



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104508190 B

(45)授权公告日 2017.12.15

(21)申请号 201380039432.7
 (22)申请日 2013.05.24
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 104508190 A
 (43)申请公布日 2015.04.08
 (30)优先权数据
 61/651724 2012.05.25 US
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2015.01.23
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/SE2013/050594 2013.05.24
 (87)PCT国际申请的公布数据
 W02013/176619 EN 2013.11.28
 (73)专利权人 索尔伏打电流公司
 地址 瑞典隆德
 (72)发明人 G.阿科特 M.马格努斯森
 O.波斯特 K.德佩特 L.萨姆伊森
 J.欧森
 (74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
 司 72001
 代理人 周李军 杨思捷

(51)Int.Cl.
 C30B 25/02(2006.01)
 C30B 29/60(2006.01)
 C30B 25/00(2006.01)
 (56)对比文件
 US 2007/0107654 A1,2007.05.17,
 WO 2011/142717 A1,2011.11.17,
 US 2007/0107654 A1,2007.05.17,
 US 2003/0192471 A1,2003.10.16,
 CN 100500950 C,2009.06.17,
 US 2005/0170089 A1,2005.08.04,
 CN 1917120 A,2007.02.21,
 CN 101681813 A,2010.03.24,
 CN 101910050 A,2010.12.08,
 CN 1745468 A,2006.03.08,
 CN 101410950 A,2009.04.15,
 CN 1810640 A,2006.08.02,
 CN 101111305 A,2008.01.23,
 CN 102320594 A,2012.01.18,
 CN 1548369 A,2004.11.24,
 CN 1850598 A,2006.10.25,
 CN 102170947 A,2011.08.31,
 US 2005/0230240 A1,2005.10.20,

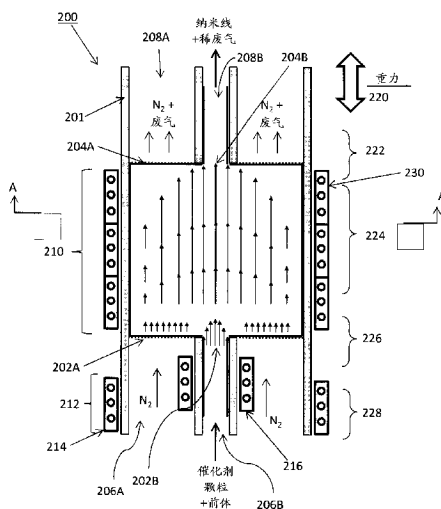
审查员 李晓娜

权利要求书4页 说明书15页 附图18页

(54)发明名称
 同心流反应器

(57)摘要

一种气相纳米线生长装置,其包括反应室(200)、第一输入端和第二输入端(202B,202A)。第一输入端同心位于第二输入端内,并且第一输入端和第二输入端经布置,使得从第二输入端输送的第二流体在从第一输入端输送的第一流体和反应室壁之间提供包覆。可用催化剂颗粒气溶胶生长纳米线。



CN 104508190 B

1. 一种气相纳米线生长装置,所述气相纳米线生长装置包括:

第一反应室;

第一输入端;

第二输入端;

构造成提供催化剂颗粒至第一输入端的催化剂颗粒入口;

与催化剂颗粒入口流体连接的催化剂颗粒气溶胶源;

第一金属有机前体储器,该第一金属有机前体储器流体连接于第一输入端并构造成提供金属有机前体以生长纳米线,该纳米线包括第III-V族或第II-VI族半导体纳米线;

第二惰性气体储器,该第二惰性气体储器流体连接于第二输入端;

第一输出端和第二输出端,所述第一输出端和第二输出端位于所述第一反应室的与所述第一输入端和第二输入端相对的壁,其中所述第一输出端同心位于所述第二输出端内;

其中所述第一输入端同心位于所述第二输入端内,并且所述第一输入端和第二输入端经构造使得从所述第二输入端输送的第二流体在从所述第一输入端输送的第一流体和所述第一反应室的壁之间提供包覆;

流体连接于第一反应室的第二反应室,所述第二反应室具有第三输入端,第四输入端、第三输出端和第四输出端,

其中第一反应室的第一输出端流体连接于第二反应室的第三输入端,第一反应室的第二输出端流体连接于第二反应室的第四输入端。

2. 权利要求1的装置,其中所述第二输出端进一步包括一个多孔滤板或多个多孔滤板。

3. 权利要求1的装置,所述装置进一步包括一个或多个构造成加热所述反应室的加热器,和一个或多个构造成加热所述第一输入端和第二输入端的加热器。

4. 权利要求1的装置,其中所述第一反应室为圆筒,所述第一输入端构造成在所述圆筒的中部提供前体气体,所述第二输入端构造成围绕所述圆筒的外周提供包覆气体。

5. 权利要求1的装置,其中所述反应室为长方体。

6. 权利要求3的装置,所述装置进一步包括位于所述第一输入端和第二输入端或第一输出端和第二输出端至少之一中的热电偶,和构造成监测所述一个或多个热电偶并调节所述一个或多个加热器的控制器。

7. 权利要求1的装置,所述装置进一步包括操作性连接到所述第二输出端的冷却元件。

8. 权利要求1的装置,所述装置进一步包括至少一个提升机构,该提升机构构造成移动所述第一输入端和第二输入端,移动所述第一输出端和第二输出端,或既移动所述第一输入端和第二输入端也移动所述第一输出端和第二输出端,使得可以增加或减小所述第一输入端和第二输入端与所述第一输出端和第二输出端之间的距离。

9. 权利要求1的装置,其中所述第一输入端和第二输入端与所述第一输出端和第二输出端包括连接到相应输入端和输出端的相应输入导管和输出导管。

10. 一种制造半导体纳米线的方法,所述方法包括:

将第一气流提供到第一反应室,其中所述第一气流包括用于制造所述半导体纳米线的第一前体;

将第二气流提供到所述第一反应室,其中所述第二气流形成使所述第一气流与第一反应室的壁分隔的包覆;

在第一气流中由气溶胶提供纳米线生长催化剂颗粒；

将具有第一导电类型的第一掺杂剂气体加入到所述第一气流以在第一反应室中在气相中生长第一导电类型的半导体纳米线；和

在加入所述第一掺杂剂气体的步骤后将具有第二导电类型的第二掺杂剂气体加入，以在所述半导体纳米线中形成p-n或p-i-n结，

其中该半导体纳米线包括单晶的III-V族或II-VI族半导体纳米线；

其中所述包含催化剂颗粒的第一气流顺序流动通过所述第一反应室的一个或多个反应区域，以便从所述催化剂颗粒生长纳米线，并且在通过所述反应区域后生长的纳米线由所述第二气体包覆环绕的第一气流携带；且

其中第一气流的流速大于第二气流的流速以形成第一气流的直径的扩大。

11. 权利要求10的方法，其中所述第一气流包含前体分子，所述前体分子在所述第一反应室内裂解，并形成纳米线生长催化剂颗粒。

12. 权利要求10的方法，其中所述催化剂颗粒具有相互不同的大小。

13. 权利要求10的方法，其中所述催化剂颗粒带电荷。

14. 权利要求10的方法，其中所述第一气流包含用于制造所述纳米线的第二前体。

15. 权利要求10的方法，其中所述第二气流包含惰性载气。

16. 权利要求10的方法，所述方法进一步包括加热所述第一反应室。

17. 权利要求10的方法，所述方法进一步包括预热所述第一气流。

18. 权利要求10的方法，所述方法进一步包括预热所述第二气流。

19. 权利要求10的方法，其中所述第二气流沿着所述第一反应室的壁处于层流中。

20. 权利要求10的方法，其中第一气流和所述第二气流同心在所述第一反应室中流动，并且所述第一气流由所述第二气流环绕。

21. 权利要求10的方法，其中所述第一气流包括包含催化剂颗粒的所述气溶胶和所述第一前体及第二前体，所述第二气流包括惰性气体，且包含所述纳米线的第一气流在离开所述第一反应室后收集。

22. 权利要求10的方法，所述方法进一步包括监测通到所述第一反应室的第一输入导管中第一气流的温度，并根据监测的温度调节所述第一气流的温度。

23. 权利要求22的方法，所述方法进一步包括监测通到所述第一反应室的第二输入导管中第二气流的温度，并根据监测的温度调节所述第二气流的温度。

24. 权利要求23的方法，其中所述第一反应室包括第一输入端和第二输入端，以将所述第一气流和第二气流输入到所述第一反应室，并包括第一输出端和第二输出端，以从所述第一反应室去除所述第一气流和第二气流，所述方法进一步包括升高或降低所述第一反应室中的第一输入端和第二输入端或第一输出端和第二输出端，从而减小或增加所述第一反应室中反应区域的长度。

25. 权利要求10的方法，其中所述纳米线包括具有在纵向上分离的p-型和n-型区域的纵向纳米线。

26. 权利要求25的方法，其中控制温度范围、压力范围或前体浓度范围的一个或多个，以形成纵向纳米线。

27. 权利要求10的方法，其中所述纳米线包括具有由第二导电类型壳包围的第一导电

类型芯的径向纳米线。

28. 权利要求14的方法,其中所述第一前体包括第IIIA族金属有机化合物,所述第二前体包括第VA族化合物。

29. 权利要求28的方法,其中所述第一前体包括三甲基镓或三乙基镓,所述第二前体包括砷。

30. 权利要求10的方法,其中所述催化剂颗粒包括Au、Ag、Cu、Fe、Ni、Ga、In或Al中的一种或多种。

31. 权利要求10的方法,其中所述纳米线包括GaAs、InP、GaP、 $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ 、 $Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ 、GaSb、 $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$ 、GaN、InN、AlN、 $Al_zGa_xIn_{1-x-z}N$ 、Si、SiC、Ge或 Si_xGe_{1-x} ,其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$,且 $0 \leq z \leq 1$ 。

32. 权利要求10的方法,其中所述纳米线通过化学气相沉积于所述第一气流中气相内的催化剂颗粒上生长。

33. 权利要求10的方法,所述方法进一步包括收集纳米线,和以下至少之一:在基体上使所述纳米线沉积或取向。

34. 权利要求10的方法,其中所述纳米线在连续过程中制造和收集。

35. 权利要求33的方法,其中所述基体位于所述第一反应室外,且在从所述第一反应室离开后从所述第一气流收集所述纳米线。

36. 权利要求10的方法,其中所述第一气流的时间、温度和气体组成概况由所述第二气流限制,以制造具有受控尺寸分布的纳米线。

37. 权利要求10的方法,其中所述第二气流减小所述反应器的壁对所述第一气流中纳米线生长的影响。

38. 权利要求10的方法,所述方法进一步包括利用所述第一气流或第二气流的流速至少之一控制所述纳米线的长度分布。

39. 权利要求10的方法,所述方法进一步包括控制具有窄速度分布的所述催化剂颗粒在所述第一反应室中的停留时间,以控制在所述第一反应室中生长的纳米线的长度分布。

40. 权利要求10的方法,其中所述纳米线长度的标准偏差为平均纳米线长度的 $\leq 5\%$ 。

41. 权利要求40的方法,其中标准偏差为3-5%之间。

42. 权利要求10的方法,所述方法进一步包括:

将所述纳米线从所述第一反应室提供到第二反应室;

将第三气流提供到所述第二反应室,其中所述第三气流包括用于制造所述纳米线的第二前体;

将第四气流提供到所述第二反应室,其中所述第四气流形成使所述第三气流与所述第二反应室的壁分隔的包覆;和

进一步在所述第二反应室内在气相中生长所述纳米线。

43. 权利要求42的方法,其中所述第二前体不同于所述第一前体。

44. 权利要求42的方法,其中加入具有第二导电类型的所述第二掺杂剂气体包括将所述第二掺杂剂气体加入到所述第二反应室中的第三气流,以在所述第一导电类型的半导体纳米线上形成第二导电类型部分。

45. 权利要求42的方法,所述方法进一步包括在达到所述第二反应室之前从所述第一

反应室去除所述第二气流。

46. 权利要求10的方法,其中:所述反应室为圆筒;所述第一气流在所述圆筒中部流动;所述第二气流围绕所述圆筒外周流动。

47. 权利要求10的方法,其中所述第一反应室没有沉积基体。

同心流反应器

[0001] 领域

[0002] 本发明涉及形成线,特别涉及在无基体存在下气相合成线。

[0003] 背景

[0004] 小的细长物体,通常称为纳米线、纳米棒、纳米晶须等,且一般包括半导体材料,至今已用以下途径之一合成:

[0005] - 液相合成,例如胶体化学方法,如由Alivisatos等在US 2005/0054004中例示,

[0006] - 从基体外延生长,利用或不利用催化颗粒,如由Samuelson等分别在WO 2004/004927和WO 2007/10781中展现的工作例示,或者

[0007] - 气相合成,通过激光辅助催化生长方法,如由Lieber等在WO 2004/038767 A2中例示。

[0008] 在下表中比较用这些途径得到的线的性质。

[0009]

| | 材料品质 | 宽度/长度和尺寸控制 | 结构复杂性 | 可放大性/制造成本 |
|------|------|--------------|-------|-----------|
| 液相 | 高 | 薄/短 中控制 | 低 | 高/高 |
| 基于基体 | 高 | 所有/所有 高控制 | 高 | 低/高 |
| 激光辅助 | 中 | 薄/长 中控制 | 低 | 中/中 |

[0010] 因此,选择合成途径是不同线性质和制造成本之间的折衷。例如,基于基体的合成提供有利的线性质。然而,由于线分批形成,过程的可放大性受限,因此制造成本和产量受限。

[0011] 概述

[0012] 一个实施方案涉及气相纳米线生长装置,所述装置包括反应室、第一输入端和第二输入端。第一输入端同心位于第二输入端内,并且第一输入端和第二输入端经布置,使得从第二输入端输送的第二流体在从第一输入端输送的第一流体和反应室壁之间提供包覆(sheath)。本文所用术语“同心”具有“有共同中心”的一般意义。因此,同心aerotaxy™反应器可以为从圆筒形(例如,具有垂直于气流方向的圆形横截面)到椭圆筒形(例如,圆筒具有垂直于气流方向的椭圆形底和横截面)到任何多面体形状的任何形状,例如,箱形,也可称为长方体、长方棱柱或直角平行六面体。

[0013] 另一个实施方案涉及制造纳米线的方法。该方法包括将第一气流提供到第一反应室,其中第一气流包括用于制造纳米线的第一前体;和将第二气流提供到反应室,其中第二气流形成使第一气流与反应室壁分隔的包覆。该方法也包括在反应室内在气相中生长纳米线。

[0014] 另一个实施方案涉及纳米线生长系统,所述纳米线生长系统包括以上讨论的装置和流体连接到第一输入端的第一流体储器和流体连接到第二输入端的至少第二流体储器。可使用多于两个输入端和储器,例如三个或更多个输入端和储器。

[0015] 附图简述

[0016] 图1为现有技术aerotaxy™纳米线生长装置的示意图。

[0017] 图2A为根据一个实施方案的aerotaxy™纳米线生长装置的示意图。

[0018] 图2B为在一个实施方案利用低芯流操作的图2A的aerotaxy™纳米线生长装置的示意图。

[0019] 图2C为在一个实施方案利用高芯流操作的图2A的aerotaxy™纳米线生长装置的示意图。

[0020] 图2D为在一个实施方案在入口用匹配的芯流和包覆流和在出口用与芯流相比较低的包覆流操作的图2A的aerotaxy™纳米线生长装置的示意图。

[0021] 图2E为在一个实施方案在出口用匹配的芯流和包覆流和在入口用与芯流相比较低的包覆流操作的图2A的aerotaxy™纳米线生长装置的示意图。

[0022] 图2F为具有叠置aerotaxy™纳米线生长装置的aerotaxy™纳米线系统的示意图。

[0023] 图2H和2G为沿图2A中线A-A'的顶视横截面图。

[0024] 图2I为根据另一个实施方案的aerotaxy™纳米线生长装置的顶视横截面图。

[0025] 图3A为根据另一个实施方案的aerotaxy™纳米线生长装置的示意图。

[0026] 图3B为根据另一个实施方案的aerotaxy™纳米线生长装置的示意图。

[0027] 图4A为根据另一个实施方案的aerotaxy™纳米线生长装置的示意图;图4B为图4A的aerotaxy™纳米线生长装置的传热组件的顶视图。此实施方案的元件可与图2A中所示的实施方案组合。

[0028] 图5为图4A的aerotaxy™纳米线生长装置的提取器部分的示意图。

[0029] 图6为根据一个实施方案的aerotaxy™纳米线生长系统的示意图。

[0030] 图7A为根据另一个实施方案的aerotaxy™纳米线生长系统的示意图;图7B为图7A的实施方案的变化的示意图。

[0031] 图8A为图示用图1的装置制造的纳米线长度分布的直方图;图8B为图2装置的模拟分布数据的绘图;图8C为在根据图2A体现的反应器中生长的纳米线的实际分布数据的绘图。

[0032] 图9A为图示三甲基镓的扩散速度的模拟图;图9B为图示50nm Au颗粒1秒内扩散速度的模拟图;图9C为图示50nm Au颗粒200秒内扩散速度的模拟图。

[0033] 图10为根据一个实施方案包括pn结的纳米线的轴向生长的示意图。

[0034] 图11为根据一个实施方案包括pn结的纳米线的径向/芯-壳生长的示意图。

[0035] 图12为在基体上沉积以aerotaxy方式(aerotaxially)生长纳米线的方法的示意图。

[0036] 图13为在基体上使纳米线取向的方法的示意图。

[0037] 发明详述

[0038] 为了生长具有受控尺寸的纳米线,常规地在单晶基体上使纳米线成核和生长。纳米线为具有小于1微米直径或宽度的纳米尺度结构,例如2-500nm或10-200nm。然而,长度可

远大于1微米。发明人已研发不需要使用单晶基体的在气相/气溶胶相中生长具有受控尺寸的纳米线的方法。在气相中生长纳米线的现有方法描述于转让给Qunano AB的PCT公布申请WO 11/142,717(‘717公布),其全文通过引用结合到本文中。虽然可通过‘717公布中公开的方法和装置生长纳米线,但这些方法和装置倾向于得到具有比期望更宽的尺寸范围的纳米线,因为由这些方法生长的纳米线随时间不稳定。发明人已进一步确定,反应器壁条件可显著影响纳米线生长,并且这些条件可随时间极大变化,这导致随时间不均匀的纳米线生长。通过‘717公布中公开的方法和装置生长的纳米线尺寸的变化可在约15分钟的时间尺度上显示。

[0039] 除了导致纳米线生长变化外,反应器壁一般也降低前体气体的利用率。这是由于前体气体倾向于与反应器壁反应,并在壁上形成纳米线材料的沉积物。这些沉积物逐渐改变反应器的表面化学,引入生长条件随时间的可变性,并因此在制造的纳米线中引入可变性,减少需要维修前反应器可用于连续生产的时间。

[0040] 除了壁效应外,在使用‘717公布中公开的反应器和方法时,由于在这些方法中一般使用的气流方案,可产生一定范围的纳米线大小。一般地,气体在非理想流动条件下提供到反应器。“非理想”流动条件在本文中定义为表示不可预测(包括对流、混合和湍流)且其中小的初始或边界条件变化产生大的流动轨迹变化的任何流动条件。另外,在炉内的温度梯度产生增加非理想性的对流。反应器内的单独纳米线经历宽范围过程条件,例如停留时间和温度,由于非理想流动条件,这导致宽范围的纳米线尺寸。

[0041] 另外,研究显示,即使前体气体在层流条件下提供到‘717反应器,生长的纳米线仍在反应器中经历宽范围的温度和/或停留时间。例如,由于反应器壁的粘性效应使邻近壁的气流减慢,流动通过反应器中心的纳米线比接近反应器壁的纳米线在反应器中消耗更少时间。因此,流动通过反应器中心的纳米线比邻近反应器壁流动的纳米线更小/更短。

[0042] 图1图示说明在‘717公布方法中使用的反应器100的实例。反应器100具有单一输入端102,例如圆筒、管或导管;和单一输出端104,例如圆筒、管或导管。所有反应剂气体、掺杂剂气体和催化种粒(如果使用)通过输入端102提供到反应器100,并从反应器100通过输出端104去除。在进入反应器100时,由于在反应器100的边缘效应,一些气体在角落形成涡流106。这些涡流产生或增加反应器100中气流的非理想性。一般地,反应器100具有一个或多个加热器(未显示),加热器在反应器100内建立反应区域110。反应区域110为在反应器100中热得足以引起前体分解并促进气相中纳米线生长的区域。

[0043] 如上讨论,反应器100的壁对通过反应器100的气体施加粘性力,这导致邻近壁通过反应器100的气体具有比通过反应器100中心的气体更慢的速度。反应器100中气体的相对速度用流导管108图示说明。如上讨论,邻近反应器100的壁的慢移动的前体气体可能与反应器100的壁反应,并形成沉积物112。

[0044] 在本发明的优选实施方案中,用同心流减小流的芯部分中的流量、温度和气体浓度条件的可变性。与‘717公布(其中甚至在层流情况下,颗粒也将以一定范围的速度通过反应器100)比较,通过使催化纳米颗粒限制在芯区域(包覆流内),每个颗粒都将有基本相似的过程历史。在反应器200中,可使芯流和包覆流匹配,以初始得到“活塞”流条件,其中气体速度在反应器的整个横截面(即,垂直于流动方向的横截面)是相同的。在流前进通过反应器时,表面曳力将减慢气体的最外部分。根据反应器200的长度,流可能有或可能没有时间

充分发展成具有抛物线速度分布的层流。通过设计反应器的抽出部分(例如,下述外输出端部分204A)以均匀拉引包覆气体,可部分保持理想活塞流条件。甚至在完全层流的情况下,芯区域具有窄速度分布,因此对于催化颗粒具有窄范围通过时间。

[0045] 另外,包覆流减少反应器200的侧壁上材料的沉积,甚至更重要的是消除材料从壁反扩散到芯流,从而保证反应体积和反应器壁之间最小串扰。因此,过程稳定性也及时改善,从而得到较佳的产物和较长的维护间隔。

[0046] 图2A图示说明根据本发明的一个实施方案的aerotaxyTM纳米线生长反应器200。AerotaxyTM是Qunano AB的商标,是指气相纳米线生长过程。反应器200包括壳201(例如,CVD反应管),壳201优选垂直取向,但也可水平取向。反应器200也包括外输入端202A、内输入端202B、外输出端204A和内输出端204B,分别通到和来自反应区域210。优选内输入端202B同心位于外输入端202A内,但内输入端202B可偏离中心,例如1-25%,例如1-10%。外输入端202A和内输入端202B可以为到反应器200的反应区域210的入口开口,并且可连接到任何适合的气体或气溶胶输送导管,例如圆筒、软管、管或歧管。例如,外输入端202A和内输入端202B可分别连接到惰性气体入口导管206A和前体入口导管206B,内输出端208B和外输出端208A可分别连接到内输出导管208B和外输出导管208A。优选布置内输入端和外输入端202A, 202B,使得从外输入端202A输送的第二流体在从内输入端202B输送的第一流体和反应器200的壁201之间提供包覆。这可通过以下实现:例如优选在层流条件下提供第一流体和第二流体二者和/或使外输入端202A比内输入端202B足够更宽(例如宽50-500%),使得即使在第一气流和第二气流(如图2中箭头所示)流动通过反应器200时,它们在气流之间的界面处有混合,包覆(第二)气流的厚度也能使第一气流在反应区域210时基本不接触反应器200的壁(例如,0-5%体积与壁接触)。在层流或活塞流条件下,芯流线不会碰到反应器壁。在此情况下,包覆防止气体在壁和芯流之间扩散。

[0047] 在布置内输入端和外输入端202A、202B和反应器200可描述为边界条件时可考虑其它因素。第一边界条件220涉及反应器200与重力相关的取向。优选反应器200取向使得反应器200中流动的方向基本平行于重力(例如,在平行于重力的0-10%内)。以此方式,重力不会产生横过通过反应器200的气流的混合流。气流可以重力方向布置,例如气体输入端位于反应区域210的顶部,使得气流通过反应区域210“向下”流到位于反应区域210底部的输出端。或者,气流可与重力相逆,例如,气体输入端位于反应区域210的底部,使得气流通过反应区域210“向上”流到位于反应区域210顶部的输出端。

[0048] 引出第二边界条件222,以从反应器200均匀提取包覆气体。通过布置外输出端204A,使得包覆气体从反应器200反应区域210均匀提取,可使反应器200输出端的非理想性最大限度地减小或消除。引出相应的第四边界条件226,以使包覆气体均匀注入到反应器200反应区域210。利用气体在外输入端202A均匀注入,可使在反应区域210的输入端和通过反应区域210的非理想性最大限度地减小或消除。得到的通过反应器200的均匀流可描述为“活塞”流。

[0049] 第三边界条件224为反应区域210中的均匀气体和壁温度。通过使壁温度和气体温度均匀,例如在反应区域210中变化小于5%,例如0-5%,可减小或消除对流形成。这进而减小反应器200中产生非理想流动条件的可能性。引出第五边界条件228,以保持连接到入口204A的外入口导管206A中第一加热区域212中内的受控温度梯度。在第一加热区域212,利

用邻近导管206A的加热器214,可使包覆气体的温度升高到所需反应温度。如以下更详细讨论,利用第二加热器216,可将第一前体气体和任选的催化颗粒加热到所需反应温度。或者,可主动使前体气体冷却到进入反应区域210的点,在此情况下,装置216为冷却装置。因此,可将装置216称为温度控制装置(即,加热器和/或冷却器)。另外,反应区域210可利用一个或多个加热器230加热。在一个实施方案中,沿反应区域210安设数个加热器230。这些加热器230可构造成独立控制,从而可在反应器200内建立多于一个反应区域210。

[0050] 惰性气体可通过外输入导管206A提供到外输入端202A。可通过内输入导管206B将一种或多种半导体纳米线前体气体提供到内输入端202B。反应器200不在反应区域中包括生长或沉积基体,而是通过内输出端204B从内输出导管208B收集纳米线,然后沉积于基体上。另外,通过本申请方法生长的纳米线不需要激光辅助生长。

[0051] 可通过外输出端204A收集离开反应器200反应区域210的包覆气体,同时可通过内输出端204B收集纳米线和未反应前体气体。如果用惰性气体作为包覆气体,一些未反应前体气体可与惰性气体在反应器200中混合,并通过外输出端204A离开。可使这种未反应前体气体从惰性包覆气体分离,并再循环用于以后在反应器200中的应用。

[0052] 如上讨论,在此实施方案或以下实施方案中,可将任选的催化颗粒提供到一个或多个气流。催化剂材料包括但不限于Au、Ag、Cu、Fe、Ni、Ga、In、Al及其合金。催化颗粒可由单一元素或两种或更多种元素的组合(例如,合金)组成。另外,可提供没有电荷的催化剂颗粒,或者可给予催化颗粒电荷。催化颗粒可以上游气溶胶发生器产生的气溶胶的形式提供。或者,通过提供反应或分解形成催化剂(例如,Ga)颗粒的气态前体(例如,三甲基镓(TMg)),可原位生成催化剂颗粒。惰性气体沿反应器壁201形成外包覆或圆筒,催化剂颗粒气溶胶形成或提供到在外包覆内的中间包覆或圆筒,并且纳米线前体在中间包覆内形成内气流,内气流与中间包覆中的催化剂颗粒作用,以在其中生长纳米线。此外,也可将一种或多种前体气体提供到外输入导管206A,从而允许扩散进入催化颗粒流。

[0053] 本文所用术语“同心”具有“有共同中心”的一般意义。因此,同心aerotaxy™反应器可以为从圆筒形(例如,具有垂直于气流方向的圆形横截面)至椭圆筒形(例如,具有垂直于气流方向的椭圆形底和横截面)至任何多面体形状的任何形状,例如,箱形,也可称为长方体、长方棱柱或直角平行六面体。也可使用具有平行或垂直于气流方向的任何多边形横截面形状(例如,垂直于气流方向的五边形、六边形等形状的横截面)的箱形以外的多面体形状,而不明显改变本文所述的功能性。这些布置的极端是具有基本柱形芯流与一个或多个圆筒形包覆流的圆筒形反应器,如图2G中所示;平箱形布置,其中长方体形反应器的厚度小于长方体在垂直于气流方向的平面中的长度,为至少1/2小,例如至少1/2,例如2-1000分之一,或例如5-50分之一,或10-100分之一,如图2H中所示。在图2H中,来自输入端202B的片形芯流具有小于其长度的厚度,为至少1/2小,例如5-50分之一,或10-100分之一。芯流夹在来自输入端202A的位于输入端202B厚度方向的两侧上的包覆流的两个部分之间。如果气溶胶不接近反应器边缘注入,则边缘效应将会极小,并且厚度可小于其长度,为5-10分之一。或者,如果气溶胶接近边缘注入,则厚度可小于长度,为50-1000分之一,例如100-500分之一,使得对流的室边缘效应可以忽略。

[0054] 图2G的圆筒形反应器有利于优良的流对称,而图2H的箱形反应器可按比例放大到大尺寸,同时保持横向流尺寸及其比率(pulp/pip比率),以仍适用于流动区域之间源材料

和催化颗粒的扩散和相互混合速率。分成芯流和包覆流由图2A-2F和3A-5中的实例说明,认为其具有图2G中所示圆筒横截面,或具有任意伸入/伸出图2H中所示图像平面的伸长平长方体几何结构的横截面,或它们之间任何形状的横截面。

[0055] 在反应器具有伸长平几何结构(例如,图2H和2I的长方体形状)的情况下,关于生长前体的流和尤其是注入,引入另外的自由度。例如,如图2I中所示,含第III族的分子(例如,三甲基镓, TMG)可在来自中心入口202C的气溶胶种催化剂颗粒流的一侧从入口202B注入,含第V族前体的分子(例如, AsH_3)可在来自中心入口202C的气溶胶种催化剂颗粒流在厚度方向上的另一侧从入口202D注入,如图中2I所示。包覆流在厚度方向在装置的外面部分从入口202A注入。通过使生长物类仅在催化种颗粒的区域相遇,可甚至更进一步减少均匀寄生气相反应,因为这些反应需要两种生长物类都存在。这同样适用于寄生壁反应。

[0056] 图3A图示说明根据本发明的另一个实施方案的aerotaxyTM纳米线生长反应器300A。此实施方案的反应器300A包括三个输入端302A, 302B, 302C和三个输出端304A, 304B, 304C。三个输入端302A, 302B, 302C和三个输出端304A, 304B, 304C可以为任何适合的输送或提取导管(例如圆筒、软管、管或歧管)的相应入口和出口。例如,三个外部、中间和内部输入端302A, 302B和302C分别连接到相应的外部、中间和内部导管306A, 306B和306C之一。包覆气体提供到最外输入端302A。

[0057] 在另一个实施方案中,可用图3A的三轴结构控制前体达到催化剂颗粒的时间选择。例如,可使催化剂颗粒与第III族前体(例如, TMG)预混,并送经输入端302C,同时使第V族前体(例如, AsH_3)与包覆气体混合,并通过输入端302A送入室,同时为输入端302B提供洁净(即,纯或未混合)包覆气体。这样,在遇到通过扩散进入催化剂/第III族芯流的第IV族前体(例如, AsH_3)之前,使催化剂颗粒与来自第III族前体的第III族金属预成合金(例如,使Ga与Au或Ag催化剂颗粒预成合金)。通过进入输入端302B的洁净包覆流的幅度控制时间选择的差异。对于纳米线掺杂,通过掺杂剂前体注入输入端302C或302B使催化剂预成合金是有利的。这一概念很容易扩展到流和前体的其它组合。在图2H和2I中所示箱形或平面结构中,通过在芯流任一侧注入不同气体和使用不同流,可进一步控制反应剂混合;通过使用芯流任一侧上洁净中间包覆流的不同设定,可独立控制时间选择。

[0058] 在此实施方案的一个方面,催化颗粒,例如金或银颗粒,可提供到中间输入端302B。如上讨论,催化颗粒可包括单独的金属或合金。在一个优选的方面,催化颗粒以上游气溶胶发生器产生的气溶胶的形式提供。

[0059] 可将一种或多种纳米线前体气体提供到内输入端302C。如以下更详细讨论,也可将一种或多种掺杂气体提供到内输入端302C,以掺杂生长的纳米线。在一个供选方面,前体和掺杂气体可提供到中间输入端302B,同时催化纳米颗粒提供到内输入端302C。在另一个方面,一种或多种前体可提供到中间输入端302B或内输入端302C,同时不同的第二前体提供到其它中间输入端302B或内输入端302C。在此方面,催化颗粒可提供到中间输入端302B和内输入端302C之一或二者。也可将一种或多种前体气体提供到外输入端302A,从而允许扩散进入催化颗粒流。

[0060] 如前述实施方案中那样,布置输入端302A, 302B, 302C,使得从外输入端302A输送的气体在前体气体/催化颗粒气溶胶和反应室壁之间提供包覆。以此方式,在来自输入端302A, 302B的中心气流中生长的纳米线对于基本相同量时间经历基本相同的过程条件,从

而可生长具有窄范围受控尺寸的纳米线。离开反应区域310的包覆气体用外输出端304A收集。未使用的前体气体和纳米线用中间和内输出端304B, 304C收集。例如,可在中间输出端304B收集纳米线和废气,在内输出端304C收集废气,和在外输出端304A收集废气。如前述实施方案中那样,在包覆气体中夹带的未使用前体气体可从包覆气体分离,并重新使用。

[0061] 图3A的实施方案图示说明同心aerotaxy™纳米线生长反应器的数个优点。由于催化剂颗粒具有相对高的质量和低的蒸气压,它们由相互扩散导致的混合相当慢,因此仍将保持在芯气流中。另一方面,第III族前体(例如, TMG (及其热分解含Ga反应剂) 和第V族前体(例如, AsH₃) 具有相对高的气相扩散速率,并倾向于在垂直于流的平面建立恒定浓度。通过调节压力和流速或调节内注射器,如下所述,可很容易在引入AsH₃之前建立包含均匀混合的TMG和催化剂颗粒的芯反应流。通过引入AsH₃,可瞬时引发成核和外延生长,从而有利于制造均匀尺寸的层和纳米线。

[0062] 使用平基体在传统(非真空)外延中的源材料利用率主要受以下限制:寄生壁反应、寄生气相反应和材料的显著过量使用以建立在大基体区域上产生均匀层生长速率的流量和浓度分布。在生长前沿的浓度受经过在进入气流和在基体表面外延生长前沿之间形成的所谓滞止层的气相扩散限制;因此,为了达到足以在外延表面或生长前沿预期外延生长速率所用的源浓度,需要富源引入流。为了在基体区域范围内足够恒定,在进入流中的浓度需要明显高于在生长前沿的浓度。同心aerotaxy™与基体生长的基本不同之处在于,生长前沿在气体(催化颗粒形式)中分布,因此,生长没有扩散限制。这基本消除与平基体相关的滞止层,并允许比在平面外延中使用的浓度更高的源浓度,而不引起气相反应。源气体浓度可设定到在生长前沿所需的水平,这减少气体中未使用的源材料的分数。另外,在同心aerotaxy™反应器中,与其中使反应剂在基体上通过的传统生长相比,随反应剂产生外延生长前沿,进一步扩展提高源利用率的能力。利用位于反应器芯的反应流并使用较高气体浓度,得到高得多的生长速率。源气体随时间耗减主要是由于晶体生长,而不是寄生反应,并且为停留时间、初始浓度、外延反应速率和在反应器中位置的函数。与至少一种生长源(即,前体)的20%-30%的高源利用率组合,优选高于40%或50%,所有这些得到前所未有的高生长速率。在一些实施方案中,至少一种源的源利用率高于60%或70%,例如60-75%。因此,对于GaAs纳米线生长,至少一种且优选所有生长前体(例如, TMG和AsH)的利用率为20%-75%,优选40-75%。

[0063] 图3B图示说明根据本发明的另一个实施方案的aerotaxy™纳米线生长反应器300B。在此实施方案中,前体通过单独入口提供,优选通过包覆气流彼此分离。此实施方案的反应器300B包括四个输入端302A, 302B, 302C, 302D和两个输出端304A, 304B。因此,反应器300B具有与图3A的反应器300A相比额外的输入端302D和与反应器300A相比少一个输出端。输入端和输出端可以为到任何适合的输送或提取导管(例如圆筒、软管、管或歧管)的相应入口和出口。例如,四个外部、靠内的中间、靠外的中间和内部输入端302A, 302B, 302D和302C分别连接到相应的外部、靠内的中间、靠外的中间和内部导管306A, 306B, 306D和306C之一。

[0064] 包覆气体提供到最外输入端302A和相邻的靠外的中间输入端302D。催化颗粒,例如金或银颗粒,可提供到内输入端302C。如上讨论,催化颗粒可包括单独的金属或合金。在一个优选的方面,催化颗粒可以上游气溶胶发生器产生的气溶胶的形式提供。

[0065] 可将一种或多种纳米线前体气体提供到靠内的中间输入端302B,可将其它一种或多种纳米线前体气体与包覆气体一起提供到外输入端302A。例如,为了生长III-V半导体纳米线,例如GaAs纳米线,将第III族前体气体(例如, TMG)提供到靠内的中间输入端302B,而可将第V族前体气体(例如, AsH₃)提供到外输入端302A,以使其与包覆气体混合。因此,第III族前体气体围绕内催化颗粒流流动,而来自靠外的中间输入端302D的包覆气体(例如, 氮)在装置中在第III族前体气体流和第V族前体气体流(与包覆气体混合)之间提供包覆。因此,在此实施方案中,由于它们之间来自输入端302D的居间包覆气流,包含均匀混合的TMG和催化剂颗粒的芯反应流可很容易在AsH₃与该流混合之前建立。在AsH₃流从输入端302D通过中间包覆流穿透进入输入端下游的芯反应流时,可瞬时引发成核和外延生长,从而有利于制造均匀尺寸的层和纳米线。在基于基体的纳米线生长领域中熟知纳米线优先以优良的品质从预成合金种颗粒生长。生长前体时间和空间的分隔导致例如催化剂金属颗粒和来自第III族前体的第III族金属预成合金(例如Au和Ga预成合金),并得到基本无缺陷的纳米线生长。在一个实施方案中,如本文其它地方所述,可如下进行预成合金:通过相互更接近和/或与第二前体(例如,第V族前体)输入端比较在上游布置催化剂颗粒和至少一种源成分(例如,第III族前体,例如TMG)的输入端,以能够有预成合金的时间飞行。

[0066] 如以下更详细讨论,也可将一种或多种掺杂气体提供到输入端302A和/或302B,以掺杂生长的纳米线。未使用的前体气体和纳米线用外输出端和内输出端304A, 304B收集。例如,可在内输出端304B收集纳米线和废气,在外输出端304A收集废气和包覆气体。如先前实施方案中那样,在包覆气体中夹带的未使用前体气体可与包覆气体分离,并重新使用。

[0067] 图2B, 2C, 2D和2E为操作图2A的aerotaxyTM纳米线生长装置200的方法的另外的实施方案。具体地讲,图2B图示说明用低芯流(即,芯流速小于包覆流速)操作时装置200中的流体性质,而图2C图示说明用高芯流(即,芯流速大于包覆流速)操作时装置200中的流体性质。通过控制芯(入口202B)和包覆(入口202A)区域中的流(即,流速)的比率,可影响装置200中纳米线的停留时间。如果包覆气体流(入口202A)增加,使得包覆中的平均气体速度高于芯流(入口202B),则芯流中的气体加速,导致芯流直径收缩1402,如图2B中所示。

[0068] 如果是反向流动情况,其中芯气体的平均速度高于包覆气,则芯气流(和其内包含的任何催化颗粒)将膨胀,导致芯气流直径扩大1404,如图2C中所示。图2B中的情况导致反应器200中纳米线停留时间减少,而图2C中所示的情况导致反应器200中纳米线停留时间增加。在反应器串联布置时,这一过程可能是重要的,因为进入第二阶段反应器的流直接依赖第一阶段中所用的流。这种方法允许独立控制在顺序反应器中的停留时间。

[0069] 图2D和2E描绘芯反应流宽度如何能够通过应用不对称的输入和输出比而扩大和减小。图2D图示说明在入口用匹配(即,相同或相似)的芯流和包覆流和在出口与芯流相比较低的包覆流操作时,装置200中的流体性质。在出口处芯气体的平均速度高于包覆气体时,芯气流(和其内包含的任何催化颗粒)将膨胀,导致在出口204B处芯气流的直径扩大1404。

[0070] 图2E图示说明在与图2D中所示相反的方式操作时装置200中的流体性质。在图2E中,装置在出口具有匹配的芯流和包覆流,在入口具有与芯流比较低的包覆流。在入口处芯气体的平均速度高于包覆气体时,则芯气流(和其内包含的任何催化颗粒)将膨胀,导致在入口202B处芯气流直径扩大1404。

[0071] 图2F图示说明根据另一个实施方案具有串联连接的aerotaxy™纳米线生长装置200A, 200B的aerotaxy™纳米线系统1500的示意图。如图所示, 纳米线系统1500包括两个生长阶段, 即, 系统包括先前实施方案中所述的两个纳米线生长装置200A, 200B, 其中第一阶段的芯出口连接到第二阶段的芯入口。

[0072] 然而, 系统1500可具有任何纳米线生长装置/阶段, 例如三个或更多个阶段。另外, 系统1500可包括本文讨论的纳米线生长装置200, 200A, 200B, 300A, 300B, 400的任何实施方案。另外, 系统可包括按任何组合的纳米线生长装置200, 200A, 200B, 300A, 300B, 400, 和/或包括其中所有装置为相同实施方案的叠置组。因此, 例如, 可用具有比包覆流更高芯流的反应器200A和/或具有比包覆流更低芯流的反应器200B的任何组合来布置系统1500。另外, 通过叠置具有不同相对流速的反应器, 系统可利用文丘里效应进一步改变芯流大小。

[0073] 优选系统1500包括在叠置组中在相邻纳米线生长装置200, 200A, 200B, 300A, 300B, 400之间的间隙, 通过它可提供进料导管(例如, 504B1, 504B2)和气体出口(例如, 440)。例如, 可布置进料导管504B1, 以将包覆气体提供到第二反应器200B的外输入导管206A, 同时可布置进料导管504B2(例如, 伸到和/或指向反应器200A, 200B之间的芯流区域), 以将前体和/或催化剂颗粒提供到第二反应器200B的内输入导管206B。在各阶段, 包覆气体和包覆气体中的夹带前体气体(即, 废气)可用气体出口440, 440A去除。以此方式, 可将新前体和包覆气体提供到各新的阶段, 并去除旧包覆气体和废气。另外, 这些阶段可垂直、水平或以其间的任何组合叠置。在一个实施方案中, 整个叠置组封闭在外壳(未显示)中。

[0074] 图4A, 4B和5图示说明类似于反应器200但包含另外的元件的aerotaxy™纳米线生长反应器400的另一个实施方案。反应器400包括外输入端402A、内输入端402B、外输出端404A和内输出端404B。包覆气体从储器(以下更详细讨论)通过位于外输入导管406A的包覆气体入口432提供到外输入端402A。可使催化剂雾化, 并通过位于内输入导管406B的催化剂入口434提供到内输入端402B。一种或多种前体气体可通过到内输入导管406B的前体入口436提供到内输入端402B。入口432, 434, 436可包括任何导管, 例如圆筒、软管、管或歧管。包覆气体入口432位于外输入导管406A。催化剂气溶胶入口434和前体入口436位于内输入导管406B, 前体入口436比催化剂入口434更远向上伸入内输入导管406B。利用一个或多个热电偶420, 可在外输入端和内输入端402A, 402B和在外输入导管和内输入导管406A, 406B监测包覆气体、催化剂气溶胶和前体气体的温度。

[0075] 可用一个或多个加热器430对外输入导管406A、反应区域410和外输出导管408A提供热量。为了加热内输入导管406B, 可通过位于反应器400下部的传导元件438使热量从外输入导管406A传导到内输入导管406B。为了从内输出导管408B提取热量, 可通过位于反应器400上部的传导元件438使热量从内输出导管408B传导到外输出导管408A。传热元件438可以为例如由具有高热导率的材料制成的盘, 例如铝或铜, 如图4B中所示。外输入导管406A的远端(最远离反应区域410)可提供有热障/隔热体418(例如, 具有低热导率的材料)。热障/隔热体418减少从外输入导管406A的热量损失, 从而帮助在外输入导管406A中保持稳定的温度梯度。

[0076] 外输入导管406A可提供有一个或多个滤板(frit)或滤器, 以提供平衡压力, 从而

保证环形对称活塞流。在一个实施方案中,外输入导管406A提供有一个或多个低孔隙结构例如滤板或滤器424和/或一个或多个高孔隙结构例如滤板或滤器422。低孔隙率滤板或滤器424可由任何适合材料制成,例如烧结不锈钢。高孔隙率滤板或滤器422可由任何适合材料制成,例如金属或陶瓷棉或织造纤维,例如SiO₂、Al₂O₃或钢丝棉。

[0077] 外输出导管408A可提供有冷却套管426。冷却套管426具有流体输入端428和流体输出端430。流体可以为液体或气体。冷却套管426从外输出导管408A提取热量,从而冷却包覆气体。另外,如果如上讨论在外输出导管408A提供传热元件438,则可从内输出导管408B提取热量,从而冷却未反应前体气体和纳米线。外输出导管408A和内输出导管408B的温度可用一个或多个热电偶420监测。

[0078] 包覆气体可从外输出端404A通过导管408A和气体出口440去除,并送到储器,如以下更详细讨论。未反应前体气体和纳米线可从内出口导管408B通过出口442从反应器400去除。

[0079] 图5图示说明并提供aerotaxy™纳米线生长反应器400的出口部分的更多细节。优选出口部分与入口部分基本相同,以保持对称气流。可在壳444中装配高孔隙率滤板/滤器422和低孔隙率滤板/滤器424。壳444可由任何适合材料制成,例如不锈钢或钼。从反应区域410流动通过高孔隙率滤板/滤器422和低孔隙率滤板/滤器424的包覆气体引入导管或管448,导管或管448在到包覆气体出口440的路径上通过热障418和位于外输出导管408A中的一个或多个传热元件438。在一个实施方案中,利用固定到导管或管448的夹具450,可将热障418和一个或多个传热元件438在壳444上方保持在适当位置。可用其它适合的紧固装置将热障418和传热元件438保持在适当位置,例如螺丝、螺栓等。

[0080] 通过升高或降低外输入端和内输入端402A, 402B、升高或降低内输出端和外输出端404A, 404B(如范围446所示)或升高或降低外输入端和内输入端402A, 402B以及内输出端和外输出端404A, 404B,可调节反应区域410的大小。可通过操作调节机构445进行这种调节,例如螺丝或杠杆或任何其它适合的机构,这些机构升高或降低内输入导管和外输入导管406A, 406B和/或内输出导管和外输出导管408A, 408B或在外输出导管408A中组件440, 442, 444, 448, 438的顶帽452,以升高或降低来自反应区域410的输出端404A和404B。或者,通过用不同长度的反应管代替那些反应管(入口导管206A, 206B和出口导管208A, 208B),优选外导管206A, 208A,可调节反应区域410的大小。

[0081] 图6图示说明aerotaxy™纳米线生长系统500的一个实施方案。如图所示,系统具有根据第一实施方案的三个aerotaxy™纳米线生长反应器200A, 200B, 200C。然而,系统500可具有任何前述实施方案的一个或多个aerotaxy™纳米线生长反应器200, 300A, 300B, 400。如图所示,三个aerotaxy™纳米线生长反应器200A, 200B, 200C串联布置。即,离开第一aerotaxy™纳米线生长反应器200A的纳米线提供到第二aerotaxy™纳米线生长反应器200B,离开第二aerotaxy™纳米线生长反应器200B的纳米线提供到第三aerotaxy™纳米线生长反应器200C。或者,如下更详细讨论,aerotaxy™纳米线生长反应器可按并联或按串联和并联组合来布置。在aerotaxy™纳米线生长反应器200A, 200B, 200C之间的连接508A, 508B可用任何适合导管制成,例如管、歧管、软管或任何其它适合的连接器。可通过导管508C收获最终纳米线。

[0082] 在另一个实施方案中,通过仅一个aerotaxy™反应器用于催化剂颗粒预成合金,

而后续反应器用于纳米线生长,可用高度控制实现前体注射的进一步分离。例如,只将催化剂颗粒和一种前体(例如,第III族前体,如TMG)和任选的包覆气体提供进入第一反应器200A,以生成预成合金的催化剂颗粒(例如,第III族贵金属预成合金颗粒,例如Ga-Au或Ga-Ag预成合金颗粒)。然后将预成合金颗粒和第一前体从第一反应器200A提供进入第二反应器200B。也将第二前体(例如,第V族前体,如AsH₃)和包覆气体提供进入第二反应器200B,以用预成合金催化剂颗粒在第二反应器中形成纳米线。

[0083] 在一些实施方案中,例如,对于利用轴(纵)向变化生长纳米线,在生长阶段之间气体不冷却的方式叠置连续生长反应器可能是必要的,这在温度循环可导致扭结形成的基于基体的纳米线生长的领域中是已知的。实际上,这需要在单炉内建立反应器序列。图2E显示这种反应器叠置组的紧凑型实施,其中前体注入管线需要主动冷却,例如使用水冷却,并且内气溶胶导管206C和包覆气体入口504B1需要主动加热,例如使用电热器。

[0084] 可在储器R1-R6中保持包覆气体、前体气体和催化剂气溶胶的供应。如图所示,系统500包括6个储器R1-R6。然而,可根据需要包括任何数量的储器,例如2、3、4、5、6、7、8、9、10或更多个。第一储器R1可包含例如第一前体气体,例如三甲基镓或三乙基镓。第二储器R2可包含例如第二前体气体(例如,肼)或惰性载气(例如,氮气、氩气或氦气)。第三储器R3可包含第二前体气体、惰性气体(例如,包覆气体)或具有第一导电类型的第一掺杂剂气体。第四储器R4可包含具有不同于第一导电类型的第二导电类型的第二掺杂剂气体。利用这种布置,可用不同导电类型的层(例如,芯-壳)或区域生长纳米线。因此,如下更详细讨论,可用此系统制造纵向和径向两种取向的纳米线。以此方式,可制造具有一个或多个pn结或p-i-n结的纳米线。储器R5可包含雾化的催化剂颗粒。在一个实施方案中,储器R5包含粉末催化剂颗粒,然而,粉末催化剂颗粒可在雾化器520中与载气混合并雾化。适合的气溶胶载气包括但不限于氮、氢和稀有气体(例如氦和氩)。

[0085] 另外,利用该系统500和以下讨论的系统700A, 700B,可连续制造具有一个或多个pn结(或pin结)的纵向和径向取向的纳米线。即,在系统的第一端连续提供原料,而在系统的第二端连续收集完成的纳米线,而不必停止系统。另外,由于气体的类型和浓度和操作条件在系统500中在所有反应器200内可独立改变,因此,可制造例如关于组成、掺杂和/或导电类型的同质结构和异质结构二者。另外,在反应器200内,气体的类型和浓度和操作条件可作为时间的函数改变。

[0086] 在其中使用催化剂颗粒的那些实施方案中,一个或多个储器R1-R6可包含雾化催化剂颗粒。或者,一个储器可简单地包含催化剂颗粒粉末。可使粉末与前体气体或惰性气体在雾化器中混合,从而在提供到反应器200之前雾化。在另一个实施方案中,催化剂颗粒气溶胶通过产生催化剂颗粒产生,例如,通过在雾化器中蒸发金,并使催化剂颗粒与气体在雾化器中混合。

[0087] 利用将输出端连接到相邻反应器输入端的进料导管504A, 504B, 504C,将气体和任选的催化剂气溶胶提供到反应器200A, 200B, 200C。进料导管可以为管、导管、软管、歧管或任何其它适合的输送管。如上讨论,可用一个或多个热电偶420监测反应器200A, 200B, 200C的温度。另外,可用质量流量指示器510监测从储器R1-R6到反应器200A, 200B, 200C的气体或气溶胶流量。可将来自热电偶420和质量流量指示器/控制器510的数据发送到控制器502,例如个人计算机、服务器或专用计算装置。数据可通过线506发送,或者可用

无线收发器无线发送。在一个实施方案中,控制器502包括软件,软件可分析数据,并将反馈指令发送到加热器214, 216和/或储器R1-R6的气流控制器515(例如,计算机可控流量控制阀),以提高或降低反应器200中的温度或增加或减小气溶胶或气体到反应器200的流量。

[0088] 图7A和7B图示说明aerotaxy™纳米线生长系统700A, 700B的另外的实施方案。在此实施方案中,系统700A包括构造成使前体气体输送到反应器200(或300, 400)的第一储器R1。前体气体可任选包含从气溶胶储器输送的催化剂颗粒。系统700A也包括构造成输送包覆气体的第二储器R2。包覆气体可以为第二前体气体或惰性气体(例如,氮气或稀有气体(例如,氦气或氩气))。系统700A还包括颗粒分析仪704,颗粒分析仪704提供纳米线或部分生长纳米线的原位分析,以得到所需的纳米线性质。例如,通过照射纳米线,并检测来自纳米线的发光,以测定纳米线的光学性质,可操作颗粒分析仪704。原位分析能够在控制回路中得到在基于基体的纳米线合成中不能得到的反馈。可用反馈控制线生长,例如,通过控制催化种粒的大小,和通过控制与一个或多个反应区域中前体组成、前体摩尔流量、载气流量、温度、压力或掺杂剂相关的一个或多个参数控制生长条件。在纳米线生长后,将纳米线提供到纳米线储器706(例如,储存纳米线的容器或包含基体的纳米线沉积装置)。

[0089] 在图7B所示的实施方案中,系统700B包括第一储器R1和第二储器R2。第一储器R1可构造成提供前体气体,第二储器R2构造成提供包覆气体。在此实施方案中,系统700B包括串联和并联布置的多个反应器200。利用此系统700B,可同时制造大量纳米线。另外,在不同条件下,可从系统700B中的反应器200的其它导管操作反应器200的各并联管线。以此方式,可同时制造纳米线的不同结构,例如纵向和水平取向。在另一个方面,反应器200的不同导管可提供有不同大小的纳米颗粒。以此方式,可同时制造具有不同直径的纳米线,而不杂混。任选图7B中所示系统700B可包括一个或多个颗粒分析仪704,以监测反应器200的一个或多个导管中的纳米线生长。

[0090] 纳米线生长装置200, 200A, 200B, 300A, 300B, 400可水平或垂直对准(例如,对于纳米线生长装置200的垂直对准,外输入端202A和内输入端202B分别与外输出端204A和内输出端204B垂直对准)。在系统500, 700A, 700B中,利用多个纳米线生长装置200, 200A, 200B, 300A, 300B, 400,可垂直叠置纳米线生长装置200, 200A, 200B, 300A, 300B, 400。

[0091] 图8A和图8B提供在图1的现有技术反应器100中制造的纳米线与在图2所示本发明实施方案的反应器200中制造的纳米线的尺寸分布的比较。图8A中的曲线图示说明假定反应器100中的层流的大小分布。直方图图示说明用反应器100制造的实际纳米线的测量分布。图8B为在与图8A中产生数据所用反应器100相同的条件下操作的图2的反应器200的模拟分布数据的绘图,假定线长度与反应区域中各颗粒/线消耗的时间成线性比例。图8C为在图2A中所示且如上所述的反应器200中生长的纳米线的实际分布数据的绘图,其中芯气溶胶和包覆流分别为500和1200sccm,系统在大气压力,反应温度为500℃。通过反应器100制造的纳米线具有比通过反应器200制造的纳米线宽得多的尺寸分布。在假定在整个反应器200完全发展出层流的最坏情况下,通过反应器100形成的长度分布的标准偏差为平均纳米线长度值的约30%。例如,通过反应器200形成的长度分布的模拟标准偏差(图8B)小于或等于平均纳米线长度值的5%,例如3-5%,例如约3%,长度分布的测量标准偏差(图8C)为平均纳米线长度值的5%。因此,在此实例中,通过反应器200产生的纳米线长度的标准偏差小于通

过反应器100产生的纳米线长度的标准偏差,为至少1/10小。

[0092] 进行模拟来测定反应器200中同心气流的相互扩散量。这些模拟的结果提供于图9A-9C中。图9A-9C图示分别在反应器200的内输入端202B提供的三甲基镓(TMGe)、50nm Au颗粒经1秒和50nm Au颗粒经200秒扩散的浓度-距离(反应器半径)的模拟绘图。模拟基于其中内输入端202B具有9mm半径,外输入端202A具有27mm半径的反应器200。用于TMGe的扩散系数为 $1.98 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$,50nm Au颗粒的扩散系数为 $3.28 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。对于这些模拟,扩散是唯一的混合机制。即,在模拟中将湍流、混合和对流设定到0。

[0093] 可在图9A中看到,模拟的TMGe在约0.2秒后开始侧向扩散进入包覆气体。到1.0秒,在内输入端202B中部的TMGe浓度已从100%下降到70%。与内输入端202B相邻的包覆气体浓度(例如,在10mm半径)已从0%升高到约30%。相比之下,金颗粒由于低得多的扩散系数,甚至在20秒后仅扩散进入包覆。因此,金颗粒对宽范围反应器长度显示优良的活塞流,并且被包覆流充分容纳。

[0094] 本发明的实施方案也包括形成纳米线的方法,所述方法允许大规模制造与和用基于基体的合成形成的纳米线类似的结构复杂性和材料品质组合。一种方法包括将第一气体提供到通至反应室(例如,管式炉)的第一输入导管。在此方法中,第一气体优选包括用于制造纳米线的第一前体材料。例如,第一气体可以为在升高的温度下分解成镓和甲烷的三甲基镓(TMGe),从而提供用于镓基纳米线的镓,例如半导GaAs纳米线。第二气体通过第一输入端提供到反应室的反应区域。第二气体可包含分解成砷和氢的第二不同前体,例如肼。在此实施方案中,镓形成微滴,微滴催化肼分解和GaAs纳米线生长。包覆气体通过第二输入端提供,任选通过第一输入端提供催化剂颗粒。

[0095] 图10为根据一个实施方案包括pn结的纳米线1轴向生长的示意图。该方法包括提供在气体中悬浮的催化颗粒2,并提供包括要形成纳米线1的成分的第一气态前体3和第二气态前体4,例如TMGe和AsH₃进入反应区域。该方法也包括在包括第一气态前体3和第二气态前体4的气相合成中从催化颗粒2生长单晶纳米线1,同时使催化颗粒悬浮于气体中。第一前体气体3和第二前体气体4可在室温提供到反应器200。或者,在输送到反应器200之前,可预热第一前体气体3和第二前体气体4(和掺杂剂气体,如果使用)。

[0096] 纳米线生长在升高的温度下在任何上述反应器200, 300, 400中进行。生长通过在催化颗粒2的表面上气态前体3, 4的催化分解并且在催化颗粒2的表面上纳米线成核来引发。成核后,纳米线1定向生长,并形成细长的物体,即纳米线1。生长可通过蒸气-液体-固体(VLS)或化学气相沉积(CVD)进行。优选气体流动通过反应器,从而至少携带催化颗粒2,并因此携带通过反应器在催化颗粒2上形成的纳米线1。

[0097] 在半导体材料方面描述本文所述方法,特别是III/V-材料。然而,这些方法不限于III-V材料。例如,图10示意说明从催化颗粒2(例如金)和第一气态前体TMGe 3和第二气态前体和AsH₃ 4形成GaAs线1。如图所示,催化颗粒2通过进料气体带入其中存在气体前体3, 4的反应器,并进行反应。或者,前体气体3, 4可在进入反应器之前加到气流,或者直接加到反应器。例如,如上讨论,催化颗粒可在前体气体3, 4之一中雾化,并通过反应器200中的内输入导管206B加到反应器,或者通过反应器300A中的内输入导管306C或中间输入导管306B加到反应器。

[0098] 图10进一步示意说明如何能够用本发明的方法形成在p-掺杂GaAs区和n-掺杂

GaAs区之间具有轴向pn结的GaAs纳米线1。将分别具有第III族材料和第V族材料的第一前体3和第二前体4和一种或多种p-掺杂剂提供到反应器200。成核后,从催化颗粒2轴向生长p-掺杂GaAs纳米线1,从而形成GaAs纳米线的第一轴向区。随后,通过用n-掺杂剂交换p-掺杂剂改变生长条件,同时基本保持与生长条件相关的其它参数,以使第二轴向线区在先前在纵向形成的第一区上轴向生长。因此,通过在轴向生长期间改变生长条件,可得到具有不同性质的轴向区。

[0099] 图11示意说明在p-掺杂GaAs芯和n-掺杂GaAs壳之间具有径向pn结的GaAs纳米线的形成。将分别包含第III族材料和第V族材料的第一前体3和第二前体4和p-掺杂剂提供到反应器。成核后,从催化颗粒2轴向生长p-掺杂GaAs,从而形成GaAs纳米线1的芯。随后,通过提高温度和/或V/III比以促进径向生长并使p-掺杂剂交换为n-掺杂剂,改变生长条件。由此使壳在先前形成的芯上在其径向上径向生长。这说明改变生长条件在轴向生长和径向生长之间切换的可能性。或者,用n-掺杂芯和p-掺杂壳生长纳米线。

[0100] 在制造纳米线的任何以上方法中,可在生长完成时收集纳米线,然后作为膜沉积于基体上和/或以优选取向在基体上取向(例如,纳米线轴基本垂直于承载纳米线的基体表面)。图12图示说明在基体上沉积纳米线的方法,图13图示说明使纳米线在基体上沉积和取向的方法。

[0101] 在图12所示的方法中,纳米线从aerotaxy™生长系统200、300或400收集进入储器1201,然后从储器提供到喷嘴1202。或者,纳米线可直接从系统200、300或400提供(例如,通过排放口442)到喷嘴1202,而不在储器1201中储存。喷嘴将纳米线喷到基体1203上,例如,金属(例如不锈钢)、塑料、硅或任何其它适合材料的片,以在基体上形成纳米线膜1204,例如,纳米线的逾渗网络。

[0102] 在图13中,在沉积室1300使用由电场在纳米线中产生的电偶极,使纳米线1与垂直于基体1303的长轴对准。例如,通过在承载基体的基座1304和在基体上方的具有气溶胶入口的顶板1305之间施加的电势差(即,电压),可在沉积室中产生电场E。纳米线从储器或直接从图2-4中所示的反应器作为气溶胶提供进入沉积室1300。

[0103] 例如,纳米线中的电偶极可通过以下之一或组合产生:

[0104] 1. 电场在任何导电、半导体或绝缘纳米线中诱导电极化,并且纳米线自身沿着电场取向。

[0105] a. 对于单极纳米线,纳米线沿电场取向,但对于种粒末端没有优选方向。

[0106] b. 在掺杂中具有轴向梯度的单极掺杂纳米线优先取向,因为更高p(n)-掺杂端更容易带正(负)电荷,使此端在电场中向上(向下)。

[0107] 2. 包含在其间形成pn-结的p-掺杂端和n-掺杂端的纳米线比单极纳米线更容易极化,如图13中所示。

[0108] a. 在暴露于电场时,p-掺杂端变得带正电荷,n-掺杂端带负电荷,因此,纳米线以明确方向取向,其中p-掺杂端指向电场的方向(例如,在图13中向上)。

[0109] b. 在线及其种粒之间形成肖特基二极管时,相同效果适用于单极掺杂的纳米线。

[0110] 3. 用光或UV或IR辐射1306照射含pn-结的纳米线也可诱导强电偶极,并且具有与由电场形成的电偶极相同的极性,这极大增强pn-结自身的效果,如图13中所示。

[0111] 通过用不同预定波长范围内的光照射,具有不同带隙的纳米线可选择性排列,因

为不吸收光的线具有弱得多的偶极。

[0112] 在一个供选的实施方法中,不用电偶极使纳米线排列,而可用其它适合方法使纳米线排列。例如,可用化学表面改性方法使纳米线排列,其中使纳米线选择性官能化,以使它们在基体上排列,如2012年4月12日提交的美国临时申请序列号61/623,137和相应PCT申请PCT/SE2013/050389中所述,二者全文通过引用结合到本文中。

[0113] 虽然用GaAs举例说明,但应了解,也可以相同方式处理其它第III/V族半导体材料和包含第II族和第VI族材料的半导体材料。例如,可把以上实例的气态前体换成三甲基镟(TMIn)和膦(PH₃),以形成InP线。可通过本文公开的系统和方法制造的纳米线材料包括但不限于GaAs、InP、Ga、Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}、Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}、GaSb、Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}、GaN、InN、AlN、Al_zGa_xIn_{1-x-z}N、InGaN、Si、SiC、Ge或Si_xGe_{1-x},其中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$,且 $x+y+z=1$ 。不必为了从不同气态前体形成线改变反应器结构,只是简单地例如在系统500, 700A, 700B中切换气体前体。另外,可利用或不利用加入掺杂剂进行所述方法,如图10和11所例示的那些方法。也可生长绝缘体。可用反应器内的单个或多个反应器或反应区域改善形成具有不同组成、掺杂或导电类型的区、芯或壳。另外,轴向和径向生长不必完全分离,可选择过程条件,以使纳米线同时径向和轴向生长。通过选择适合的气态前体、流量、温度、压力和粒径,可使纳米线材料以轴向或径向或两种生长方式组合生长。包覆气体包括但不限于氮、氢和稀有气体(例如氦和氩)。前体气体包括但不限于TMG、TMIn、TEG、TEIn、TMAI、TEAI、NH₃、AsH₃和PH₃。适合的掺杂剂取决于正被掺杂的纳米线材料。实例包括但不限于:(1) InGaAl-AsPSb:n-掺杂剂: S, Se, Si, C, Sn; p-掺杂剂: Zn, Si, C, Be;(2) AlInGaN:n-掺杂剂: Si; p-掺杂剂: Mg;(3) Si:n-掺杂剂: P, As, Sb; p-掺杂剂: B, Al, Ga, In;(4) CdZn-OSseTe系统: p-掺杂剂: Li, Na, K, N, P, As; n-掺杂剂: Al, Ga, In, Cl, I。

[0114] 在该方法的一个实施方案中,用具有同心位于外输入端202A内的内输入端202B的反应器200克服以上讨论的纳米线生长的先前气体方法的壁效应。利用这种结构,可将第一气体和第二气体提供到反应室,以使第二气体形成使第一气体与反应室壁分隔的包覆。以此方式,保护第一内部气体不受壁产生的温度梯度和粘性效应的有害影响。优选第一气体和第二气体二者均提供有层流。在芯气体和包覆气体不同的实施方案中,通过扩散,携带催化颗粒和/或纳米线的气体基本上交换为包覆气体。这对优化顺序反应器区段200A, 200B等之中的不同化学反应可能是有利的。

[0115] 在一个供选的实施方法中,催化种粒2可与第一前体气体3和任选的第二前体气体4在第一内输入端202B中作为共同的内部气体流提供。催化种粒可在第一前体气体3中雾化,或者在不同的气体中单独雾化,并加到第一内输入端。在一个实施方案中,第二气体包括第二前体气体4。在一个供选的实施方法中,第二气体可以为惰性气体,例如氮、氩或氦。在一个实施方案中,第一气体只包括一种前体气体3,例如分解成硅和氢的硅烷,而第二气体为惰性。在此实施方案中,可生长单元素纳米线,例如硅纳米线。在此实施方案的一个方面,可在第一气体中包含一种或多种掺杂剂气体(例如,对n-型掺杂为PH₃或AsH₃,对p-型掺杂为B₂H₂)。以此方式可产生经掺杂的“单元素”纳米线。

[0116] 虽然前文涉及特别优选的实施方法,但应了解,本发明不限于此。本领域的普通技术人员应想到对公开的实施方法可作出各种改进,这些改进预期在本发明的范围内。本文提到的所有公布、专利申请和专利均全文通过引用结合到本文中。

现有技术

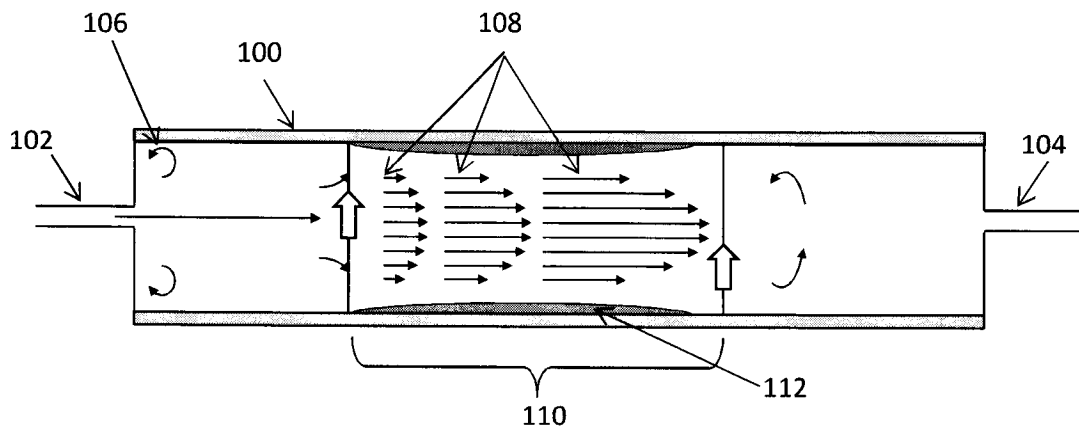


图 1

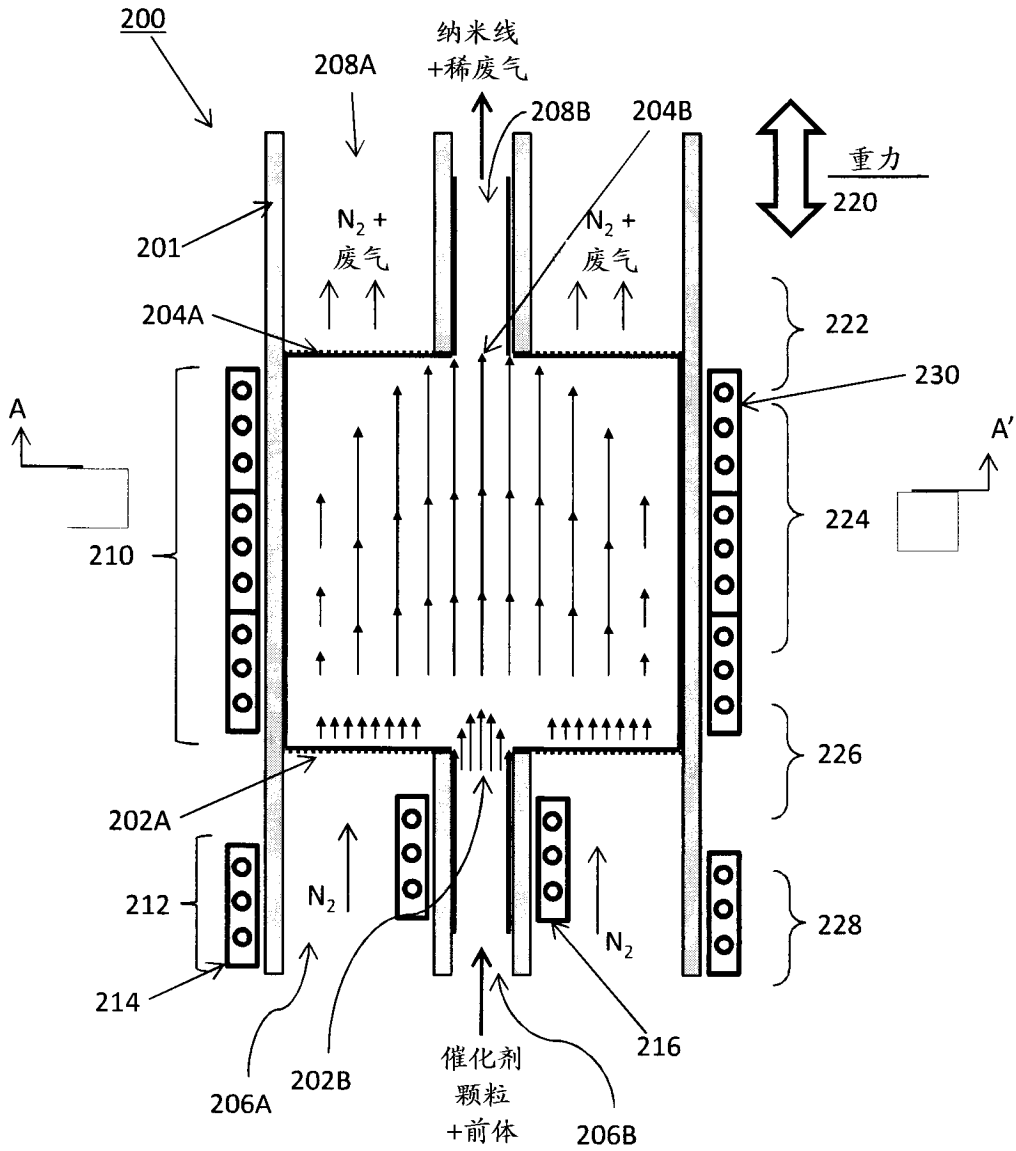
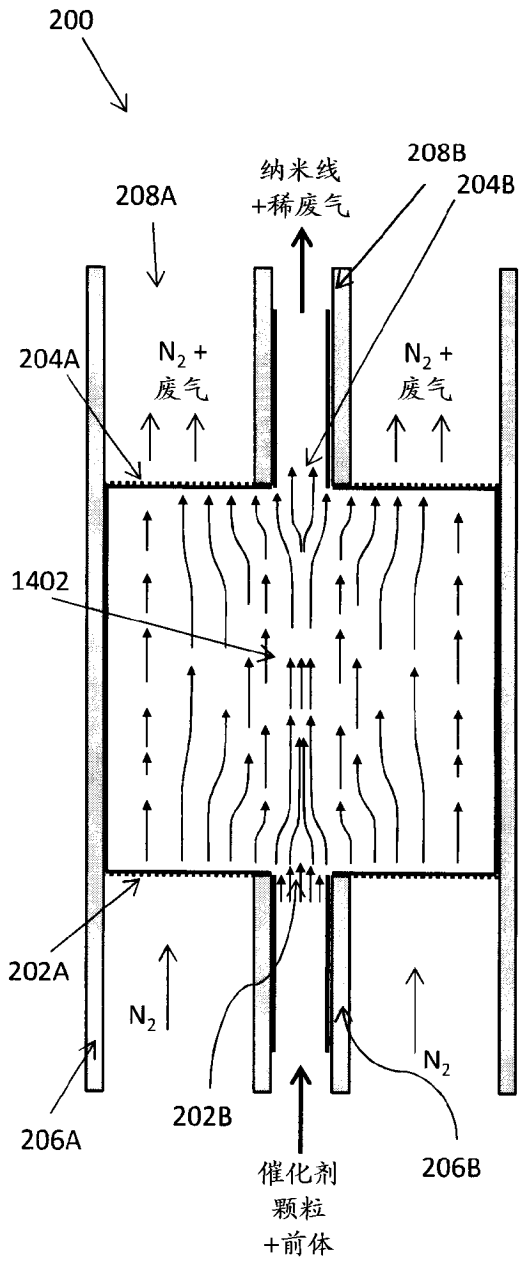
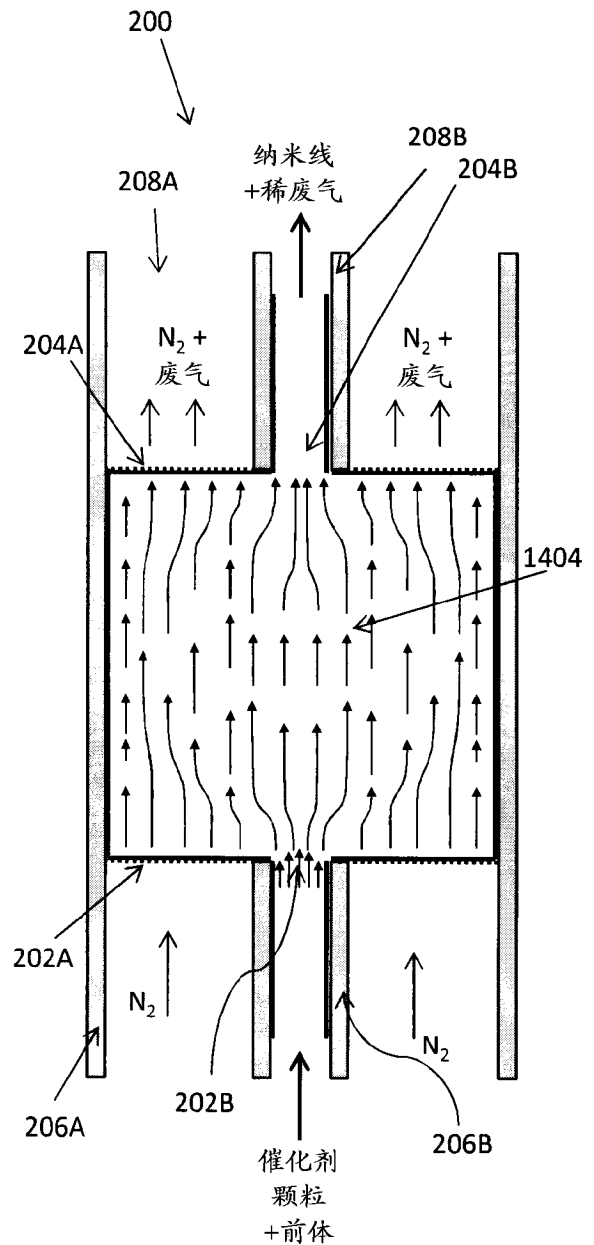


图 2A



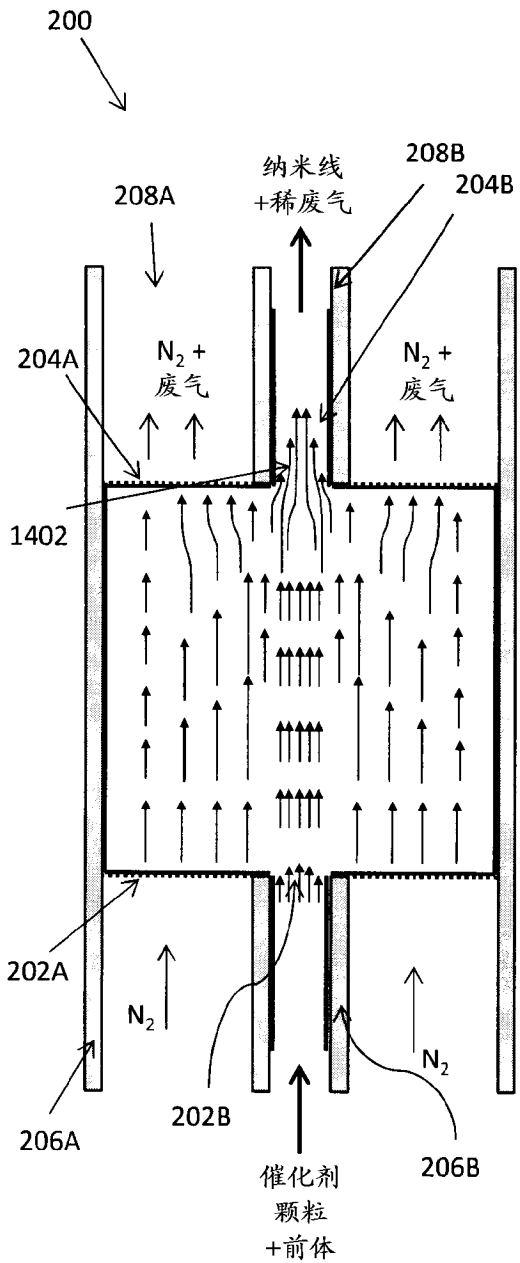
a. 高包覆流与低芯流

图 2B



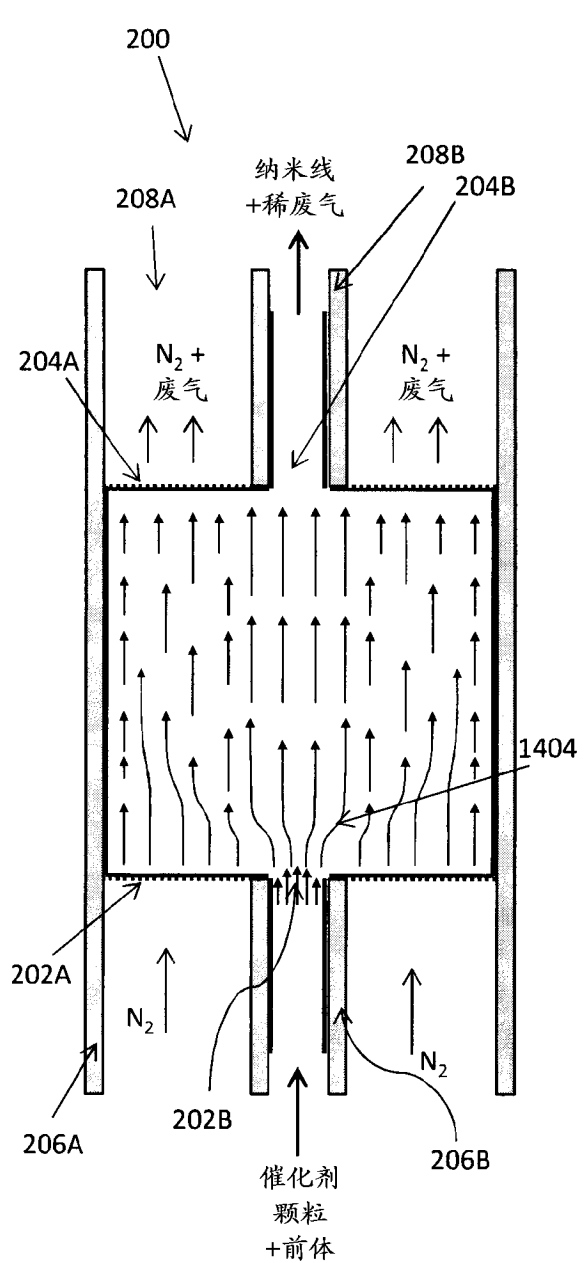
b. 低包覆流与高芯流

图 2C



c. 在入口与芯流匹配的包覆流，在出口相对于芯流的低包覆流

图 2D



d. 在入口相对于芯流的低包覆流，但在出口与包覆流匹配

图 2E

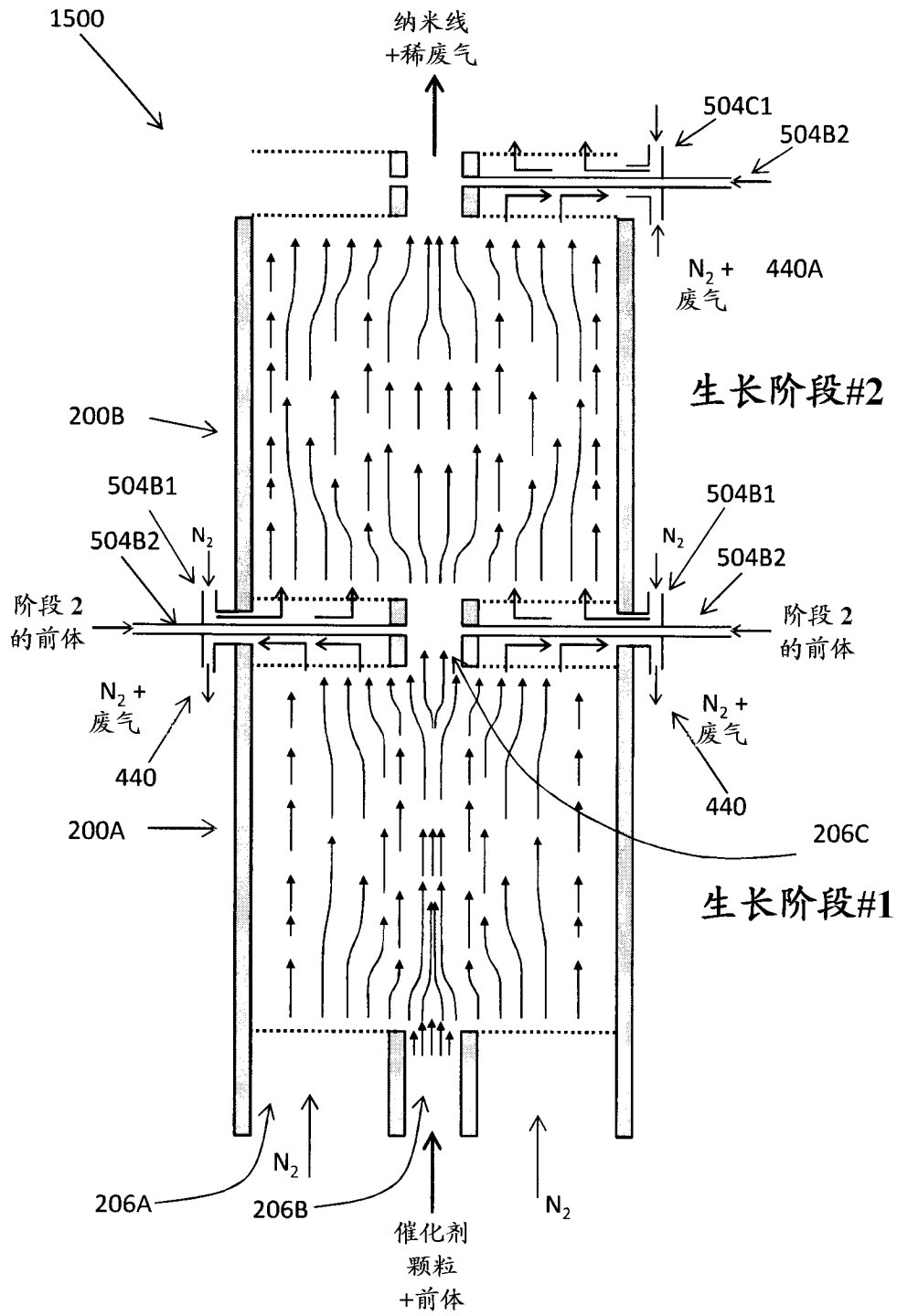


图 2F

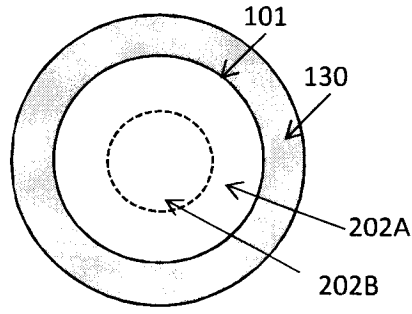


图 2G

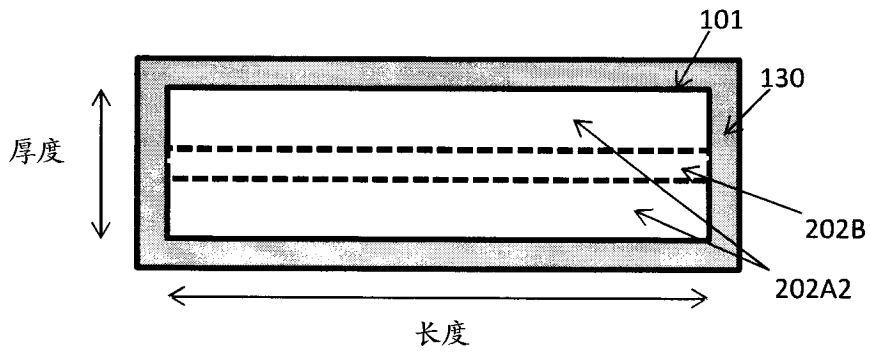


图 2H

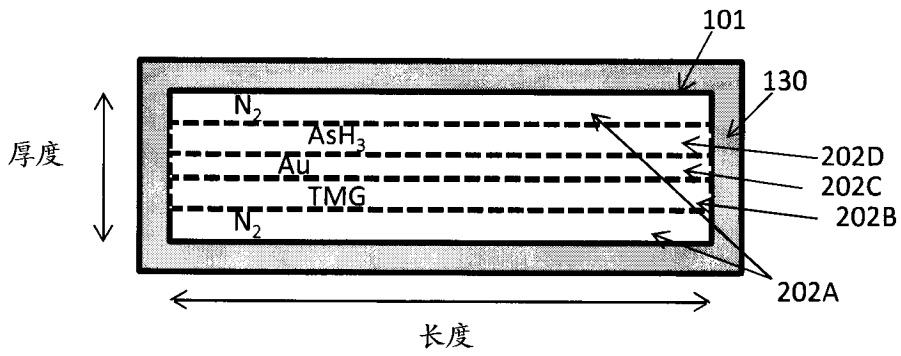


图 2I

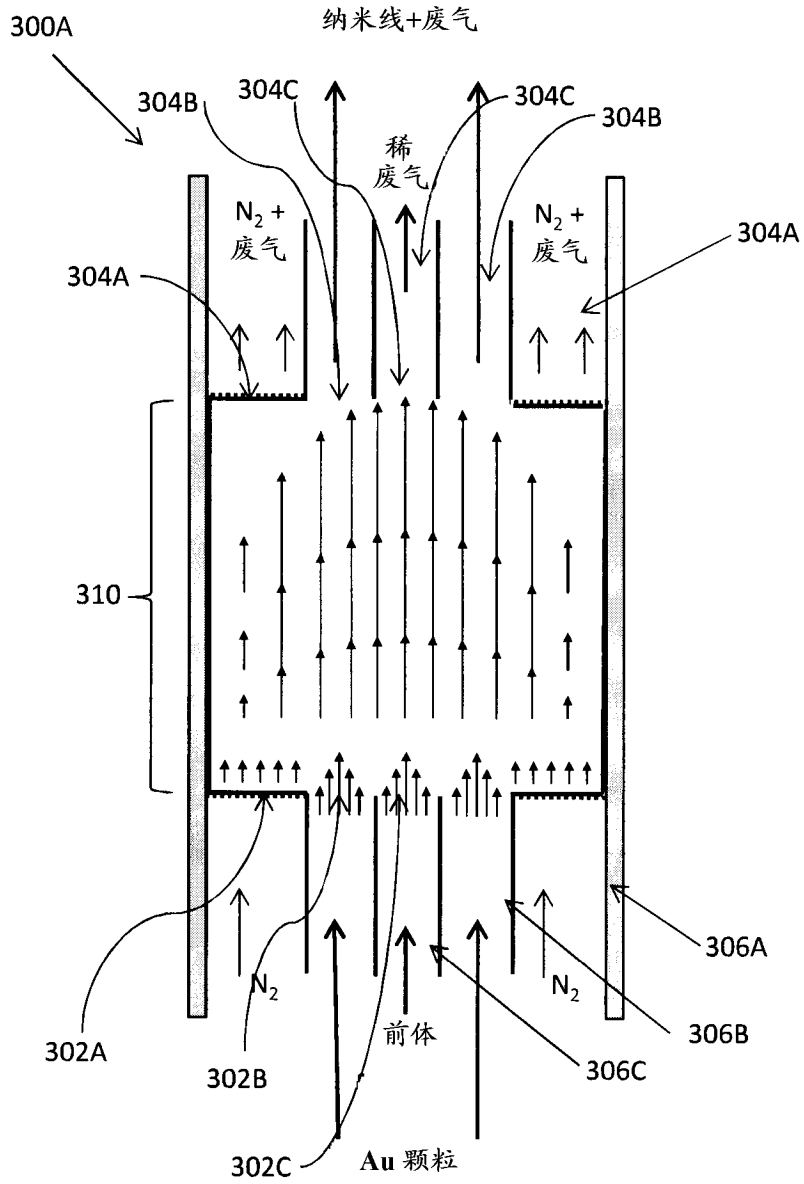


图 3A

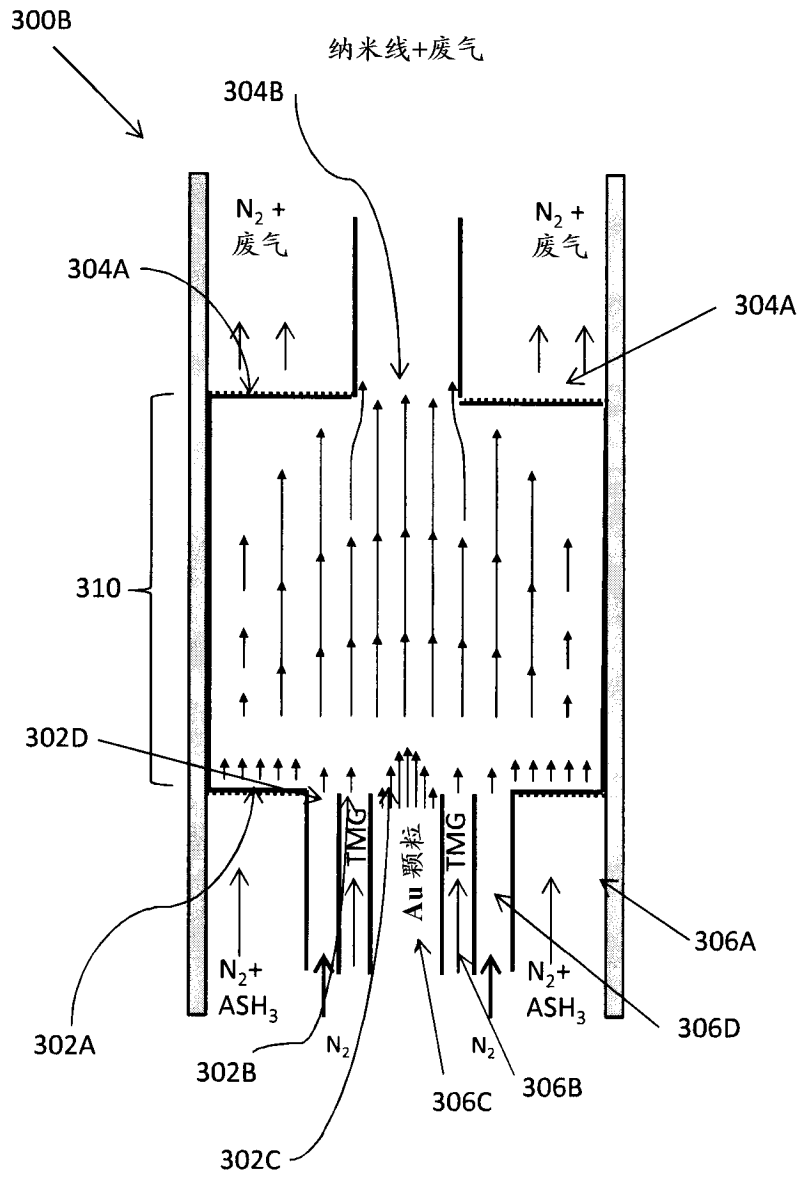


图 3B

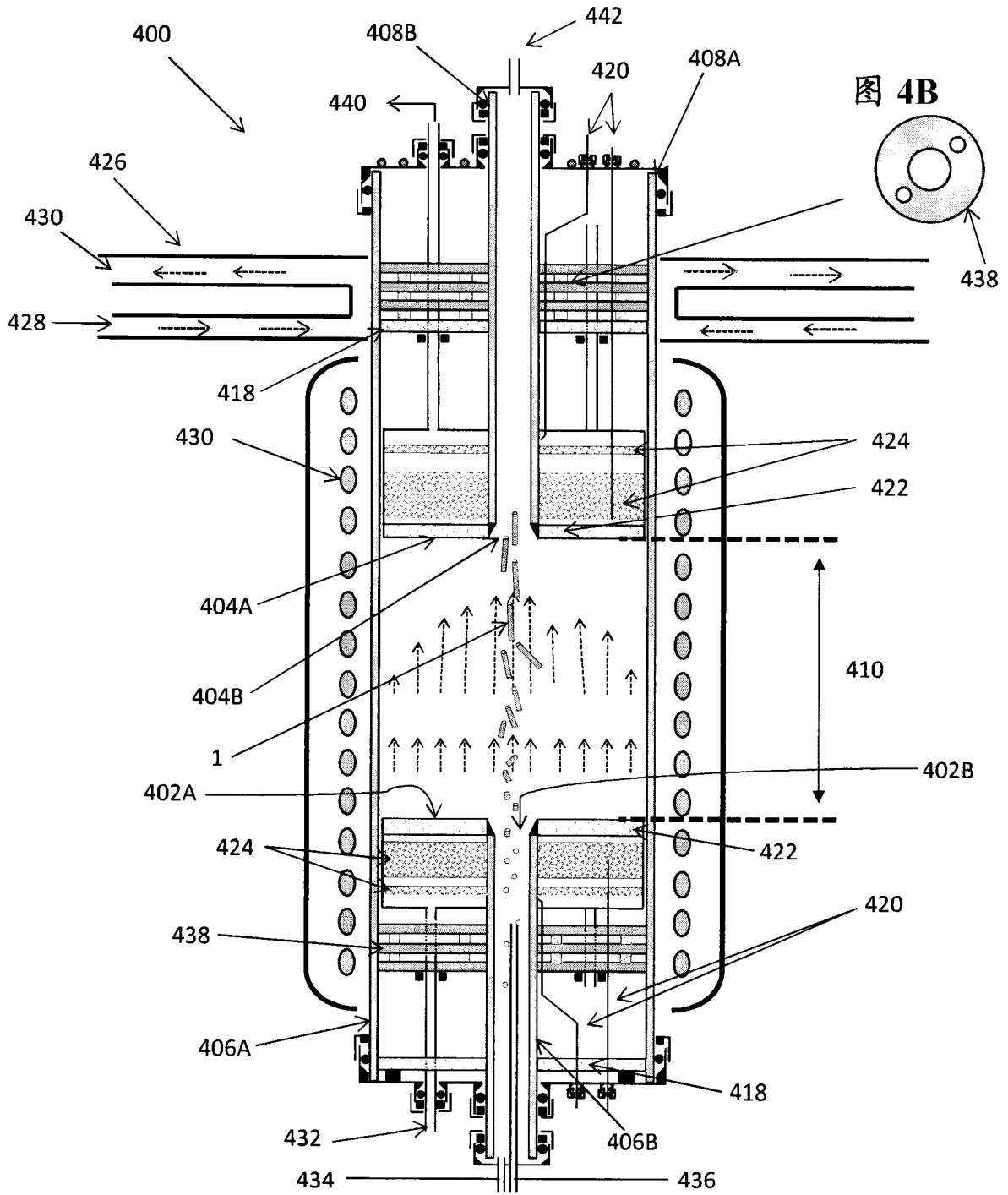


图 4A

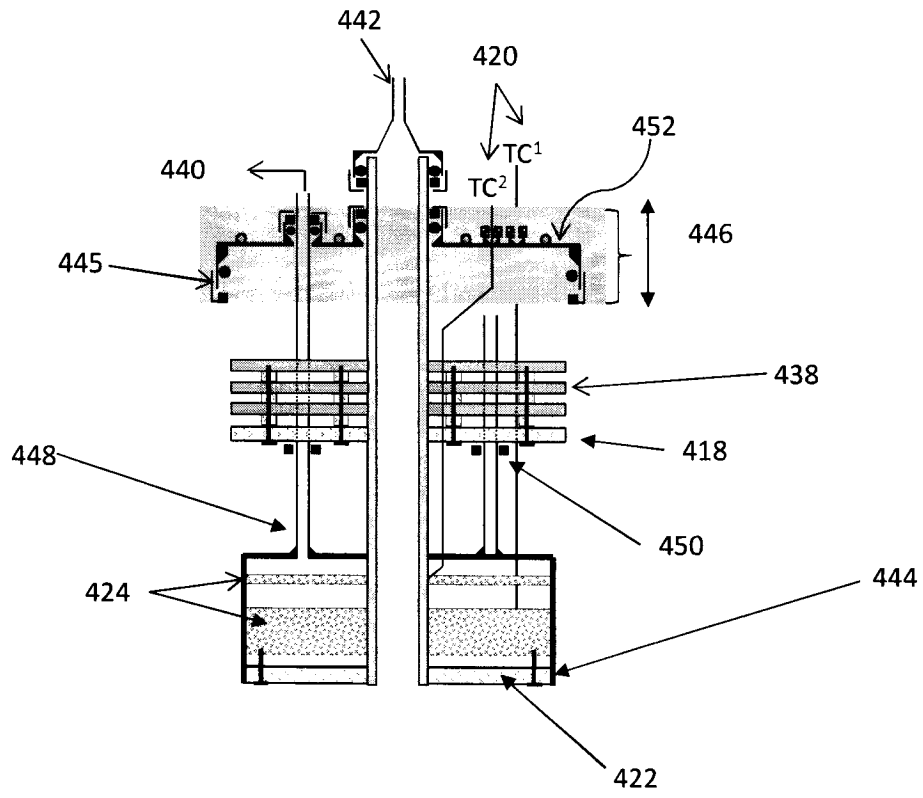


图 5

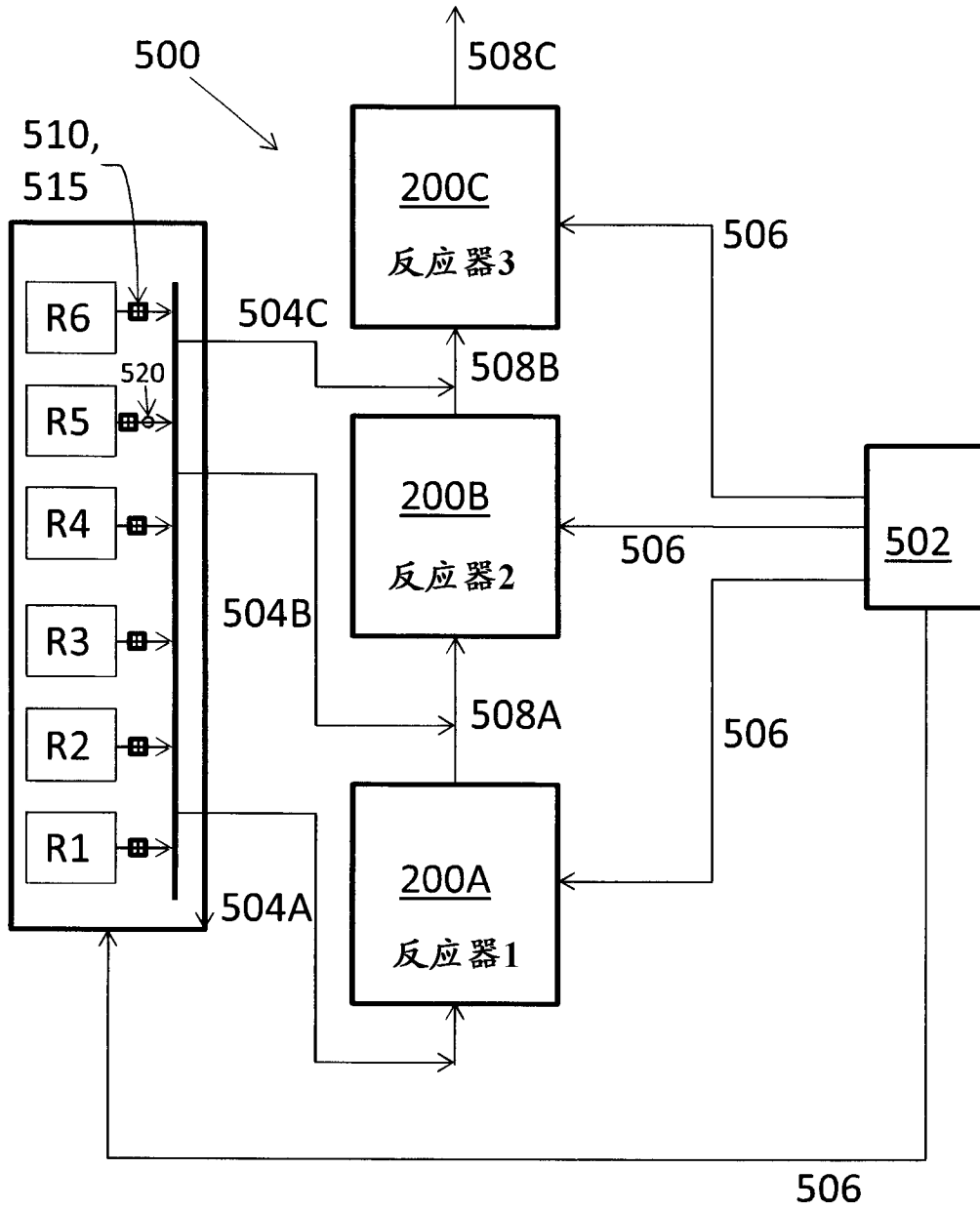


图 6

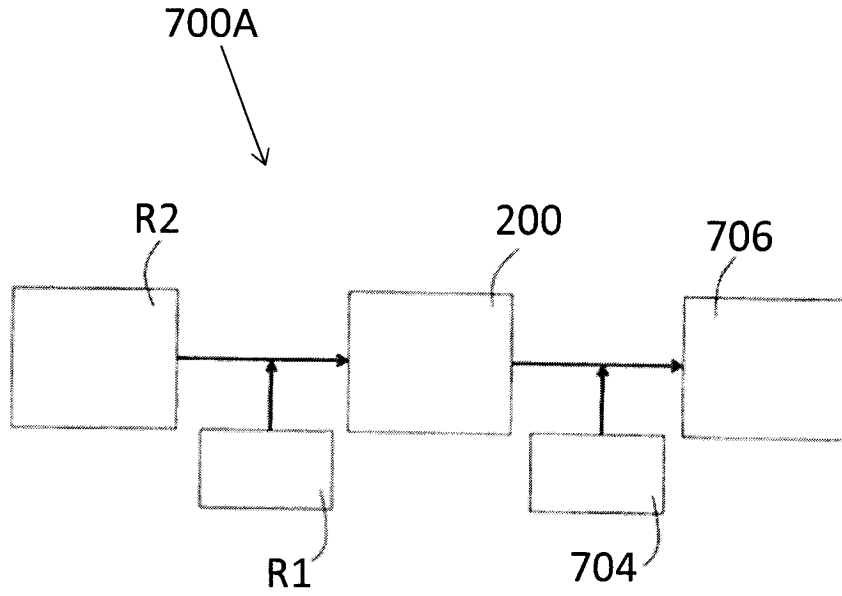


图 7A

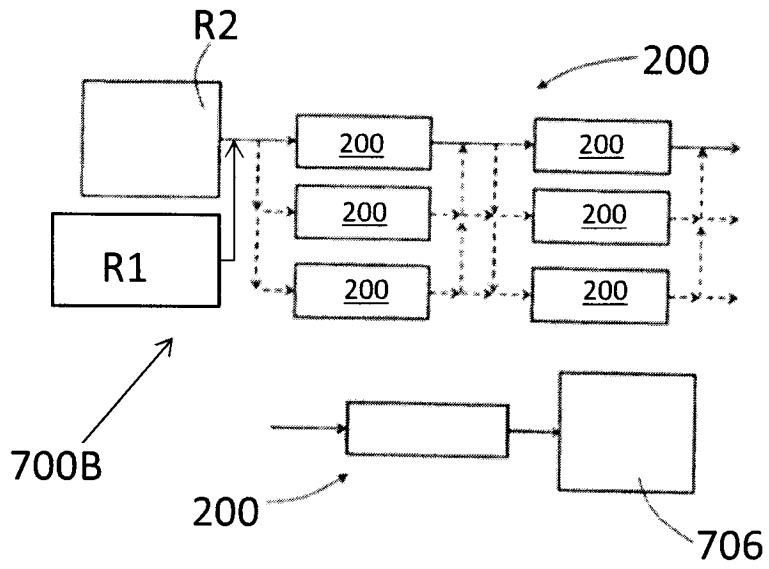


图 7B

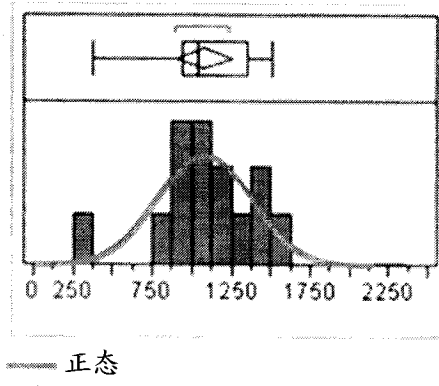


图 8A

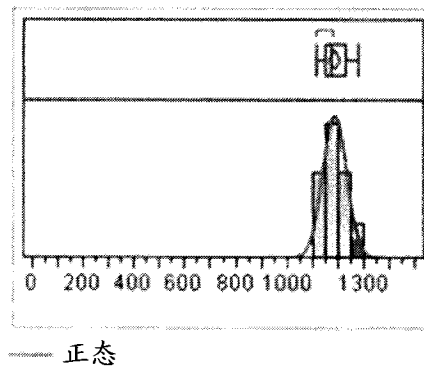


图 8B

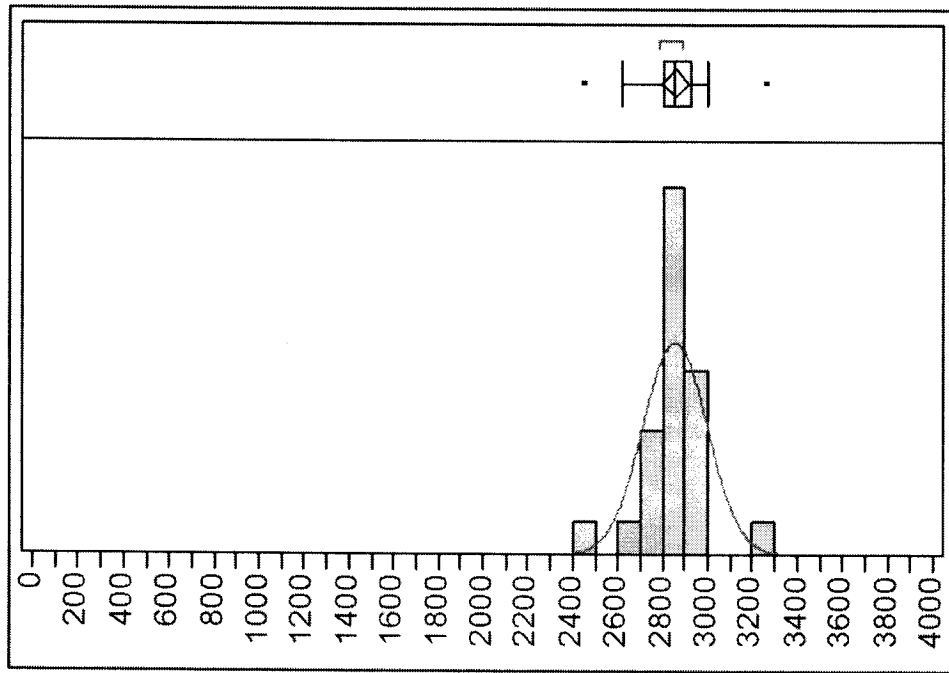


图 8C

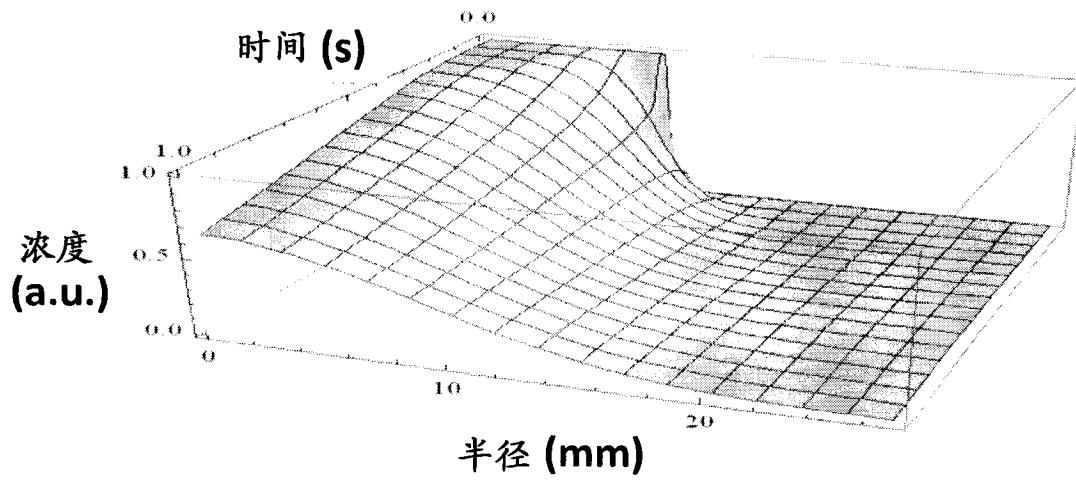


图 9A

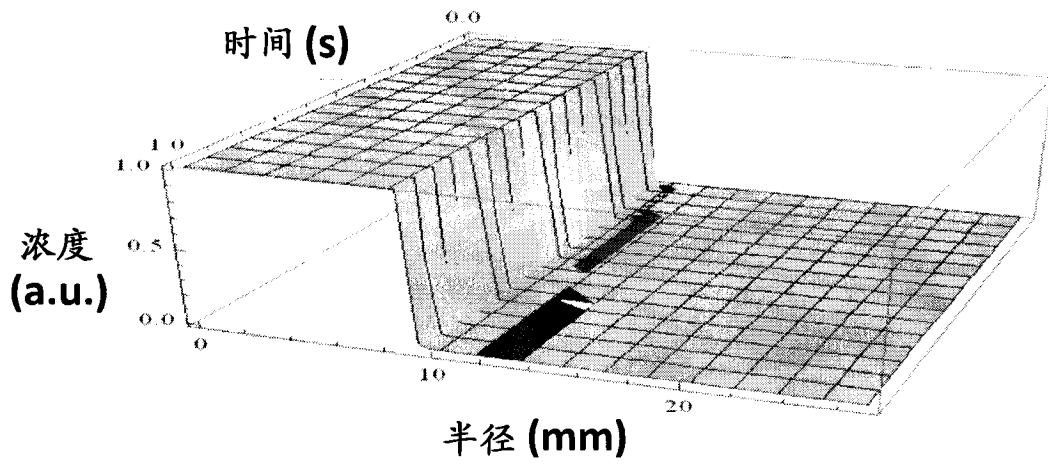


图 9B

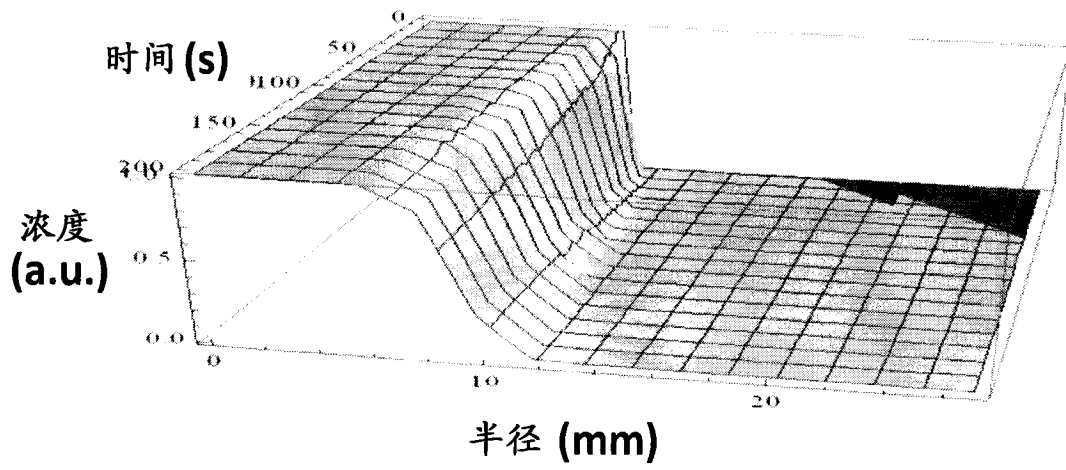


图 9C

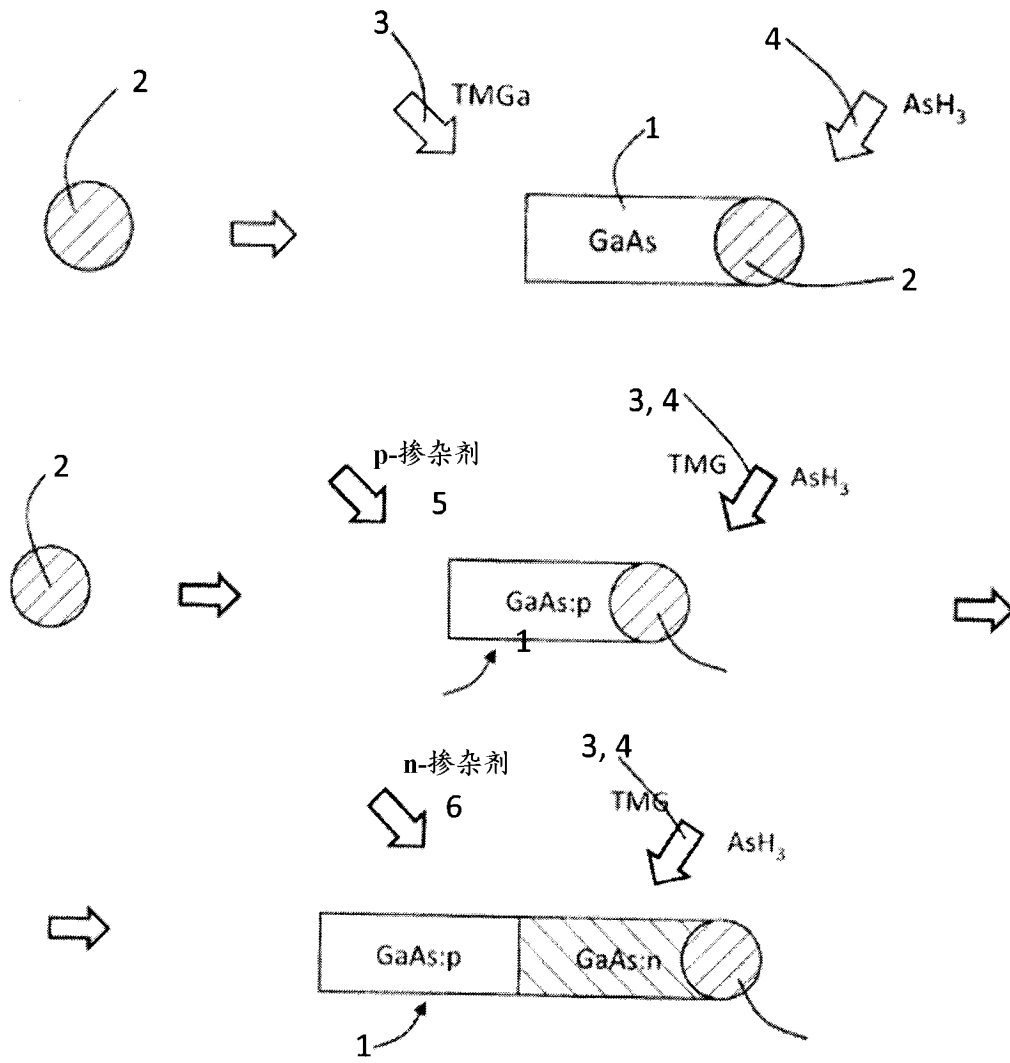


图 10

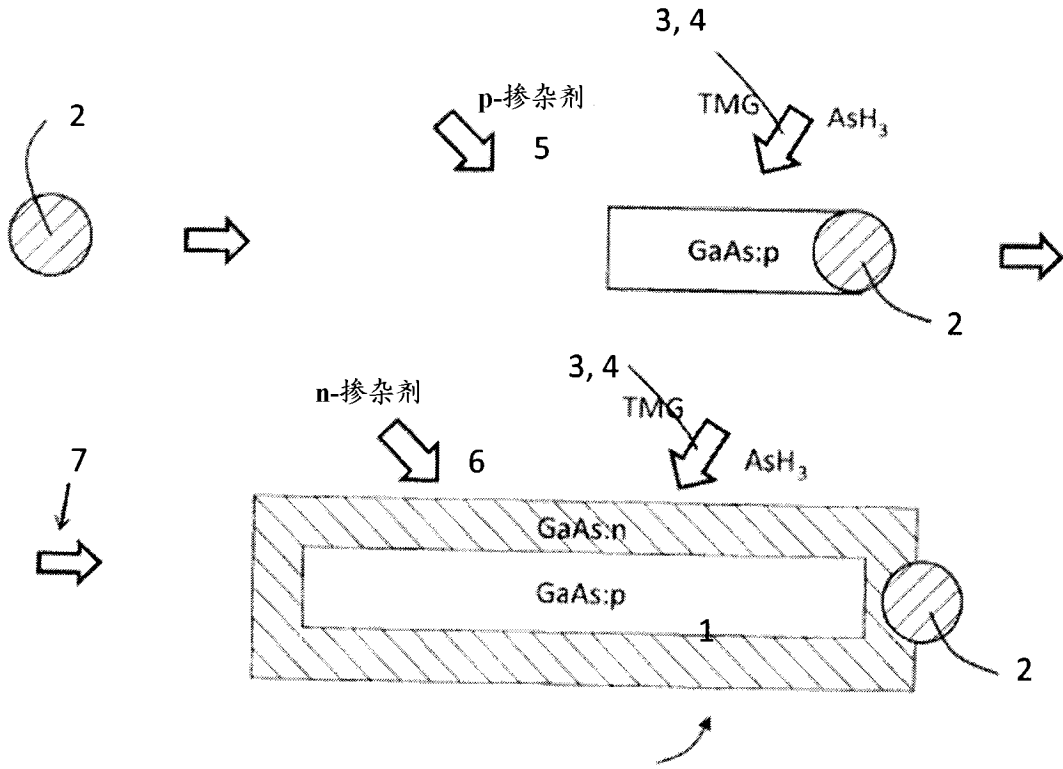


图 11

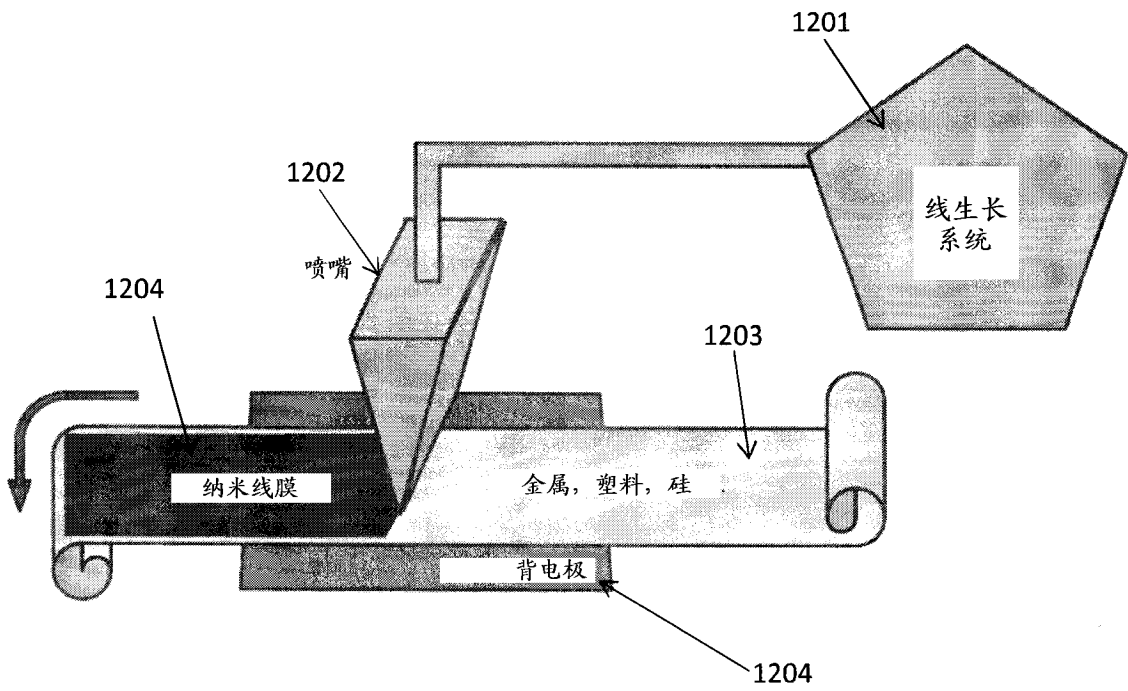


图 12

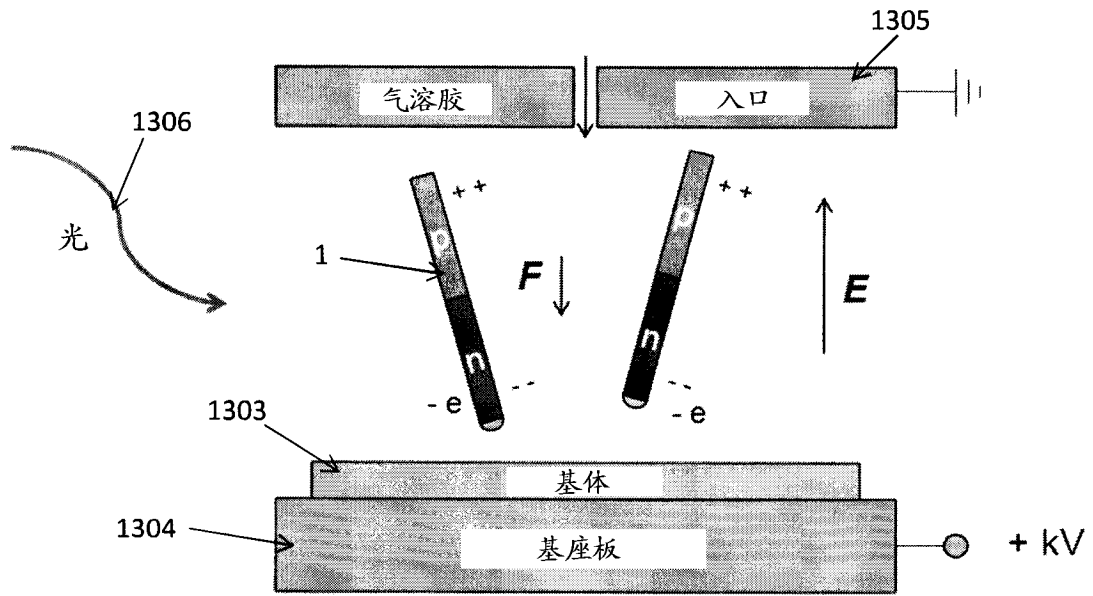


图 13