软外延生长法构筑纳米粒子超晶格材料

仇风华, 魏璟婧, 杨志杰*

山东大学化学与化工学院, 胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100

*通讯作者, E-mail: zyangchem@sdu.edu.cn

收稿日期: 2021-01-25; 接受日期: 2021-03-09; 网络版发表日期: 2021-05-19

国家自然科学基金(编号: 21972076)资助项目

摘要 由纳米粒子自下而上自组装而成、高度有序的纳米粒子超晶格材料是近年来兴起的一类新型材料。本文主要概述了软外延生长法构筑纳米粒子超晶格材料的概念及组装策略, 结合近几年本课题组的相关研究工作, 主要介绍了几种不同的基底材料, 以及通过调控基底与纳米粒子之间的相互作用来构建纳米粒子超晶格材料。具体包括以纳米粒子超晶格、有机分子笼晶体以及超分子组装体等作为基底诱导纳米粒子软外延生长。通过软外延生长法可实现对纳米粒子超晶格维度(包括一维、二维以及三维)的有效调控。同时, 阐明了纳米粒子与基底材料的弱键相互作用机制, 该机制也成为构筑无机纳米粒子/有机分子有序组装体重要的物理化学基础。

关键词 纳米粒子超晶格, 软外延生长, 整合自组装, 范德华作用, 超分子结构

1 引言

类比于原子晶体或者分子晶体, 由纳米粒子自下而上自组装而成、高度有序的纳米粒子超晶格(nanoparticle superlattices)材料是近些年兴起的一类新型材料^[1-5]。在纳米粒子超晶格中, 每个纳米粒子既保持着自身固有的因量子尺寸效应等表现出的独特的光、电、磁等性质, 同时相邻的纳米粒子由于长程的电子耦合作用而表现出单个纳米粒子所不具备的集体协同效应^[6-8]。近年来, 纳米粒子超晶格材料在光电、催化、微电子器件、高密度存储、生物传感等诸多前沿领域有着广阔的应用前景, 引起了科研工作者的广泛兴趣^[9-14]。随着近10年来分子自组装与纳米科学的发展, 出现了大量关于纳米粒子自组装体系的设计与研究工作, 涉及多个领域共同的基础物理化学问题, 即

纳米粒子的多级次组装规律以及纳米粒子自身性质和组装体结构之间的关系。通过对纳米粒子自身的几何形状以及表面配体的设计, 理论上可以实现如同原子间键合一样的纳米粒子自组装, 获得各种不同的自组装结构, 使其承载不同的功能^[15-17]。

在原子、分子尺度, 外延生长(epitaxial growth, EG)是制备新材料和产生新功能的一种重要手段, 被广泛应用于半导体异质结构薄膜的制备。传统半导体领域生长外延层通常采用气相外延工艺, 即在单晶基底上生长一层与衬底晶格匹配的单晶层。与此同时, 液相外延生长法(liquid-phase epitaxial growth, LPG)由于生长设备简单、生长速率高、晶体纯度高等优点被广泛用于化合物半导体单晶薄膜的制备。目前公认的晶体外延生长模式主要包括Frank-van der Merve(简称F-vdM)模式、Stranski-Krastanow(S-K)模式和Volmer-

引用格式: Zhang F, Wei J, Yang Z. Nanoparticle superlattices enabled by soft epitaxial strategy. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 751-760, doi: 10.1360/SSC-2021-0014

Weber(V-W)模式(图1). F-vdM模式特征为层状生长, S-K模式为先层状生长后岛式生长, V-W模式为纯岛式生长^[18]. 生长模式对半导体异质结构薄膜的制备至关重要, 能够很大程度上决定材料的性能.

受原子、分子的外延生长启发, 纳米粒子作为构筑基元的软外延生长(soft epitaxial growth, SEG)的理念应运而生. 纳米粒子软外延生长是指将纳米粒子比作原子, 通过调节纳米粒子之间以及纳米粒子与基底材料之间的弱键相互作用, 如范德华作用、静电相互作用、氢键、配位作用等, 从而制备基于纳米粒子超晶格材料的新型功能材料^[19-23]. 利用基底材料进行软外延生长构建纳米粒子超晶格材料有以下3点特色与优势: (1) 从化学角度出发, 软外延生长过程中存在多个物体弱键相互作用的竞争, 包括纳米粒子与纳米粒子之间、纳米粒子与基底之间的作用, 这将加深人们对纳米尺度下弱键相互作用的认识; (2) 从材料设计的角度出发, 构建的纳米粒子超晶格材料与基底材料之间形成界面, 为新一代杂化材料的构建与开发提供材料基础; (3) 从物理性能角度出发, 理解纳米粒子超晶格与基底材料之间的电子(光电子)、能量传递, 将有助于设计新型光电器件, 包括光催化剂、光电探测器等.

纳米超晶格软外延生长的化学基础是调控纳米粒子与基底材料之间的相互作用. 首先, 当纳米粒子与基底之间的引力远远大于纳米粒子之间的相互作用时, 纳米粒子将直接通过表面“化学”吸附的方式不可逆地黏附在基底表面. 这种不可逆的化学吸附将导致纳米粒子在基底表面随机排列, 因而无法生长出有序的纳米粒子超晶格结构. 这种情况一般发生在静电作用、金属-有机配位作用介导的层层自组装中(layer-by-layer assembly)^[24,25]. 其次, 当纳米粒子与基底之间的引力远远小于纳米粒子之间的相互作用时, 一般会由于纳米粒子的自分类组装(self-sorted assembly)而无法实现软外延生长. 因此, 仅仅当纳米粒子与基底之间的引力与纳米粒子间的作用相匹配时, 才能引发纳米粒子软外延生长.

结合近几年本课题组的相关工作, 本文从纳米粒子之间的相互作用力出发, 通过阐述纳米粒子表面有机配体与基底材料之间的弱键相互作用来介绍纳米粒子软外延生长及其构建策略.

图1 三种不同外延生长模式的示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustration of three different modes in epitaxy growth (color online).

2 纳米粒子自组装

由无机纳米核及其表面包覆的有机配体共同组成的纳米粒子能够将其自身功能与表面性质进行结合, 进而形成稳定的胶体粒子. 此类纳米粒子常被看作“人工原子”, 它们可以通过自组装构建长程有序的超晶体材料. 从热力学角度出发, 大量粒子在封闭体系中的平衡态自组装可以看作优化降低亥姆霍兹自由能(F)的过程. 体系的自由能 F 主要由内部能(U)以及熵值(S)共同决定^[26]. 区别于以熵为主要驱动力的微米粒子, 纳米粒子由于表面配体的存在而赋予组装体系独特的粒子间相互作用. 例如, 将Au和Ag纳米粒子通过接枝带有不同电荷的巯基配体(如负电荷的 $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-\text{Na}^+$ 和正电荷的 $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{NMe}_3^+\text{Cl}^-$ 等), 可使其在极性溶剂中通过静电引力形成类似于离子晶体的长程有序的超结构^[27]. 此外, 通过嫁接尾端带有巯基的单链DNA分子, 利用DNA分子之间的碱基对互补识别作用, 能够精准实现纳米粒子的可控组装, 形成多种多样的超晶格结构^[28]. 当纳米粒子的表面仅包覆一层烷基链时, 其自组装方式也通常会受到烷基链间作用的影响. 这种影响一般可以通过最优堆积模型(optimal packing

model, OPM)来阐释^[29], 即 $\frac{R_{\text{eff}}}{R} = \left(1 + \frac{3L}{R}\right)^{1/3}$, 式中 R 、

R_{eff} 和 L 分别为纳米粒子的无机核半径、有效半径以及表面配体长度. 纳米粒子的组装方式主要受 L/R 影响: (1) 当 $L/R < 0.6$ 时, 纳米粒子主要组装成最密堆积的面心立方(FCC)或者六方密堆积(HCP)结构; (2) 当 $L/R > 0.6$ 时, 纳米粒子组装体结构主要为体心立方(BCC)^[30]. 这里需要指出的是, 当纳米粒子为非球形

时,情况较为复杂,其组装方式往往受纳米粒子自身几何形状(曲率)以及表面配体接枝密度的影响.例如,四面体纳米粒子进行组装时可以形成一维排列的螺旋线以及三维排列的准晶体结构^[31].此外,将双组分二元纳米粒子进行组装时,其组装行为除了受系统的熵影响外,还因受到纳米粒子表面的有机配体间的相互作用而呈现多体效应(many-body effect)^[32].由于本文篇幅有限,不一一展开详细论述,可参阅相关纳米粒子超晶格的综述^[33,34].

综合以上关于纳米粒子自组装及其相关驱动力的论述,不难发现,研究者主要通过两种手段来调控纳米粒子之间的作用:(1) 纳米粒子表面烷基链之间的范德华相互作用;(2) 构建纳米粒子的“给体”-“受体”关系,包括静电作用、核酸分子的氢键作用等.接下来,本文主要介绍基于这两类纳米粒子间的相互作用来设计基底,构建纳米粒子超晶格软外延生长体系.

3 范德华作用介导的超晶格软外延生长

非水相合成的纳米粒子表面均包覆一层烷基链有机配体.在纳米粒子稀溶液中,有机配体层之间主要表现为斥力,可以维持纳米粒子的分散性和胶体稳定性.然而,将纳米粒子进行浓缩时,其表面的烷基链配体会通过链-链的范德华作用为纳米粒子组装提供一定的吸引力.基于此,如果基底材料的表面同样也修饰了一层烷基链单分子层,那么基底材料与纳米粒子之间会通过烷基链之间的范德华作用而驱使纳米粒子在基底表面进行自组装,形成纳米粒子超晶格.在这里,我们将基底表面烷基化的构建方法大致分为三种:(1) 不需要额外烷基化修饰的纳米粒子超晶格作为基底;(2) 需要额外烷基化修饰的无机材料基底;(3) 超分子自组装构建的基底.

3.1 纳米粒子超晶格作为基底

纳米粒子超晶格作为外延组装的基底具有其独特的优势:(1) 纳米粒子组装体具有长程有序的排列结构,形状规则的附着位点以及基底形貌和尺寸的可控性都为进一步诱导外延组装提供了有利的条件.(2) 除了纳米粒子无机核自身具备的性质,其表面配体对其整体的性质和应用也有显著的影响,对纳米粒子表面化学的研究可以更好地改造并应用纳米粒子.目前,

研究者通过在纳米粒子表面接枝烷基链来调控纳米粒子之间的作用力,期望通过调节纳米粒子的表面化学实现对纳米粒子超晶格外延组装的有效调控.

利用纳米粒子超晶格作为基底构筑纳米粒子超晶格材料的前提是成功构筑长程有序的二维纳米粒子超晶格结构,比较典型的是呈四方排列和六方排列的二维纳米粒子超晶格结构^[35].例如,Talapin课题组^[35]通过在硅片基底上组装一层六方密堆积的纳米粒子超晶格结构,随后在其表面沉积另一层纳米粒子超晶格的方式,系统研究了两种纳米粒子超晶格间的晶格失配系数对该纳米粒子软外延生长的影响.由于该方法仅通过溶剂挥发来诱导纳米粒子软外延生长,缺乏对外延生长层的精准控制,并不能获得严格意义上的纳米粒子超晶格异质结构.

Yang等^[36]从组装策略入手,选用乳液限域组装策略来研究纳米粒子超晶格的软外延生长.首先,通过调节纳米粒子在油水界面上的稳定性来构筑单层的氧化铁纳米粒子超晶格结构,称作纳米粒子胶质体.随后,在该纳米粒子胶质体内部置入纳米粒子时,这些纳米粒子就会贴着纳米粒子单层膜进行外延自组装.当纳米粒子的量一定时,可制备出半满结构的胶质体结构(图2(a, b)).高分辨的透射电子显微镜(TEM)图片显示这些内部的纳米粒子与最外层的单层膜形成了良好的晶格匹配(图2(c, d)),即内部纳米粒子超晶格的生长是沿着六方堆积的纳米粒子单层膜结构进行的,其生长模式与原子外延生长的先层状后岛式生长类似(S-K模式).此外,当乳液内部存在两种不同种类和尺寸的纳米粒子时(Fe_3O_4 和Au纳米粒子),可组装为 NaZn_{13} 类型的二元纳米粒子超晶格结构.由于新形成的二元纳米粒子超晶格与基底层尺寸不匹配, NaZn_{13} 型二元纳米粒子超晶格是单独成相的晶体结构,其组装方式为纯岛式生长(V-W模式)(图2(e-h)).值得注意的是,这些通过乳液限域组装方式获得的纳米粒子超晶格在水中可形成分散性良好的胶体,且可对每个超晶格胶体内部的结构进行精准调控.

3.2 基底表面烷基化修饰

上述纳米粒子超晶格作为基底的软外延自组装主要依赖于纳米粒子组装形成的有序几何形貌及其表面的烷基链单分子层.接下来,我们将讨论另一种情形:将无机纳米结构表面修饰一层烷基链后作为

图 2 半填充的胶质体的HAADF-STEM图像(a, b)及TEM图像(c, d); 带有二元超晶体的胶质体的TEM图像(e, g)以及HAADF-STEM图像(f, h)^[36] (网络版彩图)

Figure 2 (a, b) HAADF-STEM images and (c, d) TEM images of the half-filled colloidosomes; (e, g) TEM images and (f, h) HAADF-STEM images of binary nanoparticle superlattices grown in colloidosomes^[36] (color online).

基底材料。这部分工作的基础是材料表面自组装单分子层(self-assembled monolayers, SAMs)的构建^[37]。例如, Dong课题组^[38]将多孔阳极氧化铝(anodized aluminum oxide, AAO)进行烷基化修饰, 即将AAO纳米管的内部修饰一层油酸分子层。随后将其作为基底诱导 Mn_3O_4 纳米粒子在AAO的管壁上进行软外延生长, 构建了具有管式形貌的纳米粒子单层膜超晶格结构(图3)。该方法的一大优势是可以对诸多金属、非金属材料的表面进行烷基化修饰, 例如对常见的贵金属(Au)纳米结构表面通过Au-S键可实现烷基链的可控修饰; 而这些基底可通过光刻-原子层沉积等技术手段实现图案化设计。因此, 结合已经发展成熟的微纳米制造技术及其表面SAMs的构

图 3 (a) Mn_3O_4 纳米晶在AAO管内外延组装示意图; 组装体的SEM图像(b, c)及TEM图像(d)^[38] (网络版彩图)

Figure 3 (Color online) (a) Schematic illustration of tubular monolayer superlattices of Mn_3O_4 nanocrystals; (b, c) SEM images and (d) TEM images of tubular nanocrystal superlattices^[38] (color online).

建策略, 理论上可实现纳米粒子超晶格软外延生长的图案化设计。

3.3 超分子组装体作为基底

在这部分中, 我们主要讨论利用超分子组装来构建烷基化基底, 进而诱导纳米粒子超晶格软外延生长。Lin等^[39]通过将十六烷基三甲基溴化铵(CTA^+Br^-)包覆的金纳米粒子与具有类似 CTA^+ 结构的二维超分子材料进行共组装, 结果发现, 金纳米粒子在二维超分子材料表面进行面式外延自组装, 形成二维密堆积结构的纳米粒子超晶格材料。该方法的局限之处在于对纳米粒子的表面包覆分子有严格要求(必须为 CTA^+Br^-)。因此, 对纳米粒子的表面与超分子基底材料表面进行同质化处理尤为重要。

考虑到油相合成的纳米粒子特点, 本课题组提出了将超分子材料进行烷基化修饰, 进而与纳米粒子进

行相互作用而引发纳米粒子进行软外延组装的策略. 该策略的一个显著优势是不需要对纳米粒子或者基底进行额外的表面配体交换、再修饰过程. 图4(a)所示是带有烷基链结构的三芳胺衍生物分子(TATA)^[40]. 该类分子可以通过分子间氢键和 π - π 作用构筑一维超分子纤维, 而一维超分子纤维的侧部则形成烷基链“刷子”(图4(b)). 这些烷基链“刷子”可以和纳米粒子表面的烷基链通过范德华作用进行结合, 进而诱导纳米粒子进行一维外延生长^[41]. 通过改变TATA分子的烷基链结构, 可以有效调节其超分子组装体结构^[41-44]. 当烷基链分子为直链形或者 α -位取代的支链型时, TATA分子之间通过面对面的方式形成H-型聚集体; 而当烷基链分子为 γ -位取代的支链型时, TATA分子组装形成J-型聚集体. 当这些H-型聚集体作为基底材料时, 纳米粒子会通过与其基底的烷基链之间的作用形成一维纳米链状结构(图4(c-e)); 而当J-型聚集体作为基底材料时, 纳米粒子在超分子聚集体表面进行面式外延组装(F-vdW模式), 形成具有六方密堆积排列的二维纳米粒子超晶格结构(图4(f-g)).

该纳米粒子的软外延组装方式可以被很好地拓展到多种纳米粒子的外延生长中, 包括二元纳米粒子系统. 如图5(a-c)所示, 纳米粒子沿着TATA超分子组装体进行组装形成一维纳米粒子超晶格. 这克服了原子尺度外延生长过程中因晶格失配而导致无法外延生长或形成大量晶体缺陷的问题. 此外, 当将两种不同尺寸的纳米粒子进行外延生长时, 两种纳米粒子由于自身尺寸匹配而形成 NaZn_{13} 结构的双元纳米粒子超晶格, 晶格结构小角X射线散射(SAXS)表征如图5(f)所示. 值得注意的是, 这些 NaZn_{13} 超晶格在TATA超分子组装体表面形成一维螺旋的有序结构(图5(d, e)). 这正是由于纳米粒子沿着具有一定螺旋的TATA超分子结构进行外延组装的佐证.

4 构建“引力对”介导超晶格软外延生长

在自然界中, “引力对”的构建对生命体尤为重要, 如核酸分子的碱基互补配对和酶催化过程的“锁钥”识别等. 在人工超分子组装过程中, 超分子主客体作用可以很好地将两个个体建立联系, 实现可控组装以及宏观物体的组装^[45,46]. 基于此, 本节主要概述通过构建纳米粒子与基底间的“引力对”关系, 包括DNA的碱基

图4 (a~c) TATA超分子组装体为基底的软外延自组装示意图; TATA-C7-4诱导金纳米粒子超晶格组装体(d, e)和TATA-C7-1'诱导金纳米粒子超晶格组装体(f, g)的TEM图像^[40] (网络版彩图)

Figure 4 (a~c) Scheme of a soft epitaxial self-assembly system based on TATA supramolecular assembly. TEM images of directed assembly of Au nanocrystals by TATA-C7-4 (d, e), TATA-C7-1' (f, g) supramolecular structures^[40] (color online).

互补配对、主客体相互作用等来介导纳米粒子超晶格软外延生长.

4.1 构建主客体关系

这部分工作主要以本课题组最近有机分子笼晶体作为基底来诱导纳米粒子超晶格软外延生长为例. 有机分子笼的一大显著特点是内部具有刚性的空腔结构且可通过窗口与分子产生外部联系^[47-49]. 因此, 有机分子笼经常被用作主体材料与外部的客体分子进行主客体作用, 进而引发分子之间的黏附作用. 本课题组^[50]发现通过[4+6]胺醛缩合反应生成的多孔有机分子笼(porous organic cages, POC)与烷基链之间存在主客体相互作用. 据此, 表面包覆烷基链的纳米粒子与该POC晶体预计会发生多键相互作用, 进而使纳米粒子与POC晶体间产生一定的吸引力而引发纳米粒子在其表面进行外延组装(图6).

图 5 (a~e) TATA超分子组装体为基底的二元纳米粒子超晶格TEM图像; 二元纳米粒子超晶格的SAXS图(f)和圆二色光谱图(g)^[40] (网络版彩图)

Figure 5 (a~e) TEM images of binary nanocrystal superlattice constructed with supramolecular assemblies as substrate; (f) SAXS profile and (g) CD spectra of binary nanocrystal superlattices^[40] (color online).

结果发现, 当用球形的金纳米粒子作为组装基元时, 其在POC晶体表面的组装方式主要为F-vdW模式, 即面式生长。扫描电子显微镜(SEM)和TEM图片显示纳米粒子在POC八面体的8个(111)晶面上进行软外延组装, 形成8个具有六方密堆积的单层纳米粒子超晶格结构(图7)。

然而, 当用非球形的氧化铁纳米立方块为组装基元时, 其在POC晶体表面的组装方式主要为V-W模式, 即岛式生长。SEM与TEM图像显示其在POC八面体的单个(111)晶面上进行软外延生长, 形成二聚体异质超结构。对其精细结构的解析显示这些纳米立方块组装为简单立方格子的晶体结构(图8(a~c))。与此同时, 当

图 6 (a) POC分子的合成策略; (b) DFT计算示意图POC分子的空腔与十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)分子间存在相互作用; (c, d) 烷基链包覆的纳米晶体在POC八面体晶体的(111)晶面上的自组装方式。POC分子组装体的TEM (e)和SEM (f)图像^[50] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Synthetic scheme of molecular cages POC; (b) the cavity of a POC molecule interacts with dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) molecule from DFT calculation; (c, d) scheme of self-assembly of nanocrystals capped with alkyl chains on the (111) crystal plane of POC octahedral crystal; (e) TEM image and (f) SEM image of octahedral crystals from self-assembly of POC^[50] (color online).

用铂纳米八面体为组装基元时, 其外延组装方式与纳米立方块类似, 均通过岛式生长形成二聚体异质超结构(图8(d, e))。

这些纳米粒子在POC晶体表面的外延自组装方式与原子晶体的外延生长方式极为相似: 当纳米粒子之间的相互作用小于纳米粒子与POC晶体之间的作用时, 纳米粒子外延组装采用面式生长模式; 反之纳米粒子外延组装则采用岛式生长模式。通过表面烷基链间的范德华作用能计算发现两个球形纳米粒子之间的作用要远远小于两个立方块纳米粒子之间的引力。因此, 在这个过程中, 通过调节纳米粒子之间的相互作用即可以调节纳米粒子的外延组装方式。

通过基底与纳米粒子的主客体作用可以很好地调控两者之间的作用关系, 进而实现基底与纳米粒子间作用力的良好匹配; 与此同时, 纳米粒子与有机分子笼的结合可获得两者性能上的协同互补: 利用孔材料的吸附性能与纳米粒子的催化性能进行整合

图 7 (a) 金纳米晶体在POC分子笼上的自组装示意图; 不同放大倍率的Au/POC复合组装体的SEM图像(b, c)和TEM图像(d, e); (f) 两个金纳米晶体超晶格单层膜重叠的示意图^[50] (网络版彩图)

Figure 7 (a) A scheme of integrative self-assembly from Au nanocrystals and POC cages; (b, c) SEM images and (d, e) TEM images of Au/POC assemblies with different magnifications; (f) schematic illustration for the formation of Moiré pattern between two overlapped monolayers of Au nanocrystal superlattices ^[50] (color online).

可实现选择性催化。目前, 利用主客体作用构建纳米粒子超晶格的案例还较少, 该领域还有待进一步发展。

4.2 核酸分子的碱基对互补

另外一种常见的构建“引力对”的策略则是利用核酸分子碱基对互补配对, 对基底表面和纳米粒子表面分别修饰互补配对的DNA链, 然后利用碱基互补配对来诱导纳米粒子在基底上进行软外延生长。人们利用碱基对之间的特异性识别以及链长和序列的可控性, 使其成为纳米尺度下组装的有力武器。DNA的可编程性使其成为极具有吸引力的结构导向型配体, 近年来, 许多课题组已经将DNA功能化的纳米颗粒用于外延生长具有特定取向的扩展超晶格。与此同时, 研究者发现, DNA精妙的三维双螺旋结构(固定螺距、固定直径), 使其在引导纳米粒子进行三维有序组装方面有着其他材料远远不及的优势^[51~55]。但异质外延

图 8 (a) 立方体纳米晶体在POC分子笼载体上的自组装示意图; (b) Fe_3O_4 /POC复合组装体的TEM图像; (c) 单个Pt八面体纳米晶体的HRTEM图像; (d, e) Pt/POC复合组装体不同角度的TEM图像^[50] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Schematic illustration of integrative self-assembly from nanocubes and POC cages; (b) TEM images of Fe_3O_4 /POC; (c) HRTEM image of a single Pt octahedral nanocrystal; (d, e) TEM images of Pt/POC assemblies with various views ^[50] (color online).

生长过程中的晶格失配会造成应变能的积累, 进而导致超晶格薄膜的不可逆变形并产生缺陷, 科研工作者认为可以通过使用修饰有配体的纳米粒子作为“软的”可编程原子等价物来生长胶体薄膜。为了验证这个假设, Mirkin课题组^[52]选用DNA包覆的纳米粒子作为更具弹性和延展性的构建基元来更好地适应这种不匹配和由此产生的应变并得到了理想的结果, 如图9(a, b)所示。接下来的研究发现, DNA功能化的无机纳米核组装的超晶格薄膜可以通过变形和重新排列来存储弹性应变, 其晶格失配可达 $\pm 7.7\%$, 大大超过了原子薄膜所允许的 $\pm 1\%$ 的晶格失配。重要的是, 这些被DNA包覆的粒子会发生一个渐进且连贯的弛豫, 以弹性的方式耗散应变, 以及通过位错或空位的形成而不可逆地耗散应变(图9(c, d)). 因此利用包覆柔软可压缩聚合材料的刚性纳米核, 可以控制纳米和微观结构“软的”可编程的原子等价物来生长异质外延胶体薄膜^[53]。

图 9 (a) DNA 介导的纳米粒子超晶格外延组装示意图; (b) DNA 包覆的纳米粒子组装的超晶格薄膜的光学照片以及 SEM 和 FIB-SEM 表征图片^[52]; (c) 纳米粒子超晶格薄膜表面的 SEM 表征; (d) 纳米粒子薄膜缓解晶格失配引起的弹性应变^[53] (网络版彩图)

Figure 9 Scheme of epitaxial assembly of nanoparticle superlattices mediated by DNA^[52]; (b) optical photographs, SEM and FIB-SEM characterization of DNA-nanoparticle thin films; (c) SEM image of the nanoparticle thin film; (d) nanoparticle thin films elastically alleviate strain from lattice mismatch^[53] (color online).

5 总结与展望

本文从纳米粒子间的相互作用出发, 以建立纳米粒子-基底间的相互作用为基础, 概述了实现纳米粒子超晶格软外延生长的两种主要策略: (1) 范德华作用介导, (2) 构建“引力对”关系. 在这个框架基础上概述了具有不同结构的纳米粒子超晶格材料, 包括一维、二

维和三维纳米粒子超晶格材料. 利用基底材料进行软外延生长构建纳米粒子超晶格材料主要有以下 3 点特色与优势: (1) 与原子尺度的外延生长相比, 纳米粒子软外延生长同样呈现出面式、岛式以及面式-岛式混合的生长方式. 不同的是, 当选用合适的基底材料时, 纳米粒子软外延生长能克服在原子尺度外延生长过程中因晶格失配而导致无法外延生长或出现大量晶体缺陷的问题. (2) 软外延生长过程中存在多个物体弱键相互作用的竞争, 包括纳米粒子与纳米粒子之间、纳米粒子与基底之间的作用, 同时, 构建的纳米粒子超晶格材料与基底材料之间形成相界面, 为新一代杂化材料的构建与开发提供材料基础; (3) 理解纳米粒子超晶格与基底材料之间的电子(光电子)、能量传递, 将有助于设计新型光电器件, 包括光催化剂、光电探测器等.

关于这一领域接下来的研究重点, 我们认为首先是非球形纳米粒子的软外延生长规律. 目前大部分的纳米粒子超晶格的外延自组装工作都集中于球形纳米粒子, 而关于非球形纳米粒子, 如立方体、八面体、一维纳米棒、二维纳米片等工作还非常缺失, 仍有待挖掘. 非球形纳米粒子在组装过程中由于作用力的非对称性而使组装行为呈现有趣的各向异性行为^[31,56,57]. 此外, 当将纳米粒子超晶格与基底材料的性能进行有效整合时, 该类材料的协同性能有待进一步挖掘. 例如, 当零维量子点在二维纳米材料表面进行外延自组装时, 可构建混合维度异质结. 该混合维度异质结材料可充分利用零维量子点较大的吸光系数以及量子产率、二维材料的高载流子迁移率的优势, 构建新型混合维度光催化剂.

综上, 纳米粒子超晶格的软外延生长研究已取得初步的研究进展, 未来的主要挑战是如何利用该类材料的“模块化组装”特点, 挖掘纳米粒子与基底间的协同性能.

参考文献

- 1 Motte L, Billoudet F, Lacaze E, Douin J, Pileni MP. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 138–144
- 2 Wei J, Schaeffer N, Pileni MP. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 14773–14784
- 3 Lacava J, Born P, Kraus T. *Nano Lett*, 2012, 12: 3279–3282
- 4 Hao J, Yang Y, Zhang F, Yang Z, Wei J. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 14775–14786
- 5 Ji G, Yang F, Yang Y, Wei J, Yang Z. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 583: 586–593

- 6 Talapin DV, Lee JS, Kovalenko MV, Shevchenko EV. *Chem Rev*, 2010, 110: 389–458
- 7 Nie Z, Petukhova A, Kumacheva E. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 15–25
- 8 Yang Z, Wei J, Bonville P, Pileni MP. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 4908–4915
- 9 Yan Y, Warren SC, Fuller P, Grzybowski BA. *Nat Nanotech*, 2016, 11: 603–608
- 10 Mazzanti A, Yang Z, Silva MG, Yang N, Rizza G, Coulon PE, Manzoni C, de Paula AM, Cerullo G, Della Valle G, Pileni MP. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 8161–8166
- 11 Yang Y, Wang B, Shen X, Yao L, Wang L, Chen X, Xie S, Li T, Hu J, Yang D, Dong A. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 15038–15047
- 12 Kang Y, Ye X, Chen J, Cai Y, Diaz RE, Adzic RR, Stach EA, Murray CB. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 42–45
- 13 Rowland CE, Fedin I, Zhang H, Gray SK, Govorov AO, Talapin DV, Schaller RD. *Nat Mater*, 2015, 14: 484–489
- 14 Zhang F, Yang Z, Hao J, Zhao K, Hua M, Yang Y, Wei J. *Commun Chem*, 2019, 2: 123
- 15 Mann S. *Nat Mater*, 2009, 8: 781–792
- 16 Xia Y, Nguyen TD, Yang M, Lee B, Santos A, Podsiadlo P, Tang Z, Glotzer SC, Kotov NA. *Nat Nanotech*, 2011, 6: 580–587
- 17 Stoops TK, Santoni BG, Clark NM, Bauer AA, Shoji C, Schwartz-Fernandes F. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12: 551–556
- 18 Bauer E, van der Merwe J H. *Phys Rev B*, 1986, 33: 3657–3671
- 19 Singh G, Chan H, Baskin A, Gelman E, Repnin N, Kral P, Klajn R. *Science*, 2014, 345: 1149–1153
- 20 Wu L, Willis JJ, McKay IS, Diroll BT, Qin J, Cargnello M, Tassone CJ. *Nature*, 2017, 548: 197–201
- 21 Yang Z, Wei J, Bonville P, Pileni MP. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4487–4493
- 22 Zhao N, Yan L, Zhao X, Chen X, Li A, Zheng D, Zhou X, Dai X, Xu FJ. *Chem Rev*, 2018, 119: 1666–1762
- 23 Lin Z, Yang X, Xu H, Sakurai T, Matsuda W, Seki S, Zhou Y, Sun J, Wu KY, Yan XY, Zhang R, Huang M, Mao J, Wesdemiotis C, Aida T, Zhang W, Cheng SZD. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 18616–18622
- 24 Srivastava S, Kotov NA. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1831–1841
- 25 Xiao FX, Pagliaro M, Xu YJ, Liu B. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3088–3121
- 26 Bodnarchuk MI, Kovalenko MV, Heiss W, Talapin DV. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11967–11977
- 27 Kalsin AM, Fialkowski M, Paszewski M, Smoukov SK, Bishop KJM, Grzybowski BA. *Science*, 2006, 312: 420–424
- 28 Ross MB, Ku JC, Vaccarezza VM, Schatz GC, Mirkin CA. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 453–458
- 29 Landman U, Luedtke WD. *Faraday Disc*, 2004, 125: 1–22
- 30 Goodfellow BW, Yu Y, Bosoy CA, Smilgies DM, Korgel BA. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 2406–2412
- 31 Nagaoka Y, Tan R, Li R, Zhu H, Eggert D, Wu YA, Liu Y, Wang Z, Chen O. *Nature*, 2018, 561: 378–382
- 32 Boles MA, Talapin DV. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4494–4502
- 33 Boles MA, Engel M, Talapin DV. *Chem Rev*, 2016, 116: 11220–11289
- 34 Xue Z, Yan C, Wang T. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1807658
- 35 Rupich SM, Castro FC, Irvine WTM, Talapin DV. *Nat Commun*, 2014, 5: 5045
- 36 Yang Z, Altantzis T, Zanaga D, Bals S, Van Tendeloo G, Pileni MP. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 3493–3500
- 37 Love JC, Estroff LA, Kriebel JK, Nuzzo RG, Whitesides GM. *Chem Rev*, 2005, 105: 1103–1170
- 38 Li T, Xue B, Wang B, Guo G, Han D, Yan Y, Dong A. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 12133–12136
- 39 Lin HX, Chen L, Liu DY, Lei ZC, Wang Y, Zheng XS, Ren B, Xie ZX, Stucky GD, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2828–2831
- 40 Zhang F, Yang F, Gong Y, Wei Y, Yang Y, Wei J, Yang Z, Pileni M. *Small*, 2020, 16: 2005701
- 41 Armao JJ Iv, Maaloum M, Ellis T, Fuks G, Rawiso M, Moulin E, Giuseppone N. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 11382–11388
- 42 Ghosh S, Li XQ, Stepanenko V, Würthner F. *Chem Eur J*, 2008, 14: 11343–11357
- 43 Armao JJ Iv, Nyrkova I, Fuks G, Osypenko A, Maaloum M, Moulin E, Arenal R, Gavot O, Semenov A, Giuseppone N. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2345–2350
- 44 Faramarzi V, Niess F, Moulin E, Maaloum M, Dayen JF, Beaufrand JB, Zanettini S, Doudin B, Giuseppone N. *Nat Chem*, 2012, 4: 485–490
- 45 Cheng M, Shi F, Li J, Lin Z, Jiang C, Xiao M, Zhang L, Yang W, Nishi T. *Adv Mater*, 2014, 26: 3009–3013
- 46 Cheng MJ, Zhang DQ, Zhang S, Wang ZK, Shi F. *CCS Chem*, 1: 148–155
- 47 Tozawa T, Jones JTA, Swamy SI, Jiang S, Adams DJ, Shakespeare S, Clowes R, Bradshaw D, Hasell T, Chong SY, Tang C, Thompson S, Parker J, Trewin A, Bacsá J, Slawin AMZ, Steiner A, Cooper AI. *Nat Mater*, 2009, 8: 973–978

- 48 Hasell T, Cooper AI. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16053
- 49 Chen L, Reiss PS, Chong SY, Holden D, Jelfs KE, Hasell T, Little MA, Kewley A, Briggs ME, Stephenson A, Thomas KM, Armstrong JA, Bell J, Busto J, Noel R, Liu J, Strachan DM, Thallapally PK, Cooper AI. *Nat Mater*, 2014, 13: 954–960
- 50 Hua M, Hao J, Gong Y, Zhang F, Wei J, Yang Z, Pileni MP. *ACS Nano*, 2020, 14: 5517–5528
- 51 Pan S, Boon N, Olvera de la Cruz M. *ACS Nano*, 2016, 10: 9948–9956
- 52 Wang MX, Seo SE, Gabrys PA, Fleischman D, Lee B, Kim Y, Atwater HA, Macfarlane RJ, Mirkin CA. *ACS Nano*, 2017, 11: 180–185
- 53 Gabrys PA, Seo SE, Wang MX, Oh EB, Macfarlane RJ, Mirkin CA. *Nano Lett*, 2018, 18: 579–585
- 54 Mondal M, Mishra CK, Banerjee R, Narasimhan S, Sood AK, Ganapathy R. *Sci Adv*, 2020, 6: eaay8418
- 55 Rogers WB, Shih WM, Manoharan VN. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16008
- 56 Jana S, Davidson P, Abecassis B. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 128: 9717–9520
- 57 Deng K, Luo Z, Tan L, Quan Z. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 6002–6038

Nanoparticle superlattices enabled by soft epitaxial strategy

Fenghua Zhang, Jingjing Wei, Zhijie Yang*

Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

*Corresponding author (email: zyangchem@sdu.edu.cn)

Abstract: Bottom-up self-assembly of nanoparticles into highly-ordered nanoparticle superlattices is intriguing and produces new materials with emergent properties. This review outlines the recent progress in the nanoparticle superlattices enabled by soft-epitaxial assembly strategy. Three distinct “substrates” that are applied to conduct the nanoparticle assembly were introduced, including two-dimensional nanoparticle superlattices, porous organic cage crystal and supramolecular polymers. In the presence of diverse substrates, the dimensionalities of nanoparticle superlattices, including one-dimensional chains, two-dimensional sheets and three dimensional crystals can be rationally modulated. The mechanism underlying such soft epitaxial growth is discussed, which should be of particular importance in the development of hybrid materials from inorganic and organic materials with well-ordered structure.

Keywords: nanoparticle superlattices, soft-epitaxy, integrative self-assembly, van der Waals interactions, supramolecular structures

doi: [10.1360/SSC-2021-0014](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0014)