

## 溶胶 - 凝胶法制备镶嵌在 $\text{SiO}_2$ 玻璃中的 InAs 纳米晶

杨合情<sup>a, b \*</sup> 张邦芳<sup>a</sup> 刘守信<sup>a</sup> 房 喻<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 陕西师范大学化学系 西安 710062)

(<sup>b</sup> 复旦大学物理系 应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

张良莹<sup>c</sup> 姚 熏<sup>c</sup>

(<sup>c</sup> 西安交通大学电子材料与器件研究所 西安 710049)

**摘要** 以  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和正硅酸乙酯为原料, 通过水解、缩聚制备了  $x\text{In}_2\text{O}_3 - x\text{As}_2\text{O}_3 - 100\text{SiO}_2$  ( $x = 0.5 \sim 7.5$ ) 凝胶. 在氧气中加热到 450 对凝胶热处理使其转化成凝胶玻璃, 再在 200 ~ 500 与氢气反应, 结果在  $\text{SiO}_2$  凝胶玻璃中形成了立方相 InAs. 利用 XRD 测试了 InAs 纳米颗粒的大小, 发现随着反应温度的升高及掺杂量的增加, InAs 纳米颗粒粒径从 6 增大到 29 nm. 电子衍射表明凝胶玻璃中的 InAs 纳米颗粒为多晶结构.

**关键词** 溶胶凝胶法, InAs, 纳米颗粒,  $\text{SiO}_2$  玻璃

## Synthesis of InAs Nanocrystals Embedded in $\text{SiO}_2$ Glasses by a Sol - Gel Process

YANG He - Qing<sup>a, b \*</sup> ZHANG Bang - Lao<sup>a</sup> LIU Shou - Xin<sup>a</sup> FANG Yu<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi 'an, 710062)

(<sup>b</sup> Surface Physics Laboratory, Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433)

ZHANG Liang - Ying<sup>c</sup> YAO Xi<sup>c</sup>

(<sup>c</sup> Electronic Materials Research Laboratory, Xi 'an Jiaotong University, Xi 'an, 710049)

**Abstract** InAs nanocrystals embedded in  $\text{SiO}_2$  gel - glasses were prepared by a sol - gel method. The gels synthesized through the hydrolysis of a complex solution of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  and  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  were heated at 450 in  $\text{O}_2$  atmosphere, and then heated from 200 to 500 in  $\text{H}_2$  atmosphere to form fine cubic InAs crystals. The size of InAs nanocrystals, determined from the line broadening of X - ray diffraction pattern, increases from 6 to 29 in diameter with heat - treatment temperature and molar ratio of InAs/  $\text{SiO}_2$  increasing. The InAs nanocrystal was found to be a polycrystal in the gel - glasses by electron diffraction pattern.

**key words** sol - gel process, InAs, nanocrystal,  $\text{SiO}_2$  glasses

将半导体团簇镶嵌在绝缘介质中, 当半导体微晶的尺寸小于激子有效 Bohr 半径时, 电子德布罗意波被局限在团簇尺度内. 当团簇尺寸可以与电子德布罗意波长相比拟时, 它们的物理和化学性质表现

出对尺寸的依赖性, 即表现出明显的量子效应. 从而显示出许多自然界所没有的新奇的物理化学性质. 例如半导体团簇具有很强的三阶光学非线性和可见

\* E - mail: Heqingyang@fudan.edu.cn

收稿日期: 2000 - 07 - 06, 修回日期: 2000 - 09 - 08, 定稿日期: 2000 - 10 - 28

(Received July 6, 2000. Revised September 8, 2000. Accepted October 28, 2000)

光发光特性<sup>[1~3]</sup>,它们在光转换、光开关以及光波导等应用领域有着广阔的前景。

一般而言,较大尺寸团簇,其量子受限效应较弱;而较小尺寸团簇则有较强的量子效应与较强的电子和空穴对去耦行为。这表明随着团簇尺寸的增大,向块状材料演化过程中存在一个转折点,在这个转折点附近,团簇的结构和性质会发生由原子或分子特征向块状材料特征的演变。这个尺寸与半导体有效 Bohr 半径相关。因此,选择有效 Bohr 半径较大的半导体材料,比较容易观察到这种量子效应。

InAs 是直接窄带半导体,室温下能隙  $E_g = 0.35$  eV<sup>[4]</sup>,自由激子 Bohr 半径为 34.1 nm,而目前研究比较多的 ~ 族半导体 CdS, CdSe, 它们的自由激子半径分别为 3.0, 3.5 nm, 预期 InAs 纳米晶应表现出较强的量子效应。最近石建中等<sup>[5,6]</sup>采用射频磁控溅射技术制备了镶嵌在 SiO<sub>2</sub> 网络中 InAs 纳米晶,并观察到了发光现象。

InAs 纳米晶的制备目前主要有:自组织生长技术<sup>[7,8]</sup>和有机液相合成法<sup>[9~12]</sup>。前一种方法使用的原料大都是砷和铟的金属有机化合物或剧毒的 AsH<sub>3</sub>, 通过气相沉积或分子束来制备。该方法反应条件苛刻、所用设备昂贵。后一种主要是采用高沸点的有机溶剂作反应介质,通过砷的金属有机化合物和三氯化铟反应或纯粹的无机反应来制备。这些反应一般都在高温或高温、高压下进行,要求干燥无水,反应条件苛刻。此外制备的材料不是分散在有机溶剂中就是纳米粉末体,这样就限制了它的光学性质的研究与应用。

本文首次采用溶胶-凝胶法制备了镶嵌在 SiO<sub>2</sub> 玻璃中的 InAs 纳米晶,系统地研究了反应温度和掺杂量对 InAs 纳米晶大小的影响。该方法设备简单、操作方便、反应温度低(200~450 °C),避免了剧毒性气体 AsH<sub>3</sub> 以及易燃易爆的金属有机化合物的使用,为大规模的开展 InAs 纳米晶光学性质的研究与应用奠定了基础。

## 1 实验

### 1.1 溶胶-凝胶法的基本原理

众所周知,砷和铟都是很好的玻璃形成体,如果能选择到合适的砷源和铟源,通过溶胶-凝胶法,让它们和正硅酸乙酯一起水解、缩聚制得 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃。再在氢气中加热还原,这时 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃中的 As 可能被还原,

并与其中的 In 反应生成 InAs,即发生下列反应:



这样通过 Si—O—As 和 Si—O—In 键的形成,把 In 和 As 固定在凝胶玻璃上,防止了热处理时 In 和 As 的挥发。在氢气中让凝胶玻璃中的 In 和 As 反应生成 InAs,这时 SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃网络既作为反应介质限制 InAs 晶体的生长又作为镶嵌 InAs 纳米晶的绝缘介质。

### 1.2 实验所用试剂及药品

正硅酸乙酯 (TEOS), InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 无水乙醇, 盐酸, 2.0 mol·dm<sup>-3</sup> 氢氧化钠, 2.0 mol·dm<sup>-3</sup> 盐酸, 所用试剂均为分析纯, 水为 2 次交换水。

砷源的制备:称取 4.946 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用 2.0 mol·dm<sup>-3</sup> 的 NaOH 溶液和 80 mL 乙醇溶液溶解,转入 250 mL 容量瓶中,用 6.0 mol·dm<sup>-3</sup> 的盐酸溶液调至 pH2.0,用水稀释至刻度,摇匀得 0.200 mol·dm<sup>-3</sup> As( ) 溶液。

In 源的制备:称取 14.66 g InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 用 2 mL 浓盐酸和少量水溶解,转入 50 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀得 1.00 mol·dm<sup>-3</sup> In( ) 溶液。

### 1.3 制备方法

依次取一定量的 TEOS, H<sub>2</sub>O, 无水乙醇和 2.0 mol·dm<sup>-3</sup> 盐酸溶液于 50 mL 或 100 mL 烧杯中[原料的摩尔比为  $n(\text{TEOS}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 : 1 : 1$ , 溶液中盐酸的浓度约为 0.01 mol·dm<sup>-3</sup>], 搅拌 30 min, 加入适量的 As( ) 和 In( ) 溶液 [ $n(\text{In}) : n(\text{As}) = 1 : 1$ ], 继续搅拌 1 h, 倒入培养皿中加盖放置。经过溶胶、凝胶、干燥和老化过程得到干凝胶,在氧气中热处理得到 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃,再在氢气中加热还原得到黑灰色镶嵌有 InAs 纳米晶的 SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃。

### 1.4 样品表征

X 射线衍射分析使用的是日本理学公司的 D/MAX-C 全自动 X 射线衍射仪,测试条件为 Cu K 辐射, Ni 滤波, 管压 40 KV, 管流 40 mA, 扫描速度 4°/min。电镜分析采用 JEM-200CX 型透射电镜(日本 JEOL 公司)

## 2 结果与讨论

### 2.1 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶的制备

制备了不同掺杂量的  $x\text{In}_2\text{O}_3 - x\text{As}_2\text{O}_3 - 100\text{SiO}_2$  凝胶, 结果见表 1。由表 1 发现,  $x$  在 0.5~5 范围内,

表 1  $x\text{In}_2\text{O}_3 - x\text{As}_2\text{O}_3 - 100\text{SiO}_2$  凝胶和凝胶玻璃

Table 1  $x\text{In}_2\text{O}_3 - x\text{As}_2\text{O}_3 - 100\text{SiO}_2$  gels and glasses

样品编号	组成	凝胶的外观状况	热处理条件		凝胶玻璃的外观状况
1	$x = 0.5$	无色透明 尺寸 $2 \sim 5\text{ cm}^2$	450	$\text{O}_2$ 4 h	半透明 几何尺寸不变
2	$x = 1.5$	半透明 尺寸 $2 \sim 5\text{ cm}^2$	450	$\text{O}_2$ 4 h	白色不透明 几何尺寸不变
3	$x = 2.5$	半透明 尺寸 $2 \sim 5\text{ cm}^2$	450	$\text{O}_2$ 4 h	白色不透明 几何尺寸不变
4	$x = 3.5$	半透明 尺寸 $2 \sim 5\text{ cm}^2$	450	$\text{O}_2$ 4 h	白色不透明 几何尺寸不变
5	$x = 5$	白色不透明 尺寸 $2 \sim 5\text{ cm}^2$	450	$\text{O}_2$ 4 h	白色不透明 几何尺寸不变
6	$x = 7.5$	半透明 尺寸不足 $0.5\text{ cm}^2$	450	$\text{O}_2$ 4 h	白色不透明 几何尺寸不变

得到尺寸在  $2 \sim 5\text{ cm}^2$  的透明、半透明或不透明的凝胶片,  $x = 7.5$  的凝胶尺寸约  $0.5\text{ cm}^2$ .

2.2  $x\text{In}_2\text{O}_3 - x\text{As}_2\text{O}_3 - 100\text{SiO}_2$  凝胶向玻璃的转化

将制得的凝胶在氧气中热处理,为了防止热处理过程中凝胶破裂,须在低温下慢速升温,并在  $100 \sim 130^\circ\text{C}$  长时间保温使凝胶中的乙醇和水充分挥发,再在  $450^\circ\text{C}$  热处理使凝胶转化为凝胶玻璃,结果见表 1. 由表 1 可见,  $x = 0.5$  的凝胶玻璃呈半透明,  $x$  在  $1.5 \sim 7.5$  范围内的凝胶热处理后转变为白色凝胶玻璃,所有的凝胶在热处理中都没有发现有破裂现象. 白色是因为凝胶玻璃中析出的  $\text{NaCl}$  颗粒对可

见光的散射产生的. 需要说明的是,反应后的气体应用氢氧化钠溶液吸收,因为凝胶中  $\text{As}$  和  $\text{In}$  不一定全部都进入凝胶玻璃网络,在热处理过程中未进入凝胶玻璃网络中的  $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{InCl}_3$  就随气流流出.

2.3 镶嵌在  $\text{SiO}_2$  凝胶玻璃中  $\text{InAs}$  纳米晶的制备

2.3.1 反应温度的选择 以  $3.5\text{In}_2\text{O}_3 - 3.5\text{As}_2\text{O}_3 - 100\text{SiO}_2$  凝胶玻璃为例,研究了不同温度下凝胶玻璃与氢气的反应情况,结果见表 2. 发现温度在  $100^\circ\text{C}$  凝胶玻璃没有变化,在  $150^\circ\text{C}$  呈黄色,在  $200^\circ\text{C}$  以上呈黑灰色. 对所制备的产物进行 X 射线衍射分析,结果见图 1.

表 2 不同温度的反应\*

Table 2 Reaction of various temperature

样品编号	组成 $x\text{In}_2\text{O}_3 - x\text{As}_2\text{O}_3 - 100\text{SiO}_2$	还原温度	气氛	时间	外观状况
1	$x = 3.5$	100	$\text{H}_2$	20 h	白色 没有破裂
2	$x = 3.5$	150	$\text{H}_2$	20 h	浅黄色 没有破裂
3	$x = 3.5$	200	$\text{H}_2$	20 h	黑灰色 没有破裂
4	$x = 3.5$	250	$\text{H}_2$	20 h	黑灰色 没有破裂
5	$x = 3.5$	300	$\text{H}_2$	20 h	黑灰色 没有破裂
6	$x = 3.5$	500	$\text{H}_2$	20 h	黑灰色 没有破裂

\* 凝胶玻璃 ( $3.5\text{In}_2\text{O}_3 - 3.5\text{As}_2\text{O}_3 - 100\text{SiO}_2$ ) 与氢气 ( $\text{H}_2$ ) 的反应.

图 1 中  $d_1 = 3.52$ ,  $d_3 = 2.146$ ,  $d_5 = 1.83$ ,  $d_7 = 1.517$ ,  $d_8 = 1.391$  五个峰分别为立方相  $\text{InAs}$  的 (111), (220), (311), (400) 和 (331) 面的衍射峰;  $d_2 = 2.829$ ,  $d_4 = 1.997$ ,  $d_6 = 1.626$  三个峰分别为  $\text{NaCl}$  立方相 (200), (220), (222) 面的衍射峰. 可见反应温度  $100^\circ\text{C}$  和  $150^\circ\text{C}$  凝胶玻璃没有  $\text{InAs}$  纳米晶生成,而在  $200 \sim 500^\circ\text{C}$  范围内凝胶玻璃中析出了  $\text{InAs}$  纳米晶. 说明  $3.5\text{In}_2\text{O}_3 - 3.5\text{As}_2\text{O}_3 - 100\text{SiO}_2$  凝胶玻璃在  $200^\circ\text{C}$  以上与氢气反应时,凝胶玻璃中的  $\text{As}^{3+}$  被  $\text{H}_2$  还原生成单质  $\text{As}$  或  $\text{AsH}_3$ , 然后与其中的  $\text{In}$  反应生

成立方相  $\text{InAs}$ . 即发生了下列反应:



凝胶玻璃的黑灰色是因为凝胶玻璃中析出了  $\text{InAs}$ , 而黄色可能是因为凝胶玻璃中只有很少量  $\text{As}^{3+}$  被还原生成颗粒很小的非晶状的单质  $\text{As}$  或  $\text{InAs}$ .

由于反应是在凝胶玻璃中进行,凝胶玻璃网络限制了  $\text{InAs}$  晶体的生长,生成的  $\text{InAs}$  为纳米晶. 根据 Scherrer 公式计算了不同反应温度形成的  $\text{InAs}$  纳米颗粒的大小<sup>[13]</sup>.

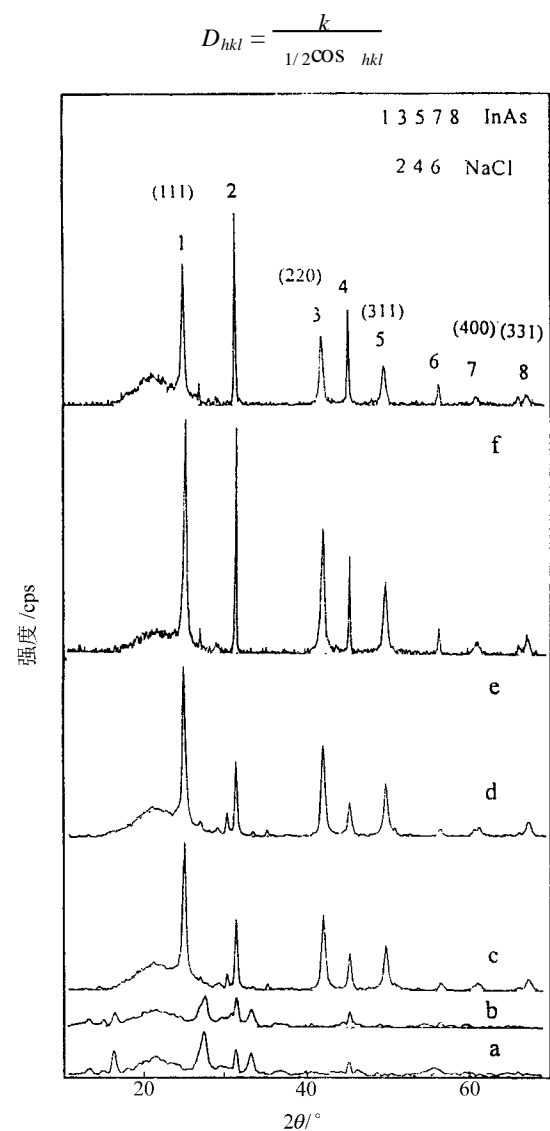


图 1 不同温度下与氢气反应的凝胶玻璃的 X 射线衍射图

凝胶玻璃 (3.5In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3.5As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 100SiO<sub>2</sub>) ;  
氢气 :H<sub>2</sub>; 时间 :20 h ;  
a —100 , b —150 , c —200 ,  
d —250 , e —300 , f —500

Fig. 1 X - ray powder diffraction patterns of gel - glasses reacted with H<sub>2</sub> gas at various temperatures

其中  $D_{hkl}$  :表示垂直于 (  $hkl$  ) 面的平均晶粒大小,  $1/2$  :表示衍射峰的半峰宽,它以弧度作单位,  $k$  :是一个与晶粒形状及 的定义有关的常数, 以 nm 作单位,  $k$  称为形状因子,对于球形粒子  $k = 1.075$  ,立方晶体  $k = 0.9$  ,一般要求不高时,就取  $k = 1$  ,凝胶玻璃中生成的是立方相 InAs,故  $k$  值取 0.9,以 (111) , (220) , (311) 三个衍射面进行计算,取其平均值为纳米晶的平均尺寸. 计算结果见图 2. 由图可见,随着反应温度从 200 升到 300 时,晶粒从

11.1 nm 增大到 15.1 nm,在 500 时晶粒尺寸反而比 300 的小. 随着反应温度的升高,凝胶玻璃中 As 和 In 的扩散速度越来越快,InAs 的成核速度和生长速度也越来越快,生成的 InAs 纳米晶尺寸也就越来越大. 但反应温度越高 As 和 In 的挥发也越来越严重,在 500 时由于 As 和 In 的挥发严重,导致 InAs 纳米晶的尺寸反而比 300 时的小. 另外还原后的尾气同样要用氢氧化钠溶液吸收.

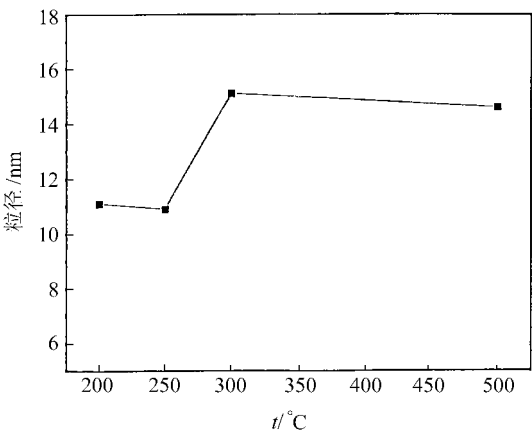


图 2 不同温度反应形成的7InAs/ 100SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃中 InAs 纳米颗粒的大小  
还原条件 :气氛 :H<sub>2</sub>; 时间 :20 h

Fig. 2 Sizes of InAs crystals in 7InAs/ 100SiO<sub>2</sub> gel - glasses synthesized at various temperatures

2.3.2 不同掺杂量的影响 在 300 研究了不同掺杂量  $x$  In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -  $x$  As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 100SiO<sub>2</sub> (0.5  $x$  7.5) 凝胶玻璃与氢气反应的情况. 反应后  $x = 0.5$  的凝胶玻璃呈棕色,  $x = 1.5 \sim 7.5$  的凝胶玻璃呈黑灰色. 得到的产物进行了 X 射线衍射分析 (见图 3) ,发现随着铟和砷掺入量的增加,InAs 的衍射峰的强度愈来愈强,半峰宽越来越小,说明 InAs 纳米晶的尺寸越来越大. 用 Scherrer 公式计算了晶粒尺寸,结果见图 4. 从图可见,InAs 与 SiO<sub>2</sub> 摩尔比  $n(\text{InAs})/n(\text{SiO}_2)$  从 3 %增加到 15 % ,InAs 晶粒从 6.0 nm 增大到 28.6 nm.  $x$  In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -  $x$  As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 100SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃中,随着 In 和 As 掺入量的增加,单位体积内的 As 和 In 量越来越大,在相同温度下反应时,随着单位体积内 As 和 In 的量增大,InAs 的成核速度和生长速度越来越快,生成的 InAs 纳米晶尺寸也就越大.

2.4 透射电镜分析

2.4.1 样品的制备 因为制备的 InAs/ SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃中有 NaCl 纳米颗粒,所以首先将 InAs/ SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃粉碎,用水充分洗涤以除去 NaCl,洗涤后的样品经 XRD 检验,确知凝胶玻璃中只有 InAs 纳米晶

而没有 NaCl 后,再用玛瑙研钵研细,分散于水中,然后滴加到覆盖有火棉胶薄膜的铜网上进行电镜观察.

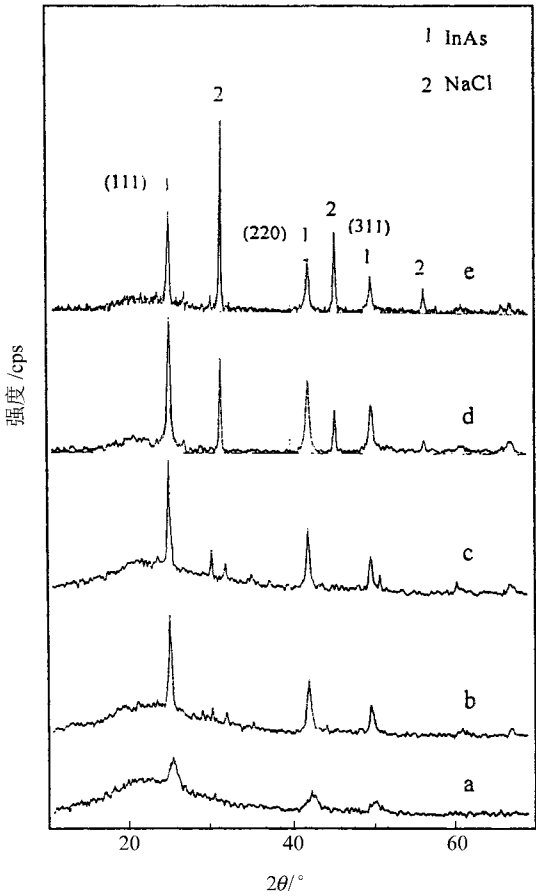


图 3 不同掺杂量  $x\text{InAs}/100\text{SiO}_2$  的 X 射线衍射图, 还原条件:气氛: $\text{H}_2$ ;温度: $300^\circ\text{C}$ ;时间: $20\text{ h}$ ;  
a— $x=3$ ;b— $x=7$ ;c— $x=10$ ;  
d— $x=10$  (多老化三个月);  
e— $x=15$  (多老化三个月)

Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns of  $x\text{InAs}/100\text{SiO}_2$  glasses

2.4.2 透射电镜分析 图 5a 为透射电镜照片,图 5b 为电子衍射照片.从照片 a 可清楚看到  $\text{SiO}_2$  凝胶玻璃网络中有很多大小分布不均匀的纳米颗粒,粒径分布在  $5\sim 28\text{ nm}$  范围,其中主要是  $7\sim 20\text{ nm}$  的晶粒.从纳米颗粒的电子衍射照片 b 看到,照片中有许多衍射斑点,这些衍射斑点组成了衍射环,说明镶嵌在  $\text{SiO}_2$  凝胶玻璃网络中的 InAs 纳米颗粒是多晶结构.

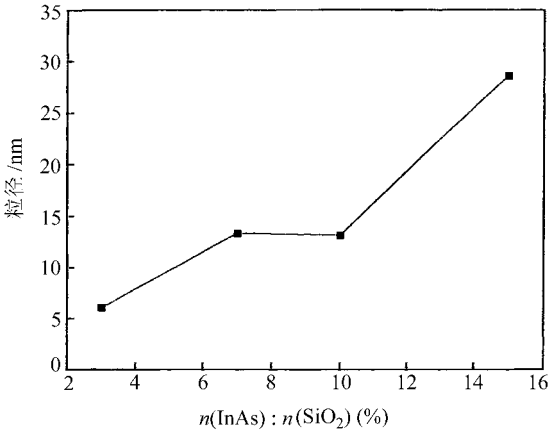


图 4 不同掺杂量  $x\text{InAs}/100\text{SiO}_2$  凝胶玻璃中 InAs 纳米晶粒的大小  
还原条件:气氛: $\text{H}_2$ ;温度: $300^\circ\text{C}$ ;时间: $20\text{ h}$

Fig. 4 Sizes of InAs crystals in  $x\text{InAs}/100\text{SiO}_2$  microcrystalline glasses

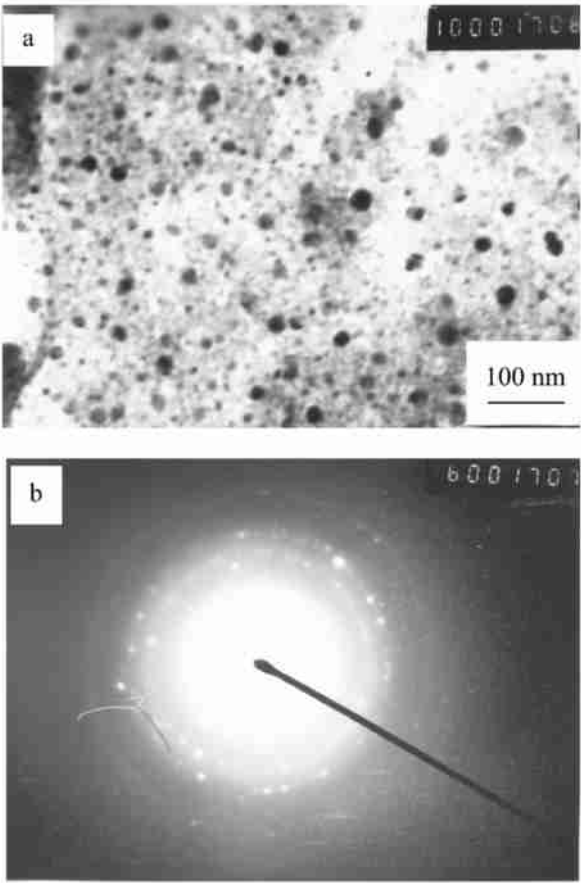


图 5  $10\text{InAs}/100\text{SiO}_2$  凝胶玻璃的电镜分析  
还原条件:气氛: $\text{H}_2$ ;温度: $300^\circ\text{C}$ ;时间: $20\text{ h}$ ;  
a—电镜照片;b—电子衍射

Fig. 5 TEM image of  $10\text{InAs}/100\text{SiO}_2$  microcrystalline glasses

## References

- 1 Woggon,U. " *Springer Tracts in Modern Physics* ", Eds. : Hohler , G. ; Karlsruhe ,Springer ,**1997** , 136 ,p. 1.
- 2 Meada , Y. ; Tsukamoto N. ; Yazawa , Y. *Appl. Phys. Lett.* , **1991** , 59 (24) ,3168.
- 3 Borrelli ,N. F. ; Hall ,D. W. ; Holland ,H. J. ; Smith ,D. W. *J. Appl. Phys.* , **1987** , 61 (12) ,5399.
- 4 Fang ,J. X. ;Lu ,D. *Solid State Physis ( the last of two )* , Shanghai Scientific and Technical Publisher ,Shanghai ,**1981** , p. 2 (in Chinese) .
- 5 Shi J. ; Zhu , K. ; Zheng , Q. ; Zhang , L. ; Ye , L. ; Wu , J. *J. Appl. Phys. Lett.* **1997** , 70 (19) ,2586.
- 6 Shi J. ; Zhu , K. ; Yao , W. ; Zhang , L. *Journal of Crystal Growth* , **1998** , 186 ,480.
- 7 Wang ,Z. - M. ;Feng ,S. - L. ; Lu ,Z. - D. ; Yang ,X. - P. ;Chen , Z. - G. ;Song ,C. - Y. ;Xu ,Z. - Y. ;Zheng ,H. - Z. ;Wang ,F. - L. ;Han ,P. - D. ;Duan ,X. - F. *Acta Physica Sinica* ,**1998** , 47 (1) , 89 (in Chinese) .
- 8 Asahi ,H. *Adv. Mater.* ,**1997** ,9 (13) ,1019.
- 9 Gao ,S. - M. ;Huang ,B. - B ;Cui ,D. - L. *Chemistry* , **1998** , 5 ,7 (in chinese) .
- 10 Micic ,O. I. ;Nozik ,A.J. *J. Lumin.* ,**1996** , 70 ,95.
- 11 Wells ,R.L. ;Gadfelter ,L. J. *Cluster. Sci.* ,**1997** ,8 (2) ,217.
- 12 Li ,Y. ; Duan ,X. ;Qian ,Y. ; Yang ,L. ;Ji ,M. ;Li ,C. *J. Am. Chem. Soc.* ,**1997** , 119 ,7869.
- 13 You ,X. - Z. In *An Introduction to Structure Analysis* , Science Press , **1980** ,p. 175 (in Chinese) .

(Ed. XIE Hui - Qin)

(DONG Hua - Zhen)