



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114207778 A

(43) 申请公布日 2022.03.18

(21) 申请号 202080053524.0

比约恩-奥韦·M·菲姆兰

(22) 申请日 2020.07.16

莱杜尔夫·维根 戴维·巴里埃

(30) 优先权数据

1910170.8 2019.07.16 GB

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 杜兆东

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.01.24

(51) Int.Cl.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/070228 2020.07.16

H01L 21/02 (2006.01)

H01L 33/06 (2010.01)

H01L 31/0304 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2021/009325 EN 2021.01.21

(71) 申请人 科莱约纳诺公司

地址 挪威特隆赫姆

申请人 挪威科技大学

(72) 发明人 马齐德·孟希 赫尔格·韦曼

达萨·L·德赫拉杰

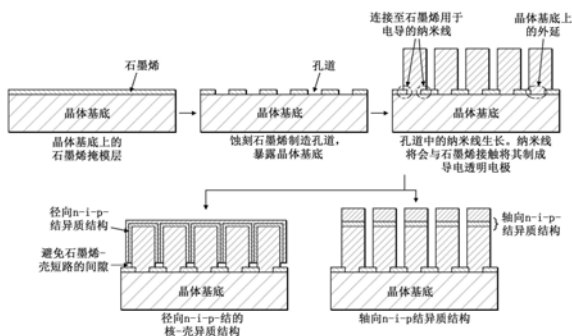
权利要求书3页 说明书23页 附图17页

(54) 发明名称

纳米线器件

(57) 摘要

一种物质组合物,包含:石墨烯层,直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上;其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层;并且其中从所述孔道中的所述基底生长出多个纳米线或纳米锥,所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物。



1. 一种物质组合物, 包含:  
蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底;  
III-V族半导体中间层, 直接处于所述基底顶部上;  
石墨烯层, 直接处于所述中间层顶部上;  
其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层; 并且其中  
从所述孔道中的所述中间层生长出多个纳米线或纳米锥, 所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物。
2. 一种物质组合物, 包含:  
石墨烯层, 直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上;  
其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层; 并且其中  
从所述孔道中的所述基底生长出多个纳米线或纳米锥, 所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 还包括直接生长在所述石墨烯层上的III-V族纳米岛。
4. 根据权利要求3所述的组合物, 其中所述纳米岛的外延、晶体取向和小平面取向在存在中间层的情况下由所述中间层确定, 或者在没有中间层的情况下由所述基底确定。
5. 根据权利要求1或3-4中任一项所述的物质组合物, 其中中间层是GaN、AlGaN、AlInGaN或AlN, 优选AlN。
6. 根据权利要求1或3-5中任一项所述的物质组合物, 其中中间层具有小于200nm, 优选小于100nm, 更优选小于75nm的厚度。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的物质组合物, 其中所述组合物不包含直接处于所述石墨烯层顶部上的附加掩模层, 例如, 不包含直接处于所述石墨烯层顶部上的氧化物、氮化物或氟化物掩模层。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的物质组合物, 其中所述纳米线或纳米锥和可选的纳米岛中的至少一些或全部被接合。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述纳米线或纳米锥从所述基底或中间层外延生长穿过石墨烯中的孔道。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述石墨烯层具有最高达20nm的厚度, 优选最高达10nm, 更优选最高达5nm, 更优选最高达2nm的厚度。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述基底包括蓝宝石, 尤其是蓝宝石(0001)。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述纳米线或纳米锥是掺杂的。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述纳米线或纳米锥是轴向异质结构化的。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述纳米线或纳米锥是核-壳或径向异质结构化的。
15. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中石墨顶部接触层或常规金属接触或金属堆叠接触层存在于所述纳米线或纳米锥的顶部。
16. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述石墨烯层的表面进行化学/物

理改性以改变其电性能。

17. 一种物质组合物, 包含:

石墨烯层, 直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上; 和

氧化物、氮化物或氟化物掩模层, 直接处于所述石墨烯层顶部上;

其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层并穿过所述掩模层到达所述基底; 并且其中

从所述孔道中的所述基底生长出多个纳米线或纳米锥, 所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物。

18. 根据权利要求17所述的组合物, 其中从所述基底外延生长出所述纳米线或纳米锥。

19. 根据权利要求17或18所述的组合物, 其中所述石墨烯层具有最高达20nm的厚度。

20. 根据权利要求17-19中任一项所述的组合物, 其中所述掩模层包含金属氧化物、金属氮化物或金属氟化物。

21. 根据权利要求17-20中任一项所述的组合物, 其中所述掩模层包含Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HfO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、AlN、BN(例如, h-BN)、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、MgF<sub>2</sub>或CaF<sub>2</sub>。

22. 根据权利要求17-21中任一项所述的组合物, 其中所述基底包含蓝宝石, 尤其是蓝宝石(0001)。

23. 根据权利要求17-22中任一项所述的组合物, 其中所述纳米线或纳米锥是掺杂的。

24. 根据权利要求17-23中任一项所述的组合物, 其中所述纳米线或纳米锥是轴向异质结构化的。

25. 根据权利要求17-24中任一项所述的组合物, 其中所述纳米线或纳米锥是核-壳或径向异质结构化的。

26. 根据权利要求17-25中任一项所述的组合物, 其中石墨顶部接触层或常规金属接触或金属堆叠接触层存在于所述纳米线或纳米锥的顶部上。

27. 根据权利要求17-26中任一项所述的组合物, 其中所述石墨烯层中的孔道小于所述掩模层中的孔道, 使得在纳米线或纳米锥生长期间暴露出一部分石墨烯层。

28. 根据权利要求17-27中任一项所述的组合物, 其中在掩模层中的所述多个孔中化学/物理改性所述石墨烯层的表面, 以增强纳米线或纳米锥的外延生长或改变其电性能。

29. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述石墨烯层与至少一部分所述纳米线或纳米锥电接触。

30. 一种方法, 包括:

(I) 获得其中石墨烯层直接承载于III-V族中间层上的物质组合物, 其中所述中间层直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上;

(II) 蚀刻多个孔道穿过所述石墨烯层; 和

(III) 从所述孔道中的所述中间层生长出多个纳米线或纳米锥, 所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物。

31. 根据权利要求30所述的方法, 其中在存在或不存在催化剂下生长所述纳米线或纳米锥。

32. 一种通过权利要求30或31所述的方法获得的产品。

33. 一种包含根据权利要求1-16所述的组合物的器件, 如光电器件, 例如, 太阳能电池、光电探测器或LED。

34. 一种方法,包括:

(I) 提供承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上的石墨烯层;

(II) 在所述石墨烯层上沉积氧化物、氮化物或氟化物掩模层;

(III) 在所述掩模层和石墨烯层中引入多个孔道,所述孔道穿过直到所述基底;和

(IV) 优选通过分子束外延或金属有机气相外延,在所述孔道中生长出多个半导体的III-V族纳米线或纳米锥。

35. 根据权利要求34所述的方法,其中在存在或不存在催化剂下生长所述纳米线或纳米锥。

36. 一种通过权利要求34或35所述的方法获得的产品。

37. 一种包含根据权利要求17-29所述的组合物的器件,如光电器件,例如,太阳能电池、光电探测器或LED。

38. 一种方法,包括:

(I) 获得其中石墨烯层直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上的物质组合物;

(II) 蚀刻多个孔道穿过所述石墨烯层;和

(III) 从所述孔道中的所述基底生长出多个纳米线或纳米锥,所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物。

39. 根据权利要求38所述的方法,其中在存在或不存在催化剂下生长所述纳米线或纳米锥。

40. 一种通过根据权利要求38或39所述的方法获得的产品。

41. 一种包含根据权利要求2-16所述的组合物的器件,如光电器件,例如,太阳能电池、光电探测器或LED。

## 纳米线器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及使用石墨烯层作为基底上的透明和/或导电电极的光电器件的生长和制造。石墨烯层能够提供掩模层,并且两层都进行孔道图案化而允许定位的半导体纳米线或纳米锥从基底生长。本发明还涉及在基底和石墨烯层之间具有中间层的组合物,其能够通过远程外延而影响/促进半导体结构在孔道图案化石墨烯上的生长。本发明还涉及具有影响/促进远程外延的半导体基底的物质组合物。所形成的物质组合物能够用于光电器件,如LED或光探测器(光电探测器)。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着纳米技术成为一门重要的工程学科,人们对半导体纳米线的兴趣日益浓厚。纳米线,也被一些作者称为纳米晶须、纳米棒、纳米墩、纳米柱等,已经在诸如传感器、太阳能电池和LED的各种电子器件中找到重要应用。

[0003] 传统上,半导体纳米线已经在与纳米线本身相同的基底上生长(同质外延生长)。因此,GaAs纳米线生长于GaAs基底上,GaN纳米线生长于GaN基底上,等等。当然,这确保了基底的晶体结构和正在生长的纳米线的晶体结构之间存在晶格匹配。在异质外延生长的情况下,GaN纳米线生长于蓝宝石或硅基底等上。基底和纳米线都可以具有相同的晶体结构。在诸如蓝宝石的非导体基底的情况下,一个问题是它需要设置电极以形成与半导体纳米线的接触。

[0004] 石墨烯已被推荐作为一种可能的电极。作为在半导体基底上生长的替代方案,在石墨烯上生长纳米线(NW)是已知的,其中石墨烯就充当电极。在WO 2012/080252中,讨论了在石墨烯基底上生长半导体纳米线。WO 2013/104723涉及对WO 2012/080252公开内容的改进,其中在石墨烯上生长的NW上采用了石墨烯顶部接触。然而,在这些情况下,纳米线生长却发生于石墨烯层上,而不是下面的载体上。

[0005] 为了定位纳米线,已知会使用具有孔道阵列图案的掩模,其中允许纳米线仅/主要生长于孔道图案区域中。该掩模还能够以促进沿垂直于基底方向的NW生长。通常而言,将二氧化硅层施加到基底上并进行蚀刻而产生所需图案的孔道。然后纳米线仅/主要生长于孔道的位置。掩模层已与石墨烯上的纳米线生长结合使用(参见WO 2013/104723)。

[0006] 本发明人提出使用石墨烯层作为基底上的透明和/或导电层。更重要的是,在本发明的特定方面中,在孔道图案化和NW或纳米锥(NP)的生长之前,该石墨烯层也覆盖掩模层。

[0007] 本发明人已经认识到,石墨烯层能够被蚀刻以形成用于从基底或从石墨烯下方的中间层的定位NW或NP生长的孔道。令人惊讶的是,尽管它们是从基底(或中间层)而不是石墨烯层本身生长,该孔道图案化的石墨烯层仍然能够充当NW或NP的电极。设想当在石墨烯层的边缘和NW或NP的边缘之间进行接触时,会发生电接触。

[0008] 本发明人还意识到,在石墨烯和基底之间使用中间层能够带来由远程外延效应产生的优点。直接在石墨烯顶部(即,非孔道中)生长的任何其它纳米结构也能够通过远程外延与石墨烯下方的中间层一起外延。这特别是在NW/NP长大而联合之时,能够带来结构和光

学/电气方面的好处。在这样的方面,石墨烯的顶部通常没有掩模层。这种有益效果也能够通过选择合适的半导体基底而实现。

[0009] 先前已在WO 2017/044577中报道了石墨烯能够用作掩模,但该参考文献的教导是在半导体生长之后应该去除2D石墨烯层。没有人意识到的是,尽管这些是从基板上生长,石墨烯层仍可能充当纳米线/纳米锥的电极。

[0010] 在Applied Physics Letters 108,103105 (2016)中,有人建议从具有石墨烯掩模的SiC基底上生长GaN半导体台面(mesas),并评论认为石墨烯或许能充当背面低耗散电极。然而,该生长是在没有任何附加掩模层的情况下发生,石墨烯层通过SiC升华进行生长。而且,没有公开可能影响通过远程外延在石墨烯掩模上发生的纳米结构生长的中间层。

[0011] 由于各种原因,附加掩模层的存在可能很重要。掩模层能够在石墨烯层沉积后进行沉积,而因此保护石墨烯表面。石墨烯层中的任何污染或缺陷都会导致其电子特性退化。

[0012] 该掩模层还可以消除纳米线/纳米结构直接在石墨烯层上有害生长的风险。掩模层的存在可以尤其是在纳米线/纳米锥核-壳器件的情况下防止电短路。该掩模层还可以通过掩模中的孔道增强基底上生长的选择性。

## 发明内容

[0013] 因此,从一个方面来看,本发明提供了一种物质组合物,其包含:

[0014] 蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底;

[0015] 直接处于所述基底顶部的中间III-V族半导体层;

[0016] 直接处于所述中间层顶部的石墨烯层;

[0017] 其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层;并且其中

[0018] 多个纳米线或纳米锥从所述孔道中的所述中间层生长,所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物。

[0019] 从另一方面来看,本发明提供了一种物质组合物,其包含:

[0020] 直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上的石墨烯层;

[0021] 其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层;并且其中

[0022] 从所述孔道中的所述基底生长出多个纳米线或纳米锥,所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物

[0023] 从另一方面来看,本发明提供了一种物质组合物,其包含:

[0024] 直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上的石墨烯层;和

[0025] 直接处于所述石墨烯层顶部的氧化物或氮化物掩模层;

[0026] 其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层并穿过所述掩模层到达所述基底;并且其中

[0027] 从所述孔道中的所述基底生长出多个纳米线或纳米锥,所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物。

[0028] 从另一个方面来看,本发明提供了一种物质组合物,其包含:

[0029] 直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上的石墨烯层;和

[0030] 直接处于所述石墨烯层顶部的氧化物、氮化物或氟化物掩模层;

[0031] 其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层并穿过所述掩模层到达所述基底;并且其中

[0032] 从所述孔道中的所述基底生长出多个纳米线或纳米锥,所述纳米线或纳米锥包含

至少一种半导体的III-V族化合物。

[0033] 从另一方面看,本发明提供了一种方法,其包括:

[0034] (I) 获得石墨烯层直接承载于III-V族中间层上的物质组合物,其中所述中间层直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上;

[0035] (II) 蚀刻穿过所述石墨烯层的多个孔道;和

[0036] (III) 从所述孔道中的所述中间层生长多个纳米线或纳米锥,所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物。

[0037] 从另一个方面来看,本发明提供了一种方法,其包括:

[0038] (I) 提供承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上的石墨烯层;

[0039] (II) 在所述石墨烯层上沉积氧化物、氮化物或氟化物掩模层;

[0040] (III) 在所述掩模层和石墨烯层中引入多个孔道,所述孔道穿过直到所述基底;和

[0041] (IV) 在孔道中,优选通过分子束外延或金属有机气相外延生长出多个半导体的III-V族纳米线或纳米锥。

[0042] 从另一个方面来看,本发明提供了一种方法,其包括:

[0043] (I) 获得石墨烯层直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上的物质组合物;

[0044] (II) 蚀刻穿过所述石墨烯层的多个孔道;和

[0045] (III) 从所述孔道中的所述基底生长出多个纳米线或纳米锥,所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物。

[0046] 从另一方面看,本发明提供了一种方法,其包括:

[0047] (I) 提供直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上的石墨烯层;

[0048] (II) 在所述石墨烯层上直接沉积氧化物或氮化物掩模层;

[0049] (III) 在所述掩模层和石墨烯层中引入多个孔道,所述孔道穿过直到所述基底;和

[0050] (IV) 在所述孔道中,优选通过分子束外延或金属有机气相外延生长出多个半导体的III-V族纳米线或纳米锥。

[0051] 从一个进一步的方面看,本发明提供了一种物质组合物,其包含:

[0052] 直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上的石墨烯层;和

[0053] 直接处于所述石墨烯层顶部的氧化物或氮化物掩模层;

[0054] 其中存在多个穿过所述石墨烯层并穿过所述掩模层到达所述基底的孔道,

[0055] 其中,掩模层的孔道大于石墨烯层的孔道,而使得一部分所述石墨烯层暴露于掩模层之下;并且其中

[0056] 从所述孔道中的所述基底生长出多个纳米线或纳米锥,所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物。

[0057] 从另一方面来看,本发明提供了一种通过如上文所定义的方法获得的产品。

[0058] 从另一方面来看,本发明提供了一种包含如上文所定义的组合物的器件,如电子器件,例如,太阳能电池、发光器件或光探测器。

[0059] 从另一方面来看,本发明提供了一种物质组合物,其包含:

[0060] 直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上的石墨烯层;

[0061] 其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层;并且其中

[0062] 从所述孔道中的所述基底生长出多个纳米线或纳米锥,所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物。

[0063] 定义

[0064] 对于III-V族化合物半导体,是指包含至少一种III族元素和至少一种V族元素的半导体。可以存在不只一种来自每一族的元素,例如,InGaAs、AlGaIn(即,三元化合物)、AlInGaIn(即,四元化合物)等。术语半导体纳米线或纳米锥是指由III-V族元素的半导体材料制成的纳米线或纳米锥。

[0065] 本文使用术语纳米线描述纳米尺寸的实心线状结构。纳米线优选在整个纳米线的大部分,例如,至少75%长度中具有均匀的直径。术语纳米线旨在涵盖纳米棒、纳米墩、纳米柱或纳米晶须的使用,其中一些可能具有锥形末端结构。纳米线据说能够基本上是一维形式,在它们的宽度或直径上具有纳米尺寸,通常长度处于几百纳米到几微米的范围内。理想情况下,纳米线直径不大于500nm。理想情况下,纳米线直径处于50-500nm之间,然而,该直径能够超过几微米(称为微米线)。

[0066] 理想情况下,纳米线底部和纳米线顶部的直径应该保持大致相同(例如,彼此相差20%以内)。

[0067] 术语纳米锥是指实心锥形结构。术语锥形在本文中用于定义具有基部侧面逐渐变细到通常位于基部中心上方的单个点的结构。应当理解的是,单个顶点可以看起来是倒角的(chamfered),例如,而使该锥体具有平顶。通常而言,该倒角部分相当于小于50%,例如,小于40%,例如,低于30%,例如,小于20%,例如,小于10%,例如,小于5%的纳米锥边缘总长度。纳米锥可以具有多个面,如3-8个面,或4-7个面。因此,纳米锥的底部可以是正方形、五边形、六边形、七边形、八边形等。该锥体随着各面从底部到中心点逐渐变细而形成(因此形,成三角形面)。该三角形面通常以(1-101)或(1-102)平面终止。具有(1-101)面的三角形侧面能够在尖端处收敛到单个点,或能够在尖端处收敛之前形成新的小面((1-102)平面)。在某些情况下,纳米锥被截断,其顶部以{0001}平面终止。在开始逐渐变细以形成锥体结构之前,基部本身可以包括一部分均匀的横截面。因此,基底的厚度可以最高达500nm,例如,最高达200nm,例如,50nm。

[0068] 纳米锥的底部在其最宽处的直径可以为50和500nm。在另一个实施方式中,纳米锥的底部在其最宽处的直径可以为200nm-1 $\mu$ m。纳米锥的高度可以为200nm至几微米,如长度400nm到1微米。

[0069] 应当理解的是,基底包括多个纳米线或纳米锥。这可以称为纳米线或纳米锥阵列。

[0070] 石墨烯层是由单层或多层石墨烯或其衍生物构成的膜。术语石墨烯是指蜂窝晶体结构中sp<sup>2</sup>键合碳原子的平面薄板。虽然优选使用石墨烯,但也有可能使用石墨烯衍生物,如具有表面改性的那些。例如,氢原子能够附着于石墨烯表面而形成石墨烷。氧原子与碳原子和氢原子一起附着于表面的石墨烯称为氧化石墨烯。也能够通过化学掺杂或氧/氢或氮等离子体处理进行表面改性。

[0071] 外延(epitaxy)一词来自希腊语词根epi,意思是“在上面”,而taxi,意思是“有序地”。纳米线或纳米锥的原子排列是基于基底的晶体结构。这是本领域常用的术语。外延生长在本文中是指模拟基底取向的纳米线或纳米锥在基底上的生长。

[0072] 选择性区域生长(SAG)是生长定位纳米线或纳米锥最有前途的方法。该方法不同

于自组装金属催化剂辅助汽-液-固 (VLS) 方法,其中金属催化剂在随机位置充当纳米线或纳米锥生长的成核位点。另一种生长纳米线或纳米锥的自组装方法是无催化剂方法,其中纳米线或纳米锥在随机位置成核。这些方法在纳米线的长度和直径以及纳米锥的高度和宽度上会产生巨大波动。定位纳米线或纳米锥也能够通过催化剂辅助方法进行生长。

[0073] SAG方法或催化剂辅助定位生长方法通常需要在基底上具有纳米孔道图案的掩模。纳米线或纳米锥主要在基底上的图案化掩模的孔道中成核。这产生了纳米线或纳米锥的均匀尺寸和预定位置。

[0074] 该掩模层是指直接沉积于石墨烯层上的掩模材料。理想情况下,该掩模材料在LED的情况下不应该吸收所发射的光(可能是可见的、UV-A、UV-B或UV-C),或在光探测器的情况下不应该吸收所关注的入射光。通常而言,该掩模也应该是不导电的。该掩模能够包含一种或多种材料,其包括 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{W}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、h-BN、AlN、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 等。

[0075] 随后,使用诸如电子束光刻、纳米压印光刻等光刻法以及干法或湿法刻蚀,能够制备掩模材料中的孔道图案。

[0076] 分子束外延(MBE)是一种在晶体基底上形成沉积的方法。MBE方法是通过在真空中加热晶体基底以激发所述基底的晶格结构而执行。然后,原子或分子质量束会引导到基底表面上。上面使用的术语元素旨在涵盖该元素的原子、分子或离子的应用。当引导的原子或分子到达基底表面时,所引导的原子或分子会遇到所述基底的激发晶格结构或催化剂液滴,正如下文详细描述。随着时间的推移,迎面而来的原子会形成纳米线。

[0077] 金属有机气相外延(MOVPE)也称为金属有机化学气相沉积(MOCVD),是用于在晶体基板上形成沉积的MBE替代方法。在MOVPE的情况下,该沉积材料以金属有机前体的形式提供,其会在到达高温基底时分解,在基底表面上留下原子。此外,这种方法需要载气(通常是 $\text{H}_2$ 和/或 $\text{N}_2$ )传输沉积材料(原子/分子)穿过基底表面。这些原子与其他原子反应会在基底表面形成外延层。认真选择沉积参数就会形成纳米线。

[0078] 术语直接承载是指所讨论的层是毗邻的。

## 具体实施方式

[0079] 本发明涉及通过石墨烯层孔道的定位纳米线或纳米锥的生长。半导体纳米线或纳米锥阵列包含从基底或从位于基底和石墨烯层之间的中间层外延生长的多个纳米线或纳米锥。

[0080] 在一个具体方面中,本发明涉及将石墨烯层与上部/附加掩模层组合用作基底上的掩模,用于定位纳米线或纳米锥生长的用途。石墨烯层是透明的、导电的和柔韧的。该半导体纳米线或纳米锥阵列包含从所述基底外延生长的多个纳米线或纳米锥。如果该组合物在基底和石墨烯层之间包含中间层,则该纳米线或纳米锥从中间层外延生长。

[0081] 具有外延生长的纳米线或纳米锥为所形成的材料提供了均质性,这可以增强各种最终性能,例如,结构、机械、光学或电气性能。

[0082] 外延纳米线或纳米锥可以由气态、液态或固态前体进行生长。因为该基底或中间层会充当晶种,则所沉积的纳米线或纳米锥能够呈现类似于基底或中间层的晶格结构和取向。外延不同于沉积多晶或非晶膜的其他薄膜沉积方法,即使在单晶基底上也是如此。

[0083] 石墨烯层

[0084] 正如本文所用,术语石墨烯是指 $sp^2$ 键合的碳原子的平面薄板,其密集堆积于蜂窝状(六边形)晶格中。该石墨烯层应该优选具有不超过20nm的厚度。理想情况下,它应该包含不超过10层石墨烯或其衍生物,优选不超过5层(称为多层石墨烯),优选不超过4层石墨烯,优选不超过3层石墨烯,优选1-5层石墨烯,优选1-4层石墨烯,例如,2-4层石墨烯。特别优选的是,它是单原子厚的石墨烯平面薄板。

[0085] 优选该石墨烯层的厚度通常为20nm或更小。石墨烯薄板堆叠而形成面间距为0.335nm的石墨。优选的石墨烯层仅包括几个这样的层并且理想地可以小于10nm的厚度。更加优选的是,该石墨烯层的厚度可以为5nm或更小,更优选4nm或更小,更优选3nm或更小,更优选2nm或更小。优选的厚度范围包括0.3-10nm,优选1-5nm、1-3nm或1-2nm。具有薄石墨烯层不仅对于光学/电子特性很重要,而且对于远程外延效应也很重要(即,其中石墨烯顶部结构的晶体取向受中间层/石墨烯下方基底晶体取向影响)。通常而言,当使用不超过3-4个石墨烯层(相当于约1-2nm)时,会获得远程外延的最佳结果。

[0086] 石墨烯层的面积一般不会受限制。这可能高达 $0.5\text{mm}^2$ 或更大,例如,最高达 $5\text{mm}^2$ 或更大,例如,最高达 $10\text{cm}^2$ 。因此,石墨烯层的面积仅受实用性限制。石墨烯晶片的尺寸可以为1.0-100平方英寸,如2平方英寸或甚至50平方英寸。

[0087] 在一个高度优选的实施方式中,石墨烯层是通过使用化学气相沉积(CVD)方法在金属催化剂上生长的单层或多层石墨烯。金属催化剂能够是金属膜或箔,例如,由Cu、Ni或Pt制成。在这些金属催化剂上生长的石墨烯层转移到另一个基底上会受到下面详细讨论的技术的影响。石墨烯层也能够直接生长于基底上或中间层上。在这种情况下,不需要转移工艺过程。石墨烯层也能够使用热升华工艺法在SiC基底上生长,并且如果需要,可以转移到目标基底上。或者,该基底是从基什(Kish)石墨、石墨单晶剥离而成的层压石墨基底,或是高度有序的热解石墨(HOPG)。

[0088] 虽然如果石墨烯层未经修饰而使用是优选的,但石墨烯层表面能够进行修饰。例如,它能够用氢、氧、氮、 $\text{NO}_2$ 或其组合的等离子体进行处理。石墨烯层的氧化可能会增强纳米线或纳米锥的成核作用。还可以优选对石墨烯层进行预处理,例如,以确保在纳米线或纳米锥生长之前的纯度。可以选择使用强酸(例如,HF或BOE)进行处理。

[0089] 石墨烯层可以进行掺杂以提高其电导率。由于石墨烯层可以用作电极,它或许被掺杂以提供与纳米线/纳米锥底部部分更好的欧姆接触。

[0090] 该石墨烯层可以用异丙醇、丙酮或N-甲基-2-吡咯烷酮进行清洗而去除表面杂质。

[0091] 清洁后的石墨烯表面能够通过掺杂进一步改性。 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AuCl}_3$ 或 $\text{GaCl}_3$ 的溶液能够用于掺杂步骤。

[0092] 该石墨烯层以其卓越的光学、电学、热学和机械性能而闻名。它们非常薄但非常坚固、轻巧、柔韧且不可渗透性。在本发明中最重要的是,它们是高度导电和导热的,柔性而透明的。因此,至关重要,该石墨烯层能够充当从基底或中间层生长的纳米线或纳米锥的电极。因此,通常而言,该石墨烯层与至少一部分纳米线或纳米锥电接触。

[0093] 基底

[0094] 纳米线和纳米锥从基底生长,因此优选基底是晶体基底。合适的基底包括蓝宝石、Si、SiC、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 或III-V族半导体基底如GaN、AlN、GaAs等。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 优选是 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。合适的III-V族半导体是下文结合纳米线或纳米锥描述的那些。

[0095] 此外,对于III-V族半导体选项,III族选项是B、Al、Ga、In和Tl。此处首选选项是Ga、Al和In。V族选项是N、P、As、Sb。优选的选项是N。当然有可能对基底使用不只一种III族元素和/或不只一种V族元素。基底的优选III-V半导体化合物包括BN、AlAs、GaSb、GaP、GaN、AlN、AlGaInN、GaAs、InP、InN、InGaN、InGaAs、InSb、InAs或AlGaAs。基于Al、Ga和In与N组合的化合物也是一种选项。高度优选使用GaN、AlGaInN或AlN。这些材料具有很强的离子力,其能够导致远程外延增强(参见下文讨论)。AlN是特别优选的,因为它不仅具有强离子力,而且对UVC透明,并因此更适合倒装(flip)芯片UVC LED。AlN具有比,例如,蓝宝石强得多的离子力,而这些有助于在石墨烯上诱导更高产率的III-V族岛生长的远程外延。

[0096] 上述基底材料的混合物也可以使用。特别优选的选项包括蓝宝石、GaN、GaN/蓝宝石;AlGaInN、AlGaInN/蓝宝石;AlN、AlN/蓝宝石、Si;GaN/Si;AlGaInN/Si;AlN/Si、SiC;GaN/SiC;AlGaInN/SiC;AlN/SiC。高度优选的选项包括Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。特别优选AlN/蓝宝石、AlN/Si或AlN/SiC的组合,尤其是AlN/蓝宝石。在上述命名法中,分组中的第一化合物(即“/”之前的化合物)通常是中间层,而第二种化合物是所述中间层下方的基底。下面更详细地讨论中间层。

[0097] 基底能够是晶体,并且可以具有垂直于该表面的[111]、[110]或[100]的晶体取向。

[0098] 特别优选使用具有晶体取向[0001]的蓝宝石。

[0099] 在具体实施方式中,优选使用蓝宝石、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底(特别是III-V族半导体基底),因为这能够导致在没有中间层的情况下通过石墨烯层的远程外延并影响在石墨烯顶部的纳米结构生长。在具体实施方式中,尤其是在不存在中间层的情况下,优选III-V族半导体基底(例如,AlN)。

[0100] 在具体实施方式中,当存在中间层时,基底选自蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底,或当不存在中间层(因为这些能够导致远程外延效应)时,基底选自蓝宝石、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底。

[0101] 因此,在一个具体实施方式中,本发明提供了一种物质组合物,其包含:

[0102] 基底;

[0103] 可选的中间III-V族半导体层,其直接处于所述基底的顶部上;

[0104] 石墨烯层,直接处于所述中间层(如果存在)的顶部上,或基底的顶部之上;

[0105] 其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层;并且其中

[0106] 多个纳米线或纳米锥从所述基底或从所述孔道中的所述中间层生长出,所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物;

[0107] 其中当存在中间层时,基底选自蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底,而当不存在中间层时,该基底选自蓝宝石、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底。

[0108] 中间层/远程外延/纳米岛

[0109] 在具体实施方式中,该基底具有位于其顶部的中间层。这种中间层位于基底和石墨烯层之间。换言之,该组合物依次包括基底、中间层和石墨烯层。

[0110] 该中间层由至少一种III-V化合物形成。如果该半导体基底是III-V族半导体基底,则该中间层由不同的III-V族化合物形成。通常该中间层是晶体。

[0111] III族选项是B、Al、Ga、In和Tl。此处优选选项是Ga、Al和In。V族选项是N、P、As、Sb。优选的选项是N。当然有可能使用不只一种III族元素和/或不只一种V族元素用于该中间层。中间层的优选化合物包括BN、AlAs、GaSb、GaP、GaN、AlN、AlGaInN、GaAs、InP、InN、InGaN、InGaAs、InSb、InAs或AlGaAs。基于Al、Ga和In与N组合的化合物是一种选项。高度优选使用GaN、AlGaInN或AlN。这些材料具有很强的离子力,其能够导致远程外延增强(参见下文讨论)。AlN是特别优选的,因为它不仅具有强离子力,而且对UVC透明,而因此更适合倒装芯片UVC LED。AlN具有比,例如,蓝宝石强得多的离子力,并且这些有助于在石墨烯上诱导更高产率的III-V族岛生长的远程外延。

[0112] 在具体实施方式中,中间层与生长于石墨烯层顶部之上的半导体纳米结构之间存在远程外延关系。在另一个实施方式中,基底和生长于石墨烯层顶部之上的半导体纳米结构之间存在远程外延关系。

[0113] 在具体实施方式中,中间层具有小于200nm,优选小于100nm,更优选小于75nm,例如,约50nm的厚度。合适的厚度范围包括1-200nm,优选10-100nm,例如,25-75nm。使用薄中间层能够使之实现远程外延效应,而无需必须使用由昂贵的半导体材料制成的整体基底。

[0114] 氧化物或氮化物掩模并非总是完全选择性的,并且有可能在掩模顶部获得一些纳米线/纳米锥/纳米岛生长。由于该掩模通常是无定形的,则纳米线/纳米锥能够由于没有平面内顺序的随机成核而具有低质量。通常而言,很难防止孔道外石墨烯层顶部上的生长(即,所谓的“纳米岛”生长)。因此,需要确保生长于石墨烯或掩模层顶部之上的任何III-V族结构具有高结晶度。这对于“联合(coalescence)”的情况尤其重要,即在这种联合的情况下通过孔道生长的定位纳米线/纳米锥会连接起来。

[0115] 远程外延是一种使用非常薄的石墨烯层的现象,而纳米结构(或甚至是薄膜)能够外延生长,即使石墨烯是多晶的,该纳米结构的晶体取向也与下面的基底而不是石墨烯层匹配。因此,尽管石墨烯层充当基底或中间层与纳米结构之间的缓冲层,但它们仍将以反映基底或中间层而不是石墨烯的晶体方向/小平面方向生长。我们称之为远程外延。即使石墨烯是多晶的,产生的纳米线阵列也是更规则(具有平行小面)。这改善了材料的各种性能。

[0116] 该纳米线/纳米锥生长而使所述纳米线或纳米锥的晶体取向和小平面取向由结晶基底/中间层引导。因此,所有纳米线/纳米锥的晶体取向和小平面取向都是相同的。

[0117] 当远程外延发生时,正生长的纳米结构从石墨烯层下方的晶体层采取其晶体(而因此是小平面)取向。因此,该纳米结构能够认为具有平行的小平面。相反,在纳米结构从多晶石墨烯外延生长的情况下,所得纳米线小平面在不同的结构域/晶粒中随机取向,即,虽然六角形纳米线的侧面(小平面)能够在在一个石墨烯域/晶粒内平行,但它们不平行于相邻石墨烯结构域/晶粒内的六边形纳米线的侧面(小平面)而是相对于其进行随机取向。纳米线的横截面可以是六边形或正方形,优选为六边形。远程外延发生于所有晶体和小平面方向相同的情况下。

[0118] 中间层的使用,优选在石墨烯顶部没有额外的孔道掩模时,是一个特定具体实施方式,它能够导致石墨烯孔道掩模的顶部进行纳米岛化的更高质量生长。因此,在一个具体实施方式中,该组合物包含石墨烯孔道掩模,可选地在石墨烯顶部没有任何额外的孔道掩模(例如,氧化物/氮化物掩模层),并且在基底和石墨烯之间具有中间层,优选AlN。因此,在具体实施方式中,没有氧化物、氮化物或氟化物掩模层。这种设置具有以下好处:1)改善选

择性,和2)在通常是无法完全避免的石墨烯孔道掩模上诱导III-V族成岛的远程外延。

[0119] 这种远程外延会导致III-V族成岛(即,在石墨烯上形成的纳米岛),其与III-V族纳米线/纳米锥在平面内外延,而使之在纳米线/纳米锥联合的情况下不会产生缺陷。因此,在一个具体实施方式中,本发明的物质组合物包含通过石墨烯上的远程外延成核的III-V族纳米岛(即,它们没有通过石墨烯中的孔道而生长于中间/基底层上)。通常而言,纳米岛由与纳米线/纳米锥相同的材料构成。这是因为纳米岛生长与NW/NP生长同时发生。因此,NW和NP的III-V族材料的定义适用于纳米岛。“纳米岛”涵盖纳米锥、纳米线、纳米台面和其他结构,而在本文中用于将结构与生长于石墨烯孔道中的纳米线/纳米锥区分开。优选的是,所述纳米岛的外延、晶体取向和小平面取向由中间层引导。因此,通常而言,纳米岛的晶体取向与纳米线和纳米锥(在孔道中生长)和中间层的晶体取向相匹配。

[0120] 远程外延的使用能够改善最终器件的电学/光学性能。

[0121] 联合(coalescence,接合)

[0122] 通过定位纳米线/纳米锥的联合形成大面积结构可能是有益的。联合是指两个或更多个纳米结构在生长期间的侧面连接,通常通过不可避免地合并它们之间生长的“岛”纳米结构。这会产生2D或3D结构。这种联合结构通常类似于在表面处具有锥形尖端的起波纹(非平面)薄膜,即该联合结构通常是起脊的。在具体实施方式中,该联合结构不是平面的。因此,它通常不同于已在基底上生长的平面薄膜。对于联合而言,该纳米结构必须优选具有相同取向的晶格,而使之能够很大程度上消除间隙和位错的形成,即正在联合的纳米线/纳米锥和正在合并的纳米岛必须优选相对于基底/中间层具有几乎相同的外延关系。

[0123] 对于联合而言,如果在石墨烯顶部没有附加的掩模层,即优选没有氧化物/氮化物/氟化物掩模层,则这是优选的,因为这是无定形的并且可以导致所述联合结构中结晶度低。

[0124] 在具体实施方式中,至少一些或所有纳米线/纳米锥是联合的。所述联合的结构可以包括已经在纳米线/纳米锥之间、在石墨烯本身之上生长的纳米结构,例如,纳米岛。

[0125] 使用通过石墨烯孔道掩模促进远程外延的基底/中间层对于联合而言是特别有益的,因为不仅纳米线/纳米锥的晶体取向和小平面取向与基底/中间层对齐,而且在石墨烯上,即在孔道之外,形成的任何纳米岛,也通过远程外延与基底/中间层进行晶格匹配。因此,在石墨烯上形成的纳米岛能够与纳米线/纳米锥形成联合结构的一部分。由于远程外延效应,联合结构显示出高结晶度并且基本上没有缺陷。通常而言,很少或没有观察到位错或堆叠错误。在没有远程外延的情况下,当纳米线/纳米锥联合时,将会在纳米线/纳米锥之间获得一个有缺陷的死“活性”区域。

[0126] 掩模层

[0127] 掩模层可选地沉积于石墨烯层的顶部。氧化物、氮化物或氟化物掩模层,优选金属氧化物、金属氮化物或金属氟化物层,如半金属氧化物或半金属氮化物,可选地沉积于石墨烯层的顶部。这能够通过原子层沉积、溅射、电子束和热蒸发与前体层的沉积结合而实现。所使用的氧化物优选基于金属,优选半金属(如,Si)。掩模层中使用的阳离子的性质可以是Al、Si或过渡金属,尤其是第一3d行过渡金属(Sc-Zn)。

[0128] 优选的氧化物包括 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{W}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 。优选的氮化物包括 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、BN(例如,h-BN)和AlN。优选的氟化物包括 $\text{MgF}_2$ 或 $\text{CaF}_2$ 。最特别的是,掩模层是氧化硅或氮化硅。

[0129] 将第二掩模层施加于第一掩模层的顶部之上,尤其是当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 用作下掩模层时,也在本发明的范围内。同样,在该层中使用的材料是氧化物、氟化物或氮化物,如金属氧化物,金属氟化物,或过渡金属、Al或Si的氮化物。优选使用二氧化硅。优选的是,第二掩模层不同于第一掩模层。原子层沉积的使用适合应用于该第二掩模层,或能够采用如上所述的与第一掩模层描述的相同技术。然而,优选的是仅存在一个掩模层。

[0130] 每个掩模层的厚度可以是5-100nm,例如,10-50nm。这样的层可以有多个,例如,2、3或4个掩模层。

[0131] 掩模层优选是连续的,并且作为整体覆盖石墨烯层。掩模层的一个重要特征是它会防止纳米线或纳米锥在石墨烯层上成核。

[0132] 掩模层应该光滑而无缺陷,而使纳米线或纳米锥不能在掩模层上成核。因此掩模层的存在允许更好的选择性。它还会保护石墨烯层免于损坏。由于石墨烯层充当电极,因此对该层的任何损坏都可能阻碍其载电荷的能力。掩模层保护石墨烯在高温纳米线生长过程期间和/或器件加工期间免于损坏。该掩模层也可以用于控制石墨烯层的掺杂。

[0133] 掩模层的存在还可以防止在核壳结构的情况下发生短路。如果在掩模层的孔道中生长纳米线并且随后在所述纳米线上生长壳时,则该壳的底部将接触掩模层。因此,掩模层会防止下方石墨烯层上的壳短路。如果没有掩模层,则纳米线上的核和壳组件都将与石墨烯层电接触,而因此存在电短路风险。

[0134] 图案化

[0135] 该定位纳米线或纳米锥需要从基底或中间层生长。这意味着孔道需要通过基底顶部的所有层或存在的中间层如掩模层和石墨烯层进行图案化。制造这些孔道是众所周知的方法并能够使用电子束光刻或任何其他已知技术实施。掩模中的孔道图案能够很容易使用传统光刻技术如光/电子束光刻、纳米压印等进行制造。聚焦离子束技术也可以用于在基底表面或中间层表面上产生规则成核位点阵列,用于纳米线或纳米锥生长。在掩模层和种子层中产生的孔道能够按所需的任何图案进行排列。

[0136] 孔道的直径优选最高达500nm,如最高达100nm,理想地最高达20-200nm。孔道的直径为纳米线或纳米锥的尺寸设定了最大直径,因此孔道的尺寸和纳米线或纳米锥的直径应该匹配。然而,通过改变生长参数或通过采用核-壳纳米线或纳米锥几何结构,能够实现大于孔道尺寸的纳米线或纳米锥直径。

[0137] 孔道数量是基底(和可选中间层)面积和所需纳米线或纳米锥密度的函数。

[0138] 孔道的形状不受限制。虽然这些可以是圆形的,但孔道也可以是其他形状,如三角形、矩形、椭圆形等。

[0139] 在一个实施方式中,掩模层中蚀刻的孔道大于下方石墨烯层中蚀刻的孔道,而使一部分石墨烯层暴露于掩模层之下。例如,在掩模层和石墨烯层中可以分别蚀刻更大和更小的圆形孔道。这潜在地是很重要的,因为石墨烯层能够更好地与纳米线接触,正如图5所示。在石墨烯层的较小孔道中生长的纳米线随着生长的发生而填充这些孔道。如果随后将壳施加于纳米线,则该壳的底部生长在石墨烯层的顶部。因此,纳米线的基部与石墨烯层接触,制造出更强的电接触。

[0140] 随着纳米线或纳米锥开始在孔道内生长,这趋于确保纳米线或纳米锥的初始生长基本上垂直于基底。这是本发明的另一个优选特征。优选每个孔道生长出一个纳米线或纳

米锥。

[0141] 纳米线或纳米锥的生长

[0142] 为了制备具有商业重要性的纳米线或纳米锥,优选这些在基底上(或中间层上,如果存在)上外延生长。如果生长垂直于基底(或中间层)并且因此理想地在[111](对于立方晶体结构)或[0001](对于六方晶体结构)方向上发生,这也是理想的。

[0143] 在不断生长的纳米锥中,三角形面通常以(1-101)或(1-102)平面终止。具有(1-101)小平面的三角形侧面能够在尖端收敛成单个点,也可以在尖端收敛之前形成新小平面(1-102)平面。在某些情况下,纳米锥被截断,其顶部以{0001}平面终止。

[0144] 尽管在生长的纳米线或纳米锥与基底/中间层之间没有晶格失配是理想的,但纳米线或纳米锥能够比,例如,薄膜容纳更多的晶格失配。由于基底或中间层能够是III-V族半导体,如纳米线/纳米锥,因此有可能实现非常低的晶格失配。

[0145] 纳米线/纳米锥的生长能够通过通量比进行控制。例如,如果使用高V族通量,则鼓励的是纳米锥。

[0146] 生长的纳米线可以说基本上是其宽度或直径是纳米尺度而长度通常在几百纳米到几微米的范围内的一维形式。理想情况下,纳米线直径不大于500nm。理想情况下,纳米线直径处于50-500nm之间;然而,该直径能够超过几微米(称为微米线)。

[0147] 因此,在本发明中生长的纳米线的长度可以为250nm到几微米,例如,最高达5微米。优选该纳米线的长度至少为1微米。在生长多个纳米线的情况下,优选它们都满足这些尺寸要求。理想情况下,在基底或中间层上生长的至少90%的纳米线长度将为至少1微米。优选基本上所有纳米线的长度为至少1微米。

[0148] 纳米锥的高度可以为250纳米至1微米,如高度为400-800nm,例如,约500nm。

[0149] 此外,如果所生长的纳米线或纳米锥具有相同的尺寸,例如,彼此相差10%以内,则将是优选的。因此,基底/中间层上至少90%(优选基本上所有)的纳米线或纳米锥将优选具有相同的直径和/或相同的长度(即在彼此的直径/长度的10%以内)。因此,本质上,本领域技术人员正在寻找均质性和在尺寸方面基本相同的纳米线或纳米锥。

[0150] 纳米线或纳米锥的长度通常由生长过程进行的时间长度控制。更长的过程通常会导致(长得多)更长的纳米线。

[0151] 纳米线或纳米锥通常具有六边形横截面形状。该纳米线可以具有25nm到几微米的横截面直径(即,其厚度)。如上所述,该直径在大部分纳米线中理想地是恒定的。纳米线直径能够通过操纵生长参数如基底温度和/或用于制造纳米线的原子的比率进行控制,正如下文进一步的描述。

[0152] 此外,纳米线或纳米锥的长度和直径能够受到形成它们的温度的影响。较高温度会促进高纵横比(即,更长和/或更细纳米线)。本领域技术人员能够操纵生长过程以设计所需尺寸的纳米线或纳米锥。

[0153] 本发明的纳米线或纳米锥由至少一种III-V族化合物形成。本文讨论的用于纳米线或纳米锥的III-V族化合物也适用于III-V族半导体基底。

[0154] III族选项是B、Al、Ga、In和Tl。本文优选的选项是Ga、Al和In。

[0155] V族选项是N、P、As、Sb。所有的都是优选的。

[0156] 当然有可能使用不只一种III族元素和/或不只一种V族元素。用于制造纳米线或

纳米锥的优选化合物包括AlAs、GaSb、GaP、GaN、AlN、AlGaInN、GaAs、InP、InN、InGaInN、InGaAs、InSb、InAs或AlGaAs。基于Al、Ga和In与N组合的化合物也是一种选择。高度优选使用GaN、AlGaInN、AlInGaInN或AlN。

[0157] 最优选纳米线或纳米锥由Ga、Al、In和N(以及如下所述的任何掺杂原子)构成。

[0158] 尽管有可能使用诸如GaN的二元材料,但本文中优选使用其中有两个III族阳离子和V族阴离子的三元纳米线或纳米锥,如AlGaInN。该三元化合物因此可以具有式XYZ,其中X是III族元素,Y是不同于X的III族元素,而Z是V族元素。XYZ中X与Y的摩尔比优选为0.1-0.9,即该式优选为 $X_xY_{1-x}Z$ ,其中下标x为0.1-0.9。

[0159] 四元体系也可以使用,并且可以,例如,由式 $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ 表示,其中A和B是III族元素,C和D是V族元素或 $A_xB_yC_{1-x-y}D$ ,其中A、B和C是III族元素,D是V族元素。同样,下标x和y通常为0.1-0.9。其他选项对于本领域技术人员将是显而易见的。

[0160] 掺杂

[0161] 本发明的纳米线或纳米锥能够包含例如p-n或p-i-n结,以使它们能够用于LED中。因此,本发明的NW或纳米锥可选地设置有在p型半导体和n型半导体区域之间的未掺杂本征半导体区域。本征区可以由单层材料或由多个量子阱和势垒组成的异质结构构成。

[0162] 因此优选纳米线或纳米锥是掺杂的。掺杂通常涉及将杂质离子引入纳米线中,例如,在MBE或MOVPE生长期间。掺杂水平可以控制于 $\sim 10^{15}/\text{cm}^3 - 10^{20}/\text{cm}^3$ 。根据需要,纳米线或纳米锥能够是p型掺杂或n型掺杂。

[0163] 通过用供体(受体)杂质掺杂本征半导体,n(p)型半导体具有比空穴(电子)浓度更大的电子(空穴)浓度。III-V化合物的合适供体(受体)能够是Te、Sn(Be、Mg和Zn)。Si能够是两性的,要么是供体,要么是受体,这取决于Si去往的位置,取决于生长表面的取向和生长条件。掺杂剂能够在生长过程期间引入,也能够在纳米线或纳米锥形成后通过离子注入而引入。

[0164] 需要更高的载流子注入效率才能获得更高的LED外量子效率(EQE)。然而,随着AlGaInN合金中Al含量的增加,Mg受体的电离能增加,使得在Al含量较高的AlGaInN合金中难以获得较高的空穴浓度。为了获得更高的空穴注入效率(特别是在由高Al含量构成的包覆层/阻挡层中),本发明人已经设计了多个可以单独或一起使用的策略。

[0165] 因此,在掺杂过程中存在需要克服的问题。优选本发明的纳米线或纳米锥包含Al。使用Al是有利的,因为高Al含量会导致高带隙,从而能够从纳米线或纳米锥的有源层发射UV-C LED和/或避免在掺杂的包覆层/阻挡层中吸收所发射的光。在带隙高的地方,UV光不太可能被这部分纳米线或纳米锥吸收。因此优选在纳米线或纳米锥中使用AlN或AlGaInN。

[0166] 然而,AlGaInN或AlN的p型掺杂以实现高电导率(高空穴浓度)具有挑战性,因为Mg或Be受体的电离能随着AlGaInN合金中Al含量的增加而增加。本发明人提出了各种解决方案以使具有较高平均Al含量的AlGaInN合金中的电导率最大化(即,使空穴浓度最大化)。

[0167] 在纳米线或纳米锥包含AlN或AlGaInN的情况下,通过引入p型掺杂剂实现高电导率是一个挑战。一种解决方案依赖于短周期超晶格(SPSL)。在这种方法中,我们生长了由具有不同Al含量的交替层组成的超晶格结构,而不是具有更高Al组成的均匀AlGaInN层。例如,用1.8-2.0nm厚由例如交替的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Mg}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}:\text{Mg}$ ( $x=0.30/y=0.40$ )组成的SPSL代替具有35%Al含量的包覆层。具有较低Al组成的层中受体的低电离能导致空穴注入效率改

善,而不会影响包覆层中的势垒高度。界面处的极化场额外增强了这种效应。SPSL之后为了更好的空穴注入使用高度p掺杂的GaN:Mg层。

[0168] 更一般而言,本发明人提议将p型掺杂的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 短周期超晶格(即 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 和 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 的交替薄层)引入纳米线或纳米锥结构中,其中Al摩尔分数 $x$ 小于 $y$ ,而不是 $x < z < y$ 的p型掺杂 $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ 合金。应该理解的是, $x$ 可以低至0(即GaN), $y$ 可以高至1(即AlN)。超晶格周期应优选为5nm或更小,如2nm,在这种情况下,由于较低Al含量的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 层的p型掺杂效率较高,超晶格将充当单个 $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ 合金(其中 $z$ 是 $x$ 和 $y$ 的层厚度加权平均值)但与 $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ 合金相比具有更高电导率。

[0169] 在包含p型掺杂超晶格的纳米线或纳米锥中,优选p型掺杂剂是碱土金属如Mg或Be。

[0170] 解决掺杂含Al纳米线/纳米锥的问题的另一个选择会遵循类似原理。代替包含Al含量低或不含Al的AlGaIn薄层的超晶格,纳米结构能够设计成在纳米线或纳米锥内的AlGaIn生长方向上包含Al含量(摩尔分数)梯度。因此,随着纳米线或纳米锥的生长,Al含量减少/增加,然后再次增加/减少以在纳米线或纳米锥中产生Al含量梯度。

[0171] 这可以称为极化掺杂。在一种方法中,各层从GaIn渐变到AlN或AlN渐变到GaIn。从GaIn到AlN和从AlN到GaIn的渐变区域可以分别导致n型和p型导电。这可能是由于存在与其相邻偶极子相比大小不同的偶极子所致。GaIn至AlN和AlN至GaIn渐变区域能够分别另外掺杂n型掺杂剂和p型掺杂剂。

[0172] 在优选实施方式中,在使用Be作为掺杂剂的AlGaIn纳米线中使用了p型掺杂。

[0173] 因此,一种选择将会是从GaIn纳米线/纳米锥开始,而逐渐增加Al并减少Ga含量以形成AlN,可能超过100nm的生长厚度。该渐变(graded)区域可以用作p型或n型区域,这要分别取决于晶面、极性以及渐变区域中Al含量是减少还是增加。然后执行相反的工艺过程以再次生成GaIn以创建n型或p型区域(与先前制备的区域相反)。这些渐变区域能够另外掺杂诸如Si的n型掺杂剂和诸如Mg或Be的p型掺杂剂以分别获得具有高电荷载流子密度的n型或p型区域。晶面和极性由本领域已知的纳米线/纳米锥的类型进行控制。

[0174] 因此,由另一方面看,本发明的纳米线或纳米锥包含Al、Ga和N原子,其中在纳米线或纳米锥生长期间,改变Al浓度以在纳米线或纳米锥内产生Al浓度梯度。

[0175] 在第三实施方式中,使用隧道结解决了含Al纳米线或纳米锥中掺杂的问题。隧道结是两种导电材料之间的阻挡层,如薄层。在本发明的上下文中,该阻挡层用作半导体器件中间的欧姆电接触。

[0176] 在一种方法中,在有源区之后立即插入薄电子阻挡层,然后是p型掺杂AlGaIn包覆层,其Al含量高于有源层中使用的Al含量。p型掺杂包覆层之后是高度p型掺杂包覆层和非常薄的隧道结层,然后是n型掺杂AlGaIn层。隧道结层经过选择而使电子从p-AlGaIn中的价带隧穿到n-AlGaIn中的导带,从而产生注入到p-AlGaIn层中的空穴。

[0177] 更一般而言,优选纳米线或纳米锥包含由Al层如非常薄的Al层分隔开的两个掺杂GaIn区域(一个p-掺杂区域和一个n-掺杂区域)。Al层可以是几nm厚如1-10nm厚。应该理解的是,还有其他可选材料能够用作隧道结,包括高度掺杂的InGaIn层。

[0178] 特别令人惊讶的是,掺杂GaIn层能够生长于Al层上。

[0179] 因此,在一个实施方式中,本发明提供了一种纳米线或纳米锥,其具有由Al层分隔

开的p型掺杂 (Al) GaN区域和n型掺杂 (Al) GaN区域。

[0180] 本发明的纳米线或纳米锥能够长成而径向或轴向具有异质结构形式。例如,对于轴向异质结构纳米线或纳米锥,p-n结能够通过首先生长p型掺杂核,然后继续生长n掺杂核(反之亦然)而轴向形成。对于径向异质结构纳米线或纳米锥,通过首先生长p型掺杂纳米线或纳米锥核,然后生长n型掺杂半壳(或反之亦然),能够径向形成p-n结——核-壳纳米线。核也能够轴向异质结构化,而壳能够径向异质结构化。本征壳能够定位于p-i-n纳米线的掺杂区域之间。NW或纳米锥轴向或径向生长,并因此由第一部分和第二部分形成。这两个部分进行不同掺杂,以产生p-n结或p-i-n结。NW或纳米锥的第一或第二部分是p型掺杂或n型掺杂部分。

[0181] 本发明的纳米线或纳米锥优选外延生长。它们通过共价键、离子键或准范德华键合而附着于下面基底/中间层上。因此,在基底/中间层和纳米线的基部的接合处,晶面在纳米线内外延形成。这些在相同的结晶方向上一个叠一个地堆积,从而允许纳米线外延生长。优选纳米线或纳米锥垂直生长。此处的术语“垂直”用于暗示纳米线或纳米锥垂直于载体生长。应当理解的是,在实验科学中,生长角度可能不完全是 $90^\circ$ ,但术语垂直是指纳米线或纳米锥处于竖直/垂直的约 $10^\circ$ 内,例如 $5^\circ$ 以内。由于通过共价键、离子键或准范德华键的外延生长,预计纳米线或纳米锥与基底/中间层之间将会紧密接触。

[0182] 应当理解的是,基底包括多个纳米线或纳米锥。优选纳米线或纳米锥彼此大致平行生长。因此,如果至少90%,例如,至少95%,优选基本上所有纳米线或纳米锥从基底/中间层的相同平面沿相同方向进行生长,这是优选的。

[0183] 应当理解的是,在基底内有多个平面能够从这些平面发生外延生长。优选基本上所有的纳米线或纳米锥从同一平面生长。优选该平面平行于基底/中间层表面。理想的是,所生长的纳米线或纳米锥基本上是平行的。优选所述纳米线或纳米锥基本上垂直于基底/中间层进行生长。

[0184] 对于具有立方晶体结构的纳米线或纳米锥,本发明的纳米线应该优选生长于[111]方向上,而对于具有六方晶体结构的纳米线或纳米锥,本发明的纳米线应该优选生长于[000]方向上。如果所生长的纳米线或纳米锥的晶体结构是立方的,则纳米线或纳米锥与基底/中间层之间的(111)界面代表由其发生轴向生长的平面。如果纳米线或纳米锥具有六方晶体结构,则纳米线或纳米锥与基底/中间层之间的(0001)界面代表由其发生轴向生长的平面。平面(111)和(0001)都代表纳米线的相同(六边形)平面,这只是平面的命名根据正在生长的纳米线的晶体结构而变化。

[0185] 纳米线或纳米锥优选通过MBE或MOVPE进行生长。在MBE方法中,为基底/中间层提供了每种反应物的分子束,例如,优选同时供给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,能够实现对基底/中间层上的纳米线或纳米锥成核和生长的更高程度控制,在这种情况下,例如,III族和V族元素能够交替提供。

[0186] 一种优选的技术是固体源MBE,其中非常纯的元素如镓和砷在单独的泻流室(effusion cell)中加热,直到它们开始缓慢蒸发(例如,镓)或升华(例如,砷)。然后气态元素在基底/中间层上冷凝,在那里它们可以相互反应。在镓和砷的实例中,形成了单晶GaAs。术语“束”的使用暗示所气化的原子(例如,镓)或分子(例如, $As_4$ 或 $As_2$ )在它们到达基底/中间层之前不会彼此或与真空室气体相互作用。

[0187] MBE在超高真空中进行,背景压力通常为约 $10^{-10}$ - $10^{-9}$ Torr。纳米结构通常缓慢生长,如以最高达几个,如约 $10\mu\text{m}$ /小时的速度。这允许纳米线或纳米锥外延生长并最大化结构性能。

[0188] 在MOVPE方法中,基底(和可选的中间层)被保持于反应器中,其中为基底提供了载气和每种反应物的金属有机气体,例如,优选同时供给含有III族元素的金属有机前体和含有V族元素的金属有机前体。典型的载气是氢气、氮气或两者的混合物。采用MOVPE技术通过使用脉冲层生长技术,其中例如III族和V族元素能够交替提供,能够实现对基底/中间层上纳米线或纳米锥的成核和生长的更高程度控制。

[0189] 纳米线或纳米锥的选择性区域生长

[0190] 本发明的纳米线或纳米锥可以,例如,在III族氮化物纳米线的情况下,通过选择性区域生长(SAG)方法进行生长。在MBE情况下的生长室内或在MOVPE情况下的反应器内部,能够将基底温度设置为适合所讨论的纳米线或纳米锥生长的温度。在MBE的情况下,生长温度可以处于 $300$ - $1000^\circ\text{C}$ 的范围内。然而,所采用的温度对于纳米线中材料性质是特异性的。对于GaN,优选温度为 $700$ - $950^\circ\text{C}$ ,例如, $800$ - $900^\circ\text{C}$ ,如 $810^\circ\text{C}$ 。对于AlGaN,该范围略高,例如, $800$ - $980^\circ\text{C}$ ,如 $830$ - $950^\circ\text{C}$ ,例如, $850^\circ\text{C}$ 。

[0191] 因此应当理解的是,纳米线或纳米锥能够在纳米线内包含不同的III-V族半导体,例如,从GaN主干开始,然后是AlGaN组分或AlGaInN组分,依此类推。

[0192] 纳米线生长能够通过打开Ga泻流室、氮等离子体室和掺杂剂室的快门(shutter),并同时启动掺杂GaN纳米线或纳米锥的生长而开始,由此称为干(stem)。GaN干的长度能够保持于 $10\text{nm}$ 至几百纳米之间。随后,如果需要,能够提高基底温度,并打开Al快门以启动AlGaN纳米线或纳米锥的生长。可以在不生长GaN干的情况下在基底上开始生长AlGaN纳米线或纳米锥。在纳米线或纳米锥生长期间,通过分别打开n-掺杂剂室和p-掺杂剂室的快门,能够获得n-和p-掺杂的纳米线或纳米锥。例如:用于纳米线或纳米锥n型掺杂的Si掺杂剂室,以及用于纳米线或纳米锥p型掺杂的Mg掺杂剂室。

[0193] 泻流室的温度能够用于控制生长速率。在常规平面(逐层)生长期间测量的通常生长速率为 $0.05$ - $2\mu\text{m}/\text{h}$ ,例如, $0.1\mu\text{m}/\text{h}$ 。Al/Ga的比率能够通过改变泻流室的温度而改变。

[0194] 分子束的压力也能够根据正在生长的纳米线或纳米锥的性质进行调节。束当量压力的合适水平处于 $1\times 10^{-7}$ 至 $1\times 10^{-4}$ Torr之间。

[0195] 反应物(例如,III族原子和V族分子)之间的束通量比能够进行变化,优选的通量比取决于其他生长参数和正在生长的纳米线或纳米锥的性质。在氮化物的情况下,纳米线或纳米锥总是在富氮条件下生长。

[0196] 本发明的一个实施方式是采用多步如两步的生长工序,例如,以分别优化纳米线或纳米锥成核和纳米线或纳米锥生长。

[0197] 在MOVPE的情况下,一个显著的好处是纳米线或纳米锥能够以更快的生长速度生长。这种方法有利于径向异质结构纳米线或纳米锥和微米线的生长,例如:n掺杂GaN核,而壳由本征AlN/Al(In)GaN多量子阱(MQW)、AlGaN电子阻挡层(EBL)和p掺杂(Al)GaN壳构成。该方法还允许使用诸如脉冲生长技术或连续生长模式等技术,采用修改的生长参数,例如,对于更低的V/III摩尔比和更高的基底温度,生长轴向异质结构化纳米线或纳米锥。

[0198] 更详细而言,在放置样品后必须抽空反应器,并用 $\text{N}_2$ 吹扫以去除反应器中的氧气

和水。这是为了避免在生长温度下对石墨烯造成任何损害,并避免氧气和水与前体发生不必要的反应。总压力设置于50-400Torr之间。在用 $N_2$ 吹扫反应器后,在 $H_2$ 气氛下约1200°C的基底温度下对基底进行热清洗。然后能够将基底温度设置至适合于所讨论的纳米线或纳米锥生长的温度。生长温度可以处于700-1200°C的范围内。然而,所采用的温度对于纳米线中材料的性质是特异性的。对于GaN,优选的温度是800-1150°C,例如,900-1100°C,如1100°C或1000°C。对于AlGaN,该范围稍高,例如,900-1250°C,例如,1050-1250°C,如1250°C或1150°C。

[0199] 用于纳米线或纳米锥生长的金属有机前体,对于Ga能够是三甲基镓(TMGa)或三乙基镓(TEGa),对于Al能够是三甲基铝(TMA1)或三乙基铝(TEA1),而对于In能够是三甲基铟(TMIIn)或三乙基铟(TEIn)。掺杂剂前体对于硅能够是 $SiH_4$ 而对于镁能够是双(环戊二烯基)镁( $Cp_2Mg$ )或双(甲基环戊二烯基)镁( $(MeCp)_2Mg$ )。TMGa、TMA1和TMIIn的流速能够保持于5-100sccm。 $NH_3$ 流速能够在5-150sccm之间变化。

[0200] 具体而言,简单使用气相-固体生长就能够实现纳米线或纳米锥的生长。因此,在MBE的情况下,反应物如In和N在无任何催化剂之下的简单施加于基底就能够导致纳米线形成。这构成了本发明的一个进一步的方面,其因此提供了由上述元素在基底上形成的半导体纳米线或纳米锥的直接生长。因此,术语直接隐含表明不存在提供生长的催化剂膜。

[0201] 纳米线或纳米锥的催化剂辅助生长

[0202] 本发明的纳米线或纳米锥也能够能够在催化剂存在下进行生长。催化剂能够引入这些孔道中以提供用于纳米线或纳米锥生长的成核位点。催化剂可以是构成纳米线或纳米锥的所谓自催化元素之一,或不同于构成纳米线的任何元素。

[0203] 对于催化剂辅助生长,催化剂能够是Au或Ag,或催化剂能够是来自用于纳米线或纳米锥生长的族的金属(例如,III族金属),尤其是构成实际纳米线或纳米锥的金属元素之一(自催化)。因此,可以使用III族的另一种元素作为生长III-V纳米线或纳米锥的催化剂,例如,将Ga用作Ga-V族纳米线或纳米锥等的催化剂。优选催化剂是Au或该生长是自催化的(即Ga用于Ga-V族纳米线或纳米锥等)。催化剂能够沉积于基底或中间层上,在通过石墨烯和可选的掩模层形成图案的孔道中,作为纳米线或纳米锥生长的成核位点。理想的是,这能够通过通过在层中已经蚀刻孔道之后提供在掩模层上形成催化材料薄膜而实现。当催化剂膜随着温度升高到NW或纳米锥生长温度而熔化时,催化剂在基底或中间层上形成纳米尺寸的颗粒状液滴,而这些液滴就形成纳米线或纳米锥能够生长的点。

[0204] 这称为气-液-固生长(VLS),因为催化剂是液体,分子束是蒸气,而纳米线或纳米锥提供固体组分。在一些情况下,催化剂颗粒在纳米线或纳米锥生长期间通过所谓的气-固-固生长(VSS)机制也能够是固体。随着纳米线或纳米锥的生长(通过VLS方法),液体(例如,金)液滴停留于纳米线的顶部。它在生长后保留于纳米线或纳米锥的顶部,并因此可以在接触顶部电极中起主要作用。

[0205] 如上所述,还可以制备自催化纳米线或纳米锥。自催化是指纳米线或纳米锥的组分之一充当其生长的催化剂。

[0206] 例如,Ga层能够施加于掩模层,熔化而形成液滴,充当作为成核位点,用于含Ga纳米线或纳米锥的生长。同样,Ga金属部分可以最终位于纳米线的顶部。

[0207] 更详细而言,在MBE生长的NW的情况下,能够将Ga/In助熔剂(flux)供给于基底/中

间层表面一段时间,以在基底加热时启动表面上形成Ga/In液滴。然后,基底温度能够设置于适合所讨论的纳米线或纳米锥生长的温度。生长温度可以处于300-700°C的范围内。然而,所采用的温度对于纳米线中的材料、催化剂材料和基底/中间层材料的性质是特异性的。对于GaAs,优选的温度为540-630°C,例如,590-630°C,如610°C。对于InAs,范围较低,例如,420-540°C,如430-540°C,例如,450°C。

[0208] 一旦催化剂膜已经沉积和熔化能够通过打开Ga/In泻流室和反离子泻流室的快门而启动纳米线生长。

[0209] 泻流室的温度能够用于控制生长速率。在常规平面(逐层)生长期间测量的常规生长速率为0.05-2 $\mu\text{m}/\text{h}$ ,例如,0.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

[0210] 分子束的压力也能够根据正在生长的纳米线或纳米锥的性质进行调节。束当量压力的合适水平处于 $1 \times 10^{-7}$ 至 $1 \times 10^{-5}$ Torr之间。

[0211] 反应物(例如,III族原子和V族分子)之间的束通量比能够进行变化,优选的通量比取决于其他生长参数和正在生长的纳米线或纳米锥的性质。

[0212] 据已发现,反应物之间的束通量比能够影响纳米线的晶体结构。例如,使用Au作为催化剂,采用540°C的生长温度、相当于0.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ 的平面(逐层)生长速率的Ga通量和 $9 \times 10^{-6}$ Torr的As<sub>4</sub>束当量压力(BEP)生长GaAs纳米线或纳米锥,会生成纤锌矿(wurtzite)晶体结构。与此相反,在相同的生长温度下而采用相当于0.9 $\mu\text{m}/\text{h}$ 的平面生长速率的Ga通量和 $4 \times 10^{-6}$ Torr的As<sub>4</sub> BEP生长GaAs纳米线或纳米锥,会生成闪锌矿(zinc blende)晶体结构体。

[0213] 在某些情况下,纳米线直径能够通过改变生长参数进行改变。例如,当在轴向纳米线或纳米锥生长速率由As<sub>4</sub>通量确定的条件下生长自催化GaAs纳米线或纳米锥时,通过增加/减少Ga:As<sub>4</sub>通量比能够增加/减小纳米线或纳米锥直径。因此,本领域技术人员能够以多种方式操纵纳米线或纳米锥。此外,该直径还能够通过在纳米线或纳米锥核周围生长壳而改变,从而形成核-壳几何形状。

[0214] 因此,本发明的一个实施方式是采用多步如两步的生长工序,例如,以分别优化纳米线或纳米锥成核和纳米线或纳米锥生长。

[0215] 此外,孔道尺寸能够进行控制,以确保每个孔道中只能生长一个纳米线或纳米锥。因此,优选所述掩模中的每个孔道仅生长一个纳米线或纳米锥。最后,孔道能够制成在孔道内形成的催化剂液滴足够大以允许纳米线或纳米锥生长的尺寸。按照这种方式,即使使用金催化,也能够生长规则的纳米线或纳米锥阵列。

[0216] 有可能的是随着大量纳米线从基底/中间层生长,纳米线会在距基底一定距离处联合。正如上所述,纳米线的联合可能看起来几乎像薄膜一样。

[0217] 顶接触

[0218] 为了创建光电器件,纳米线或纳米锥的顶部需要包括顶接触。在一个实施方式中,能够使用传统的顶部接触金属层堆叠。

[0219] 在一个实施方式中,例如,如果光反射层不导电,则使用另一石墨烯层形成顶接触。然后,本发明涉及在形成的纳米线或纳米锥的顶部放置石墨烯层以形成顶接触。优选该石墨烯顶接触层与下层石墨烯层基本平行。还应该理解的是,石墨烯层的面积不需要与下层石墨烯层的面积相同。有可能需要多个石墨烯层与具有纳米线或纳米锥阵列的基底形成顶接触。

[0220] 所使用的石墨烯层能够与上面结合石墨烯电接触层详细描述的那些相同。

[0221] 优选所述顶部接触的厚度为20nm或更小。更加优选的是，石墨烯顶接触的厚度可以为5nm或更小。

[0222] 当石墨烯直接接触半导体纳米线或纳米锥时，它通常会构成肖特基 (Schottky) 接触，其通过在接触结处形成势垒而阻碍电流流动。由于这个问题，对沉积于半导体上的石墨烯的研究主要局限于使用石墨烯/半导体肖特基结。

[0223] 通过任何常规方便的方法能够实现对所形成的纳米线或纳米锥施加顶接触。类似于前面提到的用于将石墨层转移到基底的方法都可以使用。来自Kish石墨、高度有序的热解石墨 (HOPG) 或CVD的石墨层可以通过机械或化学方法进行剥离。然后它们能够转移到蚀刻溶液如HF或酸溶液中，以去除Cu (Ni、Pt等) (特别是对于CVD生长的石墨层) 和来自剥离工艺过程中的任何污染物。该蚀刻溶液能够进一步换成其他溶液如去离子水，以清洁该石墨层。然后该石墨烯层能够很容易转移到所形成的纳米线或纳米锥上作为顶接触。同样，电子束抗蚀剂 (beam resist) 或光刻胶 (photoresist) 可以用于在剥离和转移工艺过程中支撑薄石墨烯层，其在沉积后能够轻松去除。

[0224] 优选该石墨烯层在蚀刻和冲洗之后完全干燥，然后再转移到纳米线或纳米锥阵列的顶部。为了增强石墨烯层和纳米线或纳米锥之间的接触，能够在这种“干”转移期间施加温和的压力和热量。

[0225] 或者，该石墨烯层能够与溶液 (例如，去离子水) 一起转移到纳米线或纳米锥阵列的顶部。随着溶液变干，石墨烯层自然会与下面的纳米线或纳米锥形成紧密接触。在这种“湿”转移方法中，干燥工艺过程期间的溶液的表面张力可能会弯曲或敲除纳米线或纳米锥阵列。为了防止这种情况，在使用这种湿法的情况下，优选使用更坚固的纳米线或纳米锥。具有直径>80nm的纳米线可能是合适的。人们也可以使用临界点干燥技术以避免在干燥过程中由表面张力造成的任何损坏。防止这种情况的另一种方法是使用支撑和电绝缘材料作为纳米线或纳米锥之间的填充材料。

[0226] 如果纳米线或纳米锥阵列上有水滴，并试图将其去除，涉及例如，用氮气吹扫，水滴会因蒸发而变小，但由于表面张力，水滴将始终试图保持球形。这可能会损坏或破坏水滴周围或内部的纳米结构。

[0227] 临界点干燥会规避这个问题。通过提高温度和压力，能够去除液体和气体之间的相界，并能够轻松去除水。

[0228] 也能够使用石墨烯顶接触的掺杂。石墨烯顶接触的主要载流子能够通过掺杂而控制为空穴或电子。优选在石墨烯顶接触中和半导体纳米线或纳米锥中具有相同的掺杂类型。

[0229] 应用

[0230] 半导体纳米线或纳米锥具有广泛的用途。它们是半导体，因此可能有望在半导体技术有用的任何领域提供应用。它们主要用于集成纳米电子学和纳米光电应用。

[0231] 其部署的理想器件可能是太阳能电池、LED或光探测器。一种可能的器件是夹在两个石墨烯层之间作为两个端子的纳米线或纳米锥太阳能电池。

[0232] 这种太阳能电池同时具有高效、廉价和灵活的潜力。这是一个快速发展的领域，未来几年将发现这些有价值材料的进一步应用。相同的概念还能够用于制造其他光电器件，

如发光二极管(LED)、波导和激光器。

[0233] 优选该半导体纳米线或纳米锥能够用于LED,特别是UV LED,而尤其是UV-A、UV-B或UV-C LED.LED优选设计为所谓的“倒装芯片”,其中与普通器件相比,该芯片是倒置的。

[0234] 整体LED排列能够提供用于分布和分离以降低平均串联电阻的倒装芯片接合的接触点(contact pad,接触垫)。这种纳米结构的LED能够放置于具有接触点的载体上,该接触点对应于纳米线或纳米锥LED芯片上的p接触点和n接触点的位置,并且使用焊接、超声波焊接、粘合或通过使用导电胶水进行附接。载体上的接触点能够电连接到LED封装的合适电源引线。

[0235] 由此的纳米线-基LED器件通常安装于提供机械支撑和电连接的载体上。构建具有改进效率的LED的一种优选方式是制造倒装芯片器件。具有高反射率的光反射层形成于纳米线或纳米锥的顶部。载体优选足够透明以允许光发射通过所述基底层。类似的考虑适用于如果存在的中间层。在具体实施方式中,该中间层是透明的。射向纳米线或纳米锥顶部的发射光在遇到反射层时会被反射,从而为离开该结构的光创建一个明显的主导方向。这种制造结构的方式允许将大部分发射光引导到所需方向,从而提高LED的效率。因此,本发明能够制备可见光LED和UV LED。

[0236] 本发明还涉及其中该器件吸收光并产生光电流的光探测器。该光反射层可以将进入该器件的光反射回纳米线或纳米锥上以增强光检测。

[0237] 从另一方面来看,本发明提供一种发光二极管器件,其包含:

[0238] 石墨烯层,其直接承载于蓝宝石、Si、SiC或III-V族半导体基底上;和

[0239] 氧化物或氮化物掩模层,直接处于所述石墨烯层顶部之上;

[0240] 其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层并穿过所述掩模层到达所述基底;

[0241] 从所述孔道中的所述基底生长出多个纳米线或纳米锥,所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物;

[0242] 与至少一部分所述纳米线或纳米锥顶部电接触的光反射层,所述光反射层可选地用作电极;

[0243] 可选地,与至少一部分所述纳米线或纳米锥顶部电接触的电极,所述第二电极在所述光反射层不用作电极的情况下是必不可少的;

[0244] 并且其中在使用中,光从所述器件以基本上与所述光反射层相反的方向发射。

[0245] 从另一方面看,本发明提供了一种光探测器件,其包括:

[0246] 石墨烯层,直接承载于蓝宝石、Si、SiC或III-V族半导体基底上;和

[0247] 氧化物或氮化物掩模层,直接处于所述石墨烯层顶部之上;

[0248] 其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层并穿过所述掩模层到达所述基底;

[0249] 从所述孔道中的所述基底生长出多个纳米线或纳米锥,所述纳米线或纳米锥包含至少一种半导体的III-V族化合物;

[0250] 与至少一部分所述纳米线或纳米锥顶部接触的电极,可选地以光反射层的形式;

[0251] 并且其中在使用中光吸收于所述装置中。

[0252] 从另一方面来看,本发明提供一种发光二极管器件,其包括:

[0253] 石墨烯层,直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上,或直接承载于直接位于所述基底顶部的中间III-V族半导体层上;和

- [0254] 可选地,氧化物、氮化物或氟化物掩模层,直接处于所述石墨烯层顶部之上;
- [0255] 其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层并穿过所述可选掩模层到达所述基底/中间层;
- [0256] 多个纳米线或纳米锥从所述孔道中的所述基底/中间层生长出,所述纳米线或纳米锥包括至少一种半导体III-V族化合物;
- [0257] 与至少一部分所述纳米线或纳米锥顶部电接触的光反射层,所述光反射层可选地用作电极;
- [0258] 可选地,与至少一部分所述纳米线或纳米锥顶部电接触的电极,所述第二电极在所述光反射层不用作电极的情况下是必不可少的;
- [0259] 并且其中在使用中,光从所述器件以基本上与所述光反射层相反的方向发射。
- [0260] 从另一方面看,本发明提供了一种光探测器件,其包括:
- [0261] 石墨烯层,直接承载于蓝宝石、Si、SiC、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或III-V族半导体基底上,或直接承载于直接位于所述基底顶部的中间III-V族半导体层上;和
- [0262] 可选地,氧化物、氮化物或氟化物掩模层,直接处于所述石墨烯层顶部之上;
- [0263] 其中存在多个孔道穿过所述石墨烯层并穿过所述可选掩模层到达所述基底/中间层;
- [0264] 多个纳米线或纳米锥从所述孔道中的所述基底/中间层生长出,所述纳米线或纳米锥包括至少一种半导体III-V族化合物;
- [0265] 与至少一部分所述纳米线或纳米锥顶部接触的电极,可选地以光反射层的形式;
- [0266] 并且其中在使用中,光吸收于所述器件中。
- [0267] 应当理解的是,本发明的器件设置有电极以使电荷能够传递到该器件。
- [0268] 现在将结合以下非限制性实施例和附图进一步讨论本发明。

## 附图说明

[0269] 图1-图7涉及使用石墨烯作为晶体基底/中间层上的孔道掩模的定位纳米线/纳米锥以及使用该方法制备的LED的实验结果。图8-图16涉及使用在晶体基底/中间层上的石墨烯上沉积孔道掩模层的定位纳米线/纳米锥以及使用该方法制成的LED的实验结果。

[0270] 图1(案例1.1)显示了定位的扁平尖端纳米线在承载蚀刻孔道从其中穿过的石墨烯掩模层的晶体基板/中间层上外延生长。纳米线首先通过石墨烯中的孔道外延成核于基底/中间层上。随着纳米线继续轴向和径向生长,它们也在石墨烯层的顶部生长,保持与基底/中间层的外延关系。石墨烯层通过纳米线与石墨烯表面的接触以及与石墨烯孔道的边缘接触而与纳米线形成电接触。因此石墨烯层形成导电透明电极。纳米线能够采用轴向或径向异质结构生长,以分别制造轴向或径向n-i-p/p-i-n结纳米线器件结构。在径向n-i-p/p-i-n结纳米线器件结构的情况下,必须避免石墨烯上生长p/n纳米线壳层(需要间隙)以避免n/p纳米线芯和p/n纳米线壳之间的短路。

[0271] 图2(案例1.2)与图1类似,唯一区别是纳米线具有锥形尖端。图2显示了在承载蚀刻孔道从其中穿过的石墨烯掩模层的晶体基底/中间层上外延生长的定位锥形尖端纳米线。图3(案例1.3)类似于图2的轴向n-i-p结器件,但图3中的纳米线由于额外的n-AlGaIn纳米线壳层的生长而完全联合。因此,图3显示了在承载蚀刻孔道从其中穿过的石墨烯掩模层的晶

体基底/中间层上外延生长的定位锥形尖纳米线,但由于额外的n-AlGaIn纳米线壳层生长,该纳米线完全联合。

[0272] 图4(案例1.4)与图3类似,但使用的是联合纳米锥而不是联合纳米线。因此,图4显示了在承载蚀刻孔道从其中穿过的石墨烯掩模层的晶体基底/中间层上外延生长的定位纳米锥,并且由于额外的n-AlGaIn纳米线壳层生长,该纳米锥完全联合。

[0273] 图5描绘了在蓝宝石(0001)基底上的石墨烯孔道掩模层上的纳米锥生长。所生长的结构是联合的轴向n-n-i-p结GaIn/AlGaIn纳米锥发光二极管(LED)结构(如上图4中示意性描述)。图5中的a是n-AlGaIn纳米锥初始生长后拍摄的SEM俯视图,而图5中的b是n-AlGaIn/n-AlGaIn/i-GaIn/p-AlGaIn纳米锥LED结构完全生长后的SEM俯视图。

[0274] 图6展示了将图5中的b所示样品加工成 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 尺寸的倒装芯片LED的器件特性。(a)电流-电压曲线和(b)相应LED显示360nm发射的电致发光(EL)光谱。

[0275] 图7描绘了在AlN/蓝宝石(0001)基底上的石墨烯孔道掩模层上的纳米锥生长。所生长的联合结构是轴向n-n-i-p结GaIn/AlGaIn纳米锥发光二极管(LED)结构(如上图4示意性所示)。图7中的a是n-GaIn纳米锥初始生长后的SEM俯视图,而图7中的b是n-GaIn/n-AlGaIn/i-GaIn/p-AlGaIn纳米锥LED结构完全生长后的SEM俯视图。图7中的c显示了七个定位n-GaIn纳米锥的俯视SEM图像,显示了一个通过远程外延在石墨烯掩模上成核的n-GaIn三角形-基纳米锥。可以看到的是,纳米岛已经成核,其三个小平面对应于六角形纳米锥的六个小平面对应的小平面取向。图7中的d展示了将图7中的b所示样品加工成尺寸为 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 的倒装芯片LED的电流-电压曲线。

[0276] 图8(案例2.1)显示了在承载石墨烯顶部上的掩模层的晶体基底/中间层上外延生长的定位平尖纳米线,穿过掩膜层蚀刻出的孔道,穿过掩模层和石墨烯层中而暴露下面的晶体基底/中间层。该纳米线首先在穿过掩模层的孔道暴露的结晶基底/中间层上外延成核。随着纳米线继续轴向和径向生长,它们也在掩模层的顶上生长,保持与基底/中间层的外延关系。石墨烯层通过纳米线与石墨烯孔道的边缘接触而与纳米线形成电接触。因此石墨烯层形成导电透明电极。纳米线可以进行轴向或径向异质结构生长,以分别制成轴向或径向n-i-p/p-i-n结纳米线器件结构。

[0277] 图9(案例2.2)类似于图8,唯一的区别是该纳米线有一个锥形尖端。因此,图9显示了在承载石墨烯顶上的掩模层的结晶基底/中间层上外延生长的定位锥形尖端纳米线,其中蚀刻出的孔道穿过掩模层和石墨烯层而暴露下面的晶体基底/中间层。

[0278] 图10(案例2.3)类似于图9的轴向n-i-p结异质结构,但图10中的纳米线由于额外的n-AlGaIn纳米线壳层的生长而完全联合。因此,图10显示了在承载石墨烯顶上的掩模层的结晶基底/中间层上外延生长的定位锥形尖端纳米线,其中蚀刻出的孔道穿过掩模层和石墨烯层而暴露下面的晶体基底/中间层,但该纳米线由于额外的n-AlGaIn纳米线壳层的生长而完全联合。图11(案例2.4)类似于图10,但采用联合的纳米锥代替联合的纳米线。因此,图11显示了在承载石墨烯顶上的掩模层的结晶基底/中间层上外延生长的定位纳米锥,其中蚀刻出的孔道穿过掩模层和石墨烯层而暴露下面的结晶基底/中间层,但该纳米锥由于额外的n-AlGaIn纳米线壳层生长而完全联合。

[0279] 图12描绘了使用沉积于载于蓝宝石(0001)基底上的石墨烯上的氧化硅孔道掩模层的纳米线生长。所生长的联合结构是轴向n-n-i-p结GaIn/AlGaIn纳米线发光二极管(LED)

结构(如上图10中示意性描述)。图12中的a是n-AlGa<sub>N</sub>纳米线初始生长后拍摄的鸟瞰SEM图像,而图12中的b是n-AlGa<sub>N</sub>/n-AlGa<sub>N</sub>/i-GaN/p-AlGa<sub>N</sub>纳米线LED结构完全生长后拍摄的鸟瞰SEM图像。

[0280] 图13展示了将图12中的b所示样品加工成50 $\mu$ m $\times$ 50 $\mu$ m尺寸的倒装芯片LED的器件特性。(a) 电流-电压曲线和(b) 相应LED显示372nm发射的电致发光(EL)光谱。

[0281] 图14(案例2.2)对比了AlGa<sub>N</sub>纳米线使用氧化硅层和石墨烯作为组合孔道掩模直接在蓝宝石(0001)基底上的生长与使用氧化硅层作为孔道掩模直接在石墨烯上的生长。图14中的a和图14中的b展示了本发明中发生的生长。此处的AlGa<sub>N</sub>纳米线直接生长于蓝宝石基底上。该纳米线具有均匀的形态和相同的面内取向。拐角彼此相对(图14中的a)或小平面彼此相对(图14中的b)。相对而言,图14中的c显示了使用氧化硅掩模直接在石墨烯上生长时出现的纳米线结构。该纳米线具有不均匀的形态和随机的面内取向。

[0282] 图15(案例3.1)显示了一个实施方式,其中在氧化硅掩模层中蚀刻的孔道大于石墨烯层中蚀刻的孔道。这暴露了下方的石墨烯层,尤其是在径向纳米线核壳型器件结构的情况下,允许与轴向和/或径向异质结构纳米线进行更好的电接触。

[0283] 图16(案例3.2)类似于图15,但使用的是纳米锥。

具体实施方式

[0284]

[0285] 实施例

[0286] 生长定位AlGa<sub>N</sub> NWs/NPs的实验步骤

[0287] 石墨烯通过CVD在铜箔上生长,并随后转移到蓝宝石(0001)基底(用于图5、图12和图14中所示的生长)或AlN/蓝宝石(0001)基底(用于图7中所示的生长)以进行实验。将厚度为30-50nm的氧化硅(SiO<sub>2</sub>)掩模层沉积于石墨烯层上,用于图12和图14所示的实验。电子束光刻术用于孔道图案化。SiO<sub>2</sub>掩模层和石墨烯层通过湿法和干法蚀刻的组合进行蚀刻(用于图12和图14中的实验),而石墨烯层通过干法蚀刻进行蚀刻(用于图5和图7中的实验)。该方法暴露孔道中的蓝宝石基底(用于图5、图12和图14中所示的生长)或AlN模板表面(用于图7中所示的生长)。纳米线/纳米锥生长在MOCVD反应器中进行。三甲基铝(TMA1)、三甲基镓(TMGa)和氨(NH<sub>3</sub>)分别用作Al、Ga和N的前体。硅烷提供于n-AlGa<sub>N</sub>(用于图5中的a、图12中的a和图14中所示的生长)或n-GaN(用于图7中的a和图7中的c中所示的生长)NWs/NPs的生长期间,用于进行n型掺杂。为了在生长n-AlGa<sub>N</sub>/n-AlGa<sub>N</sub>(用于图5中的b和图12中的b中所示的生长)或n-GaN/n-AlGa<sub>N</sub>(用于图7中的b中所示的生长)NWs/NPs后生长完整LED结构,在生长本征GaN有源层之后生长p-AlGa<sub>N</sub>和p-GaN层。双环戊二烯基镁(Cp<sub>2</sub>Mg)用作Mg的前体进行p型掺杂。在N<sub>2</sub>环境下通过退火工艺激活Mg掺杂剂。

[0288] 直接在石墨烯和蓝宝石上的NW生长的比较

[0289] 图14中的a显示了与图12中的a相同的定位AlGa<sub>N</sub> NW的俯视SEM图像。在此,六边形NW的角彼此相对。图14中的b显示了使用与图14中的a相同生长条件但孔道图案在电子束光刻期间相对于面内蓝宝石表面取向旋转30°的定位AlGa<sub>N</sub> NW的顶视SEM图像。此处,六边形NW的边缘彼此面对。在这两种情况下(图14中的a,b),NW是均匀的,并且具有相同的面内方向。为了比较直接在蓝宝石上生长的NW和直接在石墨烯上生长的NW,制备了一个额外的孔道图案样品。在这种情况下,石墨烯没有在孔道中进行蚀刻,即蓝宝石基底没有暴露于孔道

中。图14中的c显示了使用与图14中的a,b相同的生长条件直接在石墨烯上生长的AlGaN NW的俯视SEM图像。这能够看出,NW是不均匀的,并且具有随机的面内取向。



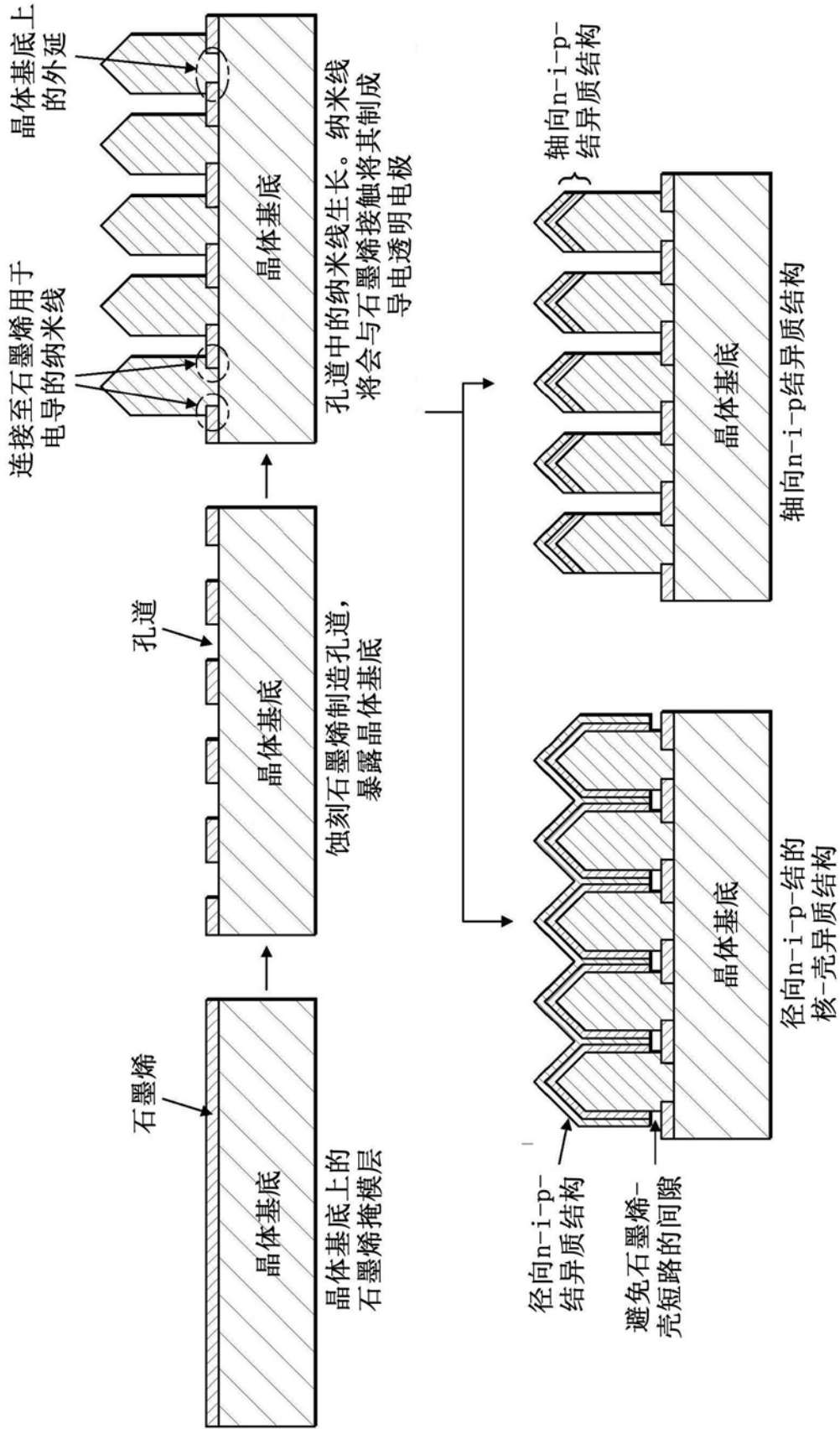


图2

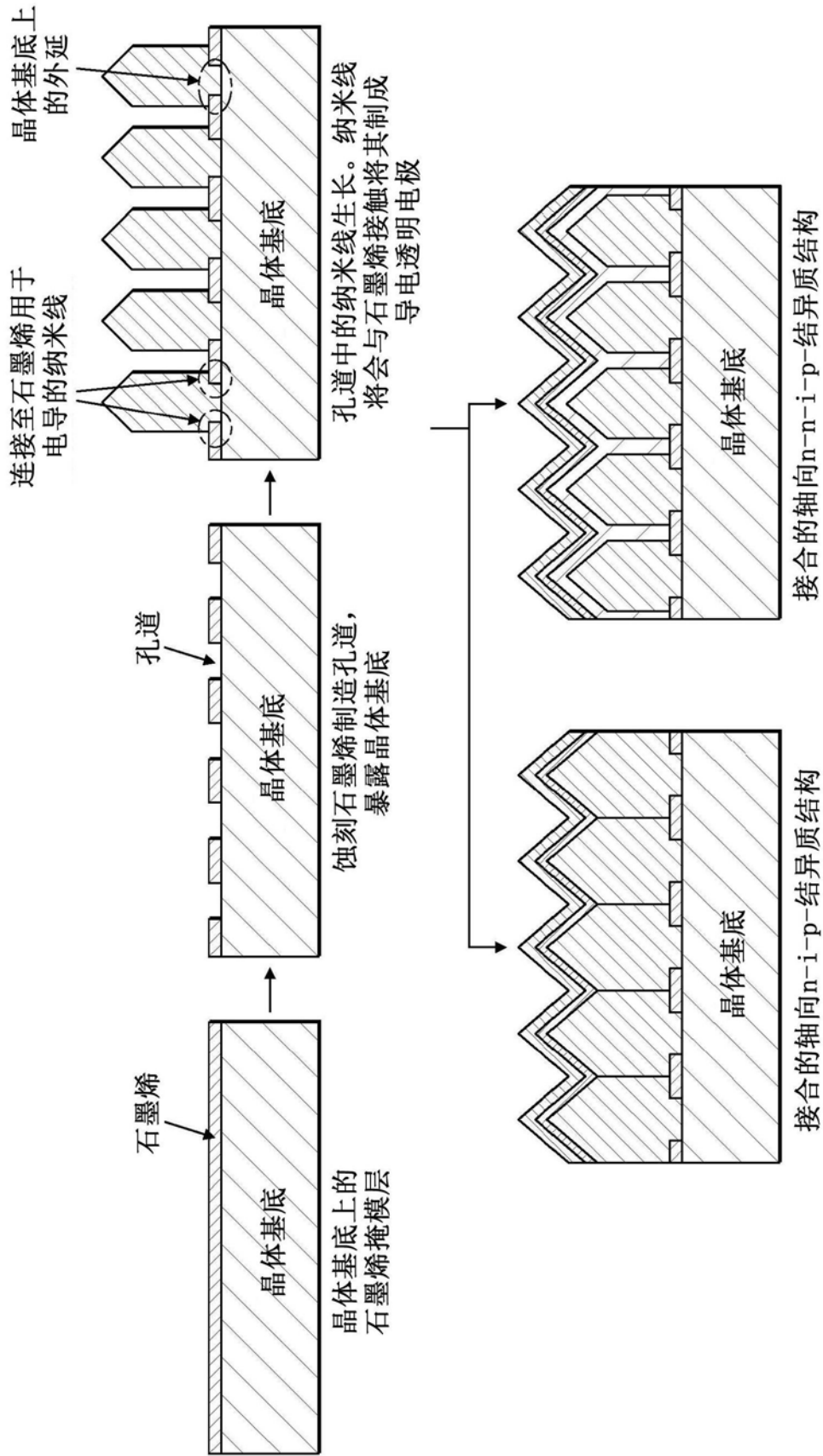


图3

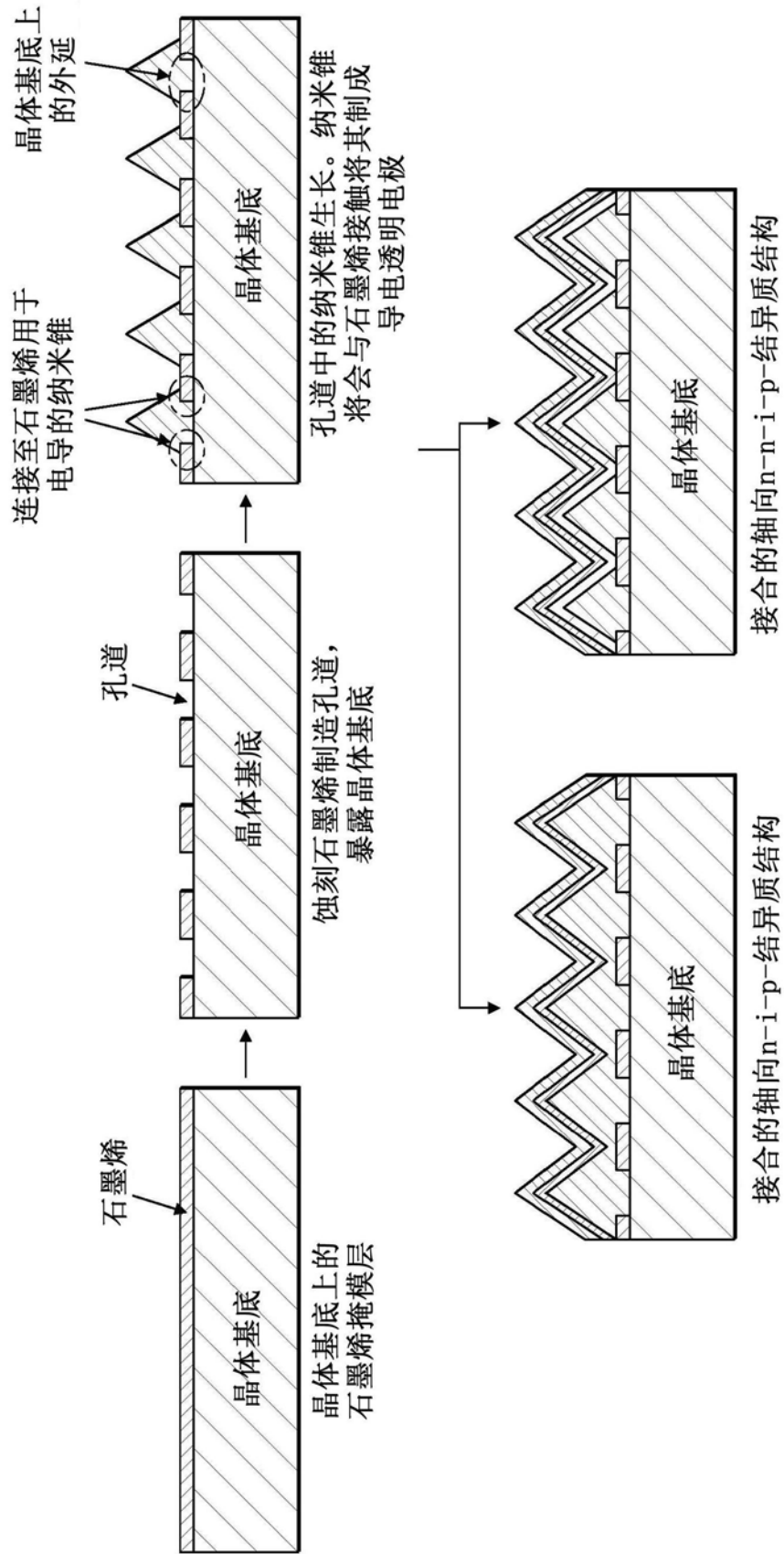
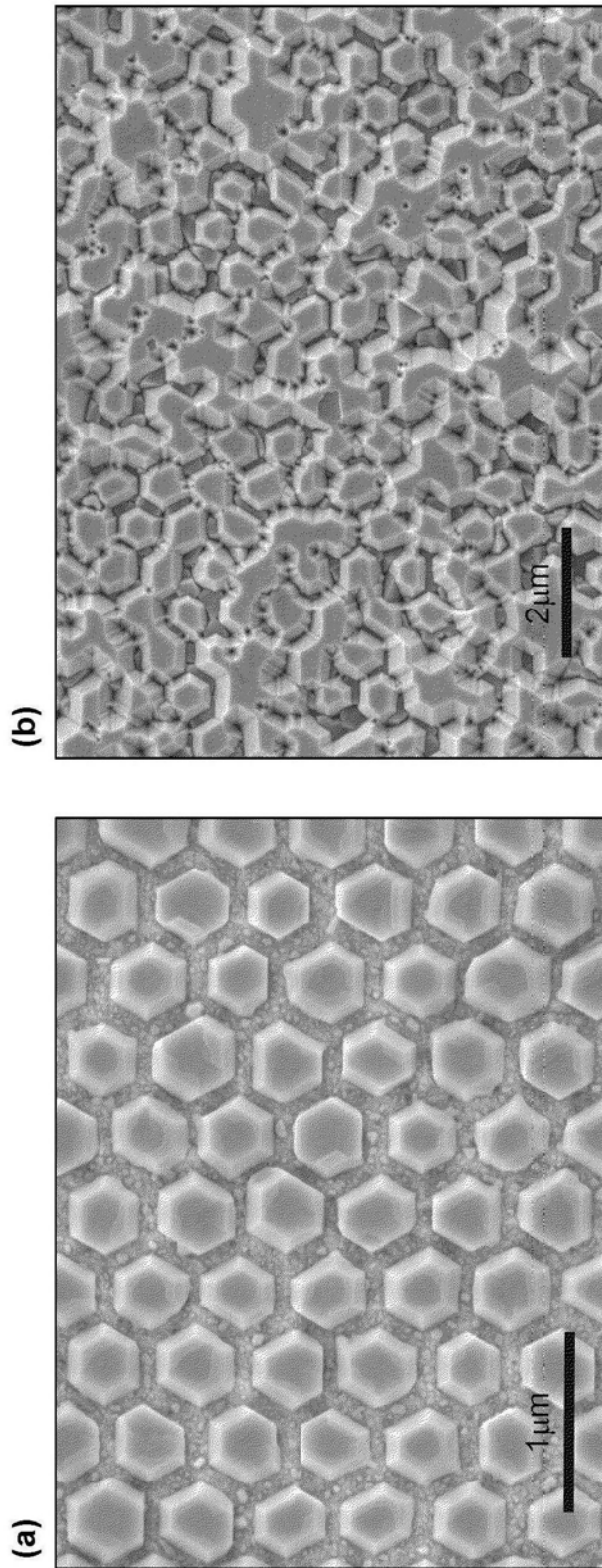


图4



(a) n-AlGaIn纳米锥的俯视SEM图像和 (b) 使用石墨烯作为孔道掩模生长于蓝宝石基底上的n-AlGaIn/n-AlGaIn/i-GaN/p-AlGaIn异质结构纳米锥发光二极管(LED)结构的俯视SEM图像

图5

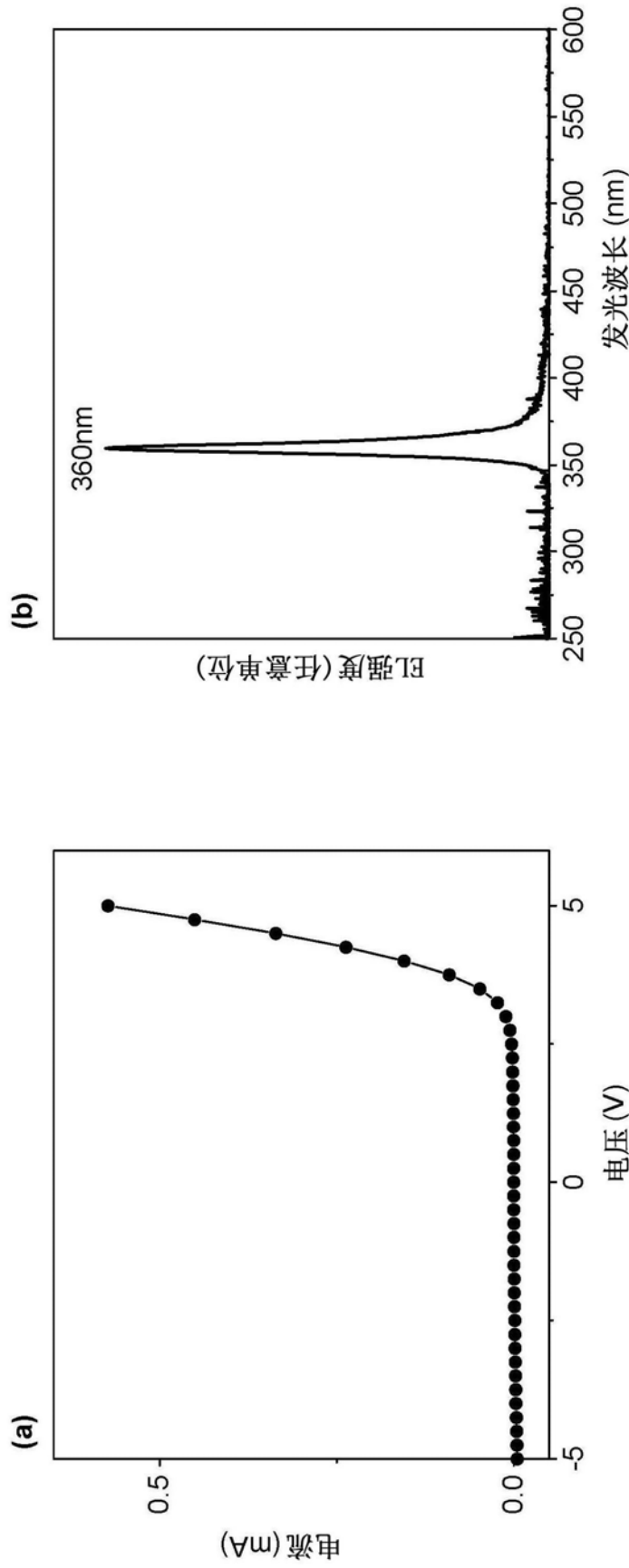
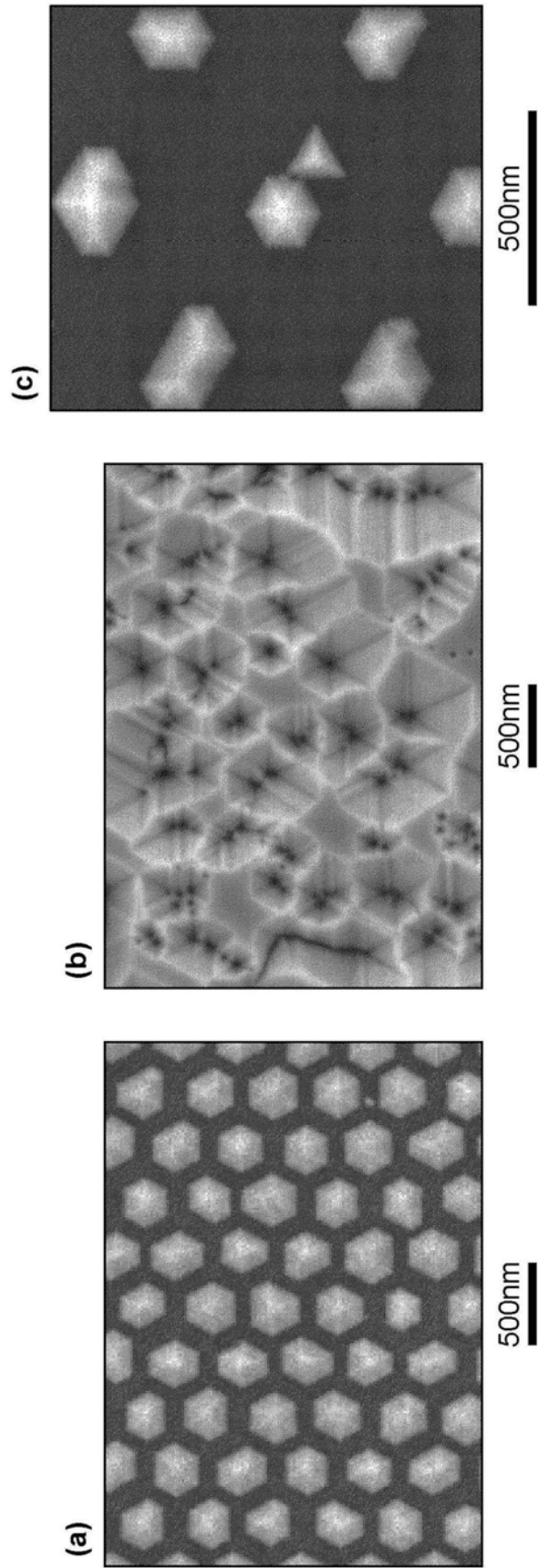
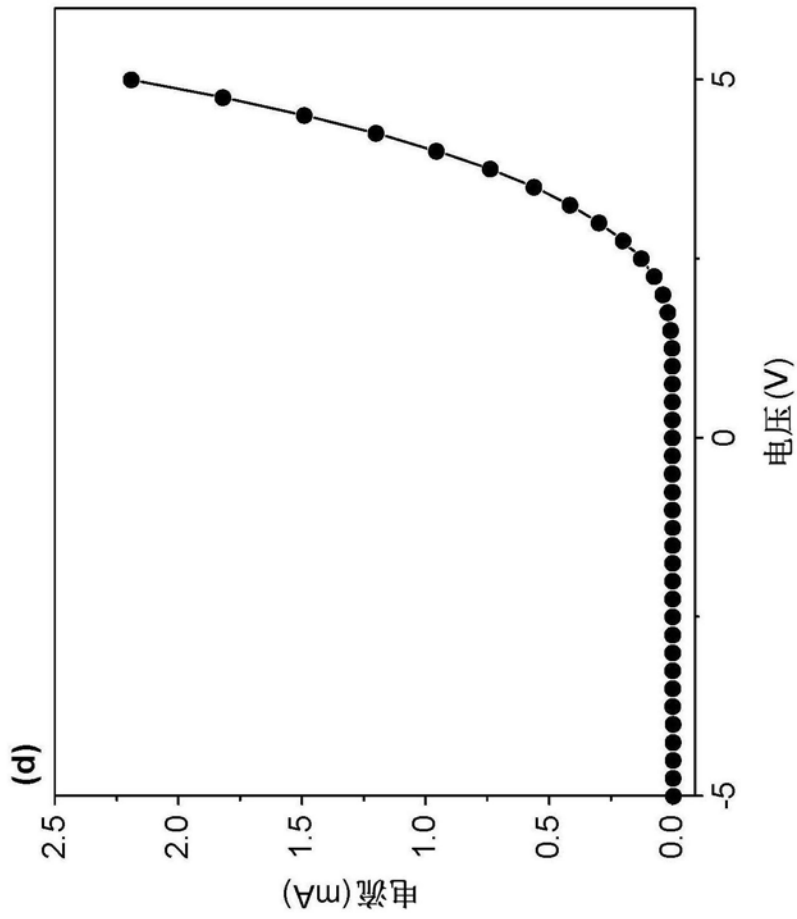


图6



(a) n-GaN纳米锥的俯视SEM图像和 (b) 使用石墨烯作为掩模生长于AlN/蓝宝石基底上的 n-GaN/n-AlGaIn/i-GaN/p-AlGaIn异质结构化纳米锥LED结构的俯视SEM图像。  
(c) 显示一个通过远程外延成核于石墨烯掩模上的n-GaN三角形-基纳米锥的七个定位n-GaN纳米锥的俯视SEM图像。

图7



(7d) 器件尺寸 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ 的所加工倒装芯片AlGaIn纳米锥LED的电流-电压(I-V)曲线。

图7续





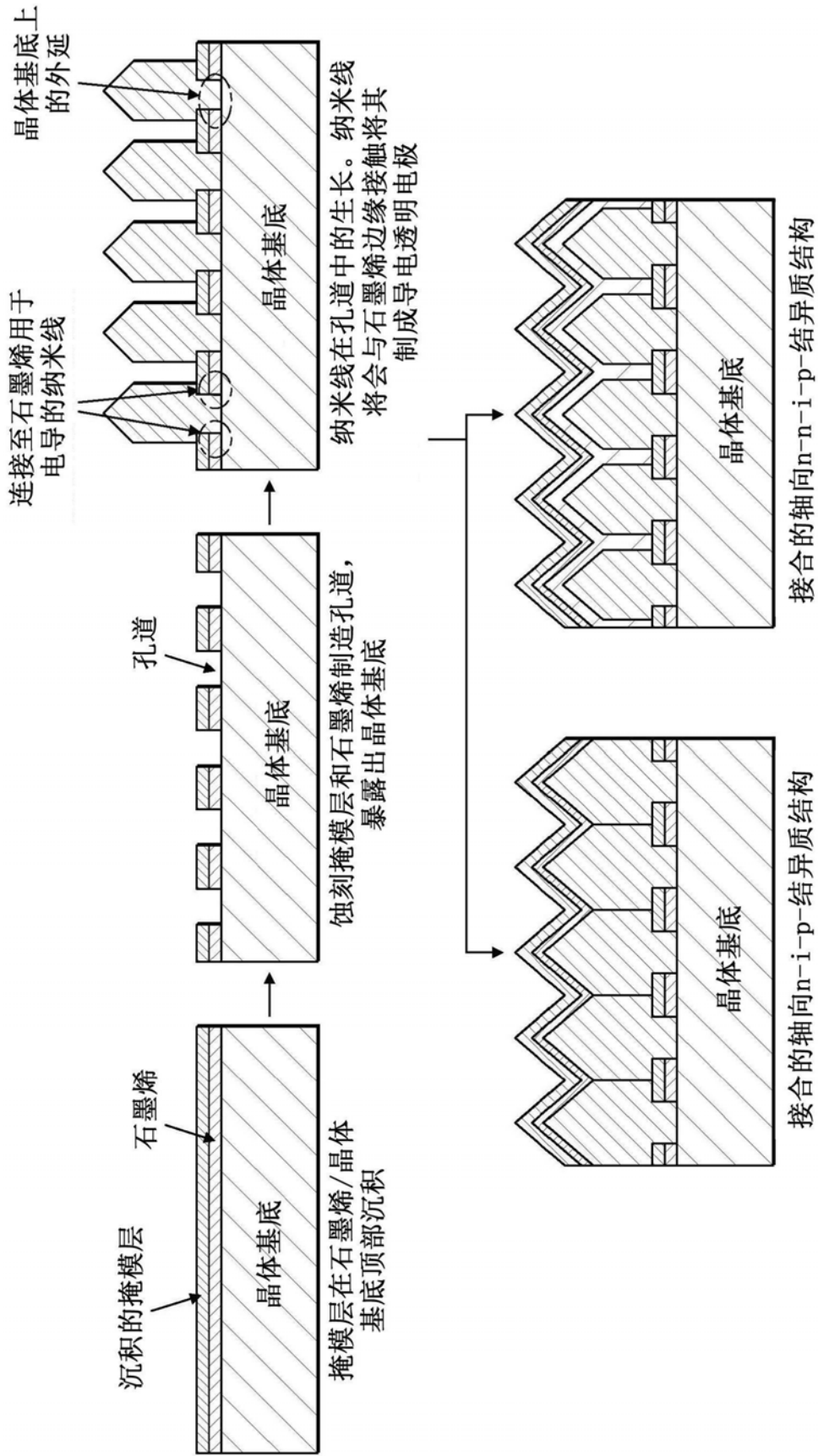
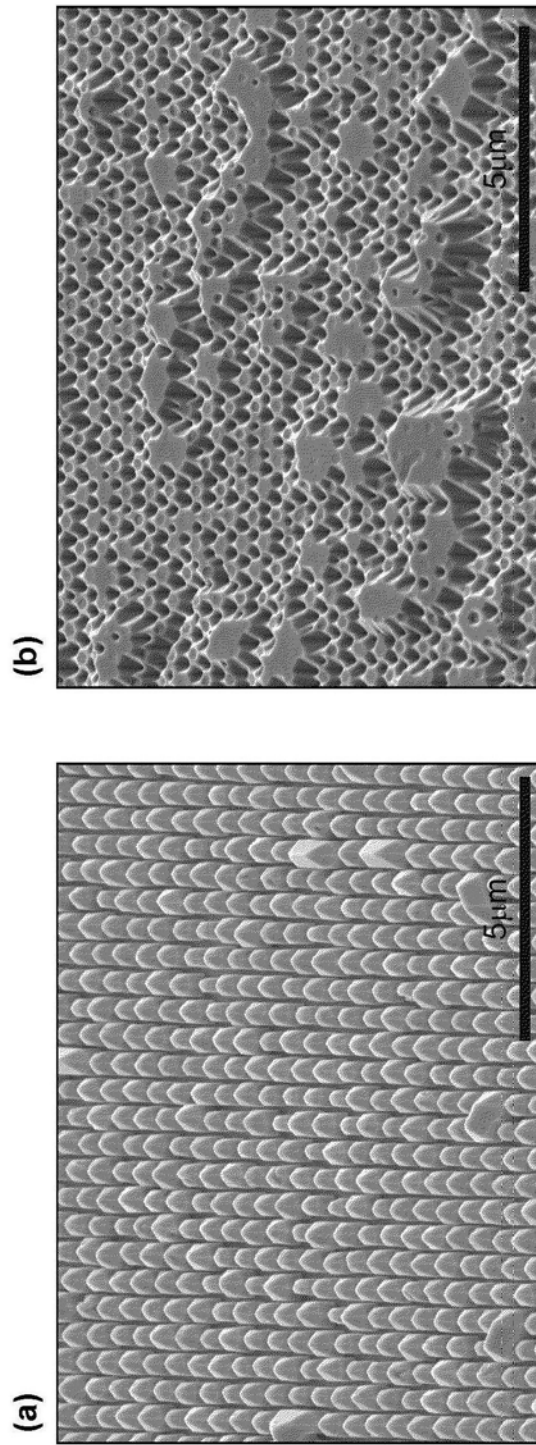


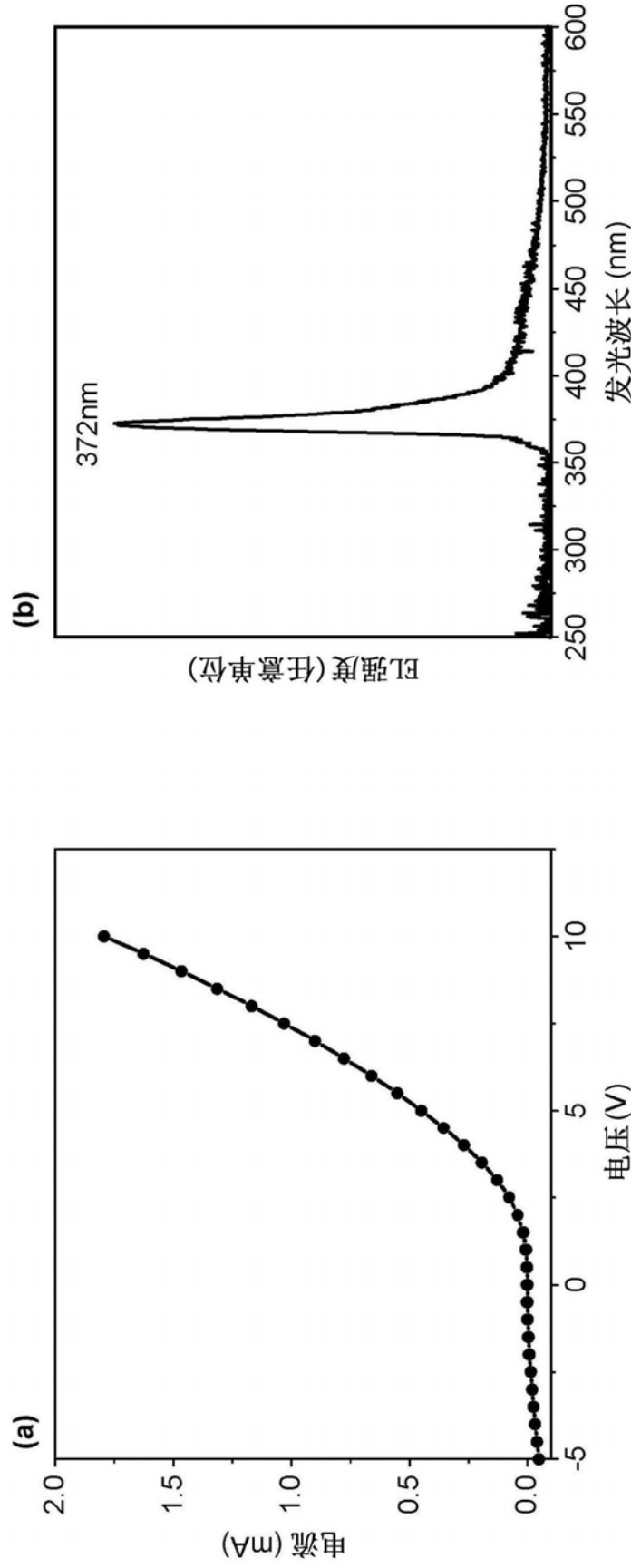
图10





(a) n-AlGaIn纳米线的SEM图像和 (b) 使用SiO<sub>2</sub>作为石墨烯上掩模生长于蓝宝石基底上的n-AlGaIn/n-AlGaIn/i-GaN/p-AlGaIn异质结构纳米线LED结构的SEM图像。

图12



(a) 器件尺寸 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ 的AlGaIn纳米线LED的电流-电压(I-V)曲线。  
(b) 相同LED显示372nm发光的电致发光(EL)光谱。

图13

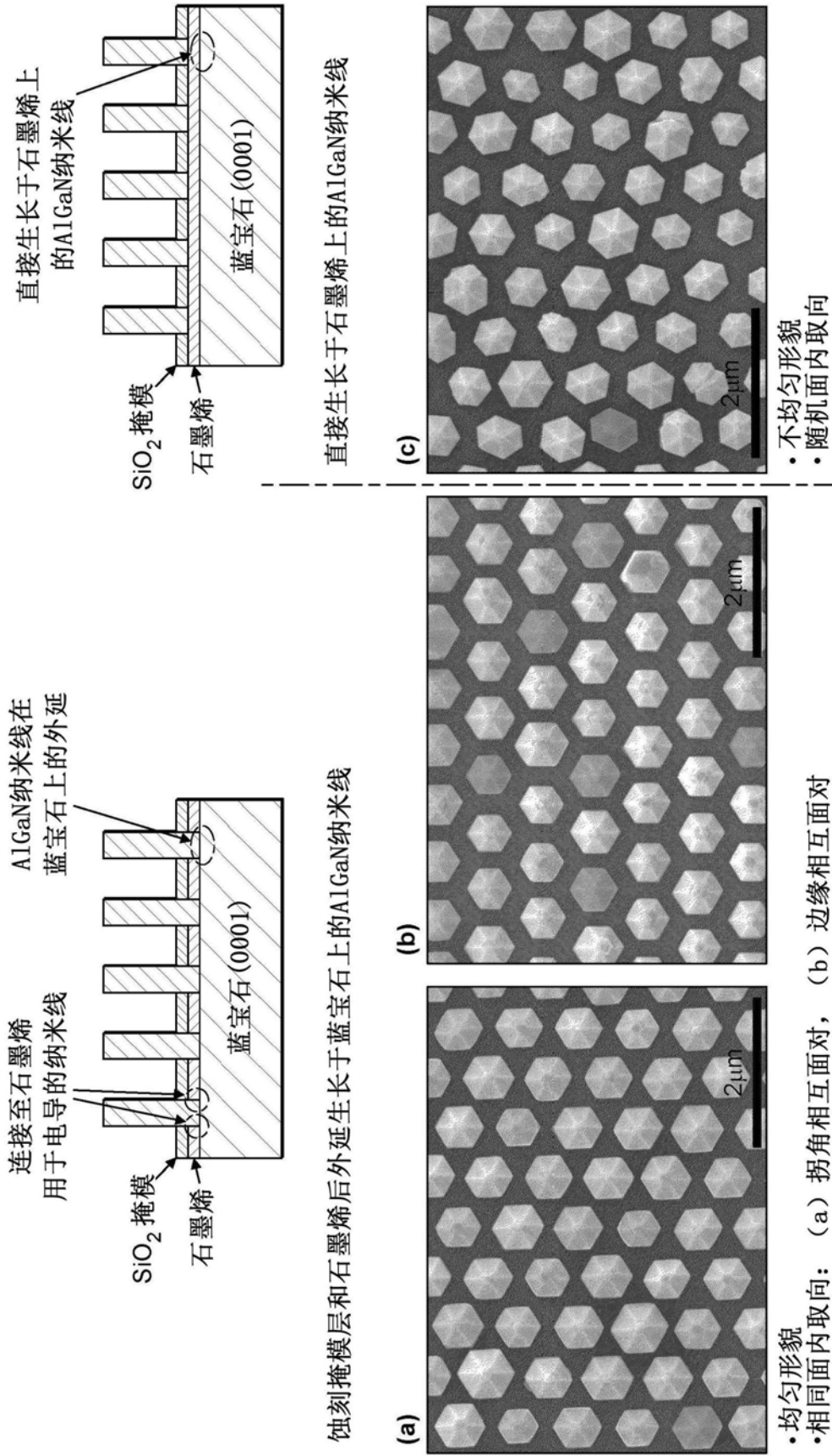


图14

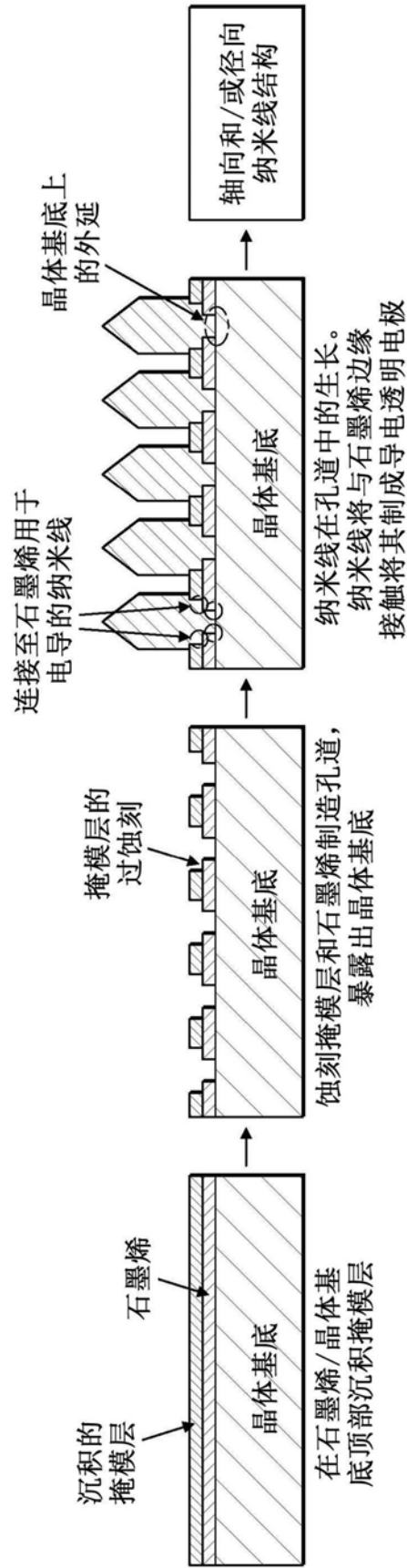


图15

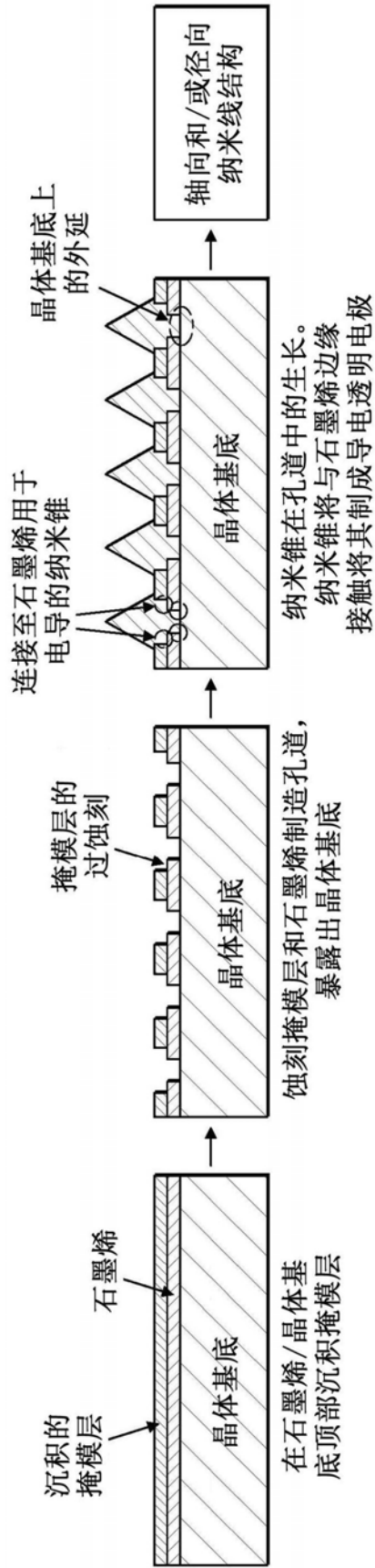


图16