

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 11 月 28 日 (28.11.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/239651 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01L 31/18 (2006.01) **H01L 31/032** (2006.01)
H01L 31/0445 (2014.01) **H01L 31/072** (2012.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/142448
- (22) 国际申请日: 2023 年 12 月 27 日 (27.12.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310591319.5 2023年5月24日 (24.05.2023) CN
- (71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF
ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY
OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市

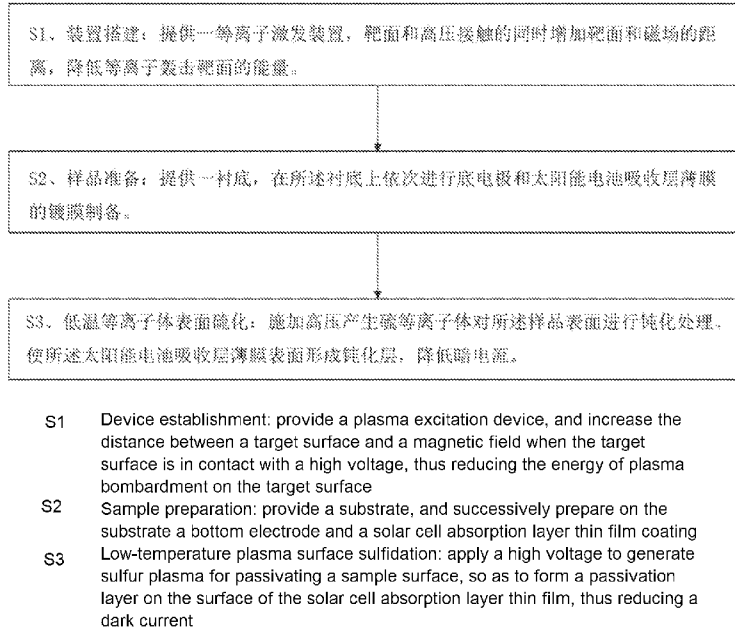
南山区深圳大学城学苑大道 1068 号,
Guangdong 518055 (CN)。

- (72) 发明人: 李文杰 (LI, Wenjie); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。胡航炜 (HU, Hangwei); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。杨春雷 (YANG, Chunlei); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。谭中营 (TAN, Zhongying); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。吴莉芸 (WU, Liyun); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。罗杰 (LUO, Jie); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。宋世璇 (SONG, Shixuan); 中国广东省深圳

(54) **Title:** LOW-TEMPERATURE SULFUR PLASMA PASSIVATED THIN FILM SOLAR CELL ABSORPTION LAYER, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层及其制备方法与应用

[图 6]



(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention are a low-temperature sulfur plasma passivated thin film solar cell absorption layer, a preparation method therefor and the use thereof. In the method, a newly designed sulfur plasma excitation device is used to perform sulfur plasma passivation treatment on the surface of a thin film solar cell absorption layer, so as to alter the state of aggregation of surface electron holes, which adjusts band alignment to suppress electron hole recombination at a grain boundary, thus reducing a leakage current and finally improving device efficiency. Provided in the present invention is a novel method which can effectively

[见续页]

市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。邓立刚(**DENG, Ligang**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。刘旭辉(**LIU, Xuhui**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。李伟民(**LI, Weimin**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。冯叶(**FENG, Ye**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。钟国华(**ZHONG, Guohua**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。吴唯(**WU, Wei**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。张杰(**ZHANG, Jie**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。邵龔(**SHAO, Yan**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。陈明(**CHEN, Ming**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。宁德(**NING, De**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京中巡通大知识产权代理有限公司 (**BEIJING ZHONG XUN TONG DA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.**); 中国北京市西城区西直门外大街1号院2号楼7层7C1, Beijing 100044 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。



implement passivation without heating. With regard to a prepared CZTSe solar cell having subjected to passivation treatment, the open-circuit voltage is raised to 376.8 mV, the short-circuit current is reduced to 36.2 mA/cm², the fill factor is increased to 69.5%, and the efficiency is increased to 8.98%.

(57) 摘要: 本发明公开了一种低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层及其制备方法与应用, 该方法采用新设计的硫等离子体激发装置通过对薄膜太阳能电池的吸收层表面进行硫等离子体的钝化处理来改变表面电子空穴聚集状态, 以调整能带排列从而抑制晶界面处电子空穴复合, 降低漏电流, 最终提高器件效率。本发明提供了一种新的、无需加热就能有效的钝化方法, 所制备的CZTSe太阳能电池钝化处理后开路电压提升至376.8mV, 短路电流降低至36.2mA/cm², 填充因子提升至69.5%, 效率提升至8.98%。

说明书

发明名称: 一种低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池技术领域，尤其涉及一种低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 薄膜太阳能电池作为一种新型光伏储能器件，利用半导体技术，直接将太阳光转化为电能。相比于传统的太阳能电池，厚度只有几微米的薄膜太阳能电池具有半透明和柔性的特点，可以有效地将太阳能转化为电能的同时降低材料的使用量，缩短沉积时间并且在弱光环境也能发电。但是由于较低的材料质量，多晶薄膜太阳能电池的效率都仍远远未达到理论SQ极限，这种多晶薄膜吸收层存在大量缺陷位点成为光生电子-空穴的复合位点，加速了光生载流子的复合。

[0003] 吸收层表面的硫化可以通过带隙加宽来降低表面复合提高器件效率，被认为是一种有效的钝化方法。但是吸收层的薄膜化限制了钝化层的实现，传统硫化法钝化通常需要进行高温热处理，在只有几微米的吸收层材料硫化钝化时，硫元素不只在表面形成钝化层还很容易会进入到晶粒的内部使 CuInGaSe_2 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 等吸收层薄膜形成含硫的五元相化合物，增大了晶粒内部的缺陷，降低了膜层的性能。同时高温硫化需要较高的温度和较长的时间，需要能耗较高，对于产业化十分不利，所以寻找一种无需加热、钝化只发生在表面而不影响晶粒内部的硫化方法就十分有必要。

[0004] 发明内容

[0005] 为了克服现有技术的不足，本发明设计了一种硫等离子体激发装置并提供了一种低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层的方法，通过硫等离子体激发装置在硫化氢气氛中电离产生硫等离子体对吸收层表面进行钝化，包括以下步骤：

[0006] 一种低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层的制备方法，包括以下步骤：

[0007] S1、装置搭建：

[0008] 提供一等离子激发装置，包括磁场基座、靶材、接地外壳等；用射频电源提供高压电离等离子体，通过架高靶面与磁场的距离以降低等离子轰击靶面的能量，同时降低靶面和高压接触的间距以增加等离子体产生的概率；

[0009] S2、样品准备：

[0010] 在衬底上依次进行磁控溅射制备底电极和共蒸发制备薄膜太阳能电池吸收层；

[0011] S3、低温等离子体表面硫化：

[0012] 将步骤S2制备得到的样品置于等离子激发装置的硫等离子体激发炉中，采用陶瓷靶材为工作靶材，以硫化氢为工作气体，施加高压产生硫等离子体对样品表面进行钝化处理，使样品的薄膜太阳能电池吸收层表面形成钝化层，降低暗电流。

[0013] 优选的，步骤S1中架高靶面与磁场的距离使得靶面附近磁场强度降低至10高斯~20高斯。

[0014] 优选的，步骤S1中降低靶面和高压接触的间距使得正极与接地外壳间距降低至1mm~5mm。

[0015] 优选的，步骤S2中，薄膜太阳能电池吸收层选自CdTe、CuInGaSe₂、Cu₂ZnSn(S,Se)₄、Cu₂Zn_xII_{1-x}SnS₄(II=Cd, Ba)中的任一种。

[0016] 优选的，步骤S2中，薄膜太阳能电池吸收层的厚度为1 μm~2.5 μm。

[0017] 优选的，步骤S3中，硫化氢的流量为3sccm~10sccm，工作气压0.05pa~1pa，等离子体激发功率为40W~90W，钝化处理时间为1min~20 min。

[0018] 优选的，步骤S3中，陶瓷靶材选自ZnO、SiO₂、CdS、Al₂O₃中的任一种。

[0019] 优选的，陶瓷靶材的尺寸为 **6*75mm**，铜背靶尺寸为 **3*75mm**。

[0020] 本发明还提供了该制备方法制备得到的低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层，低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层上形成了抑制电子空穴对复合的表面。

[0021] 本发明还提供了该制备方法制备得到的低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层在光伏储能器件中的应用，在低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层

上依次沉积缓冲层、本征氧化锌层、窗口层和第二电极层以得到完整的光伏储能器件。

[0022] 本发明与现有的技术相比，优点在于：

[0023] 该方法不需要加温，并且硫化只发生在纳米级薄膜太阳能电池吸收层的表面，不会影响晶粒内部，有效地降低了处理时间和成本。等离子体表面硫化形成的钝化层通过带隙加宽来降低表面电子空穴对的复合，降低了漏电流，提高了器件的光电转换效率。

附图说明

[0024] 此处的附图被并入说明书中并构成说明书的一部分，示出了符合本发明的实施例，并与说明书一起用于解释本发明的原理，其中：

[0025] 图1是本发明提供一种等离子激发装置示意图；

[0026] 图2是本发明实施例1~3制备的待处理铜锌锡硒结晶薄膜吸收层SEM图；

[0027] 图3是本发明实施例1制备的低温硫等离子体钝化铜锌锡硒薄膜吸收层前后及刻蚀3nm表面XPS图；

[0028] 图4是本发明实施例3制备的低温硫等离子体钝化铜锌锡硒薄膜吸收层前后暗态IV曲线；

[0029] 图5是本发明实施例3制备的低温硫等离子体钝化铜锌锡硒薄膜吸收层前后开路电压、短路电流、填充因数、效率比较图；

[0030] 图6是本发明的流程示意图。

[0031] 具体实施方式

[0032] 下文的公开提供了许多不同的实施方式或例子用来实现本发明的不同结构。为了简化本发明的公开，下文中对特定例子的部件和设置进行描述。当然，它们仅仅为示例，并且目的不在于限制本发明。此外，本发明可以在不同例子中重复参考数字和/或参考字母，这种重复是为了简化和清楚的目的，其本身不指示所讨论各种实施方式和/或设置之间的关系。

[0033] 实施例1

- [0034] 新装置：通过架高靶面与磁场的距离使得靶面附近磁场强度降低至10~20高斯，以降低等离子轰击靶面的能量；同时降低靶面和高压接触的间距，即将正极与接地外壳间距降低至1~5mm，以增加等离子体产生的概率。
- [0035] 以 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 大小的钠钙玻璃为衬底，利用去离子水、清洗剂对玻璃衬底进行常规清洗，利用高纯氮气吹干净衬底后在其表面通过磁控溅射方法在气压0.5Pa的氩气气氛下溅射钼（Mo）作为底电极层。
- [0036] 采用共蒸发制备金属薄膜前驱体，将铜、锌、锡、硒和衬底的控温程序分别升至1187℃、368℃、1181℃、245℃和150℃共同蒸发沉积至衬底的钼背电极层上，在此状态下保持30min形成层叠于钼背电极层上的铜锌锡硒薄膜前驱体，之后转移至退火炉中，通入50sccm流量的 H_2Se 84秒，通入2.0slm流量的 N_2 86s，20min升至340℃然后保持60min后将腔内气体抽去重新通入14s流量为50 sccm的 H_2Se 和84s流量为2.0 slm 的 N_2 ，30min升至490℃保持10min后随炉冷却得到厚度为 $1.2 \mu\text{m}$ 高质量待处理的CZTSe结晶吸收层薄膜样品。
- [0037] 将待处理CZTSe样品转移至硫等离子体激发炉内，选择CdS作为靶材，将靶材与磁场架高至靶材附近磁场强度为20高斯，降低正极与接地外壳间距至2mm，等离子体激发炉内，保证等离子体激发炉内本底真空值至少为 $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ，再向等离子体激发炉内通入40sccm流量的氩气，调节溅射室内的工作压强为0.5pa，首先以75W功率对靶面进行预清洁处理，时间5min，过程中关闭档把防止污染样品。预清洁处理完成后停止通入氩气，开始通入5sccm流量的硫化氢气体，调节工作气压至0.5pa，将等离子体激发功率调整为45W，开始产生硫等离子体处理样品表面，处理时间为2min，最终得到表面钝化处理的CZTSe薄膜样品，在该钝化处理后的CZTSe薄膜吸收层上依次制作缓冲层、本征氧化锌层、窗口层以及第二电极层获得一个完整的器件。
- [0038] 图2是本发明实施例1制备的待处理CZTSe结晶薄膜吸收层SEM图；图3是本发明实施例1制备的低温硫等离子体钝化铜锌锡硒薄膜吸收层处理前后及刻蚀3nm表面的XPS图，钝化处理前表面不存在S的峰，低温硫等离子处理后表面出现S 2p峰表明表面成功被硫等离子体钝化，并且刻蚀3nm后S 2p峰消失表面本发明的低温硫等离子钝化方法只发生在3nm以内的表面而没有发生在晶粒内部。

[0039] 实施例2

[0040] 以 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 大小的钠钙玻璃为衬底，利用去离子水、清洗剂对玻璃衬底进行常规清洗，利用高纯氮气吹干净衬底后在其表面通过磁控溅射方法在气压0.5Pa的氩气气氛下溅射钼（Mo）作为底电极层。

[0041] 采用共蒸发制备金属薄膜前驱体，将铜、锌、锡、硒和衬底的控温程序分别升至 1187°C 、 368°C 、 1181°C 、 245°C 和 150°C 共同蒸发沉积至衬底的钼背电极层上，在此状态下保持30min形成层叠于钼背电极层上的铜锌锡硒薄膜前驱体，之后转移至退火炉中，通入50sccm流量的 H_2Se 84秒，通入2.0slm流量的 N_2 86s，20min升至 340°C 然后保持60min后将腔内气体抽去重新通入14s流量为50 sccm的 H_2Se 和84s流量为2.0 slm 的 N_2 ，30min升至 490°C 保持10min后随炉冷却得到厚度为 $1.2 \mu\text{m}$ 高质量待处理的CZTSe结晶吸收层薄膜样品。

[0042] 将待处理CZTSe样品转移至硫等离子体激发炉内，选择 Al_2O_3 作为靶材，将靶材与磁场架高至靶材附近磁场强度为20高斯，降低正极与接地外壳间距至1mm，等离子体激发炉内，保证等离子体激发炉内本底真空值至少为 $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ，再向等离子体激发炉内通入40sccm流量的氩气，调节溅射室内的工作压强为1pa，首先以75W功率对靶面进行预清洁处理，时间5min，过程中关闭档把防止污染样品。预清洁处理完成后停止通入氩气，开始通入5sccm流量的硫化氢气体，调节工作气压至1pa，将等离子体激发功率调整为45W，开始产生硫等离子体处理样品表面，处理时间为20min，最终得到表面钝化处理的CZTSe薄膜样品，在钝化处理后的CZTSe薄膜吸收层上依次制作缓冲层、本征氧化锌层、窗口层以及第二电极层获得一个完整的器件。

[0043] 图2是本发明实施例2制备的待处理CZTSe结晶薄膜吸收层SEM图。

[0044] 实施例3

[0045] 以 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 大小的钠钙玻璃为衬底，利用去离子水、清洗剂对玻璃衬底进行常规清洗，利用高纯氮气吹干净所述衬底后在其表面通过磁控溅射方法在气压0.5Pa的氩气气氛下溅射钼（Mo）作为底电极层。

[0046] 采用共蒸发制备金属薄膜前驱体，将铜、锌、锡、硒和衬底的控温程序分别升至 1187°C 、 368°C 、 1181°C 、 245°C 和 150°C 共同蒸发沉积至衬底的钼背电极层

上,在此状态下保持30min形成层叠于钼背电极层上的铜锌锡硒薄膜前驱体,之后转移至退火炉中,通入50sccm流量的 H_2Se 84秒,通入2.0slm流量的 N_2 86s, 20 min 升至 340 °C然后保持60min后将腔内气体抽去重新通入14s流量为50 sccm的 H_2Se 和84s流量为2.0 slm 的 N_2 , 30min升至490°C保持10min后随炉冷却得到厚度为1.2 μm 高质量待处理的CZTSe结晶吸收层薄膜样品。

[0047] 将待处理CZTSe样品转移至硫等离子体激发炉内,选择ZnO作为靶材,将靶材与磁场架高至靶材附近磁场强度为20高斯,降低正极与接地外壳间距至4mm,等离子体激发炉内,保证等离子体激发炉内本底真空值至少为 $8 \times 10^{-4} Pa$,再向等离子体激发炉内通入40sccm流量的氩气,调节溅射室内的工作压强为0.2pa,首先以85W功率对靶面进行预清洁处理,时间5min,过程中关闭档把防止污染样品。预清洁处理完成后停止通入氩气,开始通入5sccm流量的硫化氢气体,调节工作气压至1pa,将等离子体激发功率调整为85W,开始产生硫等离子体处理样品表面,处理时间为3min,最终得到表面钝化处理的CZTSe薄膜样品,在钝化处理后的薄膜吸收层上依次制作缓冲层、本征氧化锌层、窗口层以及第二电极层获得一个完整的器件。

[0048] 图2是本发明实施例3制备的待处理CZTSe结晶薄膜吸收层SEM图;图4是本发明实施例3制备的低温硫等离子体钝化铜锌锡硒薄膜吸收层前后暗态IV曲线,钝化处理后暗电流有效减小;图5是发明实施例3制备的低温硫等离子体钝化铜锌锡硒薄膜吸收层前后开路电压、短路电流、填充因数、效率比较图,钝化处理后开路电压提升至376.8mV,短路电流降低至36.2mA/cm²,填充因子提升至69.5%,效率提升至8.98%。

[0049] 本领域技术人员在考虑说明书及实践这里的发明后,将容易想到本发明的其它实施方案。本发明旨在涵盖本发明的任何变型、用途或者适应性变化,这些变型、用途或者适应性变化遵循本发明的一般性原理并包括本发明的本技术领域中的公知常识或惯用技术手段。说明书和实施例仅被视为示例性的,本发明的真正范围和精神由权利要求指出。

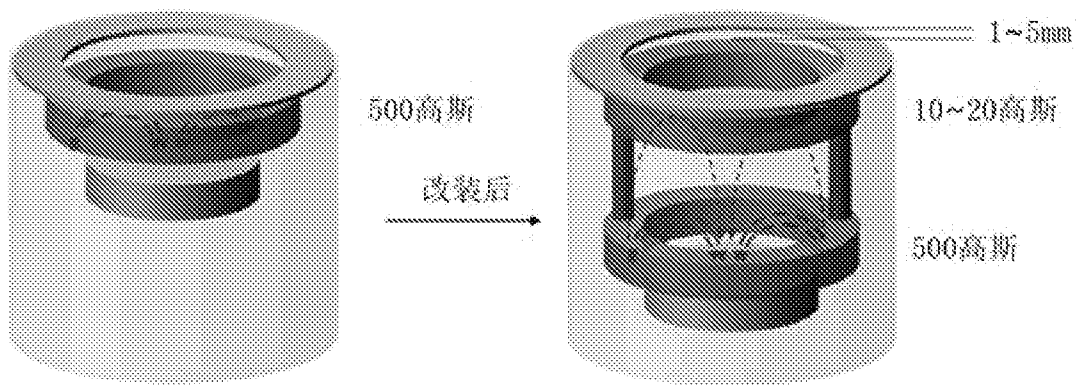
[0050] 应当理解的是，本发明并不局限于上面已经描述并在附图中示出的精确结构，并且可以在不脱离其范围进行各种修改和改变。本发明的范围仅由所附的权利要求来限制。

权利要求书

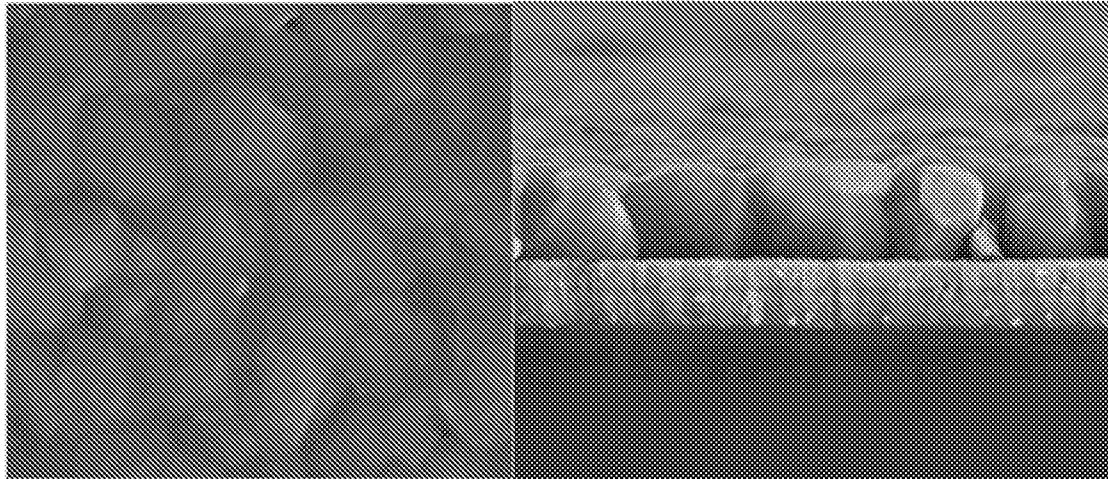
- [权利要求 1] 一种低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
- S1、装置搭建：
- 提供一等离子激发装置，包括磁场基座、靶材、接地外壳利等；用射频电源提供高压电离等离子体，通过架高靶面与磁场的距离以降低等离子轰击靶面的能量，同时降低靶面和高压接触的间距以增加等离子体产生的概率；
- S2、样品准备：
- 在衬底上依次进行磁控溅射制备底电极和共蒸发制备薄膜太阳能电池吸收层；
- S3、低温等离子体表面硫化：
- 将步骤S2制备得到的样品置于所述等离子激发装置的硫等离子体激发炉中，采用陶瓷靶材为工作靶材，以硫化氢为工作气体，施加高压产生硫等离子体对所述样品表面进行钝化处理，使所述样品的薄膜太阳能电池吸收层表面形成钝化层，降低暗电流。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层的制备方法，其特征在于，步骤S1中架高靶面与磁场的距离使得靶面附近磁场强度降低至10高斯~20高斯。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层的制备方法，其特征在于，步骤S1中降低靶面和高压接触的间距使得正极与接地外壳间距降低至1mm ~ 5mm。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层的制备方法，其特征在于，步骤S2中，所述薄膜太阳能电池吸收层选自CdTe、CuInGaSe₂、Cu₂ZnSn(S,Se)₄、Cu₂Zn_xII_{1-x}SnS₄ (II=Cd, Ba)中的任一种。

- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层的制备方法，其特征在于，步骤S2中，所述薄膜太阳能电池吸收层的厚度为 $1\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ 。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层的制备方法，其特征在于，步骤S3中，所述硫化氢的流量为 $3\text{sccm}\sim 10\text{sccm}$ ，工作气压 $0.05\text{pa}\sim 1\text{pa}$ ，等离子体激发功率为 $40\text{W}\sim 90\text{W}$ ，所述钝化处理时间为 $1\text{min}\sim 20\text{min}$ 。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层的制备方法，其特征在于，步骤S3中，所述陶瓷靶材选自 ZnO 、 SiO_2 、 CdS 、 Al_2O_3 中的任一种。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述的低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层的制备方法，其特征在于，所述陶瓷靶材的尺寸为 $6*75\text{mm}$ ，铜背靶尺寸为 $3*75\text{mm}$ 。
- [权利要求 9] 权利要求1~8任一项所述的制备方法制备得到的低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层，其特征在于，所述低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层上形成了抑制电子空穴对复合的表面。
- [权利要求 10] 权利要求1~8任一项所述的制备方法制备得到的低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层在光伏储能器件中的应用，其特征在于，在所述低温硫等离子体钝化薄膜太阳能电池吸收层上依次沉积缓冲层、本征氧化锌层、窗口层和第二电极层以得到完整的光伏储能器件。

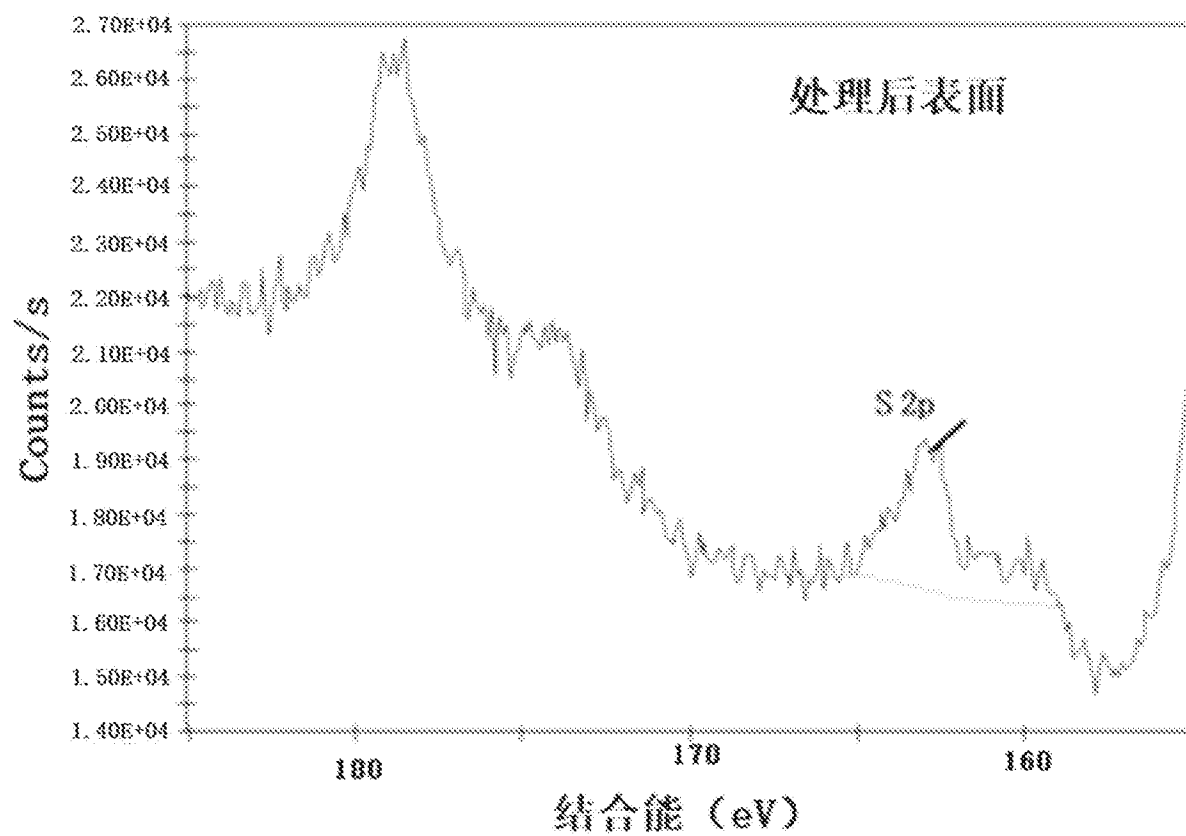
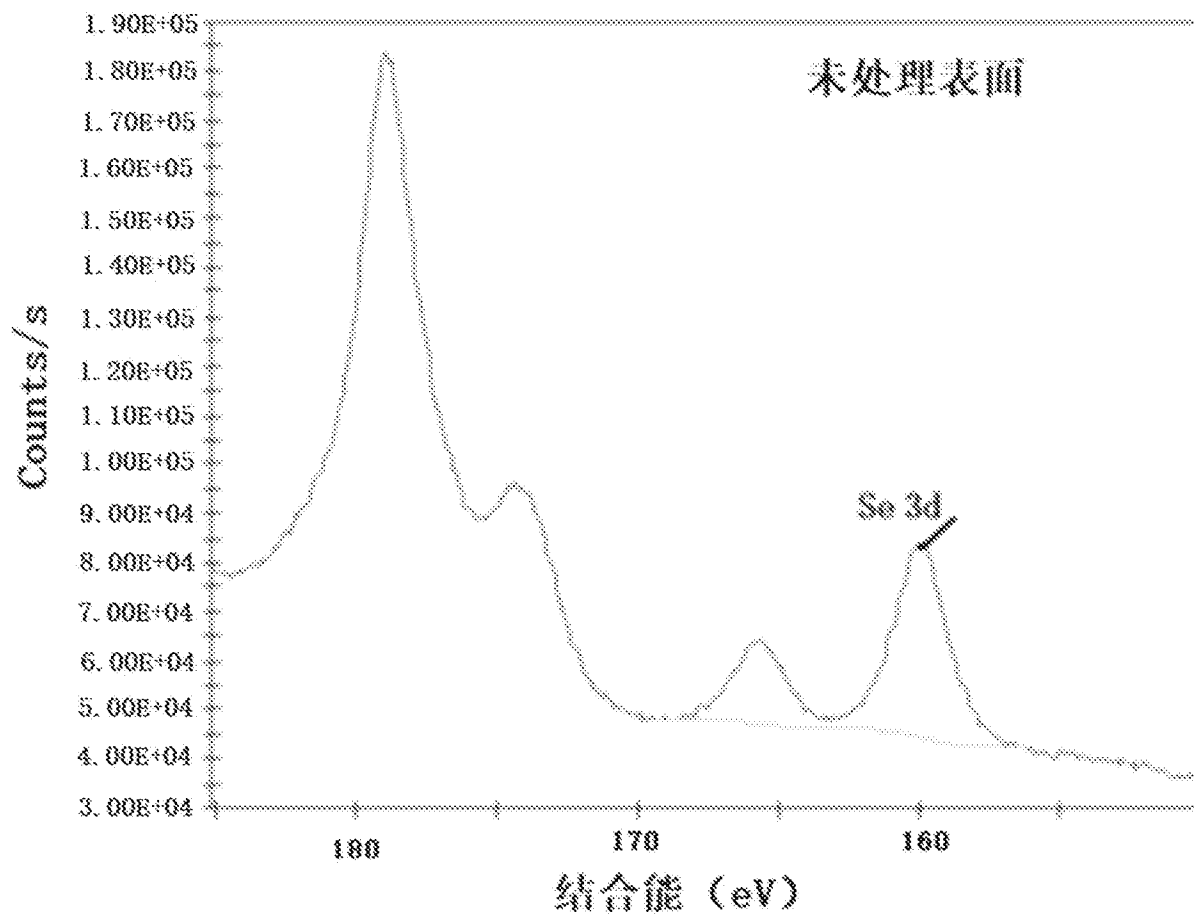
[图 1]



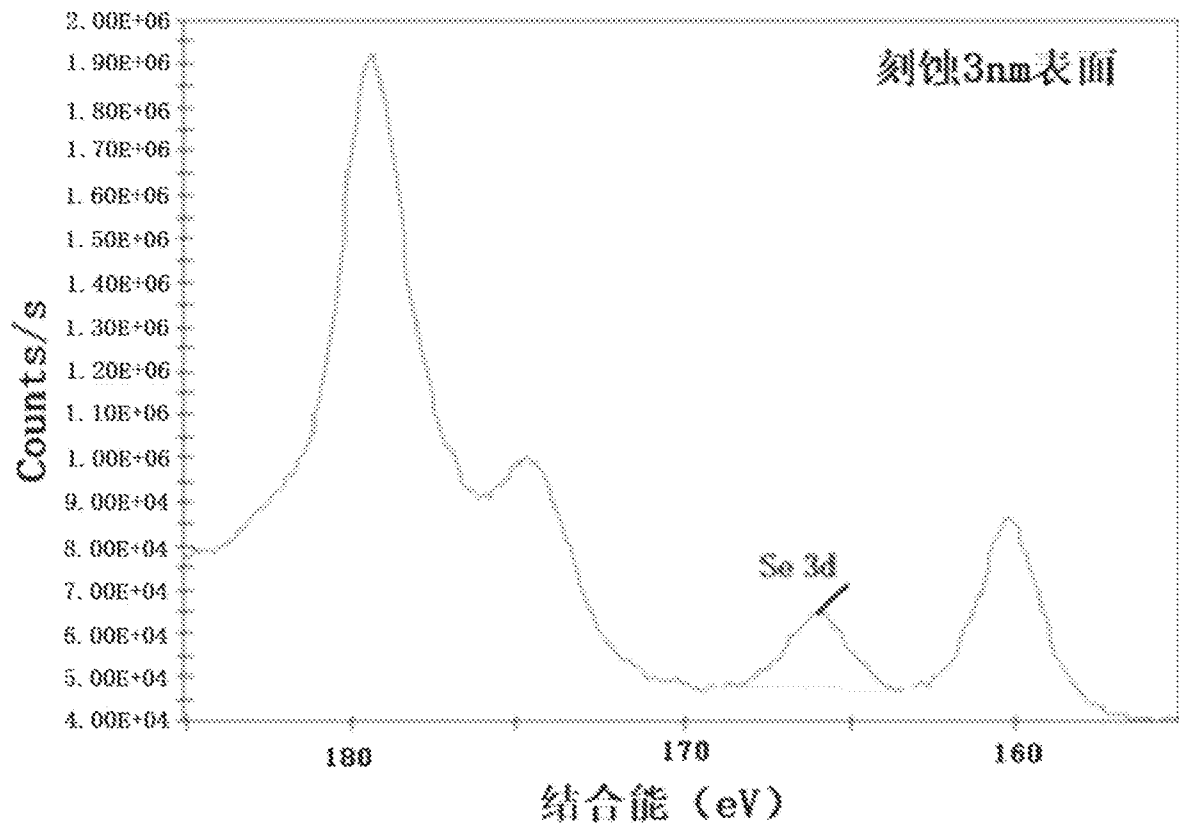
[图 2]



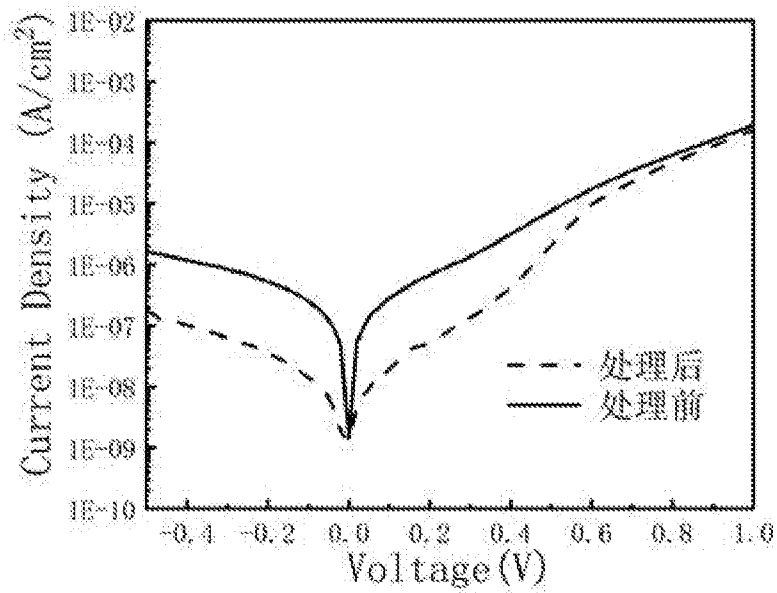
[图 3]



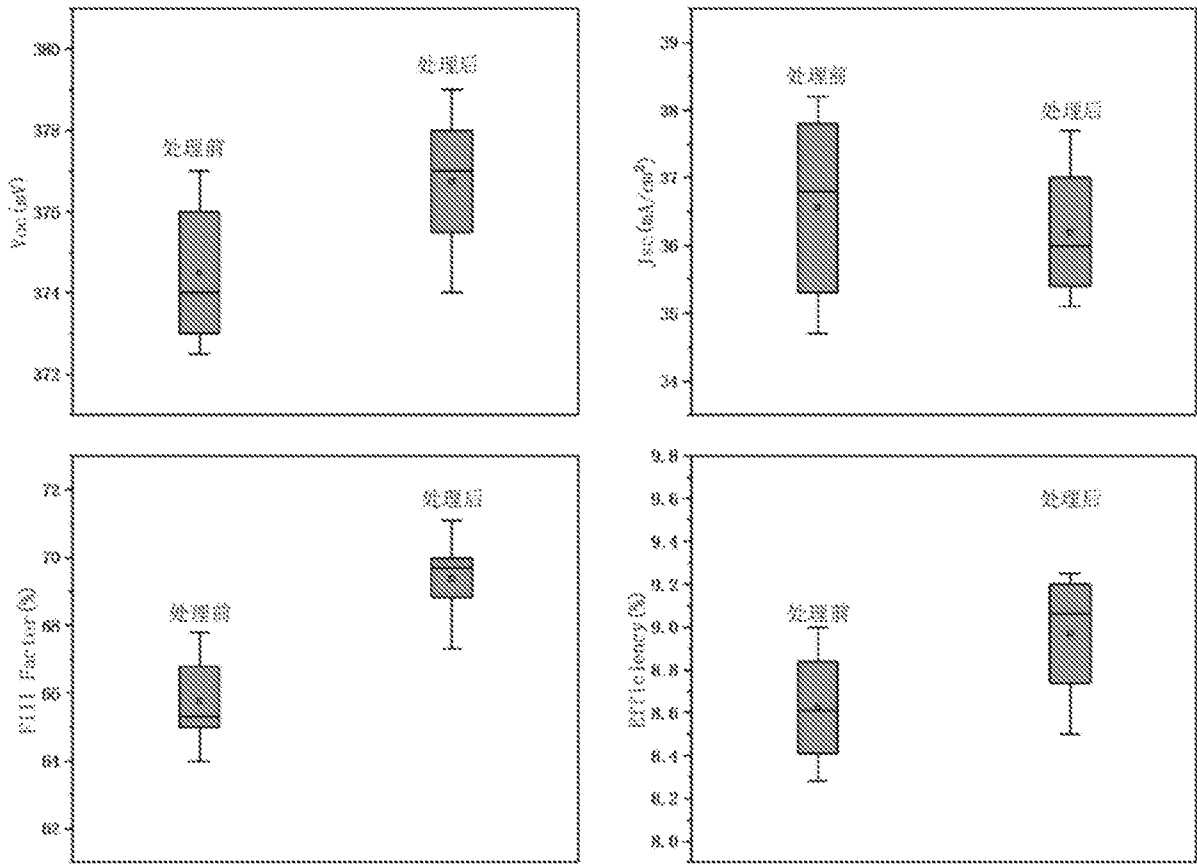
[图 3]

细则 26,
02.01.2024

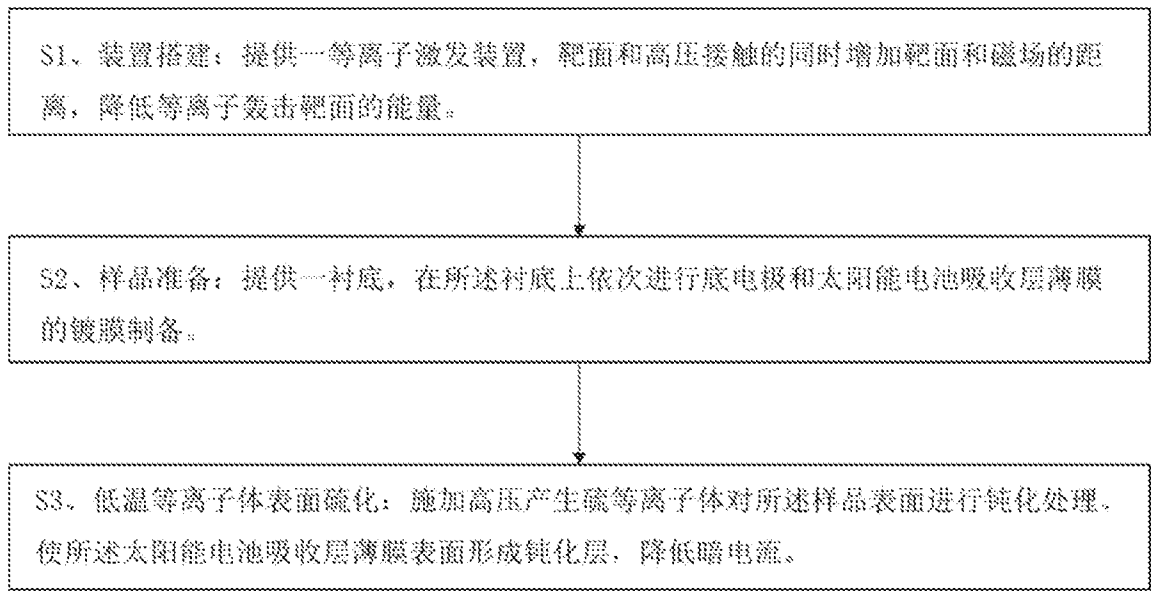
[图 4]



[图 5]



[图 6]



细则 26,
02.01.2024

细则 26,
02.01.2024

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/142448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/18(2006.01)i; H01L31/0445(2014.01)i; H01L31/032(2006.01)i; H01L31/072(2012.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT: 低温, 硫, 等离子体, 钝化, 薄膜, 太阳能, 光伏, 电池, 吸收层, 吸光层, 靶材, 间距, 距离, 暗电流, low temperature, sulfur, plasma, passivation, thin film, solar, cell, absorption layer, space, dark current

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116544310 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 04 August 2023 (2023-08-04) claims 1-10, description, paragraphs [0004]-[0046], and figures 1-6	1-10
A	CN 112563117 A (YUNNAN NORMAL UNIVERSITY) 26 March 2021 (2021-03-26) description, paragraphs [0007]-[0051], and figures 1-6	1-10
A	US 2014045295 A1 (IBM) 13 February 2014 (2014-02-13) entire document	1-10
A	CN 108336177 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) 27 July 2018 (2018-07-27) entire document	1-10
A	CN 112736150 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 30 April 2021 (2021-04-30) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 2024

Date of mailing of the international search report

04 March 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/142448

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	116544310	A	04 August 2023	None	
CN	112563117	A	26 March 2021	CN 112563117	B 06 June 2023
US	2014045295	A1	13 February 2014	US 8871560	B2 28 October 2014
CN	108336177	A	27 July 2018	CN 108336177	B 05 June 2020
CN	112736150	A	30 April 2021	CN 112736150	B 19 August 2022

A. 主题的分类

H01L31/18(2006.01)i; H01L31/0445(2014.01)i; H01L31/032(2006.01)i; H01L31/072(2012.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;CNKI;VEN;WOTXT;EPTXT;USTXT: 低温, 硫, 等离子体, 钝化, 薄膜, 太阳能, 光伏, 电池, 吸收层, 吸光层, 靶材, 间距, 距离, 暗电流, low temperature, sulfur, plasma, passivation, thin film, solar, cell, absorption layer, space, dark current

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 116544310 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2023年8月4日 (2023 - 08 - 04) 权利要求1-10, 说明书第[0004]-[0046]段, 附图1-6	1-10
A	CN 112563117 A (云南师范大学) 2021年3月26日 (2021 - 03 - 26) 说明书第[0007]-[0051]段, 附图1-6	1-10
A	US 2014045295 A1 (IBM) 2014年2月13日 (2014 - 02 - 13) 全文	1-10
A	CN 108336177 A (深圳先进技术研究院) 2018年7月27日 (2018 - 07 - 27) 全文	1-10
A	CN 112736150 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2021年4月30日 (2021 - 04 - 30) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年2月20日

国际检索报告邮寄日期

2024年3月4日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

刘东

电话号码 (+86) 0512-88995875

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/142448

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	116544310	A	2023年8月4日	无	
CN	112563117	A	2021年3月26日	CN	112563117 B 2023年6月6日
US	2014045295	A1	2014年2月13日	US	8871560 B2 2014年10月28日
CN	108336177	A	2018年7月27日	CN	108336177 B 2020年6月5日
CN	112736150	A	2021年4月30日	CN	112736150 B 2022年8月19日