

纳米粒子的控制生长和自组装研究进展

李峰 胡征 景苏 郑和根 忻新泉*

(南京大学配位化学研究所, 介观材料与化学实验室, 化学系, 南京 210093)

由于在纳米器件上有潜在应用, 通过化学方法控制的纳米粒子生长, 以及纳米粒子自组装的一维、二维和三维点阵受到人们的广泛关注。本文介绍了近年来纳米粒子的控制生长和组装研究的现状。主要探讨了有机稳定剂对纳米粒子形状和尺寸控制的影响。含配位基团和长链烷烃的有机化合物不但可以用作控制纳米粒子生长的稳定剂, 而且可以用作纳米粒子自组装的模板剂。

关键词: 纳米粒子 控制生长 自组装
分类号: O614

纳米科学与技术研究之所以引起世界各国的极大关注, 主要是纳米材料具有许多既不同于宏观物质, 又不同于微观粒子的奇特效应, 如: 量子尺寸效应, 表面效应, 小尺寸效应和宏观量子隧道效应等。对纳米材料的这些奇异特性的研究, 为人类按照自己的意志探索、设计和开发各类新型功能材料和器件开辟了一条全新的途径。同时, 也伴随着挑战, 其制备、研究和应用具有相当的难度。例如: 当纳米粒子的尺寸小于 10nm 时, 其表面原子数急剧增加, 以至达到 1nm 时的 99%。表面原子的巨大剩余成键能力使纳米粒子处于高能状态, 很不稳定, 而通常人们希望纳米粒子的尺寸和形状是可控并且稳定的。由于只有实现了对纳米粒子的有效控制和组装, 才可能进一步将其应用于微电子器件等高科技产品中, 纳米粒子的控制生长和组装一直是纳米材料科学研究中的难点、热点和前沿。

1 纳米粒子的控制生长

处于高能量状态的纳米粒子, 倾向于相互团聚并长大。环境的变化也可能影响纳米粒子的生长。因此, 常规方法制备的纳米粒子一般为尺寸分布较宽的不规则球形。在纳米粒子的成核-生长过程中, 如果环境是稳定且均匀的, 则有可能得到形状规则的纳米粒子。调节纳米粒子的成核-生长环境将有助于解决其尺寸和形貌控制问题, 这正是化学家所擅长的。已经报道的控制生长的纳米粒子有球形、棒状、正方形、六边形和三角形等不同形状。

1.1 控制生长的球形纳米粒子

在无氧条件下, 将二甲基镉 (Me_2Cd) 注射到含三正辛基膦 (TOP) 或氧化三正辛基膦 (TOPO) 的硫化二(三甲基硅) [(TMS) $_2$ S] { 锑化二(叔丁基二甲基硅) [(BDMS) $_2$ Te] 或硒化二(三甲基硅) [(TMS) $_2$ Se] } 的热溶液中 (如 Scheme 1A 所示), Bawendi M. G. 及其合作者成功地合成

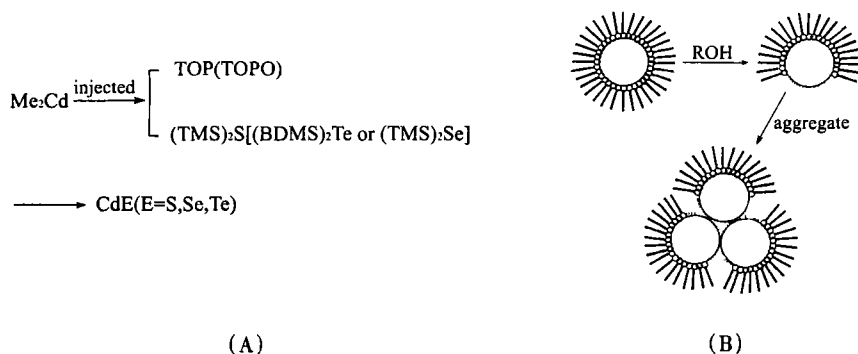
收稿日期: 2000-12-13。收修改稿日期: 2001-03-01。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29631040)。

* 通讯联系人。

第一作者: 李峰, 男, 37岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米粒子的控制生长与组装。

出 CdE (E = S, Se, Te) 球形纳米粒子^[1]。CdE 纳米球的平均粒径偏差 < 4%, 并且球形纳米粒子的粒径可在 1.2 ~ 11.5 nm 范围内调控。由于 TOP(TOPO) 在生成的 CdE 球形纳米粒子的表面上通过磷配位原子与纳米粒子结合, 形成类似油包水型胶束的保护层(如 Scheme 1B 所示), 在阻止纳米粒子团聚的同时, 也为纳米粒子生长提供了一个相对均匀的环境, 有利于球形纳米粒子的生成。由于磷原子与纳米粒子表面的金属离子形成的配位键可以显著降低纳米粒子的表面能, 纳米粒子的稳定性显著增加。在溶液中加入可以置换 TOP(TOPO) 并吸附在纳米粒子表面上的低碳醇 (ROH, R = CH₃ or CH₂CH₃), 粒径较大的纳米粒子首先聚沉, 可以有效分离不同尺寸的纳米粒子。



Scheme 1

随后, Brust M. 等将由 H₂[AuCl₄] 还原得到的含 Au 纳米粒子的水溶胶与含长链烷基硫醇 (C₆ ~ C₁₈) 的甲苯溶液混合、剧烈搅拌, 纳米粒子从水相转移到油相, 得到巯基修饰的球形纳米粒子^[2]。硫醇通过巯基在球形 Au 纳米粒子的表面也形成如 Scheme 1B 所示的保护层。Pt、Ag 等金属的球形纳米粒子可以用类似方法合成。

用低碳醇置换纳米粒子表面的保护层可用于不同粒径纳米粒子的分级。有趣的是, 当用不同稳定剂交换纳米粒子表面的保护层时, 纳米粒子的粒径增加^[3], 可以用来控制纳米粒子粒子的生长。如: 用十五烷基胺交换保护 Au 纳米粒子的三苯基膦配体, 可以控制球形 Au 纳米粒子的尺寸从 1.4 nm 生长到 5 nm。纳米粒子粒径增长的原因还不清楚, 可能是稳定剂在纳米粒子表面的交换为纳米粒子的相互接触提供了机会所至。

使用稳定剂是球形和其它形状纳米粒子控制生长技术的共同点之一, 有关研究相对较多。一些有机化合物, 如: 有机膦、脂肪胺类、含长链烷烃的硫醇、表面活性剂以及一些高分子化合物等都可以作为控制不同类型纳米粒子生长的稳定剂。这些有机化合物分子都含有配位基团, 分子的链长一般在 C₆ ~ C₁₈ 之间。稳定剂的用量一般要远远高于被保护的纳米粒子的量。

球形纳米粒子的控制生长仍然存在一些挑战。由于需要较高的晶化温度, 晶态球形的氧化物和氮化物纳米粒子难以得到^[4]。采用非水溶剂体系, Colvin V. L. 及其合作者合成了单分散的 TiO₂^[5], Alivisatos A. P. 领导的研究小组得到了 Fe₂O₃ 和 CuO 等简单氧化物纳米晶^[6]。他们制备的氧化物纳米晶粒径均匀, 纳米粒子之间的团聚也可以阻止, 但是纳米晶的形貌仍然无法有效控制。通过先还原二聚二(二甲胺基)锡 {[Sn(NMe₂)₂]₂}, 生成的球形 Sn 纳米粒子再氧化, Chaudret B. 及其合作者得到了球形 SnO₂ 纳米粒子^[7]。但是, 由于纳米粒子表面的有机化合物保护层在氧化反应过程中被破坏, 纳米粒子间团聚严重。

1.2 棒状纳米粒子的合成

与球形纳米粒子相比,控制棒状纳米粒子的生长要困难得多。虽然通过电化学还原可以得到棒状的金属纳米粒子^[8,9],但是,其尺寸难以有效控制。直到1999年,才由Li M.等利用偶连合成方法首次得到尺寸和形状基本可控的棒状BaCrO₄纳米粒子^[10]。他们发现微乳液中反转胶束表面间的作用,可用于纳米粒子的偶合生长和组装。通过控制反应物间的摩尔比及其在微乳液的反转胶束中的浓度,可以得到棒状BaCrO₄纳米粒子。随后,Peng X.等在水热体系中(250~360℃),通过调节表面活性剂的组成,生长时间和生长温度,控制纤锌矿型CdSe纳米晶体在不同方向上的生长速度,得到了不同尺寸的棒状CdSe纳米粒子(图1)^[11]。由于

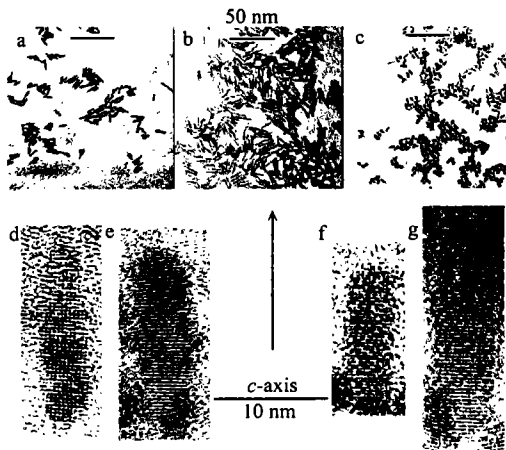


图1 控制生长的棒状CdSe纳米粒子

Fig. 1 Controlled growth of CdSe nanorods
(in *Nature*, 2000, 404, 59)

在生长速率快时,纤锌矿型CdSe固有的各向异性使其在c-轴方向上的生长速率较快,大幅度提高生长速率(较高温度条件下),则得到棒状纳米粒子。棒状纳米粒子的长轴方向就是纤锌矿型CdSe晶体的c-轴。当总生长速率慢时(反应温度较低),由于球形具有最小的表面面积,优先得到类似球形的纳米粒子。实验表明:只有在纯的TOPO表面活性剂中加入5%~20%具有较强配位能力的己基膦酸(HPA)后才能有效控制纳米粒子的形状,得到棒状CdSe纳米粒子。最近,Chen C. C.等采用微乳液法,在室温条件下,通过控制微乳液的形状,也得到了棒状CdS(Se)纳米粒子^[12]。目前得到的棒状纳米粒子非常有限,其尺寸和形状控制也有待改进。

如果棒状纳米粒子的晶体生长速度至少在两个方向上是相同的,那么将得到类似立方体形的纳米粒子^[13,14]。在TiO₂存在下的sol-gel体系中,Shen J.及其合作者得到了类似立方体形的PbS纳米粒子^[15]。Richards R.等则利用气溶胶技术制备了类似立方体形的MgO纳米粒子^[16],但是MgO纳米粒子间的团聚严重。如果棒状纳米粒子的晶体生长在一维方向上继续进行下去,将得到纳米线或纳米管,有关研究报道很多^[17~20],因篇幅所限本文不作详细讨论。

从上述实验事实可以看到,影响棒状纳米粒子生长的主要因素可能是纳米粒子的晶体结构和性质。纳米粒子首先要具有各向异性,才可能生长得到纳米棒。例如,较高反应温度条件下,纳米粒子晶体结构的各向异性表现为在不同方向上生长速率的差异,结果生长得到纳米棒^[11]。所以,在一定条件下棒状纳米粒子的形成可能受化学反应动力学控制。由于球形具有较低的能量(表面积较小),当生长速度较慢时,一般得到稳定的球形纳米粒子^[11]。因此,球形纳米粒子的生长可能受化学热力学控制。事实上,影响纳米粒子生长的因素比较复杂,一些外部条件,如:微波、激光和超声波的辐照都可能对纳米粒子的生长构成较大影响。溶剂、微乳液的组成和形状以及表面活性剂的结构等也是影响纳米粒子生长的重要因素。

1.3 三角形和六边形纳米粒子的合成

三角形和六边形的纳米粒子的化学合成比较少见。最近,在氧化还原化学反应体系中,三角形和六边形纳米粒子的合成也有进展。Reetz M. T.及其合作者发现^[21],在还原二环辛二烯镍制备镍纳米粒子时,加入的表面活性剂-四正辛胺葡糖酸盐α位的羟基,可能是决定能否

得到三角形 (图 2) Ni 纳米粒子的决定因素。Chen Z. Y. 等采用超声辐射光还原技术得到了六边形 (图 3) 的 Au 纳米粒子^[22]。研究发现:不但超声辐射时间和金离子的浓度,而且加入的聚乙烯醇的浓度及其中所含杂质对控制 Au 纳米粒子的形状都有一定影响。目前,制得的三角形和六边形纳米粒子的尺寸和形状尚不能有效控制,氧化物和硫化物的三角形和六边形纳米粒子也未见文献报道。

1.4 小 结

纳米粒子的化学控制生长技术正在快速发展,目前,可以得到球形、棒状、三角形和六边形等形状的纳米粒子。该技术有以下几个特点:

(1) 使用含配位基团的有机化合物或表面活性剂作为纳米粒子的稳定剂,调节纳米粒子的生长环境。通过稳定剂的有机长链可以有效地阻止纳米粒子之间的团聚,得到单分散的纳米粒子体系。

(2) 由于球形具有较低的能量,在稳定剂保护下,纳米粒子优先生长得到球形纳米粒子。棒状、三角形和六边形纳米粒子的形成则可能与纳米粒子的晶体结构和性质有关。稳定剂的结构和微乳液的形状也是影响纳米粒子形貌的重要因素。反应物的浓度以及反应方法等都对控制纳米粒子的形貌有直接影响。

(3) 反应温度不同,纳米粒子的形貌往往明显不同。在较低温度条件下,一般得到球形纳米粒子;反之,则可能得到其它形状的纳米粒子。

(4) 加入低碳醇可以破坏纳米粒子表面的保护层,粒径较大的纳米粒子因此首先团聚,从体系中分离出来。不同粒径的纳米粒子可以通过加入低碳醇分离。不同稳定剂(长链)在纳米粒子表面的交换可以导致纳米粒子的粒径增加,可用来控制纳米粒子的尺寸。

存在的问题:

(1) 由于现有方法的反应温度一般在 360℃ 以下,不适用于一些重要纳米材料的控制生长,如:虽然球形纳米粒子的控制生长技术日趋成熟,但是一些有重要应用价值的氧化物、氮化物球形纳米晶的合成有待突破。有关棒状、三角形和六边形纳米粒子的合成研究进展较慢。

(2) 人们对纳米粒子的结构、性质和形貌的关系尚知之甚少。纳米粒子的尺寸和形状可能

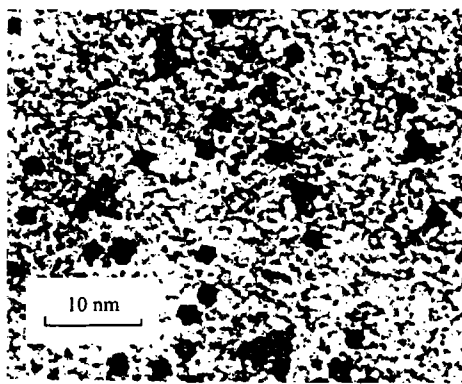


图 2 形状可控的三角形纳米粒子

Fig. 2 Shape-controlled trigonal Ni nanoparticles
(in *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 4631)

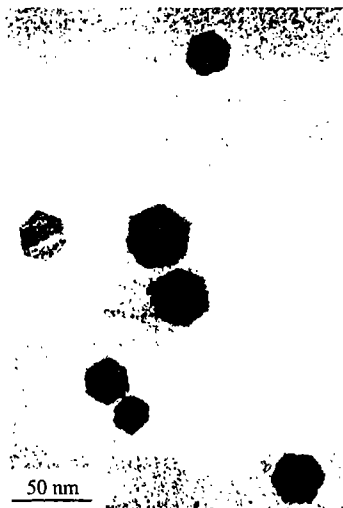


图 3 六边形的 Au 纳米粒子

Fig. 3 Hexagonal Au nanoparticles
(in *Chem. Mater.*, 1999, 11, 2310)

是多种因素共同作用的结果, 其控制生长技术的进一步突破可能有赖于对这些因素之间关系的进一步理解。

2 纳米粒子的组装

开展纳米粒子组装研究具有非常重要的理论和应用价值。据预测, 三维有序排列的纳米粒子具有的各向异性, 将导致材料奇异的光学、电学、磁学和化学性质。精确控制生长的球形和棒状纳米粒子则为进一步深入研究它们的组装及组装后的性质奠定了基础。

2.1 一维组装的纳米粒子

一维定向排列的纳米粒子在微电子器件的设计中极为重要, 但是由于纳米粒子的能量较高, 纳米粒子的一维组装是比较困难的。Homayak G. L. 等利用多孔氧化铝有序的孔道作为模板得到了线型排列的 Au 纳米粒子^[23]。通过调节孔径, 可以控制纳米粒子一维组装的直径。采用聚吡咯作为连接剂, 多孔氧化铝作模板, Feldheim D. L. 及其合作者得到了由球形 Au 纳米粒子组成的一维点阵(图 4)^[24]。这种纳米粒子一维组装技术需要无机和有机模板剂, 组装后还要将无机模板剂溶解除去, 操作复杂。另外, 该技术尚不能有效调控一维点阵的长度和走向。虽然 BaCrO₄ 纳米棒(图 5)可以通过表面上有机模板剂的长链烷烃基团相互耦合、组装得到一维的点阵^[10], 但是, 一维点阵的长度也有限。

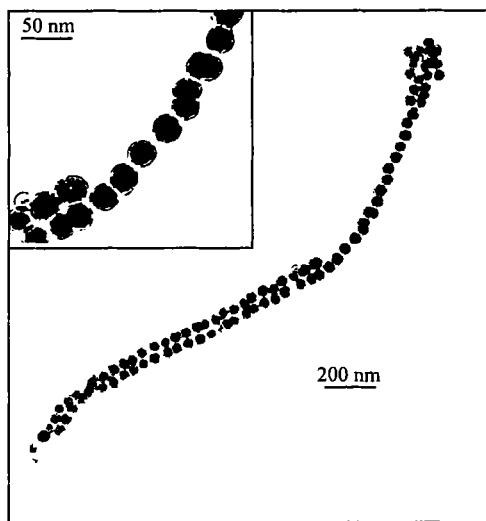


图 4 球形 Au 纳米粒子的一维自组装

Fig. 4 One-dimensional self-assembly of Au nanoballs
(in *Chem. Mater.*, 1998, 10, 1214)



图 5 棒状 BaCrO₄ 纳米粒子的一维自组装

Fig. 5 One-dimensional self-assembly of BaCrO₄ nanorods
(in *Nature*, 1999, 402, 394)

纳米粒子化学模板自组装的一维点阵的长度可能与纳米粒子间的偶合作用力(分子间力)有关。由于偶合作用力的强度有限, 所以纳米粒子在偶合作用下自组装的长度也有限。到目前为止, 有关纳米粒子一维自组装的报道远少于二维组装的纳米粒子。

2.2 二维组装的纳米粒子

2.2.1 球形纳米粒子的化学模板二维自组装

1993 年, Mirkin C. A. 等发现用巯基修饰的低聚核苷酸(DNA)片段保护的球形 Au 纳米粒子(14nm)可以自组装得到二维的点阵(图 6), 纳米粒子之间的距离决定于 DNA 片段的长

度^[25]。通过加热处理,组装的纳米粒子聚集体可以重新被分散到液相里。DNA 在这里起连接剂或模板剂作用。用烷基硫醇作模板剂,如果两种不同尺寸的 Au 纳米粒子的粒径满足间隙固溶体的形成条件,则可以自组装形成具有双重密堆积结构(图 7)的二维超晶格^[26]。利用化学模板自组装技术,还可以得到球形 CdS、CdSe 和 Ag₂S 等纳米粒子组成的二维超晶格^[27, 28]。研究发现,纳米粒子的粒径(d)和模板剂烷基链长(l)之比在 1~4 之间时,才可能得到纳米粒子二维自组装的超晶格, d/l 为 2 或 3 时最好,如:2~6nm 的 Pt 纳米粒子在辛硫醇和十二烷基硫醇的保护下可以得到二维的超晶格。二维组装的纳米粒子多为尺寸大小均匀、单分散的球形纳米粒子。端基官能化的模板剂一般就是控制纳米粒子生长时加入的稳定剂,主要有巯基化合物、氨基化合物, DNA、有机膦、四烷基季铵盐和一些高分子化合物等有机化合物。纳米粒子二维自组装形成的超晶格中,纳米粒子的间距等于连接剂的链长。

2.2.2 纳米棒的化学模板自组装

纳米棒的形状和尺寸控制比较困难,因此其二维自组装仅见于利用偶连合成方法得到的 BaCrO₄ 纳米棒(图 8A)^[10]。纳米棒聚集组成假长方形($90^\circ < \theta < 100^\circ$)的点阵。纳米粒子间的距离为 2nm,与表面活性剂分子(AOT)的长度一致。Li M. 等认为:BaCrO₄ 纳米粒子在微乳液中生长时,表面活性剂覆盖在棱形的纳米粒子的表面上(图 8B),形成保护层。表面活性剂单层膜间的偶合作用诱导晶体沿一定方向生长,在控制纳米粒子的形状和尺寸的同时,导致纳米粒子优先在同时具有棱柱长轴和最大面积的平面上聚集,形成一维链(图 5)。这种一维的链进一步沿另一方向上生长就可以得到二维的超晶格(图 8A)。纳米粒子化学模板自组装过程基本可以用类似机理解释。

由于纳米粒子的尺寸控制和团聚问题有待解决,有关类似立方体形纳米粒子组装研究报道较少。Shen J. 等在 TiO₂ 存在下的 sol-gel 体系中合成得到了有序排列的类似立方体形(图 9)PbS 纳米粒子^[15]。Vaucher S. 等采用微乳液技术,得到了由类似正方形普鲁士兰组成的超晶格^[14]。

2.2.3 其它纳米粒子二维组装技术

Whitesides G. M. 及其合作者发现将端基官能化的烷基硫醇 [$\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{X}$, $\text{X} = \text{CO}_2\text{H}$,

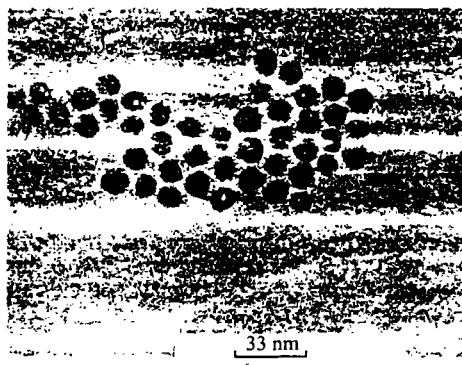


图 6 通过 DNA 二维自组装的球形 Au 纳米粒子
Fig. 6 Two-dimensional self-assembly of Au nanoballs by DNA
(in *Nature*, 1996, 382, 609)

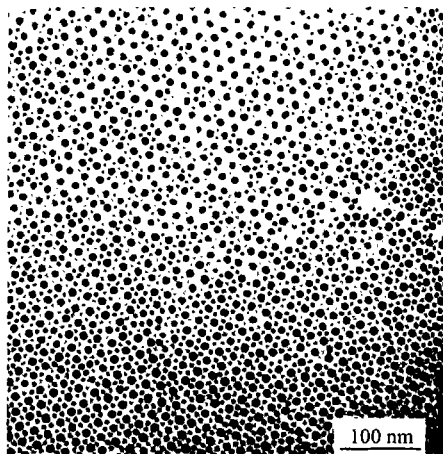


图 7 通过 RSH 二维自组装的球形 Au 纳米粒子
Fig. 7 Two-dimensional self-assembly of Au nanoballs by RSH
(in *Nature*, 1998, 396, 444)

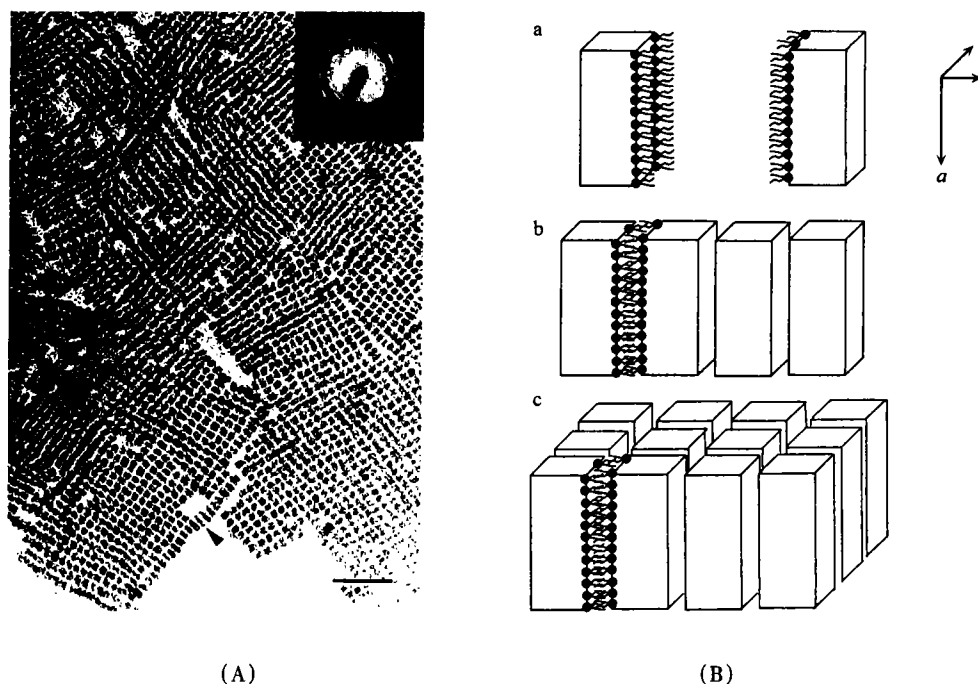


图8 棒状 BaCrO_4 的二维自组装(A)和纳米粒子在表面活性剂偶合作用下自组装为一维链和二维超晶格的机理(B)

Fig. 8 Two-dimensional self-assembled BaCrO_4 nanorods (A) and the proposed model for the surfactant-induced self-assembly of nanoparticles chains and superlattices (in *Nature*, 1999, 402, 394)

SO_3H , OH] 拓印到表面镀有 Ag, Au, Pd 或 Cr 纳米膜的单晶 Si 衬底表面上以后, 可得到由自组装单分子膜(SAM)组成的二维图形。由于巯基优先与金属纳米膜连接, 烷基硫醇另一端连的官能团(亲 CaCO_3)则可以控制 CaCO_3 晶体在这些特定的区域内成核生长^[29], 从而得到由 CaCO_3 晶体二维自组装的图形。该技术从另一个角度揭示了纳米粒子自组装生长的规律。另外, 氧化沉积在 LaAlO_3 表面上的 Pd 纳米膜, 生成的 PdO_2 可以自动有序化排列, 得到由“tips”组成的二维阵列^[30]。Pd 纳米膜的厚度、粒度、氧化和退火条件决定了 PdO_2 “tips”的形成。这些纳米粒子自组装技术的问题是纳米粒子的形貌难以控制, 纳米粒子粒径较大且不均匀, 有时粒径甚至超出纳米量级^[30]。

物理方法同样也可用于纳米粒子的组装。Brune H. 等采用气相沉积技术得到了由 Fe 三角形纳米粒子组成的二维点阵(图 10)^[31]。纳米粒子生长采用表面沉积有 Cu 膜的 Pt 片作衬底, 并在高真空条件下进行。离子溅射技术同样可以得到纳米粒子二维组装的超晶格^[32]。说明

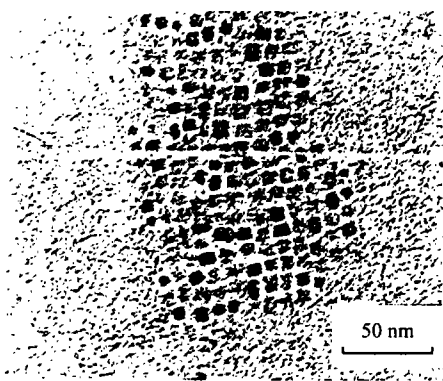


图9 二维自组装的类似立方 PbS 纳米粒子。
Fig. 9 Pattern of two dimensional self-assembled cubic PbS nanoparticles (in *Chem. Mater.*, 1997, 9, 1598)

发展新的纳米粒子自组装技术不但必要,而且是可能的。

2.3 化学模板三维自组装的球形纳米粒子

化学模板三维自组装的纳米粒子也可以得到超晶格,但仅见三维模板组装的球形纳米粒子。适当改变球形纳米粒子的二维自组装条件,可以方便地得到纳米粒子三维自组装的晶体。如: Bawendi M. G. 领导的小组将用三烷基膦硫酸盐保护的球形 CdSe 纳米粒子(2nm)分散到烷烃中,得到稳定的溶胶。然后,在 80℃、常压条件下加入到含 10% 辛醇的辛烷中,缓慢减压。随着低沸点辛烷的挥发,球形纳米粒子三维自组装得到平面型晶体^[27]。

二元醇还原 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (acac = acetylacetonate, $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$) 时 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 发生热分解,在油酸和油酰胺的保护下,可以得到单分散的复合物 FePt 球形纳米粒子^[33],这些纳米粒子自组装得到面心立方的三维超晶格(图 11)。在热处理条件下,该面心立方相可以向面心四方相转变。这种三维自组装的纳米粒子的化学和机械特性使其可以用作高密度磁转换材料。

2.4 小结

目前,纳米粒子的自组装有化学和物理两种方法。化学模板自组装方法简单、方便,可用于纳米粒子的一维、二维和三维自组装。其特点是:

(1) 要求纳米粒子尺寸和形状可控。报道的自组装的纳米粒子多为球形纳米粒子,也有纳米棒和纳米正方形,尚未见化学模板自组装的六边形和三角形纳米粒子。

(2) 纳米粒子自组装时,纳米粒子间靠模板剂连接。模板剂的主链是六个至十八个碳的烷烃,其一端或两端连接具有一定配位能力的官能团,如: SH 、 OH 、 NH_2 、 COOH 等。DNA、AOT 和 PVA 等高分子化合物也可以用作纳米粒子化学自组装的模板剂。模板剂间的相互偶合作用力可以将纳米粒子连接起来,组成一维、二维和三维的超晶格。在超晶格中,纳米粒子间的距离等于模板剂的链长。

(3) 通常情况下,组装纳米粒子的模板剂也是控制纳米粒子生长的表面活性剂或稳定剂。

(4) 纳米粒子二维化学模板自组装研究已经相当深入,而纳米粒子的一维和三维化学模

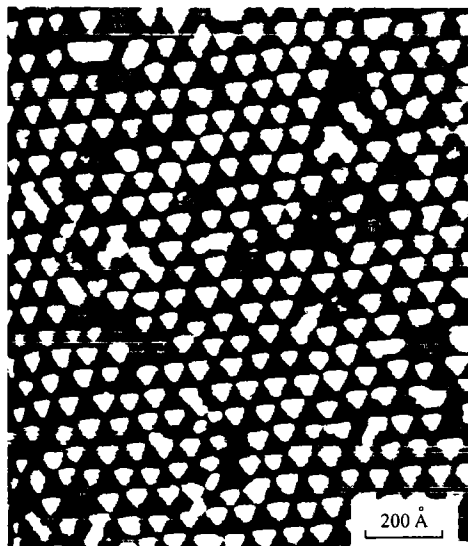


图 10 三角形 Fe 纳米粒子组成的周期性点阵的 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of a periodic array of Fe nanoparticles
(in *Nature*, 1998, 394, 451)

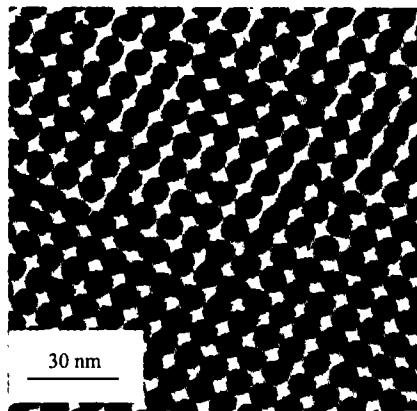


图 11 球形 PtFe 纳米粒子的三维自组装

Fig. 11 Three-dimensional self-assembly of PtFe nanoballs
(in *Science*, 2000, 287, 1989)

板自组装研究遇到了一定困难。纳米粒子组成的一维链的长度和走向还不能有效控制,有时这种一维链也是不规则的。而纳米粒子三维化学模板自组装的产品往往超出纳米量级,以至达到微米量级,产品形状也无法控制,从而严重限制了纳米粒子三维自组装产品的应用和性质研究。

解决纳米粒子控制生长和自组装现有问题需要拓宽思路,发展新的纳米粒子控制生长和组装技术。基于室温固相化学反应,我们实验室开创了一个可用于不同种类纳米材料制备的新技术-固相化学反应纳米材料制备技术^[34~36]。在纳米粒子的控制生长和三维自组装产品的尺寸和形状控制技术上也取得了一定突破,有关研究工作待发表。

3. 展 望

50年代末,美国著名物理学家,诺贝尔奖获得者 Feynman Richard P. 曾经梦想不断缩小生成装置,以至最后按需要排布原子以制造产品。近几年纳米科技的飞速发展已经使 Feynman 的梦想成为现实。纳米体系的控制生长和组装在近几年取得了飞速发展,今后应从以下几个方面寻求突破:

(1) 纳米体系控制生长的新技术。由于现有技术难以支持高于 400℃ 的退火处理,不能满足一些重要的半导体材料,如:氧化物、氮化物等纳米粒子的控制生长。开拓新的纳米粒子控制生长技术一直是化学家和物理学家共同探索的课题。纳米三角形、纳米六边形、纳米正方形的控制生长技术也有待进一步发展,以满足纳米粒子组装的需要。

(2) 纳米粒子一维、二维和三维组装新技术。用化学模板技术控制纳米粒子在一维方向上排列得更长、更精确已经非常困难;纳米粒子三维自组装产品的形状和尺寸控制也期待新技术的诞生。

(3) 控制生长的纳米体系及其组装产品的性质研究。已有结果表明:二维组装的纳米粒子在磁转换材料、光电材料等方面都有突出的性质。理论上预测,在一维组装的纳米粒子间有光电信号传输,三维组装的纳米粒子应该具有各向异性。有关研究将取决于纳米粒子组装技术是否能有所突破,也将直接影响到纳米材料在微电子器件中的应用。

参 考 文 献

- [1] Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 8706.
- [2] Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D. J., Whyman R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 801.
- [3] Brown L. O., Hutchison J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 882.
- [4] Scola E., Sanchez C. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 3217.
- [5] Trentler T. J., Denler T. E., Bertone J. F., Agrawal A., Colvin V. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 1613.
- [6] Rockenberger J., Scher E. C., Alivisatos A. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 11595.
- [7] Nayral C., Ould-Ely T., Maisonnat A., Chaudret B., Fau P., Lescouezères L., Peyre-Lavigne A. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**, 61.
- [8] Yu Y. Y., Chang S. S., Lee C. L., Wang C. R. C. *J. Phys. Chem.*, **1997**, **101**, 6661.
- [9] Mohamed M. B., Ismail K. Z., Link S., El-Sayed M. A. *J. Phys. Chem.*, **1998**, **102**, 9370.
- [10] Li M., Schnablegger H., Mann S. *Nature*, **1999**, **402**, 394.
- [11] Peng X., Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A. P. *Nature*, **2000**, **404**, 59.
- [12] Chen C. C., Chao C. Y., Lang Z. H. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**, 1516.

- [13]Ahmadi T. S., Wang Z. L., Green T. C., Henglein A., El-Sayed M. A. *Science*, **1996**, **272**, 1924.
- [14]Vaucher S., Li M., Mann S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**(11), 1793.
- [15]Hao E., Yang B., Yu S., Gao M., Shen J. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**, 1598.
- [16]Richards R., Li W., Decker S., Davidson C., Koper O., Zaikovski V., Volodin A., Riecker T., Klabunde K. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 4921.
- [17]Zhang Y., Ichihashi T., Landree E., Nihey F., Iijima S. *Science*, **2000**, **285**, 1719.
- [18]Kong J., Franklin N. R., Zhou C., Chapline M. G., Peng S., Cho K., Dai H. *Science*, **2000**, **287**, 622.
- [19]Wang W., Geng Y., Qian Y., Ji M., Liu X. *Adv. Mater.*, **1998**, **10**(17), 1479.
- [20]Hu J., Lu Q., Deng B., Tang K., Qian Y., Li Y., Zhou G., Liu X. *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, **2**, 569.
- [21]Bradley J. S., Tesche B., Busser W., Maase M., Reetz M. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 4631.
- [22]Zhou Y., Wang C. Y., Zhu Y. R., Chen Z. Y. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**, 2310.
- [23]Homayak G. L., Kroll M., Pugin R., Sawitowski T., Schmid T., Bovin J. O., Karsson G., Hofmeister H., Hopfe S. *Chem. Eur. J.*, **1997**, **3**, 1951.
- [24]Marinakos S. M., Brousseau L. C., Jones III A., Feldheim D. L. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 1214.
- [25]Mirkin C. A., Letsinger R. L., Mucic R. C., Storhoff J. J. *Nature*, **1996**, **382**, 609.
- [26]Kiely C. J., Fink J., Brust M., Bethell D., Schiffrin D. J. *Nature*, **1998**, **396**, 444.
- [27]Murray C. B., Kagan C. R., Bawendi M. G. *Science*, **1995**, **270**, 1335.
- [28]Motte L., Billoude F., Lacaze E., Douin J., Pileni M. P. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**, 138.
- [29]Aizenberg J., Black A. J., Whitesides G. M. *Nature*, **1999**, **398**, 495.
- [30]Aggarwal S., Monga A. P., Perusse S. R., Ramesh R., Ballarotto V., Williams E. D., Chalamala B. R., Wei Y., Reuss R. H. *Science*, **2000**, **287**, 2235.
- [31]Brune H., Giovannini M., Bromann K., Kern K. *Nature*, **1998**, **394**, 451.
- [32]Facsco S., Dekorsy T., Koerdts C., Trappe C., Kurz H., Vogt A., Hartnagel H. L. *Science*, **1999**, **285**, 1551.
- [33]Sun S., Murray C. B., Weller D., Folks L., Moser A. *Science*, **2000**, **287**, 1989.
- [34]Ye X. R., Jia D. Z., Yu J. Q., Xin X., Xue Z. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**, 941.
- [35]Yu X., Li F., Xin X. *J. Am. Ceramic. Soc.*, **2000**, **83**(4), 964.
- [36]Li F., Yu X., Pan H., Wang M., Xin X. *Solid State Sci.*, **2000**, **2**(8), 767.

Controlled Growth and Self-assembly of Nanoparticles

LI Feng HU Zheng JING Su ZHENG He-Gen XIN Xin-Quan

(*Coordination Chemistry Institute, Mesoscopy Chemical Laboratory, Department of Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093*)

Controlled growth of nanoparticles and their self-assembly into one-, two-, three-dimensional array by chemical methods are currently attracting considerable attention for the potential applications in nanodevices. This article mainly focuses on the shape and size control of nanoparticles with organic stabilizers, which have one (or more) coordination group and long alkyl chain. The organic stabilizers can also be used as the templates of nanoparticle self-assembly. We then discuss the current status of controlled growth of nanoparticles and their self-assembly.

Keyword: controlled growth self-assembly nanoparticles