硫脲修饰法制备高发光性能 CdTe 量子点

许 臻 李冬梅* 姚亚玲 熊婷婷

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 通过巯基水解制备了具有优异荧光特性的碲化镉量子点. 详细研究前驱体镉离子与巯基丙酸(MPA)摩尔比、镉离子浓度等制备条件对大尺寸、高量子产率的亲水性碲化镉量子点光学性能的影响. 在不同的水热生长时间下, 可制备出荧光发射峰位于 485–660 nm 范围内的不同尺寸的碲化镉水溶性量子点, 荧光发射峰半高宽控制在 40–75 nm 之间, 量子点的最高量子产率(QY)达到了 45%. 并利用硫脲缓慢水解和光解释放自由硫离子, 修饰碲化镉表面, 检测修饰后的量子点在 12 天内光学性能的变化情况. 通过考察硫脲用量对量子点修饰效果, 发现当 $n(\text{CdTe})/n(\text{thiourea})=1:4$ (量子点浓度以镉离子浓度计) 时, 硫脲对发射峰为 505 nm 的碲化镉量子点修饰效果最为理想, 量子点荧光强度加强了 5 倍, 量子产率达到 68.3%.

关键词: 量子点; 碲化镉; 纳米微粒; 巯基丙酸; 硫脲

中图分类号: O649

Luminescent Properties of CdTe Quantum Dots Synthesized by Modifying Thiourea

XU Zhen LI Dong-Mei* YAO Ya-Ling XIONG Ting-Ting

(School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China)

Abstract: CdTe quantum dots (QDs) with fantastic optical properties were synthesized in an aqueous solution by thiol ligands. Reaction conditions, such as Cd-to-ligand molar ratio and precursor concentrations, were optimized to well control the QD size and to achieve high quantum yield (QY). High quality water-dispersed CdTe QDs (QY 45%) were obtained in a hydrothermal system and the QD emission wavelength ranged from 485 to 660 nm detected at room temperature. The full width at half maximum (FWHM) of the emission peaks broadened from 40 to 75 nm. Thiourea was innovatively utilized to chemically modify the surface of CdTe by the hydrolysis and photolysis of thiourea which can release free sulfide ions. The changes in optical properties of these treated QDs were monitored within 12 days. When $n(\text{CdTe})/n(\text{thiourea})=1:4$ (concentration of QDs according to the cadmium ion concentration), the fluorescence intensity of the CdTe QDs ($\lambda_{\text{ex}}=505$ nm) increased 5 times. The QY increased to 68.3%.

Key Words: Quantum dot; CdTe; Nanoparticle; 3-Mercaptopropionic acid; Thiourea

碲化镉量子点由于具有较宽的吸收发射波长范围, 明显的斯托克位移和良好的抗光、化学退化^[1–3]、可发射红色和红外荧光等优良的光学特性, 使其在生物荧光探针, 发光二极管, 太阳能电池, 光催化等领域有广阔的应用前景^[4–8], 表面修饰既可以部分弥补表面缺陷造成的非辐射复合, 提高纳米晶的荧光

性能及化学稳定性, 又可以对量子点表面改性, 拓展其应用范围. 在 CdTe 量子点的无机核壳结构的研究中, 利用 CdS 包覆 CdTe 量子点的研究最为成熟^[9–12], 最近 Gu 等^[12]报道, 利用一步法直接在 CdTe 回流生长阶段即加入硫源, 成功制备出 CdTe/CdS, 在相同的回流时间内量子点的生长速率大幅提高,

Received: December 11, 2008; Revised: March 18, 2009; Published on Web: April 10, 2009.

*Corresponding author. Email: dmli@mail.shu.edu.cn; Tel: +8621-56331779.

上海市教委科研基金(05AZ32)资助项目

同时最佳量子效率由先前的 45% 提高至 80%. Kim 等^[13]制备了 CdTe/CdSe type-II 量子点, 认为 CdTe/CdSe 的发射波红移现象不是由于表面出现“深缺陷”引起的, 而是电子空穴对在空间上的分离. 多层核壳结构的量子点 CdTe/HgTe/CdTe^[14]也成功制备. 此外, 水溶性 CdTe 量子点利用正硅酸乙酯(TEOS)水解反应或硅酸钠水溶液处理, 在 CdTe 量子点表面修饰惰性的 SiO₂ 层也已广泛研究并明显提高了碲化镉量子点的溶胶稳定性和生物相容性^[15-17].

有机配体对量子点表面的修饰不仅直接参与了量子点的合成, 而且能进一步利用有机配体的官能团对量子点进行改性. 有机配体包括有机小分子配体、齐聚物或聚合物等^[18-20]. Bao 等^[21]发现巯基乙酸(TGA)稳定的碲化镉量子点在水溶液中陈化足够时间, 量子点的荧光量子产率在室温条件下明显增加, 这是由于 TGA 溶于水时容易发生水解和光解, 有效地消除了量子点的表面缺陷, CdTe 量子点的发光量子产率达到 80%. 同时, 发现巯基丙酸(MPA)制备的量子点样品陈化后光学性能没有明显提升. 而 Weller 等^[22]研究各种有机配体对 CdTe 生长速率和量子产率的影响, 发现由于 TGA 分子中碳链较短, 对量子点的包覆效率不是很好, 量子点易受溶液中的氧和其他化学离子的侵袭, 稳定性也不是最佳. 因此选择更长碳链的 MPA 对量子点修饰更有利于量子点的长期稳定和后期应用. 本文利用 MPA 作为配体制备 CdTe 量子点, 提高其稳定性, 同时用硫脲对 CdTe 量子点进行后处理, 利用硫脲具有缓慢水解和光解的性质, 进一步提高量子点的光学性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸镉(Cd(CH₃COO)₂·2H₂O)、碲粉、硼氢化钠、氮气、氢氧化钠等购于中国医药(集团)上海化学试剂公司, 均为 AR 级. 巯基乙酸(*w*>98%)、巯基丙酸(*w*>98%)购于美国 ALDRICH 公司, 罗丹明 6G 购自 Fluka 公司. 自制高纯水(18.2 MΩ·cm).

用 Shimadzu(Japan)UV-365 型紫外-可见分光光度计、F-4500 Spectrofluorometer (Hitachi, Japan) 型荧光分光光度计对量子点的光学性能进行表征, 光学测试均在室温下进行; 样品荧光量子产率采用参比法测定, 标准物质采用罗丹明(Rhodamine 6G). 量子产率计算公式^[23]为: $\Gamma_x = \Gamma_s(M_s/M_x)(\eta/\eta_s)^2$, 下标 s 和 x 分别表示罗丹明和 CdTe 样品, 其中, Γ 表示荧光

量子产率, M 表示待测物最大吸收波长为激发波长时, 待测物质和参比物质的积分荧光强度, η 为该激发波长下的吸光度. 样品粉末 X 射线衍射(XRD)选用的是 D/max-III C X 射线衍射仪; TEM 表征在 20S-TWIN-Tecnai 透射电子显微镜上测试, 操作电压 300 kV. HRTEM 表征用 JSM-2010F 场发射高分辨透射电子显微镜, 加速电压为 200 kV.

1.2 碲化镉量子点制备

在 40 mL 试管中, 将 0.4 mmol Te 粉分散于 20 mL 水中, 并在其中加入 NaBH₄. 3 h 后, 黑色 Te 粉消失, 在 250 mL 三颈瓶中, 磁力搅拌下, 取浓度 0.1 mol·L⁻¹ 醋酸镉溶液 20 mL, 加入 5 mmol 巯基丙酸, 用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 水溶液调反应液 pH 为 12. 量子点陈化一天后, 利用聚四氟乙烯反应罐, 180 °C 条件下, 通过控制生长时间, 用水热法制备不同尺寸的碲化镉量子点.

2 结果与讨论

2.1 碲化镉量子点结构确认

样品透射电镜图片如图 1 所示, 制备条件为 180 °C 水热生长 30 min, 从高分辨电镜照片上可以判断 CdTe 量子点呈球形, 并且分布较均匀, 平均尺寸约为 2–3 nm. 从广角粉末 X 射线衍射图谱(图 2)中可以清楚地看到, 巯基丙酸稳定的 CdTe 量子点在生长时间为 30 min 的条件下, 三个主峰分别位于约 23.5°、38.0°和 45.5°, 与 JCPDS 卡上闪锌矿相碲化镉材料在晶面(111)、(220)和(311)的衍射峰基本一致, 并且与文献中报道^[24]的 CdTe 量子点的峰形和峰位一致. 随着量子点生长时间逐渐增加至 45 min, 位于 25.0°、41.5°和 48.0°三主峰与标准体相的 CdTe 峰位相比较向大角度方向有较小的偏移, 峰位刚好

图 1 CdTe 量子点(QDs)的 TEM (a)及 HRTEM (b)图片
Fig.1 TEM (a) and HRTEM (b) images of CdTe quantum dots (QDs)

图2 180 °C水热生长 30 和 45 min 条件下 CdTe 量子点样品粉末 X 射线衍射图

Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of CdTe QDs differentiated by hydrothermal reaction at 180 °C for 30 and 45 min

位于体相立方相 CdTe 和体相 CdS 峰位之间. 这是由于 CdTe 量子点是在 MPA 稳定、pH 值约为 12 的条件下合成的, 巯基与量子点表面的 Cd^{2+} 发生配位反应, 形成 Cd-SR 复合物包裹在量子点表面, 在量子点表面形成了 CdS 相.

由于纳米颗粒的尺度很小, 造成衍射峰明显宽化, 利用 Debye-Scherrer 方程^[25]: $D = K\lambda / \beta \cos \theta$, 计算颗粒的平均粒径. 其中, D 为晶粒尺寸; K 为 Scherrer 常数, 其值为 0.89; β 为积分半高宽度, θ 为衍射角; $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$, 为 X 射线波长. 计算出量子点水热生长 45 min 后, 平均粒径为 2.43 nm, 基本与 TEM 观测数据相符, 但由于颗粒尺寸极小, 纳米颗粒微观应力引起的衍射峰宽化以及仪器的影响较大, 因此利用 Scherrer 方程计算得到的颗粒尺寸偏小.

2.2 镉离子浓度及前驱体摩尔比对 CdTe 量子产率的影响

本节利用发射峰位于 520 和 660 nm 的两种不同尺寸量子点研究镉源浓度对大小尺寸量子点量子产率的影响(如图 3 所示). 两种尺寸的量子点是在 180 °C 不同生长时间条件下获得的. 对于小尺寸量子点, 当镉离子浓度小于 $10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 数量级时, 其量子产率随着单体浓度的提高而显著下降, 当镉离子浓度大于 $10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 数量级之后, 量子产率减弱趋势逐渐变缓, 而对于大尺寸量子点, 情况刚好相反. 这主要是由于前驱体混合后, 当前驱体浓度较小时成核数量很少, 自由单体较晶核多得多, 因此能够使量子点有效晶化和表面钝化. 而高浓度单体形成量子点时, 由于形成过多的晶核, 导致没有足够前驱体提供量子点生长和表面钝化^[26]. 因此对于制备

图3 不同镉离子浓度得到的发光峰位于 520 和 660 nm 的 CdTe 量子点量子产率(QY)

Fig.3 Quantum yield (QY) of QDs emitting wavelength at 520 and 660 nm versus different Cd^{2+} concentrations

发射黄、绿光 CdTe 量子点, 前驱体浓度不宜过高. 而对于发射橙、红光的量子点, 由于需要较长的生长时间, 一旦自由单体消耗后, 尺寸较小的颗粒将开始溶解为大尺寸颗粒继续生长提供自由离子. 前驱体浓度高的样品可以迅速提供自由离子而避免 Ostwald 熟化现象^[27]的发生. 从而避免量子点发生光学性能退化.

Cd^{2+} 与 MPA 摩尔比对量子产率的影响如图 4 所示. 发现当 $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{Te}^{2-})/n(\text{MPA}) = 1:0.25:1.8$ 时能够获得最佳的量子产率(45%). MPA 不仅能够与镉离子形成单体, 而且在高温情况下, 过量的 MPA 在量子点生长过程中分解释放硫离子, 可有效钝化量子点表面, 从而增强量子点的发光强度^[28]. 当 MPA 与镉的摩尔比值增加到 2.4 时, 量子点的生长速度变得十分缓慢, 这是由于 MPA 过多, 与 Cd^{2+} 的

图4 不同 Cd^{2+} /MPA 摩尔比得到的 CdTe 量子点量子产率

Fig.4 QY of CdTe QDs versus different Cd^{2+} /MPA molar ratios

$n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{Te}^{2-})/n(\text{MPA})$: A) 1:0.25:2.4, B) 1:0.25:1.8, C) 1:0.25:1.2, D) 1:0.25:0.6; MPA: 3-mercaptopropionic acid

结合十分牢固,这并不利于单体对于量子点表面的修饰,但高浓度的MPA有利于提高量子点的稳定性.MPA与镉的摩尔比值为1.2和0.6时,由于缺少多余的MPA,量子点的生长过程中荧光强度没有显著地增强,同时较易出现量子点团聚而引起的光学退化现象.因此 $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{Te}^{2-})/n(\text{MPA})=1:0.25:1.8$ 时,制备的量子点荧光性能最佳,兼顾了量子产率和量子点的稳定性.

2.3 硫脲修饰

按1.2节所述制备方法,摩尔比 $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{Te}^{2-})/n(\text{MPA})=1:0.25:1.8$,pH值为12,在180℃下水热生长15 min制备的CdTe量子点,在 $n(\text{CdTe})/n(\text{thiourea})=1:4$ (量子点浓度以镉离子浓度计)条件下陈化12天内得到的CdS层不同生长阶段CdTe量子点发光性能如图5所示,硫脲修饰12天后量子产率增强到63.8%,发射峰红移23 nm.在硫脲修饰前期,量子点发射峰移动迅速,随后逐渐减缓,说明硫脲在陈化一周时间内就已基本水解完成,量子产率增强也已达到总增强量的70%左右.随后几天,量子点的峰位没有明显变化,但量子产率有所增强,这是由于在硫脲水解产生CdS包覆CdTe过程中,MPA对CdS壳层表面的修饰和日光中紫外光对材料表面态的钝化对量子产率的增加仍有较大影响.

图6(a)为硫脲处理不同尺寸CdTe量子点在300 nm紫外光激发下的荧光发射实物图,量子点在 $n(\text{CdTe})/n(\text{thiourea})=1:4$ 的包覆条件下制备获得,该图在没有回避可见光的白天条件下拍摄,样本依然可以直接观察到很强的荧光发射和很好的水溶性.图6(b, c)为CdTe量子点包覆前后实物图,上排为CdTe量子点,下排为硫脲处理后CdTe量子点,所有样品中量子点均定容到相同浓度,包覆后的量子点

图5 陈化时间对CdTe量子点量子产率和发射峰位的影响

Fig.5 QY of CdTe QDs and the fluorescence peak position as functions of illumination time

由于吸收谱、发射谱均出现红移,因此量子点颜色也出现明显红移现象.

2.4 不同摩尔比硫脲修饰对CdTe量子点的影响

通过硫脲对MPA稳定的CdTe进行后处理,使处理后的量子点由于使用MPA长链包覆而有很好的稳定性,利用硫脲类似于TGA,具有易发生水解和光解的化学性质,释放出自由硫离子,由于量子点的制备条件是富镉的,自由硫离子和镉离子对碲化镉量子点自组装式的包覆,形成一层很薄的CdS壳层,因此能大幅提高量子点荧光强度,与TGA相比,硫脲更有利于量子点的大规模制备.硫脲提高量子点光学性能的机理如下:

碲化镉中加入不同量的硫脲修饰的荧光光谱如图7所示,样品制备如1.2节所述,在180℃下,水热生长15 min,量子点和用于修饰量子点的硫脲的摩尔比分别为1:1至1:5,并定容到相同浓度.硫脲未修饰的量子点发光峰位于505 nm,但随着硫脲用量的不断增加,样品发光峰不断红移,当 $n(\text{CdTe})/n(\text{thiourea})=1:5$ 时样品的发光峰移位到540 nm,位移量达35 nm. $n(\text{CdTe})/n(\text{thiourea})=1:4$ 时硫脲修饰效果最佳,荧光强度增加5倍,量子点量子产率达到68.3%,但过多硫脲反而使量子点荧光性能发生退化, $n(\text{CdTe})/n(\text{thiourea})=1:5$ 时,荧光强度相较于 $n(\text{CdTe})/n(\text{thiourea})=1:4$ 时减弱近40%,量子产率也降低到40.1%,这是由于过多硫脲水解,产生大量硫离子,自由镉离子已经用于生长CdS壳层,此时量子点的化学环境从富镉离子变为了富硫离子,量子点表面硫离子悬键逐渐出现,因此加入过多的硫脲反而使量子点的光学性能出现退化.

2.5 硫脲修饰不同尺寸CdTe量子点

图8表示不同尺寸碲化镉量子点在硫脲处理前后荧光强度对比,图8(A)为未修饰量子点,量子点分别在180℃下水热生长10、20、30、40和50 min,发射峰范围525–610 nm,半高宽控制在40–75 nm之间,而图8(B)为相同浓度的样品并经过硫脲后处理,硫脲用量为 $n(\text{CdTe})/n(\text{thiourea})=1:4$,并陈化一周,发射峰范围535–625 nm,半高宽仍为40–75 nm之间,硫脲处理的量子点发光峰均发生了十几纳米的红移,荧光强度增加了2到4倍不等,这是由于在

图6 硫脲修饰不同尺寸 CdTe 量子点在 300 nm 紫外光激发下荧光发射(a)及硫脲处理前(b)后(c)CdTe 量子点荧光发射对比图

Fig.6 Fluorescence of different sized CdTe QDs treated by thiourea and excited by UV at 300 nm (a), pictures of CdTe QDs before (b) and after (c) thiourea treatment

Size of CdTe QDs in Fig.6a is 3.9, 3.7, 3.55, 3.4, 3.25, and 3.0 nm from left to right, respectively.

图8 硫脲处理前(A)后(B)不同尺寸量子点荧光发射谱
Fig.8 Fluorescence emission spectra of different sized CdTe QDs before (A) and after (B) thiourea treatment
CdTe QD size (nm): (a) 3.0, (b) 3.25, (c) 3.4, (d) 3.55, (e) 3.7

量子点的陈化过程中硫脲光解和水解, 释放出硫离子, 在 CdTe 表面形成了 CdS 壳层, 量子点在包覆宽禁带材料时, 由于激子泄漏而产生红移, 同时有效消除表面态而提高光学性能. 由于硫脲的水解和光解是一个十分缓慢的过程, 所以 CdS 不会独立成核, 且量子点的包覆较均匀, 光谱半高宽基本没有出现宽化现象. 图 9 表示不同尺寸碲化镉量子点在硫脲处理前后量子产率对比, 随着量子点尺寸的增大, 加入硫脲对量子点荧光增强效果有所减弱, 发射峰小于 540 nm 的量子点经硫脲处理后量子产率增强了

图7 经不同量的硫脲处理后的 CdTe 荧光发射谱

Fig.7 Fluorescence emission spectra of CdTe QDs treated by different amounts of thiourea
Insert displays QY of treated CdTe QDs and fluorescence peak shifting as a function of different molar ratios of CdTe to thiourea.

图9 硫脲处理前后不同尺寸量子点的量子产率
Fig.9 QY of different sized CdTe QDs before and after thiourea treatment

CdTe QD size (nm): (a) 3.0, (b) 3.25, (c) 3.4, (d) 3.55, (e) 3.7

一倍以上,而发射橙红光的量子点修饰后量子产率增强在40%以下,这是由于大尺寸量子点在水热生长过程中表面缺陷已经有所消除。

3 结论

合成了高质量的碲化镉量子点,研究镉离子浓度对量子点发光性能的影响。结果表明在制备小尺寸碲化镉量子点时前驱体浓度可选用 10^{-4} – 10^{-3} mmol·L⁻¹数量级;制备大尺寸碲化镉量子点时前驱体浓度选用高于 10^{-2} mmol·L⁻¹数量级更为有利于量子点的后期水热生长。同时通过研究配位体和镉离子摩尔比,发现当 $n(\text{Cd}^{2+})/n(\text{MPA})=1:1.8$ 时,制备的量子点荧光性能最佳,兼顾了量子产率和量子点的稳定性,制备量子点荧光发射峰在485–660 nm范围内,半高宽控制在40–75 nm之间,并有效地将水溶性量子点量子产率提高到45%。在优化制备工艺的基础上,利用硫脲对量子点进行后处理,发现发射峰为505 nm的样品,当 $n(\text{CdTe})/n(\text{thiourea})=1:4$ 时,量子点荧光强度在原有基础上又提升了5倍,量子产率达到了68.3%,同时没有半高宽宽化的现象出现,为进一步提高量子点光学性能提供了一个简单而有效的方法。

References

- Han, M.; Gao, X.; Su, J. Z.; Nie, S. *Nat. Biotechnol.*, **2001**, *19*: 631
- Peng, X. G.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*: 7019
- Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*: 9463
- Mattheakis, L. C.; Dias, J. M.; Choi, Y. J.; Gong, J.; Bruchez, M.; Liu, J.; Wang, E. *Anal. Biochem.*, **2004**, *327*: 200
- Kim, S.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*: 14652
- Dubertret, B.; Skourides, P.; Norris, D. J.; Noireaux, V.; Ali, H. B.; Libchaber, A. *Science*, **2002**, *298*: 1759
- Charvet, N.; Reiss, P.; Roget, A.; Dupuis, A.; Gruenwald, D.; Carayon, S.; Chandezon, F.; Livache, T. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*: 2638
- Wendy, U. H.; Janke, J. D.; Alivisatos, A. P. *Science*, **2002**, *295*: 425
- Chang, J. Y.; Wang, S. R.; Yang, C. H. *Nanotechnology*, **2007**, *18*: 345602
- Yu, Y.; Lai, Y.; Zheng, X. L.; Wu, J. Z.; Long, Z. Y.; Liang, C. S. *Spectrochim. Acta A*, **2007**, *68*: 1356
- Menezes, F. D.; Brasil, Jr. A. G.; Moreira, W. L.; Brabosa, L. C.; Cesar, C. L.; Ferreira, R.; Farias, P. M. A.; Santos, B. S. *Microelectron. J.*, **2005**, *36*: 989
- Gu, Z. Y.; Zou, L.; Fang, Z.; Zhu, W. H.; Zhong, X. H. *Nanotechnology*, **2008**, *19*: 135604
- Kim, S.; Fisher, B.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*: 11466
- Harrison, M. T.; Kershaw, S. V.; Burt, M. G.; Eychmüller, A.; Weller, H.; Rogach, A. L. *Mater. Sci. Eng. B*, **2000**, *69–70*: 355
- Schroedter, A.; Weller, H.; Eritja, R.; Ford, W. E.; Wessels, J. M. *Nano Lett.*, **2002**, *2*: 1363
- Rogach, A. L.; Nagesha, D.; Ostrander, J. W.; Giersig, M.; Kotov, N. A. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*: 2676
- Yang, Y. H.; Gao, M. Y. *Adv. Mater.*, **2005**, *17*: 2354
- Vossmeier, T.; Reck, G.; Katsikas, L.; Haupt, E. T. K.; Schulz, B.; Weller, H. *Science*, **1995**, *267*: 1476
- Kornowski, A.; Eichberger, R.; Giersig, M.; Weller, H.; Eychmüller, A. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 12467
- Weller, H. *Adv. Mater.*, **1993**, *5*: 88
- Bao, H.; Gong, Y.; Li, Z.; Gao, M. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*: 3853
- Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*: 7177
- Demas, J. N.; Crosby, G. A. *J. Phys. Chem.*, **1971**, *75*: 991
- Zhang, H.; Zhou, Z.; Yang, B.; Gao, M. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*: 8
- Yang, N. R. Characterization methods of inorganic non-metallic materials. 2nd ed. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1994: 91–93 [杨南如. 无机非金属材料测试方法. 第二版. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1994: 91–93]
- Liu, S. Y. Master Dissertation. Jilin: Jilin University, 2006 [刘淑艳. 硕士学位论文. 吉林: 吉林大学, 2006]
- Zhang, H.; Wang, D. Y.; Yang, B.; Mühwald, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*: 10171
- He, Y.; Sai, L. M.; Lu, H. T.; Hu, M.; Lai, W. Y.; Fan, Q. L.; Wang, L. H.; Huang, W. *Chem. Mater.*, **2007**, *19*: 359