



(21) 申請案號：111144775

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 23 日

(51) Int. Cl. : **B82Y40/00 (2011.01)****H01L21/324 (2006.01)****C23C16/455 (2006.01)**

(30) 優先權：2021/11/23 美國

63/282,389

2022/11/16 美國

17/988,326

(71) 申請人：美商伊利諾工具工程公司 (美國) ILLINOIS TOOL WORKS INC. (US)
美國

(72) 發明人：金理查德 S KIM, RICHARD S. (KR) ; 朴正訓 PARK, JEUNG HUN (KR)

(74) 代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：5 共 37 頁

(54) 名稱

用於光子學應用的藉由採用化學浴沉積(CBD)來製造 PBSE 奈米結構

(57) 摘要

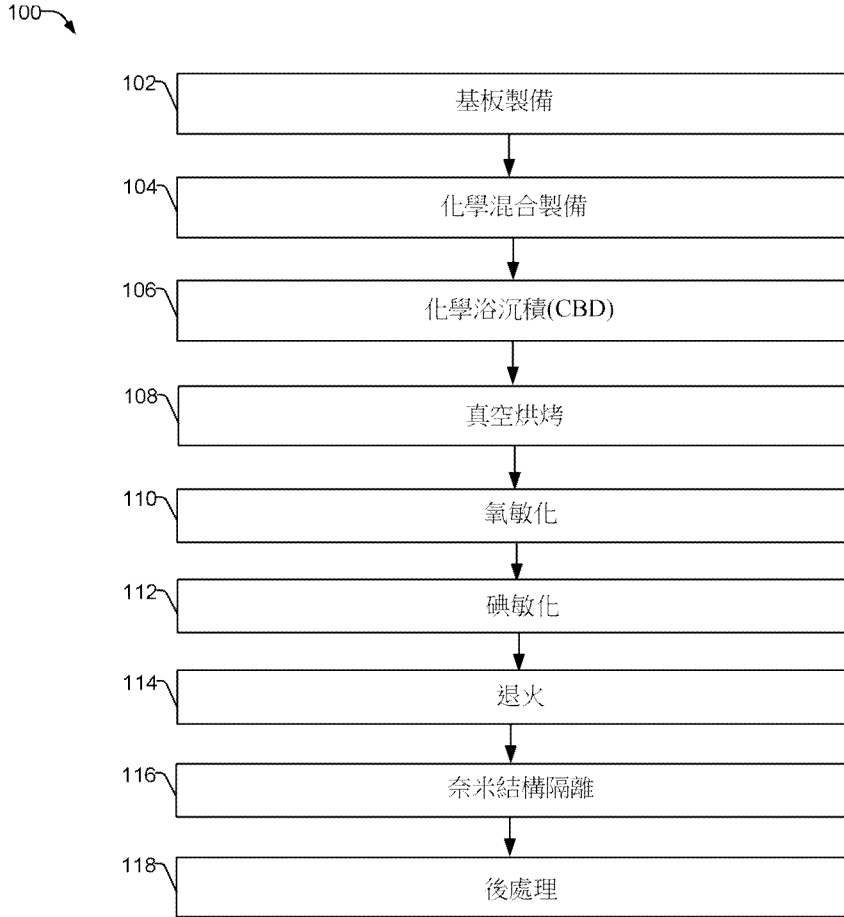
提供方法及系統用於均質、單晶、導電及窄能隙 PbSe 奈米結構，使用化學浴沉積在例如石英基板上合成，且包括可調碘摻雜製程以選擇奈米結構的尺寸及/或形狀。單晶 PbSe 奈米結構可以在隔離製程(例如，蝕刻製程)之後曝露，且可以在後處理步驟(包括熱處理)期間調整跨多個 PbSe 奈米結構(例如，在石英基板上)的碘濃度及/或分佈。

Methods and systems are provided for a homogenous, single crystal, electrically conductive, and narrow bandgap PbSe nanostructure is synthesized using a chemical bath deposition on, for example, quartz substrates, and includes a tunable iodine doping process to select the size and/or shape of the nanostructures. The single crystalline PbSe nanostructure can be exposed following an isolation process (e.g., etching process), and the concentration and/or distribution of iodine across multiple PbSe nanostructures (e.g., on a quartz substrate) can be adjusted during post processing steps, including heat treatments.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 100:方法
- 102:基板製備
- 104:化學混合製備
- 106:化學浴沉積(CBD)
- 108:真空烘烤
- 110:氧敏化
- 112:碘敏化
- 114:退火
- 116:奈米結構隔離
- 118:後處理



第1圖

【發明摘要】

【中文發明名稱】用於光子學應用的藉由採用化學浴沉積(CBD)來製造 PBSE 奈米結構

【英文發明名稱】 FABRICATION OF PBSE NANOSTRUCTURES BY EMPLOYING CHEMICAL BATH DEPOSITION (CBD) FOR PHOTONICS APPLICATIONS

【中文】

提供方法及系統用於均質、單晶、導電及窄能隙 PbSe 奈米結構，使用化學浴沉積在例如石英基板上合成，且包括可調碘摻雜製程以選擇奈米結構的尺寸及 / 或形狀。單晶 PbSe 奈米結構可以在隔離製程（例如，蝕刻製程）之後曝露，且可以在後處理步驟（包括熱處理）期間調整跨多個 PbSe 奈米結構（例如，在石英基板上）的碘濃度及 / 或分佈。

【英文】

Methods and systems are provided for a homogenous, single crystal, electrically conductive, and narrow bandgap PbSe nanostructure is synthesized using a chemical bath deposition on, for example, quartz substrates, and includes a tunable iodine doping process to select the size and/or shape of the nanostructures. The single crystalline PbSe nanostructure can be exposed following an isolation process (e.g., etching process), and the concentration and/or distribution of iodine across multiple PbSe nanostructures (e.g., on a quartz substrate) can be adjusted during post processing steps, including heat treatments.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

100: 方法

102: 基板製備

104: 化學混合製備

106: 化學浴沉積(CBD)

108: 真空烘烤

110: 氧敏化

112: 碘敏化

114: 退火

116: 奈米結構隔離

118: 後處理

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於光子學應用的藉由採用化學浴沉積(CBD)來製造 PBSE 奈米結構

【英文發明名稱】 FABRICATION OF PBSE NANOSTRUCTURES BY EMPLOYING CHEMICAL BATH DEPOSITION (CBD) FOR PHOTONICS APPLICATIONS

【技術領域】

相關申請案

【0001】 本申請案主張 2021 年 11 月 23 日提交的美國臨時申請案第 63/282,389 號標題為「用於光子學應用的藉由採用化學浴沉積(CBD)來製造 PbSe 奈米結構」的權益及優先權。申請案第 63/282,389 號的完整標的及內容的全部內容以引用的方式併入本文中。

【0002】 本揭示內容涉及藉由採用用於光子學應用的化學浴沉積(chemical bath deposition; CBD)來製造 PbSe 奈米結構。

【先前技術】

【0003】 許多應用採用光敏材料作為偵測器。然而，常規技術的生產成本昂貴且複雜，且吸收範圍可能較窄。因此，藉由更便宜且更簡單的製程生產的具有更高靈敏度的光敏材料為理想的。

【0004】 經由將此類系統與本揭示內容的其餘部分中參照附圖闡述的本揭示內容進行比較，常規及傳統方法的進一步限制及缺點對於熟習此項技術者而言將變得顯而易見。

【發明內容】

【0005】 提供一種系統及/或方法用於均質、單晶、導電及窄能隙 PbSe 奈米結構，使用化學浴沉積在例如石英基板上合成，且包括可調碘摻雜製程以選擇奈米結構的尺寸及/或形狀。單晶 PbSe 奈米結構可以在蝕刻製程後曝露出來，且碘跨複數個 PbSe 奈米結構(例如，在石英基板上)的濃度及/或分佈可以在後處理步驟(包括熱處理)期間進行調整。

【0006】 本揭示內容的這些及各種其他優點、態樣及新穎特徵，以及其說明性實施例的細節，將自以下描述及附圖中得到更充分的理解。

【圖式簡單說明】

【0007】 第 1 圖說明根據本揭示內容的例示性實施例處理單晶硒化鉛(PbSe)奈米結構的例示性方法。

【0008】 第 2 A 圖為根據本揭示內容的各態樣的 PbSe 奈米結構的影像。

【0009】 第 2 B 圖展示根據本揭示內容的各態樣的具有 PbSe 材料的多個可能的奈米結構角度或結晶取向的矩陣。

【0010】 第 3 A 圖為根據本揭示內容的各態樣的藉由所揭示的方法產生的 PbSe 奈米結構的影像。

【0011】 第 3 B 圖為根據本揭示內容的各態樣的第 3 A 圖的 PbSe 奈米結構的詳細影像。

【0012】 第 4 圖為根據本揭示內容的各態樣的提供 PbSe 奈米結構中的載子濃度位準的圖表。

【0013】 第 5 A 圖及第 5 B 圖為根據本揭示內容的各態樣的提供 P b S e 奈米結構的光致發光量測位準的圖表。

【0014】 附圖不一定按比例繪製。在適當的情況下，相似或相同的附圖標記用於指代相似或相同的組件。

【實施方式】

【0015】 在一些實例中，P b S e 奈米結構藉由處理單晶 P b S e 奈米結構的方法形成，該方法由基板製備、化學製備及與溶劑混合、化學沉積(例如，經由化學浴沉積)、真空烘烤、薄膜氧化、薄膜碘化、退火、奈米結構隔離(例如，化學及/或電化學蝕刻以移除氧化物及分離製程)及/或後處理中的一或多種組成。

【0016】 在本揭示內容中，均質、單晶、導電及窄能隙 P b S e 奈米結構使用化學浴沉積在例如石英基板上合成，且包括可調碘摻雜製程以選擇奈米結構的尺寸及/或形狀。單晶 P b S e 奈米結構可以在奈米結構隔離製程(例如，蝕刻製程)之後曝露，且可以在後處理步驟(包括熱處理)期間調整跨複數個 P b S e 奈米結構(例如，在石英基板上)的碘濃度及/或分佈。

【0017】 在揭示的實例中，將碘摻雜的 P b S e 奈米結構應用於薄膜樣品，該些 P b S e 奈米結構使用化學浴沉積及包括氧敏化、碘化及一或多種後處理(例如，熱處理及/或烘烤)的技術合成。揭示的 P b S e 奈米結構，包括生產此類奈米結構的方法、包含奈米結構的薄膜及採用此類奈米結構的應用，表現出 P b S e 奈米結構的尺寸、形狀、取向及/或層厚

度與感測器本身的靈敏度之間的相關性。例如，碘摻雜的 PbSe 單晶奈米結構在一系列表面處理之後產生，包括化學浴沉積、氧敏化、碘敏化、後退火及 / 或蝕刻製程中的一或多者。由此產生的單晶 PbSe ，例如在石英基板上呈現為薄膜，顯示出升高的分佈碘濃度，以提供增強的靈敏度及更廣泛的吸收特性。

【0018】 如本文所用，術語「奈米」係指奈米 (nm) 量測尺度，且可用於描述以奈米尺度量測的結構、顆粒、距離、波長等。

【0019】 如本文所用，「及 / 或」表示由「及 / 或」連接的列表中的任何一項或多項。例如，「x 及 / 或 y」表示三元素集 $\{(x), (y), (x, y)\}$ 中的任何元素。同樣，「x、y 及 / 或 z」表示七元素集 $\{(x), (y), (z), (x, y), (x, z), (y, z), (x, y, z)\}$ 中的任何元素。如本文所用，術語「模組」係指可以在硬體、軟體、韌體或其一或多種的任意組合中實現的功能。如本文所用，術語「實例」或「例示性」表示用作非限制性實例、例子或說明。

【0020】 在所揭示的實例中，提供一種形成單晶硒化鉛 (PbSe) 奈米結構的方法。該方法包括以下步驟：製備基板；製備化學鉛及硒前驅物；經由化學浴沉積 (CBD) 製程將前驅物沉積至基板，從而形成包含 PbSe 合金的薄膜；在 100°C 以上的溫度下真空烘烤薄膜，以移除殘留溶劑；將薄膜曝露於含氧氣體以誘導再結晶且產生氧化物鈍化層；在預定時間段內用包含預定濃度碘的蒸氣摻雜薄膜；將使

用化學蝕刻劑(及/或電化學蝕刻製程)的奈米結構隔離技術應用於薄膜，以暴露氧化物鈍化層及多晶PbSe下方的單晶PbSe奈米結構；及用未覆蓋的單晶PbSe對薄膜進行後處理，以將碘重新分配至PbSe奈米結構。

【0021】 在一些實例中，該沉積之步驟產生兩層PbSe結晶層，包括第一曝露層，該第一曝露層包含基本上不含碘的多晶PbSe氧化物形式；及第二下伏層，該第二下伏層包含含碘的單晶PbSe奈米結構，其中單晶PbSe中碘的量受摻雜期間的時間或溫度中的一或多者控制。

【0022】 在實例中，該沉積之步驟包括以下步驟：在CBD製程期間第一次沉積前驅物以形成第一層；及在CBD製程期間第二次沉積前驅物及具有預定量碘的載體溶液以形成第二層。

【0023】 在一些實例中，該方法進一步包括以下步驟：在第一或第二時間期間改變用於沉積的時間，該時間變化對應於單晶PbSe薄膜的厚度或形態的變化。

【0024】 在一些實例中，該方法進一步包括以下步驟：在蝕刻之前退火。

【0025】 在一些實例中，第一時間或第二時間為約30分鐘。

【0026】 在一些實例中，第一時間或第二時間可根據所需規格而變化。

【0027】 在一些實例中，含氧氣體包含氧氣及氮氣的混合物。

【0028】 在一些實例中，該方法進一步包括以下步驟：調整臨限溫度以控制 PbSe 奈米結構的結晶，該臨限溫度對應於 PbSe 奈米結構的尺寸或形狀。

【0029】 在一些實例中，PbSe 奈米結構包含 PbSe 奈米稜鏡、PbSe 奈米板、PbSe 奈米帶或 PbSe 奈米盤中的一或多者。

【0030】 在一些實例中，PbSe 奈米結構以可根據製造參數控制的各種不同尺寸形成在氧化物層下方。

【0031】 在一些實例中，預定溫度對應於約 420 °C，導致奈米結構的大致矩形形狀。

【0032】 在一些實例中，基板包含具有一或多個粗糙表面的石英基板。

【0033】 在一些實例中，該摻雜碘之步驟進一步包含以下步驟：使用氬氣作為載體將碘蒸氣引入爐中。

【0034】 在一些實例中，該方法進一步包括以下步驟：藉由調整後烘烤的溫度或時間之一來進行後處理以控制 PbSe 奈米結構的尺寸及碘濃度的重新分佈。

【0035】 在一些實例中，該方法進一步包括以下步驟：控制冷卻製程的速率、時間或溫度以控制 PbSe 奈米結構的形狀。

【0036】 在一些實例中，該方法進一步包括一或多個附加退火程序，包括在預定時間或溫度下將摻雜劑均勻地或均質地分佈在 PbSe 矩陣中。

【0037】 在一些實例中，該蝕刻多晶 $PbSe$ 材料之步驟採用氟化氫 (HF) 溶液或 $NaOH:IPA:DI$ 水。

【0038】 在一些實例中，多晶晶體生長可以藉由兩種一般沉積機制之一發生：逐離子生長或氫氧化物簇生長。

【0039】 在一些揭示的實例中，光導薄膜包括基板；及排列在基板上的複數個單晶硒化鉛 ($PbSe$) 奈米顆粒，該些奈米顆粒含有臨限量的碘摻雜劑。

【0040】 在一些實例中，薄膜具有藉由電磁輻射撞擊薄膜引起的光或熱激發而可變的電氣特性。

【0041】 在一些實例中，薄膜具有與薄膜電連通的電路。

【0042】 在一些實例中，電路用以回應於藉由電磁輻射撞擊薄膜引起的光或熱激發而量測薄膜的電氣特性的變化。

【0043】 在一些實例中，電磁輻射包括紅外輻射。

【0044】 在本揭示內容中，經由化學浴沉積製程產生奈米級厚度且平坦的膠體合成鉛硒 ($PbSe$) 奈米結構 (例如，奈米稜鏡、奈米盤、奈米棒等)。亦揭示用於製備用於偵測電磁能 (例如，紅外及 / 或中紅外 ($mid-IR$) 波長) 的光敏 $PbSe$ 奈米結構的方法。

【0045】 在所揭示的實例中，藉由所揭示的方法產生的 $PbSe$ 奈米顆粒可用於光敏薄膜中用作收集器及 / 或偵測器，從而提供用於各種應用的低成本、奈米尺寸的單晶薄膜 (例如，紅外探測器、直接感測器、製程控制、氣體分析、防禦及 / 或溫度控制)。所揭示的 $PbSe$ 奈米顆粒可以用於其他應用、產品及 / 或使用案例 (例如，無法偵測)，包括在太

陽能電池、發光二極體及/或雷射的製造中，作為非限制性實例列表。

【0046】 PbSe 為極性半導體，展示出呈現離子及共價化學鍵，形成這些鍵的原子核不平等地共用電子。然而，共價鍵在所得的 PbSe 晶體中佔主導地位。結晶 PbSe 具有面心立方晶格結構，該結構的晶格常數可為約 6.12 \AA （但可能更小或更大，具體取決於所需特性）。在一些實例中，晶格結構對於塊體材料在室溫下可具有約 0.27 eV 的直接能隙，且可具有 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的本徵載子密度（雖然可能呈現更小或更大的能隙及/或載子密度，取決於所需的特性）。由於這種窄能隙，該結構對紅外 (*infrared*; **IR**) 光譜中的輻射敏感。出於這個原因，至少在某種程度上，一些鉛硫族化物已廣泛用於各種應用，包括 **IR** 感測器、光敏電阻、光電二極體、**IR** 雷射及/或熱電發電機。例如， PbSe 可提供 **IR** 光譜中較長波長的偵測，範圍自約 4 微米至約 6 微米。

【0047】 在單接面太陽能電池的實例中，入射能量大於受影響材料的能隙的光子吸收。然而，光子的多餘能量經由熱鬆弛以熱量的形式損失。為減少由於熱鬆弛引起的能量損失，從而提高轉換效率，可以藉由使用不同能隙能量的不同半導體材料來整合多接面太陽能電池。因此，可以在多接面太陽能電池中以更高的效率收集高能光子。

【0048】 然而，由於增加的材料使用及生產複雜性，多接面半導體的組成及製造增加設備的總成本。另一方面， PbSe 的能隙較窄，可以吸收更大範圍的太陽光譜；最顯著

的為在一些半導體光伏電池無法吸收的低紅外區域。此外，所揭示的 **P b S e** 奈米結構及相應薄膜的生產比光伏電池中使用的常規半導體材料便宜得多。

【0049】 此外，**P b S e** 為直接能隙半導體，能夠在厚度小至幾微米的材料或層中吸收太陽輻射，比常規太陽能電池薄得多，即使為那些光吸收範圍更窄的太陽能電池。此外，有利地，所揭示的 **P b S e** 奈米結構相對簡單地藉由諸如化學浴沉積的低成本製造技術在較低溫度下大面積製造（例如，與常規半導體材料相比）。

【0050】 在本揭示內容中，生產多晶 **P b S e** 薄膜，為奈米顆粒的混合物（例如，包括奈米結構，注入奈米稜鏡及 / 或奈米盤）。此類薄膜可用於增加自更大範圍的電磁波譜（例如，太陽光譜）的能量吸收，同時降低與用於太陽能電池產品的其他半導體材料的製造及 / 或維護相關的成本。

【0051】 此外，藉由對奈米顆粒採用一或多種蝕刻技術及 / 或對準技術，可以生產用於特定偵測器及 / 或太陽能電池的具有低成本的單一顆粒。在一些實例中，載子倍增及 / 或量子尺寸效應在 **P b S e** 奈米晶體中很明顯。例如，載子倍增為複數個激子由單一人射光子產生的製程。例如，已在 **P b S e** 量子點中觀察到產生多達七個激子的單一人射光子。在本揭示內容中，提供 **P b S e** 奈米結構，可以有效地產生及分離這些激子，然後有助於提高太陽能電池的轉換效率及 / 或偵測器的靈敏度。在一些實例中，**P b S e** 的能隙隨著奈米結構尺寸的減小而增加。因此，量子限制的效果允許調整 **P b S e**

量子點中的能隙，有助於電磁波譜的一或多個特定區域的針對性吸收。

【0052】 在例示性氣體感測器應用中，所揭示的 **P b S e** 奈米結構可以用於二氧化碳 (CO_2) 或氨 (NH_3) 量測的感測器中，作為監測空氣污染的基本環境應用的一部分。由於 **P b S e** 奈米結構 (例如，奈米稜鏡) 具有單晶結構及小尺寸，採用 **P b S e** 奈米稜鏡的感測器可以直接集成至小型設備中，例如智慧型手機或其他設備，以在室內及室外實時監測空氣及 / 或環境污染。

【0053】 目前，在一些偵測系統中使用體積龐大的多晶 **P b S e** 薄膜，諸如非色散紅外光譜。例如，市售薄膜偵測器對於範圍在 0 與 4000 ppm 之間的 CO_2 濃度具有約 50 ppm 的偵測限。

【0054】 有利地，所揭示的感測器提供更高程度的靈敏度，且因此提供探測能力，以及成本效益。例如，採用 **P b S e** 奈米結構的空氣污染監測系統可以小型化以與各種設備整合，包括智慧型手機、個人醫療設備、平板電腦及 / 或可穿戴消費產品，作為非限制性實例列表。

經由超音波及離心分離奈米結構，經由 DEP 製程進行尺寸分離 / 操作

【0055】 奈米晶體或奈米結構通常藉由添加極性溶劑自生長及製備介質中分離出來。自基板上機械剝離的鉛硫族化合物奈米結構小心地轉移至極性溶劑容器中。藉由超音波沉澱及在溶劑中離心用於收集奈米結構。然而，可採用其他

技術來分離單分散奈米結構，諸如電泳 (Dielectrophoresis; DEP)。由於奈米結構的偶極子及電場的空間梯度的相互作用，該技術基於介電質或可極化奈米結構在不均勻電場中的運動。由於鉛硫族化物具有不同的介電特性，DEP可用於操縱、運輸、分離及分類不同類型的鉛硫族化物奈米晶體/奈米結構。DEP晶片由電極組成，通常為微陣列，由形成微流體通道的間隙隔開。引入待分離的鉛硫族化物奈米結構，且施加適當的電場以按其尺寸及形狀分離目標奈米結構。可以採用基於感測器的DEP設備來監測捕獲的奈米結構的分離製程，從而能夠同時偵測及含奈米結構的溶液中的濃度變化。交錯的兩個電極設備經設計用於執行奈米結構的介電捕獲且量測介質電導率(例如，阻抗)的變化。

【0056】 在一些揭示的實例中，如第1圖所說明，提供處理單晶PbSe奈米結構(例如，奈米稜鏡等)的方法100，該方法100由基板製備102、化學製備及與溶劑混合104、(例如，經由化學浴沉積的)化學沉積106、真空烘烤108、薄膜氧化(例如，氧敏化)110、薄膜碘化(例如，碘敏化)112、退火114、奈米結構隔離(例如，化學及/或電化學蝕刻以移除氧化物)116及/或後處理118中的一或多者組成。如本文所提供，該製程可以如所列的那樣進行且可以可選的及/或不同地排列的一或多個所列動作來進行。

【0057】 在一些實例中，石英基板經受預清潔，可包括附加或可選的電漿清潔及/或表面處理以在基板製備步驟中

粗糙化基板的一或多個表面。在步驟4中，真空烘烤在預定溫度及/或溫度範圍(例如，約105°C)下進行預定時間(例如，約16小時)，且在高於初始真空烘烤溫度(例如，約420°C)的預定溫度下進行氧化製程。在一些實施例中，碘敏化可以藉由石英管式爐以由載體溶液(例如氬氣)及碘蒸氣在預定的溫度(例如，450°C)下組成的混合氣體進行。化學蝕刻為在氟化氫(HF)及去離子(DI)水(例如，NaOH:IPA:DI)的混合溶液中進行，其中HF的溶液濃度可為50:1(每體積比)及/或去離子水的溶液濃度可為1:25:50(每體積比)。作為所揭示方法的結果，PbSe奈米結構(包括奈米稜鏡)形成在氧化物PbSe相下方且具有多種不同的尺寸。

【0058】 藉由採用廉價的材料，製造PbSe奈米結構的總成本將降低。這些及其他揭示的方法以及由此產生的PbSe奈米結構產品提供優於其他技術的優勢，因為允許在採用CBD方法的低成本及低溫製造技術中改變碘摻雜位準來生產大量單晶奈米稜鏡。

PbSe生長機制

【0059】 為生產包括奈米稜鏡、奈米盤及/或奈米棒的PbSe奈米結構，可以首先形成多晶及/或非晶PbSe層或薄膜。PbSe薄膜的生長速率在很大程度上取決於Pb²⁺離子自錯合物狀態釋放的速率，及三水乙酸鉛(C₄H₆O₄Pb·3H₂O)及硒脲(CH₄N₂Se)的分解速率。當Pb²⁺及Se²⁻離子的離子積超過PbSe的溶液溶解度積(例

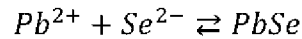
如，在 300 K 時為約 10^{-38}) 時，便會形成 $PbSe$ 。因此，在膜生長期間控制鉛及硒離子的濃度。

【0060】 在鉛硫族化物的沉積中，通常，三水乙酸鉛作為鉛前驅物，錯合以控制金屬陽離子 Pb^{2+} 離子的釋放以及防止 $Pb(OH)_2$ 的沉澱。在 $PbSe$ 的情況下，硫族化物前驅物硒脲 (CH_4N_2Se) 的水解將提供陰離子 Se^{2-} 離子。若離子積大於溶解度積 (例如，在 300 K 時 $PbSe$ 的 K_{sp} 為約 10^{-38})，鉛硫族化物便會沉澱。雖然在 CBD 製程中預計會有大量沉澱，但預計不會有大量沉澱物黏附在基板上。因此，多晶晶體生長可以藉由兩種一般沉積機制之一發生：逐離子生長或氫氧化物簇生長。

【0061】 逐離子生長為離子反應的結果，通常在發生均相成核時。因此，離子之間的碰撞將形成核，核吸附至基板上。逐離子生長通常會產生較大的晶體，其中晶體尺寸與薄膜厚度成正比。

【0062】 氫氧化物簇生長在金屬氫氧化物存在下發生。因此，若 $Pb(OH)_2$ 以沉澱物或膠體形式存在，便會發生沉積機制。相對於逐離子生長，氫氧化物簇生長通常會產生更小的晶體。與逐離子生長不同，膜厚度不會極大地影響氫氧化物簇生長的晶體尺寸。

【0063】 本揭示內容描述使用硒脲來提供用於沉積 $PbSe$ 的 Se^{2-} 離子，且多晶 $PbSe$ 薄膜機制將遵循逐離子生長。因此，若離子積大於溶解度積， $PbSe$ 將藉由方程式 1 所述之離子反應形成：



方程式 1

【0064】 方程式 1 中提供的化學反應導致 PbSe 沉澱至溶液中的基板上。

硒化鉛沉積

【0065】 一旦形成，PbSe 可以藉由多種處理技術沉積，包括熱解、真空蒸發、濺射、化學氣相沉積 (chemical vapor deposition; CVD)、分子束磊晶 (molecular-beam epitaxy; MBE) 及化學浴沉積 (CBD)。根據揭示的實例，CBD 技術在形成 PbSe 奈米結構具有特殊優勢，諸如為一種可在相對低溫下執行的簡單、低成本的技術。

【0066】 用於製備 PbSe 薄膜的化學品為分析級，無需特別純化即可使用。在某些實例中，三水乙酸鉛 ((CH₃COO)Pb·3H₂O) 及硒脲 (CH₄N₂Se) 分別用作 Pb²⁺ 及 Se²⁻ 離子源。檸檬酸三鈉 (TSC) 作為緩慢釋放金屬離子的錯合劑，從而促進奈米晶 PbSe 薄膜的形成。

【0067】 在開始化學浴沉積之前，分別製備乙酸鉛溶液、硒脲溶液及 / 或碘溶液，這可以提前一段時間 (例如，提前約 24 小時) 進行。為製備硒脲溶液，將初始量 (例如，約 455.2 克) 的三水乙酸鉛晶體添加至容器 (例如，1000 毫升塑膠瓶) 中，然後緩慢添加去離子水，直至瓶子的重量達到臨限量 (例如，約 800 克)。另一容器 (例如，2000 毫升燒杯) 裝有預定量的液體 (例如 500 毫升去離子水)，該液體經

加熱(例如,置放在熱板上的高溫位置),且裝有乙酸鉛的容器置放在其中。

【0068】 在一些實例中,在熱板的頂表面處,讀數為約 64°C 。供熱將在約30分鐘內完全溶解乙酸鉛晶體。完成此步驟後,將裝有乙酸鉛溶液的瓶子置放在設定為 30°C 的恆溫槽中。為製備硒脲溶液,將1355克去離子水添加至2000毫升容量瓶中,然後置放在熱板上。將熱板撥至高位需要約1小時才能讓水沸騰。燒瓶底部溫度達到 90°C 左右。待燒瓶中的水沸騰10分鐘後,將容量瓶放入盛有自來水的容器中冷卻至 70°C 。

【0069】 冷卻後,加入因沸騰損失的去離子水量以確保回收約1355克。然後將約0.050 kg的硒脲倒入燒瓶中且搖動數次直至硒脲完全溶解。硒脲溶液製備完成後,在用於CBD之前,置放在室溫下的黑暗環境中預定的時間段。

【0070】 為製備碘溶液,將含有13克碘化鉀(KI)晶體的預清潔250毫升量筒與約50毫升去離子(DI)水混合,且將約50毫升異丙醇添加至量筒。為完全溶解晶體,將量筒放入功率高達100%的超音振動器中約20分鐘,且藉由倒置量筒數次從而充分混合。若未完全溶解,此步驟將重複2或3次。KI晶體溶解完成後,向量筒中加入去離子水至250 ml刻度,然後將量筒倒置20-25次充分混勻。該溶液在室溫下至少儲存過夜。

【0071】 在一些實例中,PbSe的沉積由兩層組成:第一層添加很少或不添加碘,且第二層摻雜有可調整量或濃度的

碘，經控制以產生所需的 PbSe 奈米結構（例如，奈米稜鏡），摻雜量經認為供體雜質。因此，可以藉由在 CBD 製程中添加所需量的碘來改變載子濃度。在實例中，一層或兩層經受化學浴沉積預定時間量（例如，每層 30 分鐘，總共一小時），這對於到達層可以為相同的，但可以改變。藉由改變沉積時間，薄膜 PbSe 的厚度及形態將發生變化，從而可以優化 PbSe 的結構及 / 或性質。如第 4 圖的實例所說明，載子濃度根據應用於 PbSe 奈米結構（例如， p 型 PbSe 顆粒）的一或多種敏化處理（例如，氧化及 / 或碘化）而變化（例如，降低）。

【0072】 在實例中，一或多個基板安裝在去離子水的容器中，該容器將用於藉由浸沒在去離子水中的鎢燈來加熱基板，且燈電壓由實驗室製作的程序提供。化學沉積製程期間溶液的峰值沉積溫度會逐漸達到 90°C 。量測放入 100 毫升刻度燒杯中的第一量的乙酸鉛溶液，且使用單獨的 250 毫升刻度燒杯，單獨製備第二量的硒脲溶液。根據實驗獲得的單晶 PbSe 奈米稜鏡生長資料， x 及 y 量將發生變化，通常對於 PbSe 偵測器應用， x/y 比將為 $75/150$ 。溶液盤底部裝有特夫綸塗層攪拌棒，轉速為 $100-300\text{ rpm}$ 。每種溶液的第一量及第二量將同時倒入裝有攪拌棒的溶液盤中，且將 100 毫升去離子水作為介質倒入基板盤中，以傳遞來自鎢 (W) 燈泡的熱能至基板，該些基板安裝在面向溶液混合物的盤底部。此舉為將熱能間接均勻地傳遞至基板的一種方式。浴溫由置放在容器中點深度的熱電偶量測。在

沉積週期結束時，浴溫集中在峰值溫度，裝有基板的盤子將突然自裝有溶液的容器中分離出來，然後將基板盤浸入去離子水中，從而將溫度恢復至室溫。

【0073】 對於第二層沉積，藉由將給定量的碘溶液添加至容器中的硒脲及乙酸鉛溶液中來重複第一層，這將在完成化學沉積時改變供體濃度，將併入 PbSe 晶體矩陣。在一些附加或替代實例中，用於所揭示的 PbSe 偵測器的碘的添加量可為約 12 - 60 毫升(例如，約 24 毫升)。碘添加的缺失方式將影響多晶 PbSe 薄膜的形貌以及摻雜量在整個 PbSe 薄膜中的分佈。在本發明中，在加入碘溶液後，在開始實際的 CBD 之前，磁力攪拌器會立即旋轉 1 分鐘。在完成第二層後，將含有基板的盤合併至裝有去離子水的容器中，直至溫度冷卻下來，然後進行正常的清潔程序。

【0074】 所製備的 PbSe 薄膜在本質上將為多晶結構，且進行真空烘烤步驟以移除任何種類的溶劑，這些溶劑可能捕獲在薄膜或基板中，該薄膜或基板經蝕刻成粗糙表面形態。真空烘烤步驟在預定溫度(例如，105 °C)下進行給定時間段(例如，過夜)。該溫度不會改變 PbSe 薄膜的晶體結構。

【0075】 在一些實例中(由區塊 110 表示)，在氧化步驟期間，最初摻雜的碘在薄膜表面以及將形成一系列單晶 PbSe 奈米稜鏡以及包括奈米帶、奈米棒及奈米盤的 PbSe 矩陣內部引起表面再結晶現象。在氧化步驟中，使用氣體(例如，氧氣及 / 或氮氣)由上至下吹掃至立式氧化石英管式爐中。

例如，氧氣及氮氣的混合物的氣體比分別設置為約20%及75%，這可對應於約1.05升/分鐘的氧氣流量及約1.95升/分鐘的氮氣流量，因此整個立式爐的總流量為約3.0升/分鐘。管式爐內的峰值溫度與PbSe的結晶程度有關，可以根據奈米顆粒的尺寸及形狀的要求進行調整。獲得奈米稜鏡的矩形形狀的典型峰值爐溫據信為約420°C（參見例如第5A圖及第5B圖）。由於沉積的薄膜PbSe合金（具有Pb0.55、Se0.45的成分比）受到高於Pb熔點的高溫（例如100°C），奈米顆粒（例如奈米稜鏡、奈米帶及/或奈米盤）的其他相可藉由混合的固相及液相生長。隨後的冷卻可判定顆粒的形狀（例如，冷卻速率、達到所需溫度的時間量、氣體的存在等）。

【0076】 在一些實例中（由區塊112表示），隨後為摻雜製程，使用碘作為供體雜質。在此區塊中，單晶PbSe奈米顆粒（例如，奈米稜鏡、奈米帶、奈米盤）的載子濃度可以根據特定應用的要求而變化。換言之，直接得出在簡單的管式爐中添加碘可以調整能帶圖中的雜質位準。管式爐的中心區域的設定溫度可以設定在預定點（例如，約347°C），這在管式爐內產生升高的曝露溫度（例如，約395°C）。

【0077】 在一些實例中，碘晶體昇華製程為使用實驗室製造的含有碘晶體的水循環格雷姆管來執行，以將碘蒸氣提供至爐中。以氮氣為載體，將富碘蒸氣引入爐內。當溶液不攜帶碘蒸氣時，可將氮氣溶液的應用設置為預定速率（例如，1.2標準立方呎/小時（standard cubic feet per

hour; SCFH))，而當溶液確實攜帶蒸汽時，可設置為更高的預定速率(例如，12.0 SCFH)。藉由優化相對高溫下的碘沉積時間，可以調整 PbSe 晶體的摻雜位準。例如，在爐子中心的峰值溫度或接近峰值溫度時，摻雜時間可設定為約 70 秒。

【0078】 在一些實例中，可以改變摻雜時間以提供對應於給定摻雜濃度的期望靈敏度。如本文所揭示，摻雜製程在樣品(例如，石英基板)經熱處理(例如，在石英爐內)時實施。第 2A 圖展示 PbSe 薄膜(以及因此含在其中的奈米結構)的影像，其中載子濃度位準可以藉由兩種敏化製程條件(例如氧化及/或碘化)來調整，其中可調參數對應於熱處理期間(例如，在爐內)的溫度、時間及/或誘導氣體量的量及/或濃度中的一或多者。在本揭示內容中，所得 PbSe 奈米結構中的載子濃度可以藉由修改兩個敏化製程中的一或多者的參數以指數量修改。第 2B 圖展示 PbSe 材料的許多可能的奈米結構角度或晶體生長方向。

【0079】 在一些實例中(由區塊 114 表示)，進行退火以降低碘化後奈米顆粒的溫度。

PbSe 奈米顆粒的製造

【0080】 在此階段，(例如，在 SEM 或其他研究工具下)奈米顆粒無法偵測到，因為單晶奈米顆粒沒有曝露，因為這些奈米顆粒嵌入多晶 PbSe 薄膜中及/或位於多晶 PbSe 薄膜下方。

【0081】 在所揭示的實例中(由區塊116表示), $PbSe$ 奈米顆粒可以經由使用蝕刻劑的表面蝕刻製程曝露, 諸如稀釋的氟化氫(HF)溶液及稀釋的 HF 溶液(體積比為DI水: $HF=50:1$)或 $NaOH:IPA:Di$ 水(體積比為 $1:25:50$)的溶液。第3A圖展示經由所揭示的方法獲得的例示性奈米顆粒。第3B圖說明第3A圖中 $PbSe$ 奈米結構影像內的 $PbSe$ 奈米稜鏡, 採用矩陣中提供的具有角輪廓101及110的顆粒形狀。

【0082】 如在SEM研究下所證實, 在矩形奈米稜鏡的情況下, 第一尺寸(例如, 長度)估計在自400 nm至接近1微米的範圍內, 且第二尺寸(例如, 厚度)估計在自幾奈米至50奈米的範圍內。在能量色散X射線光譜(energy-dispersive X-ray spectroscopy; EDS)分析下, 呈現含有碘作為摻雜劑的 $PbSe$ 奈米晶體/奈米結構。例如, 第3B圖顯示大量尺寸為1微米x1微米的奈米顆粒。這些顆粒可以在基於溶液的方法中收集。

【0083】 在一些實例中(由區塊118表示), 後處理, 諸如長期後烘烤, 在預定溫度(例如, 約 $150^{\circ}C$)下執行, 這將提供以下益處中的一或多者: 摻雜的碘將均勻地重新分佈至 $PbSe$ 奈米顆粒中, 該些奈米顆粒的尺寸可能會在後烘烤步驟中增大。

【0084】 所揭示的方法經設計為使用CBD技術及碘摻雜製程合成基本平坦的 $PbSe$ 奈米結構(例如, 奈米稜鏡、奈

米板)，且最終控制 $PbSe$ 奈米結構的電性質，如第 4 圖的實例圖所展示。

【0085】 在整個 $PbSe$ 矩陣中大量的單晶 $PbSe$ 奈米稜鏡提高薄膜的靈敏度及偵測效能，從而在其他應用中帶來超出偵測範圍的技術效益，包括例如太陽能電池、發光二極體、氣體分析、醫療服務、工業製程、排放監測、光譜學、製程控制系統、熱成像、國防及安全技術及 / 或中波紅外區域 (例如 3 - 5 微米) 的奈米尺寸探測器。

【0086】 雖然本揭示內容引用 $PbSe$ 的應用，諸如採用 $PbSe$ 的薄膜光電探測器，但所揭示的方法可適用於其他基於 Pb 的硫族化物及 / 或半導體材料，及 / 或其他金屬合金 (例如，包括其他後 - 過渡金屬)。

【0087】 第 5 A 圖及第 5 B 圖為根據本揭示內容的各態樣的提供 $PbSe$ 奈米結構的光致發光量測位準的圖表。例如，可以經由測試特定材料的電子結構的製程來量測光致發光 (Photoluminescence; PL)。PL 為一種電磁能經吸收然後在一定波長範圍內發射的現象，該波長範圍可能與吸收的電磁能具有不同的波長。

【0088】 在一些實例中，單色能源 (例如，雷射) 引導至材料以激發樣品。回應於這種能量而激發的電子自基態移動至更高的激發態。然後，材料在返回基態時以聲子 (振動) 及光子 (光) 的組合形式發射能量。感測器可以量測發射的光以進行光譜及 / 或空間分析，以產生有關材料性質的資訊。

【0089】 在一些實例中，激發態處於導帶 (conduction-band; CB) 中。應展示激發光子將電子激發至 CB 中。然後非輻射鬆弛將電子帶入導帶最小值 (conduction-band minimum; CBM)。

【0090】 發射的能量小於吸收的能量，因為在與材料相互作用期間消耗一定量的能量。由於輻射複合而產生的發射光的能量與激發態及平衡態之間躍遷所涉及的兩個能級之間的差異有關。

【0091】 該製程可用於在各種情況下產生資訊，諸如缺陷偵測、量測雜質位準、重組機制、分析材料品質、能隙能量判定、分子結構及結晶度，作為非限制性實例列表。

【0092】 第 5 A 圖展示未製備材料與藉由揭示方法製備的奈米稜鏡材料並置的 PL 強度的實例。未製備的材料達到低位準 (例如，小於 10 a.u.)，而所揭示的奈米稜鏡材料達到接近 140 a.u. 的峰值。因此，PL 強度比沉積的未製備材料增加約 140 倍，表明 PbSe 結晶度得到顯著增強。第 5 B 圖展示第 5 A 圖的 PL 圖的過濾或平滑線。

【0093】 雖然關於 PbSe 奈米結構描述數個實例及 / 或實施例，但為本文揭示的原理及 / 或優點可以採用不限於特定類型的材料及 / 或應用的技術。

【0094】 雖然已參考某些實施例描述本揭示內容，但熟習此項技術者將理解，在不脫離本揭示內容的範圍的情況下可以進行各種改變且可以用等同物替換。此外，在不脫離本揭示內容的範圍的情況下，可以進行許多修改以使特定

情況或材料適應本揭示內容的教導。因此，旨在本揭示內容不限於所揭示的特定實施例，而本揭示內容將包括落入發明申請專利範圍內的所有實施例。

【符號說明】

【0095】

100: 方法

102: 基板製備

104: 化學混合製備

106: 化學浴沉積 (CBD)

108: 真空烘烤

110: 氧敏化

112: 碘敏化

114: 退火

116: 奈米結構隔離

118: 後處理

【生物材料寄存】

國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種形成一單晶硒化鉛(PbSe)奈米結構的方法，包含以下步驟：

製備一基板；

製備多個化學鉛及硒前驅物；

經由一化學浴沉積(CBD)製程將該些前驅物沉積至該基板，從而形成包含一 PbSe 合金的一薄膜；

在 100 °C 以上的一溫度下真空烘烤該薄膜，以移除殘留溶劑；

將該薄膜曝露於一含氧氣體以誘導再結晶且產生一氧化物鈍化層；

在一預定時間段內用包含一預定濃度碘的一蒸氣摻雜該薄膜；

將使用一化學蝕刻劑或一電化學蝕刻製程的多個奈米結構隔離技術應用於該薄膜以暴露位於該氧化物鈍化層及多晶 PbSe 下方的一單晶 PbSe 奈米結構；及

用該未覆蓋的單晶 PbSe 對該薄膜進行後處理，以將碘重新分至該 PbSe 奈米結構。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之方法，其中該沉積之步驟產生兩層 PbSe 結晶層，包含：

一第一曝露層，該第一曝露層包含基本上不含碘的一多晶 PbSe 氧化物形式；及

一第二下伏層，該第二下伏層包含含碘的該些單晶 PbSe 奈米結構，其中該單晶 PbSe 中碘的量受該摻雜

期間的一時間或一溫度中的一或多者控制。

【請求項3】 如請求項2所述之方法，其中該沉積之步驟包含以下步驟：

在該CBD製程期間首次沉積該些前驅物以形成該第一層；及

在該CBD製程期間第二次沉積該些前驅物及具有預定量碘的一載體溶液以形成該第二層。

【請求項4】 如請求項3所述之方法，進一步包含以下步驟：在該第一或第二時間期間改變用於該沉積的一時間，該時間變化對應於該單晶PbSe薄膜的一厚度或形態的一變化。

【請求項5】 如請求項1所述之方法，進一步包含以下步驟：在該應用多個奈米結構隔離技術之步驟之前進行退火。

【請求項6】 如請求項1所述之方法，其中該第一時間或該第二時間為約30分鐘。

【請求項7】 如請求項1所述之方法，其中該第一時間或該第二時間可根據所需規格而變化。

【請求項8】 如請求項1所述之方法，其中該含氧氣體包含氧氣及氮氣的一混合物。

【請求項9】 如請求項1所述之方法，進一步包含以下步驟：調整該臨限溫度以控制PbSe奈米結構的該結晶，該臨限溫度對應於該PbSe奈米結構的一尺寸或一形狀。

- 【請求項 10】如請求項 1 所述之方法，其中該 PbSe 奈米結構包含一 PbSe 奈米稜鏡、一 PbSe 奈米板、一 PbSe 奈米帶或一 PbSe 奈米盤中的一或多者。
- 【請求項 11】如請求項 1 所述之方法，其中該 PbSe 奈米結構以可根據多個製造參數控制的各種不同尺寸形成在該氧化物層下方。
- 【請求項 12】如請求項 1 所述之方法，其中該預定溫度對應於約 420 °C，導致該些奈米結構的一大致矩形形狀。
- 【請求項 13】如請求項 1 所述之方法，其中基板包含具有一或多個粗糙表面的一石英基板。
- 【請求項 14】如請求項 1 所述之方法，其中該摻雜碘之步驟進一步包含以下步驟：使用氬氣作為一載體將一碘蒸氣引入該爐中。
- 【請求項 15】如請求項 1 所述之方法，進一步包含以下步驟：藉由調整該後處理的一溫度或一時間之一來進行後處理以控制該些 PbSe 奈米結構的一尺寸及碘濃度的重新分佈。
- 【請求項 16】如請求項 1 所述之方法，進一步包含以下步驟：控制一冷卻製程的一速率、時間或溫度以控制該些 PbSe 奈米結構的該形狀。
- 【請求項 17】如請求項 1 所述之方法，進一步包含一或多個附加退火程序，包括在一預定時間或溫度下將該些摻雜劑均勻地或均質地分佈在 PbSe 矩陣中。
- 【請求項 18】如請求項 1 所述之方法，其中該多晶 PbSe

材料的該蝕刻之步驟採用一氟化氫(HF)溶液或NaOH:IPA:DI水。

【請求項19】如請求項1所述之方法，其中該多晶晶體生長可藉由兩種一般沉積機制中的一者發生：逐離子生長或氫氧化物簇生長。

【請求項20】一種光導薄膜，包含：

一基板；及

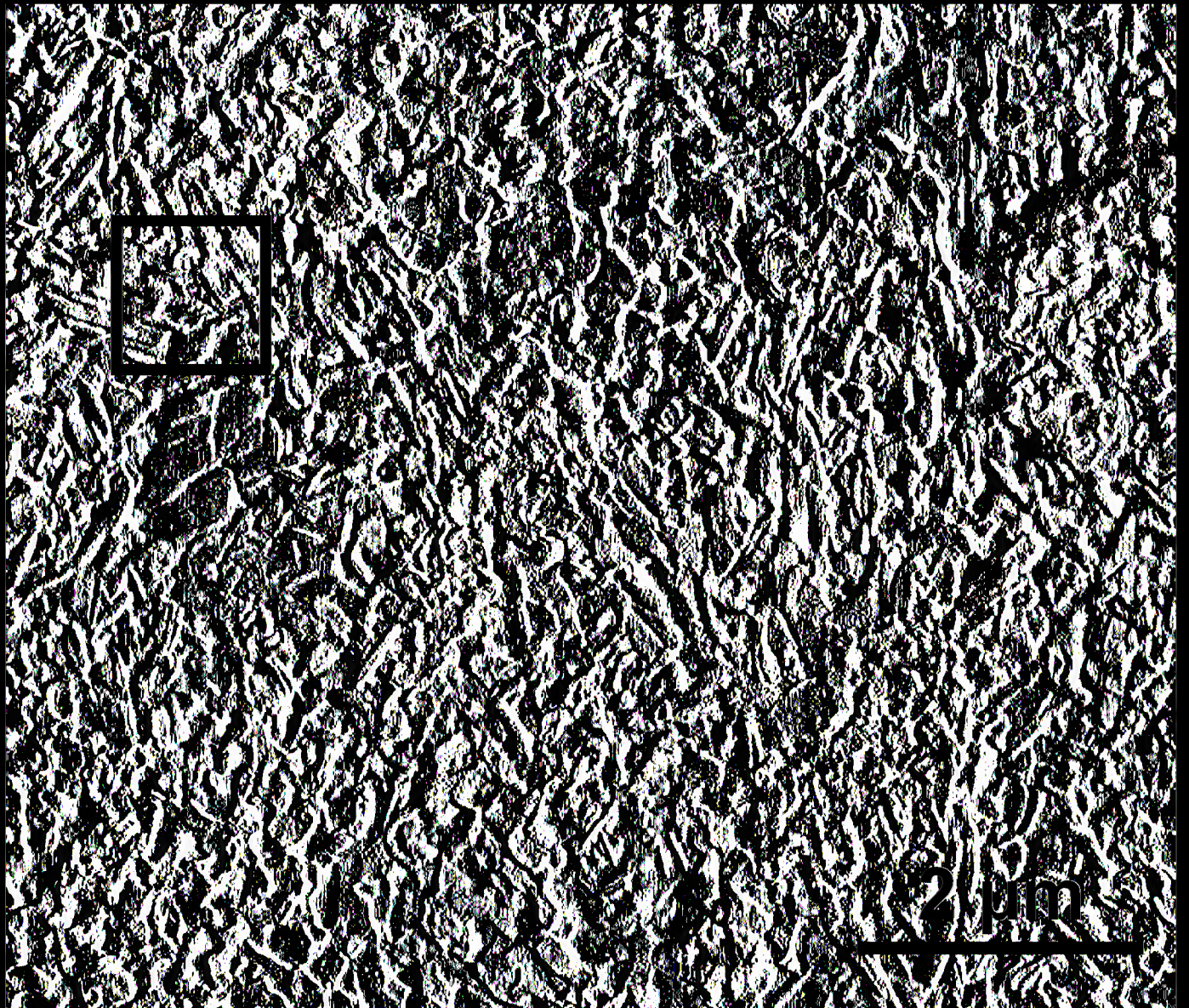
複數個單晶硒化鉛(PbSe)奈米顆粒，排列在基板上，該些奈米顆粒含有一臨限量的碘摻雜劑。

【請求項21】如請求項20所述之光導薄膜，其中該薄膜具有藉由電磁輻射撞擊該薄膜引起的光或熱激發而可變的一電學性質。

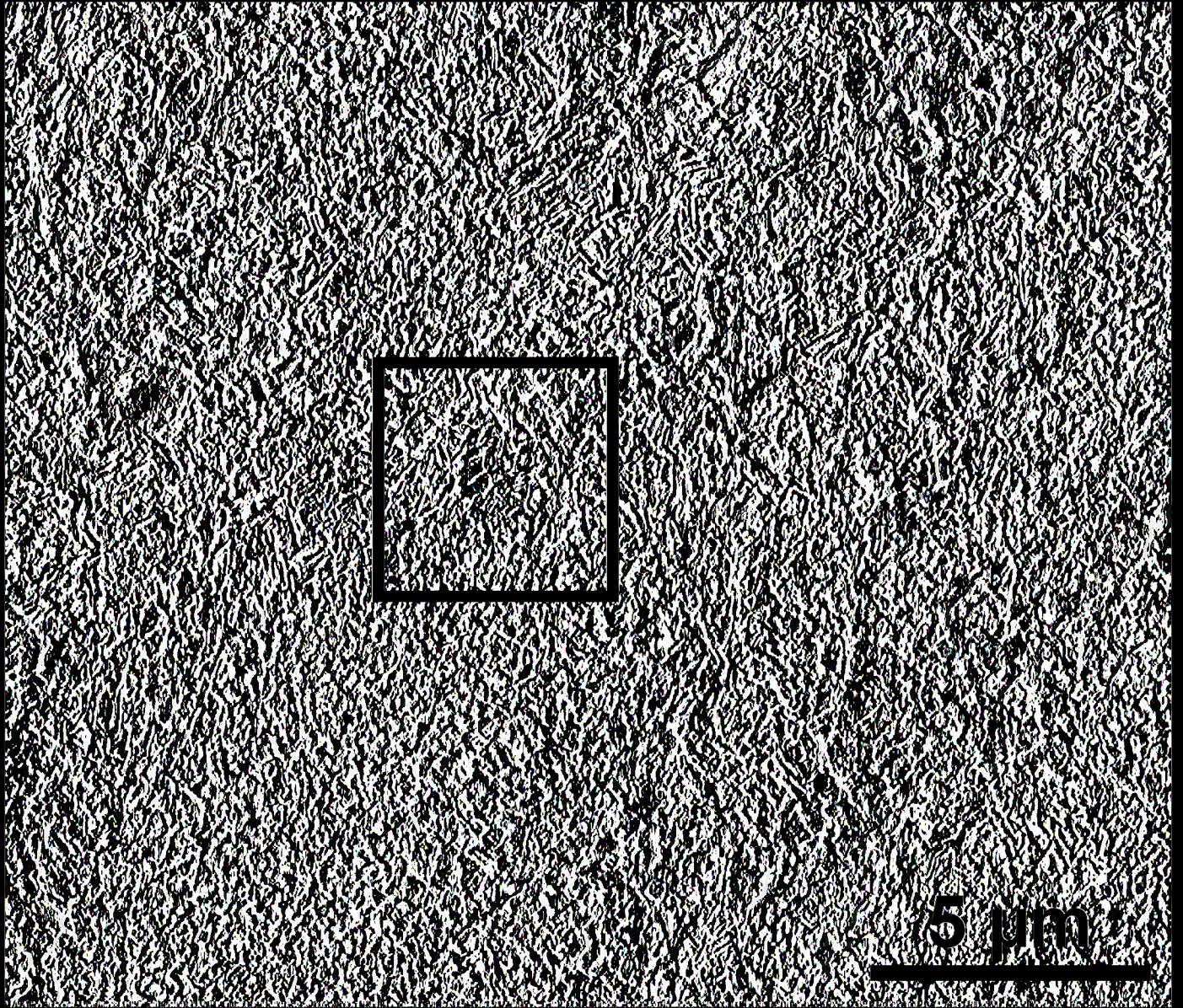
【請求項22】如請求項20所述之光導薄膜，進一步包含與該薄膜電連通的一電路。

【請求項23】如請求項22所述之光導薄膜，其中該電路用以回應於藉由該電磁輻射撞擊該薄膜引起的光或熱激發而量測該薄膜的該電氣特性的一變化。

【請求項24】如請求項20所述之光導薄膜，其中該電磁輻射包括紅外輻射。



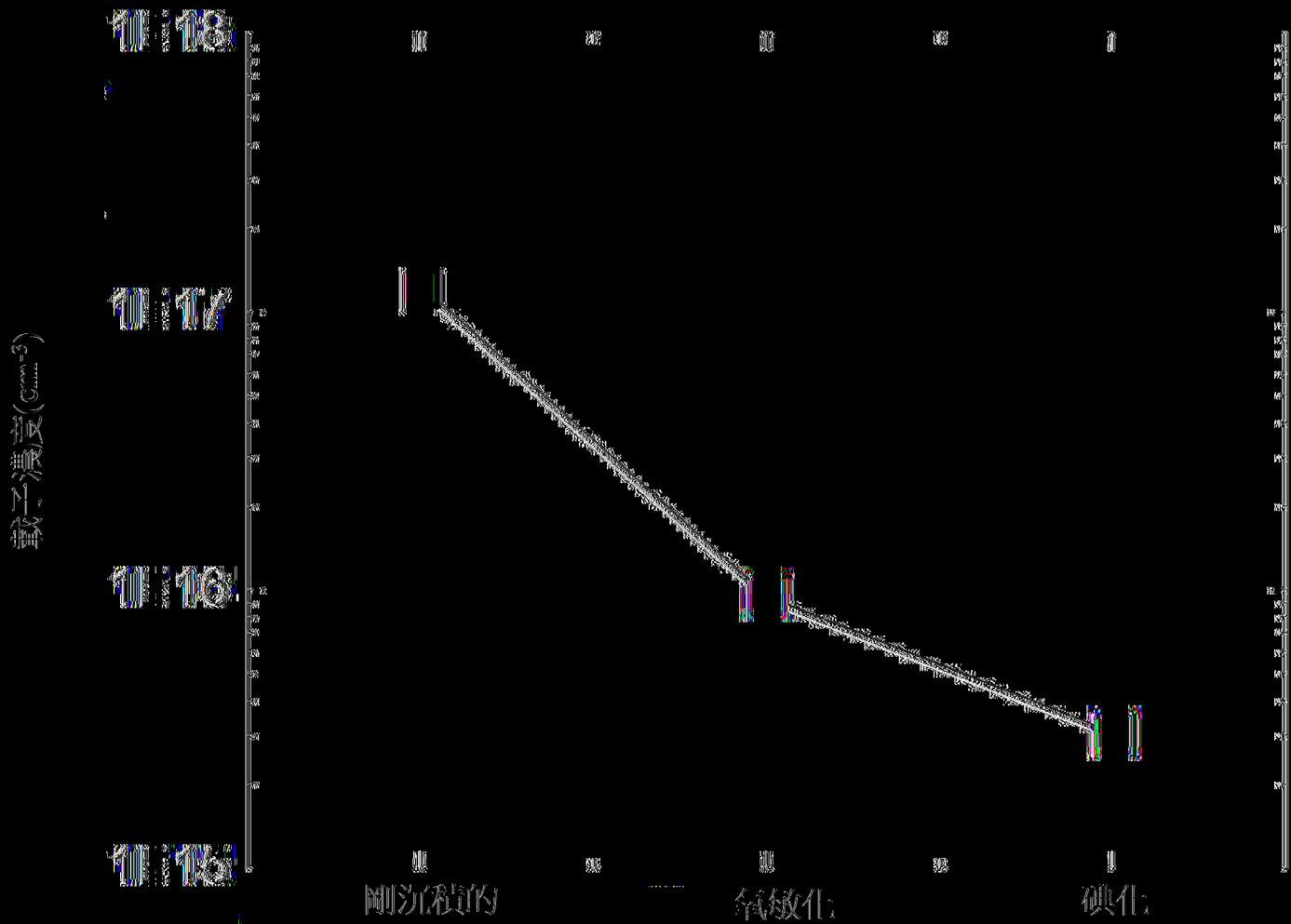
第2A圖



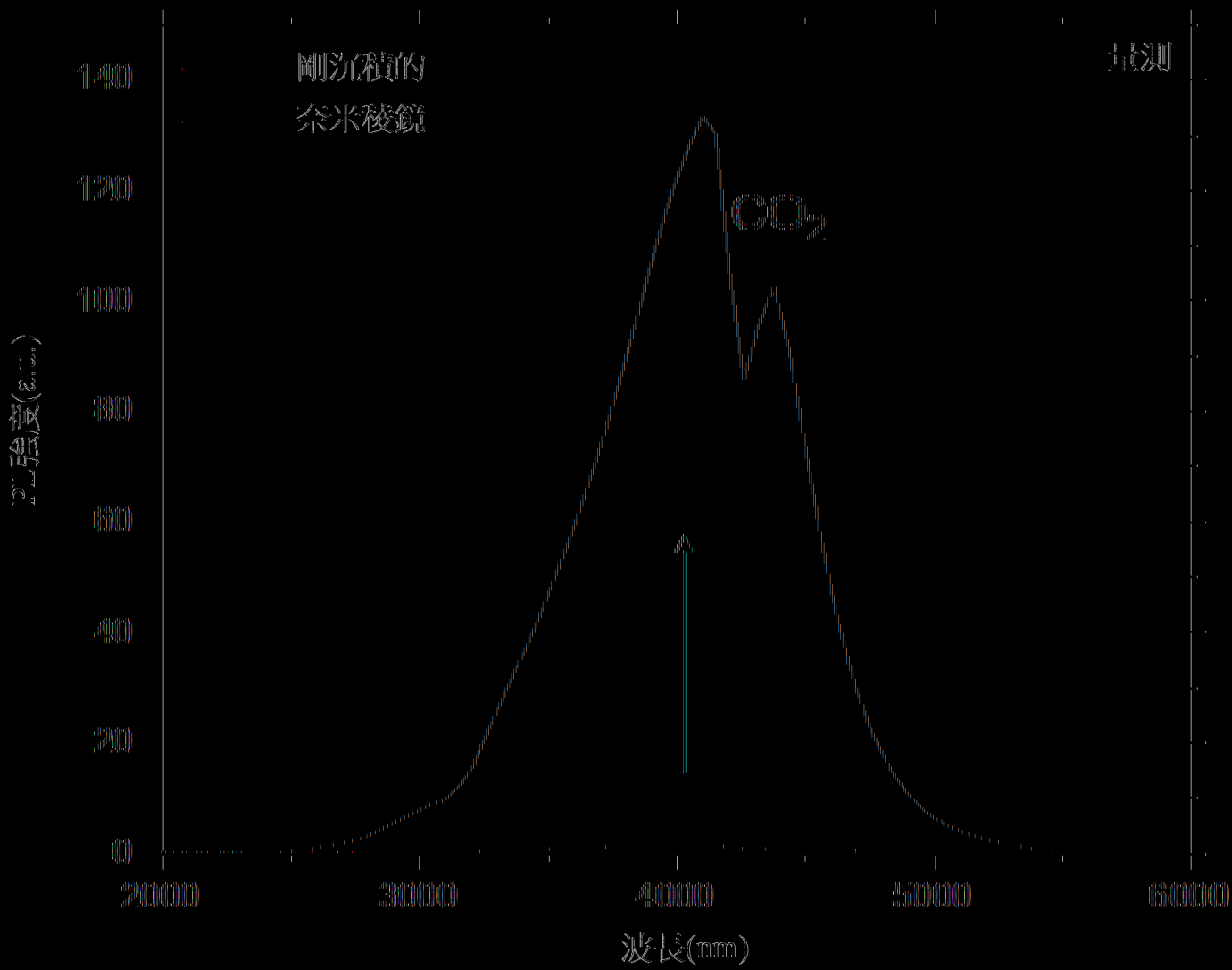
第3A圖



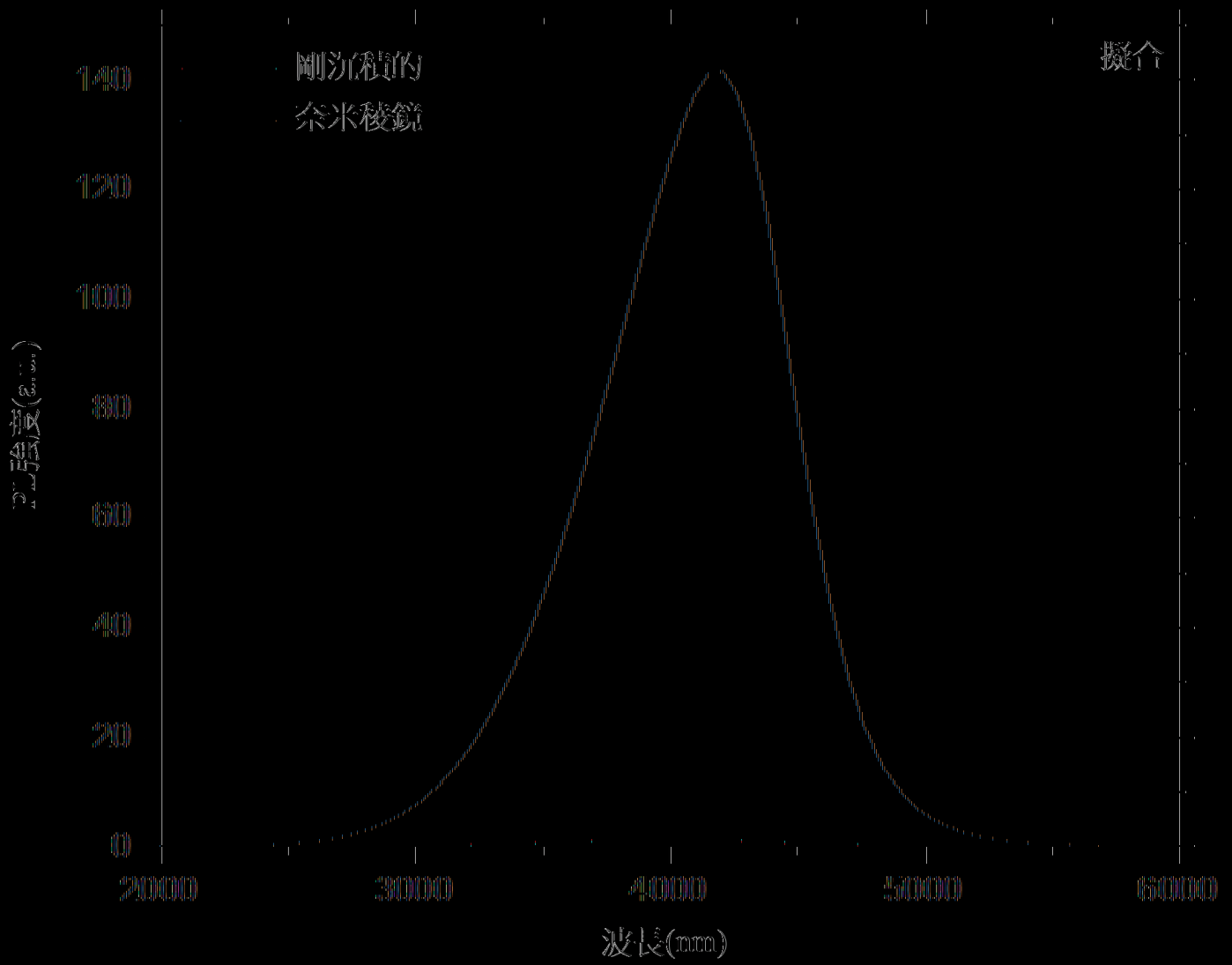
第3B圖



第4圖



第5A圖



第5B圖