

## 고 안정성 전구체를 사용한 InP/ZnS 반도체 나노입자 합성 및 발광 특성 향상

이은진<sup>a,b</sup> · 문종우<sup>a</sup> · 김양도<sup>b</sup> · 신평우<sup>c</sup> · 김영국<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>한국기계연구원 부설 재료연구소 분말/세라믹연구본부

<sup>b</sup>부산대학교 재료공학과, <sup>c</sup>창원대학교 신소재공학과

### Improved Luminescent Characterization and Synthesis of InP/ZnS Quantum Dot with High-Stability Precursor

Eun-Jin Lee<sup>a,b</sup>, Jong-Woo Moon<sup>a</sup>, Yang-Do Kim<sup>b</sup>, Pyung-Woo Shin<sup>c</sup>, and Young-Kuk Kim<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Powder&Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero, Changwon 51508, Korea

<sup>b</sup>Department of Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan 51140, Korea

<sup>c</sup>Department of Materials Science and Engineering, Changwon National University Changwon 46241, Korea

(Received November 17, 2015; Revised November 20, 2015; Accepted November 23, 2015)

**Abstract** We report a synthesis of non-toxic InP nanocrystals using non-pyrolytic precursors instead of pyrolytic and unstable tris(trimethylsilyl)phosphine, a popular precursor for synthesis of InP nanocrystals. In this study, InP nanocrystals are successfully synthesized using hexaethyl phosphorous triamide (HPT) and the synthesized InP nanocrystals showed a broad and weak photoluminescence (PL) spectrum. As synthesized InP nanocrystals are subjected to further surface modification process to enhance their stability and photoluminescence. Surface modification of InP nanocrystals is done at 230°C using 1-dodecanethiol, zinc acetate and fatty acid as sources of ZnS shell. After surface modification, the synthesized InP/ZnS nanocrystals show intense PL spectra centered at the emission wavelength 612 nm through 633 nm. The synthesized InP/ZnS core/shell structure is confirmed with X-ray diffraction (XRD) and Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES). After surface modification, InP/ZnS nanocrystals having narrow particle size distribution are observed by Field Emission Transmission Electron Microscope (FE-TEM). In contrast to uncapped InP nanocrystals, InP/ZnS nanocrystals treated with a newly developed surface modified procedure show highly enhanced PL spectra with quantum yield of 47%.

**Keywords:** InP, Quantum dot, Surface modification

### 1. 서 론

반도체 나노입자 (CdSe, CdTe, CdS, InP 등)는 그 입자의 크기가 엑시톤의 보어 반경보다 작게 되면 양자 구속 효과가 발생하여 비연속적인 에너지 준위를 갖게 되며 밴드 갭의 크기가 변화하게 되고, 전하가 반도체 나노입자 내에 공간적으로 국한되어 높은 발광 효율을 가지게 된다. 특히 입자의 크기가 작아질수록 짧은 파장의 빛을 내며 크기를 조절하여 원하는 거의 모든 영역의 가시광선 발광

을 나타낼 수 있다. 이러한 반도체 나노입자들의 광학적 특성과 더불어 입자 크기나 형상의 제어가 가능해 짐에 따라 발광 다이오드 (LED), 디스플레이, 광 검출기, 태양 전지, 생체 이미징 등의 분야에 응용이 이루어지고 있다 [1-3].

최근에는 독성이 있는 CdSe 같은 II-VI족 반도체 나노입자의 대안으로 가시광 영역에서의 넓은 발광 색 범위를 가지며 중금속을 사용하지 않는 비 독성 화합물인 InP 반도체 나노입자에 대한 관심이 높다. InP 반도체 나노입자

\*Corresponding Author: Young-Kuk Kim, TEL: +82-55-280-3343, FAX: +82-55-280-3391, E-mail: voice21@kims.re.kr

**Table 1. Physical properties of P precursors.**

Name	Tris(trimethylsilyl)phosphine [P(TMS) <sub>3</sub> ]	Tris(dimethylamino)phosphine [P(DMA) <sub>3</sub> ]	Hexaethyl phosphorous triamide [HPT]
Boiling point	243°C	48~50°C @ 12 mmHg	80~90°C @ 12 mmHg
Autoignition temperature	20°C	-	-
Flash point	-	22°C	58°C
Flammability	Pyrophoric	Flammable	Combustible
Reference	[16]	[5]	Present study

의 합성을 위해서는 indium 염을 높은 용융점의 용매에서 녹여 300°C 가량의 고온에서 tris(trimethylsilyl)phosphine (P(TMS)<sub>3</sub>)을 주입하여 반응하는 방법이 가장 많이 사용되고 있다[4,5]. 하지만 인(P) 전구체로 쓰이는 P(TMS)<sub>3</sub>는 고가이며, 환경적으로 문제가 있을 뿐만 아니라 안정성이 떨어지고 발화성이 커서 사용에 주의를 요한다. 이러한 문제점을 극복하고자 최근 Yang *et al.*(2013)의 연구에서는 새로운 인(P) 전구체인 tris(dimethylamino)phosphine (P(DMA)<sub>3</sub>)을 사용하고 여러 번의 ZnS shell 형성을 통하여 높은 수준의 fluorescence quality를 가지는 InP/ZnS 나노입자를 합성하였다[6]. 그리고 Kim *et al.*(2012)의 연구에서는 CuInS<sub>2</sub> 나노입자에 zinc acetate와 carboxylic acid를 사용하여 밴드 갭이 좁은 코어의 표면에 shell 층을 형성시키고 발광특성을 저하시키는 표면결함을 개선하여, 약 70%의 발광효율을 가지는 CuInS<sub>2</sub>/ZnS 나노입자를 합성하였음을 보고하였다[3,7].

본 연구에서는 대기 중 발화성이 큰 P(TMS)<sub>3</sub> 대신에 보다 안전하고 높은 증발점을 가지는 hexaethyl phosphorous triamide (HPT)을 인(P) 전구체로 사용하여 InP 코어 나노입자를 합성하였다(표 1). 이렇게 합성된 InP 나노입자에 zinc acetate와 fatty acid로 표면 처리 하여 InP/ZnS core/shell 구조를 형성하였다. 그리하여 얻어진 나노입자의 표면 처리 전과 후의 광 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 관찰하여 표면 처리가 PL 스펙트럼의 양자효율 (quantum yield)과 반치폭 (Full Width at Half Maximum; FWHM)에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. InP 반도체 나노입자 합성

InP 나노입자는 Yang *et al.*(2012)에 의해 보고된 방법을 참고하여 합성하였다[6]. 50 ml 3-neck 플라스크에 indium (III) chloride (InCl<sub>3</sub>, Aldrich, 90%) 0.9 mmol, zinc chloride (ZnCl<sub>2</sub>, Junsei, 98%) 0.9 mmol을 oleylamine (OLA, Aldrich, 70%) 5 ml에 넣어 100°C까지 가열하였다. 이 후 100°C에서 30분 동안 교반과 동시에 진공 처리를 통하여 산소와

수분을 제거하였다. 모든 용질들이 용해되어 투명한 용액이 형성되면 질소 분위기에서 220°C까지 온도를 상승 시킨 후 hexaethyl phosphorous triamide (HPT, Alfa, 97%) 0.25 ml를 OLA 혼합물에 재빠르게 주입시키고 일정 시간을 유지하여 InP 코어 나노입자를 형성한다. 이 후 상온으로 냉각 시켜 코어 입자의 합성을 완료한다.

### 2.2. InP/ZnS 반도체 나노입자 합성

앞서 합성한 InP 반도체 나노 입자의 성장 시간에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼 경향을 그림 2(a)에 나타내었고 그 결과 220°C에서 20분 유지 시킨 InP 나노입자의 광 흡수 스펙트럼 피크가 578 nm에서 비교적 뚜렷하게 나타났으며, Photoluminescence (PL) 스펙트럼 분석 결과 매우 약한 발광을 보였다. 이 후 shell 성장 시 코어 성장 시간은 20분으로 조건을 고정하여 진행하였다. zinc acetate (ZnOAc, Aldrich, 98%) 1.5 mmol, palmitic acid (PA, Aldrich, 95%) 1.4 g, 1-dodecanethiol (1-DDT, Aldrich, 98%) 12.5 mmol을 20분 동안 220°C에서 성장 된 InP 나노입자에 넣어 준 뒤 100°C까지 온도를 가열 한 후 교반 시키면서 30분 동안 진공상태를 유지 한다. 충분히 degassing 된 용액을 질소 분위기로 바꾼 뒤 230°C까지 온도를 올린 후 3시간 동안 유지하였다.

시간 별로 채취한 각 샘플들은 톨루엔에 분산 시킨 뒤 아세톤, 에탄올과 혼합 시켜 3500 rpm으로 10분 동안 원심분리를 하였고, 침전된 InP/ZnS 나노입자에 톨루엔을 다시 넣은 후 초음파 처리를 하여 재분산 시켰다.

자외-가시선 분광광도계 (Ultraviolet/Visible spectrometer, V-670 spectrophotometer, Jasco)를 이용해 광 흡수도를 측정하였고, 형광체 분광 분석기 (Photoluminescence spectroscopy, PS-PLEV-X1420, PSI)로 발광 스펙트럼 및 Photoluminescence excitation (PLE)을 분석 하였으며 푸리에 변환 적외선 분광 광도계 (Fourier transform infrared spectroscopy, ID5 ATR, Sinco-Nicolet)를 통해 표면의 리간드를 확인하였다. 전계 방사형 투과 현미경 (Field Emission Transmission Electron Microscope, JEM 2100F, Jeol)을 이용하여 InP와 InP/ZnS 나노입자의 크기 분포를 관찰 하였으며, X-선 회

절분석기 (X-Ray Diffractometer, D/Max-2500VL, Rigaku)로 결정구조를 파악하였고, 유도 결합 플라즈마 분광 분석기(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, iCAP 7400, Thermo Scientific)로 InP와 InP/ZnS 나노입자의 atomic percent를 분석하였다.

### 2.3. InP/ZnS 반도체 나노입자의 양자효율 측정

양자효율의 측정을 위하여 표준용액으로 에탄올에 희석된 Rhodamine 6G (R6G)를 사용하였고, 표준용액의 양자효율 대비 상대적 양자효율을 계산하는 법을 사용하였다. R6G의 발광파장은 550 nm이고, 0.95의 양자효율을 가진다. 표준용액과 InP/ZnS 나노입자를 에탄올과 톨루엔에 각각 분산시켜 흡광도 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 측정하여 발광 피크의 적분 값을 표준용액의 발광 피크의 적분 값에 대한 상대적인 비를 구하여 양자효율을 계산하였다. 이때 용매를 에탄올과 톨루엔으로 다르게 사용하였으므로 각각의 용매의 굴절률을 보정해주었다[8].

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 반도체 나노입자 합성에 주로 사용되고

있는 고온 주입법 (hot-injection)으로 InP 나노입자를 합성하였으며, 용매로는 oleylamine (OLA)을 사용하였다. OLA는 원료물질인  $\text{InCl}_3$ 를 녹이고 입자 표면에 배위결합으로 표면 리간드를 형성시키는 역할을 한다. 더불어  $\text{H}^+$ 를 내어주어 본 연구에서 사용한 인(P) 전구체인 HPT를 분해 시켜 반응성이 높은  $\text{PH}_3$ 를 순간적으로 형성시킨다. 최종적으로 이온화 된 indium ion과 환원된  $\text{PH}_3$ 가 반응하여 InP 나노입자의 합성을 유도한다[6].

그림 1에  $\text{InCl}_3$ 와  $\text{ZnCl}_2$  ( $\text{Zn/In}=1, 2, 4$ ), OLA 혼합물을 220°C까지 가열하여 HPT를 hot-injection 한 후 시간에 따른 InP 나노입자의 흡광도 스펙트럼을 나타내었다. 그림 1(a)는 zinc 대비 indium의 몰 비를 달리 하여 60분간 성장시킨 InP 나노입자의 흡광도 스펙트럼이며  $[\text{Zn/In}]$ 의 비가 1일 때 흡광도 스펙트럼의 피크가 가장 뚜렷하고 zinc의 양이 늘어날수록 피크가 점점 퍼지는 모습을 확인하였다. 스펙트럼의 강도 분포를 파장에 대하여 취했을 때 강도가 1/2이 되는 곳을 FWHM으로 측정하였고, 흡광도 스펙트럼의 퍼스트 엑시톤 피크의 1/2 지점의 너비에 1/2 곱한 값으로 HWHM (Half Width at Half Maximum)을 측정하였다 [9]. 그림 1(b)는 InP 나노입자 합성 시 HPT 주입 후 시간에 따른 흡수 피크 값과 흡수 피크의 HWHM을 나타내었다. 반응 초기에 InP는 빠른 속도로 성장하여 흡수 피크가 장

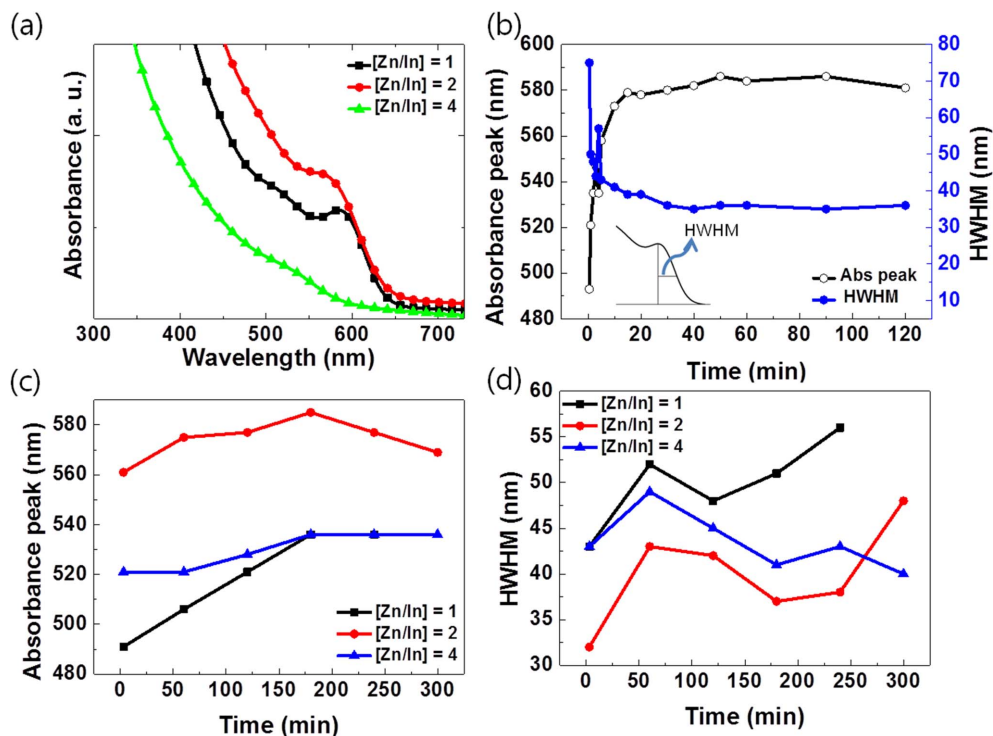


Fig. 1. (a) Absorbance spectra of InP nanocrystals synthesized with  $[\text{Zn/In}]$  molar ratio of 1, 2 and 4 (reaction time = 60 min). (b) Absorbance spectra value and HWHM (Half width at half maximum) of InP nanocrystals during the reaction time. (c) Temporal evolution of absorbance spectra value of InP nanocrystals synthesized with  $[\text{Zn/In}]$  molar ratio of 1, 2, and 4 and (d) HWHM.

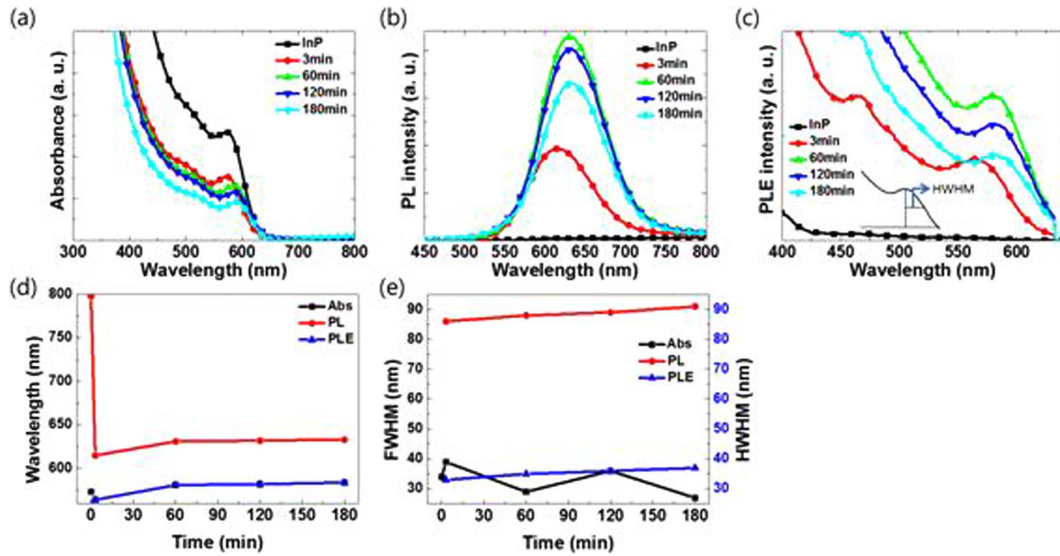


Fig. 2. (a) Abs spectra, (b) PL spectra and (c) PLE spectra of InP and InP/ZnS nanocrystals with shell growth time. InP/ZnS nanocrystals Abs, PL, PLE of (d) peak value (e) FWHM of Abs, PLE spectra and FWHM of PL spectra with time dependence.

과장 영역으로 이동함을 보이다가 중간 단계 (20분)부터 마지막 (120분)까지는 성장 속도가 점점 느려지면서 포화 상태에 이른다. 이는 성장 시간이 지남에 따라 입자의 성장과 ostwald ripening에 의해 입자의 크기 분포가 불균일하여 불명확한 흡수 피크를 가지게 되는 것으로 해석할 수 있다. 그림 1(c)와 그림 1(d)는 InP 코어 합성 시  $ZnCl_2$ 와  $InCl_3$ 의 molar ratio를 달리하여 HPT 주입 후 시간 별 흡수 피크의 위치와 HWHM이다. 그림 1(b)에서와 같이 합성 시간이 길어질수록 흡광도 스펙트럼 피크가 넓어진다. 흡광도 스펙트럼이 넓어지는 것은 주로 입자 크기 분포와 관련되는 것으로 알려져 있으며, 입자 크기가 어느 정도 (60분)까지는 비교적 균일하게 성장하다가 그 이후부터는 불균일해지는 것으로 볼 수 있다[7]. 초기 코어 합성 시에 넣어주는 zinc chloride는 OLA와 배위하여 zinc ion으로 존재하게 되면서 InP 나노입자 표면을 둘러싸고 핵 크기를 줄여주어 균일화 하는 효과가 있다[10-12]. 그림 3(a)와 그림 3(b)는  $220^\circ C$ 에서 HPT 주입 후 합성된 InP 코어 나노입자의 TEM 이미지로 비교적 다양한 크기 분포를 나타내고 있음을 확인하였다.

앞에서 실시한 Zn/In 몰 비를 달리하여 얻은 흡광도 스펙트럼을 바탕으로 Zn 대비 In 비는 1로 고정하여 코어 합성을 진행하였다. 이후 합성된 InP 나노입자에 zinc acetate와 fatty acid로 표면 처리 하여 얻어진 InP/ZnS 나노입자의 시간에 따른 흡광도 스펙트럼, PL 스펙트럼, PLE 스펙트럼을 그림 2(a), 그림 2(b), 그림 2(c)에, 각 스펙트럼의 피크 위치, FWHM, HWHM을 그림 2(d)와 그림 2(e)에 나타내었다. 그림 2(d)에서 InP 코어의 흡수 피크는 573 nm에 나타났으며 표면 처리 후 564 nm로 청색 이동

하였다. 그리고 shell 성장 시간을 늘릴수록 점차 적색 이동함을 보였다 (564 nm  $\rightarrow$  584 nm). InP 코어 입자는 매우 낮은 PL 스펙트럼을 보였으나 표면 처리 후 발광이 상당히 향상 되었으며, acetate의 에칭에 의한 InP 나노입자의 사이즈 감소와 InP/ZnS 코어와 shell의 격자 상수의 차이 때문에 발생된 압축 응력으로 인해 표면 처리 후 큰 폭의 청색이동이 발생하였다[7,13]. 이 또한 shell 성장 시간을 늘릴수록 피크의 적색 이동이 관찰 되었다. 그림 2(e)에 의하면 흡광도 스펙트럼 피크의 FWHM은 전체적으로 시간이 지날수록 감소하였다. PL 스펙트럼의 FWHM은 86 nm였으나 실험 마지막 단계에서는 91 nm로 증가 하였음을 보였으며, PLE 스펙트럼의 HWHM 또한 shell 성장

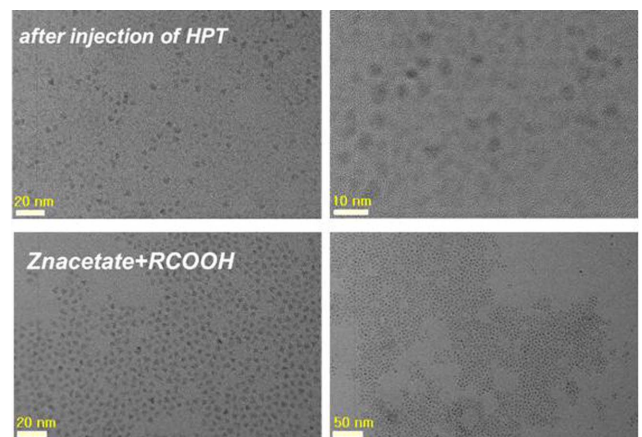


Fig. 3. Transmission Electron Microscope image of InP nanocrystals (a), (b) without surface modification, and (c), (d) InP/ZnS nanocrystals with the surface modification by Zinc acetate and Palmitic acid.

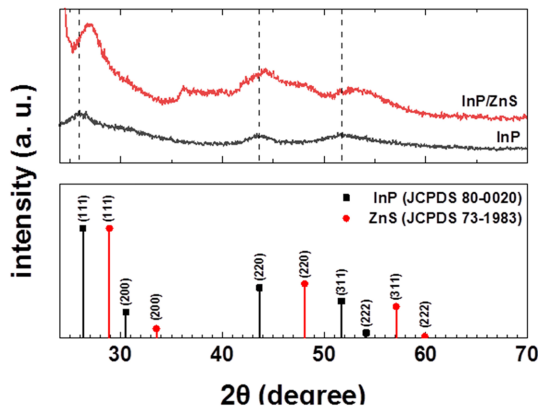


Fig. 4. X-ray diffraction profiles of InP nanocrystals, InP/ZnS nanocrystals surface modified with zinc acetate and fatty acid.

Table 2. Evolution of PL properties of InP/ZnS nanocrystals by shell growth time.

Shell growth time	Peak wavelength (nm)	FWHM (nm)	QY (%)
0 min.	798	-	-
3 min	615	86	14.8
60 min	631	88	39.7
120 min	632	89	37.1
180 min	633	91	47.0

시간을 길게 할수록 증가하였다. 양자점의 크기 분포가 커짐에 따른 PLE 스펙트럼의 HWHM 값의 증가와, PL 스펙트럼의 적색 이동은 높은 에너지를 가지는 작은 입자에서 낮은 에너지를 가지는 큰 입자로 에너지 전달 현상이 발생하였기 때문이다 [14,15]. 그림 3의 TEM 이미지를 보면 표면 처리를 하지 않은 그림 3(a)와 그림 3(b)에 비하여 zinc acetate와 fatty acid로 표면 처리를 해 준 그림 3(c)와 그림 3(d)의 입자 크기 분포가 균일해졌음을 관찰할 수 있었다.

그림 4의 X-선 회절 분석 결과로부터 합성한 InP 반도체 나노입자는 zinc blende 결정 구조를 가짐을 확인하였고, InP 나노입자에 표면 처리를 한 InP/ZnS 나노입자에서는 내부 결정면을 나타내는 피크들이 고각으로 이동한 것이 관찰되었다. 이는 상대적으로 서로 다른 격자 상수를 가진 ZnS (격자 상수 : 5.345Å)가 InP 코어 나노입자 (격자 상수 5.861Å)에 shell을 성장시킴으로써 InP 코어의 격자에 압축응력이 가해졌기 때문이다[7,16-19]. 따라서 표 3에 나타난 것과 같이 InP의 격자 상수가 줄어들었으며 FWHM 값은 증가하였다.

그림 5는 InP 반도체 나노입자의 표면 처리 전 후의 리간드의 변화를 확인하기 위한 FT-IR의 측정 결과이다. 우선 그림 5(a)는 InP 코어 입자의 FT-IR 결과로 2923 cm<sup>-1</sup>,

Table 3. X-ray diffraction data of the grown nanocrystals.

	a-axis lattice constant (Å)	FWHM (deg.)			Crystallite size (nm)
		(111)	(220)	(311)	
InP	5.8855	1.811	1.674	2.250	4.8
InP/ZnS	5.7159	2.548	2.408	2.731	3.5

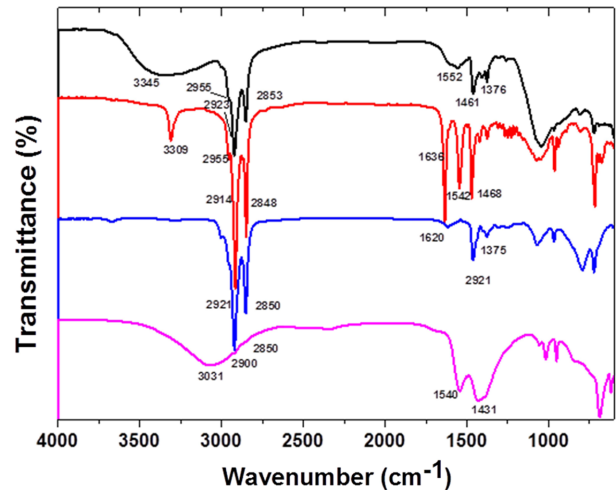


Fig. 5. FT-IR spectra of (a) InP, (b) InP/ZnS, (c) oleylamine and (d) zinc acetate.

2853 cm<sup>-1</sup>에서 alkyl chain 관련 CH<sub>2</sub> stretching 피크가 발견되었고, 1552 cm<sup>-1</sup>에서 N-H bending 피크와 1461 cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>2</sub> bending 피크, 1376 cm<sup>-1</sup>에서 C-N stretching 피크가 확인되었다. InP 코어 입자의 FT-IR 결과와 그림 5(c) OLA의 주요 피크 (alkyl stretching 피크 : 2921 cm<sup>-1</sup>, 2850 cm<sup>-1</sup>, N-H bending 피크:1620 cm<sup>-1</sup>, CH<sub>2</sub> bending 피크:1462 cm<sup>-1</sup>, C-N stretching 피크:1375 cm<sup>-1</sup>)들의 비교를 통해 InP 코어 나노입자의 표면에 OLA가 리간드로 존재한다는 사실을 확인하였다. 그림 5(b)는 InP 코어 나노입자에 표면 처리 후 얻어진 InP/ZnS 입자의 FT-IR 측정 결과이다. 3309 cm<sup>-1</sup>에서 O-H stretching 피크와 2914 cm<sup>-1</sup>와 2848 cm<sup>-1</sup>의 CH<sub>2</sub> stretching 피크, 1636 cm<sup>-1</sup>의 N-H bending 피크, 1542 cm<sup>-1</sup>와 1468 cm<sup>-1</sup>의 COO- stretching 피크를 확인하였다. CH<sub>2</sub> stretching 피크와 N-H bending 피크의 확인으로 입자 표면에 OLA가 리간드로 존재함을 확인하였으며, 더불어 COO-stretching 피크와 CH<sub>2</sub> stretching 피크의 확인으로 fatty acid 또한 표면에 리간드로 존재함을 확인하였다[20,21].

표 4는 유도 결합 플라즈마 분광 분석기를 이용하여 atomic percent를 측정한 결과로 InP 코어 나노입자는 In 73.28%, P 21.92%로 In/P의 비가 약 3대 1로 합성되었으며, InP/ZnS 나노입자는 In 17.48%, P 25.13%, Zn 17.15%, S



**Table 4. ICP-AES analysis of the grown nanocrystals.**

Element (At%)	In	P	Zn	S
InP	73.28	21.92	0.00	4.80
InP/ZnS (180 min)	17.48	25.13	17.15	40.24

40.24%로 InP/ZnS core/shell의 비가 약 1대 1로 표면 처리 되었음을 확인하였다. InP 코어 반도체 나노입자의 형광 스펙트럼이 미약하여 양자효율을 측정할 수 없었으나 표면 처리 후의 InP/ZnS의 양자 효율은 shell 성장 시간에 따라 최소 14.8%에서 47%까지 증가 하였음을 확인 하였다(표 2).

#### 4. 결 론

본 연구에서는 안정성이 우수하고 non-pyrolytic한 인(P) 전구체인 HPT를 사용하여 hot-injection법으로 InP 반도체 나노입자를 합성하였다. 합성 한 InP 반도체 나노입자의 표면 결함을 줄여, 발광 특성을 향상시키기 위하여 zinc acetate와 fatty acid를 사용하여 입자 표면에 ZnS shell 성장을 시켰다. 유도 결합 플라즈마 분광 분석 결과와 X-선 회절 분석 결과로부터 InP 나노입자에 ZnS shell이 형성되었음을 확인 하였으며 PL 스펙트럼과 PL 스펙트럼의 FWHM 그리고 양자효율을 통하여 발광 특성이 향상 되었음을 확인 할 수 있었다. 표면 처리 전의 PL 스펙트럼은 발광이 매우 약하였으나 표면 처리 전의 InP 나노입자의 PL 스펙트럼은 발광이 매우 약하고, FWHM과 양자효율은 측정 불가능 하였으나 zinc acetate와 fatty acid로 표면 처리 후 PL 스펙트럼의 세기가 매우 높아졌으며 FWHM과 양자효율은 측정이 가능하여졌다. Shell 성장 시간에 따라 발광 특성도 달라졌는데 반응 시간을 길게 할수록 PL 스펙트럼은 적색 이동 (615 nm → 633 nm) 하였으며, FWHM (86 nm → 91 nm)과 양자효율 (14.8% → 47.0%)은 증가함을 확인 할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 한국기계연구원 부설 재료연구소의 기본연구 사업과 2015-2016년도 창원대학교 자율 연구과제의 연구비 지원으로 수행된 연구결과입니다.

#### References

- [1] K. Sun, M. Vasudev, H. S. Jung, J. Yang, A. Kar, Y. Li, K. Reinhardt, P. Snee, M. A. Stroschio and M. Dutta: *Microelectron J.*, **40** (2009) 644.
- [2] J. Lim, M. P. W. K. Bae, D. Lee, S. Lee, C. Lee and K. Char: *ACS Nano*, **10** (2013) 9019.
- [3] Y. K. Kim: *Trends Met. & Mater. Eng.*, **27** (2014) 59.
- [4] O. I. Micic, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague and A. J. Nozik: *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 4966.
- [5] A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban and A. P. Alivisatos: *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 7212.
- [6] W. S. Song, H. S. Lee, J. C. Lee, D. S. Jang, Y. Choi, M. Choi, and H. Yang: *J. Nanopart Res.*, **15** (2013) 1750.
- [7] Y. K. Kim, S. H. Ahn, K. Chung, Y. S. Cho and C. J. Choi: *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 1516.
- [8] L. D. Trizio, M. Prato, A. Genovese, A. Casu, M. Povia, R. Simonutti, M. J. P. Alcocer, C. D. Andrea, F. Tassone and L. Manna: *Chem. Mater.*, **24** (2012) 2400.
- [9] M. J. Anc, N. L. Pickett, N. C. Gresty, J. A. Harris, and K. C. Mishra: *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2** (2013) R3071.
- [10] W. S. Song, J. H. Kim, J. H. Lee, H. S. Lee, Y. R. Do and H. Yang: *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 21901.
- [11] S. Xu, J. Ziegler and T. Nann: *J. Mater. Chem.*, **18** (2008) 2653.
- [12] E. Ryu, S. Kim, E. Jang, S. Jun, H. Jang, B. Kim and S. W. Kim: *Chem. Mater.*, **21** (2009) 573.
- [13] L. Li, A. Pandey, D. J. Werder, B. P. Khanal, J. M. Pietryga and V. I. Klimov: *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 1176.
- [14] O. I. Micic, H. M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas and A. J. Nozik: *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 4904.
- [15] Horst Weller: *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*, A. L. Rogach (Ed.), Springer Wien New York (2008) 73.
- [16] U. T. D. Thuy, A. Maurice, N. Q. Liem and P. Reiss: *Dalton Trans.*, **42** (2013) 12606.
- [17] R. Xie, Z. Li and X. Peng: *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 15457.
- [18] D. Battaglia and C. Peng: *Nano Lett.*, **2** (2002) 1027.
- [19] S. H. Ahn, G. C. Choi, Y. K. Baek, Y. K. Kim and Y. D. Kim: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **19** (2012) 362 (*Korean*).
- [20] M. An, J. Cui, Q. He and L. Wang: *J. Mater. Chem. B*, **1** (2013) 1333.
- [21] D. G. Tong, D. M. Tang, W. Chu, G. F. Gu and P. Wu: *J. Mater. Chem. A.*, **1** (2013) 6425.