

(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
2021年6月3日 (03.06.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/104527 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01J 1/42 (2006.01) G01J 1/48 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/136486
- (22) 国际申请日: 2020年12月15日 (15.12.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201911203112.6 2019年11月29日 (29.11.2019) CN
- (71) 申请人: 中国科学技术大学 (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) [CN/CN]; 中国安徽省合肥市包河区金寨路96号, Anhui 230026 (CN)。
- (72) 发明人: 孙海定(SUN, Haiding); 中国安徽省合肥市包河区金寨路96号, Anhui 230026 (CN)。 汪丹浩

(WANG, Danhao); 中国安徽省合肥市包河区金寨路96号, Anhui 230026 (CN)。 方师(FANG, Shi); 中国安徽省合肥市包河区金寨路96号, Anhui 230026 (CN)。 张伟(ZHANG, Wei); 中国安徽省合肥市包河区金寨路96号, Anhui 230026 (CN)。

(74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区西三环北路87号4-1105室, Beijing 100089 (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, 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,

(54) Title: PHOTOELECTROCHEMICAL PHOTODetECTOR AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 光电化学光探测器及其制备方法

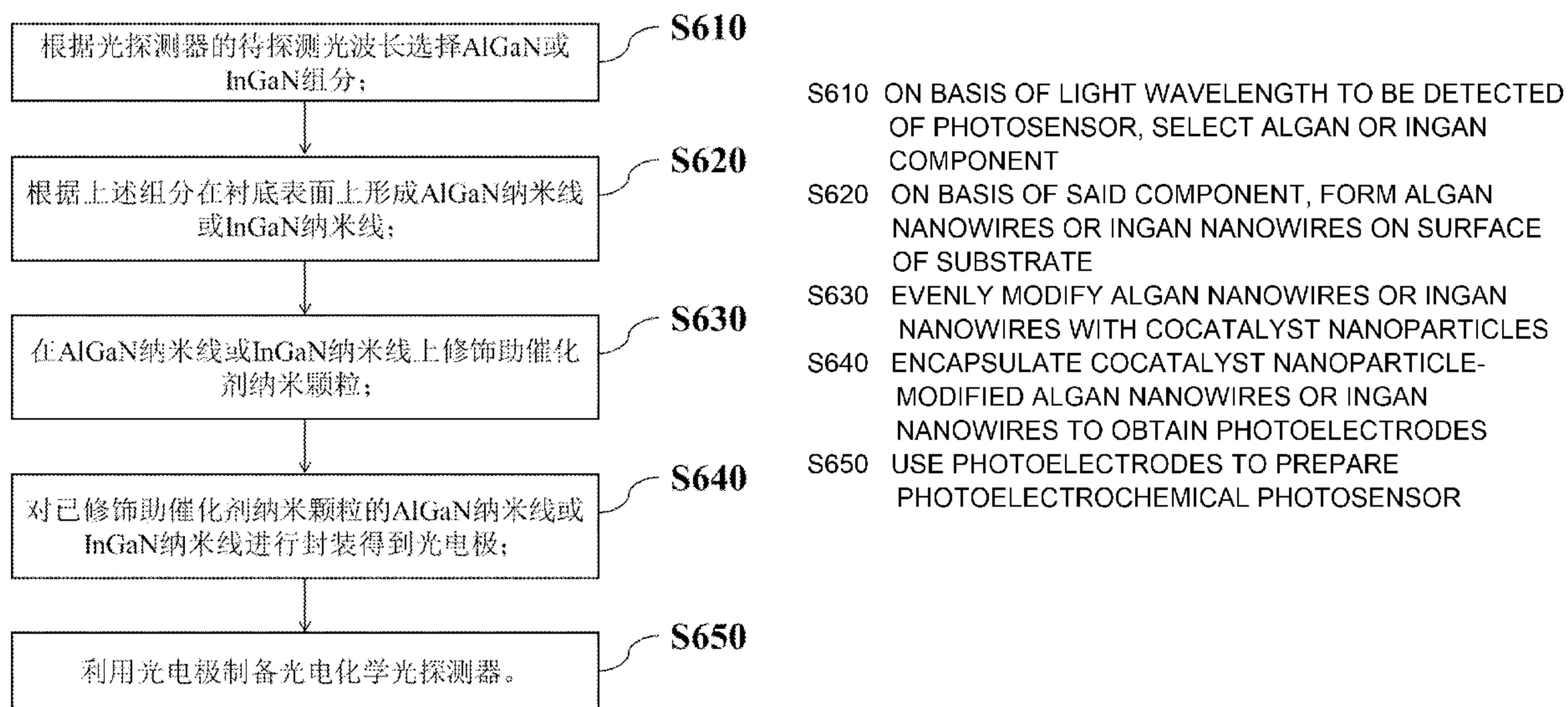


图 6

(57) Abstract: A photoelectrochemical photodetector and a preparation method therefor, the preparation method comprising: on the basis of a light wavelength to be detected of a photodetector, selecting a gallium nitride-based compound semiconductor material component; on the basis of the component, forming gallium nitride-based nanowires on a surface of a substrate (110, 810); evenly modifying the gallium nitride-based nanowires with cocatalyst nanoparticles (210, 850); encapsulating the cocatalyst nanoparticle-modified (210, 850) gallium nitride-based nanowires to obtain photoelectrodes; and using the photoelectrodes to prepare a photoelectrochemical photodetector. Merely by adjusting the component content in the nanowires during nanowire growth, photodetectors for application in different photodetection scenarios can be produced. Finally, the same processing flow is used to prepare a novel, highly responsive, rapidly reactive, economical

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))。
- 包括关于请求恢复一项或多项优先权要求的信息(细则26之二. 3和48. 2(b) (vii))。

and environmentally friendly, and self-energizing all-band photoelectrochemical photosensor The gallium nitride-based nanowires are applied in photoelectrochemical photosensor research, thus having very important significance.

(57) 摘要: 一种光电化学光探测器及其制备方法, 制备方法包括: 根据光探测器的待探测光波长选择氮化镓基化合物半导体材料组分; 根据组分在衬底(110,810)表面上形成氮化镓基纳米线; 氮化镓基纳米线上均匀修饰助催化剂纳米颗粒(210,850); 对已修饰助催化剂纳米颗粒(210,850)的氮化镓基纳米线进行封装得到光电极; 以及利用光电极制备光电化学光探测器。仅在纳米线生长过程中调整纳米线中组分含量即可生产出应用于不同光探测场景的光探测器。最后采取相同工艺流程制备高响应度、快速反应、经济环保、自供能的新型全波段光电化学光探测器。将氮化镓基纳米线应用于光电化学光探测器的研究中, 具有十分重要的意义。

光电化学光探测器及其制备方法

技术领域

本公开涉及光电化学光探测器技术领域，具体涉及一种新型光电化学光探测器及其制备方法。

背景技术

光电探测器（即光探测器），即捕获光信号并将其转换为电信号的器件，被广泛应用于成像，通信，传感，计算，新兴可穿戴设备和宇宙空间领域探测等领域。光电探测器在军事和国民经济的各个领域有广泛用途。在可见光或近红外波段主要用于射线测量和探测、工业自动控制、光度计量等；在红外波段主要用于导弹制导、红外热成像、红外遥感等方面；紫外波段主要用于火焰探测，导弹警报，臭氧监测和非视距光通信等。

现今的光探测器大都基于简单的金属-半导体-金属（Metal-Semiconductor-Metal，即 MSM）结构，MSM 结构光探测器在工作时需要施加外部偏压，不仅耗费电力，在响应度及响应速度方面也有待提高；同时，为了满足不同应用需求，MSM 结构的光电探测器的研究涉及的材料体系和结构纷乱复杂，没有统一的设计和制备方法，无法适应于大规模生产可应用于各波段光探测器的需要。

发明内容

本公开的一个方面提出了一种光电化学光探测器的制备方法，所述方法包括：根据光探测器的待探测光波长选择氮化镓基材料组分；根据所述组分在衬底表面上形成氮化镓基纳米线；在所述氮化镓基纳米线上修饰助催化剂纳米颗粒；对已修饰助催化剂纳米颗粒的氮化镓基纳米线进行封装得到光电极；以及利用光电极制备光电化学光探测器。

根据本公开的实施例，根据光探测器的待探测光波长选择氮化镓基化合物半导体材料组分，包括：根据下述公式： $E_g = 3.42\text{eV} + x \times 2.86\text{eV} - x(1-x) \times 1.0\text{eV}$ 确定与待探测光波长对应的在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的 Al 组分；或根据下述公式： $E_g = 3.42\text{eV} - x \times 2.65\text{eV} - x(1-x) \times 2.4\text{eV}$ 确定与待探测光波长对应的在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中的 In 组分， E_g 为化合物半导体的禁带宽度，对应不同光波段的吸收波长，通过禁带宽度可以得出对应的吸收波长。

根据本公开的实施例，根据所述组分在衬底表面上形成氮化镓基纳米线，还包括：在衬底上形成纳米孔阵列结构，纳米孔阵列结构的厚度小于等于 50nm；在纳米孔中定位填充 p 型掺杂或 n 型掺杂的氮化镓基材料形成复合层，以及在复合层的表面上、对应于纳米孔的位置继续形成 p 型掺杂或 n 型掺杂的氮化镓基纳米线；或将复合层的纳米孔阵列结构去除以在衬底表面上形成 p 型掺杂或 n 型掺杂的氮化镓基纳米线。

根据本公开的实施例，根据所述组分在衬底表面上形成氮化镓基纳米线，还包括：在所述衬底上形成 p 型掺杂或 n 型掺杂的氮化镓基薄膜，对所述氮化镓基薄膜进行刻蚀以在所述衬底表面上形成所述 p 型掺杂或 n 型掺杂的氮化镓基纳米线。

根据本公开的实施例，根据上述组分在衬底表面上形成氮化镓基纳米线，包括：控制镁或硅的掺杂比例，在衬底上形成相应掺杂比例的 p 型掺杂或 n 型掺杂的氮化镓基纳米线。

根据本公开的实施例，在所述氮化镓基纳米线上修饰助催化剂纳米颗粒之前，还包括：当氮化镓基纳米线为 n 型掺杂时，在氮化镓基纳米线表面制备保护层，所述保护层厚度小于等于 10nm。

根据本公开的实施例，在所述氮化镓基纳米线上修饰助催化剂纳米颗粒，包括：将氮化镓基纳米线设置在第一浓度的前驱体水溶液中，同时施加与纳米线能带相应波长的光线照射，以在氮化镓基纳米线表面修饰助催化剂纳米颗粒。

根据本公开的实施例，对已修饰助催化剂纳米颗粒的氮化镓基纳米线进行封装得到光电极，包括：将导线固定贴附在具备已修饰助催化剂纳米颗粒的氮化镓基纳米线的衬底的导电区域上，将导线连同衬底包覆固定、同时露出氮化镓基纳米线以形成封装光电极。

根据本公开的实施例，将导线固定贴附在具备已修饰助催化剂纳米颗粒的氮化镓基纳米线的衬底的导电区域上，包括：在衬底导电区域上刮除氧化层，在刮除了氧化层的导电区域上涂覆液态合金，在导线和导电区域之间、与液态合金位置相对的导线表面上涂覆导电胶。

根据本公开的实施例，利用光电极制备光电化学光探测器，包括：将光电极以及参比电极、对电极以一定间距设置于第二浓度的电解质溶液中

制备为三电极体系，构成光电化学光探测器。

根据本公开的实施例，根据组分在衬底表面上形成氮化镓基纳米线，还包括：在衬底上形成二氧化硅，氮化硅，二氧化钛，纯金属等纳米孔阵列结构，纳米孔阵列结构且其的厚度不超过小于等于 50nm；在纳米孔中定位填充氮化镓基材料形成复合层，以及在复合层的表面上、对应于纳米孔的位置继续形成氮化镓基纳米线；或将复合层的二氧化硅纳米孔阵列结构去除以在衬底表面上形成氮化镓基纳米线。

根据本公开的实施例，根据所述组分在衬底表面上形成氮化镓基纳米线，还包括：通过分子束外延法在衬底上形成氮化镓基薄膜，对氮化镓基薄膜进行干法刻蚀以在衬底表面上形成氮化镓基纳米线。

附图说明

图 1A 是本公开一实施例中 AlGa_N 纳米线的示意图；

图 1B 是本公开一实施例中 AlGa_N 纳米线的扫描电子显微镜图；

图 2 是本公开一实施例中 AlGa_N 纳米线中修饰助催化剂纳米 Pt 颗粒的示意图；

图 3A 是本公开一实施例中 AlGa_N 纳米线光阴极的封装剖面示意图；

图 3B 是本公开一实施例中 AlGa_N 纳米线光阴极的封装示意图；

图 4 是本公开一实施例中新型日盲紫外光电化学光探测器的制备示意图；

图 5 是本公开一实施例中新型日盲紫外光电化学光探测器的产品示意图；

图 6 是本公开一实施例中光电化学光探测器的制备方法流程示意图；

图 7 是本公开一实施例中光电化学光探测器的光谱简单对照图；

图 8A 是本公开一实施例中日盲紫外光电化学光探测器 AlGa_N 纳米孔阵列的示意图；

图 8B 是本公开一实施例中日盲紫外光电化学光探测器已修饰助催化剂纳米颗粒的 AlGa_N 纳米孔阵列的示意图；

图 9 是本公开一实施例中日盲紫外光电化学光探测器制备方法流程示意图；

图 10A 是本公开一实施例中日盲紫外光电化学光探测器制备方法中

AlGa_N 纳米孔阵列制备流程一阶段示意图；

图 10B 是本公开一实施例中盲紫外光电化学光探测器制备方法中 AlGa_N 纳米孔阵列制备流程一阶段示意图；

图 10C 是本公开一实施例中盲紫外光电化学光探测器制备方法中 AlGa_N 纳米孔阵列制备流程一阶段示意图；

图 10D 是本公开一实施例中盲紫外光电化学光探测器制备方法中 AlGa_N 纳米孔阵列制备流程一阶段示意图；

图 10E 是本公开一实施例中盲紫外光电化学光探测器制备方法中 AlGa_N 纳米孔阵列制备流程一阶段示意图；

图 10F 是本公开一实施例中盲紫外光电化学光探测器制备方法中 AlGa_N 纳米孔阵列制备流程一阶段示意图；

图 10G 是本公开一实施例中盲紫外光电化学光探测器制备方法中 AlGa_N 纳米孔阵列制备流程一阶段示意图；

图 10H 是本公开一实施例中盲紫外光电化学光探测器制备方法中 AlGa_N 纳米孔阵列制备流程一阶段示意图。

具体实施方式

光电化学光探测器由光电化学反应衍变而来。以 p 型半导体为例，光电化学反应即半导体受光照产生光生电子和空穴，电子于半导体电极发生还原反应，空穴流经外电路至对电极发生氧化反应（n 型半导体则相反）。该过程中所测试的性能指标光/暗电流比，响应时间与光照强度，光波长直接相关，并以此逐步衍生出专用于光探测的光电化学装置。在光电化学研究领域，绝大部分研究集中于可见光条件下的光电催化氧化还原反应，利用光电化学做光探测器的研究较少，而对于红外波段、紫外波段的光电化学光探测器研究极少，这可以说是一个全新的方向。具体而言，光电化学催化侧重于对化学反应机理的研究，例如研究半导体材料在光电催化反应过程中产生的氢气量，如何提高产氢量以及如何设计反应位点。光电化学光探测器主要研究在上述光电化学反应过程中产生的光暗电流信号，用以反应探测光的相关参数，进而实现各类光电探测功能。

另外，三五族氮化物半导体材料的研究方向主要集中于发光二极管（Light Emitting Diode, 即 LED）及功率器件，且由于例如分子束外延法

(Molecular Beam Epitaxy, 即 MBE) 制备氮化物成本极高, 利用氮化物纳米材料进行光电化学催化研究尚处于起步阶段, 更不用谈及利用三五族氮化物材料做光电化学光探测器。一般, 紫外光探测 (非日盲波段) 选取的是化学法制备的粉末样品 (如氧化锌 ZnO, 二氧化钛 TiO₂ 等), 因晶体质量很差, 缺陷多, 光生电子空穴对易复合, 直接导致光探测性能差。本公开创造性提出了一种 GaN 基纳米线/纳米孔结构, 应用于光电化学光探测器, 克服了本领域的技术难题, 并且取得了突破性的技术效果。

为使本公开的目的、技术方案和优点更加清楚明白, 以下结合具体实施例, 并参照附图, 对本公开进一步详细说明。

实施例 1:

本公开的一个方面提出了一种新型日盲紫外光电化学光探测器, 图 1A 是本公开一实施例中 AlGa_xN 纳米线的示意图。该新型日盲紫外光电化学光探测器包括光阴极, 光阴极包括衬底 110, 还包括生长在衬底 110 表面的 AlGa_xN 纳米线 120, 从而构成本公开所提出的新型光电化学光探测器光阴极的基本结构 100。其中, GaN 基纳米线包括 n 型 GaN 基纳米线和 p 型 GaN 基纳米线。本领域技术人员应当理解, 该纳米线结构可以是规则性排列, 例如定向生长制备的纳米线结构, 也可以包括非规则排列的纳米线结构, 所谓“规则”可以理解为纳米线的排列是否具有周期性; 相应地, 所谓“非规则”可以理解为纳米线的排列是否具有周期性, 也可以理解为纳米线的长度、直径, 任意相邻纳米线之间的间距, 纳米线的生长角度 (相对于衬底) 不一致, 无规律可循。另外, 该氮化镓基材料在本公开中可选为 AlGa_xN, AlGa_xN 仅仅是为本材料的一个符号表达, 不代表本材料的标准化学式, 具体地, GaN 基材料的化学式可选 Al_xGa_{1-x}N, B_xAl_yGa_{1-x-y}N 或 In_xAl_yGa_{1-x-y}N 中的一种, 0 ≤ x < 1, 0 ≤ y ≤ 1。即, 该氮化镓基材料可以是 AlGa_xN 或 InGa_xN, 亦或是 AlInGa_xN 等氮化镓基材料, 本公开并不对此做任何限制。

在本公开中权利要求书中所提及的光电极, 可以是光阴极或光阳极, 具体可以以其掺杂组分 (例如镁掺杂或硅掺杂) 为区分, 对应于本公开中还原反应或氧化反应。为清楚地表达本公开中光电极的作用, 本公开主要以 AlGa_xN 光阴极作为示例进行描述。本领域技术人员应当理解, 其并非

是对光阳极的限定，也并非是对非 AlGaN 光电极的限定。作为本公开一实施例，生长在衬底 110 表面的 AlGaN 纳米线 120，可以通过分子束外延法 (Molecular Beam Epitaxy, 即 MBE) 或有机金属化学气相沉积法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, 即 MOCVD), 常规化学气相沉积法, 卤化物气相外延或脉冲激光沉积等方法进行制备, 本公开中具体不作限制。同时, 为更加清楚地表达本公开的 AlGaN 纳米线 120, 以下主要以分子束外延法 (MBE) 为基本制备方法来进行介绍。

本公开的 AlGaN 纳米线 120 因其相较于普通的氧化物和氮化物纳米材料 (例如氧化镓纳米结构), 稳定性高, 晶体质量高, 带隙高度匹配可调等优势, 能够保证在日盲光照射下具有优良的水还原性能, 反映为优异的光探测性能。另外, 对于 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 材料, 其带隙可以随组分掺杂改变, 具体而言:

$$E_g = 3.42\text{eV} + x * 2.86\text{eV} - x(1-x) * 1.0\text{eV} \dots\dots\dots (1)$$

其中 E_g 为半导体禁带宽度, 对应不同光波段的吸收波长。

因此, 根据公式 (1), 通过控制制备过程中的 Al、Ga 组分占比, 即可精确调控制备成的光阴极带隙, 实现日盲紫外波段的光吸收。相应地, 对于 $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 或 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x < 1, 0 \leq y \leq 1$) 等中的氮化镓基材料, 其对应的波长计算公式可以相应进行变换, 具体以实际制备的需要为准, 在本公开中不对此作限制。

另外, 本公开制备的高晶体质量的 AlGaN 纳米线可以为 p 型掺杂材料, 具体而言, 可以掺入 Mg 原子。当 p 型半导体与水溶液接触时, 会发生电子交换, 最终结果是水-半导体体系的费米能级相同, p 型半导体能带下弯, 导致电子向接触面移动, 表面富电子, 在光探测过程中不会对 AlGaN 纳米材料或结构造成任何影响, 相对于尚未能实现 p 型掺杂的氧化物纳米材料 (例如氧化镓纳米结构), 稳定性非常高, 既可以作为光阴极。相应地, 作为本公开中的另一实施例, 也可以通过改为 n 型掺杂的 AlGaN 纳米线, 并施以一定保护层将其作为光阳极。

作为一可选实施例, 衬底 110 包括导电衬底, 导电衬底包括标准低阻的硅衬底, 例如具有整体导电特性的硅片, 硅衬底尺寸可选为 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$, 具体尺寸依据光电极的尺寸需要, 本公开中对此不作限制。

作为一可选实施例，硅衬底包括 n 型硅衬底，n 型硅衬底为 n 型任意晶面硅衬底，例如 Si (111)面衬底；还包括 p 型硅衬底，p 型硅衬底为 p 型任意晶面硅衬底，例如 Si (100)面衬底。可以在该衬底上稳定形成高晶体质量的 GaN 基纳米线。具体地，硅衬底只是本公开中一可选衬底，在本公开中衬底包括任何可以导电的固态衬底（可以理解为表面生长有导电层的基板），包括金属、导电硅和硅上面覆盖金属薄膜的衬底、碳化硅、氮化镓、氧化镓、金刚石、石墨烯、ITO（氧化铟锡）材料，或者其他固态半导体导电基板或者覆盖有导电层的任意固态衬底材料。

图 1B 是本公开一实施例中 AlGaIn 纳米线的扫描电子显微镜图。作为一可选实施例，AlGaIn 纳米线 120 的单个纳米线平均长度为 10nm-5000nm，可选为 300nm-400nm 长度范围；单个纳米线平均直径为 5nm-5000nm，可选为 60nm-80nm。使得该纳米线的比表面积更大，同时增加光探测过程中氧化还原反应的速率。

作为一可选实施例，AlGaIn 纳米线 120 的覆盖度（或者填充率）为 1%-99%，可选为 70%左右。覆盖密度相当于纳米线的上表面面积总和与所占据整个衬底表面面积的百分比，用以反应纳米线之间的间距、单位表面上的纳米线数量等。

作为一可选实施例，光电极包括由 n 型 GaN 基纳米线形成的光阳极和 p 型 GaN 基纳米线形成的光阴极，还包括分布于其表面的助催化剂纳米颗粒。

作为一可选实施例，GaN 基纳米线为 n 型 GaN 基纳米线，光电极表面还包括形成于 n 型 GaN 基纳米线表面的一层保护层，保护层厚度小于等于 10nm。用于防止 GaN 基纳米线光腐蚀现象发生，保护层为二氧化钛（TiO₂）或者其他可以起保护作用的材料。

图 2 是本公开一实施例中 AlGaIn 纳米线中修饰助催化剂纳米 Pt 颗粒的示意图。作为一可选实施例，在图 2 中所示的修饰助催化剂纳米颗粒 AlGaIn 纳米结构 200 中，光阴极还包括修饰于 AlGaIn 纳米线 120 中纳米线表面的助催化剂纳米颗粒 210，助催化剂纳米颗粒 210 的尺寸为 0.1nm-1000nm。相应地，对于本公开中对应的 n 型氮化镓基纳米线（例如 AlGaIn 或 InGaIn 纳米线等，在此不作限制，依照权利要求书所限定的保

护范围为准), 可以作为本公开中光电化学光探测器的光阳极, 该 n 型纳米线在修饰助催化剂纳米颗粒之前, 可以选择在纳米线表面形成至少一保护层, 该保护层可以是上述的二氧化钛等材料所制备的保护层, 用于防止 n 型 GaN 基纳米线光腐蚀现象发生, 此处不再赘述。

在 AlGaIn 纳米线 120 的纳米线上利用光沉积法, 或原子层沉积法 (Atomic Layer Deposition, ALD)、电沉积法 (化学负载方法)、浸渍法 (化学负载方法) 将助催化剂纳米颗粒修饰于纳米线表面。

具体地, 当采用与 AlGaIn 纳米线 120 带隙对应的日盲紫外光照射处于光沉积过程中的 AlGaIn 纳米线 120, 在半导体光电效应的情况下, AlGaIn 纳米线 120 的纳米线吸收光子后产生光生电子-空穴对。随后光生电子向纳米线表面扩散, 因光生电子能量大于溶液中的助催化剂前驱体基团的还原电位, 扩散至纳米线表面的光生电子将还原修饰于 AlGaIn 纳米线表面的助催化剂前驱体基团, 从而在 AlGaIn 纳米线 120 的纳米线表面形成修饰的纳米颗粒 210。其颗粒尺寸直径可以为 0.1nm-1000nm, 可选 5nm, 并修饰于纳米线表面。在后续的光探测过程中, 助催化剂使该体系还原反应活性显著增强, 加快反应速率, 提高光响应性能。

作为一可选实施例, 助催化剂纳米颗粒 210 包括水还原反应活性的金属颗粒。作为一可选实施例, 金属颗粒材料包括铂、铈、钨、铋、铟、铁、钴或镍等, 或其多元合金, 合金即为同时使用两种金属, 比如 RuFe, RuCo。本公开中可选为铂 (Pt)。助催化剂纳米颗粒 210 需要对水分子及还原产物有适当的吸附能, 具有较高的水还原活性, 使得还原反应更强烈, 光探测过程中光电流信号更强。相应地, 若对于光阳极而言, 其助催化剂纳米颗粒则可以包括具水氧化反应活性的金属颗粒, 包括铈、铁、钴、镍或钨等, 或其多元合金, 相应地具有较高的水氧化活性, 氧化反应更加强烈。本领域技术人员应当理解, 在本实施例中关于助催化剂修饰材料的介绍, 并非是对本公开保护范围的限制, 而仅仅是本公开的实施方式。

图 3A 是本公开一实施例中 AlGaIn 纳米线光阴极 300 的封装剖面示意图; 图 3B 是本公开一实施例中 AlGaIn 纳米线光阴极 300 的封装示意图。作为一可选实施例, 为成功封装上述的光阴极的 AlGaIn 纳米线 120, 光电化学光探测器还包括: 设置于衬底 110 导电区域的导线 310, 将导线 310、

光阴极进行包覆固定、露出光阴极的 AlGaIn 纳米线 120 的固化包覆结构 320。如图 3B 所示，固化包覆结构 320 的固化结构表面可以形成一固化窗口 321，通过固化窗口 321 将 AlGaIn 纳米线 120 露出，使得在后续光探测过程中，外界施加的日盲紫外光直接通过固化窗口 321 照射到 AlGaIn 纳米线 120 上。此处可选的衬底 110 材料可以是 p 型 Si (100)面硅片，面积尺寸 1cm×1cm，厚度在 0.01mm 到 1000mm 之间选择此时导电区域纳米线设置在衬底 110 的背面，如图 3A 所示。导线设置于衬底背面。其中，导电区域可以是硅片的背面或者正面利用金刚石笔刮除纳米线之外的某个区域，具体在本公开中不作限制。

作为一可选实施例，导线 310 材料包括金、银、铜等，导线 310 的尺寸与衬底 110 的尺寸匹配选取。例如，可以选择约 1.2cm 宽，5cm 长的导线 310，其材料可以是铜 Cu。也可以使用导电铜胶带。

作为一可选实施例，固化包覆结构 320 的材料包括可固化、并在固化后具备绝缘特性的液态材料，固化包覆结构 320 为环氧树脂等，起到包裹及绝缘效果。

作为一可选实施例，在导线 310 与衬底 110 之间还包括设置于衬底导电区域的液态合金 330 以及设置于导线 310 表面、与液态合金 330 相对的导电胶 340。作为一可选实施例，液态合金 330 为液态镓铟 (GaIn) 合金，液态镓铟 (GaIn) 合金纯度为 90~99.99999%之间可选；导电胶 340 为银胶。具体地，通过液态合金 330 可以与衬底导电面直接接触形成欧姆接触，可以达到更好的导电特性和电流稳定性。同样将导线 310 和衬底 110 进行固定、并将液态合金 330 一并固定在导线 310 和衬底 110 之间的导电胶，在起到固定包裹作用的同时，也起到了更好的导电特性和电流稳定性。另外，基于上述封装方法，制备了具欧姆接触特性的封装光电极，可以更好的避免衬底导电区域表面与金属导线直接接触形成的肖特基势垒，以利于电流导通。

图 4 是本公开一实施例中新型日盲紫外光电化学光探测器的制备示意图。作为一可选实施例，光电化学光探测器 400 还包括：与光阴极结构 300 接触的电解质溶液（图中未示出），以及与电解质溶液接触的参比电极 420 和对电极 430，参比电极 420 和对电极 430、光阴极 300 之间保持一定间

距，并一起被具有至少对日盲紫外光吸收能力有限的透光容器 410 容纳；其中，参比电极 420、对电极 430 以及光阴极 300 分别与具备电流监测功能的电化学工作站 440 相连。电化学工作站 440 具有光电流监测功能。因此，基本上构成一基于简单的水还原反应作为光电反应机制的光电化学光探测器，其制备条件简单，纯净度要求低，工作过程对电极材料几乎没有影响。

作为一可选实施例，电解质溶液为酸性或中性电解质溶液，酸性电解质溶液包括硫酸、盐酸、高氯酸，中性电解质溶液为硫酸钠，电解质溶液浓度为 0.5mol/L；参比电极为银/氯化银电极；对电极包括铂电极、碳电极。通过上述各组成与上述 AlGaIn 纳米线光阴极 300 一并构成一完整的新型日盲紫外光电化学光探测器。该新型日盲紫外光电化学光探测器，可通过修饰助催化剂进一步优化光探测响应度。

本公开的另一个方面提出了一种新型日盲紫外光电化学光探测器产品，图 5 是本公开一实施例中新型日盲紫外光电化学光探测器的产品示意图。产品包括上述的光电化学光探测器和用于封装光电化学光探测器的封装结构 500，封装结构 500 包括包覆光电化学光探测器以将其封装的外壳结构 510；外壳结构 510 表面开设有光学窗口 511，设置一与光学窗口 511 相配合的用于密封光学窗口 511 的透光面 520，透光面 520 与具备 AlGaIn 纳米线 120 的光阴极表面之间的间距大于等于 0.01mm，该间距可以选择 0.2cm，但对具体间距不做限制。用于日盲紫外光通过透光面 520 照射到光阴极 300 上修饰有助催化剂纳米颗粒的 AlGaIn 纳米线 120。该结构形式简单，制备材料易于获取。

作为一可选实施例，透光面 520 包括对日盲紫外光吸收能力有限的透明材料；外壳结构 510 包括聚四氟乙烯材料形成的壳体结构。作为一可选实施例，外壳结构 510 的一个表面上开设有可封闭/开放的注入孔 530、排气孔 540 以及至少 3 个分别用于设置光阴极、参比电极、对电极的电极孔 550、560、570。其制造工艺要求低，成本低廉。

实施例 2:

为解决上述传统 MSM 或者平面薄膜结构光探测器整体光探测性能较

差，同时无法适应于全光谱光探测器大规模生产等问题，本公开提出了一种光电化学光探测器及其制备方法。

本公开提出了一种氮化镓基材料纳米线结构应用于光探测器，并相应提出了该材料结构的制备方法，克服了本领域的技术难题，并且取得了突破性的意料不到的技术效果。其中，本领域技术人员应当理解，该纳米线结构可以是规则性排列，例如定向生长制备的纳米线结构，也可以包括非规则排列的纳米线结构，所谓“规则”可以理解为纳米线的排列具有周期性；所谓“不规则”可以理解为该纳米线的排列不具备周期性，还可以理解为在同一个衬底上，纳米线的长度、直径、相邻纳米线之间的间距、纳米线的生长角度（相对于衬底）等不一致，无规律可循。另外，在本公开中氮化镓基材料的介绍中，例如 AlGa_xN 或 InGa_xN 仅仅是为本材料的一个符号表达，不代表本材料的标准化学式，相应地，AlGa_xN 的化学式可选 Al_xGa_{1-x}N，B_xAl_yGa_{1-x-y}N 或 In_xAl_yGa_{1-x-y}N 中的一种，0 ≤ x < 1，0 ≤ y ≤ 1。即，该氮化镓基材料可以是 AlGa_xN 或 InGa_xN，亦或是 AlInGa_xN 等氮化镓基材料，本公开并不对此做任何限制。

在本公开中权利要求书中所提及的光电极，可以是光阴极或光阳极，具体可以以其掺杂组分（例如镁掺杂或硅掺杂）为区分，对应于本公开中还原反应或氧化反应。为清楚地表达本公开中光电极的作用，本公开主要以 AlGa_xN 或 InGa_xN 纳米线结构的光电极作为示例进行描述。本领域技术人员应当理解，说明书中所提到的 AlGa_xN 或 InGa_xN 纳米线光阴极，其并非是对光阳极的限定，也并非是对非 AlGa_xN 或 InGa_xN 光电极的限定。

作为本公开一实施例，生长在衬底表面的 AlGa_xN 纳米线，可以通过分子束外延法（Molecular Beam Epitaxy，即 MBE）或有机金属化学气相沉积法（Metal Organic Chemical Vapor Deposition，即 MOCVD），常规化学气相沉积法，卤化物气相外延，脉冲激光沉积等方法进行制备，本公开中具体不作限制。同时，为更加清楚地表达本公开的 AlGa_xN 纳米线，以下主要以分子束外延法（MBE）为基本制备方法来进行介绍。

本公开的一个方面提出了一种光电化学光探测器的制备方法，如图 6 本公开一实施例中光电化学光探测器的制备方法流程示意图所示，方法包括：

S610、根据光探测器的待探测光波长选择 AlGa_N 或 InGa_N 组分；在氮化镓基材料中通过控制不同的铝或镉的组分比例，可以获得对应的 AlGa_N 或 InGa_N 材料，不同组分比例的 AlGa_N 或 InGa_N 材料的带隙随 Al/Ga, In/Ga, Al/In/Ga 组分比例改变而变，对应不同的光吸收波长。在本实施例中，可以控制铝在氮化镓基材料中的组分，也可以控制镉在氮化镓基材料中的组分，以及同时控制铝和镉在氮化镓基材料中的组分，组分比例的修改控制十分简易，同时非常精确。因此，可以更好的适应全光谱光波长对应的纳米线材料的制备，简化了制备工艺。以上仅为本公开实施例中氮化镓基材料中 AlGa_N 或 InGa_N 的介绍，相应地，氮化镓基材料中的铝或镉可替换为硼，其对应的组分调节仍然可以适用上述方案。

S620、根据所述组分在衬底表面上形成 AlGa_N 纳米线或 InGa_N 纳米线；作为本公开一实施例，分子束外延法制备的氮化镓基纳米线结构，因其相较于普通的氧化物和氮化物纳米材料（例如氧化镓纳米结构），稳定性高，晶体质量高，带隙高度匹配可调等优势，能够保证在光照射下具有优良的水还原/氧化性能，即光探测性能。

S630、在所述 AlGa_N 纳米线或 InGa_N 纳米线上修饰助催化剂纳米颗粒；在 AlGa_N 纳米线或 InGa_N 纳米线上利用助催化剂纳米颗粒修饰法（例如光沉积法），例如原子层沉积法（Atomic Layer Deposition, ALD）、电沉积法（化学负载方法）、浸渍法（化学负载方法）将助催化剂纳米颗粒修饰在纳米线表面。

S640、对已修饰助催化剂纳米颗粒的 AlGa_N 纳米线或 InGa_N 纳米线进行封装得到光电极，以防止衬底的侧面或背面缝隙漏电，还可以通过银胶及环氧树脂等的固化作用来固定外延片。

S650、以及利用光电极制备光电化学光探测器，光电化学光探测器的组成包括光电极，光电极受到光照射之后产生光生电子-空穴对，从而与光探测器中的其它组成部分形成电流回路，生成的光电流可以被外界检测，以此可以反映光电探测能力，以应用于军事、工业、通信领域。

例如，在分子束外延法的制备过程中，S620 中根据所述组分在衬底表面上形成 AlGa_N 纳米线或 InGa_N 纳米线，包括：根据相应的氮化镓基材料组分设置铝（Al）源炉或镉（In）源炉的升温程序及打开或关闭，在衬

底上形成相应组分的氮化镓基纳米线。根据本公开的实施例，采用分子束外延设备，源炉中各单质源在超高真空及一定温度下会产生对应原子束，同时每个炉源的打开/关闭及温度设置可以实现对某个或多个炉源产生的原子束进行精确控制，从而控制不同组分的氮化镓基材料的生成。在本实施例中，若控制铝在氮化镓基材料中的组分，生长 AlGa_xN_{1-x} 纳米线，只需要打开铝炉源及镓源炉，关闭镉炉源；若控制镉在氮化镓基材料中的组分，生长 InGa_xN_{1-x} 纳米线，只需要打开镉炉源及镓源炉，关闭铝炉源。因此，通过源炉温度调控各个炉源的原子束的体积流量，各个炉源的打开关闭时机，本公开的技术方案可以进一步精确控制纳米线材料组分比例。

作为一可选实施例，根据光探测器的待探测光波长选择 AlGa_xN_{1-x} 或 InGa_xN_{1-x} 组分，包括：根据下述公式： $E_g = 3.42\text{eV} + x \times 2.86\text{eV} - x(1-x) 1.0\text{eV}$ 确定与待探测光波长对应的 AlGa_xN_{1-x} 组分；或根据下述公式： $E_g = 3.42\text{eV} - x \times 2.65\text{eV} - x(1-x) 2.4\text{eV}$ 确定与待探测光波长对应的 InGa_xN_{1-x} 组分。如图 7 是本公开一实施例中光电化学光探测器的光谱简单对照图，一般光波长小于 400nm 为紫外光区域，具体地，当光波长小于 290nm 时，可以达到日盲紫外光区域；可见光光波长一般处于 400nm-700nm 之间；超过 700nm 为红外光区域，光电化学光探测器一般研究可见光光波长范围居多。光电化学光探测器光电极半导体材料的能带关系到该材料对相应光波长区间的吸收能力，而光电极半导体材料的能带关系又和氮化镓基纳米材料的合金组分比例相关。因此，只需要通过控制生长纳米线时的铝或镉的组分占比，就可以精确调控其带隙，实现红外、可见光和紫外的全波段光吸收。

作为一可选实施例，根据所述组分在衬底表面上形成 AlGa_xN_{1-x} 纳米线或 InGa_xN_{1-x} 纳米线，还包括：在衬底上形成纳米孔阵列结构，纳米孔阵列结构的厚度小于等于 50nm；在纳米孔中定位填充 p 型掺杂或 n 型掺杂的氮化镓基材料形成复合层，将复合层的纳米孔阵列结构去除以在衬底表面上形成氮化镓基纳米线。

具体地，在本公开实施例中，可以利用纳米线/纳米孔的反向形成原理，在衬底的表面制备二氧化硅纳米孔结构，例如厚度最高 50nm 的二氧化硅纳米孔阵列层，纳米孔可以直接以衬底表面为底面、贯穿二氧化硅层形成。可以在二氧化硅纳米孔结构的纳米孔中预形成氮化镓基晶核，然后通过分

子束外延法或 MOCVD 法，对纳米孔进行填充，形成 AlGa_N 纳米材料或 InGa_N 纳米材料填充于纳米孔中；另外，即便纳米孔中未形成氮化镓晶核，由于二氧化硅的惰性特质，当采用衬底为硅衬底或蓝宝石衬底时，例如通过分子束外延或 MOCVD 法也可以直接在纳米孔底面上形成氮化镓基材料。二氧化硅可以通过化学腐蚀或光学刻蚀等方式予以去除，也可以作为隔离层予以保留，保留的情况下，可能会影响助催化剂纳米颗粒的修饰，因此可选去除二氧化硅，此时便对应形成纳米孔尺寸的 AlGa_N 纳米材料或 InGa_N 纳米线，长度可以是 200nm。通过上述方法，对于形成对应波长的高质量单晶氮化镓基纳米线更加快捷、简便，还能够实现相邻纳米线的形体相似度更好。其中，需要说明的是，二氧化硅层的去除与否并非该实施例的关键，其带来的限域作用限制了薄膜的生长，使得本公开可以实现控制在划定区域内生长纳米线。换言之，即便是该二氧化硅纳米孔阵列层的厚度仅有 10~50nm，在其上进行纳米孔结构的填充之后，形成的 AlGa_N 纳米材料或 InGa_N 纳米线长度仍然可以生长为 200nm。

作为本公开另一实施例，根据所述组分在衬底表面上形成 AlGa_N 纳米线或 InGa_N 纳米线，还包括：在衬底上形成纳米孔阵列结构，纳米孔阵列结构的厚度小于等于 50nm；在纳米孔中定位填充氮化镓基材料形成复合层，以及在复合层的表面上、对应于纳米孔的位置继续形成氮化镓基纳米线。此时，复合层并不予以去除，一方面复合层的厚度非常小，例如可以选用 20nm 的复合层；另一方面，通过选择性区域生长方法可以直接沿纳米孔所在位置相对该纳米孔复合层的其它部分直接形成纳米线，该纳米线实际上会突出于复合层表面，可以达到几百纳米甚至微米级的尺寸，因此纳米线的尺寸会远远大于复合层的尺寸，不去除复合层的情况下，也不会对纳米线的功能造成影响。

作为一可选实施例，根据所述组分在衬底表面上形成 AlGa_N 纳米线或 InGa_N 纳米线，还包括：在所述衬底上形成 AlGa_N 薄膜或 InGa_N 薄膜，对所述 AlGa_N 薄膜或 InGa_N 薄膜进行刻蚀以在所述衬底表面上形成所述 AlGa_N 纳米线或 InGa_N 纳米线。具体地，在本公开实施例中，可选通过分子束外延法或 MOCVD 法在衬底上直接形成高晶体质量的 AlGa_N 薄膜或 InGa_N 薄膜，之后通过微纳加工技术在 AlGa_N 薄膜或 InGa_N 薄膜上形

成光刻胶、二氧化硅或金属小岛，随后可以通过例如电感耦合等离子体刻蚀法（Inductively Coupled Plasma, ICP）等干法刻蚀方式对 AlGaN 薄膜或 InGaN 薄膜进行定位刻蚀，由于二氧化硅或金属刻蚀速度较慢，其余未被保护部分刻蚀较快，以在衬底上形成 AlGaN 纳米线或 InGaN 纳米线。其中，相应衬底可以为硅片或蓝宝石衬底。通过上述方法，对于形成对应波长的高质量单晶氮化镓基纳米线更加直接、简便，还能够实现相邻纳米线的形体相似度更好，纳米线形状更加稳定，形状规整可控。

作为一可选实施例，根据上述组分在衬底表面上形成 AlGaN 纳米线或 InGaN 纳米线，包括：控制镁或硅的掺杂比例，在衬底上形成相应掺杂比例的 p 型掺杂或 n 型掺杂的 AlGaN 纳米线或 InGaN 纳米线。具体地，作为本公开一实施例，在分子束外延法制备过程中，通过控制硅（Si）源炉和/或镁（Mg）源炉的开关及源炉温度，可以精确控制纳米线材料的掺杂浓度。

作为一可选实施例，在分子束外延法制备过程中，根据所述组分在衬底表面上形成 AlGaN 纳米线或 InGaN 纳米线，包括：将衬底设置于准备腔，在第一温度下对准备腔脱气至少满足第一时间，将准备腔内设置的衬底传送至缓冲腔，在第二温度下对缓冲腔脱气至少满足第二时间，将缓冲腔内的衬底传送至生长腔进行 AlGaN 纳米线或 InGaN 纳米线的生长。具体地，在本实施例中，以形成 AlGaN 纳米线为例，可以使用分子束外延（MBE）设备，以 p 型 Si（100）衬底（即硅片）作为衬底，将硅片传入 MBE 设备准备腔（例如 load lock 腔）用于脱气准备，使得 MBE 设备达到相应的真空度，例如真空度可以达到 10^{-9} ，并且在第一温度 200℃ 下保持烘烤脱气时间至少满足第一时间 1 小时，之后，将准备腔内的硅片送至缓冲腔，在第二温度 600℃ 下保持烘烤脱气时间至少满足第二时间 2 小时，以尽可能去除缓冲腔内的水及气体分子对硅片的吸附。待脱气完成后，将硅片传送至生长腔，以进行 AlGaN 纳米线的生长。

作为一可选实施例，在分子束外延法制备过程中，通过控制铝（Al）源炉或铟（In）源炉的打开或关闭，源炉升温程序的控制并根据相应的 AlGaN 或 InGaN 组分，在衬底上形成相应组分的 AlGaN 纳米线或 InGaN 纳米线，包括：在衬底传送至生长腔后，控制打开与生长腔相连通的镓（Ga）

源炉，以第一等效压强的镓束流作为镓源和第一体流量的等离子体氮作为氮源，在第三温度下保持至少第三时间，以在衬底表面形成 GaN 晶种。具体地，在本实施例中，可以使用分子束外延（MBE）设备，以 p 型 Si（100）衬底（即硅片）作为衬底，在硅片进入生长腔之后，控制打开与生长腔相连通的镓源炉，以第一等效压强（BEP） 6.0×10^{-8} Torr 镓束流作为镓源和第一体流量 1sccm 等离子体氮形成高亮度氮等离子体作为氮源，在第三温度 500°C 下保持至少第三时间 1 分钟，以在硅片表面形成 GaN 晶种，增加成核的可能，给纳米线在硅片的生长形成基点，从而能够在硅片上生长更高晶体质量的纳米线。

作为一可选实施例，在分子束外延法制备过程中，通过控制铝（Al）源炉或铟（In）源炉的打开或关闭，源炉升温程序的控制并根据相应的 AlGaIn 或 InGaIn 组分，在衬底上形成相应组分的 AlGaIn 纳米线或 InGaIn 纳米线，还包括：控制打开铝源炉或铟源炉，在第一体流量的等离子体氮作为氮源的情况下，在第四温度下保持第二等效压强的铝束流或第三等效压强的铟束流，配合第四等效压强的镓束流，在衬底表面形成相应组分的 AlGaIn 纳米线或 InGaIn 纳米线。具体地，在本实施例中，以形成 AlGaIn 纳米线为例，控制打开铝源炉，在第一体流量 1sccm 的等离子体氮作为氮源的情况下，在第四温度 610°C 下保持第二等效压强 2.0×10^{-8} Torr 的铝束流，配合第四等效压强 3.0×10^{-8} Torr 的镓束流，在硅片表面形成相应组分的 AlGaIn 纳米线。若是形成 InGaIn 纳米线，由于铝和铟之间的差别，需要打开铟源并关闭铝源，采用第三等效压强 4.0×10^{-8} Torr 的铟束流替换相应的铝束流参数，其他步骤可以不作修改。因此，可以通过上述方法，精确地控制纳米线中铝、铟之间的合金占比，从而达到相应的光波长的 AlGaIn 纳米线或 InGaIn 纳米线。通过比较铝或铟，镓束流的 BEP 来估算铝或铟的成分比例，并通过控制温度调整其 BEP 比例，达到调控组分的目的，例如，紫外光对应的 AlGaIn 纳米线的制备过程中，通过调节铝的等效压强（BEP）在 6×10^{-8} Torr 至 1×10^{-8} Torr 之间实现调控 Al 组分的调控目的；或者，与可见光及红外光对应的 InGaIn 纳米线的制备过程中，通过调节铟的 BEP 在 4×10^{-8} Torr 至 1×10^{-8} Torr 之间实现调控 In 组分的目的。

作为一可选实施例，在分子束外延法制备过程中，通过控制铝（Al）源炉或铟（In）源炉的打开或关闭，源炉升温程序的控制并根据相应的 AlGa_xN 或 InGa_xN 组分，在衬底上形成相应组分的 AlGa_xN 纳米线或 InGa_xN 纳米线，还包括：在控制铝（Al）源炉或铟（In）源炉的打开或关闭时，在镁源炉温度为第五温度下或在硅源炉为第六温度下控制镁源炉或硅源炉打开或关闭，以使得在衬底上形成相应组分的 AlGa_xN 纳米线或 InGa_xN 纳米线成为 p 型掺杂或 n 型掺杂。光电极分为光阳极或者光阴极，对应地，p 型掺杂的 AlGa_xN 纳米线或 InGa_xN 纳米线可以更好的完成水还原反应，尤其当其表面修饰助催化剂纳米颗粒时，可以用作光电化学体系的光阴极。一般可以通过掺杂一定比例的镁，使得掺杂后的 AlGa_xN 纳米线或 InGa_xN 纳米线成为 p 型掺杂材料，该种掺杂方式可以获得更好的材料稳定性，而且不会对待掺杂材料造成任何影响，后期水还原反应响应更好。相反，n 型掺杂的 AlGa_xN 纳米线或 InGa_xN 纳米线可以更好的完成水氧化反应，尤其当其表面修饰助催化剂纳米颗粒时，可以用作光电化学体系的光阳极。一般可以通过掺杂一定比例的硅，使得掺杂后的 AlGa_xN 纳米线或 InGa_xN 纳米线成为 n 型掺杂材料，该种掺杂方式可以获得更好的水氧化反应响应。具体地，在本实施例中，以制备 p 型 AlGa_xN 纳米线为例，在控制铝（Al）源炉打开，同时保证铟（In）源炉关闭时，打开镁源炉，在镁源炉温度为第五温度 360℃ 下，以使得在衬底上形成相应组分的 AlGa_xN 纳米线成为 p 型掺杂。相反，若以制备 n 型 InGa_xN 纳米线为例，需要打开硅源炉，硅源炉的反应第六温度为 1180℃。

作为一可选实施例，在所述 AlGa_xN 纳米线或 InGa_xN 纳米线上修饰助催化剂纳米颗粒，包括：将 AlGa_xN 纳米线或 InGa_xN 纳米线设置在第一浓度的前驱体水溶液中，同时施加与纳米线能带相应波长的光线照射，以在 AlGa_xN 纳米线或 InGa_xN 纳米线表面修饰助催化剂纳米颗粒。具体地，在本实施例中，以制备 p 型 AlGa_xN 纳米线上修饰助催化剂 Pt 纳米颗粒为例，可以选用一定浓度的氯铂酸溶液作为前驱体水溶液，将所生长的 p 型 Al_xGa_{1-x}N 纳米线置于 50mL 去离子水中，在密封容器中，通过循环水冷方法保持反应温度维持在 10℃，保持一定真空度，同时向容器通入惰性气体例如氩气作为保护气体，将 1ml 浓度为 10mg/ml 的氯铂酸溶液注入容器，

施加与 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 纳米线带隙对应波长的光照,保持光照时间超过 30 分钟。由半导体光电效应, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 纳米线吸收光子后产生光生电子-空穴对。随后光生电子扩散至纳米线表面,因光生电子能量大于溶液中的铂酸根 ($[\text{PtCl}_6]^{2-}$) 基团的还原电位,扩散至纳米线表面的光生电子将还原吸附于纳米线表面的 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$,在纳米线表面形成铂颗粒,即光沉积过程。光沉积反应完成之后,取出样品并清洗,即可得到修饰助催化剂铂纳米颗粒的 p 型 AlGaN 纳米线,其中铂颗粒粒径尺寸可以达到 0.1nm-1000nm。对于 n 型纳米线而言,只需要将前驱体水溶液氯铂酸溶液换成可以等浓度的氯化钨溶液即可。通过在纳米线表面分布修饰助催化剂纳米颗粒,可以使得光电极在水还原/氧化反应的过程中,反应更加强烈,反应速度更快,光电流更大。

作为一可选实施例,在所述 AlGaN 纳米线或 InGaN 纳米线上修饰助催化剂纳米颗粒之前,还包括:当 AlGaN 纳米线或 InGaN 纳米线为 n 型掺杂时,在 AlGaN 纳米线或 InGaN 纳米线表面制备保护层。由于 n 型掺杂在分子束外延法制备工艺中较易实现,但是在光沉积或光探测过程中,其生长的纳米线易于被自身产生的光生空穴腐蚀,因而对光阳极造成一定的影响,因此,需要在光阳极的纳米线基础上,在纳米线表面制备一层具有隧道导通效应、同时满足导电性良好不会对光探测性能造成影响的纳米线保护层。具体地,在本实施例中,以制备 n 型 InGaN 纳米线为例,在对其进行光沉积以修饰助催化剂纳米颗粒之前,利用原子层沉积法直接在 n 型 InGaN 纳米线表面沉积一层无定型的保护层,保护层的材料可以是 TiO_2 或类似性能的材料,以防止 n 型 InGaN 纳米线材料在空穴富集情况下发生光腐蚀。以无定型 TiO_2 保护层为例,制备过程中可以采用四(二甲基氨基)钛(IV)TEMAT 及水为前驱,前驱容器分别保持在 65°C 及 25°C 。共沉积 60 个周期。每个周期包含过程为钛前驱通入 0.1 秒,等离子体氮通入 10 秒,水蒸气通入 0.1 秒, N_2 通入 10 秒,最后可以在 n 型 InGaN 纳米线材料表面形成无定型的 TiO_2 保护层。

作为一可选实施例,对已修饰助催化剂纳米颗粒的 AlGaN 纳米线或 InGaN 纳米线进行封装得到光电极,包括:将导线固定贴附在具备已修饰助催化剂纳米颗粒的 AlGaN 纳米线或 InGaN 纳米线的衬底的导电区域上,

将导线连同衬底包覆固定、同时露出 AlGa_xN 纳米线或 InGa_xN 纳米线以形成封装光电极。封装光电极，需要注意将导线引出，另外还需要注意将光电极的纳米线暴露在外。将导线引出时，需注意导线的一端需要与硅片的预定导电区域相对，导电区域可以是硅片的背面或者正面利用金刚石笔刮除纳米线之外的某个区域。露出的光阴极纳米线，以利于相应光波长的光可以直接照射到纳米线。

作为一可选实施例，将导线固定贴附在具备已修饰助催化剂纳米颗粒的 AlGa_xN 纳米线或 InGa_xN 纳米线的衬底的导电区域上，包括：在衬底导电区域上刮除氧化层，在刮除了氧化层的导电区域上涂覆液态合金，在导线和导电区域之间、与液态合金位置相对的导线表面上涂覆导电胶。为防止所用衬底与金属导线直接接触会形成肖特基势垒不利于电流导通，需制备具欧姆接触特性的光电极。具体地，在本公开实施例中，以硅片作为衬底为例，先用金刚石刀刮去硅片背面自然生长的二氧化硅（SiO₂）层，向刮除二氧化硅层之后的硅片背面的导电区域，涂覆液态合金（例如镓铟（GaIn）合金），形成欧姆接触。随后于导线铜（Cu）条上涂覆抹导电胶银（Ag）胶，并将其与涂有镓铟合金的硅片背面压实，最后用环氧树脂封装包裹整个光电极，仅留纳米线生长面暴露，从而完成对光电极的初步封装，避免了肖特基势垒的形成，有利于光电流的导通。

作为一可选实施例，利用光电极制备光电化学光探测器，包括：将光电极以及参比电极、对电极以一定间距设置于第二浓度的电解质溶液中制备为三电极体系，构成光电化学光探测器。具体地，在本公开实施例中，以制备 p 型 AlGa_xN 纳米线的光阴极三电极体系为例，透光容器中加入电解质溶液溶液（以第二浓度为 0.5 mol/L 硫酸（H₂SO₄）水溶液为例），随后分别将上述所制 Al_xGa_{1-x}N 纳米线电极（光阴极），参比电极（以银/氯化银（Ag/AgCl）为例），对电极（以铂 Pt 网电极为例）置于电解质溶液溶液中，三电极体系即制备完成，本公开的光电化学光探测器基本形成。在各电极的导电端连接电化学工作站，通过电脑设置电化学工作站测试参数，即可以进行光探测性能的测试或应用。相应地，以 n 型 InGa_xN 纳米线的光阳极为例，可以将电解质溶液溶液替换为 1mol/L 的氢溴酸溶液即可。该三电极体系的制备过程简单易行，极大地简化了光探测器的制备工艺，使得其

具备大规模生产的条件。

本公开的另一方面提出了一种光电化学光探测器，应用上述的光电化学光探测器制备方法制备，光探测器包括一具备氮化镓基纳米线的光电极。

本公开提出的一种新型光电化学光探测器制备方法，其基于氮化镓(GaN)基材料，通过调控铝或铟相对于镓的合金比例，针对性的调控材料带隙，形成一可以同时制备紫外-可见-红外探测波长的全光谱、带隙可调新型光电化学光探测器的通用制备方法。即，根据实际所需探测的波长氮化镓基化合物半导体材料生长阶段选择合适的铝：镓或铟：镓比例，精确调控所制备的氮化镓基纳米线带隙，得到对应波长的高质量单晶氮化镓基纳米线。因材料体系相同，助催化剂纳米颗粒修饰、光电极封装、光电化学体系制备流程完全一致，无需因探测波长需求改变变更材料体系或调整工艺，大大降低了制造成本，适用性高。仅在纳米线生长过程中调整参数即可生产出应用于不同光探测场景的光探测器。最后采取相同工艺流程制备高响应度、快速反应、经济环保、自供能的新型全波段光电化学光探测器，替代了性能较差的传统 MSM 光探测器。本公开开创性的将氮化镓基纳米线应用于光电化学光探测器的研究中，具有十分重要的意义。

本公开的另一方面提出了一种新型光电化学光探测器，应用上述的新型光电化学光探测器制备方法制备，光探测器包括一具备氮化镓基纳米线的光电极。

本公开提出的一种新型光电化学光探测器，在衬底上定向生长 p 型掺杂或 n 型掺杂氮化镓基纳米线，其具有较大的比表面积，与电解质溶液形成的界面接触多，有利于光生载流子的分离和运输。另外，在氮化镓基纳米线上修饰助催化剂纳米颗粒（例如铂 Pt 或钌 Ru）作为光电极，优化了反应物/生成物的吸脱附过程，提高了光电极在溶液中的水还原/氧化反应速率，确保了光电转换效率，获得更大光电响应电流，更高的光响应度，响应时间可根据实际需求精确调控。同时，进一步优化光电化学装置设计，改变电解质溶液环境，最终实现高响应度、灵敏度高、快速反应、经济环保、自供能（无需外加额外电能）的全光谱新型光电化学光探测器，替代了性能较差的传统 MSM 光探测器，弥补了光电化学光探测器采用氮化镓基材料制备的空白。本公开开创性的将氮化镓基纳米线应用于光电化学光

探测器的研究中，具有十分重要的意义。

实施例 3:

本公开的一个方面提出了一种日盲紫外光电化学光探测器，如图 8A 是本公开一实施例中日盲紫外光电化学光探测器 GaN 基纳米孔阵列的示意图，以及图 8B 是本公开一实施例中日盲紫外光电化学光探测器已修饰助催化剂纳米颗粒的 GaN 基纳米孔阵列的示意图所示，所述光探测器包括光电极，光电极包括衬底 810，还包括在衬底 810 表面上形成的 GaN 基纳米孔 840 阵列 830，从而构成本公开所提出的新型光电化学光探测器光阴极的基本结构 800。

其中，本领域技术人员应当理解，该纳米孔结构可以是规则性排列，例如定向生长制备的纳米孔结构，也可以包括非规则的无序纳米孔结构，所谓“规则”可以理解为纳米孔的排列是否具有周期性。1 另外，该氮化镓基材料在本公开中可选为 AlGa_xN，AlGa_xN 仅仅是为本材料的一个符号表达，不代表本材料的标准化学式。具体地，GaN 基的化学式可选 B_xAl_yGa_{1-x-y}N 或 In_xAl_yGa_{1-x-y}N 中的一种，0 ≤ x < 1，0 ≤ y ≤ 1。即，该氮化镓基材料可以是 AlGa_xN 或 InGa_xN，亦或是 AlInGa_xN 等氮化镓基材料，本公开并不对此做任何限制。

在本公开中权利要求书中所提及的光电极，可以是光阴极或光阳极，具体可以以其掺杂组分（例如镁掺杂或硅掺杂）为区分，对应于本公开中还原反应或氧化反应。为清楚地表达本公开中光电极的作用，本公开主要以 AlGa_xN 光阴极作为示例进行描述。本领域技术人员应当理解，其并非是对光阳极的限定，也并非是对非 AlGa_xN 光电极的限定。

作为本公开一实施例，生长在衬底上的 AlGa_xN 纳米孔阵列，可以通过分子束外延法（Molecular Beam Epitaxy，即 MBE）或有机金属化学气相沉积法（Metal Organic Chemical Vapor Deposition，即 MOCVD）常规化学气相沉积法，卤化物气相外延，脉冲激光沉积等方法进行制备，本公开中具体不作限制。同时，为更加清楚地表达本公开的 AlGa_xN 纳米孔阵列，以下主要以有机金属化学气相沉积法（MOCVD）作为基本制备方法来进行介绍。

在衬底表面上定向形成高晶体质量 n 型掺杂 AlGa_N 纳米孔阵列，因其相较于普通的氧化物和氮化物纳米材料（例如氧化镓纳米结构），稳定性高，晶体质量高，带隙高度匹配可调等优势，能够保证在日盲光照射下具有优良的水氧化性能，即光探测性能。另外，对于 AlGa_N 材料，其带隙可以随组分掺杂改变，具体而言：

$$E_g = 3.42\text{eV} + x*2.86\text{eV} - x(1-x)*1.0\text{eV} \dots\dots\dots (1)$$

E_g 为半导体禁带宽度，对应不同的吸收波长。

因此，根据公式（1），通过控制制备工艺中 Al、Ga 组分占比，即可精确调控制备成的光阳极带隙，实现日盲紫外波段的光吸收。

另外，本公开制备的高晶体质量的 AlGa_N 纳米孔可以为 p 型掺杂材料，具体而言，可以掺入硅 Si 原子，在后续光电化学反应过程中移动到电解质溶液/半导体接触面为电子，不会对 AlGa_N 纳米材料或结构造成任何影响，相对于尚未能实现氧化物纳米材料（例如氧化镓纳米结构），稳定性非常高。相应地，本公开的所制备的 AlGa_N 纳米孔可以为 p 型掺杂材料，具体而言，可以掺入镁 Mg 原子，以备将其作为光阴极使用。需要说明的是，在光阳极的结构中，需在其表面沉积一定厚度的保护层，防止其在光探测过程中被光生空穴腐蚀。

如图 8A 所示，作为本公开一实施例，AlGa_N 纳米孔 840 可以为圆柱形孔或棱柱形等规则孔，也可以为曲状形等不规则孔，可选纳米孔 840 为圆柱形孔。该纳米孔 840 直径为 0.1 μm-5 μm，可选直径为 2 μm；其深度为 50nm-600nm，可选深度为 200nm。使得该纳米孔 840 阵列的比表面积更大，同时增加光探测反应的比表面积。另外，其纳米孔 840 孔径大小超过 500nm，远远超过常规纳米孔的设计尺寸，一定意义上而言已不算是纳米级结构。此种尺寸设计，可以防止后续光探测过程中产生的气泡附着在纳米孔 840 内表面引起溶液传质困难，而大孔径纳米孔设计由于极易造成短路等性能不稳定的情况，且在本领域中就没有如此大孔径纳米孔设计研究，因此会阻碍本领域技术人员去实施这一方案。因此，这是本领域中突破性的设计方案，是本领域技术人员无法想到的。

作为本公开一实施例，AlGa_N 纳米孔阵列填充度可由图形化条件定义，相邻纳米孔之间的间距为 0.1 μm-5 μm，可选间距为 2 μm。使得该纳米

孔阵列的比表面积更大，同时增加光探测反应的比表面积。

如图 8A-图 8B 所示，作为本公开一实施例，衬底 810 包括蓝宝石衬底、氮化镓衬底、氧化镓衬底、碳化硅衬底、硅衬底或具备 GaN 基材料薄膜的衬底等或其他具备导电性能的衬底。可选衬底为蓝宝石衬底，在本公开实施例中该衬底材料可选为氧化铝 Al_2O_3 等。

作为本公开一实施例，GaN 基纳米孔阵列为 n 型 GaN 基纳米孔阵列，光电极的 GaN 基纳米孔阵列表面还包括覆盖于纳米孔阵列表面的保护层，保护层厚度小于等于 10nm，保护层材料至少包括二氧化钛。保护层用于防止纳米孔的光腐蚀现象。相应地，对于本公开中对应的 p 型氮化镓基纳米孔（例如 AlGaIn 或 InGaIn 纳米孔等，在此不作限制，依照权利要求书所限定的保护范围为准），可以作为本公开中光电化学光探测器的光阴极（对应于前述实施例中的氮化镓基纳米线光阴极），对应地，可选在该 p 型纳米孔表面上直接修饰助催化剂纳米颗粒，不必在修饰助催化剂纳米颗粒之前在该纳米孔表面形成至少一保护层，此处不再赘述。

由于晶格匹配，可在该衬底 810 上外延形成稳定高晶体质量的 AlGaIn 单晶薄膜，有利于下一步纳米孔阵列的制备。

如图 8A-图 8B 所示，作为本公开一实施例，衬底 810 和 AlGaIn 纳米孔阵列 830 之间还包括缓冲层 820，缓冲层 820 包括至少三层中间层，缓冲层材料包括氮化铝。由于衬底 810 和 AlGaIn 纳米孔阵列 830 的晶格不匹配，所以，在二者之间增加缓冲层 820，有利于在制备过程中得到稳定、高晶体质量的 AlGaIn 单晶薄膜，有利于下一步纳米孔阵列的制备。

作为本公开一实施例，缓冲层 820 包括至少三层中间层，形成于衬底 810 上的第一中间层，厚度可以是 $3\ \mu\text{m}$ ，用于作为成核层；形成于第一中间层上的第二中间层，厚度可以是 100nm；形成于第二中间层上的第三中间层，厚度可以是 $1\ \mu\text{m}$ ，用于作为模板层。上述多个中间层未在附图示出。多层中间层的构成，有利于形成更加平整光滑的第三中间层表面（即缓冲层 820 表面），使得在制备过程中得到稳定、高晶体质量的 AlGaIn 单晶薄膜，有利于下一步纳米孔阵列的制备。相应地，对于本公开中对应的 p 型氮化镓基纳米孔（例如 AlGaIn 或 InGaIn 纳米孔等，在此不作限制，依照权利要求书所限定的保护范围为准），可以作为本公开中光电化学光

探测器的光阴极（对应于前述实施例中的氮化镓基纳米线光阴极），对应地，可选在衬底表面上直接形成该氮化镓基纳米孔结构，而不必考虑在纳米孔结构和衬底之间增加上述缓冲层结构。

图 8B 所示，作为本公开一实施例，AlGaIn 纳米孔阵列表面还覆盖一层保护层 870，保护层 870 厚度小于等于 10nm，可选厚度尺寸为 2nm。在本公开实施例中，保护层可选为无定型二氧化钛 TiO₂ 保护层，覆盖在整个 AlGaIn 纳米孔阵列表面，包括纳米孔的内表面，以防止在光探测过程中，AlGaIn 材料在空穴富集条件下发生光腐蚀效应，影响光探测器的整体性能。

如图 8B 所示，作为本公开一实施例，光阳极还包括分布于保护层表面的助催化剂纳米颗粒 850，助催化剂纳米颗粒 850 为水氧化还原反应活性的金属颗粒，金属颗粒的材料包括铂、铱、铁、钴、镍或钌等及其多元合金，合金即为同时使用两种金属，比如 RuFe, RuCo 等。本公开可选钌作为助催化剂纳米颗粒的制备选择，助催化剂纳米颗粒的直径尺寸可选 0.1nm-1000nm，可选为 2nm 以更好更多的修饰在纳米孔阵列中。分布于纳米孔阵列上的助催化剂纳米颗粒可以使得 AlGaIn 纳米孔阵列具备更强的水氧化反应，使得光探测器的光响应更加强烈，光响应速度更快。

如图 8B 所示，作为本公开一实施例，AlGaIn 纳米孔阵列表面还包括一未覆盖保护层 870 的第一区域 860，第一区域 860 设置于纳米孔区域之外。第一区域形成在纳米孔阵列表面，与纳米孔所在区域不相重叠，以防止短路的情况发生，另外还可以使得引出电极更加稳定有效。

作为本公开一实施例，第一区域 860 上包括有点焊铟球，用于形成光阳极的导电区域，用于引出光阳极。通过点焊铟球可以在第一区域 860 上与纳米孔阵列表面形成欧姆接触的导电区域，导电区域可选 2mm×2mm 的方形区域，可以达到更好的导电特性和电流稳定性，同时可以固定导线引出电极，即可以形成光阳极。

作为本公开一实施例，与光阴极构成的光电化学光探测器的结构类似，光电化学光探测器还包括：与光阳极接触的电解质溶液，以及与电解质溶液接触的参比电极和对电极，参比电极和对电极、光阳极之间保持一定间距，其中，该间距大约等于 0.01mm；其中，参比电极、对电极以及光阳极分别与具备电流监测功能的电化学工作站相连。因此，基本上构成一基

于简单的水氧化反应作为光电反应机制的光电化学光探测器，其制备条件简单，纯净度要求低，工作过程对电极材料几乎没有影响。

作为本公开一实施例，电解质溶液包括酸性或中性电解质溶液，中性电解质溶液为硫酸钠，酸性电解质溶液包括磷酸缓冲液或氢溴酸，电解质溶液浓度为 0.01mol/L~5mol/L，本公开可选 0.5mol/L 氢溴酸溶液等弱酸性电解质溶液；参比电极为银/氯化银 (Ag/AgCl) 电极等；对电极包括铂 (Pt) 电极、碳 (C) 电极等，具体结构可以做成网状电极等形式。通过上述各组成与上述 AlGaN 纳米孔阵列光阳极一并构成一完整的新型日盲紫外光电化学光探测器。该新型日盲紫外光电化学光探测器，可通过修饰助催化剂纳米颗粒进一步优化光探测响应度。

本公开的另一个方面提出了一种日盲紫外光电化学光探测器产品，与光阴极光探测器的产品结构类似，产品包括上述的光探测器和用于封装光探测器的封装结构，封装结构包括包覆光探测器以将其封装的外壳结构；外壳结构一表面开设有光学窗口，设置一与光学窗口相配合的用于密封光学窗口的透光面，透光面与具备 AlGaN 纳米孔阵列的光阴极表面以一定间距设置，其中，该间距大约等于 0.01mm，本实施例中该间距可以选择 0.2 cm，用于日盲紫外光通过透光面照射到光阳极上分布有助催化剂纳米颗粒的 AlGaN 纳米孔阵列。该结构形式简单，制备材料易于获取。

作为本公开一实施例，透光面包括对日盲紫外光吸收能力有限的透明材料；外壳结构包括聚四氟乙烯材料形成的壳体结构。作为一可选实施例，外壳结构的一个表面上开设有可封闭/开放的注入孔、排气孔以及至少 3 个分别用于设置光阴极、参比电极、对电极的电极孔。其制造工艺要求低，成本低廉。

本公开提出的一种新型日盲紫外光电化学光探测器产品，由于上述的光电化学光探测器的结构简单、制造工艺要求低，成本低廉，且该产品的封装结构非常简易，方便于实际应用且易于大规模生产，实现了光电化学光探测器的产品化。

本公开的另一个方面提出了一种日盲紫外光电化学光探测器的制备方法，应用于制备上述的光探测器，如图 9 本公开一实施例中日盲紫外光电化学光探测器制备方法流程图所示，该制备方法包括：

S910、在衬底表面上形成 AlGa_N 纳米孔阵列；具体地，作为本公开一实施例，可选金属有机化学气相沉积法（MOCVD）对其进行制备，在该制备过程中可选三乙基硼烷（TEB）、三甲基铝（TMAI）、三甲基镓（TMGa）、氨气（NH₃）作为生长前驱物以提供 B、Al、Ga、N 源，Si 作为 n 型掺杂源，H₂ 作为载气。在氮化镓基材料中通过控制不同的铝、镓的组分比例，可以获得对应的 AlGa_N 材料，不同组分比例的 AlGa_N 材料可以使得材料本身的能带对应不同，带隙随掺杂组分改变，以对应不同的光吸收波长。在本实施例中，可以控制铝在氮化镓基材料中的组分，组分比例的修改控制十分简易，同时非常精确。因此，可以更好的适应宽光谱光波长对应的纳米材料的制备，也可以精确控制形成适应日盲紫外光波长的纳米材料，简化了制备工艺。同时利用硅对形成的 AlGa_N 纳米孔阵列进行掺杂，可以得到更加适合光阳极的 n 型掺杂 AlGa_N 纳米孔阵列，有利于提升光探测器的水氧化反应，提高光电流响应强度和速度。

S920、在 AlGa_N 纳米孔阵列的纳米孔上修饰助催化剂纳米颗粒；具体地，作为本公开一实施例，在 AlGa_N 纳米孔阵列的纳米孔上利用光沉积法，或原子层沉积法（Atomic Layer Deposition, ALD）、电沉积法（化学负载方法）、浸渍法（化学负载方法）将助催化剂纳米颗粒修饰在纳米孔结构的表面/侧面。

S930、利用已修饰助催化剂纳米颗粒的 AlGa_N 纳米孔阵列作为光阳极制备光探测器。

在衬底表面上制备光阳极功能层，以更低的成本确保了更高晶体质量的 AlGa_N 纳米孔阵列；在衬底和 AlGa_N 纳米孔阵列之间形成缓冲层，提高了 AlGa_N 薄膜的成膜效果，同时保证了高晶体质量 AlGa_N 纳米孔阵列的形成；AlGa_N 纳米孔阵列表面覆盖一层无定型保护层，可以防止光阳极在光探测过程中发生光腐蚀效应，影响光探测器的整体光探测性能；另外，在保护层表面修饰助催化剂纳米颗粒进一步提高了水氧化反应速率，从而提高紫外光响应。

如图 10A 本公开一实施例中日盲紫外光电化学光探测器制备方法中 AlGa_N 纳米孔阵列制备流程一阶段示意图所示，作为本公开一实施例，在衬底表面上形成 AlGa_N 纳米孔阵列，包括：对衬底 810 进行预退火；在

经过预退火的衬底 810 上形成缓冲层 820; 根据本公开的实施例, 生长前, 预先在 H_2-NH_3 环境中对蓝宝石衬底进行 $1200^\circ C$ 、5 分钟的高温退火, 使得蓝宝石衬底表面更加清洁平整, 更加适合作为 AlGaIn 纳米孔阵列的衬底。在衬底 810 的缓冲层 820 表面可选通过金属有机化学气相沉积法 MOCVD 法或分子束外延法 (MBE) 形成 AlGaIn 纳米孔阵列, 具体方法不作限制。在形成 AlGaIn 纳米孔阵列之前, 在缓冲层 820 表面预形成一层 AlGaIn 薄膜 831, 根据本公开的实施例, 在温度为 $1150^\circ C$ 下在缓冲层上生长 200nm 的 AlGaIn 薄膜。通过对薄膜 831 的进行操作, 以形成纳米孔阵列。通过先形成薄膜 831, 可以保证形成纳米孔阵列的高晶体质量。

作为本公开一实施例, 在经过预退火的衬底 810 上形成缓冲层 820, 包括: 在缓冲层 820 至少包括两层中间层 (未示出); 在衬底 810 上以第一条件形成第一中间层, 在第一中间层上以第二条件形成第二中间层; 在第二中间层上以第三条件形成第三中间层。具体地, 在经过预退火的蓝宝石衬底 810 上形成缓冲层 820, 可选以 MOCVD 作为制备手段, 包括: 以 AlN 作为缓冲层制备材料, 首先在 $850^\circ C-950^\circ C$ 温度下、TMAI 和 NH_3 的体积流量分别控制在 4 sccm 和 3000 sccm 的第一条件下在蓝宝石衬底 810 上形成 $3\ \mu m$ 厚度尺寸的低温 AlN 成核层, 作为第一中间层; 在 $850-1250^\circ C$ 温度下的第二条件下, 在第一中间层上形成厚度尺寸可达 100nm 的 AlN 间隔层, 作为第二中间层; 在 $1250^\circ C$ 、V/III 为 180 的第三条件下在第二中间层上形成 $1\ \mu m$ 厚度尺寸的高温 AlN 模板层, 作为第三中间层。多层中间层的构成, 有利于形成更加平整光滑的第三中间层表面 (即缓冲层 820 表面), 使得在制备过程中得到稳定、高晶体质量的 AlGaIn 纳米孔阵列。

作为本公开一实施例, 在衬底的缓冲层表面形成 AlGaIn 纳米孔阵列, 包括: 在缓冲层以第四条件形成 AlGaIn 薄膜; 对薄膜进行刻蚀, 形成 AlGaIn 纳米孔阵列。如图 10A 至图 10F 中本公开各实施例中日盲紫外光电化学光探测器制备方法中 AlGaIn 纳米孔阵列制备流程一阶段示意图所示, 利用微纳加工技术手段制备圆柱形纳米孔阵列, 其中 AlGaIn 薄膜可以形成在第三中间层上。如图 10A 至图 10B 所示, 所描述的第四条件包括如下步骤中使用的任一制备条件: 使用型号为 S1813 的光刻胶作为后续刻蚀工艺的刻蚀牺牲层 910, 涂胶速率控制在 4000 转/分, 时间 30 秒, 形成厚度约

1.2 μm 的光刻胶牺牲层 910; 如图 10C 所示, 在掩膜版 320 上绘制直径 2 μm 的圆形, 相邻图形间距为 2 μm , 形成阵列结构, 后烘温度控制在 115 $^{\circ}\text{C}$, 时间 90 秒; 使用 Optical Aligner-SUSS MABA6 紫外光刻机进行图形定义, 采用接触式曝光, 间距 60 μm , 曝光时间为 7.5 秒(step3); 随后在 AZ300MIF 显影液中显影 50 秒暴露图形, 使得牺牲层 910 上形成对应纳米孔位置的曝光显影区域定义的圆形图案 911, 在清水中清洗。如图 10D 所示, 可选使用感应耦合等离子体 (ICP)刻蚀 AlGaIn 薄膜首先实现牺牲层 910 上的纳米孔结构 930。如图 10E 所示, 利用 Oxford ICP 180 刻蚀 MOCVD 生长的 AlGaIn 薄膜, 刻蚀区域为紫外光刻定义的圆形图案 911。刻蚀气体为 $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$, 气体流量控制在 10/25/25 sccm, 温度为 50 $^{\circ}\text{C}$, 腔体压力 6mTorr, ICP 功率 450W, 射频功率 100W。刻蚀开始前不放入样品, 使用上述工艺参数空腔运行, 保证腔体气体环境。刻蚀开始后控制刻蚀时间为 2.5 分钟, 形成深度为 200nm 的 AlGaIn 纳米孔。AlGaIn 与 S1813 光刻胶的选择比为 1:2, 刻蚀后 S1813 光刻胶剩余厚度约 800 μm (step5)。使用丙酮、异丙醇、水洗掉样品上剩余的光刻胶, 完成纳米孔阵列的制备, 如图 10F 所示。

作为本公开一实施例, 可以在衬底的缓冲层 820 表面形成 AlGaIn 纳米孔阵列 830, 包括: 在缓冲层 820 表面形成二氧化硅小岛, 在形成二氧化硅小岛的缓冲层 820 表面形成所述 AlGaIn 纳米孔阵列 830。小岛可以是形成于缓冲层 820 表面的凸起或区域, 利用特殊处理工艺或特殊材料制备形成。具体地, 可选在缓冲层 820 的第三中间层表面, 通过微纳加工技术手段, 在该第三中间层表面形成二氧化硅小岛, 之后, 通过分子束外延 (MBE) 或金属有机化学气相沉积法 (MOCVD) 在已形成二氧化硅小岛的第三中间层表面直接进行薄膜生长。由于二氧化硅小岛对薄膜生长具有阻碍作用, 二氧化硅小岛的所在位置不会形成薄膜材料。最终在缓冲层 820 表面形成所述 AlGaIn 纳米孔阵列 830。作为本公开一实施例, 上述小岛的材料可选二氧化硅、二氧化钛、氮化硅或金属等材料, 上述对二氧化硅小岛的描述并非是对该小岛材料的限制。

作为本公开一实施例, 在 AlGaIn 纳米孔阵列的纳米孔上修饰助催化剂纳米颗粒, 包括: 在 AlGaIn 纳米孔阵列表面形成一覆盖纳米孔阵列表面的无定型保护层; 在保护层表面修饰助催化剂纳米颗粒。如图 10G 本公

开各实施例中日盲紫外光电化学光探测器制备方法中 AlGaN 纳米孔阵列制备流程一阶段示意图所示, 可选通过原子层沉积法 (ALD) 沉积 2nm 厚无定型 TiO₂ 保护层 (a-TiO₂) 870, 防止 AlGaN 材料在空穴富集条件下发生光腐蚀。沉积过程采用四(二甲基氨基)钛(IV) TEMAT 及水为前驱, 前驱容器分别保持在 65 °C 及 25 °C. 共沉积 60 个周期。每个周期包含过程为钛前驱通入 0.1s, N₂ 吹扫 10 s, 水蒸气通入 0.1 s, N₂ 吹扫 10 s, 通过原子层沉积法在 AlGaN 纳米孔阵列表面形成一覆盖纳米孔阵列表面的无定型保护层 870, 用于保护纳米孔阵列不受空穴腐蚀, 其因具有隧道导通效应, 导电性良好, 不会对探测性能造成影响。

如图 10H 本公开各实施例中日盲紫外光电化学光探测器制备方法中 AlGaN 纳米孔阵列制备流程一阶段示意图所示, 在保护层 870 表面可选利用光沉积法修饰助催化剂纳米颗粒 850, 于向 20mL 去离子水中加入 100 μL 20mg/mL 氯化钌(RuCl₃)溶液, 将所制得 a-TiO₂/n-AlGaN 纳米孔阵列置于其中, 同时对 a-TiO₂/n-AlGaN 纳米孔阵列施加带隙对应的紫外光照。由于半导体光电效应, a-TiO₂/n-AlGaN 纳米孔阵列吸收光子后产生光生电子-空穴对。随后光生电子扩散至纳米孔表面, 因光生电子能量大于溶液中的钌离子 Ru³⁺ 的还原电位, 扩散至纳米孔表面的光生电子将还原修饰于 a-TiO₂/n-AlGaN 纳米孔阵列表面的 Ru³⁺, 形成纳米 Ru 颗粒, 纳米颗粒可选 2nm。

作为本公开一实施例, 利用已修饰助催化剂纳米颗粒的 AlGaN 纳米孔阵列作为光阳极制备光探测器, 包括: 在 AlGaN 纳米孔阵列表面形成一未覆盖保护层的第一区域, 第一区域设置于纳米孔区域之外; 在第一区域上设置点焊钢球以形成光阳极的导电区域, 用于引出光阳极。第一区域形成在纳米孔阵列表面, 与纳米孔所在区域不相重叠, 以防止短路的情况发生, 另外还可以使得引出电极更加稳定有效。通过点焊钢球可以在第一区域 860 上与纳米孔阵列表面形成欧姆接触的导电区域, 导电区域可选 2mm×2mm 的方形区域, 可以达到更好的导电特性和电流稳定性, 同时可以固定导线引出电极, 即可以形成光阳极。

作为本公开一实施例, 利用已修饰助催化剂纳米颗粒的 AlGaN 纳米孔阵列作为光阳极制备光探测器, 还包括: 将参比电极和对电极、光阳极

以一定间距设置于电解质溶液中制备三电极体系，构成光探测器。因此，基本上构成一基于简单的水氧化反应作为光电反应机制的光电化学光探测器，其制备条件简单，纯净度要求低，工作过程对电极材料几乎没有影响。

至此，已经结合附图对本公开实施例进行了详细描述。依据以上描述，本领域技术人员应当对本公开有了清楚的认识。

以上所述的具体实施例，对本公开的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，应理解的是，以上所述仅为本公开的具体实施例而已，并不用于限制本公开，凡在本公开的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本公开的保护范围之内。

权利要求

1、一种光电化学光探测器的制备方法，其中，所述方法包括：
 根据所述光探测器的待探测光波长选择氮化镓基材料组分；
 根据所述组分在衬底表面上形成氮化镓基纳米线；
 在所述氮化镓基纳米线上修饰助催化剂纳米颗粒；
 对已修饰助催化剂纳米颗粒的氮化镓基纳米线进行封装得到光电极；
 以及

利用所述光电极制备所述光电化学光探测器。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中，根据所述光探测器的待探测光波长选择氮化镓基材料组分，包括：

根据下述公式：

$$E_g = 3.42\text{eV} + x \times 2.86\text{eV} - x(1 - x) \times 1.0\text{eV}$$

确定与所述待探测光波长对应的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 组分；或

根据下述公式：

$$E_g = 3.42\text{eV} - x \times 2.65\text{eV} - x(1 - x) \times 2.4\text{eV}$$

确定与所述待探测光波长对应的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 组分；

其中， E_g 为半导体禁带宽度，对应不同光波段的吸收波长。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其中，根据所述组分在衬底表面上形成氮化镓基纳米线，还包括：

在所述衬底上形成纳米孔阵列结构，所述纳米孔阵列结构的厚度小于等于 50nm；

在所述纳米孔中定位填充氮化镓基材料形成复合层，以及
 在所述复合层的表面上、对应于所述纳米孔的位置继续形成所述氮化镓基纳米线；或

将所述复合层的纳米孔阵列结构去除以在所述衬底表面上形成所述氮化镓基纳米线。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其中，根据所述组分在衬底表面上形成氮化镓基纳米线，还包括：

在所述衬底上形成氮化镓基薄膜，

对所述氮化镓基薄膜进行刻蚀以在所述衬底表面上形成所述氮化镓基纳米线。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其中，根据所述组分在衬底表面上形成氮化镓基纳米线，包括：

控制镁或硅的掺杂比例，在所述衬底上形成相应掺杂比例的 p 型掺杂或 n 型掺杂的氮化镓基纳米线。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其中，在所述氮化镓基纳米线上修饰助催化剂纳米颗粒，包括：

将所述氮化镓基纳米线设置在第一浓度的前驱体水溶液中，同时施加与所述纳米线能带相应波长的光线照射，以在所述氮化镓基纳米线表面修饰助催化剂纳米颗粒。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其中，在所述氮化镓基纳米线上修饰助催化剂纳米颗粒之前，还包括：

当所述氮化镓基纳米线为 n 型掺杂时，在所述氮化镓基表面形成保护层，所述保护层厚度小于等于 10nm。

8、根据权利要求 1 所述的方法，其中，对已修饰助催化剂纳米颗粒的氮化镓基纳米线进行封装得到光电极，包括：

将导线固定贴附在具备已修饰助催化剂纳米颗粒的所述氮化镓基纳米线的衬底的导电区域上，

将所述导线连同所述衬底包覆固定、同时露出所述氮化镓基纳米线以形成封装光电极。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其中，所述将导线固定贴附在具备已修饰助催化剂纳米颗粒的所述氮化镓基纳米线的衬底的导电区域上，包括：

在所述衬底所述导电区域上刮除氧化层，在所述刮除了氧化层的导电区域上涂覆液态合金，

在所述导线和所述导电区域之间、与所述液态合金位置相对的导线表面上涂覆导电胶。

10、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述利用所述光电极制备所述光电化学光探测器，包括：

将所述光电极以及参比电极、对电极以一定间距设置于第二浓度的电解质溶液中制备为三电极体系，构成所述光电化学光探测器，所述间距大于等于 0.01mm。

11、一种光电化学光探测器，采用权利要求 1-11 中任一项所述的方法制备而成，其中，所述光探测器包括一具备氮化镓基纳米线的光电极。

1/10

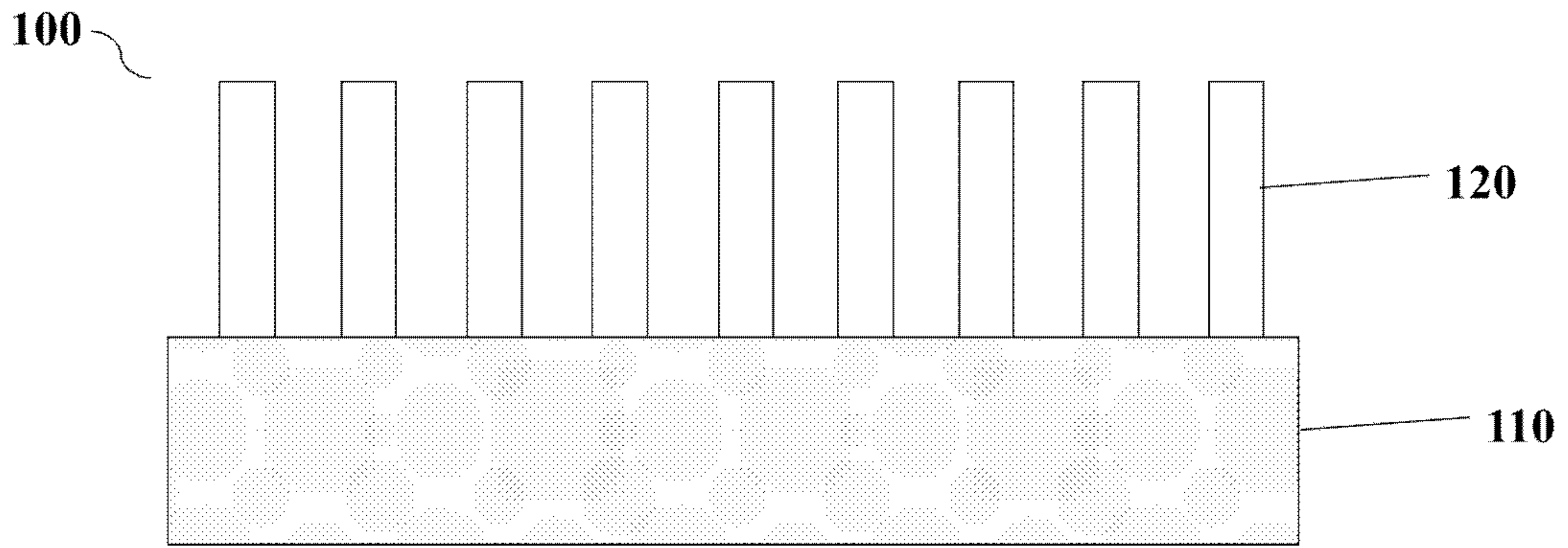


图 1A

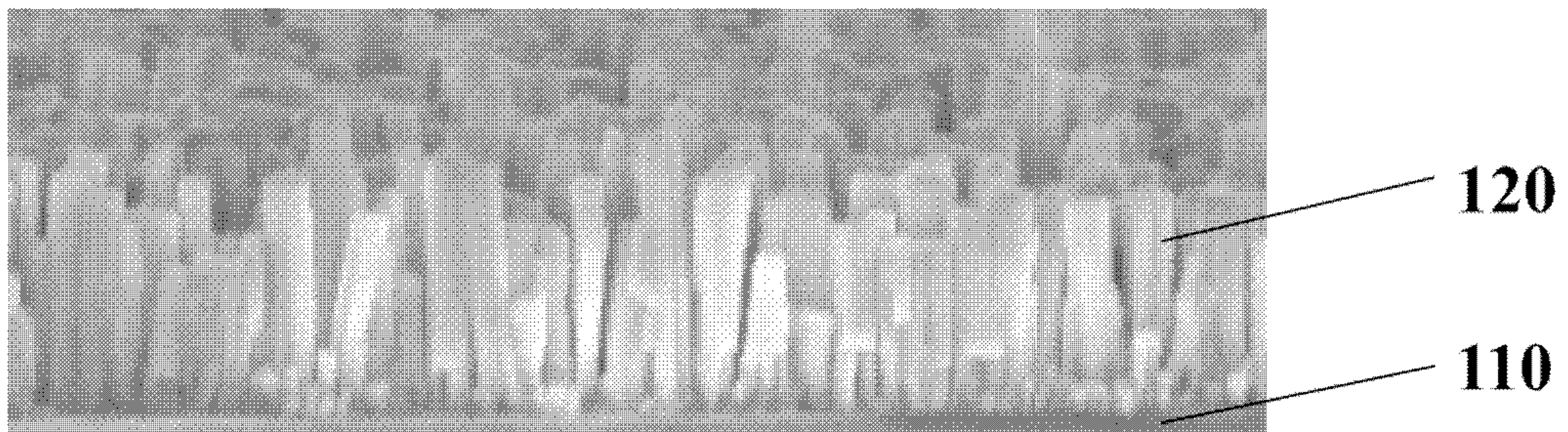


图 1B

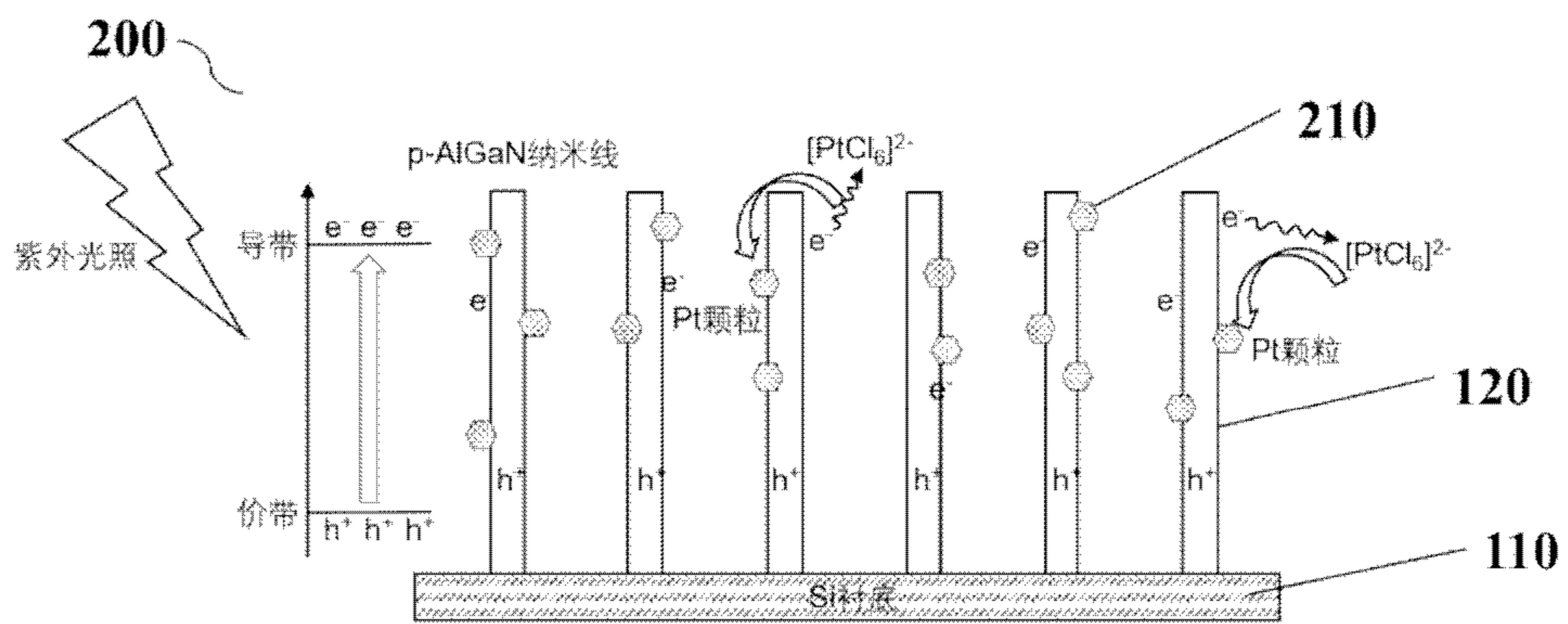


图 2

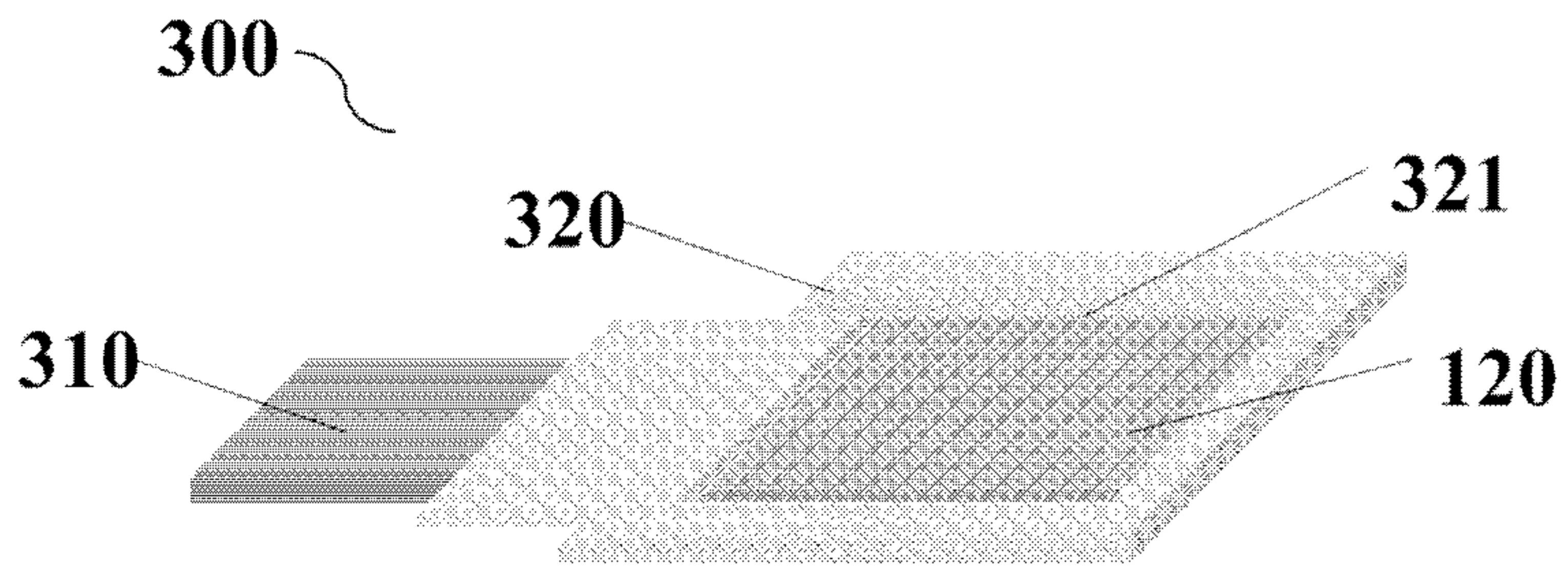


图 3A

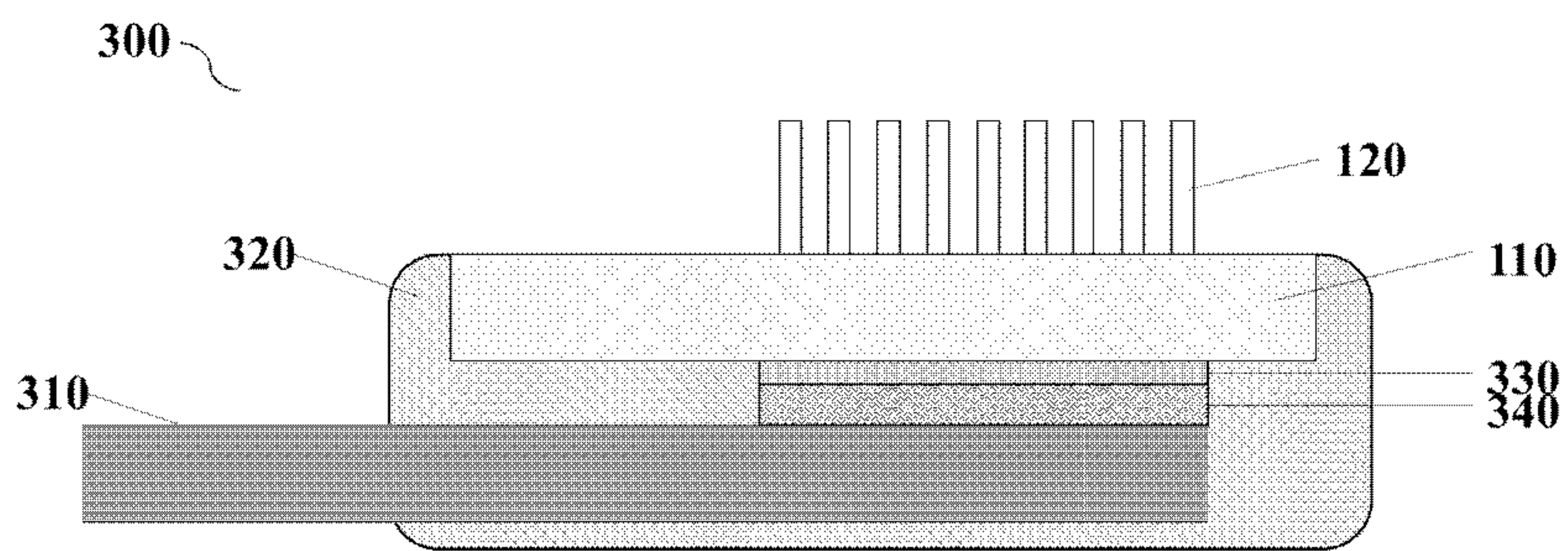


图 3B

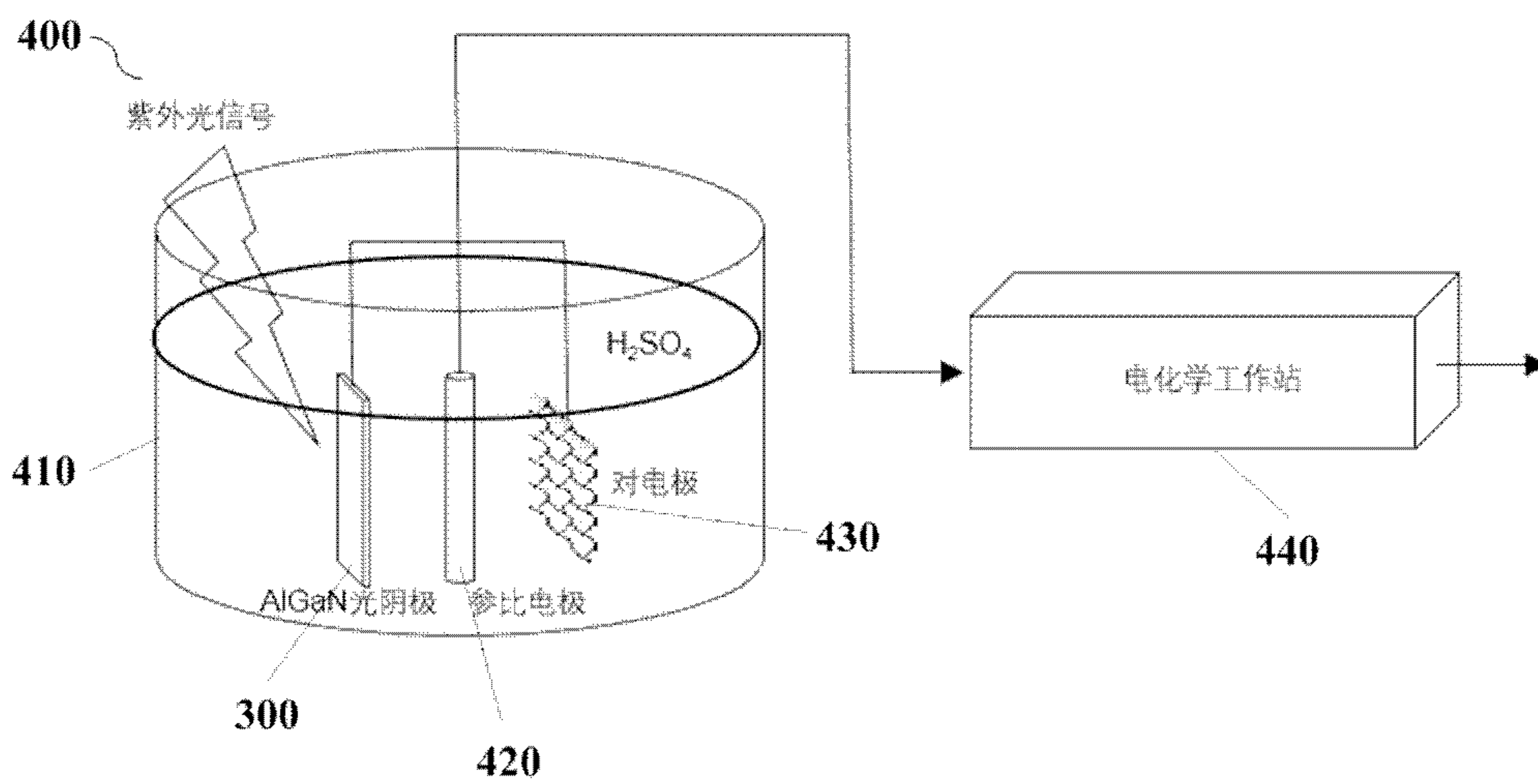


图 4

3/10

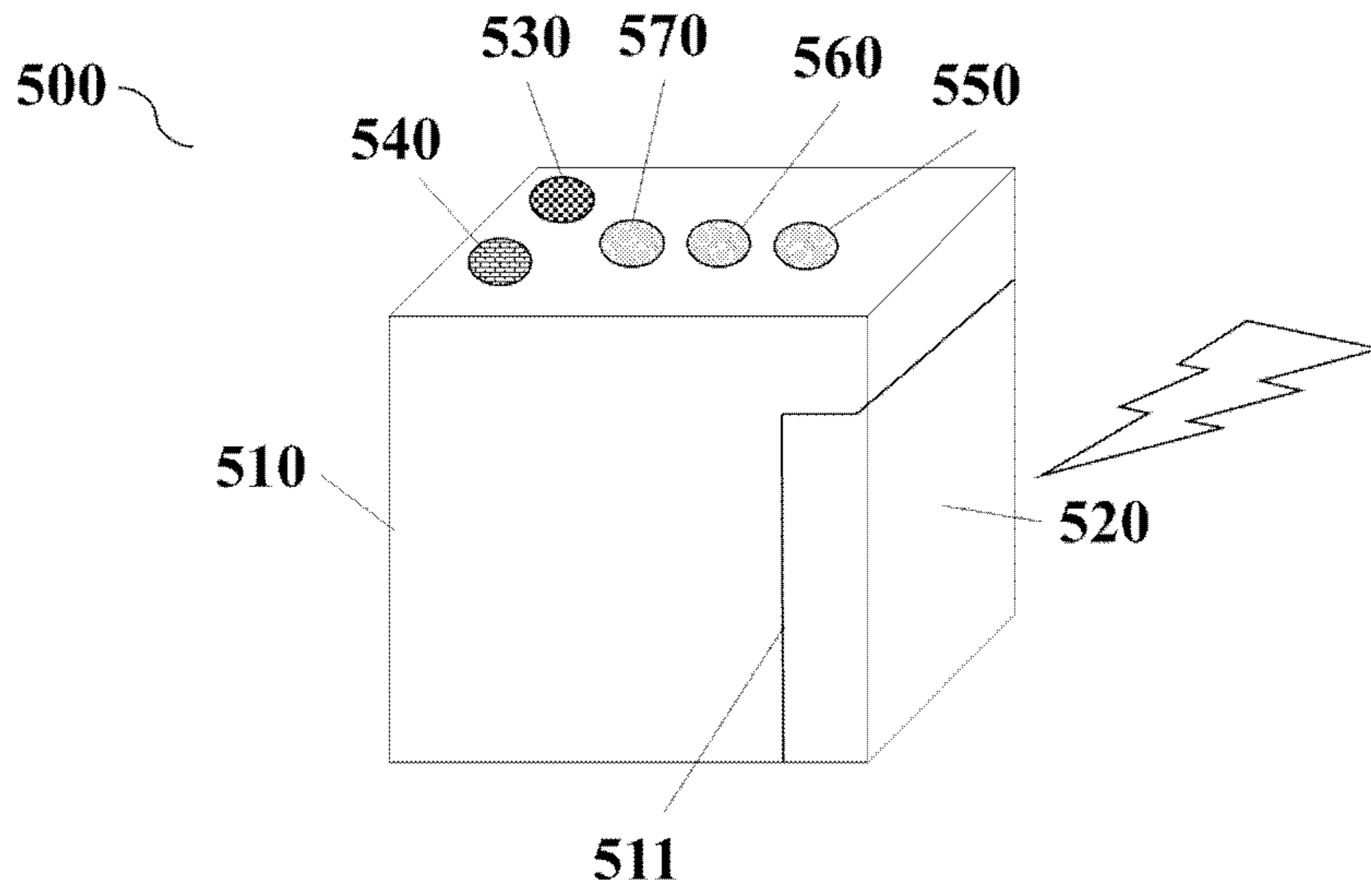


图 5

4/10



图 6

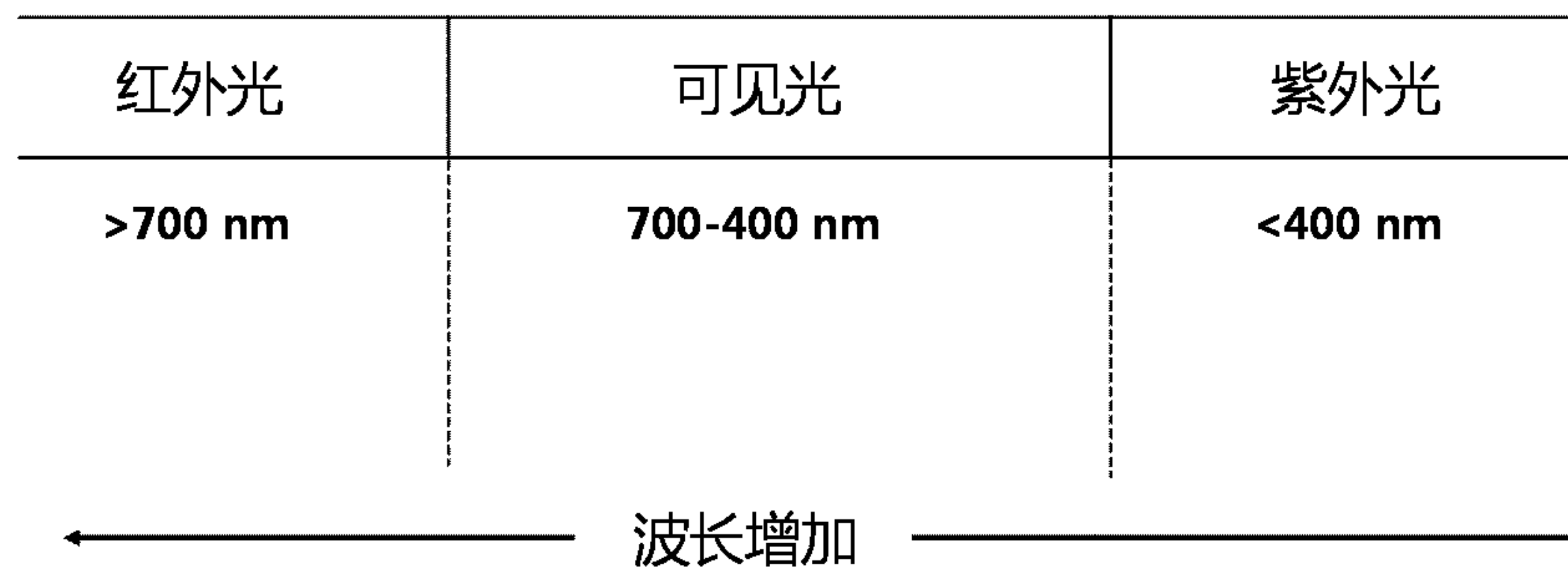


图 7

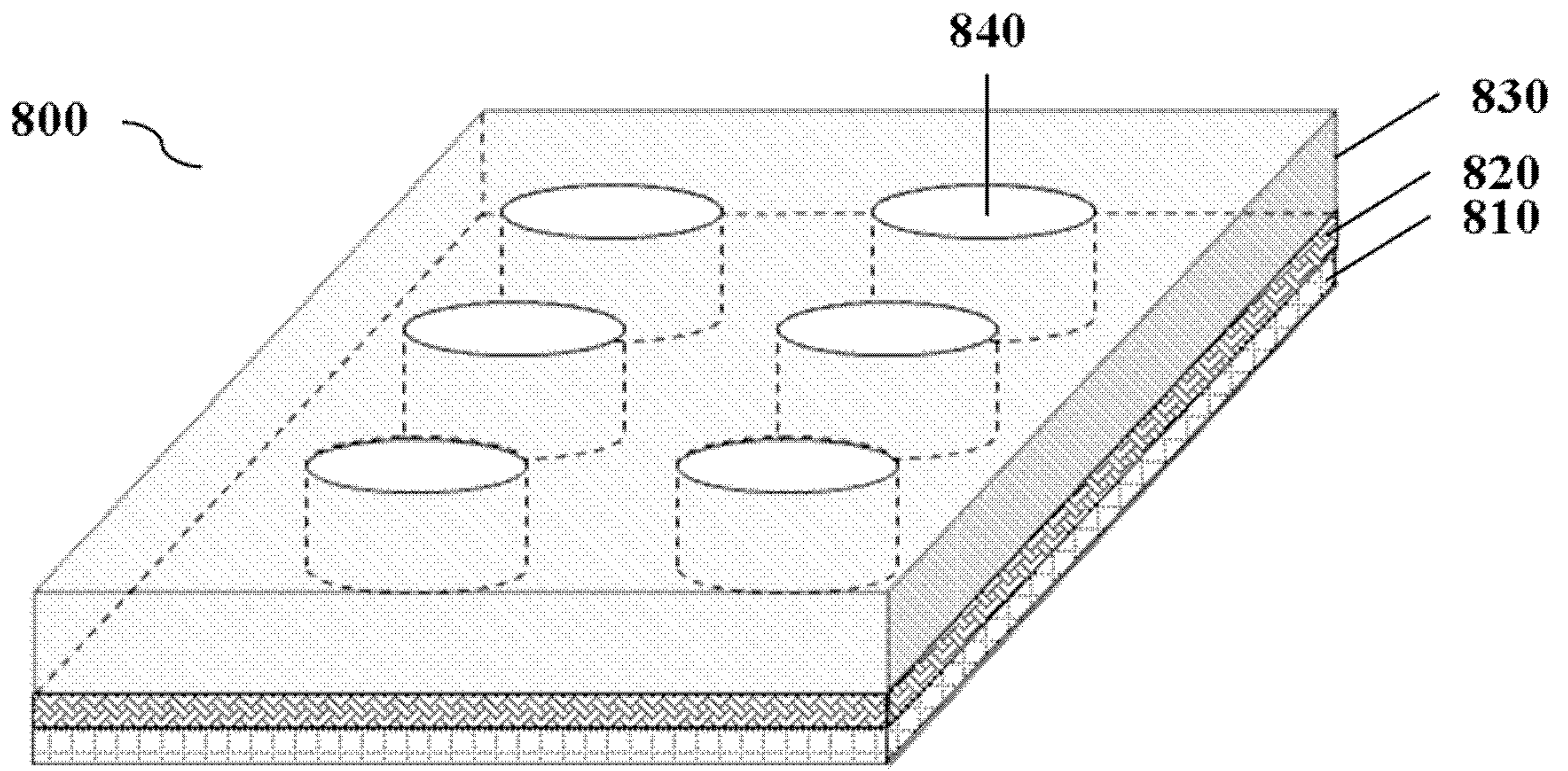


图 8A

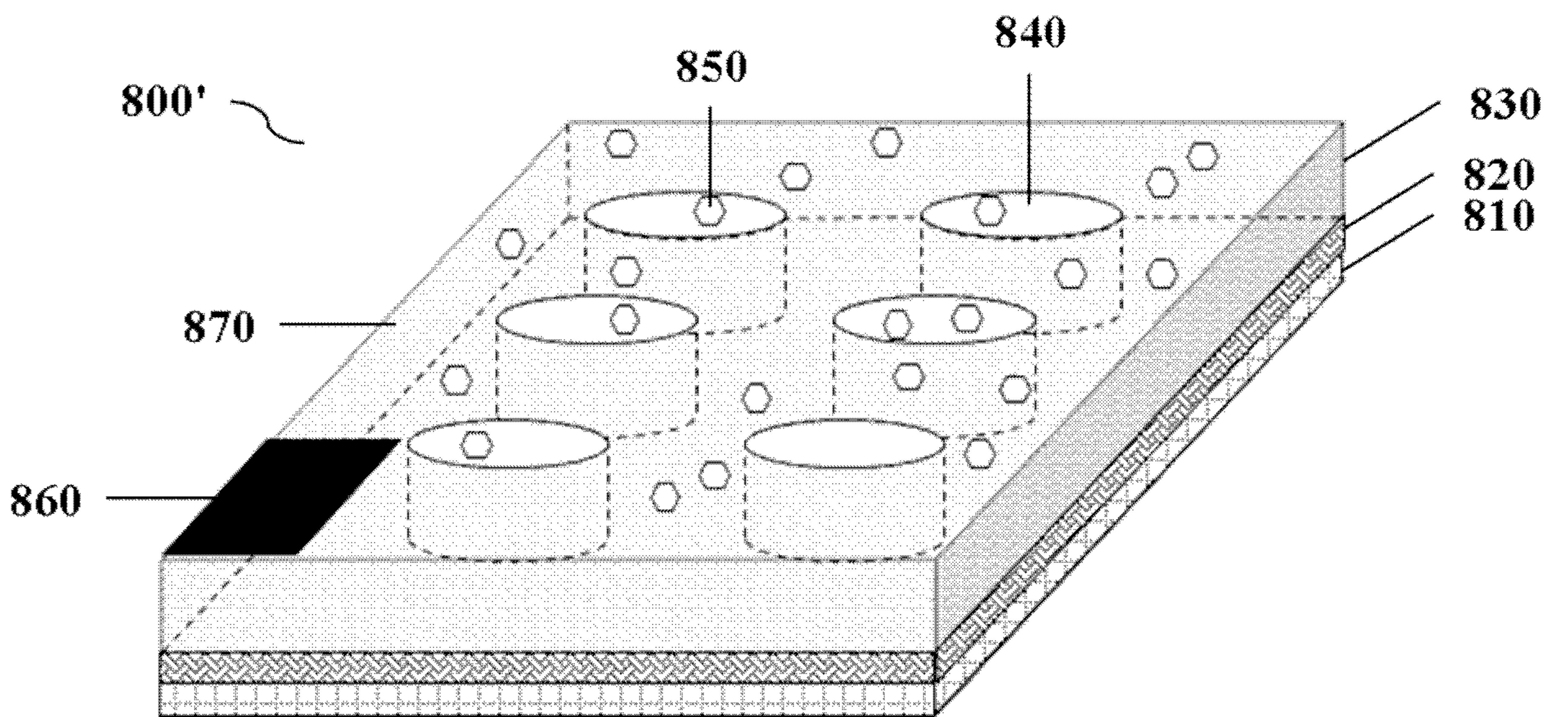


图 8B

6/10

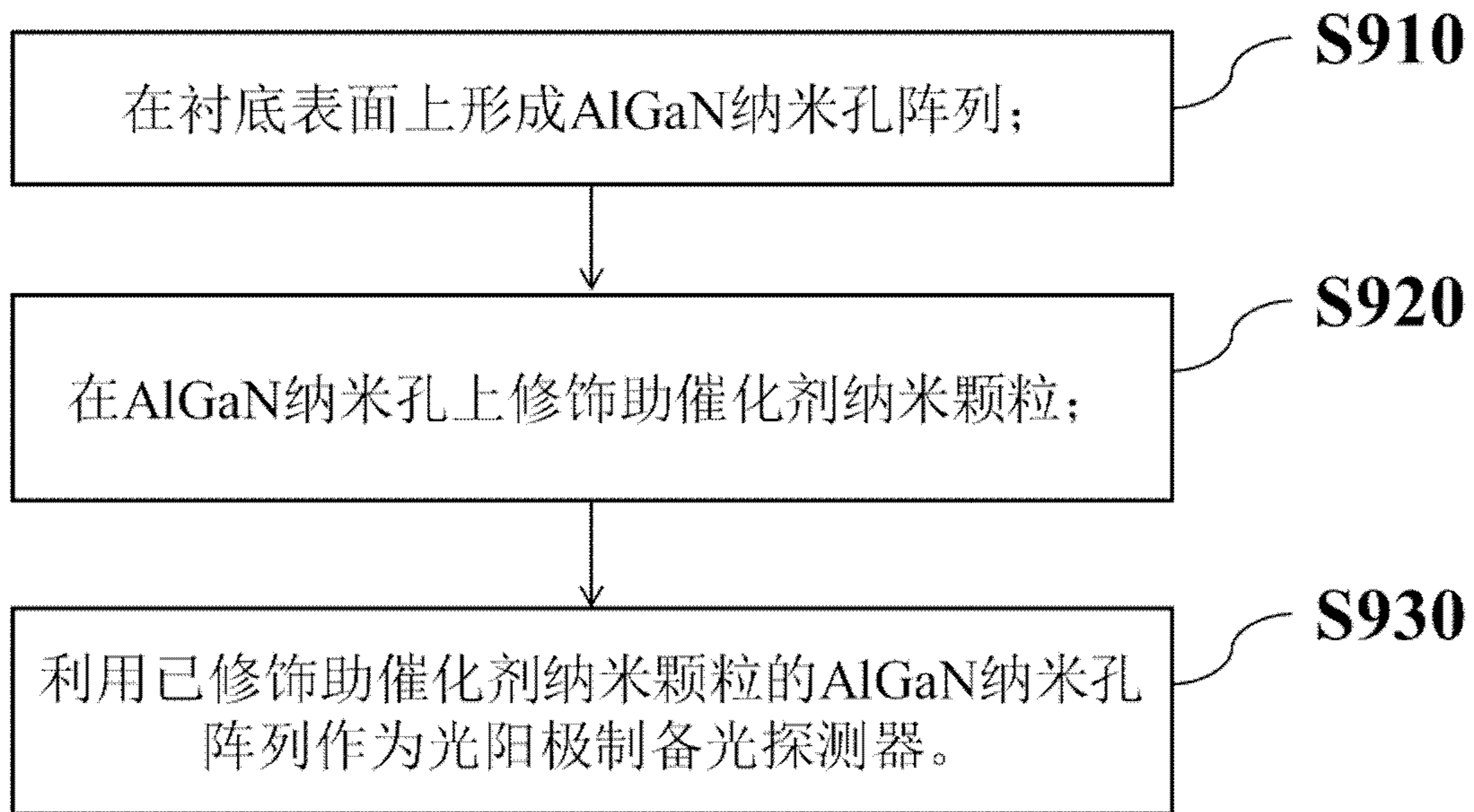


图 9

7/10

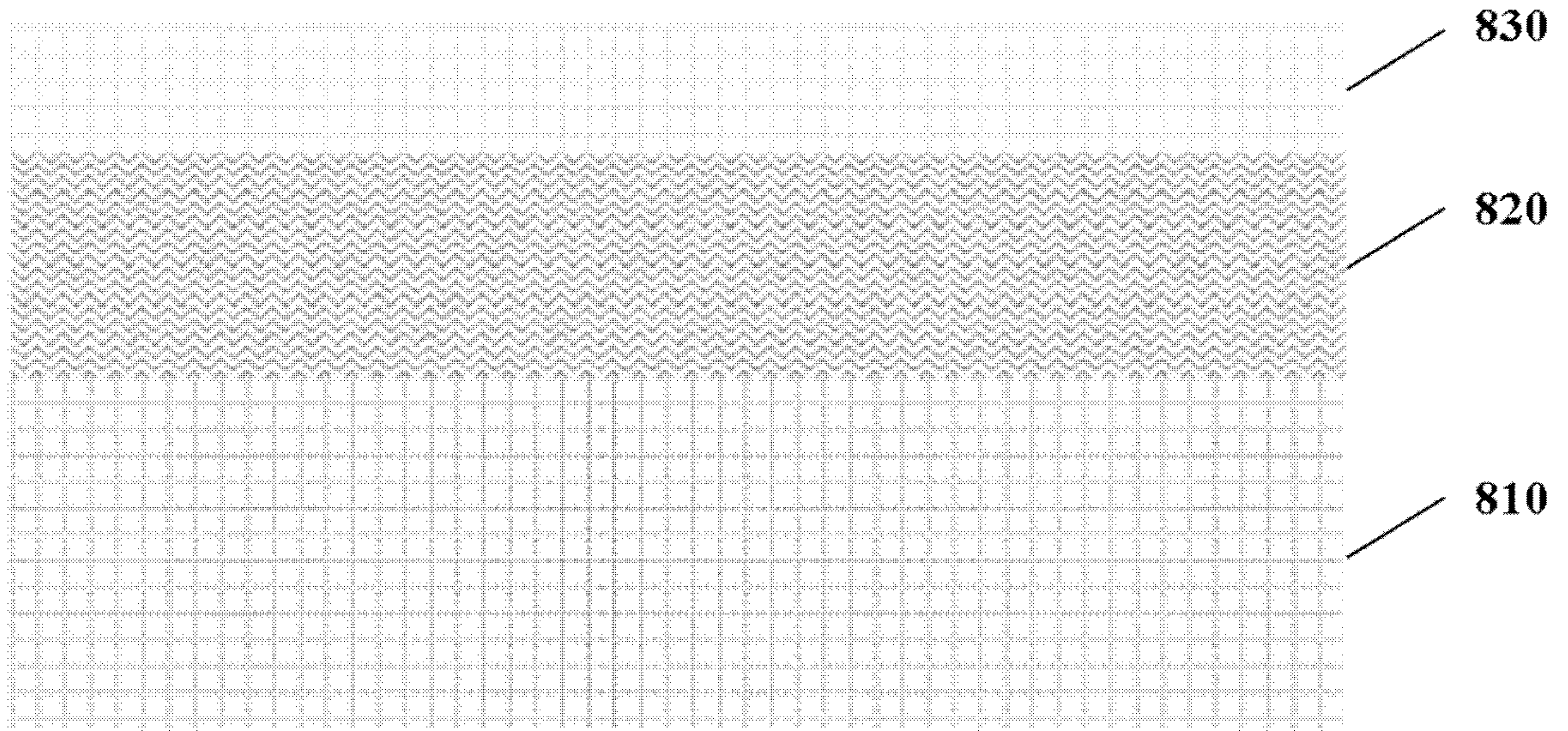


图 10A

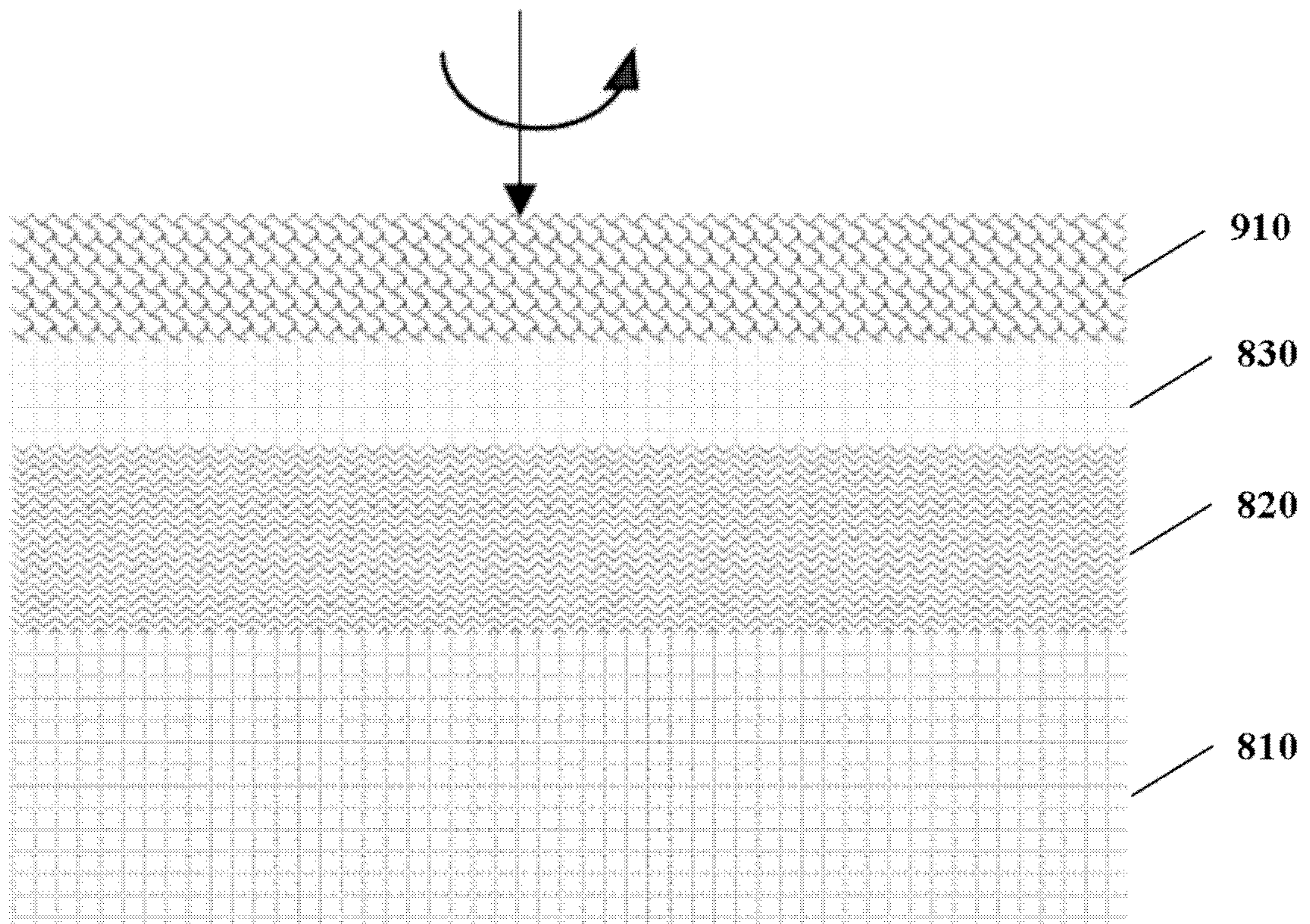


图 10B

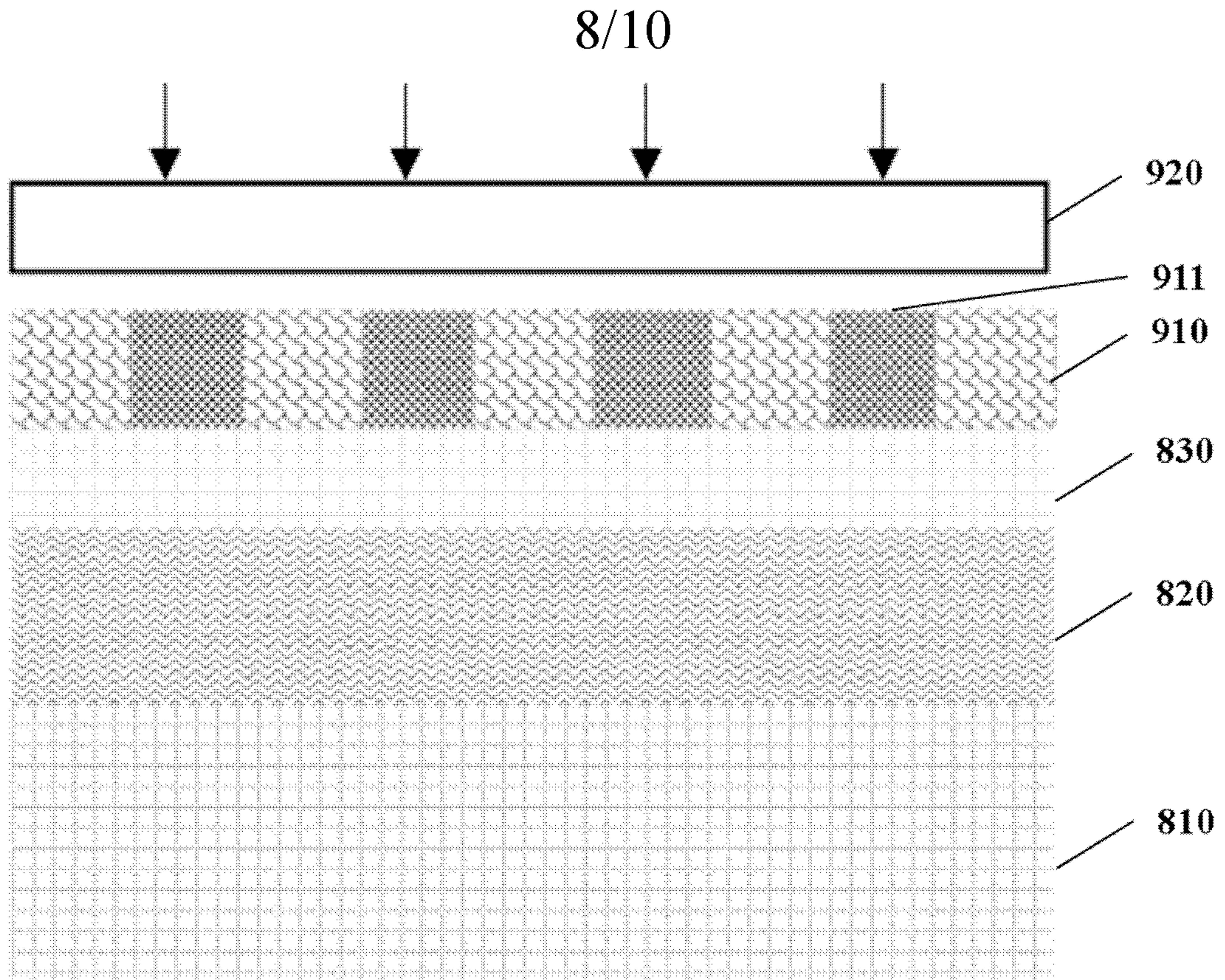


图 10C

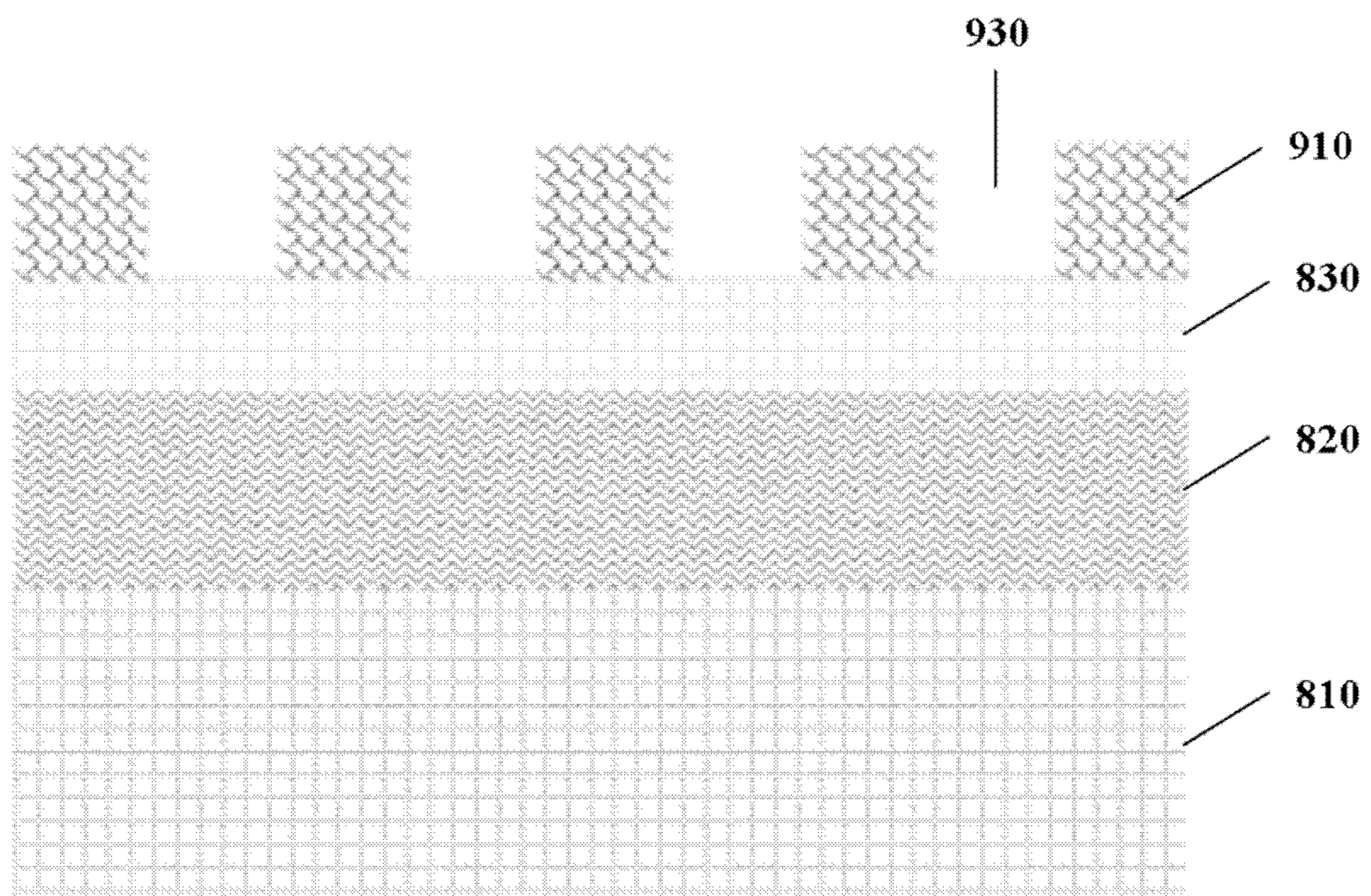


图 10D

9/10

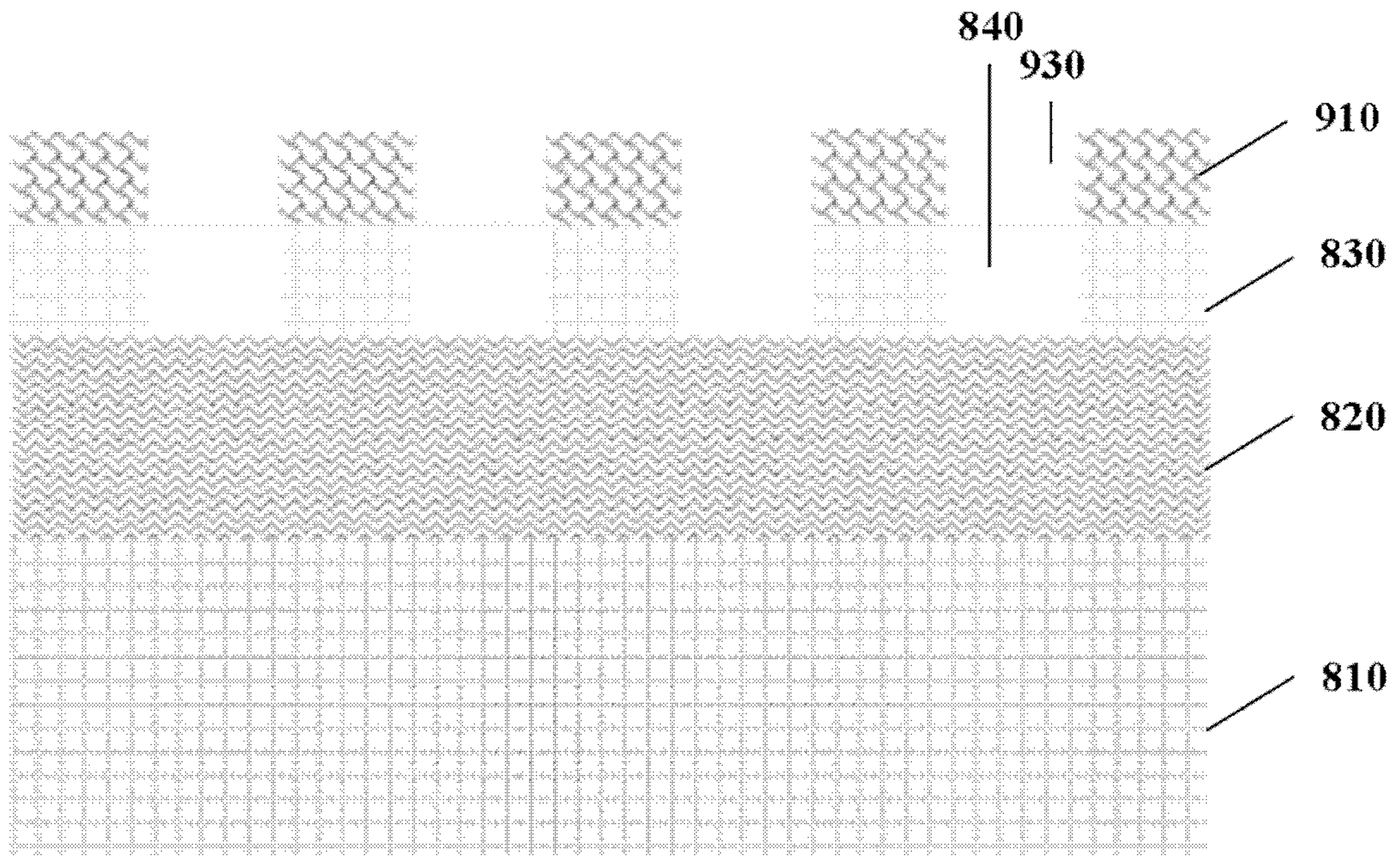


图 10E

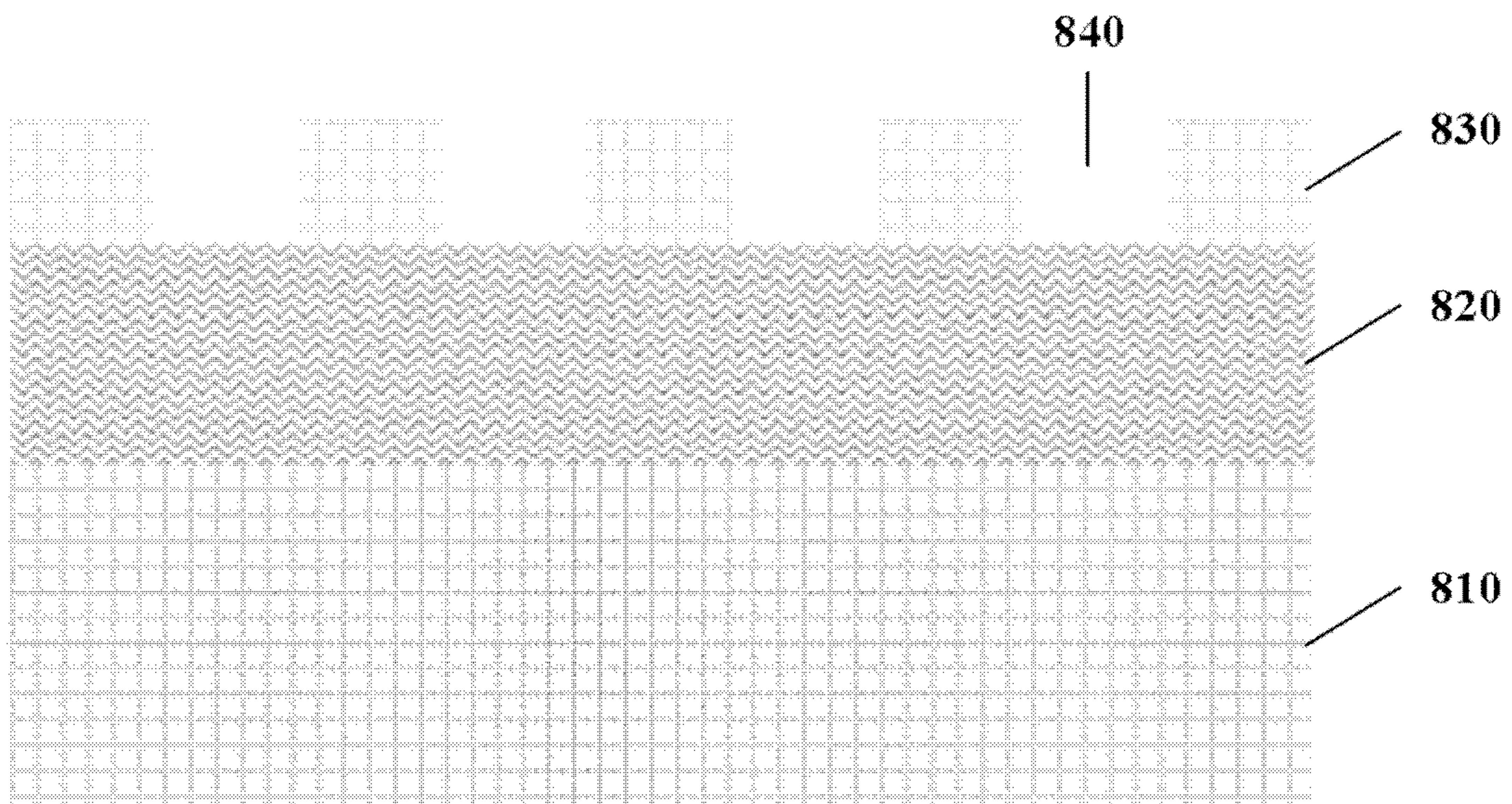


图 10F

10/10

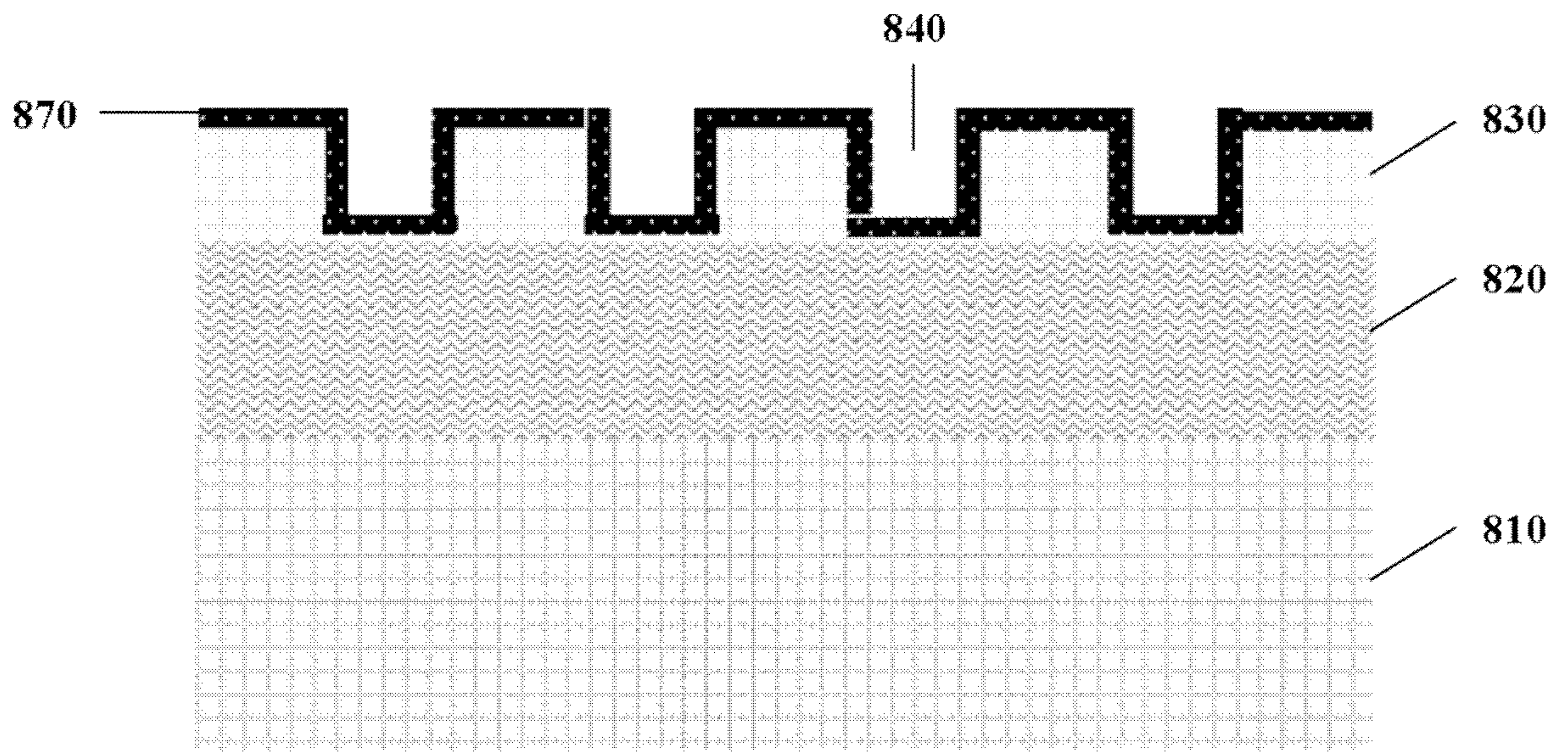


图 10G

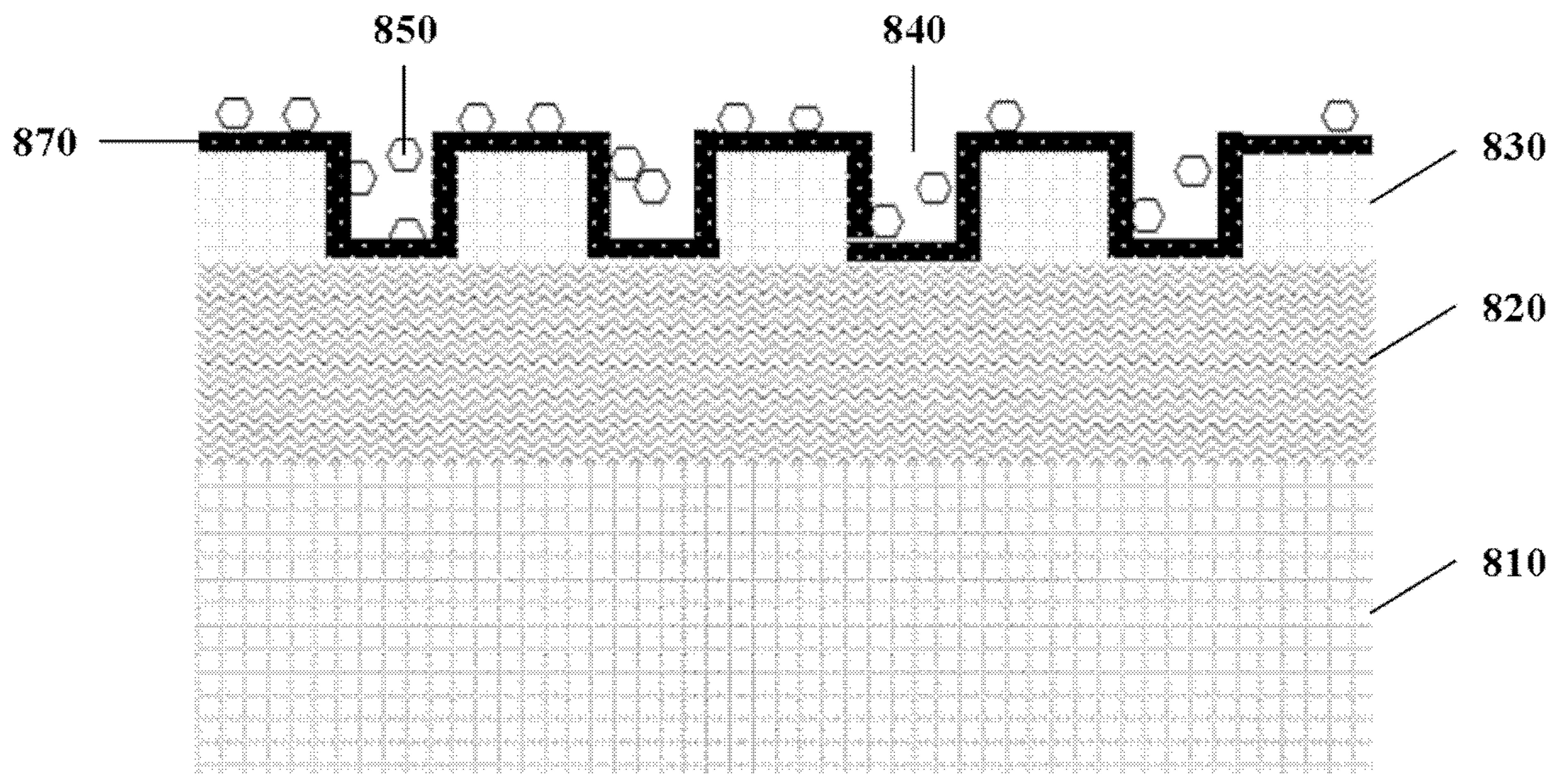


图 10H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/136486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
G01J 1/42(2006.01)i; G01J 1/48(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)		
G01J;B82Y;H01L;G01N		
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)		
WPI; EPODOC; CNKI; CNPAT; ISI Web of Science: 中国科学技术大学, 孙海定, 汪丹浩, 方师, 张伟, 光电化学, 电化学, 探测器, 纳米线, 纳米棒, 纳米柱, 纳米孔, 纳米点, 氮化镓, 镓氮, 铝镓氮, photoelectrochemic+, PEC, photodetector?, PD?, photodiode?, nanowire?, nanorod?, nanopillar?, nanopor+, nanohol??. nanodot?, GaN, InGaN, AlGaN		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	WANG, Danhao et al. "Highly Uniform, Self-Assembled AlGaN Nanowires for Self-Powered Solar-Blind Photodetector with Fast-Response Speed and High Responsivity" <i>ADVANCED OPTICAL MATERIALS</i> , Vol. 9, 09 December 2020 (2020-12-09), pages 2000893-1 to 2000893-7, figures 1-4	1-11
Y	ZHANG, Mingxiang et al. "High performance self-powered ultraviolet photodetectors based on electrospun gallium nitride nanowires" <i>APPLIED SURFACE SCIENCE</i> , Vol. 452, 27 April 2018 (2018-04-27), page 43 right-hand column last paragraph - page 44 right-hand column paragraph 1, page 45 left-hand column last paragraph - page 48 left-hand column last paragraph, figures 1-7	1-11
Y	KAMIMURA, Jumpei et al. "Photoelectrochemical Properties of (In, Ga)N Nanowires for Water Splitting Investigated by in Situ Electrochemical Mass Spectroscopy" <i>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY</i> , Vol. 135, 25 June 2013 (2013-06-25), page 10242 right-hand column paragraph 1- page 10244 left-hand column paragraph 2, supportive information SI, figures 1-5	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
01 March 2021		16 March 2021
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/136486

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106770598 A (DONGGUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 31 May 2017 (2017-05-31) entire document	1-11
A	CN 104576928 A (NANCHANG RESEARCH INSTITUTE, SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS(SINANO), CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 29 April 2015 (2015-04-29) entire document	1-11
A	CN 108735858 A (HUBEI UNIVERSITY) 02 November 2018 (2018-11-02) entire document	1-11
A	US 2011253982 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 20 October 2011 (2011-10-20) entire document	1-11
A	WO 2017195118 A1 (KING ABDULLAH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 16 November 2017 (2017-11-16) entire document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2020/136486

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	106770598	A	31 May 2017	CN 106770598 B	04 June 2019
CN	104576928	A	29 April 2015	CN 104576928 B	08 August 2017
CN	108735858	A	02 November 2018	CN 108735858 B	08 November 2019
US	2011253982	A1	20 October 2011	WO 2010062644 A2 US 8932940 B2	03 June 2010 13 January 2015
WO	2017195118	A1	16 November 2017	US 2020328079 A1 EP 3455875 A1	15 October 2020 20 March 2019

A. 主题的分类 G01J 1/42(2006.01)i; G01J 1/48(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) G01J;B82Y;H01L;G01N 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)) WPI;EPODOC;CNKI;CNPAT;ISI Web of Science: 中国科学技术大学, 孙海定, 汪丹浩, 方师, 张伟, 光电化学, 电化学, 探测器, 纳米线, 纳米棒, 纳米柱, 纳米孔, 纳米点, 氮化镓, 镓氮, 铝镓氮, photoelectrochemic+, PEC, photodetector?, PD?, photodiode?, nanowire?, nanorod?, nanopillar?, nanopor+, nanohol??. nanodot?, GaN, InGaN, AlGaN		
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	WANG, Danhao 等. "Highly Uniform, Self-Assembled AlGaN Nanowires for Self-Powered Solar-Blind Photodetector with Fast-Response Speed and High Responsivity" ADVANCED OPTICAL MATERIALS, 第9卷, 2020年 12月 9日 (2020 - 12 - 09), 第2000893-1页至2000893-7页、图1-4	1-11
Y	ZHANG, Mingxiang 等. "High performance self-powered ultraviolet photodetectors based on electrospun gallium nitride nanowires" APPLIED SURFACE SCIENCE, 第452卷, 2018年 4月 27日 (2018 - 04 - 27), 第43页右栏最后一段-第44页右栏第1段, 第45页左栏最后一段-第48页左栏最后一段、图1-7	1-11
Y	KAMIMURA, Jumpei 等. "Photoelectrochemical Properties of (In, Ga)N Nanowires for Water Splitting Investigated by in Situ Electrochemical Mass Spectroscopy" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 第135卷, 2013年 6月 25日 (2013 - 06 - 25), 第10242页右栏第1段-第10244页左栏第2段, 支持信息SI、图1-5	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 3月 1日	国际检索报告邮寄日期 2021年 3月 16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 孙菀 电话号码 86-(10)-53962398

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 106770598 A (东莞理工学院) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 全文	1-11
A	CN 104576928 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 全文	1-11
A	CN 108735858 A (湖北大学) 2018年 11月 2日 (2018 - 11 - 02) 全文	1-11
A	US 2011253982 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 2011年 10月 20日 (2011 - 10 - 20) 全文	1-11
A	WO 2017195118 A1 (KING ABDULLAH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY 等) 2017年 11月 16日 (2017 - 11 - 16) 全文	1-11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2020/136486

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	106770598	A	2017年 5月 31日	CN	106770598	B	2019年 6月 4日
CN	104576928	A	2015年 4月 29日	CN	104576928	B	2017年 8月 8日
CN	108735858	A	2018年 11月 2日	CN	108735858	B	2019年 11月 8日
US	2011253982	A1	2011年 10月 20日	WO	2010062644	A2	2010年 6月 3日
				US	8932940	B2	2015年 1月 13日
WO	2017195118	A1	2017年 11月 16日	US	2020328079	A1	2020年 10月 15日
				EP	3455875	A1	2019年 3月 20日