下, 未封装器件迅速降解, 其 T_{80} 为16 h; 具有 TiO_2 界面层的器件的 T_{80} 达到40 h; 在60 nm致密ALD- Al_2O_3 层的保护下, 器件的工作稳定性显著提高, T_{80} 提高到600 h. 然而, 工作寿命为600 h的器件仍不利于实际应用. 因此, 作者设计并制备了一种新型的三明治状结构的 Al_2O_3 封装层, 该封装层由三层组成, 即一个与器件接触的10 nm致密 Al_2O_3 底层, 一个20 nm的包含额外的反应中间产物 $\text{O-Al}(\text{CH}_3)_{3-x}$ 的中间 Al_2O_3 层和一个30 nm的致密 Al_2O_3 层, 这种新型封装层保护的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太阳能电池表现出优异的稳定性, 在大气环境中(湿度随天气变化)储存1000 h后仍保留了初始电源转换效率(PCE, power conversion efficiency)的93%(图5b), 性能最好的封装器件可保持初始PCE的97%. 此外, 他们还研究了器件的耐水性, 对照装置和具有 TiO_2 层和叠层 Al_2O_3 层的装置均在去离子水中浸泡1 h. 结果如图5a所示, 其中对照装置的颜色在1 min内可视地变

成黄色, 表明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 迅速分解为 PbI_2 , 而封装有 Al_2O_3 的装置没有观察到明显的变化. 图5a则显示了具有 TiO_2 层和叠层 Al_2O_3 层的装置在去离子水中浸泡不同时间后的PCE, 在去离子水中浸泡2 h后, 此种封装器件可保持95%以上的初始效率.

3.2.4 薄膜生长条件对薄膜封装效果的影响

薄膜自身的质量, 如致密性、均匀性、粗糙度等对薄膜的阻隔性能有着重大的决定性作用. 而这些因素则受到薄膜生长条件的牵制, 因此, 优化ALD- Al_2O_3 薄膜的生长条件是获得高性能薄膜的关键之一. ALD薄膜的自我限制生长通常在一定的温度范围内进行, 这个温度范围被称为ALD的温度窗口. 在温度窗口内, 一些生长参数如真空度、脉冲时间、吹扫时间等对薄膜的生长几乎没有影响. 在温度窗口外, 脉冲时间、前驱体源的活性以及空间位阻的存在都会影响薄膜的质量. 从脉冲时间的角度出发调整薄膜的质量, 长脉冲在低温沉积下可以保证相对充分的反应. Singh等^[114]研究了在低温50 °C沉积条件下, 臭氧脉冲的持续时间对 Al_2O_3 薄膜封装性能的重要影响. X射线反射率(XRR)测试表明, 臭氧脉冲持续15 s以上更有利于沉积更薄更致密的 Al_2O_3 薄膜. Pedersen等^[115]发现在温度窗口外, ALD薄膜的不饱和和自我限制反应可以通过调整脉冲和吹扫之间的动态平衡来实现.

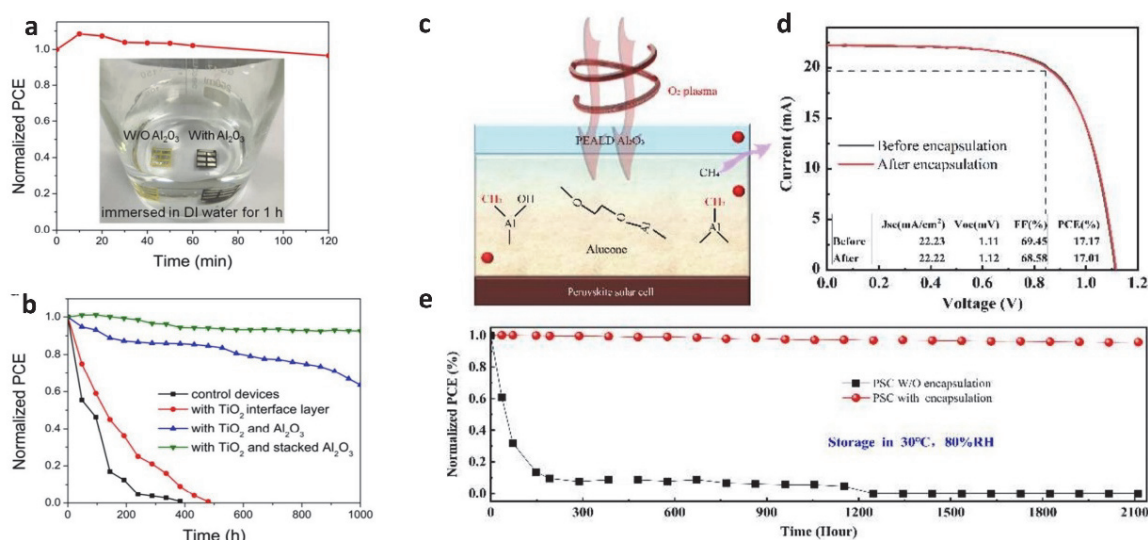


图5 (a) 浸没在水中的 Al_2O_3 保护装置的标准化PCE的发展. 插图显示在水中放置1 h后, 有 Al_2O_3 (右)层和没有 Al_2O_3 (左)层的器件的照片; (b) 存储在大气环境中对照器件(黑色)和具有 TiO_2 界面层的器件(红色), 具有 TiO_2 界面层和 Al_2O_3 封装层的器件(蓝色)以及具有 TiO_2 界面层和叠层 Al_2O_3 封装层的器件(绿色)的标准化PCE的演变; (c) 封装工艺示意图; (d) 封装前后钙钛矿太阳能电池的效率; (e) 在高湿度环境下, 有或没有封装的钙钛矿太阳能电池标准化PCE随时间的演变

Figure 5 (a) Evolution of normalized PCE for the Al_2O_3 protected devices immersed in water. The inset picture shows photographs of the devices with Al_2O_3 (right) and without Al_2O_3 (left) layers after being kept in water for an hour; (b) evolution of normalized PCE of the control devices (black), devices with TiO_2 interface layer (red), devices with TiO_2 interface layer and Al_2O_3 encapsulation layer (blue) and devices with TiO_2 interface layer and stacked Al_2O_3 encapsulation layer (green) stored in an ambient environment. Reproduced with permission from ref. [113]. Copyright 2018, American Chemical Society. (c) Schematic diagram of the encapsulation process; (d) efficiency of the perovskite solar cells before and after encapsulation; (e) time evolution of normalized PCE for the perovskite solar cells with and without encapsulation under a high-humidity environment. Reproduced with permission from ref. [124]. Copyright 2019, Elsevier Ltd.

从前驱体原料的活性对薄膜生长质量的角度进行研究,发现高活性的前驱体源,如 O_3 可以抑制大量的 OH^- 的存在,从而产生更加致密均匀的膜. 杨永强等^[116]在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下通过 880 个 ALD 循环,分别生长了 81 nm 厚的 O_3 基 Al_2O_3 薄膜和 73 nm 厚的 H_2O 基 Al_2O_3 薄膜. 在扫描面积为 $0.5\text{ }\mu\text{m}\times 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的范围内使用原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)测量了两种薄膜的粗糙度,发现 O_3 基 Al_2O_3 薄膜的粗糙度较低. 通过 Ca 测试法在 $25\text{ }^\circ\text{C}/80\%$ 相对湿度的条件下测得 O_3 基 Al_2O_3 薄膜的 WVTR 为 $8.70\times 10^{-6}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 而 H_2O 基 Al_2O_3 薄膜的 WVTR 则为 $2.10\times 10^{-4}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. 而且采用 O_3 基 Al_2O_3 薄膜封装的(top-emission organic light-emitting devices, TE-OLEDs)器件寿命为 153 h, 分别是裸器件和 H_2O 基 Al_2O_3 薄膜封装器件的 11 倍和 5 倍. 他们还发现使用低粘度的 O_3 代替 H_2O 作为氧源,通过缩短惰性气体吹扫时间(pumping gas time, PGT),可以显著提高超薄氧化铝膜的性能,经表征发现在低温下用较短 PGT 沉积的薄膜的折射率和表面粗糙度与传统工艺在较高温度下沉积的薄膜相同,而且由于 O_3 具有较低的粘度,缩短了净化时间,从而提高了沉积效率. 通过 Ca 测试法在 $25\text{ }^\circ\text{C}/80\%$ 相对湿度的条件下测得 PGT 为 3 s 的 100.537 nm 厚的 O_3 基 Al_2O_3 薄膜的 WVTR 为 $4.00\times 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 使用这种优化后 Al_2O_3 薄膜封装的 OLED 具有更高的寿命^[117]. Li 等^[118]发现在沉积循环中以 H_2O 和 O_3 依次交替作为氧源制备的 Al_2O_3 薄膜显示出更高的密度和纯度. 他们分别以 TMA+ O_3 、TMA+ H_2O 和 TMA+ H_2O + O_3 为前驱体,制备了 A、B 和 C 三种薄膜. 通过 XRR 测量的临界角结果表明, TMA+ H_2O + O_3 - Al_2O_3 薄膜具有最高的膜密度,其介电性能优于单一反应物 H_2O 或 O_3 制备的薄膜,通过 Ca 测试法在 $25\text{ }^\circ\text{C}/80\%$ 相对湿度的条件下测得 TMA+ H_2O + O_3 - Al_2O_3 薄膜的 WVTR 为 $5.43\times 10^{-5}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 这表明,在 TMA+ H_2O + O_3 - Al_2O_3 薄膜形成过程中,尽管 O_3 的氧化能力远强于 H_2O ,但 O_3 并不是唯一影响 Al_2O_3 薄膜性能和阻隔性能的氧源. 他们推测在 H_2O 前驱体之后引入 O_3 可以与 TMA 前驱体进一步反应,形成致密膜,增强薄膜对水和氧分子的阻隔. 使用 TMA+ H_2O + O_3 - Al_2O_3 薄膜封装后的 TE-OLEDs 在 $40\text{ }^\circ\text{C}/100\%$ 相对湿度的条件下寿命可以达到 400 h. ALD 过程中对氧源的优化以改善薄膜

封装性能的策略在 OPV 中也有类似的体现. Sarkar 等^[119]利用 ALD 沉积超薄 Al_2O_3 层作为有机太阳能电池的封装层,以 O_3 代替 H_2O 作为 ALD 的氧源增强了薄膜的封装性能. 如表 2 所示,各种厚度的 Al_2O_3 薄膜中,210 个循环所沉积的 18 nm 厚的 O_3 - Al_2O_3 封装效果最佳,对应的封装后的 OPV 在空气中老化 350 h 保持了 87% 的初始效率. 相比之下,使用 H_2O - Al_2O_3 薄膜封装的 OPV 在 350 h 老化后其效率下降至原始效率的 33%. 最终 O_3 - Al_2O_3 薄膜封装的 OPV 老化后可实现 T_{80} 大于 500 h.

除 O_3 外, Nam 等^[88]也探索了其他的氧源,例如 H_2O_2 、 CH_3COOH , 他们系统地研究了这些氧源对 ALD- Al_2O_3 的薄膜的生长特性和薄膜性质的影响. 他们使用 XRR 和椭圆偏振仪(SE)测量了薄膜的密度和折射率,如图 6a 和 6b 所示,无论使用何种氧源,薄膜密度和折射率都随生长温度的升高而增加. 在所有 ALD- Al_2O_3 薄膜中,用 H_2O_2 生长的 Al_2O_3 薄膜的物理和光学密度最高. 随后他们利用 XPS 分析发现使用 O_3 作为氧化剂生长的 Al_2O_3 薄膜,羟基物种的含量相对高于其他薄膜. 用 X 射线光电子能谱(XPS)对薄膜中碳的含量进行表征发现 CH_3COOH 为氧化剂生长的 Al_2O_3 薄膜的碳含量高于其他薄膜. 在这些基于不同氧源制备的 Al_2O_3 薄膜中,使用 H_2O_2 作为氧化剂在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下生长的 50 nm 厚的 Al_2O_3 薄膜的 WVTR 最低,在 $85\text{ }^\circ\text{C}/85\%$ 相对湿度的测试条件下,约为 $2.70\times 10^{-4}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.

同样地,以上应用也给 PSC 的封装以借鉴意义, 通过 ALD 薄膜封装改善其光伏器件的稳定性,然而 PSC 器件似乎对 ALD 沉积过程中使用的氧源比较敏感. Kim 等^[120]使用低温非水解(non-hydrolytic, nh)ALD 在 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ ($MAPbI_{3-x}Cl_x$)薄膜上直接沉积稳定的 Al_2O_3 或 TiO_2 覆盖层. 图 6c 是 $MAPbI_{3-x}Cl_x$ 的样品的光学图像,图 6g 为其 X 射线衍射(XRD)结果. 为了探究 ALD 中所使用的氧源对卤化物钙钛矿是否会有破坏作用,他们首先研究了 $MAPbI_{3-x}Cl_x$ 薄膜在低温下分别暴露在真空和 ALD 氧源中的稳定性. 具体条件为: 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的 ALD 沉积条件下,将沉积的 $MAPbI_{3-x}Cl_x$ 薄膜暴露于 O_3 和 H_2O 氛围中半个 ALD 循环,即暴露于 H_2O $100\times 0.015\text{ s}$ 和 O_3 $100\times 0.75\text{ s}$. 结果显示,暴露于 O_3 会很快导致混合卤化物杂化钙钛矿降解为 PbI_2 (黄色),如

表 2 用沉积在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 的 90、120、150 和 210 个循环的 Al_2O_3 封装的 OPV 的初始效率(η_{initial})、350 h 后的效率($\eta_{350\text{ h}}$)和 350 h 后保留的初始效率百分比($\%\eta_{\text{retention}}$)

Table 2 The initial efficiency (η_{initial}), efficiency after 350 h ($\eta_{350\text{ h}}$) and percentage of initial efficiency retained after 350 h ($\%\eta_{\text{retention}}$) for OPVs encapsulated with 90, 120, 150, and 210 cycles of Al_2O_3 deposited at $140\text{ }^\circ\text{C}$. Reprinted with permission from Ref. [3], Copyright (2010) Elsevier B.V.

ALD cycles	O_3 - Al_2O_3			H_2O - Al_2O_3		
	η_{initial}	$\eta_{350\text{ h}}$	$\%\eta_{\text{retention}}$	η_{initial}	$\eta_{350\text{ h}}$	$\%\eta_{\text{retention}}$
90	2.36	0.82	35	2.50	0.01	0.4
120	2.47	1.13	46	2.76	0.05	2
150	2.52	1.61	64	2.64	0.74	28
210	2.69	2.35	87	2.78	0.91	33

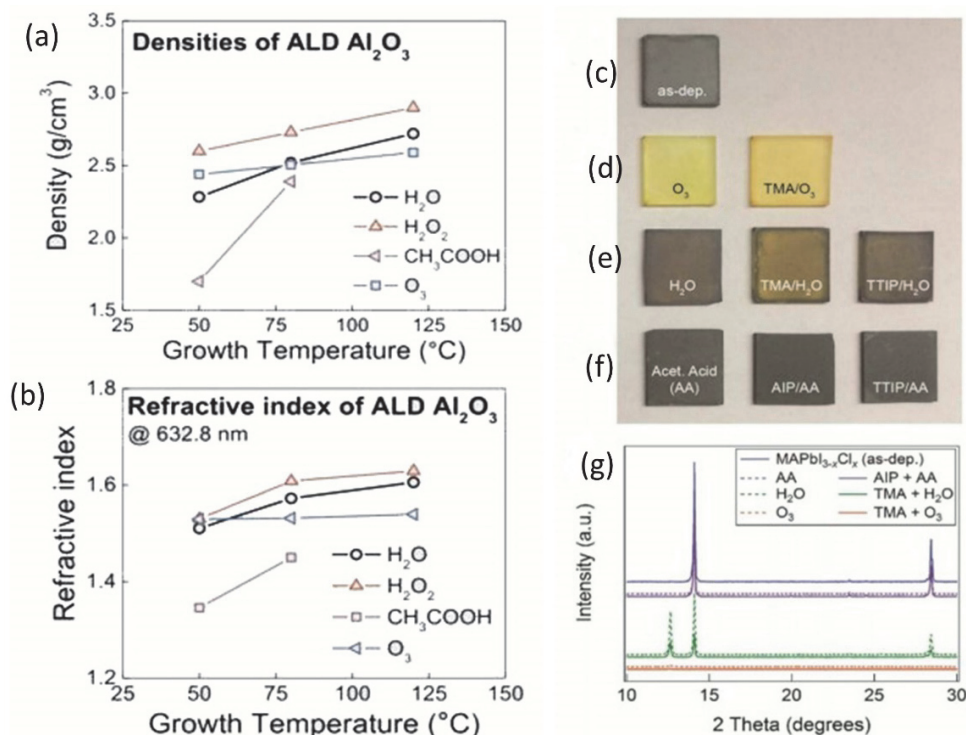


图6 (a)通过XRR测量的ALD Al_2O_3 的密度;(b)通过SE测量的折射率;(c)具有代表性的 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 薄膜光学图像;(d)、(e)和(f)为分别暴露于 O_3 、 H_2O 和乙酸(AA)的 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 膜;(g)相应薄膜的XRD谱图

Figure 6 (a) Densities of ALD Al_2O_3 measured via XRR and (b) refractive index measured through SE. Reproduced with permission from ref. [88]. Copyright 2019, Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. (c) Optical image of representative as-deposited $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ thin film. (d), (e), and (f) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ films exposed to O_3 , H_2O , and acetic acid (AA), respectively. (g) XRD spectra of corresponding films. Reproduced with permission from ref. [120]. Copyright 2013, The Royal Society of Chemistry.

图6d所示。同时XRD分析表明,该样品几乎完全分解为 PbI_2 ,样品中已经没有明显的 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 峰(如图6g)。在 H_2O 中放置的样品,也观察到类似的分解现象,但从其钙钛矿样品光学照片显示其颜色变化相对较小,只有部分分解,相应地XRD结果显示 PbI_2 形成的同时也确实保留了部分 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 结晶度(图6g)。为了避免 O_3 或 H_2O 引起的降解,他们开发了一种新的非水解(nh)-ALD- Al_2O_3 工艺,借鉴沉积 TiO_2 的方法,使用三异丙醇铝(AIP)代替钛酸四异丙酯,保留乙酸(AA)作为氧源。观察到 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 薄膜在100 °C下在醋酸氛围中暴露约 200×0.015 s时,钙钛矿能够表现出明显的抵抗力(图6f)。如XRD图谱所示,样品保持钙钛矿相,没有观察到明显颜色变化以及结晶度的损失(图6g)。在此基础上,他们进一步对 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 样品进行了AIP/AA(Al_2O_3)和TTIP/AA(TiO_2)的nh-ALD全循环处理。同样,这些样品出现明显的颜色变化(图6d)。XRD结果也表明,样品结晶度没有发生变化, PbI_2 的形成得到了有效抑制(图6g)。与典型的ALD- Al_2O_3 工艺(如TMA/ O_3 、TMA/ H_2O)相比,nh-ALD提供了一种在不破坏敏感的混合卤化物钙钛矿底层的情况下直接在混合卤化物钙钛矿上沉积氧化物覆盖层的有效途径。器件的稳定性测试结果显示,在相对湿度(RH)为85%的情况下,nh-ALD- Al_2O_3 将器件的稳定性提高了10倍;同时,器件的耐热能力也得到了显著提高(高达250 °C)。以上研

究表明在对钙钛矿器件进行ALD封装时,对氧源的选择尤为重要。

除了像上述的使用本身活性就比较高的前驱体源外,采用一定的技术手段处理提高反应源的活性同样可以改善沉积薄膜的质量,Plasma可以在强电场作用下将气体电离后激活成活性粒子,故可以作为一种提高ALD反应源活性的技术手段;类似地,UV处理可以从分子气体中剥离出原子,提高表面反应物种的扩散度从而提高反应活性^[121]。Kim等^[122]采用低频等离子体增强原子层沉积(PEALD)技术,在多种聚合物基板,如聚对苯二乙基砜(PES)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PEN)上沉积了 Al_2O_3 薄膜。等离子体预处理通过引入羟基(-OH)、羰基(-C=O)和羧基(-COOH)等极性基团,可以去除大多数塑料基体表面的污染物,实现聚合物表面的功能化。与未经处理的相比,等离子体处理后聚合物衬底上形成 Al_2O_3 薄膜 OH^- 含量降低、折射率提高。结果显示,三种聚合物基板当中,在PEN基板上沉积 Al_2O_3 薄膜具有最好的水氧阻隔能力。在80 °C条件下,在等离子体处理过的PEN衬底上沉积40 nm厚的 Al_2O_3 薄膜的WVTR值最低,在25 °C/60%相对湿度条件下测得约为 $7.20 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。Jarvis等^[123]也报道了类似结果,并指出不同的聚合物基板厚度也会影响最终ALD- Al_2O_3 薄膜的阻隔效果,在125 μm PEN基板上沉积 Al_2O_3 薄膜后的WVTR均低于75

μm 基板, 这是因为厚的基板可以降低水汽渗透的速率. 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}/50\%$ 相对湿度的条件下测得沉积在 O_2 等离子体预处理的 $125\text{ }\mu\text{m}$ 的 PEN 基板上的 24 nm 厚的 Al_2O_3 薄膜的 WVTR 为 $3.1\times 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. 在钙钛矿太阳能电池器件中, 由于温度超过 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时会导致金属卤化物钙钛矿结构的分解和常用空穴传输材料 spiro-MeOTAD 的降解. 标准 MAPbI_3 基正式结构钙钛矿太阳能电池在高于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行薄膜封装沉积时, 性能在短时间内会明显下降, PEALD 可低温沉积的特点, 或许可以用于解决这一问题. Wang 等^[124]对此进行了实验, 结果表明温度从 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下降到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并不影响 PEALD- Al_2O_3 薄膜的水蒸气透过率, 其值保持在 $5.00\times 10^{-5}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 左右. 但是直接使用 O_2 等离子体处理后易引起钙钛矿发生退化, 所以他们构建了一种新的封装方式, 封装过程如图 5c 所示, 在进行 O_2 等离子体处理前通过分子层沉积(molecular layer deposition, MLD)于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下在钙钛矿太阳能电池表面沉积了 alucone 中间层, 钙钛矿型太阳能电池在 alucone 沉积后光伏性能无明显变化, 如图 5d 所示. 这种 MLD/PEALD 方法在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/80\%$ 相对湿度下, 得到的薄膜的最低 WVTR 为 $1.30\times 10^{-5}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. 随后他们研究了封装后的钙钛矿太阳能电池在高湿度环境中光电转换效率(power conversion efficiency, PCE)随时间的变化, 如图 5e 所示, 封装后的标准 MAPbI_3 钙钛矿型太阳能电池在老化 2000 h 后仍能保持 96% 的初始效率. Hoffman 等^[125]将 SALD 与 Plasma 相结合制备了粗糙度低、致密的 Al_2O_3 薄膜, 分别以水和 O_2 -Plasma 为氧源比较了不同温度和不同基底速度对薄膜生长特性的影响, 研究表明以 O_2 -Plasma 为氧源, 在低温 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下沉积就有较好的薄膜阻隔性能, 而以水为氧源, 要在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上才能得到同样低的 WVTR 值. Yoon 等^[95]提出的紫外增强原子层沉积法(UV-ALD)是一种很有前途的制备有效气体扩散阻隔薄膜的方法, 在 ALD 过程中用 UV 光照射即使在低温条件下也可以促进反应的进行, 增大沉积膜的密度. 为了提高 ALD 过程的反应活性, 在冷热镜(热镜用于反射红外和可见光, 而冷镜用来反射紫外光)之间安装一个 400 W 的 Hg 灯, 其工作距离为与基板间隔 10 cm , 如图 4a 所示. UV 可以在 ALD 过程中促进反应进行, 使得在低温下也能达到理想的 ALD 过程. 如图 4b 所示为分别通过热 ALD 和 UV-ALD 获得 100 nm 厚的 Al_2O_3 薄膜的 MOCON(用来测 WVTR 值的设备)测试结果, 可以看到 UV-ALD 生长的 100 nm 厚的 Al_2O_3 薄膜检测结果远低于仪器检测限. 实际在 UV-ALD Al_2O_3 薄膜中, 10 nm 厚的薄膜的平均 WVTR 值为 $1.42\times 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 甚至低于 100 nm 厚的热 ALD 薄膜. 此外, UV-ALD 沉积的其他较厚的 Al_2O_3 薄膜的 MOCON WVTR 结果均低于所使用的 MOCON 测试仪器的检出限, UV-ALD 在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下生长

的 100 nm 厚的 Al_2O_3 薄膜在室温下 WVTR 的估计值为 $9.20\times 10^{-7}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Henke 等^[126]则将毫秒闪光灯退火(flash lamp annealing, FLA)直接集成到 ALD 工艺中, 使生长的薄膜在薄膜生长阶段与沉积后均能进行热处理, 以期在保持整个沉积过程低热量的前提下, 通过短期热处理提高薄膜密度的效果. 通过在每一次 ALD 循环后使用这种原位 FLA, 在衬底温度为 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时生长的 Al_2O_3 薄膜的密度可以从 $2.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 增加到 $3.1\text{ g}/\text{cm}^3$, 从而有效地提高了薄膜的封装性能. 由此可见, 介于 PSC、OPV 器件的薄膜封装大多是直接沉积在器件表面, 因此在使用一些高能量技术手段处理 ALD 过程改善封装膜质量的同时, 也需要考虑是否会对基底材料造成破坏, 并相应地采用合适的钝化中间层进行保护.

从位阻限制对薄膜封装效果影响的角度出发, 在温度窗口外减少位阻限制对薄膜沉积的影响同样会提高薄膜的质量. Puurunen 等^[127]建立了一个模型来描述当 ML_n 型复合物作为反应物时 ALD 沉积膜每一个循环的生长, 其中中心原子 M 是最终材料 MZ_x 的一部分, L 配体作为气态副产物在沉积过程中被吹扫掉, 通常是烷基化合物或者卤化物等, 第二个反应物(通常是非金属氢化物, H_2O 、 H_2S 或者 O_2 、 O_3 等)去除 ML_n 反应后留下的配体, 提供 MZ_x 材料的 Z 原子. 他们研究发现, 即使有限数量的结合位点不会导致化学吸附的饱和, 气态副产物 L 配体也会由于无法吹扫完全产生一定的空间位阻, 从而导致基底表面化学吸附的饱和, ML_n 复合物吸附在表面, 阻碍了其它 ML_n 反应物与表面的接触, 表面被认为是“满的”, 因此在以复合物为反应源的薄膜沉积过程中出现的空间位阻要远多于单一反应源的, 相应地薄膜每个周期的生长量同样小于单一反应源的. 由此可见, 消除过多的空间位阻是沉积较复杂成分薄膜亟待解决的问题.

Guerra 等^[128]对 ALD- Al_2O_3 沉积膜中残留的氢元素的来源(可能来源于金属有机物前驱体未反应的配体如 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 等或是在薄膜生长过程中残留在表面未反应的 -OH 基团)进行分析, 用 D_2O 代替 H_2O 进行 H 原子的追踪, 发现采用 D_2O 在不同温度下沉积出的 Al_2O_3 膜中氢的含量与采用 H_2O 的相同, 说明相对活性比较高的 D 元素并不会对沉积膜的化学组分造成影响; 通过对不同温度下薄膜中总 H 含量中 H 和 D 的占比分析得到, 薄膜中 H 的含量主要来源于基底表面残留的未反应的 -OD. 他们提出导致大量未反应 -OD 的空间位阻机制主要有三种: (1) TMA 表面吸附对 -OD 造成的空间位阻, TMA 只能与一个羟基位点结合消耗一个甲基基团, 而残留的另外两个甲基基团会阻碍其它 TMA 分子与羟基位点的结合, 即使水进来后会水解甲基, 但残留的甲基仍会阻碍羟基位点与 TMA 分子的结合, 这种空间位阻会造成基底表面吸附饱和; (2) 由于 TMA 在羟基上的活

性很高, 当一个 TMA 分子与两个到三个羟基位点结合时, 会失去两个到三个甲基配体形成双配位基($\text{O}_2\text{-Al-CH}_3$)或三配位基($\text{O}_2\text{-Al-O}$), 在水进来补充表面的羟基位点后双配位基或三配位基又变成单配位基(O-Al-(OD)_2), 这阻碍了表面羟基的反应; (3) 当一个 TMA 分子与由于在较高温度下脱羟基效应形成的氧位点结合(Al-O-Al)时, 会导致 Al 位点上甲基的解离与吸附, 这种甲基吸附物可能又会被周围的二元甲基阻碍, 进而小分子水和甲烷副产物也会被位阻, 即使水分子由于直径小还可以在表面形成新的羟基位点, 而这些羟基位点也会被位阻不能参与反应最终残留在薄膜内。

除此以外, Muneshwar 和 Cadien 课题组^[129]发现待反应的前驱体溶液配体也会在与基底表面的活性位点反应之前阻塞部分活性位点, 反应后这些位阻随之消除, 这种“瞬态式”的空间位阻同样会减少前驱体在表面的吸附量, 最终影响薄膜的致密度。基于此, Wang 课题组^[130]提出了一个减少这种瞬态式位阻的方法, 通过监测反应产生的副产物 CH_4 的气体分压变化, 发现副产物气体分子也是导致低温下沉积 Al_2O_3 膜时瞬态空间位阻产生的一个重要原因; 当采用多次短脉冲方法时, 瞬态空间位阻导致的缺陷和多余的前驱体液导致的核生长型(Volmer-Weber)都可以避免, 最终把吹扫时间减少一半来维持吸收平衡, 获得了质量显著提升的薄膜。

3.2.5 被封装器件的组成材料和结构与封装膜的适配性

尽管 PSC、OPV 与 OLED 封装层对水氧阻隔的需求一致, 但不同器件材料对封装温度和工艺的适应性也不尽相同。在借鉴 ALD 在 OLED 中的应用以提高 PSC 和 OPV 的 ALD 封装层的封装性能的同时, 还要更多考虑封装层是否与器件材料本身之间存在相互作用, 以及采用不同的器件组成材料对封装效果是否有不同影响的问题。

目前已有许多学者进行了一系列的相关工作。比如针对 PSC 活性材料对于温度的敏感性, 低温 ALD 封装技术的开发对 PSC 在不影响器件性能的同时提高其稳定性很有帮助。Chang 等^[131]采用低温($100\text{ }^\circ\text{C}$)生长 ALD-ZnO 和 Al_2O_3 薄膜分别作为阴极缓冲层(CBL)和封装层, 制备出高效、环境稳定的半透明钙钛矿太阳能电池(ST-PSCs), 采用反射型不透明银电极, 器件的光电转换效率(PCE)高达 16.5%, 且重复性好(PCE 偏差在 0.2%以内)。用 50 nm ALD- Al_2O_3 薄膜对其进行封装, 测得薄膜的氧气透过率(OTR)为 $1.90 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, WVTR 为 $9.00 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 显著改善了 ST 器件的环境稳定性。Choi 等^[131]采用原子层沉积技术生长了 50 nm 厚的 Al_2O_3 层作为钙钛矿型太阳能电池(PSCs)的封装材料, 有效地防止了水分的进入, 提高了 PSCs 的稳定性: 在温度低至 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下沉积的 Al_2O_3 层, 在 $45\text{ }^\circ\text{C}/100\%\text{RH}$ 的测试条件下得到 $1.84 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 的水蒸

气透过率。他们还探究了分别以 Spiro-OMe TAD 或 PTAA 为空穴传输层(HTM)的条件下, 以 50 nm Al_2O_3 薄膜封装的介孔钙钛矿器件的稳定性情况, 在 $65\text{ }^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$ 下暴露 350 h 发现无论使用的 HTM 类型如何, 钙钛矿的颜色在暴露 350 h 后都没有改变, Al_2O_3 薄膜有效地保护了器件。相对而言, PTAA 显得更稳定, PTAA 基 PSC 在经过热 ALD 处理后, 其功率转换效率的下降幅度小于 spiro-OMeTAD 基 PSC。采用优化的 Th-ALD 工艺, 用 50 nm 的 Al_2O_3 封装全介孔(FAPbI_3)_{0.85}-(MAPbBr_3)_{0.15}/HTM/Au 器件, HTM 为 PTAA 的器件在室温/50%RH 下暴露 7500 h 后 PCE 下降不到 4%。Ramos 等^[132]介绍了一种基于原子层沉积法制备的单层 Al_2O_3 薄膜(ALD- Al_2O_3)的低温($60\text{ }^\circ\text{C}$)封装工艺, 在低温过程中, 测量到的与界面电荷收集相关的化学成分和光电性质基本保持不变, 而在高温 ALD 过程中, 则会导致 MAPbI_3 膜分解为 PbI_2 , 因此, 低温工艺与用于 PSC 制造的固有热敏材料(即 MAPbI_3 和 Spiro-OMeTAD)相容, 故封装后的器件保留了 93.6% 的初始的峰值功率转换效率(PCE), 其中最优器件的 PCE 为 17.4%, 并保持住了填充因子, 而且减小了非封装样品中易观察到的滞后现象, 显著延长了封装器件的长期稳定性。在环境条件下储存超过 2250 h 后, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下封装的器件的效率损失限制在初始 PCE 的 25% 以下, 而对于未非封装的器件, 效率损失限制在 64%。Singh 等^[133]使用低温 ALD 沉积 Al_2O_3 作为一种有效的 PSC 封装, 经过 300 次循环沉积 Al_2O_3 薄膜后, 器件的电流密度(J_{sc})由 $22.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 变为 $22.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 开路电压(V_{oc})由 1.08 V 变为 1.1 V, 填充因子(FF)由 77.9% 变为 77.4%, 总能量转换效率由 19.1% 变为 19.4%, 且与未封装器件相比, 封装器件中的迟滞系数更小。通过对 spiro-OMeTAD 上沉积 Al_2O_3 的机理进行研究, 用原位 QCM 和 FTIR 表征发现 ALD 在 spiro-OMeTAD 表面上生长的氧化铝不是表面受限的, 而是渗透到 spiro-OMeTAD 中, 提高了空穴的输运性能, 从而提高了封装电池的整体性能, 且封装后的电池稳定性也得到了提高, 在 300 d 后保持了 84% 的初始效率。

对于 OPV 器件的封装, Potscavage 等^[112,134]使用原子层沉积技术沉积了 200 nm 厚的 Al_2O_3 薄膜, 对基于并五苯/ C_{60} 异质结的有机太阳能进行了封装。封装后的器件在暴露于大气环境中超过 6000 h 后保持了有效的功率转换效率, 而没有封装的器件在空气中暴露 10 h 后迅速退化。此外, ALD 工艺还可以通过增加 V_{oc} 改善并五苯/ C_{60} 基太阳能电池的性能, 这与对这类有机太阳能电池进行退火后观察到的情况类似。Clark 等^[135]利用纳米压痕和划痕试验研究 AlO_x 封装 OPV 的力学特性, 并检验 ALD 处理温度对薄膜耐久性的影响。由于 ALD 处理温度会直接影响 AlO_x 膜的有机含量, 因此疏水性 OPV- AlO_x 的界面结合强度、选择性加工处理将对观察到的力学行为和最终器件的可靠性产生显著影响。在较

低温下生长的 AlO_x 薄膜中较高的有机物含量增强了 AlO_x -OPV 界面的界面结合, 并提供了超过普通聚合物封装材料的模量和硬度, 且 AlO_x 的有机成分有效地阻碍了裂缝的扩展. 因此, 降低 ALD 处理温度(先前已被证明在提高器件寿命的同时保持固有的 OPV 功能性)不会降低封装 AlO_x 膜的机械耐久性.

与玻璃封装相比, ALD 封装技术具有自己独特的优点. Madogni 等^[136]对 OPV 器件的玻璃封装和 ALD- Al_2O_3 薄膜封装两种封装方式对器件稳定性作用进行了比较, 发现在两种封装方法中, 玻璃封装是更加有效的, 虽然 Al_2O_3 薄膜不足以使器件达到满意寿命, 但是它也对水分和氧气起到了阻隔作用, 而且 ALD 方法可以用来封装工业上所需的高吞吐量的柔性光伏器件. 玻璃封装是将封盖玻璃切割后覆盖器件活性区域, 边缘露出一定宽度引出电极, 器件与封盖玻璃之间采用胶水紫外固化的方式贴合. ALD- Al_2O_3 薄膜封装是在 70 °C 下, 利用低温原子层沉积技术以三甲基铝和水为前驱体, 经过 3000 个循环, 沉积了 330 nm 的 Al_2O_3 薄膜来对 ITO/PEDOT:PSS/rP3HT:PC70BM(1:0.7 质量比)/Yb/Al 有机体异质结器件进行封装. 将玻璃封装、ALD- Al_2O_3 薄膜封装和未封装的器件置于空气中一个太阳光下进行 250 min 的加速老化试验, 观察其 J_{sc} 的演变, 对于只用 ALD- Al_2O_3 薄膜封装的器件, 从暴露于光的第一个小时起器件性能快速下降, 这是由于界面电降解而导致的, 这个阶段的降解与有机/阴极界面处的初始钝化有关, 是由于残余氧、水分和其他杂质的存在而不可避免的过程. 在第一阶段, 用 ALD- Al_2O_3 薄膜封装的器件和未封装的器件 J_{sc} 有相似的减少, 第二阶段期间, ALD- Al_2O_3 薄膜封装设备的 J_{sc} 保持稳定, 而未封装的器件 J_{sc} 则继续减少, 这表明 Al_2O_3 薄膜有效地起到了阻隔层的作用. 然而对玻璃封装的器件, J_{sc} 一直处于一个稳定值.

此外, 对于不同的聚合物材料体系, ALD 封装效果存在差异. Türkmen 等^[137]采用溶剂蒸发法合成了新型苯并二噻吩类共聚物, 并用原子层沉积技术对商用的 P3HT 太阳能电池和 P-TQTBDT 新型聚合物太阳能电池分别进行封装, 比较两者的稳定性. 首先研究了 P-TQTBDT:PCBM 的共混比效应, 发现物质的量比 1:3 是制备太阳能电池的最佳共混比, 之后用 ALD 在 80 °C 下经过 1000 个循环沉积了 100 nm 厚的 Al_2O_3 薄膜, 并测试两者的稳定性. 最终表明 ALD 封装能够有效提高 P3HT 和 P-TQTBDT 太阳能电池的稳定性, 尤其是 P-TQTBDT 太阳能电池, 其在 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 和 PCE 方面比 P3HT 太阳能电池更稳定, P-TQTBDT 太阳能电池在 ISOS-L-1 环境下 300 h 的稳定性为 72%, 而 P3HT 太阳能电池的稳定性约为 59%, 远低于 P-TQTBDT 太阳能电池.

3.3 ALD 叠层薄膜结构封装

即使 ALD 技术本身可以控制薄膜厚度的增长, 但较薄的薄膜对水蒸汽和氧气的透过率仍达不到器件满足的条件, 在采用一些材料比如 ZnO ^[138]、 TiO_2 ^[139]、 ZrO_2 ^[140-141]等时也不得不增加薄膜的厚度来减小其水氧透过率, 但此时又要面临薄膜加厚时晶界的产生、薄膜透光率过低和柔性下降的问题. 不仅如此, 单层的金属氧化物薄膜缺乏机械和化学稳定性, 在给它施加一定的外界压力的时候会发生破裂, 而且往往在沉积过程中内部压力就会逐渐累积, 造成某种程度的损害. 正如上文单层薄膜封装里面提到的, 氧化铝与其他材料相比更适合作为封装材料, 但也逃脱不了氧化铝材料本身也会被水腐蚀的问题, Dameron 等^[81]已经发现单层的 ALD 氧化铝薄膜被水侵蚀后的封装性能严重恶化. 因此, 为了尽可能地采用厚度较薄的薄膜避免晶界问题的出现又要保证其较低的水氧透过率, 同时加强封装材料本身的稳定性, 一些叠层的薄膜封装结构不断被采用, 这些叠层结构的薄膜与单层薄膜结构相比减弱了内部应力和对腐蚀的敏感性, 也呈现出了独特的可调节的机械、电学和光学性能.

Graff 等^[142]将瞬态、稳态下的水蒸气渗透测试与菲克扩散模型相结合, 研究了多层复合膜中水蒸气透过率的机理, 指出多层结构的 WVTR 值不仅取决于渗透平衡, 与气体扩散路径延长后的滞后效应也有关, 并给出了计算薄膜阻隔层扩散度的方法, 可以用如下公式来表示:

$$\frac{1}{P_{\text{最终}}} = \sum \frac{1}{P_{\text{每一层}}}$$

其中 P 表示薄膜的水蒸气渗透率. 上式可以用来对单层或者多层薄膜结构气体渗透率进行估测. 基于此, 他们提出了叠层结构的设计规则: (1)阻隔层的气体渗透率与缺陷有关, 无机层上面缺陷的尺寸和空间密度是决定阻隔性能的关键参数; (2)在无机层之间添加聚合物层会延长水汽扩散的路径, 水汽扩散的滞后时间越长, 则薄膜的阻隔性能越好, 可以通过增加有机无机层复合的层数来延长滞后时间; (3)器件的寿命的延长绝大部分因素是滞后时间的增加, 而不是渗透平衡的作用, 超过了滞后时间后, 水气渗透会达到一个稳态值; (4)可选择具有疏水性的聚合物, 并进行物理(离子轰击、交联)或化学(活性腐蚀、Plasma 表面改性处理)修饰以降低聚合物夹层的扩散率和溶解率, 进而改善其阻隔性能; (5)在保证不影响薄膜表面平滑度的情况下尽可能降低聚合物夹层的厚度来降低其渗透率.

3.3.1 无机纳米复合层

无机材料通常比较稳定, 且其沉积方法相对于有机/无机材料的复合膜比较简单, 因此无机纳米材料之间的复合不断被研究者们尝试. 氧化铝作为一种性能优

异的无机材料,在无机纳米复合层封装结构里通常被作为其中一种无机材料与其他无机材料(如 ZrO_2 、 SiO_2 、 HfO_2 、 TiO_2 、 MgO 、 ZnO 等)复合,而关于其它无机材料相互之间复合的工作只有个别研究人员进行过相关报道. Chou 等^[143]报道过用 ALD 沉积 $\text{ZnO}/\text{HfO}(\text{HZO})$ 复合膜,这种 HZO 复合膜在可见光到接近红外光谱范围内表现出大于 85% 的光学透过率, WVTR 也只有 $6.3 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,但文章中只做了定性的分析,具体在器件上的封装并未实施. Song 等^[144]在 SiO_2 层上 ALD 沉积了一层 HfO_2 ,虽然外层的 HfO_2 层减缓了底层 SiO_2 的分解,但得到的薄膜质量却比较差. Li 等在一篇用 ALD 技术封装 OLED 的综述里面提到,他们团队曾用一种空间原子层沉积(S-ALD)的方法沉积出了性能可调节的 ZnO/TiO_2 无机纳米复合膜,控制薄膜总厚度不变的情况下通过改变每一个子层的厚度实现不同的电学和光学性质^[145],但事实上,他们并没有指出这种无机复合膜是否适用于器件的封装. 与这些无机层之间复合的薄膜相比,有氧化铝参与的无机复合膜的封装技术则更为成熟,在器件封装上的应用也更为广泛.

二氧化锆与氧化铝相比有更好的化学稳定性, Meyer 等^[146]尝试用 ALD 沉积了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 纳米复合封装层,并以单层 Al_2O_3 封装层作为参考,发现前者的 WVTR 值显著降低,复合层中的两种无机层材料相辅相成,无定形态氧化铝可以阻碍二氧化锆的结晶,而同时二氧化锆也可以阻止未参与反应的 Al-OH 的累积,实现更为致密的封装层机构,130 nm 厚的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 纳米复合封装层和 Al_2O_3 单层的水氧透过率分别为 $4.7 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, $1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. 且文中表明在二氧化锆和氧化铝的界面建立了 ZrAl_xO_y 铝酸盐相,这个结论与之前 Zhao 的研究结果也相吻合^[147],这种铝酸盐相比单独的二氧化锆和氧化铝相都要稳定,而且铝酸盐相的形成也使得薄膜更加致密. 增强了封装层的致密性同时提高了氧化铝的耐腐蚀性^[148],将其用于 OLED 器件的封装,实现了在连续 1000 h 工作后, OLED 的发光强度仍维持初始 1000 cd/m^2 的 95%,与单层氧化铝封装相比提高了 10%. 如图 7a 所示,纳米复合层封装的器件在 1000 h 内电压值增加仅 0.1 V,接近维持在一个常数状态,图 7a IV 是纳米复合层封装的器件 1000 h 后的光学照片,没有黑点出现,而且模拟寿命可以达到 22000 h^[149](图 7b). Riedle 等^[150]进一步报道了采用纳米复合层 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 交替沉积的结构,并研究改变复合层结构后其 WVTR 值的变化,然而发现在保证总厚度为 50 nm 不变的情况下,通过改变子层的循环数,分别采用一层氧化铝一层二氧化锆的结构堆叠和两层氧化铝两层二氧化锆的结构堆叠以及逐层增加到 20 层氧化铝 20 层二氧化锆的结构堆叠,发现堆叠方式对最终薄膜的 WVTR 的值并没有影响. Seo 等^[151]对交替沉积的多层复合结构进一步优化,在保持总厚度为 30 nm 不变的条件下,研究 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 界面层数量对薄膜阻隔性能的影响,指出

纳米层中界面的数量和每一单元层里面二氧化锆的厚度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 纳米复合膜的性能起到决定性的因素,每一个界面层都会有 ZrAl_xO_y 铝酸盐相的建立,这种铝酸盐相可以更好地阻止水汽的浸入,因此界面数越多,薄膜的 WVTR 值越低;并且他们发现,同样厚度的条件下,无定形态的 ZrO_2 层对水汽的阻隔性能比无定形态的 Al_2O_3 层好,说明无定形态的二氧化锆与氧化铝相比更适合作为湿气阻挡层,但由于较厚的二氧化锆层比较容易结晶,因此要控制二氧化锆的厚度在 4 nm 以下,保证其处于无定形态. 通过优化沉积条件,得到两种最优的结构,一种是 1 nm 的氧化铝和 4 nm 的二氧化锆交替沉积,另一种是一个循环的氧化铝(每循环 0.11 nm 的生长速率)和一个循环的二氧化锆(每循环 0.09 nm 的生长速率)交替沉积,实现 300 个界面. 测试 30 nm 厚的这种纳米复合层, WVTR 有 $2 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. 而将 100 nm 厚的封装层结构应用于 OLED 器件封装,在空气中保存超过 70000 h. Jeon 等^[97]用 Plasma 增强的 ALD (PE-ALD) 沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 纳米复合膜,探究了这种沉积技术下两种无机层之间的互相影响,并研究了用臭氧代替水作为氧源沉积出来的薄膜的特点. 类似地, Lee 等^[152]用 PE-ALD 交替沉积了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 纳米复合膜,发现薄膜表面的缺陷会恶化阻隔层的封装性能,对于单层的 Al_2O_3 和 ZrO_2 薄膜,虽然薄膜表面的针孔尺寸随薄膜厚度的增加而减小, WVTR 值相应地也会减小,但当薄膜厚度超过 20 nm 后,再继续增加薄膜的厚度, WVTR 值达到饱和,薄膜的阻隔性能不能进一步得到改善. 但是采用交替的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 沉积膜,单层薄膜表面的缺陷得到填补,即使达到了一定的厚度后,继续增加 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 交叠次数,其 WVTR 值依然会减少.

二氧化硅在聚合物基底上面作为气体阻隔层应用也比较广泛,有工作将二氧化硅与氧化铝膜复合,以进一步降低薄膜的 WVTR 值. Dameron 等^[81]用 ALD 沉积 Al_2O_3 和 SiO_2 复合膜, SiO_2 层的加入提高了单层 Al_2O_3 膜的阻隔性能,减少了 Al_2O_3 薄膜表面的缺陷,且 SiO_2 不易与水反应生成氢氧化物,可以保护 Al_2O_3 膜免受水的腐蚀. 理论计算得出, SiO_2 与水之间是吸热反应,在 100 °C 下的 Gibbs 自由能 $\Delta G = 280 \text{ kJ/mol}$,而 Al_2O_3 与水之间是放热反应,在 100 °C 下的 Gibbs 自由能比较低, $\Delta G = 25 \text{ kJ/mol}$,很容易遇水反应形成氢氧化铝,并且 ALD- Al_2O_3 是无定形态的,与其他晶型结构的 Al_2O_3 相比密度比较低,更不稳定. Lee 等^[153]将 ALD 沉积的 SiO_2 薄膜与溅射的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 纳米复合膜结合用于 OLED 器件的封装,发现最先沉积的 SiO_2 薄膜表面比较平滑,继续在上面溅射 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 纳米复合膜时,可以使复合膜更加致密,减少缺陷的产生. 而且在复合膜中,随着二氧化锆体积分数的增加, WVTR 会逐渐下降,但当增到一定程度(超过 0.26)时, WVTR 又会有所上升. 进一步研究表明,这一现象与薄膜的残余应力变化有关,当二氧化锆的体积分数增加时,薄膜的残余应力也会增加,

而应力的增加对 WVTR 的减少是有利的, 因为残余应力可以减少薄膜中空隙和裂纹的尺寸. 在此基础上, 氮化硅参与的复合膜也不断被尝试, Park 等^[154]将 ALD 沉积的氧化铝膜和 Plasma 改善的气相沉积技术(PECVD)沉积的 SiN_x 薄膜相结合用于 OLED 器件的封装, SiN_x 薄膜作为钝化层避免氧化铝的前驱体液与器件表面直接接触, 且沉积层中氮的加入提高了氧化铝膜的耐腐蚀性和电学性质, 在初始亮度为 1200 cd/m^2 的条件下, 600 h 后器件仍维持初始亮度的 65%. 类似的, Satoh 等^[34]将 ALD 沉积的 Al_2O_3 薄膜与 PECVD 沉积的氮氧化硅(SiON)薄膜相结合作为封装结构, 氧化铝膜主要用来阻隔水氧, SiON 膜用来增强整个封装层的化学稳定性.

由于二氧化铝的疏水性能, 这种材料也不断被尝试用来进行器件的封装, Tsai 等^[155]将 ALD 沉积的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 纳米复合膜(AHO)用于 OLED 器件的封装, 从图 8a 看出, 没有封装的器件在空气降解较严重, 原因是器件采用的铝电极和有机层 P3HT/PCBM 在光的存在下会相互作用, 导致器件的形貌发生变化. 而且发现器件在空气中分解比在手套箱中严重, 说明了空气中水氧的存在对器件的破坏作用. 而采用 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 纳米复合膜封装后的器件则较为完好. 另外对 ALD 沉积过程进行研究后发现氧化铝沉积时, 前驱体溶液在有机层表面的停留时间也是薄膜沉积质量的一个决定性因素, 当停留时间短时, 氧化铝在有机层表面的结晶比较差, 导致覆盖不完全, 结晶差的氧化铝在空气中的稳定性也比较差, 很容易受损. 当停留时间加长时, 由于物理吸附的作用, 更多的氧化铝前驱体溶液会吸附在有机层的表面, 增加表面覆盖度和薄膜的致密性. Bernardi 等^[37]也用 ALD 沉积了 27 nm 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 纳米复合膜用于 OPV 器件的封装, 封装的器件在空气保存超过 1200 h.

相似地, 由于氧化锌较好的电子传输性和对水汽一定的阻隔性能, Lin 等^[156]将其作为电子传输层应用于 OLED 中, 并进一步用 Al_2O_3 和 ZnO 交替沉积, 得到更稳定的纳米复合膜(AZO), 用作 OLED 器件的封装. 文中指出 70°C 条件下沉积出的氧化锌薄膜结晶度比较低, 更有利于其对水氧的隔性, 沉积出来的薄膜 WVTR 为 $5 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 封装后的器件在空气中储存超过 10000 h 没有分解. 另外, 由于 Al_2O_3 是无定形态的, 而 ZnO 是多晶的, 可以实现对复合膜的粗糙度的控制. Jensen 等^[157]发现 ALD 在 $\text{Si}(100)$ 基底上沉积的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合层的薄膜粗糙度随 ZnO 层的厚度增加而增加. Choi 等^[158]在 60°C 条件下用 ALD 沉积了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合层, 随着 ZnO 层的厚度从 60 nm 到 0 nm 的逐渐减小, 叠层结构的物理性质, 如薄膜结晶度、薄膜表面粗糙度、密度、透光率、应力等也在按一定规律发生变化, 最终 $\text{Al}_2\text{O}_3(10 \text{ nm})/\text{ZnO}(10 \text{ nm})$ 呈现出较低的结晶度、更光滑的表面和较高的透光率(550 nm

的波长下超过 90%). 水蒸气透过率与单层结构相比也低了 10 倍. George 等^[159]研究了界面密度以及薄膜厚度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合膜的表面粗糙度的影响, 发现氧化铝可以中止氧化锌的结晶, 促使氧化锌纳米层在氧化铝层表面生长. Seo 等^[160]在反式结构的钙钛矿太阳能电池里面, 将 AZO 用作电子传输层并起到钝化作用, 可以防止下层的钙钛矿层与水氧的接触, 阻止其组分的挥发同时避免了钙钛矿与金属电极之间的反应, 最终形成的器件有 18.45% 的效率, 并在空气中最大功率点下进行稳定性跟踪测试. 85°C 一个太阳光下连续照射 500 h, 器件仍维持初始效率的 86.7%. Tseng 等^[100]用 H_2O_2 作为氧源, 比较了不同温度下沉积的 AHO 和 AZO 的 WVTR 以及惰性气体吹扫时间的长短对 WVTR 的影响.

TiO_2 对复合层中界面层的修饰同样有利于增强薄膜的阻隔性能, 周忠伟等^[99]对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合膜的成膜原理、规律和对水汽的阻隔性能进行了分析, 发现与 ZrO_2 相似, 当 TiO_2 层厚度过厚时也会发生结晶生长的现象, 弱化薄膜的阻隔性能. 而且 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合膜的阻隔性能并不是依赖于主要的 Al_2O_3 或者 TiO_2 层起作用, 而是与 TiO_2 在复合层中对界面的改性以及薄膜成膜的连续性有关. Singh 等^[161]用臭氧作为氧源沉积了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合膜, 尝试了不同的组合方法后得出只有先用臭氧作为氧源沉积 1~10 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合层, 之后用水作为氧源沉积 90~99 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合层的方法比较适合用作 OLED 器件的封装, 这种方式沉积出来的薄膜 WVTR 在 38°C , 90% RH 的情况下有 $10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 器件在空气中放置 2000 h 没有出现黑点. Kim 等^[162]推测在氧化铝和二氧化钛之间形成了 $\text{Al}-\text{O}-\text{Ti}$ 键, 并用等离子体增强的 ALD 沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合膜^[163], 提升了薄膜的水汽阻隔性能, 经过条件优化后, 60°C , 90%RH 的情况下 WVTR 最低可以达到 $9.16 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 从电流密度-电压($J-V$)曲线(如图 7c 所示)看出, 在同一电压下, 用 PE-ALD 修饰的封装层比玻璃层的电流密度小, 这种程度的降解经分析可能是 PE-ALD 处理过程中的温度所致, 随着加热处理时间的增长, 其破坏程度也有一定的增加, 在这里, 他没有考虑氧气等离子体的影响, 因为暴露在等离子体下的时间很短, 但是电流的略微下降并不影响器件的长期稳定性, 如图 7d 所示, 在氧化铝与二氧化钛的循环比为 1:3 时, 器件的稳定性达到长期效果最佳, 这个条件也是最低 WVTR 的条件. 文中也总结了之所以 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合膜的水氧阻隔性能得到这么大的提升, 除了 $\text{Al}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的建立之外, 也有类似于 ZrAl_xO_y ^[146]的 AlTi_xO_y 相的形成. Iatsunskyi 等^[164]对 ALD 沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合膜的结构(晶界尺寸、带隙)、光学(折射率、消光系数)以及机械性能(厚度、硬度)等进行研究, 提出在 Al_2O_3 与 TiO_2 界面有一个相互扩

散层(AlTiO)的形成,对复合膜的光学性能和机械性能都会有所影响.并表示由于量子尺寸效应与纳米晶的尺寸有关,所以随着薄膜厚度的降低,薄膜的带隙在增加,另一方面晶粒尺寸的减小也会导致界面缺陷的增加,进而导致肖特基势垒的增加. Perrotta 等^[59]为了研究 ALD 过程对组成 OPV 器件的有机材料的影响,用等离子体增强的 ALD 沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合膜用于 OPV 的直接封装(即直接沉积在器件表面,不需要基底作为载体^[131]),封装结构如图 8b 右下角所示,通过 XPS 分析了有机层(P3HT/ICBA)与无机纳米复合层之间的相互作用,SE(椭圆偏振光谱测量)和 EP(基于探针分子在膜层的微孔或表面的吸附作用而导致其光学性能的改变)测试表明在高温下有机层的孔隙会变宽,增加了 ALD 过程的前驱体溶液在活性层的渗透深度,但是发现二氧化钛的前驱体源在有机层的渗透有限制性,最高只达到 3 nm,而氧化铝的渗透作用更多地取决于有机层的形貌,可达 15 nm,原因是三甲基铝(TMA)比四甲基胺基钛(TDMAT)的尺寸小(分别为 0.65 nm 和 1 nm),而且二氧化钛层孔隙率比较高,达到 11%,故在沉积的时候选择将二氧化钛放在第一层,将氧化铝层放在二氧化钛上面,一方面减弱向有机层的渗透作用,另一方面,填补二氧化钛表面的孔隙,达到更为致密的封装效果.同时也比较了沉积温度高低的影响,温度越高的情况下,两种无机材料的渗透都表现的越厉害,给出了封装后的器

件在空气中和房间灯光照射的条件下,电流密度(J_{sc})、开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)和效率(PCE)随时间的变化情况(如图 7 所示),比较好的器件在过了 1400 h 后仍表现的比较稳定.

除此之外,氧化镁也很适合作为一个修饰层来辅助氧化铝薄膜的封装作用,不仅可以阻止气体的渗入,也可以帮助吸收水分子,缓和块状氧化铝材料的水解. Li 等^[101]将 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ (AMO)的纳米复合层用于 OLED 器件的封装,随着氧化镁层厚度从 0 nm 到 20 nm 的变化,其形貌也逐渐从无定形态变为结晶态,透射电子显微镜的结果显示,当氧化镁的厚度为 5 nm 时就出现结晶现象,这种现象不利于氧化镁薄膜对气体的阻隔,更薄的氧化镁薄膜将处于无定形态,适合做水汽阻隔层,缓解氧化铝薄膜的水解.如图 7e 所示,当只有单层的氧化铝膜时, WVTR 为 $8.7 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,通过不断改变氧化铝和氧化镁的循环比例,在氧化铝和氧化镁呈现一个最优的配比后(50/10 cycles), WVTR 最低只有 $4.6 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,用这个最优的循环配比条件封装 OLED 器件,器件分解会更慢(如图 7f 所示),说明一定的水氧渗透被有效地阻止. Kwon 等^[106]观察到大自然中软体动物的内壳珍珠层的断裂韧性,通过一个类似的仿生的叠层结构,交替沉积了循环数比为 20/12/10 的 ZnO 、 Al_2O_3 、 MgO (ZAM)复合膜,也实现了不错的封装效果.

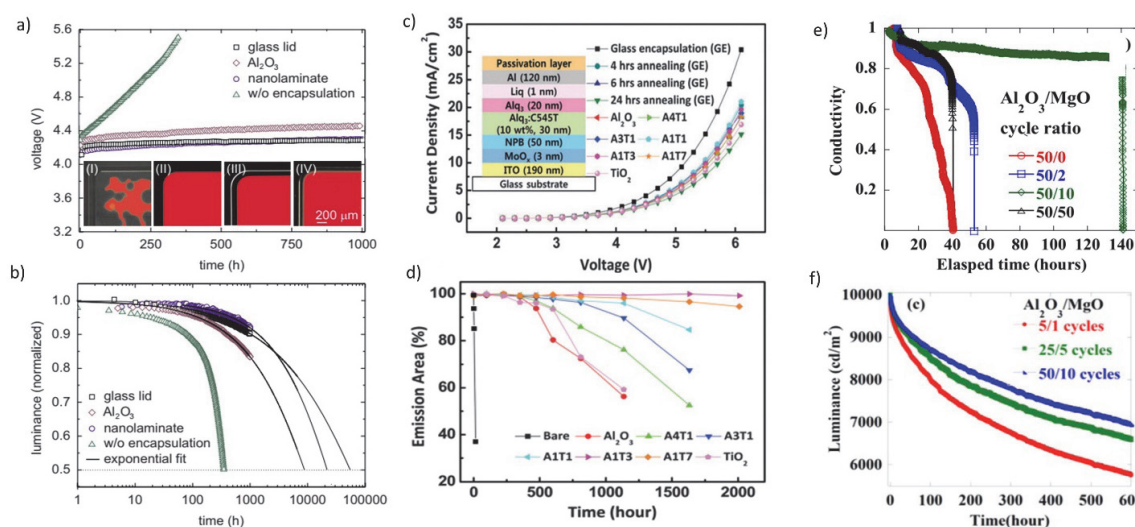


图 7 OLED 分别用 Al_2O_3 、纳米复合层和玻璃盖封装的寿命表征. (a)电压随时间的变化; (b)归一化发光强度随时间变化,起始光强为 1000 cd/m^2 . 内置图片: OLED 活性区域的光学照片. (I) 300 h 后未封装器件; (II)玻璃封装的器件; (III) Al_2O_3 封装的器件; (IV)纳米复合层封装 1000 h 后. (c) OLED 器件分别用 PE-ALD 做钝化层和玻璃封装的 J - V 曲线, 内置为 OLED 的结构示意图; (d)有没有 PE-ALD 钝化的 OLED 器件在 60°C 、90%RH 条件下发光区域随时间的变化; (e) Ca 导电率在较高空气温度和湿度下随时间的变化; (f)叠层 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 不同循环数沉积的器件发光强度随时间的变化.

Figure 7 Lifetime characteristics of Al_2O_3 , NL and glass lid encapsulated OLEDs compared to an OLED without encapsulation (constant-current mode). (a) Voltage-time characteristics. (b) Normalized luminance-time characteristics. Starting luminance 1000 cd/m^2 . Inset: Photographs of active OLED areas. (I) Without encapsulation taken after 300 h. (II) With glass lid encapsulation, (III) with Al_2O_3 encapsulation and (IV) with NL encapsulation taken after 1000 h. Reproduced with permission from ref. [131]. Copyright 2009, American Institute of Physics. (c) J - V characteristics of the OLED devices prepared with PE-ALD-based passivation layers and glass-encapsulated devices. The inset shows a schematic configuration of the OLED. (d) The emitting area over time, measured in OLED devices passivated with or without PE-ALD-based films at 60°C and 90% RH. Reproduced with permission from ref. [163]. Copyright 2015, the Owner Societies. (e) The conductivity of Ca with respect to corrosion time under high ambient temperature and humidity. (f) TE-OLEDs luminescence versus continuous operation times for laminated $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ with different cyclic deposition. Reproduced with permission from ref. [101]. Copyright 2016, IOP Publishing Ltd.

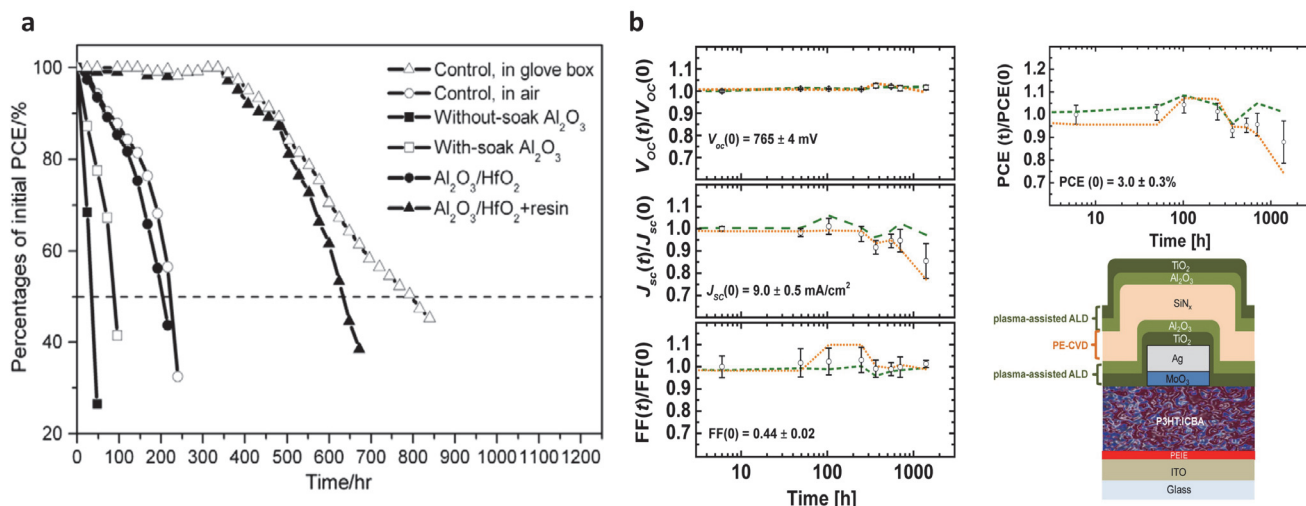


图 8 (a)不同封装条件下的器件分解情况. 除了标准样, 其余所有器件的测试在空气 28 °C, 60%湿度条件下进行. 器件的初始效率波动范围为 3.1%~3.7%. Al₂O₃/HfO₂纳米复合层的沉积经历了反应物停留浸泡的过程. (b)六个封装的OPV器件暴露在空气中的平均值和标准偏差归一化的光伏参数随时间的变化. 虚线和点线分别代表了最好的和最差的器件随时间的变化. 右下角的图是封装后的OPV器件的结构示意图.

Figure 8 (a) Degradation profiles of the devices with various encapsulations. All profiles except for that of the control were measured over storage in air at 28 °C with 60% relative humidity. The initial PCE of the devices ranged from 3.1% to 3.7%. The Al₂O₃/HfO₂ nanolaminated films were made with the with-soak process. Reproduced with permission from ref. [155]. Copyright 2009, Elsevier B.V. (b) Average values (symbols) and standard deviation error bars of normalized photovoltaic performance parameters of 6 encapsulated OPVs as a function of time exposure to air. The dashed lines and dotted lines represent temporal evolution for the best and worse OPV device, respectively. The bottom-right panel is a schematic of an encapsulated OPV device. Reproduced with permission from ref. [59]. Copyright 2016, IOP Publishing Ltd.

以上所采用的这些无机复合膜虽然比较稳定, 但由于无机材料内部本身存在应力^[165], 灵活性、柔软度比较差, 当其厚度增加时薄膜会变得僵硬, 一旦发生器件弯折时, 薄膜会产生裂缝和分层, 不能满足于柔性器件封装的需求. Behrendt 等^[166]专门对 ALD 生长的纳米复合膜内部的应力做了研究, 研究表明薄膜内在压力通常在 400~500 MPa, 而且改变薄膜复合层子层沉积的顺序不能减少应力, 并表示可以通过引入具有压缩应变性能的无机或金属材料(比如 SiN_x 或金属)来降低薄膜的应力. Busulu 等^[167]尝试在聚合物层和 ALD 沉积层 Al₂O₃/HfO₂之间引入了 SiN_x, 减少了薄膜裂缝的产生.

3.3.2 有机无机纳米复合层

除一些特殊的无机材料和金属外, 柔性有机层的引入同样可以改善无机薄膜的弯曲性能. 例如, Lim 等^[98]将等离子体改善的化学气相沉积技术(PECVD)与 ALD 结合, 采用三种不同的有机单体源, 如六甲基二硅醚的金属有机化合物、环状呋喃和脂肪族的 n 型正己烷, 用等离子体处理聚合后与 Al₂O₃ 结合. 具体地, 先用 PECVD 沉积有机层, 用 O₂-Plasma 处理其表面, 建立 -OH 基团之后再用 ALD 沉积 Al₂O₃ 膜, 这样增加了 Al₂O₃ 膜柔韧性的同时提高了其水氧阻隔性能, 同时通过控制 Al₂O₃ 层的厚度, 可以使整体封装结构的柔性达到最大.

并且, 有机薄膜的引入可以降低基底表面粗糙度, 减小缺陷的影响. 除无机薄膜自身应力的影响外, 沉积基底表面的颗粒污染物同样会引起薄膜的破裂. Keun-

ing 等^[168]研究了颗粒污染物对单层 ALD 沉积的 Al₂O₃ 薄膜和 Al₂O₃/SiN_x 复合膜的影响, 发现 ALD 沉积膜不会被比较小的缺陷影响, 但不能覆盖住较大的颗粒污染物和缺陷, 从而造成薄膜破裂, 水氧入侵. 这种颗粒污染物导致的缺陷可以用聚合物覆盖掉, 使基底表面更加平滑, 且有机聚合物也可以增加水氧扩散的路径.

由溶胶凝胶法合成的 silamer 层也叫 S-H 纳米材料也常用于与 ALD 无机层形成有机无机复合层用来实现对有机半导体器件的封装. Kwon 等^[107]将 60 nm 厚的 ALD-Al₂O₃ 层与 2 μm 厚的 silamer 层相结合实现了低至 1.11 × 10⁻⁶ g·m⁻²·d⁻¹ 的 WVTR 值, 而且这种多层复合层呈现了较好的机械性能, 在弯折测试下 WVTR 值也没有明显的增加. Kim 等^[102]采用了硅纳米颗粒嵌入式的复合层, 即由 S-H 纳米复合材料和 ALD-MgO 组成的有机无机复合层, S-H 纳米复合材料采用旋涂的方式再经过紫外固化, 封装层结构的扫描电子显微镜(SEM)截面效果图如图 9a 所示, 图 9b 给出了分别采用玻璃封装和薄膜封装时, 用钙膜测试 WVTR 时, 器件导电率随时间的变化情况. 根据图表斜率计算可得, 玻璃封装后的 WVTR 为 3.96 × 10⁻⁶ g·m⁻²·d⁻¹, 而 S-H/MgO 复合层封装的 WVTR 为 4.33 × 10⁻⁶, 说明这种薄膜复合层封装和玻璃封装对水蒸气的阻隔效果是不相上下的. 类似的, Kwon 等^[169]将这种有机聚合物与单层 Al₂O₃ 结合也取得了较好的封装效果. Jeong 等^[96]采用了 Al₂O₃/ZnO/S-H 复合结构, 3 nm Al₂O₃ 和 3 nm ZnO 交替沉积 5 个循环, 之后再旋涂 120 nm 厚的 S-H 纳米复合材料, 整个过程再

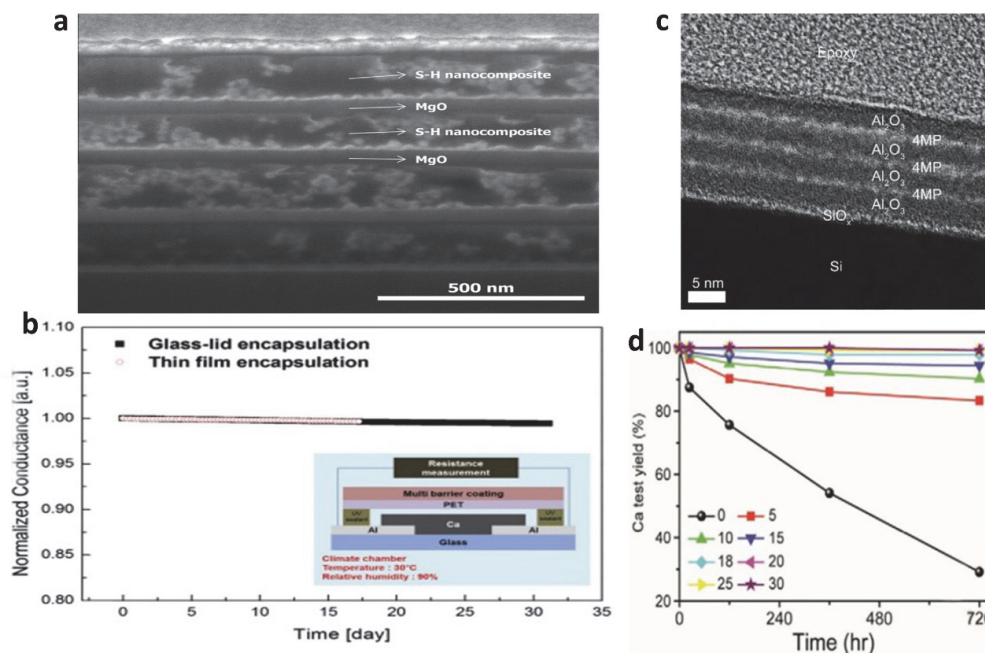


图9 (a)在Si基底上沉积MgO/S-H纳米复合层4.5个周期的扫描电镜(SEM)截面图; (b)导电率随时间变化的归一化曲线. 依据每一个样品的初始导电率归一化. 黑色的矩形和红色的圆圈分别代表玻璃和薄膜封装. 薄膜封装的样品曲线趋势完美跟随玻璃封装的样品. 内插图展示了Ca测试的示意图; (c)以MLD:ALD循环数比为1:25在Si基底上沉积的4MP/ Al_2O_3 膜的透射电子显微镜(TEM)截面图; (d)在85%RH 85 °C 100 nm厚的 Al_2O_3 薄膜里面不同4MP层的数量条件下Ca导电率随时间的变化. 这个数量代表多层膜里单层4MP的数量, Ca测试百分比的计算是以Ca位点总数为144个情况下, 每次氧化的Ca点的数量.

Figure 9 (a) SEM cross section image of MgO/S-H nanocomposite 4.5 dyads on a Si wafer; (b) normalized conductance curves versus time. Conductance is normalized by the initial value in each sample. The black solid rectangle and red open circle mean glass and thin film encapsulation, respectively. The thin film encapsulated sample perfectly follows the trend of glass lid encapsulation. The inset shows a schematic diagram of the Ca test. Reproduced with permission from ref. [102]. Copyright 2013, Elsevier B.V. (c) A Cross-sectional TEM image of 4MP/ Al_2O_3 multilayered film grown on a Si wafer with MLD:ALD ratio of 1:25. (d) Ca test yield vs time with the variation of a number of 4MP layers in 100 nm-thick Al_2O_3 thin films under 85% RH at 85 °C. The number at the legend stands for the number of 4MP monolayers within the multilayered films. Ca test yield (%) was calculated as [(number of Ca dot oxidized at each time)/(total number of Ca dots, 144)] $\times$ 100. Reproduced with permission from ref. [87]. Copyright 2019, Elsevier B.V.

循环2.5个周期, 最终薄膜厚度达330 nm, 光透过率有89.05%. 但有研究表示S-H纳米复合材料的紫外固化过程会使OLED的发光层分解^[94], 因此在钙钛矿或者OPV器件中使用时也要注意会不会对组成器件的有机材料造成破坏. Qin等^[170]分别比较了 Al_2O_3 /PDMS、PDMS/ Al_2O_3 、PDMS/ Al_2O_3 /PDMS三种封装结构, 结果表明三种结构中有有机/无机/有机的封装结构有最低的WVTR值, Al_2O_3 和PDMS表面的AFM测试结果显示, PDMS的粗糙度更低, 在沉积 Al_2O_3 之前旋涂一层PDMS可以覆盖基底上的颗粒污染物, 使基底表面更光滑, 减少在ALD沉积时产生的缺陷, 同时接触角结果显示PDMS的疏水性比 Al_2O_3 更强, 最外层的PDMS减弱了水分的吸附作用. 在OPV器件的薄膜封装中, Kim等^[38]将CVD技术沉积的PV4D4与ALD- Al_2O_3 结合, 经厚度优化后沉积了如图10a的三个周期重叠的最优结构, 每一层都与基底紧密贴合, 没有分层出现, 且没有缺陷和裂缝, 整个结构膜厚有1 μm . 图10b给出了周期数1~3不同条件下的WVTR值, 显然三个周期的薄膜阻隔性能最好. 类似的, Lee等^[171]首次在PSC器件的封装中用有机无机叠层薄膜封装, 将CVD-PV3D3与ALD- Al_2O_3 结合. 器件结构示意图如图10c所示, 比较

了不同的空穴层(Spiro和PTAA)在不同温度下封装前后电池效率的变化, 结果表明PTAA的耐受性要高于Spiro. 他们还探究了不同的循环周期数的器件封装效果, 如图10d所示, 在50 °C/50%RH的条件下进行加速老化测试, 器件的稳定性随循环周期数的增加而增加; 没有封装的器件在老化测试条件下随时间变化的J-V曲线如图10e所示, 300 h后器件效率只有初始效率的48%, 填充因子(FF)也从79.6%掉到了38.6%, 而经过4个周期叠层封装的器件300 h后器件性能基本没有变化, 如图10f所示.

石墨烯是一种二维蜂窝状的有机单分子层碳材料, 具有较高的折射率、光透过率、机械稳定性、较好的水汽阻隔性能和抗氧化性能, 在器件的封装领域很有应用前景^[172]. Berry课题组^[173]经过理论计算发现由于电子云的重叠, 碳的脂肪环间隙几乎接近于零, 没有缺陷的理想单晶石墨烯可以阻隔所有的气体分子渗透, 即使是He或者H. 但事实情况是, 用CVD技术沉积的石墨烯不可避免的会有晶界、裂缝等内部缺陷的产生, 并不能有效地阻隔水分子的渗透. 有一些报道认为这些缺陷可以通过石墨烯的叠层结构来消除, 然而这些叠层结构的WVTR可达到 $10^{-1} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[174-178], 对有机器件能忍

受的水氧临界值来说,超过了其两个数量级,显然不适用于有机器件的封装.另外,基于剥离石墨烯或氧化石墨烯的叠层薄膜会由于过厚失去二维材料的优点.并且,当石墨烯暴露在空气中时,其表面难以涂覆其他材料. Sagade 等^[179]将 ALD 沉积的氧化铝与 CVD 技术沉积的石墨烯结合, CVD 沉积石墨烯后用 PMMA 处理其表面之后再用 ALD 沉积 Al_2O_3 , 填充了石墨烯表面的缺陷位点, 最终沉积了 10 nm 厚, 面积超过 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的致密薄膜, 保证 WVTR 低于 $7.3 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 的同时光透过率达到 90%. 类似地, Nam 等^[180]依据之前报道的 NO_2 气体很容易吸附在石墨烯表面^[181], NO_2 的 N 原子与石墨烯的 C 原子间以非共价键连接, 用 NO_2 气体处理石墨烯表面增加其表面活性后再沉积一层致密的氧化铝膜, 处理后的石墨烯表面最终以 O 自由基的形式出现, 当通入三甲基铝(TMA)后, 形成了 NO_2 -TMA 复合物, 有助于随后的 Al_2O_3 膜的生成. 原子力显微镜(AFM)测试结果显示没有用 NO_2 处理石墨烯的氧化铝表面比较粗糙, 有很多晶粒出现, 这是由于缺陷位点比原始位点的化学活性更高, 未经处理的石墨烯表面, 氧化铝前驱体溶液和反应物更倾向于沉积在缺陷位点处导致的, 而用 NO_2 处理过的氧化铝膜表面较为光滑, 没有观察到晶粒的出现, 且拉曼光谱结果显示 NO_2 气体处理以及沉积 Al_2O_3 前后的石墨烯并没有被氧化. 对不同的薄膜结构进行水蒸气透过率的测试, 显示增加了石墨烯层后的

复合层比单层的氧化铝膜 WVTR 值下降了 15%, 石墨烯的增加延长了水蒸气扩散的路径. 弯曲测试结果表明石墨烯同样增加了氧化铝膜的柔韧性, 因此增加了经过 NO_2 气体处理后的石墨烯层可以很好地改善氧化铝膜的阻隔性能. Choi 等^[182]分别将 CVD 技术沉积的石墨烯和旋涂的氧化石墨烯(GO)与 ALD 技术沉积的 Al_2O_3 膜相结合, 发现在石墨烯表面 Al_2O_3 膜沿着缺陷位点选择性地生长, AFM 测试结果显示在 GO 表面线性生长的薄膜更为光滑, 没有观察到成核区域, 呈现出无选择性的连续性生长, 这是因为 GO 由石墨烯氧化剥离而来, 其表面含有大量含氧官能团, 分布有更多丰富的活性位点如羟基、环氧基等, 边界处也存在羧基、羰基、酯基、苯酚和醌类等基团, 这些活性位点有助于其与其他有机/无机材料混合, 而且有利于其在很多溶剂中更好的分散, 这种在液晶相呈现的高分散性和高表面比的 GO 会自发地有序排列, 形成一种宏观有序的材料, 且通过 XPS 测试比较了在石墨烯和 GO 上进行 25 个 ALD 循环前后的 C1s 轨道的成键, 在 284.5、286.6、288.2 和 289.2 eV 处分别出现了 C—C、C—O、C=O 和 O=C—OH 的峰位, 与石墨烯相比, 25 个 ALD 循环后的 GO 表面出现有大量的 C—O, 而 C—O 在 ALD 过程暴露在水中时会生成 -OH, 更适合 Al_2O_3 膜后续的生长. 文中最终通过将 GO 粉末分散在甲醇溶剂里面之后旋涂, 以 GO 为基底沉积 Al_2O_3 膜, 获得了高度一致的、多层的三

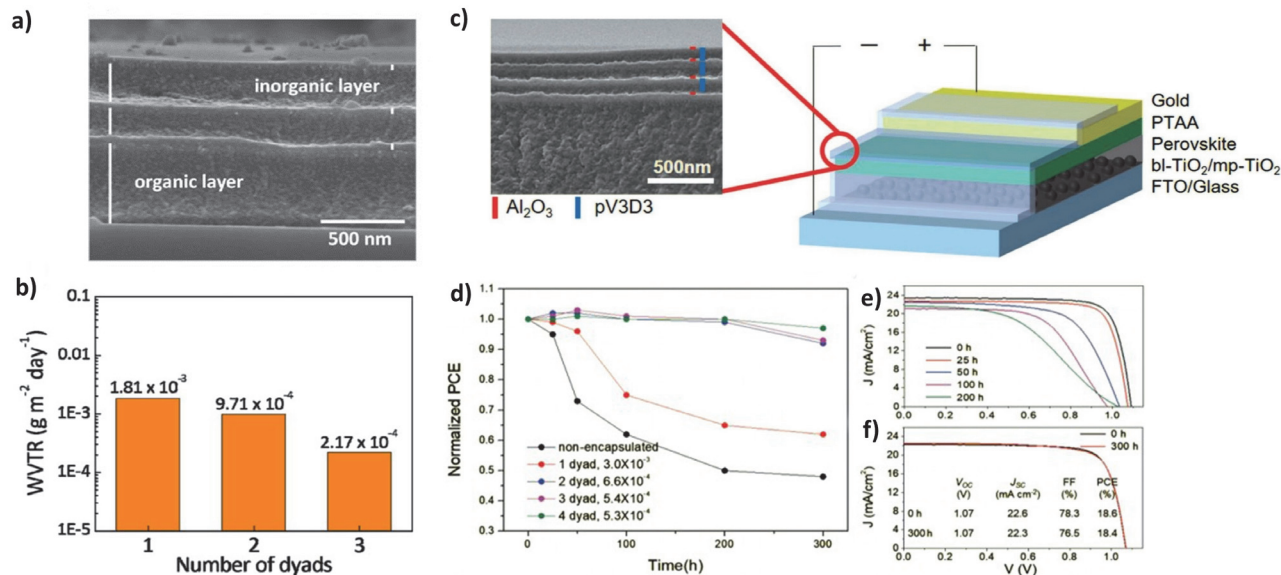


图 10 (a)三个周期有机/无机复合膜最优结构的扫描电镜截面图; (b)多层薄膜的 WVTR 值随循环周期数的变化; (c)右)封装的 PSC 器件的结构示意图, 左)封装层的扫描电镜截面图; (d)在 50 °C/50%RH 加速老化测试条件下, 器件效率随叠层循环周期数的变化; (e)初始钙钛矿太阳能电池的 J - V 特性曲线; (f)四个周期的 TFE 薄膜封装的钙钛矿太阳能电池器件随时间变化的反扫曲线

Figure 10 (a) SEM cross-sectional image of the optimized organic/inorganic hybrid multilayer with 3 dyads; (b) WVTR of the optimized multilayers with respect to the increase of the dyad numbers. Reprinted with permission from ref. [38], Copyright (2014) Wiley Periodicals, Inc. (c) Right) Schematic illustration of the encapsulated PSC, and left) The cross-sectional SEM image of the TFE. (d) Shelf life of PSC encapsulated with 1–4 layers of multilayer TFE under an accelerated condition of 50 °C, 50% RH. The numbers in legend indicate the WVTR of each TFE with unit of $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. J - V characteristics of (e) pristine PSC and (f) the PSC encapsulated with 4-dyad TFE with respect to the time lapse with reverse scan. Reproduced with permission from ref. [171]. Copyright 2017, Wiley-VCH

维 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$ 结构, 与同样厚度的单层 Al_2O_3 膜相比表现出更好的气体阻隔性能。

以上有机层的制备方法中, 采用溶胶凝胶法制备的有机层虽然沉积速度快、成本低, 但是其表面易出现针孔, 在比较薄的情况下均匀性也难以控制。虽然 CVD 技术可以解决这些问题, 但 CVD 沉积膜厚度通常大于 $1\ \mu\text{m}$, 又会造成材料前驱体一些性能的损失, 薄膜生长的分子取向也无法控制, 分子层沉积技术(MLD)的出现则很好地解决了这一问题, MLD 的薄膜生长过程与 ALD 类似, 都是表面自限反应。Yoon 等^[94]提出了一种基于有机-无机纳米层压板的新型势垒薄膜, 它由自组装有机层(SAOLs)和 Al_2O_3 纳米层交替组成。采用分子层沉积(MLD)和原子层沉积(ALD)相结合的方法, 在 $80\ ^\circ\text{C}$ 下制备了 SAOLs- Al_2O_3 纳米层合薄膜, 通过调整 SAOLs 和 Al_2O_3 的相对厚度比, 可以控制薄膜的弹性模量和应力。SAOLs 在连续的 Al_2O_3 纳米层中分离了针孔缺陷位置, 从而减缓了水在层合结构中的渗透。SAOLs- Al_2O_3 薄膜具有高度的机械柔韧性、优异的透射率(在可见光区域的透射率超过 95%)和超低的水蒸气透过率(在室温下的 WVTR 为 $2.99 \times 10^{-7}\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), 是当时薄膜封装所达到的最低水蒸气透过率之一。此外, 纳米层合薄膜具有高效、均匀的势垒特性, 大面积失效效率小于 2%。采用了 3.5 英寸对角线 OLED 面板, 分别使用 $150\ \text{nm}$ 厚的 SAOLs- Al_2O_3 (1:2 比例)纳米层合薄膜和 $100\ \text{nm}$ 厚的纯 Al_2O_3 薄膜封装。在 $85\ ^\circ\text{C}$ 和 85%RH 的加速条件下放置 720 h 后, $100\ \text{nm}$ 厚的纯 Al_2O_3 薄膜封装的 OLED 面板的 70% 以上的面积被暗区占据, 而对于由 SAOLs- Al_2O_3 纳米层压薄膜封装的 OLED 面板, 仅观察到 9 个微小的黑点, 没有任何边缘退化。这些结果揭示了 SAOLs 层的两个作用: 增加延迟时间以延迟暗斑的形成; 将封装膜置于压应力下以改善膜与 OLED 之间的粘附性, 从而防止 OLED 面板边缘的横向扩散。当沉积在 PET 衬底上的纳米层合膜以 $10\ \text{mm}$ 的弯曲半径弯曲 1000 次后, 其 WVTR 为 $1.31 \times 10^{-6}\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 具有很强的柔韧性。SAOLs 层的加入可以明显抑制缺陷的扩展, 提高了面板的使用寿命。

Chen 等^[89]采用原子层沉积和分子层沉积两种方法, 在 $90\ ^\circ\text{C}$ 低温下成功地生长了表面致密光滑的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$ (其中 Alucone 是一种碳基铝醇盐, 化学组分为 $(-\text{Al}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-)_n$)复合材料层合板, 研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$ 复合材料层合板的阻隔性能与单层厚度和重复堆叠次数的关系, 结果表明, Alucone 层的加入可以通过填充 Al_2O_3 层的缺陷来控制渗透路径, 并且在 Al_2O_3 层和 Alucone 之间形成了具有较好附着力的化学键, 适当厚度和层数的 Alucone 可以改善 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$ 层合板的阻隔性能。水蒸气透过率(WVTR)随着层合板的重复堆叠次数的增加而降低, 对于重复堆叠 5.5 次时的层合板, WVTR 值达到 $1.44 \times 10^{-4}\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 。其亮度

衰减也有所变缓, 未封装的情况下, 其与初始值相比下降 50% 的时间约为 50 h, 随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$ 层合板二元数的增加, 寿命延长, 对于 5.5 dyads 封装的器件, 380 h 后的亮度保持在初始值的 60% 以上。在本工作中还设置了 PDL, 以评估 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$ 层合板的各向同性封装性能, 对于重复堆叠 5.5 次的层合板, 像素中的黑点在两天后出现, 与重复堆叠 1.5 次的层合板相比, 像素边缘黑色区域的扩展速度减慢, 在第 55 天, 仍有大约 70% 的像素保持未损坏。采用纳米压痕法和弯曲载荷法对 5.5 dyads 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$ 层合板的弹性模量和弯曲性能进行了初步评价。与 Al_2O_3 薄膜($380\ \text{GPa}$)^[183-184]相比, 由于 Alucone 层在弯曲过程中可能起到应力缓冲层的作用, 层合板的弹性模量显著降低至 $(64.77 \pm 10.65)\ \text{GPa}$, 从而提高了弹性程度。弯曲测试试验表明, 在弯曲半径为 $12\ \text{mm}$ 的情况下, 经过 200 次以上的弯曲循环, 层合板几乎没有损伤, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$ 层压板可用于最小弯曲半径约为 $12\ \text{mm}$ 的柔性显示设备。类似的, Sun 等^[89,185]通过调整 Al_2O_3 和 Alucone 的循环比来优化复合膜的光学和阻隔性能, 最终证明精心选择生长参数可以改善薄膜的性能。Hwang 等^[186]同样用分子层沉积技术(MLD)和 ALD 沉积了 Alucone($4\ \text{nm}$)/ Al_2O_3 ($20\ \text{nm}$), 并用臭氧代替水作为氧源使封装层表面更加平滑进而 WVTR 值更低。分别比较了 Alucone/ Al_2O_3 , Alucone/ $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2$, Alucone/ $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 3$ 三种结构的封装效果。除了无机氧化铝外, 二氧化锆作为其中无机物的引入同样具有较好的封装效果。Duan 等^[105]采用 PEALD-ZrO₂ 与 MLD-zircon 相结合, 实现了 $3.078 \times 10^{-5}\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 的 WVTR 值。Zhang 等^[89,187]采用了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Alucone}$ 的叠层封装结构, 同样的, Alucone 有机层起到平滑表面、减少缺陷的作用, 对 Al_2O_3 和 ZrO_2 的形貌分析显示 Al_2O_3 是布状的而 ZrO_2 是颗粒状的, 说明 Al_2O_3 相较 ZrO_2 而言更适合直接沉积在电极表面, 三个循环叠层的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Alucone}$ 在 $25\ ^\circ\text{C}$, 85% RH 下 WVTR 为 $8.5 \times 10^{-5}\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 然而这种以 Alucone 为基础的薄膜沉积用到的原料为 TMA 和乙二醇, 在后续反应物、乙二醇及表面基团之间会发生双重反应, 由于活性位点的限制会导致反应不完全, 每一个循环的薄膜沉积都不一样, 重复性较差, 且其在空气中的稳定性比较差。

与之相比, 4-羟基苯硫酚(4-MP)在空气中的稳定性就有了一定的优势, 使用与后续氧化铝不同的原料避开了双重反应, 能够反应完全。Park 等^[87]采用了 MLD-4-MP 有机单分子层与 ALD- Al_2O_3 结合, 这种有机物不需要臭氧诱导氧化等激活过程可以实现直接致密的沉积, 覆盖基底表面的缺陷, 文中探究了 MLD:ALD 循环比从 1:6、1:8、1:13、1:25 到 0:1 的五个条件, 如图 9c 透射电子显微镜(TEM)所示的 1:25 4MP/ Al_2O_3 的截面图, 亮色区域为有机层, 暗色区域为无机层, 通过 XPS 测试结果分析, 当循环比为 1:13 时,

4MP 有机物层在整个结构层中有所体现, 拉曼光谱在 2550 cm^{-1} 处有 S—H 的存在, 然而在红外谱图 (FTIR) 和拉曼谱 $3100\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处都没有看到 O—H 的波峰, 说明 -OH 优先与表面活性位点反应. 之后在保证整个结构薄膜厚度为 100 nm 的情况下, 改变无机层和有机层的数量 (即复合结构循环的周期数), 通过 Ca 测试探究了无机层中的有机层的厚度对薄膜阻隔性能的影响, 如图 9d 所示, 在循环周期数超过 20 时, 720 h 后的 144 个位点中只有一个被氧化, 因此为了保障阻隔层的不透水性, 有机单分子层的数量在整个薄膜结构中最少为 20 层, 阻隔层的性能随有机单层数的增加有显著提升, 整个封装层的 WVTR 值比上文中的 SAOLs/ Al_2O_3 更低, 为 $2.32\times 10^{-7}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.

除增加薄膜的柔韧性和钝化缺陷以外, 有机聚合物也可以起到保护无机层材料免受水氧腐蚀的作用. Wang 等^[93]比较了三种聚合物, 含氟聚合物 CYTOP、硅树脂橡胶 PDMS 和环氧树脂基光刻胶 SU-8 在 ALD-AMO 无机材料上的保护作用, 这三种聚合物在 $400\sim 760\text{ nm}$ 可见光波段范围内的透过率均超过 95%, 不会影响发光层对光的吸收, 如图 11a 所示. 根据图 11b 所示的钙膜测试的电导率随时间的变化计算得 AMO 膜的 WVTR 为 $4.6\times 10^{-6}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 其中, CYTOP 和 PDMS 都有助于薄膜 WVTR 的减少分别为 $1.23\times 10^{-6}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $1.05\times 10^{-6}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 而 SU-8 的涂覆反而增加了 WVTR 为 $7.94\times 10^{-4}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 用光学显微镜观察后发现 SU-8 涂覆的器件表面有很多气泡, 这些气泡的存在会导致水氧的渗透. 对封装后的器件进行 $85\text{ }^\circ\text{C}/85\%\text{ RH}$ 下的老化测试, 结果也显示 CYTOP 和 PDMS 能够使器件维持更

长的寿命. 进一步对 CYTOP 和 PDMS 进行化学稳定性的测试, 当浸入丙酮中时, 如图 11c 所示 AMO/PDMS 表面出现了裂痕, 分析表示虽然 PDMS 中 Si—O 键的存在使其可以承受酸碱的腐蚀, 但却容易吸收有机分子气体发生膨胀, 而 CYTOP 中由于含 F 基团的存在对酸、碱、有机物均不敏感, 呈现出更好的化学稳定性.

类似地, Danforth 等^[188]通过在 ALD 无机层材料表面旋涂一层亚克力来保护无机层材料. Kim 等^[189]将磷酸锆分散在环氧基体里面形成环氧-ZrP 溶液涂覆在不同的无机层上面之后热固化, 采用了如图 11d 所示三种不同的封装结构, 结果表明环氧磷酸锆无论是在溅射的还是 ALD 沉积的无机层表面都增强了无机层的阻隔性能, WVTR 值都有很大程度的减小. 高强等^[103]将 ALD 制备的 ZrO_2 无机层与 NOA63 有机层相结合, 分别比较了采用无机、有机/无机、有机/无机/有机三种结构情况下的封装效果, 发现无机沉积层放在底层时, ALD 沉积过程中产生的气体对沉积表面有一定的腐蚀作用, 但无机层在底层时, 外层的有机可以保护二氧化锆免受水氧的腐蚀, 将两者相结合采用有机/无机/有机层结构时, 既避免了内层 ALD 气体对沉积表面的腐蚀, 也避免了外部水氧对无机层的腐蚀. Ghosh 等^[190]在 ALD- Al_2O_3 层上沉积了一层 $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 Parylene 涂层, 利用 Parylene 的疏水性能防止水蒸气凝结在 Al_2O_3 膜表面对其造成腐蚀, 同时 Parylene 优异的化学稳定性也利于后续在 OLED 器件表面用滤色器或其它结构的进一步修饰. 在此基础上, Wu 等^[92]研究了以交替的 Al_2O_3 层和 parylene C 为气体扩散屏障, 采用原子层沉积法 (ALD) 制备致密的无针孔 Al_2O_3 薄膜, 采用化学气相沉积法 (CVD) 制备

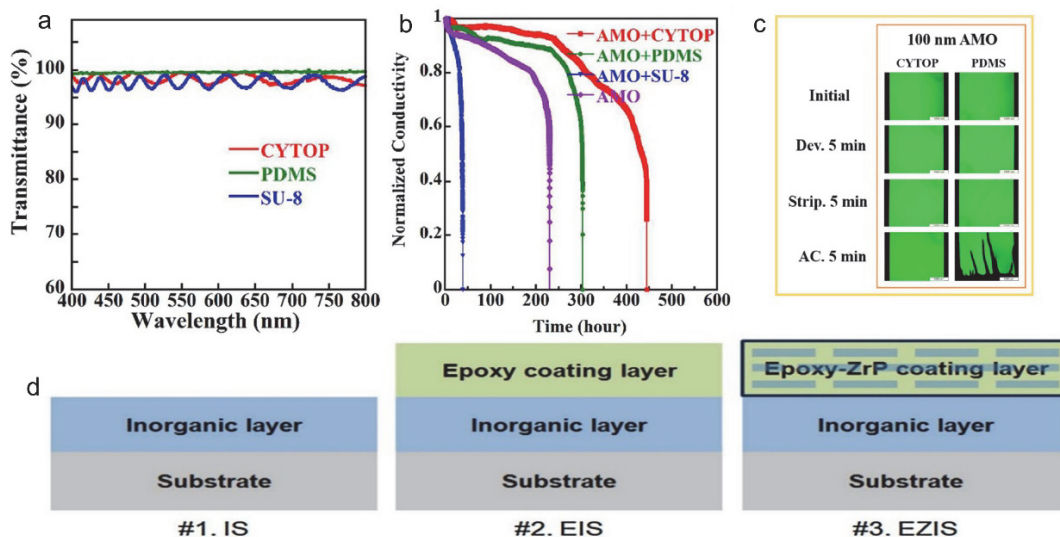


图 11 (a)三种不同聚合物的光透过率比较; (b)AMO 与不同的聚合物复合合成的薄膜, Ca 膜归一化电导率随时间的变化; (c)封装前后的器件浸泡在不同化学药品里的光学照片; (d)每一种结构层的示意图. IS(无机层/基底), EIS(环氧树脂涂层/无机层/基底), EZIS(环氧树脂-ZrP 纳米复合涂层/无机层/基底)

Figure 11 (a) Comparison of transmittance for three kinds of polymer films; (b) the normalized change of electrical conductance of Ca film with composite film of AMO and different polymer as a function of time; (c) photographic images of encapsulated TE-OLEDs before and after chemical agent bath; (d) a schematic diagram of each layered structure; IS (inorganic layer/substrate), EIS (epoxy coating/inorganic layer/substrate), and EZIS (epoxy-ZrP nanocomposite coating/inorganic layer/substrate). Reproduced with permission from ref. [93]. Copyright 2017, Elsevier B.V.

柔性 parylene C 薄膜. 发现 ALD 沉积 Al_2O_3 薄膜过程中产生的颗粒是影响薄膜阻隔性能的关键因素, 氧化铝薄膜的厚度是限制薄膜应变的关键因素, 较厚的氧化铝膜应变力比较差, 在受到压力时易产生裂缝, 影响其水氧阻隔能力, 故氧化铝的厚度应控制在 20~30 nm, 即使如此, 单层的 Al_2O_3 层 WVTR 仍较高, 不能满足器件封装需求, 将 500 nm parylene C 与 30 nm Al_2O_3 层叠加, 其 WVTR 值显著下降, 原因是有机层可以帮助释放无机层沉积过程中累积的压力和覆盖单个无机层结构中的缺陷, 延长了水汽扩散的路径, 并且 parylene 的疏水性能可以保护无机层免受水汽侵蚀. 重复堆叠 3 次最佳厚度的氧化铝膜(30 nm)和 parylene C (500 nm), 其 WVTR 值小于 $10^{-5} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 使用这种薄膜封装的器件的寿命可以达到 1000 h 以上.

3.3.3 叠层封装结构的修饰

不管是无机纳米复合膜还是有机无机复合膜, 当对薄膜施加外部压力时, 薄膜一定程度上也会发生断裂, 因此在保证其较低水氧透过率的同时还要兼顾薄膜的柔韧性. 薄膜的柔韧性与整个薄膜结构中位轴的位置有关, 阻隔层离中位轴表面的距离越近, 承受的拉力就越小, 因此, 可以通过调整阻隔层的厚度以及弹性模量来改善薄膜的柔韧性^[191]. Kim 等^[192]在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Parylene}$ 涂层表面旋涂了一层环氧树脂, 改变中轴面离阻隔层的位置, 降低了封装层在弯曲过程中承受的拉力. 类似的, Han 等^[193]在 S-H 纳米复合材料/ Al_2O_3 表面插入了环氧树脂层来改变中轴位置, 改善了薄膜结构的柔韧性.

总而言之, ALD 叠层封装结构设计的出发点在于提高封装薄膜的阻隔性、稳定性和柔韧性. 对于无机复合膜整体而言, 缺点在于柔韧性大多比较差, 但优势是稳定性比较好, 可能更适用于非柔性器件的封装; 而有机无机复合膜在柔性器件上的封装可能会更有优势, 但叠层结构的封装膜比单层膜的制作过程要复杂, 与器件材料本身之间的利害关系也更复杂, 需要考虑每一层的制作过程所需的温度等条件会不会加重对器件的损害, 尤其是有机无机复合膜中有机层的选择, 还要更多考虑所选用的有机材料是不是无毒无害、环境友好, 另外其用于底层时与器件材料本身会不会有相互作用, 用于顶层时会不会分解导致对底层无机层造成额外的腐蚀伤害等等.

4 总结与展望

综上所述可以发现目前部分关于单层氧化铝封装膜在钙钛矿太阳能电池和 OPV 上的封装研究已经涉及到了沉积温度对器件性能的影响, 沉积厚度对封装效果的影响, 不同氧源的影响, 和传统的封装方法的比较, 以及在正式钙钛矿太阳能电池中哪些组成器件的空穴层材料更适合于用 ALD- Al_2O_3 薄膜的封装等等, 但是通

过这些我们可以发现, 目前 ALD 薄膜封装在 OPV 和 PSC 上应用的关键问题在于 OPV 和 PSC 器件主要组成成分为有机和有机无机杂化材料, 这些成分对 ALD 沉积过程中的温度以及使用的源料(比如水、臭氧等)都比较敏感, 过高的沉积温度以及较长的脉冲时间都会对器件性能造成不可逆转的损伤, 因此低温 ALD 乃至室温 ALD 沉积的研究是一个亟待解决的问题. 而且对于钙钛矿器件来说, 另一个更为致命的问题是薄膜在钙钛矿器件衬底上的生长不是传统的我们所认为的自限性生长过程, 而是在薄膜沉积过程中有可能出现前驱体源在器件材料中发生渗透作用. 目前在正式钙钛矿太阳能电池器件中有部分研究已经涉及到了筛选出较为致密的空穴传输材料以防止 ALD 过程中源料的渗透, 而在反式电池结构中关于与封装膜紧挨的电子层的筛选以及电子层与前驱体源的研究还有待进一步考究. 而关于叠层封装在有机和钙钛矿太阳能电池器件上的应用中无机复合层目前还没有相关报道, 有机无机叠层结构的封装也很少, 而这一部分的应用要建立在上文中提到的温度敏感、水氧源料敏感以及源料渗透问题的解决. 在 ALD 单层薄膜可以应用的基础上, 这些叠层结构的应用会更加容易, 只需考虑薄膜的应力作用和机械性能, 尤其对于我们目前主攻的大面积模组在户外的应用, 玻璃盖板封装会由于运输过程中以及外界天气(冰雹、雨雪等)等外力作用碎裂导致封装失效, 而薄膜封装则会很大程度地避免这种问题的存在. 而薄膜封装单靠一层薄膜是很难实现这种强度的封装, 因此叠层膜的应用会有很大的前景, 但这一切应用的关键还是在于上述提到的目前所面临的一些关键技术问题的解决. 因此, 我们认为 ALD 薄膜封装在 PSC、OPV 领域的封装研究工作还有很大的发展空间.

本文综述了 ALD 薄膜沉积技术在 OLED、OPV、PSC 器件领域现有的封装应用, 总结了在 OLED、OPV 和 PSC 领域应用的不同 ALD 封装层的性能(表 1 和表 3、表 4). 通过一系列的研究表明:

(1)对于单层 ALD 封装薄膜的沉积, 目前使用的薄膜材料有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等. 其中 Al_2O_3 薄膜由于密度比较高、薄膜质量好以及水氧阻隔能力比较强等优点相对来说应用更为普遍, 沉积技术也更加成熟.

(2)从薄膜对器件阻隔性能的角度考虑, 薄膜厚度、前驱体溶液的添加量和沉积次序以及薄膜的生长条件, 如不同源脉冲时间、惰性气体吹扫时间、前驱体源料的活性(如氧源臭氧与水的选择)以及空间位阻效应都会对薄膜的阻隔性能产生重要的影响, 针对不同的 ALD 设备和不同类型的器件, 这些条件都需要进行重新优化探究.

(3)对于不同类型的器件要采取相对应的薄膜沉积措施, 如针对 PSC 器件其活性层材料在高温下易分解的情况要采用低温沉积 ALD 的方法, 避免破坏器件性能.

表3 ALD-Al₂O₃封装在不同的 PSCS 器件结构中, 沉积温度、WVTR、PCE 的封装器件及稳定性的试验结果Table 3 ALD-Al₂O₃ encapsulation in different device structures of PSCS, including deposition temperature, WVTR, PCE of the encapsulated devices and the results of the stability tests

Device structure	Deposition temperature/°C	WVTR/(g·m ⁻² ·d ⁻¹)	PCE/%	Aging condition and stability tests	Ref.
ITO/PEDOT:PSS/MAPIB ₃ /PCBM/ALD ZnO/Ag NWs/50 nm ALD Al ₂ O ₃ coated PET	100	9 × 10 ⁻⁴	10.55	being exposed to ambience (30 °C, 65% relative humidity) for more than 40 d	[131]
FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /(FAPbI ₃) _{0.87} -(MAPbBr ₃) _{0.13} /PTAA/Au/ALD Al ₂ O ₃ /pV3D3	60	1 × 10 ⁻⁴	18.2 ± 1.3	maintained 97% of its original efficiency after 300 h of exposure at 50 °C and 50% RH.	[171]
FTO/ALD-NiO/Cs _{0.05} MA _{0.95} PbI ₃ /PCBM/BCP/ALD-AZO/Ag/50 nm ALD Al ₂ O ₃	100	—	18.4	maintaining 86.7% of the initial PCE under continuous 1 Sun illumination at 85 °C in ambient air with constant near maximum power point over 500 h	[160]
ITO/NiO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PC ₆₁ BM/ALD TiO ₂ /Ag/60 nm ALD Al ₂ O ₃	60	—	—	93% of the initial PCE remained after being stored in ambient for a thousand hours	[113]
FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /MAPIB ₃ /Spiro-OMeTAD/Au/16 nm ALD Al ₂ O ₃	60	—	17.4	exhibited a final PCE of 12.4% after more than 2250 h of storage under ambient conditions (from original PCE = 16.4%)	[132]
FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /(FAPbI ₃) _{0.85} -(MAPbBr ₃) _{0.15} /PTAA/Au/50 nm ALD Al ₂ O ₃	95	1.84 × 10 ⁻²	15.3	with less than 4% drop in PCE after 7500 h (> 10 months) of exposure to 50%RH under room temperature.	[194]
ITO/SnO ₂ /MAPIB ₃ /Spiro-MeOTD/Ag/Alucone/ALD Al ₂ O ₃	50	1.3 × 10 ⁻⁵	17.01	at 80% relative humidity and 30 °C for over 2000 h while preserving 96% of its initial performance	[124]
FTO/SnO ₂ /(FA _{0.83} MA _{0.17}) _{0.95} Cs _{0.05} -PbI _{2.5} Br _{0.5} /Spiro-OMeTAD/Au/300 cycles ALD Al ₂ O ₃	75	—	19.4	retaining 84% of its initial efficiency by the end of 300 d stored in ambient conditions	[124,133]

表4 不同 ALD 封装的有机太阳能电池的光伏性能总结

Table 4 Photovoltaic performance summary of organic solar cells with different ALD encapsulation

Material	Temperature/°C	WVTR/(g·m ⁻² ·d ⁻¹)	J _{sc} /(mA·cm ⁻²)	PCE/%	Lifetime	Cycle	Thickness/nm	Ref.
ITO/PEDOT:PSS/Polymer:PCBM/Ca/Al	80	—	5.31	1.93	300 h/72%	1000	100(Al ₂ O ₃)	[137]
ITO/PEDOT:PSS/rP3HT:PC ₇₀ BM/Yb/Al	70	—	—	—	250 min/95%	3000	330(Al ₂ O ₃)	[136]
ITO/PEIE/P3HT:ICBA/MoO ₃ /Ag	30	—	9	3	>1400 h/88%	—	10(TiO ₂)/10(Al ₂ O ₃)/400(SiN _x)/30(Al ₂ O ₃)/10(TiO ₂)	[59]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AlO _x /Pt	100	—	7	2.9	>2000 h/30%	999	≤100	[112, 135]
OPV	90	1.29 × 10 ⁻⁵	—	—	—	—	500(pV4D4)/35(Al ₂ O ₃)/200(pV4D4)/35(Al ₂ O ₃)/200(pV4D4)/35(Al ₂ O ₃)	[38]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	100	<5 × 10 ⁻⁴	8.3	3.1	>450 h/50%	480	27(AlO _x /HfO _x cycle 30)	[37]
ITO/MoO ₃ /ClAlPc/ClAlPc:C ₆₀ /C ₆₀ /BCP/Ag	100	<5 × 10 ⁻⁴	—	1.7	>1200 h/10%	480	27(AlO _x /HfO _x cycle 30)	[37]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	140	—	9.15	2.7	500 h/80%	210	18(Al ₂ O ₃)	[119]
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	140	—	9.98	3.66	640 h/50%	104	26(Al ₂ O ₃ /HfO ₂ cycle 52) + UV-curable epoxy resin film	[195]
ITO/pentacene/C ₆₀ /BCP/Al	100	—	11.1	2.8	6145 h/94%	—	200(Al ₂ O ₃)	[134]

(4)叠层结构的设计可以进一步提高薄膜的稳定性及阻隔性能. 无机纳米材料之间的复合通常由氧化铝薄膜与 ZrO_2 、 SiO_2 、 HfO_2 、 TiO_2 、 MgO 、 ZnO 等其他无机材料之间进行复合, 优点是沉积方法相对有机无机复合膜来说比较简单且可以大幅度提高薄膜的稳定性, 但存在的问题是薄膜应力比较大, 对待柔性可弯折的器件来说柔韧性不够, 容易产生裂缝.

(5)有机薄膜的引入可以降低基底表面粗糙度, 减小缺陷的影响. 有机无机纳米材料之间的复合能在提高薄膜质量的同时限制薄膜应力. 目前有机薄膜的沉积方法有旋涂法、CVD 法、MLD 法等, 其中 MLD 相对于其他沉积方法沉积出来的薄膜更加均匀, 薄膜质量好, 缺陷少且薄膜生长过程中分子取向可控, 呈现出大好的应用前景.

(6)最后, 无论是采用单层薄膜封装还是无机材料间的复合、有机无机材料之间的复合, 关于应力设计的部分都要引起足够的重视, 薄膜阻隔性能与薄膜中的应力有着密不可分的关系.

有机半导体光电器件呈现出了独特的性能优势, 发展尤为迅猛, 与此同时材料的稳定性问题也迫在眉睫, 延长器件的使用寿命是促进其早日商业化应用的一个关键突破点. 采用 ALD 薄膜沉积技术对器件进行封装在 OLED 行业已经取得了很多不错的研究成果, 在本文中我们已经进行了详细的阐述总结归纳. 而 PSC 器件与 OPV 对水氧的阻隔需求与 OLED 一致, 我们认为 OLED 的薄膜封装可以借鉴到 PSC 以及 OPV 器件上的封装应用, 但不同器件材料对薄膜生长的适应性也不尽相同, 在借鉴时也不能生搬硬套, 还需要进一步考究这之间的相互作用. 表 3、表 4 分别总结了现有的 ALD 薄膜封装在 PSC 和 OPV 器件上的封装应用, 并归纳了不同封装效果下老化测试的结果.

这些现有的研究应用已经为将来进一步器件的封装研究建立了良好的基础, 尤其是 OLED 方面较为成熟的薄膜封装加强了对沉积层材料之间相互作用的认识, 我们相信 ALD 薄膜封装在半导体器件领域会继续大显身手, 解决 PSC、OPV 的稳定性问题, 促进其商业化进程指日可待.

作者简介



周静, 2018 年于中国地质大学(武汉)获应用化学系理学学士学位. 目前是华中科技大学武汉国家光电研究中心 2018 级博

士研究生, 主要研究方向为反式钙钛矿太阳能电池的稳定性研究.



田雪迎, 2019 年于济南大学新能源科学与工程学院获理学学士学位. 目前是华中科技大学中欧清洁与可再生能源学院 2019 级硕士研究生, 主要研究方向为钙钛矿太阳能电池的封装和长期稳定性研究.



王斌凯, 2019 年于河北大学质量技术监督学院获管理学学士学位. 目前是华中科技大学中欧清洁与可再生能源学院 2019 级硕士研究生, 主要研究方向为大面积钙钛矿太阳能电池的刮涂及模组制备研究.



刘宗豪, 副教授, 2011 年于华中科技大学获理学学士学位, 2016 年于华中科技大学获博士学位. 2015 年在美国洛杉矶加利福尼亚州访学交流. 2016 至 2017 年在北京大学做研究助理. 2017 至 2019 年在日本冲绳理工大学研究生院做博士后. 目前是华中科技大学武汉国家光电研究中心副教授, 主要从事有机无机杂化钙钛矿光电器件性能研究.



陈伟, 教授, 于清华大学材料科学与工程系获硕士和博士学位. 2008 年 2010 年于香港科技大学化学系做博士后. 2014 年至 2015 年于日本国际材料化学协会做访问学者. 目前是华中科技大学武汉国家光电研究中心教授, 主要从事纳米材料

的合成、基础研究和应用以及新型太阳能电池(包括钙钛矿太阳能电池)半导体薄膜的研究。

References

- [1] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.
- [2] Zhao, B.; Bai, S.; Kim, V.; Lamboll, R.; Shivanna, R.; Auras, F.; Richter, J. M.; Yang, L.; Dai, L.; Alsari, M.; She, X.-J.; Liang, L.; Zhang, J.; Lilliu, S.; Gao, P.; Snaith, H. J.; Wang, J.; Greenham, N. C.; Friend, R. H.; Di, D. *Nat Photonics* **2018**, *12*, 783.
- [3] Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, G.; Yip, H.-L.; Lau, T.-K.; Lu, X.; Zhu, C.; Peng, H.; Johnson, P. A.; Leclerc, M.; Cao, Y.; Ullanski, J.; Li, Y.; Zou, Y. *Joule* **2019**, *3*, 1140.
- [4] Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. *Science* **2012**, *338*, 643.
- [5] Hu, X.-M.; Zhong, C.-X.; Li, X.-Y.; Jia, X.; Wei, Y.; Xie, L.-H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 953 (in Chinese). (胡鑫明, 钟春晓, 李晓艳, 贾雄, 魏颖, 解令海, 化学学报, **2021**, *79*, 953.)
- [6] Miao, J.-H.; Ding, Z.-C.; Liu, J.; Wang, L.-X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 545 (in Chinese). (苗俊辉, 丁自成, 刘俊, 王利祥, 化学学报, **2021**, *79*, 545.)
- [7] Zhou, M.; Li, J.; Chneg, J.; Ge, C.-W.; Cheng, T.-Y.; Gao, X.-K. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 4400 (in Chinese). (周敏, 李晶, 程杰, 葛从伍, 程探宇, 高希珂, 有机化学, **2021**, *41*, 4400.)
- [8] Bian, Y.-S.; Liu, K.; Guo, Y.-L.; Liu, Y.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 848 (in Chinese). (边洋爽, 刘凯, 郭云龙, 刘云圻, 化学学报, **2020**, *78*, 848.)
- [9] Hou, B.; Li, J.; Xin, Z.-H.; Yang, X.-D.; Gao, H.-L.; Peng, P.-Z.; Gao, X.-K. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 788 (in Chinese). (侯斌, 李晶, 辛涵申, 杨笑迪, 高洪磊, 彭培珍, 高希珂, 化学学报, **2020**, *78*, 788.)
- [10] Liu, H.; Zhang, X.-F.; Cheng, J.-Z.; Ye, D.-D.; Chen, L.; Wen, H.-R.; Liu, S.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 831 (in Chinese). (刘慧, 张小凤, 程敬招, 叶东鼎, 陈龙, 温和瑞, 刘诗咏, 有机化学, **2020**, *40*, 831.)
- [11] Cai, J.-F.; Jiang, H.; Cui, Z.-H.; Chen, W.-G. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 351 (in Chinese). (蔡金芳, 江华, 崔志华, 陈维国, 有机化学, **2020**, *40*, 351.)
- [12] Dai, X.-X.; Cheng, X.-D.; Kan, Z.-P.; Xiao, Z.-Y.; Duan, T.-N.; Hu, C.; Lu, S.-R. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 4031 (in Chinese). (戴学新, 成晓东, 阙志鹏, 肖泽云, 段泰男, 胡超, 陆仕荣, 有机化学, **2020**, *40*, 4031.)
- [13] Jiang, D.-N.; Yan, K.-R.; Li, C.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1287 (in Chinese). (蒋丹妮, 严康荣, 李昌治, 化学学报, **2020**, *78*, 1287.)
- [14] Li, T.-F.; Zhan, X.-W. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 257 (in Chinese). (李腾飞, 占肖卫, 化学学报, **2021**, *79*, 257.)
- [15] Park, S.; Yun, W. M.; Kim, L. H.; Park, S.; Kim, S. H.; Park, C. E. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 3385.
- [16] Cheng, P.; Zhan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2544.
- [17] Norrman, K.; Gevorgyan, S. A.; Krebs, F. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 102.
- [18] Fu, Q.; Tang, X.; Huang, B.; Hu, T.; Tan, L.; Chen, L.; Chen, Y. *Adv. Sci. (Weinh)* **2018**, *5*, 1700387.
- [19] Yang, D.; Yang, Y. q.; Duan, Y.; Chen, P.; Zang, C. L.; Xie, Y.; Liu, D. M.; Wang, X.; Duan, Y. H.; Sun, F. B.; Gao, Q.; Xue, K. W. *ECS Solid State Lett.* **2013**, *2*, R31.
- [20] Eperon, G. E.; Habisreutinger, S. N.; Leijtens, T.; Bruijns, B. J.; van Franeker, J. J.; deQuilettes, D. W.; Pathak, S.; Sutton, R. J.; Grancini, G.; Ginger, D. S.; Janssen, R. A. J.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. *ACS Nano* **2015**, *9*, 9380.
- [21] Wu, Z.; Bai, S.; Xiang, J.; Yuan, Z.; Yang, Y.; Cui, W.; Gao, X.; Liu, Z.; Jin, Y.; Sun, B. *Nanoscale* **2014**, *6*, 10505.
- [22] Kimura, M.; Kuwano, S.; Sawaki, Y.; Fujikawa, H.; Noda, K.; Taga, Y.; Takagi, K. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2393.
- [23] Ke, W.; Fang, G.; Liu, Q.; Xiong, L.; Qin, P.; Tao, H.; Wang, J.; Lei, H.; Li, B.; Wan, J.; Yang, G.; Yan, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6730.
- [24] Bolink, H. J.; Coronado, E.; Repetto, D.; Sessolo, M.; Barea, E. M.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Prochazka, J.; Kavan, L. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 145.
- [25] Wöhrle, D.; Meissner, D. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129.
- [26] Smith, I. C.; Hoke, E. T.; Solis-Ibarra, D.; McGehee, M. D.; Karunadasa, H. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11232.
- [27] Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T.-b.; Duan, H.-S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang, Y. *Science* **2014**, *345*, 542.
- [28] Zhang, J.; Hu, Z.; Huang, L.; Yue, G.; Liu, J.; Lu, X.; Hu, Z.; Shang, M.; Han, L.; Zhu, Y. *Chem. Commun. (Camb)* **2015**, *51*, 7047.
- [29] Weerasinghe, H. C.; Dkhissi, Y.; Scully, A. D.; Caruso, R. A.; Cheng, Y.-B. *Nano Energy* **2015**, *18*, 118.
- [30] Shi, L.; Bucknall, M. P.; Young, T. L.; Zhang, M.; Hu, L.; Bing, J.; Lee, D. S.; Kim, J.; Wu, T.; Takamure, N.; McKenzie, D. R.; Huang, S.; Green, M. A.; Ho-Baillie, A. W. Y. *Science* **2020**, *368*, 1328.
- [31] Han, Y.; Meyer, S.; Dkhissi, Y.; Weber, K.; Pringle, J. M.; Bach, U.; Spiccia, L.; Cheng, Y.-B. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8139.
- [32] Dong, Q.; Liu, F.; Wong, M. K.; Tam, H. W.; Djuricic, A. B.; Ng, A.; Surya, C.; Chan, W. K.; Ng, A. M. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2597.
- [33] Cheacharoen, R.; Boyd, C. C.; Burkhard, G. F.; Leijtens, T.; Raiford, J. A.; Bush, K. A.; Bent, S. F.; McGehee, M. D. *Sustain. Energ. Fuels* **2018**, *2*, 2398.
- [34] Satoh, R.-i.; Ro, T.; Heo, C.-J.; Lee, G. H.; Xianyu, W.; Park, Y.; Park, J.; Lim, S.-J.; Leem, D.-S.; Bulliard, X.; Kim, Y.; Bae, K.; Yang, W.-Y.; Park, K.-B.; Jin, Y. W.; Lee, S. *Org. Electron.* **2017**, *41*, 259.
- [35] Michels, J. J.; Peter, M.; Salem, A.; van Remoortere, B.; van den Brand, J. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5759.
- [36] Tranchida, D.; Piccarolo, S.; Soliman, M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4547.
- [37] Bernardi, A.; Macko, J.; Po, R.; Mahony, A.; Scudo, P.; Bulovic, V. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *10*, 1.
- [38] Kim, B. J.; Kim, D. H.; Kang, S. Y.; Ahn, S. D.; Im, S. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40030.
- [39] Yang, C.; Bi, H.; Wan, D.; Huang, F.; Xie, X.; Jiang, M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 770.
- [40] Zhang, C.-X.; Song, G.-P.; Sun, Y.; Zhao, Y.-J.; He, X.-D. *Mater. Rev.* **2012**, *26*(S2), 124 (in Chinese). (张传鑫, 宋广平, 孙跃, 赵铁杰, 赫晓东, 材料导报, **2012**, *26*(S2), 124.)
- [41] Sang, R.; Zhang, H.; Long, L.; Hua, Z.; Yu, J.; Wei, B.; Wu, X.; Feng, T.; Zhang, J. *2011 12th International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging*, IEEE, Shanghai, **2011**, pp. 1-4.
- [42] Ono, S.; Häusermann, R.; Chiba, D.; Shimamura, K.; Ono, T.; Batlogg, B. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 013307.
- [43] Chen, T.; Xue, Y.; Roy, A. K.; Dai, L. *ACS Nano* **2014**, *8*, 1039.
- [44] Kukli, K.; Ritala, M.; Leskelä, M. *Chem. Vap. Deposition* **2000**, *6*, 297.
- [45] George, S. M. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 111.
- [46] Ghazaryan, L.; Kley, E. B.; Tünnermann, A.; Szeghalmi, A. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 255603.
- [47] Koushik, D.; Verhees, W. J. H.; Kuang, Y.; Veenstra, S.; Zhang, D.; Barthelemy, M. A.; Creatore, M.; Schropp, R. E. I. *Energ. Environ. Sci.* **2017**, *10*, 91.
- [48] Khalily, M. A.; Patil, B.; Yilmaz, E.; Uyar, T. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 1224.
- [49] Donders, M. E.; Knoops, H. C. M.; Kessels, W. M. M.; Notten, P. H. L. *J. Power Sources* **2012**, *203*, 72.
- [50] Hyde, G. K.; McCullen, S. D.; Jeon, S.; Stewart, S. M.; Jeon, H.; Lobo, E. G.; Parsons, G. N. *Biomed. Mater.* **2009**, *4*, 025001.
- [51] Leskelä, M.; Ritala, M. *Thin Solid Films* **2002**, *409*, 138.
- [52] Hao, H.; Chen, X.; Li, Z.; Shen, Y.; Wang, H.; Zhao, Y.; Huang, R.; Liu, T.; Liang, J.; An, Y.; Peng, Q.; Ding, S. J. *Semicond.* **2019**, *40*, 012806.
- [53] Mackus, A. J. M.; Schneider, J. R.; MacIsaac, C.; Baker, J. G.; Bent, S. F. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 1142.
- [54] Lee, S.; Han, J.-H.; Lee, S.-H.; Baek, G.-H.; Park, J.-S. *JOM* **2018**, *71*, 197.
- [55] Seo, S.; Jeong, S.; Park, H.; Shin, H.; Park, N. G. *Chem. Commun. (Camb)* **2019**, *55*, 2403.
- [56] Zhou, B.; Liu, M.; Wen, Y.; Li, Y.; Chen, R. *Opto-Electron. Adv.* **2020**, *3*, 19004301.
- [57] Hossain, M. A.; Khoo, K. T.; Cui, X.; Poduval, G. K.; Zhang, T.; Li, X.; Li, W. M.; Hoex, B. *Nano Mater. Sci.* **2020**, *2*, 204.
- [58] Lu, Q.; Yang, Z.; Meng, X.; Yue, Y.; Ahmad, M. A.; Zhang, W.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Liu, Z.; Chen, W. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2100151.
- [59] Perrotta, A.; Fuentes-Hernandez, C.; Khan, T. M.; Kippelen, B.;

- Creatore, M.; Graham, S. *J. Phys D: Appl. Phys.* **2016**, *50*, 024003.
- [60] De Keijser, M.; Van Opdorp, C. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1187.
- [61] Jahanfar, M.; Suwa, K.; Tsuchiya, K.; Ogino, K. O. *Open J. Org. Polym. Mater.* **2013**, *03*, 46.
- [62] Reineke, S.; Lindner, F.; Schwartz, G.; Seidler, N.; Walzer, K.; Lüssem, B.; Leo, K. *Nature* **2009**, *459*, 234.
- [63] Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 904.
- [64] Schaer, M.; Nüesch, F.; Berner, D.; Leo, W.; Zuppiroli, L. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 116.
- [65] Kim, N.; Potscavage, W. J.; Domercq, B.; Kippelen, B.; Graham, S. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 163308.
- [66] O'Brien, D. F.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 442.
- [67] Schubert, S.; Klumbies, H.; Müller-Meskamp, L.; Leo, K. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 094101.
- [68] Riedl, T.; Winkler, T.; Schmidt, H.; Meyer, J.; Schneidenbach, D.; Johannes, H.-H.; Kowalsky, W.; Weimann, T.; Hinze, P. *2010 IEEE International Reliability Physics Symposium*, IEEE, Anaheim, **2010**, pp. 327-333.
- [69] S.Holdcroft, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4834.
- [70] Abdou, M. S. A.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2954.
- [71] Abdou, M.; Holdcroft, S. *Can. J. Chem.* **2011**, *73*, 1893.
- [72] Rivaton, A.; Chambon, S.; Manceau, M.; Gardette, J.-L.; Lemaître, N.; Guillerez, S. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 278.
- [73] Manceau, M.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1823.
- [74] Golovnin, I. V.; Bakulin, A. A.; Zapunidy, S. A.; Nechvolodova, E. M.; Parashuk, D. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 243311.
- [75] Paul, E. B.; Gordon, L. G.; Mark, E. G.; Peter, M. M.; Michael, H.; Eric, M.; Charles, C. B.; Wendy, D. B.; Lech, A. M.; Michael, S. W.; Julie, J. B.; Fogarty, D.; Linda, S. S. *2001 International Symposium on Optical Science and Technology*, SPIE, San Diego, **2000**, pp. 75-83.
- [76] Jørgensen, M.; Norrman, K.; Gevorgyan, S. A.; Tromholt, T.; Andreasen, B.; Krebs, F. C. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 580.
- [77] Norrman, K.; Madsen, M. V.; Gevorgyan, S. A.; Krebs, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16883.
- [78] Dao, Q.-D.; Fujii, A.; Tsuji, R.; Ozaki, M. *Appl. Phys. Express* **2019**, *12*, 112009.
- [79] Zhang, Y.; Lv, H.; Cui, C.; Xu, L.; Wang, P.; Wang, H.; Yu, X.; Xie, J.; Huang, J.; Tang, Z.; Yang, D. *Nanotechnology* **2017**, *28*, 205401.
- [80] Lee, Y.; Seo, S.; Oh, I.-K.; Lee, S.; Kim, H. *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 17662.
- [81] Garcia, P. F.; McLean, R. S.; Groner, M. D.; Dameron, A. A.; George, S. M. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 023533.
- [82] Yang, Y.-Q.; Duan, Y.; Chen, P.; Sun, F.-B.; Duan, Y.-H.; Wang, X.; Yang, D. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20308.
- [83] da Silva Sobrinho, A. S.; Czeremuszkin, G.; Latrèche, M.; Dennler, G.; Wertheimer, M. R. *Surf. Coat. Technol.* **1999**, *116-119*, 1204.
- [84] Duan, Y.; Sun, F.; Yang, Y.; Chen, P.; Yang, D.; Duan, Y.; Wang, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 3799.
- [85] Choi, Y. J.; Yong, S. H.; Kim, S. J.; Hwangbo, H.; Cho, S. M.; Pu, L. S.; Chae, H. *Thin Solid Films* **2019**, *690*, 137524.
- [86] Su, D.-Y.; Kuo, Y.-H.; Tseng, M.-H.; Tsai, F.-Y. *J. Coat. Technol. Res.* **2019**, *16*, 1751.
- [87] Park, J.; Seth, J.; Cho, S.; Sung, M. M. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *502*, 144109.
- [88] Nam, T.; Lee, H.; Seo, S.; Cho, S. M.; Shong, B.; Lee, H.-B.-R.; Kim, H. *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 19105.
- [89] Chen, G.; Weng, Y.; Sun, F.; Zhou, X.; Wu, C.; Yan, Q.; Guo, T.; Zhang, Y. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 20884.
- [90] Kim, H. G.; Lee, J. G.; Kim, S. S. *Org. Electron.* **2018**, *52*, 98.
- [91] Yong, S. H.; Kim, S. J.; Park, J. S.; Cho, S. M.; Ahn, H. J.; Chae, H. *J. Korean Phys. Soc.* **2018**, *73*, 40.
- [92] Wu, J.; Fei, F.; Wei, C.; Chen, X.; Nie, S.; Zhang, D.; Su, W.; Cui, Z. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 5721.
- [93] Wang, L.; Ruan, C.; Li, M.; Zou, J.; Tao, H.; Peng, J.; Xu, M. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 4017.
- [94] Yoon, K. H.; Kim, H. S.; Han, K. S.; Kim, S. H.; Lee, Y. K.; Shrestha, N. K.; Song, S. Y.; Sung, M. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 5399.
- [95] Yoon, K. H.; Kim, H.; Koo Lee, Y.-E.; Shrestha, N. K.; Sung, M. M. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 5601.
- [96] Jeong, E. G.; Han, Y. C.; Im, H.-G.; Bae, B.-S.; Choi, K. C. *Org. Electron.* **2016**, *33*, 150.
- [97] Oh, J.; Shin, S.; Park, J.; Ham, G.; Jeon, H. *Thin Solid Films* **2016**, *599*, 119.
- [98] Lim, S. H.; Seo, S.-W.; Lee, H.; Chae, H.; Cho, S. M. *Korean J. Chem. Eng.* **2016**, *33*, 1971.
- [99] Zhou, Z.-W.; Li, M.; Xu, M.; Zou, J.-H.; Wang, L.; Peng, J.-B. *CJLCD* **2016**, *31*, 532 (in Chinese). (周忠伟, 李民, 徐苗, 邹建华, 王磊, 彭俊彪. 液晶与显示, **2016**, *31*, 532.)
- [100] Tseng, M. H.; Yu, H. H.; Chou, K. Y.; Jou, J. H.; Lin, K. L.; Wang, C. C.; Tsai, F. Y. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 295706.
- [101] Li, M.; Xu, M.; Zou, J.; Tao, H.; Wang, L.; Zhou, Z.; Peng, J. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 494003.
- [102] Kim, E.; Han, Y.; Kim, W.; Choi, K. C.; Im, H.-G.; Bae, B.-S. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 1737.
- [103] Gao, Q.; Yang, D.; Yang, Y.-Q.; Tao, Y.; Liu, Y.-F.; Duan, Y.; Chen, P. *J. Optoelectronics.Laser* **2014**, *25*, 1721 (in Chinese). (高强, 杨丹, 杨永强, 陶冶, 刘云飞, 段羽, 陈平, 光电子.激光, **2014**, *25*, 1721.)
- [104] Duan, Y.; Wang, X.; Duan, Y.-H.; Yang, Y.-Q.; Chen, P.; Yang, D.; Sun, F.-B.; Xue, K.-W.; Hu, N.; Hou, J.-W. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 1936.
- [105] Chen, Z.; Wang, H.; Wang, X.; Chen, P.; Liu, Y.; Zhao, H.; Zhao, Y.; Duan, Y. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 40061.
- [106] Kwon, J. H.; Jeon, Y.; Choi, S.; Park, J. W.; Kim, H.; Choi, K. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 43983.
- [107] Kwon, J. H.; Jeong, E. G.; Jeon, Y.; Kim, D. G.; Lee, S.; Choi, K. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 3251.
- [108] Klumbies, H.; Schmidt, P.; Hähnel, M.; Singh, A.; Schroeder, U.; Richter, C.; Mikolajick, T.; Hoßbach, C.; Albert, M.; Bartha, J. W.; Leo, K.; Müller-Meskamp, L. *Org. Electron.* **2015**, *17*, 138.
- [109] Carcia, P. F.; McLean, R. S.; Reilly, M. H.; Groner, M. D.; George, S. M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 031915.
- [110] Langereis, E.; Keijmel, J.; van de Sanden, M. C. M.; Kessels, W. M. M. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 231904.
- [111] Luo, Y.; Li, T.-J.; Duan, Y. *J. Optoelectronics.Laser* **2014**, *25*, 840 (in Chinese). (骆杨, 李天骄, 段羽, 光电子.激光, **2014**, *25*, 840.)
- [112] Clark, M. D.; Jespersen, M. L.; Patel, R. J.; Leever, B. J. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 1.
- [113] Lv, Y.; Xu, P.; Ren, G.; Chen, F.; Nan, H.; Liu, R.; Wang, D.; Tan, X.; Liu, X.; Zhang, H.; Chen, Z.-K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 23928.
- [114] Batra, N.; Gope, J.; Vandana; Panigrahi, J.; Singh, R.; Singh, P. K. *AIP Advances* **2015**, *5*, 067113.
- [115] Ahvenniemi, E.; Akbashev, A. R.; Ali, S.; Bechelany, M.; Berdova, M.; Boyadjiev, S.; Cameron, D. C.; Chen, R.; Chubarov, M.; Cremers, V.; Devi, A.; Dрозd, V.; Elnikova, L.; Gottardi, G.; Grigoras, K.; Hausmann, D. M.; Hwang, C. S.; Jen, S.-H.; Kallio, T.; Kanervo, J.; Khmel'nitskiy, I.; Kim, D. H.; Klibanov, L.; Koshtyal, Y.; Krause, A. O. I.; Kuhs, J.; Kärkkäinen, I.; Kääriäinen, M.-L.; Kääriäinen, T.; Lamagna, L.; Lapicki, A. A.; Leskelä, M.; Lipsanen, H.; Lyytinen, J.; Malkov, A.; Malygin, A.; Mennad, A.; Militzer, C.; Molarius, J.; Norek, M.; Özgüt-Akgün, Ç.; Panov, M.; Pedersen, H.; Piallat, F.; Popov, G.; Puurunen, R. L.; Rempelberg, G.; Ras, R. H. A.; Rauwel, E.; Roozeboom, F.; Sajavaara, T.; Salami, H.; Savin, H.; Schneider, N.; Seidel, T. E.; Sundqvist, J.; Suyatin, D. B.; Törndahl, T.; van Ommen, J. R.; Wiemer, C.; Ylivaara, O. M. E.; Yurkevich, O. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2016**, *35*, 010801.
- [116] Yang, Y. Q.; Yu, D.; Duan, Y. H.; Wang, X.; Chen, P.; Yang, D.; Sun, F. B.; Xue, K. W. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 1120.
- [117] Yang, Y. Q.; Yu, D. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 18783.
- [118] Li, M.; Gao, D.; Li, S.; Zhou, Z.; Zou, J.; Tao, H.; Wang, L.; Xu, M.; Peng, J. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 104613.
- [119] Sarkar, S.; Culp, J. H.; Whyland, J. T.; Garvan, M.; Misra, V. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1896.
- [120] Kim, I. S.; Martinson, A. B. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 20092.
- [121] Chalker, P. R. *Surf. Coat. Tech.* **2016**, *291*, 258.
- [122] Kim, H. G.; Lee, J. G.; Kim, S. S. *Org. Electron.* **2017**, *50*, 239.
- [123] Jarvis, K. L.; Evans, P. J.; Triani, G. *Surf. Coat. Tech.* **2018**, *337*, 44.
- [124] Wang, H.; Zhao, Y.; Wang, Z.; Liu, Y.; Zhao, Z.; Xu, G.; Han, T.-H.; Lee, J.-W.; Chen, C.; Bao, D.; Huang, Y.; Duan, Y.; Yang, Y. *Nano Energy* **2020**, *69*, 104375.
- [125] Hoffmann, L.; Theirich, D.; Pack, S.; Kocak, F.; Schlamm, D.; Hasselmann, T.; Fahl, H.; Räupe, A.; Gargouri, H.; Riedl, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 4171.
- [126] Henke, T.; Knaut, M.; Hossbach, C.; Geidel, M.; Albert, M.; Bartha, J. W. *Surf. Coat. Tech.* **2017**, *309*, 600.
- [127] Puurunen, R. L. *Chem. Vap. Deposition* **2003**, *9*, 327.

- [128] Guerra, C.; Döbeli, M.; Michler, J.; Utke, I. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8690.
- [129] Muneshwar, T.; Cadien, K. J. *Appl. Phys.* **2018**, *124*, 095302.
- [130] Wang, H.; Wang, Z.; Xu, X.; Liu, Y.; Chen, C.; Chen, P.; Hu, W.; Duan, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *114*, 201902.
- [131] Chang, C.-Y.; Lee, K.-T.; Huang, W.-K.; Siao, H.-Y.; Chang, Y.-C. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5122.
- [132] Ramos, F. J.; Maindron, T.; Béchu, S.; Rebai, A.; Frégnaux, M.; Bouttemy, M.; Rousset, J.; Schulz, P.; Schneider, N. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2*, 2468.
- [133] Singh, R.; Ghosh, S.; Subbiah, A. S.; Mahuli, N.; Sarkar, S. K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2020**, *205*, 110289.
- [134] Potscavage, W. J.; Yoo, S.; Domercq, B.; Kippelen, B. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 253511.
- [135] Clark, M. D.; Maschmann, M. R.; Patel, R. J.; Leever, B. J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *128*, 178.
- [136] Vianou Irénée Madogni, M. A. Basile Bruno Kounouhéwa; Olivier Douhéret, R. L. *Adv. Mater. Phys. Chem.* **2018**, *8*, 321.
- [137] Türkmen, T. A.; Öztürk, S.; Çirpan, A.; Yerli, Y.; Aslan, E.; Mucur, S. P.; Parlak, E. A. *Mater. Res. Express* **2019**, *6*, 105108.
- [138] Choi, D.-w.; Park, J.-S. *Surf. Coat. Tech.* **2014**, *259*, 238.
- [139] Ritala, M.; Leskela, M.; Rauhala, E. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 556.
- [140] Jewel, M. U.; Mahmud, M. D. S.; Monne, M. A.; Zakhidov, A.; Chen, M. Y. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 1841.
- [141] Mitchell, D. R. G.; Triani, G.; Attard, D. J.; Finnie, K. S.; Evans, P. J.; Barbé, C. J.; Bartlett, J. R. *Smart Mater. Struct.* **2005**, *15*, S57-S64.
- [142] Graff, G. L.; Williford, R. E.; Burrows, P. E. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 1840.
- [143] Chou, C.-T.; Yu, P.-W.; Tseng, M.-H.; Hsu, C.-C.; Shyue, J.-J.; Wang, C.-C.; Tsai, F.-Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1750.
- [144] Song, S. H.; Lee, M. Y.; Lee, G. B.; Choi, B.-H. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2017**, *35*, 01B110.
- [145] Li, Y.; Xiong, Y.; Yang, H.; Cao, K.; Chen, R. *J. Mater. Res.* **2020**, *35*, 681.
- [146] Meyer, J.; Görrn, P.; Bertram, F.; Hamwi, S.; Winkler, T.; Johannes, H.-H.; Weimann, T.; Hinz, P.; Riedl, T.; Kowalsky, W. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1845.
- [147] Zhao, C.; Richard, O.; Bender, H.; Caymax, M.; De Gendt, S.; Heyns, M.; Young, E.; Roebben, G.; Van Der Biest, O.; Haukka, S. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2374.
- [148] Meyer, J.; Kröger, M.; Hamwi, S.; Gnam, F.; Riedl, T.; Kowalsky, W.; Kahn, A. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 193302.
- [149] Fukumizu, H.; Sekine, M.; Hori, M.; McIntyre, P. C. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2020**, *59*, 016504.
- [150] Meyer, J.; Schmidt, H.; Kowalsky, W.; Riedl, T.; Kahn, A. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 243308.
- [151] Seo, S.-W.; Chae, H.; Joon Seo, S.; Kyoong Chung, H.; Min Cho, S. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 161908.
- [152] Lee, W.; An, C.; Yoo, S.; Jeon, W.; Chung, M.; Kim, S. H.; Hwang, C. *Phys. Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **2018**, *12*, 1800356.
- [153] Lee, U.; Choi, J.; Yang, B.; Oh, S.; Kim, Y.; Oh, M.; Heo, J.; Kim, H. J. *ECS Solid State Lett.* **2013**, *2*, R13-R15.
- [154] Park, S.-H. K.; Oh, J.; Hwang, C.-S.; Lee, J.-I.; Yang, Y. S.; Chu, H. Y. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, H21.
- [155] Tsai, Y.-S.; Chittawanij, A.; Juang, F.-S.; Lin, P.-C.; Hong, L.-A.; Tsai, F.-Y.; Tseng, M.-H.; Wang, C.-C.; Chen, C.-C.; Lin, K.-L.; Chen, S.-H. *J. Phys. Chem. Solids* **2015**, *83*, 135.
- [156] Lin, Y. Y.; Chang, Y. N.; Tseng, M. H.; Wang, C. C.; Tsai, F. Y. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 024005.
- [157] Jensen, J. M.; Oelkers, A. B.; Toivola, R.; Johnson, D. C.; Elam, J. W.; George, S. M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2276.
- [158] Choi, D.-w.; Kim, S.-J.; Lee, J. H.; Chung, K.-B.; Park, J.-S. *Curr. Appl. Phys.* **2012**, *12*, S19.
- [159] Elam, J. W.; Sechrist, Z. A.; George, S. M. *Thin Solid Films* **2002**, *414*, 43.
- [160] Seo, S.; Jeong, S.; Bae, C.; Park, N.-G.; Shin, H. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1801010.
- [161] Singh, A.; Nehm, F.; Müller-Meskamp, L.; Hoßbach, C.; Albert, M.; Schroeder, U.; Leo, K.; Mikolajick, T. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 2587.
- [162] Kim, L. H.; Kim, K.; Park, S.; Jeong, Y. J.; Kim, H.; Chung, D. S.; Kim, S. H.; Park, C. E. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 6731.
- [163] Kim, L. H.; Jeong, Y. J.; An, T. K.; Park, S.; Jang, J. H.; Nam, S.; Jang, J.; Kim, S. H.; Park, C. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1042.
- [164] Iatsunskyi, I.; Coy, E.; Viter, R.; Nowaczyk, G.; Jancelewicz, M.; Baleviciute, I.; Załęski, K.; Jurga, S. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 20591.
- [165] Tripp, M. K.; Stampfer, C.; Miller, D. C.; Helbling, T.; Herrmann, C. F.; Hierold, C.; Gall, K.; George, S. M.; Bright, V. M. *Sens. Actuator A: Phys.* **2006**, *130-131*, 419.
- [166] Behrendt, A.; Meyer, J.; van de Weijer, P.; Gahlmann, T.; Heiderhoff, R.; Riedl, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 4056.
- [167] Bulusu, A.; Singh, A.; Wang, C. Y.; Dindar, A.; Fuentes-Hernandez, C.; Kim, H.; Cullen, D.; Kippelen, B.; Graham, S. *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 085501.
- [168] Keuning, W.; Van de Weijer, P.; Lifka, H.; Kessels, W.; Creatore, M. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2012**, *30*, 01A131.
- [169] Kwon, J. H.; Jeong, E. G.; Jeon, Y.; Kim, D.-G.; Lee, S.; Choi, K. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 3251.
- [170] Qin, C.; Yang, J.; Xu, T.; Ding, X.; Zhang, J. *2018 19th International Conference on Electronic Packaging Technology, IEEE, Shanghai*, **2018**, pp. 780-784.
- [171] Lee, Y. I.; Jeon, N. J.; Kim, B. J.; Shim, H.; Yang, T.-Y.; Seok, S. I.; Seo, J.; Im, S. G. *Adv. Energ. Mater.* **2018**, *8*, 1701928.
- [172] Yoo, B. M.; Shin, H. J.; Yoon, H. W.; Park, H. B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 39628.
- [173] Berry, V. *Carbon* **2013**, *62*, 1.
- [174] Choi, K.; Nam, S.; Lee, Y.; Lee, M.; Jang, J.; Kim, S. J.; Jeong, Y. J.; Kim, H.; Bae, S.; Yoo, J.-B.; Cho, S. M.; Choi, J.-B.; Chung, H. K.; Ahn, J.-H.; Park, C. E.; Hong, B. H. *ACS Nano* **2015**, *9*, 5818.
- [175] Wirtz, C.; Berner, N. C.; Duesberg, G. S. *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1500082.
- [176] Giesbers, A. J. M.; Bouten, P. C. P.; Cillessen, J. F. M.; van der Tempel, L.; Klootwijk, J. H.; Pesquera, A.; Centeno, A.; Zurutuza, A.; Balkenende, A. R. *Solid State Commun.* **2016**, *229*, 49.
- [177] Seo, T.; Lee, S.; Cho, H.; Chandramohan, S.; Suh, E.-K.; Lee, H.; Bae, S.; Kim, S.; Park, M.; Lee, J.; Kim, M. J. *Sci. Rep.-UK* **2016**, *6*, 24143.
- [178] Seo, H.-K.; Park, M.-H.; Kim, Y.-H.; Kwon, S.-J.; Jeong, S.-H.; Lee, T.-W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 14725.
- [179] Aria, A. I.; Kidambi, P. R.; Weatherup, R. S.; Xiao, L.; Williams, J. A.; Hofmann, S. J. *Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2215.
- [180] Nam, T.; Park, Y. J.; Lee, H.; Oh, I.-K.; Ahn, J.-H.; Cho, S. M.; Kim, H.; Lee, H.-B.-R. *Carbon* **2017**, *116*, 553.
- [181] Thiele, C.; Felten, A.; Echtermeyer, T. J.; Ferrari, A. C.; Casiraghi, C.; v. Löhnneysen, H.; Krupke, R. *Carbon* **2013**, *64*, 84.
- [182] Choi, D.-w.; Park, H.; Lim, J. H.; Han, T. H.; Park, J.-S. *Carbon* **2017**, *125*, 464.
- [183] Steim, R.; Kogler, F. R.; Brabec, C. J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2499.
- [184] Park, H.; Chang, S.; Smith, M.; Gradečak, S.; Kong, J. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1581.
- [185] Sun, F. B.; Yu, D.; Yang, Y. Q.; Chen, P.; Duan, Y. H.; Wang, X.; Yang, D.; Xue, K. W. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 2546.
- [186] Hwang, B.; Qaiser, N.; Lee, C.; Matteini, P.; Yoo, S. J.; Kim, H. J. *Alloys Compd.* **2020**, *846*, 156420.
- [187] Zhang, H.; Ding, H.; Wei, M.; Li, C.; Wei, B.; Zhang, J. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, 169.
- [188] Danforth, B. L.; Dickey, E. R. *Surf. Coat. Tech.* **2014**, *241*, 142.
- [189] Kim, H.; Ra, H. N.; Kim, M.; Kim, H. G.; Kim, S. S. *Prog. Org. Coat.* **2017**, *108*, 25.
- [190] Ghosh, A. P.; Gerenser, L. J.; Jarman, C. M.; Fornalik, J. E. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 223503.
- [191] Lee, S.; Han, J.-H.; Lee, S.-H.; Baek, G.-H.; Park, J.-S. *JOM* **2019**, *71*, 197.
- [192] Kim, M.; Mackenzie, D. M. A.; Kim, W.; Isakov, K.; Lipsanen, H. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *551*, 149410.
- [193] Han, Y. C.; Jeong, E. G.; Kim, H.; Kwon, S.; Im, H.-G.; Bae, B.-S.; Choi, K. C. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 40835.
- [194] Choi, E. Y.; Kim, J.; Lim, S.; Han, E.; Ho-Baillie, A. W. Y.; Park, N. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2018**, *188*, 37.
- [195] Chang, C.-Y.; Chou, C.-T.; Lee, Y.-J.; Chen, M.-J.; Tsai, F.-Y. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1300.

(Cheng, B.)