

功能化 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶的制备及其光学性能的研究

郭磊 蔡晓晶 陈莉 陈苏*
(南京工业大学化学化工学院, 南京 210009)

摘要: 以氯化锌、氯化镉和硫化钠为原料, 采用巯基乙醇为表面修饰剂, $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 为溶剂, 制得未团聚且分散均匀的纳米晶溶液, 同时得到表面富含羟基基团不同锌镉组成的复合 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶。利用 FTIR、EDS、UV-Vis、XRD、荧光光谱(PL)考察了复合纳米晶结构和光学性能的关系, 并利用紫外灯摄像技术对 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶的光致发光性能进行研究。结果表明巯基乙醇配体不是简单的物理吸附于纳米晶表面, 而是以化学键的形式和纳米晶表面金属原子相结合。采用巯基乙醇为配体制备的纳米晶体, 通过改变 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 中 Cd 的含量, 能够获得从紫外光到可见光范围的发光材料。

关键词: $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$; 巯基乙醇; 纳米晶; 光学性能

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1577-05

Functional $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ Nanocrystals: Synthesis and Optical Properties

GUO Lei CAI Xiao-Jing CHEN Li CHEN Su*
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: Zinc chloride, cadmium chloride and sodium sulfide were used as raw materials to fabricate hydroxyl coated $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals with 2-mercaptoethanol (ME) as the organic ligand. The nanocrystals as prepared were well dispersed in $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ solution without any aggregation. The structure and optical properties of the these nanocrystals were studied by FTIR, UVVis, XRD, EDS and photoluminescence spectrum (PL). The digital camera was also used to directly take the photos of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals under UV-lamp. The results indicate that these nanocrystals are with good photoluminescence properties and the formation of robust bonding between ZnS nanocrystals and the organic ligand occurs in this case. It is also shown that optical materials with wavelength ranging from ultraviolet to visible light can be achieved by properly controlling Cd^{2+} doping concentration along with using 2-mercaptoethanol (ME) as the organic ligand.

Key words: $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$; mercaptoethanol; nanocrystals; optical properties

半导体纳米晶由于存在着显著的尺寸效应、表面效应、量子效应, 使其具有超快速的光学非线性响应及光致发光特性, 近年来, 它们的光物理性质和化学性质引起学者们广泛的关注^[1-4]。其中复合半导体材料由于其优越的综合性能一直是人们研究的热点^[5-9]。 ZnS 和 CdS 都是直接带隙宽禁带 II-VI 族的半导体材料, 通过改变 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 中 Cd 的含量, 调节这

种三元化合物的发射波长, 有望获得从紫外光到可见光范围的发光器件。此外, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 又是潜在的光导器件, 在制备激光二极管方面及发光性纳米晶聚合物复合材料方面有非常广阔的应用前景^[10-11]。

制备复合 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 晶体的方法有气相沉积法 (CVD)^[12], 连续式离子层吸附法 (SILAR)^[13], 液相法^[14-16] 等。Chen 等^[17] 利用微乳液法制备出结构可控的

收稿日期: 2007-05-14。收修改稿日期: 2007-07-27。

国家自然科学基金资助项目 (No.20576053)。

*通讯联系人。E-mail: chensu@njut.edu.cn

第一作者: 郭磊, 男, 26岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能复合材料。

$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶,对其结构性能进行了研究。Ekoko 等^[18]以聚乙烯醇为表面修饰剂在水溶液中合成了复合锌镉纳米微粒。Wang 等^[9]在室温条件下以 KBH_4 、S 为原料,在不同有机溶剂中,通过氧化还原反应制得 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米粒子。黄风华^[15]采用硫脲作为表面修饰剂,在水醇溶液中合成了复合锌镉纳米粒子。然而,制备方法的差异导致所制备的纳米晶体性质也有显著不同,同时,所选用的化学修饰剂的不同,亦会改变纳米晶体的晶粒大小、结构和性能。在这些方法中,液相法制备的纳米晶由于具有粒径均一细小、化学组成和粒径大小易于控制等特点从而备受关注。本工作采用液相法以氯化锌、氯化镉为原料,选用巯基乙醇为表面修饰剂,以 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 为溶剂,得到表面富集羟基且分散均匀的复合 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶。考察了复合纳米晶结构和光学性能的关系规律,并利用紫外灯摄像技术对 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶的光致发光性能进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂及原料

氯化锌(ZnCl_2)、氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$)、2-巯基乙醇(ME)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为国产分析纯试剂,未经进一步纯化,所用水为去离子水。

1.2 纳米晶的制备

称取一定量的氯化锌加入有 40 g DMF 溶液的锥形瓶中,按照不同的 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 物质的量的比,磁力搅拌下依次加入一定量的氯化镉水溶液,10 mmol 的巯基乙醇;在室温下磁力搅拌 10 min,再将溶于水的硫化钠缓慢滴加;溶液很快变混浊,持续搅拌得到透明稳定的巯基乙醇表面修饰的纳米晶分散液。在制备中采用如下比例: $\text{ME}/(\text{Zn}^{2+}+\text{Cd}^{2+})/\text{S}^{2-}=2/1/0.6$ (mol/mol)。根据镉含量增加的顺序,各样品编号为 a、b、c、d、e, $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ (mol/mol) 分别为 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1。对于需要用来做 FTIR 或 XRD 等表征测试的纳米晶,将一定量去离子水和丙酮的混合溶剂(1/1, V/V)加入至样品中得到纳米晶分散溶液,使纳米粒子沉淀出来,用该溶剂将沉淀物洗涤离心分离数次,再将充分洗涤后的固体在 80 °C 下烘干。

1.3 分析及表征

傅里叶红外光谱分析(FTIR)用 KBr 压片,采用美国产 AVATAR-360 傅里叶红外光谱仪(扫描区间为 $1900\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次);紫外光谱(UV-Vis)在 Perkin-Elmer Lambda 900

紫外-可见光分光光度计上测定;X 射线衍射分析(XRD)样品在 Bruker D8 Advance 型的 X 射线衍射仪上进行分析测试($\text{Cu K}\alpha$ 作为辐射源,管压 40 kV,管电流 30 mA,波长 $\lambda=0.15406\text{ nm}$,采用 Ni 滤片去除 $K\beta$ 射线,扫描速度: $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$);能量分散光谱仪(EDS)分析在荷兰 Philips-FEI 公司产 QUANTA 200 上进行,与 SEM 联用,测试纳米晶的化学元素组成(死时间为 30%,计数率 1000 以上);采用 Cary Eclipse 型荧光分光光度计测定样品的荧光光谱,以波长为 300 nm 的激光作为激发光源。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

以巯基乙醇为配体分别按不同锌镉比例制备了 5 种纳米晶体,以制备的 ZnS 纳米晶为例进行红外分析。图 1 为经巯基乙醇修饰的 ZnS 纳米晶的 FTIR 谱图,纳米晶在测试前用溶剂给予了充分洗涤干燥。如图 1 所示,在 1060 cm^{-1} 与 1000 cm^{-1} 出现明显的红外吸收,这是 C-O 键的吸收峰,在 1420 cm^{-1} 处的红外吸收为亚甲基的对称变形振动吸收峰,同时,红外谱图在 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 出现 2 个弱峰,这是亚甲基的伸缩振动吸收峰。这些吸收峰充分说明在充分洗涤后的纳米晶表面上依然连接大量的巯基乙醇,而且在此谱图上,未发现游离巯基 (-SH)在 $2500\sim 2600\text{ cm}^{-1}$ ^[19] 的特征吸收峰,说明巯基不是简单的物理吸附,而是以化学键的形式和纳米晶表面金属原子相结合。

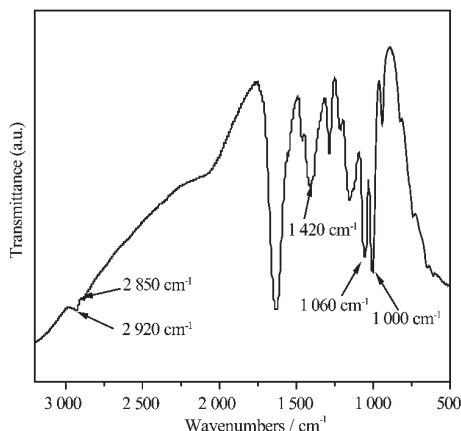


图1 表面羟基官能团化 ZnS 纳米粒子粉末的 FTIR 红外谱图

Fig.1 FTIR spectrum of ZnS nanocrystals coated with hydroxyl groups

2.2 EDS 分析

纳米晶的结构性能与化学组成有关,表 1 给出了制备 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶的不同化学组成。在制备复合纳米晶过程中,有机配体和硫化钠的加入量保持不变,调节 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}(\text{mol/mol})$ 分别为(a)1:0,(b)3:1,(c)1:1,(d)1:3,(e)0:1。通过能量分散光谱对纳米晶表面化学成分进行分析,测试前纳米晶用溶剂充分洗涤并给予充分研磨干燥。

样品 a、e 为纯的硫化锌、硫化镉,样品 b、c、d 分别为不同锌镉比例条件下制备得到的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米

晶。通过 EDS 测定 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶表面锌镉的原子百分含量,发现 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 物质的量的比为 3:1 时,表面组成为 $\text{Zn}_{0.46}\text{Cd}_{0.53}\text{S}$; $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 物质的量的比为 1:1 时,表面组成为 $\text{Zn}_{0.18}\text{Cd}_{0.82}\text{S}$; $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 物质的量的比为 1:3 时,表面组成为 $\text{Zn}_{0.01}\text{Cd}_{0.99}\text{S}$ 。结果表明, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶表面的锌镉比例远小于制备过程中 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 加料比例,这是由于 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 反应活性存在差异,在制备 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶时,镉离子与硫离子的反应速率远远大于锌离子与硫离子的反应速率所致。

表 1 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米复合晶体的化学组成

Table 1 Chemical composition of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals

Sample No.	$c_{\text{Zn}^{2+}} /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{\text{Cd}^{2+}} /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{\text{Me}} /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_{\text{S}^{2-}} /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ molar ratio	$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ surface composition
(a)	0.1	0	0.2	0.06	1:0	ZnS
(b)	0.075	0.025	0.2	0.06	3:1	$\text{Zn}_{0.46}\text{Cd}_{0.54}\text{S}$
(c)	0.05	0.05	0.2	0.06	1:1	$\text{Zn}_{0.18}\text{Cd}_{0.82}\text{S}$
(d)	0.025	0.025	0.2	0.06	1:3	$\text{Zn}_{0.01}\text{Cd}_{0.99}\text{S}$
(e)	0	0.1	0.2	0.06	0:1	CdS

2.3 紫外光谱(UV)分析

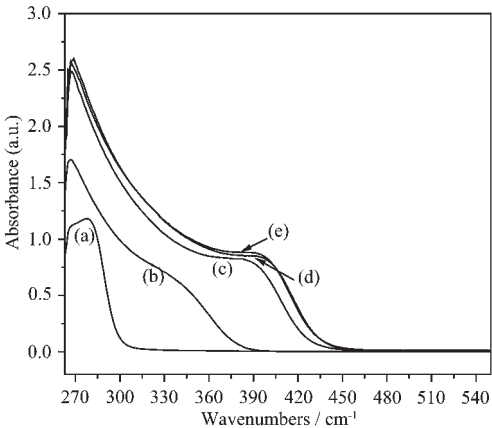
图 2 为不同镉含量 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶在室温下的紫外可见吸收光谱。半导体纳米粒子粒径小于或等于激子波尔半径时,会出现激子光吸收带,与块材同种材料相比吸收往往出现蓝移,且粒子尺寸越小蓝移越显著。图 2(a)、(e)中 272 nm、395 nm 处的吸收分别为 ZnS、CdS 纳米晶的紫外吸收峰,相对于硫化锌、硫化镉块材 340 nm、515 nm 的吸收峰,发生了明显蓝移。根据 Brus 方程^[20-22]

$$E^* = E_g + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}$$

式中 E^* 为激发态的能量, E_g 为半导体块材的能隙, h 为普朗克常数; e 为一个电子的电荷; m_e 和 m_h 为电子和空穴的有效质量, ϵ 为介电常数, R 为粒子半径。对 ZnS 而言, $E_g=3.66\text{ eV}$, $m_e=0.40$, $m_h=0.61$, $\epsilon=5.2$; 对 CdS 而言, $E_g=2.58\text{ eV}$, $m_e=0.19$, $m_h=0.8$, $\epsilon=5.7$) 推算出 ZnS、CdS 纳米粒子的粒径分别为 2.6 nm、4.2 nm。从图中发现, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶 b、c、d 的紫外吸收峰位置分别在 338 nm、380 nm 以及 394 nm, 位于 ZnS、CdS 紫外吸收峰之间。由于复合纳米晶的禁带宽度和物性介于硫化锌和硫化镉之间, 推测其粒径在 2.6 nm 与 4.2 nm 之间。从图 2 中还可以看出, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶吸收峰位随镉含量的不同也发生了规律性的变化, 镉含量越高, 红移现象越明显, 这是由于半导体的光学性能很大程度上取决于其禁带宽度的大小, 随着镉含量的增加, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶的禁带宽度便相应的变窄, 吸收波长往长波方向移动。

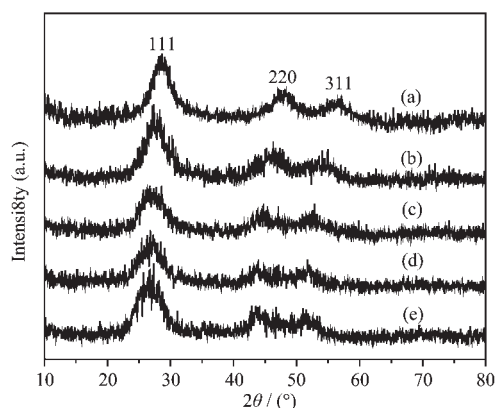
2.4 XRD 分析

图 3 为不同镉含量 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶的 X 射线粉末衍射图。从图中可明显看到由于纳米结构的小尺寸效应所引起的衍射峰宽化现象。从图中发现, 纳米晶在 111、220 和 311 面均出现明显的立方晶型的



$\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ molar ratio: (a) 1:0, (b) 3:1, (c) 1:1, (d) 1:3, (e) 0:1

图 2 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 复合纳米晶紫外可见光吸收光谱图。
Fig.2 UV absorption spectra of the $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals



$\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ molar ratio: (a) 1:0, (b) 3:1, (c) 1:1, (d) 1:3, (e) 0:1

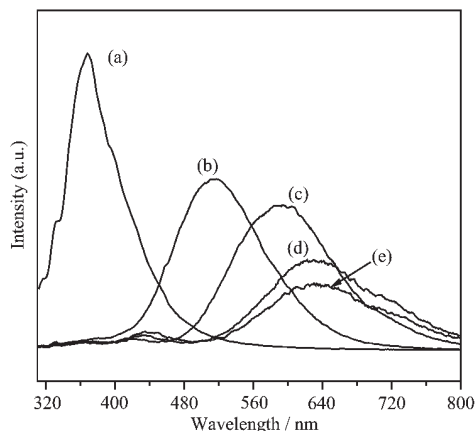
图 3 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 复合纳米晶粉末的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals

衍射峰。以 111 晶面为例对纳米晶的结构进行分析, 图 3(a)中 $2\theta=28.8^\circ$ 的衍射峰为 ZnS 的衍射峰, 而图 3 (e)中 $2\theta=26.6^\circ$ 的衍射峰为 CdS 的衍射峰。复合 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶 b、c、d 的衍射峰 2θ 角分别位于 27.6° 、 27.1° 以及 26.8° 。结果表明, 随着 Cd 组分的增加, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶衍射峰位置发生移动。这是由于 Cd 的离子半径大于 Zn 的离子半径, 当 Cd 离子进入 ZnS 晶格替代部分 Zn 后, 会导致 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 晶格常数的增大, 从而 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶的衍射峰向低角度方向移动。

2.5 荧光光谱(PL)分析

图 4 为波长为 300 nm 紫外激发光照射下 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶产生的荧光发射光谱谱图。图 4(a)中 360 nm 的发射峰是源于 ZnS 的激子发射, 而 (e)中 632 nm 的发射峰归因于 CdS 表面态之间的跃迁。如



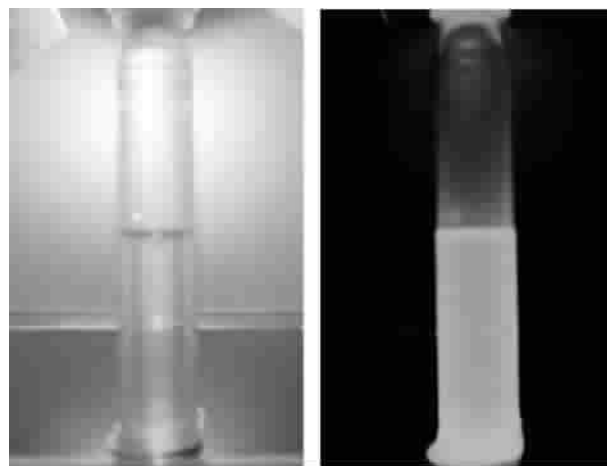
$\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ molar ratio: (a) 1:0, (b) 3:1, (c) 1:1, (d) 1:3, (e) 0:1

图 4 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 复合纳米晶荧光光谱图。

Fig.4 Photoluminescence emission spectra of the $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals

果纳米晶中仅有 ZnS 或 CdS, 则只应有对应着 ZnS 或 CdS 中 Zn 或 Cd 的电子跃迁, 然而, 图 4 中复合纳米晶均存在单一的发射峰, 其峰位相对单纯 ZnS 和 CdS 带隙发光出现明显移动, 这说明纳米晶不是以单纯 ZnS 和单纯 CdS 的形式存在。在复合晶体形成过程中, 随着镉的掺入, Cd^{2+} 取代了部分 Zn^{2+} 引起阴阳离子间距变大, 取代结果使 S 的电子云分布发生偏移, 从而使电子跃迁能量发生变化。 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 复合纳米晶发光是由于晶体中的施体能级与受体能级(硫空位与锌空位镉空位)之间的复合跃迁发光造成的。随着镉含量的增加, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶的禁带宽度便相应的变窄, 发光强度也就向红光方向移动。

图 5 为 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶分别在日光灯以及紫外灯透射波长 302 nm 下拍摄的照片。以 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 物质的量的比为 3:1 条件下制备的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶为例, 对其光致发光性能进行研究。在日光灯照射下, 此纳米晶呈无色透明, 而当使用紫外激发光源持续照射时, 纳米晶发射出明显的绿光。这与图 4(b)中关于此复合纳米晶在绿光区 515 nm 处出现的最大发射波长相对应。在紫外光下得到的锌镉复合纳米晶直观的绿色图像和其对应的荧光峰很好的吻合, 这对锌镉复合纳米晶的应用提供了依据。



(a) under daylight lamp, (b) under UV lamp

图 5 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米晶($\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}=3:1$)照片

Fig.5 Digital photo images of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals

3 结 论

以氯化锌、氯化镉为主要原料, 巯基乙醇为配体, $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 为溶剂, 制备出具有不同组成的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 复合纳米晶, 通过 FTIR、XRD、UV、PL 等分析手段系统考察了此复合纳米晶的结构与性能。结

果表明巯基乙醇与金属离子不是简单的物理吸附,而是以化学键的形式和纳米晶金属原子相结合;锌镉复合纳米晶组成与其对应的起始原料的组成存在较大差异,这是由于在制备锌镉复合纳米晶时,镉离子与硫离子的反应速率远远大于锌离子与硫离子的反应速率所致;锌镉复合纳米晶结构为单一取向的闪锌矿立方晶体结构,并且随着 Cd 含量的增加纳米晶的衍射峰逐渐向低角度方向移动。紫外光谱及荧光光谱分析表明,锌镉复合纳米晶均具有均一的特征峰和较好的光致发光性,随着纳米晶体中镉含量的增加,发生红移。在紫外光下得到的锌镉复合纳米晶直观的绿色图像和其对应的荧光峰很好地吻合。

参考文献:

- [1] Yang Y G, Chen O, Angerhofer A. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(38):12428~12429
- [2] Yu W W, Wang Y A, Peng X G. *Chem. Mater.*, **2004**,**15**(22): 4300~4308
- [3] Pich A, Hain J, Lu Y, et al. *Macromolecules*, **2005**,**38**(15): 6610~6619
- [4] Sondi I, Siiman O, Matijevic E. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2004**, **275**(2):503~507
- [5] Tavenner-Kruger S, Park Y S, Lonergan M, et al. *Nano. Lett.*, **2006**,**6**(9):2154~2157
- [6] Battaglia D, Blackman B, Peng X G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(31):10889~10897
- [7] Lee J H, Song W C, Yang K J, et al. *Thin Solid Films*, **2003**, **431**(3):349~353
- [8] Leea J H, Songa W C, Yia J S, et al. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **2003**,**75**(2):227~234
- [9] Wang W Z, Germanenko I, El-Shall M. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**(7):3028~3033
- [10] Hwang J M, Oh M O, Lee J K, et al. *Curr. Appl. Phys.*, **2005**, **5**(1):31~34
- [11] Bai C L, Fang Y, Zhang Y, et al. *Langmuir*, **2004**,**20**(1):263~265
- [12] FENG Qiu-Ju(冯秋菊), SHEN De-Zhen(申德振), ZHANG Ji-Ying(张吉英). *Faguang Xuebao(Chinese J. Lumin.)*, **2004**, **25**(5):515~518
- [13] Valkonen M P, Lindroos S, Leskela M. *Appl. Surf. Sci.*, **1998**, **134**(4):283~291
- [14] LIU Yan-Qiu(刘延秋), CHEN De-Wen(陈德文), TIAN Qiu (田秋). *Zhongguo Kexue(B) (Science in China(Series B Chemistry))*, **1999**,**29**(1):47~55
- [15] HUANG Feng-Hua(黄风华). *Fenzi Kexue Xuebao (J. Macromol. Sci.)*, **2006**,**22**(1):63~66
- [16] SHI Wen-Sheng(师文生), ZHANG Liang-Ying(张良莹), YAO Xi (姚熹). *Bandaoti Guangdian (Semiconduct. Optoelectron.)*, **1997**,**18**(5):346~349
- [17] Chen D L, Gao L. *Solid State Commun.*, **2005**,**133**(3):145~150
- [18] Ekoko B G, Zhou R M, Li J, et al. *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, **2004**,**262** (3): 751~754
- [19] Lu C L, Cui Z C, Li Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**:526~530
- [20] Brus L. *J. Phys. Chem.*, **1986**,**90**(12):2555~2560
- [21] Nanda J, Sapra S, Sarma D D. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**(4): 1018~1024
- [22] YAN Yun-Hui(闫云辉), ZHANG Wei-Guang(章伟光), FAN Jun(范军). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2005**, **63**(14):1303~1306