

## 脉冲激光沉积法制备 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 薄膜太阳能电池

郑皓天, 张立建, 陈超, 江国顺, 陈涛, 朱长飞

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 安徽合肥 230026)

**摘要:** 利用脉冲激光沉积法(PLD)制备出高质量的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜. 通过改变沉积时间来调节  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜的厚度, 进而研究不同  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  厚度对电池效率的影响. 研究发现, 当沉积时间为 5 min 时,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池效率达到最高, 为 3.98%. 分析外量子效率和电化学阻抗谱发现, 厚度的变化会影响  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  层对光的吸收能力, 同时也会增加光生载流子的非辐射复合, 从而影响电池的效率.

**关键词:** 三硫化二锑; 脉冲激光沉积法; 薄膜; 太阳能电池

**中图分类号:** O484.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2020.06.003

**引用格式:** 郑皓天, 张立建, 陈超, 等. 脉冲激光沉积法制备  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜太阳能电池[J]. 中国科学技术大学学报, 2020, 50(6): 733-737.

ZHENG Haotian, ZHANG Lijian, CHEN Chao, et al. Pulsed laser deposition derived  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin film for solar cell applications[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2020, 50(6): 733-737.

### Pulsed laser deposition derived $\text{Sb}_2\text{S}_3$ thin film for solar cell applications

ZHENG Haotian, ZHANG Lijian, CHEN Chao, JIANG Guoshun, CHEN Tao, ZHU Changfei

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** High quality  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films were prepared by pulsed laser deposition (PLD) method. The thickness of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin film was adjusted by changing the deposition duration to investigate the thickness dependent power conversion efficiency in complete solar devices. It was found that the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cell achieved power conversion efficiency of 3.98% when the deposition time was 5 min. Based on external quantum efficiency and electrochemical impedance spectroscopy analysis, it was observed that the change of thickness affects both the light harvesting capacity of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  layer and non-radiative recombination of photo generated carriers, thus affecting the efficiency of the solar cell.

**Key words:**  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; pulsed laser deposition; thin film; solar cells

## 0 引言

太阳能电池是将太阳能直接转化为电能的器件. 对太阳能电池的研究主要集中在两大方面, 即光吸收材料和界面层材料. 其中在新型光吸收材料的探索中, 先后出现了 CdTe、CIGS、CZTS、钙钛矿等材料, 并且取得了瞩目的成果<sup>[1-4]</sup>. 在诸多材料中, 硫化锑( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )为二元化合物, 组成元素简单且地壳中含量丰富, 同时具有合适的光学带隙( $\sim 1.7$  eV), 光吸收系数可达  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , 最重要的是该材料对水、氧不敏感, 因而在稳定性方面具有很大优势. 由于  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的上述优点, 近年来在太阳能电池领域作为光吸收层受到越来越多的关注<sup>[5-9]</sup>.

目前对  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池的研究主要集中于  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池的光电转换效率的提高. 为了提高  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池的效率, 采用合适的方法制备

出高质量的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜非常关键. 在这方面, 国内外许多研究小组做了大量的研究工作. 在诸多制备  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜的方法中, 最常用的就是化学水浴沉积法和热蒸发法. 化学水浴法通常采用硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )作为硫源, 三氯化锑( $\text{SbCl}_3$ )作为锑源, 控制溶液环境为酸性, 溶液中的  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  会释放出  $\text{S}^{2-}$ , 与  $\text{Sb}^{3+}$  结合形成  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . 这种方法虽然制备工艺简单经济, 但是由于该方法是在水相进行的, 在形成  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的过程中, 不可避免地形成氢氧化物和硫酸盐等杂相, 这将在  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  中引入深能级缺陷, 增加了器件的非辐射复合, 导致器件效率难以提升<sup>[5, 10-11]</sup>. 而物理沉积法可以有效解决这一问题. 在物理沉积法中, 热蒸发法是最常用的方法. 这种方法制备的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜不含有杂相且非常致密, 这就避免了空穴传输层与电子传输层直接接触所造成的短路问题. 但是由于  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  为化合物, S 和 Sb 的

收稿日期: 2019-11-27; 修回日期: 2020-03-16

基金项目: 中国科学技术大学重要方向项目培育基金(WK2060140024)资助.

作者简介: 郑皓天, 男, 1993年生, 硕士. 研究方向: 太阳能电池. E-mail: dahan93@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 朱长飞, 博士/教授. E-mail: cfzhu@ustc.edu.cn

饱和蒸气压差别很大,这将导致在热蒸发的过程中造成 S 的损失,形成含硫较少的非化学计量比的  $\text{Sb}_2\text{S}_3-x$  薄膜,在材料内形成深能级缺陷,造成效率较低<sup>[12-15]</sup>.因而采用该方法需要进行后续的硫化 and 硒化工艺,制作方法复杂.

在物理沉积法中,激光脉冲沉积法(PLD)是一种可以制备高质量薄膜的方法.由于该方法具有可以生长出和靶材成分一致的多元化合物薄膜这一特点,只要制备出物相纯正、化学计量比合适的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  靶材,便可以沉积出与之相对应的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜.这将很有效地解决上述方法沉积  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  所带来的物相不纯以及成分损失的问题<sup>[16-18]</sup>.因而本文主要利用激光脉冲沉积法制备出高质量的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜,通过优化制备  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜的最佳条件,并将  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜作为电池的光吸收层,构建出结构为 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/HTM/Au 的太阳能电池.

## 1 激光脉冲沉积法优化制备薄膜

### 1.1 实验药品及器材

实验药品:硫化锑( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 99%),无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , AR),异丙醇( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ , AR),丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , AR),浓盐酸(HCl, 12 mol/L),钛酸四异丙酯( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ , 98%),2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD, 99.8%),4-叔丁基吡啶(tBP, 96%),二(三氟甲基磺酸酐)亚胺锂(Li-TFSI, 98%).

实验器材:50~500 mL 烧杯、FTO 导电玻璃、管式炉、移液枪、旋涂机等.

### 1.2 实验过程

(I)FTO 的清洗:将整块 FTO 导电玻璃用金刚石刻刀进行切割,确保切割后 FTO 衬底的大小为  $1.5\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ ,用 Zn 粉末和盐酸刻蚀 FTO 表面,使未刻蚀部分的尺寸为  $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ ,将上述经切割刻蚀后的 FTO 利用模具立于烧杯中进行超声清洗,依次用清水、洗洁精、清水、丙酮、异丙醇和乙醇清洗,然后取出并烘干,最后放入等离子清洗机中进行深度清洗.

(II)致密二氧化钛(c-TiO<sub>2</sub>)的制备:向烧杯中加入 5 mL 的无水乙醇、350  $\mu\text{L}$  钛酸四异丙酯和 50  $\mu\text{L}$  的浓盐酸,混合搅匀,将烧杯置于冰水中保持低温.之后将前驱体溶液旋涂于 FTO 衬底上,旋涂条件为:转速 2000 r/min,时间 40 s,最后在 500  $^{\circ}\text{C}$  加热板上加热 30 min.

(III) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  靶材的制备:将 4 g 的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  粉末压片,制成直径为 25 mm、厚度为 4 mm 的圆形靶材.之后将其真空封装在石英玻璃管中,200  $^{\circ}\text{C}$  下加热 2 h 使靶材成型,取出备用.

(IV) $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜的 PLD 法制备:提前将  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  靶材 FTO 衬底装于真空沉积室中,将腔体气压抽至  $5 \times 10^{-4}$  Pa 以下,开启激光器进行沉积,如图 1 所示,高能脉冲激光聚焦于  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  靶材,少量的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  被烧蚀,从而转化为等离子羽辉,高速撞击衬底表面,粒子在表面扩散,最终形成连续的薄膜.沉积条件为:激光能量为 220 mJ,频率固定为 2 Hz. 分别进

行 3 min、5 min、8 min 的沉积,得到  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  前驱膜.取出后将  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  前驱膜置于管式炉中,升温速率设置为  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,在流速为 100 SCCM、0.1MPa 压力下的氩气环境进行 310  $^{\circ}\text{C}$  退火 10 min,退火完成后炉子自然降至室温.

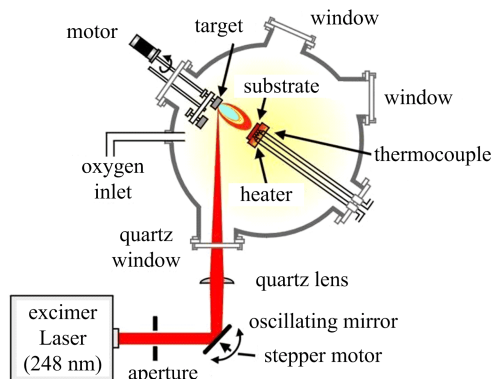


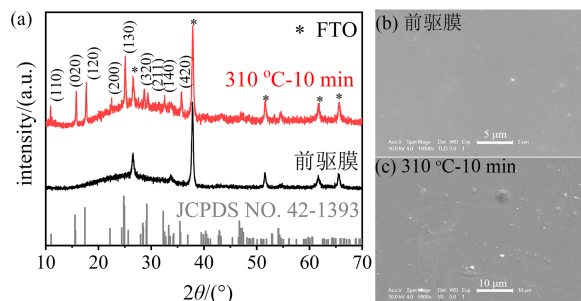
图 1 脉冲激光沉积系统(PLD)的示意图  
Fig. 1 Schematic illustration of the pulsed laser deposition equipment

(V)空穴传输层的制备:在 1 mL 乙腈溶解 520 mg Li-TFSI 作为 Li-TFSI 来源,上述乙腈溶液取 18.8  $\mu\text{L}$  与 36.6 mg Spiro-OMeTAD、14.4  $\mu\text{L}$  的 tBP 共同溶于 1 mL 的氯苯中,制备出 Spiro-OMeTAD 前驱体溶液.之后将 Spiro-OMeTAD 以 3000 r/min 转 30 s 的条件旋涂在退火后的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜上,然后置于 100 $^{\circ}\text{C}$  加热板上加热 10 min.

(VI)电极制备:将上述样品 FTO/c-TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD 放入蒸镀仪中,调整气压为  $5 \times 10^{-4}$  Pa,蒸镀高纯金电极,使用掩盖板控制每个电池大小均为 0.12 cm<sup>2</sup> 以便后续进行测试.

## 2 实验结果和讨论

首先对沉积的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  进行物相分析.图 2(a)展示了 PLD 沉积时间为 5 min 所获的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  前驱膜及经后续 310  $^{\circ}\text{C}$  退火 10 min 后所对应的 XRD 图.两种样品所对应的表面形貌图如图 1(b)和(c)所示.从图 2(a)中可以看,采用 PLD 沉积的前驱膜的 XRD 图谱除了 FTO 的衍射峰外,没有其他峰,说明这种方法沉积的薄膜为非晶相的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .从图 2(b)可以知道 PLD 沉积的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  前驱膜表面平整致密,



(a) 沉积 5 min 的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  前驱膜及退火后的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜的 XRD 图.(b)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  前驱膜和(c)退火后的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜的表面形貌

图 2  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜的 XRD 和表面形貌

Fig. 2 XRD and surface morphology of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films

这种形貌有助于后期退火过程中形成致密平整的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜. 当将前驱膜放在氩气氛围中,  $310^\circ\text{C}$  退火 10 min 后, 发现除了 FTO 的衍射峰外, 出现了属于正交晶系的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  物相的衍射峰, 如图 2(a) 所示<sup>[9]</sup>. 这说明 PLD 沉积的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  并不需要过高的温度便可以结晶. 从其表面形貌图可以看出退火后的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜表面仍旧非常致密平整, 这种形貌避免了后期制备电池的过程中电子传输层与空穴传输层的直接接触造成的短路问题, 从而有利于制备高效率的太阳能电池<sup>[11]</sup>. 表 1 是非晶硫化锑和退火后  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜中的锑和硫的含量比例, 可以看出在该退火温度下, 退火对薄膜成分影响较小.

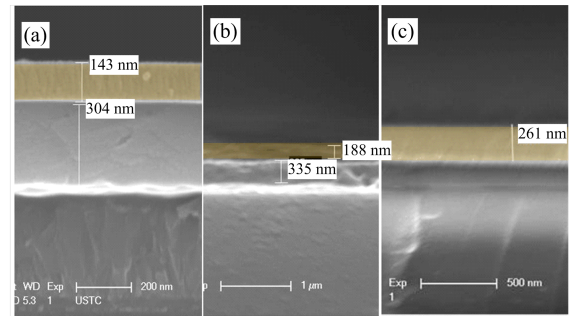
表 1 非晶硫化锑和退火后  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜中的锑和硫的含量比例

Tab. 1 The content ratio of antimony and sulfur in amorphous antimony sulfide and annealed  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films

|     | Sb/%  | S/%   | Sb/S |
|-----|-------|-------|------|
| 退火前 | 40    | 60    | 0.67 |
| 退火后 | 40.64 | 59.36 | 0.68 |

为了探索不同沉积时间对  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜太阳能电池效率的影响, 采用 PLD 法分别沉积 3 min、5 min 和 8 min 的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜并在  $310^\circ\text{C}$  下退火 10 min. 将所得的不同厚度的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  组装成电池器件. 图 3 展示了不同沉积时间下所得到的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜太阳能电池的厚度, 图 4 展示了不同沉积时间下所得到的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜太阳能电池在太阳光模拟器下 (AM1.5) 测试的  $J-V$  曲线以及器件结构示意图. 从器件结构示意图可以知道,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜太阳能电池包含了 FTO 透明电极、致密的  $\text{TiO}_2$  电子传输层、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  光吸收层、Spiro-OMeTAD 空穴传输层以及金电极. 表 2 列出了三种太阳能电池的详细参数. 由表 2 可知, 当沉积时间为 3 min 时,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池获得的最高效率 ( $\eta$ ) 为 1.06%. 当沉积时间增加至 5 min 时, 电池获得的最高效率提升至 3.98%, 其开路电压 ( $V_{oc}$ )、短路电流 ( $J_{sc}$ )、填充因子 (FF) 分别为 0.53 V、14.32  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 、49.51%. 电池的各个性能参数相对于沉积 3 min 的样品都有明显提升, 特别是在短路电流方面, 增加了一倍多, 这主要是由于沉积时间的延长增加了薄膜的厚度, 从而提升了吸收层对光的吸收, 使得短路电流得到很大幅度的提升. 而当沉积厚度进一步增加时, 电池获得的最高效率降低至 2.81%. 厚度进一步增加导致效率的降低主要的原因可能是  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜中载流子的寿命较低, 扩散长度比较短. 当吸收层厚度进一步增加时, 载流子无法有效地扩散到界面处便被缺陷捕获, 发生了非辐射复合, 降低了电池的短路电流和 FF, 从而造成效率降低, 如表 2 所示.

为了探究上述沉积时间对电池效率影响的原因, 我们首先测试了上述三种条件下所获的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池的外量子效率 (EQE) 以及相应的积分电流, 积分电流的数值与  $I-V$  测试结果相近, 偏差小于 6%. 其结果如图 5 所示. 从图中可以看出,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池的光谱响应范围在  $300\sim 760\text{ nm}$  之间. 同时在波长约为  $400\text{ nm}$  时, 三种条件下外量



(a) 沉积 3 min 的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  退火后截面图, (b) 沉积 5 min 的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  退火后截面图, (c) 沉积 8 min 的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  退火后截面图

图 3 不同沉积时间退火后的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜截面图

Fig. 3 Cross section of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  film annealed at different deposition time

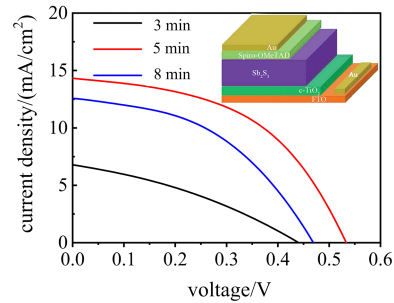


图 4 PLD 沉积不同时间所获得的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池  $J-V$  曲线, 插图为器件的示意图

Fig. 4  $J-V$  curves of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells obtained from different deposition time, the illustration is a schematic diagram of the device

子转换效率达到最大, 并且伴随着波长的增加, 转换效率逐渐降低. 同时当沉积时间从 3 min 增加到 5 min 时, 在整个光谱范围内, 外量子效率都有明显的提高, 这主要是由于厚度的增加提高了光吸收. 而当沉积时间进一步增加时, 在整个光谱范围内外量子转换效率反而出现了降低. 这一结果与上述  $J-V$  的结果一致.

表 2 PLD 沉积不同时间所获得的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池性能参数

Tab. 2 Performance parameters of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells obtained from different deposition time

| 沉积时间    | 面积 / $\text{cm}^2$ | $V_{oc}$ / V | $J_{sc}$ / $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ | FF / % | $\eta$ / % |
|---------|--------------------|--------------|---|--------|------------|
| 3 min-1 | 0.12               | 0.43         | 6.78  | 34.58  | 1.06       |
| 3 min-2 | 0.12               | 0.42         | 6.66  | 36.08  | 1.01       |
| 3 min-3 | 0.12               | 0.39         | 5.88  | 36.28  | 0.83       |
| 5 min-1 | 0.12               | 0.53         | 14.32   | 49.51  | 3.98       |
| 5 min-2 | 0.12               | 0.52         | 14.04   | 45.51  | 3.32       |
| 5 min-3 | 0.12               | 0.505        | 13.72   | 47.21  | 3.27       |
| 8 min-1 | 0.12               | 0.47         | 12.58   | 45.27  | 2.81       |
| 8 min-2 | 0.12               | 0.426        | 11.88   | 43.27  | 2.19       |
| 8 min-3 | 0.12               | 0.40         | 11.52   | 44.87  | 2.07       |

为了进一步探究上述出现的由于沉积时间所造成的效率变化的问题, 我们对器件进行了化学阻抗谱 (EIS) 分析. EIS 可以用来研究太阳能电池中电



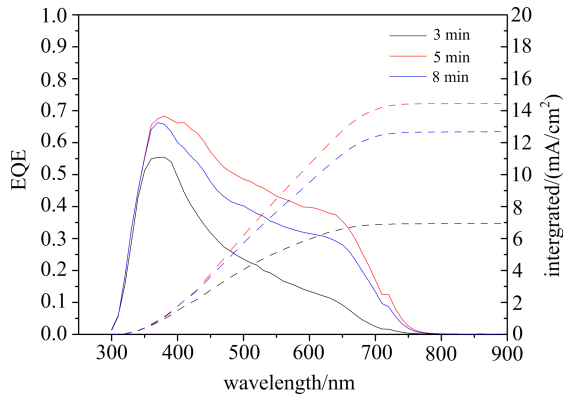


图 5 PLD 沉积不同时间所获得的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池的 EQE

Fig. 5 EQE of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells obtained from different deposition time

荷的收集和传输情况,本实验中我们通过 EIS 测试来分析不同生长时间对  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池的电子传输造成的影响<sup>[19-20]</sup>.在测试过程中,在无光照条件下,首先给器件设置 0.5 V 的偏压,并且加上振幅为 10 mV、频率变化范围为 1 Hz~500 kHz 的交流微扰信号,图 6 给出了三种条件下的器件在该测试条件下的 Nyquist 图.图中实线展示了由插图中的等效电路做出的拟合曲线.由图可知,三种器件的 Nyquist 图仅为一个圆弧,说明在器件的界面处的电荷传输主要是以扩散-复合为主导的传输机制<sup>[19]</sup>. $R_1$  是  $z'$  轴的截距,来自衬底的电阻,三种器件的  $R_1$  约为  $37 \Omega/\text{cm}^2$ (表 2 所示). $R_2$  为电荷界面复合电阻,其大小直接反映了载流子在界面处传输的复合情况.从拟合的数据可以看出,当沉积时间为 5 min 时,复合电阻  $R_2$  最大,为  $7.31\text{E}3$ ,说明在该条件下,载流子复合相对于其他条件最小,这将有利于载流子的有效传输和分离,从而增加电池的  $J_{\text{sc}}$  和 FF<sup>[21]</sup>.当沉积时间进一步提高时,复合电阻减小,说明在该条件下,载流子在界面处复合较严重,从而导致最终电池效率降低<sup>[22-25]</sup>.

表 3 PLD 沉积不同时间所获得的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池 EIS 测试各项性能参数汇总

Tab. 3 Detail EIS parameters of the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cell obtained from different deposition time

| 条件    | $R_1$<br>$/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$ | $R_2$<br>$/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$ | CPE-T<br>$/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$ |
|-------|---|---|---|
| 3 min | 38.2                                      | $2.26\text{E}+03$                         | $1.86\text{E}-06$                           |
| 5 min | 33.8                                      | $7.31\text{E}+03$                         | $9.74\text{E}-07$                           |
| 8 min | 39.2                                      | $5.27\text{E}+03$                         | $1.88\text{E}-06$                           |

### 3 结论

本研究通过脉冲激光沉积法制备了  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜太阳能电池,研究了不同沉积时间所获得的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  对最终电池效率的影响.通过本实验研究可以发现,当沉积时间为 5 min 时, $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的太阳能电池的效率最高为 3.98%.通过外量子效率和电化学阻抗谱的测试发现,当沉积时间增加,一方面增加了对

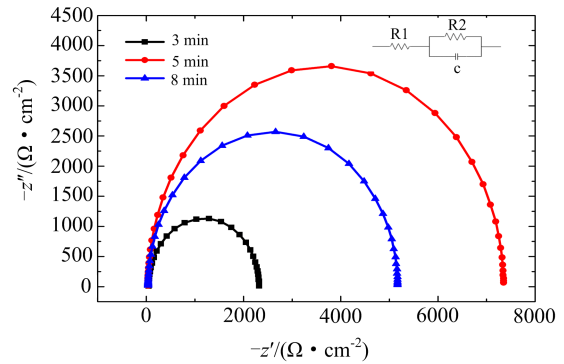


图 6 PLD 沉积不同时间所获得的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  太阳能电池的电化学阻抗谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells obtained from different deposition time

太阳光的有效吸收,提升电池的短路电流,从而提升电池的效率;但是由于沉积时间的增加,薄膜厚度的增加将导致光生载流子无法有效传输,增加非辐射复合,从而导致了电池效率的降低.因此,控制适当的沉积时间及其薄膜厚度是得到高效率太阳能电池的关键.

### 参考文献 (References)

- [1] BRITT J, FERKIDES C. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency[J]. Appl Phys Lett, 1993, 62(22): 2851.
- [2] MEZHER M, GARRIS R, MANSFIELD L M, et al. Electronic structure of the Zn(O, S)/Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cell interface[J]. Prog Photovolt: Res Appl, 2016, 24: 1142-1148.
- [3] KIM J, HIROI H, TODOROV T K, et al. High efficiency  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  solar cells by applying a double  $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$  emitter[J]. Adv Mater, 2014, 26(44): 7427-7431.
- [4] JEON N J, NOH J H, YANG W S, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells[J]. Nature, 2015, 517(7535): 476-480.
- [5] CHOI Y C, LEE D U, NOH J H, et al. Highly improved  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sensitized-inorganic-organic heterojunction solar cells and quantification of traps by deep-level transient spectroscopy [J]. Adv Funct Mater, 2014, 24(23): 3587-3592.
- [6] BANSAL N, O'MAHONY F T F, LUTZ T, et al. Solution processed polymer-inorganic semiconductor solar cells employing  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  as a light harvesting and electron transporting material[J]. Adv Energy Mater, 2013, 3(8): 986-990.
- [7] FUKUMOTO T, MOEHL T, NIWA Y, et al. Effect of interfacial engineering in solid-state nanostructured  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Heterojunction solar cells [J]. Adv Energy Mater, 2013, 3(1): 29-33.
- [8] NIE R, YUN H S, PAIK M J, et al. Efficient solar cells based on light-harvesting antimony sulfide [J]. Adv Energy Mater, 2018, 8: 1701901.
- [9] CHOI Y C, SEOK S I. Efficient  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -sensitized solar cells via single-step deposition of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  using S/Sb-ratio-controlled  $\text{SbCl}_3$ -thiourea complex solution [J].

- Adv Funct Mater, 2015, 25(19): 2892-2898.
- [10] GODEL K C, CHOI Y C, ROOSE B, et al. Efficient room temperature aqueous  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  synthesis for inorganic-organic sensitized solar cells with 5.1% efficiencies[J]. Chem Commun (Camb), 2015, 51(41): 8640-8643.
- [11] ZHANG L, WU C, LIU W, et al. Sequential deposition route to efficient  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(43): 21320-21326.
- [12] CHEN X, LI Z, ZHU H, et al. CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$  heterojunction thin film solar cells with a thermally evaporated absorber[J]. J Mater Chem C, 2017, 5(36): 9421-9428.
- [13] YUAN S, DENG H, DONG D, et al. Efficient planar antimony sulfide thin film photovoltaics with large grain and preferential growth[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2016, 157: 887-893.
- [14] LIU C P, WANG H E, NG T W, et al. Hybrid photovoltaic cells based on ZnO/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /P3HT heterojunctions[J]. Phys Status Solidi B, 2012, 249(3): 627-633.
- [15] ESCORCIA-GARCIA J, BECERRA D, NAIR M T S, et al. Heterojunction CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation[J]. Thin Solid Films, 2014, 569: 28-34.
- [16] MOHOLKAR A V, SHINDE S S, BABAR A R, et al. Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate[J]. Solar Energy, 2011, 85(7): 1354-1363.
- [17] SUN L, HE J, KONG H, et al. Structure, composition and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by pulsed laser deposition method[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2011, 95(10): 2907-2913.
- [18] BERERA R, VAN GRONDELLE R, KENNIS J T. Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems [J]. Photosynth Res, 2009, 101(2/3): 105-118.
- [19] ZHOU P, FANG Z, ZHOU W, et al. Nonconjugated polymer poly(vinylpyrrolidone) as an efficient interlayer promoting electron transport for perovskite solar cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(38): 32957-32964.
- [20] ZHANG L, JIANG C, WU C, et al.  $\text{V}_2\text{O}_5$  as hole transporting material for efficient all inorganic  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(32): 27098-27105.
- [21] LI S, ZHANG Y, TANG R, et al. Aqueous-solution-based approach towards carbon-free  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films for high efficiency solar cells[J]. ChemSusChem, 2018, 11: 3208-3214.
- [22] QIAN X, GU N, CHENG Z, et al. Impedance study of  $(\text{PEO})_{10}\text{LiClO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite polymer electrolyte with blocking electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(12): 1829-1836.
- [23] NELSON J. The Physics of Solar Cells[M]. London: Imperial College Press, 2003.
- [24] TAN H, JAIN A, VOZNY O, et al. Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation[J]. Science, 2017, 355(6326): 722-726.
- [25] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J J N. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J]. Nature, 2013, 501: 395-398.