

## 다양한 온도 조건에서의 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점의 합성 및 광 특성에 관한 연구

이재욱 · 황침수\*

단국대학교 자연과학대학 화학과, 나노센서 바이오텍 연구소  
(접수 2009. 7. 3; 수정 2009. 9. 22; 게재확정 2009. 10. 28)

### Syntheses and Properties of ZnS:Mn/ZnS Core-Shell Quantum Dots Prepared via Thermal Decomposition Reactions of Organometallic Precursors at Various Reaction Temperatures

Jae-Woog Lee and Cheong-Soo Hwang\*

Department of Chemistry, Institute of Nanosensor and Biotechnology, Dankook University, Jukjeon,  
Gyeonggi 448-701, Korea

(Received July 3, 2009; Revised September 22, 2009; Accepted October 28, 2009)

**요약.** 본 논문에서는 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점을 유기금속전구체의 열분해 방법으로 합성하였다. 셸의 형성온도를 135 °C 로 고정된 반면 코어 나노입자의 합성 온도 조건을 다양화 하여 각 조건하에서 형성된 양자점들의 특성을 조사하였다. 실험을 통해 얻은 양자점들은 UV-Vis, 액체 photoluminescence (PL) spectroscopy 방법으로 광 특성을 조사하였으며, 또한 XRD, HR-TEM, 및 EDXS 분석으로 입자크기와 조성 등을 측정하였다. 실험 결과 가장 좋은 광 특성을 보인 나노입자의 합성조건은 코어와 셸 모두 135 °C인 것으로 밝혀 졌으며, 이 조건에서 얻은 양자점은 583 nm 의 PL 발광 피크와 42.15%의 높은 양자효율을 나타내었다. HR-TEM 으로 측정한 ZnS:Mn/ZnS 양자점의 평균 입자크기는 지름이 약 4.0 - 5.4 nm 정도였으며, 특히 150 °C의 온도 조건에서는 타원형의 입자가 형성되는 것이 관찰되었다.

**주제어:** Core-shell 양자점, ZnS:Mn/ZnS 나노결정, 유기금속 전구체 열 분해법

**ABSTRACT.** ZnS:Mn/ZnS core-shell quantum dots (QDs), were synthesized via a thermal decomposition reaction of organometallic precursors in a hot solvent mixture. The synthetic conditions of the quantum dots were monitored at various reaction temperatures for the core formation, while the shell formation temperature was fixed at 135 °C. The obtained colloidal nanocrystals at corresponding temperatures were characterized by UV-Vis, solution photoluminescence (PL) spectroscopies, and further obtained powders were characterized by XRD, HR-TEM, and EDXS analyses. The synthetic temperature condition to obtain the best PL emission intensity for the core-shell QD was 135 °C, for both core and shell formation. At this temperature, solution PL spectrum showed a narrow emission peak at 583 nm with a relative PL quantum efficiency of 42.15%. In addition, the measured spherical particle sizes for the ZnS:Mn/ZnS nanocrystals via HR-TEM were in the range of 4.0 to 5.4 nm, while ellipsoidal particles were obtained at 150 °C.

**Keywords:** Core-shell quantum dot, ZnS:Mn/ZnS nanocrystal, Organometallic route

### 서론

지난 10년간 0차원의 양자점(quantum dot)과 같

은 반도체 나노결정 물질들은 다양한 분야에서 매우 높은 관심을 받아온 연구 주제이다.<sup>1,3</sup> 이러한 나노물질들은 벌크 상태의 같은 조성의 고체물질에

비해 매우 상이한 광학적, 물리적 특성을 보이므로 주로 전자재료분야에서 널리 응용이 되어 왔으며 최근 들어서는 이러한 반도체 나노결정들이 기존의 생체 내 이미징에 주로 쓰이던 유기 형광 염료물질보다 더 안정적이고 효과적이라는 연구 보고들이 늘어가면서 첨단 바이오분야에서도 그 응용의 범위가 빠르게 확대되고 있는 추세이다.<sup>4,5</sup> 최근 이러한 반도체 전자재료 분야와 바이오 분야에 널리 응용되고 있는 대표적인 물질이 CdSe/ZnS,<sup>6</sup> CdS/ZnS<sup>7</sup> 등의 코어-셸(core-shell) 형태의 양자점 들이다. 이들은 밴드갭이 각각 2.58과 3.83 eV 로서 붉은색의 장파장의 형광을 보이며 ZnS 껍질과의 lattice mismatch 비율도 약 7% 내외로 낮아 열역학적으로도 안정하고 광 특성이 매우 강한 나노입자를 형성한다. 특히 예와 같이 반도체 나노결정 코어(CdS 등)에 또 다른 반도체물질의 껍질(ZnS)을 외각에 일히게 되면 그렇지 않은 상태의 나노결정보다 수 배에서 수십 배까지 형광이 강화되는 현상이 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>8</sup> 본 연구실에서도 이미 푸른색 발광의 ZnSe/ZnS 코어-셸 양자점을 여러 조건에서 합성하여 이와 비슷한 광 특성의 변화를 보고한 바 있다.<sup>9</sup>

본 논문에서의 연구대상 물질인 주황색 나노형광체인 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점 물질에 대해서는 합성법과 광 특성 등이 이미 알려진 바 있으나 그 유일하게 보고된 합성법에 의하면 H<sub>2</sub>S 개스와 같은 매우 인체와 환경에 매우 유해한 기체 전구 물질들을 사용해야 하는 치명적인 단점이 있으며 또한 여러 상이한 조건하에서의 합성 및 광 특성의 조사에 대한 연구결과는 최근까지도 발표된 바는 없는 실정이다.<sup>10</sup> 따라서 본 논문에서는 예의 유독성 개스를 반응물로 사용하는 대신 폐쇄된 조건하에서 보다 독성이 훨씬 덜한 유기금속 전구체 물질들을 열분해 반응을 시켜 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점을 합성하였고 또한 다양한 반응 온도조건에서 합성한 양자점들의 물리적 광학적 특성들을 조사하여 가장 PL 양자효율이 높은 합성조건을 찾고자 하였다.

## 실험 방법

### 측정기기

본 연구에서 합성된 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자

점의 UV/Vis 흡수 스펙트럼 측정은 Perkin Elmer사의 Lambda 25 spectrophotometer를 사용하였고 광원으로는 deuterium과 tungsten램프가 장착되어 있다. 여기 파장과 발광파장을 조사하기 위해 PL 스펙트럼을 찍었다. 본문에서 보고한 모든 PL 스펙트럼들은 500 W의 Xenon lamp, 0.275 m의 triple grating monochromator 장치와 PHV 400의 Photomultiplier tube가 갖추어진 Perkin Elmer사의 LS-45 spectrophotometer에 의해 얻어졌다.

입자의 크기와 모양을 알기 위한 HR-TEM 이미지는 JEOL JEM 3010 electron microscope로 측정하였다. 이 기종은 가속 전압이 300 kV인 고분해능 투과 전자 현미경이며, 측정을 위해 얻어진 양자점 고체분말들을 메탄올에 분산시켜 탄소가 코팅된 copper grid위에 떨어뜨린 후에 진공상태에서 건조시켜서 시료를 준비하였다. 또한, HR-TEM에 장착된 EDS collecting unit(Si detector)은 Gatan digital camera가 장착되어 있어 HR-TEM상에서의 시료의 X-ray를 이용한 성분 분석이 가능했으며 실시간으로 digital image file을 얻을 수 있었다. 마지막으로 ZnS 모체 결정의 구조는 X-Ray Diffractometer를 이용하여 확인하였다. 사용된 powder XRD는 광원으로 Cu-K $\alpha$ 선을 사용하는 Bruker사의 D5005 기종이다.

### ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점의 합성 및 특성조사

본 실험의 모든 조건은 무수 및 아르곤 분위기 하에서 실행되었다. 먼저 3목 플라스크 안을 200 °C 정도에서 진공상태로 만들어 약 5시간이상 수분과 공기를 제거한 후 실온으로 낮추고 아르곤으로 플라스크를 채운다. 그 후 배위용매인 TOP(n-trioctyl phosphine)을 30 mL 넣고 반응 온도인 100 °C, 135 °C, 150 °C, 200 °C로 올려준다. 반응온도가 되면 미리 90 °C에서 액체 상태로 만들어 둔 TOPO(n-trioctyl phosphine oxide)에 0.1 g의 manganese(II) acetylacetonate를 녹인 것을 유리 주사기를 사용하여 조심스럽게 주입한다. 그 후 3목 플라스크의 양쪽 주입구로 1.96 mL의 diethylzinc와 0.418 g의 (TMS)<sub>2</sub>S를 역시 주사기로 동시에 주입하면 ZnS의 격자가 생성됨과 동시에 망간이온이 도핑된다. 약 2시간 동안 반응 온도에서 교반해준 후 나노결

정이 자라게 하기 위해 90 °C에서 10시간 동안 묵힘(aging)을 한다. 이 과정이 끝나면 코어가 만들어진다. 묵힘 과정이 끝나면 다시 껍질의 형성을 도인 135 °C로 올려준다. 반응 온도가 되면 양쪽 주입구로 2 mL의 diethylzinc와 0.418 g의 (TMS)<sub>2</sub>S를 동시에 주사기로 주입한다. 약 2시간 동안 반응 온도에서 교반 후 껍질의 나노결정이 자라게 하기 위해 90 °C에서 약 10시간 동안 묵힌다. 이 과정이 끝나게 되면 실온이 될 때까지 방치한 후 반응 플라스크에 methanol을 가하여 고체화 시킨 후에 원심 분리하여 양자점을 회백색의 분말형태로 얻는다. 얻어진 고체 시료는 다시 10 mL의 hexane에 녹여서 흡수 및 발광스펙트럼을 확인한다.

PL(photoluminescence) 양자효율의 계산은 Williams등에 의해 제안된 계산 방법을 이용하였다.<sup>11</sup> 이 방법은 이미 양자효율이 정확히 알려져 있는 상용 유기염료의 표준용액을 사용하여 그 표준용액의 양자효율 대비 상대적인 양자효율을 계산하는 방법이다. 여기서는 0.1 M의 quinine sulfate/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fluka) 용액을 표준용액으로 사용하였는데, 이 용액의 알려진 발광파장은 550 nm이며, 22 °C에서 0.546의 양자효율을 가진다. 표준 용액과 실험에서 얻어진 ZnS:Mn 양자점을 hexane에 분산시킨 용액을 각각 다섯 가지의 다른 농도의 시료를 만들어서, 각각의 UV/Vis 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 측정하여 발광 피크의 적분값을 계산하

고 이를 표준용액에서의 그것과 상대적 비를 구하여 양자효율을 계산하였다. 이 때 다른 용매를 사용하였으므로 각 용매의 refractive index 비율을 보정해 주어야 한다.

### 결과 및 고찰

본 연구에서는 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점 합성에 TOP/TOPO를 배위용매로 사용하였고 이 배위용매 속에서 ZnS:Mn 코어결정의 합성 온도를 100 °C, 135 °C, 150 °C, 200 °C로 하였고 껍질인 ZnS를 캡핑시 온도는 135 °C로 고정하였다. 껍질의 형성 온도를 135 °C로 고정한 이유는 본 연구실에서 이미 발표한 ZnSe/ZnS<sup>9</sup>의 경우에서도 그렇고 다른 코어-셸 형태의 나노 입자의 합성조건 연구결과에서도 ZnS shell의 경우 최적의 껍질 형성 온도가 135 °C 임이 기존에 보고되어 있기 때문이다.<sup>7</sup> 우선 본 연구에서 얻어진 모든 실험 결과들을 요약하여 아래의 Table 1에 나타내었다.

최종적으로 합성된 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점들의 모양과 크기는 고분해능 전자투과현미경(HR-TEM) 이미지로 확인 할 수 있었다. Fig. 1은 각각의 온도에서의 HR-TEM 이미지들이다. 사진에 따르면 100 °C, 135 °C, 200 °C에서 반응시켜 얻은 양자점은 대체로 구형 모양이고, 150 °C에서 반응시켜 얻은 양자점은 약간 퍼진 타원형의

Table 1. Data summary for ZnS:Mn/ZnS core-shell quantum dots

	100 °C	135 °C	150 °C	200 °C
UV-Vis ( $\lambda_{max}$ , nm)	283	316	313	303
PL emission wavelength (nm)	562	583	570	590
PL efficiency (%)	18.92	42.15	2.52	2.02
HR-TEM images (average particle size, $\pm 0.1$ nm)	5.4	5.0	12.0 $\times$ 4.5 (ellipsoid)	4.0
Amount of dopant Mn <sup>2+</sup> (%)	0.49	0.72	0.62	0.66

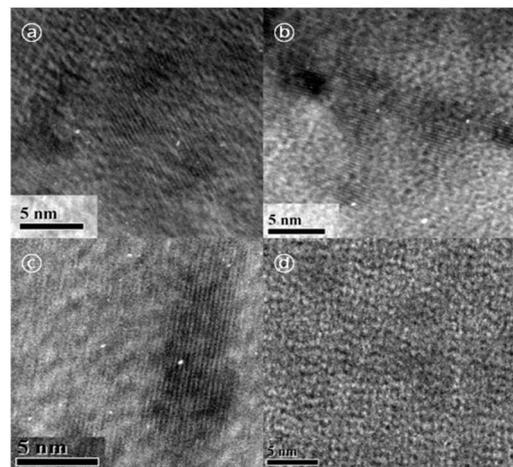


Fig. 1. HR-TEM images for ZnS:Mn/ZnS core-shell quantum dots: (a) 100 °C, (b) 135 °C, (c) 150 °C, (d) 200 °C.

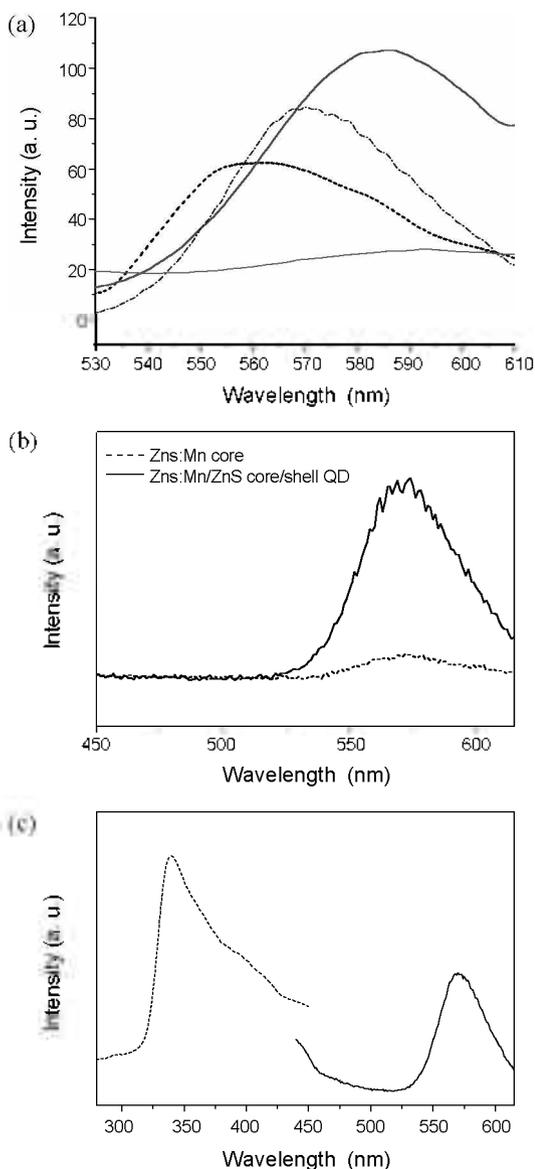


Fig. 2. Photoluminescence Emission Spectra of ZnS:Mn/ZnS quantum dots. (a) Emission spectra of ZnS:Mn/ZnS quantum dots; black (100 °C), red (135 °C), blue (150 °C), and pink (200 °C) respectively. (b) ZnS:Mn and ZnS:Mn/ZnS PL comparison (135 °C). (c) Excitation (dot, light source was fixed at 592 nm) and Emission (solid, light source was fixed at 313 nm) spectra of ZnS:Mn/ZnS QD prepared at 135 °C.

형태로 관찰 되었다. 이렇게 같은 조성의 물질이라 하더라도 전구체들의 반응 온도에 따라 나노 결정의 모양이 조금씩 다를 수 있다는 것은 다른

논문들에서도 이미 보고된 잘 알려진 현상이다.<sup>12</sup> 또한 각각의 평균적인 입자의 크기도 HR-TEM 이미지에서 측정 할 수 있었는데, 원형인 100, 135, °C 에서의 평균 지름은 5.4 와 5 nm 정도이고, 200 °C 에서 얻어진 시료의 지름은 보다 작은 약 4.0 nm 정도이다. 타원형인 150 °C 시료는 대략 12.0 × 4.5 nm<sup>2</sup> 크기의 입자들이다. Fringe 분석은 HR-TEM 의 격자이미지로부터 측정 및 계산 할 수 있다. 조밀하게 찍힌 격자들 간격으로부터 비례식으로 하나의 격자 간격(lattice spacing)을 계산할 수 있다.<sup>13</sup> 이러한 Fringe 분석을 통해 얻은 격자 간격은 각각 100 °C 에서 3.5 Å, 135 °C 에서 2.9 Å, 150 °C 에서 2.8 Å, 200 °C 에서 3.2 Å 이다. 이는 이미지상의 겹은 구형태의 입자들이 polycrystalline adduct 가 아닌 단결정의 물질임을 간접적으로 알려 주는 것이다.

Fig. 2(a)는 각 온도조건에서 합성한 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점의 solution photoluminescence (PL) 스펙트럼이다. 각 시료의 흡수 파장은 UV/Vis 스펙트럼에서 측정된 파장으로 고정하였다. 이 결과 100 °C에서 200 °C까지의 네 가지 시료에서, 562 nm 부터 590 nm까지의 orange-red 영역에서 빛을 내는 것이 확인되었다. 네 가지 시료에서 보이는 발광 피크들의  $\lambda_{max}$  값이 다른 이유는 입자들의 크기 및 분포의 차이에 기인한 것이다.<sup>12</sup> 또한, 같은 농도 조건일 때, 135 °C에서 합성된 양자점이 가장 강한 발광을 하였으며, 200 °C에서 합성된 양자점이 가장 약한 발광을 하였다. 이것을 좀 더 정확히 확인하기 위해 양자효율을 계산하였다. PL 양자효율의 계산을 위한 표준 용액으로는 상용의 0.1 M의 황산 용액에 녹인 quinine sulfate 표준용액을 사용하였다. 각각의 양자점에 대해 계산으로 얻어진 상대 양자효율은 각각 18.92% (100 °C), 42.15% (135 °C), 2.52% (150 °C), 그리고 2.02% (200 °C) 이다. PL 효율의 계산으로도 135 °C 에서 합성된 양자점이 가장 좋은 효율을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다. 반면 150 °C에서 합성된 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점의 경우 구형이 아닌 타원형의 입자가 형성되어 형광의 양자효율이 큰 폭으로 낮아지는 것으로 보인다.<sup>12</sup> 또한 200 °C 에서 반응시켜 얻은 시료의 경우 모양은 구형이지만 매우 낮은 발광세기 및 양자효율을 보이는

데 이는 이 온도에서 합성된 코어인 ZnS:Mn 나노입자가 열역학적으로 안정하지 않다는 것을 보여준다.

Fig. 2(b)는 실온에서 측정된 코어인 ZnS:Mn 나노결정과 코어-셸 ZnS:Mn/ZnS 나노결정의 발광 스펙트럼을 비교한 것이다. 각각 스펙트럼의 발광 세기와 면적을 비교하면 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점의 발광 피크가 코어만 있는 ZnS:Mn 나노결정의 그것보다 약 6.8 배 높은 값을 나타낸다. 이는 기존의 다른 방법으로 합성한 같은 양자점의 보고된 결과와도 매우 잘 일치한다.<sup>10</sup> 이것은 ZnS:Mn 코어 나노입자의 경우에는 도핑과정에서 ZnS 결정 표면에 많은 결함들이 생기고 TOPO 등의 배위 용매로 둘러싸인 불완전한 표면의 부동화를 갖기 때문에 여기된 전자들의 이완(relaxation)을 트래핑하게 되어 낮은 양자효율을 가지게 되는 반면 표면을 캐핑시킨 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점은 코어의 띠(band)의 모서리에서 껍질의 띠로 재조합이 형성되어 전자들의 비방사적 이완(non-radiative relaxation) 경로를 차단하기 때문에 훨씬 높은 양자효율을 보이는 것으로 알려져 있다.<sup>14,15</sup>

Fig. 2(c)는 가장 높은 양자효율을 보이는 135 °C에서 얻은 시료의 발광 peak와 최대 발광파장인 583 nm 에 광원을 고정하고 다시 찍은 여기 피크(excitation peak)를 함께 도사한 것이다. 이 스펙트럼에 의하면 ZnS:Mn/ZnS 양자점은 대략 179 nm의 매우 큰 Stoke shift를 보이는데 이는 나노미터 크기의 무기결정 화합물의 대표적인 광학 특성들 중의 하나로서 트래핑 된 charge carrier 와 반대 전하의 free carrier 간의 재 조합의 과정으로 인해서 생겨나는 현상이다.<sup>16</sup>

Fig. 3(a)는 역시 가장 높은 양자효율을 보이는 135 °C에서 얻은 양자점 시료의 모체 결정구조를 확인하기 위해서 측정된 분말 X-ray 회절분석 스펙트럼이다. 같이 첨부된 마지막 단의 Bulk ZnS 고체의 회절 패턴은 hexagonal wurtzite의 모체 결정구조를 가지는 경우이다. 본문에서 합성한 나노결정을 아래의 bulk한 ZnS와 비교하여 보면 ZnS:Mn 코어 와 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점 모두 wurtzite의 hexagonal ZnS 모체 결정구조를 가지고 있다는 것을 확인할 수 있다.<sup>17</sup>

Fig. 3(b)의 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

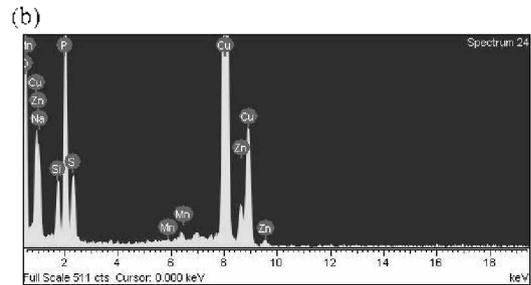
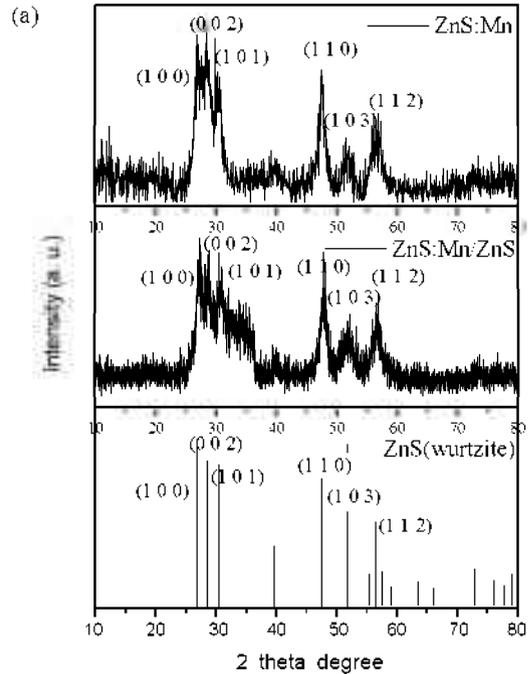


Fig. 3. (a) X-Ray Diffraction pattern diagram (135 °C). (b) Energy Dispersive X-ray Spectroscopy diagram (135 °C).

(EDXS) diagram에 대한 분석으로 양자점을 구성하고 있는 원소의 종류 및 비율 등을 확인할 수 있다. 이에 따르면 각 양자점들마다 약 0.49~0.72%의 manganese가 도핑된 것으로 조사되었다. 본 연구에서는 Mn 이온의 도핑율이 약 1%가 되도록 조건을 고정하였다. 그 이유는 ZnS:Mn 입자의 경우 약 1%의 Mn 도핑율을 가질 때의 발광이 최대가 된다고 보고된 선행 연구결과에 따른 것이다.<sup>18</sup> 결과적으로 보면 135 °C에서 얻은 시료의 Mn 도핑의 양이 0.72%로 가장 많기는 하였지만, Mn 도핑의 경우 그 양이 전체 모체결정의 1% 내외로 적

고 시료간 차이도 크지 않아 본 실험에서 관찰된 시료 별 발광세기 및 양자효율의 변화는 그 Mn 도판트 양의 차이라기 보다는 모체결정의 결정성과 입자모양에 더 큰 관계가 있다고 여겨진다. 이는 본 논문에서 인용한 다른 ZnS:Mn 나노입자의 연구에서 보고된 것과도 일치한다.<sup>10</sup> 또 얻어진 EDXS 데이터에 의하면 C, O, P 등의 원소들이 약 80%를 차지하는데 이들은 주로 표면 캐핑 분자인 TOP에 의한 것이며 스펙트럼상의 Si와 Cu는 TEM grid에서 나오는 Peak 들이다.

## 결론

본 논문에서는 다양한 온도조건에서 합성한 ZnS:Mn 나노결정을 코어로 하여, 여기에 diethylzinc와 (TMS)<sub>2</sub>S를 이용해 보다 넓은 band gap을 가진 ZnS를 껍질로 씌움으로써 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점을 합성하였다. 양자점의 흡수 스펙트럼은 283 nm부터 316 nm까지의 파장 영역에서 관찰되었으며, 액체 PL 스펙트럼으로 562 nm ~ 590 nm 영역에서 발광을 하는 것을 확인하였다. 또한 각각의 최대 흡수와 파장과 최대 발광 파장으로 부터 PL 효율을 계산하여 135 °C에서 합성된 양자점이 가장 좋은 PL 효율을 가진다는 것을 확인하였다. 양자점의 모양과 크기는 고분해 투과전자현미경 (HR-TEM)을 이용하여 확인하였다. 150 °C를 제외한 다른 온도에서 합성된 양자점은 구형의 모양을 가지며, 150 °C에서 합성된 것은 타원모양을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한 EDXS 도표로 각 합성물질의 원소 구성을 파악할 수 있었으며, 망간이 평균 0.6% 정도 도핑된 것을 알 수 있었다. 이 연구의 결과 ZnS:Mn/ZnS 코어-셸 양자점에 대해서는 ZnS:Mn 코어와 ZnS 껍질의 캐핑의 온도가 모두 135 °C일 때 최대의 발광 특성을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 이 결과는 향후 이 양자

점을 전자재료 또는 바이오 이미징분야 등에서의 응용을 위한 합성 시에 매우 중요한 기초자료가 될 것이다.

**감사의 글.** 본 연구는 단국대학교 교내연구비 (2008, 연구년)의 지원으로 수행 되었음.

## REFERENCES

1. Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226.
2. Zhuang, J.; Yang, W.; Zhang, X. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1853.
3. Alivisatos, A. P. *Science*. **1996**, *271*, 933.
4. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
5. Milliron, D. J.; Alivisatos, A. P.; Pitois, C.; Edder, C.; Frechet, J. M. J. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 58.
6. Hwang, C. S.; Cho, I. H. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1776.
7. Chun, J. W.; Jun, Y. W.; Jang, J. T. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2006**, *27*, 961.
8. Bruchez, S. Jr.; Moronne, M.; Gin, P.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013.
9. Hwang, C. S.; Cho, I. H. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1776.
10. Cao, L.; Zhang, J.; Ren, S.; Huan, S. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4300.
11. Williams, A. T. R.; Winfield, S. A.; Miller, J. N.; *Analyst* **1983**, *108*, 1067.
12. Chun, J. W.; Jun, Y. W.; Jang, J. T. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2006**, *27*, 961.
13. Judge, T. R.; Bryanston-cross, P. J.; *Opt. Lasers. Eng.* **1994**, *21*, 199.
14. Bhargava, R. N. *J. Lumin.* **1996**, *70*, 85.
15. Bhargava, R. N.; Gallaher, D. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 416.
16. Tata, M.; Banerjee, S.; John, V. T.; Waguespack, Y.; Mcpherson, G. *Coll. Surf. A Phys. Chem. and Eng. Asp.* **1997**, *127*, 39.
17. Zhuang, J.; Zhang, X.; Wang, G.; Li, D.; Yang, W.; Li, T. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1853.
18. Qu, L.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2049.