



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102971452 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201180034310.X

B82Y 40/00(2006.01)

(22)申请日 2011.05.11

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102971452 A

WO 2004/038767 A,2004.05.06,
CN 1791550 A,2006.06.21,
US 2008/0102019 A1,2008.05.01,

(43)申请公布日 2013.03.13

CN 101573778 A,2009.11.04,
CN 101643196 A,2010.02.10,

(30)优先权数据
1050466-0 2010.05.11 SE

CN 101681813 A,2010.03.24,
JP 特表2010-520135 A,2010.06.10,

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.01.11

S.H. Kim et al..Understanding ion-mobility and transport properties of aerosol nanowires.《Journal of Aerosol Science》.2007,第38卷(第8期),参见对比文件1摘要,第2节“Experimental”第1-4段,图1-2.

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/SE2011/050599 2011.05.11

Chan-Soo Kim et al..Generation of charged nanoparticles during the synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition.《Carbon》.2009,第47卷(第10期),第2511-2518页.

(87)PCT国际申请的公布数据
W02011/142717 EN 2011.11.17

Yi Cui et al..Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires.《The Journal of Physical Chemistry B》.2000,第104卷(第22期),第5213-5216页.

(73)专利权人 昆南诺股份有限公司
地址 瑞典隆德

(72)发明人 L.萨穆尔森 M.霍伊林
M.马格努森 K.德珀特

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 孔青 林森

审查员 程愉悖

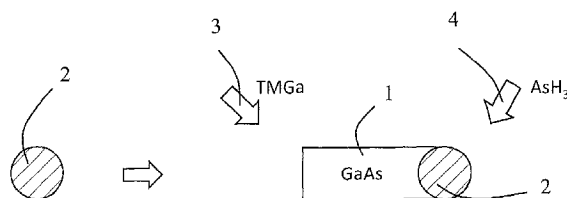
(51)Int.Cl.
C30B 25/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图9页

(54)发明名称
线的气相合成

(57)摘要

本发明提供一种用于形成线(1)的方法和系统,其使得能够大规模过程以及具有与使用基于基底的合成所形成的线相当的高结构复杂性和材料品质。在反应器内线(1)由悬浮于气体中的催化种子颗粒(2)生长。由于模块方法,在连续过程中可形成具有不同构造的线(1)。监测和/或分类颗粒和/或形成的线的原位分析使得能够进行有效的过程控制。



1. 一种用于形成纳米线(1)的方法,所述方法包括:
 - 提供悬浮于气体中的催化种子颗粒(2),
 - 提供包含待形成的纳米线(1)的组分的气态前体(3,4),所述气态前体(3,4)的至少一种是SiH₄、DEZn、V族材料前体或III族材料前体,和
 - 在催化种子颗粒的表面处制造晶种,和
 - 在气相合成中,由形成的晶种外延生长半导体纳米线(1),所述气相合成包括气态前体(3,4)同时将催化种子颗粒悬浮于气体中。
2. 权利要求1的方法,其中所述纳米线(1)在连续过程中形成。
3. 权利要求1-2中任一项的方法,其中形成的纳米线(1)被气体携带。
4. 权利要求1的方法,其中所述纳米线的直径由所述催化种子颗粒的尺寸和/或所述晶种的尺寸确定。
5. 权利要求1的方法,其中在各纳米线(1)的生长期间,通过控制与以下相关的参数中的一个或多个,来改变生长条件:前体组成、前体摩尔流量、载气流、温度、压力或掺杂剂,使得纳米线片段在先前形成的纳米线部分上在其纵向方向轴向生长,或者壳在先前形成的纳米线部分上在其径向方向径向生长,或者材料作为轴向和径向生长的组合而加入。
6. 权利要求5的方法,其中改变生长条件,以得到关于各纳米线(1)内的组成、掺杂、传导性类型的异质结构。
7. 权利要求5-6中任一项的方法,其中通过控制与以下相关的参数中的一个或多个,生长条件随着时间变化:前体组成、前体摩尔流量、载气流、温度、压力或掺杂剂,或者催化种子颗粒(2)的尺寸分布变化,使得形成具有不同性质的纳米线(1)。
8. 权利要求1的方法,其中所述催化种子颗粒(2)作为与气态前体(3,4)混合的气溶胶提供。
9. 权利要求1的方法,其中通过由包含催化颗粒(2)的至少一种组分的气态反应物形成,提供所述催化种子颗粒(2)。
10. 权利要求1的方法,其中含有催化种子颗粒(2)的气体序贯流动通过一个或多个反应区,通过向纳米线加入材料,每个反应区有助于纳米线生长,并且在经过每个反应区之后生长的纳米线被气体携带。
11. 权利要求1的方法,其中使所述催化种子颗粒(2)带电荷。
12. 权利要求1的方法,所述方法还包括原位分析形成的纳米线(1)。
13. 权利要求1的方法,所述方法还包括通过来自原位分析参数的反馈来控制纳米线生长,而不中断纳米线形成过程。
14. 权利要求12-13中任一项的方法,其中所述原位分析包括照明形成的纳米线(1)和检测来自纳米线(1)的发光,以测定纳米线(1)的光学性质。
15. 权利要求1的方法,所述方法还包括沿着基底在连续过程中将纳米线(1)沉积和/或对准在基底上。
16. 权利要求1的方法,其中所述III族材料前体是TMIn或TMGa。
17. 权利要求1的方法,其中所述V族材料前体是PH₃、AsH₃或NH₃。

线的气相合成

[0001] 发明的技术领域

[0002] 本发明涉及线(wire)的形成,特别涉及在不存在基底时,线的气相合成。气相合成适用于不同的材料,特别是半导体材料。

[0003] 发明背景

[0004] 小的伸长的物体,通常称为纳米线(nanowire)、纳米棒、纳米晶须等,并且通常包含半导体材料,迄今为止使用以下路线之一来合成:

[0005] - 液相合成,例如借助胶态化学,如在Alivisatos等的US 2005/0054004中举例说明的,

[0006] - 由基底外延生长,含有或不含催化颗粒,如Samuelson等分别在WO 2004/004927 A2和WO 2007/ 10781 A1中呈现的研究中举例说明的,或者

[0007] - 借助激光辅助的催化生长过程的气相合成,如在Lieber等的WO 2004/038767 A2中举例说明的。

[0008] 使用这些路线得到的线的性质在下表中比较。

[0009]

	材料品质	宽度/长度和尺寸控制	结构复杂性	可量测性/生产成本
液相	高	薄/短 中等控制	低	高/高
基于基底的	高	全部/全部 高控制	高	低/高
激光辅助的	中等	薄/长 中等控制	低	中等/中等

[0010] 因此,合成路线的选择是在不同线性质和生产成本之间的折衷。例如基于基底的合成提供有利的线性质,但是由于线批量形成,因此过程的可量测性以及因此生产成本和处理量有限。

[0011] 发明概述

[0012] 鉴于前述,本发明的一个目的是提供用于形成线的方法和系统,其使得能够大规模过程以及具有与使用基于基底的合成所形成的线相当的结构复杂性和材料品质。

[0013] 所述方法包括以下基本步骤:

[0014] - 提供悬浮于气体中的催化种子颗粒(catalytic seed particles),

[0015] - 提供包含待形成的线的组分的气态前体,

[0016] - 使气体-颗粒-前体混合物经过反应器,通常为管式炉,和

[0017] - 在气相合成中,由催化种子颗粒生长线,所述气相合成包括气态前体同时将催化种子颗粒悬浮于气体中。

[0018] 在本发明的第一方面,通过在各线的生长期间改变生长条件,可提供具有不同构造的线,例如由基本上相同的材料制成的线、单极性线或更复杂的线,例如具有轴向pn-或pin-结的线、具有径向pn-或pin-结的线、异质结构线等,使得线片段(wire segment)在先前形成的线部分上在其纵向方向轴向生长,或者壳(shell)在先前形成的线部分上在其径向方向径向生长,或者材料作为轴向和径向生长的组合而加入。通过控制与以下相关的参数中的一个或多个,在反应区之间生长条件可变化:前体组成、前体摩尔流量、载气流、温

度、压力或掺杂剂。该变化实际上通过在两个或更多个区中进行线生长而实现,所述区可保持在不同的温度,并且借助质量流量控制器或类似的器件,向其中注射合适的生长或掺杂剂前体分子。

[0019] 通过控制与以下相关的参数中的一个或多个,生长条件也可随着时间变化:前体组成、前体摩尔流量、载气流、温度、压力或掺杂剂,或者催化种子颗粒的尺寸分布,使得线性性质可不时变化,以生产具有一定范围的不同线的批料,或者生产独特的均质批料。

[0020] 催化种子颗粒可作为气溶胶提供,所述气溶胶在引发线生长之前或期间与气态前体混合。备选地,催化种子颗粒通过由包含至少一种催化颗粒的组分的气态反应物形成而形成,从而使得能够自身-催化线生长。

[0021] 优选地,本发明的方法包括提供携带催化种子颗粒的气体流,并且随后使部分或完全形成的线通过一个或多个反应器,每个反应器包含一个或多个反应区。从而在其上形成的催化种子颗粒和任何线序贯流动通过一个或多个反应区,其中通过向线加入材料或蚀刻线,每个反应区有助于线生长。这使得能够在生长过程中为每个步骤提供最佳条件。

[0022] 线的直径部分地由催化颗粒的尺寸决定。因此,通过选择适当尺寸或尺寸分布的催化种子颗粒和通过使生长条件适应催化种子颗粒的尺寸,可控制线的直径。

[0023] 在第二反应炉或反应区的情况下,在第一反应器中形成的具有附着的催化颗粒的预制半导体线上发生连续的线生长。这些线充当飞行基底(flying substrate),因此比在第一区中更容易发生生长,其中线成核在种子颗粒上发生。因此,在随后的炉中线生长更有效并且在较低的温度下发生。取决于生长条件(反应器温度和压力、前体类型和浓度、种子颗粒/线尺寸和浓度以及反应时间),随后的线生长在轴向或径向方向发生或作为二者的组合。

[0024] 在本发明的一方面,所述方法包括向气溶胶流中加入HCl或其它蚀刻卤化物化合物,以模仿在氯化物气相外延HVPE中的条件,防止在反应器的热壁上生长。HVPE来源也可用于本发明,其中金属族-III原子作为氯化物被携带至反应区。

[0025] 在本发明的另一方面,借助微波、红外光或其它电磁辐射加热种子颗粒/线,代替热壁管式炉或作为热壁管式炉的补充。这让气体保持或多或少的冷却,使得气相反应的量最小化,同时允许在热的颗粒/线表面上生长。

[0026] 在本发明的又一方面,所述方法包括原位分析线或部分生长的线,以得到期望的线性性质。用于控制线生长的手段(means)包括控制催化种子颗粒的尺寸,以及通过在以上提及的一个或多个反应区中控制与以下相关的参数中的一个或多个来控制生长条件:前体组成、前体摩尔流量、载气流、温度、压力或掺杂剂。原位分析提供用于在控制回路中得到反馈(这在例如基于基底的合成中不可得到)的手段。快速检测与期望性质的任何偏差,并且可调节生长条件,而不显著延迟或不必要丢弃显著量的线。

[0027] 用于原位分析的手段包括用于检测催化种子颗粒和/或所形成线的尺寸的手段,例如差示迁移率分析仪(differential mobility analyzer, DMA)、照明和检测来自形成的线的发光、吸收光谱学、拉曼光谱学和飞行X-射线粉末衍射(X-ray powder diffraction on-the-fly)等。除了可能“实时”控制线生长以外,原位分析还可用于选择性分类具有不同性质(例如尺寸)的线。虽然就线而言进行描述,但是应理解,原位分析也可对催化种子颗粒或部分形成的线进行。

[0028] 在本发明的又一方面,所述方法包括自携带线的气体收集线。线可收集和储存用于后期使用或者可将它们转移至待在一些结构中掺入的不同载体或基底以形成器件。

[0029] 为了利用线的连续流,线可在连续过程中在基底上沉积和/或对准,例如卷对卷制程(roll-to-roll process)。通过在基底之上施用的电场和进一步通过使线带电荷以及任选也使基底带电荷,可辅助沉积和/或对准。通过以预定的模式使基底局部带电荷,线可在基底上的预定位置中沉积。因此,本发明提供一种用于在基底上制造对准的线的连续的高处理量方法,任选具有“实时”反馈控制,以得到高品质线。

[0030] 通过本发明的方法生产的线可用于实现基于线的半导体器件,例如太阳能电池、场效晶体管、发光二极管、热电元件、场致发射器件、用于生命科学的纳米-电极等,其在许多情况下优于基于平面技术的常规器件。

[0031] 虽然不局限于纳米线,但通过本发明方法生产的半导体纳米线相对于常规的平面加工具有一些优点。虽然使用平面技术制造的半导体器件存在某些局限,例如在连续的层之间的晶格失配,但是根据本发明形成的纳米线在选择连续的片段或壳中的半导体材料方面提供更大的灵活性,因此提供更大的可能性来适应纳米线的带结构。纳米线潜在地还具有比平面层较低的缺陷密度,并且通过用纳米线替换半导体器件中的平面层的至少部分,可减少缺陷相关的局限性。此外,纳米线提供具有低缺陷密度的表面作为模板用于进一步外延生长。与基于基底的合成相比,不必考虑基底和线之间的晶格失配。

[0032] 本发明的设备包括至少一个用于生长线的反应器,所述反应器包含一个或多个反应区,用于向反应器提供悬浮于气体中的催化种子颗粒的装置(means),用于向反应器提供包含待形成的线的组分的气态前体的装置,和用于在气相合成中收集由催化种子颗粒生长的线的装置,所述气相合成包括气态前体同时将催化种子颗粒悬浮于气体中。

[0033] 多个反应器(每个反应器提供一个反应区)、或分成不同反应区的反应器、或它们的组合可用于在各线的生长期间使得能够改变生长条件。在加工催化颗粒期间,部分生长的线和完全生长的线被气流序贯地携带通过反应器。

[0034] 优选所述设备还包含用于原位分析形成的线的装置。在本发明的一个实施方案中,所述用于原位分析的装置布置在所述反应区中的一个之后用于检测线性质,并且来自所述用于原位分析的装置的信号反馈至用于控制上游生长条件的装置。

[0035] 本发明的方法和设备的一个优点在于,线可以意想不到地高速率生长。生长速率可能高于 $1\ \mu\text{m}/\text{s}$,这意味着对于 $0.4\times 3\ \mu\text{m}$ 尺寸的典型线,生长时间为几秒。这意味着,在本发明的连续过程中,处理量是巨大的。

[0036] 本发明的实施方案在从属权利要求中限定。当结合附图和权利要求考虑时,由以下发明详述,本发明的其它目的、优点和新的特征将变得显而易见。

[0037] 附图简述

[0038] 现在参考附图来描述本发明的优选实施方案,在附图中

[0039] 图1示意性说明本发明纳米线的轴向生长,

[0040] 图2示意性说明根据本发明,在(a) 具有单一反应器中,和在(b) 延伸至具有多个反应器的模块系统中,在(c-h) 不同的子-模块的实例中,用于形成线的系统,

[0041] 图3示意性说明根据本发明包含pn-结的线的轴向生长,

[0042] 图4示意性说明根据本发明包含pn-结的线的核-壳生长,

[0043] 图5示意性说明根据本发明用于形成包含原位分析模块的线的系统，

[0044] 图6示意性说明根据本发明用于形成基于氮化物的LED结构(其具有不同发射波长)的系统的第二实施方案，

[0045] 图7示意性说明根据本发明用于形成基于氮化物的LED结构(其具有不同发射波长)的系统的第二实施方案，

[0046] 图8示意性说明根据本发明在用于形成线的系统中原位发光测量的布置，

[0047] 图9示意性说明根据本发明在用于形成线的系统中原位吸收测量的布置，和

[0048] 图10和图11显示根据本发明在系统中形成的具有不同构造的线。

[0049] 实施方案的详述

[0050] 就本申请的目的而言，术语“线”是指伸长的物体。如上提及的，这些线的宽度或直径可基本上具有纳米尺寸，通常称为纳米线、纳米晶须、纳米棒等，但是不局限于此。

[0051] 参考图1，从根本上，用于形成本发明线的方法包括

[0052] - 提供悬浮于气体中的催化种子颗粒2，

[0053] - 提供包含待形成的线1的组分的气态前体3,4,和

[0054] - 在气相合成中，由催化种子颗粒2生长线1，所述气相合成包括气态前体3,4同时将催化种子颗粒悬浮于气体中。

[0055] 生长，或其至少一部分，在高温下进行，通常在炉中或在一些其它种类的反应器中，并且通过在催化种子颗粒2的表面上催化分解气态前体3,4,由引发生长开始，并且成核。在成核后，线1定向生长并且形成伸长的物体，即，线。优选气体流动通过反应器，从而携带至少催化种子颗粒和因此在催化种子颗粒上形成的线通过反应器。

[0056] 该方法在本文中就半导体材料而言进行描述，特别是III/V-材料，但是不局限于此。通过举例的方式，图1示意性说明由催化种子颗粒2(例如金)和气态前体TMGa₃和AsH₃形成GaAs线1。如图所示，催化颗粒被气体向前携带至存在气态前体3,4并且发生反应的反应器中。可在进入反应器之前将前体气体加入到气流中或者将前体气体直接加入到反应器中。

[0057] 根据本发明用于形成线的基本系统在图2a中示意性说明。该系统包含至少一个用于生长线1的反应器8,用于向反应器8提供悬浮于气体中的催化种子颗粒的装置9,和用于提供包含线1的组分的气态前体3,4的装置10,该线1在气相合成中自催化种子颗粒生长,所述气相合成包括气态前体同时将催化种子颗粒悬浮于气体中。任选该系统还包含用于收集线1的装置11。该系统还可包含用于原位分析12颗粒和在反应器8中形成的线的装置,例如差示迁移率分析仪(DMA)或其它分析工具来监测线的尺寸或其它性质。

[0058] 在本发明方法的一个实施方案中，线生长在一个或多个依次和/或并联布置的反应器中进行，其中催化种子颗粒的连续流作为气溶胶供应，将其与气态前体3,4混合，随后气体混合物进入其中引发线生长的所述一个或多个反应器的第一反应器。催化种子颗粒2也可通过在所述第一反应器内的气态反应物形成，从而使得能够自身-催化线生长。当在多个反应器中进行线生长时，每个反应器提高线的复杂性，例如，在轴向或径向方向产生pn-结或异质结构。

[0059] 所述系统的反应器、用于提供催化种子颗粒的装置、用于原位分析的装置等不必为单独的室或布置。优选该系统为在在线生产设备中合并的模块系统。特别是，每个反应器

可包含一个或多个依次和/或并联布置的反应区,如以上对反应器所描述的。因此,由于反应区具有与反应器相同的功能,这些术语在下文中可互换使用。图2b示意性说明这样的模块系统,其具有颗粒递送系统9、若干串联和并联布置的生长模块和用于收集通过气流由生长模块带出的颗粒和线的装置。图2显示可掺入到系统中的模块的其它实例:(c) 线生长模块,(d) 壳生长模块,(e) 钝化层生长模块,(f) 原位分析工具12(其中箭头说明可能反馈控制),例如DMA,(g) 具有蒸发来源13的蒸发模块,和(h) 具有等离子体来源14的等离子体-增强的化学蒸气沉积模块,但是不局限于此。

[0060] 图3示意性说明本发明的方法如何可用于形成GaAs线,该线在p-掺杂的GaAs片段和n-掺杂的GaAs片段之间包含轴向pn-结。向反应器提供分别包含III族材料和V族材料的前体3,4以及p-掺杂剂,成核后,p-掺杂的GaAs由催化种子颗粒轴向生长,从而形成GaAs线的第一轴向片段。随后,通过将p-掺杂剂更换为n-掺杂剂,改变生长条件,同时基本上保持与生长条件相关的其它参数,使得第二轴向线片段在先前形成的第一片段上在其纵向方向轴向生长。这说明在轴向生长期间可能改变生长条件,以得到具有不同性质的轴向片段。

[0061] 图4示意性说明在p-掺杂的GaAs核和n-掺杂的GaAs壳之间包含径向pn-结的GaAs线的形成。向反应器提供分别包含III族材料和V族材料的前体3,4以及p-掺杂剂,成核后,p-掺杂的GaAs由催化种子颗粒轴向生长,从而形成GaAs线的核。随后,通过提高温度和/或V/III比率以促进径向生长和通过将p-掺杂剂更换为n-掺杂剂,改变生长条件。从而在先前形成的核上在其径向方向径向生长壳。这说明可能改变生长条件,以在轴向生长和径向生长之间转换。

[0062] 虽然用GaAs进行举例说明,但是应理解,其它III/V半导体材料以及包含II族和VI族材料的半导体材料可采用相同的方式加工。例如以上实例的气态前体可更换为TMIn和PH₃,以形成InP线。如本领域技术人员理解的,不必改变反应器构造以由不同的气态前体形成线,只需简单地转换气态前体。此外,例如在图3和图4中举例说明的那些过程可在含有或不含掺杂剂下进行。也可生长绝缘体。在反应器内的单一或多个反应器或反应区可用于改进具有不同组成、掺杂或传导类型的片段、核或壳的形成。此外,轴向和径向生长不必完全分开,而是线可同时径向和轴向生长。通过选择适当的气态前体、流量、温度、压力和颗粒尺寸,可使得线材料在轴向或径向方向生长,或者以两种生长模式的组合生长。

[0063] 催化种子颗粒可由单一元素或两个或更多个元素的组合组成,以有助于线生长或掺杂线。气态前体也可用于掺杂线。

[0064] 在预先形成催化种子颗粒的情况下,所述用于提供催化种子颗粒9的装置可包含颗粒发生器。通过一系列的现有技术方法,颗粒发生器生产具有或多或少尺寸-选择的颗粒的气溶胶。通过蒸发/冷凝、喷雾或蒸气热解、火花放电、激光烧蚀、电喷雾胶态颗粒等,可进行颗粒发生。通过气体迁移率分类可进行尺寸选择,例如,通过使用DMA、虚拟碰撞或仅通过良好受控的颗粒形成。对于许多应用,期望气溶胶颗粒带电荷,这可通过放射性源、电晕放电、热或光学发射电子等来完成。用于颗粒发生的典型系统描述于Magnusson等,Gold nanoparticles: production, reshaping, and thermal charging(金纳米颗粒:生产、改形和带热电), J Nanoparticle Res,1,243-251 (1999)。

[0065] 如上提及的,该系统可包含一个或多个反应器或反应区,其中每个反应器或反应区为线增加新的功能层。这样的模块系统示于图5a-b,并且在下文进一步描述。取决于生长

参数,例如前体分子、温度、压力、流量、颗粒密度和颗粒尺寸,可加入新的功能层,作为先前形成的线的轴向延伸、作为径向壳、或作为轴向和径向生长二者的组合。形成的层可具有类似或不同的材料,即,均质-或异质外延,和具有类似或不同的传导类型,例如,pn-结。功能层不局限于通过外延形成的结晶层,而是也可为无定形层例如氧化物,提供钝化和/或绝缘功能。使用表面活性剂或聚合物壳涂布线,或者冷凝牺牲层(sacrificial layer)用于后期再分散的化学反应是其它可能性。

[0066] 对于一些生长条件,可向反应器或反应区加入另外的模块。例如可加入等离子体发生器以改变化学反应,使得反应速率能够更高。这是重要的,尤其是如果在线上形成的线或层在低温下通过稳定的前体生长,该稳定的前体通常需要高温来分解。其中此点可能有用的典型实例为由氨生长氮化物。

[0067] 在反应器或反应区之前或之间,可放置其它部件,例如用于使颗粒或线带电荷的装置。通过利用线相当低的扩散系数,管型吸收过滤器可用于从气流除去前体分子和小的颗粒。前体和反应物从而可在生长反应器之间更换,不只是加入。尺寸分类工具(例如DMA或虚拟碰撞器)也可用于精炼气流(即,气溶胶),或作为原位分析,如以下说明的。

[0068] 参考图5,在下文中,就生长含有pn-结的GaAs线而言,描述本发明方法的一种实现方式。该系统包含颗粒递送系统,该颗粒递送系统可由任何前面提及的颗粒发生器组成。产生颗粒,随后自颗粒递送系统被气流(例如H₂或N₂)携带。下文中,含有颗粒或线的气流称为气溶胶。GaAs (n-型)线生长模块由反应炉和用于前体分子的气体递送系统组成。在这种情况下,前体分子为TMGa、AsH₃和SiH₄。TMGa和AsH₃形成GaAs材料,而SiH₄使线掺杂Si,产生n-型材料。将前体分子与气溶胶混合,然后进入反应炉。进入反应炉之后,前体与气溶胶中的颗粒反应,形成n-型GaAs线。改变生长参数(温度、流量、压力等),以得到期望的性质(长度、晶体结构、形状等)。在GaAs (n-型)线生长模块之后,现在由载气和n-型GaAs线组成的气溶胶离开GaAs线生长模块,并且分成小流量和大流量。小流量进入DMA,该DMA分析线尺寸分布。较大流量进入下一个线生长模块。GaAs (p-型)线生长模块设计为在先前生长的n-型GaAs线的顶部生长p-型GaAs的轴向延伸。该生长模块具有与GaAs (n-型)线生长模块基本上相同的设计,只是前体体现在由TMGa、AsH₃和DEZn组成。TMGa和AsH₃形成GaAs材料的轴向延伸,而DEZn使线掺杂Zn,产生p-型材料。在该炉中的生长参数不必与先前生长模块的生长参数相同,而是经优化,以得到具有高品质p-型GaAs材料的线的轴向延伸。当离开GaAs (p-型)线生长模块之后,气溶胶分成小流量和大流量。小流量进入DMA,该DMA分析线尺寸分布。大流量进入线收集模块,该收集模块可通过任何前面提及的方法来收集线。

[0069] 通过使用多个用于原位分析的装置,例如图5的两个原位DMA,在线生长的中间状态可监测线生长过程,并且如果需要,可调节生长参数,以得到具有期望性质的一致的高品质线。

[0070] 如上提及的,所述本发明的方法和系统可用于形成复杂的线结构。通过举例的方式,图6示意性说明用于生长基于氮化物的发光二极管(LED)的系统,该二极管适于在不同波长下提供发射。该系统包含串联布置的颗粒递送系统、GaN (n-型)线生长模块,接着是并联布置的InGaN壳生长模块,随后是AlGaN (p-型)壳模块,最后是用于颗粒/线收集的装置。因此,将气流分成并联的InGaN壳生长模块,其适于形成具有不同组成的InGaN壳,即,In_xGa_{1-x}N、In_yGa_{1-y}N和In_zGa_{1-z}N,其中x≠y≠z。由于在每一个分支中的生长条件不同,线将

得到不同的发射特性。例如,可实现适于在红色、绿色和蓝色波长区中发射的线。通过将来自InGaN壳生长模块的至少部分形成的线收集成为共同的气流,可同时生长和收集不同的线用于白光LED的组件。

[0071] 图7示意性说明如图6所示的类似系统,但是,在生长期间可能具有更多的控制,这是因为不同的InGaN量子阱得到单独适于量子阱结构的不同的壳。除了图6系统的并联的InGaN壳生长模块以外,每个InGaN壳生长模块接着是p-AlGaN生长模块。然而,对于不同的线,n-GaN线生长模块和接着p-AlGaN壳生长模块的AlO钝化层生长模块可能相同,以降低系统的复杂性。

[0072] 系统的灵活性允许若干原位分析工具12以测量和监测使用其它线生长技术不可得到的性质。这允许瞬时反馈以调节系统,使得可能以在其它方法中不可能的方式连续微调材料参数。

[0073] 通过举例的方式,通过使用DMA可实现线尺寸测量和分类。DMA或用于原位分析的任何其它装置可串联或并联偶联,这取决于测量对于气流是侵袭性的或非侵袭性的。串联偶联DMA可根据气溶胶中线的尺寸而对其进行分类。所分类的尺寸和尺寸分布取决于DMA的性质和设置。并联偶联时,小的气溶胶流可提取至DMA,用于几乎非侵袭性的测量。在这种情况下,DMA可在其尺寸检测范围内扫描,以得到气溶胶的尺寸分布。这可通过仅消耗小部分气流而实现,因此保持线的高生产率。

[0074] 通过照明气流,可采用非侵袭性的方式研究线的光学性质。光源应优选为光能比一种或多种材料(线由其组成)的带隙高的激光。通过使用光检测器,可研究来自线的发光。这使得能够监测线的光学性质,这可用于调节生长参数,以得到期望的线性质。这与其它生长方法不同,在于,在每个连续的生长反应器或反应区之后线可快速冷却下来,并且在线生长中,在每个步骤之间,可使用对温度敏感的发光技术。

[0075] 其它可能的原位光学方法包括吸收光谱学,其中吸收路径理想地沿着线流动;拉曼光谱(尤其是相干反斯托克斯拉曼光谱,CARS),其也可在反应炉内部使用,以研究分子的分解和温度梯度;和飞行X-射线粉末衍射。

[0076] 取决于待生产的线的类型,不同的收集方法是可能的。对于带电荷的线,借助电场容易地将其收集在任何基底上。气溶胶可鼓泡通过液体,以从气流中移出线,其含有或不含表面活性剂分子,以防止线附聚。容易再分散的线可在过滤器中作为干燥的粉末收集。

[0077] 图8示意性说明根据本发明在用于形成线的系统中原位发光(PL)测量的布置。该PL布置包含光源和在例如透明的石英管处布置的光检测器。对于适当的发光测量,光源应为光能比流动通过所述透明的石英管的线的半导体材料的带隙高的激光。

[0078] 图9示意性说明根据本发明在用于形成线的系统中原位吸收测量的布置。该原位吸收测量布置包含光源和在例如透明的石英管处布置的吸收检测器。对于吸收测量,光应由具有校准的光的白色光源发出。吸收检测器优选对准光源放置,使得气溶胶的吸收体积最大化。

[0079] 作为通过本发明的方法和系统形成的线的其它实例,图10和图11显示在两种不同的生长条件(下文中分别称为(i)和(ii))下生长的GaAs纳米线的扫描电子显微镜(SEM)图像。在(i) 1775°C或(ii) 1825°C的设定温度的高温炉中,由熔融的Au产生Au附聚物。在生长系统的不同模块之间,Au附聚物被1680 sccm N₂载气(下文中含有Au附聚物/颗粒的载气称

为气溶胶)携带。在高温炉之后,Au附聚物各自带有单一电子。通过使用该单一电子电荷,通过差示迁移率分析仪对Au附聚物进行尺寸选择,在这种情况下,设定为50nm。气溶胶经过温度为450℃的烧结炉,该烧结炉将Au附聚物压紧成为球形Au颗粒。在烧结炉之后,气溶胶与前体气体TMGa和AsH₃混合,设定摩尔流量分别为 2.4×10^{-2} mmo1/分钟和 2.2×10^{-2} mmo1/分钟。气溶胶(包括前体气体)进入设定温度为(i) 450℃或(ii) 625℃的反应炉。在反应炉内,前体分解,以形成材料组分Ga和As。将材料组分供应至气相中的Au颗粒,而GaAs种子晶体在Au颗粒上成核。经由两种不同的生长模式继续进行线的连续生长:(i) 轴向生长模式,其中将材料掺入到在Au颗粒和形成线的GaAs晶种之间的界面,(ii) 轴向和径向生长模式的组合,其中在Au颗粒-GaAs界面处和在所形成的线的侧面上均掺入材料组分,形成具有圆锥形状的线。在反应炉之后,线被载气运送至沉积室,其中向Si基底施加6kv的电压,以沉积带电荷的线。如图10所示,Au颗粒可见,并且与较暗的纳米线相比,具有亮反差。如图11所示,Au颗粒可见,且在圆锥形状的纳米线的顶端具有亮反差。

[0080] GaAs纳米线的形成通常在380℃-700℃的温度状况发生,这取决于形成的纳米线的期望形状和性质。较高的温度通常导致较高的生长速率,即,在设定的生长时间内较长的纳米线,而且在圆锥形状中,还对晶体结构和杂质掺入有影响。除了温度以外,V族材料前体与III族材料前体的比率,即,V/III比率,是重要的。如果V/III比率太低,通常低于0.2,则在富含III族的环境中继续进行纳米线生长,这可降低生长速率和材料品质。如果V/III比率太高,通常高于5,则由于III族材料不可溶解于Au颗粒中,纳米线难以成核。GaAs纳米线的形成通常在50-1100毫巴的反应器内部总压力下发生。较低的压力降低气相中的超饱和度,这可减少寄生的气相反应。较高的压力提高气相中的超饱和度,这可提高Au颗粒中的超饱和度,并且提高生长速率。压力也可用于控制在生长反应器中的停留时间。

[0081] 应注意到,参数(例如温度、前体流量、V/III比率和压力)取决于使用的前体分子,这是由于仅掺入实际上到达生长界面的材料。如果前体可承受较高的温度而没有反应,则纳米线-形成反应最可能在较高的温度下发生。

[0082] 以上关于生长参数的讨论主要对于单一阶段生长有效,其中成核和线生长在单一的反应区中发生。对于多阶段生长,与随后的生长步骤相比,第一成核阶段通常应在较高的温度、较低的前体流量和较低的V/III比率下进行。

[0083] 与MOVPE相比,在所描述的过程中纳米线形成通常在较低的V/III比率但是类似的温度下发生。由于参数(例如温度、压力、流量和V/III比率)取决于用于形成纳米线的精确化学性(exact chemistry),应理解的是,在不同的参数下可形成不同的材料。例如,由于NH₃前体较高的稳定性,III-氮化物可在较高的温度下形成,而InAs生长在较低的温度下进行。

[0084] 用于形成本发明方法和系统的线的合适材料包括但不限于:

- [0085] - InAs、InP、GaAs、GaP及其合金(In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y})
- [0086] - InSb、GaSb及其合金(In_xGa_{1-x}Sb)
- [0087] - AlP、AlAs、AlSb及其合金,例如AlP_{1-x}As_x
- [0088] - 与Al成合金的InGaAsP,例如Al_xGa_{1-x}As
- [0089] - 与Sb成合金的InGaAsP,例如GaAs_ySb_{1-y}
- [0090] - InN、GaN、AlN及其合金(In_xGa_{1-x}N)

- [0091] - Si、Ge及其合金,即($\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$)
- [0092] - CdSe、CdS、CdTe、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、MgSe、MgTe及其合金
- [0093] - SiO_x 、C (金刚石)、C (碳纳米管)、SiC、BN
- [0094] 用于催化种子颗粒的合适材料包括但不限于:
- [0095] - Au、Cu、Ag
- [0096] - In、Ga、Al
- [0097] - Fe、Ni、Pd、Pt
- [0098] - Sn、Si、Ge、Zn、Cd
- [0099] - 以上的合金,例如,Au-In、Au-Ga、Au-Si
- [0100] 在过程中用于携带催化种子颗粒和线的合适气体包括但不限于: H_2 、 N_2 或其混合物;或He、Ar。
- [0101] 合适的掺杂剂包括但不限于
- [0102] - InGaAl-AsPSb系统:n-掺杂剂:S、Se、Si、C、Sn;p-掺杂剂:Zn、Si、C、Be
- [0103] - AlInGaN系统:n-掺杂剂:Si;p-掺杂剂:Mg
- [0104] - Si:n-掺杂剂:P、As、Sb;p-掺杂剂:B、Al、Ga、In
- [0105] - CdZn-OSSeTe系统:p-掺杂剂:Li、Na、K、N、P、As;n-掺杂剂:Al、Ga、In、Cl、I
- [0106] 根据关于化学式的常用命名法,由元素A和元素B组成的化合物通常表示为AB,其应解释为 A_xB_{1-x} 。
- [0107] 应理解,线生长可包含一个或多个蚀刻步骤,其中将材料除去而不是在线上生长。蚀刻也可用于分开径向和轴向生长,其例如使得能够降低线的锥度(tapering)或对线简单的形状控制。
- [0108] 线的尺寸取决于许多因素,例如形成线的材料、线的预期应用和对形成的线品质的要求。优选线的直径小于 $10\ \mu\text{m}$,更优选地,特别是对于形成包含晶格失配的层或片段的线,线直径小于300nm。
- [0109] 由于本发明的线可具有各种横截面形状,直径(可互换地称为宽度)意指指有效直径。
- [0110] 虽然结合目前认为是最实用和优选的实施方案描述了本发明,但应理解的是,本发明不局限于所公开的实施方案,相反,旨在涵盖在所附权利要求书范围内的各种修改和等价布置。

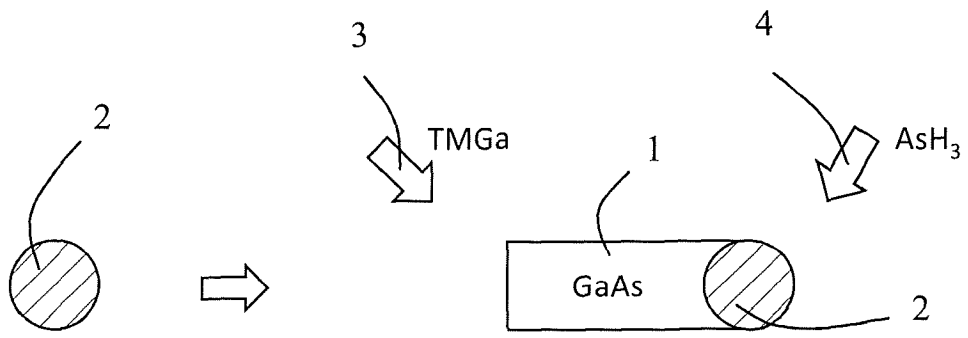


图 1

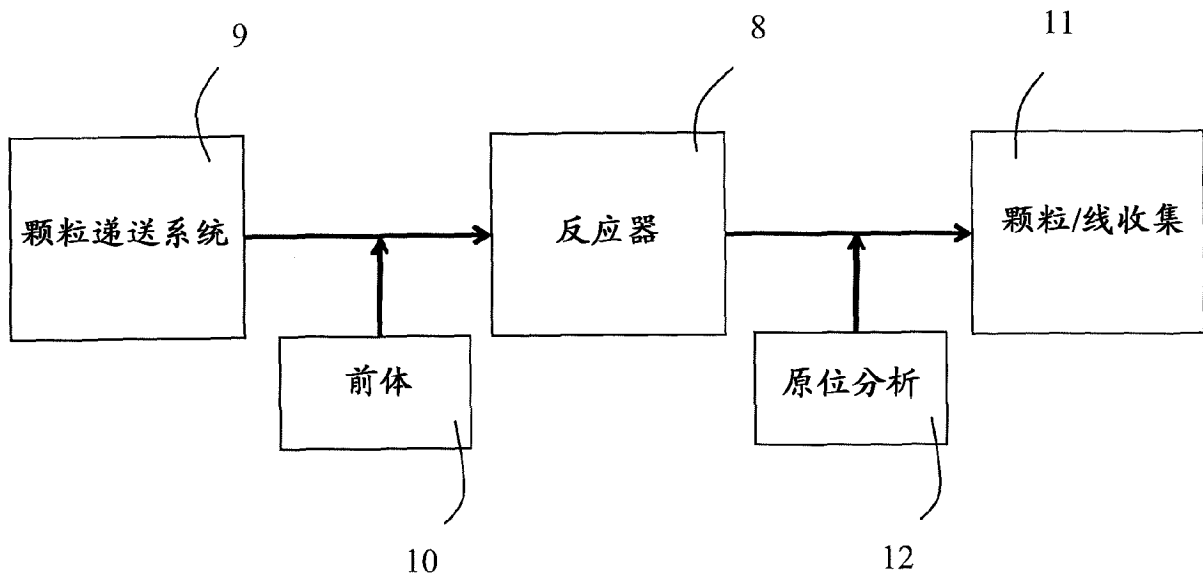


图 2a

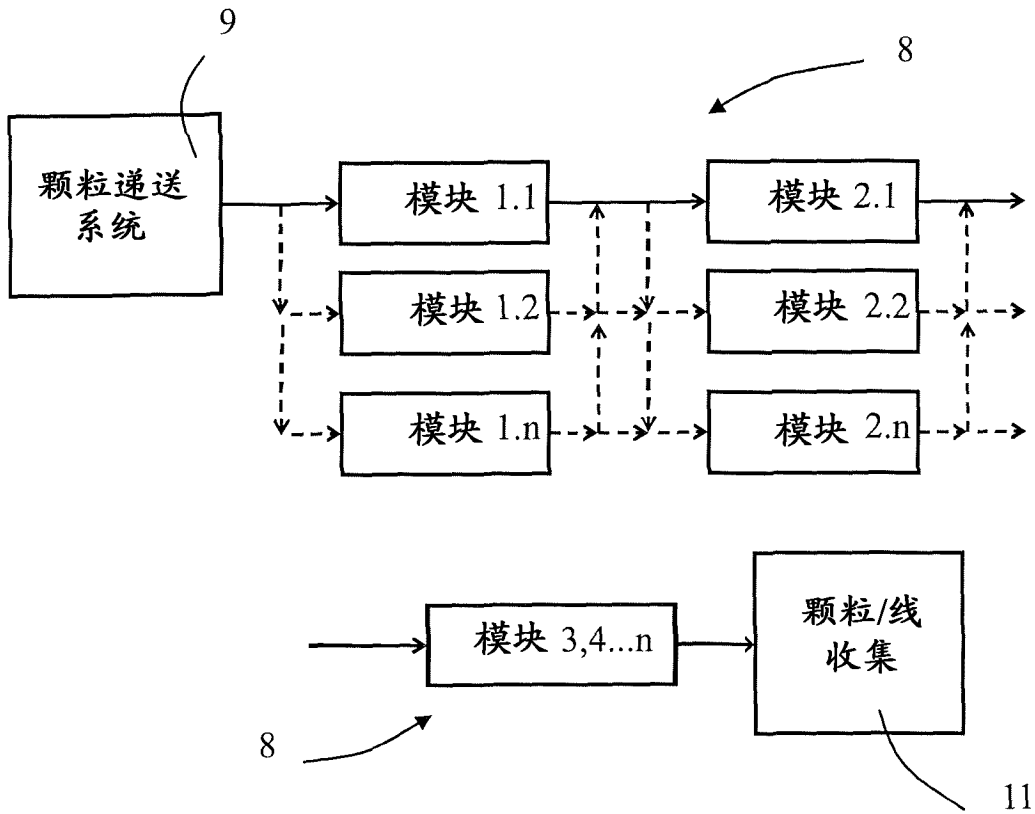


图 2b

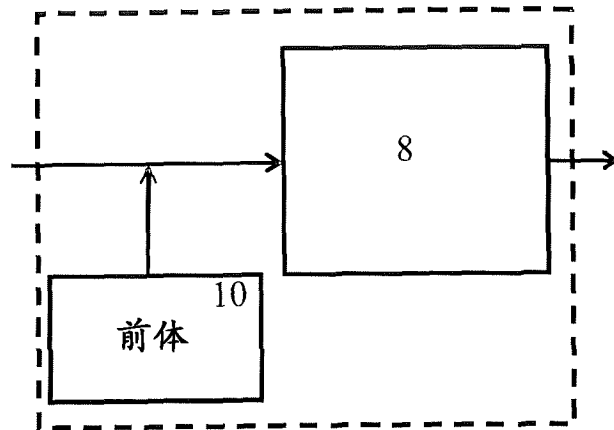


图 2c

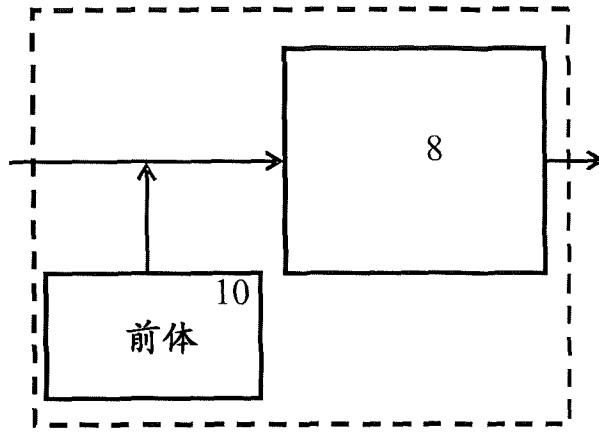


图 2d

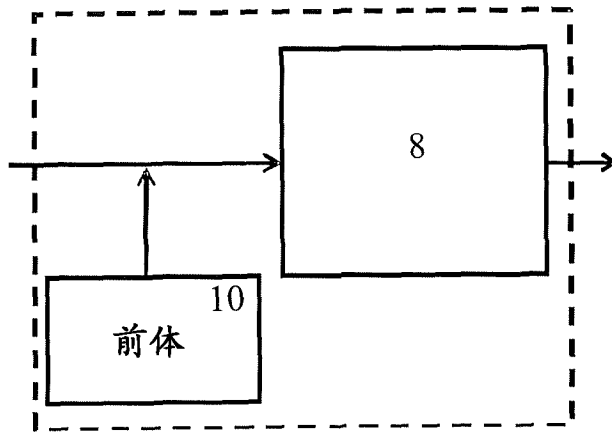


图 2e

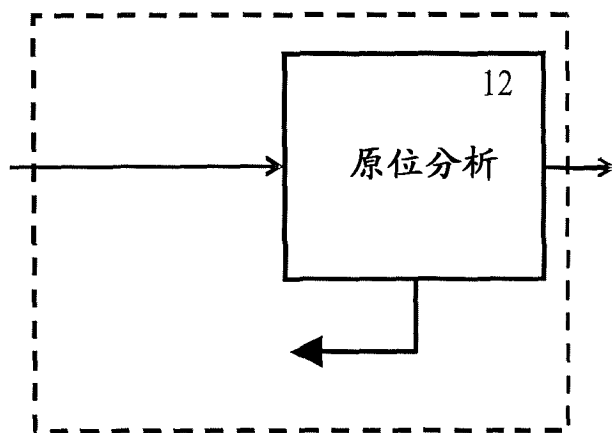


图 2f

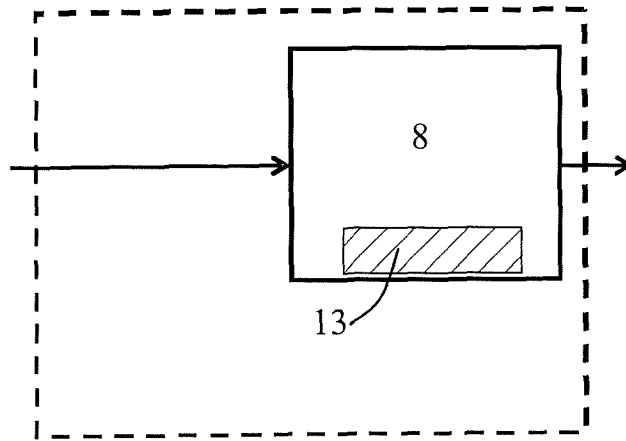


图 2g

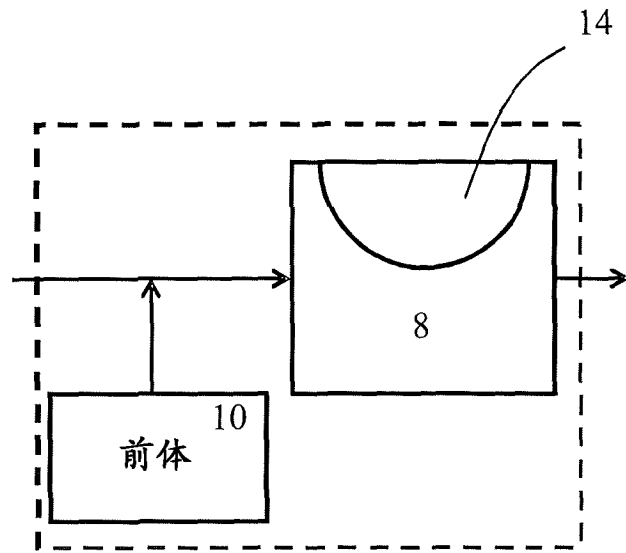


图 2h

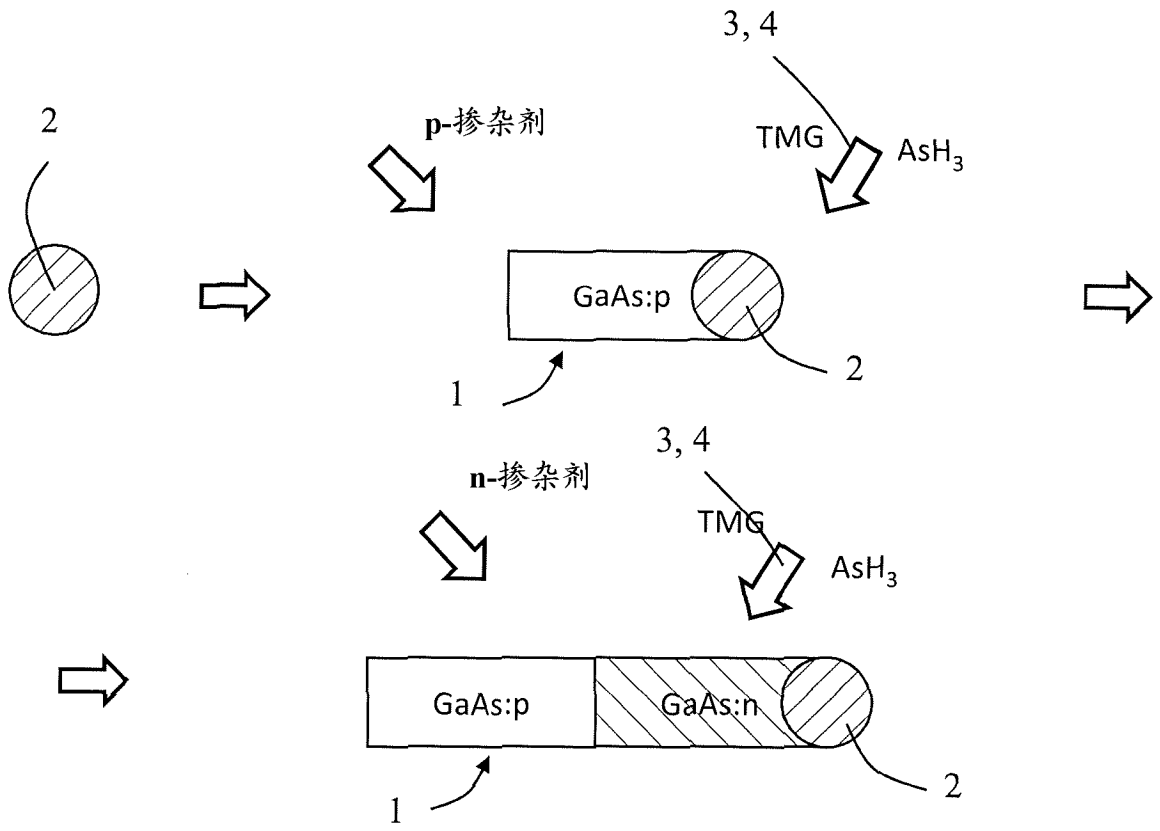


图 3

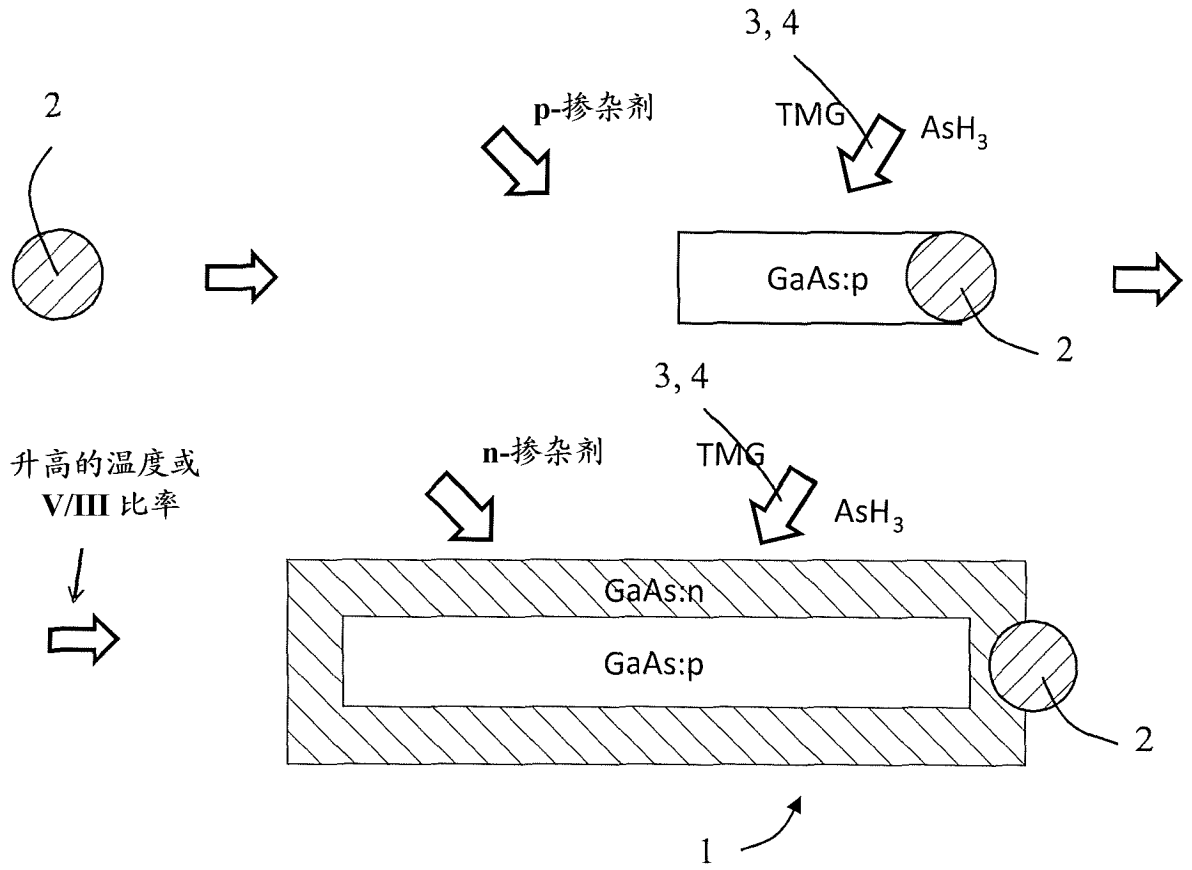


图 4

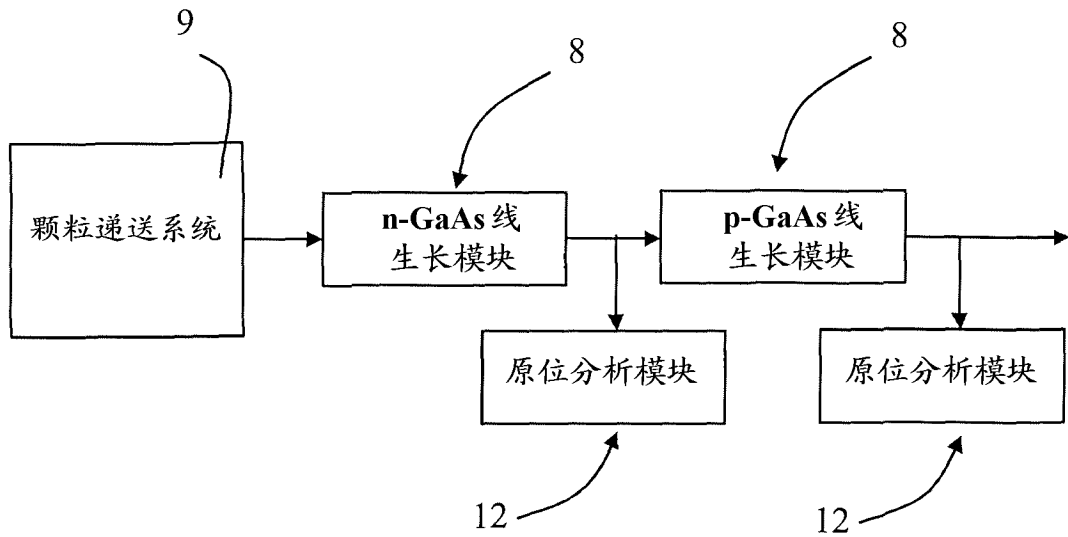


图 5

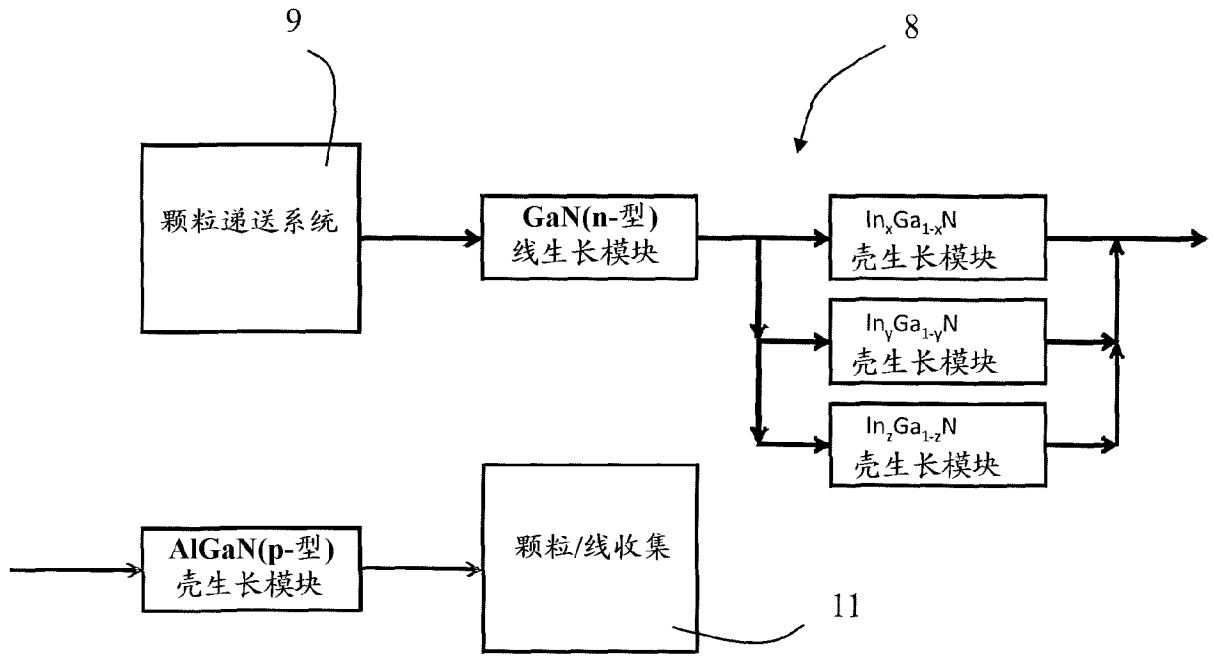


图 6

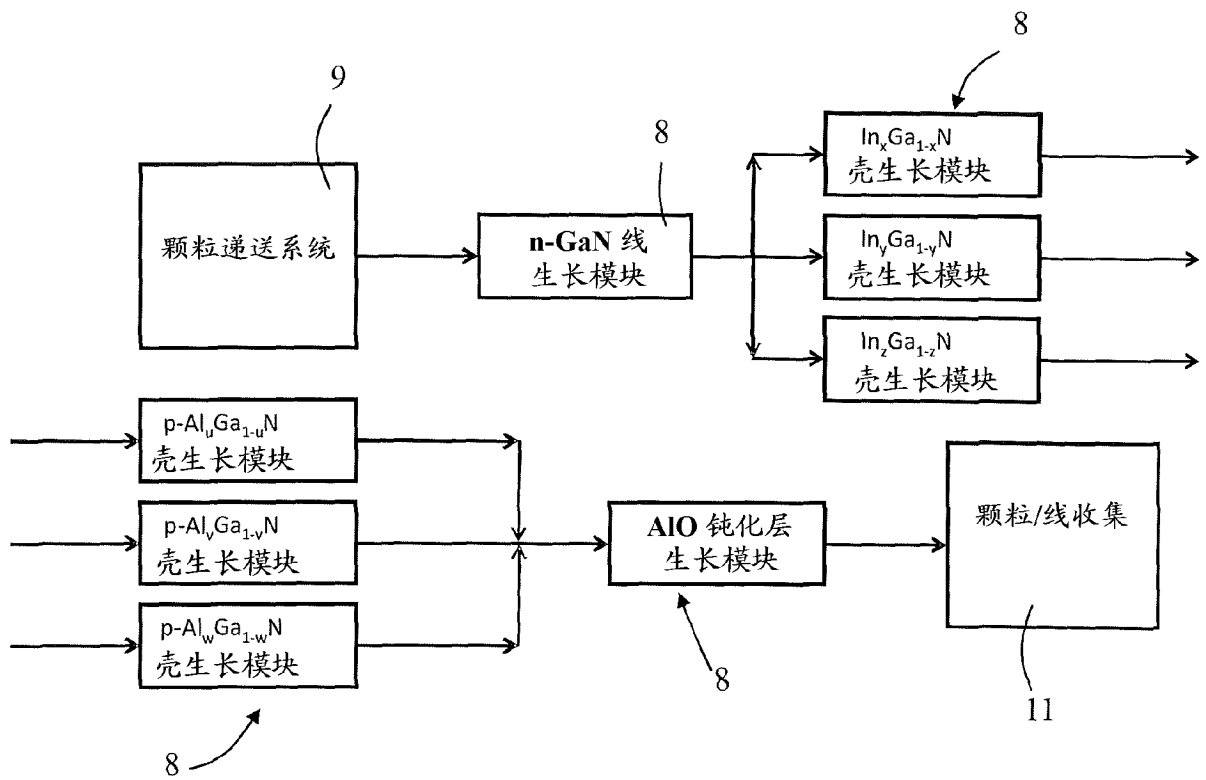


图 7

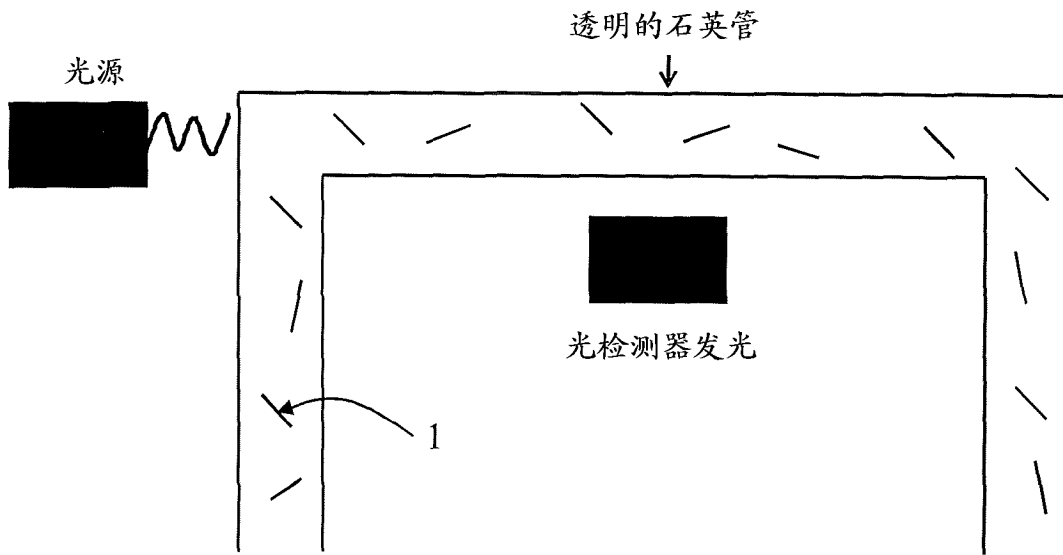


图 8

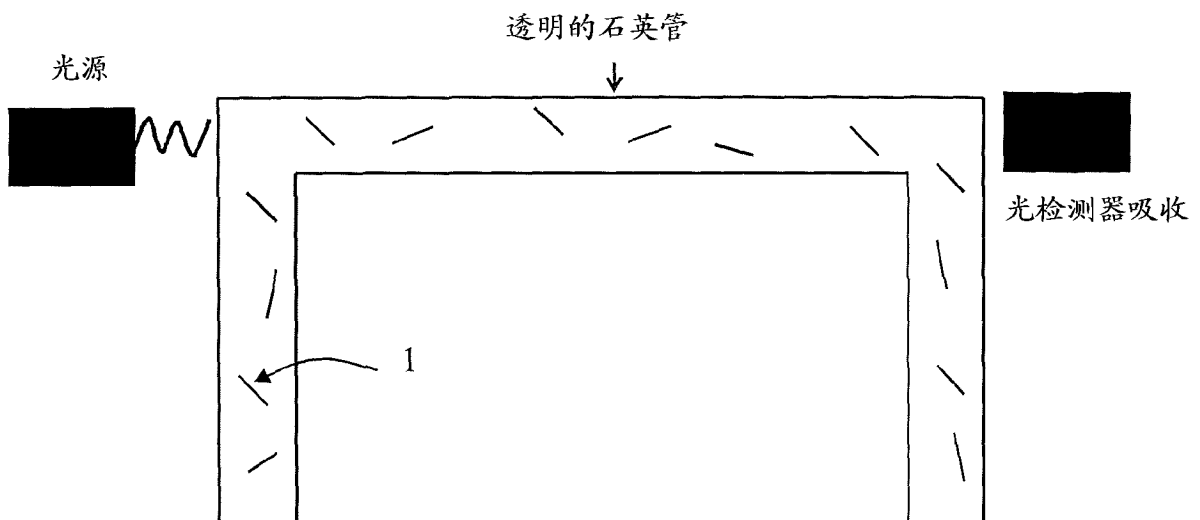


图 9

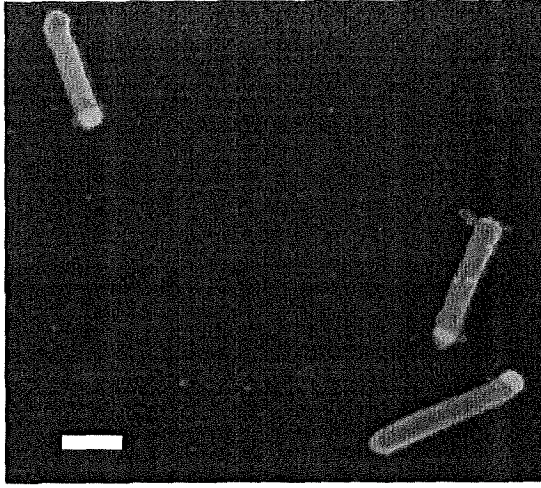


图 10

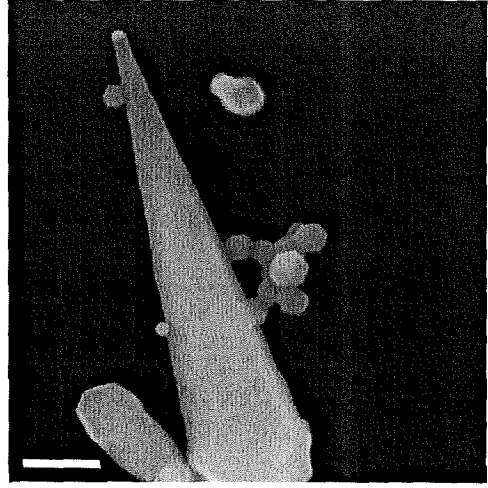


图 11