

连续离子层吸附反应沉积后硫化法制备柔性铜锌锡硫薄膜太阳能电池*

孙凯文¹⁾ 苏正华¹⁾ 韩自力¹⁾ 刘芳洋^{1)2)†} 赖延清¹⁾³⁾
李劼¹⁾ 刘业翔¹⁾

1) (中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083)

2) (新南威尔士大学光伏与可再生能源工程学院, 悉尼 2052)

3) (深圳高性能电池材料与器件工程研究中心, 深圳 518057)

(2013年7月18日收到; 2013年9月21日收到修改稿)

在柔性钼箔衬底上采用连续离子层吸附反应法(successive ionic layer absorption and reaction)制备 ZnS/Cu₂ZnSnS₄ 叠层结构的预制层薄膜, 预制层薄膜在蒸发硫气氛、550 °C 温度条件下进行退火得到 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层. 分别采用 EDS, XRD, Raman, SEM 表征吸收层薄膜的成分、物相和表面形貌. 结果表明, 退火后薄膜结晶质量良好, 表面形貌致密. 用在普通钠钙玻璃上采用相同工艺制备的 CZTS 薄膜表征薄膜的光学和电学性能, 表明退火后薄膜带隙宽度为 1.49 eV, 在可见光区光吸收系数大于 10⁴ cm⁻¹, 载流子浓度与电阻率均满足薄膜太阳能电池器件对吸收层的要求. 用上述柔性衬底上的吸收层制备 Mo foil/CZTS/CdS/i-ZnO/ ZnO: Al/Ag 结构的薄膜太阳能电池得到 2.42% 的效率, 是目前报道柔性 CZTS 太阳能电池最高效率.

关键词: 柔性薄膜太阳能电池, 铜锌锡硫 (Cu₂ZnSnS₄), 连续离子层吸附反应法, 硫化热处理

PACS: 88.40.H-, 88.40.jn, 81.15.Lm, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.63.018801

1 引言

柔性薄膜太阳能电池具有质量轻、可弯折、不怕摔碰、重量比功率高等优点, 这使得它在便携式设备、光伏建筑一体化和空间电源等应用领域具有巨大优势. 柔性太阳能电池的另一个重要的优点是可以采用卷对卷连续式沉积, 可以实现大规模生产, 显著降低生产成本. 这些优异的性能吸引着世界很多研究机构从事对柔性薄膜太阳能电池的研究.

在各类柔性薄膜太阳能电池中, 以铜铟镓硒 (Cu(In, Ga)Se₂, CIGSe) 为光吸收层的柔性薄膜太阳能电池发展最为迅速^[1-3], 其转换效率不断提高, 目前已达到 18.7%^[4]. 但是由于 CIGSe 太阳能电池中

In, Ga 稀贵元素的使用, 制约了其大规模推广和应用^[5, 6]. 铜锌锡硫 (Cu₂ZnSnS₄, CZTS) 薄膜由于原料来源丰富且环境友好, 被认为是一种新型的、具有良好发展潜力的光吸收层材料. 它具有与 CIGSe 类似的晶体结构, 禁带宽度为 1.4—1.6 eV, 光吸收系数大于 10⁴ cm⁻¹, 具备薄膜太阳能电池光吸收层材料需要的良好光电性能. 目前, 以 CZTS 为吸收层的薄膜太阳能电池的最高转换效率为 8.4%^[7]; 以 Se 原子取代部分 S 原子, 制备的 Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 薄膜太阳能电池的最高转换效率已经达到 11.1%^[8]. 但这些成果都是在刚性玻璃基底上取得的, 而采用柔性基底的 CZTS 薄膜太阳能电池还很少有报道, 并且见诸报道的电池效率也相对较低^[9,10].

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51204214) 和中央高校基本科研业务费青年助推基金 (批准号: 2012QNZT022) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liufangyang@csu.edu.cn; fangyang.liu@unsw.edu.au

目前制备 CZTS 薄膜的方法主要有真空法和非真空法. 真空法包括溅射^[11–14]、热蒸发^[7]、喷雾热解^[15]等, 非真空法包括热注射^[16,17]、电沉积^[18,19]、溶胶凝胶^[20, 21]、刮刀法^[22]等. 由于工业大规模生产需要尽量降低成本, 所以非真空溶液制备方法得到了广泛关注. 连续离子层吸附反应法 (SILAR) 是一种廉价的非真空溶液制备薄膜的方法^[23], 它不需要昂贵的真空设备, 制备过程中不需要较高的温度, 并且对沉积的基底没有特殊要求, 适合薄膜的柔性化制备. SILAR 法是将基底按一定顺序浸泡到分开放置的阳离子和阴离子前驱体溶液中, 并且在每次浸泡以后用去离子水洗涤, 除去多余离子和杂质离子, 因此这种方法可以有效地提高原料利用率, 显著降低制备成本, 并且薄膜的沉积速率和薄膜的厚度可以通过控制沉积的次数和前驱体溶液的浓度实现精确控制. 所以 SILAR 法是一种成本低廉、工艺流程简短、可以实现工业连续化规模生产的薄膜制备方法. 目前, 采用 SILAR 法制备 CZTS 薄膜已有少量报道, 但是由于不同金属阳离子之间的竞争吸附, 采用单一混合的阳离子前驱体溶液很难通过 SILAR 法沉积符合化学计量组成的四元 Cu-Zn-Sn-S 化合物薄膜, 并且由于沉积过程在室温下进行, 预制层薄膜的结晶性能很差, 需要进行后续的退火处理, 所以最近报道的 SILAR 法制备的 CZTS 薄膜的制备工艺、结晶性及形貌都需要进一步改善^[24–26]. 另外, 基于 SILAR 制备 CZTS 吸收层的太阳能电池器件未见效率相关报道.

本文以柔性钼箔作为基底, 采用 SILAR 法沉积 ZnS/Cu₂SnS_x 叠层预制层后硫

化制备 CZTS 薄膜, 并以其制作结构为 Mo foil/CZTS/CdS/ZnO/ZnO:Al 的柔性 CZTS 薄膜太阳能电池. 以 Mo 箔为柔性基底, 不仅可以保证预制层能在较高温度下进行硫化退火处理而基底不发生改性, 而且可以省去溅射沉积背电极 Mo 薄膜的工序, 简化工艺和降低成本. 以本文所述的工艺制备的柔性 CZTS 薄膜太阳能电池的转换效率可以达到 2.42%.

2 实验

2.1 实验过程

基于 SILAR 法制备 CZTS 薄膜的工艺流程如图 1 所示. 在基底上采用 SILAR 法依次沉积 ZnS 和 Cu₂SnS_x 薄膜, 得到 ZnS/Cu₂SnS_x 叠层结构的预制层薄膜, 预制层薄膜进行硫化退火得到 CZTS 薄膜. 以厚度为 0.06 mm 的钼箔作为基底, 基底经过丙酮、氨水、酒精和去离子水在超声波清洗器中分别洗涤 15 min, 清洗后的基底干燥后备用. 制备 ZnS 预制层薄膜时, 阳离子前驱体溶液为 0.1 mol/L 的 ZnSO₄ 溶液; 制备 Cu₂SnS_x 预制层薄膜时, 阳离子前驱体溶液为 0.02 mol/L 的 SnSO₄ 和 0.005 mol/L 的 CuSO₄ 的混合溶液, 并添加 0.05 mol/L 的 NH₄F 抑制 Sn²⁺ 离子的水解; 制备 ZnS 和 Cu₂SnS_x 预制层薄膜所采用的阴离子前驱体溶液均为 0.05 mol/L 的 Na₂S 溶液; 吸附和反应的时间分别为 20 s 和 30 s, 清洗的时间为 20 s; 其中 ZnS 和 Cu₂SnS_x 薄膜的沉积次数分别为 150 次和 50 次. 得到 ZnS/Cu₂SnS_x 叠层结构的预制层薄膜在蒸发硫气氛中进行退火处理, 其中退火温度为 550 °C,

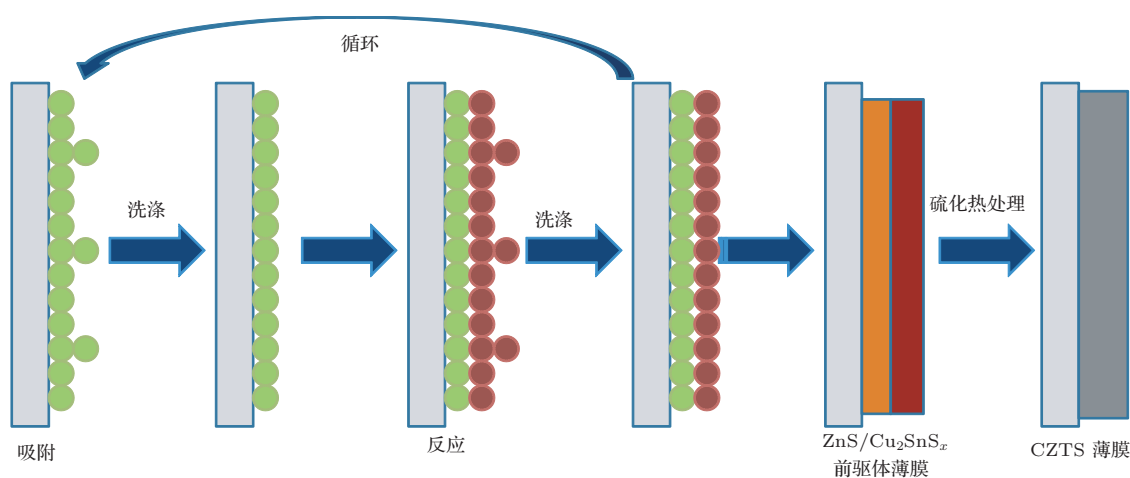


图 1 实验过程示意图

保温时间为 30 min, 退火后得到 CZTS 吸收层薄膜. 完成吸收层 CZTS 薄膜的制备后, 依次在吸收层上采用化学水浴法 (CBD) 制备缓冲层 CdS 薄膜, 厚度约为 50 nm; 采用射频磁控溅射和直流磁控溅射法分别制备高阻 ZnO(本征 ZnO) 薄膜和低阻 ZnO(ZnO: Al) 薄膜, 其中高阻 ZnO 约为 50 nm, 低阻 ZnO 约为 1 μm ; 最后涂覆导电银浆得到 Mo foil/CZTS/CdS/ZnO: Al/Ag 结构的太阳能电池器件.

2.2 薄膜及器件表征

分别采用 X 射线能量色散谱仪 (EDS, EDX-GENESIS 60S) 和环境扫描电镜 (ESEM, FEI Quanta-200) 表征薄膜的化学成分与表面形貌, 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/MAX-2550) 和拉曼光谱仪 (Raman, LabRAM HR800) 分析薄膜的物相组成, 分别采用紫外-可见-近红外分光光度计 (HITACHI U-4100) 和霍尔测试仪 (HMS-3000/0.55T) 测量薄膜的光透过率和霍尔系数, 采用表面轮廓仪 (Veeco Dektak 150) 表征 Mo 箔基底和磁控溅射镀膜玻璃的表面粗糙度, 柔性 CZTS 薄膜太阳能电池器件的 I - V 特性曲线测量采用 NEW-PORT 太阳光模拟器作为光源, 在室温和 AM1.5, 100 mW/cm² 条件下, 利用美国 KEITHLEY 公司生产的 2400 数字源表完成.

3 结果与分析

3.1 成分分析

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的理论化学计量比为 Cu : Zn : Sn : S = 2 : 1 : 1 : 4, 但是由于 CZTS 存在的化学势稳定区域非常狭窄, 成分偏压控制不当将极易生成多种复杂的二元、三元杂相, 所以精确控制薄膜的成分十分重要, 连续离子层吸附反应法可以通过控制前驱体溶液的浓度与循环次数精确的控制薄膜成分, 所以在制备 CZTS 薄膜过程中具有显著优势. 另外, 根据文献报道贫铜富锌的元素成分比例有利于促进 $\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+$ 这种对电池效率有提高作用的缺陷对的形成, 并且可以抑制 Cu_{1-x}S 这种对器件效率有严重损害的杂相生成, 所以目前制备的 CZTS 薄膜普遍都为偏离理论化学计量比, 贫铜富锌的成分. 在柔性钼箔基底上制备的 CZTS 预制层薄膜与退火后的吸收层薄膜附着性良好, 利用 EDS 分析预制层和退火后薄膜的成分, 其元素比例如表 1 所示. 从表中可以看出金属元素的比例接近 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的理论化学计量比, 并且基本符合文献报道的高效率器件需要的贫铜富锌的元素比例 [7,12,27]. 比较退火前后薄膜的成分可以发现: 退火后薄膜中 Zn/Sn 的比例比退火前降低, 说明在退

表 1 预制层与退火后薄膜的成分

样品	元素比例						
	Cu	Sn	Zn	S	Cu/(Sn+Zn)	Zn/Sn	S/Metal
预制层薄膜	1.30	1.00	1.13	3.33	0.61	1.13	0.97
硫化后薄膜	1.45	1.00	1.30	4.15	0.63	1.30	1.11

火过程中 Sn 元素损失, 这是由于退火过程中 Sn 元素挥发造成的, 这也造成了退火后 Cu/(Sn+Zn) 比例略微升高. 另外, 由于退火过程中较高的硫蒸气分压, 退火后的薄膜中元素 S 的成分略微偏高, 而这种相对偏高的硫组分有利于 p 型 CZTS 半导体的形成并有利于器件效率的提高 [27,28].

3.2 物相分析

CZTS 属于立方晶系结构, 是由二元 ZnS 立方结构经三元黄铜矿结构演变而来, 所以 CZTS 表现出与 CIGS 相类似的结构特性与物化性质. 一般认为 CZTS 具有两种较为稳定的基本结构: 锌

黄锡矿结构 (kesterite) 和黄锡矿结构 (stannite), 根据第一性原理计算, 锌黄锡矿结构具有比黄锡矿结构更高的热力学稳定性 [29,30], 所以最近的文献报道普遍认为合成的 CZTS 为锌黄锡矿结构 [23,31]. 但是由于两种结构只有微小的差别, 所以通过一般的物相检测手段很难确定 CZTS 属于何种物相结构. 由于预制层薄膜是由非晶相的叠层薄膜组成, 所以分析薄膜的物相组成仅取退火后的吸收层进行分析. 图 2 为退火后薄膜的 XRD 图谱, 由于吸收层只有不到 1 μm 的厚度, 所以 XRD 可以检测到很强的基底 Mo 的衍射峰. 从图谱中可以看到, 除了单质 Mo 的峰, 其余所有检测到的峰

都与 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的标准 PDF 卡片 (JCPD26-0575: Kesterite, $a = b = 0.5427 \text{ nm}$, $c = 1.0848 \text{ nm}$, I-42m) 对应, 说明制备的 CZTS 薄膜也为黄铜矿结构. 在 $2\theta = 28.5^\circ$ 附近的最强峰对应的是 CZTS 的 (112) 峰, 说明薄膜沿 (112) 面择优生长. 在 XRD 检测的精度范围内, 没有检测到其他的杂相.

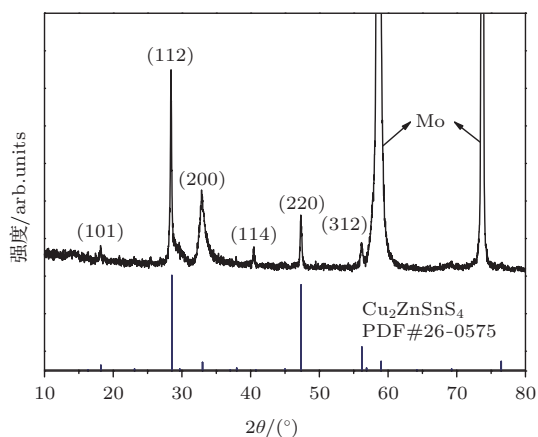


图2 退火后薄膜的 XRD 图谱

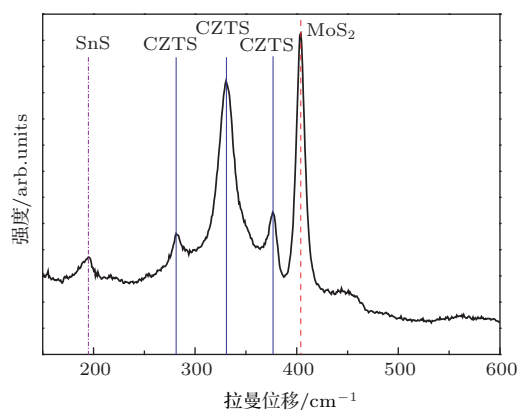


图3 退火后薄膜的 Raman 图谱

在 XRD 检测中, 由于 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 和 ZnS 的图谱非常相似以及 XRD 检测精度的局限性, 很难通过 XRD 衍射峰来分辨和确证得到的物相为 CZTS, 所以采用检测精度更高的 Raman 图谱来确证吸收层的物相结构. 图 3 为退火后薄膜的 Raman 图谱, 从图中可以看出, 在 405 cm^{-1} 处有很强的振动峰, 此处的振动峰对应的是 MoS_2 的物相, 说明在退火以后, 生成了对器件效率有益的 MoS_2 层. 在 282 cm^{-1} , 333 cm^{-1} 和 376 cm^{-1} 处的振动峰都对应的是 CZTS 的物相, 这与 XRD 的分析结果符合, 观察图谱可以看到, 没有检测到 ZnS 的振动峰, 进一步确证吸收层薄膜中没有生成 ZnS . 此外, Raman

图谱中还显示在 194 cm^{-1} 处也有一振动峰, 参考文献报道, 此处的振动峰对应的是 SnS 的物相, 而 SnS 一般在低温条件下容易生成, 这可能是因为, 在热处理过程中, 升温速率较慢, 在较低温度下 (300°C 左右) 较长的停留时间促使了 SnS 的生成, SnS 具有较高的电阻, 在器件中属于惰性材料, 少量 SnS 存在不会对器件造成严重的影响.

3.3 形貌分析

图 4 是薄膜的表面 SEM 图像, 图 4(a), (b) 分别为预制层和退火后薄膜的表面形貌, 从图 4(a) 中可以看出, 预制层并无明显的晶粒形成, 为典型的非晶相的薄膜形貌. 由于 Mo 基底表面存在的微观划痕 (图 4(a) 内插图) 以及不到 $1 \mu\text{m}$ 厚度的预制层薄膜, 所以预制层薄膜表面呈现与 Mo 基底类似的沟壑状裂缝. 在划痕之间的区域预制层薄膜平整致密, 说明 SILAR 法制备的预制层薄膜均匀性良好, 但是由于预制层薄膜是在低温溶液体系中制

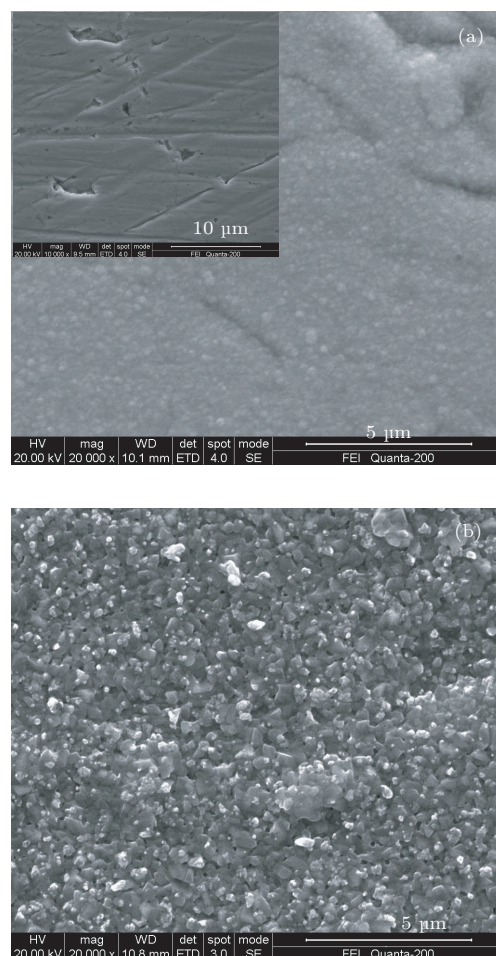


图4 薄膜的表面形貌 SEM 图像 (a) 退火前 (插图为基底 Mo); (b) 退火后

备, 结晶性能很差, 需要进一步退火提高其结晶性. 从图 4(b) 中可以看出退火后的薄膜结晶性能得到很大的提高, 薄膜表面形貌较为平整致密, 颗粒均匀分布, 颗粒之间相互交联, 覆盖之前 Mo 基底的划痕. 并且颗粒之间并无明显的晶界, 这种晶界不明显的形貌可以有效地减少晶体缺陷, 降低少子在传输过程中的复合概率. 观察整个薄膜表面, 在颗粒之间存在少量孔洞, 这可能是在退火过程中某些元素的挥发造成的, 过多的孔洞可能会造成电池器件的短路, 对器件效率有很大影响, 所以这种孔洞是必须要避免的. 另外, 虽然晶粒尺寸较均匀, 但是晶粒大小仅为 200—300 nm, 颗粒并不能贯穿整个吸收层厚度, 这势必导致在吸收层纵向方向上会存在晶粒之间的晶界, 这些晶界会导致少子的复合加剧, 并不利于载流子的迁移, 会降低开路电压和填充因子. 通过观察退火后薄膜形貌可以发现虽然薄膜结晶性能得到优化, 形貌表征致密, 颗粒均匀, 但是表面存在少量孔洞和颗粒尺寸较小的问题仍需要进一步解决, 说明之后的工作需要进一步优化热处理的工艺, 得到更加适合器件制备的表面形貌.

3.4 光电性能分析

由于表征薄膜的光学和电学性能需要分别在透明和绝缘的基底上进行, 所以采用相同的工艺在普通钠钙玻璃上制备了 CZTS 薄膜用于表征薄膜的光学和电学性能. 采用紫外-可见-近红外分光光度计在室温下测量 CZTS 薄膜在波长为 300—2000 nm 范围内的光透过率, 根据相应的公式计算薄膜的光吸收系数 α 与光子能量 ($h\nu$) 以及 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线. 如图 5 所示, CZTS 薄膜在可见光范围内的光吸收系数都大于 10^4 cm^{-1} , 这说明只需要 $1 \mu\text{m}$ 厚的 CZTS 薄膜就可以吸收 90% 以上的入射光. 图 5 的插图为 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线图, 将曲线中的第一段线性部分外延与横坐标的交点即为 CZTS 的禁带宽度, 图中 CZTS 的禁带宽度为 1.49 eV, 十分接近单节太阳能电池光吸收材料理论最优带隙 1.50 eV^[32], 适合用作薄膜太阳能电池光吸收层材料.

将在玻璃基底上制备的 CZTS 薄膜进行霍尔测试, 霍尔测试结果表明, 制备的 CZTS 薄膜为 p 型半导体, 载流子浓度为 10^{18} — 10^{20} cm^{-3} , 电阻率为 10^{-1} — $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 以上电学数据与文献报道的

相近^[33,34], 并且可以满足薄膜太阳能电池器件对吸收层电学性能的要求.

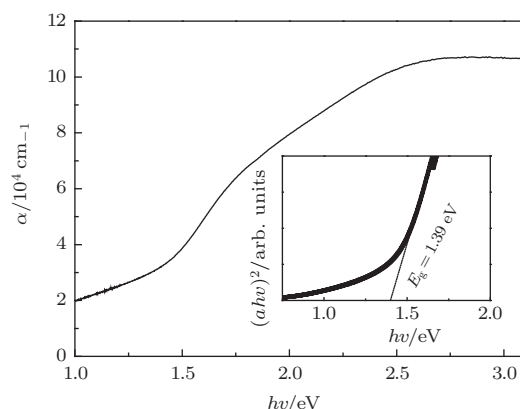


图5 钠钙玻璃基底上薄膜的吸收系数曲线与禁带宽度曲线 (插图)

3.5 器件效率分析

用上述退火后的 CZTS 薄膜为吸收层制备 Mo foil/CZTS/CdS/ZnO: Al/Ag 结构的柔性电池器件, 在室温 AM1.5 和 1000 W/m^2 条件下测得的器件的 I - V 特性曲线如图 6 所示, 测试结果如下: 开路电压 (V_{oc}) 为 0.477 V, 短路电流密度 (J_{sc}) 为 11.29 mA/cm^2 , 填充因子 (FF) 为 45%, 电池效率为 2.42%, 首次报道了以 Mo 箔为基底的柔性 CZTS 太阳能电池器件, 并且效率均比之前报道的柔性 CZTS 太阳能电池效率有所提高.

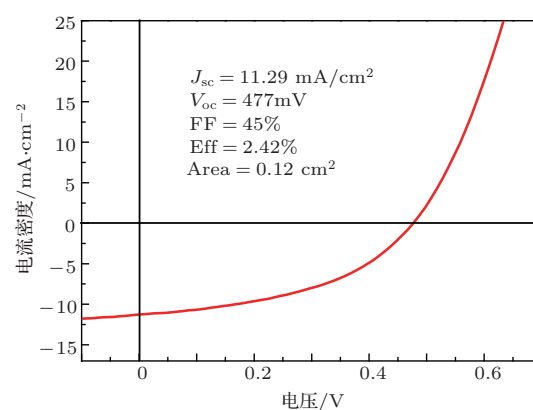


图6 柔性 Mo 箔基底上 CZTS 电池器件的 I - V 曲线

所制备的钼箔基底上的 CZTS 太阳能电池效率比以镀钼玻璃为刚性基底的太阳能电池效率要低很多, 目前已报道的纯 CZTS 电池器件最高效率为 8.4%^[7] ($V_{oc} = 661 \text{ mV}$, $J_{sc} = 19.5 \text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 65.8\%$), 比较二者的 I - V 的特性分析效率低的原因主要是: 1) 钼箔基底的粗糙度 (轮廓算术平均偏

差 R_a 为 80—90 nm) 比 Mo 玻璃 (R_a 为 10 nm 以内) 的大很多, 粗糙度过大, 吸收层在成膜过程中引入大量的成核中心而导致晶粒变小, 晶界增多. 过多的晶界不仅易导致少子在晶界处的复合, 也不利于载流子的迁移, 同时还降低了吸收层薄膜的电导率, 因此, 器件的串联电阻 R_s 过大 ($R_s = 33.3 \Omega/\text{cm}^2$, 远远大于上述最高效率器件的 $4.5 \Omega/\text{cm}^2$), 致使填充因子过低 ($\text{FF} = 0.45$, 小于最高效率器件的 0.66). 而且, 过多的晶界, 尤其在和 CdS 接触面过多的晶界会成为电子-空穴对的复合中心, 大大降低了器件的开路电压 ($V_{oc} = 0.477 \text{ V}$, 远小于最高效率器件的 0.66 V). 此外, 粗糙度过大容易产生尖峰效应, 会引起某点前后电极短路, 使电池并联电阻变小. 2) 器件的 ZnO: Al 层厚度为 1.5 μm 左右, 远远大于高效率 CZTS 太阳能电池窗口层所需厚度 (300—400 nm). 过厚的窗口层会吸收一定近紫外光, 减少吸收层对入射的短波可见光的吸收, 是量子效率降低, 从而降低短路电流.

4 结 论

采用连续离子层吸附反应沉积后硫化法在柔性钼箔基底上制备 CZTS 薄膜, 并对薄膜性质和光电性能进行表征, 结果表明: 退火后的 CZTS 薄膜结晶性能良好, 表面形貌致密, 并且薄膜具有优异的光学和电学性能, 禁带宽度为 1.49 eV, 在可见光范围内光吸收系数大于 10^4 cm^{-1} , 载流子浓度为 10^{18} — 10^{20} cm^{-3} , 电阻率为 10^{-1} — $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$, 满足电池器件对光学和电学性能的要求. 以上述薄膜为吸收层, 首次制备 MO foil/CZTS/CdS/ZnO/ZnO: Al/Ag 结构的柔性电池器件, 开路电压为 477 mV, 短路电流密度为 $11.29 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 填充因子为 0.45, 器件效率为 2.42%, 效率与目前在刚性基底上的器件相差较大, 主要原因是 Mo 基底表面粗糙度造成晶粒尺寸较小, 以及退火过程产生了部分 SnS 杂相, 针对上述问题的研究工作正在进行, 有望获得更高效率的器件.

参考文献

- [1] Zhang L, He Q, Xu C M, Xue Y M, Li C J Sun Y 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3138
- [2] Xu C M, Sun Y, Li F Y, Zhang L, Xue Y M, He Q, Liu H T 2007 *Chin. Phys.* **16** 788
- [3] Li W, Sun Y, Liu W, Li F Y Zhou L 2006 *Chin. Phys.* **15** 878
- [4] Chiril A, Buecheler S, Pianezzi F, Bloesch P, Gretener C, Uhl A R, Fella C, Kranz L, Perrenoud J, Seyrling S, Verma R, Nishiwaki S, Romanyuk Y E, Bilger G, Tiwari A N 2011 *Nat. Mater* **10** 857
- [5] Tao C S, Jiang J, Tao M 2011 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **95** 3176
- [6] Phipps G, Mikolajczak C, Guckes T 2008 *Renewable Energy Focus* **9** 56
- [7] Shin B, Gunawan O, Zhu Y, Bojarczuk N A, Chey S J, Guha S 2013 *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **21** 72
- [8] Todorov T K, Tang J, Bag S, Gunawan O, Gokmen T, Zhu Y, Mitzi D B 2013 *Adv Energy Mater* **3** 34
- [9] Zhou Z, Wang Y, Xu D, Zhang Y 2010 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **94** 2042
- [10] Tian Q, Xu X, Han L, Tang M, Zou R, Chen Z, Yu M, Yang J, Hu J 2012 *Cryst. Eng. Comm.* **14** 3847
- [11] Katagiri H, Jimbo K, Yamada S, Kamimura T, Maw W S, Fukano T, Ito T, Motohiro T 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 041201
- [12] Chawla V, Clemens B 2012 *38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* Twxas, USA, June 3–8, 2012 p002990
- [13] Zhang K, Liu F Y, Lai Y Q, Li Y, Yan C, Zhang Z A, Li J, Liu Y X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 790 (in Chinese) [张坤, 刘芳洋, 赖延清, 李轶, 颜畅, 张治安, 李劼, 刘业翔 2011 物理学报 **60** 790]
- [14] Xie D T, Zhao K, Wang L F, Zhu F, Quan S W, Meng T J, Zhang B C, Chen J E 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1377 (in Chinese) [谢大弢, 赵夔, 王莉芳, 朱凤, 全胜文, 孟铁军, 张保澄, 陈佳洱 2002 物理学报 **51** 1377]
- [15] Kishore Kumar Y B, Suresh Babu G, Uday Bhaskar P, Sundara Raja V 2009 *Sol Energ. Mat. Sol. C* **93** 1230
- [16] Guo Q, Ford G M, Yang W C, Walker B C, Stach E A, Hillhouse H W, Agrawal R 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 17384
- [17] Cao Y, Denny M S, Caspar J V, Farneth W E, Guo Q, Ionkin A S, Johnson L K, Lu M, Malajovich I, Radu D, Rosenfeld H D, Choudhury K R, Wu W 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 15644
- [18] Ahmed S, Reuter K B, Gunawan O, Guo L, Romankiw L T, Deligianni H 2012 *Adv. Energy Mater* **2** 253
- [19] Tanaka K, Fukui Y, Moritake N, Uchiki H 2011 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **95** 838
- [20] Li W, Ao J P, He Q, Liu F F, Li F Y, Li C J, Sun Y 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 5009 (in Chinese) [李微, 敖建平, 何青, 刘芳芳, 李凤岩, 李长健, 孙云 2007 物理学报 **56** 5009]
- [21] Ki W, Hillhouse H W 2011 *Adv. Energy Mater* **1** 732
- [22] Chen Q M, Li Z Q, Ni Y, Cheng S Y, Dou X M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 038401
- [23] Y.F N 1985 *Appl. Surf. Sci. -3 Part* **2** 1061
- [24] Mali S S, Shinde P S, Betty C A, Bhosale P N, Oh Y W, Patil P S 2012 *J. Phys. Chem. Solids* **73** 735

- [25] Shinde N M, Dubal D P, Dhawale D S, Lokhande C D, Kim J H, Moon J H 2012 *Mater Res. Bull* **47** 302
- [26] Mali S S, Patil B M, Betty C A, Bhosale P N, Oh Y W, Jadkar S R, Devan R S, Ma Y R, Patil P S 2012 *Electrochim. Acta* **66** 216
- [27] Jimbo K, Kimura R, Kamimura T, Yamada S, Maw W S, Araki H, Oishi K, Katagiri H 2007 *Thin Solid Films* **515** 5997
- [28] Katagiri H 2005 *Thin Solid Films* **480-481** 426
- [29] Paier J, Asahi R, Nagoya A, Kresse G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115126
- [30] Chen S, Gong X G, Walsh A, Su-Huai W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 021902
- [31] Redinger A, Berg D M, Dale P J, Siebentritt S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 3320
- [32] Lai Y Q, Kuang S S, Liu F Y, Zhang Z A, Liu J, Liu Y X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1196 (in Chinese)[赖延清, 匡双双, 刘芳洋, 张治安, 刘军, 李劫, 刘业翔 2010 物理学报 **59** 1196]
- [33] Ito K, Nakazawa T 1988 *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** 2094
- [34] Zhang J, Shao L 2009 *Science in China Series E: Technological Sciences* **52** 269

Fabrication of flexible $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) solar cells by sulfurizing precursor films deposited via successive ionic layer absorption and reaction method*

Sun Kai-Wen¹⁾ Su Zheng-Hua¹⁾ Han Zi-Li¹⁾ Liu Fang-Yang^{1)2)†}
Lai Yan-Qing¹⁾³⁾ Li Jie¹⁾ Liu Ye-Xiang¹⁾

1) (School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

2) (School of Photovoltaic and Renewable Energy Engineering, University of New South Wales, Sydney, 2052 Australia)

3) (Engineering Research Center of High Performance Battery Materials and Devices, Shenzhen 518057, China)

(Received 18 July 2013; revised manuscript received 21 September 2013)

Abstract

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) precursor thin films were prepared on a flexible Mo foil substrate via $\text{ZnS}/\text{Cu}_2\text{SnS}_x$ stacked structure using successive ionic layer absorption and reaction (SILAR) method; the precursor thin films were annealed at 550 °C in sulfur atmosphere to obtain CZTS absorber layers. The chemical composition, crystallinity and surface morphology were characterized by EDS, XRD, Raman and SEM, respectively, indicating that the annealed films are highly crystalline and have compact morphology. In order to analyse the optical and electrical properties of the films, same processes were implemented on the soda glasses. Results reveal that the band gaps of the annealed films are 1.49 eV, the absorption coefficients are higher than 10^4 cm^{-1} , and the carrier concentration as well as the electrical resistivity is suitable for fabrication of thin film solar cells. Flexible solar cells with a structure of Mo foil/CZTS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al/Ag were fabricated by the above CZTS absorber layers, which demonstrated an efficiency of 2.42%, the record efficiency of flexible CZTS solar cells as far as we know.

Keywords: flexible thin film solar cells, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, successive ionic layer absorption and reaction, sulfurizing heat treatment

PACS: 88.40.H-, 88.40.jn, 81.15.Lm, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.63.018801

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51204214) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2012QNZT022).

† Corresponding author. E-mail: liufangyang@csu.edu.cn; fangyang.liu@unsw.edu.au