



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111725339 A

(43) 申请公布日 2020.09.29

(21) 申请号 202010675706.3

H01L 21/02 (2006.01)

(22) 申请日 2015.11.09

(30) 优先权数据

62/076,913 2014.11.07 US

(62) 分案原申请数据

201580066524.3 2015.11.09

(71) 申请人 索尔伏打电流公司

地址 瑞典隆德

(72) 发明人 乌梅亚尔·纳西姆 克劳斯·孔泽

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司  
11287

代理人 章蕾

(51) Int. Cl.

H01L 31/0352 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

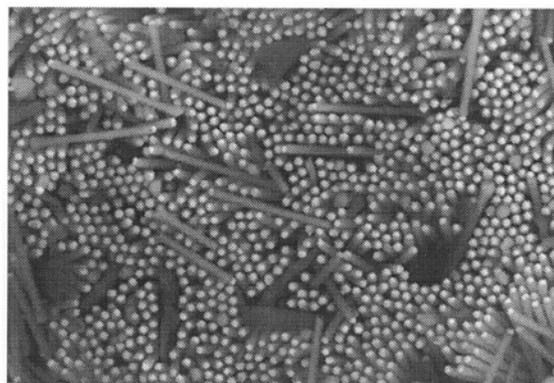
权利要求书1页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

密堆积胶体晶体膜的壳赋能垂直对准和精密组装

(57) 摘要

本申请涉及密堆积胶体晶体膜的壳赋能垂直对准和精密组装。纳米线包括导电催化剂纳米粒子第一部分、半导体线第二部分、围绕所述第一部分的第一介电壳和围绕所述第二部分的第二介电壳或功能区。所述第二介电壳或功能区的材料不同于所述第一壳的材料。



1. 一种形成纳米线密堆积结构的方法,其包括:  
提供包含具有晶种部分和纳米线部分的纳米线的纳米线批料;  
在第一液体溶剂中选择性形成囊封纳米线批料中所述纳米线的一部分的第一壳,  
在不同于所述第一溶剂的第二液体溶剂中形成囊封纳米线批料中所述纳米线的第二部分的第二功能区以形成纳米线分散液,所述纳米线分散液包含在第二液体中的纳米线,其中所述第二功能区材料不同于所述第一壳材料;以及  
在第三液体中提供所述纳米线分散液,使得所述第二液体和所述第一液体形成液体/液体界面以在所述液体/液体界面处定向和对准所述纳米线,其中所述纳米线的所述对准垂直于所述界面,并且所述界面处个别纳米线之间的间距由所述第一壳的厚度控制。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米线的所述定向由所述第一壳材料和所述第二功能区材料的配置和所述界面材料的性质决定,其中选择所述界面材料,使得所述壳部分中的一者与所述界面材料的一者相互作用且另一壳部分或功能区与另一界面材料相互作用。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述经定向和对准的纳米线转移到固体衬底。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米线具有大体上单向定向。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米线是半导体纳米线。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一壳包括介电壳。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述界面处个别纳米线之间的间距由所述介电壳的厚度控制。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中选择所述介电壳的厚度,使得如从一根纳米线到的中点到另一根的中点所测量的所述纳米线的平均间距大于200nm且小于700nm。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述介电壳的厚度为至少2nm,所述纳米线部分包括半导体纳米线部分,所述晶种部分包括金属催化剂粒子。
10. 根据权利要求6所述的方法,其中包含所述壳的所述纳米线的纵横比小于没有壳的所述纳米线的纵横比。
11. 根据权利要求6所述的方法,其中在所述纳米线的喷雾外延工艺或MOCVD生长期间不形成所述介电壳。

## 密堆积胶体晶体膜的壳赋能垂直对准和精密组装

[0001] 本申请是申请日为2015年11月9日,申请号为201580066524.3,发明名称为“密堆积胶体晶体膜的壳赋能垂直对准和精密组装”的申请的分案申请。

[0002] 相关专利申请案的交叉参考

[0003] 本申请案主张2015年11月7日提出申请的美国临时申请案第62/076,913号的权利且其全部内容以引用方式并入本文中。

### 技术领域

[0004] 本发明一般来说涉及纳米线的组装和对准且具体来说涉及将壳赋能的垂直对准和组装的纳米线组装成密堆积胶体晶体膜。

### 背景技术

[0005] 于2013年10月17日公开且以引用的方式并入本文中的PCT公开申请案W0 2013/155590 A2阐述包括利用不同功能化合物功能化的多根纳米线的装置。所述方法包括用功能化合物功能化纳米线,将纳米线分散于极性或半极性溶剂中,使纳米线在衬底上对准以使得纳米线的纵轴大约垂直于衬底的主要表面定向,和将纳米线固定于衬底。

### 发明内容

[0006] 实施例涉及纳米线,其包括导电催化剂纳米粒子第一部分、半导体线第二部分、围绕所述第一部分的第一介电壳和围绕所述第二部分的第二介电壳或功能区。第二介电壳或功能区的材料不同于所述第一壳的材料。

[0007] 另一实施例涉及形成纳米线密堆积结构的方法,其包括提供包含具有晶种部分和纳米线部分的纳米线的纳米线批料,和形成囊封纳米线批料中纳米线的一个部分的第一壳和形成囊封纳米线批料中纳米线的第二部分的第二壳或功能区。第二壳或功能区材料不同于第一壳材料。

[0008] 另一实施例涉及形成纳米线密堆积结构的方法,其包括提供包含具有晶种部分和纳米线部分的纳米线的纳米线批料,形成囊封纳米线批料中的纳米线的介电壳和使纳米线垂直于第一液体与第二液体、固体或空气中的一者的界面定向并对准。

[0009] 另一实施例涉及光伏打装置,其包含含有环绕纳米线的不同壳的纳米线。

[0010] 另一实施例涉及包含囊封于壳中的纳米线的纳米线批料,其中个别纳米线之间的间距由壳的厚度控制。

### 附图说明

[0011] 图1是根据实施例纳米线的经对准组合件的扫描电子显微镜 (SEM) 显微照片。

[0012] 图2A-2C是制作具有不同壳结构的纳米线的方法的示意图。

[0013] 图3A是经囊封纳米线的示意图且图3B-3E是图解说明囊封在均匀二氧化硅壳中的纳米线且展示可如何控制大小且由此间距的显微照片。

- [0014] 图4A-4D是具有围绕晶种粒子选择性形成的聚苯乙烯壳的纳米线的显微照片。
- [0015] 图5是捕获和对准纳米线组合件的方法的示意图。
- [0016] 图6是对准和组装纳米线的另一方法的示意图。
- [0017] 图7是捕获和对准纳米线组合件的方法的示意图。
- [0018] 图8是根据实施例的太阳能电池的示意性侧视剖视图。
- [0019] 图9是根据实施例捕获和对准纳米线组合件的方法的示意图。
- [0020] 图10是胶体晶体的显微照片,其由于200nm的围绕各纳米线的壳大小而具有约600nm的中心间距。

### 具体实施方式

[0021] 本发明者认识到,优选的可形成不同壳结构而非纳米线(“NW”)上的不同部分上不同功能以获得具有不同物理性质的独特纳米线(“NW”)部分。这些纳米线可用于形成油墨,其允许纳米线在两相系统(例如2014年4月29日提出申请并以整体引用的方式并入本文中的瑞典(Swedish)专利申请案第SE 1430057-8号中所述的两相系统)中对准。

[0022] 通过形成壳(例如,厚度为至少2nm的连续层)而不是W0 2013/155590中所述的单层功能化涂层,可控制经密堆积和定向组合件中的NW之间的间距。通过密堆积(即,邻近纳米线的壳彼此接触的情形),每一NW的角度偏移同样可能是最低的。

[0023] 因此,形成在液体/液体、液体/固体或液体/空气界面处定向且具有定义间距的垂直对准纳米线组合件的问题可通过使用囊封于不同壳中的纳米线来解决。也就是说,壳包含第一材料的第一部分和不同的第二材料的第二部分。在实施例中,第一壳材料大体上覆盖纳米线的晶种部分(即,金属或金属合金催化剂纳米粒子,例如金纳米粒子),且第二壳材料大体上覆盖纳米线的“线”(例如,半导体材料)部分。此外,此问题还通过将纳米线囊封于部分壳中来解决,其中所述壳包含仅覆盖纳米线的晶种部分或纳米线的线部分的材料。未被壳覆盖的部分可根据W0 2013/155590经表面功能化以使得未经覆盖的部分大体上不同于纳米线的壳覆盖部分。在实施例中,第一材料的表面性质大体上不同于第二材料的表面性质,如下文更详细讨论。表面性质的此差异促进在液体/液体、液体/固体或液体/空气界面处定向。第一壳和第二壳或功能区材料以及界面材料的性质决定纳米线的定向。

[0024] 在一个实施例中,第一和第二壳材料是不同的绝缘材料且不是半导体材料。第一和第二材料可为有机或无机绝缘材料,例如聚合物、玻璃或陶瓷绝缘材料。第一壳材料可为有机材料(例如聚合物材料),而第二壳材料可为无机玻璃或陶瓷材料,例如非晶形或结晶氧化硅(例如,二氧化硅、SiO<sub>2</sub>)。

[0025] 此外,通过用壳环绕纳米线,可实现具有较窄大小分布和改变的纵横比(纳米线的宽度和长度之间的比例)的纳米线批料。通过以此方式改变纳米线的几何形状,促进自发自组装,此可进一步导致更大区域的胶体结晶。壳的大小决定密堆积纳米线之间的间距。组装过程可通过使用机械方式(例如,朗缪尔-布洛杰特(Langmuir-Blodgett)(LB)槽和/或热对流)进一步帮助。

[0026] 在实施例中,形成(A)在液体/液体或液体/空气界面处定向且具有(B)经定义间距的垂直对准纳米线组合件的问题是通过将纳米线囊封于壳中来解决,其中壳包含第一材料和第二材料。第一材料大体上覆盖纳米线的晶种部分(例如,催化剂纳米粒子)且第二材料

大体上覆盖纳米线的半导体线部分。邻近纳米线之间的间距可通过壳的厚度控制。第一材料的表面性质优选大体上不同于第二材料的表面性质以促进在液体/液体或液体/空气界面处定向。问题 (A) 是通过将纳米线囊封于不同壳中解决, 而问题 (B) 是独立地通过显著壳厚度来解决, 无论是否使用不同壳。

[0027] 对准: 通过纳米线囊封改变纳米线的几何形状允许较窄、更均匀的粒度分布。粒度分布的较窄铺展允许较好对准和/或纳米线在较大区域上以较少缺陷对准。改变几何形状还改变NW的纵横比。较低纵横比允许较好的对准和/或NW在较大区域上具有较少缺陷的对准。。

[0028] 定向: 定向均一性的水平是由壳厚度、由不同壳或在未被壳覆盖的部分上具有额外表面功能化的部分壳引入的不同性 (differentiability) 和/或液体/空气界面的特征决定。

[0029] 间距: 控制壳大小导致纳米线之间的受控间距。

[0030] 个别纳米线的分离: 在组装时, 半导体纳米线或金属催化剂粒子由于绝缘壳而无法接触其它半导体纳米线或催化剂粒子且由此彼此短路。换句话说, 由于半导体纳米线和金属催化剂粒子囊封于绝缘壳中, 因此仅绝缘壳彼此接触。

[0031] 严格的化学处置: 利用更多样化的化学品环绕壳允许纳米线油墨的更好控制和操纵。例如, 与GaAs表面相比, 二氧化硅表面通常更易于处理。

[0032] 不同壳: 不同壳允许伴随均匀壳且进一步包括纳米线的极性性质的优点。极性性质可用于纳米线的定向和组装。

[0033] 表面钝化: 囊封壳可引起纳米线发生表面钝化。

[0034] 可控的几何形状和狭窄的相对大小分布: 当纳米线囊封于壳中时, 几何形状可得到控制且大小可明显变大。油墨已具有一定大小分布, 且虽然囊封于壳中后的绝对大小分布可相同, 但是相对大小分布变得小得多, 尤其是宽度。

[0035] 纳米线前体: 经囊封的纳米线结构对纳米线批料 (没有壳的线) 的几何分布的要求不太严格, 无论所述纳米线批料是通过喷雾外延 (aerotaxy)、MOCVD还是其它方法制作。而且, 就可使用在长度上具有较大分布的纳米线批料而不会遇到短路问题的意义来说, 经囊封的纳米线结构开辟了参数空间。也就是说, 即使一些纳米线被蚀刻太深也无所谓, 其只是不会有助于总体效率。另外, 在喷雾外延工艺或MOCVD生长期间不需要形成壳。

[0036] 不同壳覆盖的纳米线可使用两相对准 (例如, 液体/液体或液体/空气)、随后进行蒸发诱导的自组装来对准。而且, 壳可通过各种化学方法形成, 如下文更详细讨论。

[0037] 化学方法的实例包括二氧化硅化学方法以形成围绕纳米线的线部分的二氧化硅第二壳材料和原子转移自由基聚合 (ATRP) 化学方法以在纳米线的晶种部分上形成聚合物第一壳材料。因此, 可利用诸如无机二氧化硅化学方法和聚合物化学方法等化学方法形成壳。或者, 可使用表面活性剂化学方法形成壳。尽管上文为了说明起见而描述了二氧化硅和聚合物壳, 但也可使用其它无机 (例如, 氧化铝或氮化硅) 或有机绝缘材料形成壳。优选地, 一个壳的材料比其它壳或功能区的材料更疏水或亲水。

[0038] 两个不同的壳可通过利用纳米线的不同性质/材料选择性地形成。也就是说, 一种材料 (例如, 金属催化剂粒子或半导体纳米线) 的表面可用于选择性形成第一壳且另一材料 (例如, 半导体纳米线或金属催化剂粒子) 的表面用于选择性形成第二壳或功能区。

[0039] 第一壳可为亲水的,而第二壳或功能区是疏水的,反之亦然。在实施例中,尽管纳米线的第一部分(例如,金属催化剂粒子或半导体纳米线)含有亲水或疏水的绝缘壳,但纳米线的剩余第二部分(例如,半导体纳米线或金属催化剂粒子)可利用致使纳米线的第二部分疏水或亲水(其与绝缘壳相反)的化合物功能化。疏水功能化化合物包括(但不限于)烷烃或含氟化合物,例如全氟癸烷硫醇、戊硫醇、十二烷基三氯甲硅烷、硬脂酸、癸基膦酸、5-(1,2-二硫戊环-3-基)-N-十二烷基戊酰胺、十二烷基硫酸钠、或三苯基膦、十八硫醇。亲水功能化化合物包括(但不限于)硫酸盐、磷酸盐、羧酸盐、胺或聚醚,例如巯基丙烷磺酸钠、巯基乙烷磺酸钠、巯基烷烃琥珀酸盐(2-巯基琥珀酸盐)、巯基烷烃胺、(11-巯基十一烷基)-N,N,N-三甲基溴化铵、(12-膦酰基十二烷基)膦酸、(±)-1,2-二硫戊环-3-戊酸、双(四氟硼酸)(2-铵基乙基)二-叔丁基膦盐、(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷或12-巯基十二烷酸。

[0040] 通过调整反应参数,可控制壳的大小和形状,从而导致对纳米线之间所实现间距的控制。

[0041] 在一个实施例中,不同壳位于纳米线周围,此引入纳米线间间距,同时保留其不同性质。

[0042] 在一个实施例中,部分壳可位于纳米线的晶种或线部分周围,且未覆盖部分经表面功能化,以使得壳的表面性质大体上不同于表面功能化。壳相对于表面功能化可大体上是亲水的,表面功能化反过来相对于壳大体上是疏水的。部分壳引入纳米线间间距同时保留纳米线的不同性质。

[0043] 第一壳囊封实施例:

[0044] 在图2A中所图解说明的第一实施例中,纳米线108的晶种部分108A大体上由第一材料覆盖(例如多于95%被覆盖,例如多于98%被覆盖)以形成第一壳107。此可通过用选择性结合到晶种108A的配体覆盖晶种部分108A来实现。在实施例中,晶种108A包含Au(例如,金纳米粒子)。使用Au特定配体双[2-(2'-溴异丁酰氧基)乙基]二硫化物以选择性覆盖其,形成第一壳107。配体含有的部分(在此实施例中溴异丁酰氧基)用以在130°C的高温下在惰性条件下与作为单体的苯乙烯和作为催化剂的CuBr和N,N',N',N''-五甲基二亚乙基三胺的金属/配体络合物一起引发原子转移自由基聚合(ATRP),获得包含聚苯乙烯且大体上覆盖纳米线108的晶种部分108A的第一壳107。

[0045] 第二壳囊封实施例:

[0046] 在图2B和2C中所图解说明的另一实施例中,具有大体上覆盖纳米线108的晶种部分108a的第一壳107(例如聚苯乙烯)的纳米线108进一步由偏好结合到纳米线108的半导体线部分108B的配体覆盖。在实施例中,纳米线108的线部分108B包含GaAs,且用于覆盖其的配体是(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷。此配体含有的部分(在此实施例中三甲氧基硅烷)用于通过在碱性条件(例如乙醇/浓NH<sub>4</sub>OH,9:1的混合物作为溶剂)或酸性条件(例如乙醇/浓HCl,9:1作为溶剂)下连续添加作为单体的四乙氧基原硅酸盐或寡聚二甲基硅氧烷而在线部分108B上形成非晶形二氧化硅壳,此产生覆盖纳米线108的线部分108B的第二壳109且最终产生组合的不同壳111,如图2C中所图解说明。在替代实施例中,形成两个壳107、109的顺序可颠倒,或壳107、109中的一者可由与剩余壳相反的疏水性或亲水性的功能区代替。

[0047] 在液体/液体界面处对准的实施例。

[0048] 在实施例中,囊封于不同壳111中的纳米线批料/阵列用于形成经定向和对准的纳

米线的密堆积组合件。在实施例中，纳米线108包括由第一聚苯乙烯壳107覆盖的晶种部分108A和由第二非晶形二氧化硅壳109覆盖的线部分108B。在实施例中，第一和第二壳107、109的净厚度为约100nm且纳米线部分108B的直径为200nm。在此实施例中，经囊封纳米线108的总直径相对于未经涂布的纳米线108增加200nm。第一壳107的表面性质优选地大体上不同于第二壳109。在实施例中，第一壳107相对于第二壳109大体上是疏水的，第二壳109反过来相对于第一壳107大体上是亲水的。

[0049] 在此实施例中，选择两种具有大体上不同极性的液体形成液体/液体界面(如下文图5的讨论中所详细阐述)，其中顶部相104包括疏水溶剂(例如环戊酮)且底部相102包括亲水性溶剂(例如水)。溶剂的极性优选与纳米线壳107、109的不同表面性质匹配，使得纳米线在界面106处组装并定向。具体纳米线108的定向由第一和第二壳107、109和其与底部和顶部相104、102的相互作用决定。在此实施例中，疏水壳部分107偏好疏水溶剂104，而亲水壳部分109偏好亲水性溶剂102，此导致纳米线108的单向定向，形成密堆积胶体晶体膜的组合件。纳米线108间的距离(如从一根纳米线108的中点到另一根的中点所测量)为约400nm。通过将纳米线批料添加到液体/液体系统，纳米线108在界面106处组装并定向以形成其中邻近纳米线的绝缘壳彼此接触的密堆积胶体晶体膜112，其可通过浸渍固体衬底116并将膜112捕获于衬底上而转移到所述衬底上。

[0050] 在液体/空气界面处对准的实施例：

[0051] 在一个实施例中，囊封于不同壳111的纳米线批料包括由第一聚苯乙烯壳107覆盖的纳米线108的晶种部分108A和由第二非晶形二氧化硅壳109覆盖的纳米线108的线部分108B。在此实施例中，第一和第二壳107、109的厚度为20nm(纳米线108的总直径增加40nm)。在实施例中，纳米线部分108B的直径为200nm。这些纳米线108用以形成经定向和对准的纳米线108的密堆积组合件。第一壳107的表面性质优选大体上不同于第二壳109。第一壳107相对于第二壳109大体上是疏水的，第二壳109反过来相对于第一壳107大体上是亲水的。

[0052] 在如图9中所图解说明的此实施例中，通过选择与第二壳材料109相互作用的亲水性液体102(例如乙醇)形成液体102/空气132界面130，使得纳米线108在界面130处组装并定向。具体纳米线108的定向由第一和第二壳107、109材料的配置和其与界面材料(例如亲水性液体102和空气132)的相互作用决定。在此实施例中，疏水壳107偏好空气相132，而亲水壳109偏好亲水性溶剂102，此导致纳米线108的单向定向，形成密堆积胶体晶体膜的组合件。纳米线108间的距离(如从一根纳米线108的中点到另一根的中点所测量)为约240nm(如图1中所示)。使固体衬底上的溶剂蒸发导致形成密堆积胶体晶体膜。

[0053] 在替代实施例中，均匀壳可围绕具有不同性质的纳米线囊封纳米线形成。此产生围绕整个纳米线的单一一致表面以控制纳米线间间距。

[0054] 壳厚度优选至少2nm(例如至少10nm)、优选至少100nm(例如20nm到500nm)。例如，壳厚度可经选择，使得批料(其中邻近纳米线108的壳彼此接触)中纳米线108的平均间距(如从一根纳米线108的中点到另一根的中点所测量)大于200nm且小于700nm(例如，纳米线直径可为100到200nm，且壳厚度可为20到500nm)。

[0055] 在一个实施例中，围绕具有200nm直径且2000nm长度的纳米线的200nm均匀壳有效地使其纵横比从10降到4。此改变的几何形状允许在液体-空气对准期间在较大面积上更好的对准和更好的对准质量，其中纳米线间距离为约400nm，此取决于纳米线间的角度偏移，

且中心间距离为约600nm,如图10中所示。

[0056] 纳米线可含有半导体pn或pin结且可包含轴向或径向核/壳型纳米线。也就是说,相反导电型材料可在轴向或径向方向上分开。不同半导体材料(例如,不同III-V半导体材料)可用于纳米线的不同部分。

[0057] 在实施例中,壳109优选包含绝缘(即,介电)材料,其环绕纳米线108的线部分108B的一或多种半导体材料(例如,轴向或径向上分开的半导体材料)。纳米线108可用于任何适宜的电子装置,例如太阳能电池。含有纳米线光伏吸收体和液体/空气界面处的纳米线对准的太阳能电池501的实例图解说说明于图8中且更详细阐述于下文中。在一个实施例中,太阳能电池501可为串联太阳能电池。

[0058] 图3A是均匀壳109中的经囊封纳米线108的示意图。图3B-3E是显微照片,其图解说说明囊封于均匀二氧化硅壳中的纳米线且展示可如何控制大小且因此间距。在各实例中,纳米线108的直径为约220nm。囊封纳米线108的较厚壳109导致在壳109彼此接触时纳米线108间的较大间距。壳厚度在图3B到3E中分别为20nm、42nm、57nm和100nm。

[0059] 图4A-4D是具有围绕晶种粒子108A选择性形成的聚苯乙烯壳的纳米线的显微照片。如图4A-4D中所示,聚苯乙烯形成附着的非多孔壳。

[0060] 图5图解说说明根据实施例捕获和对准纳米线组合件的方法。在此实施例的第一步骤1中,将第一液体放置于容器100中以形成底部相102。可使用任何液体盛装容器100,例如烧杯、罐、桶等。在实施例中,第一液体是碱性水溶液(pH大于7),例如NaOH溶液或另一碱性溶液。溶液的pH可在9-13的范围内,例如10-12。任选地,可将一或多种缓冲剂添加到第一液体中。在第二步骤2中,将第二液体添加到容器100中以形成顶部相104。选择第一和第二液体,以使得其相分离且在顶部相104与底部相102之间形成界面106。在实施例中,顶部相104包含与底部相102不相容或仅部分相容/部分不相容的液体(例如环戊酮)。

[0061] 在第三步骤3中,将纳米线分散液添加到容器100中。纳米线分散液中的纳米线108在初始添加到容器100中时具有随机定向且在底部相102和顶部相104中均可找到。纳米线108可包含如上所述的不同壳111。在第四步骤4中,将纳米线108提供到界面且优选在界面处对准/组装以形成纳米线108的组合件112。如上文所讨论,用于形成纳米线分散液的液体可与第一或第二液体相同或与第一或第二液体不同。

[0062] 如图5中所图解说说明,在一个实施例中,容器100中的大多数纳米线108位于界面106处。优选地,容器100中至少50%的纳米线108(例如50-100%,例如多于70%,例如75-99%,例如多于80%,例如90-99%)位于界面106处,而没有纳米线或少数纳米线位于远离界面的第一和/或第二液体中。

[0063] 优选地,容器100中的大多数纳米线108对准(例如自对准)以在界面106处形成纳米线108的组合件112。优选地,容器100中至少50%的纳米线108(例如50-100%,例如多于70%,例如75-99%,例如多于80%,例如90-99%)对准(相对于彼此单向定向)以在界面106处形成纳米线108的组合件112。位于界面106处的少数纳米线108可随机定向,或在与界面处的大多数纳米线共用的单方向不同的方向上对准,或可随机排列而无优选定向。

[0064] 优选地,在界面106处对准的大多数纳米线108大体上垂直于界面106(例如在垂直于界面106的20°内、例如在10°内)对准,其中相同末端(例如催化剂粒子末端)朝上。纳米线108的一个部分(例如,下部部分)位于液体102中且纳米线108的另一部分(例如,上部部分)

位于液体104中。

[0065] 或者,容器100中位于界面106处的大多数纳米线108可在大体上不垂直于界面106(例如与界面106成0度与89度之间的角度)的方向上对准或者可以随机定向位于界面处。

[0066] 然而,并不需要容器100中所有纳米线108均对准以形成组合件112。不位于界面106处的少数纳米线可随机定向或在与界面处的大多数纳米线共用的单向方向相同或不同的方向上对准。

[0067] 对准/组装可利用简单的时间流逝而发生。然而,纳米线的对准/组装可利用将添加剂添加到底部相102和/或顶部相104来协助。或者,系统(例如容器100、顶部相104和底部相102以及纳米线108)的温度可改变(视需要降低或升高),以加快纳米线108的对准/组装。

[0068] 在上文阐述的一个实施例中,介电壳包含单一壳109,其囊封纳米线108的金属催化剂粒子晶种部分108A和半导体纳米线部分108B,如图3A中所示。

[0069] 在上文阐述的另一实施例中,介电壳不同壳111,其包含囊封晶种部分108A的第一部分107或109和囊封纳米线部分108B的第二部分109或107,如图2C中所示。壳的第一部分比更第二部分疏水或亲水,使得大体上所有晶种部分108A位于液体界面之上或之下(即,使得纳米线在界面处对准,其中至少90%的晶种相对于界面朝上或朝下)。

[0070] 在另一实施例中,介电壳囊封晶种部分108A或纳米线部分108B,且晶种或纳米线部分中的另一者利用比介电壳更疏水或亲水的化合物功能化,使得大体上所有晶种部分108A位于液体界面之上或之下(即,使得纳米线在界面处对准,其中至少90%的晶种相对于界面朝上或朝下)。换句话说,壳部分107、109中的一者可由比剩余壳部分更疏水或亲水的功能区代替。

[0071] 因此,当纳米线的批料位于液体/液体、液体/固体或液体/空气界面处时,纳米线的对准垂直于界面,且由壳厚度控制的个别纳米线间的间距平行于界面。

[0072] 说明用于可选第五步骤的两种替代方案5a、5b。在第一选项5a中,处理顶部或底部相102、104以使所述相凝固且由此将纳米线108固定于其中。如上文所讨论,凝固可通过将凝固剂(例如,聚合物或前体,例如单体)添加到顶部或底部相102、104、随后辐照或加热顶部或底部相102、104以使前体交联来完成,以形成包埋于聚合物中的纳米线。或者,凝固可通过从含有聚合物的相/层去除任何溶剂来实现,即无化学交联。也就是说,含有聚合物的相随着溶剂蒸发而凝固,产生硬化的层。

[0073] 在替代选项5b中,顶部相104部分或完全去除。顶部相104可通过时间流逝(例如,蒸发或通过溶解于底部相102中)、通过添加剂的帮助、通过升高液体的温度(以加速蒸发)或通过倾析去除。以此方式,暴露纳米线的一端(即,未完全浸渍于顶部相104中)。

[0074] 在步骤6中,将纳米线108的组合件112转移到(捕获到)衬底116上。在实施例中,衬底116的捕获表面116A经功能化以帮助固定纳米线108的组合件112。在实施例中,衬底116浸没在纳米线组合件112之下并经定向,使得衬底116的捕获表面116A平行于界面106(即,捕获表面116垂直于纳米线108)。然后,将衬底116缓慢提升以接触纳米线108的组合件112。如果顶部或底部相如上所述凝固,则从容器去除衬底的捕获表面连同纳米线组合件上的凝固相。

[0075] 在替代实施例中,将衬底116与顶部相104和底部相102之间的界面106成角度 $\theta$ 浸于第一和第二液体中。然后使衬底116的捕获表面116A与纳米线108的组合件112之间接触。

然后将衬底116缓慢拖动穿过第一和/或第二液体(如果随后是步骤5b,则仅第一液体)和/或从其退出,其中纳米线108垂直于捕获表面116A。一般来说,可改变衬底退出的速度、倾斜角、退出的方向和/或开始位置以增强纳米线组合件到捕获表面的附接和从容器的退出。

[0076] 优选地,当纳米线108的组合件112转移到衬底116时,至少50%的纳米线108(例如50-100%,例如多于70%,例如75-99%,例如多于80%,例如90-99%)相对于衬底的表面对准。因此,界面106处的大多数纳米线108可相对于彼此对准(例如垂直或不垂直于界面106)或可相对于彼此随机排列。然而,当纳米线转移到衬底116时,大多数纳米线相对于彼此且相对于衬底116的捕获表面116A对准,例如大体上与捕获表面116A垂直(例如,-20到20度,例如-10到10度,例如0度)。在实施例中,纳米线108与远离衬底116的捕获表面116A的纳米线108的含有纳米粒子108A的侧对准。或者,纳米线108与靠近衬底116的捕获表面116A的纳米线108的含有纳米粒子108A的侧对准。因此,在实施例中,少于50%的纳米线108可在液体/液体界面106处对准,但多于50%的纳米线108(例如多于70%,例如多于80%的纳米线108)在衬底116上对准。

[0077] 在实施例中,如果纳米线108具有pn结508C,则具有纳米线108的捕获组合件112的衬底116可置于太阳能电池501中,如图8中所示。例如,如图8中所示意性说明,衬底120含有经定位大体上与衬底的上捕获表面垂直(例如,与最长轴成80到100度,例如90度)的半导体(例如,GaAs、InP等)纳米线108。此实施例中的纳米线108具有轴向pn结508C,其位于下部第一导电类型(例如,n或p型)段508A与相反导电类型的上部第二导电类型(例如,p或n型)段508B之间。在太阳能电池501中,电极提供到纳米线108的电接触。例如,太阳能电池501可含有与纳米线的上部段508B电接触的上部电极(例如,透明电极)510且导电或半导体衬底520可提供到纳米线的下部段508A的电接触。绝缘或囊封材料512可位于纳米线108之间。或者,纳米线可含有径向而非轴向pn结,在此情形中段508B形成为环绕纳米线核心508A的壳,使得pn结延伸大体上垂直于衬底捕获表面。

[0078] 图6是根据实例性实施例经对准和组装的纳米线的示意图。在此实例中,玻璃容器可充满5000 $\mu$ l使用NaOH调整的pH 12.2的水性液体,以形成具有厚度H1的底部相102。然后,可添加1000 $\mu$ l环戊酮以形成具有厚度H2的顶部相104。然后可添加任意量的纳米线108于环戊酮中的纳米线分散液。使纳米线108自发地在界面106处组装。玻璃容器100可迅速冷却。

[0079] 纳米线108的组合件112可通过以下转移:将具有功能化捕获表面116A的衬底116浸渍于液体中并使其自下方移动穿过液体界面,同时使功能化捕获表面116A保持与界面106以接近垂直定向( $\theta > 60$ 度倾斜,例如65-115度)倾斜。功能化捕获表面116A可通过在聚乙烯亚胺的水溶液中涂布一片硅晶片来制备。然后将具有纳米线108的经转移组合件112的功能化表面在环境条件下干燥。

[0080] 图7是根据另一实施例捕获和对准纳米线阵列的示意图。在此实施例中,将具有功能化捕获表面116A的衬底116浸于液体/液体两相系统中。当衬底116从液体/液体两相系统退出时,纳米线108的组合件112捕获于衬底116的捕获表面116A上。

[0081] 在实施例中,可将5000 $\mu$ l调整到pH 12.2的NaOH水溶液添加到容器100。然后,可添加1000 $\mu$ l环戊酮以建立液体/液体两相系统(即,底部相102和顶部相104)。可轻轻地添加任意量的分散于环戊酮中的纳米线108。玻璃容器100可经迅速冷却,此导致形成纳米线的组合件112。然后可手动去除大部分剩余顶部相104。

[0082] 纳米线108的界面组合件112可通过使具有功能化捕获表面116A的衬底116下降到液体上直到与组合件112接触为止来转移。然后,可将衬底116从界面拉上来,同时使功能化捕获表面116A保持平行于液体界面,此类类似于朗缪尔-谢弗(Schaefer)法。功能化捕获表面可通过在与底部相接触时凝固的聚合物(例如增稠聚合物)中涂布一片硅晶片来制备,由此固定纳米线108的组合件112。然后可将具有纳米线108的经转移组合件112的功能化捕获表面116A在环境条件下干燥。

[0083] 在实施例中,纳米线108是以使得其最长尺寸(即,沿最长轴的纳米线长度)经定位垂直于液体界面106的方式定向。此定向可是由于(例如)纳米线壳107、109与顶部和底部液体相102、104之间的相互作用而获得。

[0084] 尽管前文涉及具体优选实施例,但应了解,本发明并不限于此。所属领域的技术人员将想到,可对所揭示实施例做出各种修改且此些修改打算归属于本发明的范围内。本文中所引用的所有公开案、专利申请案和专利以全文引用的方式并入本文中。

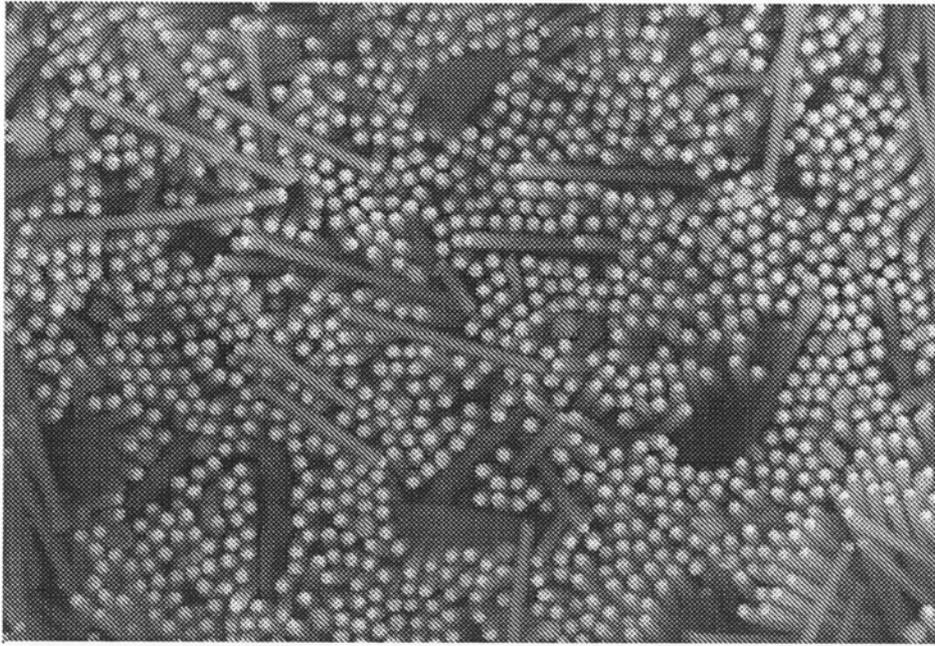


图1

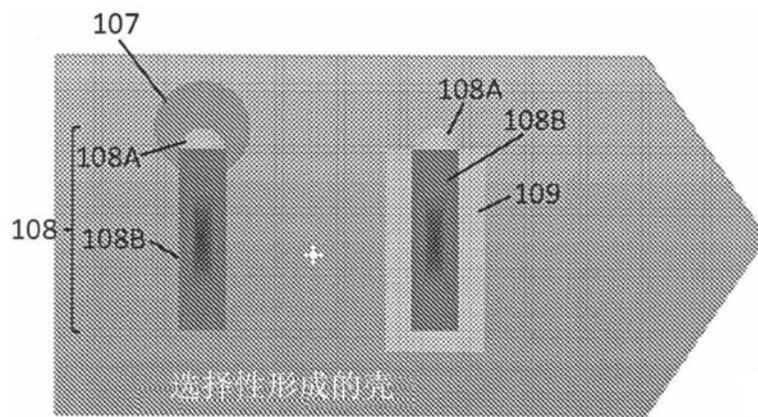
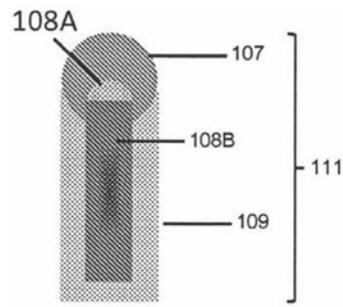


图 2A

图 2B



组合以形成不同壳

图2C

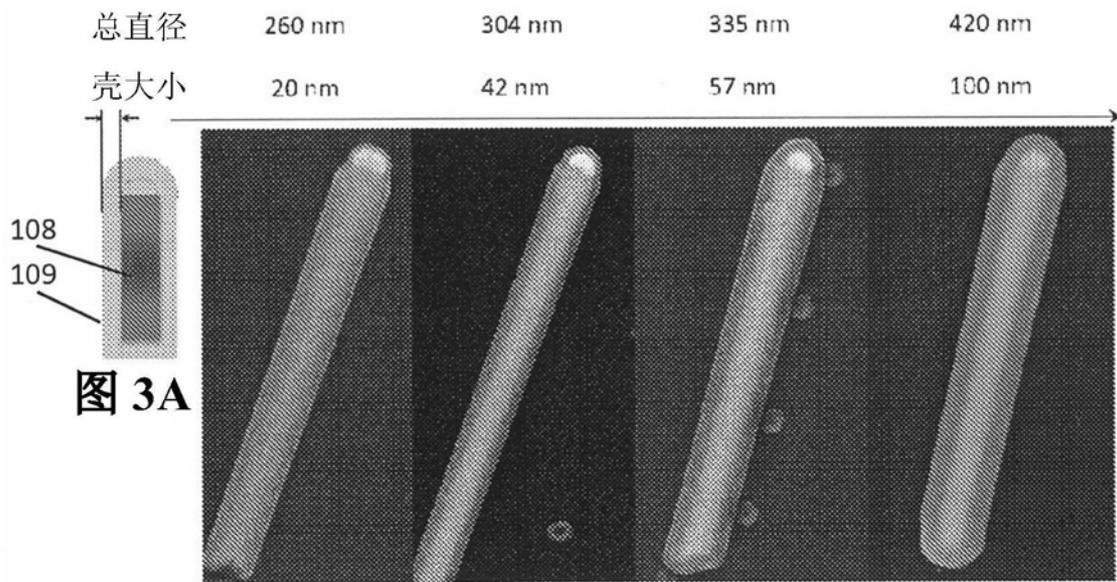


图 3A

图 3B

图 3C

图 3D

图 3E

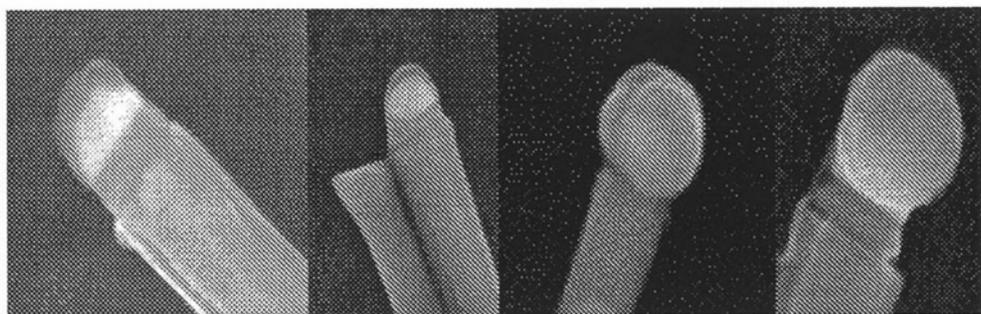


图 4A

图 4B

图 4C

图 4D

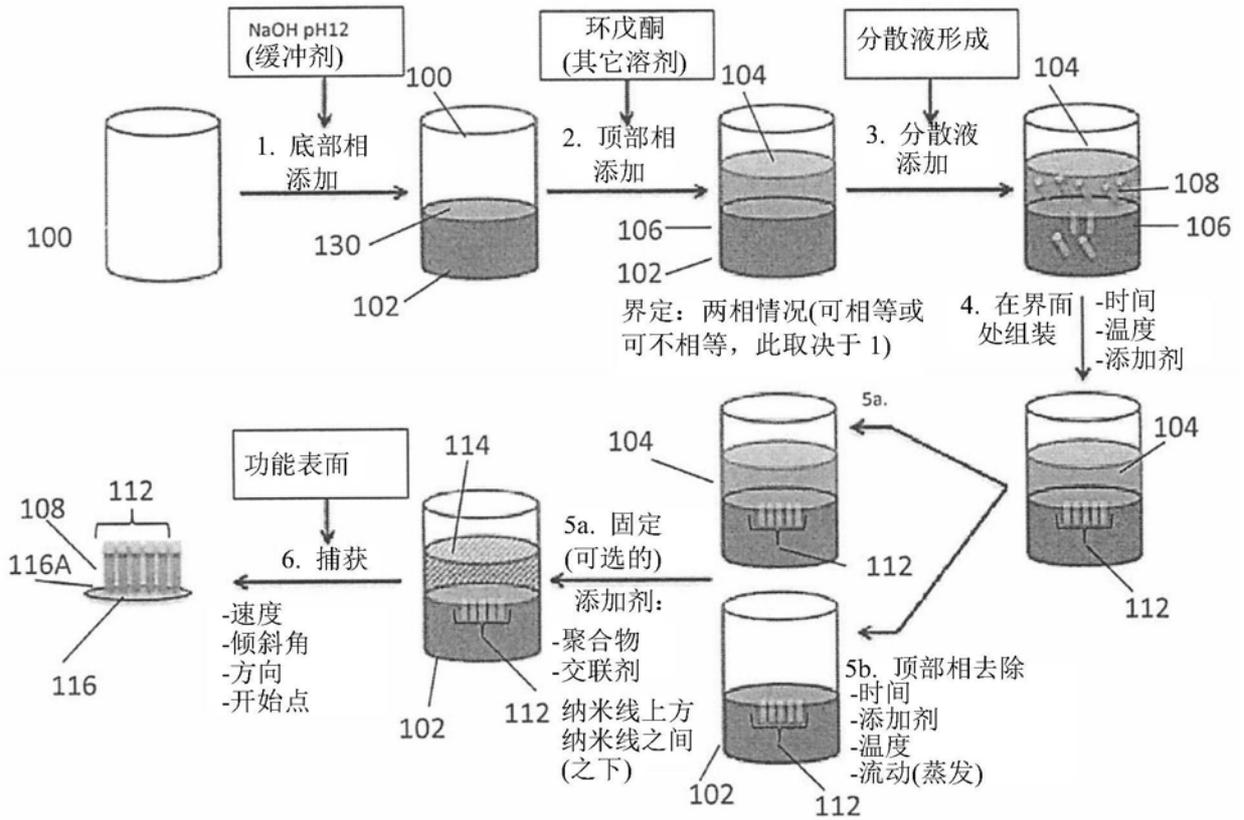


图5

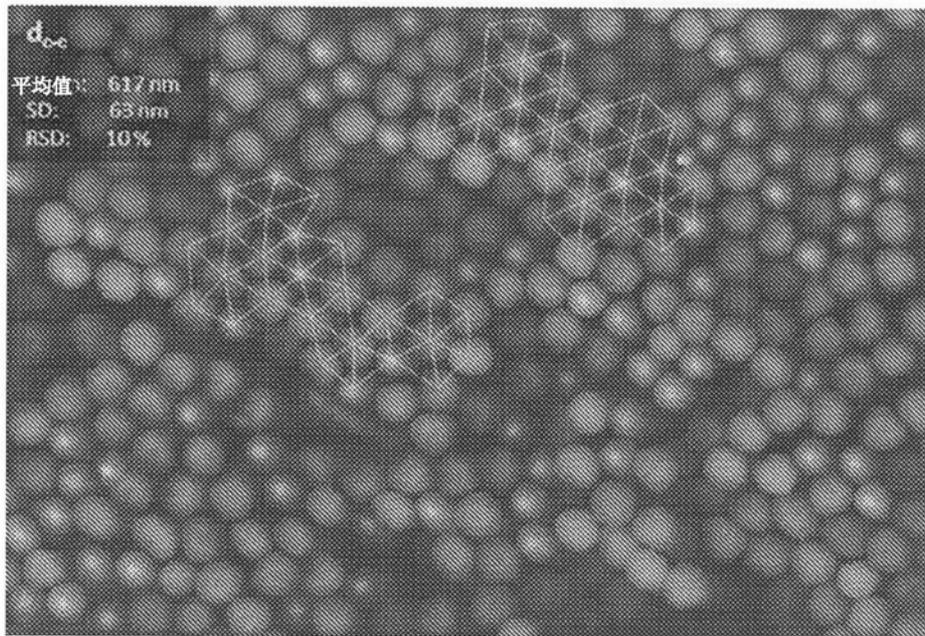


图10

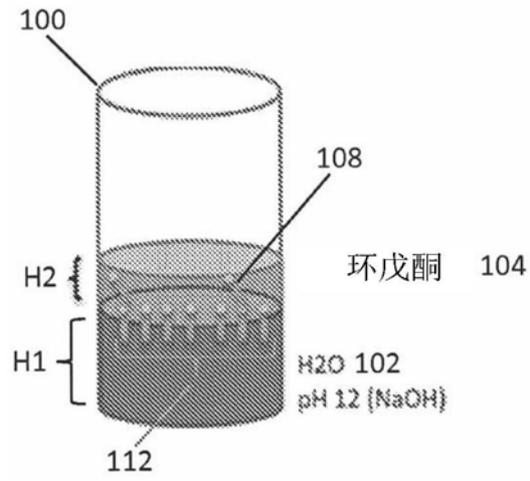


图6

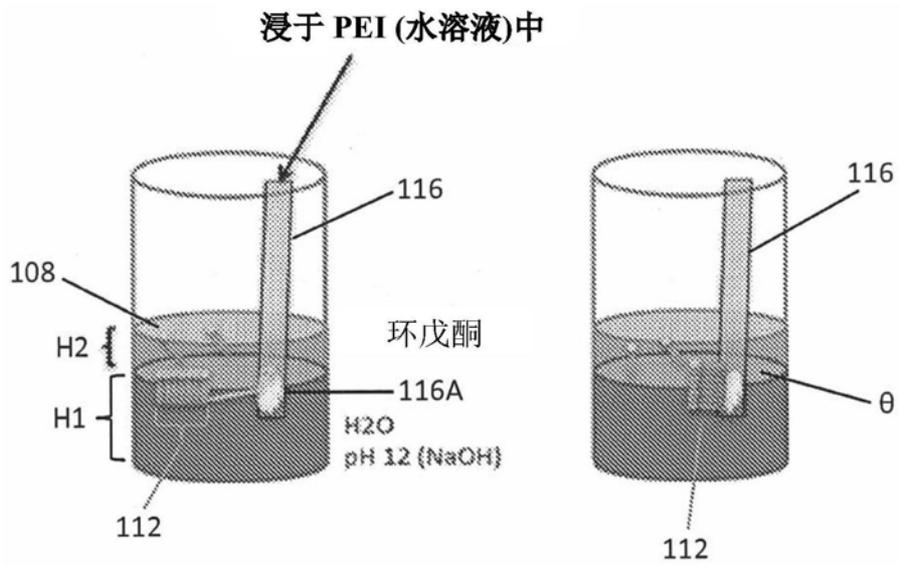


图7

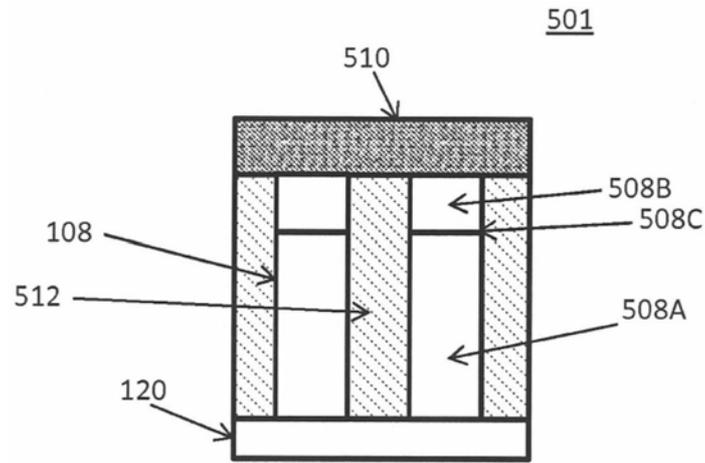


图8

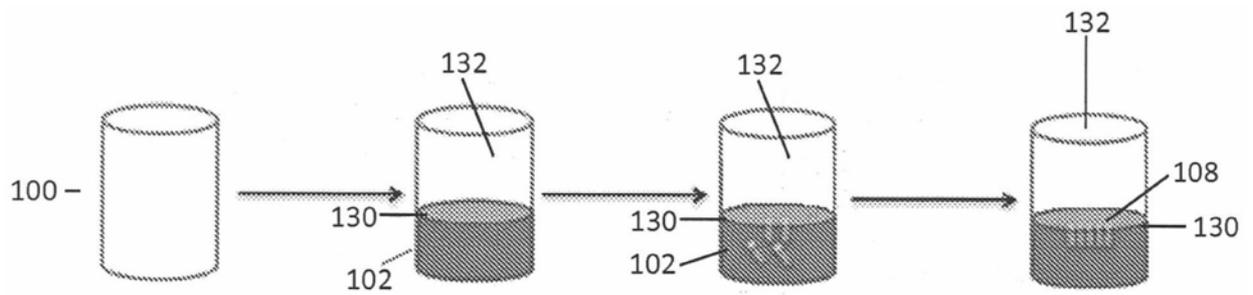


图9