

# One-pot 공정을 이용한 InP/ZnS core/shell 나노결정 합성 및 특성 연구

주소영 · 흥명환 · 강이승 · 김태형 · 이찬기\*

고등기술연구원 신소재공정센터

## Synthesis and Properties of InP/ZnS core/shell Nanoparticles with One-pot process

So Yeong Joo, Myung Hwan Hong, Leeseung Kang, Tae Hyung Kim, and Chan Gi Lee\*

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Republic of Korea

(Received February 9, 2017; Revised February 20, 2017; Accepted February 22, 2017)

**Abstract** In this study, simple chemical synthesis of green emitting Cd-free InP/ZnS QDs is accomplished by reacting In, P, Zn, and S precursors by one-pot process. The particle size and the optical properties were tailored, by controlling various experimental conditions, including [In]/[MA] (MA: myristic acid) mole ratio, reaction temperature and reaction time. The results of ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), and of photoluminescence (PL), reveal that the exciton emission of InP was improved by surface coating, with a layer of ZnS. We report the correlation between each experimental condition and the luminescent properties of InP/ZnS core/shell QDs. Transmission electron microscopy (TEM), and X-ray powder diffraction (XRD) techniques were used to characterize the as-synthesized QDs. In contrast to core nanoparticles, InP/ZnS core/shell treated with surface coating shows a clear ultraviolet peak. Besides this work, we need to study what clearly determines the shell kinetic growth mechanism of InP/ZnS core shell QDs.

**Keywords:** Quantum dots, Nanoparticles, Cadmium-free, InP/ZnS, One-pot process

### 1. 서 론

반도체 나노결정 중 하나인 양자점은 0 차원 구조를 갖는 10 nm 이하의 반도체로 벌크 상태와 크게 다른 화학적, 물리적 및 광학적 특성을 나타낸다[1-4]. 특히, 양자점은 입자의 크기가 엑시톤 보어반경보다 작아 불연속적 에너지 갭을 갖는 양자구속효과(quantum confinement effect)에 의한 비연속적인 에너지 준위를 가지며, 이를 통하여 입자 크기에 따른 밴드갭 에너지를 제어하여 다양한 발광특성 구현이 가능하다[5, 6]. 또한, 합성되는 물질의 조합에 따라 고유한 발광 특성을 나타내며 기존의 벌크 형광체보다 우수한 나노결정의 발광 특성으로 인해 바이오 이미징, LED, 디스플레이, 태양전지 등에 응용이 가능하다[7, 8]. 일반적인 양자점 소재로는 안정성이 높은 II-VI족 반도체

인 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe 등이 있으며, 특히 발광 특성이 우수한 카드뮴(Cd)계열 화합물을 중심으로 연구가 많이 수행되었다. 그러나, 카드뮴계열의 경우 중금속 독성으로 인한 인체유해성 및 환경유해물질 사용규제(eg. RoHS)로 인해 점차 응용 범위가 제한되고 있는 추세이다. 이에 최근 들어서는 비카드뮴계이며 비슷한 에너지 밴드갭(CdSe 1.73 eV, InP 1.35 eV)을 가진 III-V족의 InP에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[9-13]. 일반적으로 양자점은 부피대비 큰 표면적을 가지고 있으며 반응성이 큰 결정표면의 불완전결합(dangling bond)이 여기자의 광결합을 억제하고 비 형광적인 결함을 야기시켜 양자효율이 낮아진다. 또한, 높은 산화·환원 반응을 야기시켜 산소나 수분과 같은 외부 인자들에 의한 입자 표면의 손상으로 인한 양자효율 감소로 안정성 및 신뢰성에 문제를 나

\*Corresponding Author: Chan Gi Lee, TEL: +82-31-330-7495, FAX: +82-31-330-7116, E-mail: cglee@iae.re.kr

타낸다[14, 15]. 이러한 양자점 표면의 불완전한 결합은 일반적으로 껍질(shell)의 epitaxial growth를 통해 core 표면 결합을 줄이고 외부 인자들로부터 안전한 무기물의 shell을 capping하는 방법이 가장 많이 연구되고 있다. 또한, 이러한 shell은 core와의 밴드갭 구조 차이로 인하여 여기된 전자와 정공이 core의 내부에 갇히게 하여 양자효율 향상의 효과를 가진다. InP 나노결정에서는 표면에 III-V/ZnX ( $X=S, Se$ )의 shell을 capping 함으로써 높은 양자효율의 광안정성 및 신뢰성이 우수한 core/shell 구조형태의 나노결정에 대한 연구가 진행되고 있다[7, 10, 16-18].

한편, 양자점 나노결정의 합성에는 일반적으로 배치방식의 고온주입공정(hot-injection process)과 단일공정(one-pot process), 두 가지의 합성공정을 이용한 연구가 주로 진행되고 있다[8, 19, 20]. 고온의 전구체 용액이 담긴 반응용기에 저온의 전구체 주입하여 핵 형성 및 성장을 유도하는 hot-injection 공정은 핵 생성 및 성장속도가 빠르다. 하지만, 대량의 전구체를 주입할 경우, 전구체의 주입 시간이 길어지며 고온의 전구체와 주입되는 저온의 전구체의 온도차이에 의해 주입 후 반응용액의 온도가 낮아진다. 따라서 정확한 반응시간 및 반응온도 조절이 어려워 대량 합성 시 균일한 양자점 합성 및 재현성 확보에 문제점을 가진다. 또한, core와 shell을 두 단계 또는 세 단계의 주입을 통하여 합성하기 때문에 모든 전구체를 한 번에 넣어 합성하는 단일공정인 one-pot 공정 대비 합성 공정이 복잡하고 응용 또한 어렵다. 반면에 one-pot 공정은 한 개의 반응용기에서의 온도조절을 통해 단 시간 내에 나노결정 합성이 가능하며, core/shell 나노결정의 동시 반응으로 인한 빠른 산화 방지를 통해 광 안정성이 우수한 나노결정을 제조할 수 있다. 또한, hot-injection 공정과는 반대로 전구체 농도에 제한을 받지 않아 대량생산이 가능하며 보다 간단한 공정으로 나노결정을 제조할 수 있다는 장점이 있다[21, 22].

본 연구에서는 InP보다 상대적으로 높은 에너지 밴드갭(3.54 eV)을 갖는 물질인 ZnS를 shell 물질로 선택한 후, 모든 전구체를 한번에 혼합하고 동시에 반응시켜 나노결정을 합성하는 one-pot 공정을 통해 쉽고 간단한 비카드뮴계 InP/ZnS core/shell 나노결정을 합성하였다. 또한 InP/ZnS core/shell 합성 결과를 광 흡수(absorbance)와 광 발광(photoluminescence) 분석을 통해 광 특성 및 양자효율 변화를 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. In전구체 제조

InP/ZnS core/shell 나노결정 합성을 위하여 필요한 In전구체( $In(MA)_x$ )를 우선적으로 제조하였다. In전구체 제조에는 Indium(III) acetate(Sigma Aldrich 99.99%), myristic acid(MA, Sigma Aldrich 99%), 1-octadecene(ODE, Sigma Aldrich 90%)을 사용하였다. 50 ml 3-neck 플라스크에 Indium acetate(2 mmol), MA(6, 8, 10 mmol)를 ODE 20 ml에 넣어 혼합한 후, 교반과 동시에 100-120°C의 합성온도로 가열하면서 1시간 유지하였다. 제조한 In전구체( $In(MA)_x$ )는 비활성 분위기의 글러브 박스에 보관하였다. 본 실험에서 사용한 모든 전구체 제조 및 나노결정 합성은 아르곤(Argon, Ar) 분위기에서 진행하였다.

### 2.2. InP/ZnS core/shell 나노결정 합성

InP/ZnS 나노결정 제조를 위한 각 전구체의 비율은 In:P:Zn:S=1:1:1:1의 몰 비로 고정하였다. 앞서 제조한 In전구체인  $In(MA)_x$ 를 포함하여 tris(trimethylsilyl) phosphine ( $P(TMS)_3$ ), zinc stearate(Sigma Aldrich 98%), 1-dodecanethiol (DDT, Sigma Aldrich 98%), ODE를 사용하였다. 준비된 전구체는 50 ml 3-neck 플라스크에  $In(MA)_x$ (0.2 mmol),  $P(TMS)_3$ (0.2 mmol), zinc stearate(0.2 mmol), DDT(0.2 mmol)

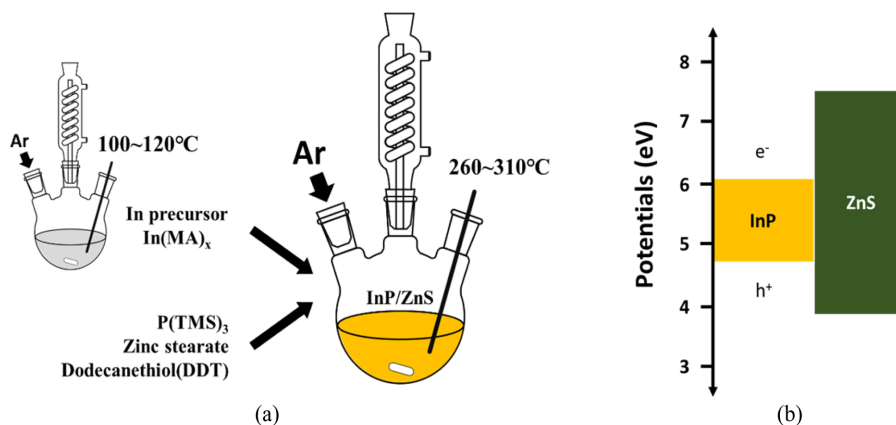


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the optical processes in the InP/ZnS core/shell nanocrystals and (b) energy band gap.

를 ODE 16 ml에 넣은 후, 교반기를 이용하여 혼합하였다. 혼합된 전구체는 히팅맨틀을 사용하여 260°C, 300°C, 310°C의 온도를 가해주며 InP/ZnS 나노결정을 합성하였다. 합성시간에 따른 입자 성장 거동을 살펴보기 위하여 정해진 시간에 따라 샘플을 채취하였고, 냉각을 통해 입자성장을 억제하였다. 전술한 InP/ZnS 나노결정 합성공정은 그림 1에 개략도로 나타내었다[24, 25].

### 2.3. InP/ZnS 나노결정 특성평가

합성된 InP/ZnS 나노결정의 각 조건에 따른 광 특성 결과를 확인하기 위하여 자외선-가시광선 분광광도계(Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis, V-730, JASCO, Japan)를 통해 흡수 스펙트럼, 에너지 밴드갭을 확인하였고, PL(Photoluminescence, FP-6300, JASCO, Japan) 측정을 통해 PL 스펙트럼, 반가폭(Full width at half maximum, FWHM) 및 양자효율(Quantum yield, QY)을 계산하였다. 양자효율은 Rhodamine 6G(Sigma Aldrich 95%, in ethanol, QY 95%)를 기준용액으로 사용하여 상대적인 양자효율을 도출하였으며, 샘플들은 Hexane(Sigma Aldrich 95%)에 희석하여 측정하였다[26]. 합성한 InP/ZnS 나노결정의 shell의 표면처리에 따른 특성 변화를 확인하기 위해 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, XRD-6100, Shimadzu, Japan)와 전계방사 투과전자현미경(Field Emission-Transmission Electron Microscope, FE-TEM, Tecnai G2 F30 S-Twin, FEI, United States)을 이용하여 분석을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 one-pot 공정을 통해 InP(core)와 InP 표면에 ZnS 표면처리(core/shell)를 진행한 나노결정의 흡광 스펙트럼을 분석하여 비교한 결과이다. 분석 결과, InP-ZnS 화합물의 흡광 파장대역이 475 nm 근방에서 측정됨을 알 수 있다. ZnS nanoparticle에 관련된 연구 결과에 따르면 약 3.5 nm 입자크기를 갖는 ZnS nanoparticle은 279 nm 근방에서 흡광 스펙트럼을 갖고 있음을 알 수 있다[31]. 보어 반경을 이용하여 계산한 결과 본 연구에서 합성한 InP-ZnS 화합물은 279 nm보다 단파장대의 흡광 파장을 나타낼 것으로 예상되나 해당 peak은 관찰되지 않았다. 따라서 InP-ZnS 화합물 내에는 ZnS 상이 혼재되지 않았음을 알 수 있고, 이는 본 연구에 따른 합성 결과물이 InP-ZnS mixture가 아님을 나타낸다. 또한 일반적으로 core/shell구조의 화합물과 solid solution 화합물의 비교했을 경우, solid solution이 형성됐을 때 흡광 스펙트럼이 blue-shift하는 것으로 알려져 있다[32]. 하지만 본 연구에서는 InP-ZnS 화합물의 blue-shift가 관찰되지 않고 InP core와 거의

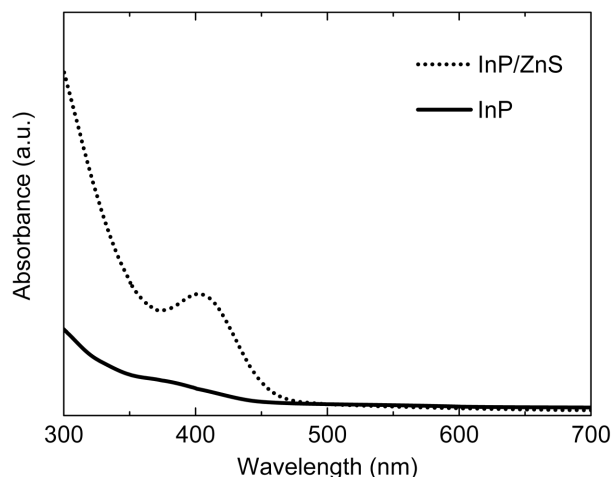
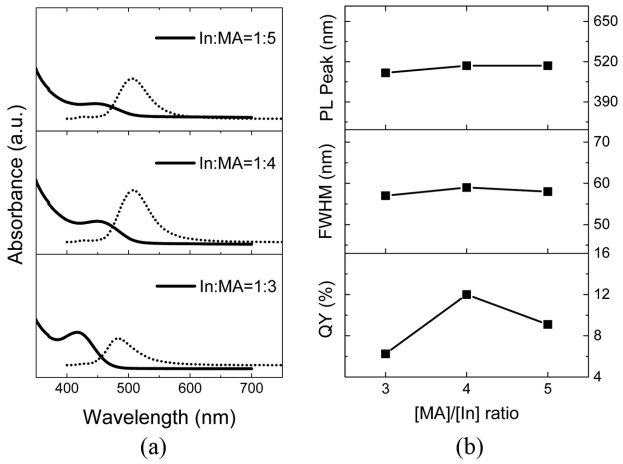


Fig. 2. UV-vis absorbance of as-prepared InP core and InP/ZnS core/shell nanoparticles.

유사한 흡광 파장을 나타내기 때문에 InP/ZnS core/shell 구조가 성공적으로 형성되었다고 판단하였다. 480 nm 근방에서 측정된 흡광도에서는 InP/ZnS core/shell에 비해 InP core 흡광률이 현저히 낮음을 나타냈다. 이는 ZnS shell이 InP core의 발광효율을 효과적으로 높여준을 확인한 결과이며, 본 합성공정을 이용한 InP/ZnS core/shell구조의 나노결정 합성을 통해 양자효율을 향상시키고자 하였다.

In전구체 제조에 사용되는 myristic acid(MA)는 단분산의 InP 나노결정 성장에 있어 안정한 핵 형성 및 성장을 유도한다고 알려져 있다[23]. 따라서, InP의 안정적인 핵 성장을 유도하고 우수한 광학적 특성을 지닌 나노결정을 합성하기 위해 In전구체(In(MA)<sub>x</sub>) 제조 시, In:MA 몰 비를 1:3, 1:4, 1:5로 바꿔가며 최적의 농도비를 선정하였다. In전구체에 따른 농도 의존성을 확인하기 위해 합성온도 300°C에서 30 min 동안 InP/ZnS 나노결정 합성한 후, UV-vis와 PL을 이용하여 분석하였다. 그림 3(a)는 In:MA 몰 비를 달리하여 합성한 InP/ZnS 나노결정의 흡광 스펙트럼과 발광 스펙트럼 결과이며, In:MA=1:4일 때의 가장 높은 발광강도를 확인하였다. 최적의 In:MA 몰 비를 찾기 위하여 In전구체 농도에 따른 발광파장(PL peak), 반가폭(FWHM) 그리고 양자효율(QY)을 추가적으로 분석하였으며(그림 3(b)), In전구체 비율이 [MA]/[In]=3, 4, 5일 때의 발광파장은 484 nm, 507 nm, 507 nm으로 [MA]/[In]=3의 조건보다 [MA]/[In]=4,5에서 보다 큰 입자가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 모든 In전구체 비율 조건은 green 영역에서 발광하였으며, 반가폭은 57 nm, 59 nm, 58 nm으로 In전구체 농도에 따른 차이를 확인하였다. In전구체 비율에 따른 양자효율을 계산해본 결과, In전구체 비율이 [MA]/[In]=3, 4, 5일



**Fig. 3. (a) UV-vis absorbance and (b) evolution of PL peak, FWHM and Quantum yield(QY) of InP/ZnS nanocrystals with different [MA] / [In] ratio(In:P:Zn:S=1:1:1:1, reaction temperature : 300°C).**

때 각각 6.25%, 12%, 9.1%로 [MA]/[In]=4일 때 가장 높은 양자효율을 나타내는 것을 확인하였다. 양자효율은 식 (1)을 이용하여 계산하였으며, 이때 아래첨자 R은 기준물질, I는 형광강도, OD는 광학밀도(Optical density, 흡광도) 그리고 n은 용매 굴절률을 나타낸다[29].

$$QY = Q_R \left( \frac{1}{I_R} \right) \left( \frac{OD_R}{OD} \right) \left( \frac{n^2}{n_R^2} \right) \quad (1)$$

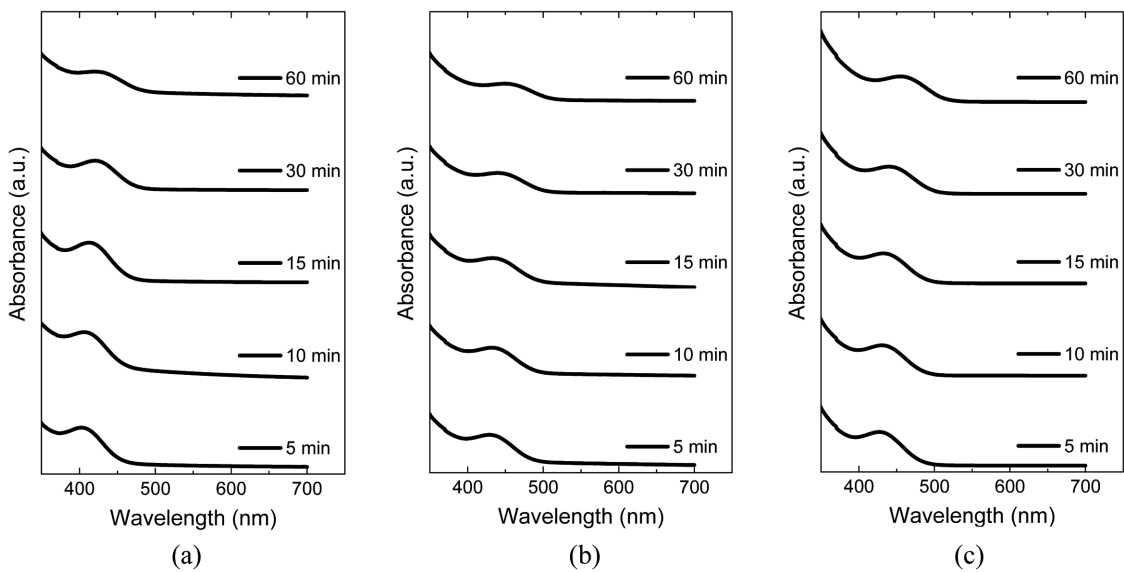
앞서 살펴본 결과를 바탕으로 In전구체 비율은 [MA]/

[In]=4일 때가 가장 최적임을 판단하였으며, 이후 실험에서는 [MA]/[In]=4로 고정한 후 다른 변수에 따른 광학적 특성 변화를 관찰하였다.

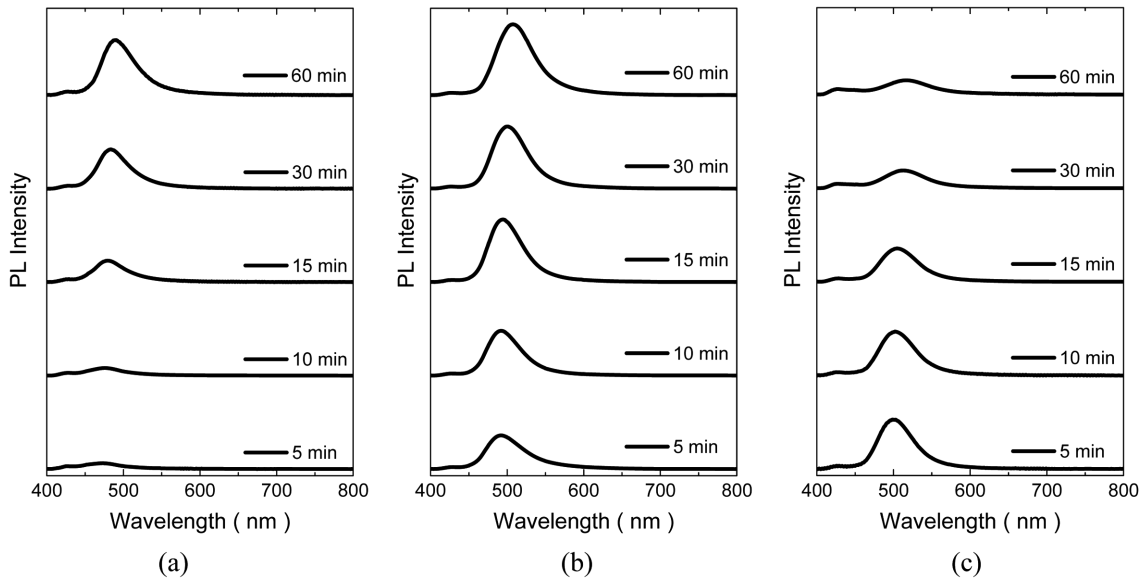
그림 4는 In전구체 비율이 [MA]/[In]=4일 때, 합성온도 260°C, 300°C, 310°C에서 5~60 min 동안 합성한 InP/ZnS 나노결정의 absorbance를 분석한 흡광 스펙트럼이다. 모든 샘플의 흡광 스펙트럼은 합성온도와 시간이 증가함에 따라 장파장쪽으로 red-shift 했으며, 최대 파장은 516 nm로 310°C, 60 min일 때 가장 크게 입자성장을 했음을 확인하였다. 그림 4의 흡광 스펙트럼을 통해 에너지 밴드갭을 계산한 결과 합성온도가 높을수록 에너지 밴드갭이 작아짐을 확인하였는데, 이는 합성온도가 높을수록 원자간 간격이 넓어짐에 따라 InP/ZnS 나노결정의 에너지 밴드갭이 좁아지기 때문이다[30]. 합성 온도 및 시간 변화에 따른 에너지 밴드갭의 계산 및 감소 경향은 표 1에 정리하였다. 그림 5는 같은 합성조건에서의 PL spectra를 분석한 발광 스펙트럼 결과이며, 이를 통해 얻어진 발광파장 및 양자효율 변화를 그림 6에 나타내었다. 그림 6의 결과로부

**Table 1. Reaction temperature, time, PL peak and band gap of InP/ZnS nanoparticles.**

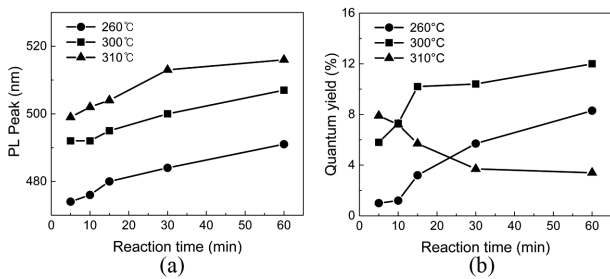
Reaction temperature, °C	Reaction time, min	Band gap, eV
260	10	2.35
	60	2.30
300	10	2.29
	60	2.20
310	10	1.87
	60	1.83



**Fig. 4. The UV-vis absorbance of InP/ZnS nanocrystals with different reaction temperature of (a) 260°C, (b) 300°C, (c) 310°C([In]:[MA]=1:4, In:P:Zn:S=1:1:1:1).**



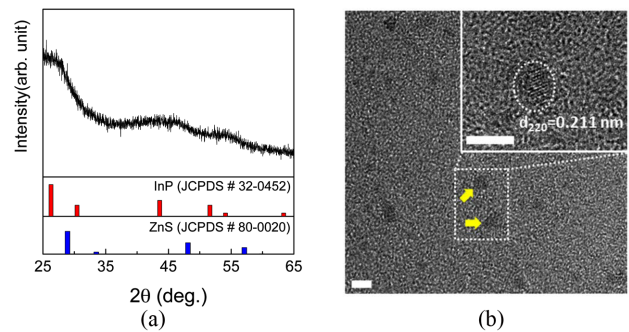
**Fig. 5.** PL spectra of InP/ZnS nanocrystals with different reaction temperature of (a) 260°C, (b) 300°C, (c) 310°C([In]:[MA]=1:4, In:P:Zn:S=1:1:1:1).



**Fig. 6.** (a) PL peak and (b) Quantum yield(QY) as function of the temperature for InP/ZnS core/shell nanocrystals.

터 양자효율을 계산한 결과 합성온도 300°C, 60 min 에서 가장 높은 양자효율(12%)을 나타내었다. 앞선 분석결과와 마찬가지로 합성 온도 및 반응 시간이 증가함에 따라 발광파장은 장파장쪽으로 이동하였으며, 이는 core의 입자성장이 반응온도에 의존하여 성장함을 나타낸다. 또한, 반응온도가 260°C, 300°C, 310°C로 증가할수록 장파장으로의 red-shift를 확인하였으며 이를 통해 반응온도가 높을수록 core의 초기 입자 성장속도가 빠름을 확인하였다. 합성온도 310°C 경우 합성시간이 증가함에 따라 발광강도와 양자효율이 감소하였는데, 이는 합성온도가 증가함에 따라 일부 원자의 거동이 다른 원자보다 들뜨게 되어 불안정한 상태가 되고 이것이 core의 구조적 불완전성 및 shell의 불완전한 표면처리를 야기시켰다고 판단된다.

합성한 InP/ZnS의 결정구조 및 결정성, 입자크기를 확인하기 위해 XRD와 TEM 분석을 수행하였다. XRD 분석결



**Fig. 7.** (a) X-ray diffraction pattern and (b) TEM images of InP/ZnS nanocrystal(Scale bars correspond to 5 nm). The inset shows HRTEM image and a few individual nanocrystals in the images have been marked by arrows and circle for clarity.

과, 결정질의 회절패턴 속에 InP와 ZnS 결정상이 혼재되어 있음을 그림 7(a)에서 확인할 수 있었고, 작은 입자 크기로 인해 높은 결정질의 결정구조는 갖지 못한 것으로 보인다[27, 28]. 그림 7(b)는 In:Zn구체 비율 [MA]/[In]=4, 합성온도 310°C, 60 min에서 합성한 InP/ZnS 나노결정의 TEM 결과로 입자크기는 약 2.6 nm의 크기를 갖는 나노결정을 확인하였으며, 이는 보어 반경을 이용하여 계산한 값과 거의 일치하였다. 2.6 nm 정도의 크기를 갖는 나노결정의 shell 두께는 일반적으로 약 0.5 nm 정도이기 때문에 electron beam에 의한 손상, 너무 얇은 두께 등의 이유로 shell 구조를 직접적으로 관찰하기는 매우 어려워 명확한

ZnS shell을 관찰을 하지 못하였다. InP에 shell을 coating한 다른 연구에서도 이와 유사한 결과를 나타내고 있다[33].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 광 안정성을 확보하고 양자효율을 향상시키기 위해 비카드뮴계 InP 나노결정에 ZnS를 capping하여 InP/ZnS 양자점을 합성하였다. 모든 공정은 one-pot 공정을 이용하여 합성하였으며, 이를 통해 쉽고 간단하게 core/shell 구조를 갖는 나노결정을 얻을 수 있었다. 최적의 효율을 갖는 InP/ZnS 나노결정을 합성하기 위하여 In전구체 비율, 합성온도, 합성시간이 InP/ZnS 양자점에 미치는 영향에 대해 분석하였으며, absorbance와 PL spectra 분석을 통해 광 특성 변화를 확인하였다.

합성 온도 및 반응시간 증가에 따라 InP/ZnS 나노결정의 입자 성장 및 이에 따른 에너지 밴드갭의 감소를 확인하였으나, 310°C 이상의 고온에서는 일부 원자의 거동이 다른 원자보다 들뜨게 되어 불안정한 상태가 되고 이것이 core의 구조적 불완전성 및 shell의 불완전한 표면처리를 야기시켜 양자효율과 발광특성이 저하되는 현상을 보였다. 최종적으로 InP/ZnS 나노결정 합성조건  $[MA]/[In]=4$ , 300°C, 60 min일 때 최적의 광 특성(QY=12%, FWHM=53 nm)을 갖는 것을 확인할 수 있다.

#### 감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 “경제협력권산업육성사업(No. R-2016-00534)”의 지원으로 수행된 연구입니다.

#### References

- [1] A. P. Alivisatos: J. Phys. Chem., **100** (1996) 13226.
- [2] D. Pugh-Thomas, B. M. Walsh and M. C. Gupta: Nanotechnology., **22** (2011) 185503.
- [3] V. L. Colvin, M. C. Schlamp and A. P. Alivisatos: Nature, **370** (1994) 354.
- [4] A. P. Alivisatos: Science., **271** (1996) 933.
- [5] A. D. Yoffe: Adv. Phys., **42** (1993) 173.
- [6] A. D. Yoffe: Adv. Phys., **50** (2001) 1.
- [7] D. Bera, L. Qian, T. Tseng and P. H. Holloway: Materials., **3** (2010) 2260.
- [8] C. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi: J. Am. Chem. Soc., **115** (1993) 8706.
- [9] M. Green: SPIE Photonics Europe., **6** (2002) 355.
- [10] T. Greco, C. Ippen and A. Wedel: SPIE Photonics Europe., (2012) 842439.
- [11] D. Battaglia and X. Peng: Nano Lett., **2** (2002) 1027.
- [12] M. Brumer, A. Kigel, L. Amirav, A. Sashchiuk, O. Solomesch, N. Tessler and E. Lifshitz: Adv. Funct. Mater., **15** (2005) 1111.
- [13] M. Anc, N. Pickett, N. Gresty, J. Harris and K. Mishra: ECS J. Solid State Sci. Technol., **2** (2013) R3071.
- [14] H. Li, Z. Wu and M. T. Lusk: J. Phys. Chem. C, **118** (2013) 46.
- [15] W. K. Bae, K. Char, H. Hur and S. Lee: Chem. Mater., **20** (2008) 531.
- [16] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest: J. Phys. Chem., **100** (1996) 468.
- [17] J. Lim, W. K. Bae, D. Lee, M. K. Nam, J. Jung, C. Lee, K. Char and S. Lee: Chem. Mater., **23** (2011) 4459.
- [18] B. Zhang, Y. Wang, C. Yang, S. Hu, Y. Gao, Y. Zhang, Y. Wang, H. V. Demir, L. Liu and K. Yong: Phys. Chem. Chem. Phys., **17** (2015) 25133.
- [19] D. Mijatovic, J. Eijkel and A. Van Den Berg: Lab on a Chip, **5** (2005) 492.
- [20] C. de Mello Donegá, P. Liljeroth and D. Vanmaekelbergh: Small, **1** (2005) 1152.
- [21] S. G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N. Hwang, J. Park and T. Hyeon: J. Am. Chem. Soc., **129** (2007) 12571.
- [22] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang and T. Hyeon: Angewandte Chemie International Edition, **46** (2007) 4630.
- [23] S. Xu, S. Kumar and T. Nann: J. Am. Chem. Soc., **128** (2006) 1054.
- [24] L. Li and P. Reiss: J. Am. Chem. Soc., **130** (2008) 11588.
- [25] A. Narayanaswamy, L. Feiner and P. Van Der Zaag: J. Phys. Chem. C, **112** (2008) 6775.
- [26] E. Lee, J. Moon, Y. Kim, P. Shin and Y. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **22** (2015) 385.
- [27] K. Lim, H. S. Jang and K. Woo: Nanotechnology., **23** (2012) 485609.
- [28] S. Haubold, M. Haase, A. Kornowski and H. Weller: ChemPhysChem, **2** (2001) 331.
- [29] H. Huang, H. Li, A. Wang, S. Zhong, K. Fang and J. Feng: Analyst, **139** (2014) 6536.
- [30] C. A. Leatherdale, W. Woo, F. V. Mikulec and M. G. Bawendi: J. Phys. Chem. B, **106** (2002) 7619.
- [31] A. Mandal, A. Dandapat and G. De: Analyst, **137** (2012) 765.
- [32] D. Mourad: J. Appl. Phys., **121** (2017) 014307.
- [33] S. C. Pandey, J. Wang, T. Mountziaris and D. Maroudas: J. Appl. Phys., **111** (2012) 113526.