

# 一种制备铜铟镓硒太阳能电池光吸收层的方法

申请号：[201210000913.4](#)

申请日：2012-01-04

**申请(专利权)人** [中国科学院合肥物质科学研究院](#)  
**地址** [230031 安徽省合肥市西郊董铺岛1130号信箱智能所](#)  
**发明(设计)人** [刘英 孔德义 尤晖 赵聪 陈池来 林新华 高理升 王焕钦 李加伟](#)  
**主分类号** [H01L31/18\(2006.01\)I](#)  
**分类号** [H01L31/18\(2006.01\)I](#)  
**公开(公告)号** [102569514A](#)  
**公开(公告)日** [2012-07-11](#)  
**专利代理机构** [合肥天明专利事务所 34115](#)  
**代理人** [奚华保](#)



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102569514 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201210000913. 4

(22) 申请日 2012. 01. 04

(71) 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市西郊董铺岛

1130 号信箱智能所

(72) 发明人 刘英 孔德义 尤晖 赵聪

陈池来 林新华 高理升 王焕钦

李加伟

(74) 专利代理机构 合肥天明专利事务所 34115

代理人 奚华保

(51) Int. Cl.

H01L 31/18 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

### (54) 发明名称

一种制备铜铟镓硒太阳能电池光吸收层的方法

### (57) 摘要

本发明涉及薄膜太阳能电池制备技术, 特别涉及铜铟镓硒光吸收层的制备方法。其制备过程是(1) 将金属铜、铟、镓的硒化物或金属铜、铟、镓和硒单质按照化学计量比混合搅拌均匀后球磨, 得到粒径为 10-10000nm 的铜铟镓硒纳米粒子; 其中 Cu:In:Ga:Se 原子摩尔比为 0.9-1:0-1:0-1:2;(2) 将铜铟镓硒纳米粒子分散于由分散剂与成膜剂组成的混合溶液中, 搅拌或研磨或超声或磁力搅拌分散, 得到 CIGS 前驱体浆料;(3) 将前驱体浆料涂敷于衬底上, 在空气气氛中烘干除去分散剂和成膜剂, 得到前驱体薄膜;(4) 将前驱体薄膜在惰性气氛下快速升温热处理, 得到铜铟镓硒太阳能电池光吸收层薄膜成品。本方法简化了工艺流程, 生产效率高, 有利于环保, 为 CIGS 基薄膜太阳能电池的大规模产业化拓宽了思路。

1. 一种制备铜铟镓硒太阳能电池光吸收层的方法,包括先制备 CIGS 纳米粒子,然后形成浆料并涂敷于衬底上,经后续处理制备 CIGS 薄膜,其特征在于,其制备过程是:

(1) 制备铜铟镓硒纳米粒子:先将金属铜、铟、镓的硒化物或金属铜、铟、镓和硒单质按照化学计量比混合搅拌均匀,然后球磨,得到粒径为 10nm-10000nm 的铜铟镓硒纳米粒子;所述化学计量比是 Cu:In:Ga:Se 原子的摩尔比为 0.9-1:0-1:0-1:2;

(2) 制备铜铟镓硒前驱体浆料:将上述铜铟镓硒纳米粒子分散于由分散剂与成膜剂组成的混合溶液中,通过搅拌或研磨或超声或磁力搅拌分散,得到均匀稳定的 CIGS 前驱体浆料;所述分散剂为乙醇、乙二醇、甲醇、聚乙二醇、2-甲氧基乙醇、丙三醇、缩乙二醇、甲基戊醇或水中的一种或几种的组合;所述成膜剂为聚氨酯、丁二烯树脂、松油醇、甲基纤维素、乙基纤维素、乙酸纤维素、乙烯基纤维素、羟丙基纤维素、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚氧乙烯醚、聚氧丙烯醚、EDTA、聚乙烯、聚氨酯改性丁二烯纤维、聚氨酯改性硝酸纤维中的一种或几种的组合;在所述混合溶液中,其分散剂与铜铟镓硒混合物的摩尔比为 1-1000:1;所述的分散剂与成膜剂的摩尔比为 10-1000:1;

(3) 制备铜铟镓硒前驱体薄膜:将上述的前驱体浆料涂敷于衬底上,在空气气氛中烘干除去分散剂和成膜剂,得到铜铟镓硒前驱体薄膜;所述烘干时间为 3 秒-30 分钟,温度为 50°C-400°C;

(4) 制备铜铟镓硒薄膜:将铜铟镓硒前驱体薄膜在惰性气氛下快速升温热处理,得到铜铟镓硒太阳能电池光吸收层薄膜成品;所述快速升温热处理是以 1°C/s-120°C/s 升温速率快速升温到 200°C-1000°C,然后保温 3 分钟-300 分钟;所述的惰性气氛为氮气或氩气的惰性气氛。

## 一种制备铜铟镓硒太阳能电池光吸收层的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及新能源领域中薄膜太阳能电池的制备方法,特别涉及太阳能电池中铜铟镓硒光吸收层的制备方法。

### 背景技术

[0002] 能源短缺与环境污染问题是 21 世纪面临的重大问题。发展绿色环保新能源取代传统化石能源成为解决这些问题的有效科学途径之一。其中太阳能作为一种取之不尽、用之不竭且环保无污染的可再生能源无处不在,从而使太阳能光伏发电成为发展新能源的重要组成部分。目前市场技术发展最为成熟的硅太阳能电池,由于其制备过程中高污染、高能耗、高成本、材料利用率低等特点,从而限制其发展成为最理想的太阳能材料。因此,发展低成本和高效率的新型薄膜太阳能电池成为势在必行的趋势。

[0003] 在薄膜太阳能电池中,铜铟镓硒( $\text{CuInGaSe}_2$ , 简写 CIGS)薄膜太阳能电池由于具有可调节宽带隙、吸收系数高( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ )、转换效率高、材料成本低及性能稳定等优点,成为当前光伏发电研究中最理想的太阳能材料之一。CIGS 太阳能电池光吸收层的制备方法包括真空制备方法和非真空制备方法。其中真空沉积方法技术发展较为成熟,其转换效率已超过 20%。但是,采用常用的真空沉积方法,如真空蒸发或溅射/硒化方法,都有生产工艺复杂,真空设备价格高昂,且在制备过程中材料组成成分难于精确掌控等缺点,使得大规模、大面积生产高性能的 CIGS 薄膜太阳能电池成为难题。相比之下,非真空制备方法具有设备结构简单、操作简易、生产效率高,可大面积均匀成膜和规模化生产等技术优势,成为 CIGS 电池研究的新方向。

[0004] IBM 公司采用溶液法以肼( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ )作为溶剂制备 CIGS 溶液后旋涂成膜并热处理法制备 CIGS 太阳电池(《Thin Solid Films》2009, No. 517, 2158 - 2162)转换效率超过 10%,但  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  是一种挥发性极强的剧毒溶剂,从而限制了该方法的大规模推广。Kvapur 等(《Thin Solid Films》2003, No. 431 - 432, 53 - 57)采用金属氧化物为前驱体,经氢气还原后在硫化氢( $\text{H}_2\text{Se}$ )中硒化制备 CIGS 太阳能的电池转换效率达到 13.6%,但  $\text{H}_2\text{Se}$  是一种价格昂贵剧毒的挥发气体,有极其严格的保存和使用的操作流程要求,严重影响了 CIGS 的规模化生产。另外还可以采用有机液相溶剂热法制备 CIGS 纳米粒子然后成膜并硒化的方法制备 CIGS 太阳能电池器件,该方法中 CIGS 纳米粒子制备需要高压反应釜(《Thin Solid Films》2005, No. 480 - 481, 46 - 49)或者 Schlenk 的复杂反应装置(《Journal of the American Chemical Society》2008, Vol. 130, No. 49, 16770 - 16777),设备复杂、高温高压难于控制,从而限制了该方法用于大规模生产。

### 发明内容

[0005] 针对上述现有技术存在的不足,本发明的目的是提供一种制备 CIGS 薄膜太阳能电池光吸收层的非真空制备方法。本方法不仅设备结构简单、操作简易、生产效率高,而且有利于环保及大面积生产。

[0006] 本发明的目的通过以下方式实现。

[0007] 本发明的制备铜铟镓硒太阳能电池光吸收层的方法,包括先制备 CIGS 纳米粒子,然后形成浆料并涂敷于衬底上,再经后续处理制备 CIGS 薄膜,其特征在于,其制备过程是:

(1) 制备铜铟镓硒纳米粒子:先将金属铜、铟、镓的硒化物或金属铜、铟、镓和硒单质按照化学计量比混合搅拌均匀,然后球磨,得到粒径为 10nm-10000nm 的铜铟镓硒纳米粒子;所述化学计量比是 Cu:In:Ga:Se 原子的摩尔比为  $0.9-1:0-1:0-1:2$  (即  $Cu_xIn_{(1-y)}Ga_ySe_2$  ( $0.9 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ ));

(2) 制备铜铟镓硒前驱体浆料:将上述铜铟镓硒纳米粒子分散于由分散剂与成膜剂组成的混合溶液中,通过搅拌或研磨或超声或磁力搅拌分散,得到均匀稳定的 CIGS 前驱体浆料;所述分散剂为乙醇、乙二醇、甲醇、聚乙二醇、2-甲氧基乙醇、丙三醇、缩乙二醇、甲基戊醇或水中的一种或几种的组合;所述成膜剂为聚氨酯、丁二烯树脂、松油醇、甲基纤维素、乙基纤维素、乙酸纤维素、乙烯基纤维素、羟丙基纤维素、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚氧乙烯醚、聚氧丙烯醚、EDTA、聚乙烯、聚氨酯改性丁二烯纤维、聚氨酯改性硝酸纤维中的一种或几种的组合;在所述混合溶液中,其分散剂与铜铟镓硒混合物( $Cu_xIn_{(1-y)}Ga_ySe_2$ )的摩尔比为 1-1000:1;所述分散剂与成膜剂的摩尔比为 10-1000:1;

(3) 制备铜铟镓硒前驱体薄膜:将上述的前驱体浆料涂敷于衬底上,在空气气氛中烘干除去分散剂和成膜剂,得到铜铟镓硒前驱体薄膜;所述烘干时间为 3 秒-30 分钟,温度为  $50^{\circ}C-400^{\circ}C$ ;

(4) 制备铜铟镓硒薄膜:将铜铟镓硒前驱体薄膜在惰性气氛下快速升温热处理,得到铜铟镓硒太阳能电池光吸收层薄膜成品;所述快速升温热处理是以  $1^{\circ}C/s-120^{\circ}C/s$  升温速率快速升温到  $200^{\circ}C-1000^{\circ}C$ ,然后保温 3 分钟-300 分钟;所述的惰性气氛为氮气或氩气的惰性气氛。

[0008] 在上述制备方法中,所述“将上述的前驱体浆料涂敷于衬底上”,其衬底材料为钠钙玻璃、硼硅玻璃、硅片,不锈钢铁片、薄铝片、聚酰亚胺薄膜、钛片、钼片、陶瓷片、铜片;其浆料涂敷于衬底上的方法为现有技术中常用的丝网印刷法、刮涂法、旋涂法、喷印法、提拉法、滴涂法等。

[0009] 本发明采用非真空低温机械化学球磨法制备 CIGS 纳米粒子,然后分散形成浆料,涂敷形成 CIGS 前驱体薄膜后,再通过快速升温热处理的工艺制备得到太阳能电池所需的 CIGS 光吸收层。在制备过程中,不需要复杂的高温高压下的化学反应装置制备纳米粒子,也不需要通入有毒的  $H_2Se$  气体或者硒蒸汽进行硒化后处理,而是采用惰性气氛下的快速升温热处理进一步制备得到 CIGS 光吸收层,并且可以精确调整 CIGS 光吸收层中各元素的配比,因此能方便地制备出可协调的 CIGS 太阳能电池光吸收层。对实施例产品的检测表明,用本发明方法制备得到的薄膜经热探针测试结果为 P 型半导体,其光吸收系数大于  $10^4$ ,符合太阳能电池的使用要求。

[0010] 相比现有技术,本发明不但设备结构简单,操作简易,生产效率高,而且有利于环保及大面积生产,为 CIGS 基薄膜太阳能电池的大规模产业化拓宽了新的思路。

[0011] 具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0012] 实施例 1

(1) 按照分子式  $\text{CuInSe}_2$  中 Cu、In 和 Se 的摩尔比称取 2.060g 的硒化亚铜( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) 和 4.663g 的硒化铟( $\text{In}_2\text{Se}_3$ ) 混合后置于球磨罐中球磨 8 小时, 制备得到粒径为 10nm-5000nm 的黄铜矿型的  $\text{CuInSe}_2$  纳米粒子;

(2) 将所制备的  $\text{CuInSe}_2$  纳米粒子分散于由 70 毫升分散剂乙二醇及成膜剂 0.1g 的乙炔基纤维素, 2 毫升的松油醇, 0.01g 的聚氧丙烯醚, 0.01g 的聚氨酯改性丁二烯树脂混合组成的溶剂中, 经过机械搅拌分散形成适宜粘稠度且均匀稳定的  $\text{CuInSe}_2$  前驱体浆料;

(3) 将所制备的具有  $\text{CuInSe}_2$  前驱体浆料喷涂到已作过清洁处理的硅片上, 然后置于预先加热的电炉上, 烘干除去分散剂和成膜剂, 烘干时间为 5 min, 温度为  $275^\circ\text{C}$ , 制备了厚度为 6 微米的  $\text{CuInSe}_2$  前驱体薄膜;

(4) 将所制备的  $\text{CuInSe}_2$  前驱体薄膜置于快速升温炉中, 在氮气气氛下, 以  $10^\circ\text{C}/\text{s}$  的升温速度快速升温到  $425^\circ\text{C}$ , 并保温 15 min, 自然冷却后得到 3 微米厚、致密的黄铜矿型的  $\text{CuInSe}_2$  薄膜。

[0013] 经热探针测试, 所制备的  $\text{CuInSe}_2$  薄膜为 P 型半导体, 光吸收系数大于  $10^4$ , 符合太阳能电池的使用要求。

#### [0014] 实施例 2

(1) 按照分子式  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  中 Cu、In、Ga 和 Se 的摩尔比称取 2.060 g 的  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 2.332 g 的  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , 1.882 g 的硒化镓( $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ) 混合后置于球磨罐中球磨 12 小时, 制备得到粒径为 10 nm-5000nm 的  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  纳米粒子;

(2) 将所制备的  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  纳米粉体分散于由 90 毫升分散剂甲醇及成膜剂 0.02g 丁二烯树脂, 0.2g 甲基纤维素, 0.1g 聚乙烯醇, 0.01g 的 EDTA, 0.01g 的聚乙烯混合组成的混合溶剂中, 经过磁力搅拌形成适宜粘稠度且均匀稳定的  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  前驱体浆料;

(3) 将所制备的  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  前驱体浆料刮涂到已作过清洁处理的硼硅玻璃片上, 然后置于预先加热的电炉上, 烘干除去分散剂和成膜剂, 烘干时间为 2 min, 温度为  $250^\circ\text{C}$ , 制备 7 微米厚  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  前驱体薄膜;

(4) 将所制备的  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  前驱体薄膜置于快速升温炉中, 在氩气气氛下, 以  $20^\circ\text{C}/\text{s}$  的升温速度, 升温到  $450^\circ\text{C}$ , 并保温 20min, 自然冷却后得到 3.5 微米厚, 致密的黄铜矿型  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  薄膜。

[0015] 经热探针测试, 所制备的  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  薄膜为 P 型半导体, 光吸收系数大于  $10^4$ , 符合太阳能电池的使用要求。

#### [0016] 实施例 3

(1) 按照分子式  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  中 Cu、In、Ga 和 Se 的摩尔比称取 2.060g 的  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 3.264g 的  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , 1.129g 的  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  混合后置于球磨罐中球磨 6 小时, 制备得到粒径为 50 nm-5000 nm 的  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  纳米粒子;

(2) 将所制备的  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  纳米粉体分散于由 100 毫升分散剂无水乙醇及成膜剂 0.3g 松油醇, 0.01g 乙基纤维素, 0.02g EDTA, 0.01g 聚氧丙烯醚, 0.01g 聚氨酯改性丁二烯纤维混合组成的混合溶剂中, 经过研磨形成适宜粘稠度且均匀稳定的  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  前驱体浆料;

(3) 将所制备的  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  前驱体浆料旋涂到已作过清洁处理的钠钙玻璃片上, 然后置于预先加热的电炉上, 热处理除去分散剂和成膜剂, 烘干时间为 3min, 温度为  $300^\circ\text{C}$ ,

制备 4 微米厚的  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  前驱体薄膜；

(4) 将所制备的  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  前驱体薄膜置于快速升温炉中, 在氮气气氛下, 以  $15^\circ\text{C}/\text{s}$  的升温速度快速升温到  $500^\circ\text{C}$ , 并保温 30min, 自然冷却后得到 2 微米厚, 致密的黄铜矿型  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  薄膜。

[0017] 经热探针测试, 所制备的  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  薄膜为 P 型半导体, 光吸收系数大于  $10^4$ , 符合太阳能电池的使用要求。

#### [0018] 实施例 4

(1) 按照分子式  $\text{CuGaSe}_2$  中 Cu、Ga 和 Se 的摩尔比称取 2.060g 的  $\text{Cu}_2\text{Se}$  和 3.763g 的  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  混合后置于球磨罐中, 球磨 15 小时, 制备得到 50nm-5000nm 的  $\text{CuGaSe}_2$  纳米粒子；

(2) 将所制备的  $\text{CuGaSe}_2$  纳米粉体分散于由 110 毫升分散剂 2- 甲氧基乙醇及成膜剂 0.3g 乙纤维素, 0.01g 聚丙烯酰胺, 0.1g EDTA 混合组成的混合溶剂中, 经过超声分散形成适宜粘稠度且均匀稳定的  $\text{CuGaSe}_2$  前驱体浆料；

(3) 将所制备的  $\text{CuGaSe}_2$  前驱体浆料丝网印刷到已作过清洁处理的钛片上, 然后置于预先加热的电炉上, 烘干除去分散剂和成膜剂, 烘干时间为 6min, 温度为  $350^\circ\text{C}$ , 制备 5 微米厚的  $\text{CuGaSe}_2$  前驱体薄膜；

(4) 将所制备的  $\text{CuGaSe}_2$  前驱体薄膜置于快速升温炉中, 在氩气气氛下, 以  $20^\circ\text{C}/\text{s}$  的升温速度快速升温到  $525^\circ\text{C}$ , 并保温 40min, 自然冷却后制备得到 2.5 微米厚, 致密的黄铜矿型  $\text{CuGaSe}_2$  薄膜。

[0019] 经热探针测试, 所制备的  $\text{CuGaSe}_2$  薄膜为 P 型半导体, 光吸收系数大于  $10^4$ , 符合太阳能电池的使用要求。

#### [0020] 实施例 5

(1) 以金属铜(Cu)、铟(In)和硒(Se)为原料, 按照分子式  $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_2$  中 Cu、In 和 Se 的摩尔比称取 5.719g 的 Cu, 11.482g 的 In, 15.792g 的 Se 混合后置于球磨罐中, 球磨 30 小时, 制备得到 10 nm-8000nm 的  $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_2$  纳米粒子；

(2) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_2$  纳米粒子分散于由 800 毫升分散剂丙三醇及成膜剂 3g 羟丙基纤维素, 0.3g 聚乙烯醇, 0.3g 聚丙烯酰胺, 0.3g 聚氧乙烯醚, 1g 聚氨酯改性丁二烯纤维混合所组成的混合溶剂中, 经过研磨形成适宜粘稠度且均匀稳定的  $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_2$  前驱体浆料；

(3) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_2$  前驱体浆料喷印到已作过清洁处理的薄铝片上, 然后置于预先加热的电炉上, 烘干除去分散剂和成膜剂, 烘干时间为 5min, 温度为  $325^\circ\text{C}$ , 制备得到 6 微米厚的  $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_2$  前驱体薄膜；

(4) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_2$  前驱体薄膜置于快速升温炉中, 在氩气气氛下, 以  $20^\circ\text{C}/\text{s}$  的升温速度快速升温到  $475^\circ\text{C}$ , 并保温 30 min, 自然冷却后得到 3 微米厚, 致密的黄铜矿型  $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_2$  薄膜。

[0021] 经热探针测试, 所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{InSe}_2$  薄膜为 P 型半导体, 光吸收系数大于  $10^4$ , 符合太阳能电池的使用要求。

#### [0022] 实施例 6

(1) 以金属铜(Cu)、铟(In)、镓(Ga)和硒(Se)为原料, 按照分子式  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  中 Cu、In、Ga 和 Se 的摩尔比称取 11.438g 的 Cu, 16.074g 的 In, 4.183g 的 Ga 和 31.584g 的 Se 混合后置于球磨罐中, 球磨 35 小时, 制备得到 10nm-8000nm 的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  纳米粒子；

(2) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  纳米粒子分散于由 1200 毫升分散剂无水乙醇及成膜剂 0.5g 乙基纤维素, 4g 松油醇, 0.4g 聚丙烯酰胺, 0.3g 聚乙烯, 0.2g 聚氨酯改性丁二烯纤维混合所组成的混合溶剂中, 经过机械搅拌形成适宜粘稠度且均匀稳定的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  前驱体浆料;

(3) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  前驱体浆料刮涂到已作过清洁处理的聚酰亚胺薄膜上, 然后置于预先加热的电炉上, 烘干除去分散剂和成膜剂, 烘干时间为 3min, 温度为  $250^\circ\text{C}$ , 制备 5 微米厚的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  前驱体薄膜;

(4) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  前驱体薄膜置于快速升温炉中, 在氮气气氛下, 以  $20^\circ\text{C}/\text{s}$  的升温速度快速升温到  $450^\circ\text{C}$ , 并保温 25min, 自然冷却后制备得到 2.5 微米厚, 致密的黄铜矿型  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  薄膜。

[0023] 经热探针测试, 所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  薄膜为 P 型半导体, 光吸收系数大于  $10^4$ , 符合太阳能电池的使用要求。

#### [0024] 实施例 7

(1) 以金属铜(Cu)、铟(In)、镓(Ga)和硒(Se)为原料, 按照分子式  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  中 Cu、In、Ga 和 Se 的摩尔比称取 11.438 g 的 Cu, 11.482 g 的 In, 6.972 g 的 Ga 和 31.584g 的 Se 混合后置于球磨罐中, 球磨 40 小时, 得到 50nm-5000nm 的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  纳米粒子;

(2) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  纳米粒子分散于由 1400 毫升分散剂无水乙二醇及成膜剂 0.6g 甲基纤维素, 4g 聚乙烯醇, 0.3g 聚氧乙烯醚, 0.4g 聚乙烯, 0.2g 聚氨酯改性丁二烯纤维混合所组成的混合溶剂中, 经过研磨形成适宜粘稠度且均匀稳定的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  前驱体浆料;

(3) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  前驱体浆料丝网印刷到已作过清洁处理的不锈钢片上, 然后置于预先加热的电炉上, 烘干除去分散剂和成膜剂, 烘干时间为 4min, 温度为  $325^\circ\text{C}$ , 制备 5 微米厚的 CIGS 前驱体薄膜;

(4) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  前驱体薄膜置于快速升温炉中, 在氩气气氛下, 以  $20^\circ\text{C}/\text{s}$  的升温速度快速升温到  $550^\circ\text{C}$ , 并保温 15min, 自然冷却后制备得到 2.5 微米厚, 致密的黄铜矿型  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  薄膜。

[0025] 经热探针测试, 所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  薄膜为 P 型半导体, 光吸收系数大于  $10^4$ , 符合太阳能电池的使用要求。

#### [0026] 实施例 8

(1) 以金属铜(Cu)、铟(In)、镓(Ga)和硒(Se)为原料, 按照分子式  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$  中 Cu、In、Ga 和 Se 的摩尔比称取 11.438g 的 Cu, 6.889g 的 In, 9.761g 的 Ga 和 31.584g 的 Se 混合后置于球磨罐中, 球磨 40 小时, 得到 50nm-5000nm 的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$  纳米粒子;

(2) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$  纳米粒子分散于由分散剂 1500 毫升甲醇及成膜剂 0.5g 乙基纤维素, 4.5g 聚乙二醇, 0.4g 聚氧丙稀醚, 0.2g EDTA, 0.1g 聚乙烯, 0.1 聚氨酯改性硝酸纤维混合组成的混合溶剂中, 经过超声分散形成适宜粘稠度均匀稳定的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$  前驱体浆料;

(3) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$  前驱体浆料滴涂到已作过清洁处理的钼片上, 然后置于预先加热的电炉上, 烘干除去分散剂和成膜剂, 烘干时间为 2min, 温度为  $275^\circ\text{C}$ , 制备 8 微米厚的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$  前驱体薄膜;

(4) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$  前驱体薄膜置于快速升温炉中,在氮气气氛下,以  $30^\circ\text{C}/\text{s}$  的升温速度快速升温到  $500^\circ\text{C}$ ,并保温 40min,自然冷却后制备得到 4 微米厚,致密的黄铜矿型  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$  薄膜。

[0027] 经热探针测试,所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$  薄膜为 P 型半导体,光吸收系数大于  $10^4$ ,符合太阳能电池的使用要求。

#### [0028] 实施例 9

(1) 以金属铜(Cu)、镓(Ga)和硒(Se)为原料,按照分子式  $\text{Cu}_{0.9}\text{GaSe}_2$  中 Cu、Ga 和 Se 的摩尔比称取 5.719g 的 Cu,6.972g 的 Ga 和 15.792g 的 Se 混合后置于球磨罐中,球磨 15 小时,得到 10 nm-5000 nm 的  $\text{Cu}_{0.9}\text{GaSe}_2$  纳米粒子;

(2) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{GaSe}_2$  纳米粒子分散于由 500 毫升分散剂 2-甲氧基乙醇及成膜剂 0.3g 羟丙基纤维素,0.3g 乙烯基纤维素,4g 聚乙烯醇,0.2g 聚丙烯酰胺,0.3g 聚氧丙烯醚,0.1g 聚氨酯改性丁二烯纤维,0.1g 聚氨酯改性硝酸纤维混合组成的混合溶剂中,经过磁力搅拌形成适宜粘稠度且均匀稳定的  $\text{Cu}_{0.9}\text{GaSe}_2$  前驱体浆料;

(3) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{GaSe}_2$  前驱体浆料旋涂到已作过清洁处理的钠钙玻璃片上,然后置于预先加热的电炉上,烘干除去分散剂和成膜剂,烘干时间为 6 min,温度为  $300^\circ\text{C}$ ,制备得到 6 微米厚的  $\text{Cu}_{0.9}\text{GaSe}_2$  前驱体薄膜;

(4) 将所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{GaSe}_2$  前驱体薄膜置于快速升温炉中,在氩气气氛下,以  $35^\circ\text{C}/\text{s}$  的升温速度快速升温到  $475^\circ\text{C}$ ,并保温 15 min,自然冷却后制备得到 3 微米厚,致密的黄铜矿型  $\text{Cu}_{0.9}\text{GaSe}_2$  薄膜。

[0029] 经热探针测试,所制备的  $\text{Cu}_{0.9}\text{GaSe}_2$  薄膜为 P 型半导体,光吸收系数大于  $10^4$ ,符合太阳能电池的使用要求。