

تأثير نوع المذيبات و تركيز النقاط النانوية على الخصائص الضوئية لجزيئات CdSe النانوية

الدكتور أوس السلطان*

(تاريخ الإيداع 25 / 4 / 2013. قَبِلَ للنشر في 1 / 10 / 2013)

□ ملخص □

تم في هذا العمل تحضير عينات سيانيد الكاديوم النانومترية (CdSe NC s) بطريقة كيميائية ضمن محاليلها الغروية وذلك بشكلين مختلفين بغية تحسين تألقها: الأول من خلال تغطية سطح بلورة CdSe بواسطة جزيئات عضوية (organic capping agent) مثل (Olic acide, (OA)). أما الشكل الآخر فيغطي بطبقة من مركب كبريت الكاديوم CdS (core /Shell) CdSe/CdS. تم تسجيل أطياف الامتصاص والإصدار لهذه العينات ضمن مذيبات متنوعة وبتراكيز مختلفة. تم حساب حجم هذه العينات بطريقتين. الأولى مباشرة من صورة المجهر الإلكتروني عالية الدقة، أما الثانية فتعتمد على حساب نصف قطر العينة مستخدمين علاقة Paul Mulvaney. أعطت الطريقتان قياساً متطابقاً بتقريب مقبول. تم أيضاً قياس شدة التألق الناتج عن جزيئات CdSe بالإضافة لطاقة قمة طيف الإصدار عند تراكيز معينة. وقد لاحظنا تناقصاً لشدة التألق، وانزياحاً لقمة طيف التألق نحو الطاقات الأعلى عند تناقص تركيز هذه البلورات. بيّن تحليل النتائج التجريبية أن شدة الإصدار ترتبط مباشرة بقطبية المذيب و تأثيرها في سطوح هذه المواد، بتناقص عدد جزيئات CdSe النانوية عند إنقاص التركيز.

الكلمات المفتاحية: CdSe، الجزيئات النانومترية الأبعاد، الخواص الضوئية، الامتصاص، الإصدار.

تم إجراء القياسات في معهد الأطياف الفائقة السرعة في المدرسة العليا التقنية (LSU- EPFL) لوزان-سويسرا في عام 2011

* مدرس - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية- قسم العلوم الأساسية - جامعة دمشق - دمشق - سورية.

Influence of the Type of Solvent and the Nanodots Concentration on the Optical Properties of CdSe Nanoparticles

Dr. Awos Alsalman*

(Received 25 / 4 / 2013. Accepted 1 / 10 / 2013)

□ ABSTRACT □

Monodispersed CdSe nanoparticles with sufficient luminescence intensity have been prepared by chemical method in solution phase, and in two forms: CdSe as a core covered by Olic acide as an organic capping agent, while the second form is CdSe as a core covered by a layer of CdS (CdSe/CdS core shell). The nanodots size obtained directly from high resolution transmission electron microscopy (TEM) and absorption peaks using Paul Mulvaney's formula are in good agreement. The optical properties and the luminescence intensity as a function of CdSe concentration and the type of solvent have been investigated. The intensity of photoluminescence peak decreases and the peak shifts toward the blue energy side as the concentration reduced.

Keywords: CdSe, Nanoparticles, Optical properties. Absorption, Photoluminescence,

*Assistant Professor, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, University of Damascus, Damascus, Syria

مقدمة:

إن الاستفادة الهندسية من المواد النانوية تتعلق مباشرة بالفهم العميق للخصائص الضوئية والفيزيائية لها. وقد أثبتت الدراسات النظرية ارتباط تعلق هذه الخواص بشكل مباشر بقياس الجزيئة النانوية [1]. خلال العقدين الماضيين كان تحضير العينات النانوية بجميع أشكالها، وبخواص ضوئية إصدارية ذات شدة عالية وقابلة للتكرار التصنيعي، وهو الهدف الأول لتحقيق العمل البحثي أو التقني الهندسي. كجزء من التوصيف الأساسي لخواص الجزيئات النانوية ضمن محاليلها يأتي عملنا هذا أخذين بالحسبان ترابط الخواص الضوئية و حجم الجزيئات وإمكانية التحكم بهذه الخواص ضمن طيف واسع من الأطوال الموجية و بثنائية كيميائية قابلة لجعلها مجدية ضمن التطبيقات الهندسية.

تعد جزيئات سيانيد الكاديوم النانوية CdSe NC بشكلها الكيميائي (OA) CdSe و CdSe/CdS مواد عالية الفعالية الكمومية وثابتة ضد الأكسدة الضوئية مما جعلها مادة أساسية في البحث العلمي الاساسي و التطبيق التقني التطويري الهندسي فنجدها كمادة فعالة في الديودات الضوئية LED [5-6]، في الليزرات [7-8] ، في المؤشرات الليزرية [9،10]، وأخيراً في الخلايا الشمسية [11 - 14].

إن دراسة أطيف الامتصاص و الإصدار لجزيئات CdSe النانوية مهم تقنياً بوصفه أساساً و مؤشراً مهماً لنوعية هذه المواد وثباتها ضمن محاليلها، في حين أن دراسة هذه الأطيف بوصفها تابعاً لتركيز عدد الجزيئات ضمن محاليل مختلفة و ضمن دراسة ممنهجة غير مطروق في الأدبيات العلمية. ركزنا على دراسة أطيف امتصاص و إصدار مركب CdSe بشكله اللذين عرفناهما سابقاً والمحضرة بالطرق الكيميائية ضمن محاليلهما الغروية. بينا أيضاً تأثير تركيز جزيئات CdSe ونوع المذيب الحاوي للبلورات النانوية على الخواص التآلفية لها والذي يظهر تأثيره عبر انزياح قمة الإصدار وتناقص عدد الفوتونات الصادرة تجريبياً ثم تحليل النتائج ومحاولة إيجاد تفسير للنتائج التجريبية و مناقشة سبب هذا الانزياح الطاقوي.

أهمية البحث و أهدافه:

تعود أهمية هذا البحث إلى تزايد التطبيقات الممكنة للمواد النانوية بشكل عام و جزيئات سيانيد الكاديوم CdSe خصوصاً، حيث إنها تملك فجوة طاقة صغيرة (1.8 eV) مما يجعلها مادة فعالة للتطبيقات الضوئية [5-6] والتي يمكن استثمارها في حياتنا اليومية. أما الوصول لهذه التطبيقات فيتطلب الفهم الكامل و العميق لمتغيرات الحالة الفيزيائية و الكيميائية و هو أحد أهداف هذا البحث.

يهدف هذا البحث الى دراسة أطيف الامتصاص و الإصدار اللذين يُعدان الخطوة الأهم لتحديد السويات الإلكترونية الطاقية لبلورات CdSe النانوية والذي يمثل القاعدة الأهم عند استثمار هذه المواد النانوية ضمن منظوماتها الهندسية المختلفة التطبيقات. الهدف الآخر هو دراسة تأثير نوع الوسط المحيط والتفاعل المتبادل مع بلورات CdSe و تأثير تركيز هذه البلورات ضمن محاليلها بغية تحديد شروط الفعالية الضوئية المثلى لعمل هذه العينات ضمن منظوماتها الضوئية.

طرائق البحث و مواد:

تم تحضير جزيئات CdSe النانوية القياس والكروية الشكل ضمن المخبر بطريقة كيميائية غروية Colloidal chemical method، وبغية تحسين تألقها تغلف الجزيئات النانوية بطريقتين. الأولى بتغطية سطحها بسلاسل من جزيئات عضوية من الأوليك اسيد (OA) وذلك وفقاً للطريقة المقدمة نظرياً في المصدرين [15،16]. أما الطريقة الثانية من العينات والمحضرة وفق المصدرين [1،17] فهي مؤلفة من قلب (core) يمثل بلورة CdSe والمغطاة بطبقة (Shell) من كيريت الكادميوم CdS.

بغية التخلص من بقايا التحضير وشوائبه تغسل العينات السابقة عبر تمديدها في محلول مشترك من الميثانول (Methanol CH₄O) و الكلورفورم (Chloroform CHCl₃) و (الأسيتون (CH₃)₂CO)) ثم نأخذ العينات باستخدام قوة الطرد المركزية ليعاد إذابتها من جديد ضمن 10 mL من الكلورفورم او التولوين (Toluene) C₆H₅CH₃ بهدف الإستخدام التجريبي و ضمن التراكيز المختلفة لتجربتنا.

تم قياس أطيف امتصاص العينات باستخدام جهاز المطيافية Spectrometer ضمن المجال [200-800]nm.

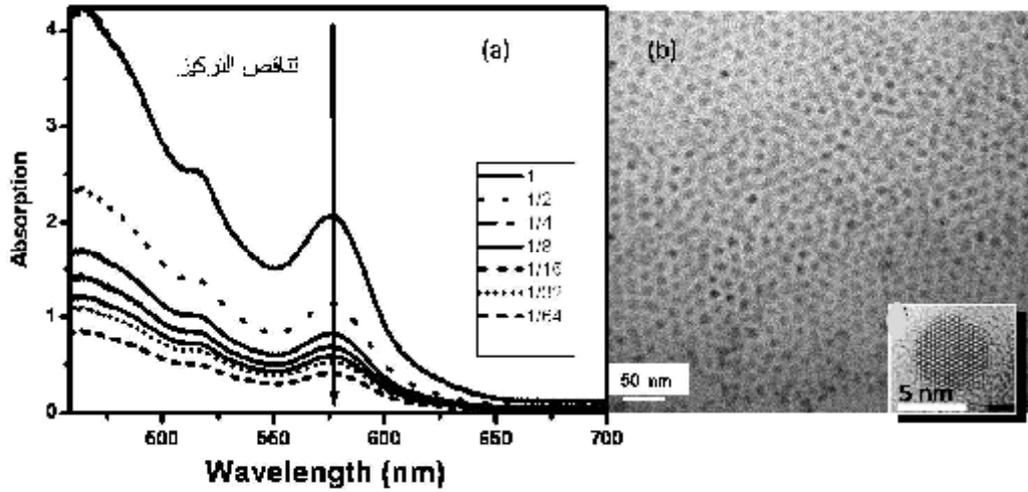
أما أطيف الإصدار فتمت بإثارة العينة بواسطة ليزر نبضي عند الطول الموجي 400 nm (حيث امتصاصية جزيئات CdSe عظمى) وتسجيل أطيف الإصدار عند زاوية 90 درجة واستخدام فلتر مناسب لترشيح فوتونات الإثارة. أما قياس حجوم البلورات و أشكالها فقد تم بواسطة المجهر الإلكتروني العالي الدقة (HRTEM) والمعروف تجارياً (JEOL JEM 3010) يعمل عند توتر 300KV .

نعرف التركيز البدائي في عملنا هذا بالرمز 1 وهو يمثل التركيز النسبي الأساسي. نعرف التركيز (1/2) وهو يمثل نصف التركيز الأساسي ضمن نفس الحجم الكلي. نعرف التركيز (1/4) وهو يمثل نصف التركيز (1/2) وربع (1/4) التركيز الأساسي 1 وضمن نفس الحجم من الكلورفورم. نستمر بإنقاص التركيز حتى النسبة (1/64) وهو يمثل واحداً من أربع و ستين جزء من التركيز الأساسي. من أجل المذيب الأخر و هو التولوين فقد تم استخدام التراكيز نفسها و النسب المعرفة نفسها والتي عرفناها سابقاً. أما أطيف الإصدار و الإمتصاص فقد تمت الطرق التي ذكرت نفسها من أجل الكلورفورم بوصفه محلولاً حاضناً لبلورات CdSe.

النتائج و المناقشة:

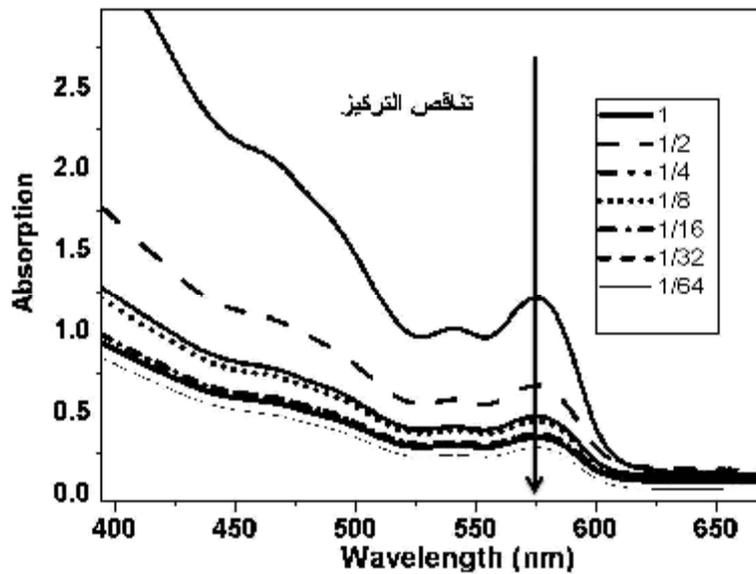
يبين الشكل (1-a) أطيف امتصاص جزيئات الكادميوم سولونيد (OA) CdSe الكروية الشكل (Quantum dots QDs) ضمن محلول الكلورفورم عند تراكيز مختلفة. من الشكل يتبين أن قمة الإمتصاص الأساسي لفجوة الطاقة تتحدد عند الطول الموجي الموافق 575 nm. هذا الطول الموجي يتعلق بحجم الجزيئة وخواص الشكل و البنية [7،8]. إنقاص التراكيز يحافظ على موضع القمة في حين ينقص من شدة الكثافة الضوئية الممتصة. الشكل (1.b) يقدم صورة المجهر الإلكتروني لعينة CdSe QDs المدروسة والتي تقدم توزعاً متجانساً لبلورات CdSe ضمن المحلول. الشكل الداخلي للشكل (1-b) يقدم صورة المجهر الإلكتروني العالية الدقة

(HRTEM) لإحدى جزيئات CdSe النانوية والتي تثبت كروية و تناظر QDs المدروسة ودورية الذرات ضمن هذه البلورة.



الشكل (1.a) أطيايف الامتصاص لجزيئات CdSe الكروية ضمن محلول الكلورفورم عند تراكيز مختلفة. (1.b) صورة المجهر الإلكتروني TEM للعيئة السابقة ، أما الشكل الداخلي فيمثل صورة TEM عالية الدقة للعيئة السابقة.

يبين الشكل (2) أطيايف امتصاص جزيئات الكاديوم سولونيد الكروية الشكل (Quantum dots ODs) ضمن محلول التولوين عند تراكيز موافقة للتراكيز المستخدمة من أجل الكلورفورم. من الشكل (2) يتبين أن قمة الامتصاص الأساسي لفجوة الطاقة تتحدد أيضاً عند الطول الموجي 575 nm و تؤكد أن الإنتقال الأساسي للامتصاص لا يتعلق بنوع المحلول الحاوي للجزيئات النانوية أو بتركيز هذه الجزيئات ضمن محاليلها الغروية.



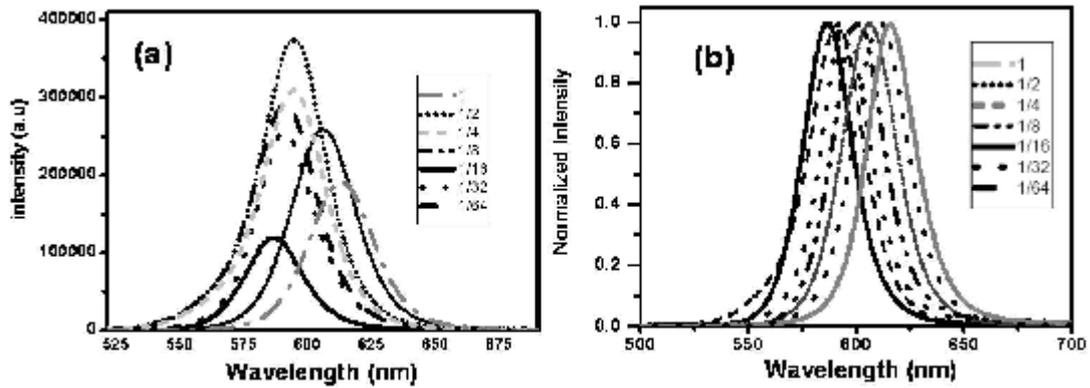
الشكل 2. أطيايف الأمتصاص لجزيئات CdSe الكروية ضمن محلول التولوين عند تراكيز مختلفة.

قمنا بتعين قياس نصف قطر جزيئات الكاديوم سولونيد النانوية المدروسة تجريبياً وفق منهجين: الأول يعتمد على مقارنة قمة الامتصاص المقاسة في الشكلين 1، 2 مع المصدر [1] التي تصف طول موجة إمتصاص عتبة الطاقة كتابع لنصف قطر CdSe QDs باستخدام علاقة Paul Mulvaney's:

$$d_{core} = 8.1736 \times 10^{-7} I_{max}^3 - 1.2030 \times 10^{-7} I_{max}^2 + 0.60056 I_{max} - 99.25 \quad (1)$$

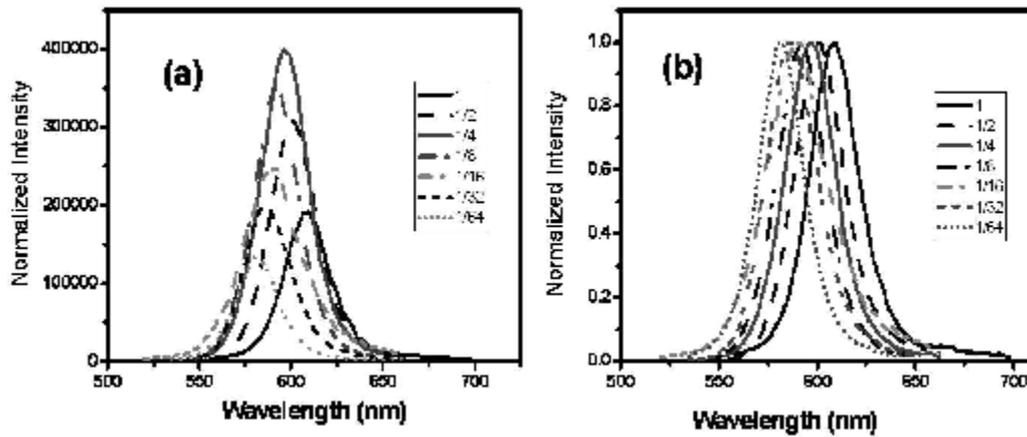
حيث λ_{max} تمثل طول الموجة الأعظمي الموافق لأول قمة امتصاص ضمن الطيف الكلي لمركب CdSe المدروس مقيسة بوحدة nm. الطريقة الثانية تعتمد قياس قطر البلورة مباشرة من صورة المجهر الإلكتروني العالية الدقة (HRTEM) التي عرضت في الشكل 2. كلا الطريقتين متوافقتان و بتقريب مقبول إذ تبين أن قياس قطر البلورة المدروسة هو من مرتبة 4 nm ويخطأ نسبي من مرتبة $\pm 2\%$. أما تركيز السائل الأساسي والذي رمزنا له 1 فقد حدد ب 6.7×10^{-5} mM.

يبين الشكل (3) سلسلة من أطيايف الإصدار المقيسة العينة المستخدمة نفسها في دراسة الإمتصاص مأخوذة عند تراكيز مختلفة في محلول الكلوروفورم وذلك بشدات تألق مباشرة (شكل 3. a)، ثم بعد تنظيمها إلى شدة قمة الإصدار كما في الشكل (3. b). الدراسة تظهر أن تناقص تركيز بلورات CdSe QD(OA) ضمن الكلوروفورم يؤدي لانزياح طول موجة و طاقة قمة التألق نحو الطول الموجي الأقصر والطاقة الأعلى وبفرق قدره حوالي 25 nm لتبلغ قمة إصدار المحلول ذي التركيز (1/64) الطول الموجي 610 nm في حين تتموضع قمة الإصدار الأساسي 1 عند الطول الموجي 585 nm.



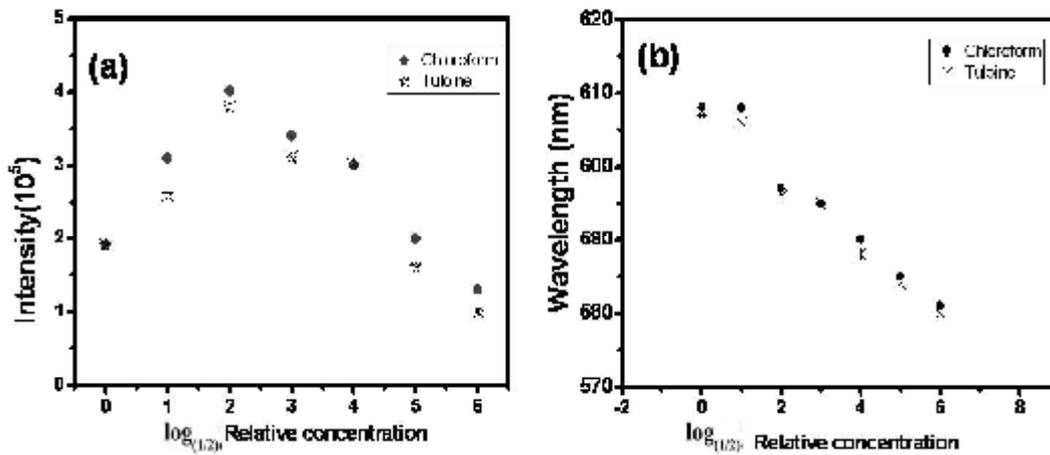
الشكل (3.a) أطيايف التألق لجزيئات CdSe (OA) الكروية ضمن محلول الكلوروفورم عند تراكيز مختلفة. (3.b) أطيايف التألق بعد تنظيمها إلى شدة قمة الأصدار.

كانت النتائج المقيسة للعينة نفسها ضمن محلول التولوين ومن أجل التراكيز السابقة نفسها تقدم نتائج مماثلة من حيث التألق. فنتناقص شدة الإصدار و تنزاح طاقة قمة التألق نحو الطول الموجي الأزرق كتابع لتناقص تركيز جزيئات CdSe QD ضمن التولوين و القيمة الطاقية نفسها في الحالة السابقة تقريباً. (الشكل 4.a,b).



الشكل (4.a) أطيف التآلق لجزيئات CdSe (OA) الكروية ضمن محلول التولوين عند تراكيز مختلفة. (4.b) أطيف التآلق بعد تنظيمها إلى قيمة قمة الإصدار.

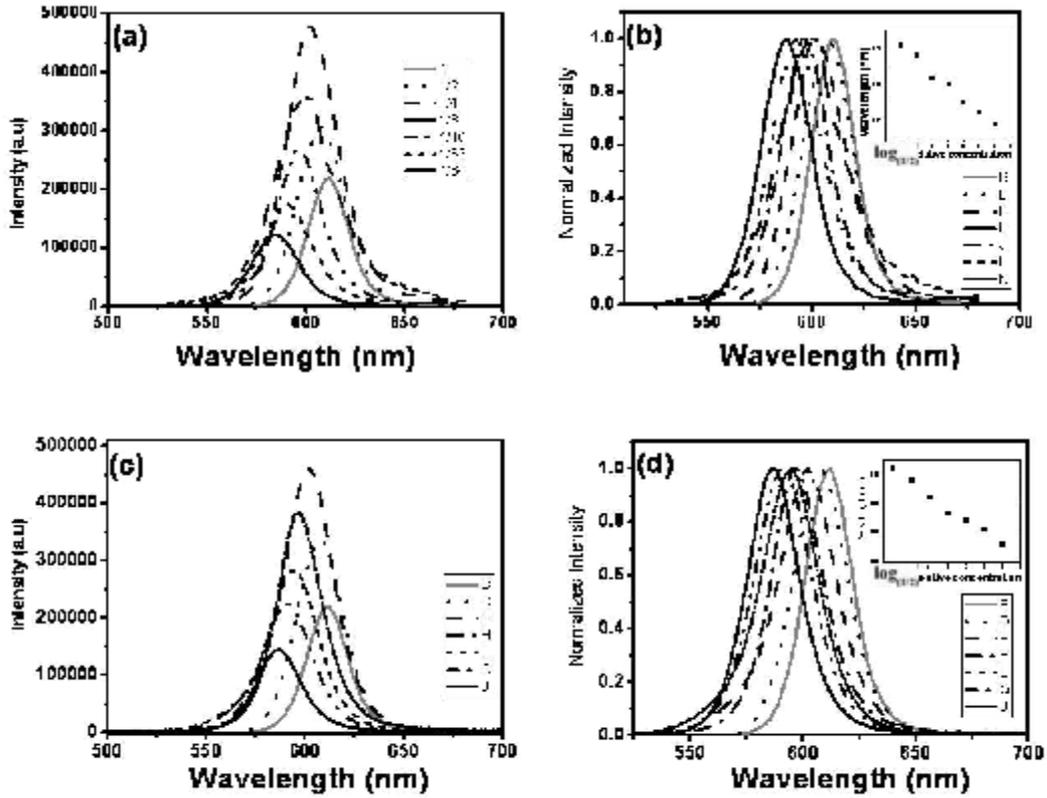
يبين الشكل (5.a) نتائج حساب طاقة كل قمة تآلق لجزيئات CdSe في من أجل التراكيز المختلفة ضمن محلولي الكلوروفورم و التولوين، في حين يقدم الشكل (5.b) نتائج حساب شدة الإصدار من أجل التركيز السابقة ضمن المحلولين أيضاً. يبين الشكل 5.a تبعية إصدار يمكن وصفها ب (إصدار ضعيف، قمة إصدار، إصدار ضعيف). يبين الشكل (5) بجزيئه بعض الاختلافات الصغيرة بين المذبذب ولكن عند القيم الحدية للتركيز فهي تظهر تطابقاً تاماً.



الشكل (5.a) شدة إصدار جزيئات CdSe الكروية كتابع للتركيز المختلفة ضمن محلول الكلوروفورم. (5.b) موضع قمة إصدار جزيئات CdSe الكروية كتابع للتركيز المختلفة ضمن محلول الكلوروفورم.

تم تكرار الدراسة السابقة نفسها من أجل عينات الكادميوم سولونيد الكروية الشكل (Quantum dots) و لكن من النموذج CdSe/CdS (core/shell) والمذابة ضمن محلولي الكلوروفورم و التولوين و ذلك من

أجل تراكيز مختلفة. قمنا بمراقبة أطيف الإمتصاص و التآلق و ثبتنا شدة هذا التآلق و طول موجة قمة الإصدار كما يبين الشكل (6). المنحى العام لتغيرات المتحولات السابقة تبدو مشابهة للحالة السابقة لعينة CdSe (OA).



الشكل (6.a) أطيف التآلق لجزيئات CdSe/CdS (core/shell) الكروية ضمن محلول الكلورفورم عند تراكيز مختلفة. (6.b) أطيف التآلق (6.a) بعد تنظيمها إلى قيمة قمة الإصدار. (6.c) أطيف التآلق لجزيئات CdSe/CdS (core/shell) الكروية ضمن محلول التولوين عند تراكيز مختلفة. (6.d) أطيف التآلق (6.c) بعد تنظيمها إلى قيمة قمة الإصدار.

ناقشنا النتائج السابقة اعتماداً على حقيقة أن تغير شدة الإصدار يعود إلى تأثير قطبية المذيب [20] و تأثير سلاسل السطح المحيطة ببلورة CdSe وتركيزها الذي يقلل من قيمة تآلق العينة [7] و الذي يعمل على كبح فوتونات التآلق الصادرة و امتصاصه من قبل إلكترونات السلاسل الكربونية بالإضافة لعيوب السطح. تناقص عدد الفوتونات الصادرة النسبي مع تناقص التركيز مقارنة بتركيز سلاسل السطح المحيطة ببلورة CdSe سيكون مؤثراً و هذا ما شهدناه عند تناقص شدة الإصدار مع تناقص التركيز. أما انزياح طاقة قمة الإصدار الكبير نسبياً (25nm) عند تناقص التركيز فيعود للتفاعل المتبادل بين جزيئات CdSe، والذي يؤثر بشدة في التوضع النهائي للألكترونات ضمن بلورات CdSe QDs، هذا التفاعل يتعلق مباشرة بتركيز العينات و يؤثر في القوى الكهربائية الساكنة بين الجزيئات. تغير تموضع الجزيئات بسبب التركيز يغير قوى فاندرفالز المتعلقة بالبعد أيضاً [21] و نتيجة لذلك تنزاح قمة الإصدار باتجاه الطاقات الأعلى. التفاعل الكهربائي للتجمعات الكهربائية يتعلق أيضاً بالبعد و بالتراكيز النسبية لجزيئات CdSe ضمن محاليلها. هذا الكمون الكولوني لهذه التجمعات الكهربائية يعطى بالعلاقة:

$$V_{mn}^c = \frac{q_m q_n}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r_{mn}} \quad \text{حيث } r_{mn} \text{ تمثل المسافة بين} \quad (2)$$

الشحنة ذات الموضع m و الشحنة ذات الموضع n ، في حين أن q تمثل الشحنة الكهربائية المتموضعة ضمن أحد الموضعين السابقين. ϵ_0 يمثل سماحية الخلاء، أما ϵ فهو يمثل عازلية الوسط الحاروي لجزيئات CdSe. الكمون الناتج عن تغيرات حقل قوى فاندرفالس المؤثرة بعيداً في القوى بين الجزيئات النانوية بأشكالها المختلفة ضمن محاليلها الغروية تعطى بالعلاقة [21]:

$$V_{ij}^{ndW} = \frac{A}{12} \left\{ \frac{R}{D_{ij} [1 + D_{ij}/4R]} + \frac{1}{[1 + D_{ij}/4R + D_{ij}^2/4R^2]} + 2 \ln \left(\frac{D_{ij} [1 + D_{ij}/4R]}{R [1 + D_{ij}/4R + D_{ij}^2/4R^2]} \right) \right\} \quad (3)$$

حيث المقدار $R=d/2$ يمثل نصف قطر جزيئة CdSe المدروسة. D_{ij} المسافة الأقرب بعيداً بين الجزيئين أو z ضمن المحاليل المختبرة و هي في حالتنا من مرتبة 2-1 nm ، و أخيراً A يمثل ثابت هاماك (Hamaker constant) [22].

باستخدام ماسبق نستطيع كتابة الطاقة الكلية كالتالي:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{m \neq n}^{2N} \frac{q_m q_n}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r_{mn}} + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n}^{2N} n_{ij}^{ndW} + V_{rep} \quad (4)$$

وفيها نجد أن الحد الأول هو مجموع الكمونات الكولونية الممثلة للتوزع الكهربائي الكلي ضمن العينة، الحد الثاني يمثل مجموع كمونات طاقة فاندرفالس الكلية. أما الحد الأخير في العلاقة فهو يمثل كمون التنافر الكلي. كما ناقشنا سابقاً زيادة تركيز العينة يوافق إنقاص البعد بين البلورات r_{mn} و يؤدي لازدياد قيمة طاقة الترابط بحسب العلاقة الأخيرة. هذا الارتباط الكبير يزيد التفاعل المتبادل بين بلورات CdSe QDs النانوية و يؤدي لتغير طول التتابع الطاقية للإلكترونات ضمن البلورات [22]. وهذا التغير يؤدي لتغير قيم Stock shift (البعد بين قمة طيف الإمتصاص و الإصدار) عند تغير التراكيز في حين لاحظنا أن قيم طاقة قم الامتصاص تبدو ثابتة غير متغيرة مع تناقص التركيز، وهذا مايفسر انزياح موضع قم التآلق نحو الطاقات الأعلى مع تناقص التركيز.

الاستنتاجات والتوصيات:

بيناً في هذا البحث عدة نقاط يمكن تعدادها كالتالي:

- (1) تتعلق خصائص الإصدار لجزيئات CdSe QDs NCS بشكليها CdSe (OA) و CdSe/CdS (core/shell) بتركيز الجزيئات النانوية، وليس بنوع المذيب الموجودة ضمنه.
- (2) انزياح كبير لطاقة قمة التآلق نحو الطاقات الأعلى عند إنقاص تركيز العينات.
- (3) تغير شدة الإصدار الناتج عن تناقص الإتحاد الإشعاعي للإلكترون-ثقب والذي يعود إلى قطبية المذيب وتأثير تناقص عدد بلورات التآلق مع تناقص التركيز.
- (4) يعود انزياح أطيايف الإصدار إلى تأثير البعد بين الجزيئات المتعلق بالتركيز وبالتالي التأثير في الكمون الكولوني وقوى فاندرفالس و تأثيرهما على تموضع الإلكترونات النهائي الذي يسبب تفاعلاً شديداً بين البلورات النانوية.

هذه النتائج تدعو لضرورة استكمال الدراسة عبر مراقبة تأثير شكل العينات و البنية البلورية مثلاً، و ذلك بغية تطوير الفهم الكلي النسبي لخواص بلورات CdSe النانوية.

المراجع :

- [1] J. V. Embden, J. Jasieniak, P. Mulvaney, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 14299-14309
- [2] X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, Nature 404 (2000) 59-61.
- [3] M. V. Kovalenko, M. Scheele, D. V. Talapin, Science 324 (2009) 1417-1420.
- [4] Z.H. Lin, M. Q. Wang, L. Y. Zhang, Y. H. Xue, X. Yao, H. W. Cheng, J. T. Bai, J. Mater chem.. 22 (2012)9082-9085.
- [5] P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, V. Bulovic, Nano Lett. 9 (2009) 2532-2536.
- [6] G. Cheng, M. Mazzeo, S. Carallo, H. P. Wang, Y. G. Ma, G. Gigli, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 103107.
- [7] M. Achermann, M. A. Petruska, S. Kos, D. L. Smith, D. D. Koleske, V. I. Klimov, Nature 429 (2004) 642-646.
- [8] M. Zavelani-Rossi, M. G. Lupo, R. Krahne, L. Manna, G. Lanzani, Nanoscale 2 (2010) 931-935.
- [9] T. Pons, E. Pic, N. Lequeux, E. Cassette, L. Bezdetnaya, F. Guillemin, F. Marchal, ACS Nano 4(2010) 2531-2538.
- [10] S. C. Dey, S. S. Nath, R. Bhattacharjee, Micro Nano lett 3 (2011) 113-115.
- [11] B. Farrow, P. V. Kamat, J. Am. Chem. Soc. 131, (2009) 11124-11131.
- [12] E. M. Barea, M. Shalom, S. Gime'nez, I. Hod, I. Mora-Sero , A. Zaban, J. Bisquert, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 6834-6839.
- [13] C. F. Chi, H. W. Cho, H. Teng, C. Y. Chuang, Y. M. Chang, Y. J. Hsu, Y. L. Lee, Appl. Phys. Lett 98 (2011) 012101.
- [14] X. Xu, Y. Wang, L. Zhou, L. Wu, J. Guo, Q. Niu, L. Zhang, Q. Liu, Micro Nano Lett. 6 (2012), 589-591.
- [15] J. V. Embden, P. Mulvaney, Langmuir 21 (2005) 10226-10233.
- [16] Z. J. Ning, H. N. Tian, H. Y. Qin, Q. Zhang, H. Agren, L. C. Sun, Y. Fu, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 15184-15189.
- [17] J. V. Embden, J. Jasieniak, D. E. Gomez, P. Mulvaney, M. Giersig, J. Chem. 60 (2007) 457-471.
- [18] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, C. B. Murray, A. V. Titov, P. Krai, Nano Lett. 7 (2007) 1213-1219.
- [19] K. J. M. Bishop, C. E. Wilmer, S. Soh, B. A. Grzybowski, Small 5 (2009) 1600-1630.
- [20] Rui Wang and Renato Zenobi. J Am Soc Mass Spectrom (2010), 21, 378-385.
- [21] Yuan H. Zhao, Michael H. Abraham, and Andreas M. Zissimos. J. Org. Chem. (2003), 68, 7368-7373.
- [21] Marta M. Betckel and Heinrich Voss. Applied Mathematics and Mechanics,30 August (2007).