特輯

II-VI族半導體奈米晶粒（量子點）之光學性質研究

周靜怡* 韋光華**
國立交通大學材料科學與工程學系
*研究生 **教授

摘 要

近幾年對於半導體奈米晶粒性質和應用的研究相當多，在光學性質上，其特殊的地方在於因為粒子大小的不同而產生不同波長的光，以CdSe為例，放光範圍從綠光到紅光，且顏色純度很高，以奈米晶粒為基礎的發射體可被應用到各種領域，如發光二極體、雷射、生醫技術等，因此，在研究奈米晶粒的合成法時，應注重發光性質的控制。本篇文章先從量子力學理論開始，因為粒子尺寸到達奈米尺度時，會呈現被量子力學規範之光電性質，所以必須了解量子力學基本原理，接著，介紹半導體奈米晶粒的特性，尤其針對II-VI族部分。最後，從紫外光—可見光吸收光譜圖和光激發光光譜圖、X-ray繞射圖譜、穿透式電子顯微鏡照片來了解II-VI族奈米晶粒的光學性質及其結構。

關鍵詞

奈米晶粒(Nanocrystal)；量子點(Quantum Dot)；半導體奈米粒子(Semiconductor Nanoparticle)。

量子力學基礎原理[1]

一、黑體輻射（Black-body Radiation）

一個熱物體釋放電磁輻射波，在高溫下，放出的電磁輻射波一部份是屬於光譜中的可見光區，當溫度繼續升高時，釋放的輻射波變成短波長的藍光。圖一表示在不同的溫度下，物體輸出能量與波長的關係，此物體被稱為黑體，而黑體即為可吸收或釋放

各種頻率的輻射波。

二、The Planck Distribution

德國物理學家Max Planck用熱力學的觀點來解釋黑體輻射，他假設每一個電磁振動子的能量是不連續的，且無法任意改變，成功的解釋實驗觀察到的現象，這樣的假設與古典物理學的觀點是相對立的。能量的不連續稱作能量量子化現象。Planck假設頻率為ν的電磁振動子其能量為hν的整數倍時，就能解釋電磁振動子的能量分佈。

$$E=nh\nu \qquad n=0,1,2,\cdots$$

h是Planck Constant=6.62608×10^{-34} Js。

根據這樣的假設，Planck導出Planck Distribution

$$d\varepsilon=\rho d\lambda \qquad \rho=8\pi hc/\lambda^5(1/e^{hc/\lambda kT}-1)$$

此分佈如圖二所示。

三、波—粒子之雙重性 (Wave-particle Duality)

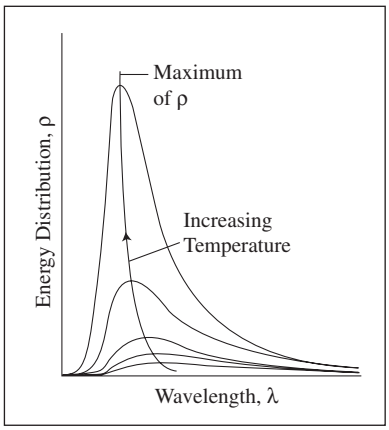
(一)電磁輻射波的粒子特性(The Particle Character of Electromagnetic Radiation)

頻率為ν的電磁輻射波其可能擁有的能量為0、hν、2 hν…，可想像是由0、1、2…個能量為hν的粒子所組成的，這些組成輻射波的粒子稱為Photon（光子）。進一步地能夠證明輻射波有粒子性質的實驗為光電效應實驗，所謂光電效應就是利用紫外光照射金屬表面，而金屬表面會釋放出電子，光電效應有以下幾點特性：

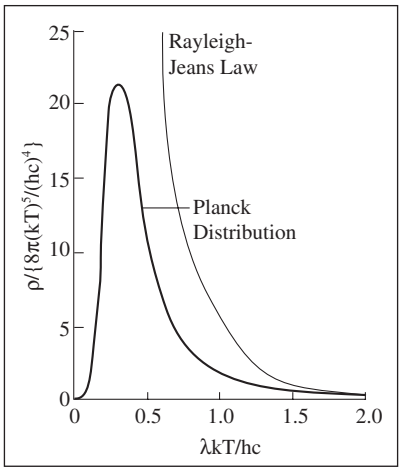
1.不論輻射波的強度多強，只要輻射波的頻率小於金屬的低限值，金屬表面就不會釋放出電子。

2.金屬釋放出來的電子其動能正比於輻射波的頻率，與輻射波的強度無關，如圖三所示。

3.即使輻射波的強度很弱，只要輻射波的頻率超過金屬的低限值，金屬就會釋出電子。

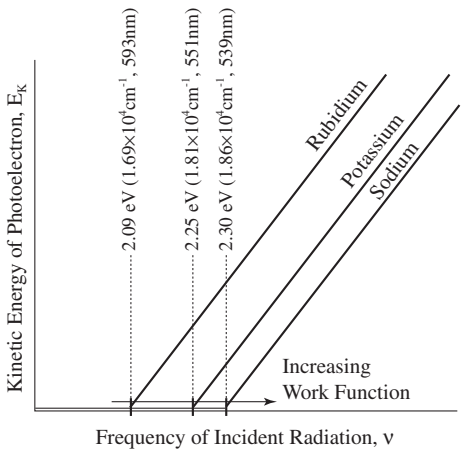


◀圖一　在不同溫度下，黑體輻射的能量分佈，在可見光區內，能量密度隨著溫度的增加而增加，波峰往短波長的方向移動，總能量密度（曲線下的面積）也隨著溫度的增加而增加

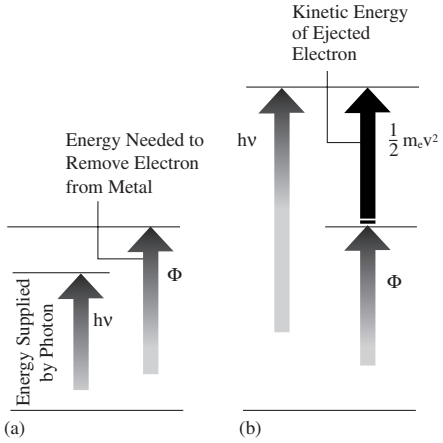


◀圖二　Planck Distribution解釋輻射波的分佈與實驗值相符合，且在長波長區域也符合Rayleigh-Jeans分佈

光電效應的發生是因為有粒子特性的發射體帶有足夠的能量與金屬發生碰撞，使得金屬釋放出電子，我們



▲圖三　基於光電效應，入射波的頻率低於金屬的低限值時，沒有電子被釋放出來，當高於低限值時，電子的動能正比與入射波的頻率



▲圖四　光電效應的解釋，入射波由光子組成其能量正比於入射波的頻率，(a)光子的能量太低無法讓金屬釋放電子；(b)光子的高能量能夠將電子帶離金屬表面，且讓電子擁有動能

假設此發射體即為能量是hν的光子，ν為輻射波的頻率，再根據能量守恆定律，釋放出來的電子其動能表示為

$$1/2m_e v^2=h\nu-\Phi$$

Φ為金屬的功函數，所謂功函數就是將電子從金屬表面移到無窮遠的地方所需要的能量。若是光子能量hν<Φ，就沒有電子的產生，若是光子能量hν>Φ，電子的動能正比於輻射波的頻率，圖四說明此兩種情形。

(二)粒子的波特性(The Wave Character of Particles)

美國物理學家 Clinton Davission和Lester Germer發現電子束通過晶格後有繞射現象產生，如圖五所示，而繞射現象是波具有的特性之一，因此說明了粒子具有波的特性。

四、移動(Translational Motion)

質量為m之粒子其位能為零，在一維空間裡自由的移動，其Schrödinger Equation為

$$-\frac{\hbar^2d^2\psi}{2mdx^2}=E\psi \quad ，或者 H\psi=E\psi \; H=\frac{\hbar^2d^2}{2mdx^2}$$

方程式之一般解為

$$\psi_k=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \qquad E_k=\frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

至於A Particle in a Box則是指質量為m的粒子被限制在x=0和x=L的兩面牆之間，兩面牆的位能是無窮大的，粒子在Box中的位能等於零，粒子愈靠

近牆壁其位能會迅速上升最後到達無窮大，如圖六所示。根據Schrödinger Equation之一般解來探討，符合Boundary Conditions的粒子其波函數和能量為某些特定值，以公式表示：

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad \text{for } 0 \le x \le L$$

粒子的能量和波函數均以量子數n來表示，圖七所表示的是a Particle in a Box的能階圖，能階隨著n^2值增加，能階差也隨著n增加，公式表示為

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n+1)h^2/8mL^2$$

而且ΔE值會隨著 L的減小而增加。

五、穿隧(Tunneling)

當粒子位於牆壁中，其位能未到達無限大，且E<V時，波函數並未立刻衰退到零，假使牆壁夠薄（經過有限距離後，位能會再次降到零），波函數在Box中振動，在牆壁中緩慢地變化，在Box外繼續振動，如圖八所示。因此，即使根據古典力學，粒子並沒有足夠的能量跑到容器外，我們仍然可以在容器外面找到粒子，藉由這樣的方式穿透容器壁稱作Tunneling。

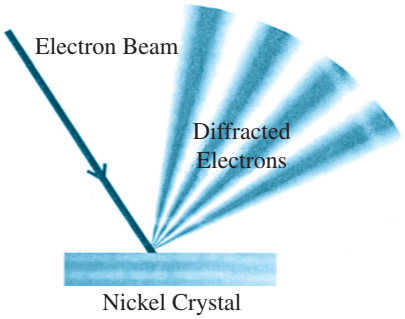
粒子在障礙物內的位能是定值V，其Schrödinger Equation可表示為

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

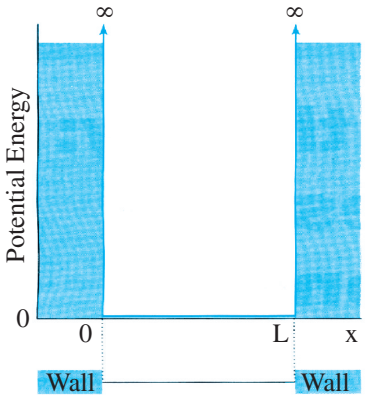
我們必須考慮粒子的E<V情況下，此方程式的一般解為

$$\psi = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \quad \kappa\hbar = \{2m(V-E)\}^{1/2}$$

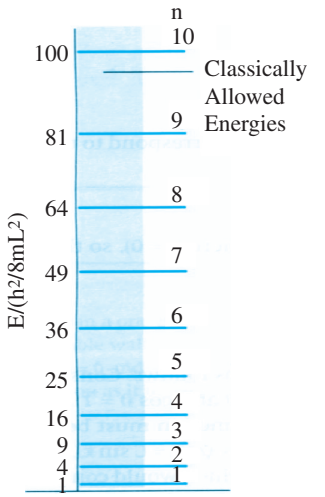
一粒子以波動的形式從障礙物的左邊入射進來，障礙物會對此波動產生反射波，而部分波動會進入障礙物



▲圖五　Davisson-Germer實驗，電子束被鎳晶體散射產生不同強度的相長性繞射和相消性繞射



▲圖六　粒子位於兩邊爲不可穿透之牆壁的一維空間區域，在x＝0和x＝L之間粒子的位能等於零，當粒子抵達牆壁時，其位能迅速上升至無窮大



▲圖七　粒子在Box中所允許的能階，能階隨著n^2值增加，能階間隔隨著量子數的增加而增加

內，此時波動振幅的大小以自然對數的方式遞減，通過障礙物後，粒子以波動的方式從障礙物的右邊繼續前進，表示粒子成功地穿隧過障礙物，圖九可代表這樣的情形。

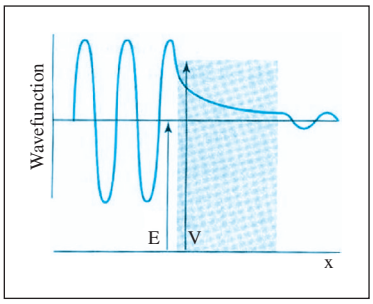
在障礙物的邊界區，粒子的波函數必須是連續的，由圖十來表示。

六、穿透率（Transmission Probability）

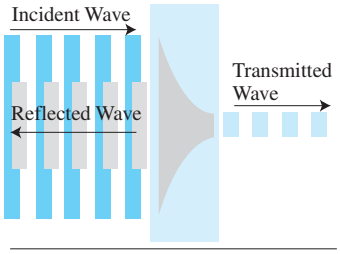
穿透率可以此公式來表示：

$$T=\left\{1+\frac{(e^{\kappa L}-e^{-\kappa L})^2}{16\varepsilon(1-\varepsilon)}\right\}^{-1}$$

圖十一代表不同能量的粒子在E<V和E>V的狀況下，穿透率(T)的曲線圖。



▶圖八　一粒子從障礙物的左邊入射進來，粒子擁有振動波函數，但在障礙物內，粒子無振動現象產生，因爲E<V，假使障礙物的厚度不厚，粒子在障礙物另一邊的波函數不等於零，繼續開始振動



▶圖九　當粒子以波動的方式從障礙物的左邊入射進來，其波函數所代表的線性動量是朝向右方，而反射波的線性動量則是向左，在障礙物內粒子不用振動方式但仍繼續前進，經過障礙物後，粒子繼續以波動方式前進

七、振動(Vibrational Motion)

粒子在Boundary Condition下進行簡諧振動，不會有太大的壓縮和伸張力作用在振動子上，可允許的能階以下列公式表示

$$E_v=(v+1/2)\hbar w \qquad w=(k/m)^{1/2}$$

v=0、1、2…

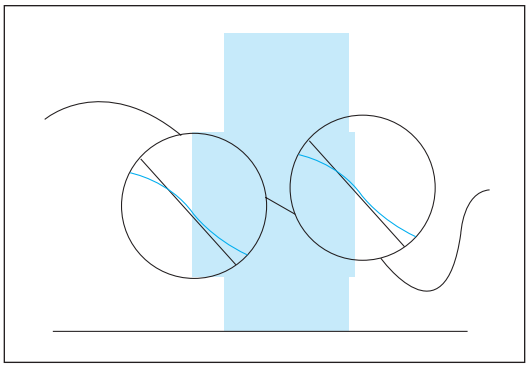
對於所有v值而言，能階間隔均等於ħw，如圖十二所示。

八、轉動(Rotational Motion)

質量為m的粒子，被限制在半徑為r的圓平面上運動，總能量等於粒子的動能，因為粒子的位能等於零，粒子的能階以下列公式表示：

$$E=\frac{J_z^2}{2I}=\frac{m_l^2\hbar^2}{2I} \qquad J_z=m_l\hbar$$

m_l=0、±1、±2……



▲圖十　障礙物的兩個邊界區上，波函數和振幅斜率必須是連續的，這樣的連續可以讓我們連接三個區域的波函數並且得到**Schrödinger Equation**一般解的係數值

m_l為正，代表以順時針方向繞著Z軸，m_l為負，代表以逆時針方向繞著Z軸，而歸一化的波函數為

$$\psi_{m_l}(\phi) = \frac{e^{im_l\phi}}{(2\pi)^{1/2}}$$

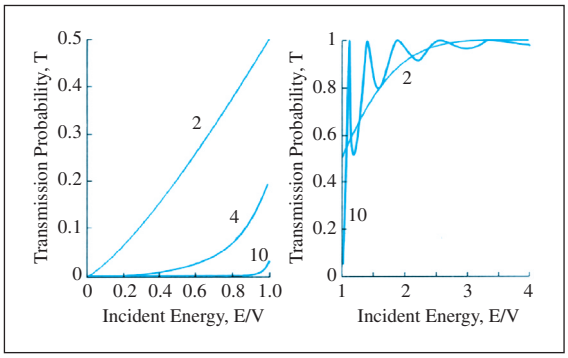
圖十三表示m_l為正和負值時的轉動方向。

半導體材料

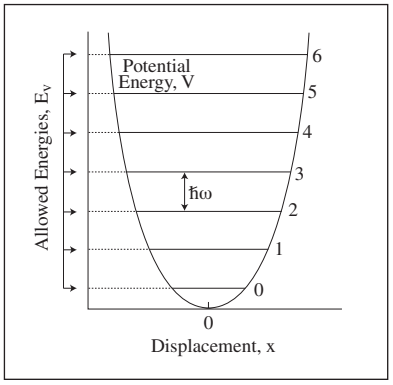
一、半導體材料之分類[2],[3]

固態材料具有相當大的導電性差異，所涵蓋的導電度範圍延伸了27級數之多；可能沒有其他物理性質具有如此大的變化範圍。其中此27個級數範圍可細分為三大方面：導體、半導體和絕緣體。金屬是優良導體，具有$10^7(\Omega\text{-m})^{-1}$級數的導電度。另一極端的材料則具有非常低的導電度，範圍從10^{-10}到$10^{-20}(\Omega\text{-m})^{-1}$，此為電的絕緣體。材料的導電度介於$10^{-6}$到$10^{-4}(\Omega\text{-m})^{-1}$之間者則稱為半導體。

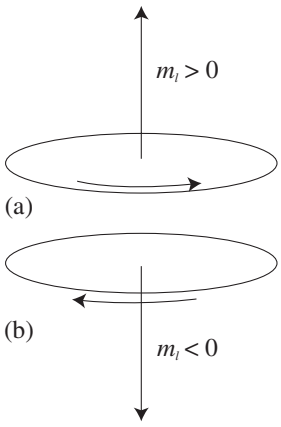
半導體材料的導電性並沒有比金屬高，然而它們具有某種獨特的電性致使半導體具有特殊用途。此材料的電性是由內含極微量濃度雜質所提供。其中半導體的分類可依電性不同而分為本質半導體(Intrinsic Semiconductor)及外質半導體(Extrinsic Semiconductor)。本質半導體的電性，是基於電子結構與生俱來存於純材料中，當電性藉由雜質原子提供時，此半導



▲圖十一　垂直軸代表穿過障礙物的穿透率，水平軸表示粒子的能量除以障礙物的高度，左圖是在E<V的情形下，古典力學認爲此時T＝0，但是圖形表示T>0，右圖是在E>V的情形下，古典力學認爲T=1，但是圖形表示T<1。



◀圖十二　簡諧振動子的振動能階圖，能階間隔均等於ħw，即使在最低能量態，振動子的能量仍然大於零



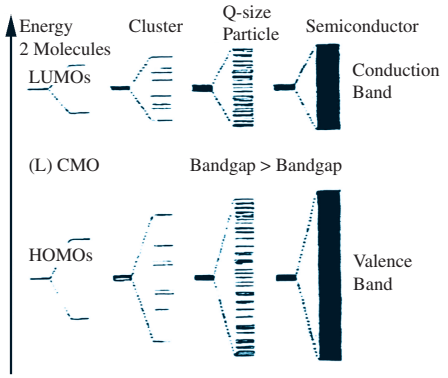
◀圖十三　被限制在平面上運動的粒子，其角動量沿著Z軸由向量長度$|m_l|$表示，而角動量方向即爲粒子運動的方向

體稱為外質半導體，其中又依雜質的性質而分為n-型外質半導體及 p-型外質半導體。週期表中第IV族中的元素半導體，以及大多數為第III族及第V族、第II族及第VI族元素的特殊組合所形成的化合物半導體(Compound Semiconductor)均展現本質半導體的行為。由單一種類原子所構成的元素半導體為矽與鍺。常見的化合物半導體則為砷化鎵(GaAs)與銦化磷(InP)，其優良的光學性質在光學元件的應用上十分廣泛。此外另有三元素形成的化合物半導體，如$Al_xGa_{1-x}As$與$CdSe_xTe_{1-x}$，其下標x代表組成之莫耳數比。

二、奈米級半導體材料之特性[4]

半導體或金屬原子的價電子因聚集而構成連續性傳導電子的能帶，隨著粒徑減少，其能帶可細分為無數個電子的小能階。對於塊狀材料而言，其構成的原子數極大，電子數趨近於無限，故其能階間隔極小、能階密度(Density of States, DOS)極大，而可視為連續性的能量帶。當粒徑大幅減小至奈米維度時，所含原子數大幅減少，其能階密度減小、能階間隔增大，此時不再具有連續性的能量帶，而呈現跳階式的能階。圖十四所示即為以分子軌域說明不同粒徑之粒子所對應的能階圖。由圖中可發現隨著粒徑的減小，能帶間隙增大，進而改變其電性及光學性質。

半導體真正的能帶結構需由薛丁格波動方程式來求得，其能量與波動向量(k)有關，依其能量與波動向量關係可分為直接能隙半導體(Direct Bandgap Semiconductor)及間接能隙半導體(Indirect Bandgap Semiconductor)。圖十五(a)為直接能隙半導體之示意圖，其導電帶最低能量與價帶最高能量對應的波向量相同，所以一個電子從導電帶底遷移到價帶頂，整個遷移的過程，電子的波向量不需要改變，故導電帶電子可以直接落在價電帶的空穴中，此過程為直接遷移(Direct Transition)，而能量的減少是以光的形式釋放，為直接能隙半導體，如CdS、ZnS等均具有直接能隙(Direct Energy Gap)；反之，圖十五(b)為間接能隙半導體之示意圖，若導電帶最低點和價電帶最高點在動量空間中不在同一位置，因此導電帶最低能量的電

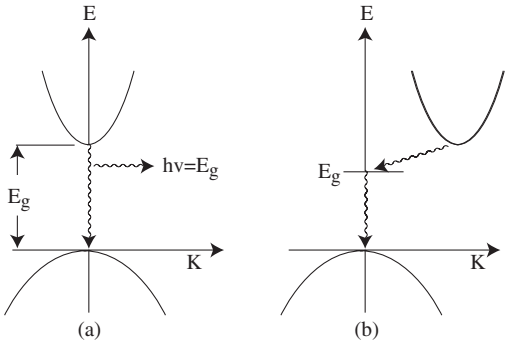


▲圖十四　以分子軌域說明不同粒徑之粒子所對應的能階圖

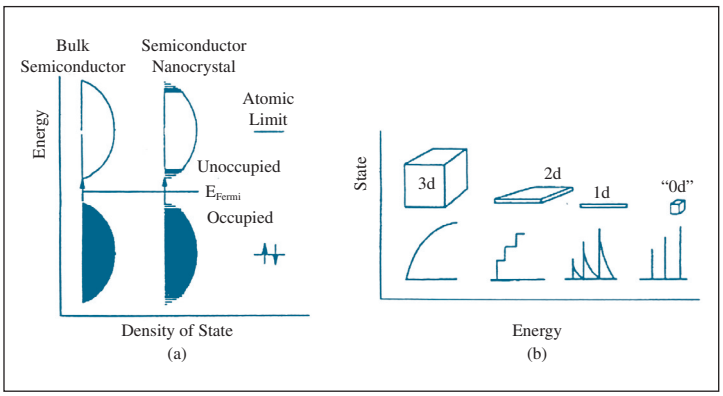
子不會直接落在價電帶上，而是先遷移到禁止帶上中的缺陷能階 E_g上，再掉落到價電帶的空穴，這整個過程包含k的改變為間接遷移(Indirect Transition)，而能量的釋放是以熱的形式由晶體中的原子吸收，而非放出光子，此為間接能隙半導體，如Si、Ge等屬於間接能隙(Indirect Energy Gap)[5]。

三、半導體奈米晶粒[6]

由圖十六(a)所示，對單一原子而言，最高電子佔據軌域和最低電子佔據軌域之間的能量差即為原子的能隙；對於塊材而言，能隙則是指價帶與傳導帶之間的能量差。就混成軌域的觀念來看，當晶體的原子數目減少到一定程度時，即粒徑小於激子波耳半徑(Exciton Bohr Radius)，電子數目將隨之減少而造成電子軌域能階的不連續，使其能隙愈來愈大，而奈米晶體能隙隨著晶體縮小而產生藍位移(Blue-shift)的現象，就稱作量子侷限效應(Quantum Size Confinement Effect)。此外，如圖十六(b)所示，相同材料但不同形狀的晶體，其性質也會不同，由理論計算結果得知，能量與能階密度(Density of State)會依下列幾種形狀而有不同的函數關係：(1)三維結構(Three-dimension)，如一般的塊材。(2)二維結構(Two-dimension)，又稱量子井(Quantum Well)，在此結構中，電子在一個空間維度受到限制，換句話說，電子在一個維度上顯示出波的特性，而在其他兩個維度仍然是自由電子。(3)一維結構(One-dimension)，又稱量子線(Quantum Wire)，電子在兩個空間維度受到限制，而呈現波的性質，在另一個維度仍是自由電子。(4)零維結構(Zero-dimension)，又稱量子點，電子受到三個維度的限制，故在三個維度均呈現波的性質，就軌域能階而言，量子點的能隙與粒徑平方成



▲圖十五　(a)直接遷移，(b)間接遷移



▲圖十六　(a)半導體之能量與能階密度關係圖，(b)能量與能階密度依晶體結構而呈現不同之函數關係

反比，

$\Delta E \alpha 1/a^2$　a代表粒徑大小

即粒徑愈小能隙愈大。

II-VI族半導體奈米晶粒光學性質

半導體奈米晶粒的光學性質由四個參數來表示，即亮度、放光顏色、顏色純度和放光的穩定性。因為量子侷限效應，CdSe的能隙會隨著尺寸的減小而增加，所以PL的放光波長從紅光（波長為650nm）位移到藍光（波長為450nm）[7]。在1990年代初期，利用Dimethylcadmium當作 Cadmium的前趨物，製備單一尺寸分佈和高結晶性的CdSe奈米晶粒[12],[13]，這樣的有機金屬方法在過去的十年迅速地發展，控制CdSe奈米晶粒的尺寸[11]、形狀[8],[9],[10]和尺寸/形狀的分佈。相較之下，CdTe和CdS的合成法並沒有進一步地發展，舉例來說，沒有方法來控制改變CdTe和CdS[14],[15]奈米晶粒的形狀。Dimethylcadmium在室溫下極度地不穩定、毒性強和價值昂，升溫過程中若釋放太多的氣體會有爆炸的危險，基於這樣的理由，實驗的設備和狀況是要求非常嚴苛的。

最近發展出以CdO取代$Cd(CH_3)_2$來合成CdSe，其品質優良，而且$Cd(CH_3)_2$會在熱的Trioctylphosphine Oxide(TOPO)分解，產生不溶解的金屬沈澱物。在強Ligand的環境下，如Hexylphosphonic Acid(HPA)或者Tetradecylphosphonic Acid(TDPA)，如果Cadmium對於HPA/TDPA的比率低於1時，$Cd(CH_3)_2$馬上轉變成Cadmium HPA/TDPA錯合物(Cd-HPA/Cd-TDPA)，形成錯合物之後，將Se溶在Tributylphosphine(TBP)中的溶液注入進去，仍然產生高品質的CdSe。這表示如果我們用其他方法產生錯合物，就不需要使用$Cd(CH_3)_2$了。我們首先從$CdCl_2$或者$Cd(CH_3)_2$中合成並純化Cd-HPA，利用這個錯合物得到高品質的CdSe，由於這樣的方法成功地獲得高品質的CdSe，促使我們想利用一步法來合成，但是用$Cd(CH_3)_2$以一步法來合成卻失敗，以CdO來合成卻成功了，推測可能是CdO比$CdCl_2$對於Phosphonic Acids還不穩定的關係造成。

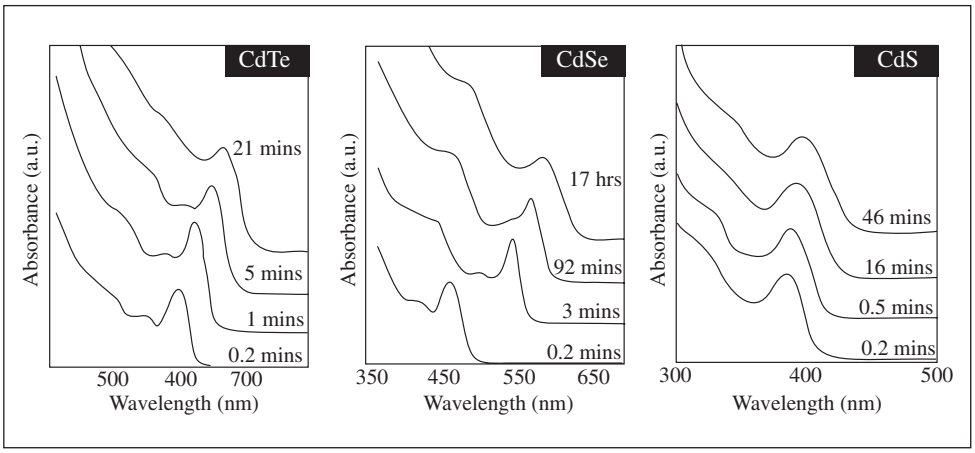
實驗步驟[7]中，將CdO、TOPO和HPA/TDPA放入三頸瓶中，溫度在300°C下，紅色粉末狀的 CdO溶解變成無色均相溶液，注入Tellurium、Selenium和Sulfur溶液，生成高品質的奈米晶粒。圖十七表示三種奈米晶體都是均一分散，因為吸收峰很狹窄。

圖十八(a)為CdTe的穿透式電子顯微鏡照片，由照片可看出尺寸分佈很狹窄，尺寸的相對標準差約為10%，而(b)圖則是增加起始的CdO濃度所成長的CdTe量子棒。

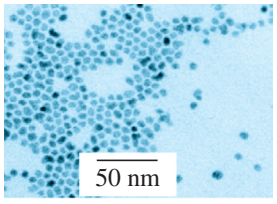
圖十九為CdS、CdSe和CdTe的Powder X-ray繞射圖譜，其晶體排列都是Wurtzite結構。

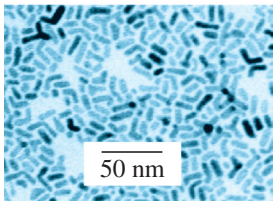
一、量子點核殼結構之設計

奈米晶粒有很高的表面積對體積的比率，表示表面積在奈米晶粒的電子和光學性質上扮演很重要的角色，晶粒的表面會提供位置發生非輻射波再結合，表面包覆著TOPO/TOPSe的奈米晶粒，在室溫下其發光效率在5%~10%之間，假使利用其他包覆基取代表面的TOPO/TOPSe，則會改變發光效率和抑制/增加Deep-trap的放光，所以為了提高發光效率，必須在晶粒表面包覆無機或有機材料，來消去表面位置的中間能隙。以CdS膠體而言，在表面包覆$Cd(OH)_2$可將表面缺陷鈍化，放出高強度的螢光[17]。有機Ligand如Thiopyridines[18]和Thiolates[19]都能減少表面缺陷增加放光效率。奈米晶粒的表面改質方法就是以一種材料當作核，另一種材料當作殼層成長在核的表面形成異質結構，將核作為殼層異質成核的種子。已經被報導的核殼系統包括Si/SiO_2[20]、$CdS/Cd(OH)_2$[17]、CdSe/ZnS[21],[22]、ZnS/CdS[23]、CdS/



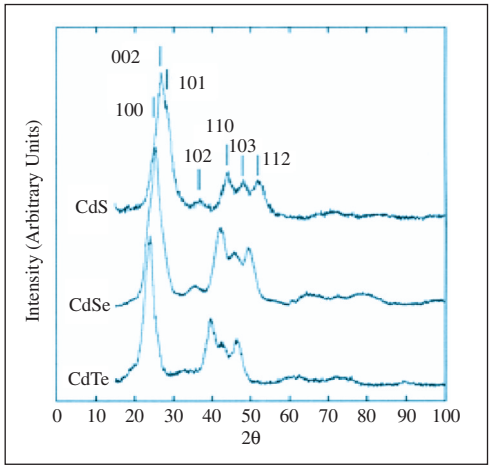
◀圖十七 CdTe、CdSe和CdS的UV-vis光譜圖，尺寸、尺寸分佈與時間的關係[16]





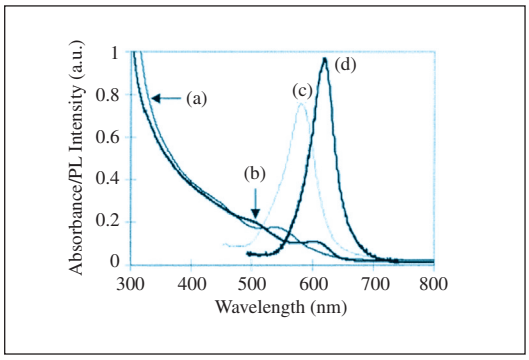
◀圖十八 利用CdO所合成CdTe奈米晶粒和量子棒的穿透式電子顯微鏡照片[16]

▶圖十九 ~35ÅCdS、CdSe和CdTe的Powder X-ray繞射圖譜，已標示出CdS其Wurtzite晶形的反射晶面[12]



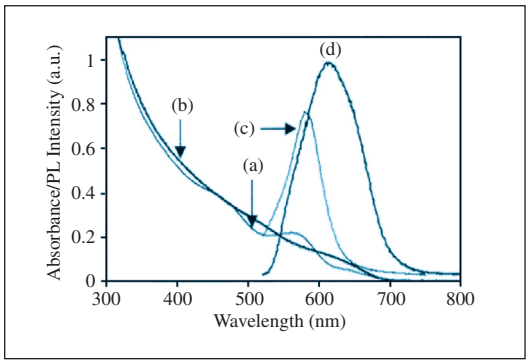
HgS[24]、HgS/CdS[25]、CdS/PbS[26]、CdSe/ZnSe[27],[28]和CdSe/CdS[29]-[31]，可改善放光效率和減少螢光壽命。最近，Mulvaney et.al.[32]利用Silica殼層包覆金屬團簇和半導體，此殼層對於光化學衰退有穩定效果和增加放光效率。

實驗步驟中，將合成好的CdSe、TOPO和HPA/TDPA放入三頸瓶中，加溫到190°C下，在常溫下配置好殼層溶液，然後將殼層溶液緩慢滴入CdSe溶液中，每隔一段時間取出，觀察殼層的成長情形。圖廿為CdSe和CdSe/CdS核殼結構的吸收光譜圖和放光光譜圖，CdSe的吸收波長在630nm(1.92eV)，CdSe/CdS核殼結構的吸收波長在652nm(1.90eV)，紅位移了22nm(0.02eV)，這是因為核殼結構的生成所造成的位移現象，CdSe/CdS光譜圖的形狀與 CdSe光譜圖一樣。

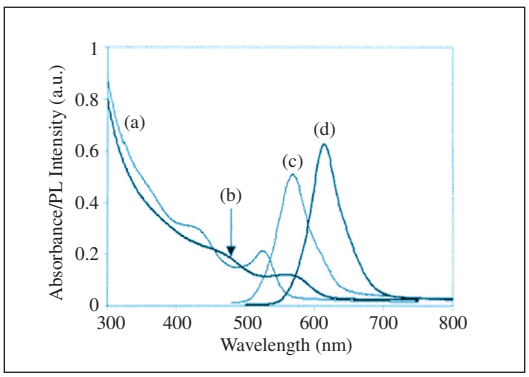


▲圖廿　(a)CdSe的吸收光譜圖，(b)CdSe/CdS的吸收光譜圖，(c)CdSe的放光光譜圖，(d)CdSe/CdS的放光光譜圖，激發波長=400nm[33]

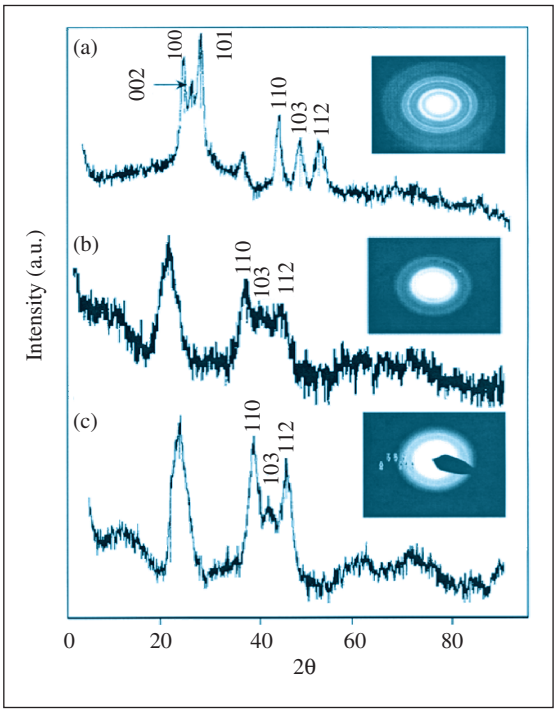
CdSe/ZnS和CdSe/ZnSe的吸收光譜圖均有紅位移現象產生，圖廿一可看出CdSe/ZnS的吸收峰比CdSe的吸收峰不明顯，CdSe光譜圖中在450和550nm的位置有波峰出現，但在CdSe/ZnS光譜圖中這兩個位置的波峰變得很平緩，Peng et.al.[29]對於CdSe/CdS系統也發現這樣的現象，光譜圖的形狀一



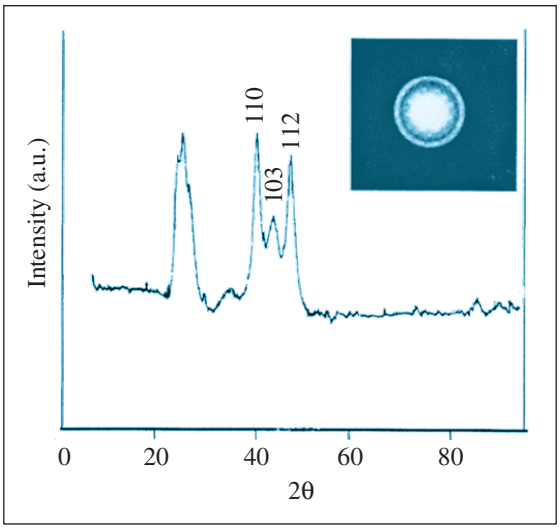
▲圖廿一　(a)CdSe的吸收光譜圖，(b)CdSe/ZnS的吸收光譜圖，(c)CdSe的放光光譜圖，(d)CdSe/ZnS的放光光譜圖，激發波長=400nm[33]



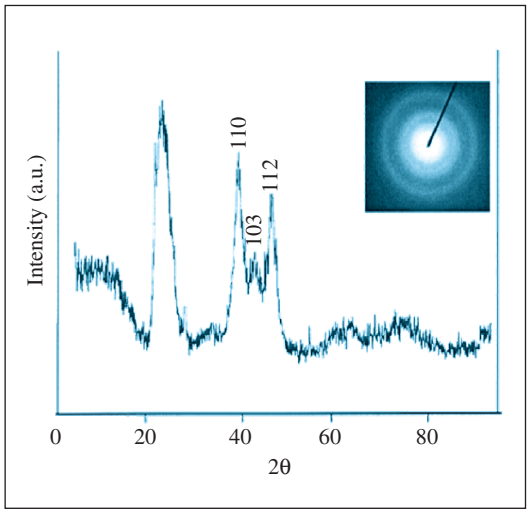
▲圖廿二　(a)CdSe的吸收光譜圖，(b)CdSe/ZnSe的吸收光譜圖，(c)CdSe的放光光譜圖，(d)CdSe/ZnSe的放光光譜圖，激發波長=400nm[33]



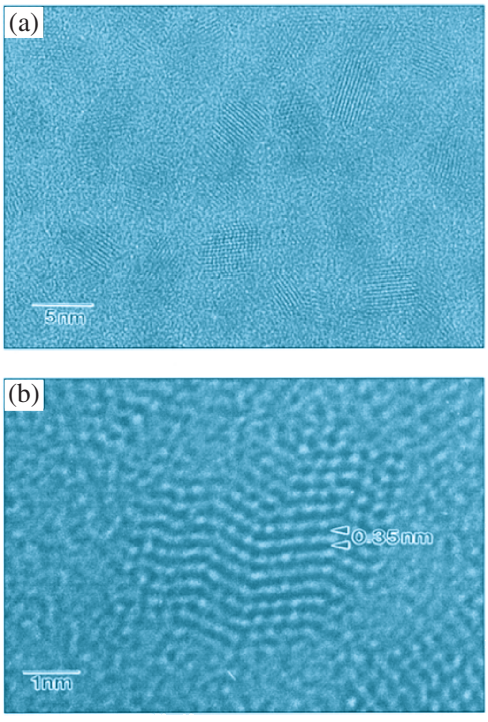
▲圖廿三　(a)CdS，(b)CdSe，(c)CdSe/CdS核殼結構奈米晶粒之XRD和SAED圖[33]



▲圖廿四　CdSe/ZnS核殼結構奈米晶粒之XRD和SAED圖[33]



▲圖廿五　CdSe/ZnSe核殼結構奈米晶粒之XRD和SAED圖[33]



▲圖廿六　CdSe/CdS核殼結構之高解析度穿透式電子顯微鏡照片，(a)奈米晶粒的排列，(b)單一一個量子點[33]

樣，但吸收峰變寬，能隙變小了。同樣的波峰變寬效應，也在CdSe/ ZnSe的系統中發現到，由圖廿二表示。

CdSe/ZnS的吸收光譜其波峰變寬效應歸因於較寬的粒子分佈，CdSe/ZnS相對於CdSe紅位移了47nm (0.038eV)，CdSe/ZnSe相對於CdSe紅位移了57nm(0.046eV)，核殼結構的奈米晶粒其吸收光譜有紅位移現象，是因為殼層的成長抑制了量子限量效應。圖廿三、廿四、廿五為CdSe/CdS、CdSe/ZnS和CdSe/ZnSe的XRD圖，(110)、(103)和(112)三個面代表CdSe的六角晶形結構。圖廿六為CdSe/CdS核殼結構之高解析度穿透式電子顯微鏡照片，(a)奈米晶粒的排列，(b)單一一個量子點。

參考文獻

1. Atkins, P. W. Physical Chemistry; Oxford University Press, 1998.
2. Callister, J. W. D., Materials Science and Engineering an Introduction, 5th ed., John Wiley, New York, 616-623 (2000)
3. Neamen, D. A., Semiconductor Physics and Devices, 2th ed., Mc Graw Hill, New York, 1-25 (1999)
4. Memming, R., Semiconductor Electrochemistry, 1st ed., Wiley-Veh, New York, 264-274 (2001)
5. Vij, D. R., & Singh, N., Luminescence and Related Properties of II-VI Semiconductor, New York: Nova Science Publishers. (1998)
6. Alivisatos, A. P. J. Phys. Chem. 1996, 100, 13226-13239.
7. Qu, L.; Peng, X. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 2049-2055.
8. Peng, X. G.; Manna, L.; Yang, W. D.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. Nature 2000, 404, 59-61.
9. Peng, Z. A.; Peng, X. G. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 1389-1395.
10. Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 12700-12706.
11. Peng, X. G.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 5343-5344.
12. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 8706-8715.
13. Brennan, J. G.; Siegrist, T.; Carroll, P. J.; Stuczynski, S. M.; Reynders, P,; Brus, L. E.; Steigerwald, M. L.; Chem. Mater. 1990, 2, 403.
14. Vossmeyer, T.; Katsikas, L.; Giersig, M.; Popovic, I. G.; Diesner, K.; Chemseddine, A.; Eychmuller, A.; Weller, H. J. Pys. Chem. 1994, 98, 7665-7673.
15. Mikulee, F.; Ph.D. Thesis, MIT, Boston, 1998.
16. Peng, Z. A.; Peng, X. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 183-184.
17. Spanhel, L.; Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 5649.
18. Katari, J. E.; Colvin, V. L.; Alivisatos, A. P. J. Phys. Chem. 1994, 98, 4109.
19. Noglik, H.; Pietro, W. J. Chem. Mater. 1994, 6, 1593.
20. Wilson, W. L.; Szajowsk, P. F.; Brus, L. E. Science 1993, 262, 1242.
21. Kortan, A. R.; Hull, R.; Opila, R. L.; Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Carrol, P. J.; Brus, L. E. J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1327.
22. Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. J. Phys. Chem. 1996, 100, 468.
23. Weller, H.; Koch, U.; Gutierrez, M.; Henglein, A. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1987, 91, 88.
24. Hasselbarth, A.; Eychmuller, A.; Eichburger, R.; Giesi, M.; Mews, A.; Weller, H. J. Phys. Chem. 1993, 97, 5333.
25. Hasselbarth, A.; Eychmuller, A.; Weller, H. J. Lumin. 1992, 53, 112.
26. Zhou, H. S.; Honma, I.; Sasahara, H.; Komiyama, H.; Kraus, J. W. Chem. Mater. 1994, 6, 1534.
27. Kortan, A. R.; Hull, R.; Opila, R. L.; Bawendi, M. G.; Steiger-wald, M. L.; Carrol, P. J.; Brus, L. E. J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1327.
28. Danek, M.; Jensen, K. F.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G. Chem. Mater. 1996, 8, 173.
29. Peng, X.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisator, A. P. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 7019.
30. Tian, Y.; Newton, T.; Kotov, N. A.; Guldi, D. M.; Fendler, J. H. J. Phys. Chem. 1996, 100, 8927.
31. Banin, U.; Bruchez, M.; Alivisatos, A. P.; Ha, T.; Weiss, S.; Chemla, D. S. J. Chem. Phys. 1999, 110, 1195.
32. Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M.; Ung, T. J. Mater. Chem. 2000, 10, 1259.
33. Malik, M. A.; Paul, O.; Revaprasadu, N. Chem. Mater. 2002, 14, 2004-2010.