



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104145340 B

(45)授权公告日 2018.03.16

(21)申请号 201380005173.6

(72)发明人 H·韦曼 B-O·菲莫兰德

(22)申请日 2013.01.10

D·C·基姆

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司 11012

申请公布号 CN 104145340 A

代理人 黄泽雄 高健

(43)申请公布日 2014.11.12

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

H01L 29/66(2006.01)

1200355.4 2012.01.10 GB

B82Y 10/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B82Y 40/00(2006.01)

2014.07.10

H01L 29/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01L 29/16(2006.01)

PCT/EP2013/050419 2013.01.10

H01L 29/41(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

审查员 张雄娥

W02013/104723 EN 2013.07.18

(73)专利权人 挪威科技大学

权利要求书2页 说明书16页 附图8页

地址 挪威特隆赫姆

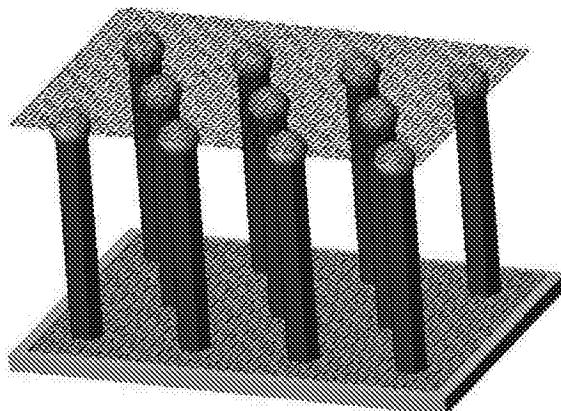
(54)发明名称

具有石墨烯顶部电极和底部电极的纳米线

装置以及制造该装置的方法

(57)摘要

一种物质组合物，其包含在基片上的多条纳米线，所述纳米线已经在金属催化剂的存在下外延生长在所述基片上，使得催化剂沉积定位于至少一些所述纳米线的顶部，其中所述纳米线包含至少一种III-V族化合物或至少一种II-VI族化合物或包含至少一种非碳的IV族元素；并且其中石墨层与至少一些位于所述纳米线的顶部的催化剂沉积接触。



1. 一种物质组合物，其包含在石墨基片上的多条纳米线，所述纳米线已经在金属催化剂的存在下外延生长在所述石墨基片上，使得催化剂沉积定位于至少一些所述纳米线的顶部，

其中所述纳米线包含至少一种III-V族化合物，其中所述纳米线在[111]或[0001]方向生长；

其中石墨层与至少一些所述纳米线的顶部的催化剂沉积接触；并且

其中所述石墨基片或石墨层是石墨烯、石墨烷或石墨烯氧化物。

2. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述纳米线包含AlAs、GaSb、GaP、GaN、GaAs、InP、InN、InGaAs、InAs、或AlGaAs。

3. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述石墨烯、石墨烷或石墨烯氧化物包含10或更少的原子层。

4. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述石墨基片和/或所述石墨层是从金属膜或箔上的集结石墨层、高度有序热解石墨(HOPG)层、CVD生长的石墨烯层上剥落的层叠基片。

5. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述石墨基片和/或所述石墨层是柔韧并且透明的。

6. 根据权利要求1所述的组合物，其中通过使用氧、氢、NO₂或它们的组合的气体的等离子处理改性所述石墨基片的表面和/或所述石墨层。

7. 根据权利要求1所述的组合物，其中通过掺杂而对所述石墨基片的表面和/或所述石墨层进行改性。

8. 根据权利要求1所述的组合物，其中通过有机分子或无机分子的吸附而掺杂所述石墨基片的表面和/或所述石墨层。

9. 根据权利要求1所述的组合物，其中通过取代掺杂法在其生长过程中结合使用掺杂剂而掺杂所述石墨基片的表面和/或所述石墨层。

10. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述纳米线的直径不高于500nm并且具有高达5微米的长度。

11. 根据权利要求1所述的组合物，其中至少90%的所述纳米线从所述石墨基片的同一平面在同一方向上生长。

12. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述催化剂为Au、Ag或者所述纳米线是自催化的。

13. 根据权利要求1所述的组合物，其中所述石墨层为石墨烯。

14. 根据权利要求1所述的组合物，其中用与所述纳米线相同的掺杂离子掺杂所述石墨层。

15. 一种制备根据权利要求1-14所述物质组合物的方法，其包括：

(I) 向石墨基片的表面提供III-V族元素；

(II) 在金属催化剂的存在下，从所述石墨基片的表面上以[111]或[0001]方向外延生长多条纳米线，使得催化剂沉积保留在至少一些所述纳米线的顶部；

(III) 将所述金属催化剂沉积与石墨层接触，使得石墨层与所述纳米线的顶部的至少一些催化剂沉积接触。

16. 根据权利要求15所述的方法，其中用孔图案化的掩模涂覆所述石墨基片。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述孔图案化的掩模包含至少一种绝缘材料。
18. 根据权利要求16所述的方法,其中通过使用氧、氢、NO₂或它们的组合的气体的等离子处理改性通过所述孔图案暴露的所述石墨基片的表面。
19. 根据权利要求15所述的方法,其中所述石墨层经受后退火过程。
20. 根据权利要求15所述的方法,其中通过分子束向所述石墨基片的表面提供所述III-V族元素。
21. 一种包含根据权利要求1-14所述组合物的光装置或电子装置。
22. 根据权利要求21所述的装置,所述装置是太阳能电池。

具有石墨烯顶部电极和底部电极的纳米线装置以及制造该装置的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及薄石墨层作为用于优选通过金属催化剂气-液-固 (VLS) 法生成的纳米线阵列的透明、导电并且柔韧的顶端接触电极的用途。特别地，该纳米线生长后留在纳米线的顶部的金属催化颗粒有利地被用作中间材料，以加强纳米线与顶端接触的石墨层的电接触。所得的优选由半导体材料组成的、与透明、柔韧的石墨层顶端接触的纳米线阵列在光电子装置应用，包括纳米线发光二极管 (LED) 和纳米线太阳能电池中具有广泛应用。

背景技术

[0002] 近年来，随着纳米技术成为一个重要的工程学科，对于半导体纳米线的兴趣也在加强。纳米线（也被一些作者称为纳米晶须、纳米棒、纳米支柱 (nanopillars) 或纳米柱 (nanocolumns) 等等）已经在各种电气装置（例如传感器、太阳能电池，到各种 LED）中获得了重要应用。

[0003] 对于本申请，术语纳米线将被解释为本质上是一维形式的结构，即其宽度或直径是纳米尺寸的，其长度通常在几百纳米至几微米的范围内。通常，认为纳米线具有至少两个不大于500nm的维度，例如不大于350nm，尤其是不大于300nm，例如不大于200nm。

[0004] 存在许多不同类型的纳米线，包括金属的（例如Ni、Pt、Au），半导体的（例如Si、InP、GaN、GaAs、ZnO）和绝缘的（例如SiO₂、TiO₂）纳米线。本发明的发明人主要关注半导体纳米线，但可以设想下文中详细介绍的原理适用于纳米线技术的所有方式。

[0005] 以往，半导体纳米线在与纳米线本身相同的基片上生长（同质外延生长）。因此，GaAs纳米线生长在GaAs基片上，以此类推。当然，这样确保了基片的晶体结构和生长的纳米线的晶体结构之间的晶格匹配。基片和纳米线二者可以具有相同的晶体结构。

[0006] 然而，在匹配的基片上生成纳米线是昂贵的，并且有限制性的。例如，GaAs基片需要特别制造，这是昂贵的。与更通常的具有(001)取向表面的基片相比，为了确保纳米线在通常希望的[111]B方向生长，需要将基片专门切片以使基片具有(111)B取向的表面。(111)B取向的GaAs基片比(111)取向的GaAs基片昂贵。此外，GaAs并不是承载纳米线的理想材料。例如，它机械强度不高，也不是惰性的。它不是柔性的，也不是透明的。如果可以采用其他更有吸引力的基片将更好。

[0007] 本发明的发明人探索了使用更多种基片的方法。当然，这样做不仅仅是使用不同基片的问题。只要基片与将要生长的纳米线不同，那么按照定义就存在基片与纳米线之间的晶格可能失配的问题和其他众多可能的问题要考虑。

[0008] 在本发明的一个实施方案中，本发明的发明人在石墨基片上外延生长了纳米线。石墨基片是由单层或多层的石墨烯或其衍生物组成的基片。在其最完美的形式中，石墨烯为单原子层厚的碳原子薄片，由双电子键（称为sp²的键）结合在一起，以蜂巢晶格图案排列。不像其他的半导体基片，石墨基片薄、轻且柔韧，但非常牢固。

[0009] 可以很容易地将它们转移到任何其他基片上。与其他现有的透明导体（例如ITO、

ZnO/Ag/ZnO、TiO₂/Ag/TiO₂)相比,石墨烯已被证明具有优异的光电性能,如在《自然-光子》(Nature Photonics) 4 (2010), 611近期的一篇综述文章中所示。

[0010] 对于许多应用来说,纳米线可以垂直(垂直于基片表面)生长是重要的。半导体纳米线(如果是立方体晶体结构)通常在[111]方向生长,或者(如果是六边形晶体结构)在[0001]方向生长。这意味着,所述基片表面需要是(111)或(0001)取向的,其中基片的表面原子以六边形对称排列。

[0011] 本发明的发明人已经发现,某些化合物/元素的外延纳米线可以生长在石墨基片上。由于石墨基片在表面没有悬挂键,并且具有与诸如硅和GaAs这样典型的半导体相比非常短的原子键长,所以没有任何理由可以预料到纳米线在石墨基片上成核和外延生长。如下文令人惊讶地指出的那样,当根据半导体的原子如何置于石墨烯的表面上使用石墨烯时,存在与许多半导体良好的晶格匹配。

[0012] 特别地,就纳米线的生长而言,分子束外延法的使用提供了优异的结果。特别地,本发明使IV族、II-VI族或尤其是III-V族半导体纳米线在石墨基片上生长。

[0013] 即使纳米线可以在基片上生长,但仍有在装置中成功地使用这些纳米线的问题。如果纳米线纯粹地由半导体组成,则根据所接触的金属的功函数,所述纳米线会与金属自然地形成肖特基接触。因此,可以预期的是接触到半导体的金属石墨层也将如S.Tongay等人在应用物理快报(Appl.Phys.Lett.) 95 (2009) 222103中所展示的那样形成肖特基结。石墨层与半导体虽然接触,但它们之间形成的非欧姆的肖特基结通过阻断正常的电流而损害例如LED和太阳能电池这样的装置的效率。

[0014] 本发明的发明人探索了使用石墨层作为与在基片上垂直生长的半导体纳米线阵列顶部接触的材料产生欧姆顶部接触的方法。这种方法中,石墨层(作为顶部接触)就柔韧性和透明性而言的各种有利性能可以与有价值的电性能相结合。

[0015] 本发明的发明人已经认识到半导体纳米线的生长可包含金属催化剂颗粒。特别地,对于使用分子束外延(MBE)或金属有机气相外延(MOVPE)技术的纳米线的生长,金属催化剂如Au、Ga或In被优先用作生长纳米线的种子。所述金属催化剂具有纳米颗粒的形式,在纳米线的生长完成后,所述金属催化剂保留在每条纳米线的顶部。本发明的发明人已经认识到沉积在生长中的纳米线顶部的金属催化剂可用于作为生长后的纳米线阵列与石墨层之间的自对准的欧姆接触的顶部接触的材料。

[0016] 值得注意的是石墨层和生长的纳米线之间的所述的顶部接触与生长的纳米线和基片(例如Si (111)、GaAs (111),特别是石墨基片)之间的底部接触有根本性的不同。因为外延生长纳米线包括高温下与基片的物理和化学结合,所述底部接触预计要好得多并且紧密,优选欧姆接触。

[0017] 在文献中,对这类想法的讨论很有限。Soo-Ghang Ihn等人在IEEE纳米技术汇刊(IEEE Transactions on Nanotechnology) 6 (2007), 384中报导了通过使用原子力显微镜探针的尖端与单根纳米线顶端的Au催化剂颗粒接触观察到Au辅助MBE生长的纳米线的欧姆I-V曲线。

[0018] Jung Min Lee等人,纳米快报(Nano Lett.) 10 (2010), 2783报导了垂直柱-超晶格阵列和石墨烯混合LED的制备。在这篇文章中,GaAs纳米柱的垂直阵列是通过“自上而下”的蚀刻制成,并且石墨烯被用作透明的顶部接触的材料。为避免半导体纳米柱的顶部和石墨

烯之间预期的肖特基接触,将Ti/Au的薄金属层($\sim 4\text{nm}$)沉积在石墨烯上。将石墨烯的金属沉积侧用作与纳米柱的顶部接触,并进行随后的后退火。由于薄金属层的沉积,石墨烯顶部接触经受透明度的显著下降,从裸石墨烯的 $\sim 98\%$ 降为金属/石墨接触的 $\sim 70\%$ 。

[0019] 与此相反,通过金属催化剂辅助的气-液-固(VLS)“自下而上”方法生长的纳米线自然地具有留在顶部的金属纳米颗粒。这些金属纳米颗粒可被用于促进与石墨层的自对准欧姆接触的形成,伴随着可能的后退火过程或石墨层的掺杂。使用这样的金属颗粒作为自对准接触的一个额外的好处是:由于金属颗粒仅定位在纳米线/石墨层的接触点上,所以这将不影响顶部接触的石墨层的整体透光性。石墨层作为顶部接触材料的优良性能可以在制备光电器件中得到充分利用。

发明内容

[0020] 因此,从一个方面看,本发明提供了一种物质组合物,所述物质组合物包含在基片上的多条纳米线,所述纳米线已经在金属催化剂的存在下优选使用气-液-固法外延生长在所述基片上,使得催化剂沉积定位于至少一些所述纳米线的顶部,

[0021] 其中,所述纳米线包含至少一种III-V族化合物或至少一种II-VI族化合物或包含至少一种非碳的IV族元素;并且

[0022] 其中,石墨层与至少一些所述纳米线的顶部的催化剂沉积接触。

[0023] 从另一个方面看,本发明提供了一种方法,其包括:

[0024] (I) 向基片的表面提供II-VI族元素或III-V族元素或至少一种非碳IV族元素,优选通过分子束;

[0025] (II) 在金属催化剂的存在下,从所述基片的表面上外延生长多条纳米线,使得催化剂沉积保留在至少一些所述纳米线的顶部;

[0026] (III) 将所述金属催化剂沉积与石墨层接触,石墨层与所述纳米线的顶部的至少一些催化剂沉积接触。

[0027] 任选地,所述基片的表面可以是化学/物理改性的以加强纳米线的外延生长。

[0028] 从另一个方面看,本发明提供了一种包含如上文定义的组合物的装置,例如电子装置(例如太阳能电池)。

[0029] 定义

[0030] 一种III-V族化合物是指包含III族中的至少一种离子和V族中的至少一种离子的化合物。同理,一种II-VI族化合物为包含II族中的至少一种离子和VI族中的至少一种离子的化合物。在本申请中,术语(II)族涵盖了典型的(IIa)族和(IIb)族的周期,即碱土系和Zn系的元素。IV族元素包括Si和Ge。应当理解术语IV族元素包括单种IV族元素也包括两个可以结合形成例如SiC或SiGe这样化合物的两种元素的存在。每族中可以存在一种以上的离子,例如InGaAs等等。非碳IV族纳米线为只包含至少一种非碳的IV族元素的那些纳米线,例如Si纳米线或SiC纳米线。

[0031] 术语半导电纳米线是指由II-VI族元素或III-V族元素或IV族元素半导体材料制成的纳米线。

[0032] 术语纳米线在本文中用于描述一种固体、丝状纳米尺寸的结构。纳米线优选具有遍及纳米线大部分(例如至少它的长度的75%)的均匀直径。术语纳米线旨在涵盖纳米棒、

纳米支柱、纳米柱或纳米晶须的使用,它们中的一些可能具有锥形端部的结构。所述纳米线可以被认为本质上是一维形式,其宽度或直径是纳米尺寸而其长度通常在几百纳米至几微米的范围内。理想情况下,纳米线的直径不大于500nm。典型地,纳米线具有至少两个不大于500nm的维度,例如不大于350nm,尤其是不大于300nm,例如不大于200nm。

[0033] 理想情况下,纳米线底部的直径和纳米线顶部的直径应该保持大致相同(例如差距在彼此的20%以内)。应当理解所述线在最顶部必会变细,通常形成半球。

[0034] 应当理解所述基片包含多条纳米线。这可以被称为纳米线阵列。

[0035] 对于基片或顶部接触的石墨层为由单层或多层石墨烯或其衍生物组成的薄膜。术语石墨烯指蜂巢晶体结构中的sp²键合的碳原子的平面薄片。石墨烯的衍生物为表面改性的那些石墨烯。例如,氢原子可被附着于石墨烯表面上形成石墨烷。具有氧原子与碳原子和氢原子一起附着于表面的石墨烯被称为石墨烯氧化物。也可以通过化学掺杂或氧/氢等离子体处理而进行表面改性。

[0036] 术语外延来自希腊语词根epi(意为“上面”)和taxis(意为“以有序的方式”)。纳米线的原子是根据基片的晶体结构排列的。这是该领域中常用的术语。外延生长在本文中是指纳米线在基片上模仿所述基片的取向的生长。

[0037] 金属催化剂辅助的气-液-固(VLS)法是从充当用于纳米线生长的成核位点的金属催化剂生长纳米线的方法。金属催化剂是通过以下方式提供的:将一薄层的催化材料沉积在基片表面上,通过为纳米线生长提高温度,这会将所述催化材料融化为纳米尺寸的颗粒。

[0038] 术语催化剂沉积指保留在生长中的纳米线顶部的催化剂材料。它可以被认为是一种催化剂的纳米颗粒。

[0039] 分子束外延(MBE)是一种在晶体基片上形成沉积的方法。通过在真空中加热的晶体基片进行MBE法,以激发所述基片的晶格结构。然后,将原子或分子质量束定向到基片的表面上。上文所用的术语元素旨在涵盖该种元素的原子、分子或离子。如下文将详细描述的那样,当被定向的原子或分子到达基片的表面上时,所定向的原子或分子会遇到基片的被激发的晶格结构或催化剂液滴。随着时间的推移,随之而来的原子形成了纳米线。

[0040] 发明的详细描述

[0041] 本发明涉及将石墨层用作在金属催化剂的存在下外延生长的(理想地通过金属催化剂辅助的气-液-固(VLS)法)半导体纳米线阵列的顶部接触电极材料。理想情况下,石墨层是透明、导电和柔韧的。半导体纳米线阵列包括在基片上外延生长的多条纳米线。

[0042] 纳米线外延生长使形成的材料同质化,这可以增强各种终端性能,例如机械、光学或电学性能。

[0043] 外延纳米线可以由气态的或液态的前体生长而来。因为基片作为晶种,所以沉积的纳米线可以呈现与基片的晶格结构和取向相同的晶格结构和取向。这与沉积多晶或无定形膜(即使沉积在单晶基片上的)的其他薄膜沉积法不同。

[0044] 用于纳米线生长的基片

[0045] 用于生长本发明的纳米线的基片可以是任何传统基片,例如半导体基片。用于纳米线的外延和垂直生长的半导体基片可以与纳米线的底部具有相同类型的晶格结构和晶体取向,以及接近的晶格匹配。它们可以为例如具有(111)取向的表面的硅或GaAs基片,所述纳米线在所述表面上可以垂直于基片在[111]方向(对于立方晶体结构而言)或者[0001]

方向(对于六边形晶体结构而言)生长。GaAs (111) 和 Si (111) 是特别优选的基片。

[0046] 因此,感兴趣的半导体基片基于例如II-VI族元素或III-V族元素或至少一种非碳的IV族元素。

[0047] 基片优选为石墨基片,更优选为石墨烯。如本文所用的那样,术语石墨烯指紧密地排列于蜂巢(六边形)晶格中的 sp^2 -键合的碳原子的平面薄片。这种石墨烯基片应该包含不超过10层、优选不超过5层的石墨烯或其衍生物(这被称为几层的石墨烯)。特别优选地,它是一个原子厚度的石墨烯平面薄片。

[0048] 晶体或“片状”形式的石墨由堆叠在一起的许多石墨薄片(即超过10层薄片)组成。因此,石墨基片是指由一层或多层石墨烯薄片形成的基片。

[0049] 优选所述基片通常为20nm厚或更薄。石墨烯薄片堆叠形成具有0.335nm晶面间距的石墨。优选的石墨基片仅包含几层这样的层并可以理想地具有小于10nm的厚度。甚至更优选地,所述石墨基材可以具有5nm或更小的厚度。对于基片的面积通常没有限制。这可以是0.5mm²或更多,例如高达5mm²或更多(例如高达10cm²)。因此,所述基片的面积只受限于实际操作。

[0050] 为使纳米线在基片上生长,特别是基片为石墨的时候,基片可能需要支撑。基片可以被支撑于任何种类的材料上,包括传统的半导体基片和透明玻璃。优选使用硅或SiC。所述支撑体必须是惰性的。

[0051] 在一个高度优选的实施方案中,所述基片是从集结石墨(Kish graphite),一种石墨单晶上剥落的层状基片,或是一种高度有序的热解石墨(HOPG)。可选地,所述基片可以通过使用化学气相沉积(CVD)法在Ni膜或Cu箔上生长,其可以从“石墨超市”(美国)方便地买到。所述基片可以为在由Cu、Ni或Pt制成的金属膜或箔上化学气相沉积(CVD)生长的石墨烯基片。

[0052] 这些CVD生长的石墨层可从金属箔(例如Ni膜或Cu膜)通过蚀刻或通过电化学剥离法化学剥离。剥离后的石墨层随后被转移并沉积到支撑基片上用于纳米线的生长。在剥离和转移过程中,电子束抗蚀剂或光致抗蚀剂可用于支持薄的石墨烯层。这些支撑材料在沉积后可以用丙酮容易地去除。

[0053] 虽然优选使用未改性的石墨基片,但石墨基片的表面可以被改性。例如,它可以用氢、氧、NO₂或它们的组合的等离子体处理。氧化基片可能增强纳米线的成核。同样优选预处理基片例如以确保纳米线生长之前的纯度。用强酸(例如HF或BOE)处理也是一个选项。可以用异丙醇、丙酮或n-甲基-2-吡咯烷酮来洗涤基片以去除表面杂质。

[0054] 清洁后的石墨表面可以通过掺杂进行进一步的改性。掺杂剂的原子或分子可以充当用于生长纳米线的种子。可以在掺杂步骤中使用FeCl₃、AuCl₃或GaCl₃溶液。

[0055] 所述石墨层、更优选石墨烯因它们优异的光、电和机械性能而闻名。它们非常薄,但很牢固、轻、柔韧,以及不可渗透。在本发明中最重要的是它们是高度导电和导热、柔韧并且透明的。与其他诸如ITO、ZnO/Ag/ZnO、以及TiO₂/Ag/TiO₂这样现在商业上使用的透明导体相比,石墨烯已被证明是更透明的(在感兴趣的太阳光谱中250-900nm的波长范围内具有~98%的透光率)和传导性更好的(对于1nm厚薄片具有<1000欧姆的薄层电阻)。

[0056] 纳米线的生长

[0057] 为制备具有商业意义的纳米线,纳米线在基片上外延生长是必不可少的。如果垂

直于基片并理想地在[111]方向(对于立方晶体结构而言)或者[0001]方向(对于六边形晶体结构而言)生长,则这也是理想的。我们在上文提到:这可以通过提供以适当的方式切割的基片而使用由与生长的纳米线相同的材料形成的基片来实现。

[0058] 如上文所指出的那样,对于基片材料不同于将要生长的纳米线的具体基片,不能保证是否可行。但是,本发明的发明人已经通过确定所述半导体纳米线的原子与石墨烯薄片的碳原子之间的可能的晶格匹配而确定了石墨基片上的外延生长是可行的。

[0059] 石墨烯层中的碳-碳键长度为约0.142nm。石墨具有六边形晶体的几何形状。这显示于图1a中。本发明的发明人已惊讶地认识到:石墨可以提供半导体纳米线可以生长在其上的基片,这是因为生长中的纳米线的材料和石墨基片之间的晶格失配可以是非常低的。

[0060] 发明人已经认识到:由于在石墨基片的六边形对称性和具有立方晶体结构在[111]方向上生长的纳米线的(111)面内的(或具有六边形晶体结构在[0001]方向上生长的纳米线的(0001)面内的)半导体原子的六边形对称性,从而在生长的纳米线材料和所述基片之间可以实现晶格匹配。

[0061] 图1a-1d示出了石墨烯层中碳原子的六边形晶格的顶面上的纳米线的(111)(或(0001))面中的半导体原子的四种不同的六边形结构构型,它们以这样的方式放置从而不会发生晶格失配。我们认为1)石墨烯的六边形碳环的中心(H-位点)之上和2)碳原子之间的桥(B-位点)之上作为石墨烯顶部的可能的半导体吸附位点,如图1a中的箭头所示的那样。

[0062] 各图示出了当原子被放置在1)H-位点和B-位点(图1a、1b和1d),和2)H-位点或B-位点(图1c)时,立方晶体的(111)面(六边形的(0001)面)中的半导体原子的理想化的晶格匹配排列。虚线强调了在(111)面半导体原子的晶格的六边形对称。这些六边形对于每个原子排列的相对旋转被写在每张图的上方。对于(图1a)和(图1d)两个相对取向是可行的,分别为 $\pm 10.9^\circ$ 和 $\pm 16.1^\circ$ (图像中仅显示了+旋转)。

[0063] 图1e示出了(a)、(b)、(c)和(d)中的原子排列的人为的晶格匹配的晶格常数。虚线和实线分别对应于这些晶格的六边形(a_1)和立方晶($a=a_1 \times \sqrt{2}$)晶相。正方形(■)和六边形分别代表Si、ZnO和III-V族半导体的立方和六边形晶相。两种不同颜色的正方形(GaAs、AlAs、AlSb)表示半导体可以采用石墨烯上两种原子排列中的一种。所述图示出了石墨基片上垂直的半导体纳米线外延生长的很多可能性。

[0064] 如果半导体原子如在图1a中那样被置于交替的H-位点和B-位点之上,则当立方半导体晶体的晶格常数a(晶格常数a被定义为立方晶胞的边长)等于: 4.607 \AA 时可以获得精确的晶格匹配。存在几个具有接近此值的晶格常数的立方半导体,其中最接近的是SiC($a=4.36\text{ \AA}$)、AlN($a=4.40\text{ \AA}$)和GaN($a=4.51\text{ \AA}$)。对于六边形半导体晶体,如果晶格常数 a_1 等于: 3.258 \AA ,则可以获得精确的晶格匹配。存在几个具有接近此值的晶格常数的六边形半导体,其中最接近的是SiC晶体($a_1=3.07\text{ \AA}$)、AlN晶体($a_1=3.11\text{ \AA}$)、GaN晶体($a_1=3.19\text{ \AA}$)和ZnO晶体($a_1=3.25\text{ \AA}$)。

[0065] 如果半导体原子如在图1b中那样被置于交替的H-位点和B-位点之上,则当立方半导体晶体的晶格常数a等于: 1.422 \AA (碳原子距离) $\times 3/2 \times \text{sqr}(6)=5.225$ 时可以获得精确的晶格匹配。这接近于Si($a=5.43\text{ \AA}$)、GaP($a=5.45\text{ \AA}$)、AlP($a=5.45\text{ \AA}$)、InN($a=4.98\text{ \AA}$)。

\AA) 和 ZnS ($a=5.42 \text{\AA}$) 的晶格常数。对于六边形半导体晶体,如果晶格常数 a_1 等于: $1.422 \text{\AA} \times 3/2 \times \text{sqr}(3) = 3.694 \text{\AA}$, 则可以获得精确的晶格匹配。这接近于 InN 晶体 ($a_1=3.54 \text{\AA}$) 和 ZnS 晶体 ($a_1=3.82 \text{\AA}$) 的六边形形式的晶格常数 a_1 。

[0066] 对于如在图 1c 中那样的原子构型, 如果立方半导体晶体的晶格常数 a 等于: 1.422\AA (碳原子距离) $\times 3 \times \text{sqr}(2) = 6.033 \text{\AA}$, 则可以获得精确的晶格匹配。这接近于 III-V 族化合物 (例如 InAs、GaAs、InP、GaSb、AlSb 和 AlAs) 半导体晶体的晶格常数和 II-VI 族化合物 (例如 MgSe、ZnTe、CdSe 和 ZnSe) 半导体晶体的晶格常数。特别地, 这接近于 III-V 族化合物例如 InAs ($a=6.058 \text{\AA}$)、GaSb ($a=6.096 \text{\AA}$) 和 AlSb ($a=6.136 \text{\AA}$) 半导体晶体的晶格常数和 II-VI 族化合物例如 ZnTe ($a=6.103 \text{\AA}$) 和 CdSe ($a=6.052 \text{\AA}$) 半导体晶体的晶格常数。

[0067] 对于六边形半导体晶体, 如果晶格常数 a_1 等于: 1.422\AA (碳原子距离) $\times 3 = 4.266 \text{\AA}$, 则可以获得精确的晶格匹配。这接近于 II-VI 材料 CdS 晶体 ($a_1=4.160 \text{\AA}$) 和 CdSe 晶体 ($a_1=4.30 \text{\AA}$) 的六边形形式的晶格常数 a_1 。

[0068] 如果半导体原子如在图 1d 中那样被置于交替的 H-位点和 B-位点之上, 则当立方半导体晶体的晶格常数 a 等于: 6.28\AA 时可以获得精确的晶格匹配。这接近于 InSb ($a=6.479 \text{\AA}$)、MgTe ($a=6.42 \text{\AA}$) 和 CdTe ($a=6.48 \text{\AA}$) 的晶格常数。对于六边形半导体晶体, 如果晶格常数 a_1 等于: 4.44\AA , 则可以获得精确的晶格匹配。这接近于 InSb 晶体 ($a_1=4.58 \text{\AA}$)、MgTe 晶体 ($a_1=4.54 \text{\AA}$) 和 CdTe 晶体 ($a_1=4.58 \text{\AA}$) 的六边形形式的晶格常数 a_1 。

[0069] 不希望受限于理论, 由于石墨层中碳原子的六边形对称性, 以及分别在 [111] 和 [0001] 晶向的立方半导体或六边形半导体原子的六边形对称, (对于大部分纳米线生长的优选方向), 从而当半导体原子被放置在石墨基片 (理想地为六边形图案) 的碳原子之上时可以得到石墨基片与半导体之间的紧密晶格匹配。这是一个新的并且令人惊奇的发现, 能够使纳米线在石墨基片上外延生长。

[0070] 如上文所述的半导体原子的四种不同的六边形排列可以使这样材料的半导体纳米线垂直生长, 以在薄的碳基石墨材料的顶部形成自由站立的纳米线。

[0071] 虽然理想的是在生长中的纳米线与基片之间没有晶格失配, 但纳米线可以容纳比例如薄膜多得多的晶格失配。本发明的纳米线可以具有与基片之间高达约 10% 的晶格失配仍可以外延生长。理想情况下, 晶格失配应为 7.5% 或更少, 例如 5% 或更少。

[0072] 对于某些诸如立方体 InAs ($a=6.058 \text{\AA}$)、立方体 GaSb ($a=6.093 \text{\AA}$)、立方体 CdSe ($a=6.052 \text{\AA}$), 以及六边形 CdSe ($a_1=4.30 \text{\AA}$) 的半导体, 晶格失配非常小 (<~1%), 从而可以预期这些半导体优秀的生长。

[0073] 对于某些诸如 GaAs ($a=5.653 \text{\AA}$) 的半导体, 晶格失配与半导体原子被置于与图 1a ($a=6.033 \text{\AA}$, 因此, GaAs 晶格常数为 6.3% 较小) 中相同的位点之上或如图 1b ($a=5.255 \text{\AA}$, 因此, GaAs 晶格常数为 8.2% 较大) 中那样交替的 H-位点和 B-位点之上时非常相似, 两种排

列皆可行。本发明的方法可以使上述材料的半导体纳米线垂直生长,以在薄的碳基石墨材料以及传统的基片(例如半导体)的顶部形成自由站立的纳米线。

[0074] 本发明中生长的纳米线的长度可以是250纳米到几微米,例如高达5微米。优选地,所述纳米线的长度为至少1微米。在生长多条纳米线的地方优选它们都满足上述尺寸要求。理想地,至少90%生长在基片上的纳米线的长度为至少1微米。优选基本上所有的纳米线的长度都为至少1微米。

[0075] 此外,优选生长的纳米线具有相同的尺寸,例如差距在彼此的10%之内。因此,优选在基片上的纳米线的至少90%(优选基本上全部)有相同的直径和/或相同的长度(即差距在彼此的直径/长度的10%之内)。因此,从本质上讲,本领域技术人员正在寻找尺寸基本上相同的同质化和纳米线。

[0076] 纳米线的长度通常是由生长过程进行的时间长度来控制的。较长的过程通常得到的较长(很多)的纳米线。

[0077] 纳米线通常具有六边形横截面形状。所述纳米线可以具有25–200nm的横截面直径(即它的厚度)。如上文所指出的那样,贯穿纳米线的主体的直径理想地为恒定的。如下文将进一步描述的那样,纳米线的直径可以通过控制用于制造纳米线的原子比来控制。

[0078] 此外,纳米线的长度和直径可能受它们形成时的温度影响。较高的温度会得到高纵横比(即更长和/或更薄的纳米线)。本领域技术人员能够控制生长过程以设计所需尺寸的纳米线。

[0079] 本发明的纳米线是由至少一种III-V化合物、至少一种II-VI化合物形成的,或者它们可以是由选自Si、Ge、Sn或Pb、特别是Si和Ge的至少一种IV族元素生长的纳米线。因此,可以形成纯IV族纳米线或诸如SiC和SiGe的纳米线。

[0080] II族元素为Be、Mg、Ca、Zn、Cd和Hg。这里优选的选则为Zn和Cd。

[0081] III族的选项为B、Al、Ga、In和Tl。这里优选的选则为Ga、Al和In。

[0082] V族的选项为N、P、As、Sb。都是优选。

[0083] VI族的选项包括O、S、Se和Te。优选使用Se和Te。

[0084] 优选制备III-V族化合物。可以理解:如下文讨论的那样,纳米线生长过程中形成的任何化合物都不必是完全的化学计量的,这是因为存在掺杂的可能性。

[0085] 对于纳米线制备优选的化合物包括AlAs、ZnO、GaSb、GaP、GaN、GaAs、InP、InN、InGaA、InAs、或AlGaAs或InAs、GaAs、InP、GaSb、InSb、GaP、ZnTe、SiC、CdSe和ZnSe,例如InAs、GaAs、InP、GaSb、InSb、GaP、ZnTe、CdSe和ZnSe。高度优选使用GaAs或InAs。其他选项包括Si、ZnO、GaN、AlN和InN。

[0086] 虽然优选使用二元材料,但没有理由说不能用本发明的方法来生长三元纳米线或四元纳米线等。因此,其中有两个III族阳离子与一个V族阴离子的三元体系在这里也是一个选择,例如InGaAs和AlGaAs。因此,三元化合物可以为式XYZ,其中X是III族元素,Y是不同于X和Z的III族元素或V族元素,并且Z是V族元素。XYZ中X比Y或Y比Z的摩尔比优选为0.1–0.9,即式优选为X_xY_{1-x}Z(或XY_{1-x}Z_x)其中下标x为0.1–0.9。四元体系可以由式A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}表示,其中A和B是III族元素并且C和D是V族元素。再次,下标x和y通常为0.1–0.9。其他选项对于技术人员是明确的。

[0087] 将纳米线进行掺杂属于本发明的范围之内。掺杂通常涉及将杂质离子引入纳米

线,例如在分子束外延生长时。掺杂水平可以控制在 $\sim 10^{15}/\text{cm}^3$ - $10^{20}/\text{cm}^3$ 。纳米线可以按需要为不掺杂的(本征的)、p-掺杂或n-掺杂的。掺杂的半导体是外质的导体而不掺杂的是本征的。

[0088] 通过向本征半导体掺杂施主(受主)杂质,n(p)型半导体的电子(空穴)的浓度高于空穴(电子)的浓度。对于III-V族化合物,合适的施主(受主)可以是Te(Be和Zn)。Si可以是两性的,Si是施主还是受主取决于Si所去的位点,取决于生长面的取向和生长条件。可以在纳米线生长过程中引入掺杂剂或者在纳米线形成之后通过离子注入引入掺杂剂。

[0089] 本发明的纳米线可以生长为径向或轴向具有杂结构的形式。例如,对于轴向杂结构的纳米线,可以通过先生长p型掺杂芯随后继续生长n型掺杂芯来轴向形成p-n结。对于径向杂结构的纳米线,可以通过先生长p型掺杂纳米线芯随后生长n型掺杂半导体外壳来径向形成p-n结。

[0090] 本发明的纳米线外延生长。它们通过共价键合、离子键合或准范德华键合附着于下层基片。因此,在所述基片与所述纳米线的基部的交界处,晶面在纳米线内外延形成。这些晶面搭建起来,在同一结晶学方向上一个在另一个之上,从而使纳米线外延生长。优选地,所述纳米线垂直生长。术语垂直地这里是用来表示纳米线垂直于支撑体生长。可以理解:在实验科学中生长角度可能不是精确的90°,但术语垂直地意味差距在垂直的10°之内,例如在5°之内。因为通过共价键合、离子键合或准范德华键合外延生长,所以可以预期在纳米线和基片(特别是石墨基片)之间存在紧密接触。为进一步增强接触性能,可以掺杂基片(例如石墨基片)以匹配生长纳米线的主要载流子。

[0091] 因为纳米线外延生长包括在高温下与基片的物理和化学结合,所以底部接触优选欧姆接触。

[0092] 应当理解:基片包含多条纳米线。优选地,所述纳米线彼此大致平行地生长。因此,优选至少90% (例如至少95%)、优选基本上所有的纳米线从所述基片的同一平面在同一方向上生长。

[0093] 应当理解:基片内有许多平面可以进行外延生长。优选基本上所有的纳米线从同一个平面生长。优选该平面平行于基片表面。理想地,生长的纳米线基本上平行。优选地,所述纳米线基本上垂直于基片生长。

[0094] 对于具有立方晶体结构的纳米线,本发明的纳米线应该优选在[111]方向生长;对于具有六边形结构的纳米线,本发明的纳米线应该优选在[0001]方向生长。如果生长中的纳米线的晶体结构是立方晶,则纳米线和催化剂液滴之间的(111)界面表示轴向生长发生的平面。如果纳米线具有六边形晶体结构,则纳米线和催化剂液滴之间的(0001)界面表示轴向生长发生的平面。面(111)和面(0001)两者都表示纳米线的相同(六边形)面,只是平面的命名根据生长中的纳米线的晶体结构而变化。

[0095] 纳米线优选通过分子束外延(MBE)生长。虽然可以使用金属有机气相外延(MOVPE),但优选使用MBE。在该方法中,向基板上提供各反应物的分子束,例如优选同时提供III族元素和V族元素。通过使用迁移增强外延(MEE)或原子层MBE(ALMBE)的MBE技术(其中例如III族和V族元素可以被可选地提供)可能实现对在石墨基片上的纳米线成核和生长的较高程度的控制。

[0096] 优选的技术是固态源MBE,其中非常纯净的元素例如镓和砷在不同喷射室中加热

直到它们开始慢慢蒸发(例如镓)或升华(例如砷)。气态元素随后在基片上凝结,在那里它们可能彼此反应。在镓和砷的实例中,形成单晶GaAs。使用术语“束”意味着蒸发的原子(例如镓)或分子(如As₄或As₂)不会彼此或与真空室的气体相互作用,直至它们到达基片。

[0097] 也可以使用MBE方便地引入掺杂离子。图2为MBE机的一种可能装置。

[0098] MBE在超高真空中发生,背景压力通常约为10⁻¹⁰-10⁻⁹Torr。纳米结构通常生长缓慢,例如以每小时几(例如约10)微米的速度。这使得纳米线外延生长并最大化结构性能。

[0099] 催化剂

[0100] 本发明的纳米线在催化剂的存在下生长。所述催化剂可以是构成所述纳米线的元素之一——所谓的自催化,或与构成纳米线的任何元素都不同。

[0101] 对于催化剂辅助生长,所述催化剂可以是Au或Ag或者所述催化剂可以是在纳米线的生长中使用的族中的金属(例如,II族或III族金属),尤其是构成实际的纳米线的金属元素中的一种(自催化)。因此,可以使用III族的另一种元素作为用于生长III-V纳米线的催化剂,例如使用Ga作为用于In(V族)纳米线的催化剂等等。优选地,所述催化剂是Au或者生长是自催化的(即Ga用于Ga(V族)纳米线等等)。催化剂可以沉积到基片上以充当成纳米线的生长的成核位点。理想情况下,这可以通过提供形成在基片表面上的催化材料的薄膜来实现。当催化剂薄膜随着温度的升高至生长温度而被熔化(通常形成由一种或多种所述半导体纳米线成分形成的共晶合金),催化剂在基片上形成了纳米尺寸的粒子状液滴,并且这些液滴形成了纳米线可以生长的点。这就是所谓的气-液-固生长(VLS),这是因为催化剂是液体,分子束是气态而纳米线提供了固体组分。在某些情况下,催化剂颗粒在纳米线的生长过程中也可以是固体,通过所谓的气-固-固生长(VSS)的机理。随着纳米线生长(通过VLS法),液体(例如金)液滴停留在纳米线的顶部。这描绘于附图中。液体液滴在纳米线生长后仍保持在纳米线的顶部,因此可以以本文所讨论的那样在接触顶部石墨层中起到主要作用。

[0102] 如上文所指出的那样,也可以制备自催化的纳米线。自催化是指纳米线的组分之一作为其生长的催化剂。

[0103] 例如,Ga层可以被施加到基片上,熔化以形成充当含Ga纳米线生长的成核位点的液滴。再次,Ga的金属部分可最终定位在纳米线的顶部。类似的过程可以使用II族金属或III族金属作为用于含所述催化剂作为组分的纳米线的催化剂来实现。

[0104] 更详细地,可以将Ga/In流供给到基片表面一段时间从而在加热基片时在表面上引发Ga/In液滴的形成。随后,基片温度可以被设置为适合于所讨论的纳米线的生长的温度。生长温度可在300-700℃的范围内。但是,所用的温度具体根据纳米线材料、催化剂材料和基片材料的性质而定。对于GaAs,优选的温度是540-630℃,例如590-630℃,例如610℃。对于InAs,该范围较低,例如420-540℃,例如430-540℃,例如450℃。

[0105] 一旦催化剂膜已被沉积并熔化,可以通过同时打开的Ga/In喷射室和抗衡离子喷射室的盖子来引发纳米线的生长。

[0106] 喷射室的温度可以被用来控制生长速度。在传统的平面(一层一层的)生长过程中测量的合适的生长速率为每小时0.05-2μm,例如每小时0.1μm。

[0107] 分子束的压力也可以根据正在生长的纳米线的性质进行调节。合适的光束等效压力是1×10⁻⁷-1×10⁻⁵Torr。

[0108] 反应物(例如,第Ⅲ族原子和V族分子)之间的束流比可以不同,优选的束流比取决于其他生长参数并取决于正在生长的纳米线的性质。

[0109] 已经发现反应物之间的束流比例可以影响纳米线的晶体结构。例如,使用Au作为催化剂,GaAs纳米线在540℃的生长温度下生长,与每小时0.6微米的平面(一层一层的)生长速率等效的Ga流,以及对于As₄的9×10⁻⁶Torr的束等效压力(BEP)生成纤锌矿晶体结构。与此相对,在相同的温度下,但使用与每小时0.9微米的平面(一层一层的)生长速率等效的Ga流,以及对于As₄的4×10⁻⁶Torr的BEP,GaAs纳米线的生长生成闪锌矿晶体结构。

[0110] 在某些情况下,纳米线的直径可以通过改变生长参数进行改变。例如,在轴向纳米线的生长速率是由As₄流确定的条件下生长自催化的GaAs纳米线时,可以通过增加/减少Ga:As₄流比而增加/减少纳米线的直径。因此,本领域技术人员能够用多种方法操纵纳米线。

[0111] 因此,本发明的一个实施方案采用了多步骤(例如两步)生长过程来例如分别优化纳米线的成核和纳米线的生长。

[0112] MBE的显著好处是:生长的纳米线可以原位进行分析,例如通过使用反射高能电子衍射(RHEED)进行分析。RHEED是通常用于表征晶体材料的表面的技术。对于通过诸如MOVPE的其他技术形成的纳米线,这项技术不能这么简单地应用。

[0113] 上文所述技术的一个限制是:对于基片表面上纳米线生长的地方只有有限的控制。纳米线会在催化剂液滴形成的地方生长,但对于那些液滴可能形成的地方几乎没有控制。进一步的问题是:不能方便地控制液滴的尺寸。如果形成的液滴太小以至于无法引发纳米线的成核,则纳米线的产量会较低。当使用金催化时,这个问题尤其突出,这是因为通过金形成的液滴可能会太小以至于无法得到高产量的纳米生长。

[0114] 为制备所生成的纳米线的高度和直径具有更好均一性的更规则的纳米线阵列,本发明的发明人设想在基片上使用掩模。该掩模可以设置有常规的孔,纳米线可以在这里大小均匀地生长成遍布整个基片的规则阵列。掩模的孔的图案可以使用传统的光/电子束光刻或纳米压印所述孔方便地制造。也可以使用聚焦离子束技术以在石墨表面上造出成核位点的规则阵列用于纳米线的生长。

[0115] 因此,可以将掩模施加到基片上,并蚀刻暴露出基片表面的孔,任选地形成规则图案。此外,可以仔细控制孔的尺寸。随后可以将催化剂引入到这些孔中,以提供生长纳米线的成核位点。通过规则地排列孔,纳米线可以生长成规则图案。

[0116] 此外,可以控制孔的尺寸以确保在每个孔中只有一条纳米线可以生长。最后,可以将孔的尺寸制成使在所述孔中形成的催化剂液滴足够大以使纳米线生长。以这种方式,即使采用Au催化,纳米线的规则阵列也可以生长。

[0117] 掩模材料可以是沉积时不损坏下面的基片的任何材料。在本实施方案中所用的孔可以稍大于纳米线的直径,例如达到200nm。最小的孔尺寸可以是50nm,优选至少是100-200nm。掩模的厚度可以是50-300nm。

[0118] 掩模本身可以由一种惰性化合物例如二氧化硅或氮化硅制成。特别地,孔图案化的掩模包含至少一种通过电子束蒸发、CVD、PE-CVD、溅射或ALD沉积的绝缘材料,例如SiO₂、Si₃N₄、HfO₂、或Al₂O₃等。因此,可以通过任何方便的技术例如通过电子束沉积法、CVD法、等离子体增强-CVD、溅射法和原子层沉积(ALD)将掩模安置在基片表面。

[0119] 为制备在基片上的定位Au催化的纳米线,可以在掩模上蚀刻孔图案之后淀积Au薄膜(例如具有小于50nm厚度)。在每个孔的蚀刻后可以用残留在掩模顶部的光或电子束抗蚀剂进行沉积。通过在所谓的“剥离”的过程中除去光或电子束抗蚀剂,可以制得基片表面上Au点的规律排列图案。任选地,掩模可以在制造后部分或完全去除。

[0120] 特别地,简单地使用气-固生长可以使纳米线生长。因此,在MBE的情况下,简单地使用反应物(例如In和As)到没有任何催化剂的基片上可以得到纳米线的形成。这构成了本发明的另一方面,因此,提供了由上文所述的元素形成的半导体纳米线在石墨基片上的直接生长。因此,术语直接是指不存在催化剂薄膜以进行生长。

[0121] 如上所指出,本发明的纳米线优选成长为立方(闪锌矿)或六边形(纤锌矿)结构。本发明的发明人已发现:如上所述的那样,可以通过操纵供应到的基片上的反应物的量来改变生长中的纳米线的晶体结构。例如,较高的Ga进料使GaAs晶体成为立方晶体结构。较低的进料促进得到六边形结构。因此,通过操纵反应物浓度,可以由此改变纳米线内的晶体结构。

[0122] 不同晶体结构的引入使纳米线中呈现不同的电子性能。这可能使晶相量子点能够形成并使得其他有趣的电子技术得以发展。

[0123] 对于形成纳米线的材料在生长过程中改变性质也在本发明的范围之内。因此,通过改变分子束的性质,部分不同结构将被引入到纳米线中。最初的GaAs纳米线可以通过例如将Ga进料改为In进料来用InAs纳米线部分而延长。GaAs/InAs纳米线可以随后通过改回Ga进料来用GaAs纳米线部分而延长,等等。再次,通过开发具有不同的电性能的不同结构,本发明的发明人提供了有趣的、具有可操控的电子特性的纳米线,生产者可以面向所有方式的终端应用而调整所述电子特性。

[0124] 石墨顶部接触

[0125] 一旦纳米线在催化剂的存在下已经在基片上生长,可以设想,某些纳米线将具有沉积在纳米线的顶部上的催化剂。理想的情况下,大多数纳米线都会有这样的沉积,优选基本上所有纳米线都包括这样的沉积。

[0126] 然后,本发明涉及将石墨层置于所形成的纳米线的顶部以形成顶部接触。优选石墨顶部接触层基本上与基片层相平行。还应当理解的是,石墨层的面积并不需要与基片的面积相同。可能需要几层石墨层以形成与具有纳米线阵列的基片的顶部接触。

[0127] 所使用的石墨层可以与上文详细描述的与基片相连的那些相同。顶部接触是石墨,更特别是石墨烯。该石墨烯基片应包含不超过10层的石墨烯或其衍生物,优选不超过5层(这被称为几层的石墨烯)。特别优选地,它是一个原子厚度的石墨烯平面薄片。

[0128] 石墨的晶体或“片状”形式由堆叠在一起的许多石墨薄片(即超过10层薄片)组成。优选顶部接触为20nm厚或更薄。甚至更优选所述石墨顶部接触为5nm厚或更薄。

[0129] 当石墨烯直接接触到作为光电器件的关键部件的半导体材料时,通常形成通过在接触结处形成障碍而阻碍电流流动的肖特基接触。由于这个问题,至今为止,对于沉积在半导体上的石墨烯的研究主要受限于使用石墨烯/半导体肖特基结例如肖特基结太阳能电池。

[0130] 然而,本发明的发明人已经意识到:半导体纳米线的生长可能涉及金属催化。在VLS法中,例如MBE或MOVPE法,优选将诸如Au、Ga或In的金属催化剂用作纳米线生长的种子,

并且它们在纳米线生长完成后仍在纳米线的顶部保持纳米颗粒的形式。这些催化剂沉积可以被用作金属石墨烯和半导体纳米线之间的中间材料。通过利用残余的催化材料，可以避免在金属石墨烯顶部接触和半导体纳米线之间的界面处形成的肖特基接触，并建立欧姆接触。

[0131] 可以通过任何简便的方法来实现将顶部接触应用到所形成的纳米线上。可以使用类似于之前提到的将石墨层转移到基片载体那些方法的方法。可以通过机械或化学方法对来自集结石墨、高度有序的热解石墨(HOPG)、或CVD的石墨层进行剥离。然后可以将它们转移到蚀刻溶液(例如HF)中或酸溶液中以除去Cu(Ni、Pt等)(特别是对于CVD生长的石墨层)和剥离过程中的任何污染物。可以进一步将蚀刻溶液换为其他溶液(例如去离子水)来清洗石墨层。随后可以很容易地将所述石墨层转移到形成的纳米线上作为顶部接触。再次可以在剥离和转移过程中使用电子束抗蚀剂或光致抗蚀剂来支撑薄石墨层，这些抗蚀剂在沉积之后可以很容易地除去。

[0132] 优选所述石墨层在蚀刻和漂洗之后在被转移到纳米线阵列的顶部之前被完全干燥。为增强石墨层和纳米线之间的接触，可以在该“干燥”转移期间施加温和的压力和热。

[0133] 可选地，可以将所述石墨层与溶液(例如去离子水)一起转移到纳米线阵列的顶部。随着溶液干燥，石墨层自然地与下面的纳米线形成密切接触。在这种“湿”转移方法中，溶液的表面张力在干燥过程中可能会弯曲或打破所述纳米线阵列。为避免这种情况，在使用该种湿式方法时，优选使用更坚固的纳米线。具有>80nm的直径的纳米线可能是合适的。可选地，可以使用支撑垂直纳米线结构的孔图案化的基片。也可以使用临界点干燥技术，以避免在干燥过程中表面张力所造成任何损坏。

[0134] 如果在纳米线阵列上有水滴并试图将其移除涉及例如氮气吹扫，则水滴将通过蒸发变小，但由于表面张力，所述水滴将总是试图保持球形形式。这可能会损坏或破坏水滴周围或内部的纳米结构。

[0135] 临界点干燥规避了这个问题。通过提高温度和压力，可以去除液体和气体之间的相界，并且水可以很容易地被除去。

[0136] 顶部接触的石墨层优选为透明、导电和柔韧的。为进一步增强石墨层与生成的纳米线顶部的金属颗粒的电和机械接触，可以使用后退火工艺。在石墨顶部接触的沉积后，可以在惰性气氛(例如氩气)或真空中退火。温度可高达600℃。退火时间可长达10分钟。

[0137] 也可以使用石墨顶部接触的掺杂。可以通过掺杂来控制石墨顶部接触的主要载体为空穴或电子。优选在石墨顶部接触中和半导体纳米线中特别是在金属催化剂颗粒下方的区域中具有相同的掺杂类型，这样将在后退火工艺之后提供更好的欧姆特性。例如，对于具有p-掺杂的壳的核-壳纳米线，顶部石墨层的p-掺杂与贯穿纳米线壳的顶部的金属颗粒的载体类型相匹配。

[0138] 因此，应理解的是：顶端石墨层和基片二者都可以被掺杂。在一些实施方案中，通过涉及与有机或无机分子(例如金属氯化物(FeCl₃、AuCl₃或GaCl₃)、NO₂、HNO₃，芳族分子或化学溶液(例如氨))吸附的化学方法掺杂基片和/或石墨层。

[0139] 在其生长的过程中也可以通过一个取代掺杂法结合使用诸如B、N、S或Si的掺杂剂而掺杂基片表面和/或石墨层。

[0140] 可以通过已知的方法(例如用径向外延壳)涂覆本发明的纳米线。例如，可以通过

用其他类型的半导体的壳涂覆本征或外质的芯纳米线从而形成本征和外质半导体的混合。外质和本征导体的混合也可以形成更复杂的纳米线。例如可以将绝缘的本征层置于p型掺杂和n型掺杂的外质层之间。因此,p-掺杂的芯可以被在外面具有n-掺杂的外质导体壳的本征半导体壳覆盖(或反之亦然)。这特别适用于发光二极管和太阳能电池技术。

[0141] 可以通过MBE或其他外延技术(例如:MOVPE法)使用适当的生长参数来实现外壳涂覆,这对于技术人员是已知/清楚的。

[0142] 应用

[0143] 使用本发明的石墨层的具有顶接触型的半导体纳米线有广泛的应用。它们是半导体所以可以预期会在任何半导体技术有用的领域提供应用。它们主要用于一体化的纳米电子和纳米光电子应用。

[0144] 特别地,使用它们的一个理想装置可以是太阳能电池。一种可能的装置是夹在作为两个端子的两石墨烯层之间的纳米线太阳能电池。

[0145] 这种太阳能电池同时具有高效、廉价和柔韧的潜质。这是一个迅速发展的领域,这些宝贵的材料的进一步应用将在未来几年被发现。同样的概念也可以被用来制造其他光电子器件,例如发光二极管(LED)、波导和激光器。

[0146] 现在将结合下面的非限制性实施例和附图进一步讨论本发明。

附图说明

[0147] 图1a-d示出了当原子被置于1)的H-位点和B-位点(图1a,b和d)和2)H-位点或B-位点(图1c)时的原子排列。在图1e中,III-V半导体(以及Si和ZnO)的带隙能量对它们的晶格常数的图。垂直的实(虚)彩色线条描绘出一个理想晶体的晶格常数,所述理想晶体提供与相对于石墨烯具有四种不同的原子排列(图1a-d)的立方(六边)晶的石墨烯的完美晶格匹配。该图示出了石墨基片上垂直的半导体纳米线外延生长的多种可能性。在某些半导体的情况下,一种建议的原子排列与石墨烯的晶格失配是非常小的(例如InAs、GaSb和ZnO)。对于像GaAs这样的其他半导体,晶格失配相当大,并在两种不同的原子构型之间(如图1b或图1c那样)。

[0148] 图2示出了MBE实验装置。

[0149] 图3a为Ga(自)催化生长在石墨上的GaA纳米线的理想化的描绘。

[0150] 图3b为通过MBE生长在集结石墨的薄片上的两条垂直的Ga辅助的GaAs纳米线的45°倾斜的SEM图像。球状颗粒是Ga液滴。

[0151] 图3c为外延生长在集结石墨顶部的垂直的Ga辅助的GaAs纳米线的石墨/纳米线界面的横截面TEM图像。

[0152] 图4示出了石墨表面上的掩模的描绘,该掩模已经蚀刻出孔。

[0153] 图5a示出了通过金属催化剂辅助的气-液-固(VLS)法生长的半导体纳米线的示意性的图像。基片为石墨烯沉积在SiO₂基片上。

[0154] 图5b示出了如图5a中那样的示意性的图像,但这里用石墨作为顶部接触材料。也可以将它设想为具有作为两个端子的两个石墨烯层的纳米线太阳能电池。

[0155] 图6a示出了通过MBE生长于Si(111)基片上的Ga辅助的GaAs纳米线阵列的倾斜视角的SEM图像。

[0156] 图6b示出了覆盖有沉积在顶部的石墨烯层的GaAs纳米线阵列的SEM图像。所述纳米线阵列是如图6a那样生长的。

[0157] 图6c示出了覆盖有部分沉积在顶部的石墨烯层的GaAs纳米线阵列的放大的SEM图像。所述纳米线阵列是如图6a那样生长的。

具体实施方式

[0158] 实施例1

[0159] 在石墨基片上生长垂直的纳米线的实验过程：

[0160] 在配有Ga的双灯丝室、In SUMO双灯丝室和As阀裂解室、可以固定二聚体和四聚体的比例的瓦里安第二代模块化分子束外延(MBE)系统(Varian Gen II Modular molecular beam epitaxy (MBE) system)中生长纳米线。在本研究中，砷的主要种类是As₄。在集结石墨薄片或石墨烯薄膜(1-7单层厚)上进行纳米线的生长，所述集结石墨薄片或石墨烯薄膜是通过化学气相沉积(CVD)技术直接在沉积在氧化硅晶片上的Ni或Pt膜上生长的。使用两种不同的过程制备样品。在第一种过程中，用异丙醇清洗接着用氮气吹干样品，然后In键合到硅晶片上。在第二种过程中，在电子束蒸发室中，将~30纳米厚的SiO₂层沉积在使用第一种过程制备的样品上，之后，使用电子束光刻和等离子蚀刻在SiO₂中制造出直径为~100nm的孔。

[0161] 然后将样品加载到MBE系统中用于生长纳米线。然后将基片温度分别升高至适合GaAs/InAs纳米线生长的温度：即610℃/450℃。首先在通常为5秒至10分钟的时间间隔内将Ga/In流供给到表面，同时关闭As遮板(shutter)，以引发Ga/In液滴在表面上形成，所述时间间隔取决于Ga/In流和期望的液滴尺寸。同时打开Ga/In喷射室的遮板和As喷射室的遮板和阀门以引发GaAs/InAs纳米线的生长。预设Ga/In喷射室的温度以得到每小时0.1μm的标称平面生长速率。使用 1.1×10^{-6} Torr的As₄流以形成GaAs纳米线，而将As₄流设为 4×10^{-6} Torr以形成InAs纳米线。

[0162] 实施例2

[0163] 在GaAs(111)B或硅(111)基片上生长垂直的GaAs纳米线的实验过程：

[0164] 为在GaAs(111)B基片上生长Au-催化的GaAs纳米线，首先在620℃将基片表面脱氧，随后在生长条件下生长60nm厚的GaAs膜，在MBE系统中生成原子级平坦的表面。将它转移到电子束蒸发器以沉积薄Au膜。然后将样品加载到MBE系统再次生长纳米线。将As₄用作As源的主要种类。在 6×10^{-6} Torr的As₄流下，将基片温度升高到540℃以生长GaAs纳米线。在此阶段，薄Au膜转变成Au颗粒并与来自基片的Ga合金化形成的Au-Ga液体颗粒。打开Ga喷射室的遮板引发GaAs纳米线的生长。预设Ga喷射室的温度以得到0.7MLs⁻¹的标称平面GaAs生长速率。一直通过关闭Ga和As流来终止GaAs纳米线的生长，并立即将基片斜降至室温。

[0165] 为在Si(111)基片上生长Ga自催化的GaAs纳米线，将Si基片在HF(5%)蚀刻10秒以去除原生氧化物，在去离子水中清洗1分钟，吹N₂干燥，然后直接加载到MBE室之中。主要采用的As种类为As₄。将基片斜升至620℃的生长温度。通过同时打开Ga和As遮板开始GaAs纳米线的生长。通过同时打开Ga喷射室的遮板和As喷射室的遮板和阀门以引发GaAs纳米线的生长。

[0166] 实施例3

- [0167] 转移纳米线阵列的顶部上的石墨层的实验过程:
- [0168] 使用生长在Cu箔上的石墨层(<5层)。由于石墨层在CVD生长过程中形成在Cu箔的两面上,用氧等离子体除去形成在一侧上的石墨层以露出Cu用于蚀刻。然后将其浸渍在稀硝酸铁(Fe (NO₃)₃)溶液(<5%)中以完全蚀刻掉Cu。蚀刻过夜(>8小时)后,将石墨层浮在蚀刻溶液中,所述蚀刻溶液随后转换为去离子水。进一步用去离子水漂洗几次后,将石墨层随去离子水转移到纳米线阵列上。去离子水在洁室中自然干燥,无需吹N₂。

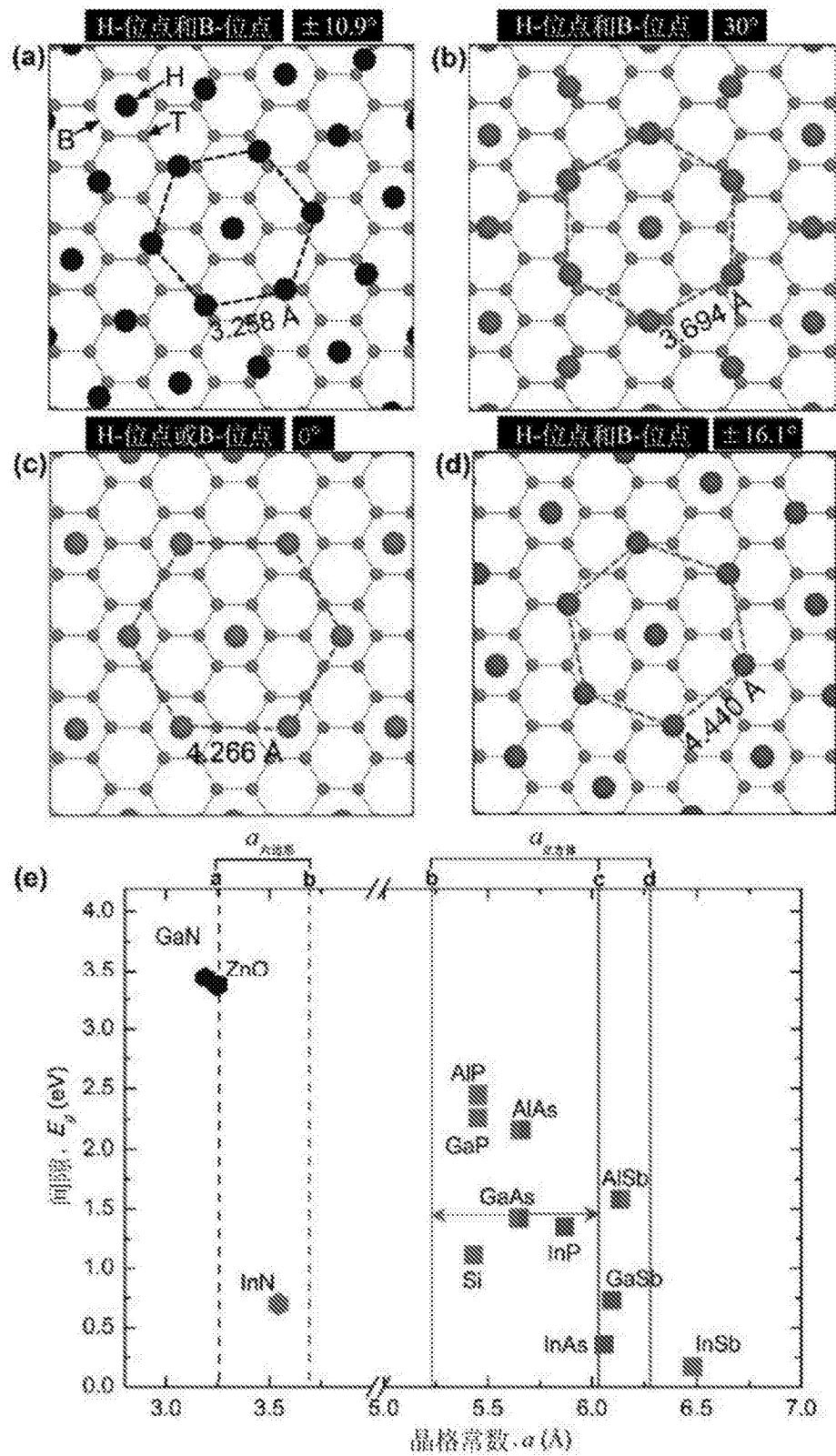


图1

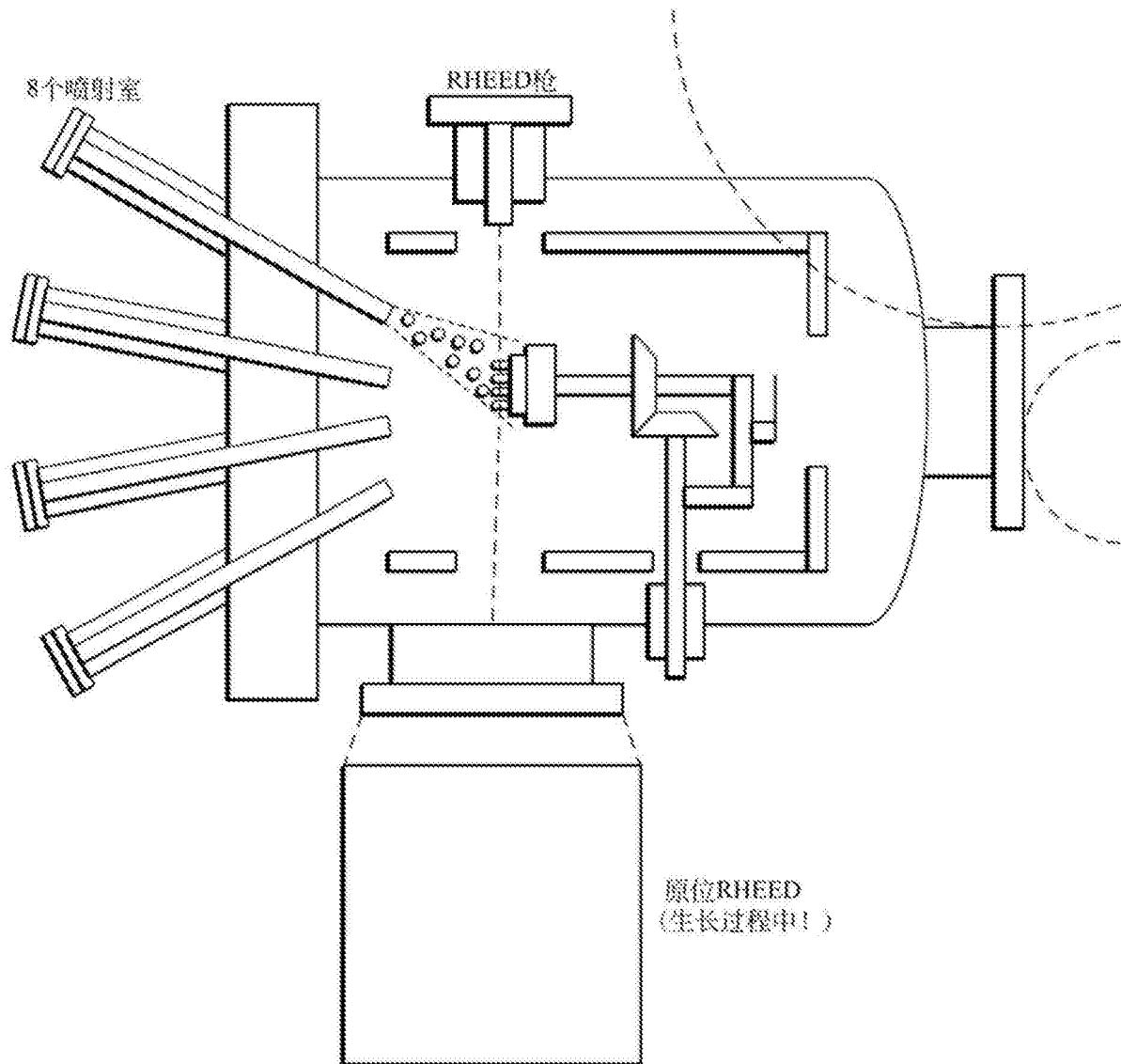


图2

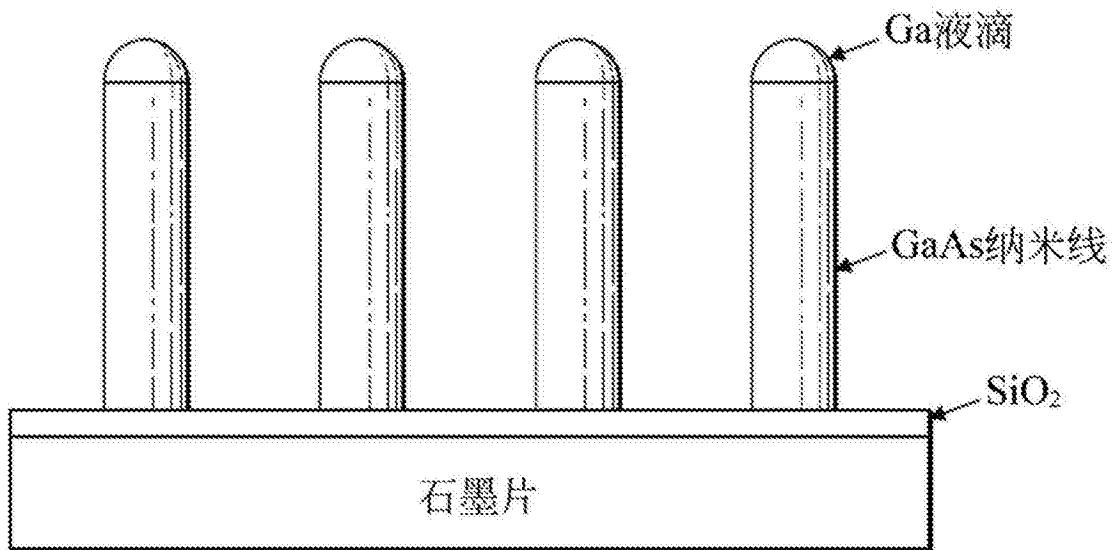


图3A

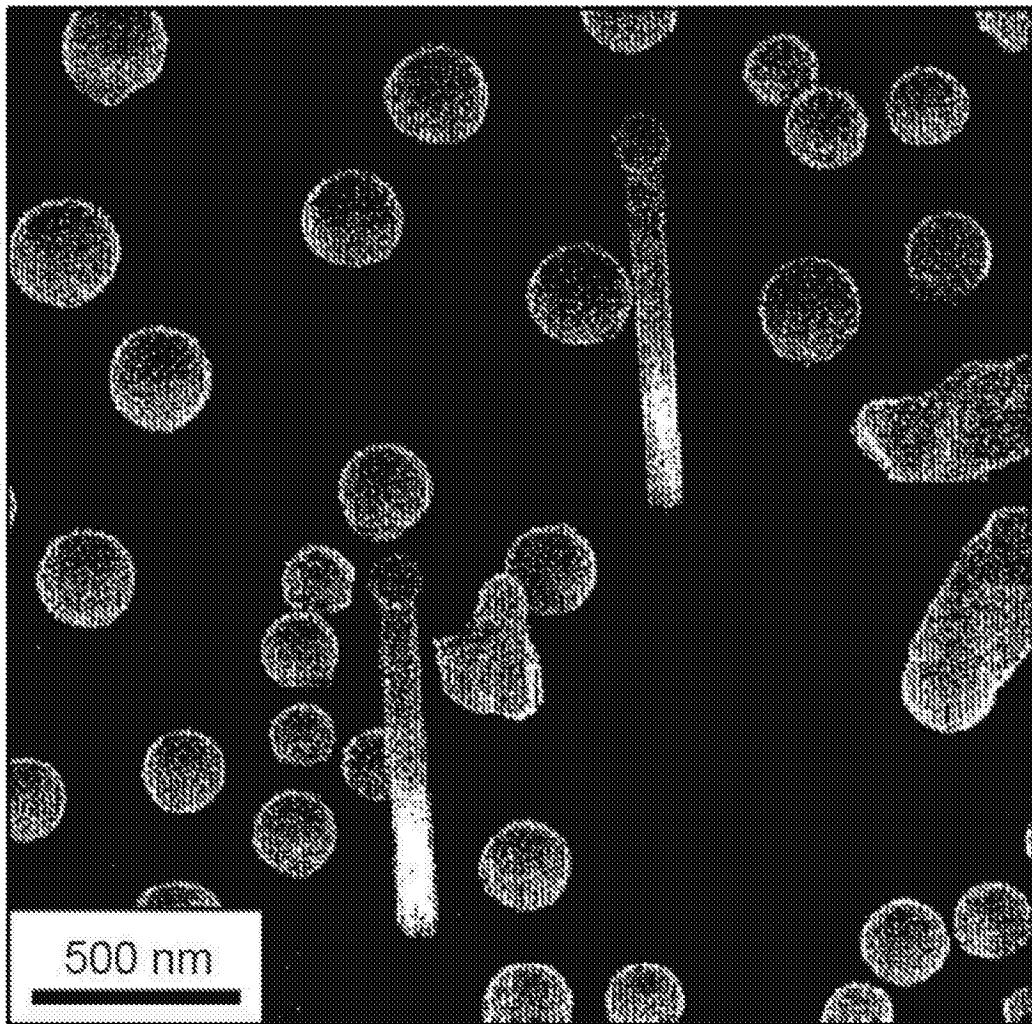


图3B

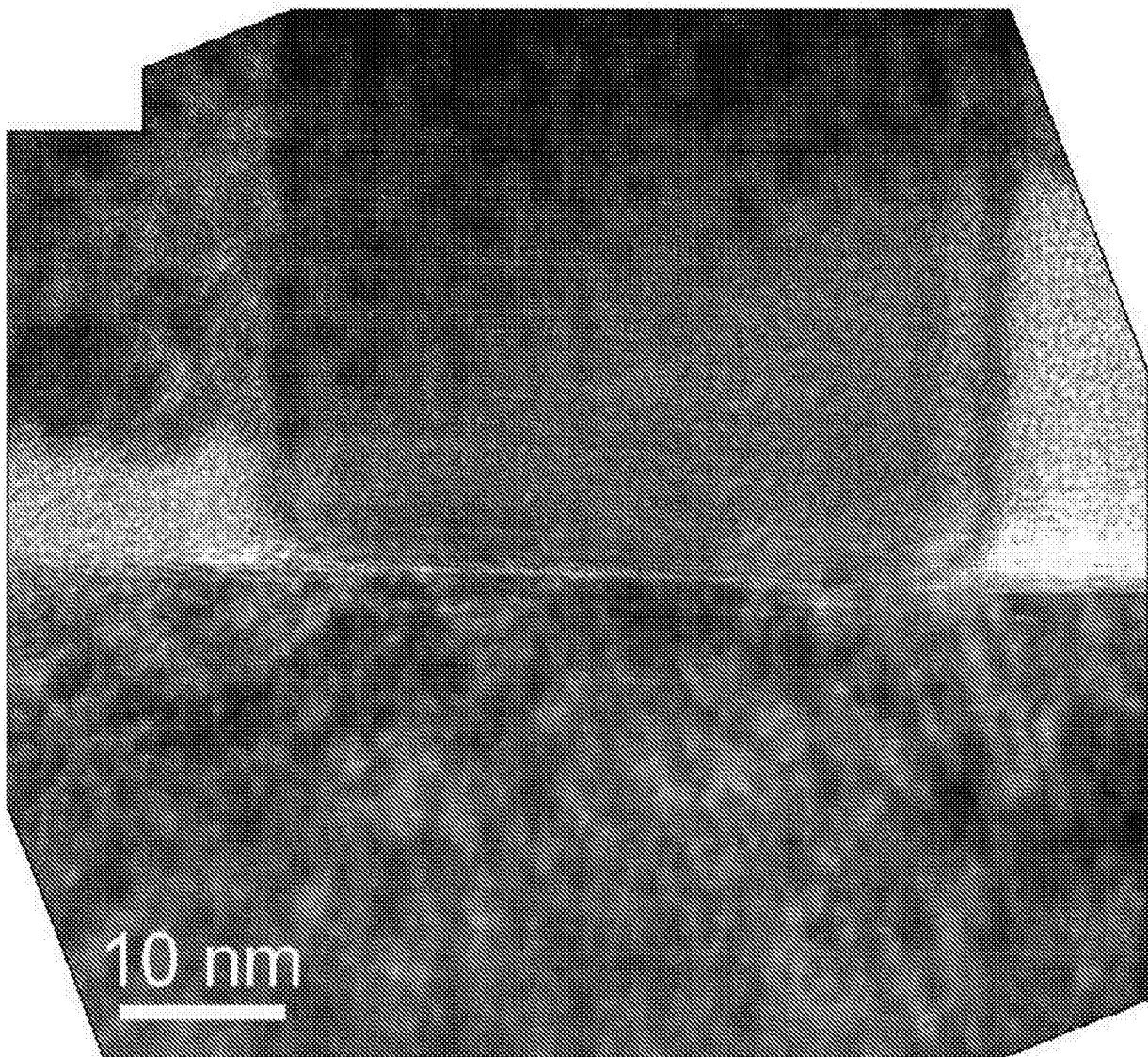


图3C

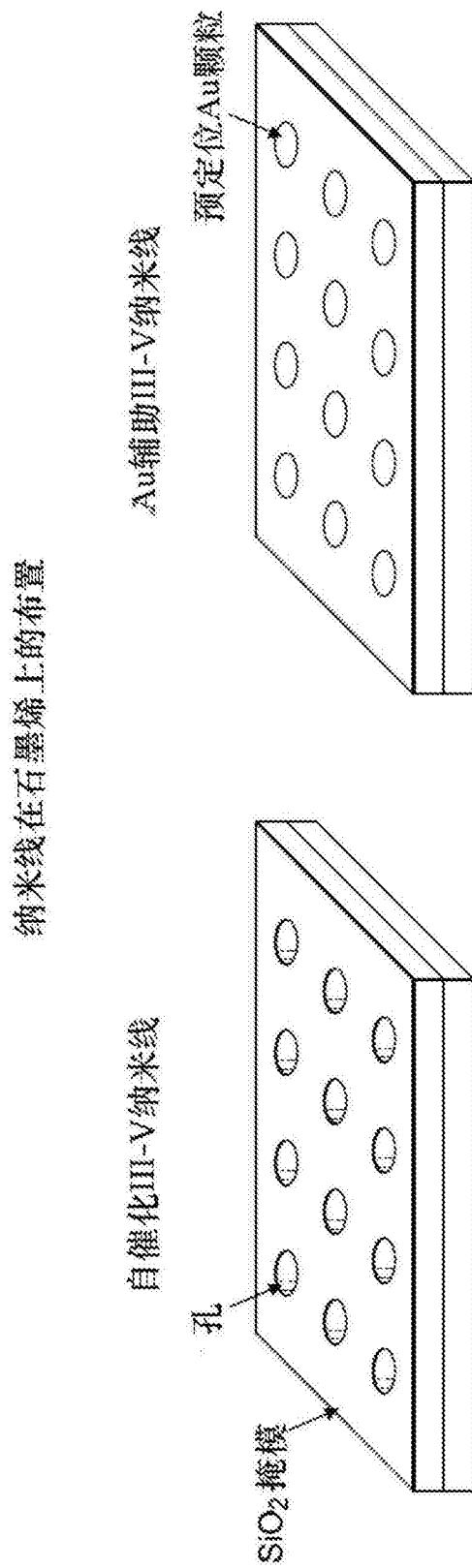


图4

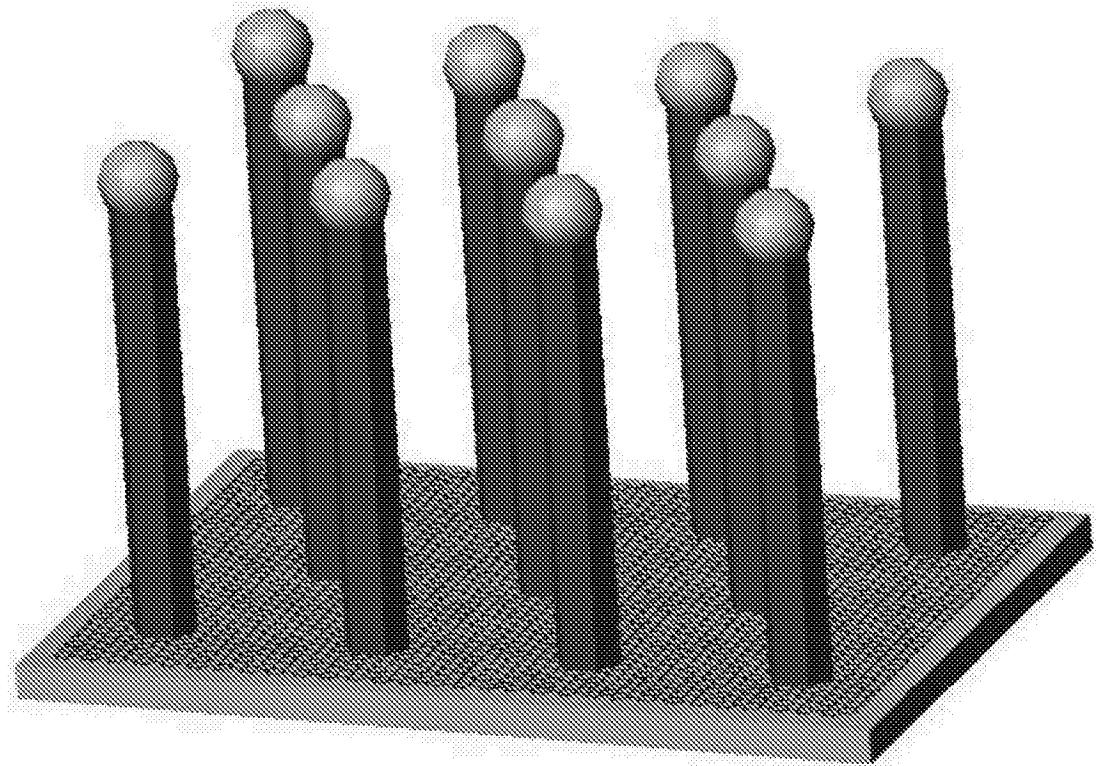


图5a

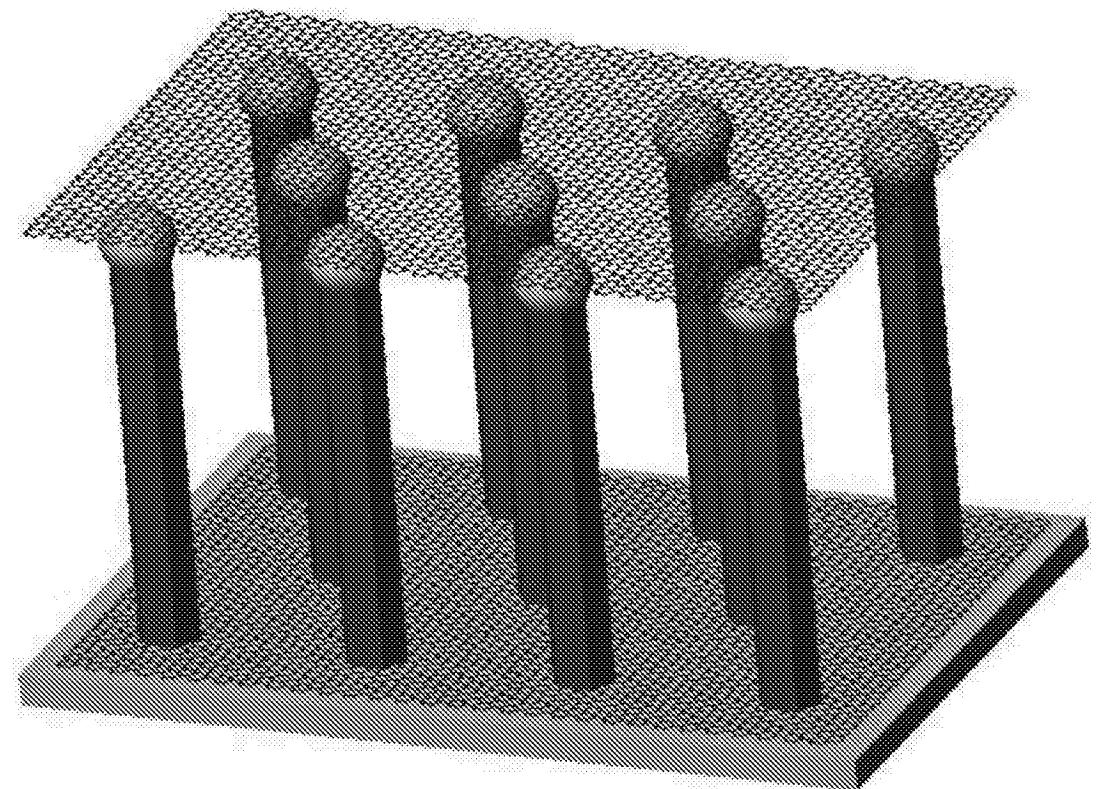


图5b

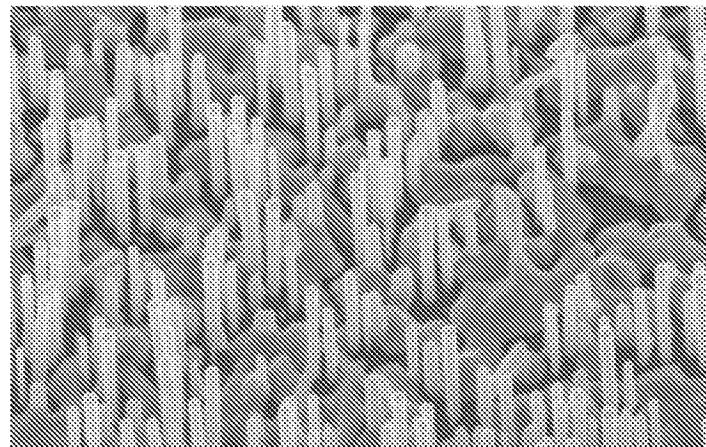


图6a

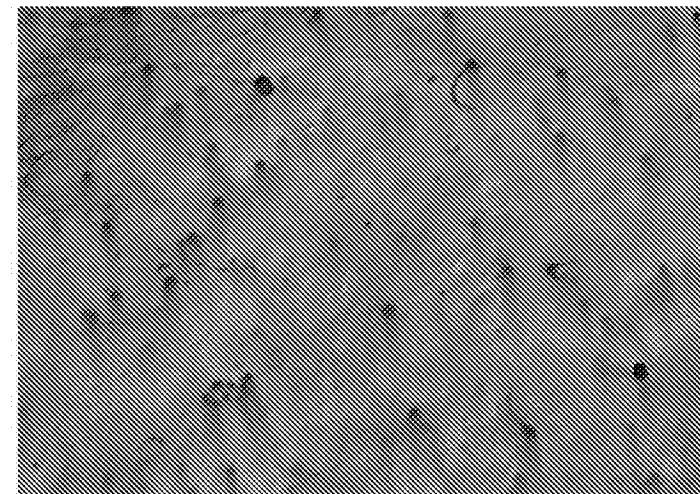


图6b

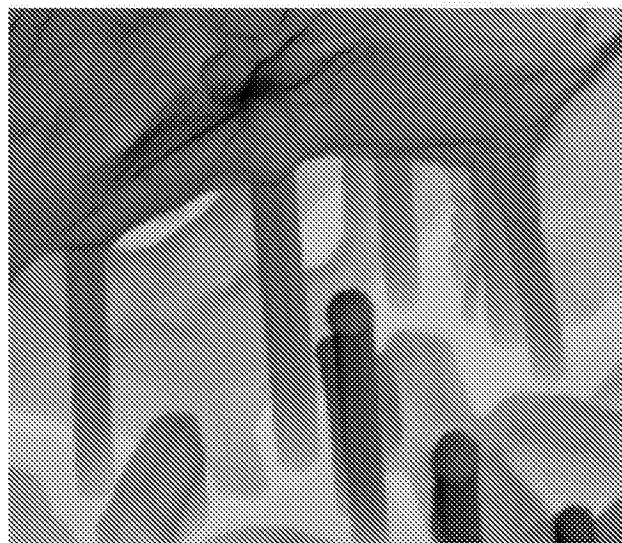


图6c