

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 29/06

H01L 29/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02809601.0

[43] 公开日 2004年6月23日

[11] 公开号 CN 1507661A

[22] 申请日 2002.3.29 [21] 申请号 02809601.0

[30] 优先权

[32] 2001.3.30 [33] US [31] 60/280,676

[32] 2002.1.15 [33] US [31] 60/349,206

[86] 国际申请 PCT/US2002/010002 2002.3.29

[87] 国际公布 WO2002/080280 英 2002.10.10

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.10

[71] 申请人 加利福尼亚大学董事会

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 A·马亚姆达 A·沙科里

T·D·桑德斯 P·杨

S·S·毛 R·E·拉索

H·费克 H·金德 E·R·韦伯

M·黄 H·严 Y·吴 R·范

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

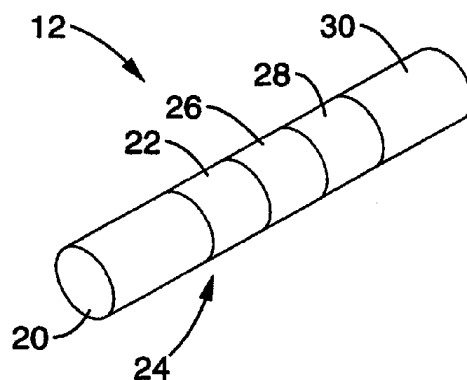
代理人 沙捷 彭益群

权利要求书 29 页 说明书 42 页 附图 22 页

[54] 发明名称 纳米结构和纳米线的制造方法及由其制造的器件

[57] 摘要

一维纳米结构具有小于约 200nm 的均匀直径。这些发明的纳米结构，我们称之为“纳米线”，包括至少两种单晶材料的单晶同质结构和异质结构，所述单晶材料具有不同化学成分。由于单晶材料用于形成异质结构，因此得到的异质结构将也是单晶的。该纳米线异质结构一般基于半导电线，其中在纵向或径向、或者在这两个方向控制掺杂剂和成分，以便制造包括不同材料的线。得到的纳米线异质结构的例子包括纵向异质结构纳米线 (LOHN) 和同轴异质结构纳米线 (COHN)。



ISSN 1008-4274

- 1、一种纳米线，包括：
第一材料的第一段；和
第二材料的第二段，第二段与所述第一段连接；
其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径；和
5 其中所述纳米线选自具有基本上单分散分布直径的纳米线的群体。
- 2、一种纳米线，包括：
第一材料的第一段；和
第二材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；
10 其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径；和
其中所述纳米线选自具有基本上单分散分布长度的纳米线的群体。
- 3、一种纳米线，包括：
第一材料的第一段；和
15 第二材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；
其中所述纳米线显示基本上选自电子性能、光学性能、物理性能、
磁性能和化学性能的性能，这些性能被量子限制效应相对于所述第一
和第二材料的体特性修正。
- 20 4、一种纳米线，包括：
第一材料的第一段；和
第二材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；
所述纳米线具有至少一种电性能，该电性能作为所述纳米线的直径
的函数而变化。
25
- 5、根据权利要求 4 的纳米线，其中所述电性能包括带隙能量。
- 6、一种纳米线，包括：
基本上晶体材料的第一段；和
30 基本上晶体材料的第二段，第二段与所述第一段连接；

其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

7、根据权利要求 6 的纳米线，其中所述第一段和所述第二段各包括掺杂半导体材料。

5

8、根据权利要求 7 的纳米线，其中所述掺杂半导体材料基本上选自 III-V 族半导体、II-VI 族半导体、II-IV 族半导体、和其三元和四元材料。

10 9、根据权利要求 6 的纳米线，其中所述第一段和所述第二段各呈现均匀掺杂半导体的电性能。

10、一种纳米线，包括：
基本上是晶体的材料的第一段；和
15 成分不同材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；
其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

11、根据权利要求 10 的纳米线，其中所述第二段包括基本上是晶体的材料。

20

12、一种纳米线，包括：
半导体材料的第一段；和
半导体材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；
其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

25

13、根据权利要求 12 的纳米线，其中所述第一段和所述第二段各包括掺杂半导体材料。

14、根据权利要求 13 的纳米线，其中所述掺杂半导体材料基本上
30 选自 III-V 族半导体、II-VI 族半导体、II-IV 族半导体、和其三元和四元材料。

15、根据权利要求 12 的纳米线，其中所述第一段和所述第二段各呈现均匀掺杂半导体的电性能。

16、一种纳米线，包括：

- 5 掺杂半导体材料的第一段；和
掺杂半导体材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；
其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

17、根据权利要求 16 的纳米线，其中所述掺杂半导体材料基本上
10 选自 III-V 族半导体、II-VI 族半导体、II-IV 族半导体、和其三元和四元材料。

18、根据权利要求 16 的纳米线，其中所述第一段和所述第二段各呈现均匀掺杂半导体的电性能。

15

19、一种纳米线，包括：

- 基本上是晶体材料的第一段；和
成分不同的材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；
其中所述纳米线在从约一个原子层到约 20nm 范围内的距离上从所
20 述第一段向所述第二段过渡；和
其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

20、根据权利要求 19 的纳米线，其中所述第二段包括基本上是晶体的材料。

25

21、一种纳米线，包括：

- 基本上是晶体材料的第一段；和
基本上是晶体材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；
其中所述纳米线在从约一个原子层到约 20nm 范围内的距离上从所
30 述第一段向所述第二段过渡；和
其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

22、根据权利要求 21 的纳米线，其中所述第一段和所述第二段各包括半导体材料。

23、权利要求 21 的纳米线，其中所述第一段和所述第二段各包括
5 掺杂半导体材料。

24、根据权利要求 23 的纳米线，其中所述掺杂半导体材料基本上选自 III-V 族半导体、II-VI 族半导体、II-IV 族半导体、和其三元和四元材料。

10

25、权利要求 21 的纳米线，其中所述第一段和第二段各呈现均匀掺杂半导体的电性能。

26、一种纳米线，包括：

15

半导体材料的第一段；和

半导体材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；

其中所述纳米线在从约一个原子层到约 20nm 范围内的距离上从所述第一段向所述第二段过渡；和

其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

20

27、权利要求 26 的纳米线，其中所述第一段和所述第二段各包括掺杂半导体材料。

28、根据权利要求 27 的纳米线，其中所述掺杂半导体材料基本上
25 选自 III-V 族半导体、II-VI 族半导体、II-IV 族半导体、和其三元和四元材料。

29、权利要求 26 的纳米线，其中所述第一段和第二段各呈现均匀掺杂半导体的电性能。

30

30、一种纳米线，包括：

掺杂半导体材料的第一段；和

掺杂半导体材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；

其中所述纳米线在从约一个原子层到约 20nm 范围内的距离上从所述第一段向所述第二段过渡；和

其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

5

31、权利要求 30 的纳米线，其中所述掺杂半导体材料基本上选自 III-V 族半导体、II-VI 族半导体、II-IV 族半导体、和其三元和四元材料。

10 32、权利要求 30 的纳米线，其中所述第一段和第二段各呈现均匀掺杂半导体的电性能。

33、一种纳米线，包括：

基本上是晶体材料的第一段；和

15 成分不同材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；

其中所述纳米线在从约一个原子层到约 20nm 范围内的距离上从所述第一段向所述第二段过渡；

其中从所述第一段向所述第二段的过渡在一点朝向所述第二段开始，在那里所述第一段的成分已经降低到在所述第一段的中心的所述
20 第一段的成分的约 99%；和

其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

34、根据权利要求 33 的纳米线，其中所述第二段包括基本上是晶体的材料。

25

35、一种纳米线，包括：

基本上是晶体材料的第一段；和

基本上是晶体材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；

其中所述纳米线在从约一个原子层到约 20nm 范围内的距离上从所述
30 第一段向所述第二段过渡；

其中从所述第一段向所述第二段的过渡在一点朝向所述第二段开始，在那里所述第一段的成分已经降低到在所述第一段的中心的所述

第一段的成分的约 99%;

其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的直径; 和

其中所述至少一个具有小于约 200nm 的直径的所述段在所述段的长度上的改变不超过约 10%。

5

36、根据权利要求 35 的纳米线, 其中所述第一段和所述第二段各包括半导体材料。

37、根据权利要求 35 的纳米线, 其中所述第一段和所述第二段各包括掺杂半导体材料。

10

38、根据权利要求 37 的纳米线, 其中所述掺杂半导体材料基本上选自 III-V 族半导体、II-VI 族半导体、II-IV 族半导体、和其三元和四元材料。

15

39、权利要求 35 的纳米线, 其中所述第一段和第二段各呈现均匀掺杂半导体的电性能。

40、一种纳米线, 包括:

20 半导体材料的第一段; 和

半导体材料的第二段, 该第二段与所述第一段连接;

其中所述纳米线在从约一个原子层到约 20nm 范围内的距离上从所述第一段向所述第二段过渡;

25 其中从所述第一段向所述第二段的过渡在一点朝向所述第二段开始, 在那里所述第一段的成分已经降低到在所述第一段的中心的所述第一段的成分的约 99%;

其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的直径; 和

其中所述至少一个具有小于约 200nm 的直径的所述段在所述段的长度上的改变不超过约 10%。

30

41、根据权利要求 40 的纳米线, 其中所述第一段和所述第二段各包括掺杂半导体材料。

42、根据权利要求 41 的纳米线，其中所述掺杂半导体材料基本上选自 III-V 族半导体、II-VI 族半导体、II-IV 族半导体、和其三元和四元材料。

5

43、权利要求 40 的纳米线，其中所述第一段和第二段各呈现均匀掺杂半导体的电性能。

44、一种纳米线，包括：

10

掺杂半导体材料的第一段；和

掺杂半导体材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；

其中所述纳米线在从约一个原子层到约 20nm 范围内的距离上从所述第一段向所述第二段过渡；

15 其中从所述第一段向所述第二段的过渡在一点朝向所述第二段开始，在那里所述第一段的成分已经降低到在所述第一段的中心的所述第一段的成分的约 99%；

其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的直径；和

其中所述至少一个具有小于约 200nm 的直径的所述段在所述段的长度上的改变不超过约 10%。

20

45、根据权利要求 44 的纳米线，其中所述掺杂半导体材料基本上选自 III-V 族半导体、II-VI 族半导体、II-IV 族半导体、和其三元和四元材料。

25 46、权利要求 44 的纳米线，其中所述第一段和第二段各呈现均匀掺杂半导体的电性能。

47、根据权利要求 1、2、3 或 4 的纳米线，其中所述材料的至少之一包括基本上是晶体的材料。

48、根据权利要求 1、2、3、4、6、12、16、21、26、30、35、40 或 44 的纳米线，其中所述第一和第二材料是成分不同的材料。

49、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、35、40 或 44 的纳米线，其中所述段的至少之一包括基本上是单晶的材料。

50、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12 或 16 的纳米线，其中
5 所述纳米线在从约一个原子层到约 100nm 范围内的距离上从所述第一段向所述第二段过渡。

51、根据权利要求 50 的纳米线，其中所述过渡发生在基本上无缺陷的区域上。

52、根据权利要求 50 的纳米线，其中所述过渡发生在基本上为晶
10 体的区域上。

53、根据权利要求 50 的纳米线，其中所述过渡发生在基本上为单晶的区域上。

54、根据权利要求 50 的纳米线，其中从所述第一段向所述第二段的过渡在一点朝向所述第二段开始，在那里所述第一段的成分已经降
15 低到在所述第一段中心的所述第一段成分的约 99%。

55、根据权利要求 1、2、3、4、5、6、10、12 或 16 的纳米线，其中所述纳米线在从约一个原子层到约 20nm 范围内的距离上从所述第一段向所述第二段过渡。

56、根据权利要求 55 的纳米线，其中所述过渡发生在基本上无缺
20 陷的区域上。

57、根据权利要求 55 的纳米线，其中所述过渡发生在基本上为晶体的区域上。

58、根据权利要求 55 的纳米线，其中所述过渡发生在基本上为单晶的区域上。

59、根据权利要求 55 的纳米线，其中从所述第一段向所述第二段的过渡在一点朝向所述第二段开始，在那里所述第一段的成分已经降
25

低到在所述第一段的中心的所述第一段的成分的约 99%。

60、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、19、21、33 或 35 的纳米线，其中所述段的至少之一包括半导体材料。

61、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、19、21、26、33、35
5 或 40 的纳米线，其中所述段的至少之一包括掺杂半导体材料。

62、根据权利要求 1、2、3、4、6、20、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 的纳米线，其中所述段的至少之一呈现均匀掺杂半导体的电性能。

63、根据权利要求 1、2、6、10、12、16、19、21、26、30、33、
10 35、40 或 44 的纳米线，其中所述至少一个具有小于约 200nm 的直径的所述段具有从约 5nm 到约 50nm 的直径。

64、根据权利要求 1、2、6、10、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 的纳米线，其中所述至少一个具有小于约 200nm 的直径的所述段在所述段的长度上不会改变约 50%以上。

65、根据权利要求 1、2、6、10、12、16、19、21、26、30、33、
15 35、40 或 44 的纳米线，其中所述至少一个具有小于约 200nm 的直径的所述段在所述段的长度上不会改变约 10%以上。

66、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 的纳米线，其中所述第二段与所述第一段纵向相邻。

67、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、
20 33、35、40 或 44 的纳米线，其中所述第二段与所述第一段同轴相邻。

68、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 的纳米线，其中所述第一段包括基本上是单晶的材料。

69、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、
25 33、35、40 或 44 的纳米线，其中所述第二段包括基本上是单晶的材料。

70、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 的纳米线，其中所述第一段和第二段形成 p-n 结。

71、根据权利要求 70 的纳米线，其中所述纳米线包括半导体器件。

72、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、
5 33、35、40 或 44 的纳米线，其中所述第一段和第二段形成 p-i 结。

73、根据权利要求 72 的纳米线，其中所述纳米线包括半导体器件。

74、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 的纳米线，其中所述第一段和第二段形成 i-n 结。

75、根据权利要求 74 的纳米线，其中所述纳米线包括半导体器件。

10 76、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 的纳米线，还包括电耦合到所述段的至少之一的电极。

77、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 的纳米线，其中所述段的至少之一包括选自 II 族、III 族、IV 族、V 族、VI 族元素及其三元和四元材料材料。

15 78、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 的纳米线，其中所述段的至少之一被埋置在聚合物基体中。

79、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 的纳米线，其中所述段的至少之一的至少一部分由套
20 管覆盖。

80、根据权利要求 79 的纳米线，其中所述套管包括非晶材料。

81、根据权利要求 79 的纳米线，其中所述套管包括基本上是晶体的材料。

82、根据权利要求 81 的纳米线，其中所述基本上是晶体的材料基
25 本上是单晶。

83、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 的纳米线：

其中所述纳米线是基本上选自下列器件的功能部件：声子带隙器件、量子点器件、热电器件、光子器件、纳米机电激励器、纳米机电
5 传感器、场效应晶体管、红外检测器、谐振隧道二极管、单电子晶体管、红外检测器、磁性传感器、发光器件、光学调节器、光学检测器、光学波导、光学耦合器、光学开关和激光器。

84、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 的纳米线，其中所述纳米线是纳米线阵列的元件。

10 85、根据权利要求 84 的纳米线，其中所述阵列包括定向阵列。

86、根据权利要求 84 的纳米线，其中所述阵列中的每个所述纳米线在基本上垂直于衬底的角度取向。

87、根据权利要求 84 的纳米线，其中所述阵列中的每个所述纳米线在不垂直于衬底的角度取向。

15 88、根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 的纳米线电耦合到第二纳米线上，其中形成结。

89、根据权利要求 88 的纳米线，其中所述纳米线与所述第二纳米线欧姆接触。

20 90、根据权利要求 88 的纳米线，其中所述纳米线感应耦合到所述第二纳米线。

91、根据权利要求 88 的纳米线，其中所述纳米线与所述第二纳米线形成隧道结。

92、根据权利要求 88 的纳米线，其中所述结具有基本上线性的电压-电流关系。

25 93、根据权利要求 88 的纳米线，其中所述结具有基本上非线性的电压-电流关系。

94、根据权利要求 88 的纳米线，其中所述结具有基本上是阶梯函数的电压-电流关系。

95、一种纳米线集合体，包括根据权利要求 1、2、3、4、6、10、12、16、19、21、26、30、33、35、40 或 44 任一项的多个纳米线。

5 96、根据权利要求 95 的纳米线集合体，其中所述集合体包括大于约 100 个的纳米线。

97、根据权利要求 95 的纳米线集合体，其中所述集合体包括大于约 1000 个的纳米线。

10 98、根据权利要求 95 的纳米线集合体，其中所述集合体的 80% 以上的部件包括基本上相同异质结构。

99、根据权利要求 95 的纳米线集合体，其中所述集合体的基本上所有的部件呈现基本上相同的异质结构。

100、根据权利要求 95 的纳米线集合体，其中所述集合体的部件包括至少两个不同种类的纳米线。

15 101、根据权利要求 95 的纳米线集合体，其中所述集合体的部件包括至少十个不同种类的纳米线。

102、根据权利要求 95 的纳米线集合体，其中所述集合体悬浮在流体中。

20 103、根据权利要求 95 的纳米线集合体，其中所述集合体由基本上选自液体、玻璃、凝胶和气体的材料悬浮。

104、根据权利要求 95 的纳米线集合体，其中所述集合体悬浮或埋置在基体中。

105、根据权利要求 95 的纳米线集合体，其中所述集合体的一个或多个部件电耦合到所述集合体的一个或多个其它部件上。

25 106、根据权利要求 105 的纳米线集合体，其中所述集合体的一个

或多个部件与所述集合体的一个或多个其它部件欧姆接触。

107、根据权利要求 105 的纳米线集合体，其中所述集合体的一个或多个部件与所述集合体的一个或多个其它部件感应耦合。

108、根据权利要求 105 的纳米线集合体，其中所述集合体的一个或多个部件与所述集合体的一个或多个其它部件形成隧道结。

109、根据权利要求 105 的纳米线集合体，其中所述电耦合具有基本上非线性的电压-电流关系。

110、根据权利要求 105 的纳米线集合体，其中所述电耦合具有基本上线性的电压-电流关系。

111、根据权利要求 105 的纳米线集合体，其中所述电耦合具有基本上是阶梯函数的电压-电流关系。

112、根据权利要求 95 的纳米线集合体，其中所述集合体具有基本上单分散分布的纳米线直径。

113、根据权利要求 95 的纳米线集合体，其中所述集合体具有基本上单分散分布的纳米线长度。

114、一种纳米线，包括：

第一材料的第一段；和

第二材料的第二段，该第二段与所述第一段连接；和

第三材料的第三段，所述第三段与所述第一段和所述第二段的至少

一个连接；

其中所述段的至少一个具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径；

其中所述材料的至少两种包括成分不同的材料；和

其中所述段的至少两个是相邻的。

115、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述至少一个具有小于约 200nm 的直径的所述段的直径在所述段的长度上不会改变约 10%以上。

116、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述纳米线在从约一个原

子层到约 20nm 范围内的距离上从所述段的至少之一向相邻段过渡。

117、根据权利要求 116 的纳米线，其中所述过渡在一点上开始从所述段的所述至少之一向所述相邻段过渡，在那里所述段的所述至少之一的成分已经降低到在其中心的所述段的成分的约 99%。

5 118、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段的至少两个纵向相邻。

119、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述第二段与所述第一段纵向相邻；和

所述第三段与所述第二段纵向相邻。

10 120、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段的至少两个同轴相邻。

121、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述材料的至少一种包括基本上是晶体的材料。

15 122、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述基本上是晶体的材料基本上是单晶材料。

123、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段的至少一个包括半导体材料。

124、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段的至少一个包括掺杂半导体材料。

20 125、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段的至少一个呈现均匀掺杂半导体的电性能。

126、根据权利要求 114 的纳米线，其中具有小于约 200nm 的直径的所述段的所述至少一个具有从约 5nm 到约 50nm 的直径。

25 127、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段的至少两个形成 p-n 结。

128、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段的至少两个形成 p-i 结。

129、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段的至少两个形成 i-n 结。

5 130、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段形成 p-n-p 结。

131、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段形成 n-p-n 结。

132、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段形成 p-i-n 结。

133、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段形成 p-i-p 结。

134、根据权利要求 127、128、129、130、131、132 或 133 的纳米
10 线，其中所述纳米线包括半导体器件。

135、根据权利要求 114 的纳米线，还包括电耦合到所述段的至少
之一上的电极。

136、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段的至少一个包括基
基本上选自 II 族、III 族、IV 族、V 族、VI 族元素及其三元和四元材料
15 的材料。

137、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段的至少之一被埋置
在聚合物基体中。

138、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述段的至少之一的至少
一部分由套管覆盖。

20 139、根据权利要求 138 的纳米线，其中所述套管包括非晶材料。

140、根据权利要求 138 的纳米线，其中所述套管包括基本上是晶
体的材料。

141、根据权利要求 140 的纳米线，其中所述基本上是晶体的材料
基本上是单晶材料。

142、根据权利要求 114 的纳米线：

其中所述纳米线是基本上选自下列器件的功能部件：声子带隙器件、量子点器件、热电器件、光子器件、纳米机电激励器、纳米机电传感器、场效应晶体管、红外检测器、谐振隧道二极管、单电子晶体管、红外检测器、磁性传感器、发光器件、光学调节器、光学检测器、光学波导、光学耦合器、光学开关和激光器。

143、根据权利要求 114 的纳米线，其中所述纳米线是纳米线阵列的元件。

10

144、一种制造纳米线的方法，包括：

在催化剂液体中溶解第一气体反应物，然后生长第一段；和在所述催化剂液体中溶解第二气体反应物，然后生长与所述第一段连接的第二成分不同的段；

15

其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

145、根据权利要求 144 的方法：

其中由每种所述气体反应物和所述催化剂液体形成成分不同的液体合金；和

20

其中每个所述段是通过所述液体合金与所述相应气体反应物的材料饱和形成的。

146、根据权利要求 144 的方法：

其中所述第一和第二气体反应物包括分别通过第一和第二生长材料的激光烧蚀产生的蒸汽。

25

147、根据权利要求 146 的方法，其中所述第一和第二气体反应物还包括载体气体。

30 148、根据权利要求 144 的方法：

其中所述第二气体反应物包括由生长材料的激光烧蚀产生的蒸汽；和

其中所述第二段包括在所述第一和第二气体反应物中的所述材料的组合。

5 149、根据权利要求 144 的方法，其中所述催化剂液体由预制金属胶体形成。

150、根据权利要求 149 的方法，其中所述金属胶体是具有直径基本上单分散分布的金属胶体群的一部分。

10 151、一种制造纳米线的方法，包括：
在催化剂液体中溶解气体反应物，然后生长第一段；和
用成分不同的第二种材料涂覆所述第一段并形成第二段；
其中所述段的至少之一具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

15 152、根据权利要求 151 的方法；
其中由所述气体反应物和所述催化剂液体形成液体合金；和
其中所述第一段是通过具有所述气体反应物的材料的所述液体合金的饱和形成的。

20 153、根据权利要求 151 的方法，其中所述催化剂液体由预制金属胶体形成。

154、根据权利要求 153 的方法，其中所述金属胶体是具有直径基本上单分散分布的金属胶体群的一部分。

25 155、一种制造纳米线的方法，包括：
通过在催化剂液体中溶解第一气体反应物，然后生长第一材料，从而形成第一段；

30 通过在所述催化剂液体中溶解第二气体反应物，然后生长连接到所述第一材料的第二材料，从而形成连接到所述第一段的第二段；

其中每个所述段是通过具有所述对应气体反应物的材料的所述液体合金的饱和形成的；

用第三材料涂覆至少一个所述段的至少一部分，以便形成第三段；
其中所述材料的至少两种是成分不同的；和
其中所述段的至少一个具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

5 156、一种制造纳米线的方法，包括：

在催化剂液体中溶解第一气体反应物，然后生长材料的第一段；
在所述催化剂液体中溶解第二气体反应物，然后生长连接到所述第
一段的材料的第二段；和

10 在所述催化剂液体中溶解第三气体反应物，然后生长连接到所述第
二段的材料的第三段；

其中所述第一、第二和第三段纵向相邻；

其中所述第二段设置在所述第一和第三段之间；

其中所述段的至少两个包括成分不同的材料；和

其中所述段的至少一个具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

15

157、根据权利要求 156 的方法：

其中所述气体反应物的至少两种是相同的；和

其中所述段的至少两个包括相同材料。

20 158、根据权利要求 156 的方法：

其中液体合金是由每种所述气体反应物和所述催化剂液体形成的；
和

其中每个所述纳米线段是通过具有所述相应气体反应物的材料的
所述液体合金的饱和形成的。

25

159、根据权利要求 156 的方法：

其中所述气体反应物的至少一种包括由生长材料的激光烧蚀产生的
蒸汽；和

30 其中所述纳米线段的至少一个包括在所述激光产生蒸汽中的材料
和至少一种其它气体反应物的组合。

160、一种制造纳米线异质结构的方法，包括：

在催化剂液体中溶解第一气体反应物，然后生长第一材料的第一段；和

在所述催化剂液体中溶解第二气体反应物，然后生长与所述第一材料纵向相邻的成分不同的第二材料的第二段；

5 其中所述第二气体反应物包括由生长材料的激光烧蚀产生的蒸汽；

其中成分不同的液体合金由每种所述气体反应物和所述催化剂液体形成；和

其中每个所述段通过具有所述相应气体反应物的材料的所述液体合金的饱和形成；

10 其中所述第二材料包括所述第一和第二气体反应物中的所述材料的组合；

其中所述段的至少一个具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

161、一种制造纳米线的方法，包括：

15 在催化剂液体中溶解第一气体反应物，然后生长第一材料的第一段；

在存在所述第一气体反应物的情况下连续激光烧蚀生长材料，由此形成第二气体反应物；

20 在所述催化剂液体中溶解所述第二气体反应物，然后生长与所述第一材料纵向相邻的成分不同的第二材料的第二段；

其中所述第二材料包括所述第一和第二气体反应物中的材料的组合；

其中所述段的至少一个具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

25 162、根据权利要求 161 的方法：

其中成分不同的液体合金是由每种所述气体反应物和所述催化剂液体形成的；和

其中每个所述段是通过具有所述相应气体反应物的材料的所述液体合金的饱和形成的。

30

163、一种制造掺杂半导体超晶格纳米线的方法，包括：

向含有被反应金属涂覆的衬底的炉子的反应室中引入气体反应物；
将所述反应室加热到一定温度，使得所述衬底上的所述金属液化成至少一个液滴；

将所述气体反应物溶解到所述液滴中，直到饱和为止，在其中形成晶核并生长第一段；和

将掺杂剂和所述气体反应物溶解到所述液滴中，直到饱和为止，其中在所述第一段上发生晶核形成并生长掺杂第二段；

其中所述段的至少一个具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

10 164、根据权利要求 163 的方法，其中所述衬底包括选自基本上由 III 族和 IV 族元素组成的元素。

165、根据权利要求 163 的方法，其中所述金属包括金。

166、根据权利要求 165 的方法，其中所述金包括胶体金。

15 167、根据权利要求 163 的方法，其中所述衬底包括硅；并且其中所述金属包括金。

168、根据权利要求 163 的方法，其中所述炉子包括石英炉反应管。

169、根据权利要求 163 的方法，其中所述气体反应物包括 H_2 和 $SiCl_4$ 的混合物。

170、一种制造 Si/SiGe 超晶格纳米线异质结构的方法，包括：

20 在衬底上淀积 Au；

将所述衬底放在石英炉反应管内；

将 H_2 和 $SiCl_4$ 的气体反应混合物引入到所述反应管中；

将所述反应管加热到一定温度，使得所述 Au 液化成至少一个纳米尺寸的 Au-Si 合金液滴；和

25 将所述气体反应物溶解到所述液滴中直到饱和为止，在其中发生 Si 段的成核和生长；

在所述 Si 生长工艺期间，通过用激光烧蚀 Ge 靶产生 Ge 蒸汽；

将 Ge 和 Si 材料淀积到所述 Au-Si 合金液滴中，直到饱和为止，其

中在所述 Si 段上发生 SiGe 段的成核和生长；

其中所述段的至少一个具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径。

171、根据权利要求 170 的方法，还包括：

5 脉动地接通和关断激光；

其中以一块一块的方式形成 Si/SiGe 超晶格。

172、根据权利要求 170 的方法，其中所述衬底包括基本上选自 III 族和 IV 族的元素。

10 173、根据权利要求 170 的方法，其中所述金包括胶体金。

174、根据权利要求 170 的方法，其中所述衬底包括硅。

175、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，其中具有小于约 200nm 的直径的所述段的至少一个的直径在所述段的长度上不会改变约 10%以上。

15 176、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，其中所述纳米线在从约一个原子层到约 20nm 的距离上从所述第一段过渡到所述第二段。

177、根据权利要求 176 的方法，其中从所述第一段向所述第二段的过渡在一点上开始向所述第二段过渡，在那里所述第一段的成分已经降低到到在所述第一段的中心的所述第一段的成分的约 99%。

178、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，其中所述段的至少一个包括基本上是晶体的材料。

179、根据权利要求 178 的方法，其中所述基本上是晶体的材料基本上是单晶。

25 180、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，其中所述段的至少一个包括半导体材料。

181、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170

的方法，还包括掺杂所述段的至少一个。

182、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，其中具有小于约 200nm 的直径的所述段的所述至少一个具有在约 5nm 到约 50nm 范围内的直径。

5 183、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，其中所述第二段与所述第一段纵向相邻。

184、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，其中所述第二段与所述第一段同轴相邻。

185、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170
10 的方法，还包括掺杂所述第一和第二段以形成 p-n 结。

186、根据权利要求 185 的方法，其中所述纳米线包括半导体器件。

187、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，还包括掺杂所述段的所述一个以形成 p-i 结。

188、根据权利要求 187 的方法，其中所述纳米线包括半导体器件。

15 189、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，还包括掺杂所述段的所述一个以形成 i-n 结。

190、根据权利要求 189 的方法，其中所述纳米线包括半导体器件。

191、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，还包括将电极电耦合到所述段的至少一个上。

20 192、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，其中所述段的至少一个包括基本上选自 II 族、III 族、IV 族、V 族和 VI 族元素的元素及其三元材料和四元材料。

193、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，还包括在聚合物基体中埋置所述段的至少一个。

194、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，还包括在所述段的至少一个的一部分上淀积套管。

195、根据权利要求 194 的方法，其中所述套管包括非晶材料。

196、根据权利要求 194 的方法，其中所述套管包括基本上是晶体的材料。

197、根据权利要求 196 的方法，其中所述基本上是晶体的材料基本上是单晶。

198、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法：

10 其中所述纳米线是基本上选自下列器件的功能部件：声子带隙器件、量子点器件、热电器件、光子器件、纳米机电激励器、纳米机电传感器、场效应晶体管、红外检测器、谐振隧道二极管、单电子晶体管、红外检测器、磁性传感器、发光器件、光学调节器、光学检测器、光学波导、光学耦合器、光学开关和激光器。

15

199、根据权利要求 144、151、155、156、160、161、163 或 170 的方法，其中所述纳米线是纳米线的阵列的元件。

200、一种激光器，包括：

20 具有小于约 200nm 的基本上均匀直径的纳米线；和
泵送源。

201、根据权利要求 200 的激光器，其中所述纳米线包括成分不同的材料的多个段。

202、根据权利要求 200 的激光器，其中所述泵送源构成为用于激励所述纳米线中的粒子数反转(population inversion)。

25

203、根据权利要求 200 的激光器，另外还包括支撑材料；其中所述支撑材料基本上选自固体支撑材料、液体支撑材料、聚合物支撑材料、玻璃状支撑材料、和衬底材料。

204、根据权利要求 200 的激光器，还包括激光腔。

205、根据权利要求 204 的激光器，其中所述腔被包含在所述纳米线中。

206、根据权利要求 204 的激光器，其中所述纳米线具有用作所述
5 腔中的反射器的端部。

207、根据权利要求 200 的激光器，其中所述泵送源基本上选自光学源、电源、热源、能量传递源、等离子体源、激光器和闪烁灯。

208、根据权利要求 200 的激光器：

其中所述纳米线包括具有芯和套管的同轴异质结构纳米线；和
10 其中所述泵送源是电源，其中电流在所述芯和所述套管之间流动。

209、根据权利要求 208 的激光器，其中同轴异质结构纳米线代表 p-n 结。

210、根据权利要求 208 的激光器，其中一个电接触件被制成所述芯，并且一个电接触件被制成所述套管。

15 211、根据权利要求 208 的激光器：

其中所述纳米线包括纵向异质结构纳米线；和
其中所述泵送源是电源，其中电流在所述纵向异质结构纳米线的段
之间流动。

20 212、根据权利要求 211 的激光器，其中所述纵向异质结构纳米线代表 p-n 结。

213、一种激光器，包括：

形成纳米线的成分不同的材料的多个纵向相邻的段；
25 所述段的至少一个具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径；和
泵送源。

214、根据权利要求 213 的激光器，其中所述泵送源构成为用于激

励纳米线中的粒子数反转。

215、一种激光器，包括：

具有基本上刻面端部的纳米线，该端部具有基本上垂直于所述纳米
5 线的纵向生长轴取向的平坦平面，所述纳米线具有小于约 200nm 的基
基本上均匀直径；和
泵送源。

216、一种激光器，包括：

10 形成纳米线的成分不同的材料的多个纵向相邻的段；
所述段的至少一个具有小于约 200nm 的基本上均匀直径；和
用于激励所述纳米线中的粒子数反转的泵送源。

217、一种激光器，包括：

15 具有小于约 200nm 的基本上均匀直径的纳米线；和
泵送源；

其中来自所述激光器的发射在平行于所述纳米线的纵轴的方向远
离所述纳米线射出。

20 218、根据权利要求 217 的激光器，其中所述纳米线是纳米线阵列
中的元件。

219、根据权利要求 217 的激光器：

其中所述阵列中的所述纳米线在基本上相同的方向排列；和
25 其中来自所述阵列的激光发射在基本上平行于所述阵列中的所述
线的方向射出。

220、一种激光器，包括：

具有小于约 200nm 的基本上均匀直径的纳米线；
30 设置在所述纳米线中的多个量子点；和
泵送源。

221、根据权利要求 220 的激光器，其中所述纳米线包括成分不同的材料的多个段。

222、根据权利要求 220 的激光器，其中所述泵送源构成为用于激励所述量子点中的粒子数反转。

223、一种激光器，包括：
形成纳米线的成分不同的材料的纵向相邻的多个段；
所述段的至少一个具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径；
设置在所述纳米线中的多个量子点；和
泵送源。

224、根据权利要求 223 的激光器，其中所述泵送源构成为用于激励所述量子点中的粒子数反转。

225、一种激光器，包括：
形成纳米线的成分不同的材料的纵向相邻的多个段；
所述段的至少一个具有小于约 200nm 的基本上均匀的直径；
设置在所述纳米线中的多个量子点；和
用于激励所述量子点中的粒子数反转的泵送源。

226、根据权利要求 200、213、215、216、217、220、223 或 225 的激光器，其中所述纳米线包括基本上是晶体的材料。

227、根据权利要求 200、213、215、216、217、220、223 或 225 的激光器，其中所述基本上是晶体的材料基本上是单晶。

228、根据权利要求 200、213、215、216、217、220、223 或 225 的激光器，其中所述纳米线具有约 5nm 到约 50nm 的直径。

229、根据权利要求 200、213、215、216、217、220、223 或 225 的激光器，其中所述纳米线的直径在所述纳米线的长度上不会改变约

10%以上。

230、根据权利要求 200、213、215、216、217、220、223 或 225 的激光器，其中所述纳米线包括基本上选自 II 族、III 族、IV 族、V 族和 VI 族以及其三元材料和四元材料。

5 231、根据权利要求 200、213、215、216、217、220、223 或 225 的激光器，其中所述纳米线被埋置在聚合物基体中。

232、根据权利要求 200、213、215、216、217、220、223 或 225 的激光器，其中所述纳米线是纳米线阵列的元件。

10 233、根据权利要求 200、213、215、216、217、220、223 或 225 的激光器，其中所述泵送源包括光学泵送源。

234、根据权利要求 233 的激光器，其中所述光学泵送源包括泵送激光器。

235、根据权利要求 200、213、215、216、217、220、223 或 225 的激光器，其中所述泵送源包括电泵送源。

15 236、根据权利要求 235 的激光器，其中所述电泵送源包括阳极和阴极。

237、根据权利要求 236 的激光器，其中所述阳极电连接到所述纳米线。

238、根据权利要求 237 的激光器，其中所述电连接包括欧姆接触。

20 239、根据权利要求 237 的激光器，其中所述电连接包括直接接触。

240、根据权利要求 236 的激光器，其中所述阴极电连接到所述纳米线。

241、根据权利要求 240 的激光器，其中所述电连接包括欧姆接触。

242、根据权利要求 240 的激光器，其中所述电连接包括直接接触。

243、根据权利要求 236 的激光器，其中所述阳极和所述阴极电连接到所述纳米线。

244、根据权利要求 243 的激光器，其中所述电连接包括欧姆接触。

245、根据权利要求 243 的激光器，其中所述电连接包括直接接触。

5 246、根据权利要求 200、213、215、216、217、220、223 或 225 的激光器：

其中所述纳米线具有第一和第二端；和
其中所述第一和第二端具有反射表面。

10 247、根据权利要求 246 的激光器，其中所述纳米线包括腔。

248、一种激光器，包括：

具有小于约 200nm 的基本上均匀直径的多刻面的、单晶、ZnO 纳米结构；

15 所述纳米结构具有第一和第二端；

所述第一端包括在所述纳米结构和蓝宝石衬底之间的外延界面，其中所述纳米结构从所述衬底延伸；

所述第一和第二端具有相应的反射面；

其中所述纳米结构用作所述端面之间的谐振腔。

20

249、根据权利要求 248 的激光器，其中所述纳米结构被埋置在聚合物基体中。

250、根据权利要求 248 的激光器，其中所述纳米结构是纳米结构阵列的元件。

25 251、根据权利要求 248 的激光器，还包括泵送源。

252、根据权利要求 251 的激光器，其中所述泵送源包括光学泵送源。

253、根据权利要求 252 的激光器，其中所述光学泵送源包括泵送

激光器。

254、根据权利要求 251 的激光器，其中所述泵送源包括电泵送源。

255、根据权利要求 254 的激光器，其中所述电泵送源包括阳极和阴极。

5 256、根据权利要求 255 的激光器，其中所述阳极电连接到所述纳米结构。

257、根据权利要求 255 的激光器，其中所述阴极电连接到所述纳米结构。

10 258、根据权利要求 255 的激光器，其中所述阳极和所述阴极电连接到所述纳米结构。

259、根据权利要求 256、257 或 258 的激光器，其中所述电连接包括欧姆接触。

260、根据权利要求 256、257 或 258 的激光器，其中所述电连接包括直接接触。

15 261、一种激光腔，包括：
能呈现量子限制效应的半导体结构；
其中所述半导体结构包括激光腔。

20 262、根据权利要求 261 的激光腔，其中所述半导体结构包括纳米线。

纳米结构和纳米线的制造方法及由其制造的器件

相关申请的交叉参考

本申请要求在 2001 年 3 月 30 日申请的美国临时申请系列号
5 60/280676、在 2002 年 1 月 15 日申请的美国临时申请系列号 60/349206
的优先权，这里引证这两篇文献供参考。

关于同盟主办者调查或发展的状态

本发明是在由 Department of Energy 签定的合同号为
No.DE-AC03-76SF00098、由 National Science Foundation 授予的授权号
10 为 DMR-0092086、由 National Science Foundation 授予的授权号为
CTS-0103609 下由政府支持所做的。政府在本发明中具有一定权利。

参考计算机程序附录

没有可适用的

15

发明背景

1、发明领域

本发明一般涉及纳米结构，特别涉及沿着线轴具有直径的基本上是
晶体的纳米线（nanowire）结构，它在直径上呈现最大变化的截面上以
少于约 10%的量变化，并且还小于约 200nm 的直径。纳米线结构可
20 形成为同质结构、异质结构、及其组合。

2、背景技术的说明

如图 1 所示，在不同形式（例如热、电、机械和光学）之间有效地
转换能量的能力产生了任何现代经济的基础，并且是在科学和工程学
25 中发展的最公认的标记。例如，光电子学处理光学和电学形式之间的
转换，它已经放置了用于现代信息技术的很多方面的基础。热能和电
能之间的转换是能量经济学的特点，其中在效率上有少量改进，并且
转换方法对节省金钱、能量储备和环境可能具有经济冲击。同样，电
化学能量转换处于很多现代机器和传感器的核心，已经发现在技术上

它们被广泛地使用。给定它的重要性，基本是询问纳米刻度科学和工程学是否能在能量转换中担当任何角色。很清楚，鉴于连续寻求最小化和提高器件效率，纳米刻度器件可以在能量转换中担当角色。相应地，需要一种在一维无机纳米结构或纳米线基础上的高性能转换器件的宽能谱。本发明满足了该需要以及其它需要，并克服了常规器件中存在的不足。

发明概述

本发明一般涉及基本上为晶体的纳米结构，特别涉及具有沿着纵轴的直径的一维纳米结构，该纳米结构在呈现直径上的最大变化的截面上不会改变超过约 10%，并具有在最大直径的位置的小于约 200nm 的直径。这些发明的纳米结构我们称之为“纳米线”，优选包括基本上单晶同质结构以及在其间形成界面或结的至少一种基本上晶体材料和一种其它材料的异质结构。根据本发明的异质结构还可包括同质结构和异质结构的组合。在基本上是晶体的材料用于形成异质结构的情况下，得到的异质结构将基本上为晶体。另外，根据本发明的纳米线可具有各种横截面形状，包括但不限于圆形、正方形、矩形和六边形。

异质结构可形成有任何数量的段，纵向和轴向的，其中相邻段基本上为晶体或其中基本上是晶体的段与基本上不是晶体的材料相邻。根据本发明的很多纳米线异质结构一般基于半导电线，其中掺杂剂和成分在纵向或径向、或者在两个方向被控制，以便产生包括不同材料的线。异质结构的段可以是各种材料，例如包括掺杂或本征的半导体材料，并设置以形成具有结如 pn、pnp、nnp、pin、pip 等的各种半导体器件。

借助其它例子，根据本发明的方案，当从纵向观看时纳米线可包括不同材料，如可以是不同材料的交替或周期段或者是其中至少两段包括不同材料的多段纳米线。我们将这种结构称为纵向异质结构纳米线 (LOHN)。例子将是 LOHN，其中相邻段具有不同化学成分，如 Si 和 SiGe。

根据本发明的另一方案，纳米线将是同轴型结构，包括被第二材料的套管包围的第一材料的芯。我们将这种结构称为同轴异质结构纳米

线 (COHN)。

限定根据本发明的纳米线异质结构的组成的基本上是晶体的材料之间的结通常呈现高度的锐度。例如，根据本发明，这些材料之间的界面可以制成为约一个原子层到约 20nm 的锐度。然而，由于根据本发
5 明的异质结构可包括纵向、同轴的或这两个方向上的多个段，因此还可以形成这样的异质结构，其中一些结呈现高锐度，其它结不呈现高锐度，这取决于特定应用和需要。此外，形成相邻段的材料的成分不仅可以是锐利的或平缓的，而且通过控制形成异质结构的段的材料的掺杂，可以具有段之间的锐利或平缓的掺杂剂过渡。

10 在本发明的某些实施例中，本发明的纳米结构特别地排除包括碳纳米管的结构和/或包括通常称为“晶须”或“纳米晶须”的结构。

应该明白采用前述本发明的结构可以实现各种结构，其中有些结构已经在前面介绍了。借助进一步的例子，但不限制，这些结构可包括单结和多结 LOHN、单结和多结 COHN、LOHN 和 COHN 结构的组合、
15 两端子结构、N>2 端子结构、异质结构和同质结构的组合、具有一个或多个电极（也将是总体异质结构）的同质结构、具有一个或多个电极的异质结构、具有绝缘体的同质结构、具有绝缘体的异质结构、等等。还应该明白纳米线和端子之间的界面构成异质结。采用这些结构和构造可制造各种器件，包括但不限于光子带隙器件、将电子限制在
20 特定区域内的量子点、热电器件（例如，固态冰箱和发动机）、光子器件（例如纳米激光器）、纳米机电 (MEM) 器件（机电激励器和传感器）、各种形式的能量转换器件，包括例如光向机械能或热能向光的转换、以及其它器件。

根据本发明的另一方案，已经研制了用于制造纳米线的工艺。特别是，如果在群体内 (within the population) 的直径分布少于或等于约
25 50%rms，更优选少于或等于 20%，最优选少于 10%rms，本发明的这个方案包括用于制造具有基本上单分散分布直径的大量纳米线异质结构的工艺。本发明的另一方案包括用于形成具有基本上单分散分布长度的大量纳米线的工艺。大量纳米线被认为具有在长度分布中的单分散分布长度，其中数量少于或等于 20%rms，更优选少于或等于 10%，
30 更优选少于或等于 5%、最优选少于或等于 1%。本发明的进一步方案

包括用于纳米线的设计，允许大量成批地制造。本发明的另一方案包括可由异质结构或同质结构形成的激光器件。

本发明的其它目的和优点将体现在说明书的下列部分中，其中详细说明是为了全面地公开本发明的优选实施例而不是限制本发明。

5

附图简述

通过参照附图将更全面地理解本发明，附图只是用于表示目的的：

图 1 是表示由根据本发明的 1-D 半导体和绝缘纳米线进行的能量各种形式之间的转换的示意图。

10 图 2 是根据本发明的具有在同质结构芯上的套管的同轴异质结构纳米线 (COHN) 的示意透视图。

图 3 是根据本发明的具有五个段 (例如超晶格) 的纵向异质结构纳米线 (LOHN) 的示意透视图。

15 图 4 是根据本发明的具有在同质结构芯上的分段套管的同轴异质结构 (COHN) 的示意透视图。

图 5 是根据本发明的具有分段芯 (例如 LOHN) 的同轴异质结构 (COHN) 的示意透视图。

图 6 是根据本发明的具有分段芯 (例如 LOHN) 和分段套管的同轴异质结构 (COHN) 的示意透视图。

20 图 7 是根据本发明的具有超晶格 (例如 LOHN) 的同轴异质结构 (COHN) 的示意透视图。

图 8 是根据本发明的具有在同质结构芯 (例如 LOHN) 上的部分套管的同轴异质结构 (COHN) 的示意透视图。

25 图 9 是根据本发明的具有在分段芯 (例如 LOHN) 上的部分套管的同轴异质结构 (COHN) 的示意透视图。

图 10 是根据本发明的 pn 异质结的示意透视图。

图 11 是根据本发明的 pnp、nnp、pin、pip 异质结的示意透视图。

30 图 12 是表示采用纳米线束作为催化剂和用 SiH_4 作为蒸汽源的根据本发明的 1 维 Si 纳米线的汽体-液体-固体 (VLS) 型生长的示意工艺流程图。

图 13 是材料硼掺杂 Si 作为 p 型材料 (p-Si (B)) 和磷掺杂 Si 作为

n 型材料 (n-Si (P)) 的根据本发明的 pn 型 LOHN 的示意侧视图。

图 14 是根据本发明的 Si/Ge LOHN 的示意侧视图。

图 15 是根据本发明的同轴异质结构纳米线(COHN)的导带示意图。

图 16 是根据本发明的纵向异质结构纳米线(LOHN)的导带示意图。

5 图 17 是根据本发明的用于 GaAs 包覆、GaSb 自装配量子点的带外形的示意图。

图 18 是表示用于其分布在图 17 中所示的用于 GaSb /GaAs 自装配量子点的特性 Ballistic Electron Emission Microscopy (BEEM) 能谱的曲线图。

10 图 19 是根据本发明的用于确定 Si/Ge LOHN 的局部电子带结构的 BEEM 结构的示意图。

图 20 是表示作为温度函数的多壁碳纳米管束的导热性的曲线，其中 T^2 表示在 2-D 中的光子限制，并且在高温时导热性的单调增加表示抑制了光子-光子散射和存在非常长（约等于 $1 \mu m$ ）的平均自由程。

15 图 21 是表示采用微型制造测量结构的多壁碳纳米管的热能测量的曲线，其中微型制造测量结构包括两个悬挂加热器，该加热器含有根据本发明的 e 束光刻制造线，其中多壁碳纳米管束穿过这两个加热器部件设置，以便这两个加热器部件桥接。

图 22 是表示采用原子力显微镜 (AFM) 悬臂探针测量根据本发明的压电或热电纳米线的机械运动同时测量穿过纳米线的静电电位的实验设备的示意图。

图 23 是采用脉冲激光器用于纳米线异质结构的一块一块生长的汽相-液相-固相 (VLS) 生长室的示意侧视图。

25 图 24 是表示采用图 23 中所示的生长室的根据本发明的 1 维 Si/Ge 超晶格结构的汽相-液相-固相 (VLS) 型生长的示意工艺流程图。

图 25 是根据本发明的 Si/SiGe 超晶格纳米线阵列示意透视图。

图 26 是表示根据本发明的在 Si/SiGe 超晶格纳米线上的 Ge 富裕区域的能散 X 射线光谱分析法 (EDS) 光谱的曲线。

30 图 27 是表示根据本发明的沿着 Si/SiGe 超晶格纳米线的生长轴来自 Si 和 Ge 分量的 EDS 信号的线分布的曲线。

图 28 是表示根据本发明的纳米线的生长率和观察到的直径之间关

系的例子的曲线。

图 29 是表示 ZT 对 Bi 量子阱 (2D) 和量子线 (1D) 尺度的计算的相关性的曲线。

图 30 是基于埋置在聚合物基体中的 n 或 p 掺杂热电纳米线阵列混合物的根据本发明的热电器件的实施例的示意侧视图。

图 31 是根据用于光辐射构成的本发明的纳米线聚合物混合物阵列的示意透视图。

图 32 是根据本发明的纳米线基电子发射光发射二极管/激光二极管的示意图。

图 33 是根据本发明的具有量子点的纵向异质结构纳米线 (LOHN) 的示意图。

图 34 是根据本发明的 3 端子纳米线器件的示意图。

图 35 是根据本发明的 3 端子纳米线器件的第二实施例的示意图。

图 36 是根据本发明的基于纳米线的纵向构成机电变换器的实施例的示意侧视图。

图 37 是沿着线 37-37 截取的图 36 中所示的变换器的剖面图。

图 38 是根据本发明的基于纳米线的横向构成的机电变换器的实施例的示意侧视图。

图 39 是沿着线 39-39 截取的图 38 中所示的变换器的剖面图。

图 40 是表示根据本发明的在蓝宝石衬底上生长 ZnO 纳米线的 X 射线衍射 (XRD) 图形的曲线。

图 41 是表示根据本发明从增加给蓝宝石上的 ZnO 纳米线的泵送功率得到的发射光谱的评估的曲线, 其中曲线 a 表示激励强度低于激光阈值的光谱, 曲线 b 和插图表示超过激光阈值后的光谱。

图 42 是表示根据本发明的来自蓝宝石上的 ZnO 纳米线的集成发射强度作为光学泵送强度的函数的曲线。

图 43 是具有作为反射镜的两个自然有刻面的六边形表面的根据本发明的作为谐振腔的蓝宝石上的 ZnO 纳米线的示意图。

图 44 是表示采用频率-三元模式锁定 Ti: 蓝宝石激光器用于脉冲激励和用于检测的具有 ps 分辨率的条纹摄像机的来自根据本发明的蓝宝石上的 ZnO 纳米线的亮度的延迟的曲线。

发明的详细说明

1、引言

本发明包括纳米结构系列，我们称之为“纳米线”。根据本发明的
5 纳米线一般包括至少一种基本上晶体材料和一种其它成分不同的材料的
异质结构，其中在上述两种材料之间形成界面或结。然而，根据本
发明的纳米线异质结构还可以包括其中材料是相同的，但是具有不同
晶体取向的异质结构。此外，根据本发明的纳米线的表面（同质结构
或异质结构）可以被官能化以捕获特殊化学或生物种类。在采用基本
10 上晶体材料形成异质结构的情况下，应该理解得到的异质结构将基本
上是晶体。优选，异质结构中的至少一种材料基本上是单晶。对此，
如果该材料呈现长范围的规律性，我们称之为基本上晶体的材料。

根据本发明的纳米线优选在其最大位置具有小于约 200nm 的直径，
沿着纵轴的直径优选在呈现直径最大变化的截面上改变小于约 10%。
15 此外，根据本发明的纳米线可以具有各种横截面形状，包括但不限于
圆形、正方形、矩形和六边形。例如，ZnO 纳米线具有六边形横截面，
SnO₂ 纳米线具有矩形横截面，PbSe 纳米线具有正方形横截面，Si 或
Ge 纳米线具有圆形横截面。在每种情况下，术语“直径”指的是有效
直径，如由该结构的横截面的长轴和短轴的平均值确定的。

20 应该明白本发明的纳米线材料基本上是不同于采用基本 VLS 生长
技术形成的通常称为半导体“晶须”的那些材料。应该明白用于这些
“晶须”生长的机理被限制到直径大于约 1 μm 的半导体线的制造。

本发明的方法介绍了修正 VLS 生长的方法，其中抑制了催化剂尺
寸以形成直径为约 1nm 到约 200nm 的纳米线。由于量子限制效应，这
25 些结构基本上不同于晶须，晶须比形成它们的体半导体的 Bohr 激子半
径大，因此表示物质的唯一成分。如果晶须的特性简单地向更小尺寸
推广，则这些材料的物理、光学和电性能基本上不同于将实现的。在
纳米线尺寸范围内，这些材料表示物质的一种新形式，并且不同于唯
一的和不明显的方式中的体材料。纳米线和传统的“晶须”之间的差
30 别的重要性应能够觉察到。晶须作为小“体(bulk)”半导体线工作，由
此提供与由标准光刻半导体处理技术形成的线相同的功能。然而，本

发明中所述的纳米线显示基本不同于形成它们的体材料的电子和光学性能，并且在特性上也不同于“晶须”。

根据本发明的纳米线异质结构包括如下结构：两个或多个基本上是单晶的材料按照以新的和专用方式利用量子限制效应的方式空间地设置。期望这个方案不仅打开通向科学发现的道路，而且提供鲜明地改变能量转换技术的有希望的前景。

在本发明的某些实施例中，利用这里所述的公知汽相-液相-固相（VLS）化学合成工艺方便了制造。基本（未改进的）VLS 工艺在下列公报中也有详细说明，这里引证这些文献供参考：Wagner,R.S., “晶体生长的 VLS 机理”，晶须技术,第 47-119 页(1970);Wagner 等人的“单晶生长的汽相-液相-固相机理”，应用物理文集，第 4 卷，第 5 号，第 89-99 页（1964）和 Givargize,E., “VLS 生长的基础方案”，Journal of Crystal Growth，第 31 卷，第 20-30 页（1975 年）。采用基本（未修改的）VLS，可以生长具有大于约 $1\ \mu\text{m}$ 的平均直径和大于 50% 的直径分布以及高达或超过很多毫米的宽种类的半导体材料（例如 Si、Ge、ZnO 等）的单晶纳米线。本发明提供形成纳米线结构的方法，该纳米线具有小于约 200nm、优选在约 5nm 到约 50nm 范围内的直径和在约 100nm 到约 $100\ \mu\text{m}$ 范围内、优选在约 $1\ \mu\text{m}$ 到约 $20\ \mu\text{m}$ 之间的范围内的长度。

此外，如果半导体纳米线的直径减小到约 5nm 到约 50nm，则电子和空穴的量子限制允许整个纳米线或纳米线内的一个或多个畴的电子带结构的制造。这种限制还可能很强地影响纳米线中的光子和/或光子传输，这是因为光子和/或光子光谱和寿命都可能明显修改。在纳米线合成中表面能量和生长各向异性的重要性还提供将以纳米线形式稳定但以体或薄膜形式亚稳定的合成相的可能性。因此，可以利用这种方式制造具有专门相和性能的材料。

2、纳米线异质结构

现在参见图 2 和 3，本发明的方案包括作为用于其它异质结构和器件的建筑块的两个纳米线异质结构：(i) 同轴异质结构纳米线（COHN）10；和 (ii) 纵轴异质结构纳米线（LOHN）12。在图 2 所示的例子中，COHN 10 包括被成分不同的材料的套管 6 包围的基本上是晶体的芯 14，其中结 18 形成在其间。套管 16 可以基本上是晶体或非晶、聚合

物、半导体、氧化物等。在图 3 所示例子中，LOHN12 包括与至少一个成分不同的材料的其它段 22 相邻的基本上是晶体的材料的至少一个段 20，其中在其间形成结 24。

根据本发明的异质结构可以形成有任何数量的段，纵向的和同轴的，并且以各种结构形式的，下面介绍其中的一些段。

例如，图 3 表示附加段 26、28 和 30 的超晶格，由此示出了异质结构不限于只有两个相邻段的情况。然而，应该明白，至少两个段可包括成分不同的材料，以便成为异质结构。“成分不同”我们指的是 (i) 该材料具有不同的化学成分（本征的或掺杂的）或 (ii) 该材料具有不同晶体方向（例如相同的材料但不同晶体取向）。纳米线异质结构可包括当从纵向观看时的成分不同的材料，如可以是不同材料的交变或周期段或多段纳米线的情况，其中至少两个段包括不同材料。其中相邻段具有不同成分的 LOHN 的例子是与 SiGe 相邻的 Si 的段。

图 4-7 表示具有附加段的 COHN 的各种例子。例如，图 4 表示具有芯 34 和套管的 COHN 32，套管分别包括第一和第二段 36、38。图 5 表示具有被套管 46 包围并分别包括第一和第二段 42、44 的芯的 COHN 40。图 6 表示具有芯和套管的 COHN 48，芯分别包括第一和第二段 50、52，套管分别包括第一和第二段 54、56。图 7 表示具有被套管 72 包围并包括段 60、62、64、66、68、70 的超晶格的芯的 COHN 58。注意套管可以是晶体或非晶的，并且可包括如聚合物、半导体、氧化物等材料。此外，COHN 可具有多个套管层。

在某些实施例中，可通过部分地涂覆单段纳米线或 LOHN 形成 COHN。例如，图 8 表示具有单段芯 76 的 COHN 74，该单段芯 76 只部分地被套管 78 包围。图 9 表示具有 LOHN 芯的 COHN 80，该 LOHN 芯包括段 82、84，其中该芯只部分地被套管 86 包围。或者，芯可包括具有部分套管的超晶格。还注意到该套管部分可以是分段的，此外，套管的段可以相邻或间隔设置。本领域技术人员都能理解采用常规掩模技术可实现这些套管结构，并且这些结构表示基于这里所述的纳米线结构的几种可能结构。

从前面的说明可以理解到，异质结构的段可包括各种材料，包括例如掺杂或非掺杂（即纯本征半导体）的半导体材料，并且可设置成形

成具有如 pn、pnp、npn、pin、pip 等结的各种半导体器件。在某些实施例中，可以用常规方式掺杂这些材料。例如，可以使用常规掺杂剂如 B、Ph、As、In 和 Al。纳米线和掺杂剂材料可选自 II、III、IV、V、VI 族等材料，并且可以包括四元和三元材料以及氧化物。

5 本发明的发明方案之一是尽管通常相信这种纳米结构不能是“均匀掺杂的”（即掺杂，以便掺杂剂分子以显微均匀方式分散），但本发明的材料似乎进行均匀掺杂就工作，因为如果掺杂剂分子在该材料中均匀分布，则它们象期望的那样工作。这个结果是预料不到的，因为高温和纳米线的小尺寸将建议所有掺杂剂分子将被退火到线的表面，其中它们将以捕获位置（trap sites）的方式工作而不是重复“均匀掺杂”
10 半导体的电性能。

在大量实施例中，本发明期望设计包括一个或多个掺杂半导体的纳米线异质结构，该掺杂半导体选自包括但不限于类型 II-VI 半导体、类型 III-V 半导体、类型 II-IV 半导体等。

15 基本上可以采用很多种半导体材料及其合金作为根据本发明的纳米线异质结构中的相邻材料。例如，图 10 示意性地示出了作为 pn 结器件 88 的纳米线异质结构 88。图 11 示意性地示出了作为 pnp、npn、pin、pip 等结器件的纳米线异质结构。根据本发明的很多纳米线异质结构一般基于半导体线，其中在纵向或径向、或者在两个方向控制掺杂
20 和成分，以便制造包括成分不同材料的线。

如上所述，在根据本发明的异质结构中，至少一个段包括基本上是晶体的材料，特别是在它的中心。应该明白纳米线表面上的氧化物可以是非晶的，而不会破坏纳米线芯的基本上是晶体的排序。此外，纳米晶体可能包括缺陷、原子的取代物、某些位错、及其组合，而不会
25 破坏实质上长范围的排序。一般情况下，在该材料呈现实质长范围排序的情况下（例如在约 100nm 的距离上排序），将被认为基本上是晶体和/或基本上是单晶。在该材料呈现长范围排序的情况下，则该材料被认为是根据本发明的基本上是晶体。优选地，至少在从横截面中心向外该材料的 20%以内基本上是单晶。在硅纳米线的情况下，优选外延
30 生长（即，通过由蒸汽沉淀硅而用于在硅晶片上的硅的单晶生长）。

根据本发明的纳米线的直径在最大直径位置通常小于约 200nm，优

选在约 5nm 到约 50nm 范围内。此外，在相同工艺中合成的线的整体的直径变化相对明显，以至于直径的分布通常小于约 50%，优选小于约 20%，更优选小于约 10%。在纳米线的横截面不是圆形的情况下，本文中的术语“直径”指的是纳米线的长轴和短轴的长度的平均值，并且所述平面垂直于纳米线的纵轴。

在某些实施例中，根据本发明的纳米线在直径上从一端到另一端通常呈现高均匀性。特别是，在呈现直径最大变化的纳米线的截面上将优选不超过约 10%，更优选不超过约 5%，最优选不超过约 5%。可认为直径的变化由 $((d_{\max}-d_{\min})/d_{\min})$ 给出。本领域技术人员应该理解，纳米线的端部将包含直径的急剧变化，可能甚至呈现无限大倾斜度，其中上述测量被认为处于远离纳米线的端部的位置。该测量优选是在距离端部至少是线长度的 5%、更优选至少 10% 的位置进行的。在某些实施例中，在从纳米线总长度的约 1%、优选高达约 25%、更优选高达约 75%、最优选高达约 90% 的范围内的纳米线的长度上评估直径变化。

定义根据本发明的纳米线异质结构的成分不同的基本上是晶体的材料之间的结通常呈现高的锐度。例如，根据本发明，这些材料之间的过渡区可以以约一个原子层到纳米线的总横向长度（即沿着线的长度连续改变的合金）的锐度制成。通常，这种过渡应当是相对明显的，然而，该过渡可能横跨单原子层和约 50nm 之间，更优选在单原子层和约 20nm 之间。

为了在 LOHN 的情况下评估过渡（过渡区）的长度，过渡区开始从第一材料向第二材料过渡可以定义为沿着纵轴从第一材料移动到第二材料的点，其中第一材料的成分（例如掺杂剂浓度和/或基本材料成分）的偏差小于约 20%，更优选小于约 10%，更优选小于约 5%，最优选小于约 1%。从第一材料向第二材料过渡的过渡区的端部可定义为沿着纵向从第一材料移动到第二材料的点，其中当与第二材料的材料成分（例如掺杂剂浓度和/或基本材料浓度）相比时，该点的纳米线的材料成分的偏差小于约 20%，更优选小于约 10%，更优选小于约 5%，最优选小于约 1%。在 COHN 的情况下，作为从纳米线的中心径向成分的函数测量过渡区的开端和末端。在任一情况下，过渡区应该表示从基本上是晶体的材料、优选基本上是单晶的材料向成分不同的材料的变化。

然而，应该理解，由于根据本发明的异质结构可包括多个段，可以是纵向的、同轴的或这两个方向的。还应该理解，还可以形成如下异质结构，其中一些结呈现高锐度，同时其它结不呈现高锐度，这取决于特殊应用和需求。此外，不仅形成相邻段的材料可以是尖锐的或平缓的，而且通过控制形成异质结构的段的材料的掺杂，可以在各段之间具有尖锐或平缓的掺杂剂过渡。

参见图 2, 注意到 COHN 中的材料 14 和 16 的带结构可以如此选择，以便可实现调制掺杂，由此掺杂剂原子将位于套管 16 中，载体一般被限制在芯 14 中。由于减少的掺杂剂和已经在未涂覆纳米线中观察到的界面散射，这将提供非常高的电子迁移率。这是由半导体 2-D 异质结构产生的两维 (2-D) 电子气体的一维 (1-D) 类型。然后可以例如在高性能热电和光子器件中使用这种 1-D 电子气体，其中电子迁移率起重要的作用。

3、纳米线合成

具有减小尺度的纳米结构如纳米线都是基本感兴趣的和技术上很重要的。然而，纳米线合成保留了对于材料科学家的巨大挑战，因为利用一维控制的难度。碳纳米管还可以用作制备不同成分的纳米棒的模板。还在努力采用膜状模板制备金属或半导体纳米棒。然而，这些纳米棒大部分是多晶体，这部分地限制了它们的电位可用性。为了得到这些 1D 系统的阱限定结构性能关系，必须发展用于合成具有均匀尺寸和尺寸比的单晶纳米线的一般和预测性的方法。

3.1 VLS 机理

本发明的纳米线和纳米线异质结构可以通过很多种方法合成。然而，在优选实施例中，利用修正汽体液体固体 (VLS) 程序合成纳米线。这个工艺在这里提供的例子中详细介绍了，这些是借助例子提供的但不限制，其中期望使用示意工艺的大量改型，并且落入本发明的范围内。

与上述合成方案相比，汽相-液相-固相 (VLS) 工艺对于化学合成单晶 1D 纳米材料是非常有效的方法。以前用于制造微米尺寸晶须和近年来用于制造具有不同成分的纳米线的这种工艺包括在纳米尺寸催化剂液体中溶解气体反应物，然后进行单晶纳米晶须的一维生长。在分

析平衡相位图的基础上可以很容易地选择催化剂。

例 1

参见图 12 中的示意图，其示出了在 Si (111) 衬底 100 上进行 Si 纳米线生长工艺的例子。在本例中，SiH₄ 气体 102 用作 Si 蒸汽源并且 Au 纳米线束 104 用作催化剂。优选在约 600°C 到约 800°C 的温度下进行化学汽相淀积 (CVD)。在这个温度下，Au 纳米线束 104 与 Si 形成液体合金，并自发地分裂成 Au-Si 合金的纳米尺寸液滴。接着，Si 物质连续淀积到 Au-Si 合金液滴中，在那里由硅在过饱和金上开始 Si 纳米线 108 的生长。该工艺继续进行，直到纳米线 108 达到所希望的长度为止。利用这种机理在常规化学蒸汽输送/淀积 (CVT/CVD) 系统中已经由 Si、Ge 和 ZnO 成功地制备了纳米线。透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 研究表明该无机纳米线是具有优选生长方向 (例如 Ge 为 [111]) 的单晶。这些纳米线的直径可精确地控制在小于约 200nm 的直径。优选，该直径被控制在小于约 100nm、更优选小于约 50nm、最优选小于约 25nm、15nm 或 10nm 的直径。通过采用具有单分散直径分布和具有不同尺寸 (例如，从约 1nm 到约 100nm，更典型为从约 5nm 到约 100nm) 的催化剂纳米线束 (例如 Au、Co、Ni、Fe)，这种纳米线很容易制造 (例如，具有约 5nm 到约 200nm、更典型为约 10nm 到 50nm 范围内的直径)。这些催化剂可以分散在 Si 衬底 (例如 Si 衬底或包括其它希望材料的衬底) 上或间隙孔硅石膜的顶部 (例如 Si 膜或包括其它希望材料的其它膜)。还发现，采用不同生长时间，纳米线的尺寸比可以从约 1.5 或 2 到 1000000 的数量级、更典型从约 100 到约 100000 的范围内变化。

纳米线在衬底 100 上的位置可以通过构图催化剂的任何常规方法进行控制。这种方法包括但不限于各种溅射和控制淀积技术、各种光刻掩模和/或刻蚀技术、伴随而来的附加方法及其组合。在某些实施例中，可以通过对衬底上的薄膜催化剂进行光刻构图并加热该膜，直到它熔化成多个液滴为止，其中每个液滴用作单独纳米线的催化剂，由此制成了纳米线阵列。

此外，衬底材料不限于 Si，或者甚至单一材料，例如绝缘体如蓝宝石也可用作衬底。一般情况下，在利用本发明的方法形成纳米线时，

可使用在合适的催化剂中可溶或悬浮的任何材料。这些材料包括但不限于族 II、III、IV、V 和 VI、材料或其合金。

金属催化剂可以是除 Au 以外的其它材料，而且不必限于单一材料（例如，期望使用各种合金材料）。借助例子，可以使用 Ni 催化剂和 Ga 和 NH₃ 的蒸汽在 C 蓝宝石衬底上制造 GaN 纳米线。这里，最佳生长是在 (002) 方向。此外，可以采用 MnO₂ 和 C 的混合物用 Mn 掺杂纳米线。同样，可采用 Ni 催化剂、C 蓝宝石衬底和由 Co₃O₄+C 混合物掺杂的 Ga+NH₃→Co 生长 Ga(Co)N 纳米线。可采用 Ni 催化剂、C 蓝宝石衬底和由 ZnO+C 混合物掺杂的 Ga+NH₃ 生长合金 Ga-N-Zn-O 纳米线。

例 2

用高温 TEM 观察 Ge 纳米线的原位生长。这里，当在真空室中加热样品台时，少量的 Ge 颗粒与 Au 纳米线束一起分散在 TEM 栅板上，并用作 Ge 蒸汽源。观察到在形成 Ge-Au 合金之后 Au 线束开始熔化。然后在 Ge 蒸汽凝固期间液滴尺寸增加。当液滴中的 Ge 成分过饱和时，Ge 纳米线从合金液滴中分裂出来（发射）并开始生长。纳米线生长的实际时间观察直接反映了图 12 中所示的机理。

基于这些观察，几种纳米线生长控制方案立刻变得很明显：

(1) 可以采用合适的金属催化剂、气体前体和反应温度，合成具有不同成分（例如，Si、Ge、GaAs、CdSe、GaN、AlN、Bi₂Te₃、ZnO 和其它成分）的无机纳米线。可以通过检查二元或三元相位图确定反应温度。

(2) 可以使用常规掺杂剂如 B、Ph、As、In 和 Al。

(3) 材料可选自类型 III-V、II-VI、II-IV 等，并可包括四元成分和三元成分以及氧化物。特别是任何半导体材料及其合金都可用作根据本发明的纳米线异质结构中的相邻材料。

(4) 对于一次近似值，通过催化剂尺寸确定纳米线直径。较小的纳米线束将产生较细的纳米线。这还已经成功地在 GaP 和 Si 纳米线系统中得到证实。

本发明的合成方法共享了表面活性剂中间外延生长的一些特征，其中中间材料（分别以熔化金属纳米颗粒或单层的形式）通过禁止半导

体生长表面的改造而促进外延生长。由于必须连续分解和重建的不稳定改造，可能选择性地并在低于常规外延生长的温度下发生纳米线生长。较低的温度提供访问新相位的机会，以便产生更尖锐的界面，并在生长期间抑制纳米材料的形态评估（Rayleigh 分裂）。

5 3.2 改变的相位平衡图。

纳米线几何结构提供了合成在体(bulk)中或以薄膜形式不稳定的相的机会。作为高表面-体积比的结果，表面能量更强地提供自由能中的总自由能，特别是对于具有高各向异性表面能量的晶体相。例如，III-V 和 II-VI 半导体的闪锌矿（立方体的）和纤锌矿（六方晶系）多型之间的平衡相位边界将在压力和温度中相对于体积平衡边界偏移。例如，
10 比较相同成分的<111>取向闪锌矿纳米线与<0001>取向纤锌矿纳米线，圆柱形的纤锌矿纳米线将更靠近平衡（Wulff）形状，暴露低表面能量棱柱形刻面。在关于利用 OMCVD 的纳米线合成的以前的研究中纤锌矿相位实际上已经作为 GaAs 的最佳相位被观察。此外，还利用了衬底
15 和纳米线之间的外延关系，以便捕获纳米线形式的亚稳态。这种策略已经成功地用在了薄膜生长中。

3.3 纳米线中的异质外延

半导体异质结构将限制电子和空穴，引导光和选择掺杂，然而如果在该器件的有源区中存在半导体异质结构，这些界面必须是没有位错的。可通过在给定衬底上进行共格外延而生长预定厚度的材料的范围大大受到晶格不匹配的限制。对于给定晶格不匹配，共格外延的平衡
20 临界厚度可以用膜的弹性性能和不匹配位错（伯格斯矢量）的核心能量和晶体学的知识进行评估。虽然共格外延膜可生长得超过平衡临界厚度，但是膜是亚稳态的，以便由于位错机理而松弛。由于边界条件的改变，由本发明的方法制造的纳米线表面结构提供显著地延伸平衡
25 和动力学临界厚度（或者等效地，可在给定厚度容纳的晶格不匹配）。

有两个主要效果。第一个是垂直于生长方向的弹性边界条件松弛。在理想的薄膜表面结构中，储存在每单位面积共格膜中的应变能量随着膜厚线性增加。在纳米线异质结构中，“膜”只被横向地限制在界面
30 处。随着纳米线“膜”增厚，将横向松弛，以便储存的弹性应变能量饱和。实际上，某些应变能量也将被储存在“衬底”一侧，因为这种

材料同样横向松弛。结果是对于给定晶格不匹配的平衡临界厚度将相对于薄膜值而延伸。不象膜情况那样，存在晶格不匹配的有限范围，这与有限的临界厚度相关，这是因为储存的弹性应变能量在厚度上饱和。与第一效果相对抗的是与不匹配位错应变场相关的应变能量代价由于纳米线的减小的体积而减小。然而，核心能量方面保持并因此期望第一效果占优势。

3.4 纵向异质结构纳米线 (LOHN)

通过控制掺杂由缺陷工程学的的能力主要确定半导体集成电路的成功。期望缺陷工程学具有对纳米线甚至更深刻的效果，因为不仅将提供掺杂并由此产生新的器件，还可以强有力地影响电子散射。

采用这里所述的方法，通过不同掺杂剂气体的连续输入，沿着线轴产生如图 10、11 和 13 中所示的成分分布(profile)。例如，为了实现如图 13 所示的包括 Si pn 结的 LOHN，在纳米线生长期间将接着使用物质如 B_2H_6 和 PH_3 。CVD 工艺允许成分分布的准确生长控制，并且可以制造具有尖锐成分界面的结。采用图 14 中所示的这种方案也可制造 Si/Ge 和各种 III-V、II-VI、II-IV 以及三元和四元材料的 1-D 超晶格 130。因此，通过连续改变在 VLS 工艺中使用的气体，很容易合成 LOHN。一般情况下，该工艺将允许 1-D 中的带隙工程学并由此还制造多量子点序列。量子点目前生长在溶液中或在薄膜生长期间通过岛形式生长。由于事前不知道这些量子点的位置，因此很难接触单独的量子点。通过在单纳米线内精确地集成量子点，消除了接触问题。因此获得了我们称之为“纳米线上系统”的装置。这些新的 1D 纳米结构提供了研究低维系统的新物理学和现象的机会。它们可潜在地用作有源纳米电子学、纳米光学纳米热电学或纳米机电学装置。还可以合成不同晶体结构的纳米线，如闪锌矿和纤锌矿 CdSe 和 GaN 纳米线。通过使用不同衬底并通过衬底和纳米线之间的外延生长关系捕获某些亚稳态相，可以实现这一点。

3.5 同轴异质结构纳米线 (COHN)

采用已经制成的纳米线作为物理模板还可以合成如图 2 中所示的同轴纳米结构。例如，通过分解线表面上的有机分子可以在 Ge 纳米线上获得保形的和均匀的碳涂层。这个方案可以很容易地延伸以制造具有

强电子限制效果的 COHN。例如，然后通过采用低温化学汽相淀积工艺用 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 的薄层涂覆采用 VLS 制造的 GaAs 纳米线，这有效地避免了沿着线轴的晶体生长并促进 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 的表面过生长。然而，注意到，套管可以是晶体或非晶，并可包括如聚合物、半导体、氧化物等材料。为形成 COHN，将首先根据这里所述的任何方法形成单段纳米线或 LOHN。然后将成为 COHN 的芯的单段纳米线或 LOHN 用作形成套管的模板。例如，可通过在单段纳米线或 COHN 的表面上聚合单体而形成套管。或者，可使用任何物理汽相淀积（PVD）或化学汽相淀积（CVD）工艺涂覆单段纳米线或 LOHN。芯/套管材料的例子分别包括但不限于 Si 和 ZnO、Ge 和 C、Si 和 SiO_2 、 SnO_2 和 TiO_2 、GaN 和 ZnO、GaAlN 和 GaN。注意对芯/套管材料结构的数量基本上没有限制。甚至氧化物，如 ZnO 也可用于芯材料。下面是芯/套管结构的列表，其中例如芯和套管都是单晶的： $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ；M: $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ （M=Mn、Fe、Co、Cr 等）； $\text{PbTiO}_3/\text{SnO}_2$ ； $\text{BaTiO}_3/\text{SnO}_2$ ； $\text{LaMnO}_3/\text{SnO}_2$ ；HTSC/ SnO_2 （高温半导体-HTSC）；GaAs/GaAlAs。

还注意到这个方案可用于合成纳米管。例如，Ge 纳米线芯可用有机分子材料涂覆。然后在真空下通过高温分解碳化有机材料的表面。然后在约 800°C 到约 1000°C 的温度下蒸发或熔化 Ge 纳米线，由此形成碳纳米管。此外，相同的工艺可用于形成“纳米圆筒”，其中形成 COHN 结构，然后差分地刻蚀掉芯，只留下外套管（或圆筒）。这个圆筒可由制成套管的任何材料制成，包括但不限于 C、Si 和 SiO_2 、 SnO_2 和 TiO_2 、GaN 和 ZnO、GaAlN 和 GaN。还应该明白这些纳米线的结构特征将依赖于传输电子显微镜（TEM）和 X 射线衍射（XRD）。XRD 和 TEM 将允许确定纳米线的结构/相位。此外，TEM 将提供关于单独线内的缺陷结构、在界面处的局部微型结构、生长方向以及总结晶性的进一步信息。

4、纳米线性能

4.1 电子结构和性能

4.1.1 模型制造

界面粗糙度和局部化在纳米线中的作用已经在采用电子束平板印刷或采用具有分离栅极方法的静电限制限定的量子线中广泛地研究

了。在低温观察了从弹道到扩散传输的过渡、正和负磁阻、导电性量化和通用波动。采用本发明的工艺制造的纳米线提供了研究各种 1D 电子材料中的电子传输的唯一的机。此外，与 CVD 淀积薄膜材料相同，掺杂纳米线的概率提供额外的自由度以观察在各种电子密度的主要散射机理。参见图 2 和图 15，在 COHN 中，较宽带隙材料的调整掺杂将允许离子掺杂剂 140 和自由载流子 142 的空间分离，由此可以实现更高的迁移率。限制自由载流子到纳米线套管内的核心区域将减小表面散射效应。当电子占据与同轴纳米线中的异质结构界面相邻的圆筒形区域时，还可以形成新的量子化耳语长廊电子状态。参见图 16，沿着 LOHN 纳米线的方向的异质结构将允许形成量子点状态 144。这些状态可能大大影响纳米线的电子性能。人们观察了库仑封锁以及 1D 谐振隧道特征。

在某些实施例中，模型化优选在两个阶段进行。首先，采用样品 1D 带结构模型和松弛时间逼近在更高温度评估沿着纳米线的电子迁移率。然后利用更完善的模型如可变范围跳跃，以便考虑表面/界面散射和计算电子导电率的温度相关性。其它因素，如声子能谱和散射次数、电子-声子相互作用等的修改可以采用 Boltzmann Equation 的 Monte Carlo 模拟进行研究。异质结构纳米线可以含有不同于在体半导体中观察到的那样散射电子的几种限制和界面声子模式。

4.1.2 特性说明

为了特性化体和异质结构纳米线的电子性能，重要的是测量沿着纳米线的掺杂浓度分布、电子迁移率、在异质界面处的势垒等。常规的体或薄膜特性化方法必须在施加于纳米线材料之前小心地检查。沿着纳米线的导电性是重要参数，并且应当在宽温度范围上特性化。此外，磁阻的测量将提供表面散射怎样影响电子传输的更多信息。热电性能的测量（Seebeck 系数）将提供关于费米表面附近的电子密度-状态和散射机理的特征的更多信息。采用热发射电流的测量确定沿着纳米线方向的异质结构势垒。

弹道电子发射显微镜（BEEM）是测量纳米线结构的“局部化”电子性能和使同轴异质结构特性化的理想技术之一。BEEM 是用于横向成像和光谱学（具有用于置于该表面之下高达 30nm 处的埋置结构的

nm 分辨率) 的功率低能电子显微技术。BEEM 技术已经用于研究在 GaAs 上生长的各种自组装量子点结构。

例 3

通过 STM 和 BEEM 图像观察在 GaAs 上生长的 GaSb 量子点。在 STM 图像中, 直径约为 50nm 和约 5nm 高的大致圆形结构标记了埋置点的横向位置。与 STM 中的点分布对准的 BEEM 图像中的区域比周围区域暗, 表明由于电子反射截止该点的势垒而减小了通过该点的 BEEM 电流。这个势垒的高度(即局部带偏移)可以从导通和截止情况之间的 BEEM 能谱中的变化提取。几个点的导通点和截止点 BEEM 能谱将通过采用修改 Bell-Kaiser 平面隧道模型来配合, 提供 $0.08 \pm 0.02\text{eV}$ 的 GaAs 上的 GaSb 点的局部导带偏移。图 17 示出了导带分布线, 图 18 示出了用于 GaSb/GaAs 自组装单量子点的特性 BEEM 能谱。

除了测量如异质结带偏移等性能之外, 该技术还用于研究新材料如 GaAs_{1-x}N_x 合金的电子带结构、GaInP 的带结构上的排序效应以及穿过在 AlInP 势垒之间限制的 InP 量子点的谐振隧道效应。

很清楚 BEEM 不仅可用于特性化单独纳米线的电子性能, 而且可以特性化这里所述类型的纵向异质结构的改型, 如图 19 的结构 150 所示的。限制效应将导致可通过二次衍生物(SD) BEEM 光谱学分析的 BEEM 电流中的结构。

4.2 光学性能

观察来自纳米线的光发射是非常具有挑战性的, 因为表面状态的角色和在这些状态的非辐射复合。利用同轴异质结构纳米线(COHN)将电子限制在线内的中心区域中。由此减小了自由表面效应。在宽温度范围中的光致发光能谱学可用于研究来自纳米线的光发射, 利用了超分辨技术的优点以便获得具有子波长空间分辨率的图像。另外, 扫描固体浸渍透镜可用于特性化来自单独纳米线的局部光发射。纳米线中的 pn 结的制造和特性是光电器件的关键建立阻挡条件之一。DC 和脉动电学和光学方法可用于测量纳米线中的光电流、复合寿命和电致发光。

4.3 热性能

半导体的热性能一般由声学声子的传输支配。由于声子而产生的导

热性可能与两个基本特性相关：(i) 声子分散关系；和 (ii) 声子寿命。可采用以下关系式计算导热性：

$$k = \frac{1}{3} \sum_p \int v^2(p, \epsilon) \tau(r, p, \epsilon) \frac{df_{BE}(\epsilon, T)}{dT} \epsilon D(p, \epsilon) d\epsilon$$

其中 p 是声子极化， $v(p, \epsilon)$ 是作为极化和能量的函数的群速度， $\epsilon = \hbar\omega$ 是光子能量， $f_{BE}(\epsilon, T)$ 是 Bose Einstein 平衡分布， T 是温度， $D(p, \epsilon)$ 是状态密度， $\tau(r, p, \epsilon)$ 是作为位置、极化和能量的函数的光子寿命。在室温下 ($T = 0.1\theta_D, \theta_D$: Debye 温度)，大多数体半导体的导热性受到声子 Umklapp 散射的限制。

在纳米线异质结构中的声子传输可能大大不同于体半导体中的声子传输，这主要是因为由于在两个方向施加的限制大大修改了分散关系。第二，异质结构界面的存在引入了存在于该界面处的声子模式。这导致在体半导体中发现的除了两个横向和一个纵向声分支以外的很多不同声子极化。分散关系的这些变化修改了群速度和每个分支的状态密度。声子温度的变化来源于两个源。首先，声子-声子相互作用可能改变，因为基于能量保存和波长-矢量关系的选择规则取决于分散关系。其次，边界散射可能在纳米线 (5-50nm 直径) 中比在体半导体中更强。最后，由于纳米线限制可能允许我们接触新的晶体相，因此可以深度修改声子分散关系。

根据本发明的纳米线的热和热电性能可以采用包括两个悬挂加热器的微型制造结构进行测量，该加热器包含电子束平板印刷制造线。作为测试，穿过两个加热器部分设置多壁碳纳米管束，以便这两个加热器部分桥接。通过监视来自一个加热器的加热输入和两个加热器的温度，提取纳米管导热性。图 20 绘制了作为多壁碳纳米管的温度函数的从 10°K 到 350°K 的导热性的曲线，表明 T^2 暗示着 2D 材料中的声子限制。导热性的单调增加表示抑制了声子与声子散射并存在非常长 (例如约等于 $1 \mu\text{m}$) 的平均自由程。这个方案还可以用于测量根据本发明的 COHN 和 LOHN 的导热性。此外，采用批量制造的原子力显微镜 (AFM) 探针，其中温度传感器位于末端，用于扫描热显微镜 (SThM)，以便在热学上和热电学上表征局部 COHN 和 LOHN。

在某些实施例中，纳米线特征化计算集中在三个方面：(i) 计算声

子分散关系，(ii) 在掺杂剂散射、纳米线尺寸和边界散射以及三声子等音相互作用基础上计算声子寿命，(iii) 声子传输计算。由于在分散关系中已经考虑了波效应(声子带隙)，因此可以假设相位随机化散射。在这些情况下，可以采用 Monte Carlo 模拟解决 Boltzmann 传输等式，其中说明纳米线中的不同极化分支的状态密度、以及频率相关组速度和声子寿命是很简单的。

4.4 热电学

半导体的热能基本上取决于三个性能：(i) 在费米能级附近的电子状态密度，(ii) 电子有效质量，和 (iii) 载流子散射率。由于可以通过限制纳米线中的电子的量子显著地改变带结构(状态密度和散射率)，因此人们可以设计费米能级的带结构和位置，以便制定热能。上述悬挂加热器装置可测量温度和纳米线的电位差。例如，图 21 示出了在 10°K 到 350°K 温度范围内的多壁碳纳米管的热能测量结果。出现正热能表示作为这些碳纳米管中的支配载流子的空穴。因此，这个装置可用于测量纳米线异质结构如上述 COHN 和 LOHN 的热能。

4.5 压电性能

纤锌矿结构支持自发电双极运动，因此具有这种结构的材料是热电和压电的。这些性能允许施加的机械应力和极化(直接压电效应)之间、施加的电场和应变(相反的压电效应)之间、以及温度变化和极化变化(热电效应)之间的强的线性耦合。因此纤锌矿(例如 GaAs、InAs、GeN、AlN、ZnO 等)和纳米线异质结构潜在地可用作在纳米量度的传感器和激励器。电位施加包括集成原子力显微镜探针、具有单分子灵敏度的谐振质量传感器、纳米尺度的热传感器、电场可调 GHz 滤波器、大位移纳米束激励器以及纳米尺度的流量传感器。

在 $\langle 0001 \rangle$ 取向纤锌矿纳米线中，自发极化沿着线轴取向。因此，沿着线轴施加的电场和金属机械应力将产生最大压电响应。最简单的电极结构利用在基底和顶端的接触。用顶端和基底施加的纵向应力将通过直接压电效应读出。由于线横截面面积很小，因此用小力就能产生大的应力。利用用作谐振传感器的纳米线，纳米线的一端必须是机械自由的，最靠近的导电表面将用于检测纳米线顶端上的电荷和通过隧道效应除去或添加电荷。

图 22 表示用于采用 AFM 悬臂探针 164 测量导电衬底 162 上的压电或热电纳米线 160 的机械运动，同时用电压传感器 166 测量纳米线的静电电位。AFM 探针的尖端接触纳米线上的金属催化剂“帽” 168，用于电气和机械测量。

5. 单晶 Si/SiGe 的一块一块生长

异质结构和超晶格形成对于纳米尺度光电中的半导体纳米线的很多潜在应用是基本的。相应地，我们已经研制了用于合成具有纵向排序异质结构的半导体纳米线的混合脉动激光烧蚀/化学汽相淀积 (PLA-CVD) 工艺。激光烧蚀工艺产生可编程脉动汽相源，这促使以一块一块方式生长纳米线，并很好地限制了沿着线轴的成分分布。已经成功地合成了具有纵向 Si/SiGe 超晶格结构的单晶纳米线。异质结构的一维纳米结构的这个专门分类保持了在如光发射器件和热电学等应用中的很大潜力。

半导体集成电路的成功大大取决于通过小心控制掺杂和界面而形成异质结构的能力。实际上，2 维 (2D) 半导体界面在光电器件如发光二极管、激光二极管、量子级联激光器和晶体管中是普遍存在的。在 1 维 (1D) 纳米结构 (纳米线) 形成的异质结构对于作为有效发光光源和更好的热电装置的潜在应用同样重要。尽管存在用于制造薄膜异质结构和超晶格的大量好的研制技术 (例如分子束外延)，但目前仍然缺乏用于在具有阱定义共格界面的 1D 纳米结构中形成异质结和超晶格的一般合成方案。这里，介绍了用于合成具有周期性纵向异质结构的半导体纳米线的混合脉动激光烧蚀/化学汽相淀积 (PLA-CVD) 工艺。获得了具有 Si/SiGe 超晶格结构的单晶纳米线并采用电子显微镜完全特征化。

25 例 4

参见图 23，其中示出了根据本发明的纳米线生长设备 90 的实施例。生长设备 170 包括具有石英反应管 174 的炉子 172。用 Au 薄层涂覆的 (111) Si 晶片 176 作为衬底设置在石英反应管 174 内。SiCl₄ 和 H₂ 的气体混合物通过入口 178 连续被引入到反应管 174 中。计算机编程激光脉冲 180 聚焦在纯 Ge 靶 182 上。残余气体通过出口 184 抽出。

一起参见图 23 和图 24，采用 Au 作为金属溶剂在前述和如图 12 中

所示的高温下进行纳米线生长。这个工艺开始时在金属溶剂的纳米尺度液滴中溶解气体反应物，然后进行单晶线的成核作用和生长。异质结构纳米线的概念要求在纳米甚至原子水平的精确成分分布和界面控制，同时保持高度结晶性和沿着线轴的共格界面。基于我们理解 VLS 5 纳米线生长的基本机理，这个控制水平可以通过连续馈送不同蒸汽源来实现。

在本发明的一个实施例中，纳米线异质结构的尺寸和尺寸分布可以通过采用进行的尺寸控制的纳米晶体催化剂来控制以形成纳米线。

参见图 24 的工艺流程图，在所举例子中，Si/SiGe 超晶格纳米线是 10 利用频率增倍 Nd-YAG 激光器（波长为 532nm，6Hz 和功率密度为 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 每个脉冲）通过纯 Ge 靶 182 的脉冲烧蚀以脉冲形式产生 Ge 蒸汽而合成的。H₂ 的流速约为 100sccm，SiCl₄ 和 H₂ 的比例约为 0.02，该系统压力是大气压力。反应温度通常在约 850°C 到约 950°C 范围内。在这个温度下，Au 薄膜 186 与 Si 形成液体合金，并且自发地分裂成纳米 15 尺寸的 Au-Si 合金 188 的液滴。接着，Si 物质连续淀积到 Au-Si 合金液滴中，在那里通过过饱和开始生长 Si 纳米线 190。当激光器关闭时，只有 Si 物质淀积到合金液滴中并生长了纯 Si 块。然而，如果在生长过程中激光器打开，将产生 Ge 蒸汽，并且 Ge 和 Si 物质将淀积到合金液滴中。当激光器打开时，然后从固体/液体界面沉淀出 SiGe 合金 192。 20 通过周期性的打开和关闭激光器（这个序列很容易编程），以一块一块的方式在每个单独纳米线上形成 Si/SiGe 超晶格 194。整个生长工艺类似于块状共聚物的活性聚合合成反应。

应该理解采用不同气体和靶可生长各种其它纳米线结构。例如，通过 PbSe/Au 靶的激光烧蚀在 Ar 气体中可生长 PbSe。此外，根据本发 25 明的纳米线超晶格的生长不限于前述合成工艺。一种替换方案可采用多个靶材料和用计算机控制激光器，用于选择靶材料。另外，实际上可以使用采用蒸汽输送装置的任何物理或化学汽相淀积工艺，包括但不限于 PLD、CVD、和 MBE。例如，蒸汽输送装置可用计算机可控阀构成，以便使希望气体的流动脉动。

30

例 5

采用例 4 中所述的工艺合成了如图 25 中示意所示的纳米线阵列

200, 并获得合成纳米线阵列的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。在所
例子中, 在硅 (111) 衬底 202 上具有 20nm 厚度的 Au 膜被光刻构图
成四个部位。每个膜部位被溶化成四个液滴, 这四个液滴用作相应纳
米线的催化剂。在生长过程中, 激光器周期性地被打开 5 秒和关闭 25
5 秒, 并且重复该周期 15 分钟。如前所示, 优选沿着[111]方向生长 Si
纳米线, 这导致在 Si (111) 衬底上的取向外延纳米线阵列生长。合金
液滴固化并在每个纳米线 206 的末端 204 呈现为亮点。纳米线的密切
检查显示末端具有在合金液滴固化期间形成的花朵形状。这些纳米线
的直径在约 50nm 到约 300nm 范围内。采用在 200KeV 下工作的 Philip
10 CM20 传输电子显微镜 (TEM), 在亮场模式的两个纳米线的扫描传输
电子显微镜 (STEM) 图像显示沿着线轴周期性出现的暗条, 这来源于
SiGe 合金和 Si 段的周期性淀积。Ge 原子的电子散射横截面比 Si 的大。
因而, SiGe 合金块呈现比纯 Si 块暗。采用能量分散 X 射线光谱学(EDS)
检查较暗区的化学成分, 显示 Si 峰值和明显 Ge 掺杂 (约 12 重量% 的
15 Ge), 如图 26 所示。通过扫描沿着纳米线生长轴的聚焦电子束和跟踪
来自线中的 Si 和 Ge 原子的 X 射线信号的变化, 进一步确定 Ge 掺杂
的周期性调节, 如图 27 所示。Si 和 Ge X 射线信号表示是非相关的周
期性调节和强度; 换言之, 来自 Ge 的 X 射线信号显示最大值, 来自
Si 的信号显示最小值, 这确定了沿着线轴形成了 Si/SiGe 超晶格。我们
20 注意到在这个阶段这些纳米线中的 Si/SiGe 界面的锐度不是理想的。相
信通过组合更精确和快速蒸汽掺杂/开关方案如分子束工艺可提高这一
点。

必须强调的是异质结构生长的弹性边界条件提供在超晶格纳米线
中产生无错位界面的可能性, 其中该超晶格纳米线在由平面衬底上的
25 外延膜生长实现的常规 2D 结构中是不稳定的。虽然共格异质外延膜可
以在平衡临界厚度以外很好地生长, 该膜是亚稳态的, 以便被位移机
理松弛。VLS 纳米线表面结构提供显著地延伸平衡和动态临界厚度的
机会, 或者等价地, 由于边界条件改变而产生的能在给定厚度容纳的
晶格失配。

30 我们的超晶格纳米线的高度晶体特性通过被选择的区域电子衍射
(SAED) 和高分辨率传输电子显微镜 (HRTEM) 而特征化。SAED

图形被记录为垂直于纳米线长轴。然后该图形显示为沿着晶体 Si 的 [110] 区轴的衍射并建议纳米线生长沿着 [111] 方向发生。这进一步在 HRTEM 图像中被限制，该图像清楚地显示垂直于纳米线轴的 (111) 原子平面 (分开 0.314nm)。当在 STEM 图像中很容易看见界面对比度时，由于 SiGe 块中的低掺杂百分比，我们不能解决 HRTEM 模式中的界面。然而，这些 HRTEM 图像清楚地显示 Si/SiGe 超晶格纳米线的高结晶性。大量的 HRTEM 图像表明 Si/SiGe 超晶格纳米线的单结晶性沿着几乎不是线性或平面缺陷的整个线长度保持不变。

结构和化学成分数据一起显示由根据本发明的 PLA-CVD 方法制备的纳米线是具有沿着纳米线轴的 Si/SiGe 超晶格结构的高度结晶体。通过调节反应条件很容易控制纳米线的直径、Ge 的浓度和化学调制周期。纳米线直径受到衬底上的 Au 层的厚度的影响。例如，利用 20nm 厚的 Au 薄膜，纳米线的平均直径在 100nm 左右。如果 Au 的厚度减小到 1nm，则平均直径可以减小到 20nm。该直径还受到反应温度的影响，其中较低温度产生较薄的纳米线。超晶格中的 Ge 浓度由淀积到合金液滴中的 Ge 原子和 Si 原子的比例控制。提高激光强度或降低 SiCl₄ 的流速可以提高 Ge 的浓度。此外，超晶格周期 (L) 是生长速度 (V) 和激光器接通和截止周期 (T) 的乘积：L=V×T。因此，通过降低生长速度或激光器接通和截止周期，我们能够减小超晶格周期。同样，通过改变激光器接通/截止比例很容易调节不同成分块的比例。

重要的是，通过将这些“标签”沿着线生长轴放置，PLA-CVD 工艺提供一种测量纳米线生长速度 (V=L/T) 及它与生长过饱和的关系的定量方式。在预置激光器接通和截止周期 T 时，知道超晶格周期 L，可以精确地计算生长速度 V。我们发现在相同反应条件下生长速度是与直径相关的。纳米线直径越小，生长速度越慢，如图 28 所示，其中示出了在我们的实验中观察到的生长速度和直径之间的关系。这个趋势由 Gibbs-Thomson 效应定量解释，如增加 Si 蒸汽压力，并由此随着纳米线直径变小而减少过饱和。作为纳米线直径 (d) 的函数的过饱和的减少给定如下：

$$\frac{\Delta\mu}{kT} = \frac{\Delta\mu_0}{kT} - \frac{4\Omega\alpha_{vs}}{kT} \frac{1}{d}$$

其中 $\Delta\mu$ 是在营养 (汽相或液相) 相和纳米线中的 Si 的化学势能之

间的有效差， $\Delta\mu_0$ 是在界面处的相同差， α_{vs} 是纳米线表面的比自由能， Ω 是Si的原子体积。晶体生长速度V对于过饱和的相关性一般是非线性关系，并在很多情况下是n次方：

$$V=b\left(\frac{\Delta\mu}{kT}\right)^n$$

- 5 其中b是与过饱和无关的系数。这自然导致 $V^{1/n}$ 和 $1/d$ 之间的如下线性关系：

$$\sqrt[n]{V} = \frac{\Delta\mu_0}{kT} \sqrt[n]{b} - \frac{4\Omega\alpha_{vs}}{kT} \sqrt[n]{b} \frac{1}{d}$$

$$\text{其中} \quad \frac{\Delta\mu_0}{kT} = \frac{4\Omega\alpha_{vs}}{kT} \frac{1}{d_c}$$

d_c 是临界直径。

- 10 我们的Si/SiGe纳米线生长数据可以很容易地与 $n=2$ 配合。这个观察结果很好地符合关于由Givargizov所做的纳米尺寸的Si晶须的传统CVD晶体生长研究。

使用这里所述的混合PLA-CVD方法可以以“定制”方式在单独纳米线上制备各种其它异质结构，这是因为部分蒸汽源供给（激光烧蚀）
15 可以编程。可以在纳米线上制备各种功能装置（例如p-n结、耦合量子点结构和异质结构双极晶体管。这些纳米线可用于构成纳米尺寸电子电路和发光器件的重要建筑块。作为例子，相信具有减少声子传输和高电子迁移率的超晶格纳米线将是较好的热电装置。

6. 纳米线基能量转换器件

- 20 本领域技术人员应该理解这里所述的纳米线可以用在各种广泛的应用中，包括但不限于（a）热电致冷装置；（b）发光二极管；（c）机电传感器。这些器件的设计直接从各种物理性能上的1D限制效应的基本科学理解进行。虽然这种科学理解可能依赖单一纳米线研究，但是很显然该器件将需要多个纳米线用于集成为系统。因此，通常采用纳
25 米线的阵列。

例6

为了讨论的目的，我们将集中在上述三种器件上；然而，它们不可能是可能采用纳米线的唯一器件。

6.1 热电致冷装置和功率产生

固态制冷和功率产生可以采用珀而帖(peltier)效应实现,由此流过热电结的电流可致冷(或加热)。相反,穿过热电材料的温度差产生穿过电压降电流,并由此产生电功率。与目前蒸汽压缩制冷机和气体基发动机相比,这种固态器件是非常有前途的,因为:(i)它们不含任何移动部件;(ii)它们是有益于健康的;和(iii)允许最小化。目前它们没有被广泛使用的原因是因为它们的性能(用于发动机的效率和用于致冷装置的性能系数(COP))比气体/蒸汽基系统差。然而,如果改进该性能使其与蒸汽基系统可比或比其更好,在我们如何利用或转换能量上人们将预想到一个剧烈变化。这提供了在纳米线基础上发展热电装置的强的和引人注意的理由。如下所述,这可以只采用根据本发明的纳米线来实现。

用于固态热电致冷装置和功率发生器的材料以优点图其特征, $ZT=S^2\sigma T/k$,其中S是热功率,k是导热率, σ 是导电率,T是绝对温度。 Bi_2Te_3 和它的合金目前是广泛使用的材料并具有 $ZT=1$ 。如果理论上如 $ZT=3$ 所示那样,热电致冷装置和发动机的性能与蒸汽压缩致冷装置和发动机是可比的。实际上,如果热电材料是纳米结构的,电子和声子的量子限制剧烈增加它们的ZT,如图29所示。如果线直径在5nm到10nm之间,特别是1D纳米线可达到ZT约等于2到5。

6.1.1 纳米线设计

由于高电子迁移率提供高ZT,则优选使用COHN,因为它们将具有减少的掺杂剂和界面散射。通过带隙设计可以调整COHN的热功率。由于材料的导热性一般与原子质量(ζ)成反比,高 ζ 材料将是被选择的材料。因此Bi或 Bi_2Te_3 纳米线是用于热电应用的良好候选材料。通过减小纳米线直径可以进一步降低导热率,这是因为希望边界散射对于在室温时小于20nm的纳米线直径是占优势的。除了 Bi_2Te_3 之外,也可使用其它材料,如SiGe或InGeAs,其中合金散射可以减少声子传输。

6.1.2 器件设计

由于纳米线是脆的,因此它们应该被埋置在基体中,以便提供机械强度。例如,可以在聚合物或介电材料中埋置 Bi_2Te_3 或SiGe COHN的阵列,如图30所示,以便形成热电器件210。图30中所示的热电器件

210 包括上和下电绝缘衬底 212、214、在衬底 218 上分开生长的 n 掺杂纳米线阵列 216 和在衬底 226 上分开生长的 p 掺杂纳米线阵列 224，其中纳米线 220 被埋置在聚合物基体 222 中，纳米线 228 被埋置在聚合物基体 230 中。n 和 p 掺杂热电纳米线阵列的晶片组合在一起并通过
5 串联电连接和并联热连接进行连接以便制成电热制冷机或功率发生器。这些连接可通过形成和连接如图所示的金属接触焊盘 232、234、236、238 和 240 来实现。通过在制成纳米线之后流过聚合物溶液，然后采用热或 UV 辐射使其固化，可以很容易地将纳米线阵列埋置在聚合物基体中。为了制成上接触件 234、240（即在纳米线的顶端），将优
10 选向下刻蚀该聚合物，直到露出纳米线为止，之后淀积金属接触焊盘。

这种复合物的设计参数如下：(a) 纳米线的表面密度；和 (b) 器件的厚度。理想是开发聚合物的超低导热率 (k 约等于 0.1W/m-K) 和纳米线的高功率因数 ($S^2\sigma$)，以便实现高 ZT 。器件性能可以通过测量
15 以下各项而特征化：(a) 器件的有效导电率；(b) 器件的有效导热率；(c) 有效塞贝克系数；(d) 响应电流的器件的温差；和 (e) 响应温差或热流速的电功率。

6.2 发光器件

纳米线复合材料具有可用于发光器件应用的两种明显不同的性能性。一方面，电子的低尺寸限制和能级的量子化可用于调整吸收和发射
20 波长。沿着纳米线的晶体生长的 1D 特性可允许不同材料之间的晶格失配的更高柔性，并因此允许吸收和发射光谱的更宽变化。另一方面，Si 和 III-V 半导体具有 (3-4) 的折射率，这比空气或硅石纤维的折射率 (1-1.5) 高。这产生模式尺寸失配，这是在纤维和半导体器件之间耦合光的主要难度之一。由于发射的光子在材料中被再次吸收，因此
25 这还限制了发光二极管的外部量子效率。

基于各种 III-V 和 II-VI 纳米线的电子带结构的科学理解，可以为有效吸收和发射光子设计纳米线。例如，参见图 31，通过将多个半导体
30 纳米线 252 集成为如前所述的聚合物基体 254 中，可以制成纳米线聚合物组合阵列 250，由此制成具有较低有效指数的光学有源材料。聚合物折射率随着温度的变化通常是高于常规半导体的大小数量级，这个大的热-光学系数可以与半导体纳米线的电-电性能组合，制成新的能量

转换器件。

优选地，为了制造和表征光发射器件，可以在聚合物基体中集成具有最高辐射效率的纳米线。此外，通过采用由不同材料制成的纳米线的混合物，可以实现更宽的发射光谱和白光行为。

- 5 参见图 32，示意性地示出了电子发射发光二极管/激光器二极管 260，其包括具有 pn 结 264 的纳米线 262，其中该纳米线 262 是通过生长 n 型半导体 266 和 p 型半导体 268 形成的。正电极 270 和负电极 272 分别附着到 n 和 p 型材料上。在电极两端施加电位通过电子发射可引起光发射，如图 32 所示。这种结构例如可采用具有合适掺杂剂的 ZnO、
10 Si/Ge 和 GaN 形成。

- 参见图 33，采用纵向异质结构纳米线 (LOHN) 280，可以制成单量子点 LED 和研究量子点尺寸和材料对发射光谱的影响。量子线的专门的几何结构允许直接向点 282 输送电子和空穴，由此避免其中的电子和空穴将在其它位置复合的路径。量子点例如可采用 Si/Ge、
15 PbSe/PbTe 和 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 形成。人们甚至可以将合成纳米线聚合物介质放入垂直腔分布绝缘反射镜内部，以便提供光学反馈和研究模拟发射和激光器作用。

- 另外，可以制造和表征高级 T 形、V 槽形和 Ridge 量子线激光器和量子点激光器。由于电子状态密度的 1D 和 0D 性能，这些器件具有专门性能。特别是，差分增益的增加将提高高速调制特性。尺寸变化还用于改变电子能量状态和发射光谱。我们希望 COHN 和 LOHN 中的光发射将产生新种类的能量转换器件，其中可以在用目前方法实现的以外设计光电性能。

6.3 纳米线器件柔性

- 25 因此，如所看到的那样，除了上述器件之外，根据本发明的纳米线可以用于制造各种器件包括但不限于：

- (a) 高电子迁移率纳米线 (采用 COHN)。
- (b) 高电子迁移率纳米线场效应晶体管 (采用 COHN 和给耗尽/增强沟道施加外部偏置)。
- 30 (c) 纳米线基红外检测器 (采用 LOHN 和埋置量子点)。
- (d) 纳米线基 1D 谐振隧道二极管 (采用 LOHN 和埋置量子点)。

(e) 纳米线基单电子晶体管（采用 LOHN 和埋置量子点和可能与 COHN 组合）。

(f) 纳米线基红外检测器（采用 COHN 和量子化耳语长廊电子模式）。

5 (g) 纳米线磁性传感器（采用 COHN 和在磁场下被影响的量子化耳语长廊电子模式）。

(h) 聚合物-纳米线复合光发射器件（高外部量子效率、宽光谱、纤维的良好耦合）。

10 (i) 聚合物-纳米线复合光学调节器（可以制成非常高速度行进波调节器，因为电气和光学信号的速度可以匹配）。

(j) 聚合物纳米线复合光学检测器。

(k) 聚合物纳米线复合波导和耦合器（通过利用纳米线之间的方向沟道生长纳米线）。

(l) 聚合物纳米线复合光学开关。

15 (m) 聚合物纳米线复合激光器（边缘发射，分布反馈或垂直腔结构）。

还应该理解，LOHN 可用于制造多端子器件（即 $N > 2$ ），如 pnp 器件。图 34 示出了用 p 型材料 292、n 型材料 294 和 p 型材料 296 制造的 3 端子 pnp LOHN 290 的例子，并具有端子 T_1 、 T_2 和 T_3 。图 35 表示
20 3 端子 LOHN 300 的另一例子。

6.4 纳米机电器件

纳米线热电和压电器件原则上具有区别它们与膜或体器件的下列固有特征：

25 (a) 高质量因数：缺乏延伸缺陷应该导致纳米线谐振器中的高机械质量因数。低缺陷密度也建议了低损失正切以及有价值的高机电耦合品质图（正比于 $(\tan \delta)^{-1}$ ）。

(b) 高表面与体积比：每单位长度的低质量，与吸收部位和纳米线体积的高比例组合，将允许在接近于单分子级别的灵敏度进行质量增加的谐振检测。

30 (c) 在材料质量不变的情况下长度可变：纳米线纵向谐振器可以制成从亚微米到几十或几百微米的各种长度，由此允许制造具有基本

谐振频率的宽范围的传感器或激励器。

(d) 纳米尺寸直径：小直径允许使用压电和热电纳米线作为在原子和分子尺寸、和在纳米尺寸的温度下的力的直探针。此外，具有纵向电极和由遮蔽蒸发制造的弹性层的“纳米束” unimorph 折弯机将由于长度而可能导致非常大的偏移：厚度尺寸比接近于 1000: 1 和具有中等电压的大横向电场（例如对于在 0nm 厚的纳米束之间施加的 100MV/m, ）。

参见图 36 到 39，其中示出了用于机电变换器的纳米线器件结构的例子。图 36 和图 37 示出了纵向结构，而图 38 和图 39 示出了横向结构。

参见图 36 和 37，在<0001>纤锌矿中，自发极化是纵向的，即沿着线轴取向。因此，沿着线轴施加的电场和机械应力将产生最大压电响应。在纵向结构 310 中，最简单的电极结构采用了分别在基底和在顶端的接触件（电极）312、314。用顶端和基底接触件施加的纵向应力将由直压电效应读出。由于线的横截面面积很小，因此用小力可以产生大应力。例如，100nN 的单轴张力对于横截面面积为 $(10\text{nm})^2$ 的线来说对应 100MPa 的单轴应力。5nC/N 的压电系数将产生 0.5C/m^2 的极化变化，该值是可检测的。用纳米线作为谐振传感器，纳米线的一端必须是机械自由的，最靠近的导电表面将用于检测纳米线顶端上的电荷和通过隧道效应除去或添加电荷。

现在参照图 38 和图 39，可以从在<hki0>取向的纤锌矿纳米线期望得到完全不同的读出和激励能力，即利用垂直于线生长方向的自发极化。通过选择单晶衬底的合适表面取向，例如具有 (0001) 或 (hki0) 取向的蓝宝石衬底，可以生长这种纳米线。在这种横向结构 320 中，电极可以置于线端部，因此激活压电剪切模式， d_{15} ，或沿着线长度，采用 d_{31} 。在图 38 中所示的 d_{31} 模式中，其中电极 322、324 沿着线长度设置，可以使用 AlN 纳米线的期望的大电击穿强度 ($>300\text{MV/m}$) 和无缺陷高断裂强度以制造高位移纳米束 unimorph 折弯器和力量传感器。假设合适的弹性层被遮蔽淀积到纳米线的与电极条相反的一侧上，纳米线的顶端位移 δ 将在 $d_{31}L^2V/t^2$ 的数量级。对于 1V 的横向电压、10nm 的厚度、 $5\mu\text{m}$ 的长度和 3pm/V 的 d_{31} ，顶端位移期望为约 0.75

μm 。

横向结构显示对于纵向结构所期望的值以外的合成和处理挑战。例如，纳米线必须在横向取向成核，这可能需要在晶体纤锌矿衬底或籽晶上形成晶核。一旦成核，表面能量各向异性希望产生矩形截面的纳米线，对于遮蔽淀积是理想的。基于关于利用 GaN 的横向生长实验的基本文献，横向纳米线的生长速度将大大超过纵向纤锌矿纳米线的生长速度。一旦合成之后，纳米束 unimorph 折弯器可以通过以下步骤制造：金属层的遮蔽淀积-一种薄柔性金属，以使用作电极（例如 Cr/Au），和在相反侧上的第二刚性层（例如 Ti/Pt）的遮蔽淀积，以使用作电极，以及作为弹性层，用于最优化用于弯曲模式激励的中心轴的位置。或者，可以利用相对基层表面的基本不同的表面性能，通过溶液处理选择地淀积金属。

6.5 室温紫外线纳米线纳米激光器

目前短波长半导体激光器的发展是最受瞩目的。这在实现用 ZnSe 和 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 作为活性层的室温绿-蓝二极管激光器结构上达到了顶点。ZnO 是适于蓝光光电应用的另一种宽带隙（3.37eV）化合物半导体。实际上，紫外线激光作用已经在无序 ZnO 颗粒和薄膜中报导过。对于宽带隙半导体材料，为了提供足够高以便用于电子-空穴等离子体（EHP）工艺的光学增益，激光作用通常需要高载流子浓度。通用于常规激光二极管操作的这种 EHP 机理通常需要高激光阈值。作为 EHP 的替换形式，由于它的玻色子性能，半导体中的激子复合可以便于低阈值模拟发射。为了在室温实现有效的激子激光器作用，激子连接能量（ E^{bex} ）必须远大于在室温的热能（26meV）。关于这一点，ZnO 是良好的候选材料，因为它的 E^{bex} 约为 60meV，这显著大于 ZnSe（22meV）和 GaN（25meV）的 E^{bex} 。

为了进一步降低该阈值，已经制造了低尺寸化合物半导体纳米结构，其中量子尺寸效应产生在能带边缘的状态的主要密度和由于载流子限制而增强了相对复合。使用半导体量子阱结构作为低阈值光学增益介质表示半导体激光器技术的明显进步。模拟发射和光学增益近年来已经在 Si 和 CdSe 纳米线束中和它们的全体中被证实了。

根据本发明的进一步的方案，我们已经在光学激励下在具有

40kW/cm² 的阈值的 ZnO 纳米线中证实了第一激子激光作用。化学柔性以及一维纳米线使它们制成为理想的最小化激光器光源。这些短波长纳米激光器可具有很多应用，包括光学计算、信息储存和纳米分析。

例 7

5 采用汽相传输工艺经过蓝宝石（110）衬底上的催化外延晶体生长合成 ZnO 纳米线。被构图的 Au 薄膜用作纳米生长的催化剂。对于纳米生长，在使用或不使用 TEM 栅板作为荫罩（在 Au 上的硫醇的微米接触印刷，然后选择刻蚀也可用于制造 Au 图形）的情况下，用 10-35 埃厚的金涂覆洁净的（110）蓝宝石衬底。研磨等量的 ZnO 粉末和石墨

10 粉末并将其输送到铝船形器皿中。通常将被涂覆铝的蓝宝石衬底置于距离船形器皿的中心为 0.5-2.5cm 的位置。然后在氩流中将原始材料和衬底加热到 880°C 到 905°C。通过 ZnO 的碳热还原产生 Zn 蒸汽，并将 Zn 蒸汽传送给衬底，在衬底生长 ZnO 纳米线。生长一般在 2-10 分钟内发生。

15 纳米线外延生长在衬底上并形成高度取向的阵列。当使用被构图的 Au 薄膜时很容易实现选择的纳米线生长。ZnO 纳米线只生长在具有优异选择率的 Au 涂覆区域中，这是因为 Au 薄层的催化性能。这些纳米线阵列的区域很容易延长到 cm²。通常，这些线的直径在 20nm 到 150nm 范围内，而它们当中大多数具有 70nm 到 100nm 的直径。直径分散是

20 由于在生长工艺期间对衬底进行退火时 Au 纳米线束催化剂的不均匀尺寸造成的。通过调整生长时间，这些纳米线的长度可以在 2 μm 和 10 μm 之间变化。构图纳米线生长的这个能力允许我们以可控方式在衬底上制造纳米尺寸的光发射器。

我们发现几乎所有的纳米线都从衬底垂直生长。这是因为良好的外

25 延界面存在于 ZnO 纳米线的（0001）面和衬底的（110）面之间。蓝宝石的理想的面（110）是两折对称的，而 ZnO c-面是六折对称的。它们基本上是不合适的，除了 ZnO 的 a 轴和蓝宝石衬底的 c 轴存在几乎准确的 4 倍关系之外（室温下失配小于 0.08%）。这种沿着蓝宝石[0001]方向的符合匹配，伴随着 ZnO 的强趋势以在 c 取向以及蓝宝石[0001]

30 以外的方向上的界面不相干性，导致专门的垂直外延生长结构。蓝宝石的 a 面的各向异性对于生长高质量 c 取向 ZnO 纳米线阵列是关键。

获得了纳米线阵列的 SEM 图像。可清楚地区分纳米线的六边形端面。这是这些纳米线沿着<0001>方向生长和实际上在端面和侧表面上有良好刻面的强有力的证据。当这些纳米线用作有效激光器介质时，这些纳米线的良好刻面性能将具有重要意义。

5 ZnO 纳米线的附加结构特征化采用传输电子显微镜 (TEM) 进行。获得单晶 ZnO 纳米线的高分辨率 TEM 图像。相邻晶格面之间的 2.56 ± 0.05 埃的间隔对应两个 (0002) 晶面之间的距离，并进一步表示 <0001> 是 ZNO 纳米线的优选生长方向。重要的是，在蓝宝石衬底上的这个 <0001> 最佳纳米线生长还被反射在图 40 中所示的在 Siemens
10 Z5000 上拍摄的 X 射线衍射图形中。只观察到 (0001) 峰值，这显示这些纳米线阵列在大衬底面积上的优异的总体 c 轴对准。

采用 He-Cd 激光器 (325nm) 作为激励源测量纳米线的光致发光光谱。观察到在 ~377nm 的强近带隙边缘发射。为了探索来自这些定向纳米线的可能模拟发射，检测功率相关发射。通过 Nd: YAG 激光器
15 (266nm, 3ns 脉冲宽度) 的四次谐波在室温下光学地泵送样品。泵送光束以相对于纳米线的对称轴成 10 度的入射角聚焦在纳米线上。在垂直于纳米线的端面平面 (沿着对称轴) 的方向收集光发射。采用单色仪 (ISA) 并结合 Peltier-cooled CCD (EG&G) 沿着纳米线的端面法线的方向收集来自纳米线的模拟发射。所有的实验都是在室温下进行的。
20 重要的是，在没有任何制造反射镜的情况下，我们观察这些 ZnO 纳米线中的激光作用。

图 41 示出了随着泵送功率增加的发射光谱的评估。在低激发强度 (在激光阈值以下)，光谱由具有在约 17nm 的半最大值 (FWHM) 的全宽的单宽自发发射峰值 (曲线 a) 构成。这个自发发射是在带隙
25 (3.37eV) 以下 140meV，并且一般归因于通过激子与激子碰撞过程引起的激子复合，在该过程中激子之一辐射地复合产生光子。在泵送功率增加时，由于靠近获得光谱的最大值附近的频率的最佳放大而使发射峰值变窄。当激发强度超过激光阈值 (~40kW/cm²) 时，在发射光谱 (曲线 b 和插入物) 中出现锐峰值。这些光谱的泵送功率分别是 20、
30 100 和 150 kW/cm²。这些峰值的线宽小于 0.3nm，这比在阈值以下的自发发射峰值的线宽小 50 倍以上。在上述阈值以上，积分发射强度随着

泵送规律快速增加,如图 42 所示。发射强度的窄线宽和快速增加表示在这些纳米线中发生了模拟发射。观察到的单或多个锐峰值(图 41)曲线 b 和插入物)显示在 370 和 400nm 之间的波长的不同激光模式。观察到,与用于在无序颗粒或薄膜中的随机激光($\sim 300 \text{ kW/cm}^2$)的先前报道的值相比激光阈值很低。重要的是,这些短波长纳米线纳米激光器在室温下工作,并且这些纳米激光器的表面强度很容易达到 $1.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。

我们在不用任何制造反射镜的情况下在这些纳米线阵列中观察到激光作用,促使我们考虑这些单晶、良好刻面的纳米线用作自然谐振腔以放大模拟发射。图 43 示意性地示出了采用在蓝宝石衬底 334 上生长的多刻面(在本例中为六边形) ZnO 纳米线 332 制造的纳米激光器 330。注意到在这个应用中纳米线 332 不是异质结构而是同质结构,然而,应该理解本发明可以是异质结构激光器以及同质结构激光器。该纳米线用作具有两个自然刻面六边形端面 336、338 的谐振腔,端面 336、338 作为反射镜。大型谐振器强度效应可能导致在这些纳米线阵列中产生激子的模拟发射,其中这种大型谐振器强度效应可能在具有比激子 Bohr 半径大但比光学波长小的高质量纳米线晶体中发生。对于 II-VI 半导体,样品的裂开边缘通常用作反射镜。对于我们的纳米线,一端是在蓝宝石衬底 334 和 ZnO 之间的外延界面 336,而另一端是 ZnO 纳米晶体的尖锐(0001)平面 338。考虑到蓝宝石、ZnO 和空气的折射率分别是 1.8、2.45 和 1.0,它们都能用作良好的激光腔反射镜。注意这是这个纳米线的重要特性,即可以很容易地邻接波导。在纳米线中形成这个自然腔波导建议简单的化学方案以便形成纳米线激光腔而不用裂开和刻蚀。事实上,当这些纳米线被观察到多个激光模式时(图 41 插入),对于 $\sim 5 \mu\text{m}$ 长的线,观察到的模式间隔约为 5nm,这很好地定量地符合计算的相邻谐振频率 $V_F=c/2nl$ 之间的间隔,其中 V_F 是发射模式间隔, c 是光速, n 是折射率, l 是谐振腔长度。还注意到可以形成波导的替换方式可以用聚合物层涂覆纳米线。

根据本发明的激光器可具有在固体聚合物或玻璃状基体上支撑的、在溶液中、或延伸到衬底表面以外的纳米线。对于固定到衬底上的线,线可以是无序的或排列的,以便它们都在相同方向定位。这个方向可

以垂直于衬底表面，或者可以选择是与衬底成任何其它角度。此外，甚至基体材料中的纳米线可以排列以便它们形成有序的结构。注意到本发明包括具有上述纳米线组合取向的激光器以及相同构成的非激光器异质结构。

- 5 采用用于脉冲激发（200fs 脉冲长度）的频率三元模式锁定 Ti: 蓝宝石激光器和用于检测的具有 ps 分辨率的条纹摄像机研究来自 ZnO 纳米线的亮度延迟。参见图 44，假设快速和慢速过程分别具有约 70ps 和 350ps 的时间恒定值，利用二阶延迟模式获得了对于在室温下记录的实验数据（虚线）的良好适合（直线）。在 6.39mW 的激发功率记录时间
- 10 分辨光谱。因此，这些寿命测量表明激子的辐射复合是快速和慢速过程的重叠。亮度寿命主要由缺陷浓度决定，它们捕获了电子和/或空穴，并且最后使它们的纳米辐射复合。虽然在这个阶段仍然不清楚亮度延迟的准确原因，但是对于这些线测量到的非常长的寿命表明利用该纳米线生长工艺实现了高晶体质量。同时，还考虑这里所述的低激光阈
- 15 值。

 总之，我们已经证实了在具有 40 kW/cm^2 的激光阈值的良好取向垂直 ZnO 纳米线阵列中的室温紫外激光。衬底上的这些纳米激光器的面积密度可以很容易地达到 $1.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。我们可以预料通过制成 ZnO/CdO 的合金纳米线可以将激光波长调整到蓝光区域，人们应该可以

20 测试来自单独纳米线的匹配电子发射蓝光激光器。这种最小化纳米线纳米激光器将发现在纳米光子学和微型分析学中的应用。

 从前面的说明可理解到，根据本发明的纳米线可用作光学腔。制造光学腔的另一方式将在线的端部制成绝缘材料。另外，纳米线的某些部分可以具有一个能量传送过程(event)并且其它部分具有不同的能量

25 传送过程，如在分布反馈激光器中。还理解到通过覆盖(capping off)光学腔的端部，可以实现激光器或光放大器。另外，腔可以是前述纳米线本身的一部分，该腔可以位于纳米线的外部。实际上，激光器或光放大器可以由纳米线、泵送源和腔形成，其中该腔是纳米线的一部分或与纳米线分开。此外，采用常规模拟发射技术，不需要腔。

30 还理解到根据本发明的纳米线可以用作量子点激光器的功能部件，如在美国专利 US5260957 中所述的，这里引证该文献供参考，其中量

子点将被集成到这里所述的纳米线中，泵送源可以构成为用于激发量子点中的总体倒置。然而，注意到，纳米线本身可以被泵送用于激光发射，其中泵送促进纳米线中的总体倒置。该纳米线可以被埋置在聚合物基体中，如前所述，并且可以用作这种激光器件的基体中的元件。

5 泵送源可以是光学泵送源，如泵送激光器，或者是具有阳极和阴极的电泵送源，阳极和阴极直接或通过欧姆接触与纳米线接触。如果采用泵送激光器，则该泵送源的波长优选比纳米线的高约 10meV 以上，更优选高 100meV 以上。该纳米线可以放置在腔中或端部可以形成有反射面，以便该纳米线用作腔。

10 6.6 其它器件

从前面的说明可以理解到，采用前述纳米线和合成方法可以制成大量器件。其它特殊器件包括但不限于以下各个器件。

6.6.1 场发射晶体管 (FET)

这是可用 COHN 实现的三端器件。通过在“栅极”的电压可以控制

15 从“源极”流到“漏极”的电流。源极和漏极可以处于沿着接触纳米线芯的纳米线的任何两点上。栅极接触在源极和漏极之间的某点施加于纳米线套管。栅极电压控制源极和漏极之间的沟道的导电性。利用这种方式可以制造至少两种 FET。首先，结 FET 形成有在栅极的反向偏置 pn 结。在这种情况下，纳米线芯上 n 型半导体和套管是 p 型（或

20 反之亦然）。在该结上施加反向偏置将增加芯内部的耗尽区，因此阻止了电流从源极流向漏极。第二种 FET 是基于在栅极的金属-氧化物 (MOSFET) 或金属-绝缘体 (MISFET) 接触。在这种情况下，纳米线套管由两个子套管构成。纳米线芯首先被一层氧化物或绝缘体覆盖，

25 然后用导电层覆盖。在导电套管和纳米线芯之间施加电压可以除去源极和漏极（耗尽模式 MOSFET 或 MISFET）之间的沟道，或者如果在零栅极电压时纳米线芯在源极和漏极之间没有导电沟道，则产生该沟道（增强模式 MOSFET 或 MISFET）。另外，三端器件，如但不限于图 34 和 35 中所示的，可以如此使用，其中两端用作源极和漏极，第三端用作栅极。特别是，可以制成 MOSFET 结构的三端器件，其中绝缘的

30 异质结置于源-漏通路和栅极之间。

6.6.2 红外检测器

采用由半导体材料制成的纳米线可制成红外（IR）检测器，其中所述半导体材料具有在红外波长（1-20 微米）内的带隙。该检测器优选是两端器件，在该纳米线的两端具有两个接点。光的存在改变了纳米线的导电性，这是采用在两端（光电导体）之间施加的偏置测量的；
5 或者在没有外部偏置电路（光电操作）的情况下，光穿过纳米线产生电压。光电操作需要在纳米线中的内部电场。这可以采用沿着纳米线的 p-n 结或在到纳米线两端的接触处的金属/半导体结来实现。当纳米线直径小于电子的电子 deBroglie 波长时，量子限制效应将改变材料的有效带隙和对 IR 辐射的灵敏度的区域。可以用 LOHN 制成第二种 IR
10 检测器。与量子阱红外次能带间光电检测器一样，沿着纳米线方向的一系列异质结构在材料的导带或价带内部产生量子化电子状态。这些电子状态之间的光学吸收可以调整到任何 IR 波长（1-20 微米），不受材料的带隙的限制。在纳米线两端的接触将允许实现光电导或光电 IR 检测器。

15 6.6.3 单电子红外检测器

这种器件类似于前面的 LOHN 基红外检测器。唯一的差别是选择异质结构层参数（长度、纳米线直径、成分），以便特定层中的自由电子改变静电能，使得其它电子可以穿过该层传输，直到自由电子离开（库仑封闭）为止。这就可以检测单电子（因此单光子）事件。

20 6.6.4 谐振隧道二极管

这是由 LOHN 构成的两端器件。基本思想是 LOHN 分成五个段（发射极、阻挡层 1、阱、阻挡层 2、集电极）。阱层足够短，以便电子能量状态量子化。阻挡层的带结构如此选择以至于电子波功能是不稳定的，但是穿过该层的电子传输概率不是零。在偏置下，从发射极接触
25 发射电子到集电极接触。在特殊偏置下，以便来自发射极的入射电子的能量对应阱中的量子化能级，穿过整个结构的传输增强了（谐振隧道效应），这导致在器件电流-电压特性中存在负差分电阻，并可借助例子利用，以便制成高速振荡器或逻辑电路。

6.6.5 发光二极管

30 -单纳米线发光二极管可以由 pn 结沿着纳米线制成。耗尽区附近的异质结构（电子和空穴在其中复合）通过限制载流子可以用于制成更

有效的 LED。为了制成具有纳米线阵列的 LED，重要的是结合具有低吸收和散射损失的合适填充物（聚合物等）。最后器件将由两个电极构成，并且其间具有纳米线组合物。

6.6.6 电子泵送激光器

- 5 这是由纳米线复合 LED 加上光学腔构成的。光学腔可由垂直结构（伴随着到纳米线复合材料的两侧的接触）或水平结构（类似于分布 Bragg 反射激光器）的电介质反射镜构成。

6.6.7 光学波导/互连

- 10 在这个结构中，纳米线用作一部分复合材料（纳米线加上填充材料）或光在纳米线本身中被引导。在后种情况下，设计中的主要参数是沿着线的光学损失和横向模式的数量。典型的设计基于 COHN，其中选择芯和套管的指数以便实现特殊数量的引导模式或组分散值（这类似于硅石基光纤的设计）。对于前种情况（纳米线复合材料），可以作为新的设计材料处理，并可采用常规方法制造波导（山脊型、板层等）。

15 6.6.8 光学耦合器/调制器/开关

- 在纳米线复合材料的情况下，基本上，我们将具有填充材料（例如聚合物），它的电子光学、热光学或磁光学性能被纳米线阵列的结合调整。可以选择不同的材料和各种线直径，以便调整所需的性能（增加电子-光学系数、具有纳米线 pn 结的组合光学增益等）。一旦制成了纳
20 米线复合材料，可以作为新的薄膜材料处理，可以使用常规技术实现波导开关、调制器、耦合器等。主要优点是无源和有源异质结构纳米线的富裕性能与聚合物基薄膜器件的简单处理相结合。

6.6.9 机电/热机器件

- 25 由压电或压阻材料构成的纳米线可以用作机电传感器。在单轴向应变的情况下，在沿着线的方向（纵向），压电（例如 AlN、ZnO）纳米线能够产生电压信号，而压阻纳米线（例如 Si）将产生电阻变化，这可通过流过电流来测量。当这些形成为聚合物矩阵组合时，可以基本上获得可用于检测单轴应变的柔性/保形材料。压电器件可用于产生单轴运动。如果利用如下方式形成纳米线异质结构：用其它材料（例如
30 这里所述的部分 COHN）涂覆单晶纳米线的一侧，然后它可作为双晶用于产生弯曲运动。例如，如果两种材料具有不同热膨胀系数，则它

们可用于检测温度和改变温度的任何过程（辐射吸收、电消耗等）。此外，通过改变温度，这种器件可用于热激励。纳米线基双晶还可用于检测垂直于纳米线轴方向的任何应变。

6.6.10 化学传感器件

- 5 当纳米线可用作化学传感器时，它们还可用于化学逻辑。例如，考虑 LOHN，它具有材料 A、B、C 的段。建议当材料 A 吸收化学成分 A' 时材料 A 变得导电，同样当 B 吸收材料 B' 时 B 变得导电。现在只有在存在化学成分 A'、B' 和 C' 的情况下，将在纳米线中存在高导电率。这是一种化学逻辑，即 $A' \cdot B' \cdot C' = 1$ ，以至于 A' 和 B' 而
10 不是 C' 等于 0。如果你将这些结构置于串联/并联网络中，将产生 AND 和 OR 逻辑。当然可以将这个延伸到生物学检测。事实上，对于生物学检测是很容易的，因为生物接受器是高度特殊的。

7. 结论

- 从前述讨论中看出，当半导体在小于约 200nm 的尺寸范围内限制到
15 2、1 或 0 维结构时，并优选在约 5nm 到 50nm 范围内，可以用新方法使用它们的性能。这里所述的方法伴随着其它化学合成技术可以用于生长纳米线和相关的异质结构。这些结构包括同轴异质结构纳米线（COHN）和纵向异质结构纳米线（LOHN）及其组合。COHN 允许调整掺杂，以便可以获得具有极高电荷载流子迁移率的纳米线，同时
20 LOHN 允许在 1D 设计的带隙，这可以导致在单纳米线中集成多量子点或 pn 结。设计费米能级附近的能带结构还将允许调整它们的热电性能。1D 限制对声子光谱和寿命有很大影响，这可以大大改变它们的热性能。此外，纳米线异质结构提供集成压电异质结构与半导体纳米线的有希望的前景，产生纳米机电变换器。而且，COHN 和 LOHN 中的弹性边界条件产生在 2D（量子阱和异质结构）或薄膜形式中不稳定的无错位
25 界面，同时提供接近在体或薄膜形式中是亚稳态的新稳定相。

- COHN 和 LOHN 还使它们自己发展成能量转换器件，包括热电致冷装置或功率发生器、发光器件以及纳米机电变换器。这些器件中的有源材料包括由优选埋置在聚合物基体中的纳米线阵列构成的组合物，以便它们可以被构图和集成为微型系统。直径在 5nm 到 10nm 范
30 围内的半导体纳米线提供具有与基于气体或蒸汽的那些装置可比的或

比其好的热电致冷装置和功率发生器的专门机会。这种固态器件对能量利用技术以及环境可能具有巨大影响。使用含有集成量子点的纳米线可以实现所有有效地和尺寸调整的光电转换。

此外，在聚合物基体中埋置这些纳米线将产生发光柔性介质，其具有低于半导体的有效指数，这将导致与光纤的有效耦合，并由此大大提高外部量子效率。当与单电子学装置组合时，这种量子点纳米线将提供能显著影响信息存储和处理的单光子器件的可能性。纳米线基压电变换器将导致高质量因数和高谐振频率器件，可用于从分子检测和纳米激励器到高频信号处理器范围内的应用。最后，具有用作反射镜的自然刻画端面的单晶纳米线可用于纳米激光器件。

沿着纳米线长度含有异质结构的 LOHN 还可设计成具有非常感兴趣的性能，包括但不限于：(a) pn 或 pnp 或可用于光子器件的各种其它结，(b) 具有尺寸可调的光学吸收/发射和单电子隧道性能的多个量子点，由此产生单光子器件，(c) 具有高电子迁移率和减少的声子传输的纳米线超晶格，由此可以用于热电器件；和 (d) 用于纳米机电转换的压电和电子学异质器件。还注意到纳米线异质外延生长的弹性边界条件提供在超晶格纳米线中产生无错位界面的可能性，其中该界面在通过在平面衬底上的外延膜生长实现的常规 2D 结构中是不稳定的。另一方面，存在希望有错位的情况，并且本发明允许用于检测控制。

虽然过去大量的努力都集中在复合和研究零维 (0-D) (量子点) 和 2-D (量子阱和异质结构) 纳米结构，但是很少注意到碳纳米管以外的半导体纳米线。然而，注意到，与量子点相比，约 $1\ \mu\text{m}$ 到约 $10\ \mu\text{m}$ 长的纳米线提供将纳米结构与光刻微型制造的结构集成在一起的专门机会，所述微型制造的结构一般约等于 $1\ \mu\text{m}$ 。此外，纳米线还允许在 2-D 结构上的进一步限制，过去已经广泛研究和使用了这种 2-D 结构。由于这些有机特征，可设计和制造基于纳米线异质结构的各种其它类型的器件，包括但不限于：(i) 高效热电致冷装置或功率发生器；(ii) 可调的发光二极管；(iii) 压电纳米机械传感器和激励器。在这些器件中使用纳米线异质结构是关键，因为它们大大提高了转换效率或打开了转换的新路径，如后面详细说明。这些简单器件还形成用于更复杂器件的基础。

应该理解采用前述本发明的结构可以实现各种结构，其中前面已经介绍了一部分。通过进一步的例子，但不限制本发明，这些结构可包括单和多结 LOHN、单和多结 COHN、LOHN 和 COHN 的组合、两端结构、 $N>2$ 端结构、异质结构和同质结构的组合、具有一个或多个电极（还可以是全部异质结构）的同质结构、具有一个或多个电极的异质结构、具有绝缘体的同质结构、具有绝缘体的异质结构等。还应该理解纳米线和端子之间的界面构成异质结。采用这些结构和构成可制造各种器件，包括但不限于光子带隙器件、将电子限制在特殊区域中的量子点、热电器件（例如固态致冷装置和发动机）、光子器件（例如纳米激光器）、纳米机电（MEM）器件（机电激励器和传感器）、各种形式的能量转换器件，例如包括光向机械能或热能向光能转换的器件，以及其它器件。

虽然本说明书前面包含了很多细节，这些细节应该不构成对本发明的范围的限制，而只是提供本发明优选实施例的说明。因此，应该理解本发明的范围完全包括对于本领域技术人员很明显的其它实施例，本发明的范围相应地由所附权利要求书限定，其中单数元件不趋于表示“一个和只有一个”，除非另外说明，而是指“一个或多个”。对本领域技术人员都是公知的上述优选实施例的元件的所有结构、化学和功能等价物这里通过参考形式结合表示，并趋于由所附权利要求书包含。而且，对于从事由本发明解决的每个问题的器件或方法不是必须的，而是由所附权利要求书所包含的。此外，本公开中的元件、部件或方法步骤不趋于对本发明做贡献，这与在权利要求书中是否明确记载元件、部件或方法步骤无关。这里不要求保护的元件将在 35U.S.C.112、第六章的规定下解释，除非使用短语“用于……的装置”明确地表示该元件。

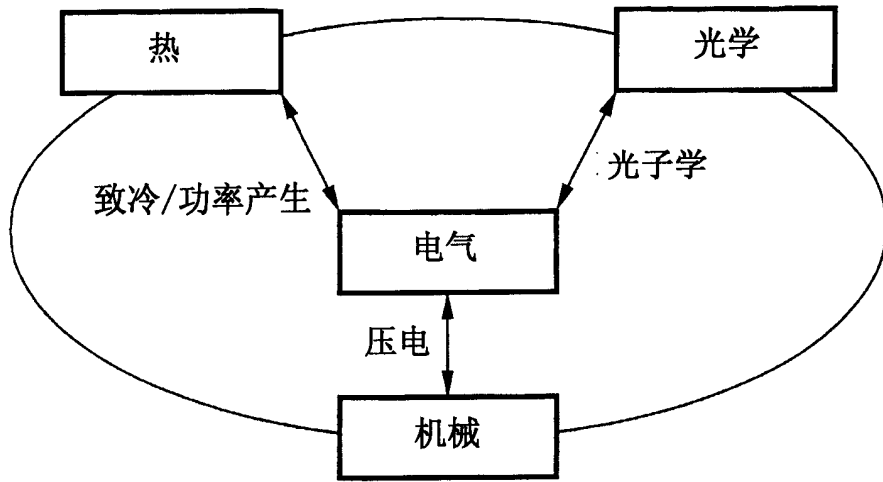


图1

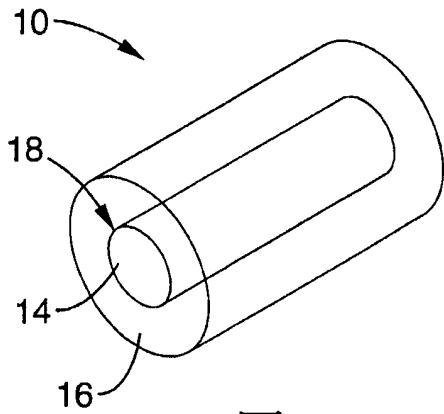


图2

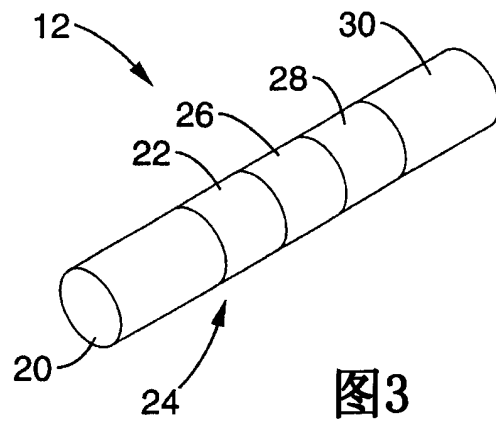


图3

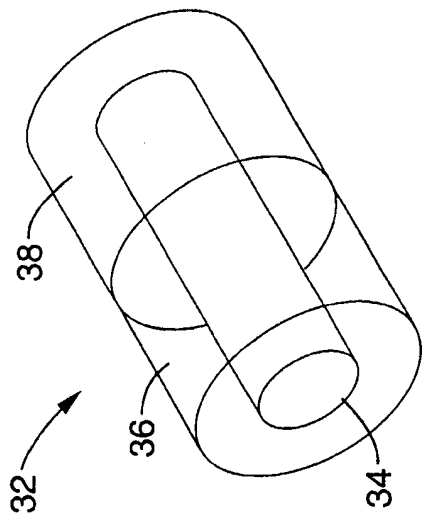


图4

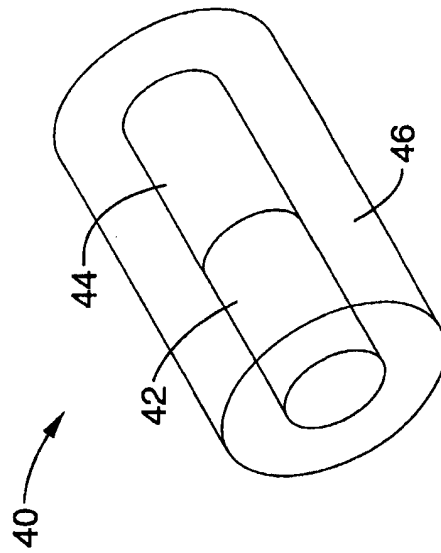


图5

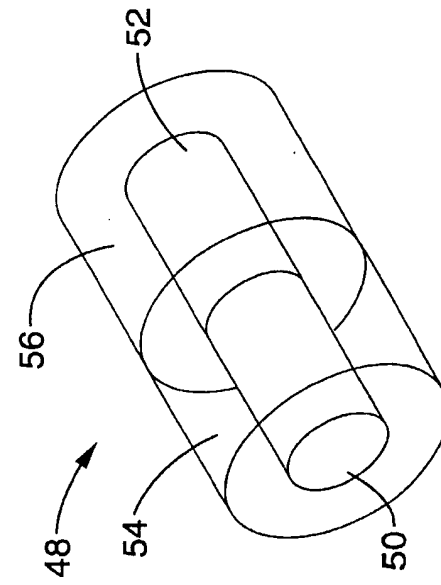


图6

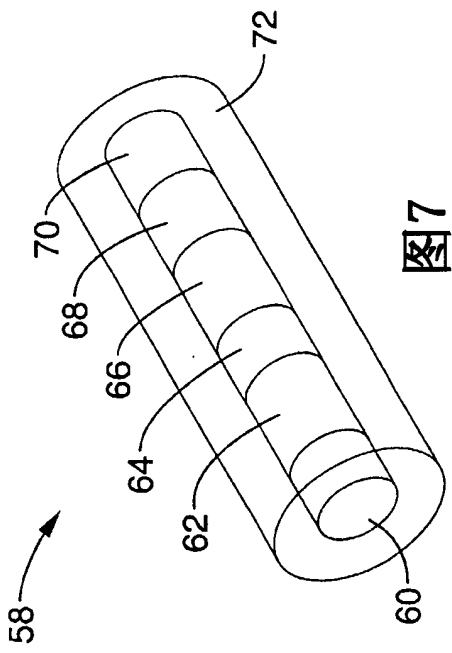


图7

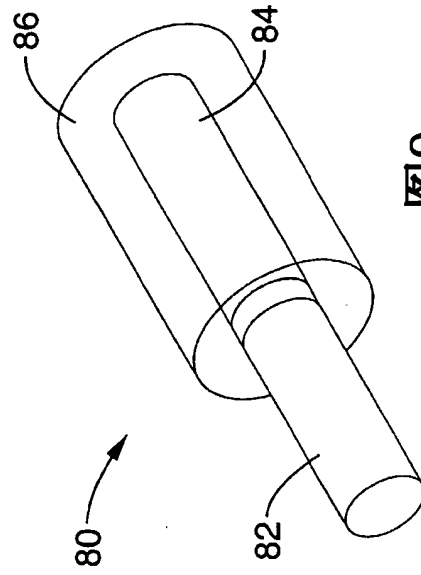


图9

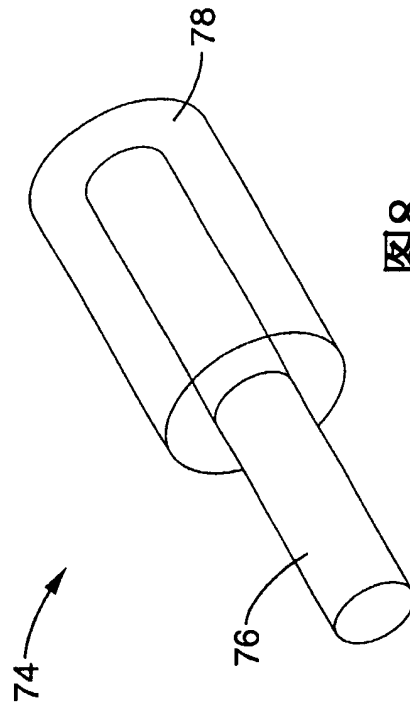


图8

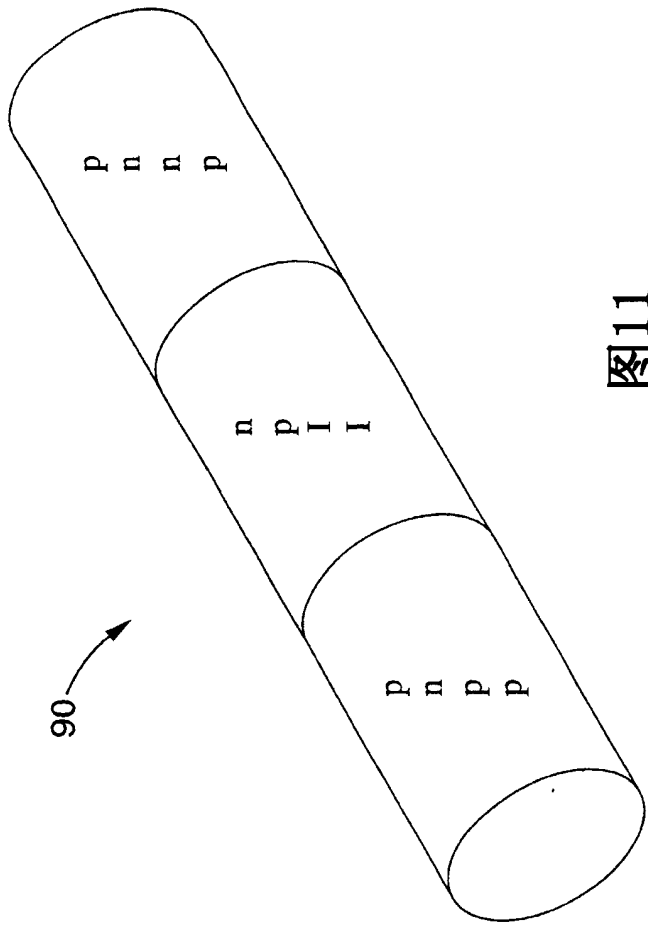


图11

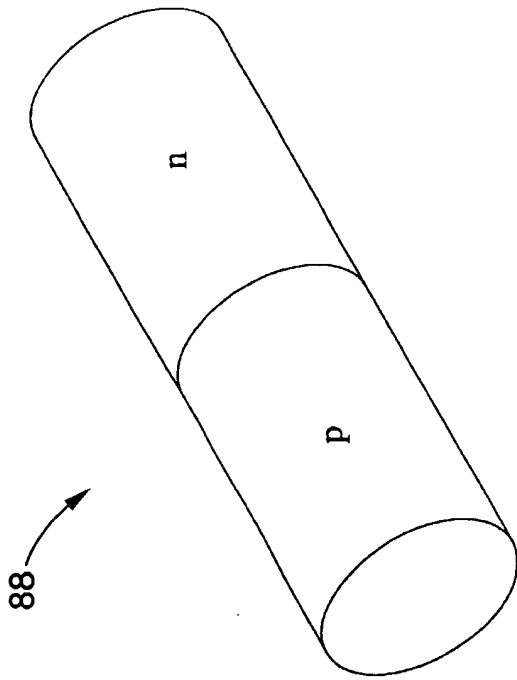


图10

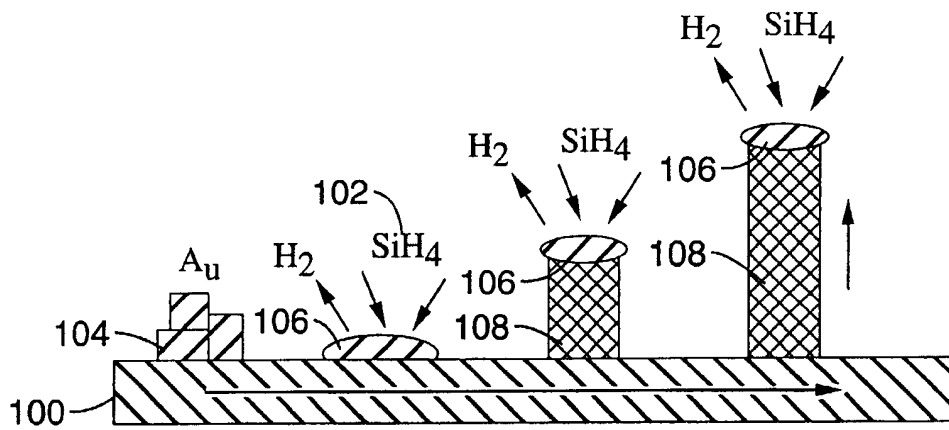


图12

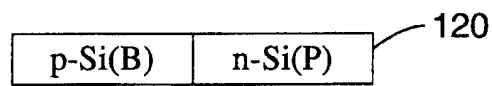


图13

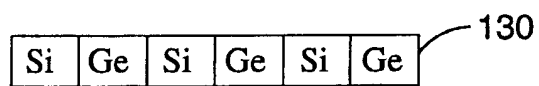


图14

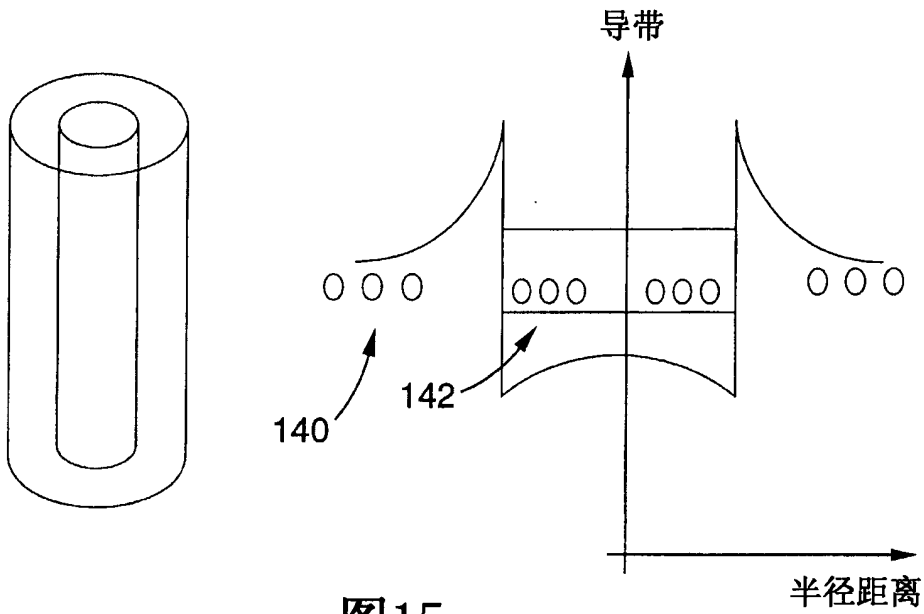


图15

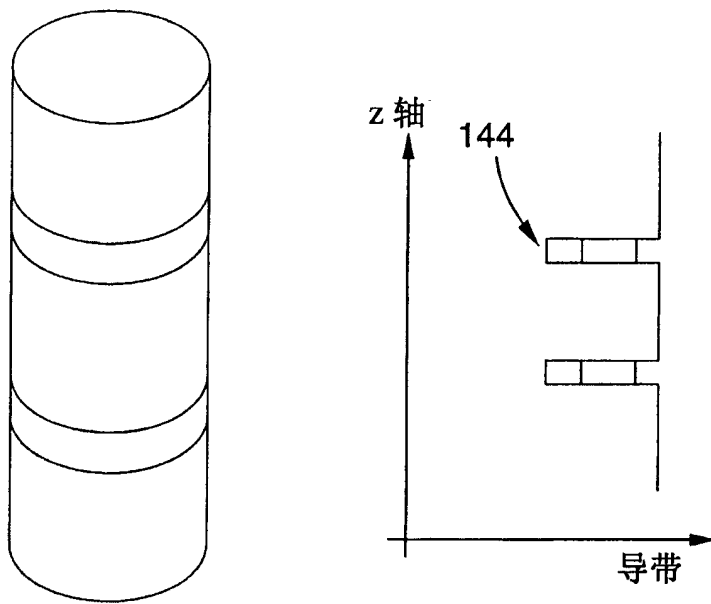


图16

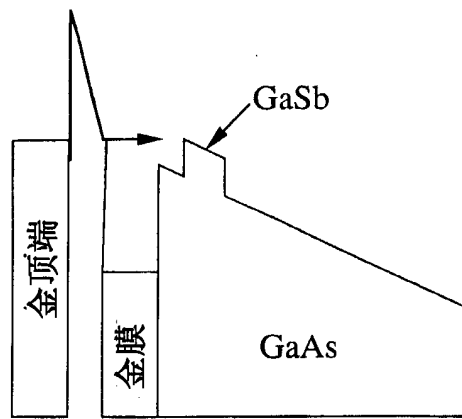


图17

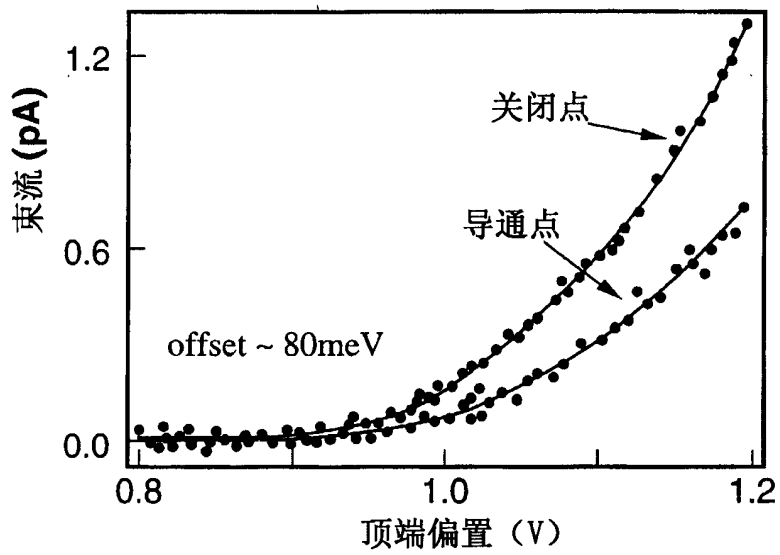


图18

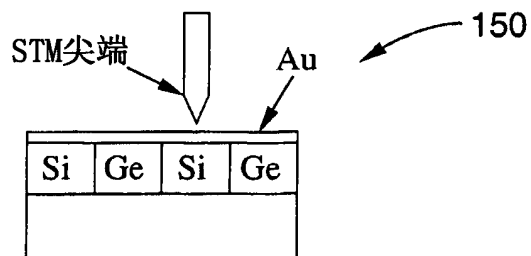


图19

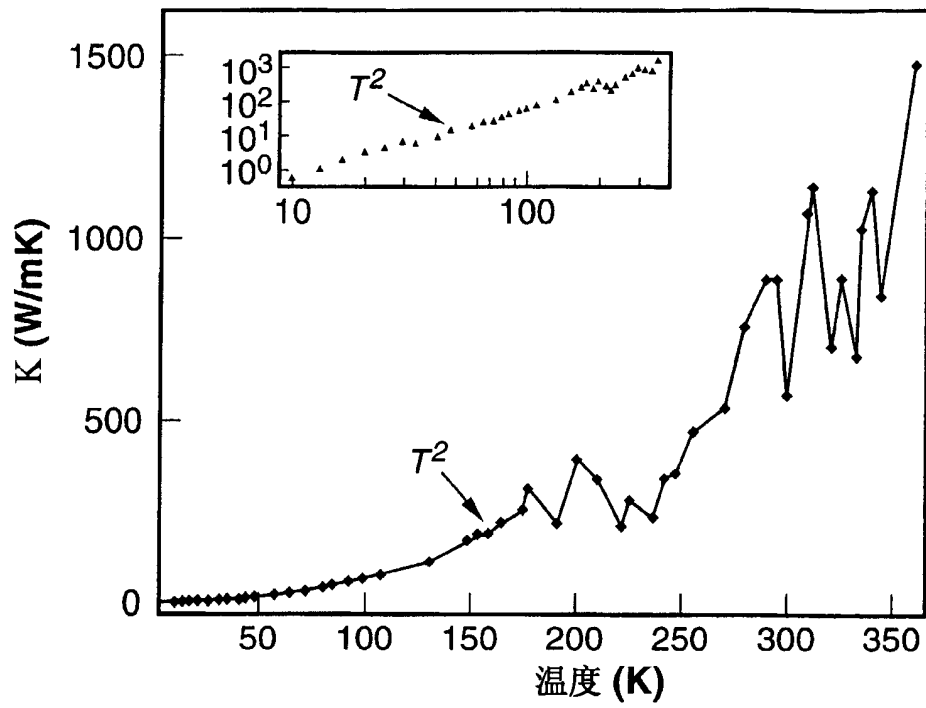


图20

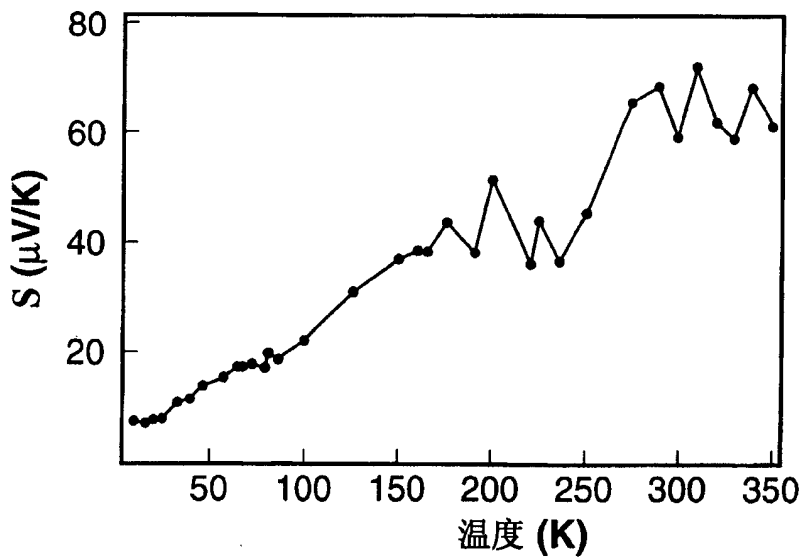


图21

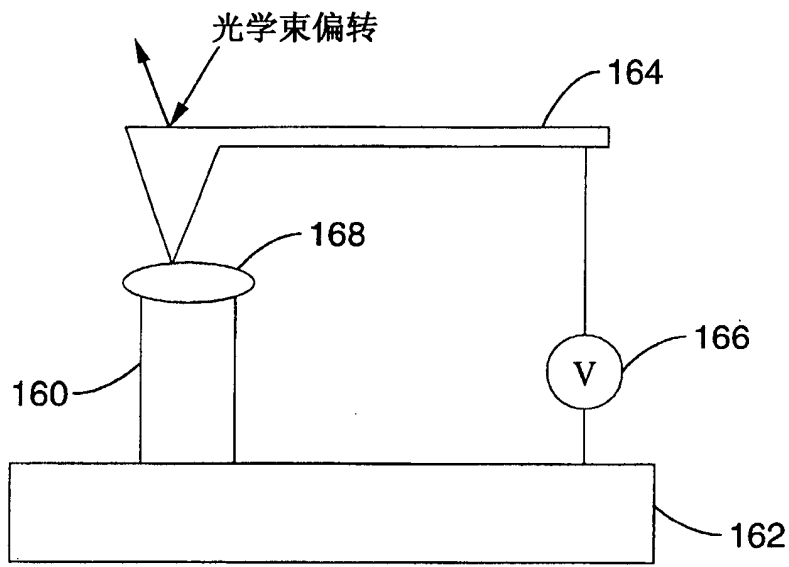


图22

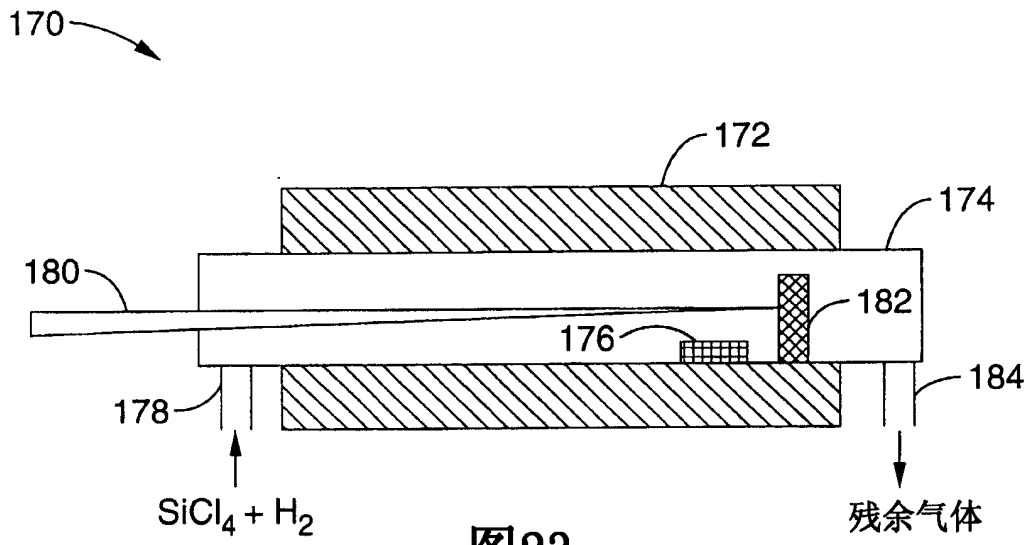


图23

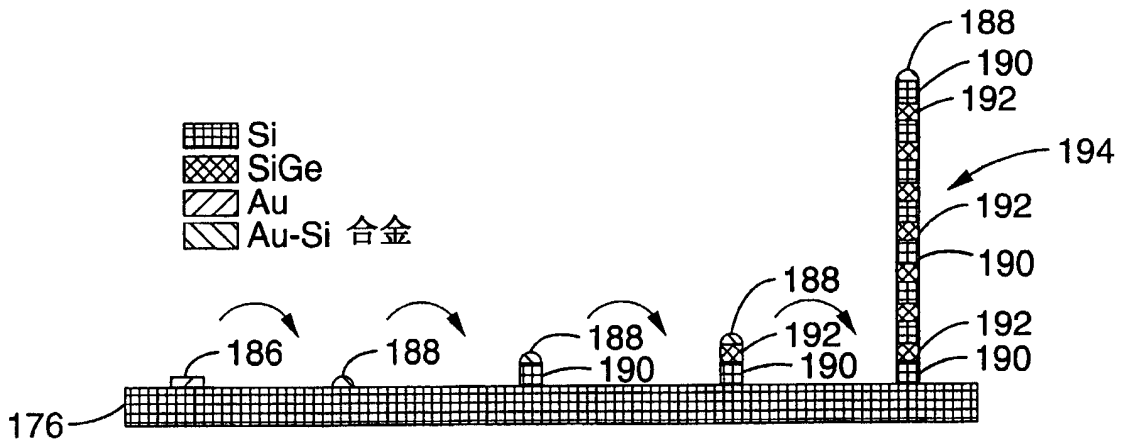


图24

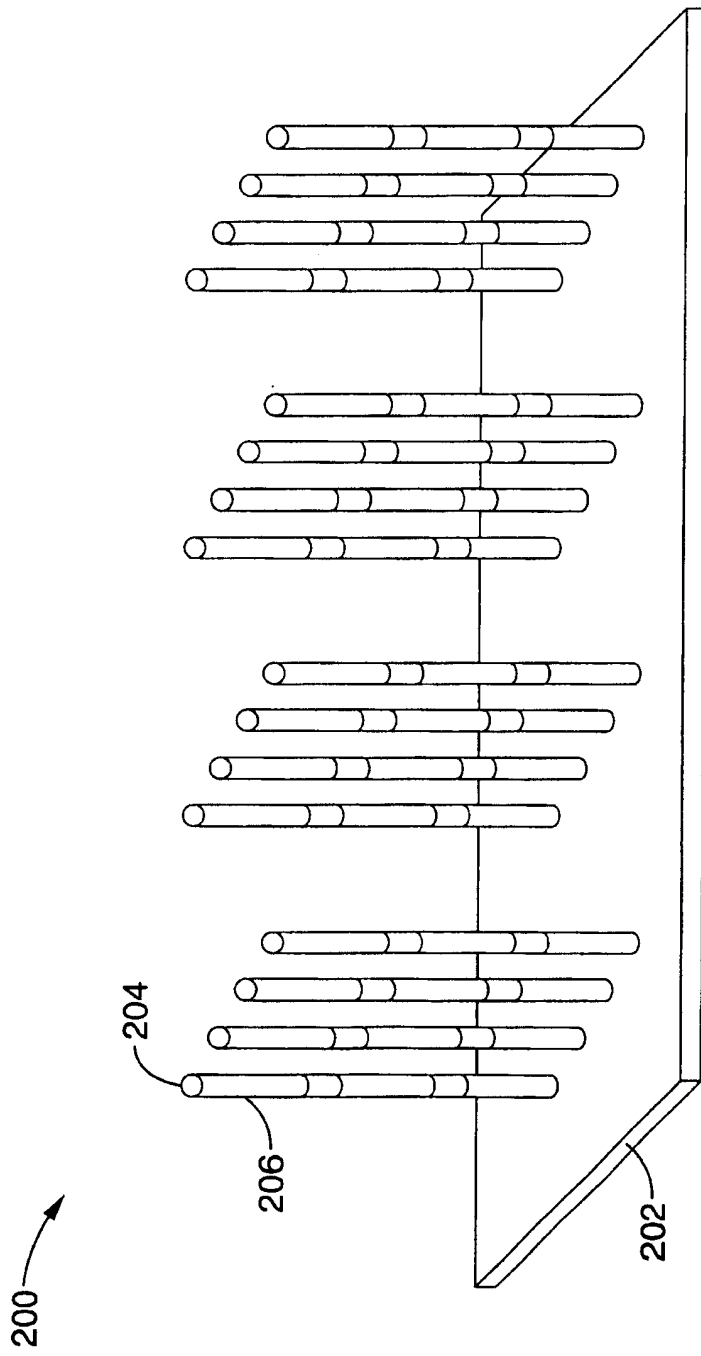


图25

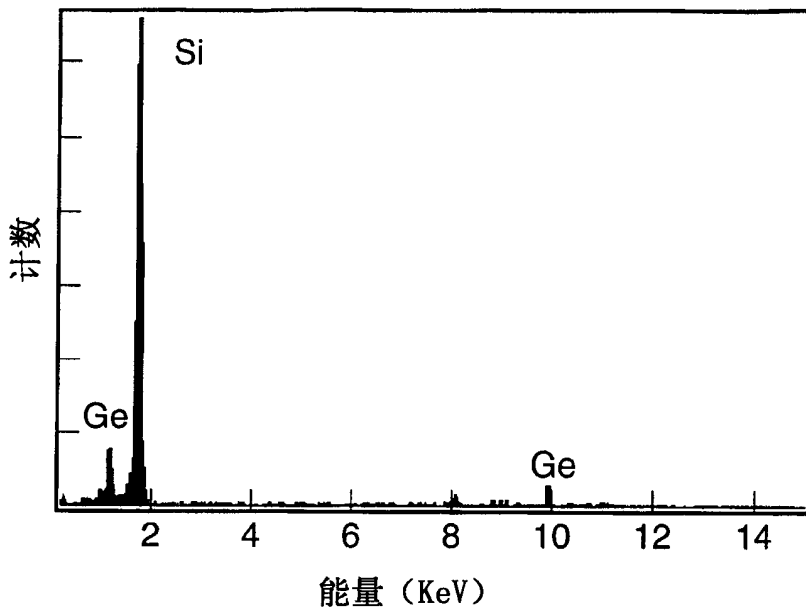


图26

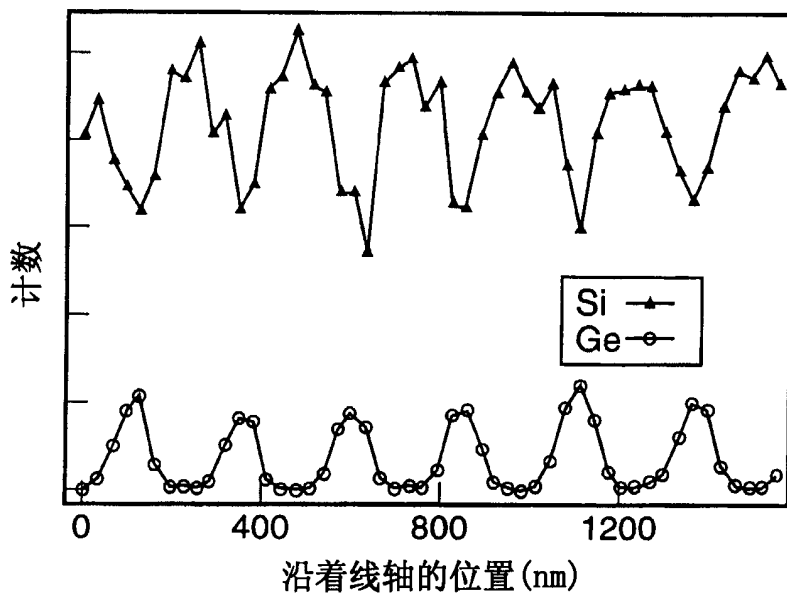


图27

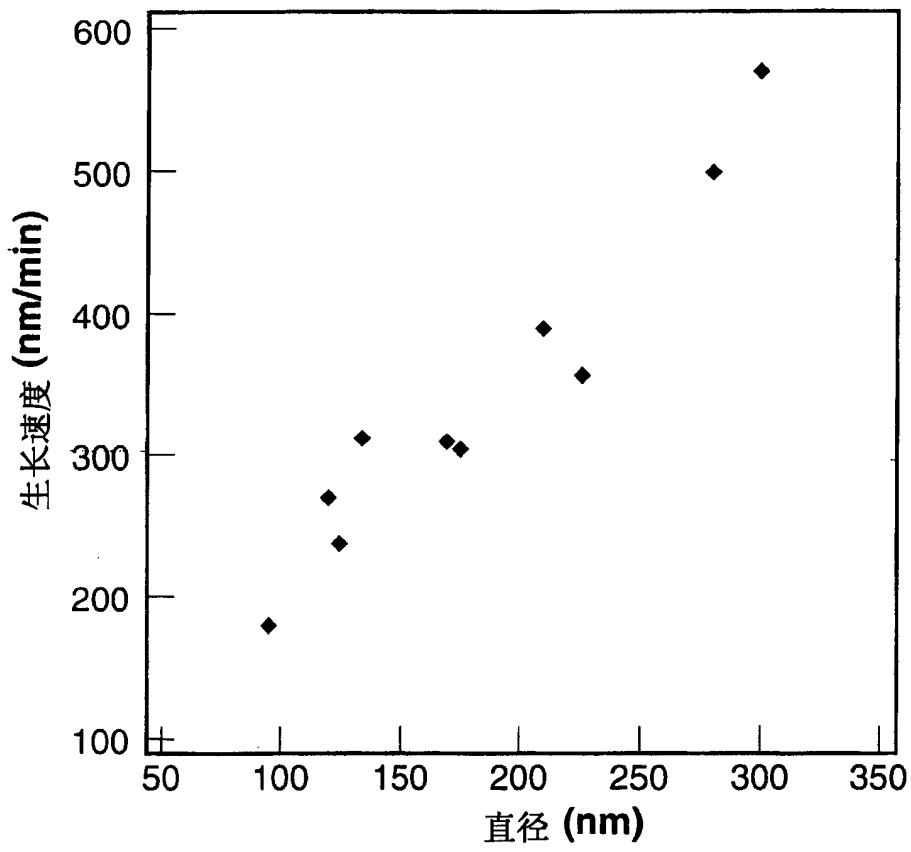


图28

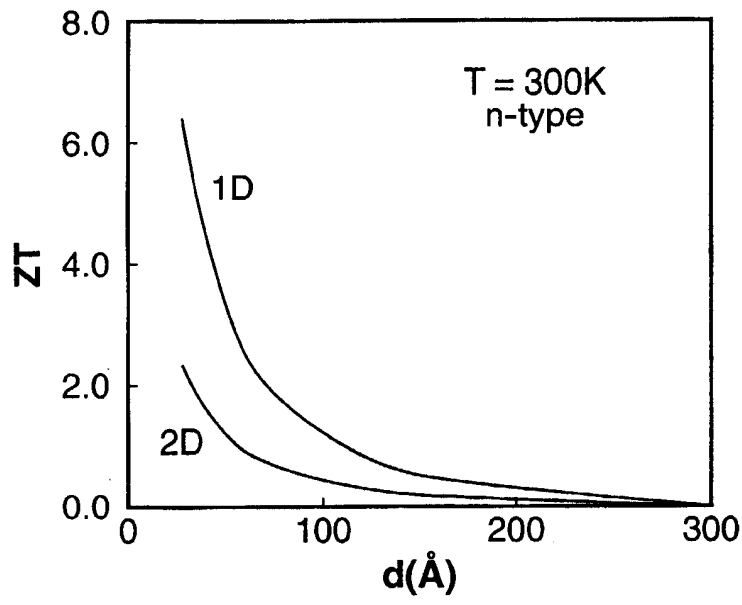


图29

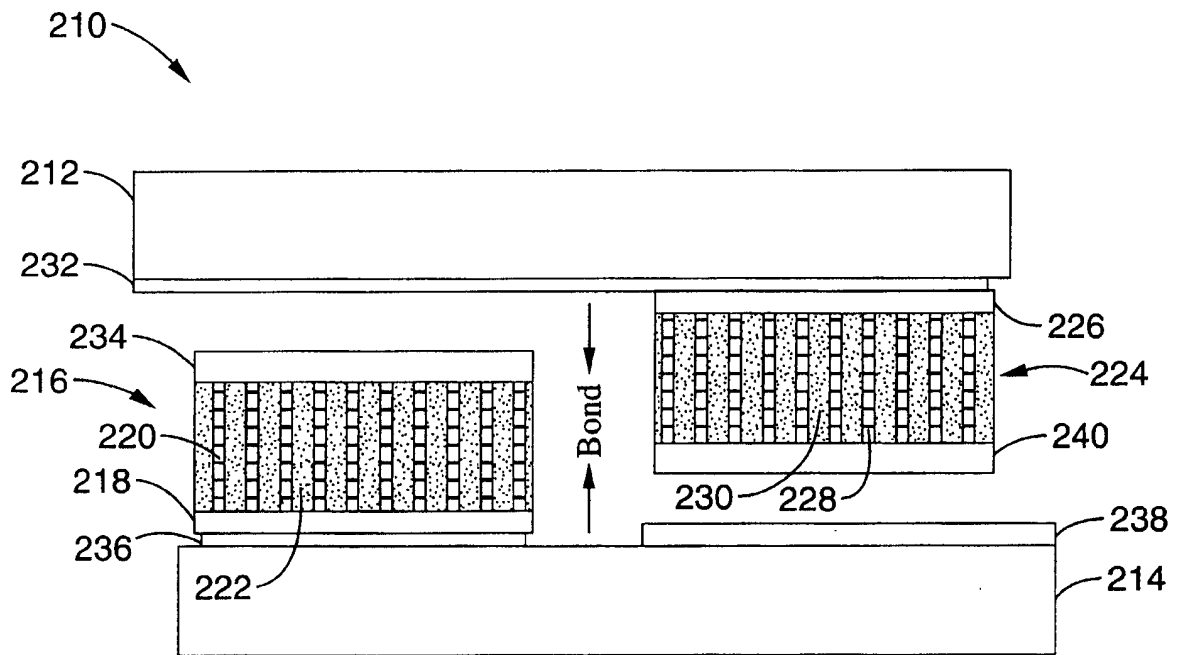


图30

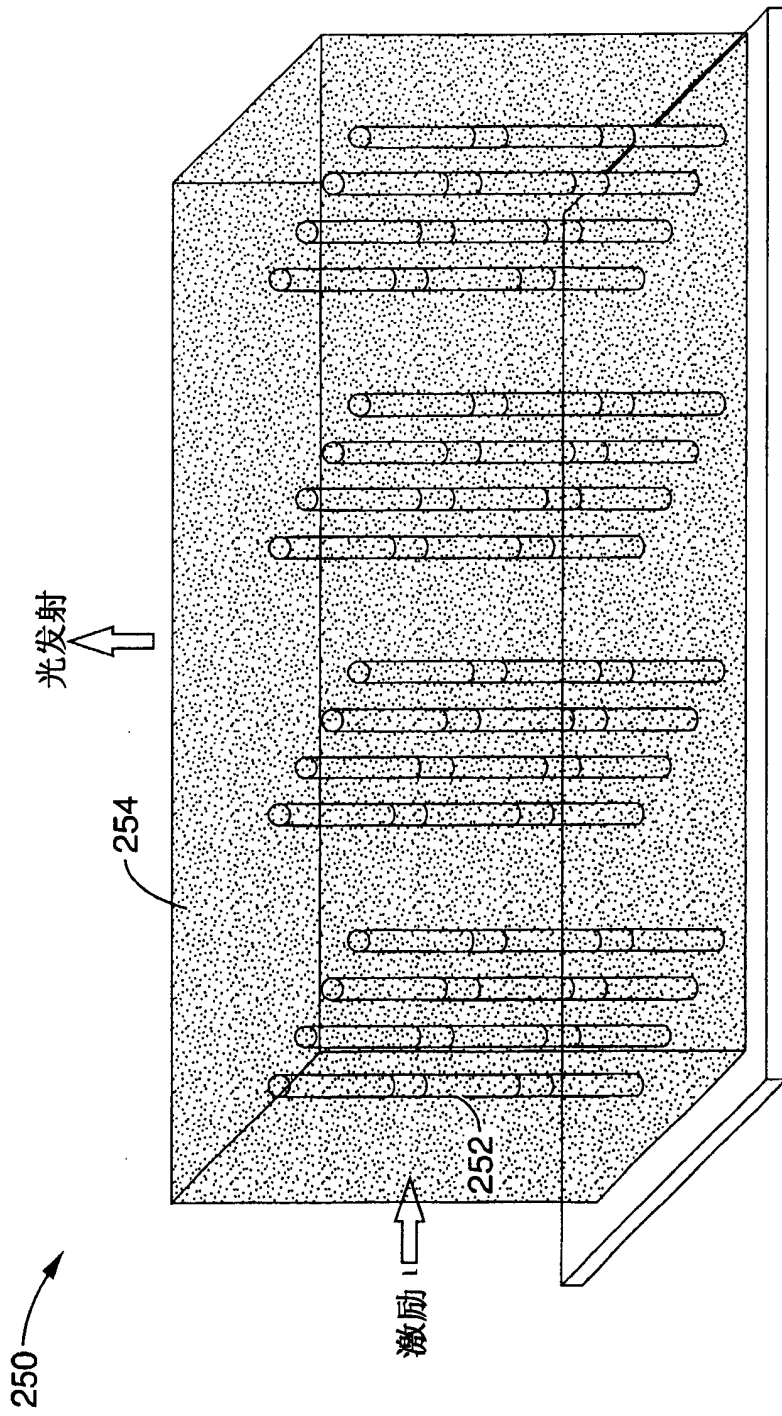


图31

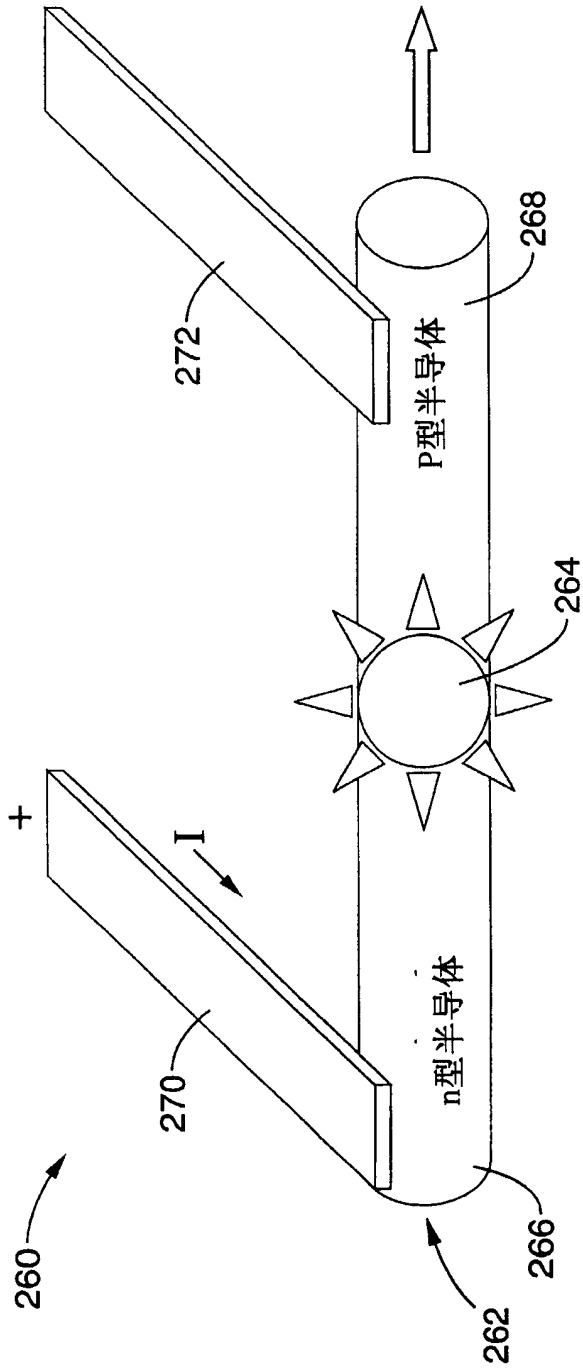


图32

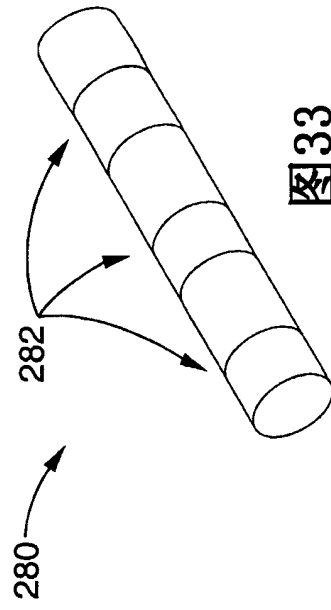


图33

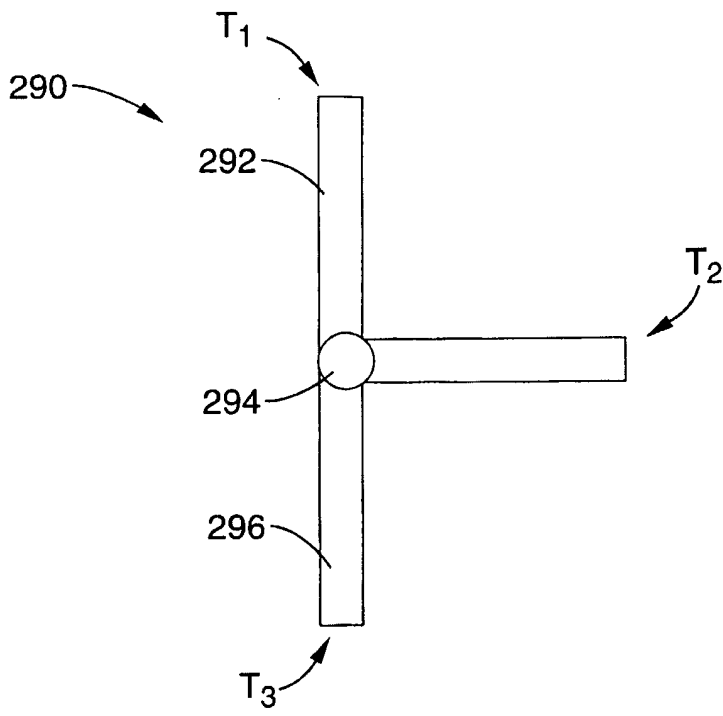


图34

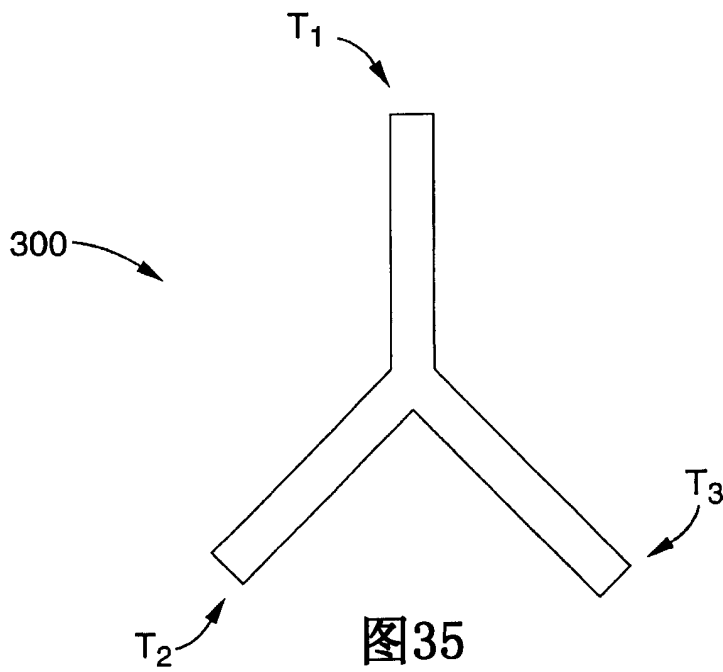
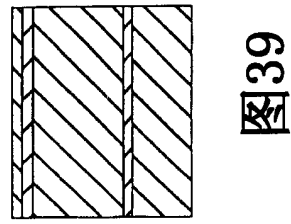
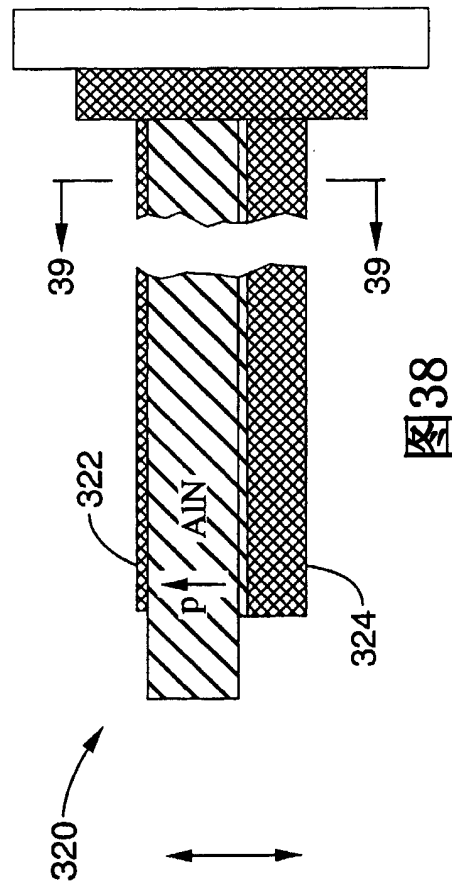
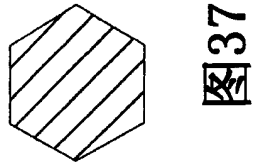
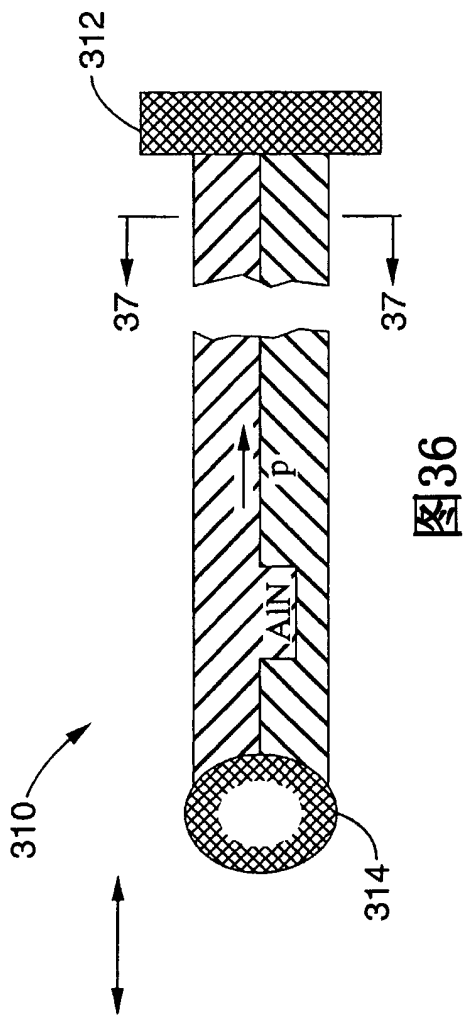


图35



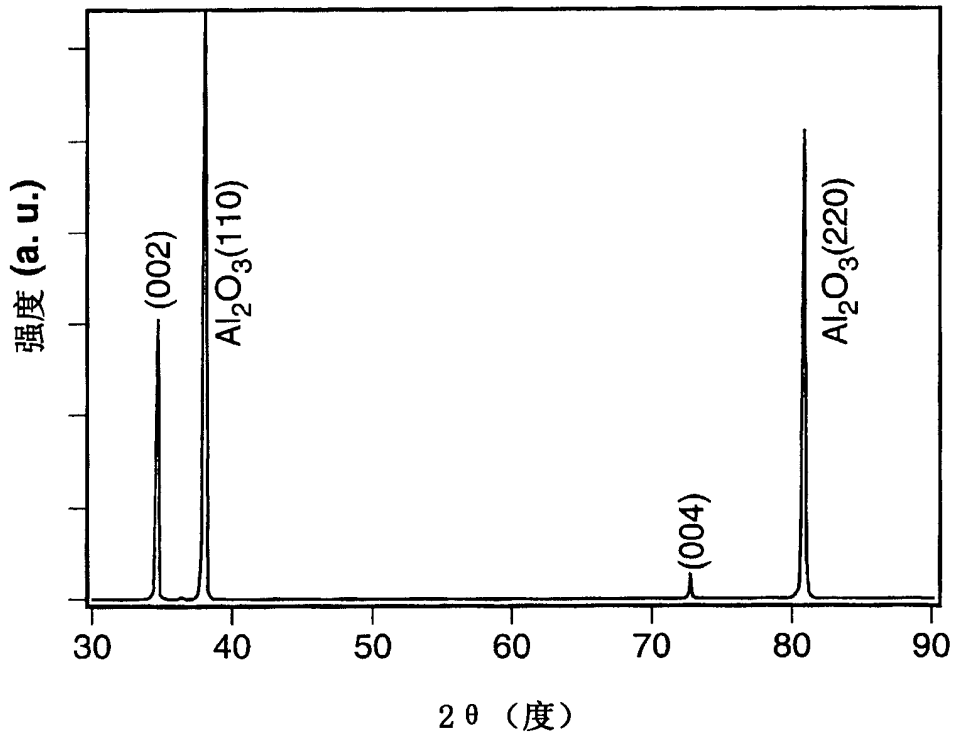


图40

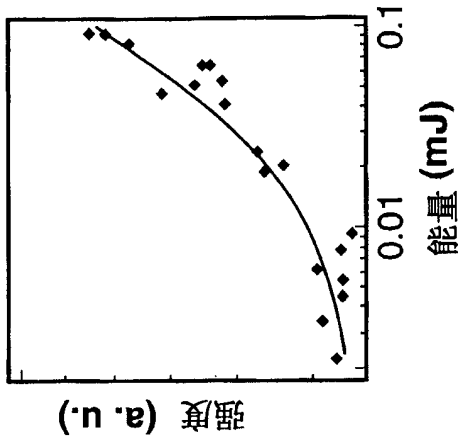


图42

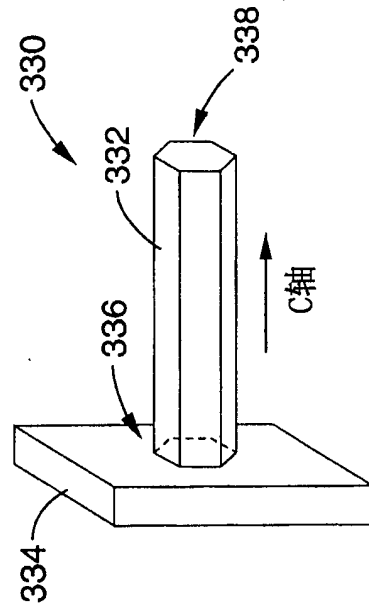


图43

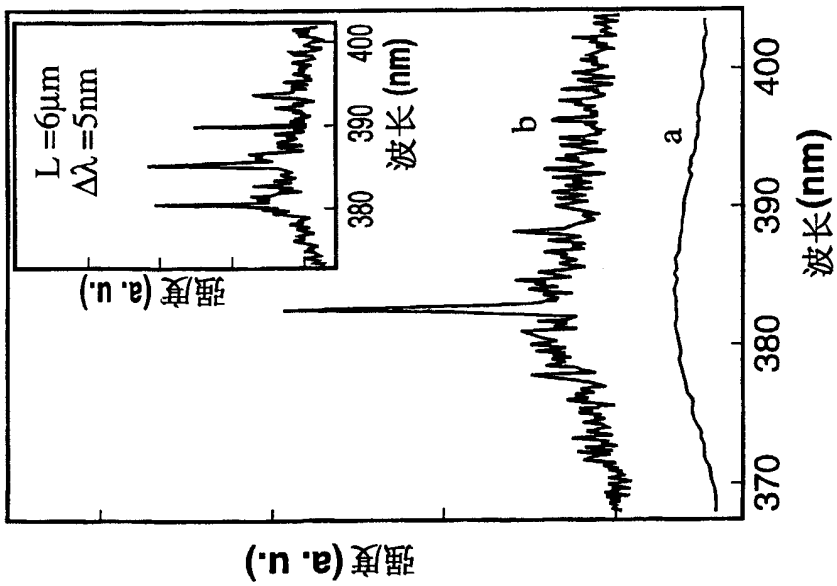


图41

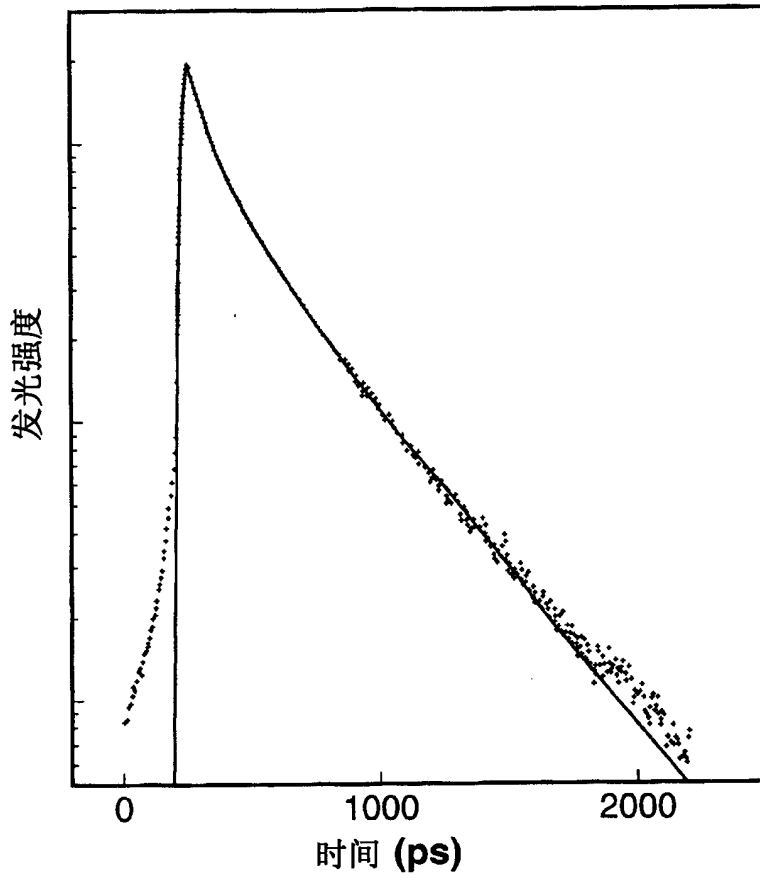


图44