



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104302816 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201380018747. 3

(22) 申请日 2013. 02. 01

(30) 优先权数据

61/594402 2012. 02. 03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 10. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2013/000626 2013. 02. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/114218 EN 2013. 08. 08

(71) 申请人 昆南诺股份有限公司

地址 瑞典隆德

(72) 发明人 M. 霍伊尔林 M.H. 芒努松

K. 德佩尔特 L. 萨米尔森

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 申屠伟进 张懿

(51) Int. Cl.

C30B 25/00(2006. 01)

B82Y 40/00(2006. 01)

H01L 21/02(2006. 01)

H01L 29/06(2006. 01)

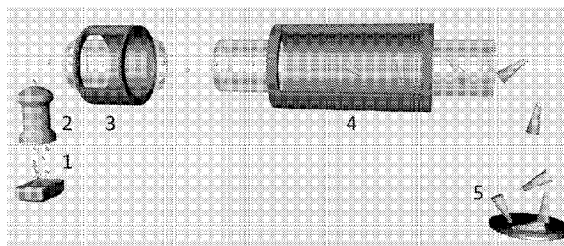
权利要求书2页 说明书10页 附图8页

(54) 发明名称

具有可调节属性的纳米线的高吞吐量连续气相合成

(57) 摘要

一种用于形成线的方法,其包括提供悬浮在气体中的催化种子粒子,提供包括要形成的线的成分的气体前体以及从所述催化种子粒子生长线。所述线可以在 425 和 525C 之间的温度范围内生长并且可以具有纯闪锌矿结构。所述线可以是具有 V 族终止表面和 <111>B 晶体生长方向的 III-V 半导体纳米线。



1. 一种用于形成线的方法,包括:
提供悬浮在气体中的催化种子粒子;
提供包括要形成的所述线的成分的气体前体;以及
从所述催化种子粒子生长所述线,
其特征在于以下中的至少一个:在425与525C之间的温度范围中生长所述线或者线具有纯闪锌矿结构。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述线包括Ga、Al或In中的一个或多个以及As、P、N或Sb中的一个或多个。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述线包括GaAs、GaP、GaN、GaSb、AlP、AlAs、AlN、AlSb、InP、InAs、InSb或者其三元或四元组合。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述线是单晶并且基本上不具有堆叠缺陷。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述线在催化种子粒子悬浮在气体中时使用气体前体以大于0.1微米/秒的速率生长。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述生长速率包括0.5至1微米/秒。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述线包括具有小于1微米的宽度或直径的半导体纳米线并且所述种子粒子包括金属纳米粒子。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述线包括具有2-500nm的宽度或直径的III-V半导体纳米线,并且所述种子粒子包括以气溶胶形式提供的金属纳米粒子。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述III-V半导体纳米线具有V族终止表面和 $\langle 111 \rangle_B$ 晶体生长方向。
10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述金属纳米粒子包括金纳米粒子。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述线在425与525C之间的温度范围内生长。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述线具有纯闪锌矿结构。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述线在425与525C之间的温度范围内生长,并且所述线具有纯闪锌矿结构。
14. 一种用于形成III-V半导体纳米线的方法,包括:
提供悬浮在气体中的催化种子粒子;
提供包括要形成的纳米线的成分的气体前体;以及
在催化种子粒子悬浮在气体中时使用气体前体从催化种子粒子生长所述线,其中III-V半导体纳米线具有V族终止表面和 $\langle 111 \rangle_B$ 晶体生长方向。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述纳米线生长速率包括0.5至1微米/秒。
16. 根据权利要求14所述的方法,其中所述半导体纳米线具有小于1微米的宽度或直径,并且所述种子粒子包括金属纳米粒子。
17. 根据权利要求14所述的方法,其中所述半导体纳米线具有2-500nm的宽度或直径,并且所述种子粒子包括以气溶胶形式提供的金纳米粒子。
18. 根据权利要求14所述的方法,其中所述纳米线包括单晶纳米线。
19. 根据权利要求14所述的方法,其中所述纳米线具有纯闪锌矿结构。
20. 多个III-V半导体纳米线,其中至少99%的纳米线具有V族终止表面和 $\langle 111 \rangle_B$ 晶体生长方向。

21. 根据权利要求 20 所述的半导体纳米线,其中所述纳米线在气相中生长并且不根植于衬底生长。
22. 根据权利要求 20 所述的半导体纳米线,其中所述多个包括至少 100,000 个纳米线。
23. 根据权利要求 20 所述的半导体纳米线,其中所述纳米线位于太阳能电池中。

具有可调节属性的纳米线的高吞吐量连续气相合成

技术领域

[0001] 本发明针对纳米线的合成,尤其针对纳米线的气相合成。

背景技术

[0002] 半导体纳米线是用于下一代发光二极管¹、太阳能电池²和蓄电池³的关键构建块。在工业规模上制造基于功能性纳米线的器件需要高效的方法,该方法实现具有完美结晶度、可再现的和受控的尺寸和材料组分以及低成本的纳米线的大规模生产。迄今为止,尚未有能够满足所有这些要求的可靠的方法的报告。

发明内容

[0003] 一个实施例涉及一种用于形成线的方法,其包括提供悬浮在气体中的催化种子粒子,提供包括要形成的线的成分的气体前体以及从催化种子粒子生长所述线,例如,在 425 到 525C 之间的温度范围内。所述线可以具有纯闪锌矿(zincblende)结构。

[0004] 另一个实施例涉及一种用于形成 III-V 半导体纳米线的方法,其包括提供悬浮在气体中的催化种子粒子,提供包括要形成的纳米线的成分的气体前体以及在催化种子粒子悬浮在气体中的同时使用气体前体从催化种子粒子生长所述线,其中所述 III-V 半导体纳米线具有 V 族终止表面和 <111>B 晶体生长方向。

附图说明

[0005] 图 1 是根据实施例的纳米线的 Aerotaxy™ 生长的器件和方法的示意性图示。

[0006] 图 2a-2d 是在不同生长条件下通过 Aerotaxy™ 生长的 GaAs 纳米线的扫描电子显微镜图像;纳米线利用 2a) 35、2b) 50、2c) 70 和 2d) 120 nm 直径 Au 团聚体(agglomerate)生长。

[0007] 图 2e-2h 是在不同生长条件下通过 Aerotaxy™ 生长的 GaAs 纳米线的扫描电子显微镜图像;纳米线在 2e) 450、2f) 500、2g) 550 和 2h) 600°C 的炉温的情况下生长,使用 50nm 的 Au 团聚体和 1s 的生长时间。

[0008] 图 2i 是图示纳米线长度的温度依赖性的曲线图。误差条指示测量的纳米线长度的标准差。

[0009] 图 2j-2k 是在反应器管直径为 2j) 18 和 2k) 32mm、导致近似为 0.3 和 1s 的生长时间的情况下生长的 GaAs 纳米线的扫描电子显微镜图像。

[0010] 图 3a-3d 是在 3a) 450、3b) 500、3c) 550 和 3d) 600°C 的温度生长的纳米线的透射电子显微镜图像。在 50nm 的 Au 团聚体和 1s 的生长时间的情况下生长纳米线。

[0011] 图 4 是在 625°C 的生长温度和近似为 0.3s 的生长时间的情况下在从 50nm 的 Au 团聚体生长的纳米线上在 4K 的八个小型纳米线集合体(ensemble)的光致发光光谱。平均峰值能量和 FWHM 分别为 1.513eV 和 23meV。

[0012] 图 5 是图示闪锌矿晶体结构的球形和棒形模型。

[0013] 图 6 是纳米线生长速率的 Arrhenius 图。可以在由虚线指示的 450 至 550°C 的温度范围内抽取 97kJ/mol 的激活能量。误差条指示测量的生长速率的标准差。

[0014] 图 7 是沉积态(as deposited)纳米线的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0015] 图 8 (a)–8 (d) 是图 3 的纳米线的透射电子显微镜(TEM)图像;在 (a) 450、(b) 500、(c) 550 和 (d) 600°C 的情况下生长的纳米线。观察方向为 $\langle 110 \rangle$ 。

[0016] 图 9(a) 是用于通过聚束电子衍射(CBED)的生长方向确定的纳米线的 TEM 图像。图 (b) 是来自具有用于所指示的 CBED 的两个反射行的相同纳米线的选定区域衍射图案。图 (c) 是示出 002 盘中的相长干涉的针对 $G=000, 002$ 和 004 个反射的 CBED 图案的详情。图 (d) 是示出相消干涉的针对 $-G$ 的对应的 CBED 图案。

[0017] 图 10 是在 $\langle 110 \rangle$ 观察方向上记录的,来自与用于图 4 中的光致发光测量的那些相同的生长运行的纳米线的 TEM 图像。

[0018] 图 11 是示出 Si 衬底上的沉积态纳米线的 SEM 图像。一些纳米线示出与垂直于衬底的电场线的对准。

具体实施方式

[0019] 本发明的实施例示出 Aerotaxy™、基于气溶胶的生长方法⁴ (如在转让给 Qunano AB 的 PCT 公开申请 WO 11/142, 717 (‘717 公开) 中所描述、并通过引用以其整体合并于此)能够被用来以纳米级受控尺寸、高度的结晶度和卓越的生长速率来持续生长纳米线。在 Aerotaxy™ 方法中,催化的大小选定的气溶胶粒子(诸如, Au)引起纳米线(例如, GaAs 纳米线)以大于 $0.1 \mu\text{m/s}$ (诸如, $0.5\text{--}1 \mu\text{m/s}$) 的生长速率的成核(nucleation)和生长,所述生长速率是先前报告的用于传统的基于衬底的 III-V 纳米线生长⁵⁻⁷ 速率的 20–1000 倍。在 Aerotaxy™ 方法中,纳米线不根植于衬底生长。也就是说,与需要从单个晶体衬底的生长的传统的方法相对, Aerotaxy™ 方法中的纳米线在没有衬底的情况下以气体 / 气溶胶相生长。所述方法通过变化生长温度、时间以及 Au 粒子大小而实现对纳米线尺寸和形状敏感且可再现的控制,并且因此实现受控的光学和电学属性。光致发光测量揭示了甚至生长态(as-grown)纳米线具有良好的光学属性和优越的光谱均匀性。详细的透射电子显微镜研究示出 Aerotaxy™-生长纳米线沿 $\langle 111 \rangle_B$ 结晶方向形成,所述 $\langle 111 \rangle_B$ 结晶方向也是对于单晶衬底上由 Au 粒子做种子的 III-V 纳米线的优选生长方向。在实施例中,纳米线的至少 99% 具有 V 族终止表面和 $\langle 111 \rangle_B$ 晶体生长方向。可以预期连续且有潜力的高吞吐量方法显著地降低生产高质量纳米线的成本并可以使能在工业规模上的基于纳米线的器件的低成本实现。

[0020] 纳米线是纳米尺度的结构,其具有小于 1 微米的直径或宽度,诸如 2–500nm,包括 10–200nm,例如 25–100nm 或 100–200nm,诸如 150–180nm (例如,对于纵向纳米线太阳能电池)。然而,长度可以远大于 1 微米。

[0021] 半导体纳米线通常通过自下而上(bottom up)的方法生长,其中位于单晶衬底顶部的金属粒子在一维(1-D)上增强生长,形成高长宽比的纳米结构⁸。纳米线生长机制允许对纳米线尺寸、晶体结构和材料组分的敏感控制,例如掺杂⁹ 或异构设计¹⁰,如果所使用的生长方法足够灵活以适应广泛集合的生长参数的话。用于生产这些结构的常用方法包括金属有机气相外延(MOVPE)、分子束外延和化学束外延。然而,由于需要昂贵的单晶衬底,这些

方法与其它方法相比是缓慢的以及昂贵的。基于例如溶液^{11,12}和气相¹³生长的可替换的方法(尽管可能较廉价)通常与约束相关联或者仅允许对基本纳米线属性(诸如结晶度、直径、长度和形状)的不良控制。基于 Aerotaxy™ 的生长方法能够在生长纳米线时克服所有这些问题。Aerotaxy™ 的原理基于连续气流中的纳米粒子和纳米线的形成及操纵。Aerotaxy™ 消除对引起成核的单晶衬底的需要并通过提供连续过程规避了分批(batch-wise)生长的限制。比较生长装置与 2 英寸 MOVPE 反应器,其中 Au 粒子以 $1 \mu\text{m}^{-2}$ 的密度被沉积在晶片上,可以使用当前的 Aerotaxy™ 系统而使纳米线生产速率增加到 50 倍(下文更详细地讨论)。例如,100,000 或更多纳米线(例如,多于 500,000,诸如多于一百万纳米线)可以在单个 Aerotaxy™ 反应器中制作。例如,对于连续 Aerotaxy™ 过程,在实验室规模的反应器的生长区域内的纳米线的数目在任何给定的时间大约为 5 百万(6×10^5 纳米线每 cm^3 , $8\text{cm}^3/\text{s}$ 流动速率和 1s 停留时间(residence time))。可以在更大的反应器和更高的流动速率下生产更大的数目。

[0022] 因为单晶半导体器件的高成本迄今为止已经是例如能量相关半导体应用的大规模实施的限制因素,所以本文描述的基于 Aerotaxy™ 的纳米线生长方法可以提供用于制造大面积的基于纳米线的器件的可缩放方法。

[0023] 图 1 图示用于纳米线的 Aerotaxy™-生长的系统和方法的实施例。在步骤 1 中,形成金的团聚体的气溶胶。在步骤 2 中,使用 DMA 根据大小对金团聚体进行分类。在步骤 3 中,将金团聚体压紧成球形粒子。在步骤 4 中,生长纳米线。在步骤 5 中,收集纳米线以用于进一步处理(例如,被沉积在衬底上)。

[0024] Au 纳米粒子可以用来催化全部以气溶胶相发生的 GaAs 纳米线的 1-D 生长(图 1)。然而,也可以使用其它催化剂粒子和其它纳米线材料,例如, Ni 粒子和半导体纳米线(诸如 Si、Ge、其它 III-V 或 II-VI,诸如, GaAs、GaP、GaN、GaSb、AlP、AlAs、AlN、AlSb、InP、InAs、InSb 或其三元或四元组合),金属纳米线或绝缘纳米线(例如, SiO_2 , Al_2O_3 等)。用高程度控制¹⁴来根据大小选择纳米粒子以允许对纳米线横向尺寸的敏感调节,并由此对诸如量子约束和电子散射之类的材料属性的敏感调节,这实现纳米线的光学¹⁵和电气¹⁶属性的调整。粒子大小选择通过在由如下各项构成的设置中生成并按大小选择 Au 气溶胶粒子来实现:用于 Au 团聚体形成的蒸汽凝结步骤 1、粒子充电器 2、用于团聚体的大小选择的差分迁移率分析器(DMA)以及用于粒子压缩¹⁷的烧结炉 3。类似的方法先前已经成功用于提供针对相关类的 1-D 材料、碳纳米管的气相生长的种子粒子,其中可以控制和调节直径¹⁸。

[0025] 为了发起形成纳米线的反应,按大小选择的 Au 粒子与承载纳米线材料的成分的反应物(前体)相混合,并且在加热管式炉 4 中在良好受控的生长时间期间暴露于升高的温度。在实施例中,使用三甲基镓(TMGa)和砷化氢(AsH_3)。这些材料通常用于利用 MOVPE 的薄膜 GaAs 晶体和纳米线的生长。根据对纳米线生长的当前理解,Au-Ga 的合金纳米粒子应该形成并且新的原子平面随后在管式炉中的升高温度花费的时间期间在晶体-纳米粒子-蒸汽三相界面¹⁹处成核。在实施例中,晶体-纳米粒子界面在过程的开始是不存在的,但通过 GaAs 微晶的形成而在纳米粒子表面上生成,纳米线生长可以从所述 GaAs 微晶扩展。与使用 MOVPE 利用相同前体生长的 Au 粒子成核纳米线相比,纳米线优先地以相对较低的 V/III 比率形成。由于不存在能够提供 Ga 以使 Au 粒子过饱和的衬底,所以这必须改为从气相被直接提供。高 V/III 比率将降低抑制纳米线成核的该过饱和并改为有助于 GaAs 粒子形成。

在纳米线已经形成之后,它们仍以气溶胶相被传输到沉积腔室 5,其中它们被沉积在选择表面上并可以由电场辅助,(例如,由此在纳米线中的电极化使它们沿电场对准,如在 11 年 6 月 30 日公开的 PCT 公开申请 WO 11/078,780 及其美国国家阶段申请序列号 13/518,259 中所描述的,其二者通过引用以其整体合并于此)。

[0026] 图 2 图示在不同生长条件下通过 Aerotaxy™ 生长的 GaAs 纳米线的扫描电子显微镜图像。图 2a-2d 图示在 525°C 炉温的情况下分别利用 35、50、70 和 120nm 直径的 Au 团聚体生长的纳米线。在粒子压缩和纳米线生长之后,这导致 30、41、51 和 66nm 的平均纳米线直径。图 2e-2h 图示使用 50nm 的 Au 团聚体和 1s 生长时间分别在 450、500、550 和 600°C 的炉温的情况下生长的纳米线。图 2i 是图示纳米线长度的温度依赖性的曲线图。误差条指示测量的纳米线长度的标准差。图 2j-2k 图示分别利用 18 和 32mm 的反应器管直径生长的纳米线,这导致近似为 0.3 和 1s 的生长时间。在每个系列的图像中,除了一个变化之外所有其它生长参数都保持恒定。

[0027] 因而,通过分别改变 Au 粒子大小(图 2a-d)、生长温度(图 2e-h)和 / 或生长时间(图 2j-k)可以控制纳米线直径、长度和形状。控制这些参数导致具有在大规模半导体应用中优选的可再现属性的纳米线,其中数百万纳米线需要被平行合并以构建功能器件。生长时间由通过反应器管的气体速度所控制(对于给定的炉长度),并且可以例如通过改变反应器管直径而变化。Au 粒子大小通过 DMA 确定,并且 Au 粒子可以具有从 5 至 80nm 范围的直径。温度的影响比粒子大小或生长时间的改变更复杂,由于其影响纳米线的长度(图 2i)和形状二者。这是由于在较高温度的情况下在 Au 粒子 - 纳米线界面和纳米线侧面二者处的反应速率的增加,这是来自传统的纳米线生长的公知现象。在较高温度的情况下增加的反应速率还导致可以形成小 GaAs 粒子的气相的 TMGa 和 AsH₃ 之间的寄生反应,在图 2g 中是明显的。

[0028] 生长速率的研究示出轴向生长速率,其可以超过 1 μ m/s,具有 450 到 550°C 之间的 Arrhenius 依赖性(图 6)。由此,可以确定针对轴向生长的 97kJ/mol 的激活能量。该值在关于衬底成核的 GaAs 纳米线的激活能量的先前报告的范围(67-102kJ/mol^{20,21})。对于 Aerotaxy™- 生长纳米线的速率限制步骤可能并不以任何显著的方式不同。然而,明显的差异是对于 Aerotaxy™- 生长纳米线在较高温度的情况下不存在降低的生长速率。当纳米线在原生单晶衬底上做种子时,衬底表面上的生长在较高温度的情况下变得更占优势,降低纳米线生长速率。Aerotaxy™ 中衬底的不存在消除了该效应,使得高生长速率能够在更宽泛的温度区间上被维持。

[0029] 图 3a-3d 图示纳米线晶体结构的温度依赖性。附图示出在 3a) 450、3b) 500、3c) 550 和 3d) 600°C 的温度情况下生长的纳米线的 TEM 图像。利用 50nm 的 Au 团聚体和 1s 的生长时间来生长纳米线。观察方向是 <110>。

[0030] 除了影响生长速率之外,生长温度还影响纳米线的晶体结构(图 3a-d)。III-V 纳米线通常表现出多型晶体结构,其中立方闪锌矿和六边纤维锌矿(wurtzite)相混杂²²。在 425 (表现出纳米线生长的最低温度)和 525°C 之间,纳米线表现出纯闪锌矿晶体结构(图 5 中所示),其中,在纳米线的轴向方向上行进的电子的潜在景观中的多型性相关调制被避免(图 3a,b)。然而,这对于某些器件应用(诸如,太阳能电池)并不是大问题,并且闪锌矿结构不是本发明的必要特征。如图 5 中所示,闪锌矿结构包括两个不同的原子,其中两个原子类

型形成两个互相渗透的面心(face-centered)立方晶格。闪锌矿结构具有四面体配位。也就是说,每个原子的最近邻居由定位成类似正四面体的四个顶点的另一个类型的四个原子组成。闪锌矿结构中原子的布置与钻石立方结构相同,但在不同的晶格格位处具有交替的原子类型。

[0031] 在较高生长温度的情况下,晶体相的混杂被观察到具有闪锌矿主导的纳米线中的孪晶面和小纤维闪锌矿内含物的形成(图 3c、d)。其中可以使用 Aerotaxy™ 技术生长单晶相纳米线的相对较大的温度区间进一步证明该技术的可应用性及其控制纳米线属性的能力。

[0032] 使用高分辨率透射电子显微镜(TEM)图像在多于 99% 的受研究纳米线中确定纳米线晶体生长方向为 $\langle 111 \rangle$ 。使用聚束电子衍射(CBED)来进一步研究十个纳米线以便区分两种类型的 $\langle 111 \rangle$ 生长方向,其可以在对应的 $\{111\}$ 平面上具有 III 族或 V 族终止表面。在所有情况下,发现生长已经出现在 V 族终止 $\langle 111 \rangle_B$ 方向(图 9),如针对衬底生长 III-V 纳米线最通常报告的。这示出纳米线的生长方向和极性仍然与在生长期间使用衬底的情况相同,指示该基础属性在种子粒子 / 纳米线界面处决定,而不由衬底决定。

[0033] 无视表面处理或高带隙钝化不用于降低表面重组的事实,光致发光测量揭示了优越的均匀性的光谱(图 4),指示生长态纳米线具有良好的光学属性。在落入针对大块 GaAs 中被束缚的和自由的激子的已知范围(1.513–1.516eV²³)内并且与 MOVPE- 生长纳米线的先前报告²⁴ 对应良好的 1.514eV 处可以观察到峰值最大值。八个测量光谱的平均峰值全宽度半最大值(FWHM)是 23meV。在使用 50nm 大小的 Au 团聚体、625°C 的生长温度和 0.3s 的生长时间生长的纳米线上执行测量。与在相同温度下在较长时间(大约 1s)期间生长的纳米线相比,在该较短时间期间生长的纳米线通常示出较低密度的堆叠缺陷(例如,改变原子层堆叠的周期序列的缺陷,诸如,六方晶形 ABAB 到面心立方 ABC)。用上述参数生长的纳米线的 TEM 示出孪晶闪锌矿晶体结构,其中孪晶距离从几纳米直到 60nm 变化(图 10)。鉴于此,在主峰值下方观察到的光致发光可以归因于孪晶面边界处的 II 型过渡²⁵。在同质性和 FWHM 方面,与以溶液或气相生长的 GaAs 纳米线的先前报告相比(其中仅观察到(如果存在的话)非常宽的发光^{26,27}),光致发光结果更好。所报告的数据更好或者与在单晶 Si 上生长的 GaAs 纳米线的数据相当²⁸。在高纳米线生长温度的情况下对纳米线多型性的增加控制和表面钝化壳的附加可以改善光学特性以便达到在原生衬底上生长的本领域 GaAs 纳米线的状态,其能够表现窄至 3meV 的 FWHM²⁴。

[0034] 基于 Aerotaxy™ 的生长方法可以对纳米级器件的领域(主要基于纳米线的领域)将在未来如何发展具有显著的影响。所述方法是通用的并适用于其它常用前体材料和种子纳米粒子形成技术。对于大面积应用来说,吞吐量(即,每单位时间生产的纳米线的数目)可以有高重要性。超过对于衬底成核的纳米线可用的那些的生产速率已经被证明。因为图 1 中所示的系统当前由能够被生产的种子粒子的数目所限制,所以粒子生产中的增长将导致纳米线生产的类似增长并因此导致纳米线制造成本的降低。通过例如添加附加的高温炉用于团聚体形成或通过实施具有较高吞吐量的不同纳米粒子生成过程(例如,火花或弧放电)可以提高粒子生产。

[0035] 在 Aerotaxy™ 期间纳米线的掺杂,以及尤其是 pn 结或 p-i-n 结的形成也是合期望的。来自单段纳米线上的次级离子质谱学测量的结果示出 Zn 在存在前体 DEZn 的生长期间被合并。通过提供顺序生长炉(其中在每个炉中引入不同前体)或通过相同炉的不同位置

插入气体可以形成包含具有不同掺杂物和掺杂浓度的区段的 pn 结。在实施例中,如果掺杂物前体在生长期间被耗尽,掺杂分布(profile)可以是非均匀的。这可以影响接触形成。可以通过优化过程设计连同化学和动力学建模来优化所述系统。

[0036] 对于一些器件和系统应用的另一个考虑是对准非衬底束缚纳米线的能力。这可以通过例如电场来实现,其先前已经被证明导致具有卓越的高产出的纳米线对准²⁹。使用带电荷的气溶胶粒子还打开了直接从气相的纳米线沉积并同时对准(图 11)的可能性。为了控制包含 pn 结的纳米线的对准过程中 p 和 n 区段的垂直定向(这对于太阳能电池并在一定程度上对于 LED 应用是重要的),可以利用 pn 结的内建电势,其中每个纳米线将在光照下形成小偶极子,例如,如在美国专利申请序列号 13/518,259 中描述的,该专利是 2010 年 12 月 22 日提交、6 月 30 日公布的 PCT 公开申请 WO 2011/078780 的美国国家阶段,该二者通过引用以其整体被合并于此。

[0037] 作为上述方法的替换,AerotaxyTM-生产的纳米线还能够使用各种洗涤器技术直接从气相得到液体。纳米线溶液此后可以被存储并用于另外的处理步骤,其中使用例如流体对准³⁰来沉积纳米线,这可能对于热电应用^{31,32}来说是理想的。

[0038] 然而,诸如锂离子蓄电池之类的许多应用不需要纳米线对准。具有 Si 纳米线作为阳极材料的锂离子蓄电池已经在过去几年里受到显著的注意,因为 Si 具有最高的已知理论电荷电势并且以纳米线形式,已经观察到由电荷循环引起的性能恶化上的减少³。随着生长和器件处理领域中的进一步发展,AerotaxyTM因而可以提供完美半导体纳米线器件结构的可缩放生产以用于各种应用,诸如大面积太阳能电池、固态照明和锂离子蓄电池。

[0039] 图 4 示出在 625°C 的生长温度和近似 0.3s 的生长时间的情况下从 50nm 的 Au 团聚体生长的纳米线上在 4K 的八个纳米线集合体的光致发光光谱。未使用表面处理或高带隙钝化来减少表面重组。尽管缺少表面处理或高带隙钝化,光致发光测量揭示了优越均匀性的光谱,指示生长态线具有良好的光学属性。

[0040] 具体地,Au 团聚体通过在 1750-1850°C 之间工作的高温炉中的蒸发凝结过程形成。使用确定 Au 团聚体大小的具有 10l/min 的鞘流(sheath flow)和变化的电压的差分迁移率分析器(DMA)来执行 Au 团聚体的大小选择。对于按大小选择的团聚体,它们被提供在 DMA 之前定位的⁶³Ni β 辐射充电器供应的单个电子电荷量。在大小选择之后,使用工作在 450°C 的烧结炉将团聚体压缩成球形粒子。Au 粒子与前体气体 AsH₃ 和 TMGa 混合;通过质量流量控制器(MFC)从气瓶供应 AsH₃。从具有通过第二 MFC 供应的 H₂ 载气 TMGa 的标准温度和压力受控的金属有机鼓泡器(bubbler)供应 TMGa。在总气流为 1.68/min 的情况下,AsH₃ 摩尔分数是 3*10⁻⁶,并且在所有实验中 V/III 比率是 0.9。主载气是 N₂。Au 粒子和气体的混合物通过反应炉,所述反应炉由被电阻加热器围绕的烧结的 Al₂O₃ 反应器管组成。反应器管是可更换的,并且在实验中使用具有不同内直径(18 和 32mm)的两个管。在反应炉之后,纳米线可以被传递到测量气溶胶中的电荷量的静电计或者被传递到沉积腔室,其中纳米粒子/纳米线可以借助于电场而被沉积。沉积腔室中的电场强度是 10⁵V/m。在实验期间,Si 衬底被用来收集纳米线。

[0041] 特性描述。用操作于 10kV 的扫描电子显微镜来研究样本,并且所选的样本被选出以用于进一步分析来确定原子结构和光学属性。使用具有 1.7 Å 的点分辨率的 JEOL 3000F TEM (300kV)来研究晶体结构。使用 CBED 通过观察在 ±002 盘中的非对称性对比度来确定

晶体极性,非对称性对比度起因于当奇索引(odd-indexed)、高阶反射被同时激发时的动态衍射³³。

[0042] 通过在(002)平面中倾斜近似 7° 直到针对002或00-2以及两个弱的、奇索引反射(在00-2的情况下为-1-1-11和-1-1 9)Bragg条件被满足为止来进行CBED测量。在将会聚角设置成近似 3.7mrad 之后,在00-2盘的中心看见亮的干涉图案(在002盘中为暗的)。该差异允许衍射图案被明确地索引³³。与由MOVPE在 $\langle 111 \rangle_B$ 衬底上生长的GaAs纳米线的比较被用来解析由于可能的图像变换而引起的 180° 歧义性。

[0043] 在 1.3meV 的光谱分辨率的情况下在4K使用微光致发光设置来研究光学属性。来自双倍频率NdYAG激光器的 532nm 光线被用作激发源,具有近似为 $10\text{W}/\text{cm}^2$ 的强度。为了测量单个纳米线和小纳米线集合体,一些纳米线被转移到Au覆盖Si衬底。

[0044] MOVPE和AerotaxyTM之间的比较在纳米线生产速率方面被呈现。图6呈现伴随上述图2i的Arrhenius图。图7呈现显示其均匀性的沉积态纳米线的总体SEM图像。图8示出伴随上述图3a-d的TEM图像。在下文更详细地讨论的图9解释了CBED测量,进行CBED测量以识别纳米线生长方向的极性。在图10中,示出来自其中执行PL(图4)的生长运行的典型纳米线的TEM图像。图11示出沉积态纳米线的侧视图,其示出一些纳米线与用于沉积纳米线的电场的对准。

[0045] 在图1中所示的AerotaxyTM系统中,纳米线生产被所供应的Au粒子量所限制。在实施例中,每分钟供应 1.7×10^9 Au粒子,这等于每小时 1.0×10^{11} 纳米线。

[0046] MOVPE被衬底的大小所限制,所述衬底被插入到反应器中,并且每个生长运行花费的时间包括加热、冷却以及加载/卸载。典型的研究工具(可以与我们的AerotaxyTM系统相比较)能够处理一个2英寸晶片。其中生产 $1\mu\text{m}$ 纳米线的一个运行通常花费一个小时,包括加载/卸载。如果Au粒子以 $1\mu\text{m}^2$ 的密度沉积在晶片上,则将可以每小时生产 2.0×10^9 纳米线,或者是AerotaxyTM过程的 $1/50$ 。

[0047] 可以对两个过程进行改进以便优化和增长所形成的纳米线的数目。对于AerotaxyTM过程,每单位时间所生产的Au粒子的数目可以增加。这能够例如通过并联连接几个Au粒子生产炉来完成。使用MOVPE来增加纳米线的数目将需要能够处理较大/较多衬底的较大的生长反应器或者较高密度的Au粒子。然而,如果要维持单分散性Au大小分布,使用较高密度将需要一些形式的高级光刻。

[0048] 图2i和图6中的纳米线长度通过TEM来测量以便避免对纳米线的测量位于沉积衬底上的倾斜角度。在每个测量点中测量的纳米线的数目在下表1中概述。

[0049] 表1. 在图2i和6中的每个测量点中测量的纳米线的数目

温度($^\circ\text{C}$)	测量的纳米线的数目
425	6
450	8
475	4
500	8
525	4
550	10
575	8
600	10
625	6

[0050] 图6是纳米线生长速率的Arrhenius图。如虚线所指示的,在温度范围450至

550°C 中能够抽取 97kJ/mol 的激活能量。误差条指示测量的生长速率的标准差。

[0051] 图 7 是沉积态纳米线的 SEM 图像。直立和平放在衬底上的两个纳米线是可见的复杂纳米线长度比较。在 525°C 的炉温的情况下使用 35nm 的 Au 团聚体来生长纳米线。

[0052] 图 8 (a) - (d) 是也在图 3 中图示的纳米线的 TEM 图像。分别在 450、500、550 和 600°C 的情况下生长纳米线。观察方向是 $\langle 110 \rangle$ 。

[0053] 图 9 图示用于区分使用 CBED 的衍射图案中 111 和 $-1-1-1$ 反射的过程。所述方法依赖于建立 3 束条件, 其中 002 反射之一和奇索引 1, 1, 11 和 1, 1, 9 类型反射(未在图 9 中示出) 被同时激发。在直接散射到 002 盘内的电子和经由奇索引反射而动态散射的电子之间存在相差, 所述奇索引反射依赖于两个 002 盘中的哪个被涉及。这导致 As- 终止方向的相长干涉(在 GaAs 中), 允许衍射图案被明确地索引。先前已经在具有已知生长方向的 GaAs 纳米线样本上使用了相同的方法以便确定由成像和衍射模式之间的投射器透镜所引起的旋转。使用该方法来分析在 525°C 的温度和 120nm 的 Au 团聚体大小的情况下生长的总共 10 个纳米线。

[0054] 图 9 (a) 是用于通过 CBED 的生长方向确定的十个纳米线之一的 TEM 图像。图 9 (b) 是来自具有用于所指示的 CBED 的两个衍射行的相同纳米线的选定区域的衍射图案。图 9 (c) 图示了示出 002 盘中的相长干涉的针对 $G=000$ 、002 和 004 个反射的 CBED 图案的详情。图 9 (d) 图示了示出相消干涉的针对 $-G$ 的对应的 CBED 图案。该信息允许在生长方向上(以 b 指示) 111 类型反射被明确地标识为 $\langle 111 \rangle_B$ 。

[0055] 图 10 是在 $\langle 110 \rangle$ 观察方向上记录的, 来自与用于图 4 中的光致发光测量的那些相同的生长运行的纳米线的 TEM 图像。晶体结构是闪锌矿, 其中交替的亮和暗对比起源于在边界处由孪晶面引起的晶体的不同旋转。

[0056] 图 11 是示出 Si 衬底上的沉积态纳米线的 SEM 图像。一些纳米线示出与垂直于衬底的电场线的对准。

[0057] 参考文献, 通过引用以其整体被合并于此:

1 Qian, F., Gradečak, S., Li, Y., Wen, C.-Y. & Lieber, C. M. Core/Multishell Nanowire Heterostructures as Multicolor, High-Efficiency Light-Emitting Diodes. *Nano Letters* 5, 2287-2291 (2005).

2 Borgström, M. T. *et al.* Nanowires With Promise for Photovoltaics. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 17, 1050-1061 (2011).

3 Chan, C. K. *et al.* High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat Nano* 3, 31-35 (2008).

4 Deppert, K. & Samuelson, L. Self-limiting transformation of monodisperse Ga droplets into GaAs nanocrystals. *Applied Physics Letters* 68, 1409-1411 (1996).

5 Joyce, H. J. *et al.* Unexpected Benefits of Rapid Growth Rate for III-V Nanowires. *Nano Letters* 9, 695-701 (2008).

6 Borgström, M. T., Immink, G., Ketelaars, B., Algra, R. & Bakkers, E. P. A. M. Synergetic nanowire growth. *Nat Nano* 2, 541-544 (2007).

7 Ramdani, M. R. *et al.* Fast Growth Synthesis of GaAs Nanowires with

Exceptional Length. *Nano Letters* 10, 1836–1841 (2010).

8 Yazawa, M., Koguchi, M., Muto, A., Ozawa, M. & Hiruma, K. Effect of one monolayer of surface gold atoms on the epitaxial growth of InAs nanowhiskers. *Applied Physics Letters* 61, 2051–2053 (1992).

9 Haraguchi, K., Katsuyama, T. & Hiruma, K. Polarization dependence of light emitted from GaAs p-n junctions in quantum wire crystals. *Journal of Applied Physics* 75, 4220–4225 (1994).

10 Björk, M. T. *et al.* One-dimensional Steeplechase for Electrons Realized. *Nano Letters* 2, 87–89 (2002).

11 Holmes, J. D., Johnston, K. P., Doty, R. C. & Korgel, B. A. Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires. *Science* 287, 1471–1473 (2000).

12 Wang, F. *et al.* Solution - Liquid - Solid Growth of Semiconductor Nanowires. *Inorganic Chemistry* 45, 7511–7521 (2006).

13 Duan, X. & Lieber, C. M. General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires. *Advanced Materials* 12, 298–302 (2000).

14 Karlsson, L., Deppert, K. & Malm, J.-O. Size Determination of Au Aerosol Nanoparticles by Off-Line TEM/STEM Observations. *Journal of Nanoparticle Research* 8, 971–980 (2006).

15 Gudiksen, M. S., Wang, J. & Lieber, C. M. Size-Dependent Photoluminescence from Single Indium Phosphide Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B* 106, 4036–4039 (2002).

16 Ford, A. C. *et al.* Diameter-Dependent Electron Mobility of InAs Nanowires. *Nano Letters* 9, 360–365 (2008).

17 Magnusson, M. H., Deppert, K., Malm, J.-O., Bovin, J.-O. & Samuelson, L. Size-selected gold nanoparticles by aerosol technology. *Nanostructured Materials* 12, 45–48 (1999).

18 Kim, S. H. & Zachariah, M. R. Gas-phase growth of diameter-controlled carbon nanotubes. *Materials Letters* 61, 2079–2083, doi:10.1016/j.matlet.2006.08.031 (2007).

19 Wacaser, B. A. *et al.* Preferential Interface Nucleation: An Expansion of the VLS Growth Mechanism for Nanowires. *Advanced Materials* 21, 153–165 (2009).

20 Soci, C., Bao, X.-Y., Aplin, D. P. R. & Wang, D. A Systematic Study on the Growth of GaAs Nanowires by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters* 8, 4275–4282 (2008).

21 Borgström, M., Deppert, K., Samuelson, L. & Seifert, W. Size- and shape-controlled GaAs nano-whiskers grown by MOVPE: a growth study. *Journal of Crystal Growth* 260, 18–22 (2004).

22 Caroff, P., Bolinsson, J. & Johansson, J. Crystal Phases in III-V

Nanowires: From Random Toward Engineered Polytypism. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 17, 829–846 (2011).

23 Bogardus, E. H. & Bebb, H. B. Bound-Exciton, Free-Exciton, Band-Acceptor, Donor-Acceptor, and Auger Recombination in GaAs. *Physical Review* 176, 993–1002 (1968).

24 Morral, A. F. Gold-Free GaAs Nanowire Synthesis and Optical Properties. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 17, 819–828 (2011).

25 Heiss, M. *et al.* Direct correlation of crystal structure and optical properties in wurtzite/zinc-blende GaAs nanowire heterostructures. *Physical Review B* 83, 045303 (2011).

26 Dong, A., Yu, H., Wang, F. & Buhro, W. E. Colloidal GaAs Quantum Wires: Solution-Liquid-Solid Synthesis and Quantum-Confinement Studies. *Journal of the American Chemical Society* 130, 5954–5961 (2008).

27 Duan, X., Wang, J. & Lieber, C. M. Synthesis and optical properties of gallium arsenide nanowires. *Applied Physics Letters* 76, 1116–1118 (2000).

28 Moewe, M., Chuang, L. C., Crankshaw, S., Chase, C. & Chang-Hasnain, C. Atomically sharp catalyst-free wurtzite GaAs/AlGaAs nanoneedles grown on silicon. *Applied Physics Letters* 93, 023116–023113 (2008).

29 Freer, E. M., Grachev, O., Duan, X., Martin, S. & Stumbo, D. P. High-yield self-limiting single-nanowire assembly with dielectrophoresis. *Nat Nano* 5, 525–530 (2010).

30 Huang, Y., Duan, X., Wei, Q. & Lieber, C. M. Directed Assembly of One-Dimensional Nanostructures into Functional Networks. *Science* 291, 630–633 (2001).

31 Dresselhaus, M. S. *et al.* New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials* 19, 1043–1053 (2007).

32 Boukai, A. I. *et al.* Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature* 451, 168–171 (2008).

33 Taftø, J. & Spence, J. C. H. A simple method for the determination of structure-factor phase relationships and crystal polarity using electron diffraction. *Journal of Applied Crystallography* 15, 60–64 (1982).

[0058] 尽管前文指的是特定的优选实施例,但将被理解的是,本发明不被如此限制。本领域普通技术人员将想到可以对公开的实施例进行各种修改,并且这样的修改意图在本发明的范围内。本文中引述的所有的公开、专利申请和专利通过引用以其整体被合并于此。

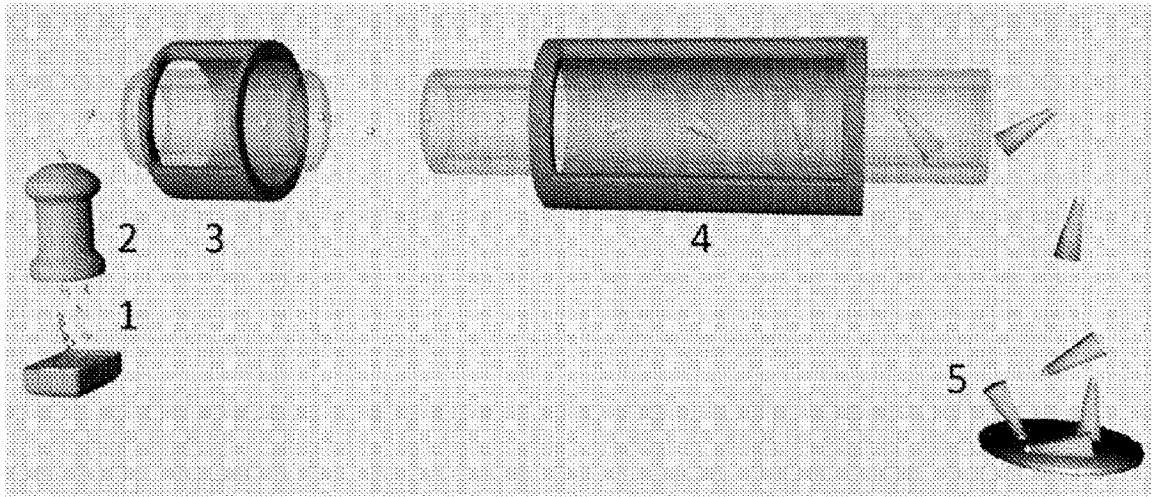


图 1

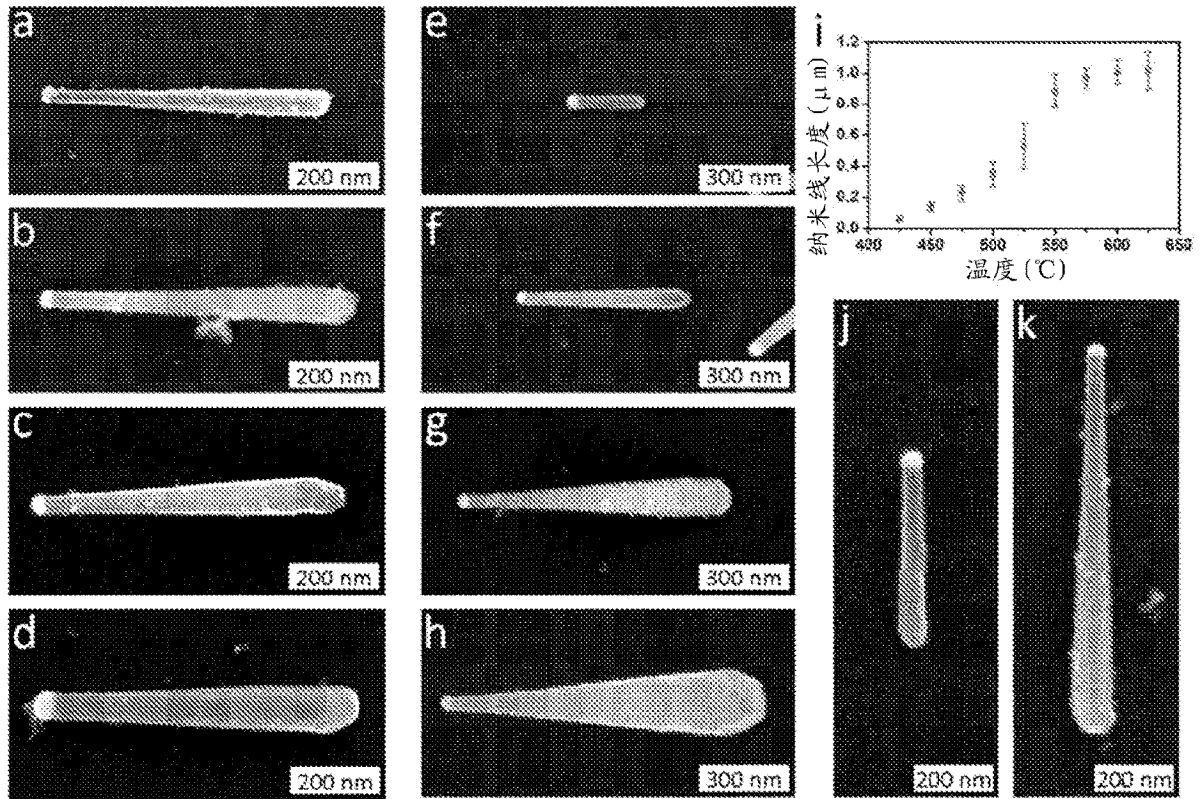


图 2

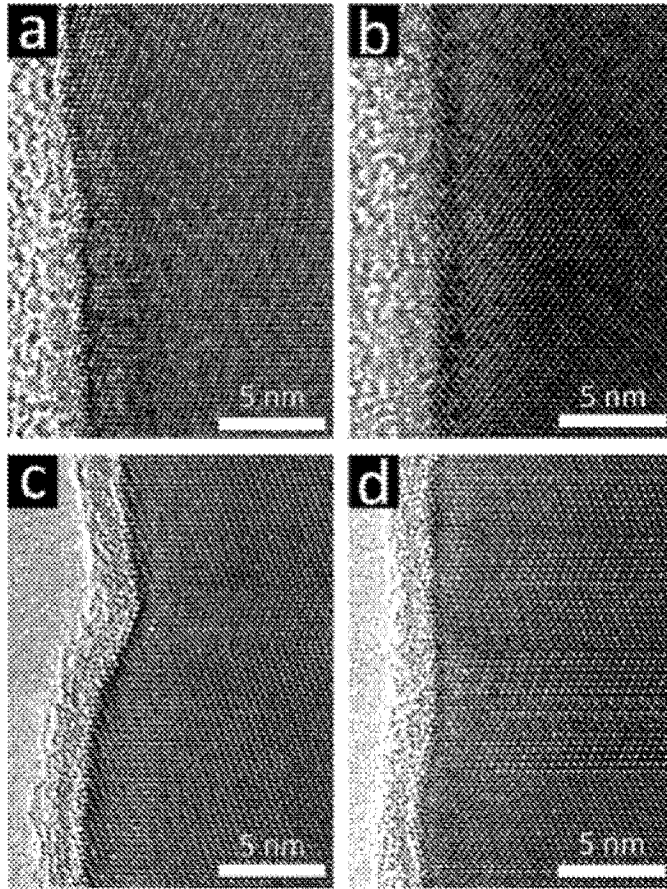


图 3

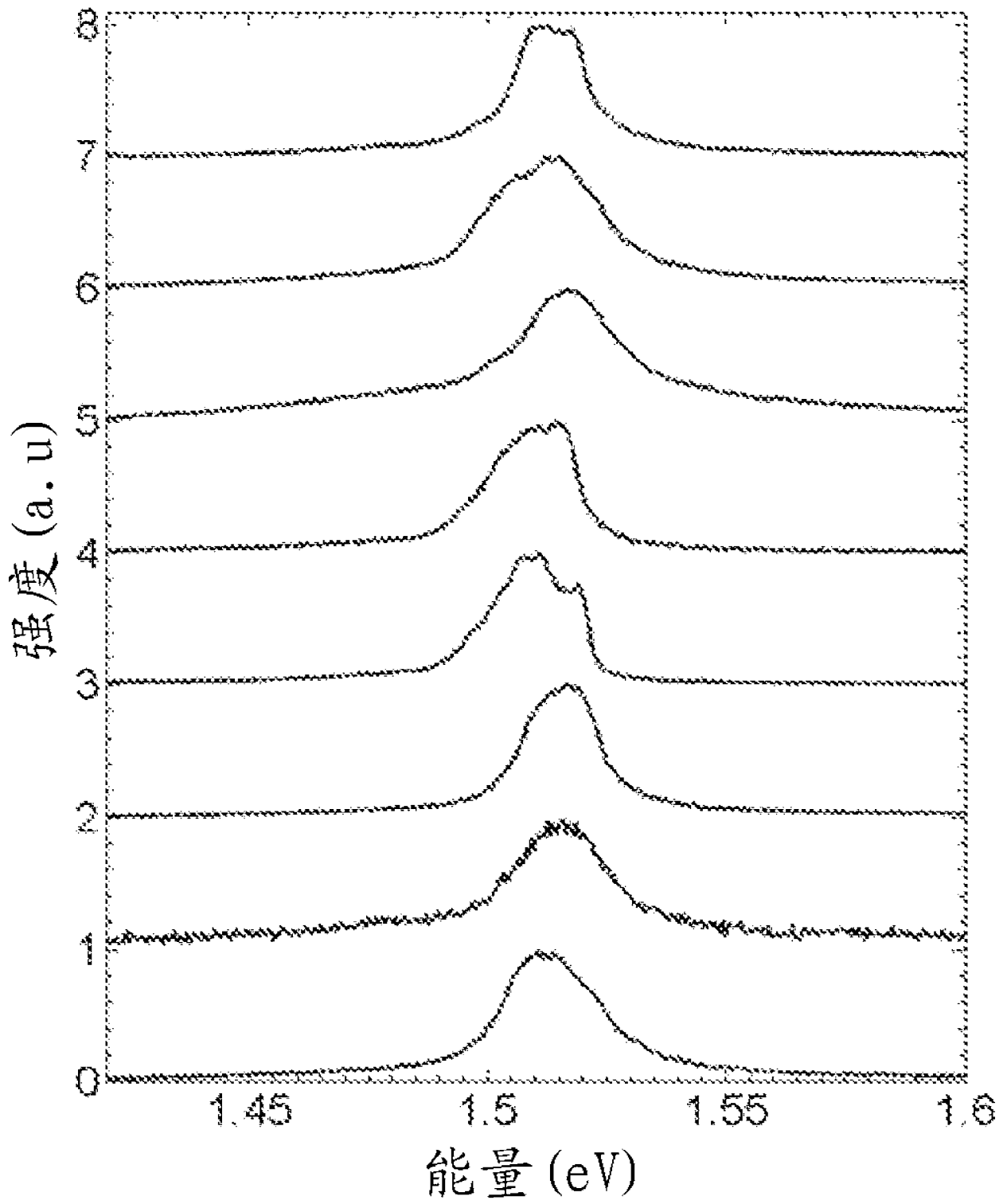


图 4

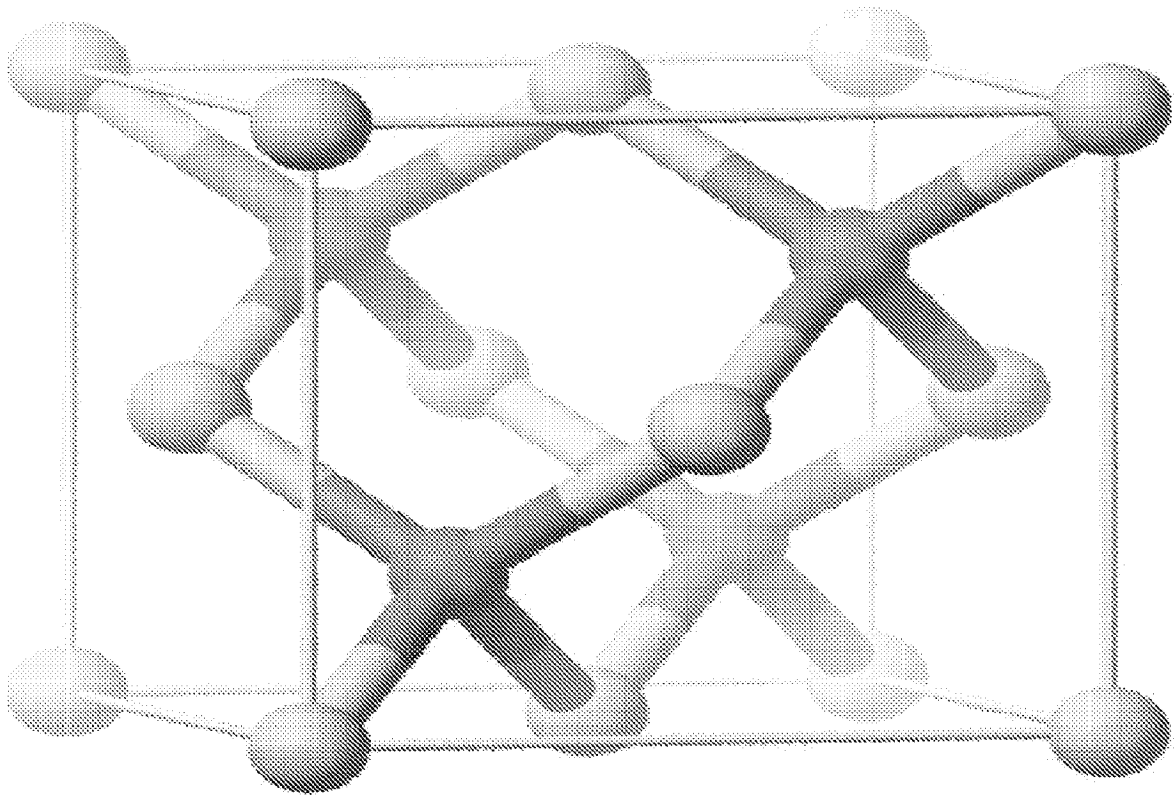


图 5

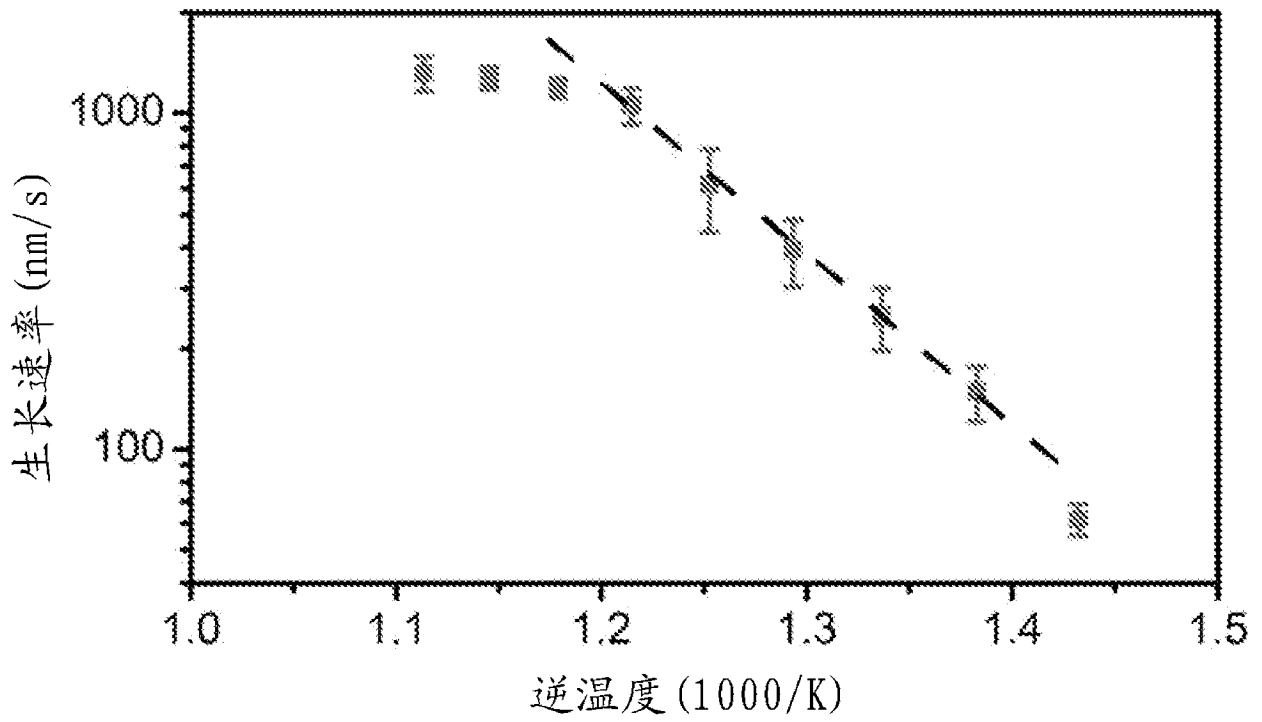


图 6

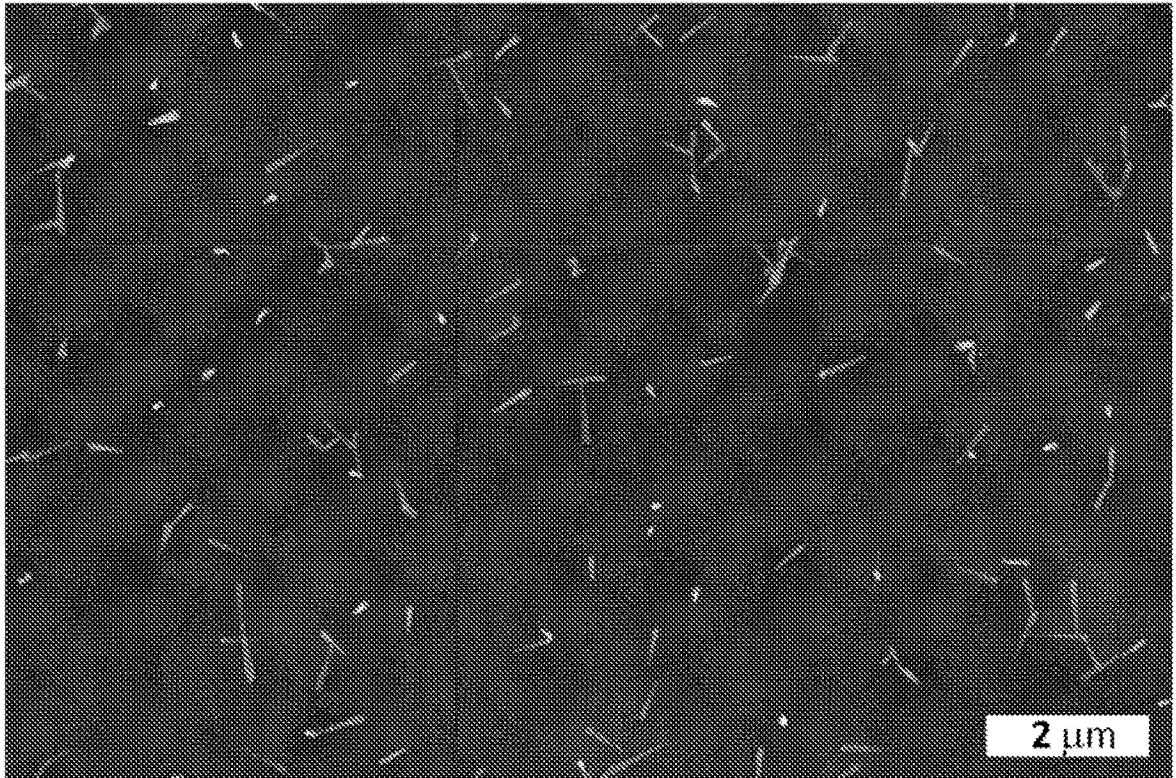


图 7

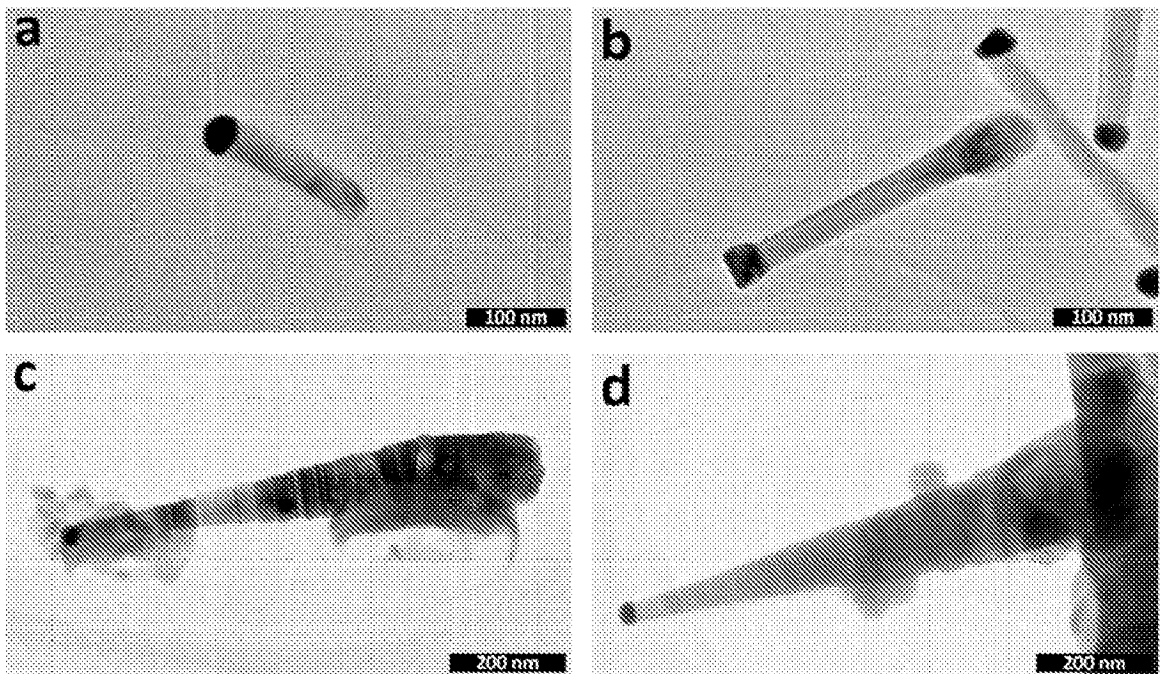


图 8

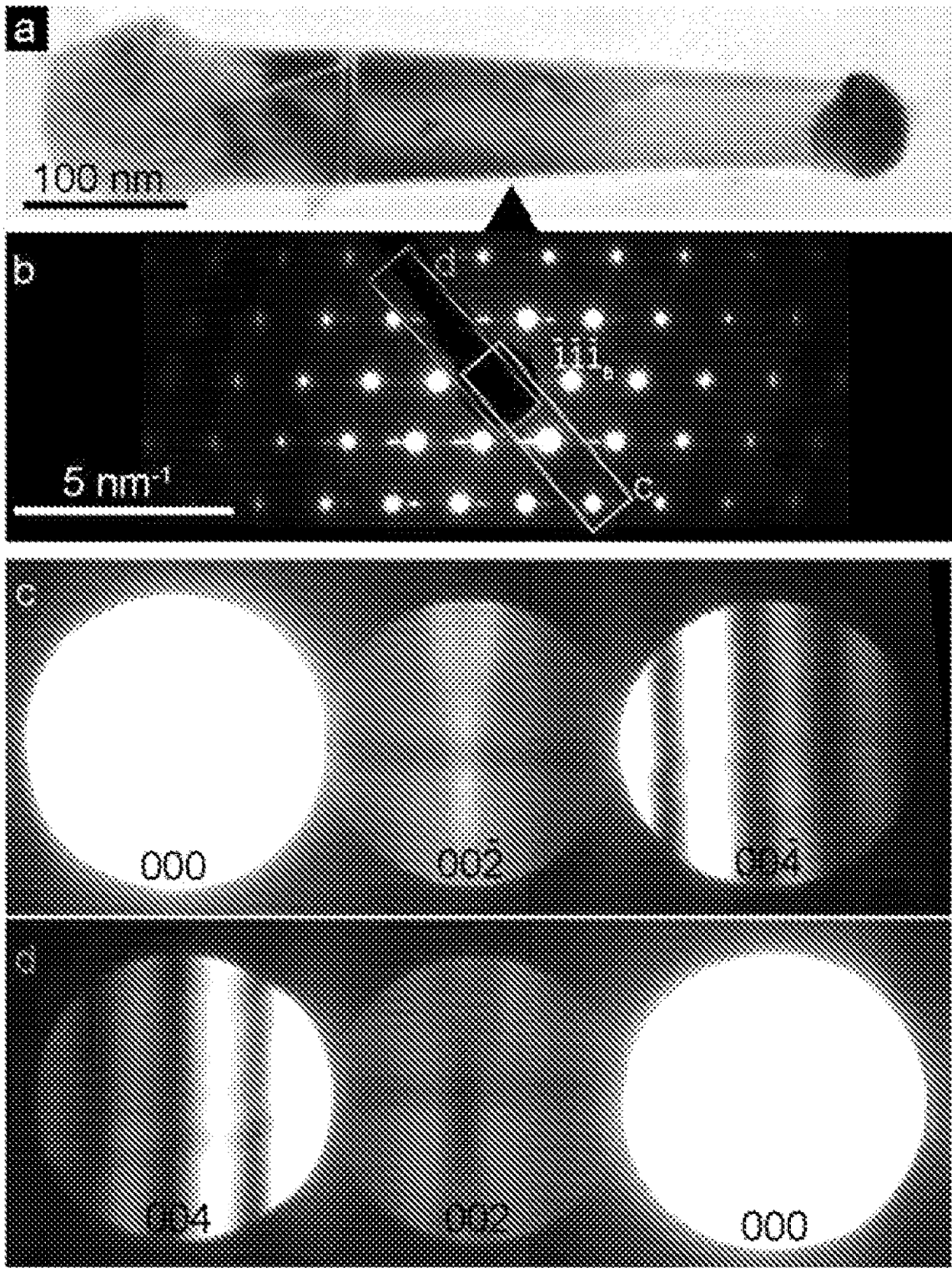


图 9

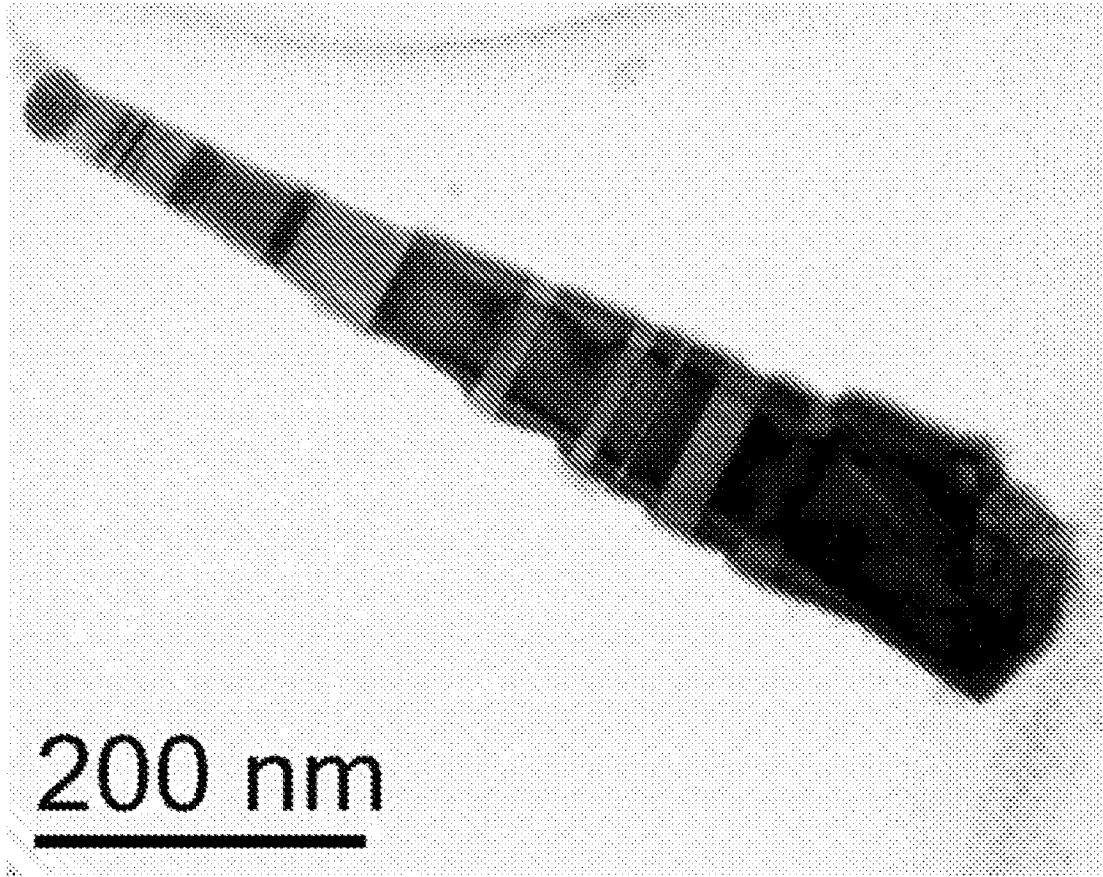


图 10

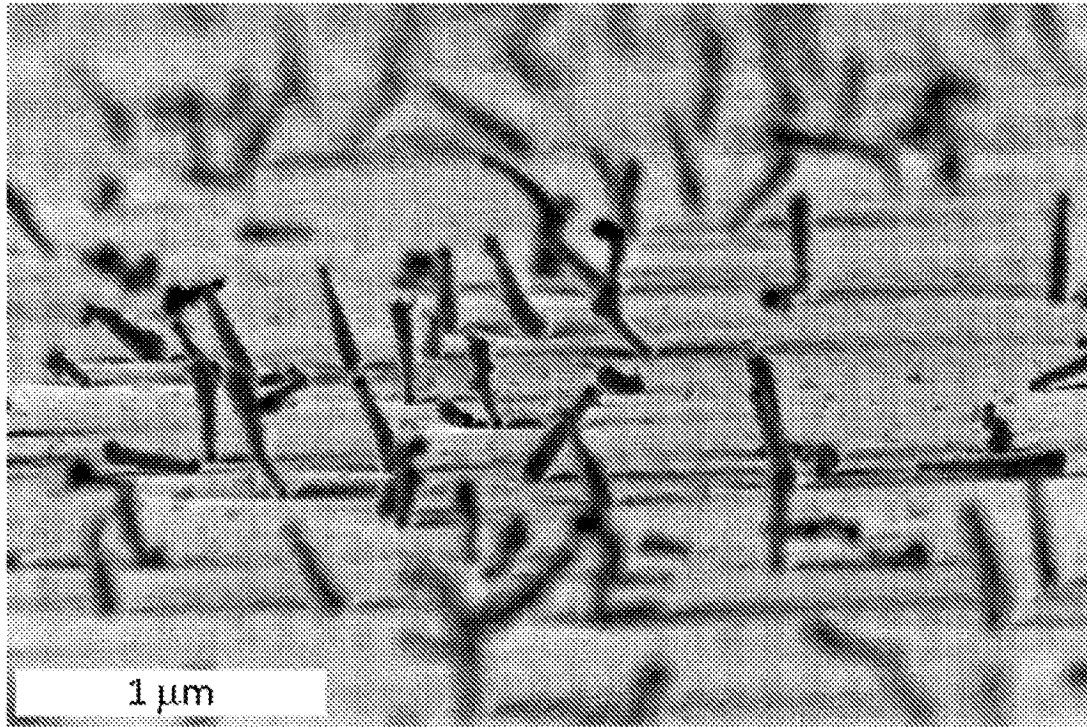


图 11