



硅纳米晶的固相合成与表面化学研究进展

陈槐^{1,2}, 赖鸣¹, 卫林峰¹, 李靖鹏¹, 杨振宇^{1*}

1. 生物无机与合成化学教育部重点实验室, 莱恩功能材料研究所, 绿色化学与分子工程研究院, 中山大学化学学院, 广州 510006

2. 嘉应学院化学与环境学院, 梅州 514015

*通讯作者, E-mail: yangzhy63@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2024-05-29; 接受日期: 2024-06-19; 网络版发表日期: 2024-08-23

国家自然科学基金(编号: 22175201)、中国博士后科学基金(编号: 2023M743977, 2023T160744)、广州市科技计划基础与应用研究基础项目(编号: 2024A04J6360)资助

摘要 硅纳米晶凭借其丰富的自然储量、卓越的稳定性、可调控的化学和物理性质, 以及良好的生物相容性, 在半导体工业、光电能源转换和生物医药等多个领域占据了难以替代的重要地位。通过可控合成方法来制备具有特殊功能的硅纳米晶及其衍生结构并对材料进行功能化后处理是推动硅基材料在科学理解和应用中取得突破的关键途径。本文基于本课题组最新的研究成果, 对硅纳米晶材料的合成、表面化学及应用等方面的技术发展进行了系统梳理。我们基于材料的组分和配体修饰, 阐明了相关硅材料化学中的构效关系和共性科学问题, 并展示了硅纳米晶在发光器件、低碳技术及生物医药等领域的应用表现。最后, 结合自身研究结果的分析, 从材料的物理与化学机制、共性规律与普适原理等科学逻辑出发, 提出了本领域目前面临的一些挑战, 并对未来的研究方向进行了展望。

关键词 硅纳米晶, 固相合成, 表面化学, 光电器件, 光催化, 光致发光

1 引言

纳米材料以其与体相材料截然不同的物理和化学性质而备受瞩目, 因而一直处于化学、材料、能源、医学等多个领域的研究前沿, 推动着基础科学和新材料技术的蓬勃发展^[1-6]。其中, 硅基纳米材料因其以共价键为主的稳定体相结构、可调节的成分组成、优秀的光学和电学特性以及出色的生物相容性而引起了广泛关注^[7]。历经过去数十年的发展, 关于硅纳米晶(SiNC)在合成方法、材料体系、表界面和结构调控、性质与应用等方面的相关研究已经有长足的发展; 相

关的材料应用也逐步渗透到如光能转换、发光材料、生物成像等研究领域, 推动了相关学科的交叉发展和技术创新^[8-10]。

近年来, 随着材料化学与纳米科学的迅猛发展, 涌现了许多关于纳米材料复杂构效体系的设计与研究。这些研究涉及多个领域共同的基础物理和化学问题, 包括纳米材料的结构变量、表面化学以及原子尺度化学环境之间的关系^[11-13]。针对材料的物相、晶面与缺陷、表面配体、局部配位环境以及电子结构状态等变量参数的深入研究, 对于SiNC的基础理论框架的完善和构效关系的本质解析有着重要的意义。

引用格式: Chen H, Lai M, Wei L, Li J, Yang Z. Advance in solid-state synthesis and surface chemistry of silicon nanocrystals. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1399-1412, doi: 10.1360/SSC-2024-0099

晶体硅经典的半导体性质和有机硅化合物丰富的反应种类使SiNC分别在电子工业和化工材料领域持续发展。然而, 大多数SiNC具有其他半导体化合物材料所不具备的共价键化学结构。其共价化学性质的特殊性一方面使得对其进行结构和性能改性的手段与其他离子型半导体大不相同, 另一方面也使得研究者可以结合晶体硅理论和有机硅反应体系对SiNC进行特殊的改性^[14]。过去数十年来研究者们一直致力于结合上述的硅化学和材料学知识来寻找合适的方法合成SiNC并挖掘其应用潜能^[15]。

在SiNC的合成、加工和应用的整个材料化学研究链条中, 材料的结构组分和表面化学始终起着至关重要的作用^[16]。一方面, 材料的晶态与非晶态、掺杂与缺陷、形貌和尺寸等基础性质对于其理化性质的影响显而易见^[17]; 另一方面, SiNC相对较大的比表面积使其难以避免与周围环境发生更为频繁的接触和作用, 从而导致其表面化学状态发生变化, 进而影响材料的本征半导体性质^[18]。基于以上考量, 本课题组一直设计通过组分调控以及表面配体工程这两条基础路径来制备新型功能化SiNC, 并通过改变硅原子的化学环境实现对材料理化性质的精确调控, 使其契合能源转换和储存及发光领域的应用需求。

本文将围绕过去五年内硅材料领域的发展, 结合本课题组的相关工作, 以SiNC的固态合成、表面化学与应用的逻辑关系为脉络, 分别介绍相关材料在光催化剂、无机磷光材料、变色荧光探针和发光二极管等前沿领域中的应用进展。我们尝试运用上述研究中所获得的关于硅原子在环境调控、键的构成以及相关表面配体构筑的经验, 掌握硅原子在纳米结构的体相中和表面上的特性和相关化学反应规律, 并希望理解这些微观性质如何对材料的宏观性质构成影响。

2 SiNC的固相合成化学简介

相比于物理制备^[19]、气相^[20]和液相合成^[21]等制备方法, SiNC的固相化学合成不依赖于复杂的设备和试剂, 具有操作简单、制备成本较低、适用于大规模生产等优势, 因此更适合材料的放大合成和相关的实际应用, 如发光器件、太阳能电池和能源催化等^[22-24]。

基于前人的经验, 本课题组^[25]对固相合成方法进行了优化, 并用于合成一系列的SiNC及其衍生物。其

中的反应前驱体是一种通过水解反应得到的硅富集的氧化物(SRO), 在经过高温退火反应后可以得到兼具不同价态的硅基材料^[26,27]。其中, 最受关注的SiNC可以在基于SRO的固相化学反应中获得; 而随后可以通过利用化学蚀刻法进行表面氧化物的去除从而获得可在溶液中分散的SiNC胶体溶液。自2006年始, Veinot等^[28-30]先后开发了一系列SRO用作固相反应的前驱体制备不同尺寸和形貌的SiNC。通过对固相反应条件的控制, 可以使SiNC颗粒尺寸在1.1~90 nm范围内调节, 而相应的发光峰位置即位于530~1060 nm之间^[31]。

固相化学法制备SiNC还可以通过掺杂手段改变材料组分, 从而调节SiNC的理化性质。例如, Hayashi等^[32]报道了经B、P等元素掺杂/共掺杂的SiNC的合成方法。他们发现可以通过调节掺杂原子的种类和浓度来改变SiNC电学性质。固相化学法同样可以实现对SiNC的金属掺杂: Winnik等^[33]实现了在SiNC中掺杂不同的过渡金属(如Co、Cu、Mn、Ni), 并发现掺杂后的SiNC的荧光发射具有更大的波长、更窄的半高峰宽以及更高的荧光量子产率。

SRO的组分(如氧化物种类、硅的价态等)还可以通过相应的水解制备反应进行调控, 从而生成不同的SRO前驱体用于制备具有特殊性质的二氧化硅(SiO₂)材料。这类SiO₂具有特殊的成分因而具有特殊的理化性质。例如, Liu等^[34]通过在SRO中引入碳元素, 从而在固相反应中形成多种响应的光学中心, 可以实现在单一模态下基于SiO₂的可变色发光调节, 在生物成像领域具有良好的应用潜力。

在下面章节中, 我们会更详细地报道本课题组如何进一步从对SRO的合成和调节出发制备出不同的SiNC及其衍生物材料, 进而实现不同的材料及效能。

3 SiNC的固相合成研究进展

3.1 分子外延固相合成制备硅基单原子催化剂

将不同维度的金属和SiNC进行复合, 有望成为解决上述挑战的可靠途径。例如, 可将高催化活性的金属位点负载于SiNC之上, 以实现原子级分散催化剂的制备。类似的策略也出现在其他以半导体材料为基底的非均相催化剂中。这是因为这种特殊的主/客体配置有利于提高光子利用率, 同时促进催化剂体相和表面的电子-空穴分离。其中, 具有代表性的单原子光催化剂

基底材料有金属氧化物、硫族化合物、金属有机框架(MOF)材料等^[35–38]。然而, 这些材料的吸光能力不够理想, 无法产生足够的光生电子, 从而使得反应的外量子效率通常都低于1%, 因而极大地限制了其光催化反应活性^[39–41]。因此, 不少研究者一直致力于对半导体材料的带隙结构进行优化以提高材料自身的吸光能力, 但是结果依旧不够理想^[42–44]。

晶体硅不仅具有理想的带隙结构, 还具备廉价易得和高稳定性等优点^[45]。然而, 晶体硅的合成通常都离不开高温条件, 而硅致密的晶体结构导致其在高温生长时会排斥掺杂原子, 这一特性使得制备理想的硅基掺杂催化剂变得尤为棘手。如果只是单纯地在制备GSO中引入金属并进行退火处理, 最终只会得到晶体硅和金属(或金属氧化物)的混合物。因此, 如何将高活性的金属催化位点有效地负载于晶体硅上一直是制备硅基非均相催化剂的关键问题。

外延生长是一种利用晶体结构相似、取向相近, 在已有晶体基底上生长异质晶体结构的合成方法, 被广泛应用于半导体工业。我们注意到一些过渡金属的

硅化物(如硅化钴、硅化镍等)和晶体硅具有极为相近的晶体结构, 可以形成理想的外延界面去促进晶体硅的生长, 从而有可能利用外延生长的方法调控客体金属原子在主体硅晶体中的聚集状态——这将有利于实现金属在晶体硅中的有效掺杂^[46]。

基于以上考虑, 我们运用外延生长的热力学和动力学特征, 设计了一种固相化学外延生长方法, 合成了一类具有单金属原子的硅基光催化剂^[47]。在具体的合成过程中, 在含Co离子的前驱体中有一定比例的钴离子会在较低温度的固相反应中优先转化为金属硅化物CoSi₂中间体。CoSi₂与晶体硅一样具有立方晶相且两者晶体失配率仅约为2%, 因此可以在相对高温的环境下在CoSi₂/Si的界面实现对晶体硅的外延生长^[48], 然后通过进一步高温反应使CoSi₂分解为Co和Si原子。后续的高温反应有利于钴和硅原子在氧化物中的迁移扩散, 从而最终得到钴在晶体硅上均匀分散的单原子催化剂(Co@Si SAC, 图1a)。

这种Co@Si SAC具有可调的钴原子负载率(0.4~3.4 wt%), 且均具有较好的光催化CO₂还原性能

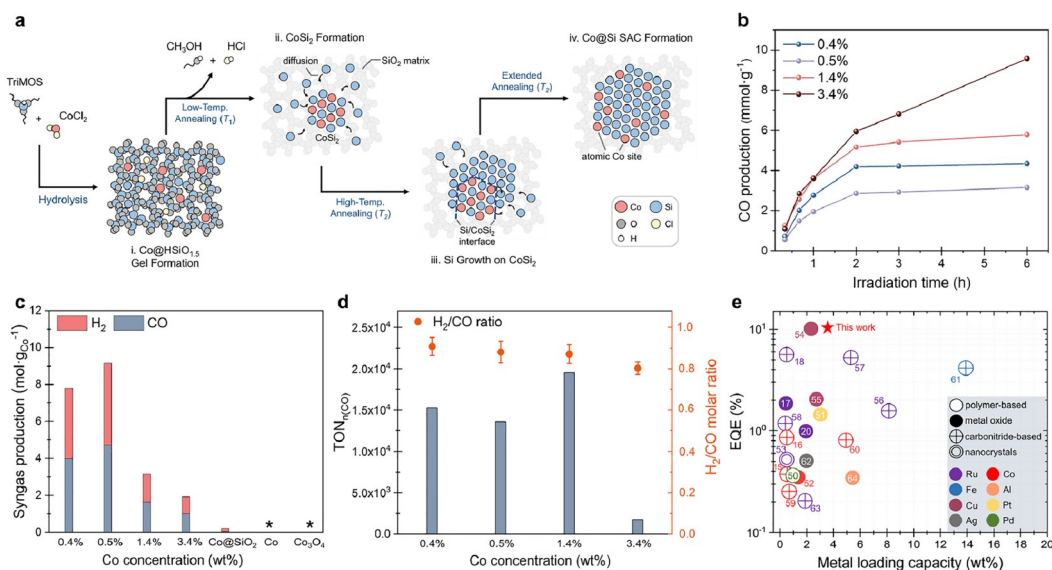


图 1 硅基单原子催化剂(Co@Si SAC)的固相合成和催化性能。(a) 合成步骤示意图; (b) 不同钴原子负载浓度下催化剂反应中CO产量随时间的变化趋势; (c) 不同钴原子负载浓度的催化剂和对照组样品(Co@SiO₂, Co粉末, Co₃O₄粉末, 用*号表示)的合成气产量对比; (d) 不同钴原子负载浓度下催化剂的TON和合成气产物比例; (e) Co@Si SAC和已报道的非均相光催化剂的金属负载能力和绝对荧光量子产率(EQE)对比^[47](网络版彩图)

Figure 1 Solid-state synthesis and catalytic performance of Co@Si SAC. (a) Schematic illustration of the major steps of the synthesis; (b) time-dependent CO production performance of SACs with various Co concentrations; (c) comparison of catalytic reduction products by SACs with various Co loading ratios and the control samples (Co@SiO₂, Co powder, Co₃O₄ powder, with*); (d) TON results and production ratio on CO production with various Co concentrations; (e) comparison of metal loading capacity and EQE values between the SACs and the reported heterogeneous photocatalysts^[47] (color online).

(图1b, c), 产物为含有 H_2 和CO的混合物, H_2 :CO比例可在0.8~2之间调节——该比例符合实际工业生产中合成气的行业标准(图1d). 当钴原子的负载率为1.4 wt%时, Co@Si SAC能够在可见光驱动催化 CO_2 还原反应6 h内达到的最高总转化数目(TON)为 2×10^4 , 总量子产率约为10% (图1e).

3.2 缺陷调控制备多彩显示硅基磷光材料

当水解前驱体中的硅原子分别与四个氧原子形成无定形网格状结构时, 由于硅原子处于+4价, 在相应的固相反应中硅无法进行歧化反应, 因此反应后会得到无定型二氧化硅(a-SiO₂)^[49]. 这类a-SiO₂具有极高的化学稳定性, 且通常具有丰富的缺陷种类和相应的发光中心^[50]. 这些性质使得a-SiO₂能成为一个潜在的稳定发光体^[51]. 自20世纪70年代起, 研究者已经发现a-SiO₂具有丰富的发光性质, 其发射波长可以覆盖从紫外光到近红外光的波长范围^[50]. 而大多数的a-SiO₂发光强度都非常微弱且发光模式单一, 因此所展示的应用前景也相当受限^[52,53]. 可变色磷光体因灵活可调的光学响应在防伪、数据存储和加密等领域具有良好的应用前景. 目前, 绝大多数报道的可变色磷光体均为有机小分子, 他们具有灵活的分子设计 and 无重金属污染等优势^[54~56], 但同时也对温度、湿度以及氧化十分敏感——较差的化学稳定性在一定程度上阻碍了它们的实际应用^[57~61].

相比于有机磷光材料, 无机变色磷光体具有更高的化学和热稳定性, 因而更加具备实际应用的条件. 一些已经报道的无机磷光体(如掺杂稀土金属的无机材料和胶体量子点等)已经展现出了荧光发射波长可调的性质, 并且其荧光特性同样可受激发波长、激发功率和温度等外部条件的控制^[62~70], 然而目前为止, 同时具有对湿度和高温良好稳定性的无机变色磷光体还鲜有报道^[71~73].

我们基于a-SiO₂荧光体系, 设计在固相合成中额外引入锆原子形成复合前驱体, 从而制得一种具有多发光中心的无定形硅锆复合氧化物GSO (图2a)^[74]. 这个复合材料中同时存在两类发光中心: Ge-O缺陷的特征发光峰在400 nm左右, 呈紫色发射; 而Si-O结构在与H结合后会形成黄绿波长范围的发射. 这两种发光中心结合就可以通过改变激发波长而实现从紫光到黄绿光的显著发射波长改变(图2b).

经过合成配方和条件的优化, GSO样品在室温条件下通过激发可以显示出明亮的黄绿色发光. 在切断激发光源后, 可以肉眼观察到约7 s的持续发射. 通过对比引入锆前后的磷光寿命数据, 可以看出Si-O特征发光寿命得到了显著的增强(图2c), 在常温下的发光峰和寿命随时间和温度的变化基本一致, 体现出了材料在常温下的发光模式是比较稳定的(图2d).

在常温下GSO的发光模式切换主要来源于不同缺陷发光中心的选择性激活, 均表现为通过系间窜越(ISC)实现从S1到T1态的转变(图2e). 而在高温下, GSO这种显著增强的蓝光是一种典型的热激活延迟荧光(TADF), 来源于热致的反系间窜越(RISC)过程: 在热量的驱动下, 原本处于T1态的黄绿色磷光通过RISC缓慢地回到S1态, 然后通过垂直跃迁回到S0态, 并缓慢地释放出蓝色的延时荧光(图2f, g). 如图2h所示, 我们将不同温度(300~500 K)下测量得到的GSO的荧光图谱通过CIE色度分布图展现出来, 可以看到通过温度的调节可以使GSO在该色度图中的坐标从(0.360, 0.389)变化到(0.283, 0.253), 这说明温度可以对GSO的荧光实现良好的调控.

4 SiNC的表面化学拓展

4.1 SiNC的表面功能化发展回顾

SiNC由于其显著减小的尺寸和增大的比表面积, 其表面缺陷、表面态以及其他微妙特征在材料功能中具有重要的影响. 因此研究人员热衷于探索高效且可行的表面功能化策略, 将其作为SiNC的主要钝化手段, 并深入揭示SiNC与配体间的成键机理以及表面化学本质. 基于SiNC表面Si-H键和Si-X (X = Cl、Br)键等不同反应起点, 这些表面功能化策略主要分为硅氢化反应、格氏试剂法、烷氧基化以及胺基化^[75~78]等.

早在20世纪90年代, Linford和Chidsey^[79]报道了第一例硅表面硅氢化反应. 这一反应利用二酰基过氧化物自身裂解产生自由基, 在100℃下得到了烷基配体钝化的块体硅, 并提出了基于自由基驱动的反应机理. 随后, Chidsey和Sudhölter等^[80,81]在此理论上又进一步报道了光激发和热驱动的硅氢化反应. 而在2001年, Buriak等^[82]报道了SiNC受白光辐照驱动的表面硅氢化反应, 其机理与热引发的自由基反应有所不同, 这种反应是通过SiNC的受激电子和空穴分离, 形成局

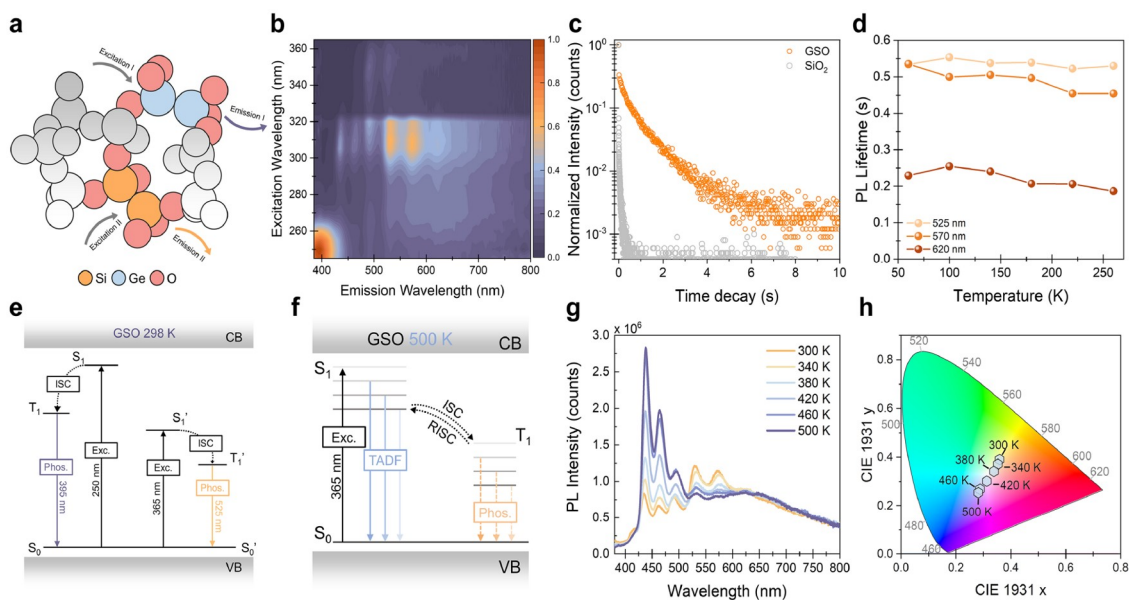


图 2 GSO磷光体的设计合成和发光性能。(a) 多组分可变色GSO磷光体的结构设计;(b) GSO的三维荧光矩阵光谱;(c) GSO和空白SiO₂粉末的荧光衰减曲线;(d) GSO在低温下随温度变化的荧光寿命;(e) 常温下GSO的磷光生成的设想机理图;(f) 在500 K下GSO产生TADF的推测机理图;(g) GSO在高温下随温度变化的PL光谱;(h) GSO在不同温度下的CIE色度图分布^[74](网络版彩图)

Figure 2 Design, synthesis and luminescent properties of GSO phosphors. (a) Structural design of multi-component tunable-color GSO phosphors; (b) three-dimensional fluorescence matrix spectra of GSO; (c) PL lifetime decay curves of GSO and SiO₂; (d) PL lifetime of GSO at low temperatures; diagram of the proposed energy levels of GSO at (e) 298 K and (f) 500 K; (g) temperature-dependent PL spectra at high temperatures; (h) temperature-dependent CIE chromaticity diagram for the PL of GSO from 300 to 500 K ^[74] (color online).

部的亲电表面态进行的, 这些表面态可以受到亲核烯烃或炔烃配体攻击, 从而导致硅-碳键的生成。2006年, Tilley和Yamamoto^[83]以六水合氯铂酸为催化剂, 庚烯为表面配体对H-SiNC进行了硅氢化反应, 所得庚烷钝化的SiNC呈现出蓝色的荧光信号, 并具有良好的生物相容性。2014年, Veinot等^[84]使用硼烷作为催化剂, 以直链烯烃作为配体, 实现了室温下的SiNC的表面硅氢化反应。然而, 硅氢化反应在对硅表面钝化的同时, 也可能产生一些意想之外的副产物。在2013年, Veinot等^[85]通过高分辨质谱手段发现了热驱动表面硅氢化反应会在SiNC表面形成由烯烃配体偶联而成的多聚物配体层, 这种表面的配体聚合可能会影响SiNC的表面电子传输, 从而影响其潜在的光电性能。为了解决这一问题, Veinot课题组^[86-89]在随后又开发了数种在温和体系下进行的SiNC表面硅氢化反应, 实现了配体单体的有效功能化, 从而能有效解决表面配体聚合的问题。

格氏试剂法作为一种较为可控的表面功能化反应途径, 从很早开始也受到了研究者们的关注。例如,

1996年, Weinberg等^[90]采用格氏试剂法对硅表面进行功能化修饰, 反应过程首先将氢封端的块体硅与五氯化磷试剂进行氯代反应, 从而得到Si-Cl键修饰的硅表面, 随后再加入烷基锂试剂或者格氏试剂和硅进行反应, 实现了硅表面的功能化。随后, Lewis等^[91,92]使用了类似的反应步骤得到了烷烃功能化的硅表面。

烷氧基化是一种常用的SiNC表面钝化反应, 这类反应通常利用硅烷醇的有机配体取代SiNC表面上的活泼键来形成共价Si-O键, 从而使得有机配体锚定在SiNC的表面。例如2014年, Yang等^[93]报道, 在使用辛醇和叔丁基二甲基硅烷醇进行烷氧基功能化后, 所得SiNC能够实现红光区域的荧光发射。

胺基化反应策略与SiNC表面烷氧基化类似, 即通过含氮配体对SiNC表面的活泼键进行取代, 从而形成稳定的硅-氮键。例如, 2013年, Veinot等^[94]将H-SiNC暴露于含氮试剂R-NH₂ (其中R为Si或N原子)或铵盐溶液中, 观察到随着氮元素浓度的增加, SiNC从最开始的红色荧光转为蓝色荧光。通过XPS分析证实了SiNC样品中存在微量氮和氧的污染。他们认为, 微量氮和氧

污染可能会导致SiNC表面产生新的缺陷态, 从而影响SiNC的荧光特性.

表面功能化方法已经被证明能高效地钝化SiNC的表面并有效地调节其光物理性质. 然而, 目前SiNC的表面功能化还存在诸如配体普适性不足、颗粒性质单一、稳定性和分散性不足等问题亟需解决. 本课题组自创立以来一直致力于研究SiNC的表面功能化反应. 本部分主要介绍本课题组最近在这一方面的进展, 其中包括了对硅表面化学反应类型的拓展和一些对过去传统功能化反应的新认识.

4.2 表面反应诱导SiNC的变色荧光及应用

可变色荧光探针(CSP)凭借其双通道的荧光响应, 可以有效地将背景信号所带来的干扰消除, 这也使得它成为了目前最理想的一种生物荧光探针系统^[95]. 迄今为止, 大多数CSP都是由荧光蛋白或具有多种光化学机制的有机分子发色团组成, 并通过Förster共振能量转移或聚集诱导发光的过程发挥作用, 而基于无机纳米材料研发的CSP还鲜有报道^[96,97].

与其他半导体纳米材料不同, SiNC的光致发光(PL)除了可以随颗粒尺寸变化外, 也会随配体种类变化而改变^[78]. 根据已有的理论模型, SiNC存在两种发光模式, 即其本征态的辐射复合和来自表面态的缺陷诱导发光. 过去研究中已经证实了当SiNC表面形成Si-N等键的时候会产生缺陷态的PL^[94]. 但是我们发现这个反应条件相对苛刻, 主要由于SiNC表面的Si-H键对含氮基团格外的敏感, 与之反应后很容易直接破坏SiNC的整体结构从而导致颗粒分解; 而单纯表面由Si-H键覆盖的SiNC又容易被水氧化为SiO₂导致荧光猝灭. 因此, 将SiNC作为生物荧光探针难以避免面对生物环境中含氮分子及水的考验.

基于以上考量, 我们重新设计了SiNC的表面功能化方法. 该方法既可有效提高SiNC在水中的稳定性和分散性, 又能选择性地在细胞环境中与含有氨基的物质反应, 反应后的颗粒荧光会从本征态切换到表面态的发光机制, 因此得到基于SiNC的新型无机CSP^[98]. 我们首先以丙烯醛作为表面钝化剂, 合成了表面兼具醛基和Si-H键修饰的SiNC (A-SiNC), 然后将A-SiNC与各种胺类(如有机胺、氨基酸和多肽等)进行表面希夫碱反应策略(图3a). 这种通过两步表面功能化的方法无论实验和细胞环境中都表现出从本征红色/红外

发光到表面缺陷诱导蓝色发光的明显转变.

通过控制细胞对氨基酸的培养摄入使细胞内的SiNC荧光响应快速发生, 这类SiNC基CSP可以在细胞体内实现原位红蓝荧光转换(图3b). 其蓝色荧光强度和细胞体内的氨基酸浓度呈线性相关, 因此我们可以运用CSP的荧光强度去半定量检测细胞内不同区域的氨基酸的分布和浓度(图3d, e). 且SiNC的变色PL行为只在活细胞体内观测到而死细胞由于失去选择性吸收的能力因此不存在变色过程, 基于此这类CSP还可以进行细胞的存活的荧光检测(图3f). 这项发现为硅纳米功能材料在生物系统监测领域提供了一种应用模式, 并对原位细胞多色成像技术的开发提供了一种崭新的材料平台. 我们预期这项技术可用于原位观察一些细胞内基于氨基酸的生命活动.

4.3 SiNC的表面直接芳基化反应

共轭芳基化合物是一类常用的有机配体, 用来修饰纳米材料的表面以对材料的光物理特性进行调节^[99]. 在SiNC的表面锚定带有芳基共轭基团的配体, 可以使SiNC与共轭基团之间的距离更短, 这对于SiNC能带与共轭配体前沿轨道之间产生电子耦合是非常有利的^[100].

硅表面的直接芳基功能化通常可以由两种湿化学反应策略来实现: 一是通过传统格氏反应, 使已用卤原子钝化的SiNC与活性有机金属试剂(如RLi和RMgX, R和X分别代表芳基卤原子)形成Si-C键^[101]; 二是利用过渡金属催化芳基化方法, 通过表面脱氢偶联实现^[87,102]. 然而, 这些方法都需要金属试剂, 并在反应过程中产生金属盐残留物, 从而需要额外的纯化步骤清除. 此外, 虽然有报道称块体的晶体硅表面可以使用重氮盐进行芳基化而无需使用任何金属加合物或催化剂^[103,104], 但以上方法却未能成在SiNC上实现, 可能是由于块体的硅结构与SiNC在表面反应性上的差异^[105].

苯炔是一种高活性的有机化合物中间体^[106~109], 其相关研究最早可以追溯到20世纪40年代^[110,111]. 苯炔具有插入 σ -键(如N-H、O-H、B-H等)产生芳基化产物的能力^[30]. 常规苯炔合成方法需要苛刻的反应条件, 如使用强碱(如RLi)、高反应性金属(如Li、Mg)等物质, 或是带有氟化物的反应物以得到苯炔中间体, 但以上条件均可能影响硅表面功能化的有效性. 2012年, Woods等^[112]开发了一种通过六脱氢Diels-Alder

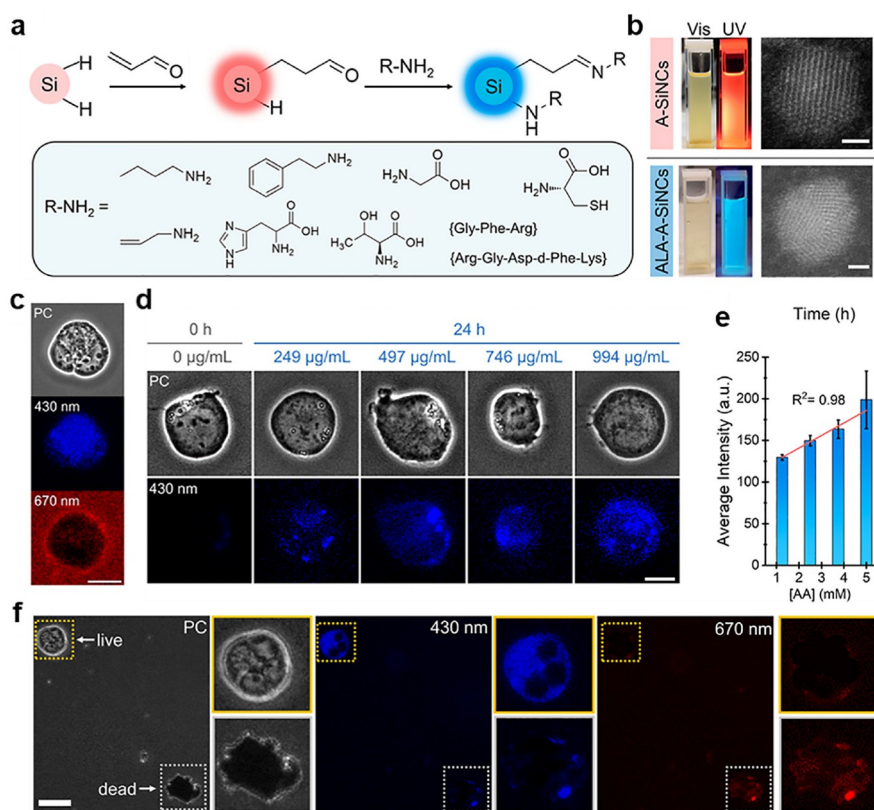


图 3 SiNC变色荧光探针的表面化学和应用. (a) SiNC表面两步硅氢化/席夫碱功能化路线及配体选择; (b) SiNC反应前后的荧光性质和晶体结构; (c) A-SiNC在细胞OCI-AML-2中孵育24 h的荧光成像图像(标尺为10 μm); (d) A-SiNC在OCI-AML-2细胞中对氨基酸的半定量标记; (e) A-SiNC荧光强度增强随初始氨基酸添加浓度的变化; (f) A-SiNC在OCI-AML-2活细胞及死细胞中孵育的结果^[98](网络版彩图)

Figure 3 Surface chemistry and applications of SiNC-based CSPs. (a) Two-step hydrosilylation/Schiff base functionalization of SiNC and involved ligands; (b) PL properties and crystal structure of SiNC before and after reaction; (c) representative live OCI-AML-2 cell images after 24 h incubation with A-SiNCs (scale bar = 10 μm); (d) representative microscopy images of live OCI-AML-2 cells incubated with different AA concentrations; (e) quantitative correlation between the emission fluorescence enhancement of cells and initial AAs feed in Figure 4d; (f) live cell responsive manner of A-SiNCs in OCI-AML-2 cells ^[98] (color online).

(HDDA)反应制备苯炔中间体的方法, 只需温和条件即可生成苯炔衍生物.

考虑到苯炔的高反应性和HDDA方法的温和反应条件, 我们设想该反应可有效功能化SiNC——通过HDDA过程形成的苯炔可插入Si-H键中, 从而构建芳基直接钝化的SiNC表面(图4a)^[113]. 我们设计了一系列四炔化合物, 在氮气氛围下加热后可原位生成高反应性的苯炔中间体并通过协同反应的机制与Si-H键反应, 最终得到芳基钝化的SiNC (图4b).

为了研究原位形成的苯炔促进SiNC表面芳基化的反应机制, 我们利用三乙基甲硅烷(TES)作为Si-H源, 同时使用自由基捕获剂2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基(TEMPO)来捕获四炔前驱体(或苯炔)和Si-H相互作用

过程中可能产生的自由基. 同时, 我们也进行了甲磺酰胺(YNE1)及TES与TEMPO反应4 h的对照. 没有加入TEMPO的Ar1-TES反应的产率为40%, 而加入TEMPO后的Ar1-TES反应的产率为45%, 可以看出TEMPO加入与否没有影响Ar1-TES的产率. 同样地, 我们通过SiNC进行重复实验, 发现TEMPO的使用并不影响Ar1在SiNC表面上的有效锚定. 因此可以看出, TEMPO的加入不影响Si-C键的形成, 故HDDA反应可能经历一个协同过程而不是单纯自由基生成反应的过程.

根据上述所有的实验数据, 我们提出了一个HDDA进行SiNC表面直接芳基化的更详细的实验机制. 反应中, HDDA过程会原位形成苯炔中间体; 该中间体在经历协同反应过程诱导H-SiNC表面Si-H键的

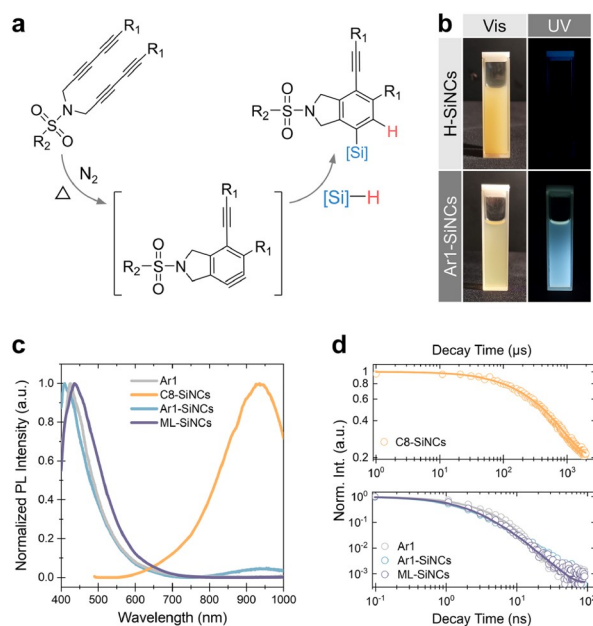


图 4 通过HDDA反应实现温和条件下硅表面的直接芳基化。(a) Si-H与HDDA产生的苯炔直接芳基化反应的设计, 其中R1为正丁基或4-氟苯基, R2为甲基或对三氟甲基苯基; (b) H-SiNC和Ar1-SiNC的甲苯溶液样品在可见光(Vis)和365 nm紫外(UV)照射下的照片; (c) 配体和SiNC表面功能化后的PL光谱以及(d)相应的荧光寿命衰减谱图^[113] (C8-SiNC样品的荧光寿命衰减为微秒级; 而Ar1、Ar1-SiNC和ML-SiNC样品的荧光寿命衰减为纳秒级) (网络版彩图)

Figure 4 Direct arylation on silicon surfaces via HDDA reactions. (a) Design of direct arylation on Si-H bonds using HDDA strategy, where R1 is *n*-butyl or 4-fluorophenyl, and R2 is methyl or *para*-trifluoromethylphenyl; (b) photographs of toluene solution samples of H-SiNC and Ar1-SiNC under visible light (Vis) and 365 nm ultraviolet (UV) irradiation; (c) PL spectra of surface-functionalized SiNC and (d) corresponding PL lifetime decay curves^[113] (microsecond scale: C8-SiNCs; nanosecond scale: Ar1, Ar1-SiNCs, and ML-SiNCs) (color online).

断裂; 苯炔中间体受到氢离子的亲核攻击的同时, 芳香族化合物的阴离子会进攻SiNC表面的Si原子而形成Si-C键, Ar1因此生成并锚定在SiNC表面。

这种HDDA原位钝化方法除了可以避免格氏试剂和过渡金属的使用, 对SiNC表面进行芳基化外, 还可以有效改变SiNC的光物理性质。功能化后的SiNC呈现出纳秒级别衰变的蓝色荧光(图4c, d), 表明在芳基化后的SiNC表面产生了一种崭新且有效的发光复合途径, 但该蓝色荧光的发光本质仍需要进一步通过超快光谱去确证。该工作表明HDDA反应策略不仅可用于含有Si-H键的分子进行功能化, 还能精确修饰硅纳米材料的表面并调控其理化性质。

4.4 对传统硅纳米晶表面化学的新认识

硅表面的氧化物结构及其对硅材料性质的影响一直是硅表面化学的核心问题之一。由于SiNC比表面积大和表面曲率及配体的空间位阻影响, 配体无法完全覆盖所有SiNC表面, 裸露部分难免被氧化。这些氧化物包括硅烷醇(Si-OH)、氧化硅(SiO_x, 0 < x < 2)、硅烷酮(Si=O)等^[114~117]。这些表面氧化物往往对SiNC的理化性质有重要影响, 如SiNC尺寸减小^[118]、荧光峰位移等^[78]。

不同于不受控的氧化过程, SiNC表面烷氧基化是一种高度受控的氧化过程: 通过硅烷醇的有机配体对SiNC表面Si-H键的取代, 形成共价的Si-O键, 使有机配体锚定在SiNC表面^[119,120]。过去十几年间, 研究者对烷氧基配体如何影响SiNC的光物理性质持不同观点。Yang等^[93]发现, 烷氧基功能化后的SiNC具有近红外PL, 并认为该PL信号来源于硅晶体核的激子态辐射复合。Veinot等^[121]在甘露糖配体功能化后的SiNC样品中则观察到蓝色的PL, 表明烷氧基化可能在SiNC的表面产生了额外的光学活性位点从而产生了表面缺陷态诱导的蓝色PL。此外, 烷氧基化后的SiNC也有可能出现PL蓝移现象, 这也许是由于功能化过程中产生的表面氧化结构, 导致了晶体硅核体积收缩^[122]。我们基于以上几类对表面烷氧基化对硅荧光性质的作用机制的设想, 研究了表面烷氧基化对SiNC功能化的有效性及其对SiNC光物理性质的影响^[123]。通过与传统的硅氢化反应的系统对比, 我们发现表面烷氧基功能化在实现了SiNC表面有效的表面钝化的同时, 也能保留SiNC原有的辐射复合途径(图5)。反应结束后, 我们对硅氢化和烷氧基化SiNC (R-SiNC和RO-SiNC)使用类似的提纯步骤, 对两种类型配体功能化的SiNC进行纯化。通过透射电子显微镜(TEM)的明场模式观察颗粒的大小和尺寸分布, 可以观察到这两类颗粒(即烯炔和烷氧基配体功能化的SiNC)具有相似的粒径。

我们使用激发波长为325 nm、激发能量为150 μJ的脉冲激光对游离配体和功能化SiNC进行测试, 对样品在紫外-可见光和近红外范围的瞬态吸收(TA)信号进行了采集。首先, 我们观察到脂肪炔配体分子C8和C8O在355~600 nm和820~1200 nm范围内没有检测到TA信号, 这可能是因为它们在这个检测波长范围内缺乏瞬态吸收。我们进一步使用相同的实验条件对功能

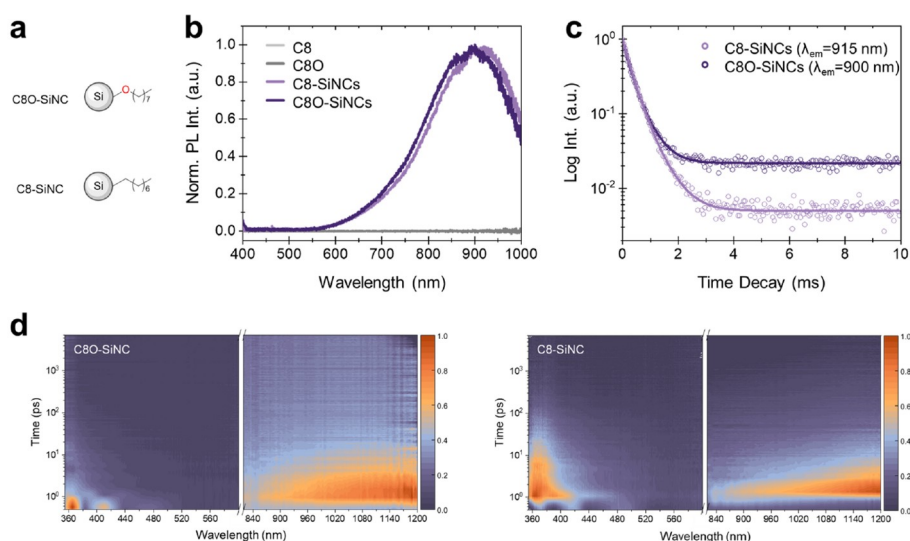


图 5 硅氢化和烷氧基功能化的SiNC光物理性质的比较. 正辛醇与辛烯功能化后的SiNC (C8O-SiNC和C8-SiNC)的(a)结构模型、(b) 稳态荧光光谱、(c) 荧光寿命衰减谱图和(d)超快瞬态吸收光谱^[123](网络版彩图)

Figure 5 Comparison of the photophysical properties of SiNC functionalized with hydride and alkoxy groups. (a) Structural models, (b) steady-state fluorescence spectra, (c) fluorescence lifetime decay spectra, and (d) ultrafast transient absorption spectra of octanol and octene functionalized SiNC (C8O-SiNC and C8-SiNC) ^[123] (color online).

化的SiNC的TA信息进行收集. 辛基(C8和C8O)功能化SiNC的TA结果高度相似, 在365 nm (对应能量为3.40 eV)、410 nm (对应能量为3.02 eV)和1150 nm (对应能量为1.08 eV)处观察到三个激发态吸收(ESA)特征信号, 这些特征并不符合相对应的配体分子谱图, 表明我们看到的信号应该来源于SiNC核心的吸收. 全局分析拟合结果可知, 这三个ESA信号的时间尺度为皮秒级并且信号分布较广, 在紫外可见和近红外区域等吸收范围内都能检测到其信号. 这些TA信号特征与已报道的无定形二氧化硅或长链烷基配体钝化的SiNC的信号类似. 综合前面的结果, 我们推测这些超快信号来源于SiNC导带内的弛豫($S_{n+m} \rightarrow S_n$)和相同 k 空间中的非辐射复合.

具有相似碳链长度的烯烃或者醇类配体与表面带有Si-H键的SiNC反应后具有非常相似的吸收和荧光性质(图5a~c), 说明SiNC表面的烷氧基化并不会影响SiNC的电荷载流子的复合途径. 超快吸收光谱进一步证实了上述两种功能化SiNC拥有着几乎相同的激子动力学行为(图5d), 进一步说明了SiNC的发光复合机制并不会受表面Si-O键的影响.

基于该认识, 我们进一步使用乙醇、环丙基甲醇和二茂铁甲醇作为配体对SiNC进行功能化, 成功实现这几类配体对SiNC的表面修饰, 证明了该反应具有良

好的普适性和有效性. 尽管有人认为该方法可能引入新的活性氧化态或表面缺陷态, 但在系统的测试和分析后结果表明, 烷氧基化可以作为SiNC表面钝化的通用方法之一.

除了对单一硅表面的反应进行研究外, 最近我们还提出了一种对硅锆合金纳米晶(SiGe-NC)表面功能化的方法. 在前驱体的制备过程中引入锆源, 在随后的固相反应和刻蚀反应后可以获得硅/锆比例可调的SiGe-NC. 这些合金的表面兼具Si-H和Ge-H键, 易被空气中的水分或氧气氧化从而影响材料的荧光和溶液分散性. 研究人员通常利用长链有机配体对这些高度活性的表面进行化学钝化, 从而生成更为稳定的化学键, 如Si-C、Ge-C、Ge-N等, 以提高纳米晶的稳定性. 目前已有不同种类的关于硅锆表面的化学钝化方法见诸报道, 包括表面硅氢化反应、与有机胺的反应^[124,125]等. 这些方法中的大多数也可以用于对硅和锆的纳米结构进行表面改性. 然而, 由于硅和锆的电负性不同, 表面化学键的活性也存在明显差异^[126], 当对SiGe合金进行功能化时, 这些方法往往不能简单地使用. 因此, 目前仍然缺少有效的方法可以对SiGe-NC进行有效的表面功能化.

基于以上考量, 本课题组^[127]发展了一种使用混合配体钝化SiGe-NC合金纳米晶表面的方法, 通过烷基

配体和有机胺配体分别对表面的Si-H和Ge-H键进行反应, 形成更稳定的Si-C和Ge-N键(图6a). 混合配体功能化后的SiGe-NC具有更良好的溶液分散性和更均匀的颗粒分布(图6b~d), 在近红外区域具有较强的荧光信号和微秒级的荧光寿命. 与传统烷基配体相比, 混合配体功能化的SiGe-NC的载流子迁移率显著提升. 其空穴和电子迁移率分别高达 1.1×10^{-6} 和 $6.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$, 这一数据是烷基配体钝化的颗粒的2.2倍和1.2倍(图6e, f). 电学表征结果表明, 通过混合配体的功能化可有效钝化SiGe-NC表面, 因而实现SiGe-NC的稳定功能化, 使其具有更高的稳定性和溶液分散性. 基于此方法有望制备性质和表面均为稳定的SiGe-NC光电器件.

5 总结与展望

本文系统地综述了本课题组近年来在新型SiNC的制备、表面化学及应用领域所展开的研究工作. 从SiNC的结构组分和表面反应的性质出发, 阐述了固相合成和表面化学两种对材料性质调控的核心策略.

在固相合成方面, 我们的研究思路集中在前驱体中提前布局预设的化学环境, 以实现掺杂原子在整体硅材料中具体分布的精细调控, 并进一步通过退火

合成得到理想状态的材料. 基于这些工作基础, 我们希望今后能拓展出更多基于硅(或锗)体系的组分调控策略, 以获得具有更高性能的多模发光材料、单原子催化剂和能量转换材料.

在表面化学方面, 我们设想在SiNC表面进行不同的配体构筑以实现硅材料进行钝化的同时赋予其新的功能. 尽管取得了一些进展, 目前我们新发展的大多数表面功能化依赖结构相对特殊的配体. 这些配体由于结构较大和性质特殊, 目前尚未实现在硅表面较高的覆盖率和较大规模的配体分子合成. 因此, 在未来的工作中, 我们的研究会更集中在开发新颖且实用的表面功能化反应及配体, 提升表面配体覆盖率, 减少表面氧化和陷阱态, 以求进一步提升SiNC的基础理化性质和相关器件的性能, 并将方法拓展延伸至更多不同维度的硅纳米结构中.

SiNC尽管已经经历了大半个世纪的发展, 但是硅基材料化学领域无论在科学还是技术上还有很多问题尚未得到解答, 且相关材料结构、品类和相关的理化性质的根源还有许多值得深入研究的地方. 单单从我们的工作出发就已经有不少尚待挖掘的地方, 如SiNC体相和表面的缺陷分类和发光中心之间的联系、复合硅材料不同发光中心之间的耦合机制、孤立原子在晶

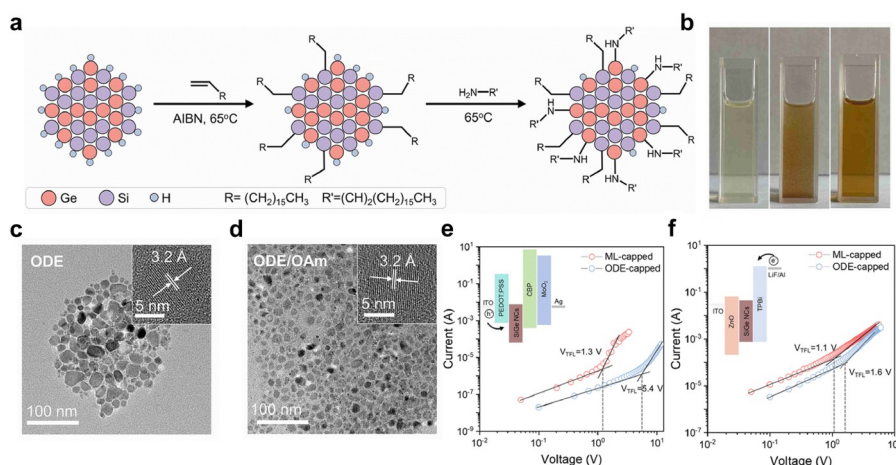


图 6 SiGe-NC的表面功能化及光电性质. (a) 利用混合配体对SiGe-NC进行两步功能化的流程示意图; (b) 从左至右分别为ODE、OAm以及ML配体功能化的SiGe-NC分散在甲苯中的实物图; (c, d) ODE以及ML配体功能化的SiGe-NC的TEM图及HR-TEM图; (e) 单空穴型器件和(f)单电子型器件在黑暗条件下的电流-电压曲线、相关的器件结构以及空间电荷限制电流(SCLC)的拟合结果^[127](网络版彩图)

Figure 6 Surface functionalization and optoelectronic properties of SiGe-NCs. (a) Schematic diagram of the two-step functionalization process of SiGe-NCs using mixed ligands; (b) photographs of the toluene solutions containing SiGe NCs capped by ODE, OAm, and ODE + OAm mixed ligands from left to right; (c, d) TEM and HR-TEM images of SiGe-NCs functionalized with different ligands; current-voltage curves of (e) a single-hole device and (f) a single-electron device under dark conditions, including the related device structure and space-charge-limited current (SCLC) fitting results ^[127] (color online).

体中如何迁移和具体分散的位置、合金纳米晶的竞争生长机理. 可以预期, 以上这些问题的答案将会加深对

硅的成键理论和基础材料性质的理解, 因而对发展新型高性能硅基纳米材料和器件具有指导意义.

参考文献

- Roduner E. *Chem Soc Rev*, 2006, 35: 583
- Yao Y, Chen S. *J Appl Phys*, 2015, 118: 044303
- Millo O, Balberg I, Azulay D, Purkait TK, Swarnakar AK, Rivard E, Veinot JGC. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 3396–3402
- Ilawe NV, Oviedo MB, Wong BM. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 5857–5864
- Stater EP, Sonay AY, Hart C, Grimm J. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16: 1180–1194
- Baig N, Kammakam I, Falath W. *Mater Adv*, 2021, 2: 1821–1871
- Su X, Wu Q, Li J, Xiao X, Lott A, Lu W, Sheldon BW, Wu J. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1300882
- Peng F, Su Y, Zhong Y, Fan C, Lee ST, He Y. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 612–623
- Wan H, Ma W, Zhou K, Cao Y, Liu X, Ma R. *Green Energy Environ*, 2022, 7: 205–220
- Vendamani VS, Rao SVSN, Pathak AP, Soma VR. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5: 4550–4582
- MacFarlane LR, Shaikh H, Garcia-Hernandez JD, Vespa M, Fukui T, Manners I. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 7–26
- Huddy TF, Hsia Y, Kibler RD, Xu J, Bethel N, Nagarajan D, Redler R, Leung PJY, Weidle C, Courbet A, Yang EC, Bera AK, Coudray N, Calise SJ, Davila-Hernandez FA, Han HL, Carr KD, Li Z, McHugh R, Reggiano G, Kang A, Sankaran B, Dickinson MS, Coventry B, Brunette TJ, Liu Y, Dauparas J, Borst AJ, Ekiert D, Kollman JM, Bhabha G, Baker D. *Nature*, 2024, 627: 898–904
- Yang J, Li M, Fang S, Wang Y, He H, Wang C, Zhang Z, Yuan B, Jiang L, Baughman RH, Cheng Q. *Science*, 2024, 383: 771–777
- Morata A, Pacios M, Gadea G, Flox C, Cadavid D, Cabot A, Tarancón A. *Nat Commun*, 2018, 9: 4759
- Yang X, Liu X, Zhang A, Lu D, Li G, Zhang Q, Liu Q, Jiang G. *Nat Commun*, 2019, 10: 1620
- Milliken S, Thiessen AN, Cheong IT, O'Connor KM, Li Z, Hooper RW, Robidillo CJT, Veinot JGC. *Nanoscale*, 2021, 13: 16379–16404
- Chan TL, Zhang SB, Chelikowsky JR. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 133116
- Robidillo CJT, Aghajamali M, Faramus A, Sinelnikov R, Veinot JGC. *Nanoscale*, 2018, 10: 18706–18719
- Heintz AS, Fink MJ, Mitchell BS. *Adv Mater*, 2007, 19: 3984–3988
- Mangolini L, Thimsen E, Kortshagen U. *Nano Lett*, 2005, 5: 655–659
- Holmes JD, Ziegler KJ, Doty RC, Pell LE, Johnston KP, Korgel BA. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 3743–3748
- Ji L, McDaniel MD, Wang S, Posadas AB, Li X, Huang H, Lee JC, Demkov AA, Bard AJ, Ekerdt JG, Yu ET. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 84–90
- Green MA. *Nat Energy*, 2023, 8: 783–784
- Li Z, Xue J, de Cea M, Kim J, Nong H, Chong D, Lim KY, Quek E, Ram RJ. *Nat Commun*, 2023, 14: 882
- Zhou J, Huang J, Chen H, Samanta A, Linnros J, Yang Z, Sychugov I. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 8909–8916
- Nesbit LA. *Appl Phys Lett*, 1985, 46: 38–40
- Sun W, Qian C, Cui XS, Wang L, Wei M, Casillas G, Helmy AS, Ozin GA. *Nanoscale*, 2016, 8: 3678–3684
- Hessel CM, Henderson EJ, Veinot JGC. *Chem Mater*, 2006, 18: 6139–6146
- Henderson EJ, Kelly JA, Veinot JGC. *Chem Mater*, 2009, 21: 5426–5434
- Yang Z, Dobbie AR, Cui K, Veinot JGC. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 13958–13961
- Mastronardi ML, Maier-Flaig F, Faulkner D, Henderson EJ, Kübel C, Lemmer U, Ozin GA. *Nano Lett*, 2012, 12: 337–342
- Fujii M, Toshiakiyo K, Takase Y, Yamaguchi Y, Hayashi S. *J Appl Phys*, 2003, 94: 1990–1995
- Chandra S, Masuda Y, Shirahata N, Winnik FM. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 6157–6160
- Li W, Wu S, Xu X, Zhuang J, Zhang H, Zhang X, Hu C, Lei B, Kaminski CF, Liu Y. *Chem Mater*, 2019, 31: 9887–9894
- Kuriki R, Sekizawa K, Ishitani O, Maeda K. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 2406–2409
- Nakada A, Nakashima T, Sekizawa K, Maeda K, Ishitani O. *Chem Sci*, 2016, 7: 4364–4371
- Huang P, Huang J, Pantovich SA, Carl AD, Fenton TG, Caputo CA, Grimm RL, Frenkel AI, Li G. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 16042–16047
- Hu Y, Zhan F, Wang Q, Sun Y, Yu C, Zhao X, Wang H, Long R, Zhang G, Gao C, Zhang W, Jiang J, Tao Y, Xiong Y. *J Am Chem Soc*, 2020,

- 142: 5618–5626
- 39 Robatjazi H, Zhao H, Swearer DF, Hogan NJ, Zhou L, Alabastri A, McClain MJ, Nordlander P, Halas NJ. *Nat Commun*, 2017, 8: 27
- 40 Di J, Chen C, Yang SZ, Chen S, Duan M, Xiong J, Zhu C, Long R, Hao W, Chi Z, Chen H, Weng YX, Xia J, Song L, Li S, Li H, Liu Z. *Nat Commun*, 2019, 10: 2840
- 41 Sayed M, Xu F, Kuang P, Low J, Wang S, Zhang L, Yu J. *Nat Commun*, 2021, 12: 4936
- 42 Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 7355–7363
- 43 Liu Y, Zhou W, Liang Y, Cui W, Wu P. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 11557–11562
- 44 Giannakopoulou T, Papailias I, Todorova N, Boukos N, Liu Y, Yu J, Trapalis C. *Chem Eng J*, 2017, 310: 571–580
- 45 Köhler M, Pomaska M, Procel P, Santbergen R, Zamchiy A, Macco B, Lambertz A, Duan W, Cao P, Klingebiel B, Li S, Eberst A, Luysberg M, Qiu K, Isabella O, Finger F, Kirchartz T, Rau U, Ding K. *Nat Energy*, 2021, 6: 529–537
- 46 Tan C, Chen J, Wu XJ, Zhang H. *Nat Rev Mater*, 2018, 3: 17089
- 47 Chen H, Xiong Y, Li J, Abed J, Wang D, Pedraza-Tardajos A, Cao Y, Zhang Y, Wang Y, Shakouri M, Xiao Q, Hu Y, Bals S, Sargent EH, Su CY, Yang Z. *Nat Commun*, 2023, 14: 1719
- 48 Lin TH, Margossian T, Zheng LQ, Kumar S, Marozau I, Sereda O, Zemlyanov D, Shih CJ, Zenobi R, Baudouin D, De Micheli G, Gaillardon PE, Copéret C. *Chem Mater*, 2018, 30: 2168–2173
- 49 Kaur H, Chaudhary S, Kaur H, Chaudhary M, Jena KC. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5: 411–422
- 50 Salh R. Defect related luminescence in silicon dioxide network: a review. In: Basu S, Ed. *Crystalline Silicon—Properties and Uses*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2011
- 51 Sun Y, Liu J, Pang X, Zhang X, Zhuang J, Zhang H, Hu C, Zheng M, Lei B, Liu Y. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 5744–5751
- 52 Green WH, Le KP, Grey J, Au TT, Sailor MJ. *Science*, 1997, 276: 1826–1828
- 53 Jiang K, Wang Y, Cai C, Lin H. *Chem Mater*, 2017, 29: 4866–4873
- 54 Gu L, Shi H, Bian L, Gu M, Ling K, Wang X, Ma H, Cai S, Ning W, Fu L, Wang H, Wang S, Gao Y, Yao W, Huo F, Tao Y, An Z, Liu X, Huang W. *Nat Photonics*, 2019, 13: 406–411
- 55 Lei Y, Dai W, Guan J, Guo S, Ren F, Zhou Y, Shi J, Tong B, Cai Z, Zheng J, Dong Y. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 16054–16060
- 56 Gu L, Wu H, Ma H, Ye W, Jia W, Wang H, Chen H, Zhang N, Wang D, Qian C, An Z, Huang W, Zhao Y. *Nat Commun*, 2020, 11: 944
- 57 Maldiney T, Bessière A, Seguin J, Teston E, Sharma SK, Viana B, Bos AJJ, Dorenbos P, Bessodes M, Gourier D, Scherman D, Richard C. *Nat Mater*, 2014, 13: 418–426
- 58 An Z, Zheng C, Tao Y, Chen R, Shi H, Chen T, Wang Z, Li H, Deng R, Liu X, Huang W. *Nat Mater*, 2015, 14: 685–690
- 59 Kwon MS, Yu Y, Coburn C, Phillips AW, Chung K, Shanker A, Jung J, Kim G, Pipe K, Forrest SR, Youk JH, Gierschner J, Kim J. *Nat Commun*, 2015, 6: 8947
- 60 Cai S, Ma H, Shi H, Wang H, Wang X, Xiao L, Ye W, Huang K, Cao X, Gan N, Ma C, Gu M, Song L, Xu H, Tao Y, Zhang C, Yao W, An Z, Huang W. *Nat Commun*, 2019, 10: 4247
- 61 Zhang Y, Gao L, Zheng X, Wang Z, Yang C, Tang H, Qu L, Li Y, Zhao Y. *Nat Commun*, 2021, 12: 2297
- 62 Maldiney T, Lecoindre A, Viana B, Bessière A, Bessodes M, Gourier D, Richard C, Scherman D. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11810–11815
- 63 Lu Y, Zhao J, Zhang R, Liu Y, Liu D, Goldys EM, Yang X, Xi P, Sunna A, Lu J, Shi Y, Leif RC, Huo Y, Shen J, Piper JA, Robinson JP, Jin D. *Nat Photon*, 2014, 8: 32–36
- 64 Shi C, Shen X, Zhu Y, Li X, Pang Z, Ge M, Abolhasani M. *ACS Omega*, 2020, 5: 32420–32425
- 65 Lai S, Jin Y, Shi L, Zhou R, Zhou Y, An D. *Nanoscale*, 2020, 12: 591–601
- 66 Tan J, Li Q, Meng S, Li Y, Yang J, Ye Y, Tang Z, Qu S, Ren X. *Adv Mater*, 2021, 33: 2006781
- 67 Wu Y, Wu W. *Adv Opt Mater*, 2021, 9: 2100281
- 68 Yakunin S, Chaaban J, Benin BM, Cherniukh I, Bernasconi C, Landuyt A, Shynkarenko Y, Bolat S, Hofer C, Romanyuk YE, Cattaneo S, Pokutnyi SI, Schaller RD, Bodnarchuk MI, Poulidakos D, Kovalenko MV. *Nat Commun*, 2021, 12: 981
- 69 Elgadi SA, Mayder DM, Hojo R, Hudson ZM. *Adv Opt Mater*, 2023, 11: 2202754
- 70 Jiang S, Guo D, Lin F, Chen J, Miao Y, Huang H, Yang JW, Qin W, Chi Z. *ACS Mater Lett*, 2024, 6: 1371–1379
- 71 Bachmann V, Ronda C, Meijerink A. *Chem Mater*, 2009, 21: 2077–2084
- 72 Kim YH, Arunkumar P, Kim BY, Unithrattil S, Kim E, Moon SH, Hyun JY, Kim KH, Lee D, Lee JS, Im WB. *Nat Mater*, 2017, 16: 543–550

- 73 Sun Y, Liu S, Sun L, Wu S, Hu G, Pang X, Smith AT, Hu C, Zeng S, Wang W, Liu Y, Zheng M. *Nat Commun*, 2020, 11: 5591
- 74 Chen H, Wei M, He Y, Abed J, Teale S, Sargent EH, Yang Z. *Nat Commun*, 2022, 13: 4438
- 75 Linford MR, Fenter P, Eisenberger PM, Chidsey CED. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 3145–3155
- 76 Fellah S, Boukherroub R, Ozanam F, Chazalviel JN. *Langmuir*, 2004, 20: 6359–6364
- 77 Carroll GM, Limpens R, Neale NR. *Nano Lett*, 2018, 18: 3118–3124
- 78 Dasog M, De los Reyes GB, Titova LV, Hegmann FA, Veinot JGC. *ACS Nano*, 2014, 8: 9636–9648
- 79 Linford MR, Chidsey CED. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 12631–12632
- 80 Terry J, Linford MR, Wigren C, Cao R, Pianetta P, Chidsey CED. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 1056–1058
- 81 Sieval AB, Vleeming V, Zuillhof H, Sudhölter EJR. *Langmuir*, 1999, 15: 8288–8291
- 82 Stewart MP, Buriak JM. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 7821–7830
- 83 Tilley RD, Yamamoto K. *Adv Mater*, 2006, 18: 2053–2056
- 84 Purkait TK, Iqbal M, Wahl MH, Gottschling K, Gonzalez CM, Islam MA, Veinot JGC. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 17914–17917
- 85 Yang Z, Iqbal M, Dobbie AR, Veinot JGC. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17595–17601
- 86 Yang Z, Gonzalez CM, Purkait TK, Iqbal M, Meldrum A, Veinot JGC. *Langmuir*, 2015, 31: 10540–10548
- 87 Yang Z, Wahl MH, Veinot JGC. *Can J Chem*, 2014, 92: 951–957
- 88 Dasog M, Veinot JGC. *Physica Status Solidi (B)*, 2014, 251: 2216–2220
- 89 Dasog M, Kehrle J, Rieger B, Veinot JGC. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 2322–2339
- 90 Bansal A, Li X, Lauermaun I, Lewis NS, Yi SI, Weinberg WH. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 7225–7226
- 91 Bansal A, Lewis NS. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 1067–1070
- 92 Bansal A, Lewis NS. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 4058–4060
- 93 Bell JP, Cloud JE, Cheng J, Ngo C, Kodambaka S, Sellinger A, Ratanathanawongs Williams SK, Yang Y. *RSC Adv*, 2014, 4: 51105–51110
- 94 Dasog M, Yang Z, Regli S, Atkins TM, Faramus A, Singh MP, Muthuswamy E, Kauzlarich SM, Tilley RD, Veinot JGC. *ACS Nano*, 2013, 7: 2676–2685
- 95 Yang J, Yin W, Van R, Yin K, Wang P, Zheng C, Zhu B, Ran K, Zhang C, Kumar M, Shao Y, Ran C. *Nat Commun*, 2020, 11: 4052
- 96 Stein IH, Steinhauer C, Tinnefeld P. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4193–4195
- 97 Jares-Erijman EA, Jovin TM. *Nat Biotechnol*, 2003, 21: 1387–1395
- 98 Chen H, Xu J, Wang Y, Wang D, Ferrer-Espada R, Wang Y, Zhou J, Pedraza-Tardajos A, Yang M, Tan JH, Yang X, Zhang L, Sychugov I, Chen S, Bals S, Paulsson J, Yang Z. *ACS Nano*, 2022, 16: 15450–15459
- 99 Li Q, He Y, Chang J, Wang L, Chen H, Tan YW, Wang H, Shao Z. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 14924–14927
- 100 Zhou T, Anderson RT, Li H, Bell J, Yang Y, Gorman BP, Pylypenko S, Lusk MT, Sellinger A. *Nano Lett*, 2015, 15: 3657–3663
- 101 Angi A, Sinelnikov R, Heenen HH, Meldrum A, Veinot JGC, Scheurer C, Reuter K, Ashkenazy O, Azulay D, Balberg I, Millo O, Rieger B. *Nanotechnology*, 2018, 29: 355705
- 102 Li YH, Buriak JM. *Inorg Chem*, 2006, 45: 1096–1102
- 103 de Villeneuve CH, Pinson J, Bernard MC, Allongue P. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 2415–2420
- 104 Stewart MP, Maya F, Kosynkin DV, Dirk SM, Stapleton JJ, McGuinness CL, Allara DL, Tour JM. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 370–378
- 105 Höhleim IMD, Kehrle J, Helbich T, Yang Z, Veinot JGC, Rieger B. *Chem Eur J*, 2014, 20: 4212–4216
- 106 Bunnett JF. *J Chem Educ*, 1961, 38: 278
- 107 Pellissier H, Santelli M. *Tetrahedron*, 2003, 59: 701–730
- 108 Wentrup C. *Aust J Chem*, 2010, 63: 979
- 109 Tadross PM, Stoltz BM. *Chem Rev*, 2012, 112: 3550–3577
- 110 Wittig G, Pieper G, Fuhrmann G. *Ber dtsh Chem Ges A B*, 1940, 73: 1193–1197
- 111 Roberts JD, Simmons Jr. HE, Carlsmith LA, Vaughan CW. *J Am Chem Soc*, 1953, 75: 3290–3291
- 112 Hoye TR, Baire B, Niu D, Willoughby PH, Woods BP. *Nature*, 2012, 490: 208–212
- 113 Lai M, Zhang Y, Zhao L, Huang YH, Zhang L, Fu W, Chen P, Wang XD, Zhu T, Yang Z. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202304056
- 114 Wolkin MV, Jorne J, Fauchet PM, Allan G, Delerue C. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 197–200
- 115 Eyre RJ, Goss JP, Briddon PR. *Phys Rev B*, 2008, 77: 245407

- 116 Kim S, Shin DH, Choi SH. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 253103
- 117 Dohnalová K, Poddubny AN, Prokofiev AA, de Boer WD, Umesh CP, Paulusse JM, Zuilhof H, Gregorkiewicz T. *Light Sci Appl*, 2013, 2: e47
- 118 Biteen JS, Lewis NS, Atwater HA, Polman A. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 5389–5391
- 119 Sweryda-Krawiec B, Cassagneau T, Fendler JH. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 9524–9529
- 120 Haber JA, Lewis NS. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 3639–3656
- 121 Zhai Y, Dasog M, Snitynsky RB, Purkait TK, Aghajamali M, Hahn AH, Sturdy CB, Lowary TL, Veinot JGC. *J Mater Chem B*, 2014, 2: 8427–8433
- 122 Purkait TK, Iqbal M, Islam MA, Mobarok MH, Gonzalez CM, Hadidi L, Veinot JGC. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7114–7120
- 123 Lai M, Wei L, Huang YH, Wang XD, Yang Z. *ACS Photonics*, 2024, 11: 2439–2449
- 124 Clark RJ, Aghajamali M, Gonzalez CM, Hadidi L, Islam MA, Javadi M, Mobarok MH, Purkait TK, Robidillo CJT, Sinelnikov R, Thiessen AN, Washington J, Yu H, Veinot JGC. *Chem Mater*, 2017, 29: 80–89
- 125 Javadi M, Michaelis VK, Veinot JGC. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 30
- 126 Buriak JM. *Chem Rev*, 2002, 102: 1271–1308
- 127 Wei L, Zhang H, Shi L, Yang Z. *Nanoscale*, 2024, 16: 6516–6521

Advance in solid-state synthesis and surface chemistry of silicon nanocrystals

Huai Chen^{1,2}, Ming Lai¹, Linfeng Wei¹, Jingpeng Li¹, Zhenyu Yang^{1*}

¹ Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry (Ministry of Education), Lehn Institute of Functional Materials, Institute of Green Chemistry and Molecular Engineering, School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

² School of Chemistry and Environment, Jiaying University, Meizhou 514015, China

*Corresponding author (email: yangzhy63@mail.sysu.edu.cn)

Abstract: Silicon nanocrystals benefit from natural abundance, remarkable stability, tunable chemical and physical properties, and excellent biocompatibility. These features make them vital in various research and industrial fields, including semiconductor industry, optoelectronic energy conversion, and biomedicine. The preparation of structures with special functions through controllable synthetic approaches and subsequent functionalization of materials are key approaches to advancing the fundamental understanding and applications of silicon nanocrystals. In this paper, we systematically review recent developments in the synthesis, surface chemistry, and applications of silicon nanocrystals based on the latest research findings of our research team. We discuss the brief history of the research on silicon nanocrystals, the structure-property relationships and common scientific issues in silicon materials chemistry, highlighting the applications of silicon nanocrystals in light emission, low-carbon technologies, and the biomedical fields. Finally, we analyze our results to identify current challenges and propose future research focuses on the physical and chemical mechanisms, common principles, and universal reaction rules.

Keywords: silicon nanocrystals, solid-state synthesis, surface chemistry, optoelectronic devices, photocatalysis, photoluminescence

doi: [10.1360/SSC-2024-0099](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0099)