



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103956406 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201410152965. 2

(22) 申请日 2014. 04. 16

(71) 申请人 渤海大学

地址 121000 辽宁省锦州市高新技术产业区  
科技路 19 号

(72) 发明人 钟敏 张伟 王秋实

(74) 专利代理机构 锦州辽西专利事务所 21225

代理人 李辉

(51) Int. Cl.

H01L 31/18(2006. 01)

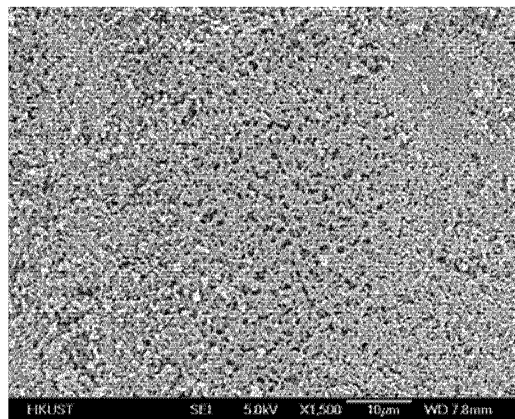
权利要求书3页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

一种 superstrate 结构铜锌锡硫太阳能电池的非真空制备方法

(57) 摘要

一种 superstrate 结构铜锌锡硫太阳能电池的非真空制备方法,步骤是:a、提供衬底;b、导电层制备:在衬底表面雾化热解沉积掺氟二氧化锡薄膜、掺铟二氧化锡薄膜或掺铝氧化锌薄膜;c、致密层制备:在导电层表面雾化热解沉积二氧化钛薄膜或氧化锌薄膜;d、缓冲层制备:采用雾化热解或化学浴在致密层表面制备硫化镉薄膜、硫化锌薄膜、掺铟硫化铟薄膜、氢氧硫化铟薄膜或氧硫化锌薄膜;e、吸收层制备:在缓冲层表面雾化热解沉积铜锌锡硫薄膜,并进行退火处理;f、上电极制备:采用丝网印刷方式在吸收层表面印刷石墨浆或银浆并进行退火处理。优点是:该方法生产成本低廉,操作简单,对环境友好,适合太阳能电池的产业化生产。



1. 一种 superstrate 结构铜锌锡硫太阳能电池的非真空制备方法,其特征是:具体步骤是:

a、提供衬底

选用清洗干净的玻璃片、透明塑料片或聚酰亚胺片作为衬底;

b、导电层制备

配制导电层前驱溶液进行雾化热解沉积,所述导电层前驱溶液为氟化氨-四氯化锡前驱溶液、三氯化铟-四氯化锡前驱溶液或铝盐-醋酸锌前驱溶液,导电层前驱溶液经超声雾化成气体,在衬底表面热解沉积成厚度为  $0.5\mu\text{m} \sim 1.5\mu\text{m}$  的掺氟二氧化锡薄膜、掺铟二氧化锡薄膜或掺铝氧化锌薄膜作为导电层;

c、致密层制备

配制致密层前驱溶液进行雾化热解沉积,所述致密层前驱溶液为异丙醇钛前驱溶液或异丙醇锌前驱溶液,致密层前驱溶液经超声雾化成气体,以压缩空气、氮气或氩气为载气,在导电层表面热解沉积成厚度为  $20\text{nm} \sim 200\text{nm}$  的二氧化钛薄膜或氧化锌薄膜作为致密层;

d、缓冲层制备

采用雾化热解或化学浴在致密层表面制备厚度为  $20\text{nm} \sim 200\text{nm}$  的缓冲层,所述缓冲层为硫化镉薄膜、硫化锌薄膜、掺铟硫化镉薄膜、氢氧硫化镉薄膜或氧硫化锌薄膜;

e、吸收层制备

配制吸收层前驱溶液进行雾化热解沉积,将吸收层前驱溶液经超声雾化成气体,以氮气或氩气为载气,在缓冲层表面热解沉积成厚度为  $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  铜锌锡硫薄膜,并进行退火处理,得到铜锌锡硫吸收层;

配制吸收层前驱溶液时,将铜盐、锌盐、锡盐和硫脲加入溶剂中,配制成铜盐浓度为  $0.2\text{mol/L} \sim 1\text{mol/L}$ 、锌盐浓度为  $0.2\text{mol/L} \sim 1\text{mol/L}$ 、锡盐浓度为  $0.2\text{mol/L} \sim 1\text{mol/L}$ 、硫脲浓度为  $0.5\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$  的混合溶液,所述铜盐为二氯化铜、氯化亚铜或碘化亚铜,所述锌盐为二氯化锌或碘化锌,所述锡盐为二氯化锡、四氯化锡或四碘化锡,所述溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺和单乙醇胺按照体积比  $1:1 \sim 1:5$  配制的混合溶液、二甲基亚砷、甲醇、乙醇、水中的一种;

退火处理时,通入氢气体积百分含量为  $0.1\% \sim 4\%$  的氮氢混合气、硫化氢体积百分含量为  $0.1\% \sim 15\%$  硫化氢稀释气体、高纯氮气或氩气为保护气,退火温度为  $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ ,升温时间为  $0.5\text{min} \sim 10\text{min}$ ,退火时间为  $5\text{min} \sim 60\text{min}$ ,降温时间为  $1\text{min} \sim 15\text{min}$  或  $30\text{min} \sim 60\text{min}$ ;

f、上电极制备

采用丝网印刷方式在吸收层表面印刷石墨浆或银浆并进行退火处理,或采用真空热蒸发方式或电子束蒸发方式在吸收层表面蒸镀银、金、钼、二硫化钼,制备厚度为  $50\text{nm} \sim 150\text{nm}$  的上电极,真空热蒸发或电子束蒸发时的电流为  $80\text{A} \sim 120\text{A}$ ;退火处理时,通入氢气体积百分含量为  $0.1\% \sim 4\%$  的氮氢混合气、硫化氢体积百分含量为  $0.1\% \sim 15\%$  硫化氢稀释气体、高纯氮气或氩气为保护气,退火温度为  $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ ,升温时间为  $0.5\text{min} \sim 10\text{min}$ ,退火时间为  $5\text{min} \sim 60\text{min}$ ,降温时间为  $1\text{min} \sim 15\text{min}$  或  $30\text{min} \sim 60\text{min}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的 superstrate 结构铜锌锡硫太阳能电池的非真空制备方法,其

特征是：

制备导电层、致密层、缓冲层、吸收层，进行雾化热解沉积时，气体流量保持在 5mL/min ~ 30mL/min，沉积时间为 1min ~ 30min，沉积温度为 300℃ ~ 600℃，喷口到热台距离为 0.5cm ~ 15cm。

3. 根据权利要求 1 所述的 superstrate 结构铜锌锡硫太阳能电池的非真空制备方法，其特征是：

步骤 b 的氟化氨 - 四氯化锡前驱溶液中氟化氨的浓度为 1mol/L ~ 2mol/L、四氯化锡的浓度为 0.6 mol/L ~ 1 mol/L，溶剂为蒸馏水、甲醇、乙醇中的至少一种；三氯化铟 - 四氯化锡前驱溶液中三氯化铟的浓度 0.6 mol/L ~ 1 mol/L、四氯化锡的浓度为 1mol/L ~ 2mol/L，溶剂为甲醇或乙醇；铝盐 - 醋酸锌前驱溶液中铝盐的浓度 0.6 mol/L ~ 1 mol/L、醋酸锌的浓度为 1mol/L ~ 2mol/L，溶剂为甲醇或乙醇，所述铝盐为碘化铝或乙酸铝。

4. 根据权利要求 1 所述的 superstrate 结构铜锌锡硫太阳能电池的非真空制备方法，其特征是：

步骤 c 配制异丙醇铟前驱溶液时，将异丙醇铟与乙醇溶液按照摩尔比 1:1 ~ 1:5 混合均匀；配制异丙醇锌前驱溶液时，将异丙醇锌与乙醇溶液按照摩尔比 1:1 ~ 1:5 混合均匀。

5. 根据权利要求 1 所述的 superstrate 结构铜锌锡硫太阳能电池的非真空制备方法，其特征是：

雾化热解制备缓冲层时，首先配制缓冲层前驱溶液，缓冲层前驱溶液经超声雾化成气体，在致密层表面热解沉积成缓冲层，硫化镉薄膜缓冲层、硫化锌薄膜缓冲层、掺铟硫化镉薄膜缓冲层制备时，通入氮气或氩气作为载气；氢氧硫化镉薄膜缓冲层、氧硫化锌薄膜缓冲层制备时，通入压缩空气作为载气。

6. 根据权利要求 5 所述的 superstrate 结构铜锌锡硫太阳能电池的非真空制备方法，其特征是：

制备硫化镉薄膜时，首先配制乙酸镉的浓度为 0.05 mol/L ~ 0.5 mol/L、硫脲的浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L 的缓冲层前驱溶液，其中溶剂为蒸馏水、甲醇或乙醇；制备硫化锌薄膜时，首先配制乙酸锌的浓度为 0.05 mol/L ~ 0.5 mol/L、硫脲的浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L 的缓冲层前驱溶液，其中溶剂为蒸馏水、甲醇或乙醇；制备掺铟硫化镉薄膜时，首先配制三氯化铟的浓度为 0.1mol/L ~ 0.6mol/L、三氯化铟的浓度为 0.05 mol/L ~ 0.5 mol/L、硫脲的浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L 的缓冲层前驱溶液，其中溶剂为甲醇或乙醇；制备氢氧硫化镉薄膜时，首先配制三氯化铟浓度为 0.1mol/L ~ 0.6mol/L、硫脲浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L 的缓冲层前驱溶液，其中溶剂为蒸馏水、甲醇或乙醇；制备氧硫化锌薄膜时，首先配制乙酸锌浓度为 0.1mol/L ~ 0.6mol/L、硫脲浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L 的缓冲层前驱溶液，其中溶剂为蒸馏水、甲醇或乙醇。

7. 根据权利要求 1 所述的 superstrate 结构铜锌锡硫太阳能电池的非真空制备方法，其特征是：采用化学浴制备缓冲层，硫化镉薄膜制备时，将乙酸镉、氯化铵、硫脲和氨水装有蒸馏水的烧杯中，配制成乙酸镉浓度为 0.05 mol/L ~ 0.5 mol/L、氯化铵浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L、硫脲浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L、氨水浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L 的混合溶液；将制备好导电层和致密层的衬底放入烧杯中，在 -10℃ ~ 90℃ 下反应 10min ~ 100min，在致密层表面形成硫化镉薄膜；

硫化锌薄膜制备时,将乙酸锌、氯化铵、硫脲和氨水加入装有蒸馏水的烧杯中,配制成乙酸锌浓度为 0.05 mol/L ~ 0.5 mol/L、氯化铵浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L、硫脲浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L、氨水浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L 的混合溶液;将制备好导电层和致密层的衬底放入烧杯中,在  $-10^{\circ}\text{C}$  ~  $90^{\circ}\text{C}$  下反应 10min ~ 100min,在致密层表面形成硫化锌薄膜;

掺铟硫化铟薄膜制备时,将三氯化铟、三氯化铟、硫脲和氨水加入装有蒸馏水的烧杯中,配制成三氯化铟浓度为 0.1 mol/L ~ 0.6 mol/L、三氯化铟浓度为 0.05 mol/L ~ 0.5 mol/L、硫脲浓度为 0.2mol/L ~ 1 mol/L 和氨水浓度为 0.1mol/L ~ 0.5 mol/L 的混合溶液;将制备好导电层和致密层的衬底放入烧杯中,在  $-10^{\circ}\text{C}$  ~  $90^{\circ}\text{C}$  下反应 10min ~ 100min,在致密层表面形成掺铟硫化铟薄膜;

氢氧硫化铟薄膜制备时,将三氯化铟、硫脲和氨水加入装有蒸馏水的烧杯中,配制成三氯化铟浓度为 0.1 mol/L ~ 0.6 mol/L、硫脲浓度为 0.2mol/L ~ 1 mol/L、氨水浓度 0.2-1 摩尔每升的混合溶液;将制备好导电层和致密层的衬底放入烧杯中,在  $-10^{\circ}\text{C}$  ~  $90^{\circ}\text{C}$  下反应 10min ~ 100min,在致密层表面形成氢氧硫化铟薄膜;

氧硫化锌薄膜制备时,将乙酸锌、硫脲和氨水加入装有蒸馏水的烧杯中,配制成乙酸锌浓度为 0.05mol/L ~ 0.6 mol/L、硫脲浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L、氨水浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L;将制备好导电层和致密层的衬底放入烧杯中,在  $-10^{\circ}\text{C}$  ~  $90^{\circ}\text{C}$  下反应 10min ~ 100min,在致密层表面形成氧硫化锌薄膜。

8. 根据权利要求 1 所述的 superstrate 结构铜锌锡硫太阳能电池的非真空制备方法,其特征是:所述石墨浆是将导电石墨与纤维素、松油醇分别按照质量比 10:3 ~ 10:2、10:2 ~ 10:1 混合而成,真空热蒸发法或电子束蒸发所用的材料银、金、钼或二硫化钼的纯度为 99.9% ~ 99.99%。

9. 根据权利要求 1 所述的 superstrate 结构铜锌锡硫太阳能电池的非真空制备方法,其特征是:清洗衬底时,把衬底放进烧杯中,倒入丙酮,超声清洗 5min ~ 8min,再用酒精超声清洗 5min ~ 8min,然后用饱和氢氧化钠乙醇溶液浸泡超声清洗 20min ~ 25min,最后用去离子水冲洗,自然干燥。

## 一种 superstrate 结构铜锌锡硫太阳电池的非真空制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池制备及应用领域,特别涉及一种 superstrate 结构铜锌锡硫太阳电池的非真空制备方法。

### 背景技术

[0002] 薄膜太阳电池的薄膜制备与电池本身结构有关,薄膜太阳电池主要有两种结构: substrate 结构和 superstrate 结构,其中铜铟镓硒太阳电池是 substrate 结构中的代表,碲化镉太阳电池是 superstrate 结构中的代表。superstrate 结构相对简单,容易封装,这是碲化镉电池能大规模产业化的原因之一,另外,也有利于在叠层电池上使用。而 substrate 结构相对复杂,主要与电池设计及制备工艺有关。

[0003] 碲化镉 (CdTe) 电池和铜铟镓硒 ( $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ ) 电池已市场化,但存在价格昂贵甚至有毒的问题,因此研发低成本高效率的太阳电池是光伏产业发展的核心内容,而寻找廉价、环保、光伏转换效率高的半导体材料是发展太阳电池技术的关键。新型四元半导体: 如铜锌锡硫 ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  简称 CZTS) 和铜锌锡硒 ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  简称 CZTSe), 它们具备光吸收强、组成元素储量丰富、无毒等优点,有望取代碲化镉和铜铟镓硒电池,成为下一代高效、廉价薄膜太阳能电池,并实现大面积应用。

[0004] 目前,铜锌锡硒太阳电池主流是使用 substrate 结构,技术移植于铜铟镓硒太阳电池,尽管电池效率较高,但是背电极、吸收层、窗口层、顶电极等膜层制备普遍采用真空蒸发或溅射的方法,制造成本较高,而且通常要采用剧毒的硒化工艺,对环境不利。而 superstrate 结构的铜锌锡硫太阳电池暂时未见报道。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种 superstrate 结构铜锌锡硫太阳电池的非真空制备方法,该方法生产成本低廉,操作简单,对环境友好,适合太阳电池的产业化生产。

[0006] 本发明的技术解决方案是:

一种 superstrate 结构铜锌锡硫太阳电池的非真空制备方法,其具体步骤是:

a、提供衬底

选用清洗干净的玻璃片、透明塑料片或聚酰亚胺片作为衬底;

b、导电层制备

配制导电层前驱溶液,所述导电层前驱溶液为氟化氨-四氯化锡前驱溶液、三氯化铟-四氯化锡前驱溶液或铝盐-醋酸锌前驱溶液,导电层前驱溶液经超声雾化成气体,在衬底表面热解沉积成厚度为  $0.5\mu\text{m} \sim 1.5\mu\text{m}$  的掺氟二氧化锡薄膜、掺铟二氧化锡薄膜或掺铝氧化锌薄膜作为导电层;

c、致密层制备

配制致密层前驱溶液,所述致密层前驱溶液为异丙醇钛前驱溶液或异丙醇锌前驱溶

液,致密层前驱溶液经超声雾化成气体,以压缩空气、氮气或氩气为载气,在导电层表面热解沉积成厚度为 20nm ~ 200nm 的二氧化钛薄膜或氧化锌薄膜作为致密层;

#### d、缓冲层制备

采用雾化热解或化学浴在致密层表面制备厚度为 20nm ~ 200nm 的缓冲层,所述缓冲层为硫化镉薄膜、硫化锌薄膜、掺铈硫化镉薄膜、氢氧硫化镉薄膜或氧硫化锌薄膜;

#### e、吸收层制备

配制吸收层前驱溶液,将吸收层前驱溶液经超声雾化成气体,以氮气或氩气为载气,在缓冲层表面制备厚度为  $1\mu\text{m}$  ~  $10\mu\text{m}$  铜锌锡硫薄膜,并进行退火处理,得到铜锌锡硫吸收层;

配制吸收层前驱溶液时,将铜盐、锌盐、锡盐和硫脲加入溶剂中,配制成铜盐浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L、锌盐浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L、锡盐浓度为 0.2 mol/L ~ 1 mol/L、硫脲浓度为 0.5mol/L ~ 5 mol/L 的混合溶液,所述铜盐为二氯化铜、氯化亚铜或碘化亚铜,所述锌盐为二氯化锌或碘化锌,所述锡盐为二氯化锡、四氯化锡或四碘化锡,所述溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 和单乙醇胺按照体积比 1:1 ~ 1:5 配制的混合溶液、二甲基亚砷 (DMSO)、甲醇、乙醇、水中的一种;

退火处理时,通入氢气体积百分含量为 0.1% ~ 4% 的氮氢混合气、硫化氢体积百分含量为 0.1% ~ 15% 硫化氢稀释气体、高纯氮气或氩气为保护气,退火温度为 300℃ ~ 600℃,升温时间为 0.5min ~ 10 min,退火时间为 5 min ~ 60 min,降温时间为 1 min ~ 15 min 或 30 min ~ 60 min;

#### f、上电极制备

采用丝网印刷方式在吸收层表面印刷石墨浆或银浆并进行退火处理,或采用真空热蒸发方式或电子束蒸发方式在吸收层表面蒸镀银、金、钼、二硫化钼,制备厚度为 50nm ~ 150nm 的上电极,真空热蒸发或电子束蒸发时的电流为 80 A ~ 120A;退火处理时,通入氢气体积百分含量为 0.1% ~ 4% 的氮氢混合气、硫化氢体积百分含量为 0.1% ~ 15% 硫化氢稀释气体、高纯氮气或氩气为保护气,退火温度为 300℃ ~ 600℃,升温时间为 0.5min ~ 10 min,退火时间为 5 min ~ 60 min,降温时间为 1 min ~ 15 min 或 30 min ~ 60 min。

[0007] 制备导电层、致密层、缓冲层、吸收层,进行雾化热解沉积时,气体流量保持在 5mL/min ~ 30mL/min,沉积时间为 1min ~ 30min,沉积温度为 300℃ ~ 600℃,喷口到热台距离为 0.5cm ~ 15cm。

[0008] 步骤 b 的氟化氨 - 四氯化锡前驱溶液中氟化氨的浓度为 1mol/L ~ 2mol/L、四氯化锡的浓度为 0.6 mol/L ~ 1 mol/L,溶剂为蒸馏水、甲醇、乙醇中的至少一种;三氯化铈 - 四氯化锡前驱溶液中三氯化铈的浓度 0.6 mol/L ~ 1 mol/L、四氯化锡的浓度为 1mol/L ~ 2mol/L,溶剂为甲醇或乙醇;铝盐 - 醋酸锌前驱溶液中铝盐的浓度 0.6 mol/L ~ 1 mol/L、醋酸锌的浓度为 1mol/L ~ 2mol/L,溶剂为甲醇或乙醇,所述铝盐为碘化铝或乙酸铝。

[0009] 步骤 c 配制异丙醇钛前驱溶液时,将异丙醇钛与乙醇溶液按照摩尔比 1:1 ~ 1:5 混合均匀;配制异丙醇锌前驱溶液时,将异丙醇锌与乙醇溶液按照摩尔比 1:1 ~ 1:5 混合均匀。

[0010] 雾化热解制备缓冲层时,首先配制缓冲层前驱溶液,缓冲层前驱溶液经超声雾化成气体,在致密层表面热解沉积成缓冲层,硫化镉薄膜缓冲层、硫化锌薄膜缓冲层、掺铈硫

化铟薄膜缓冲层制备时,通入氮气或氩气作为载气;氢氧硫化铟薄膜缓冲层、氧硫化锌薄膜缓冲层制备时,通入压缩空气作为载气。

[0011] 制备硫化镉薄膜时,首先配制乙酸镉的浓度为 $0.05\text{ mol/L} \sim 0.5\text{ mol/L}$ 、硫脲的浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 的缓冲层前驱溶液,其中溶剂为蒸馏水、甲醇或乙醇;制备硫化锌薄膜时,首先配制乙酸锌的浓度为 $0.05\text{ mol/L} \sim 0.5\text{ mol/L}$ 、硫脲的浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 的缓冲层前驱溶液,其中溶剂为蒸馏水、甲醇或乙醇;制备掺铟硫化铟薄膜时,首先配制三氯化铟的浓度为 $0.1\text{ mol/L} \sim 0.6\text{ mol/L}$ 、三氯化铟的浓度为 $0.05\text{ mol/L} \sim 0.5\text{ mol/L}$ 、硫脲的浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 的缓冲层前驱溶液,其中溶剂为甲醇或乙醇;制备氢氧硫化铟薄膜时,首先配制三氯化铟浓度为 $0.1\text{ mol/L} \sim 0.6\text{ mol/L}$ 、硫脲浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 的缓冲层前驱溶液,其中溶剂为蒸馏水、甲醇或乙醇;制备氧硫化锌薄膜时,首先配制乙酸锌浓度为 $0.1\text{ mol/L} \sim 0.6\text{ mol/L}$ 、硫脲浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 的缓冲层前驱溶液,其中溶剂为蒸馏水、甲醇或乙醇。

[0012] 采用化学浴制备缓冲层,硫化镉薄膜制备时,将乙酸镉、氯化铵、硫脲和氨水装有蒸馏水的烧杯中,配制成乙酸镉浓度为 $0.05\text{ mol/L} \sim 0.5\text{ mol/L}$ 、氯化铵浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 、硫脲浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 、氨水浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 的混合溶液;将制备好导电层和致密层的衬底放入烧杯中,在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 下反应 $10\text{min} \sim 100\text{min}$ ,在致密层表面形成硫化镉薄膜;

硫化锌薄膜制备时,将乙酸锌、氯化铵、硫脲和氨水加入装有蒸馏水的烧杯中,配制成乙酸锌浓度为 $0.05\text{ mol/L} \sim 0.5\text{ mol/L}$ 、氯化铵浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 、硫脲浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 、氨水浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 的混合溶液;将制备好导电层和致密层的衬底放入烧杯中,在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 下反应 $10\text{min} \sim 100\text{min}$ ,在致密层表面形成硫化锌薄膜;

掺铟硫化铟薄膜制备时,将三氯化铟、三氯化铟、硫脲和氨水加入装有蒸馏水的烧杯中,配制成三氯化铟浓度为 $0.1\text{ mol/L} \sim 0.6\text{ mol/L}$ 、三氯化铟浓度为 $0.05\text{ mol/L} \sim 0.5\text{ mol/L}$ 、硫脲浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 和氨水浓度为 $0.1\text{ mol/L} \sim 0.5\text{ mol/L}$ 的混合溶液;将制备好导电层和致密层的衬底放入烧杯中,在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 下反应 $10\text{min} \sim 100\text{min}$ ,在致密层表面形成掺铟硫化铟薄膜;

氢氧硫化铟薄膜制备时,将三氯化铟、硫脲和氨水加入装有蒸馏水的烧杯中,配制成三氯化铟浓度为 $0.1\text{ mol/L} \sim 0.6\text{ mol/L}$ 、硫脲浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 、氨水浓度 $0.2 \sim 1$ 摩尔每升的混合溶液;将制备好导电层和致密层的衬底放入烧杯中,在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 下反应 $10\text{min} \sim 100\text{min}$ ,在致密层表面形成氢氧硫化铟薄膜;

氧硫化锌薄膜制备时,将乙酸锌、硫脲和氨水加入装有蒸馏水的烧杯中,配制成乙酸锌浓度为 $0.05\text{ mol/L} \sim 0.6\text{ mol/L}$ 、硫脲浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 、氨水浓度为 $0.2\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ ;将制备好导电层和致密层的衬底放入烧杯中,在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 下反应 $10\text{min} \sim 100\text{min}$ ,在致密层表面形成氧硫化锌薄膜。

[0013] 所述石墨浆是将导电石墨与纤维素、松油醇分别按照质量比 $10:3 \sim 10:2$ 、 $10:2 \sim 10:1$ 混合而成,真空热蒸发法或电子束蒸发所用的材料银、金、钼或二硫化钼的纯度为 $99.9\% \sim 99.99\%$ 。

[0014] 清洗衬底时,把衬底放进烧杯中,倒入丙酮,超声清洗 $5\text{min} \sim 8\text{min}$ ,再用酒精超声

清洗 5min ~ 8min, 然后用饱和氢氧化钠乙醇溶液浸泡超声清洗 20min ~ 25min, 最后用去离子水冲洗, 自然干燥。

[0015] 本发明的有益效果:

(1) 制备过程中除了制备上电极以外所有膜层完全是在非真空条件下进行的, 制备薄膜过程主要采用雾化热解或化学浴进行, 使用原料为廉价无机盐类, 原料利用率高, 与常规的真空蒸发或溅射以及硒化工艺相比具有生产成本低廉的优点。

[0016] (2) 采用雾化热解的方式适合大面积太阳电池的制备, 有利于太阳电池的产业化。

[0017] (3) 电池制备过程中使用的原料无毒, 避免了有毒的硒化处理过程, 安全无污染, 对环境友好。

## 附图说明

[0018] 图 1 为本发明的掺氟二氧化锡导电层的 XRD 图;

图 2 为本发明的硫化镉缓冲层的 XRD 图;

图 3 为本发明的铜锌锡硫吸收层的 XRD 图;

图 4 为本发明的铜锌锡硫吸收层的拉曼谱图;

图 5 为本发明的铜锌锡硫吸收层的扫描电镜图;

图 6 为本发明的掺铟二氧化锡导电层的 XRD 图;

图 7 为本发明的硫化锌缓冲层的 XRD 图;

图 8 为本发明的掺铝氧化锌导电层的 XRD 图。

## 具体实施方式

[0019] 实施例 1

### a、提供衬底

选用玻璃片作为衬底, 把衬底放进烧杯中, 倒入丙酮, 超声清洗 5min, 再用酒精超声清洗 5min, 然后用饱和氢氧化钠乙醇溶液浸泡超声清洗 20min, 最后用去离子水冲洗, 自然干燥;

### b、导电层制备

将氟化氨和四氯化锡加入蒸馏水中配制氟化氨的浓度为 1mol/L、四氯化锡的浓度为 0.6 mol/L 的氟化氨 - 四氯化锡前驱溶液, 氟化氨 - 四氯化锡前驱溶液经超声雾化成气体, 在衬底表面热解沉积成厚度为 0.5  $\mu\text{m}$  的掺氟二氧化锡薄膜作为导电层, 热解沉积时气体流量保持在 5mL/min, 沉积时间为 1min, 沉积温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ , 喷口到热台距离为 0.5cm;

### c、致密层制备

将异丙醇钛与乙醇溶液按照摩尔比 1:1 混合均匀配制成异丙醇钛前驱溶液, 异丙醇钛前驱溶液经超声雾化成气体, 以压缩空气为载气, 在导电层表面热解沉积成厚度为 20nm 的二氧化钛薄膜作为致密层, 热解沉积时气体流量保持在 5mL/min, 沉积时间为 1min, 沉积温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ , 喷口到热台距离为 0.5cm;

### d、缓冲层制备

将乙酸镉和硫脲加入蒸馏水中配制成乙酸镉的浓度为 0.05 mol/L、硫脲的浓度为 0.2 mol/L 的乙酸镉 - 硫脲前驱溶液, 乙酸镉 - 硫脲前驱溶液经超声雾化成气体, 以氮气为载



气,在致密层表面制备厚度为 20nm 的硫化镉薄膜缓冲层,热解沉积时气体流量保持在 5mL/min,沉积时间为 1min,沉积温度为 300℃,喷口到热台距离为 0.5cm;

#### e、吸收层制备

将二氯化铜、二氯化锌、二氯化锡和硫脲加入甲醇中,配制成二氯化铜浓度为 0.2 mol/L、二氯化锌浓度为 0.2 mol/L、二氯化锡浓度为 0.2 mol/L、硫脲浓度为 0.5mol/L 的吸收层前驱溶液,将吸收层前驱溶液经超声雾化成气体,以氩气为载气,在缓冲层表面热解沉积成厚度为 1 μ m 铜锌锡硫薄膜,热解沉积时气体流量保持在 5mL/min,沉积时间为 1min 沉积温度为 100℃,喷口到热台距离为 0.5cm;然后进行退火处理,退火处理时,通入氢气体积百分含量为 0.1% 的氮氢混合气,退火温度为 300℃,升温时间为 0.5 min,退火时间为 60 min,降温时间为 1min,得到铜锌锡硫吸收层;

#### f、上电极制备

采用丝网印刷方式在吸收层表面印刷石墨浆,所述石墨浆是将导电石墨与纤维素、松油醇分别按照质量比 10:3:2 混合而成,然后进行退火处理,得到厚度为 500 nm 的上电极,退火处理时,通入高纯氮气为保护气,退火温度为 300℃,升温时间为 0.5min,退火时间为 60 min,降温时间为 1min。

### [0020] 实施例 2

#### a、提供衬底

选用玻璃片作为衬底,把衬底放进烧杯中,倒入丙酮,超声清洗 8min,再用酒精超声清洗 8min,然后用饱和氢氧化钠乙醇溶液浸泡超声清洗 25min,最后用去离子水冲洗,自然干燥;

#### b、导电层制备

将氟化氨和四氯化锡加入乙醇中配制氟化氨的浓度为 2mol/L、四氯化锡的浓度为 1 mol/L 的氟化氨 - 四氯化锡前驱溶液,氟化氨 - 四氯化锡前驱溶液经超声雾化成气体,在衬底表面热解沉积成厚度为 1.5 μ m 的掺氟二氧化锡薄膜作为导电层,热解沉积时气体流量保持在 30mL/min,沉积时间为 30min,沉积温度为 600℃,喷口到热台距离为 15cm;

#### c、致密层制备

将异丙醇钛与乙醇溶液按照摩尔比 1:5 混合均匀配制成异丙醇钛前驱溶液,异丙醇钛前驱溶液经超声雾化成气体,以氩气为载气,在导电层表面热解沉积成厚度为 200nm 的二氧化钛薄膜作为致密层,热解沉积时气体流量保持在 30mL/min,沉积时间为 30min,沉积温度为 600℃,喷口到热台距离为 15cm;

#### d、缓冲层制备

将乙酸镉和硫脲加入蒸馏水中配制成乙酸镉的浓度为 0.5 mol/L、硫脲的浓度为 1mol/L 的乙酸镉 - 硫脲前驱溶液,乙酸镉 - 硫脲前驱溶液经超声雾化成气体,以氩气为载气,在致密层表面制备厚度为 200nm 的硫化镉薄膜缓冲层,热解沉积时气体流量保持在 30mL/min,沉积时间为 30min,沉积温度为 600℃,喷口到热台距离为 15cm;

#### e、吸收层制备

将碘化亚铜、碘化锌、四碘化锡和硫脲加入乙醇中,配制成碘化亚铜浓度为 1mol/L、碘化锌浓度为 1 mol/L、四碘化锡浓度为 1mol/L、硫脲浓度为 5mol/L 的吸收层前驱溶液,将吸收层前驱溶液经超声雾化成气体,以氩气为载气,在缓冲层表面热解沉积成厚度为

10  $\mu\text{m}$  铜锌锡硫薄膜,热解沉积时气体流量保持在 30mL/min,沉积时间为 30min,沉积温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ ,喷口到热台距离为 15cm;然后进行退火处理,退火处理时,通入氩气,退火温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ ,升温时间为 10min,退火时间为 5min,降温时间为 60min,得到铜锌锡硫吸收层;

#### f、上电极制备

采用丝网印刷方式在吸收层表面印刷银浆,然后进行退火处理,得到厚度为 150 nm 的上电极,退火处理时,通入氩气,退火温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ ,升温时间为 10min,退火时间为 5min,降温时间为 60min。

### [0021] 实施例 3

#### a、提供衬底

选用聚酰亚胺片作为衬底,把衬底放进烧杯中,倒入丙酮,超声清洗 6min,再用酒精超声清洗 6min,然后用饱和氢氧化钠乙醇溶液浸泡超声清洗 22min,最后用去离子水冲洗,自然干燥;

#### b、导电层制备

将氟化氨和四氯化锡加入甲醇中配制氟化氨的浓度为 1.5mol/L、四氯化锡的浓度为 0.8 mol/L 的氟化氨 - 四氯化锡前驱溶液,氟化氨 - 四氯化锡前驱溶液经超声雾化成气体,在衬底表面热解沉积成厚度为 1  $\mu\text{m}$  的掺氟二氧化锡薄膜作为导电层,热解沉积时气体流量保持在 15mL/min,沉积时间为 15min,沉积温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ ,喷口到热台距离为 8cm;掺氟二氧化锡薄膜导电层的 XRD 图如图 1 所示,图中 a 表示商品掺氟二氧化锡(FTO),b 表示本发明中雾化热解法制得的掺氟二氧化锡(FTO),由图 1 可以看出,二者谱图基本吻合,表明制得的掺氟二氧化锡(FTO)为纯相;

#### c、致密层制备

将异丙醇钛与乙醇溶液按照摩尔比 1:2 混合均匀配制成异丙醇钛前驱溶液,异丙醇钛前驱溶液经超声雾化成气体,以氩气为载气,在导电层表面热解沉积成厚度为 100nm 的二氧化钛薄膜作为致密层,热解沉积时气体流量保持在 15mL/min,沉积时间为 15min,沉积温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ ,喷口到热台距离为 8cm;

#### d、缓冲层制备

将乙酸镉和硫脲加入蒸馏水中配制成乙酸镉的浓度为 0.2 mol/L、硫脲的浓度为 0.5 mol/L 的乙酸镉 - 硫脲前驱溶液,乙酸镉 - 硫脲前驱溶液经超声雾化成气体,以氩气为载气,在致密层表面制备厚度为 100nm 的硫化镉薄膜缓冲层,热解沉积时气体流量保持在 15mL/min,沉积时间为 15min,沉积温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ ,喷口到热台距离为 8cm;硫化镉缓冲层的 XRD 图如图 2 所示;

#### e、吸收层制备

将二氯化铜、二氯化锌、四氯化锡和硫脲加入溶剂中,配制成二氯化铜浓度为 0.2 mol/L、二氯化锌浓度为 0.2 mol/L、四氯化锡浓度为 0.2 mol/L、硫脲浓度为 0.5mol/L 的吸收层前驱溶液,所述溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和单乙醇胺按照体积比 1:1 配制的混合溶液;将吸收层前驱溶液经超声雾化成气体,以氩气为载气,在缓冲层表面热解沉积成厚度为 5  $\mu\text{m}$  铜锌锡硫薄膜,热解沉积时气体流量保持在 15mL/min,沉积时间为 15min,沉积温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ ,喷口到热台距离为 8cm;然后进行退火处理,退火处理时,通入高纯氮气为保护气,退火温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ ,升温时间为 5min,退火时间为 30min,降温时间为 15min,得到铜锌锡

硫吸收层；铜锌锡硫吸收层的 XRD 图如图 3 所示，铜锌锡硫吸收层的拉曼谱图如图 4 所示，铜锌锡硫吸收层的扫描电镜图如图 5 所示，由图 5 可以看出铜锌锡硫吸收层分布均匀；

#### f、上电极制备

采用真空热蒸发方式，用纯度为 99.9% 的金 (Au) 在吸收层表面蒸镀金，然后进行退火处理，得到厚度为 100 nm 的上电极，退火处理时，通入高纯氮气为保护气，退火温度为 400℃，升温时间为 5min，退火时间为 30min，降温时间为 15min。

### [0022] 实施例 4

#### a、提供衬底

选用玻璃片作为衬底，把衬底放进烧杯中，倒入丙酮，超声清洗 6min，再用酒精超声清洗 6min，然后用饱和氢氧化钠乙醇溶液浸泡超声清洗 22min，最后用去离子水冲洗，自然干燥；

#### b、导电层制备

将三氯化铟和四氯化锡加入甲醇中配制氟化氢的浓度为 0.8mol/L、四氯化锡的浓度为 1.5 mol/L 的三氯化铟-四氯化锡前驱溶液，三氯化铟-四氯化锡前驱溶液经超声雾化成气体，在衬底表面热解沉积成厚度为 1 μm 的掺铟二氧化锡薄膜作为导电层，热解沉积时气体流量保持在 15mL/min，沉积时间为 15min，沉积温度为 400℃，喷口到热台距离为 8cm；掺铟二氧化锡薄膜导电层的 XRD 图如图 6 所示；用四探针法测试得到掺铟二氧化锡的方块电阻为 10 Ω/□；

#### c、致密层制备

将异丙醇锌与乙醇溶液按照摩尔比 1:2 混合均匀配制成异丙醇锌前驱溶液，异丙醇锌前驱溶液经超声雾化成气体，以压缩空气为载气，在导电层表面热解沉积成厚度为 100nm 的氧化锌薄膜作为致密层，热解沉积时气体流量保持在 15mL/min，沉积时间为 15min，沉积温度为 400℃，喷口到热台距离为 8cm；

#### d、缓冲层制备

将乙酸锌、氯化铵、硫脲和氨水加入装有蒸馏水的烧杯中，配制成乙酸锌浓度为 0.05 mol/L、氯化铵浓度为 0.2 mol/L、硫脲浓度为 0.2 mol/L、氨水浓度为 0.2 mol/L 的混合溶液；将制备好导电层和致密层的衬底放入烧杯中，在 -10℃ 下反应 10min，在致密层表面形成厚度为 100nm 的硫化锌薄膜；硫化锌缓冲层的 XRD 图如图 7 所示；

#### e、吸收层制备

将氯化亚铜、碘化锌、四氯化锡和硫脲加入乙醇中，配制成氯化亚铜浓度为 0.5mol/L、碘化锌浓度为 0.5 mol/L、四氯化锡浓度为 0.5mol/L、硫脲浓度为 2mol/L 的吸收层前驱溶液，将吸收层前驱溶液经超声雾化成气体，以氩气为载气，在缓冲层表面热解沉积成厚度为 5 μm 铜锌锡硫薄膜，热解沉积时气体流量保持在 15mL/min，沉积时间为 15min，沉积温度为 400℃，喷口到热台距离为 8cm；然后进行退火处理，退火处理时，通入高纯氮气为保护气，退火温度为 400℃，升温时间为 5min，退火时间为 30min，降温时间为 15min，得到铜锌锡硫吸收层；

#### f、上电极制备

采用真空热蒸发方式用纯度为 99.9% 的银 (Ag) 在吸收层表面蒸镀银，得到厚度为 100 nm 的上电极，真空热蒸发时的电流为 80A；

### 实施例 5

#### a、提供衬底

选用玻璃片作为衬底,把衬底放进烧杯中,倒入丙酮,超声清洗 6min,再用酒精超声清洗 6min,然后用饱和氢氧化钠乙醇溶液浸泡超声清洗 22min,最后用去离子水冲洗,自然干燥;

#### b、导电层制备

将三氯化铟和四氯化锡加入水中配制氟化氢的浓度为 0.6mol/L、四氯化锡的浓度为 1 mol/L 的三氯化铟 - 四氯化锡前驱溶液,三氯化铟 - 四氯化锡前驱溶液经超声雾化成气体,在衬底表面热解沉积成厚度为 1  $\mu$  m 的掺铟二氧化锡薄膜作为导电层,热解沉积时气体流量保持在 15mL/min,沉积时间为 15min,沉积温度为 400 $^{\circ}$ C,喷口到热台距离为 8cm;

#### c、致密层制备

将异丙醇锌与乙醇溶液按照摩尔比 1:2 混合均匀配制成异丙醇锌前驱溶液,异丙醇锌前驱溶液经超声雾化成气体,以压缩空气为载气,在导电层表面热解沉积成厚度为 100nm 的氧化锌薄膜作为致密层,热解沉积时气体流量保持在 15mL/min,沉积时间为 15min,沉积温度为 400 $^{\circ}$ C,喷口到热台距离为 8cm;

#### d、缓冲层制备

将乙酸锌、氯化铵、硫脲和氨水加入装有蒸馏水的烧杯中,配制成乙酸锌浓度为 0.05 mol/L、氯化铵浓度为 0.2 mol/L、硫脲浓度为 1 mol/L、氨水浓度为 1 mol/L 的混合溶液;将制备好导电层和致密层的衬底放入烧杯中,在 90 $^{\circ}$ C 下反应 100min,在致密层表面形成厚度为 100nm 的硫化锌薄膜;

#### e、吸收层制备

将二氯化铜、二氯化锌、四氯化锡和硫脲加入溶剂中,配制成二氯化铜浓度为 1 mol/L、二氯化锌浓度为 1 mol/L、四氯化锡浓度为 1 mol/L、硫脲浓度为 5 mol/L 的吸收层前驱溶液,所述溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和单乙醇胺按照体积比 1:5 配制的混合溶液;将吸收层前驱溶液经超声雾化成气体,以氩气为载气,在缓冲层表面热解沉积成厚度为 5  $\mu$  m 铜锌锡硫薄膜,热解沉积时气体流量保持在 15mL/min,沉积时间为 15min,沉积温度为 400 $^{\circ}$ C,喷口到热台距离为 8cm;然后进行退火处理,退火处理时,通入高纯氮气为保护气,退火温度为 400 $^{\circ}$ C,升温时间为 5min,退火时间为 30min,降温时间为 15min,得到铜锌锡硫吸收层;

#### f、上电极制备

采用真空热蒸发方式用纯度为 99.9% 的二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 在吸收层表面蒸镀二硫化钼,得到厚度为 100 nm 的上电极,真空热蒸发时的电流为 120A;

### 实施例 6

#### a、提供衬底

选用玻璃片作为衬底,把衬底放进烧杯中,倒入丙酮,超声清洗 6min,再用酒精超声清洗 6min,然后用饱和氢氧化钠乙醇溶液浸泡超声清洗 22min,最后用去离子水冲洗,自然干燥;

#### b、导电层制备

将三氯化铟和四氯化锡加入水中配制氟化氢的浓度为 4mol/L、四氯化锡的浓度为

2mol/L 的三氯化铋-四氯化锡前驱溶液,三氯化铋-四氯化锡前驱溶液经超声雾化成气体,在衬底表面热解沉积成厚度为  $1\mu\text{m}$  的掺铋二氧化锡薄膜作为导电层,热解沉积时气体流量保持在 15mL/min,沉积时间为 15min,沉积温度为  $400^{\circ}\text{C}$ ,喷口到热台距离为 8cm;

#### c、致密层制备

将异丙醇锌与乙醇溶液按照摩尔比 1:2 混合均匀配制成异丙醇锌前驱溶液,异丙醇锌前驱溶液经超声雾化成气体,以压缩空气为载气,在导电层表面热解沉积成厚度为 100nm 的氧化锌薄膜作为致密层,热解沉积时气体流量保持在 15mL/min,沉积时间为 15min,沉积温度为  $400^{\circ}\text{C}$ ,喷口到热台距离为 8cm;

#### d、缓冲层制备

将乙酸锌、氯化铵、硫脲和氨水加入装有蒸馏水的烧杯中,配制成乙酸锌浓度为 0.2mol/L、氯化铵浓度为 0.5 mol/L、硫脲浓度为 0.5mol/L、氨水浓度为 0.5mol/L 的混合溶液;将制备好导电层和致密层的衬底放入烧杯中,在  $50^{\circ}\text{C}$  下反应 50min,在致密层表面形成厚度为 100nm 的硫化锌薄膜;

#### e、吸收层制备

将二氯化铜、二氯化锌、四氯化锡和硫脲加入溶剂中,配制成二氯化铜浓度为 0.5mol/L、二氯化锌浓度为 0.5mol/L、四氯化锡浓度为 0.5mol/L、硫脲浓度为 2mol/L 的吸收层前驱溶液,所述溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和单乙醇胺按照体积比 1:2 配制的混合溶液;将吸收层前驱溶液经超声雾化成气体,以氩气为载气,在缓冲层表面热解沉积成厚度为  $5\mu\text{m}$  铜锌锡硫薄膜,热解沉积时气体流量保持在 15mL/min,沉积时间为 15min,沉积温度为  $400^{\circ}\text{C}$ ,喷口到热台距离为 8cm;然后进行退火处理,退火处理时,通入高纯氮气为保护气,退火温度为  $400^{\circ}\text{C}$ ,升温时间为 5min,退火时间为 30min,降温时间为 15min,得到铜锌锡硫吸收层;

#### f、上电极制备

采用纯度为 99.9% 钼(Mo)真空热蒸发方式在吸收层表面蒸镀钼,得到厚度为 100 nm 的上电极,真空热蒸发的电流为 100A。

### [0023] 实施例 7

步骤 b 导电层的制备:将乙酸铝和醋酸锌加入甲醇中配制乙酸铝的浓度 1 mol/L、醋酸锌的浓度为 1mol/L 的乙酸铝-醋酸锌前驱溶液乙酸铝-醋酸锌前驱溶液经超声雾化成气体,在衬底表面热解沉积成厚度为  $1\mu\text{m}$  的掺铝氧化锌薄膜作为导电层,热解沉积时气体流量保持在 15mL/min,沉积时间为 15min,沉积温度为  $400^{\circ}\text{C}$ ,喷口到热台距离为 8cm;掺铝氧化锌薄膜的 XRD 图如图 8 所示;其它步骤(步骤 a、步骤 c~步骤 f)同实施例 3。

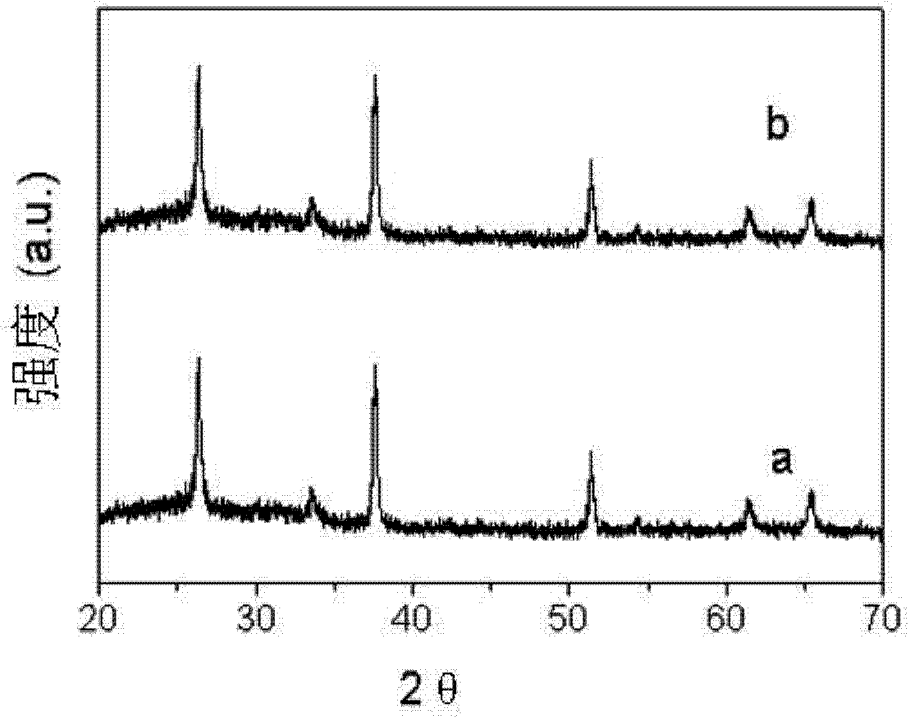


图 1

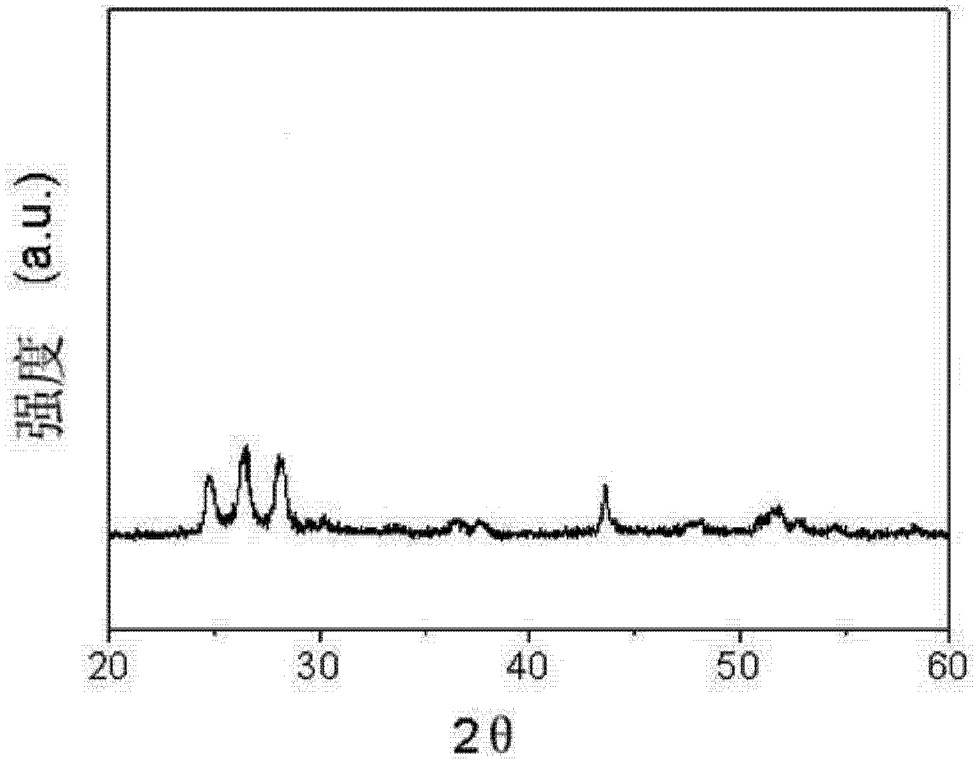


图 2

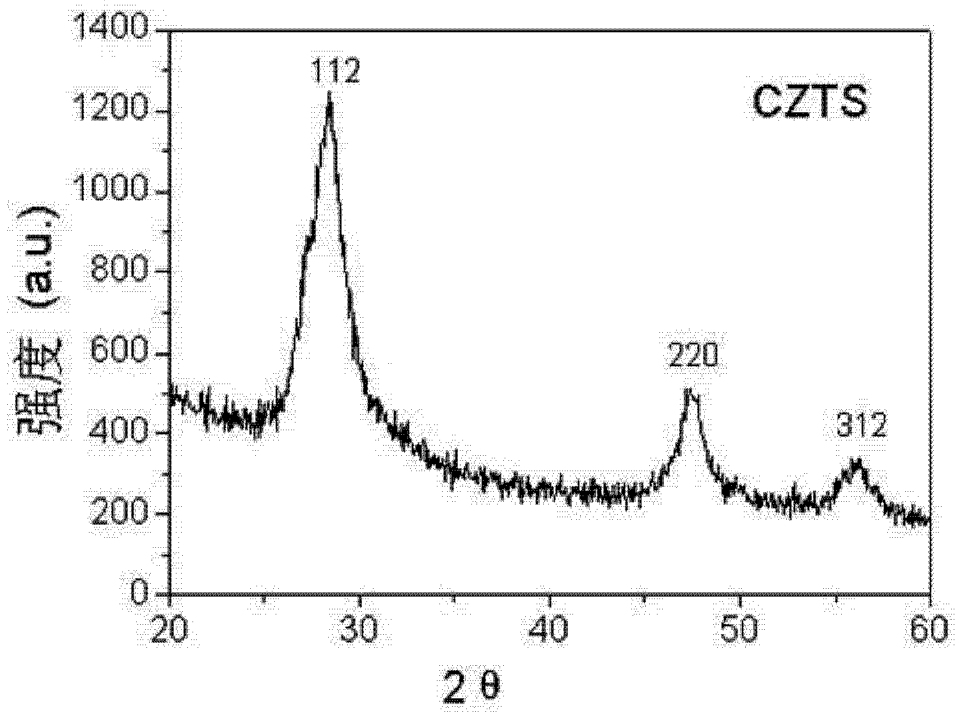


图 3

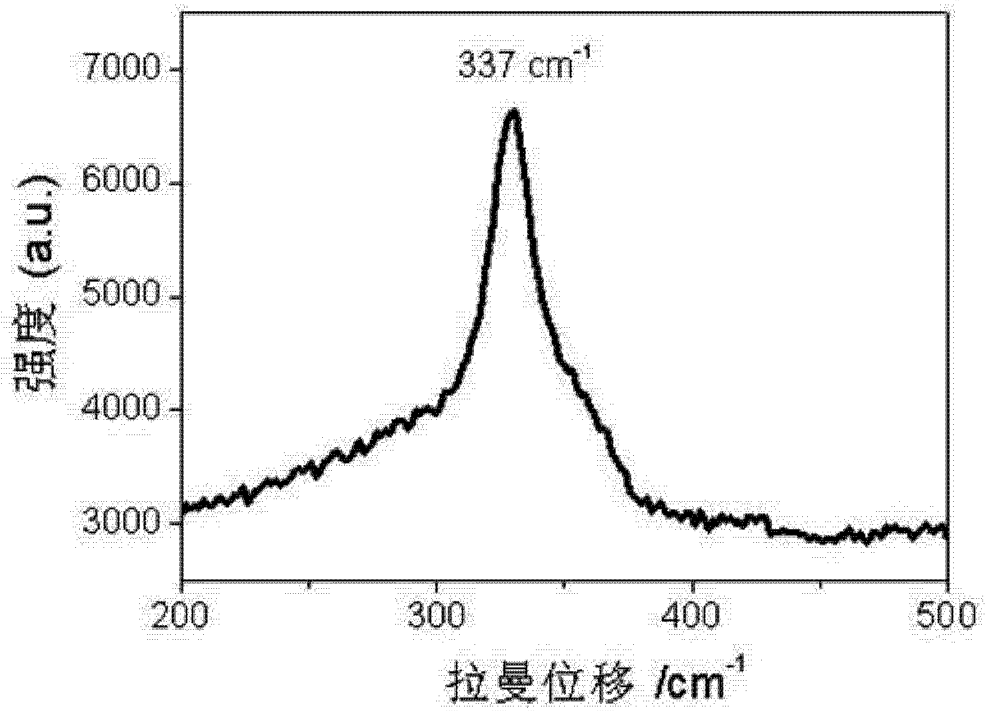


图 4

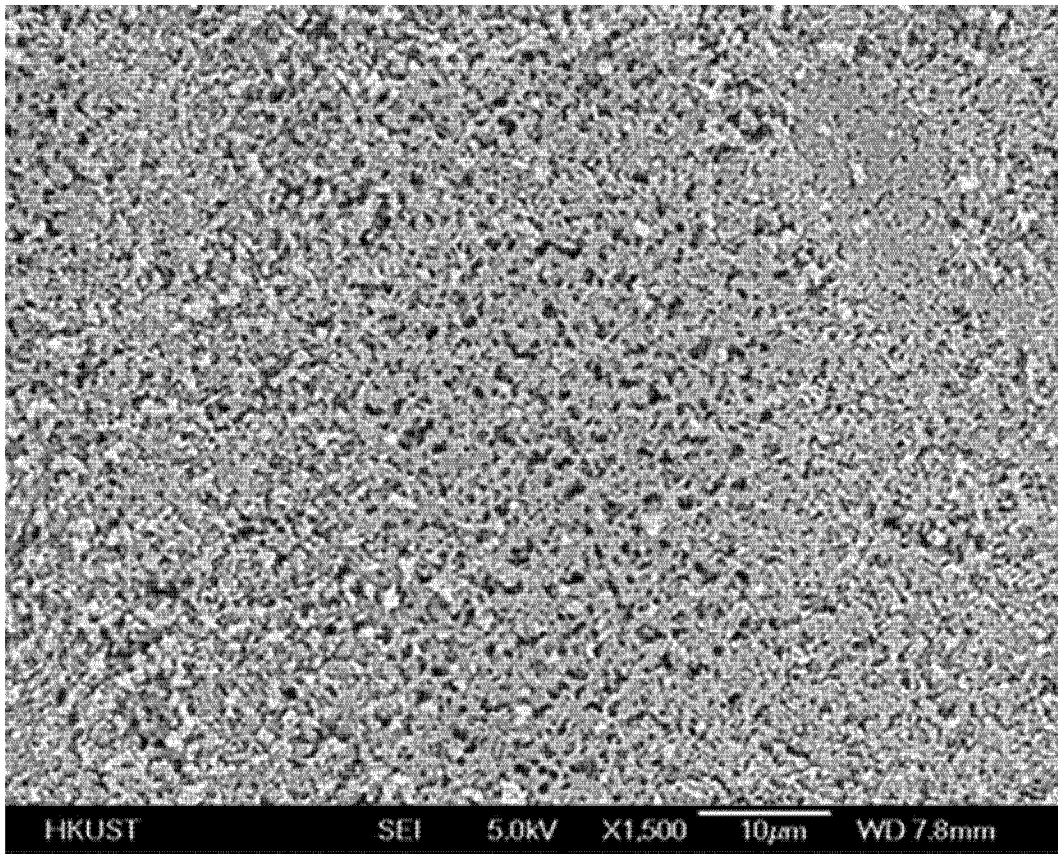


图 5

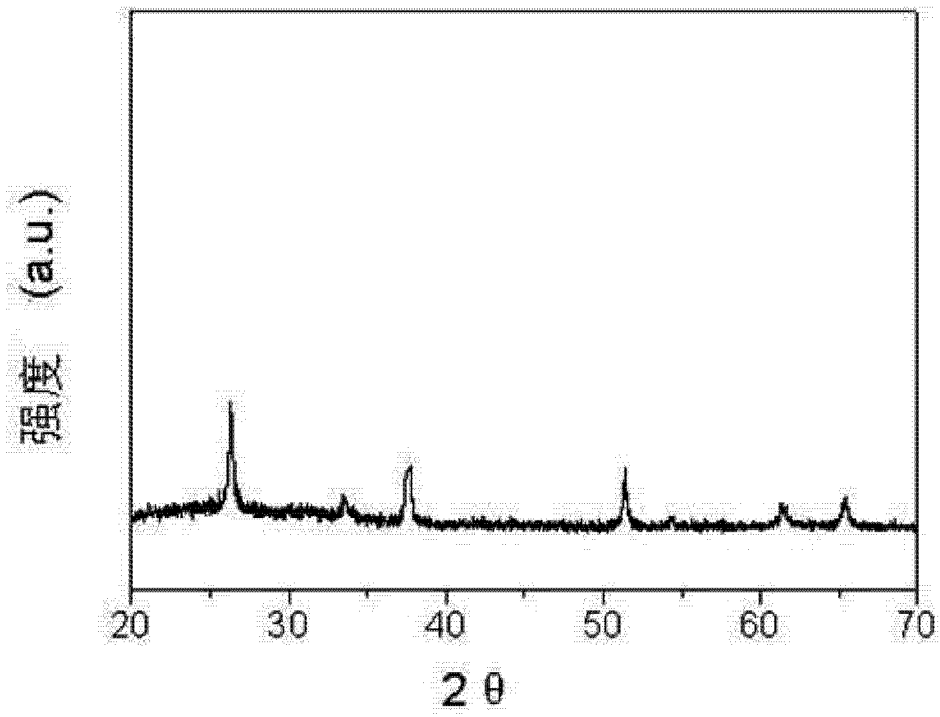


图 6



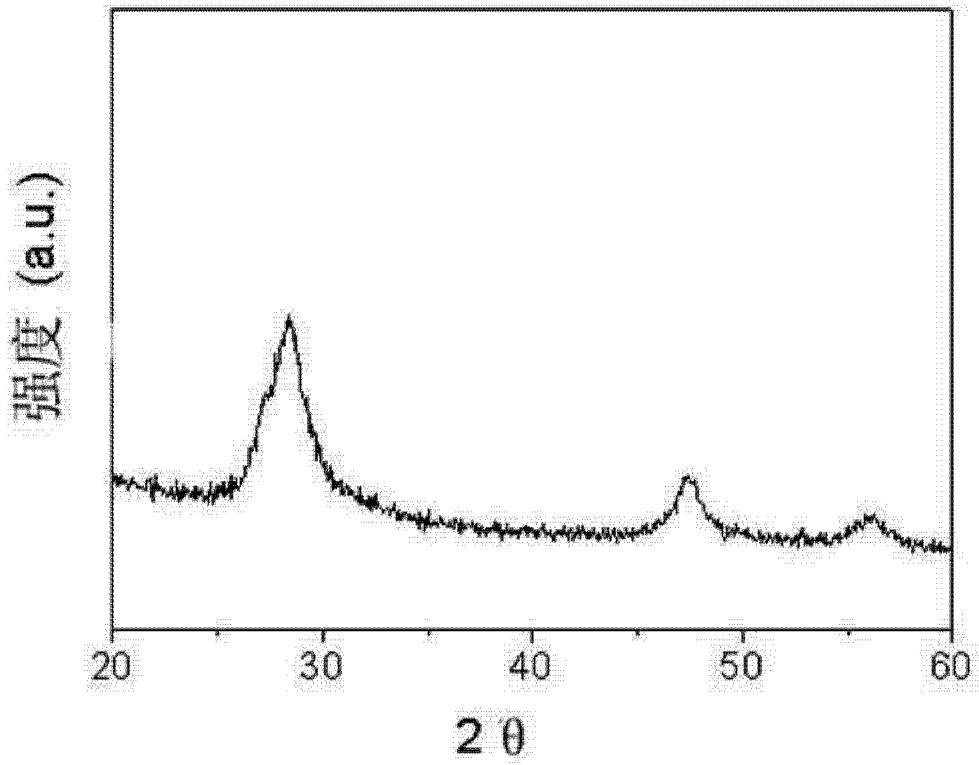


图 7

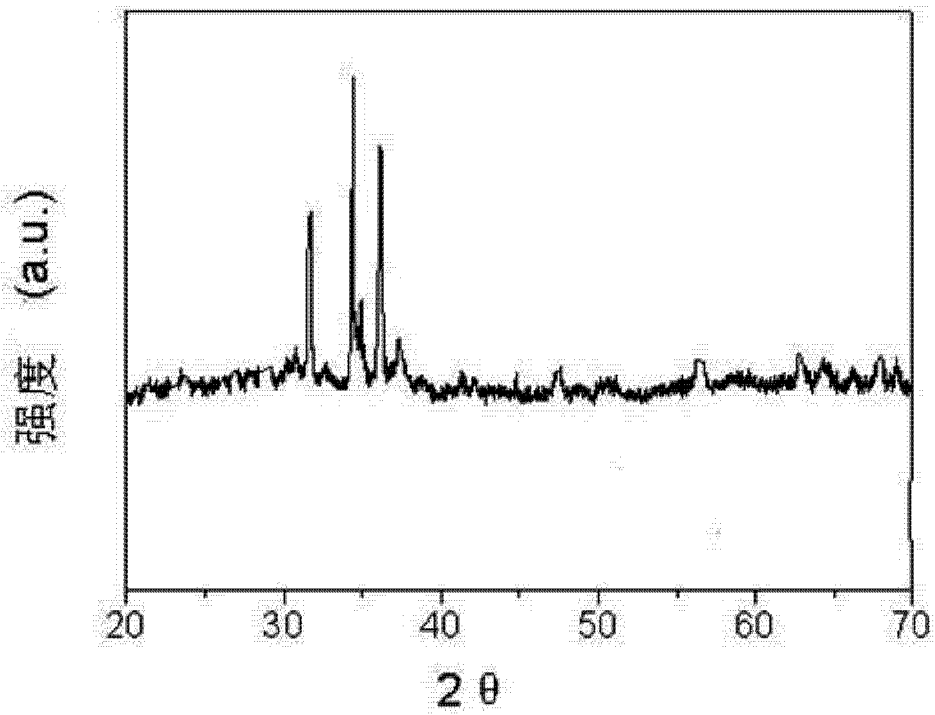


图 8