



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102108552 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 01

(21) 申请号 201010543199. 4

(22) 申请日 2010. 11. 15

(73) 专利权人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区上海市邯郸路
220 号

(72) 发明人 胡林峰 武利民 方晓生

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司
31200

代理人 张磊

(51) Int. Cl.

C30B 29/26 (2006. 01)

C30B 29/64 (2006. 01)

H01L 31/101 (2006. 01)

H01L 31/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2002072264 A, 2002. 03. 12,

US 2010181200 A1, 2010. 07. 22,

US 3528857 A, 1970. 09. 15,

WO 2009131180 A1, 2009. 10. 29,

审查员 马志勇

权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜的制备方法及其在制备半导体光电器件的应用

(57) 摘要

本发明属于化工、材料及光电器件领域,具体涉及一种尖晶石型 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜的制备方法及其在制备半导体光电器件的应用。采用均相沉淀、加热处理、界面自组装成膜、多层膜制备、电极沉积等方法,合成出边长为 $1\sim 10$ 微米、厚度在 150 纳米以内的尖晶石型 NiCo_2O_4 六边形片状微晶体,将其在“水相-油相”界面自组装成单层纳米薄膜并转移到固态基板上,重复自组装工艺得到片状 NiCo_2O_4 微晶体组成的多层纳米薄膜,随后在薄膜上构筑光电纳米薄膜器件。该 NiCo_2O_4 纳米薄膜光电器件具备优异的光探测性能,光电流强度达到数微安并且稳定,具有 100 次以上的循环稳定性,并显示出微秒级的超快响应速率。

1. 一种 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜的制备方法,其特征在于包含以下步骤:

(1) NiCo_2O_4 片状纳米晶体前驱体的合成,以无机钴盐、无机镍盐和弱碱为原料溶解在水介质中,通过弱碱在一定温度下水解从而缓慢释放出 OH^- ,引发液相中 Co^{3+} 和 Ni^{3+} 的共沉淀,并通过溴氧化过程形成结晶性好、尺寸均一、纯度高和形貌规则的层状钴镍双氢氧化物片状晶体;

(2) NiCo_2O_4 片状纳米晶体的制备,将均相沉积方法得到的层状钴镍双氢氧化物片状晶体粉末样品至于马弗炉中,在 $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 下煅烧 $1\sim 10$ 小时,得到尖晶石型 NiCo_2O_4 片状纳米晶体粉末样品,样品由煅烧前的黄绿色变为黑色;

(3) NiCo_2O_4 片状纳米晶体的界面自组装成膜,采用“水相—油相界面自组装”工艺,将 $2\sim 30$ 毫克的 NiCo_2O_4 片状晶体均匀分散在 50 毫升的水相当中,随后在分散液上层加入 $10\sim 30$ 毫升的油相溶剂,形成“水相—油相”界面,随后在界面处缓慢滴加 $0.2\sim 6.0$ 毫升的醇类溶剂作为引发剂,使 NiCo_2O_4 片状晶体在“水相—油相”界面发生自组装形成一层厚度在 50 纳米以内的薄膜,薄膜是由大量的 NiCo_2O_4 片状晶体沿着其 $[111]$ 晶向取向排列而成,再将表层覆盖有 SiO_2 绝缘层的固态基板插入液相当中并缓慢向上提拉,使液相表面自组装形成的 NiCo_2O_4 片状晶体单层薄膜转移至固态基板上,即制得单层 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜,重复利用上述界面自组装成膜工艺,在单层薄膜上面沉积第二层或多层 NiCo_2O_4 片状晶体薄膜;

其中,

所述油相溶剂为密度小于水且与水不互溶的有机溶剂;

所述醇类引发剂为碳链小于 10 的一元醇。

2. 如权利要求 1 所述的 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜的制备方法,其特征在于所述的油相溶剂为正己烷、环己烷或甲苯。

3. 如权利要求 1 所述的 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜的制备方法,其特征在于所述的醇类引发剂为乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇或异丁醇。

4. 如权利要求 1 所述的 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜的制备方法,其特征在于所述的多层薄膜,是指重复利用界面自组装成膜工艺,先在固态基板上沉积一层 NiCo_2O_4 片状晶体单层薄膜,并在室温下干燥使水分完全挥发后,再在单层薄膜上面沉积第二层,得到致密度更高的多层 NiCo_2O_4 片状晶体薄膜。

5. 一种以权利要求 1 所述的 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜制备方法制备 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜光电器件的方法,其特征在于将尖晶石型 NiCo_2O_4 片状纳米晶体以“水相—油相界面自组装”工艺,在“水相—油相”界面自组装形成半导体 NiCo_2O_4 片状纳米晶体薄膜,重复利用该自组装工艺得到 NiCo_2O_4 片状纳米晶体多层薄膜,随后在多层薄膜上沉积一对金属 Cr/Au 电极,构筑成“金属电极—半导体薄膜—金属电极”结构的 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜光电器件,该器件具有光探测性能,能够通过器件在外界光源照射下产生电流的大小来检测光源的强度。

6. 如权利要求 5 所述的 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜光电器件的方法,其特征在于该方法制备的核心组成元件是由边长为 $1\sim 10$ 微米、厚度在 150 纳米以内的尖晶石型 NiCo_2O_4 六边形片状微晶体为基本单元构成的薄膜,在外界光源的辐射下,器件中 NiCo_2O_4 薄膜的电阻发生下降使器件电流显著增大。

7. 如权利要求 5 所述的 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜制备方法制备 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜光

电器件的方法,其特征在于将 NiCo_2O_4 片状晶体双层薄膜覆盖在表层有 SiO_2 绝缘层的固态基板上,随后以直径为 2~50 微米的金线或铜线作模板,在模板掩盖下通过电子束沉积工艺在层薄膜上沉积一对 Cr/Au 电极,随后移除金线或铜线模板,从而形成“金属电极—半导体薄膜—金属电极”结构的纳米光电探测器。

8. 根据权利要求 5 至 7 任一项的制备方法所制备的 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜光电器件作为高频光探测器和高频光电转换器在医疗、军事、光电存储和光波通讯等领域的应用。

一种 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜的制备方法及其在制备半导体光电器件的应用

技术领域

[0001] 本发明属于化工、材料及光电器件领域,具体涉及一种尖晶石型 NiCo_2O_4 纳米晶体薄膜的制备方法及其在制备半导体光电器件的应用。更具体地,本发明以无机钴盐、无机镍盐和弱碱为原料,通过均相沉淀法在水相介质中沉淀出层状钴镍双氢氧化物(LDH),通过一定温度下加热转变得得到尖晶石型 NiCo_2O_4 片状纳米晶体,将 NiCo_2O_4 片状纳米晶体在“水相—油相”界面自组装成晶体薄膜,随后在薄膜上沉积一对金属 Cr/Au 电极,构筑成纳米薄膜光电器件。

背景技术

[0002] 光电探测器是一种重要的光电传感器件,其物理原理为,当具有一定光子能量的外界光源照射该器件时,器件中半导体材料能够吸收光子并致使该半导体的电子从价带跃迁至导带,从而产生非平衡载流子,引起器件回路中电流的显著增大,因而可以根据电流的大小来探测外界光源的强度。

[0003] 近年来,纳米光电探测器获得了极大的重视和迅速的发展,科研人员开发出各种不同种类的纳米半导体光电探测器,例如基于 CdS 纳米线(F. F. Amos, S. A. Morin, J. A. Streifer, R. J. Hamers, S. Jin. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 14926)、 TiO_2 纳米管阵列(J. Zou, Q. Zhang, K. Huang, N. Marzari, *J. Phys. Chem. C*2010, 114, 10725)、ZnO 纳米线(D. Lin, H. Wu, P. Wei, *Adv. Mater.* 2007, 19, 3968;黄金华,张琨,潘楠,高志伟,王晓平,物理学报,2008, 57, 7856)、CdSe 纳米线(A. Singh, X. Li, V. Protasenko, G. Galantai, M. Kuno, H. Xing, D. Jena. *Nano. Lett.* 2007, 7, 2999)等半导体纳米探测器。然而目前关于纳米光探测器主要集中于单个纳米结构来构筑,具有工艺昂贵、加工效率低、对环境有污染等致命弱点,使实验室规模的研究难以普及到产业化生产;而且在器件的性能上存在光电流不是很稳定、强度不够高、反应速率有限等缺点。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种具有良好普适性、操作简便、工艺可控的半导体 NiCo_2O_4 片状纳米晶体薄膜的制备方法。

[0005] 本发明还有一个目的在于提供一种基于上述 NiCo_2O_4 纳米薄膜的工艺简单、操作方便、绿色无污染、造价低廉、具有优异光传感性能的新型半导体光电器件,它是在外界光源的照射下,随着光子的注入使半导体内的电子从价带跃迁至导带,产生的非平衡载流子使器件的电流产生显著的增加,因而可以根据器件电流的大小来检测外界光源的强度。

[0006] 本发明所提出的尖晶石型半导体 NiCo_2O_4 片状纳米晶体的制备方法,其步骤如下:

[0007] (1). NiCo_2O_4 片状纳米晶体前驱体钴镍双氢氧化物的合成:

[0008] 将 5~20 毫摩尔的无机钴盐,2.5~10 毫摩尔的无机镍盐和 45~100 毫摩尔的弱碱在室温下溶解在 1000-2000 毫升的去离子水当中(钴盐与镍盐的摩尔比例为 2:1),在

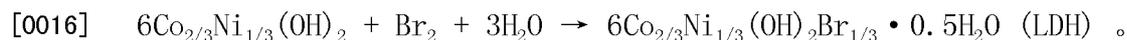
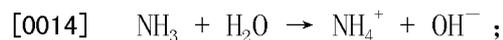
50~150°C、N₂ 保护条件下反应 1~24 小时,反应过程中不断用磁性搅拌子搅拌反应溶液,得到粉红色橄榄石型钴镍双氢氧化物 Co_{2/3}Ni_{1/3}(OH)₂。将所得产物过滤并用去离子水洗涤,随后将 Co_{2/3}Ni_{1/3}(OH)₂ 粉体分散在含有液溴的乙氰溶剂当中,溴含量为粉体的 10~100 倍(摩尔比),室温下搅拌 5~72 小时后将产物过滤收集,并用大量乙醇清洗,在室温下干燥得到层状钴镍双氢氧化物 Co_{2/3}Ni_{1/3}(OH)₂Br_{1/3}·0.5H₂O 粉体样品,呈黄绿色,该层状钴镍双氢氧化物前驱体具有六边形片状形貌和高度的结晶性,六边形的边长为 1~10 微米、厚度在 200 纳米以内。

[0009] 所述的无机钴盐是含结晶水或不含结晶水的无机钴盐化合物,如氯化钴、硝酸钴、硫酸钴、醋酸钴、水合氯化钴、水合硝酸钴、水合硫酸钴、水合醋酸钴等。

[0010] 所述的无机镍盐是含有结晶水或不含结晶水的无机镍盐化合物,如氯化镍、硝酸镍、硫酸镍、醋酸镍、水合氯化镍、水合硝酸镍、水合硫酸镍、水合醋酸镍等。

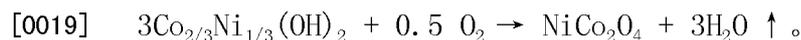
[0011] 所述的弱碱是指在加热条件下,在水相介质中可以发生水解并缓慢释放出氢氧根离子的无机弱碱,如氨水,六次甲基四胺(HMT),尿素等。

[0012] 如果以 CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, 六次甲基四胺为例,上述反应的化学方程式可以表示如下:



[0017] (2). NiCo₂O₄ 片状纳米晶体的制备:

[0018] 将均相沉积方法得到的钴镍双氢氧化物片状纳米晶体粉末样品至于马弗炉中,在 100~1000°C 下煅烧 1~10 小时,升温速率为 1~10°C/分钟,制得尖晶石型半导体 NiCo₂O₄ 片状纳米晶体粉末样品,样品由煅烧前的黄绿色变为黑色,所得 NiCo₂O₄ 晶体形貌为边长为 1~10 微米、厚度在 150 纳米以内的六边形片状纳米微晶。上述反应以化学方程表示如下:



[0020] 本发明所提出的半导体 NiCo₂O₄ 片状纳米晶体薄膜的制备方法,其主要是利用了 NiCo₂O₄ 片状纳米晶体的界面自组装成膜工艺,具体为采用“水相—油相界面自组装”工艺,将 1~30 毫克的 NiCo₂O₄ 片状晶体均匀分散在 50 毫升的水相当中,在分散液上层加入 10~30 毫升的油相溶剂,形成“水相—油相”界面,随后在界面出缓慢滴加 0.2~6.0 毫升的引发剂,使分散在水相当中的 NiCo₂O₄ 片状晶体逐步转移到“水相—油相”界面,发生自组装形成一层纳米薄膜。薄膜是由大量的 NiCo₂O₄ 片状晶体沿着其 [111] 晶向取向排列而成,厚度在 50 纳米以内,表面光滑平整,能稳定存在于“水相—油相”界面。将界面上方的大部分油相溶剂通过注射器移除,并至于通风橱内将残余的油相溶剂自然挥发,在“水相—油相”界面形成的薄膜便暴露在“水相—空气”表面并稳定存在。采用竖直提拉的方法,将表层覆盖有 SiO₂ 绝缘层的固态基板插入液相当中并缓慢向上提拉,将液相表面的 NiCo₂O₄ 片状晶体单层薄膜完好地转移至固态基板上。固态基板通常为硅基板、石英基板或塑料基板。

[0021] 重复利用上述界面自组织成膜工艺可得到 NiCo₂O₄ 片状纳米晶体多层薄膜:先在固态基板上沉积一层 NiCo₂O₄ 片状晶体单层薄膜,并在室温下干燥 24~72 小时致使水分完全挥发。随后,重复上述提拉工艺,将具有单层薄膜的固态基板插入液相当中,在单层薄膜上

面沉积第二层 NiCo_2O_4 片状晶体薄膜,得到两层结构的 NiCo_2O_4 片状晶体薄膜,增加薄膜的致密度。

[0022] 所述油相溶剂为密度小于水且与水相不互溶的有机溶剂,非限定性实例为正己烷,环己烷,甲苯等。

[0023] 所述醇类引发剂,是指碳链小于 10 的一元醇类,非限定性实例为乙醇,正丙醇,异丙醇,正丁醇,异丁醇等。

[0024] 一种基于上述 NiCo_2O_4 纳米薄膜的新型半导体光电器件,是以无机钴盐、无机镍盐和无机弱碱为原料,通过均相沉淀法在水相介质中沉淀出层状钴镍双氢氧化物,在 $100\text{--}1000^\circ\text{C}$ 温度下加热处理,得到尖晶石型 NiCo_2O_4 片状纳米晶体,并通过“水相-油相界面自组装”工艺, NiCo_2O_4 片状纳米晶体在“水相-油相”界面自组装形成半导体 NiCo_2O_4 片状纳米晶体薄膜,重复利用该自组装工艺得到 NiCo_2O_4 片状纳米晶体多层薄膜,随后在多层薄膜上沉积一对金属 Cr/Au 电极,构筑成纳米 NiCo_2O_4 薄膜光电器件,该器件具有光探测性能,能够通过器件在外界光源照射下产生电流的大小来检测光源的强度。

[0025] 具体为:在所得到的 NiCo_2O_4 片状晶体多层薄膜基础上,以直径为 $2\sim 50$ 微米的金线或铜线作模板,在模板掩盖下通过电子束沉积工艺在双层薄膜上沉积一层 Cr/Au 电极,其中 Cr 层的厚度为 $2\sim 20$ 纳米,Au 层的厚度为 $50\sim 500$ 纳米。随后移除金线或铜线模板,在有模板的位置则为没有沉积金属电极的 NiCo_2O_4 半导体薄膜层,从而形成了“金属电极-半导体薄膜-金属电极”结构的纳米光电探测器。

[0026] 上述 NiCo_2O_4 纳米薄膜光电器件,其核心组成元件是由大量边长为 $1\sim 10$ 微米、厚度在 150 纳米以内的尖晶石型 NiCo_2O_4 六边形片状微晶体为基本单元沿着晶体的 $[111]$ 方向取向排列而成的薄膜,具有如下特点:

[0027] 在外界光源的辐射下,器件中 NiCo_2O_4 薄膜的电阻发生下降使器件的电流显著增大,光电流达到 $1\sim 10$ 微安,光电流与暗电流的比例为 $1\sim 20$;器件具有优异的循环稳定性,在绿光辐射下,器件的电流从起始电流值(0.8 微安以内)上升至光电流值($1\sim 10$ 微安),随着辐射光源的关闭能够恢复到起始状态,并且该过程可以循环反复至 100 次以上,显示出针对外界光源的开关响应性能;具有微秒级的超快响应速率,在波长为 550 纳米、频率为 100 赫兹的交替光源辐射下,器件的光电流上升时间和下降时间均为微秒量级(30 微秒以内),该响应时间为同类氧化物纳米器件响应时间中的最低值;器件的制备工艺简单易行,成本低廉,无需大型设备,可应用于大规模工业化生产;器件制备的全过程均采用绿色化学方法,对环境的污染小。

[0028] 本发明提出的纳米 NiCo_2O_4 薄膜光电器件具有很高的灵敏度、良好的循环稳定性和超快的响应速率,可作为高频光探测器和高频光电转换器,在医疗、军事、光电存储、光波通讯等领域有着广泛的应用前景。

[0029] 本文涉及的术语“水相-油相界面自组装”,是一种利用改变纳米材料在液相界面处的表面张力、从而引发其在界面处自组装的成膜方法,参见 F. Reincke, S. G. Hickey, W. K. Kegel, D. Vanmaekelbergh. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 458 和 J. Wang, D. Y. Wang, N. S. Sobal, M. Giersig, M. Jiang, H. Möhwald. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7963.

[0030] 本文涉及的术语“均相沉淀”,是指通过加热时无机弱碱在水相中发生水解,缓慢

释放出氢氧根离子,从而引发无机离子沉淀的一种化学合成方法,参见 Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 4872。

[0031] 本文涉及的层状钴镍双氢氧化物的制备方法,参见 J. Liang, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki. *Chem. Mater.* 2010, *22*, 371。

附图说明

[0032] 图 1 为半导体 NiCo_2O_4 片状晶体的高分辨电子显微镜图片及其电子衍射花样图片。

[0033] 图 2 为界面自组织工艺构筑 NiCo_2O_4 薄膜光电器件的示意图。

[0034] 图 3 为界面自组织工艺得到的 NiCo_2O_4 片状晶体双层纳米薄膜的宏观示意图(薄膜半透明,背景为复旦大学图标)。

[0035] 图 4 为 NiCo_2O_4 薄膜光电器件的微观扫描电镜形貌和光电响应曲线。

具体实施方式

[0036] 下列实施例进一步描述和证明了本发明范围内的优选实施方案。所给的这些实施例仅仅是说明性的,不可理解为是对本发明的限制。

[0037] 以下各实施例中制备 NiCo_2O_4 薄膜光电器件及其性能测试各步骤都在常温常压下进行,除非另有指明。

[0038] 本发明制得的 NiCo_2O_4 薄膜光电器件性能表征如下:

[0039] NiCo_2O_4 片状晶体的形貌由日本 JEOL 2010 高分辨透射电镜(HETEM)观察得到。

[0040] NiCo_2O_4 薄膜的显微形貌由 Philips 公司的 XL30 扫描电镜(SEM)观察得到。

[0041] NiCo_2O_4 薄膜的液相提拉采用上海三研实验仪器有限公司的 SYDC- I 型浸涂仪。

[0042] 实施例 1:(均相沉淀法合成 NiCo_2O_4 片状纳米晶体前驱体层状钴镍双氢氧化物)

[0043] 分别取 1.2, 0.6 和 6.3 克工业生产的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和六次甲基四胺,溶解在含有 1000 毫升去离子水的圆底烧瓶当中,室温下搅拌 10 分钟之后,将混合溶液在 150°C 、有 N_2 保护下回流加热 12 小时后过滤,并用乙醇清洗 3 次,得到粉红色橄榄石型钴镍双氢氧化物 $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}(\text{OH})_2$ 。随后将 0.2 克 $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}(\text{OH})_2$ 粉体分散在含有 6 毫摩尔液溴的 100 毫升乙氰溶剂当中,室温下搅拌 72 小时后将产物过滤收集,并用大量乙醇清洗,在室温下干燥得到层状钴镍双氢氧化物 LDH 粉体样品,呈黄绿色,其分子式可以表示为:
 $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}(\text{OH})_2\text{Br}_{1/3} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。

[0044] 重复以上操作步骤,将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和六次甲基四胺的浓度各增加一倍,温度为 100°C ,回流 6 小时,并通过同样的溴氧化处理,可得类似产物。

[0045] 重复以上操作步骤,在溴氧化过程中将溴的含量增加为 20 毫摩尔,可得类似产物。

[0046] 重复以上操作步骤,在溴氧化过程中将溴的含量增加为 30 毫摩尔,可得类似产物。

[0047] 实施例 2:(均相沉淀法合成 NiCo_2O_4 片状纳米晶体前驱体层状钴镍双氢氧化物)

[0048] 分别取 1.5, 0.75 和 2.5 克工业生产的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和六次甲基四胺,溶解在含有 1000 毫升去离子水的圆底烧瓶当中,室温下搅拌 10 分钟之后,将混合

溶液在 100°C、有 N₂ 保护下回流加热 12 小时后过滤,并用乙醇清洗 3 次,得到粉红色橄榄石型钴镍双氢氧化物 Co_{2/3}Ni_{1/3}(OH)₂。随后将 0.2 克 Co_{2/3}Ni_{1/3}(OH)₂ 粉体分散在还有 6 毫摩尔液溴的 100 毫升乙氰溶剂当中,室温下搅拌 72 小时后将产物过滤收集,并用大量乙醇清洗,在室温下干燥得到层状钴镍双氢氧化物粉体样品。重复以上操作步骤,将 Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O 和六次甲基四胺的浓度各增加一倍,温度为 100°C,回流 6 小时,并通过同样的溴氧化处理,可得类似产物。

[0049] 实施例 3:(均相沉淀法合成 NiCo₂O₄ 片状纳米晶体前驱体层状钴镍双氢氧化物)

[0050] 分别取 1.2, 0.6 和 6.3 克工业生产的 CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O 和尿素,溶解在含有 1000 毫升去离子水的圆底烧瓶当中,室温下搅拌 10 分钟之后,将混合溶液在 100°C、有 N₂ 保护下回流加热 12 小时后过滤,并用乙醇清洗 3 次,得到粉红色橄榄石型双氢氧化物 Co_{2/3}Ni_{1/3}(OH)₂。随后将 0.19 克 Co_{2/3}Ni_{1/3}(OH)₂ 粉体分散在还有 6 毫摩尔液溴的 100 毫升乙氰溶剂当中,室温下搅拌 72 小时后将产物过滤收集,并用大量乙醇清洗,在室温下干燥得到层状钴镍双氢氧化物 LDH 粉体样品。重复以上操作步骤,将 CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O 和尿素的浓度各增加一倍,温度为 100°C,回流 6 小时,并通过同样的溴氧化处理,可得类似产物。

[0051] 实施例 4:(前驱体层状钴镍双氢氧化物向 NiCo₂O₄ 片状纳米晶体转变)

[0052] 取 0.1 克实施例 1 至实施例 3 得到的层状钴镍双氢氧化物 LDH 粉体样品,至于马弗炉中 500°C 煅烧 2 小时,升温速率为 1°C/分钟,煅烧之后自然冷却至室温,可得尖晶石型 NiCo₂O₄ 片状纳米晶体。

[0053] 重复以上操作步骤,将煅烧温度增加至 800°C,煅烧 2 小时,可以得到类似产品。

[0054] 重复以上操作步骤,在 500°C 下,将煅烧时间延长至 5 小时,可以得到类似产品。

[0055] 重复以上操作步骤,将升温速率增加为 10°C/分钟,可以得到类似产品。

[0056] 实施例 5:(NiCo₂O₄ 片状纳米晶体的界面自组装成膜)

[0057] 将 1 毫克的 NiCo₂O₄ 片状晶体均匀分散在 50 毫升的水相当中,随后在分散液上层加入 10 毫升的正己烷溶剂,形成“水相—己烷”界面,随后在界面出缓慢滴加 1.0 毫升的乙醇溶剂,滴加速度均匀控制在 100 微升/分钟,使 NiCo₂O₄ 片状晶体在“水相—己烷”界面发生自组装形成一层薄膜。将界面上方的大部分己烷溶剂通过注射器移除,并至于通风橱内将残余的己烷溶剂自然挥发,采用竖直提拉的方法,将表层覆盖有 100 纳米 SiO₂ 绝缘层的固态基板插入液相当中并以 0.2 毫米/分钟的速度缓慢向上提拉,使薄膜完好地转移至固态基板上。将覆盖有 NiCo₂O₄ 片状晶体单层薄膜的固态基板置于空气中,在室温下干燥 30 分钟至水分完全挥发。重复利用上述界面自组织成膜工艺,在单层薄膜上面沉积第二层 NiCo₂O₄ 片状晶体薄膜,得到 NiCo₂O₄ 片状晶体多层薄膜。

[0058] 重复以上操作步骤,将分散在水相当中的 NiCo₂O₄ 片状晶体增加至 10 毫克,可以得到类似的 NiCo₂O₄ 片状晶体薄膜。

[0059] 重复以上操作步骤,将分散在水相当中的 NiCo₂O₄ 片状晶体增加至 30 毫克,可以得到类似的 NiCo₂O₄ 片状晶体薄膜。

[0060] 重复以上操作步骤,将引发剂的加入量至 0.5 毫升,可以得到类似的 NiCo₂O₄ 片状晶体薄膜。

[0061] 重复以上操作步骤,将引发剂的加入量至 5.0 毫升,可以得到类似的 NiCo₂O₄ 片状

晶体薄膜。

[0062] 重复以上操作步骤,将引发剂的种类改为正丙醇,加入量仍为 1.0 毫升,可以得到类似的 NiCo_2O_4 片状晶体薄膜。

[0063] 重复以上操作步骤,将引发剂的种类改为异丙醇,加入量仍为 1.0 毫升,可以得到类似的 NiCo_2O_4 片状晶体薄膜。

[0064] 重复以上操作步骤,将引发剂的种类改为正丁醇,加入量仍为 1.0 毫升,可以得到类似的 NiCo_2O_4 片状晶体薄膜。

[0065] 重复以上操作步骤,将引发剂的种类改为异丁醇,加入量仍为 1.0 毫升,可以得到类似的 NiCo_2O_4 片状晶体薄膜。

[0066] 实施例 6:(NiCo_2O_4 薄膜光电器件的构筑及其性能测试)

[0067] 在所得到的 NiCo_2O_4 片状晶体双层薄膜基础上,以直径为 50 微米的金线作模板,在模板掩盖下通过电子束沉积工艺在双层薄膜上沉积一层 Cr/Au 电极,其中 Cr 层的厚度为 10 纳米,Au 层的厚度为 100 纳米。随后移除金线模板,形成了“金属电极—半导体薄膜—金属电极”结构的纳米光电探测器。随后,通过光电性能测试系统,发现在 1.0 伏特的正偏压下,在没有外界光源的照射时器件的暗电流为 0.6 微安;在波长为 550 纳米的绿光照射下,器件的光电流为 1.4 微安;在白光源照射下,器件的电流增大到 3.0 微安,相对暗电流有 5 倍的提高。同时,随着外界光源的打开与闭合,该器件显示出优异的开关响应曲线和循环稳定性,并通过变换激励光源的闭合频率,得出该器件具有超快的响应速率,光电流的上升和下降时间分别为 20.4 微秒和 12.4 微秒,为同类氧化物光探测器的响应速率中的最快值。

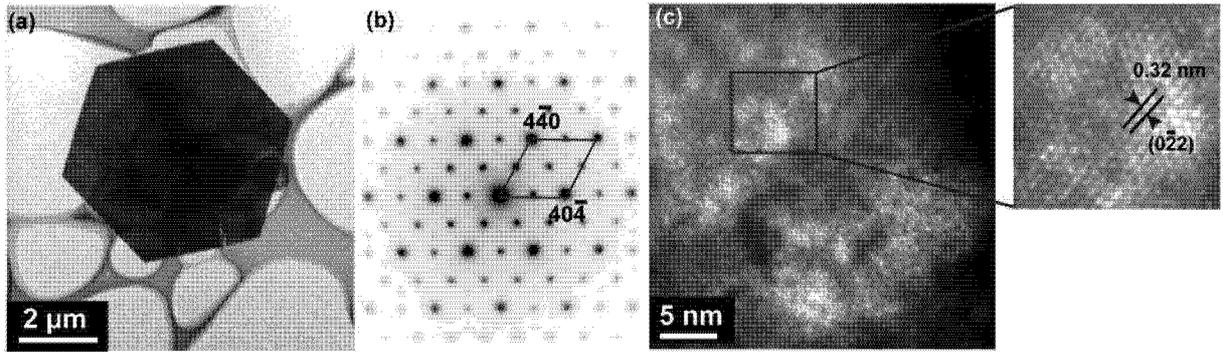


图 1

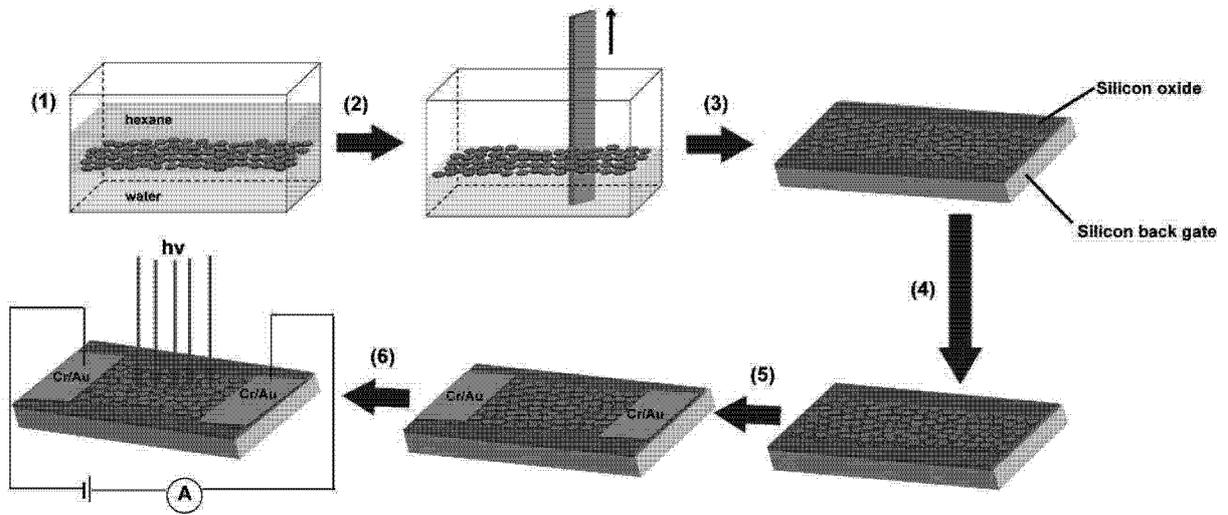


图 2

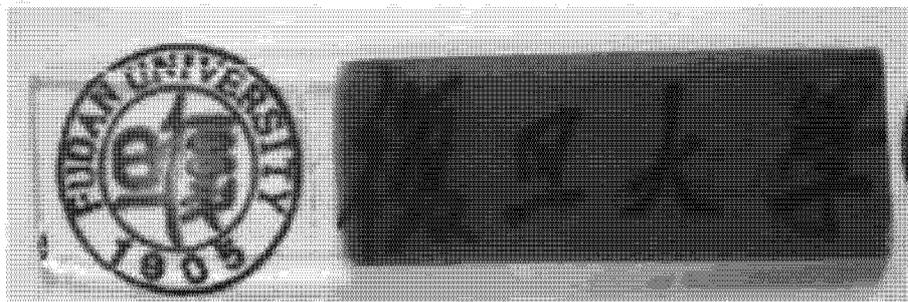


图 3

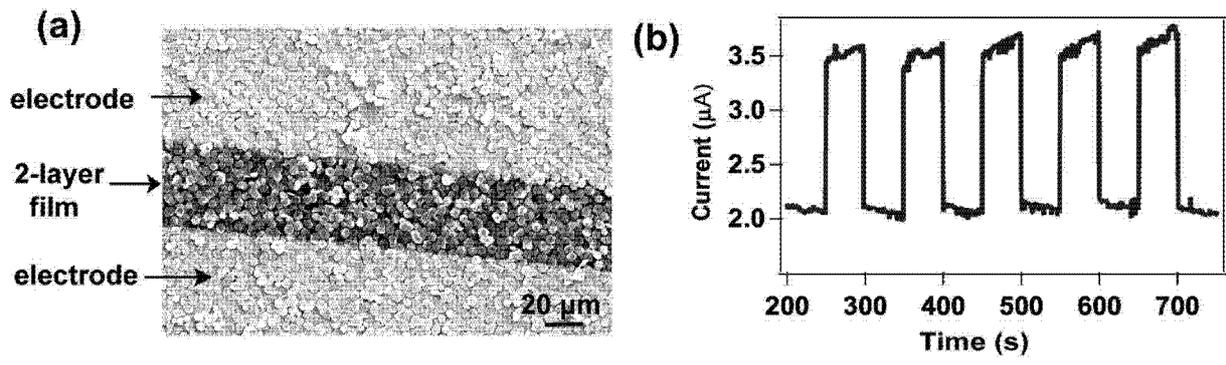


图 4