

$\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ 核壳结构微纳粉的合成及其喷涂 热处理制备 CuInSe_2 薄膜

李 斌¹, 李英莲¹, 莫淑一¹, 陈明光², 王东生², 龙 飞¹

(1. 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 有色金属材料及其加工新技术教育部重点实验室, 广西高校有色金属清洁冶炼与综合利用重点实验室, 桂林 541004; 2. 广西地凯光伏能源有限公司, 南宁 530003)

摘 要: 分别采用超声微波溶剂热法、常压溶剂热法及高压溶剂热法制备 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ 粉体, 研究不同方法制备 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ 粉体的物相、形貌, 并利用涂覆-快速热处理法制作薄膜太阳能电池吸收层。通过 XRD、Raman、FESEM 和 TEM 对样品的物相、形貌和组成进行了表征。结果表明: 超声微波溶剂热法和常压溶剂热法得到的产物是以 $\text{In}_2\text{Se}_3+\text{CuSe}$ 混合相的形式存在, 高压溶剂热法合成的 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ 粉体则呈核壳结构, (以 In_2Se_3 为核, CuSe 为壳)。涂覆-快速热处理法制备 CIS 薄膜的 FESEM 照片结果表明, 高压溶剂热法合成的 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ 更容易获得平整致密的薄膜。将该 CIS 薄膜直接用于电池器件的组装, 获得的光电性能参数: V_{oc} 为 50 mV, J_{sc} 为 8 mA/cm²。

关 键 词: CIS; 溶剂热法; $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$; 核壳结构; 涂覆法

中图分类号: TN304 文献标识码: A

Synthesis of Core-shell Structure $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ Micro/Nano-powders Followed by Coated-rapid Heating Treatment Method for Preparing CuInSe_2 Thin Films

LI Bin¹, LI Ying-Lian¹, MO Shu-Yi¹, CHEN Ming-Guang², WANG Dong-Sheng², LONG Fei¹

(1. Guangxi Key Laboratory in Universities of Clean Metallurgy and Comprehensive Utilization for Non-ferrous Metals Resources, Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology of Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Dikai PV Energy Co., Ltd, Nanning 530003, China)

Abstract: Different $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ nano-powders were successfully fabricated by ultrasound and microwave solvothermal, atmospheric pressure, or high pressure solvothermal methods. Then the thin film solar cell absorbent layer was prepared through coated-rapid heating treatment system using above nano-powders. The phase, morphology and composition of the powders and CIS film were characterized by XRD, Raman, FESEM, and TEM. The results showed that the ultrasonic microwave solvothermal and atmospheric pressure solvothermal methods produced a mixture of $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$. However, high pressure solvothermal method obtained core-shell structure $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ powders (In_2Se_3 -core, CuSe -shell). In addition, FESEM analysis revealed that the $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ powders prepared by high pressure solvothermal method were easier to produce smooth and dense CIS film. The fabricated CIS thin-film solar cell was demonstrated its photoelectric conversion property with open-circuit voltage of 50 mV and short-circuit current density of 8 mA/cm².

收稿日期: 2016-03-28; 收到修改稿日期: 2016-04-30

基金项目: 国家自然科学基金(51372044); 教育部“新世纪优秀人才支持计划”(NCET-12-0655)

National Natural Science Foundation of China (51372044); The Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-12-0655)

作者简介: 李 斌(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: LB2272679757@163.com

通讯作者: 龙 飞, 教授. E-mail: longf@glut.edu.cn

Key words: CIS; solvothermal method; $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$; core-Shell; coating method

铜铟硒(CIS)属于 I-III-VI 族化合物, 具有高的光吸收系数、高稳定性及合适带隙宽度, 是制作薄膜太阳能电池吸收层的理想材料^[1]。制备 CIS 薄膜的工艺方法较多, 主要有共蒸发法^[2]、电化学沉积-硒化法^[3]、磁控溅射-硒化法^[4]、涂覆-热处理法^[5]等。其中共蒸发法制备 $\text{CI}(\text{Ga})\text{Se}$ 电池转化效率已达 20.3%^[6], 溅射硒化工艺获得的 $\text{CI}(\text{G})\text{S}$ 薄膜太阳能电池转换效率也超过了 18%; 德国 MANZ 和日本 Solar Frontier 分别采用上述两种技术完成了产业化开发, 量产条件下获得超过 14% 的转换效率。尽管上述技术成功制备了高效率的 $\text{CI}(\text{G})\text{S}$ 电池器件, 但工艺成本高、设备投资大、重复性不高等问题仍然限制了 $\text{CI}(\text{G})\text{S}$ 薄膜太阳能电池进一步发展。与其它工艺相比, 墨水涂覆为基础的 CIS 非真空制备技术^[7-8]具有设备投资少, 工艺较简单, 可控性好及原料利用率高优点。该工艺技术的发展有望解决 $\text{CI}(\text{G})\text{S}$ 目前生产设备投资过大、设备折旧成本过高等问题。该技术路线主要由三步工艺实现: 第一步, 制备纳米颗粒, 将其分散在合适的溶剂中形成“墨水”; 第二步, 将“墨水”涂覆在衬底上加热获得前驱体薄膜; 第三步, 通过热处理使前驱体薄膜致密化并促使晶粒长大, 从而获得符合电池组装要求的 CIS 吸收层。

涂覆法制备 CIS 薄膜的关键在确保薄膜组份不发生较大变化的前提下, 使前驱体薄膜致密化并与基板结合良好。直接利用 CIS 亚微(纳)粉体作为前驱体, 优点是元素组成比例精确和前驱体物相稳定, 缺点是 CIS 三元相熔点高, 热处理致密化需要非常高的温度, 而高温会对基板和背电极造成不利影响。并且在极高的温度下 CIS 易分解成二元相并挥发使得薄膜成分偏离理想化学计量比。采用 In_2Se_3 和 CuSe 为前驱体粉, 利用 CuSe 二元相的低熔点(530℃左右), 通过液相辅助下的反应致密化过程有望获得结构较好的薄膜。Jeong 等^[5]以 CuSe 、 In_2O_3 和 CuInSe_2 为前驱体粉, 以乙二醇、乙醇、PVP 为溶剂, 通过涂覆法制备了前驱体薄膜, 并在 530℃ 下硒化热处理 30 min 获得了 CIS 吸收层, 组装成的电池转化效率达到 8.2%。但到目前为止, 采用非硒环境的快速热处理工艺制备 $\text{CI}(\text{G})\text{S}$ 仍然难于实现。本工作采用两步法合成 In_2Se_3 和 CuSe 为主相的前驱体粉, 并通过设计反应先后顺序, 先合成花球状 In_2Se_3 粉体, 再以 In_2Se_3 为骨架合成了 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ 核壳结构。这种结构可以利用 CuSe 在快速热处理过程中形成的液相, 阻止 In_2Se_3 的分解和挥发, 从

而在较低温度下合成理想化学计量的 CIS 薄膜。

1 实验方法

1.1 In_2Se_3 制备

将 0.230 g 四水硝酸铟和 0.116 g 柠檬酸溶于 50 mL 乙醇溶液作为铟源, 将 0.048 g 硒粉溶于 30 mL 油酸作为硒源。将铟源和硒源溶液混合均匀后倒入 100 mL 内胆为聚四氟乙烯的反应釜中, 密封后在 200℃ 保温 6 h, 反应结束后自然冷却至室温, 离心、洗涤、干燥得到粉末样品(编号 M)待测。

1.2 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ 复合粉制备

在亚硫酸钠溶液(1.5 mol/L¹, 60 mL)中加入适量氨水和 4 g 硒粉, 90~98℃ 恒温磁力搅拌下反应 15~24 h, 用滤纸过滤掉少量未反应完的硒粉, 获得硒代硫酸钠(Na_2SeSO_3)试液。取 0.07 g In_2Se_3 放入 30 mL 乙二醇和乙醇混合溶液中并超声分散, 得到 A 溶液; 将 0.06 g 一水合醋酸铜溶于 30 mL 乙二醇和乙醇混合溶液后加入适量前述合成的硒代硫酸钠, 得到 B 溶液。

分别采用超声微波方案、常压方案和高压方案三种工艺合成产物。超声微波方案: 把 A 溶液和 B 溶液加入超声微波反应器中, 加热到 100℃, 保温 30 min 后自然冷却; 常压方案: 将 A 溶液和 B 溶液倒入三口烧瓶中, 回流搅拌并加热到 100℃, 保温 30 min 后自然冷却; 高压方案: 把 A 溶液和 B 溶液加入 100 mL 内胆为聚四氟乙烯的反应釜中, 密封后在 100℃ 下保温 6 h, 反应结束后冷却至室温。上述产物分别用乙醇和去离子水洗涤、离心后置于 80℃ 的真空环境干燥 6 h, 得到粉末样品(编号 N)待测。

1.3 CIS 薄膜的制备

选取合成的 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ 复合粉, 分别加入 10wt% PVP 的乙醇溶液中形成墨水并超声分散 30 min, 再将墨水超声喷涂到镀有 Mo 层的玻璃基板上, 喷涂到基板上的墨水因溶剂挥发迅速干燥形成预置膜, 其膜厚可根据喷涂时间的长短和次数来控制。将预置膜放入快速热处理炉中, 在 100 kPa Ar 气氛保护下, 以 100℃/min 的升温速度升温到 550℃ 并保温 30 min, 得到薄膜样品待测。

1.4 CIS 薄膜电池组装

在玻璃基板上直流溅射 Mo 层作为背电极, 其上按 1.3 所述制备 CIS 薄膜作为吸收层, 化学水浴

制备 CdS, 射频溅射制备 ZnO, 直流溅射制备 AZO 透明上电极, 完成器件组装。

1.5 表征手段

采用荷兰帕纳科公司 χ' Pert PRO MRD 型 X 射线衍射仪分析产物的物相组成, Cu K α 辐射($\lambda=0.15418$ nm), 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 加速电压 40 kV, 电流 10 mA; 采用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电镜(FESEM)对产物的形貌进行表征, 加速电压为 10 kV; 采用日本 JEM-2100 型透射电子显微镜分析样品微观结构, 加速电压 200 kV; 采用美国 Thermo Fisher 公司的 DXR 激光共聚焦显微拉曼光谱仪分析样品的精确物相, 入射波长 532 nm; 采用光伏组件测试仪(型号: GSMT-H-A)测定 CIS 电池器件在仿太阳光全光谱金属卤素灯(光源功率为 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$)下的光电性能。

2 结果与讨论

2.1 In_2Se_3 粉体物相及形貌分析

粉末样品 M 的 XRD 谱峰(图 1(a))与 In_2Se_3 标准 PDF 卡片(40-1408)吻合, 产物主要晶相为 In_2Se_3 。在 $2\theta=18.5^\circ$ 、 31.7° 、 45.1° 出现的三强峰与标准卡片上一致, 并在 $2\theta=30^\circ$ 左右出现了杂峰, 说明此时样品中仍存在少量其它价态的硒化物。另外, 该样品 XRD 图谱整体峰型较宽, 背底较高, 说明样品结晶度较差。对照标准 JCPDF 卡片后发现, 高压溶剂热法合成产物的衍射峰位置向高角度偏移 $0.1^\circ\sim 0.2^\circ$ 。晶胞参数的下降, 说明晶体溶剂热生长过程中出现了晶格整体收缩。高压溶剂热合成过程中, 当结晶环境有一定温度和压力时, 容易造成晶胞的收缩及晶面间距的减小, 引起其 XRD 特征衍射峰向高角度偏移^[9]。从产物的扫描电镜照片(图 1(b))可以看出, 产物由 $\phi 800\sim 1000$ nm 的花球组成, 花球由实心球(图 1(c)-1)和纳米花瓣(图 1(c)-2)构成。这种花球状

结构是通过多次调整工艺参数而获得的, 设计这种花球结构的目的是增大 In_2Se_3 比表面积, 使得后续反应有更大的接触面积, 利于包裹。

2.2 不同工艺路线对 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ 粉体物相的影响

以实验合成的 In_2Se_3 为核, 分别采用超声微波、常压及高压工艺制备的 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ 粉体, 其主要物相均有 In_2Se_3 和 CuSe (XRD 图谱如图 2 所示), 在 $2\theta=18.5^\circ$ 、 31.7° 及 45.1° 分别出现 In_2Se_3 的特征峰, 在 $2\theta=27.8^\circ$ 、 31.0° 、 45.5° 处出现 CuSe 二元化合物的特征峰。其中常压(图 2(b))和高压(图 2(c))产物中没有明显的其它杂相特征峰, 而超声微波(图 2(a))产物中除了 In_2Se_3 和 CuSe 的特征峰外, 还存在 Se 单质的衍射峰。结果表明, 在三种工艺方式下, 以乙二醇和乙醇为溶剂, 醋酸铜与硒代硫酸钠可以在适当的温度下(100°C)发生反应生成 CuSe , 而硒代硫酸钠在本实验体系中具有一定的不稳定性, 在超声微波的刺激下会分解释放 Se 单质。与超声微波(图 2(a))和常压(图 2(b))工艺相比, 高压工艺(图 2(c))获得的 CuSe 衍射峰相对较弱, 峰形更宽, 这可能是由于高压环境使得 CuSe 产物的晶粒很小, 结晶较差。

2.3 不同工艺路线对 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ 粉体形貌的影响

不同工艺合成的产物形貌如图 3 所示, 超声微波获得的产物有两种不同的结构(图 3(a)), 一种呈花球状; 另一种呈大小不一的薄片状, 应为 CuSe 。薄片状的 CuSe 和硒颗粒分散在尺寸较大的 In_2Se_3 花球之间, 形成 $\text{In}_2\text{Se}_3+\text{CuSe}$ 混合粉, 不同物相间呈自然混合状态, 没有发现相互间有组装或诱导现象。常压下合成的产物(图 3(b))由片状和花球状两种结构的粉体组成, 结合 XRD 分析结果(图 2(b))和 In_2Se_3 的 SEM 照片(图 1), 粒径较大的花球状产物为 In_2Se_3 , 较小的片状为 CuSe 。与图 3(a)相比, 常

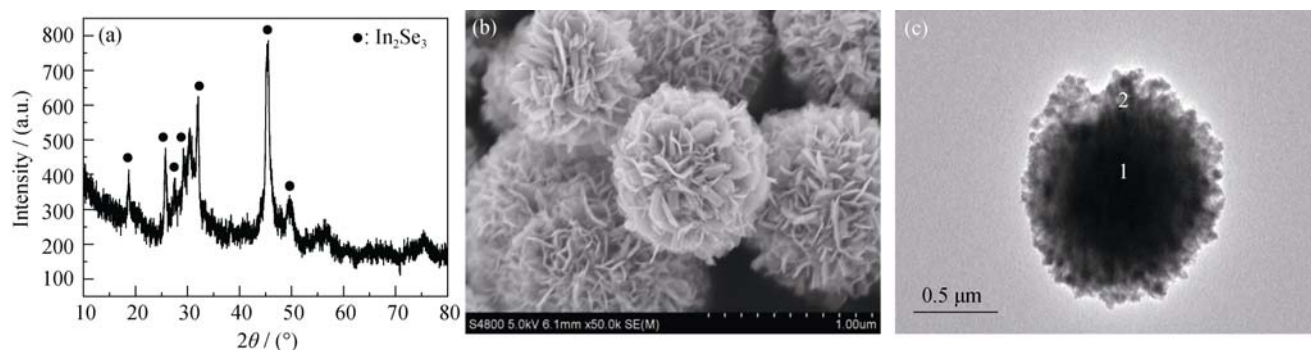


图 1 粉末样品 M 的 XRD 图谱(a), FESEM 照片(b)及 TEM 照片(c)

Fig. 1 XRD pattern (a), FESEM (b) and TEM (c) images of M powder samples

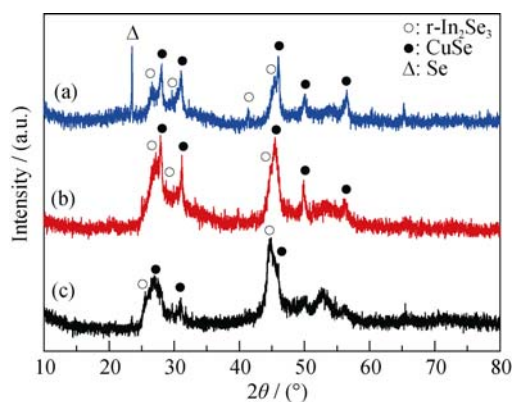


图 2 不同工艺合成的粉末样品 N 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of N powder samples synthesized by different methods

(a) Ultrasound and microwave solvothermal synthesis method; (b) Atmospheric pressure synthesis method; (c) High pressure solvothermal synthesis method

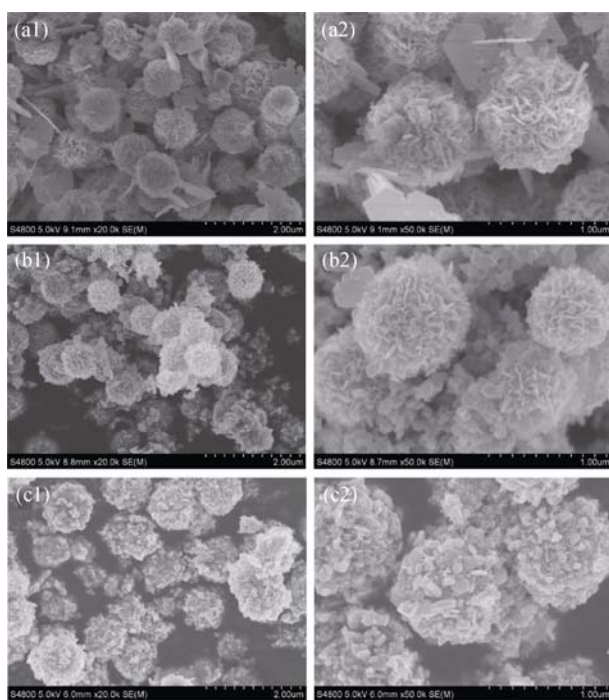


图 3 不同工艺合成的粉末样品 N 的 FESEM 照片

Fig. 3 FESEM images of N powder samples synthesized by different methods

(a) Ultrasound and microwave solvothermal method; (b) Atmospheric pressure method; (c) High pressure solvothermal method

压下生成的 CuSe 片尺寸较小, 少量的 CuSe 片在 In₂Se₃ 表面形成了一定的强相互作用。高压下获得的产物与前两种明显不同(图 3(c)), 产物的整体形貌趋于球形, 分布较为均匀, 粉体直径为 900~1100 nm, 微球表面放大后呈小片状集合体, 这既不同于大片状颗粒与花球的混合结构(图 3(a)), 也不同于小片状与花球的部分包裹结构(图 3(b)), 而是呈现出良好的小片包裹大尺寸花球的核壳结构。结合前驱体

合成的反应温度及顺序, 以及图 2 的分析结果, 可以证明这种核壳结构是由小片状的 CuSe 包裹在 In₂Se₃ 表面形成的。

为了进一步确认高压获得粉体的结构, 利用 TEM 来观察其微观结构, 如图 4 所示。结合 In₂Se₃ 的 TEM 照片(图 1(c))发现, 高压溶剂热法制备的 In₂Se₃/CuSe 颗粒直径略大于 In₂Se₃ 直径, CuSe 是在 In₂Se₃ 的花瓣上生长, 并充填在花瓣的孔隙间, 使得电镜下图 4-2 较图 1-c-2 的颜色明显加深; 同时 CuSe 在花瓣的外面形成包裹(图 4-3)和少量的突起(图 4-4)。综上, 高压溶剂热法制备的 In₂Se₃/CuSe 粉体为核壳结构, 其中花球状 In₂Se₃ 为核, 片状 CuSe 为壳。

由上述分析可知, 采用高压溶剂热法可以制备 In₂Se₃/CuSe 核壳结构粉体, 而超声微波和常压溶剂热法则不能获得这种结构。这是由于(1)超声振动使得 In₂Se₃ 表面处于一种不稳定状态, 不利于 SeSO₃²⁻与 Cu²⁺在 In₂Se₃ 表面发生包裹反应; 同时, 微波加热是分子内部共振使物体本身发热和外部加热同时存在, 一方面加剧了硒代硫酸钠的不稳定而分解释放出 Se 单质并残留在产物中, 另一方面, 超声微波的能量充足促使 CuSe 晶体生长成较大的片状而不利于包裹。(2)常压溶剂热法合成是在常压磁力搅拌下进行, 由于机械搅拌的作用使 CuSe 在 In₂Se₃ 表面很难获得稳定的形核条件。(3)高压溶剂热法制备 In₂Se₃/CuSe 核壳结构粉体可以提供一个稳定的环境, 在此环境中 SeSO₃²⁻与 Cu²⁺在 In₂Se₃ 表面生成小片状 CuSe, 由于 In₂Se₃ 表面的花瓣具有较大的表面积, 增大了 CuSe 的形核点, 有利于 CuSe 的包裹。

2.4 In₂Se₃/CuSe 粉体涂覆-热处理制备 CIS

不同工艺合成的粉体快速热处理后薄膜表面和截面如图 5 所示。由超声微波获得的产物热处理得到的薄膜表面(图 5(a-1))和截面(图 5(a-2))可以看出,

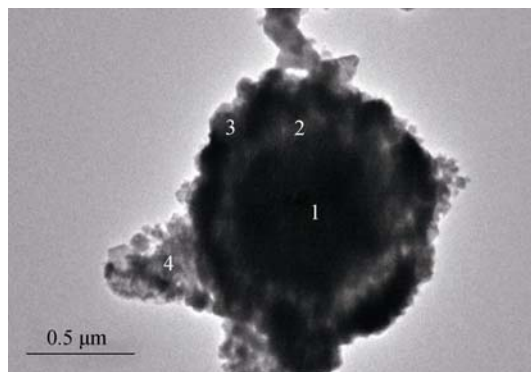


图 4 高压溶剂热法所得 In₂Se₃/CuSe 粉体的 TEM 照片

Fig. 4 TEM image of In₂Se₃/CuSe powders synthesized by high pressure solvothermal method

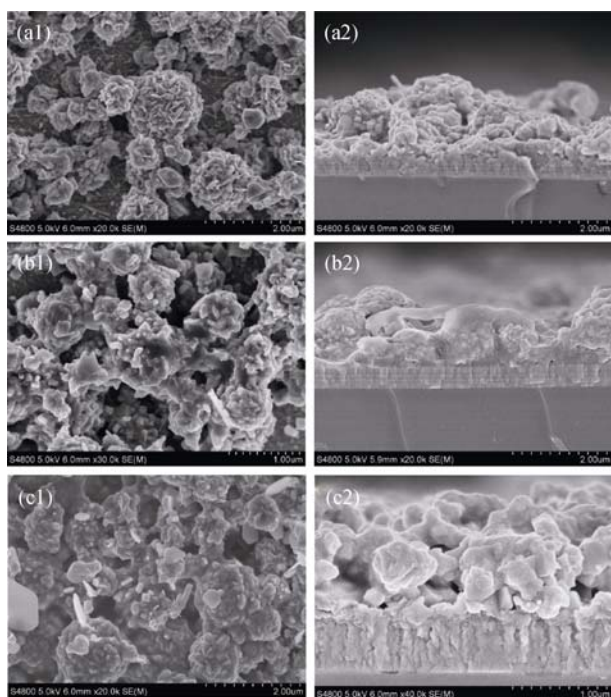


图 5 快速热处理制备 CIS 薄膜的表面及截面 FESEM 照片
Fig. 5 Cross-section and surface FESEM images of CIS thin film after RTP
(a) Ultrasound and microwave solvothermal synthesis method; (b) Atmospheric pressure synthesis method; (c) High pressure solvothermal synthesis method

膜的表面空洞较多, 残留有花球状结构的 In_2Se_3 (结合图 2 和图 3), 截面不够平整。由常压获得的产物热处理得到的(图 5(b-1))膜表面有一定的熔合现象, 与(图 5(a-1))相比(图 5(b-1))无明显花球状结构, 但仍能观察到少量未反应的片状二元相, 膜表面空隙较多较大, 截面(图 5(b-2))不够平整。由高压获得产物经快速热处理得到的薄膜明显优于前面两种, 膜表面相对平整(图 5(c-1)), 空隙较少, 薄膜中颗粒有明显的熔合和重结晶现象, 表面仍能观察到少量的片状结构颗粒, 应为 CuSe , 截面(图 5(c-2))较前面两种情况也相对平整。

高压工艺产物热处理后薄膜的 XRD 图谱(图 6(a))与 CIS 标准 PDF 卡片(87-2265)吻合, 薄膜主要晶相为 CIS, 其余少量杂峰对应于 CuSe ; 拉曼光谱(图 6(b))在 174 cm^{-1} 处的强吸收峰以及在 206 cm^{-1} 和 224 cm^{-1} 位置的弱峰都为 CIS 的特征峰吸收峰, 而在 260 cm^{-1} 处出现的弱吸收峰归属于 CuSe , 这表明热处理获得的薄膜中仍存在少量 CuSe 。而超声微波工艺(图 6(c))及常压工艺(图 6(d))热处理所得薄膜拉曼光谱图除在 174 cm^{-1} 处有 CIS 的强吸收峰外, 在 260 cm^{-1} 还有 CuSe 强吸收峰。

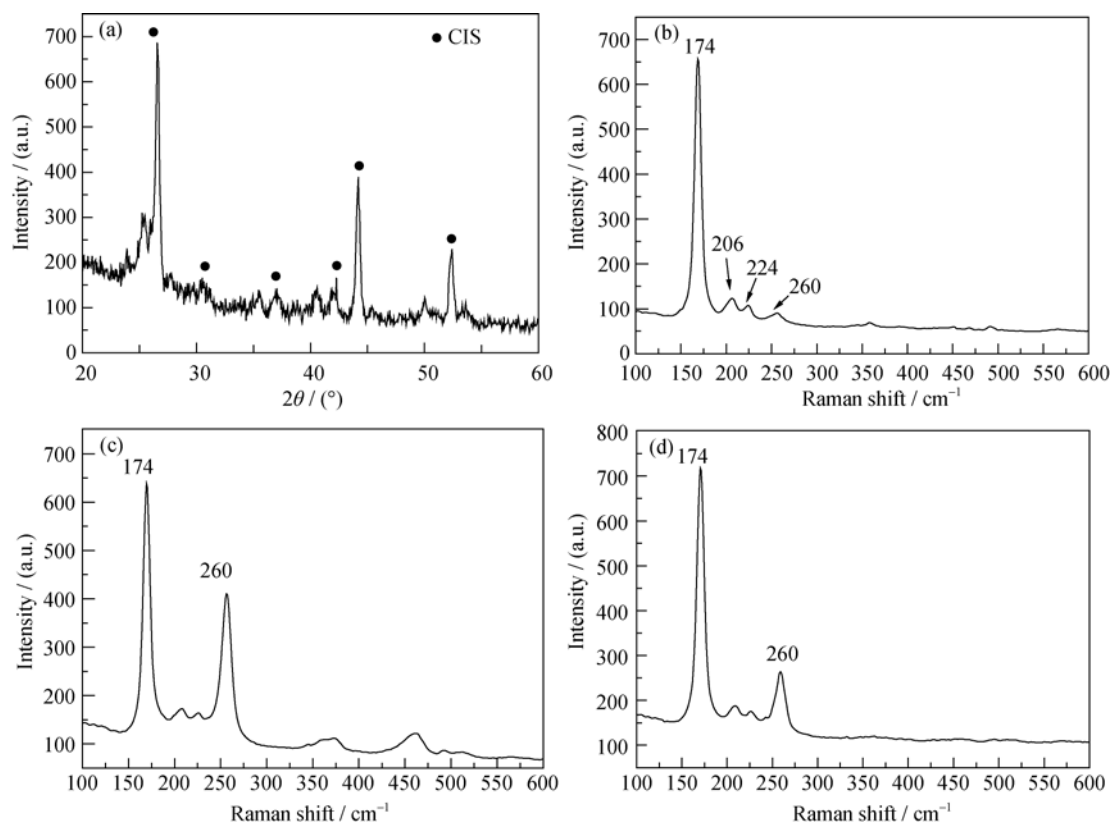


图 6 快速热处理得到的 CIS 薄膜的 XRD 及拉曼光谱图

Fig. 6 XRD pattern and Raman spectra of the CIS thin film after RTP

(a, b) High pressure solvothermal method; (c) Ultrasound and microwave solvothermal method; (d) Atmospheric pressure method

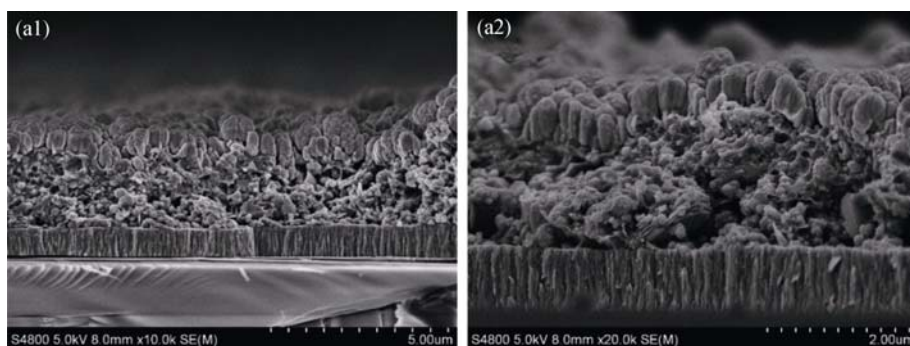


图 7 组装的 CIS 薄膜太阳能电池截面照片

Fig. 7 Cross-section SEM images of assembled CIS thin film solar cell

2.5 CIS 薄膜太阳能电池

以高压工艺粉体 RTP 获得的 CIS 薄膜为吸收层, 不经 KCN 刻蚀, 直接采用电池组装工艺, 获得的 CIS 薄膜太阳能电池截面显微结构(图 7)显示, CIS 薄膜仍有较多的孔洞, 晶粒生长也不够好。电池光电性能也比较低, 其 V_{oc} 为 50 mV, J_{sc} 为 8 mA/cm^2 。电池中 CIS 吸收层存在 CuSe 二元相是电池光电性能低下的主要原因; 并且电池吸收层致密性不好, 也对电池性能产生了较大的负面影响。而超声微波方法和常压方法获得的前驱体粉, 经喷涂热处理获得的薄膜组装成电池后没有光电响应, 这可能是由于薄膜中存在的大量 CuSe 破坏了器件的光电性能。

3 结论

以油酸和乙醇为溶剂, 柠檬酸为还原剂, 采用高压溶剂热法在 200°C 温度下保温 6 h 成功合成了花状 In_2Se_3 ; 以该花状 In_2Se_3 为形核骨架, 以硒代硫酸钠和醋酸铜为原料, 采用高压溶剂热法在 100°C 下保温 6 h 成功合成了核壳结构的 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuSe}$ 纳米粉。将该粉喷涂成膜后, 经快速热处理可获得较为致密的 CIS 薄膜太阳能电池吸收层, 但薄膜表面仍有未参与反应的片状 CuSe。将这种薄膜直接用于电池器件的组装所获得的光电性能较差, V_{oc} 为 50 mV, J_{sc} 为 8 mA/cm^2 , 但是采用超微波方法和常压方法获得的前驱体粉, 经喷涂热处理的薄膜组装成电池

后没有光电响应。

参考文献:

- [1] YUAN M, MITZI D B, GUNAWAN O, *et al.* Antimony assisted low-temperature processing of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$ solar cells. *Thin Solid Films*, 2010, **519**: 852–856.
- [2] REPINS I, CONTRERAS M A, EGAAS B, *et al.* 19.9%-efficient $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ solar cell with 81.2% Fill Factor. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2008, **16**(3): 235–239.
- [3] LI W Y, CAI X, CHEN Q L, *et al.* Influence of growth process on the structural, optical and electrical properties of CBD-CdS films. *Materials Letters*, 2005, **59**(1): 1–5.
- [4] AO J P. Recent progress and trends in industrialization of CIGS film solar cells. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, **41**(S1): 189–195.
- [5] JEONG S, LEE B S, AHN S J, *et al.* An 8.2% Efficient solution-processed CuInSe_2 solar cell based on multiphase CuInSe_2 nanoparticles. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(6): 7539–7542.
- [6] SHI J H, LI Z Q, ZHANG D W, *et al.* Fabrication of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin films by sputtering from a single quaternary chalcogenide Target. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011, **19**(2): 160–164.
- [7] ZHAO W, CUI Y, PAN D. Air-stable, low-toxicity precursors for $\text{CuIn}(\text{SeS})_2$ solar cells with 10.1% efficiency. *Energy Technology*, 2013, **1**(2/3): 131–134.
- [8] 邹正光, 陈壁涛, 龙飞, 等. 溶剂热合成 CuInS_2 纳米粉体及薄膜的制备. *人工晶体学报*, 2010, **39**(5): 1191–1195.
- [9] 郑遗凡, 岳林海, 金达莱, 等. 水处理氢氧化镁微晶性质研究. *无机化学学报*, 2003, **19**(6): 636–640.