

SiO₂ 凝胶的光致发光

韩银花 林 君* 张洪杰

(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室 长春 130022)

摘 要 本文综述了通过溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 凝胶的基本过程, 对所得到的 SiO₂ 气凝胶、干凝胶及有机杂化凝胶的光致发光特性及机理进行了综述。

关键词 SiO₂ 凝胶 光致发光 溶胶-凝胶法

Photoluminescence Of Silica Gels

HAN Yinhua, LIN Jun*, ZHANG Hongjie

Abstract In this review the process for the preparation of silica gels via sol-gel method is described briefly, and the luminescent properties and mechanisms for the sol-gel derived silica gels (aerogel, xerogel and organic hybrid gel) are summarized.

Key words Silica gel, Photoluminescence, Sol-gel method

二氧化硅(SiO₂)凝胶(干凝胶或气凝胶)具有许多独特的性能, 例如良好的绝热性、密度低且具有多孔结构、透明性好、反射指数低、机械弹性好、表面积大等, 因而使其在光学、催化、传感、高能物理、机械等领域获得了广泛的应用。尤其是近年来随着溶胶-凝胶科学技术的兴起和飞速发展, 大块气凝胶制备的难点-裂问题已经被解决, 使得 SiO₂ 凝胶具有了更为深远的应用前景^[1]。

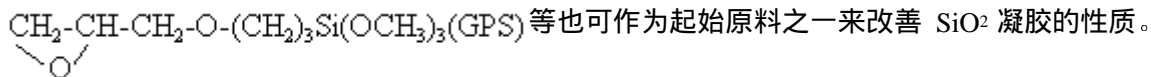
一般认为, SiO₂ 凝胶具有光学惰性结构, 具有光学活性的有机染料分子^[2,3]和稀土离子^[4-11] 掺杂在 SiO₂ 凝胶基质中也已获得相应的光学性能, 如发光、光吸收、激光和光学非线性等。然而, 最近的研究表明, SiO₂ 凝胶并不是光学惰性的, 它本身具有很好的发光性能, 而且其发光光谱可以覆盖从蓝到红的整个可见区^[12]。由此促使人们想到用 SiO₂ 凝胶作为一种环境友好的发光材料, 这样可以避免目前发光材料中使用的一些价格昂贵而且有毒的金属离子, 如银、镉和铈、铽等稀土离子。利用 SiO₂ 凝胶的发光性质随氧气浓度的变化还可将其作为氧传感器的基质材料。本文将简要介绍 SiO₂ 凝胶的制备方法, 重点对其发光性质和发光机理进行总结, 使人们对这一崭新的领域有所了解。

1 SiO₂ 凝胶的制备方法

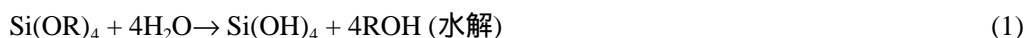
SiO₂ 凝胶包括干凝胶(xerogel)和气凝胶(aerogel), 它们都是由湿凝胶(wet gel)通过不同的干燥途径获得的。最初, SiO₂ 湿凝胶是通过 Na₂SiO₃ 水溶液的聚合得到的。这种方法虽然有效, 但反应生成的盐残留在凝胶中, 需要反复多次的洗涤过程方可除去, 耗力费时。随着溶

胶-凝胶技术在过去几十年的飞速发展, 当今大部分 SiO_2 凝胶是通过硅酸酯的水解和缩聚反应制得的。最常用的硅酸酯包括正硅酸甲酯 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (TMOS)和 正硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS)。

同时, 许多包含各种有机官能团的硅烷耦联剂如 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (APS)、



以上述硅酸酯为起始原料, 通过溶胶-凝胶法制备 SiO_2 凝胶可以避免副产物盐的形成, 并且可以很好地控制最终 SiO_2 凝胶的形成。溶胶-凝胶法制备 SiO_2 凝胶的基本反应为:

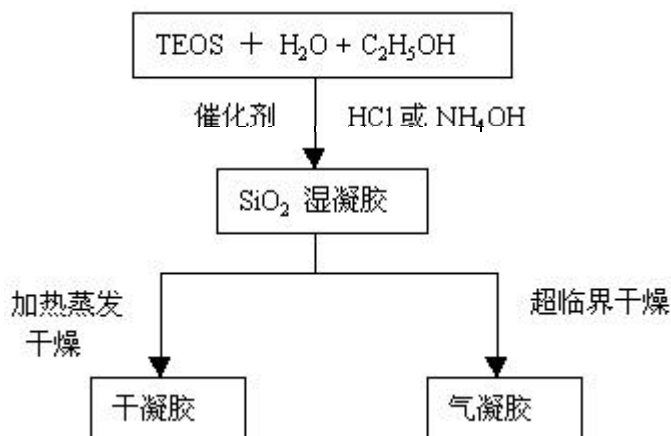


上述反应一般在乙醇介质中进行, 最终凝胶的密度取决于硅酸酯单体在溶液中的浓度。由于

在室温 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 的水解反应很慢, 经常需要几天的时间才能完成。为此, 常使用酸或碱作催化剂来加快水解反应和 SiO_2 凝胶的形成。所用催化剂的数量与种类对最终凝胶的微观结构、物理和光学性质有很大影响。

酸催化剂可为任何质子酸, 如盐酸 HCl ; 碱催化剂通常为氨水或氨水与氯化铵的缓冲溶液。同碱催化相比, 酸催化得到的凝胶在干燥过程中显示出较大的收缩。各种催化剂对凝胶微结构的影响很难精确描述, 因为主要凝胶粒子的次级结构很难用电镜观察到(所看到的都是 2~5nm 的球形或卵形粒子)。

随着水解和缩聚反应的进行溶胶转化为湿凝胶(凝胶点), 这时水解和缩聚反应并没有完全停止。凝胶点只是简单地表示聚合的 SiO_2 粒子扩张满整个(包含溶胶的)容器且其粘度达到使溶胶不能流动的时间。湿凝胶经过陈化, 干燥便可得到 SiO_2 干凝胶或气凝胶。通过简单的加热蒸发(或类似)的方法把湿凝胶中的液体部分除去便得到干凝胶(xerogel)。干凝胶可能保持湿凝胶原有的形状, 但经常开裂, 其干燥过程中的收缩很大(最多可达 90%)。如果通过超临界干燥, 湿凝胶便可以转化为气凝胶。超临界干燥能除去湿凝胶的液体组分而不损害固相部分(使之保持原样)。条件控制适当时, 气凝胶会保持湿凝胶原有的形状而体积收缩较小(大于湿凝胶原有体积的 85%)。超临界干燥的基本过程如下: 把湿凝胶放在含有乙醇的反应釜中, 用二氧化碳把体系加高压至 750~850Pa 并冷却至 5~10°C, 然后用液体 CO_2 冲洗反应釜直至乙醇被彻底从反应釜中和凝胶中除去。当凝胶中不含乙醇时, 把反应釜加热到 CO_2 的临界温度以上(31°C)。随着加热过程的进行, 体系的压力加大。小心放出 CO_2 并保持体系的压力略高于 CO_2 的临界压力(1050Pa)。系统在此条件下保持较短的一段时间后, 慢慢放出 CO_2 至常压。这时打开反应釜便可得到所需要的气凝胶。整个过程的持续时间取决于凝胶的厚度, 一般为 12h 至 6d。上述 SiO_2 凝胶的制备过程可以用图 1 简单地说明。

图 1 SiO_2 凝胶的形成过程示意图

2 SiO_2 凝胶的发光特性及其发光机制

在紫外光(200~400nm)的照射下,不论是干凝胶还是气凝胶都会发出较强的蓝光,而且其发射光谱会延伸至800nm的可见区(依据不同的体系会有一定的差别)。从现有的文献报道来看, SiO_2 凝胶的发光性质是比较复杂的,受许多外界因素的影响,其发光机制也是众说

纷纭,无一定论。现根据组成和结构将 SiO_2 凝胶分类,并对其发光性质及发光机制予以阐述。

2.1 SiO_2 气凝胶 (aerogel) 的发光

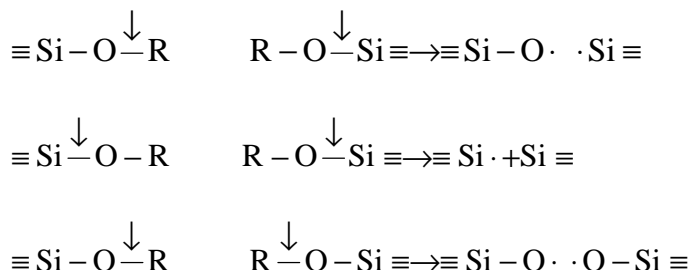
1997 年, M. R. Ayers 和 A. J. Hunt^[13]以事先缩聚的 SiO_2 溶胶为原料,通过两步酸碱催化过程和 CO_2 超临界干燥技术制备了 SiO_2 气凝胶。所得到的气凝胶用微波炉分别在不同的气氛下(空气,氢气和氨气)处理 1h。结果发现,在 330nm 的紫外光激发下,三种条件得到的样品都在 350~650nm 的波长范围内有发光,其最大发射波长分别位于 490nm(空气、氢气)和 460nm(氨气),但空气中处理样品的发光强度远远低于氢气和氨气中处理样品的发光强度。这些发光的气凝胶样品如果继续在氨气中加热处理,直到 800℃ 其发光性质仍无变化;但如果在氧气中加热处理,到 600℃ 便无发光。这表明发光现象是由气凝胶中的氧缺陷引起的,即 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 中的桥氧键断裂产生非桥氧空穴中心引起发光($\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \rightarrow \text{Si}-\text{O}^\bullet + \text{Si}$)。在还原气氛(H_2 , NH_3)下这种氧缺陷的浓度远远高于在氧化气氛下(空气或氧气)的浓度,从而使前者的发光强度远远高于后者。作者利用 SiO_2 气凝胶的这种发光特性制作了氧传感器^[14]。

I. I. Hinic 等人^[15]以 TEOS 为起始物,通过酸(盐酸)碱(氨水)两步催化和超临界干燥法制备了 SiO_2 气凝胶。用氩离子 Ar^+ 488nm 激光作激发源,结果发现气凝胶样品在 564nm(2.2eV)、625nm(2.0eV)和 690nm(1.8eV)处产生了三个发射带。1000℃ 空气中处理不同时间后发现,690nm 发射带在烧结几小时后消失,625nm 发射带强度随烧结时间增长先减弱,然后恒定不变,而 564nm 发射带随烧结时间的增长变化比较复杂(强度既有增大又有降低)。通过红外光谱研究证实,690nm 发射带来源于非桥氧空穴中心(NBOHC)缺陷,625nm 发射带来源于凝胶孔洞表面形成的硅烷(silane formed at the surface pores of the aerogel),而 564nm 的发射带来源于非化学计量比的 SiO_x ($1 < x < 2$) 和/或 Si^\bullet 类型的缺陷(E' 缺陷)。

S. B. Xiao 等^[16]用与文献^[15]相似的方法制备了 SiO₂ 气凝胶, 电镜(SEM, TEM)研究表明气凝胶具有微米至纳米的孔洞, 在 365nm 的紫外光激发下, 气凝胶样品法发射最大波长位于 430nm 的蓝光。作者没能说明发光的具体来源, 只是通过 XRD 和 ESR 谱的测试结果排除了 Si 纳米晶体发光和 E' 缺陷发光的可能性。根据文献^[14], 我们认为这种蓝光发射可能还是来源于 NBOHC 缺陷。

2.2 SiO₂ 干凝胶 (xerogel) 的发光

1990 年和 1992 年, B. E. Yold^[17,18]报道了溶胶-凝胶法得到的 SiO₂ 干凝胶的发光现象, 并研究了热处理温度对发光性质的影响。结果表明, 凝胶样品在空气中加热到 300~350°C 后开始出现发光, 365nm 激发下的发射光谱覆盖了 400~650nm 的可见区, 发射主峰值位于 425nm 并在 475nm 处出现肩峰。进一步加热至 500~550°C, 发光颜色发生改变但强度一直增加。再进一步加热发光强度减弱, 700°C 以后发光消失。但如果上述热处理是在非氧化气氛中进行, 干凝胶的发光是一直存在不会消失的。同时发现, 高水含量和碱性(氨水)条件下水解聚合对产生干凝胶的发光是不利的, 用 Si(OCH₃)₄ 作先驱物对 SiO₂ 凝胶的发光较为有利, 发光似乎和热处理过程中碳(C)的生成密切相关。作者认为, 上述发光现象是由热处理过程中产生的各种缺陷引起的。硅烷的水解聚合产物可表示为: Si_nO_{2n-(k+p)/2}(OR)_k(OH)_p (n 表示聚合物分子中聚合的硅原子数, k 和 p 分别表示端基 OR 和 OH 的数目, R 为烷基)。热处理过程中会有如下变化发生: Si_nO_{2n-k/2}(OR)_k → Si_nO_{2n-k'/2} + R_k· O_{(k-k')/2} (其中 k'/2 是 Si—O 键断裂产生的网络氧缺陷, 即 Si—O 四面体网络存在不连续性, 缺少了 k'/2 个 O 原子), 所形成的这些碎片键会产生各种缺陷中心:



(上三式中箭头表示键的断裂位置)。同时, 有机基团分解会导致 C 的形成, 如 4·CH₃ → C + 3CH₄ 等。上述化学键的断裂在一定温度时发生, 而且从热力学上来讲, 此时碎片键恢复成完整键以及配位状态的正常化受阻。这些悬空键位置上电荷的不平衡必须通过电子及电子空穴的定域化来调整。例如, 如果 Si—O 键断裂, 电子可能定域在 SiO₃ 单元中 Si 的悬空的 sp³ 杂化轨道上; 而如果 Si—O—R 中的 C—O 键断裂, 则电子空穴可能定域在 O 的 2p 轨道上。在这些情况下, 通过强烈的电子-光子耦合便会产生发光。

S. Okuzaki 等^[19]以 TEOS 为原料通过溶胶-凝胶法制备了 SiO₂ 凝胶粉末和凝胶薄膜, 然后分别用加热和紫外光(254nm 和 184nm)辐照两种方式处理样品。结果发现, 在 Ar⁺离子 488nm 激光激发下, 热处理后的样品在 500~700nm 的范围内产生发射, 发射峰值位于 530nm, 而且其发射强度随处理温度(室温~700°C)的升高而增强; 但紫外光辐照后的样品在同样的激发条件下却没有发光。上述发光行为是可逆的, 即热处理样品的发光再经紫外辐射便消失, 紫外光辐照后

无发光的样品再经加热处理又有发光。通过 NMR 和 ESR 的研究发现, 热处理的 SiO_2 样品含有大量的 $\text{Si}-\text{O}^\bullet$ 或 Si^\bullet 缺陷(而且其含量随处理温度的升高而增多), 而紫外辐照的样品只含有很少的缺陷(检测不到信号)。这也说明上述发光现象是由这类缺陷产生的。

M. A. Garcia^[20]同样采用 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 和 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 为原料制备了 SiO_2 凝胶薄膜(500°C 处理)。在 322nm 紫外光激发下, SiO_2 薄膜的发射主峰位于 370nm, 在 420nm 处有一肩峰, 同时激发光谱和发射光谱的形状对监测光的波长较为敏感, 表明上述两个发射峰来源于不同的发光中心。进一步研究表明, 370nm 处的发射峰主要来源于薄膜中多余氧引起的本征缺陷(与起始物的种类无关), 多数位于表面。 $\text{Si}-\text{OH}$ 与表面吸附水之间的氢键产生了 Si 与 O 原子的弱网络结构, 类似于高纯 SiO_2 中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}$ 的过氧链结构。420nm 处的发射峰来源尚无定论, 该文作者认为可能由 SiO_2 薄膜中 C 杂质和氧缺陷同时作用引起的。

J. Garcia 等^[21]同时研究了 TEOS 和 SiO_2 干凝胶的发光性质。结果表明, 不仅 SiO_2 凝胶有发光, 而且其先驱物 TEOS 也有发光。当用 280nm 光激发时, SiO_2 凝胶和 TEOS 在室温时即有发光, 发射峰值在 360~380nm 之间; 用 360nm 光激发时, 发射峰值在 420~460nm 之间。以上不同的激发产生不同的发射, 表明在 SiO_2 凝胶和 TEOS 中存在多种发光中心。新蒸馏得到的 TEOS 与陈化 1 年的 TEOS 的发光性质亦有所不同, 可能是由于在陈化的 TEOS 中存在分子量较大的齐聚物。 SiO_2 干凝胶的发光同时受热处理温度的影响: 室温到 200°C , 发光逐渐增强; 400°C 时开始减弱, 800°C 时消失。作者用电荷转移机理来解释 TEOS 和 SiO_2 干凝胶中的发光现象。认为发光是由 $\text{O}^{2-}-\text{Si}^{4+}$ 之间的电荷转移引起的, 其依据是发射谱带宽且其有较强的激发(即有很大的振子强度), 同时计算表明 Si 上净电荷为 +1.649, 配体 O 上的净电荷为 -0.597, 显然发生了 O^{2-} 向 Si^{4+} 的电荷转移。

笔者研究了溶胶-凝胶过程中的有关因素如溶剂、pH 值、含水量等对最终形成的干凝胶的发光性质的影响^[22]。发现乙醇、DMF、DMSO 作溶剂时, 由 TEOS 生成干凝胶的激发峰值分别位于 363nm、359nm 和 402nm, 相应的发射峰值分别位于 440nm、428nm 和 464nm。干凝胶的发光强度随着起始溶液 pH 和 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 摩尔比的变化亦有所不同, 酸性至微碱性时较强, 强碱性时较弱; $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 摩尔比为 8 时, 干凝胶的发光最强。这些结果可能是由于上述因素使干凝胶产生不同的网络结构和缺陷引起的。

2.3 硅烷与有机酸作用生成 SiO_2 凝胶及有机杂化 SiO_2 凝胶的发光

无论是气凝胶, 还是干凝胶, 都是在酸或碱的催化下硅烷与水反应制得的。1997 年, W. H. Green 等^[12]在 Science 杂志上报道了硅烷在无水条件下与有机酸作用产生的 SiO_2 凝胶可发白光, 其量子效率超过 35%, 有可能成为一类无需激活剂的环境友好的发光材料。在该报道中, 作者先通过 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (TMOS)、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS)、 SiCl_4 及 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (APS)与一系列有机酸(甲酸, 乙酸, 乳酸, 环丙乙酸, 马来酸, 柠檬酸, 酒石酸等)反应制成 SiO_2 凝胶, 然后在 300°C 以下处理凝胶(程序升温, $2\sim5^\circ\text{Cmin}^{-1}$)。结果发现, 在 365nm 光 (或 337nm N_2 分子激光) 激发下, 所有样品都具有很好的光致发光性能, 其发射光谱覆盖了 400~800nm 整个可见区, 最大发射波长在 450~600nm(不同的硅烷与不同的有机酸作用其发射波长有所不同)。其中 APS 与有机酸作用得到的 SiO_2 有机杂化凝胶无需较高温的热处理(室温~ 70°C)即可发出很强的蓝光, 其寿

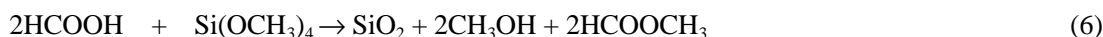
命短于 10ns, 而且样品可溶于水和乙醇。进一步的研究^[23,24]表明, APS 与乙酸作用制得的凝胶的发光具有很强的可调性, 即不同波长的光激发同一凝胶样品其发射光谱的最大波长不同, 而且样品陈化不同的时间其发射波长也有变化, 结果如表 1 所示。不同波长激发产生不同的发射光谱, 表明样品中存在多种不同的发光中心;

表 1 APS/乙酸凝胶样品发光的变化情况

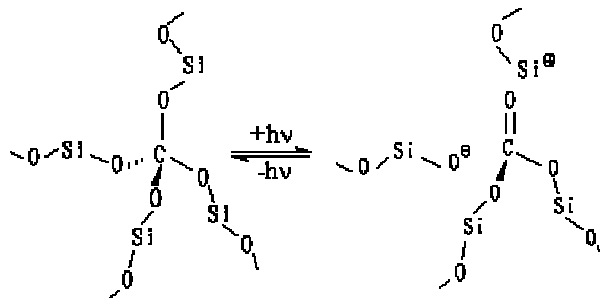
	激发波长/nm	发射波长/nm
同一样品 不同波长激发	340	460
	440	500
	470	520
	500	550
同一样品 陈化不同时间 (最强激发)	360	420,450(新鲜凝胶)
	440	500(50°C,30d)
	540	595(50°C,60d)

样品陈化导致激发和发射光谱红移, 这可能是由颗粒的长大造成的。

文献^[12]同时对硅烷与有机酸作用生成 SiO_2 凝胶的发光机制进行了说明, 认为主要是由 C 杂质引起的。以 TMOS 与甲酸的反应为例:



在无水条件下一定量的甲酸可以残留在凝胶基质中, 加热时 C 取代凝胶网络 $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 中的 Si 形成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}-$ 或 $-\text{Si}-\text{C}-$ 的结构, 这种结构引起发光, 其过程如图 2 所示:

图 2 C 杂质引起 SiO_2 凝胶发光示意图

由于 APS 与有机酸作用生成凝胶的发光的复杂性, APS 中氨基的 N 原子上的孤对电子也可能参与了向 C 杂质态的电子跃迁过程^[23]。

另外, L. D. Carlos 等^[25,26]通过硅烷 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NCO}$ 与 α, ω -二氨基聚氧化乙烯氧化丙烯 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_c-\text{NH}_2$ (简称为 Jeffamine ED-2001

$a+c=2.5, b=40.5$) 反应生成有机高分子杂化 SiO_2 凝胶。该类杂化凝胶也呈现蓝光发射, 而且发射光谱形状对激发光的波长也有很强的依赖性。作者在此没有提出更新的发光机理, 只是笼统地说发光是由含 Si 的主链骨架引起的, C=O 和 N-H 对发光亦有贡献。V. Bekiari 等^[27]同样观察到了上述 SiO_2 /聚氧化乙烯杂化凝胶的发光, 并将其归结为 C 杂质机制, 即 C 杂质使 SiO_2

的能隙降低引起发光。

3 小结与展望

通过溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 凝胶(包括干凝胶、气凝胶及杂化凝胶)的发光特性和机制可以归结为以下几点:

(a) 其发光覆盖了整个可见区(400~800nm), 紫外光激发(300~400nm)时主要发射蓝光; 长波可见光(400~500nm)及 Ar^+ 488nm 激光激发时可发出更长波长的可见光如黄光、绿光和红光。

(b) 发光性能受热处理气氛和温度的影响, 一般还原或惰性气氛比氧化气氛有利于提高发光强度; 低温(<400°C)处理有利于发光, 高温(>400°C)处理不利于发光。

(c) 发光性能(发射波长与强度)亦受起始溶液的溶剂、pH、及含水量的及凝胶的陈化时间的影响。

(d) 含有多种不同的发光中心, 主要表现为不同的激发波长产生不同的发射光谱, 即其发光具有很好的可调性。

(e) 发光机制主要包括缺陷机制、C 杂质机制和电荷转移机制。其中导致发光的缺陷包括 Si-O^\bullet 、 Si^\bullet 等。

总之, SiO_2 凝胶发光性质是比较复杂的, 还没有一个公认的发光机理。所以, 这一领域还有大量的工作要做。笔者认为以下将是今后 SiO_2 凝胶发光研究的重点: (1) SiO_2 发光机理的研究, 虽然工作难度较大, 但值得进一步做的工作很多; (2) SiO_2 凝胶发光性质的开发利用, 尤其是在传感器和环境友好的发光材料方面。

参考文献

- [1] Hrubesh L W. J. Non-Cryst. Solids, 1998, 225:335~342.
- [2] Avnir D, Levy D, Reisfeld R. J. Phys. Chem., 1984, 88:5956~5959.
- [3] Severin-Vantilt M M E, Oomen E W J L. J. Non-Cryst. Solids, 1993, 159:38.
- [4] Buddhudu S, Morita M, Murakami S et al. J. Lumin., 1999, 83&84:199~203.
- [5] Zaitoun M A, Goken D M, Bailey L S et al. J. Phys. Chem. B, 2000, 104:189~96.
- [6] Biswas A, Friend C S, Maciel G S et al. J. Non-Cryst. Solids, 2000, 261:9~14.
- [7] Etienne P, Coudray P, Porque J et al. Opt. Commun., 2000, 174:413~418.
- [8] Garca J, Mondragon M A, Maya O et al. J. Alloys Compounds, 1998, 275-277: 273~275.
- [9] Yan B, Zhang H J, Wang S B et al. Mat. Chem. Phys., 1997, 51:92~96.
- [10] Fan X, Wang M Q, Wang Z Y. J. Phys. Chem. Solids, 1999, 60:53~56.
- [11] Clark A, Terpugov V, Medrano F et al. Opt. Mat., 1999, 13:355~360.
- [12] Green W H, Le K P, Grey J et al. Science, 1997, 276:1826~1828.
- [13] Ayers M R, Hunt A J. J. Non-Cryst. Solids, 1997, 217:229~235.
- [14] Ayers M R, Hunt A J. J. Non-Cryst. Solids, 1998, 225:343~347.
- [15] Hinic I I, Stanisic G M, Popovic Z V. J. Sol-Gel Sci. Tech., 1999, 14:281~289.
- [16] Xiong S B, Ye Z M, Ding W P et al. Mater. Lett., 1997, 32:165~169.
- [17] Yoldas B E. J. Mat. Res., 1990, 5:1157~1158.
- [18] Yoldas B E. J. Non-Cryst. Solids, 1992, 147&148:614~620.
- [19] Okuzaki S, Okude K, Ohishi T. J. Non-Cryst. Solids, 2000, 265:61~67.
- [20] Garcia M A, Paje S E, Villegas M A et al. Mat. Lett., 2000, 43:23~26.
- [21] Garcia J, Mondragon M. A., Tellez C et al. Phys., 1995, 41:15~17.
- [22] Lin J, Baerner K. Mat. Lett., 2000, 46:86~92.
- [23] Bekiari V, Lianos P. Langmuir, 1998, 14:3459~3461.

- [24] Bekiari V, Lianos P. Chem. Mat., 1998, 10:3777~3779.
- [25] Carlos L D, Bermudez D Z, Ferreira R A S et al. Chem. Mat., 1999, 11:581~588.
- [26] Ferreira R A S, Carlos L D, Bermudez D Z. Thin Solids Films, 1999, 343/344:476~480.
- [27] Bekiari V, Lianos P, Judeinstein P. Chem. Phys. Lett., 1999, 307:310~316.