

(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
2022 年 9 月 29 日 (29.09.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/198540 A1

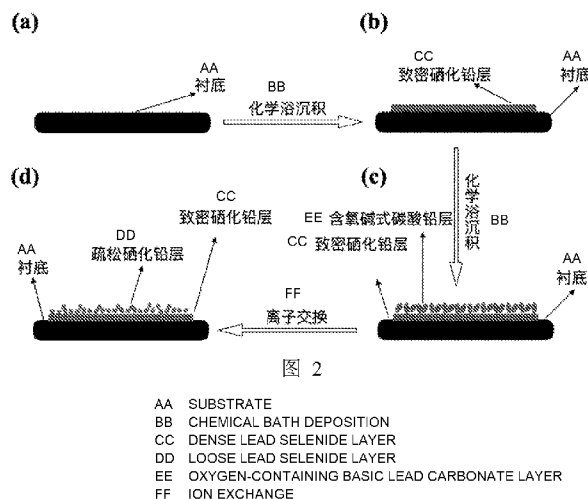
- (51) 国际专利分类号:
H01L 31/032 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/082884
- (22) 国际申请日: 2021 年 3 月 25 日 (25.03.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110302121.1 2021年3月22日 (22.03.2021) CN
- (71) 申请人: 江苏大学 (JIANGSU UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。
- (72) 发明人: 刘桂武 (LIU, Guiwu); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 刘军林 (LIU, Junlin); 中国江苏省镇江市京口区

学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 祝园 (ZHU, Yuan); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 乔冠军 (QIAO, Guanjun); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 张相召 (ZHANG, Xiangzhao); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 吕全江 (LV, Quanjiang); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 侯海港 (HOU, Haigang); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 杨建 (YANG, Jian); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。

(74) 代理人: 南京智造力知识产权代理有限公司 (NANJING DOYES INTELLECTUAL PROPERTY CO., LTD.); 中国江苏省南京市江宁区芝兰路 18 号 4 幢 1202 室, Jiangsu 211100 (CN)。

(54) Title: LAYERED POLYCRYSTALLINE LEAD SELENIDE PHOTOELECTRIC THIN FILM AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种分层多晶硒化铅光电薄膜及其制备方法



(57) Abstract: A photoelectric thin film and a preparation method therefor, especially a layered polycrystalline lead selenide thin film and a preparation method therefor. The preparation method mainly comprises: (1) preparing a dense lead selenide layer on a substrate (2) by using a chemical bath method; (2) preparing a loose oxygen-containing basic lead carbonate layer on the dense lead selenide layer by using the chemical bath method; and (3) placing a sample attached with the dense lead selenide layer and the oxygen-containing basic lead carbonate layer in a selenium ion-containing solution for an ion exchange reaction so as to finally form a layered polycrystalline lead selenide thin film. The preparation method is simple and convenient in process, low in cost and good in controllability. The prepared lead selenide thin film consists of a lower dense polycrystalline cubic lead selenide layer and an upper loose polycrystalline cubic lead selenide layer, and can be widely applied to the manufacturing of components in the field of photoelectric conversion or thermoelectric conversion, such as infrared sensors, solar cells, laser emitters, and thermoelectric converters.

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))。

(57) 摘要: 一种光电薄膜及其制备方法, 特别是一种分层多晶硒化铅薄膜及其制备方法。制备方法主要包括: (1)在衬底(2)上用化学浴法制备致密硒化铅层; (2)在致密硒化铅层上用化学浴法制备疏松含氧碱式碳酸铅层; (3)将附有致密硒化铅层和含氧碱式碳酸铅层的样品置于含硒离子溶液中通过离子交换反应, 最终形成分层多晶硒化铅薄膜。制备方法工艺简便、成本低, 可控性好, 制备的硒化铅薄膜由下层致密的多晶立方硒化铅层和上层疏松的多晶立方硒化铅层构成, 可广泛应用于制造红外传感器、太阳能电池、激光发射、热电转化器等光电转换或者热电转换领域的元器件。

一种分层多晶硒化铅光电薄膜及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种光电薄膜及其制备方法，特别是一种高光吸收、低禁带宽度的分层多晶硒化铅光电薄膜及其制备方法，该光电薄膜可用于制造红外传感器、太阳能电池、激光发射、热电转化器等光电转换或者热电转换领域的元器件。

背景技术

红外辐射与光子相互作用会产生一些光电效应，例如光导、光伏、光电磁、Dember 和光子索引效应。光电导探测器实质上就是一个对红外辐射敏感的电阻，根据是否需要制冷分为制冷型光电导探测器和非制冷型光电导探测器。非制冷型光电导探测器由于其结构更加简单、制造成本低廉、寿命长、性能稳定、可集成化程度高等优点而更加的被广泛研究和应用，已然成为民用红外传感器的中流砥柱。光电导探测中关键部件之一就是光电薄膜，目前光电薄膜主要材质包括硫化铅、硒化铅、碲化铅、碲化镉、碲铋碲等。然而，硒化铅光电薄膜在中红外范围内有更高的可靠性和灵敏度。因此，硒化铅光电薄膜更为广泛应用于工业测温、军事制导、农业检测、天文观测等领域。

目前，制备硒化铅光电导探测器薄膜的方法主要有：电化学沉积法、磁控溅射法、分子束外延法、热蒸发法、微波法、光化学法和化学浴法等，其中化学浴法生产设备简单、生产效率高，可以适应不同种类、形状衬底，沉积温度低，掺杂简单等优点，成为备受关注的重要技术之一。如文献“姚官生等，短波红外纳米 PbSe 薄膜的制备及光电性能研究，航空兵器，20011，3: 17-27。”以石英为衬底，以硒脲、醋酸铅和联胺为原料，常温下通过化学浴法沉积 90 min 得到多晶硒化铅薄膜。与本申请相比，不具有分层结构，其硒化铅晶粒尺寸仅为 10 nm，与本申请的致密层和疏松层硒化铅晶粒相差 1~2 个数量级，由于量子尺寸效应发生严重蓝移导致其禁带宽度增大，且其制备方法不含离子交换过程。如中国专利 201510199477.1 “一种中红外探测器及其制备方法”采用的是氢氧化钾、硒代硫酸钠和醋酸铅为原料，化学浴生长硒化铅薄膜，经过退火处理、钝化保护以及封装工艺制备成硒化铅红外探测器。与本申请相比，该薄膜不含疏松层，即不具有分层结构，且其制备方法不含离子交换过程。如文献“Hone FG, et al., The effect of deposition time on the structural, morphological and optical band gap of lead

selenide thin films synthesized by chemical bath deposition method. *Materials Letters*, 2015, 155: 58–61.” 是通过化学浴法，以醋酸铅、硒代硫酸钠、氢氧化钠、氨水为原料在温度 90℃、pH 为 12 的条件下，在石英玻璃衬底上制备纳米晶硒化铅薄膜。与本申请相比，不具有分层结构，其硒化铅晶粒尺寸远小于本申请的致密层和疏松层的晶粒，其立方晶粒发育不完善，存在大量不规则晶粒，其光学禁带宽度为 1.11 eV，远大于本申请，且其制备方法不含离子交换过程。如文献 “Ghobadi N, et al., Nanoparticle shape and optical band gap alteration in PbSe nanostructure thin films with deposition temperature controlling. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 2015, 45: 1407–1411.” 是以化学浴法在普通玻璃上沉积硒化铅薄膜，通过改变沉积温度来改变薄膜的形状和光学禁带宽度。与本申请相比，不具有分层结构，其制备的薄膜出现大量的裂缝、平整度较差，硒化铅的结晶度差，薄膜在波长 400 nm 会出现吸光度快速下降，光学禁带宽度最小为 1.2 eV，远大于本申请，且其制备方法不含离子交换过程。如文献 “Hone FG, et al., The effect of deposition temperature on the structural, morphological and optical band gap of lead selenide thin films synthesized by chemical bath deposition method. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 1–6.” 是在二氧化硅玻璃上，分别在 60℃、75℃、90℃温度下化学浴法制备多晶硒化铅薄膜。与本申请相比，不具有分层结构，晶粒为大小不均、不规则，90℃时制备的样品的光学禁带宽度为 1.13 eV，远大于本申请，且其制备方法不含离子交换过程。如文献 “Kale RB, et al., Room temperature chemical synthesis of lead selenide thin films with preferred orientation. *Applied Surface Science*, 2006, 253: 930–936.” 以醋酸铅、氨水、硒代硫酸钠为原料，通过化学浴法在室温下沉积 28 小时获得多晶硒化铅薄膜。与本申请相比，不具有分层结构，其反应时间较长，但立方晶粒大小约为 350 nm，小于本申请的致密层晶粒大小，且其制备方法不含离子交换过程。如文献 “Karper A, Amorphous PbSe thin film produced by chemical bath deposition at pH of 5-8. *Surface Review and Letters*, 2019, 1950128: 1–5.” 在弱碱性、中性和弱酸性条件下，化学浴法在室温下沉积 12 小时制备硒化铅薄膜。与本申请相比，不具有分层结构，其薄膜由非晶态片状硒化铅构成，在 400–1000 nm 波长内反射率低于 20%、吸光度低于 0.4，光学禁带宽度最低为 1.46 eV，远大于本申请，且其制备方法不含离子交换过程。如文献 “Zhu Y, et al.,

P-type PbSe nanocrystalline films fabricated using high concentration of ammonia as complexing agent, Materials letters, 2020, 281: 128621”以高浓度氨水、醋酸铅、硒代硫酸钠为原料,通过化学浴法在室温下沉积 P 型多晶硒化铅薄膜。与本申请相比,不具有分层结构,其晶粒大小为 70~160 nm,远小于本申请的致密层晶粒大小,光学禁带宽度为 1.36 eV,远大于本申请,且其制备方法不含离子交换过程。

含氧碱式碳酸铅层作为制备硒化铅疏松层的前驱层,其制备工艺和结构决定了疏松层的结构和性能。目前,制备含氧碱式碳酸铅的工艺多为紫外光照射化学浴法和化学法,制备的薄膜多为致密薄膜,晶体形状多为六边形。如文献“Mendivil-Reynoso T, et al., Synthetic plumbonacrite thin films grown by chemical bath deposition technique. Chalcogenide Letters, 2013, 10: 11–17.”以醋酸铅、氢氧化钠、三乙醇胺、甲醛次硫酸氢钠–氢氧化钠以及氨水/氯化铵为原料,通过化学浴法制备了具有六边形结构、光学禁带宽度为 1.8 eV 的含氧碱式碳酸铅薄膜。与本申请相比,制备原料中的甲醛次硫酸氢钠对人体有严重的毒副作用,薄膜也不是由“圆饼状”晶体的堆积构成。如文献“Urbiola IRC, et al., Lead Telluride through transformation of plumbonacrite in tellurium atmosphere and its behavior as part of PbTe-Si photodiode. IEEE Sensors Journal, 2016, 16(15): 1–1.”是依次添加醋酸铅、柠檬酸钠、氢氧化钾和去离子水,然后在紫外灯照射下化学浴沉积可以用于化学气相沉积反应的含氧碱式碳酸铅薄膜。与本申请相比,该工艺较为繁琐,且含氧碱式碳酸铅薄膜为片状晶体紧密堆积形成,不存在着大量的孔隙,因此后续无法采用离子交换技术制备疏松薄膜。

采用离子交换技术可制备硒化铅薄膜,一般硒化铅薄膜的晶粒形状和分布由前驱层的结构和性能、浸没时间、离子交换溶液浓度等决定。如文献“Samaniego-Benitez JE, et al., Thermal transformation of plumbonacrite/Si films into microstructured Pb/Si ones. Materials Letters, 2017, 198: 38–41.”以醋酸铅、柠檬酸钠、氢氧化钾为原料,通过在紫外光照射下的化学浴法制备含氧碱式碳酸铅薄膜,将该薄膜在氮气氛围中 700℃退火 1 小时后置于硒离子溶液中制备 PbSe。与本申请相比,制备含氧碱式碳酸铅、硒化铅的工艺更为复杂,含氧碱式碳酸铅的晶体形状不是“圆饼状”,立方状硒化铅晶粒会与铅晶粒团聚成球状,且含有大量的杂质铅。如文献“Heredia-Cancino JA, et al., Optical and structural properties

of PbSe films obtained by ionic exchange of lead oxyhydroxycarbonate in a selenium-rongalite solution. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 56: 90–93.”以醋酸铅、氢氧化钠、三乙醇胺为原料，化学浴法制备六边形晶体交叉垂直排列的致密含氧碱式碳酸铅薄膜，将该薄膜浸没在由硒粉、柠檬酸钠和甲醛次硫酸氢钠制备的硒离子溶液中通过离子交换反应制备硒化铅薄膜。与本申请相比，采用的甲醛次硫酸氢钠对人体有严重的毒副作用，且薄膜会出现了大量杂相，也看不到明显的立方 PbSe 晶粒。如文献“Mendivil-Reynoso T, et al., PbSe films by ion exchange of synthetic plumbonacrite layers immersed in a selenium ionic solution. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 443: 20–24.”以醋酸铅、氢氧化钠、三乙醇胺、甲醛次硫酸氢钠-氨水为原料，通过化学浴法制备了具有六边形结构且交叉垂直排列的含氧碱式碳酸铅薄膜，浸没在硒代硫酸钠溶液中通过离子交换法制备 PbSe 薄膜。与本申请相比，采用的甲醛次硫酸氢钠对人体有严重的毒副作用，也看不到清晰的立方 PbSe 晶粒。

总之，上述文献和专利与本申请相比，除了致密硒化铅层、含氧碱式碳酸铅层和疏松硒化铅层的制备原料和工艺参数上的不同外，均不具有分层薄膜结构，即在致密的大晶粒立方硒化铅层上形成疏松的较小晶粒立方硒化铅层。这种分层薄膜结构可以大幅度降低光从空气中入射到硒化铅薄膜时在界面处发生很强的反射，同时由于具有较少的缺陷和大的晶粒可以使薄膜拥有低的禁带宽度，因此该薄膜可以在宽光波波长范围内有更好的应用。

发明内容

本发明的目的是针对现有技术中的上述问题，本发明提供了一种分层多晶硒化铅光电薄膜及其制备方法，在致密硒化铅薄膜的基础上形成一层疏松硒化铅层，可以大幅缓解了空气和硒化铅薄膜界面的光反射，提高硒化铅薄膜的光吸收，增强硒化铅薄膜的光电导效应，同时还可显著降低硒化铅薄膜的禁带宽度。

为了实现上述目的，本发明是采取如下具体技术方案予以实现：

一种分层多晶硒化铅光电薄膜，包括衬底、硒化铅薄膜层，其特征在于：硒化铅薄膜层由位于衬底上的致密硒化铅层和位于致密硒化铅层上的疏松硒化铅层构成，致密硒化铅层由粒径为 $0.7\sim 1.5\mu\text{m}$ 立方晶粒紧密排列堆积形成，厚度 $1.5\sim 5\mu\text{m}$ ；疏松硒化铅层是由粒径为 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 立方晶粒随机排列堆积形成，晶粒堆之间和晶粒之间存在着大量微米或亚微米级空隙，厚度 $5\sim 15\mu\text{m}$ 。

更进一步, 所述衬底为玻璃、硅、氧化硅、氮化镓、钢和石英中的一种。

上述的一种分层多晶硒化铅光电薄膜的制备方法, 其特征在于, 主要包括如下步骤:

(1) 衬底清洗:

将衬底依次在去离子水、硫酸双氧水溶液、去离子水、无水乙醇中清洗 5 min、10 min、5 min 和 5 min, 氮气吹干后储存;

(2) 化学浴法制备致密硒化铅层:

在浓度为 0.45~1.1mol/L 氢氧化钾溶液中滴加浓度为 0.3~0.6mol/L 醋酸铅溶液, 在 600 转/分钟转速下完全反应再逐滴滴加 0.2~0.6mol/L 硒代硫酸钠溶液, 搅拌均匀后获得黄褐色悬浊液, 其中氢氧化钾溶液、醋酸铅溶液、硒代硫酸钠溶液的体积比为 2~4 : 1 : 1;

将配制好的上述黄褐色悬浊液置于 60~85 °C 水浴中, 将步骤 (1) 获得的衬底通过模具单面暴露垂直插入在水浴热稳定后的黄褐色悬浊液中, 沉积 3~5 h, 以在衬底上沉积形成致密硒化铅层;

(3) 化学浴法制备含氧碱式碳酸铅层:

在浓度为 0.0164~0.0306mol/L 的醋酸铅溶液中倒入浓度为 0.2~0.3 mol/L 柠檬酸三钠溶液, 玻璃棒搅拌后获得乳白色胶体, 倒入 28wt%氨水搅拌后变为澄清溶液, 其中醋酸铅溶液、柠檬酸三钠溶液、28wt%氨水的体积比为 9.8~12.2 : 2.8~3.2 : 0.8~1.2;

将配制好的上述澄清溶液放置于 20~50°C 水浴中, 将沉积有致密硒化铅层的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的澄清溶液中, 沉积时间为 8~24 h, 以在致密硒化铅层上沉积形成含氧碱式碳酸铅层;

(4) 离子交换法制备疏松硒化铅层:

将步骤 (3) 得到的含有致密硒化铅层和含氧碱式碳酸铅层的衬底浸没在含有硒离子的溶液中发生离子交换反应, 其中离子交换反应温度为 20~40°C, 浸没时间为 0.5~5h, 以使含氧碱式碳酸铅层转变为疏松硒化铅层。

更进一步, 所述含有硒离子的溶液为 0.01~0.1 mol/L 硒代硫酸钠和硒脲中的一种或二者的组合。

本发明与现有的多晶硒化铅光电薄膜对比的有益效果是: (1) 由致密硒化铅层和疏松硒化铅层构成的分层多晶硒化铅薄膜结构, 可以大幅度降低紫外至中近

红外光从空气中入射到硒化铅薄膜时在界面处发生很强的反射,有助于提高薄膜在宽光波波长范围内的吸光度;(2)具有少的立方晶体缺陷和大的晶粒尺寸,有助于降低硒化铅薄膜的禁带宽度;(3)含氧碱式碳酸铅前驱层具有特殊的“圆饼状”疏松排列的结构,有助于后续通过离子交换工艺形成疏松的硒化铅层;(4)硒化铅薄膜的制备方法工艺简单、成本低、可控性高,且原料相对更为环保,适合大规模生产,可广泛应用于制造红外传感器、太阳能电池、激光发射、热电转化器等光电转换或者热电转换领域的元器件。

附图说明

构成本申请的一部分的附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。

图1为本发明所述制备一种分层多晶硒化铅光电薄膜的化学浴装置示意图。

1.模具;2.衬底;3.磁力搅拌子;4.反应液;5.硅油;6.温度调节及显示;7.转速调节。

图2为本发明所述制备的一种分层多晶硒化铅光电薄膜的流程图,其中图2d为所述分层多晶硒化铅光电薄膜的结构示意图。

图3为本发明所述制备的一种分层多晶硒化铅薄膜的典型试样的扫描电镜照片:(a)致密硒化铅层的表面,(b)含氧碱式碳酸铅层的表面,(c)疏松硒化铅层的表面,(d)分层多晶硒化铅薄膜的剖面。

图4为本发明制备的一种分层多晶硒化铅薄膜的典型试样的反射、吸收谱图:(a)450~2500nm波段反射谱图,(b)2500~5000nm波段反射谱图,(c)450~2500nm波段吸收谱图,(d)2500~5000nm波段吸收谱图;所述分层多晶硒化铅薄膜在波长450至5000nm范围内,平均吸光度达0.89~1.31,平均光学反射为8.58%~13.63%。

图5为本发明所述制备的一种分层多晶硒化铅薄膜的典型试样的光学禁带宽度图:(a)致密硒化铅层,(b)样品一,(c)样品二,(d)样品三;所述分层多晶硒化铅薄膜的禁带宽度为0.30~0.32eV。

具体实施方式

为更进一步阐述本发明的技术方案及其特点,以下结合附图1、图2、图3、图4、图5及典型实施案例,对依据本发明提出的一种分层多晶硒化铅光电薄膜及其制备方法做出进一步说明,其制备步骤包括:(1)衬底清洗;(2)化学浴法

制备致密硒化铅层；(3) 化学浴法制备含氧碱式碳酸铅层；(4) 离子交换法制备疏松硒化铅层。值得注意的是，此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

详细案例说明如下：

实施例 1：

(1) 将两寸玻璃圆片衬底依次在去离子水、硫酸双氧水溶液、去离子水、无水乙醇中清洗 5min、10min、5min 和 5min，氮气吹干后储存；

(2) 在浓度为 0.667mol/L 氢氧化钾溶液中滴加浓度为 0.45mol/L 醋酸铅溶液，在 600 转/分钟转速下完全反应后逐滴滴加浓度为 0.56 mol/L 硒代硫酸钠溶液，搅拌均匀后获得黄褐色悬浊液，其中氢氧化钾溶液、醋酸铅溶液、硒代硫酸钠溶液的体积比为 3 : 1 : 1。

称量 4.62g 的硒粉和 14.749g 无水亚硫酸钠（硒粉与无水亚硫酸钠的摩尔比为 1:2）加入到 105ml 的去离子水中，在 85℃ 的温度下回流 3h，过滤掉不溶杂质后获得澄清透明浓度为 0.56 mol/L 硒代硫酸钠溶液；

将配制好的上述黄褐色悬浊液放置于 75℃ 水浴中，将步骤 (1) 获得的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的黄褐色悬浊液中，沉积 4h，以在衬底上沉积形成致密硒化铅层；

该工艺制备的致密硒化铅层薄膜的晶粒大小为 0.98μm，厚度为 2.4μm。本发明中把该样品命名为“致密硒化铅层”，其表面形貌如图 3a 所示，“致密硒化铅层”的光学反射、吸收以及禁带宽度分别如图 4 和 5 所示，其光学反射在 450~2500nm 范围内约为 24.37%，在 2500~5000nm 范围内约为 28.26%，光学吸收在 450~2500nm 范围内约为 0.61，在 2500~5000nm 范围内约为 0.55，禁带宽度约 0.5eV。

(3) 在浓度为 0.1812mol/L 的醋酸铅溶液中倒入浓度为 0.2mol/L 柠檬酸三钠溶液，玻璃棒搅拌后获得乳白色胶体，再添加 28wt% 氨水搅拌后变为澄清溶液，其中醋酸铅溶液、柠檬酸三钠溶液、28wt% 氨水的体积比为 11 : 3 : 1；

将配制好的上述澄清溶液放置于 25℃ 水浴中，将沉积有致密硒化铅层的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的澄清溶液中，沉积时间为 9h，以使得在致密硒化铅层上沉积形成含氧碱式碳酸铅层；

在致密硒化铅层上制备好的含氧碱式碳酸铅层的表面形貌如图 3b 所示。

(4) 将步骤(3)得到的附有致密硒化铅层和含氧碱式碳酸铅层的衬底置于在浓度为 0.026mol/L 硒代硫酸钠的溶液中进行离子交换反应, 其中离子交换反应温度为 25℃, 时间为 2h, 以使含氧碱式碳酸铅层转变为疏松硒化铅层;

本申请中将此工艺制备的高光吸收、低禁带宽度的分层多晶硒化铅薄膜命名为“样品一”, 其疏松硒化铅层的晶粒大小约为 0.42μm, 层厚度约为 5.2μm, 其表面形貌分别如图 3c 所示。“样品一”的光学反射、吸收以及禁带宽度分别如图 4 和图 5 所示, 结果表明“样品一”比“致密硒化铅层”的光学反射在 450~2500nm 范围内降低了 59.62%, 在 2500~5000nm 范围内降低了 55.01%, 光学吸收在 450~2500nm 范围内提高了 65.34%, 在 2500~5000nm 范围内提高了 63.24%。“样品一”在波长 450 至 5000nm 范围内, 平均吸光度达 0.95, 平均光学反射约为 11.41%, 禁带宽度由约 0.5eV 降低到 0.307eV。

实施例 2:

(1) 将两寸玻璃圆片衬底依次在去离子水、硫酸双氧水溶液、去离子水、无水乙醇中清洗 5min、10min、5min 和 5min, 氮气吹干后储存;

(2) 在浓度为 0.667mol/L 氢氧化钾溶液中滴加浓度为 0.45mol/L 醋酸铅溶液, 在 600 转/分钟转速下完全反应后逐滴滴加浓度为 0.56mol/L 硒代硫酸钠溶液, 搅拌均匀后获得黄褐色悬浊液, 其中氢氧化钾溶液、醋酸铅溶液、硒代硫酸钠溶液的体积比为 3 : 1 : 1。

将配制好的上述黄褐色悬浊液放置于 75℃ 水浴中, 将步骤(1)获得的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的黄褐色悬浊液中, 沉积 4h, 以在衬底上沉积形成致密硒化铅层;

(3) 在浓度为 0.1812mol/L 的醋酸铅溶液中倒入浓度为 0.2mol/L 柠檬酸三钠溶液, 玻璃棒搅拌后获得乳白色胶体, 再添加 28wt% 氨水搅拌后变为澄清溶液, 其中醋酸铅溶液、柠檬酸三钠溶液、28wt% 氨水的体积比为 11 : 3 : 1;

将配制好的上述澄清溶液放置于 25℃ 水浴中, 将沉积有致密硒化铅层的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的澄清溶液中, 沉积时间为 8h, 以在致密硒化铅层上沉积形成含氧碱式碳酸铅层;

(4) 将步骤(3)得到的附有致密硒化铅层和含氧碱式碳酸铅层的衬底置于在浓度为 0.026mol/L 硒代硫酸钠的溶液中进行离子交换反应, 其中离子交换反应温度为 25℃, 时间为 1h, 以使含氧碱式碳酸铅层转变为疏松硒化铅层;

本申请中将此工艺制备的高光吸收、低禁带宽度的分层多晶硒化铅薄膜命名为“样品二”，其疏松硒化铅层的晶粒大小约为 $0.2\mu\text{m}$ ，厚度约为 $6.1\mu\text{m}$ 。“样品二”的光学反射、吸收以及禁带宽度分别如图4和5所示，结果表明“样品二”比“致密硒化铅层”的光学反射在 $450\sim 2500\text{nm}$ 范围内降低了 54.74% ，在 $2500\sim 5000\text{nm}$ 范围内降低了 44.09% ，光学吸收在 $450\sim 2500\text{nm}$ 范围内提高了 57.07% ，在 $2500\sim 5000\text{nm}$ 范围内提高了 46.2% 。“样品二”在波长 450 至 5000nm 范围内，平均吸光度达 0.89 ，平均光学反射约为 13.63% ，禁带宽度由约 0.5eV 降低到 0.309eV 。

实施例 3:

(1) 将两寸玻璃圆片衬底依次在去离子水、硫酸双氧水溶液、去离子水、无水乙醇中清洗 5min 、 10min 、 5min 和 5min ，氮气吹干后储存；

(2) 在浓度为 0.667mol/L 氢氧化钾溶液中滴加浓度为 0.45mol/L 醋酸铅溶液，在 600 转/分钟转速下完全反应后逐滴滴加浓度为 0.56mol/L 硒代硫酸钠溶液，搅拌均匀后获得黄褐色悬浊液，其中氢氧化钾溶液、醋酸铅溶液、硒代硫酸钠溶液的体积比为 $3:1:1$ 。

将配制好的上述黄褐色悬浊液放置于 75°C 水浴中，将步骤(1)获得的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的黄褐色悬浊液中，沉积 4h ，以在衬底上沉积形成致密硒化铅层；

(3) 在浓度为 0.1812mol/L 的醋酸铅溶液中倒入浓度为 0.2mol/L 柠檬酸三钠溶液，玻璃棒搅拌后获得乳白色胶体，再添加 $28\text{wt}\%$ 氨水搅拌后变为澄清溶液，其中醋酸铅溶液、柠檬酸三钠溶液、 $28\text{wt}\%$ 氨水的体积比为 $11:3:1$ ；

将配制好的上述澄清溶液放置于 25°C 水浴中，将沉积有致密硒化铅层的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的澄清溶液中，沉积时间为 8h ，以在致密硒化铅层上沉积形成含氧碱式碳酸铅层；

(4) 将步骤(3)得到的附有致密硒化铅层和含氧碱式碳酸铅层的衬底置于在浓度为 0.026mol/L 硒代硫酸钠的溶液中进行离子交换反应，其中离子交换反应温度为 25°C ，时间为 2h ，以使含氧碱式碳酸铅层转变为疏松硒化铅层；

本申请中将此工艺制备的高光吸收、低禁带宽度的分层多晶硒化铅薄膜命名为“样品三”，其疏松硒化铅层的晶粒大小约为 $0.38\mu\text{m}$ ，厚度约为 $6.4\mu\text{m}$ 。“样品三”的光学反射、吸收以及禁带宽度分别如图4和5所示，结果表明“样品三”

比“致密硒化铅层”的光学反射在 450~2500nm 范围内降低了约 63.3%，在 2500~5000nm 范围内降低了 55.64%，光学吸收在 450~2500nm 范围内提高了 72.46%，在 2500~5000nm 范围内提高了 64.42%。“样品三”在波长 450 至 5000nm 范围内，平均吸光度达 0.97，平均光学反射约为 10.91%。禁带宽度由约 0.5eV 降低到 0.313eV。

实施例 4:

(1) 将两寸多晶硅衬底依次在去离子水、硫酸双氧水溶液、去离子水、无水乙醇中清洗 5min、10min、5min 和 5min，氮气吹干后储存；

(2) 在浓度为 0.45mol/L 氢氧化钾溶液中滴加浓度为 0.3mol/L 醋酸铅溶液，在 600 转/分钟转速下完全反应后逐滴滴加浓度为 0.2mol/L 硒代硫酸钠溶液，搅拌均匀后获得黄褐色悬浊液，其中去离子水、氢氧化钾溶液、醋酸铅溶液、硒代硫酸钠溶液的体积比为 4 : 1 : 1；

将配制好的上述黄褐色悬浊液放置于 60℃ 水浴中，将步骤 (1) 获得的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的黄褐色悬浊液中，沉积 3h，以使得在衬底上沉积形成致密硒化铅层；

致密硒化铅层的晶粒大小约为 0.7 μm ，厚度约为 1.5 μm 。

(3) 在浓度为 0.0164mol/L 的醋酸铅溶液中倒入浓度为 0.2 mol/L 柠檬酸三钠溶液，玻璃棒搅拌后获得乳白色胶体，再添加 28wt% 氨水搅拌后变为澄清溶液，其中醋酸铅溶液、柠檬酸三钠溶液、28wt% 氨水的体积比为 12.2 : 2.8 : 0.8；

将配制好的上述澄清溶液放置于 20℃ 水浴中，将沉积有致密硒化铅层的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的澄清溶液中，沉积时间为 10h，以使得在致密硒化铅层上沉积形成含氧碱式碳酸铅层；

(4) 将步骤 (3) 得到的附有致密硒化铅层和含氧碱式碳酸铅层的衬底置于在浓度为 0.01mol/L 硒代硫酸钠的溶液中进行离子交换反应，其中离子交换反应温度为 20℃，时间为 5h，以使含氧碱式碳酸铅层转变为疏松硒化铅层；该分层多晶硒化铅薄膜中疏松硒化铅层晶粒大小约为 0.2 μm ，疏松硒化铅层厚度约为 5 μm 。该样品在波长 450 至 5000nm 范围内，平均吸光度达 0.87，平均光学反射约为 14.43%。禁带宽度约为 0.32eV。

实施例 5:

(1) 将两寸氧化硅衬底依次在去离子水、硫酸双氧水溶液、去离子水、无

水乙醇中清洗 5 min、10 min、5 min 和 5 min，氮气吹干后储存；

(2) 在浓度为 1.1mol/L 氢氧化钾溶液中滴加浓度为 0.6mol/L 醋酸铅溶液，在 600 转/分钟转速下完全反应后逐滴滴加浓度为 0.6mol/L 硒代硫酸钠溶液，搅拌均匀后获得黄褐色悬浊液，其中氢氧化钾溶液、醋酸铅溶液、硒代硫酸钠溶液的体积比为 2 : 1 : 1；

将配制好的上述黄褐色悬浊液放置于 85℃ 水浴中，将步骤 (1) 获得的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的黄褐色悬浊液中，沉积 5h，以在衬底上沉积形成致密硒化铅层；

致密硒化铅层的晶粒大小约为 1.5 μm ，厚度约为 5 μm 。

(3) 在浓度为 0.0306mol/L 的醋酸铅溶液中倒入浓度为 0.3 mol/L 柠檬酸三钠溶液，玻璃棒搅拌后获得乳白色胶体，再添加 28wt% 氨水搅拌后变为澄清溶液，其中醋酸铅溶液、柠檬酸三钠溶液、28wt% 氨水的体积比为 9.8 : 3.2 : 1.2；

将配制好的上述澄清溶液放置于 50 ℃ 水浴中，将沉积有致密硒化铅层的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的澄清溶液中，沉积时间为 24h，以在致密硒化铅层上沉积形成含氧碱式碳酸铅层；

(4) 将步骤 (3) 得到的附有致密硒化铅层和含氧碱式碳酸铅层的衬底置于在含有 0.05 mol/L 硒代硫酸钠与 0.05 mol/L 硒脲的混合硒离子的溶液中进行离子交换反应，其中离子交换反应温度为 40℃，时间为 0.5h，以使含氧碱式碳酸铅层转变为疏松硒化铅层；该分层多晶硒化铅薄膜中疏松硒化铅层的晶粒大小约为 0.5 μm ，厚度约为 15 μm 。该样品在波长 450 至 5000nm 范围内，平均吸光度达 1.31，平均光学反射约为 8.58%。禁带宽度约为 0.30eV。

实施例 6:

(1) 将氮化镓衬底依次在去离子水、硫酸双氧水溶液、去离子水、无水乙醇中清洗 5min、10min、5min、5min，氮气吹干后储存；

(2) 在浓度为 1mol/L 氢氧化钾溶液中缓慢滴加浓度为 0.4mol/L 醋酸铅溶液，在 600 转/分钟转速下完全反应后逐滴滴加浓度为 0.5mol/L 硒代硫酸钠溶液，搅拌均匀后获得黄褐色悬浊液，其中氢氧化钾溶液、醋酸铅溶液、硒代硫酸钠溶液的体积比为 2: 1 : 1；

将配制好的上述黄褐色悬浊液放置于 80℃ 水浴中，将步骤 (1) 获得的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的黄褐色悬浊液中，沉积 4h，以在衬

底上沉积形成致密硒化铅层；

致密硒化铅层的晶粒大小约为 $1\mu\text{m}$ ，厚度约为 $4.45\mu\text{m}$ ，如图 3d 所示。

(3) 在浓度为 0.0229mol/L 的醋酸铅溶液中倒入浓度为 0.25mol/L 柠檬酸三钠溶液，玻璃棒搅拌后获得乳白色胶体，再添加 $28\text{wt}\%$ 氨水搅拌后变为澄清溶液，其中醋酸铅溶液、柠檬酸三钠溶液、 $28\text{wt}\%$ 氨水的体积比为 $10.9 : 3 : 1$ ；

将配制好的上述澄清溶液放置于 40°C 水浴中，将沉积有致密硒化铅层的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的澄清溶液中，沉积时间为 24h ，以在致密硒化铅层上沉积形成含氧碱式碳酸铅层；

(4) 将步骤 (3) 得到的附有致密硒化铅层和含氧碱式碳酸铅层的衬底置于在含有 0.05mol/L 硒代硫酸钠的溶液中进行离子交换反应，其中离子交换反应温度为 35°C ，时间为 2.5h ，以使含氧碱式碳酸铅层转变为疏松硒化铅层；该高光吸收、低禁带宽度的分层多晶硒化铅薄膜中疏松硒化铅层的晶粒大小约为 $0.42\mu\text{m}$ ，厚度约为 $15\mu\text{m}$ 。该样品在波长 450 至 5000nm 范围内，平均吸光度达 0.95 ，平均光学反射约为 10.65% 。禁带宽度约为 0.30eV 。

实施例 7:

(1) 将石英衬底依次在去离子水、硫酸双氧水溶液、去离子水、无水乙醇中清洗 5min 、 10min 、 5min 和 5min ，氮气吹干后储存；

(2) 在浓度为 0.76mol/L 氢氧化钾溶液中滴加浓度为 0.6mol/L 醋酸铅溶液，在 600 转/分钟转速下完全反应后逐滴滴加浓度为 0.4mol/L 硒代硫酸钠溶液，搅拌均匀后获得黄褐色悬浊液，其中氢氧化钾溶液、醋酸铅溶液、硒代硫酸钠溶液的体积比为 $2.5 : 1 : 1$ ；

将配制好的上述黄褐色悬浊液放置于 70°C 水浴中，将步骤 (1) 获得的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的黄褐色悬浊液中，沉积 3h ，以在衬底上沉积形成致密硒化铅层；

致密硒化铅层的晶粒大小约为 $0.9\mu\text{m}$ ，厚度约为 $3.1\mu\text{m}$ 。

(3) 在浓度为 0.0283mol/L 的醋酸铅溶液中倒入浓度为 0.25mol/L 柠檬酸三钠溶液，玻璃棒搅拌后获得乳白色胶体，再添加 $28\text{wt}\%$ 氨水搅拌后变为澄清溶液，其中醋酸铅溶液、柠檬酸三钠溶液、 $28\text{wt}\%$ 氨水的体积比为 $9.9 : 3 : 0.9$ ；

将配制好的上述澄清溶液放置于 45°C 水浴中，将沉积有致密硒化铅层的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的澄清溶液中，沉积时间为 15h ，以

在致密硒化铅层上沉积形成含氧碱式碳酸铅层；

(4) 将步骤(3)得到的附有致密硒化铅层和含氧碱式碳酸铅层的衬底置于在含 0.05 mol/L 硒脲溶液中发生离子交换反应,其中离子交换反应温度为 40℃,时间为 2.5h,以使含氧碱式碳酸铅层转变为疏松硒化铅层;该分层多晶硒化铅薄膜中疏松硒化铅层的晶粒大小约为 0.45 μm ,厚度约为 14.6 μm 。该样品在波长 450 至 5000nm 范围内,平均吸光度达 0.96,平均光学反射约为 10.92%。禁带宽度约为 0.30eV。

以上所述,仅是本发明的部分典型案例,并不以此对本发明限制,凡是根据本发明工艺实质对以上实施例所作的任何修改、变更以及等效元素的变换,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

权利要求书

1.一种分层多晶硒化铅薄膜，包括衬底、硒化铅薄膜层，其特征在于，所述的硒化铅薄膜层由位于衬底上的致密硒化铅层和位于致密硒化铅层上的疏松硒化铅层构成，致密硒化铅层由粒径为 $0.7\sim 1.5\mu\text{m}$ 立方晶粒紧密排列堆积形成，厚度 $1.5\sim 5\mu\text{m}$ ；疏松硒化铅层是由粒径为 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 立方晶粒随机排列堆积形成，晶粒堆之间和晶粒之间存在着大量微米或亚微米级空隙，厚度 $5\sim 15\mu\text{m}$ 。

2.如权利要求1所述的一种分层多晶硒化铅薄膜，其特征在于，所述分层多晶硒化铅薄膜在波长 450 至 5000nm 范围内，平均吸光度达 $0.89\sim 1.31$ ，平均光学反射为 $8.58\%\sim 13.63\%$ 。

3.如权利要求1所述的一种分层多晶硒化铅薄膜，其特征在于，所述分层多晶硒化铅薄膜的禁带宽度为 $0.30\sim 0.32\text{eV}$ 。

4.如权利要求1所述的一种分层多晶硒化铅薄膜，其特征在于，所述衬底为玻璃、硅、氧化硅、氮化镓和石英中的一种。

5.如权利要求1所述的一种分层多晶硒化铅薄膜的制备方法，其特征在于，具体步骤如下：

(1) 衬底清洗：

(2) 化学浴法制备致密硒化铅层：

在浓度为 $0.45\sim 1.1\text{mol/L}$ 氢氧化钾溶液中滴加浓度为 $0.3\sim 0.6\text{mol/L}$ 醋酸铅溶液，搅拌条件下完全反应后再逐滴滴加浓度为 $0.2\sim 0.6\text{mol/L}$ 硒代硫酸钠溶液，搅拌均匀后获得黄褐色悬浊液，其中氢氧化钾溶液、醋酸铅溶液、硒代硫酸钠溶液的体积比为 $2\sim 4:1:1$ ；

将配制好的上述黄褐色悬浊液放置于 $60\sim 85^\circ\text{C}$ 水浴中，将步骤(1)获得的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的黄褐色悬浊液中，沉积 $3\sim 5\text{h}$ ，以在衬底上沉积形成致密硒化铅层；

(3) 化学浴法制备含氧碱式碳酸铅层：

在浓度为 $0.0164\sim 0.0306\text{mol/L}$ 的醋酸铅溶液中倒入浓度为 $0.2\sim 0.3\text{mol/L}$ 柠檬酸三钠溶液，玻璃棒搅拌后获得乳白色胶体，再添加氨水搅拌后变为澄清溶液，其中醋酸铅溶液、柠檬酸三钠溶液、氨水的体积比为 $9.8\sim 12.2:2.8\sim 3.2:0.8\sim 1.2$ ；

将配制好的上述澄清溶液放置于 $20\sim 50^\circ\text{C}$ 水浴中，将沉积有致密硒化铅层的衬底通过模具单面暴露垂直插入水浴热稳定后的澄清溶液中，沉积时间为 $8\sim 24\text{h}$ ，以在致密硒化铅层上沉积形成含氧碱式碳酸铅层；

(4) 离子交换法制备疏松硒化铅层：将步骤(3)获得的附有致密硒化铅层和含氧碱式碳酸铅层的衬底置于含有硒离子的溶液中发生离子交换反应，其中离子交换反应温度为 20~40℃，时间为 0.5~5h，以使含氧碱式碳酸铅层转变为疏松硒化铅层。

6.如权利要求 5 所述的一种分层多晶硒化铅薄膜的制备方法，其特征在于，步骤(1)中，所述衬底清洗的步骤如下：将衬底分别置于去离子水、硫酸双氧水溶液、去离子水、无水乙醇中依次清洗 5min、10min、5min 和 5min，取出后用氮气枪吹干后储存。

7.如权利要求 5 所述的一种分层多晶硒化铅薄膜的制备方法，其特征在于，步骤(2)中，搅拌转速为 600 转/分钟。

8.如权利要求 5 所述的一种分层多晶硒化铅薄膜的制备方法，其特征在于，步骤(3)中，氨水浓度为 28wt%。

9.如权利要求 5 所述的一种分层多晶硒化铅薄膜的制备方法，其特征在于：步骤(4)中，所述含有硒离子的溶液为 0.01~0.1mol/L 硒代硫酸钠和硒脲中的一种或二者的组合。

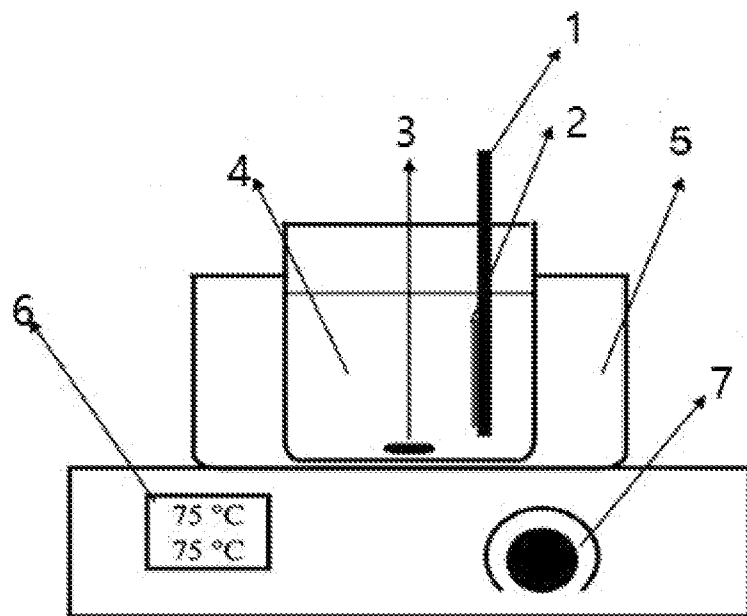


图 1

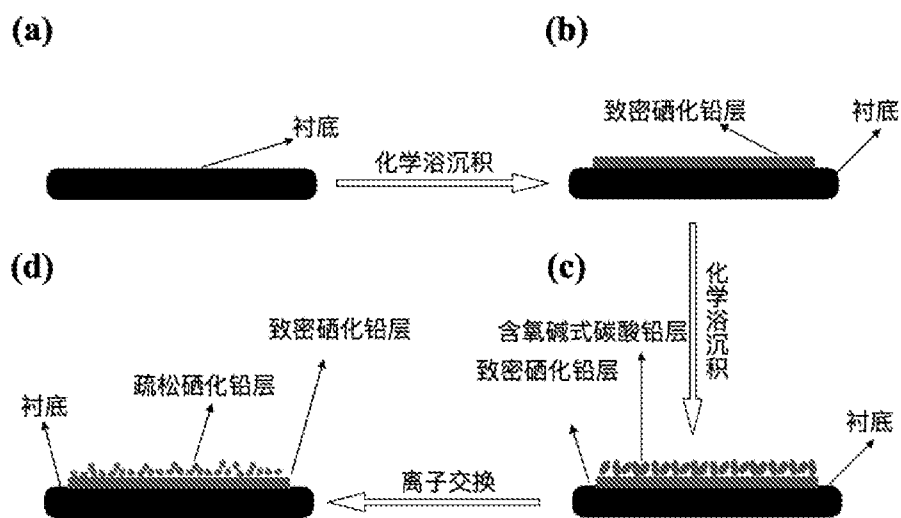


图 2

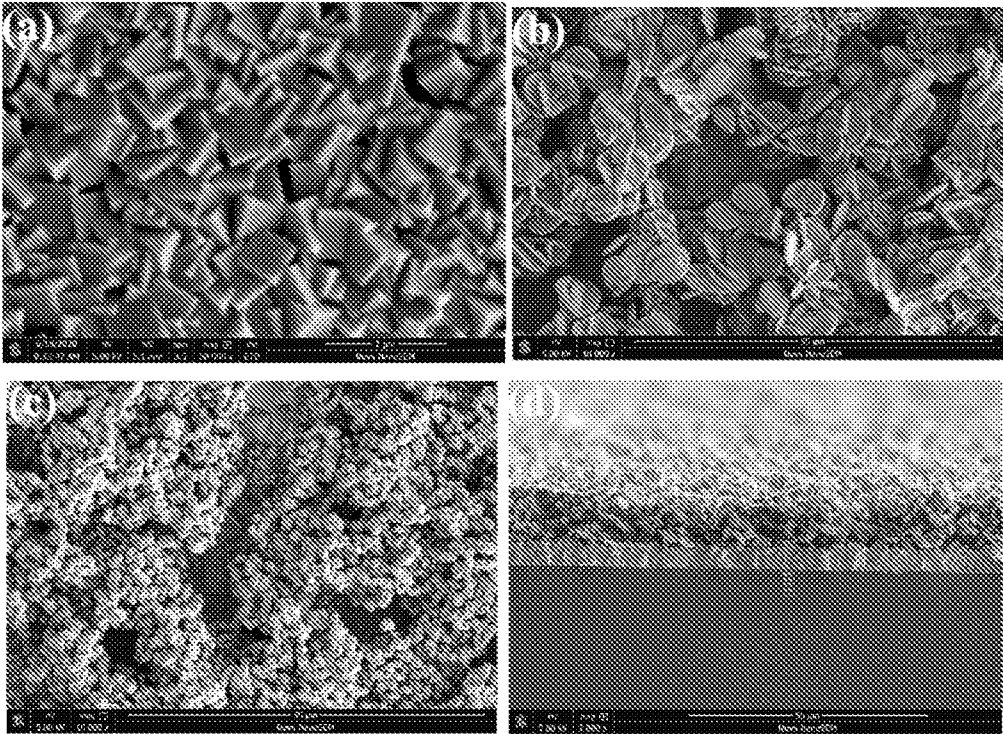


图 3

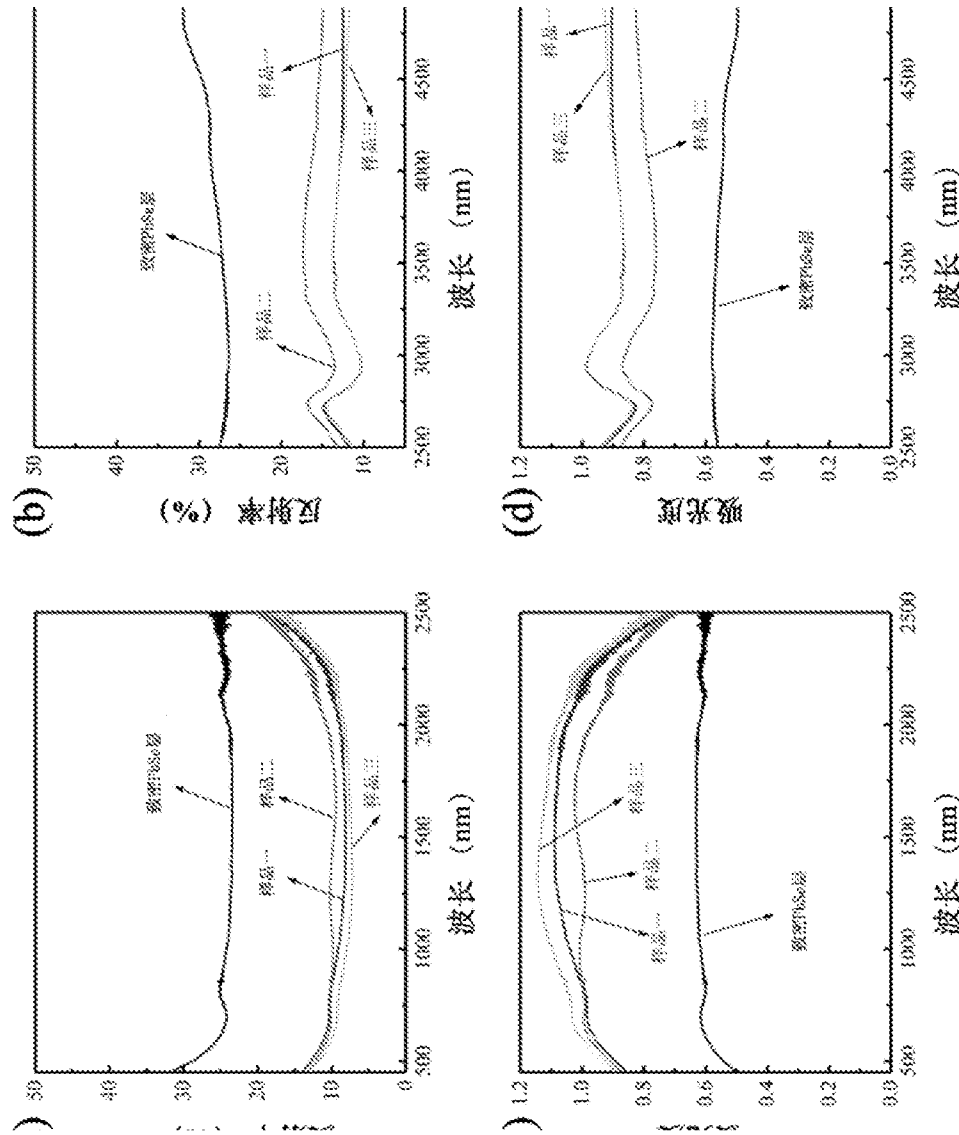


图 4

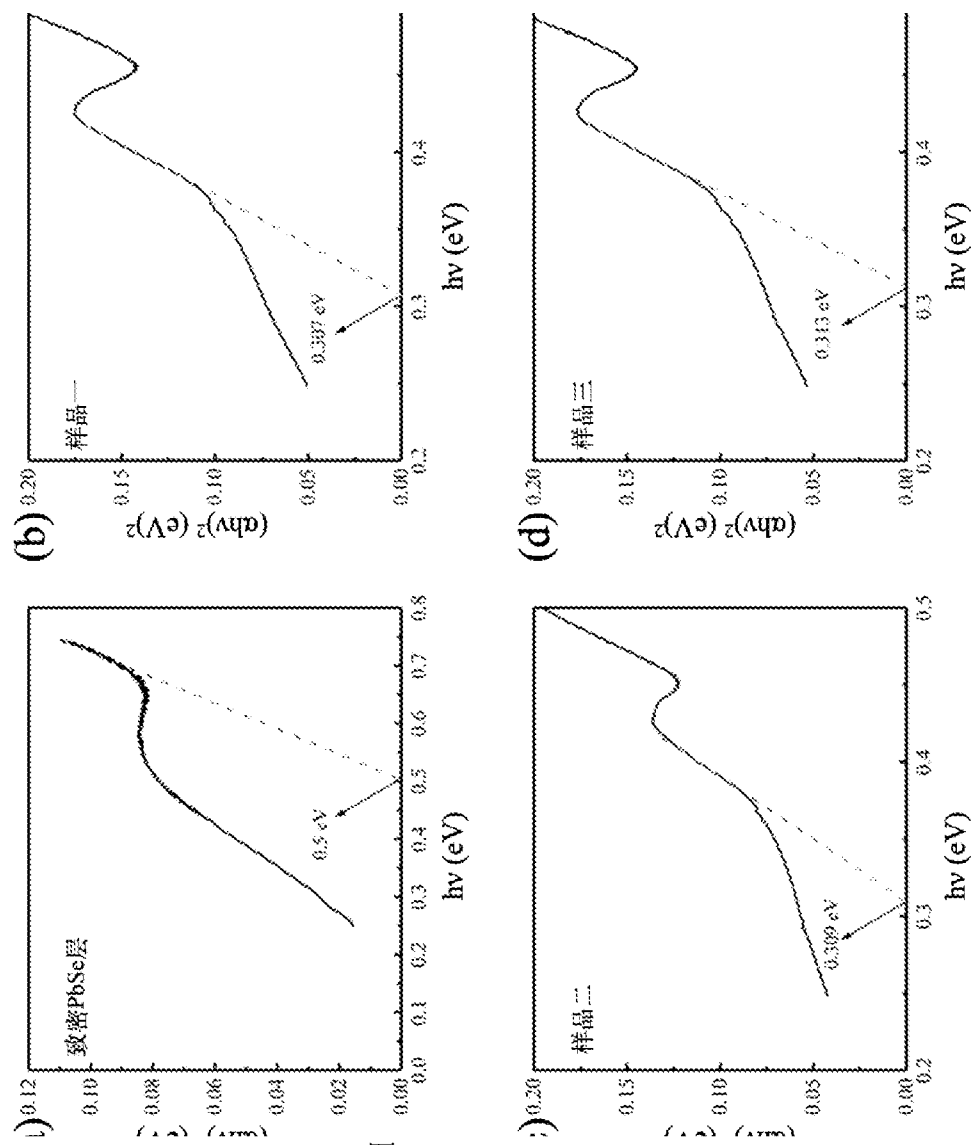


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/082884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/032(2006.01)i; H01L 31/18(2006.01)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)

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)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC: 江苏大学, 硒化铅, 多晶, 分层, 复合, 光电, 薄膜, 化学浴, 红外, 致密, 稀疏, 稀松, 空隙, 间隙, lead selenide, PbSe, polycrystal, composite, layer, photodetector, film, chemical bath, IR, infrared, compact+, sparsity, gap

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110299430 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 01 October 2019 (2019-10-01) description, paragraphs [0033]-[0068], and figures 1-4	1-9
A	CN 101871097 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 27 October 2010 (2010-10-27) entire document	1-9
A	CN 112531065 A (CHONGQING INSTITUTE OF GREEN AND INTELLIGENT TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 19 March 2021 (2021-03-19) entire document	1-9
A	CN 109721036 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 07 May 2019 (2019-05-07) entire document	1-9
A	CN 112017945 A (CHONGQING INSTITUTE OF GREEN AND INTELLIGENT TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.) 01 December 2020 (2020-12-01) entire document	1-9



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

“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

17 November 2021

Date of mailing of the international search report

08 December 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/082884**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104900744 A (YUAN ZIJIAN) 09 September 2015 (2015-09-09) entire document	1-9
A	CN 101429679 A (SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 May 2009 (2009-05-13) entire document	1-9
A	DE 102013105462 A1 (ERNST ABBE FACHHOCHSCHULE JENA) 04 December 2014 (2014-12-04) entire document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/082884

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110299430	A	01 October 2019	None			
CN	101871097	A	27 October 2010	CN	101871097	B	16 May 2012
CN	112531065	A	19 March 2021	CN	112531065	B	29 June 2021
CN	109721036	A	07 May 2019	None			
CN	112017945	A	01 December 2020	None			
CN	104900744	A	09 September 2015	CN	104900744	B	18 January 2017
CN	101429679	A	13 May 2009	CN	101429679	B	14 September 2011
DE	102013105462	A1	04 December 2014	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/082884

A. 主题的分类

H01L 31/032(2006.01)i; H01L 31/18(2006.01)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)

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))

CNKI, CNPAT, WPI, EPDOC: 江苏大学, 硒化铅, 多晶, 分层, 复合, 光电, 薄膜, 化学浴, 红外, 致密, 稀疏, 稀松, 空隙, 间隙, lead selenide, PbSe, polycrystal, composite, layer, photodetector, film, chemical bath, IR, infrared, compact+, sparsity, gap

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
A	CN 110299430 A (华中科技大学) 2019年10月1日 (2019 - 10 - 01) 说明书第[0033]-[0068]段, 图1-4	1-9
A	CN 101871097 A (浙江工业大学) 2010年10月27日 (2010 - 10 - 27) 全文	1-9
A	CN 112531065 A (中国科学院重庆绿色智能技术研究院) 2021年3月19日 (2021 - 03 - 19) 全文	1-9
A	CN 109721036 A (北京科技大学) 2019年5月7日 (2019 - 05 - 07) 全文	1-9
A	CN 112017945 A (中国科学院重庆绿色智能技术研究院 等) 2020年12月1日 (2020 - 12 - 01) 全文	1-9
A	CN 104900744 A (原子健) 2015年9月9日 (2015 - 09 - 09) 全文	1-9
A	CN 101429679 A (陕西科技大学) 2009年5月13日 (2009 - 05 - 13) 全文	1-9

☒ 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

“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

2021年11月17日

国际检索报告邮寄日期

2021年12月8日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

邢济武

电话号码 86-(10)-53962427

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
A	DE 102013105462 A1 (ERNST-ABBE-FACHHOCHSCHULE JENA) 2014年12月4日 (2014 - 12 - 04) 全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/082884

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	110299430	A	2019年10月1日	无	
CN	101871097	A	2010年10月27日	CN	101871097 B 2012年5月16日
CN	112531065	A	2021年3月19日	CN	112531065 B 2021年6月29日
CN	109721036	A	2019年5月7日	无	
CN	112017945	A	2020年12月1日	无	
CN	104900744	A	2015年9月9日	CN	104900744 B 2017年1月18日
CN	101429679	A	2009年5月13日	CN	101429679 B 2011年9月14日
DE	102013105462	A1	2014年12月4日	无	