

SnS 掺杂对 P3HT/PCBM 体系太阳能电池光电特性的影响研究

陆冠宏^{1,2}, 赵新洛¹, 王焱², 朱书影², 孙静², 谢晓峰²

(1. 上海大学 理学院, 上海 200444; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 采用连续离子层吸附反应法(SILAR)在 TiO₂/FTO 电极上沉积 SnS, 组装结构为 FTO/TiO₂/SnS/P3HT:PCBM/Ag 的多层异质结太阳能电池, 结果显示: SnS 掺杂能显著提高 P3HT/PCBM 体系太阳能电池的光电转化性能。通过 SEM 观察、UV-Vis 光谱、*J-V* 曲线、Raman 光谱以及射频辉光放电光谱仪(GD-OES)等手段, 系统研究了不同前驱体浓度制备的 SnS 对电池的影响, 发现当 $n(\text{Sn}^{2+}):n(\text{S}^{2-})$ 为 1:1.5 时, 电池的光电转化效率最高, 达到 0.369%, 其开路电压、短路电流和填充因子分别达到 0.373 V、1.92 mA/cm² 和 51.2%。另外, GD-OES 谱图显示前驱体溶液中 Sn²⁺/S²⁻ 比例对于 SnS_x 层的化学组成及沉淀量具有重要影响, 从而导致复合太阳能电池光电性能的显著变化。

关键词: 太阳能电池; 连续离子层吸附反应; 硫化亚锡; 多层异质结

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effects of SnS Doping on Photovoltaic Performance of P3HT:PCBM Multilayer Heterojunction Solar Cells

LU Guan-Hong^{1,2}, ZHAO Xin-Luo¹, WANG Yan², ZHU Shu-Ying², SUN Jing², XIE Xiao-Feng²

(1. College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: SnS was deposited on the surface of FTO/TiO₂ electrodes with different molar concentration ratio of Sn²⁺ and S²⁻ using successive ionic layer absorption and reaction (SILAR) method. Afterwards, the as-prepared TiO₂/SnS composite electrode was assembled into a multilayer heterojunction solar cell with an architecture of FTO/TiO₂/SnS/P3HT:PCBM/Ag. The TiO₂/SnS composite films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectra analysis and Glow discharge optical emission spectrometer (GD-OES). The photovoltaic performance of solar cells were determined using UV-Vis spectra and *I-V* curves. Results showed that incorporation of SnS significantly improved the short-circuit current of the multilayer heterojunction solar cells. Meanwhile, the dependence of the photovoltaic performance of solar cells on the molar concentration ratio of Sn²⁺/S²⁻ was investigated systematically. During the SILAR processes, a series of electrodes were prepared in the precursor solutions with different Sn²⁺/S²⁻ molar concentration ratios ($n(\text{Sn}^{2+}):n(\text{S}^{2-})=1:1, 1:1.25, 1:1.5, 1:1.75$ and $1:2$). Moreover, GD-OES method distinguished the effects of Sn²⁺/S²⁻ ratio on the SnS_x layer deposition. It was found that the Sn²⁺/S²⁻ ratio of SILAR precursors, dominated by thickness and chemical composition of SnS_x, affected photovoltaic performance of the solar cells significantly. *I-V* test results testified that the ratio of Sn²⁺/S²⁻ molar concentration was optimized at 1:1.5, which resulted in the highest photoelectric conversion efficiency. The open-circuit voltage (V_{oc}), short-circuit current density (J_{sc}), fill factor (FF), and power conver-

收稿日期: 2015-07-20; 收到修改稿日期: 2015-11-17

基金项目: 国家自然科学基金(51102264); 广东省中国科学院全面战略合作专项基金(2013B091100002)

National Natural Science Foundation of China (51102264); Strategic Cooperation Project of Chinese Academy of Sciences and Guangdong Government (2013B091100002)

作者简介: 陆冠宏(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: lghngd09@163.com

通讯作者: 谢晓峰, 副研究员. E-mail: xxfshcn@163.com

sion efficiency (*PCE*) reached 0.373 V, 1.92 mA/cm², 51.2%, and 0.369%, respectively.

Key words: solar cells; SILAR; SnS; multilayer heterojunction

近年来, 通过湿化学途径制备有机半导体和有机/无机异质结材料在很大程度上降低了太阳能电池的成本, 因此得到人们的广泛重视。其中一些无机半导体材料, 如部分 IV-VI 族化合物 CdS^[1]、CdSe^[2]、PbS^[3]、CdS/CdSe^[4-5]、CdTe/CdSe^[6] 等被广泛应用于有机/无机杂化太阳能电池, 并且取得了较高的光电转化效率。

但上述化合物都存在一定的毒性, 在实际应用中受到诸多限制。这要求寻找一种环境更加友好的材料。SnS 在可见光范围内具有较高的光吸收强度, 且低毒和元素储量丰富, 是一种理想的半导体材料^[7-10]。最近几年, 人们在 SnS 基太阳能电池方面也做了大量的工作。Wang 等^[8]用化学浴沉积方法制备了 SnS 量子点, 并设计了 FTO/Pt+电解液+SnS/TiO₂/FTO 的结构, 得到接近 0.1% 的转化效率; Miyauchi 等^[11]在介孔 TiO₂ 上用连续离子吸附沉积反应方法沉积 SnS, 得到了转化效率略低于 0.1% 的电池。Oda 等^[12]通过水热法制备 SnS 量子点, 再组装结构为 FTO/TiO₂/SnS/Spiro-OMeTAD/Au 的太阳能电池, 得到 0.0102% 的转化效率。张晓萍等^[13]用简单的离子交换方法制备 SnS 敏化 TiO₂ 薄膜电极, 并采用聚苯胺作对电极, 组装太阳能电池, 得到 1.27% 的转化效率。

虽然人们在 SnS 基太阳能电池方面做了很多研究, 但是电池的光电性能远远达不到 SnS 基太阳能电池的理论效率(24%)^[14]。主要原因有以下两点: (1) 常用缓冲层不能与 SnS 形成良好的导带弯曲, 从而光生电子空穴对在界面处不能有效实现分离^[7]; (2) 化学法制备 SnS 过程中, 由于溶液中 Sn 源和 S 源比例问题, SnS 中会生成其他化合物如 Sn₂S₃ 和 SnS₂^[15-16]。针对上述原因, 本实验系统研究了 SnS 掺杂对于 P3HT:PCBM 体系太阳能电池性能的影响, 其中 P3HT:PCBM 也被广泛应用于有机异质结太阳能电池^[17-21]。而引入 SnS 既充当了光吸收材料, 又降低了在电子/空穴施主材料界面光生电子空穴对复合效率, 从而提高电池性能。本实验中还讨论了用连续离子吸附沉积反应法沉积 SnS 时, 不同实验条件对于 SnS 层中 Sn 和 S 元素比例的影响。

1 实验方法

1.1 氧化钛光阳极薄膜的制备

将切割好的 FTO 导电玻璃在去离子水、乙醇、丙

酮和异丙醇中分别超声洗涤 15 min, 烘干后备用。将 369 μL 异丙醇钛溶于 2.53 mL 异丙醇中, 得到 0.46 mol/L 异丙醇钛溶液, 记为溶液 A; 将 35 μL 2 mol/L 稀盐酸溶于 2.53 mL 异丙醇中, 得到 0.026 mol/L 稀盐酸, 记为溶液 B。在强力搅拌下将前述前驱体溶液等体积混合, 得到的溶液旋涂在干净的 FTO 上, 旋涂速率和时间分别为 6000 r/min 和 60 s, 65℃下烘干后 500℃下烧结 30 min, 经 25 mmol/L TiCl₄ 溶液 70℃下处理 60 min, 再在 500℃下烧结 30 min, 得到致密层 TiO₂ 薄膜^[22]。

将 Ti-Nanoxide T/Sp 浆料与无水乙醇按质量比 1:3.5 进行稀释, 用旋涂法制备介孔层 TiO₂, 旋涂的速率和时间分别为 2000 r/min 和 30 s, 在 65℃烘干后, 在 500℃下烧结 30 min, 经 25 mmol/L TiCl₄ 溶液 70℃下处理 60 min, 再在 500℃下烧结 30 min, 得到介孔层 TiO₂。

1.2 TiO₂/SnS/P3HT:PCBM 复合电极的制备

称取 0.2708 g SnCl₂·2H₂O 溶于 10 mL 乙二醇和 2 mL 三乙醇胺, 并用盐酸将溶液 pH 调节至 3~5; 记为溶液 C, 将 0.2404 g Na₂S·9H₂O 溶于 10 mL 水中, 并用 NH₄Cl 将溶液 pH 调节至 9~11, 记为溶液 D。该方法与 Miyauchi^[11]报道的相似, 且本实验还严格控制了溶液 pH。将上述制备好的 TiO₂ 薄膜依次在溶液 C 中浸泡 20 s→去离子水中浸泡 10 s→溶液 B 中浸泡 20 s→去离子水中浸泡 10 s, 此为一个周期, 总共沉积 5 次, 得到 $n(\text{Sn}^{2+}):n(\text{S}^{2-})=1:1$ 的样品。

为了对比不同前驱体溶液浓度制备的 SnS 对电池的影响, 在保持 SnCl₂·2H₂O 浓度不变的情况下, 依次增大 Na₂S·9H₂O 水溶液浓度, 分别沉积 $n(\text{Sn}^{2+}):n(\text{S}^{2-})=1:1.25$ 、1:1.5、1:1.75 及 1:2 的样品, 将沉积 SnS 的 TiO₂ 复合电极在 Ar 气氛下 250℃保温 3 h。将 30 mg P3HT 和 30 mg PCBM 溶解在 2 mL 1, 2-二氯苯中, 避光搅拌 24 h, 得到 15 mg/mL P3HT:PCBM 溶液, 将该溶液在手套箱中用旋涂法在 FTO/TiO₂/SnS 复合电极上制备 P3HT:PCBM 薄膜, 旋涂速率及时间分别为 2500 r/min 和 30 s, 并在加热台上 100℃热处理 10 min。无 SnS 电池标记为 S0, 将前驱体配比 $n(\text{Sn}^{2+}):n(\text{S}^{2-})=1:1$ 、1:1.25、1:1.5、1:1.75 及 1:2 的 SnS 的电池样品分别记为 S1、S2、S3、S4、S5。

1.3 电池的组装

将上述制备的 FTO/TiO₂/SnS/P3HT:PCBM 复合电极以热蒸镀的方式镀上一层厚度约 100 nm 的银电

极, 电池的有效面积为 0.24 cm^2 。所采用的蒸镀设备为 ZHD300 高真空电阻蒸发镀膜机。

1.4 表征

用 Hitachi S8200 场发射扫描电子显微镜观察样品的形貌。用 DXR 显微拉曼光谱仪测试样品的拉曼光谱。用 Lambda 950 UV/Vis spectrometer 测试样品吸收光谱。用 Keithley 2400 型氙灯光源提供 AM1.5G 模拟太阳光 (100 mW/cm^2) 测试电池的电流-电压曲线。利用美国 ThermoFisher Scientific 公司生产的微区拉曼光谱仪(DXR Raman Microscope)对样品进行成分分析。使用 HORIBA Scientific 公司生产的型号为 GD-Profiler 2 辉光放电光谱仪对样品的元素含量进行测试分析。

2 结果与讨论

研究采用 FTO/TiO₂/SnS/P3HT:PCBM/Ag 结构组装太阳能电池, 结构示意图如图 1 所示。实验采用多层异质结构设计电池, 太阳能电池活性层则由施主材料和受主材料混合而成, 增加了两种材料的接触面积, 极大地减小了激子的扩散距离, 使得更多激子在界面处有效分离, 从而进一步提高光电转化性能。

图 2 是 TiO₂/SnS/P3HT:PCBM 复合电极的 SEM 照片。图 2(a,b)分别是 TiO₂ 电极表面和截面 SEM 照

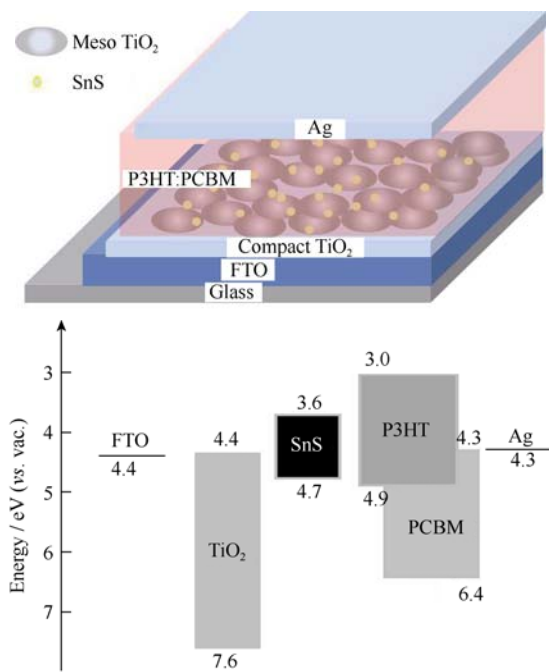


图 1 多层异质结太阳能电池结构及能级示意图
Fig. 1 Structure and energy-level alignment of the multilayer heterojunction solar cell

片, 由图中可以观察到, 由 TiO₂ 纳米颗粒堆积而成 TiO₂ 薄膜呈均匀多孔形貌。图 2(c,d)是沉积 SnS 后 TiO₂ 表面和截面 SEM 照片, 从图中可以看出, 连续离子吸附沉积反应法(SILAR)沉积的 SnS 是以颗粒形式均匀负载在 TiO₂ 纳米颗粒上, 由于沉积量比较少, SnS 颗粒没有完全充满 TiO₂ 薄膜孔隙, 这将有利于后续 P3HT: PCBM 溶液在介孔层 TiO₂ 中的渗透吸附。此外, 对比图 2(a)和(c)可以发现, SnS 沉积后, 表面形貌没有发生明显变化, 仍呈均匀多孔形貌。图 2(e)是 TiO₂/SnS 复合电极表面旋涂 P3HT: PCBM 薄膜后表面 SEM 照片, 可以明显看到, TiO₂/SnS 层旋涂 P3HT: PCBM 薄膜后, 表面变得光滑平整。图 2(f)是组装后电池截面的 SEM 照片, 从图中可以看出 TiO₂/SnS 复合电极的孔隙被 P3HT: PCBM 填充完全, 形成良好界面接触。而厚度大约 300 nm 的 TiO₂ 介孔层可以提高 P3HT: PCBM 二元光吸收材料的吸附量, 其中致密层 TiO₂ 能够阻隔 P3HT: PCBM 二元混合物与 FTO 直接接触, 防止短路现象。

图 3 是不同 Sn²⁺/S²⁻比例前驱体溶液沉积 TiO₂/SnS 复合电极的紫外-可见吸收光谱。由图 3 可知, 沉

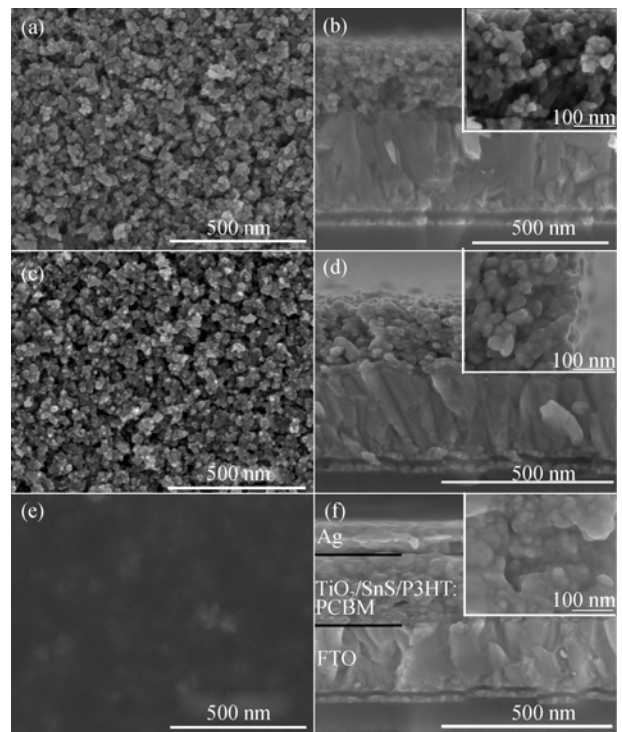


图 2 TiO₂/SnS/P3HT:PCBM 复合电极的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of TiO₂/SnS/P3HT:PCBM multilayer electrodes
(a) Surface of TiO₂ electrode; (b) Side view of TiO₂ electrode; (c) Surface of TiO₂/SnS composite electrode; (d) Side view of TiO₂/SnS composite electrode; (e) Surface of TiO₂/SnS/P3HT:PCBM composite electrode; (f) Side view of the multilayer heterojunction solar cell

积 SnS 后薄膜光吸收性能在可见光区域有了显著提高, 在 350~700 nm 之间有一个较宽吸收峰, 这与大多数文章报道一致^[9, 23]。这是因为 SnS 是典型的窄带隙半导体材料, 它的直接带隙是 1.1~1.5 eV, 当 SnS 和 TiO₂ 复合时, 能将复合电极的吸光范围扩大到可见光。S1~S5 的吸收边基本一致, 说明不同 Sn²⁺/S²⁻ 比例前驱体溶液沉积所得的产物带隙基本保持不变。S1~S5 在相同波长下吸收强度的不同可能是因为 SnS 的沉积量不同导致的。

图 4 是不同 Sn²⁺/S²⁻ 比例前驱体溶液制备多层异质结太阳能电池的 *I-V* 曲线, 具体光电性能参数列于表 1 中。其中 S1~S5 电池结构为 FTO/TiO₂/SnS/P3HT:PCBM/Ag; S0 电池结构为: FTO/TiO₂/P3HT:PCBM/Ag)。相对于 S0 电池, S1~S5 复合电池的短路电流

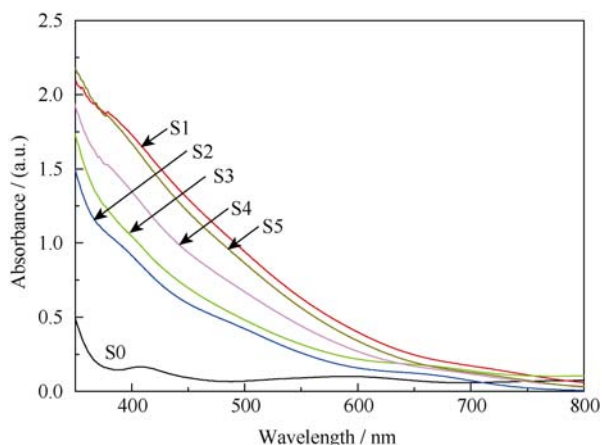


图 3 不同 Sn²⁺/S²⁻ 比例前驱体溶液沉积 TiO₂/SnS 复合薄膜的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis adsorption spectra of as-prepared TiO₂/SnS films deposited in precursor solutions with different Sn²⁺/S²⁻ concentration ratios

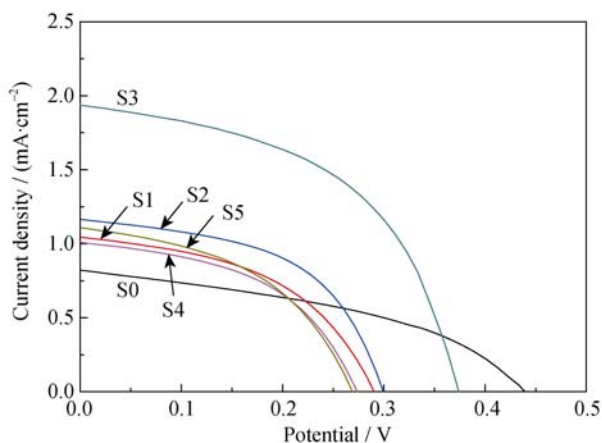


图 4 不同 Sn²⁺/S²⁻ 比例前驱体溶液制备多层异质结太阳能电池的 *I-V* 曲线

Fig. 4 *I-V* curves of the multilayer solar cells deposited in precursor solutions with different Sn²⁺/S²⁻ concentration ratios

表 1 S0~S5 多层异质结太阳能电池光电性能参数
Table 1 Photovoltaic parameters including V_{oc} , J_{sc} , FF and PCE of the multilayer heterojunction solar cells (S0~S5)

Sample	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	$FF/\%$	$PCE/\%$
S0	0.440	0.81	41.5	0.148
S1	0.286	1.03	47.0	0.139
S2	0.296	1.15	51.9	0.177
S3	0.373	1.92	51.2	0.369
S4	0.269	1.00	48.1	0.129
S5	0.264	1.09	45.7	0.132

显著提高, 原因如下: TiO₂ 是 N 型半导体, SnS 是 P 型半导体, TiO₂/SnS 界面处产生向上的能带弯曲, 这样的能带结构有利于电子空穴在界面处发生快速转移; 适量掺杂 SnS, 使得 P3HT:PCBM 光生电子空穴对在界面处有效地克服彼此之间库伦吸引, 从而极大地提高电子空穴对在界面处分离效率^[24]。从表 1 可以看出, 掺杂 SnS 电池的开路电压比未掺杂的电池都要低, 这是因为开路电压在理论上对应 TiO₂ 电极(或 TiO₂/SnS 复合电极)费米能级和 P3HT 费米能级之间的电势之差, 纯 TiO₂ 电极的费米能级比 TiO₂/SnS 复合电极的准费米能级具有更负的电势, 所以沉积 SnS 后的电池具有较低的开路电压。通过对比发现, 不同前驱体溶液浓度沉积的 SnS 也会影响电池光电性能, 由表 1 可知, 当 $n(Sn^{2+}):n(S^{2-})=1:1.5$ 时, 电池具有最大短路电流密度以及光电转化效率; 而 S1、S4 和 S5 的转化效率均低于 S0。对此, 实验对不同沉积条件制备样品分别做了拉曼和射频辉光放电测试。图 5 是不同 Sn²⁺/S²⁻ 比例前驱体溶液沉积 TiO₂/SnS 复合电极的拉曼光谱, 在 149 和 643 cm⁻¹ 处拉曼峰对应 TiO₂ 的特征峰, 在 317 cm⁻¹ 处拉曼峰则对应 SnS₂ 的特征峰, 表明在电池制备过程中, 部分 SnS 被氧化成 SnS₂。目前文献报道的 SnS 的拉曼峰位主要在 288、220、189、163 和 96 cm⁻¹, 本实验中 SnS 的峰位在 96 和 220 cm⁻¹ 发生偏移, 这里主要是由于 SnS 纳米颗粒的尺寸效应导致。Sohila 等^[25]发现 SnS 纳米颗粒 Raman 图谱峰位(182 和 229 cm⁻¹)相对于单晶峰位(194 和 239 cm⁻¹)发生了偏移; Liu 等^[26]也在 SnS 纳米线上发现了拉曼峰位偏移, 认为这可能是光子限域效应造成的。从拉曼图谱上还可以发现, 当 S²⁻ 浓度过高时, S4、S5 样品中 SnS 相对含量偏少, SnS₂ 特征峰更加明显, 这可能是因为当 S²⁻ 浓度过高时, 沉积反应更加倾向于生成 SnS₂。而当 S²⁻ 浓度过低时, S1、S2 样品中, 99 cm⁻¹ 处的 SnS 拉曼峰相对更加明显, 说明更容易生成 SnS 纳米晶体。本实验中 S1、S2 电池光电转化效率相对过低是因为在过低的 S²⁻ 浓度下,

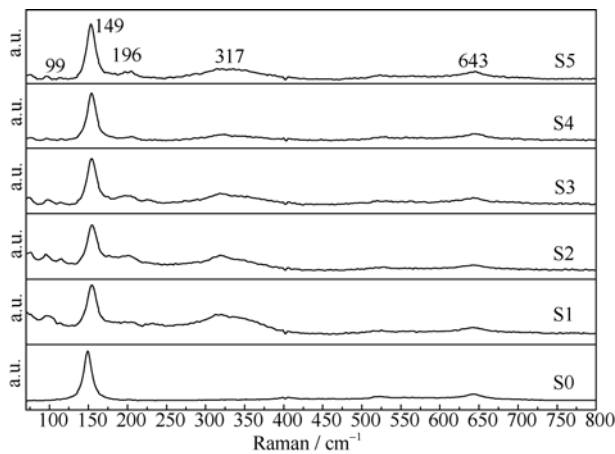


图 5 不同 Sn²⁺/S²⁻比例前驱体溶液沉积 TiO₂/SnS 复合电极的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of as-prepared TiO₂/SnS deposited in precursor solutions with different Sn²⁺/S²⁻ concentration ratios

沉积反应速度缓慢, 使得大量小粒径 SnS 颗粒均匀包覆在 TiO₂ 表面, 阻碍了 TiO₂ 薄膜与 P3HT: PCBM 的界面接触, 从而降低了激子分离效率。而 S4、S5 电池光电转化效率过低是因为生成更多 SnS₂, 且 S²⁻ 浓度过高, 生成的 SnS 和 SnS₂ 会在 TiO₂ 薄膜表面团聚成大颗粒, 对后期 P3HT: PCBM 溶液在 TiO₂ 孔道中的浸润产生不利影响。

图 6 是太阳能电池样品中 Sn 和 S 元素分布曲线, 这里的元素分布曲线是采用辉光放电光谱仪 (GD-OES) 采集信号的, 主要反映样品中所有元素的深度分布和含量, 同一个样品中不同元素的响应信号都是独立的, 所以只能对比不同前驱体浓度沉积的 SnS 中 Sn 元素和 S 元素的各自相对含量, 所以这里用 SnS_x 表述 SnS 和 SnS₂。图 6(a) 是 S 元素随时间 (深度) 分布曲线, 图 6(b) 是 Sn 元素随时间 (深度) 分布曲线。图 6 中, 按时间变化共分为 4 个阶段: I 阶段是 Ag 电极区域, II 阶段是 TiO₂/SnS/P3HT: PCBM 区域, III 阶段是 FTO 区域, IV 阶段是玻璃基底。对比两图发现, 图 6(b) 在 III 阶段有一个很强的 Sn 元素响应峰, 而图 6(a) 在 III 阶段没有明显的 S 响应, 这是因为 FTO 是掺杂 F 的 SnO₂, 说明 GD-OES 方法能很好分辨不同涂层深度的元素分布。从图 6 可以发现, S3 样品的 SnS_x 的沉积量最少, 而 S4 样品的 SnS_x 的沉积量最多, S1、S2 和 S5 样品所含 SnS_x 的量相当接近, 处于中间值, 这说明 SILAR 方法中前驱体溶液中不同 Sn²⁺/S²⁻ 比例将直接影响 SnS_x 的沉积量, 从而对电池的最终性能造成影响。结合图 4 和表 1, 可以认为当 n(Sn²⁺): n(S²⁻)=1:1.5 时, SnS_x 沉积量能够最有效改善复合太阳能电池的光电性能。n(Sn²⁺): n(S²⁻)= 1:1.5 是最佳的前驱体溶液浓度配比。

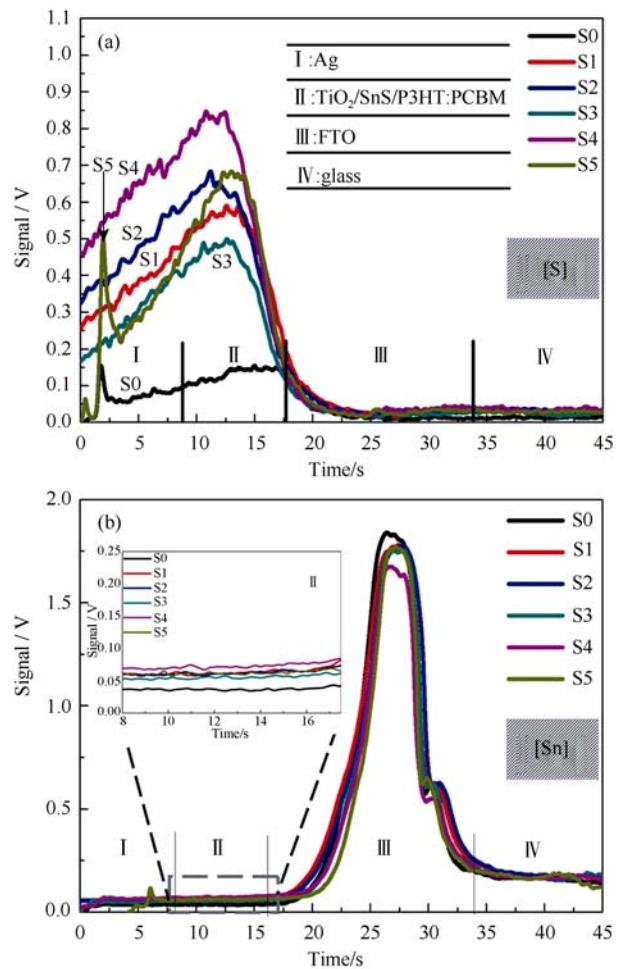


图 6 S0-S5 太阳能电池样品中 Sn 和 S 元素分布曲线
Fig. 6 Sn and S elements distribution curves of solar cells (a) S elements distribution curve; (b) Sn elements distribution curve (I / II / III / IV corresponding to Ag, TiO₂/SnS/P3HT:PCBM, FTO, Glass)

3 结论

1) SnS 原位沉积在 TiO₂ 薄膜表面, 形成 FTO/TiO₂/SnS/P3HT:PCBM 复合电极, 改善了 P3HT/PCBM 体系太阳能电池的光电转化性能, 提高了短路电流和填充因子。

2) 用 SILAR 法沉积一系列不同 Sn²⁺/S²⁻ 比例的 SnS 在 TiO₂ 层表面, 通过 UV-Vis、J-V 曲线、Raman 光谱以及 GD-OES 等方法详细分析了多层异质结电池的结构特征与光电性能, 发现当前驱体溶液浓度不同时, 沉积 SnS 化合物具有不同元素配比及沉积量, 其对于多层异质结电池的光电性能存在较大影响。当 SILAR 方法中前驱体溶液浓度配比为 n(Sn²⁺):n(S²⁻)= 1:1.5 时, 制备的电池样品具有最佳光电转化特性。

参考文献:

[1] HOSSAIN M A , KOH Z Y, WANG Q. PbS/CdS-sensitized

- mesoscopic SnO₂ solar cells for enhanced infrared light harnessing. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**(20): 7367–7374.
- [2] HOSSAIN M A, JENNINGS J R, SHEN C, *et al.* CdSe-sensitized mesoscopic TiO₂ solar cells exhibiting > 5% efficiency: redundancy of CdS buffer layer. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(32): 16235–16242.
- [3] ITZHAKOV S, SHEN H P, BUHBUT S, *et al.* Type-II quantum-dot-sensitized solar cell spanning the visible and near-infrared spectrum. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**(43): 22203–22210.
- [4] LEE J W, SON D Y, AHN T K, *et al.* Quantum-dot-sensitized solar cell with unprecedentedly high photocurrent. *Sci Rep.*, 2013, **3**: 10501–10508.
- [5] SANTRA P K, KAMAT P V. Mn-Doped Quantum dot sensitized solar cells: a strategy to boost efficiency over 5%. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(5): 2508–2511.
- [6] ZHU G, PAN L, XU T, *et al.* CdS/CdSe-cosensitized TiO₂ photoanode for quantum-dot-sensitized solar cells by a microwave-assisted chemical bath deposition method. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**(8): 3146–3151.
- [7] SINSERMSUKSAKUL P, HARTMAN K, KIM S B, *et al.* Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**(5): 0539011–0539015.
- [8] WANG Y, GONG H, FAN B H, *et al.* Photovoltaic behavior of nanocrystalline SnS/TiO₂. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(7): 3256–3259.
- [9] GUO W, SHEN Y H, WU M X, *et al.* Highly efficient inorganic-organic heterojunction solar cells based on SnS-sensitized spherical TiO₂ electrodes. *Chem. Commun.*, 2012, **48**(49): 6133–6135.
- [10] XU Y, AL-SALIM N, BUMBY C W, *et al.* Synthesis of SnS quantum dots. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(44): 15990–15991.
- [11] MIYAUCHI M. Tailoring of SnS quantum dots in mesoporous media for efficient photoelectrochemical device. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **514**(1/2/3): 151–155.
- [12] ODA Y, SHEN H P, ZHAO L, *et al.* Energetic alignment in non-toxic SnS quantum dot-sensitized solar cell employing spiro-OMeTAD as the solid-state electrolyte. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2014, **15**(3): 0350061–0350068.
- [13] ZHANG X P, LAN Z, CHEN L, *et al.* Preparation and photovoltaic performance of SnS sensitized nanocrystallite TiO₂ photoanode. *J. Inorg. Mater.*, 2013, **28**(10): 1093–1097.
- [14] SINSERMSUKSAKUL P, SUN L Z, LEE S W, *et al.* Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**(15): 14004961–14004967.
- [15] AKSAY S, OZER T, ZOR M. Vibrational and X-ray diffraction spectra of SnS film deposited by chemical bath deposition method. *Eur. Phys. J-Appl. Phys.*, 2009, **47**(3): 305021–305023.
- [16] RAGINA A J, MURALI K V, PREETHA K C, *et al.* UV irradiated wet chemical deposition and characterization of nanostructured tin sulfide thin films. *J. Mater. Sci.-mater Electron.*, 2012, **23**(12): 2264–2271.
- [17] FALKE S M, ROZZI C A, BRIDA D, *et al.* Coherent ultrafast charge transfer in an organic photovoltaic blend. *Science.*, 2014, **344**(6187): 1001–1005.
- [18] XIONG J, YANG B C, ZHOU C H, *et al.* Enhanced efficiency and stability of polymer solar cells with TiO₂ nanoparticles buffer layer. *Org. Electron.*, 2014, **15**(4): 835–843.
- [19] YANG B, YUAN Y B, HHUANG J S. Reduced bimolecular charge recombination loss in thermally annealed bilayer heterojunction photovoltaic devices with large external quantum efficiency and fill factor. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**(10): 5196–5202.
- [20] REYES-REYES M, KIM K, CARROL D L. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C-61 blends. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(8): 0835061–0835063.
- [21] HAIDAR G L, KHALID I A, HUSSAIN A. The photovoltaic efficiency of the fabrication of copolymer P3HT:PCBM on different thickness nano-anatase titania as solar cell. *SPECTROCHIM ACTA PART A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, **145**: 598–603.
- [22] DOCAMPO P, BALL J M, DARWICH M, *et al.* Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nat. Commun.*, 2013, **4**: 27611–27616.
- [23] PATEL T H. Influence of deposition time on structural and optical properties of chemically deposited snS thin films. *The Open Surface Science Journal*, 2012, **4**: 6–13.
- [24] LEFRANCOIS A, LUSZCZYNSKA B, PEPIN-DONAT B, *et al.* Enhanced charge separation in ternary P3HT/PCBM/CuInS₂ nanocrystals hybrid solar cells. *Sci Rep.*, 2015, **5**: 77681–77688.
- [25] SOHILA S, RAJALAKSHMI M, GHOSH C, *et al.* Optical and Raman scattering studies on SnS nanoparticles. *J. Alloys. Compd.*, 2011, **509**(19): 5843–5847.
- [26] LIU Y K, HOU D D, WANG G H. Synthesis and characterization of SnS nanowires in cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) aqueous solution. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **379**(1/2): 67–73.