

## 비카드뮴계 InZnP/ZnSe/ZnS 코어셸 양자점의 발광 특성

이영기<sup>1</sup> , 이민상<sup>2</sup>, 이정미<sup>3</sup>, 원대희<sup>4</sup>, 김종만<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 위덕대학교 신재생에너지공학과

<sup>2</sup> (주)피엘티 기술연구소

<sup>3</sup> 전북대학교 전자정보재료공학과

<sup>4</sup> 원광대학교 융합교양대학

<sup>5</sup> 전남도립대학교 신재생에너지전기과

### Luminescence Properties of Cd-Free InZnP/ZnSe/ZnS Core/Shell Quantum Dots

Young-Ki Lee<sup>1</sup>, Min-Sang Lee<sup>2</sup>, Jeong-Mi Lee<sup>3</sup>, Dae-Hee Won<sup>4</sup>, and Jong-Man Kim<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Department of Renewable Energy Engineering, Uiduk University, Gyeongju 38004, Korea

<sup>2</sup> Technical Research Center, PLT Co., Ltd, Gimje 54352, Korea

<sup>3</sup> Department of Electronic and Information Material Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

<sup>4</sup> College of Liberal Arts, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

<sup>5</sup> Department of Electricity and New & Renewable Energy, Jeonnam State University, Damyang 57337, Korea

(Received August 20, 2021; Revised September 9, 2021; Accepted September 9, 2021)

**Abstract:** In this work, we synthesized alloy-core InZnP quantum dots, which are more efficient than single-core InP quantum dots, using a solution process method. The effect of synthesis conditions of alloy core on optical properties was investigated. We also investigated the conditions that make up the gradient shell to minimize defects caused by lattice mismatch between the InZnP core and ZnS is 7.7%. The stable synthesis temperature of the InZnP alloy core was 200 °C. Quantum dots consisting of three layered ZnSe gradient shell and single layered ZnS exhibited the best optical property. The properties of quantum dots synthesized in 100 ml and in 2,000 ml flasks were almost equal.

**Keywords:** Alloy core, InZnP, Quantum dots, Gradient shell, Optical property

### 1. 서론

양자점(quantum dot, QD)은 직경 2~10 nm인 0차원의 무기반도체를 나노입자화한 형광반도체 결정으로 양자 구

속 효과로 인하여 벌크 형태의 특성과 달리 나노입자의 크기에 따라 불연속적인 에너지 밴드갭을 가지므로 동일 물질을 입자 크기 조절만으로 발광파장 조절이 가능하며, 이러한 특성 때문에 광전자, 바이오 이미징, 광학, 태양광 등 다양한 분야로 연구되고 있다 [1-4]. 최근 양자점이 차세대 디스플레이 소재로써 사용이 증가됨으로 인하여 양자점에 있어 양자효율의 중요성이 증가되고 있으며, 양자효율과 안정성이 우수한 카드뮴(Cd)을 주요 원소로 한 CdSe 계의 II-IV족 화합물 반도체가 많이 사용되어 왔다 [5,6].

✉ Young-Ki Lee; [yklee@uu.ac.kr](mailto:yklee@uu.ac.kr)

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

그러나 카드뮴의 유해성분 및 환경오염 문제로 인하여 카드뮴이 없는 비카드뮴계(Cd-free) III-V족 화합물 반도체에 대한 연구가 진행되고 있다 [7,8]. 특히 UAE RoHS와 EU RoHS에서는 카드뮴의 함량을 0.01 wt%로 제한함 [9]에 따라 비카드뮴 양자점 개발이 시급한 실정이다. 비카드뮴계 양자점은 국내 S사의 QLED TV용으로 H사에서 생산하고 있으며, 광학특성 개선을 위한 연구가 진행되고 있다. 비카드뮴계 양자점의 모체로는 InP계와 더불어 ZnSe계, CIS계, CZIS계 등이 연구되고 있으며, 그중 디스플레이용으로 가장 적합한 양자점은 InP계이며, 고효율 고안정성인 양자점 합성을 위해서는 단일 코어 상태보다는 InZnP 등의 알로이(alloy) 코어(core)가 유리한 것으로 알려져 있다 [10,11]. 그리고 구조적으로 고효율 고안정성의 양자점을 얻기 위해서는 코어의 표면결함에 의한 발광효율 저하를 방지하기 위하여 코어/셸(core/shell) 구조가 적합하며, 코어/셸 구조를 통하여 격자 불일치를 최소화할 수 있다고 보고되었다 [12,13].

본 연구에서는 InP계의 단일 코어 상태보다는 고효율 고안정성인 InZnP계의 알로이 코어를 용액공정법으로 합성하였고, 중간 셸은 ZnSe 셸과 최외각 셸로 발광 특성을 개선할 수 있는 ZnS 셸을 적층하여 InZnP/ZnSe/ZnS 양자점을 합성한 후, 알로이 코어(InZnP)의 합성조건이 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 InZnP 코어와 ZnS의 격자 불일치도는 7.7% [13]이기 때문에 격자불일치에 의한 결함을 최소화하기 위하여 ZnSe gradient 셸을 구성하는 합성 조건을 조사하였으며, scale up에 따른 특성을 조사하기 위하여 100 ml에서의 최적 합성 조건을 토대로 2,000 ml 3구 라운드 플라스크에서 합성하여 광학적 특성을 비교하였다. 그리고 디스플레이용으로의 적합도 조사를 위하여 합성한 양자점과 레진을 혼합한 후 청색 LED 모듈에 도포하여 광학 특성을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

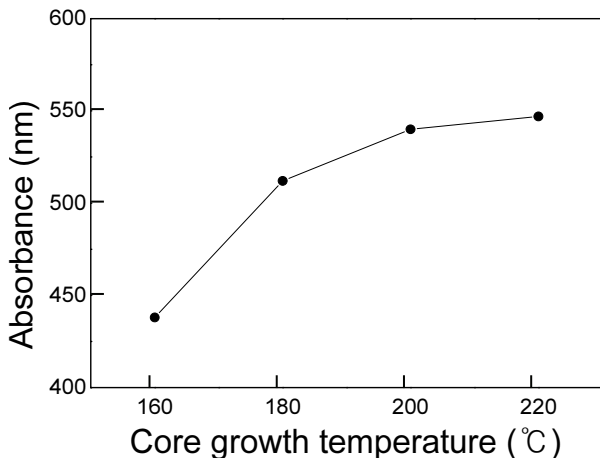
본 연구에서 용액공정법으로 비카드뮴 적색 양자점을 합성하였다. 먼저 InZnP 알로이 코어를 합성하기 위하여 100 ml 3구 플라스크에 인듐(In) 및 아연(Zn) 전구체로 indium (III) chloride (InCl<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich)와 zinc chloride (ZnCl<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich)를 각각 사용하고 용매로 oleylamine (OAm, Sigma-Aldrich)을 주입한 후, 자력교반하면서 100 mtorr 이하가 될 때까지 충분히 진공배기 하여 내부의 습기와 불순물을 제거해 주었다. 이때 플라스크 내부의 압력이 100 mtorr에 도달하면 히팅 맨틀을

연결하여 140°C로 승온하고 30분간 유지한 후 고순도 질소로 플라스크 내부를 치환해 주었고, 또한 인(P) 전구체인 tris(dimethylamino)phosphine (TDAP, Sigma-Aldrich)를 주입한 후 60분간 유지하여 InZnP 알로이 코어를 합성하였다. 이때 주입 온도를 160, 180, 200, 220°C로 달리 하여 코어의 크기를 변화시켰으며, 최적의 광학특성을 갖는 온도와 시간을 조사하였다. Gradient 셸은 서로 다른 농도의 ZnSe를 적층하였으며 셀레늄(Se) 전구체로서 trioctylphosphine (TOP, HOKKO)과 selenium (Se, Sigma-Aldrich) 혼합물을 주입하고 30분간 유지한 후 아연(Zn) 전구체로서 zinc stearate [Zn(st)<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich]와 1-octadecene (ODE, Sigma-Aldrich)의 혼합물을 주입하여 첫 번째 ZnSe 셸을 쌓았다. 반복적으로 3~4층 셸을 쌓은 후 220°C에서 1-dodecanethiol (DDT, Sigma-Aldrich)를 주입하고 60분간 유지하고 200°C에서 zinc 전구체를 주입 후 2시간 유지함으로써 InZnP/ZnSe/ZnS의 적색 발광파장의 양자점을 합성하였다. 크루드 상태의 나노입자 용액을 에탄올과 아세톤을 이용하여 세척 및 입자 분리한 후, spectrofluorometer (Horiba, FluoroMax-4)를 이용하여 발광 스펙트라(photoluminescence spectra)를 측정하였고 spectrophotometer (Agilent, Cary 300)를 이용하여 흡수 스펙트라를 측정하여 발광파장, 흡수파장, 반치폭을 측정하였다. 나노입자의 형상 및 크기는 HR-TEM (JEOL, JEM-2010)을 이용하여 조사하였고, 글로브박스에서 분말상태로 건조 다음 two dimension X-RAY diffractometer (BRUKER, D8 Advance)를 이용하여 회절 패턴을 관찰하였다. 또한 절대양자효율은 absolute PL quantum yield spectrometer (Hamamatsu, Quantaaurus-QY model C11347)를 이용하여 측정하였다. 또한 가장 좋은 광학 특성을 갖는 양자점의 합성 조건으로 2,000 mL 3구 라운드 플라스크에서 합성하여 스케일업에 따른 특성을 비교하였다. 또한 452 nm 파장의 LED 모듈은 고방열 4CL PCB (세원하드페이징)에 실장하였으며, UV 경화형 수지(해동고분자산업, 유원인텍)에 양자점 나노입자를 혼합하여 4CL PCB 위에 도포 후 경화한 후 spectrometer (UPRtek, MK350S)를 이용하여 색좌표와 광학특성을 측정하여 본 연구에서 합성한 양자점의 응용 가능성을 검토하였다.

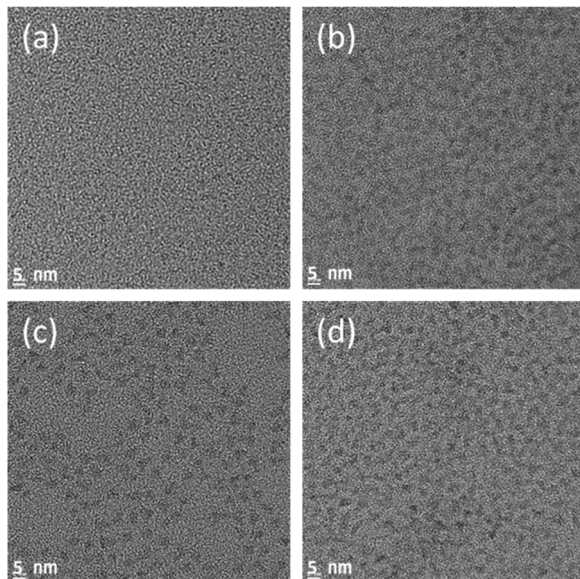
## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 코어인 InZnP 나노입자의 합성온도에 따른 흡수 파장 변화를 나타내었다. 합성온도가 160°C일 때 흡수

피크 파장이 438 nm이었으나 합성온도가 점차 증가함에 따라 547 nm로 장파장 영역으로 red shift 하는 것으로 보아 코어가 성장하고 있음을 예상할 수 있다. 이러한 합성온도에 따른 흡수파장의 증가거동은 동일 물질이라고 할지라도 양자 구속 효과로 인하여 벌크 형태의 특성과 달리 나노입자 크기에 따라 불연속적인 에너지 밴드갭을 가지는 나노입자의 특성을 반영한 결과로서, 200°C 이상의 합성 온도에서 점차 포화에 이른 것으로 판단된다.



**Fig. 1.** Absorption wavelengths of InZnP nanoparticles synthesized at different core growth temperatures.



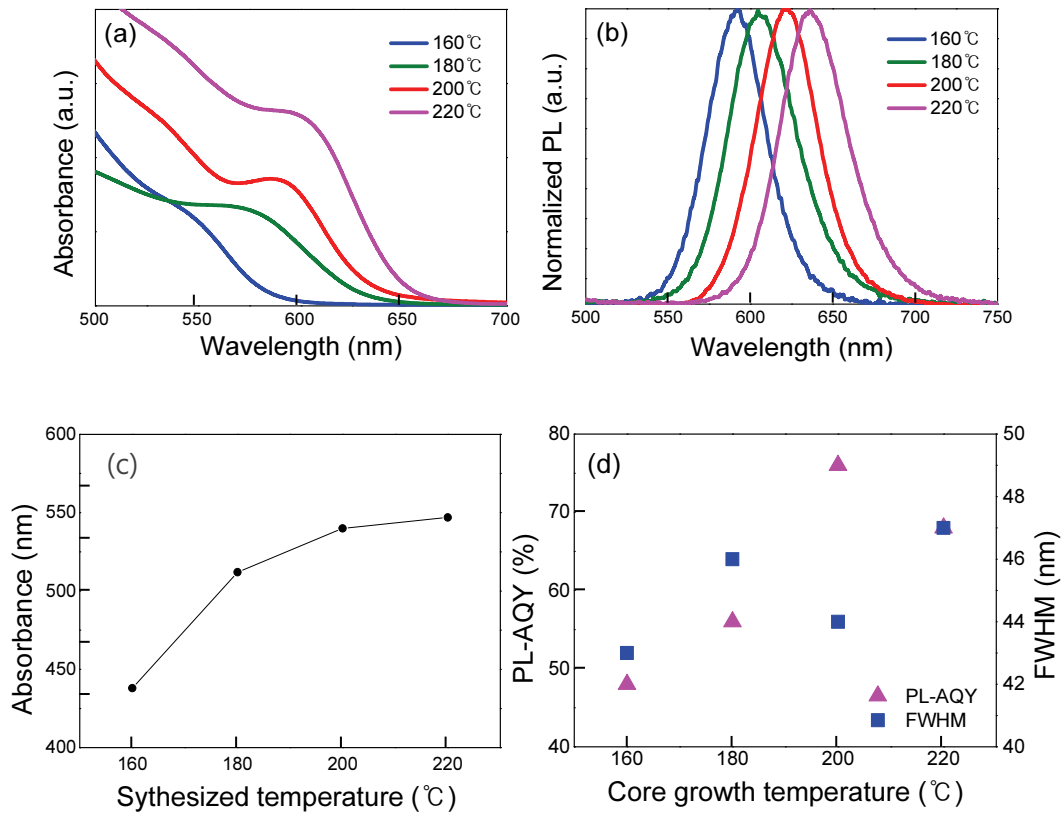
**Fig. 2.** TEM images of InZnP nanoparticles synthesized at different core growth temperatures. (a) 160°C, (b) 180°C, (c) 200°C, and (d) 220°C.

그림 2는 각 합성온도별 InZnP 코어의 투과전자현미경 사진을 나타낸 것으로, 나노입자의 크기가 160°C일 때 약 2.3 nm에서 온도 증가에 따라 약 6.2 nm까지 점차 성장하였음을 알 수 있다. 이처럼 합성 온도의 증가에 따른 나노입자의 성장 거동은 잘 알려진 바와 같은 Ostwald ripening에 의한 것으로 판단된다 [14,15].

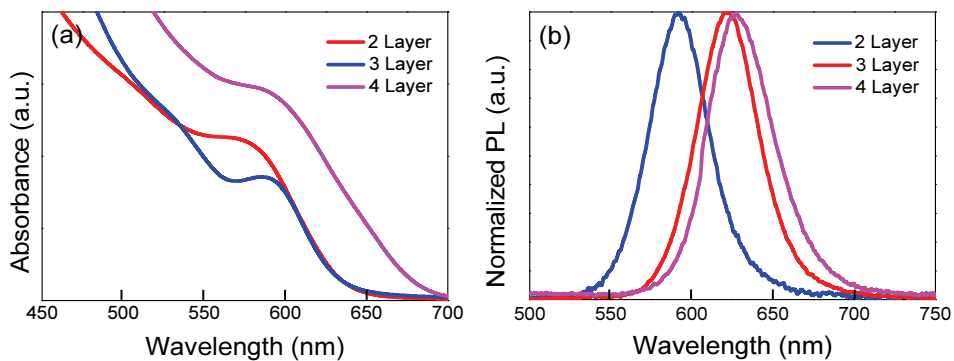
그림 3은 서로 다른 크기의 InZnP 코어에서 합성한 InZnP/ZnSe/ZnS 양자점의 흡수 및 발광 특성을 나타내었다. 중간층인 ZnSe 셸은 3층을 쌓았으며, 최외각층인 ZnS 셸은 1층을 쌓았다. 그림에서와 같이 160°C, 180°C, 220°C에서 합성된 코어로부터 성장한 나노입자는 PL 그래프의 우측에 tail이 존재하고 있으며, 이 tail을 제거하기 위하여 정제와 석출을 반복하였으나 PL 스펙트라의 뚜렷한 변화가 없는 것으로 보아 이 부분은 불안정하게 성장된 결합에 의한 것으로 사료되며, 이러한 결합은 나노입자의 특성, 즉 양자효율 및 반치폭 등과 같은 발광 특성에 영향을 끼칠 것으로 판단된다. 그러나 200°C에서 성장한 InZnP 코어에서 성장한 나노입자는 비교적 뚜렷한 흡수 스펙트라와 대칭의 발광 스펙트라를 보였으며, 표 1에서와 같이 나노입자의 양자효율과 반치폭 등이 76%와 44 nm로 가장 좋은 광학특성을 나타내었다. 또한 발광파장과 흡수파장의 peak 차이는 47, 48, 41, 50 nm로서 stock shift가 가장 적은 나노입자가 양자효율도 76%로서 가장 좋은 특성을 나타내었다. 반도체인 InZnP 코어의 흡수파장과 밴드갭 에너지( $E_g$ )와의 관계식( $E_g = hc/\lambda$ ,  $h$ : 플랑크 상수,  $c$ : 빛의 속도,  $\lambda$ : 흡수파장)으로부터 계산한 InZnP 코어의 밴드갭 에너지 또한 합성온도에 따라 점차 감소하였다. 이러한 합성온도의 증가에 따른 밴드갭 에너지의 변화량, 즉 3.39~3.65 eV은 가시광 영역에서 PL 발광 특성을 갖는 양자점 나노입자의 합성이 가능함을 의미한다.

**Table 1.** Absorption wavelength, band gap energy, PL wavelength, FWHM, and quantum yield of InZnP/ZnSe/ZnS QDs as a function of core sizes.

Synthesis temperature (°C)	160	180	200	220
Absorption wavelength (nm)	545	557	585	586
Band gap (eV)	3.65	3.57	3.40	3.39
Core size (nm)	2.3	4.5	5.9	6.2
PL wavelength (nm)	592	605	623	636
FWHM (nm)	43	46	44	47
Quantum yield (%)	48	56	76	68



**Fig. 3.** Optical properties of InZnP/ZnSe/ZnS QDs synthesized at different core growth temperatures. (a) Absorption spectra, (b) PL spectra, (c) PL wavelength, and (d) PL-AQY and FWHM.



**Fig. 4.** (a) Absorption spectra and (b) photoluminescence spectra of core/shell InZnP/ZnSe/ZnS QDs as a function of ZnSe layers.

그림 4는 ZnSe 셸의 층을 2, 3, 4층으로 변화시켰을 때의 양자점 나노입자의 발광 특성이다. 이때 InZnP 코어는 그림 1에서와 같이 합성온도가 적정 온도로 보이는 200°C에서 합성한 코어를 사용하였고 최외각층은 ZnS 1층을 적층하였다. 그림에서와 같이 셸의 층이 증가할수록 흡, 발광 파장은 장파장 영역(red shift)으로 이동하고 있으며,

이는 셸이 쌓일수록 나노입자가 점차 성장하였음을 반영하는 결과로 판단된다. 특히 ZnSe 셸을 2층으로 쌓은 경우 1S 피크가 비교적 선명하지 않은 것은 여기광원이 흡수에 기여하지 못하고 있음을 나타내며, 이에 따라 동일한 농도로 측정된 발광 스펙트럼의 강도 또한 낮은 것으로 판단되며, 이는 표 2에서와 같이 양자효율의 측정 결과 또한

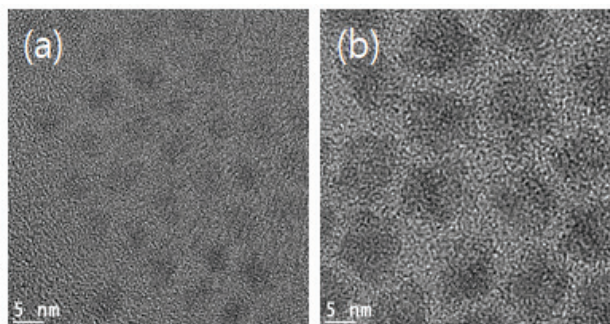
**Table 2.** Shell layer, PL wavelength, FWHM, absorption wavelength and quantum yield of InZnP/ZnSe/ZnS QDs as a function of ZnSe layers.

Synthesis temperature (°C)	200	200	200
Shell layer	2	3	4
PL wavelength (nm)	617	623	627
Relative PL intensity (%)	70	100	85
FWHM (nm)	43	44	48
Absorption wavelength (nm)	562	585	578
Quantum yield (%)	60	76	67

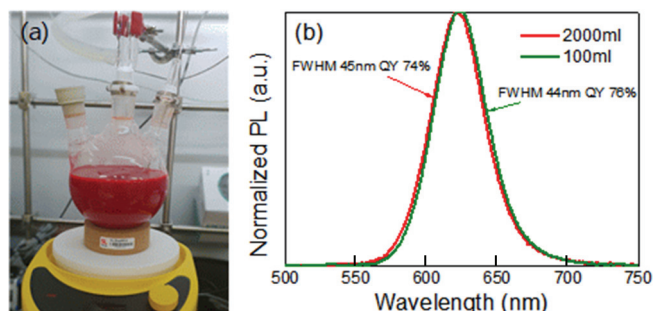
60%로 가장 낮은 경향을 보였다. 그러나 3층과 4층의 ZnSe 셸을 쌓은 경우 흡수 스펙트럼이 비교적 선명하고 발광 강도 또한 상대적으로 높았으나, 양자효율 측면에서는 3층의 코어/셸 구조의 양자점이 4층의 경우보다 높았다. 이는 4층을 쌓은 나노입자가 비교적 두꺼운 셸에 의해 전자가 트랩되어 흡광 및 발광 특성에 영향을 미쳐 양자효율 및 반치폭 등이 3층의 코어/셸 구조의 양자점보다 나빠진 것으로 판단된다.

그림 5는 InZnP 코어의 합성온도 160°C에서 InZnP/ZnSe/ZnS로 합성한 나노입자와 합성온도 200°C에서 합성한 나노입자의 투과전자현미경 사진으로, 중간층인 ZnSe 셸은 3층을 그리고 최외각층인 ZnS 셸은 1층을 각각 적층하였다. 그림 5(a)는 160°C에서 합성한 2.3 nm 크기의 InZnP 코어를 이용하여 합성된 나노입자로서 평균 크기는 약 5.8 nm이었으며, 또한 그림 5(b)는 200°C에서 합성한 5.9 nm 크기의 InZnP 코어를 이용하여 합성된 나노입자로서 평균 크기가 약 9.2 nm이었다. 따라서 셸을 1층 적층함에 따라 나노입자가 대략 3~4 nm씩 성장하였음을 알 수 있다.

그림 6(a)는 2,000 ml 3구 라운드 플라스크에서 합성한 InZnP/ZnSe/ZnS의 코어/셸 양자점 사진이며, 그림 6(b)는 scale up에 따른 발광 특성을 상호 비교하기 위한 100 ml와 2,000 ml에서 합성한 나노입자의 발광스펙트럼을, 그리고 표 3은 scale up에 따른 발광 파장 및 양자 효율 등의 발광 특성을 각각 종합하여 나타낸 것이다. 표 3에서와 같이 2,000 ml에서 합성한 나노입자의 발광 특성은 100 ml에서 합성한 나노입자에 비해 PL 파장과 반치폭이 각각 1 nm 정도 증가되었고, 양자효율은 상대적으로 약 2% 저하되었으나, 이는 실험오차 또는 측정오차 범위로 2,000 ml까지 실험실 규모에서 scale up이 가능하였다는 것을 의미한다.



**Fig. 5.** TEM images of core/shell InZnP/ZnSe/ZnS QDs synthesized at (a) 160°C and (b) 200°C (ZnSe are 3 layers).



**Fig. 6.** (a) Quantum dots synthesized in 2,000 ml flask and (b) photoluminescence spectra of core/shell InZnP/ZnSe/ZnS QDs synthesized in 100 ml and 2,000 ml flasks respectively.

**Table 3.** PL wavelength, FWHM and wavelength and quantum yield of InZnP/ZnSe/ZnS QDs depending on the size of the flask.

Flask size (ml)	100	2,000
PL wavelength (nm)	623	624
FWHM (nm)	44	45
Quantum yield (%)	76	74

그림 7은 200°C에서 중간층인 ZnSe 셸은 3층을, 그리고 최외각층인 ZnS 셸은 1층을 각각 적층하여 합성한 InZnP/ZnSe/ZnS 코어/셸 양자점의 XRD 결과이다. 그림에서와 같이 InZnP, ZnSe, ZnS의 회절 피크를 명확하게 확인할 수 있으며, 이는 core인 InZnP에 중간셸의 ZnSe와 외각셸의 ZnS가 적층된 안정한 나노입자가 형성되었다는 것을 의미한다.

그림 8은 2,000 ml 3구 라운드 플라스크에서 합성한 나노입자(그림 6)의 응용 가능성을 검토하기 위하여 고방열 4CL PCB에 실장한 452 nm 파장의 LED 모듈 위에 535 nm

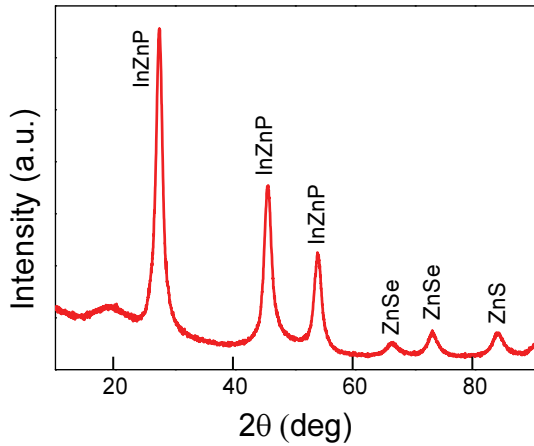


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of InZnP/ZnSe/ZnS quantum dots.

파장의 녹색 나노입자와 623 nm 파장의 적색 나노입자가 혼합된 UV 경화형 수지를 도포하여 광학적 특성을 측정할 결과이다. 여기에 사용된 녹색 양자점 나노입자는 PL 파장 535 nm, FWHM 38 nm, 절대양자효율 90%의 특성을 갖는 양자점이다. 그림에서 (a)는 청색 LED의 스펙트럼을, 그리고 (b)는 녹색 나노입자를 도포한 모듈의 스펙트럼이며, (c)는 적색 나노입자를 도포한 모듈의 스펙트럼을 각각 나타낸 것이다. 또한 (d)는 녹색과 적색 나노입자의 비율을 9:1로 혼합한 수지를 도포한 모듈의 스펙트럼으로, 녹색 및 적색의 양자점에 의한 발광피크와 청색 파장의 LED 모듈에 의한 발광피크로부터 백색광의 LED를 구현할 수 있다.

여기서 혼합비율은 색좌표를  $x$  0.3,  $y$  0.3 부근의 white balance를 맞추기 위한 비율로서 9:1의 비율은 발광파장과 양자효율에 따라 달라질 수 있으며, 특히 적색 양자점의 양자효율이 높을수록 동일한 색좌표를 위한 배합비가 낮아지게 된다. 따라서 양자점의 양자효율은 양자점의 응용에 있어서 주요한 특성이므로 양자점 합성에 있어서 양자효율을 개선할 수 있는 디자인이 필요한 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 InP계의 단일 코어 상태보다는 고효율 고안정성인 InZnP계의 알로이 코어를 용액공정법으로 합성하였고, 중간 셸은 ZnSe 셸과 최외각 셸로 발광 특성을 개선할 수 있는 ZnS 셸을 적층하여 InZnP/ZnSe/ZnS 양자점을 합성한 후, 알로이 코어(InZnP)의 합성조건이 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

InZnP alloy 코어의 안정적인 합성온도는 200°C이었으며, 또한 InZnP 코어와 ZnS의 격자불일치에 의한 결함을 최소화하기 위한 gradient 셸은 3층의 ZnSe gradient 셸과 1층의 ZnS층으로 구성된 InZnP/ZnSe/ZnS 구조가 발광 특성이 가장 우수하였다. 그리고 scale up에 따른 특성검토를 위한 2,000 ml 플라스크에서 합성한 양자점 나노입자의 발광 특성은 PL 624 nm, FWHM 45 nm, PL-AQY 74%로서, 100 ml에서 합성한 나노입자와 거의 동등한 특성을 보였다.

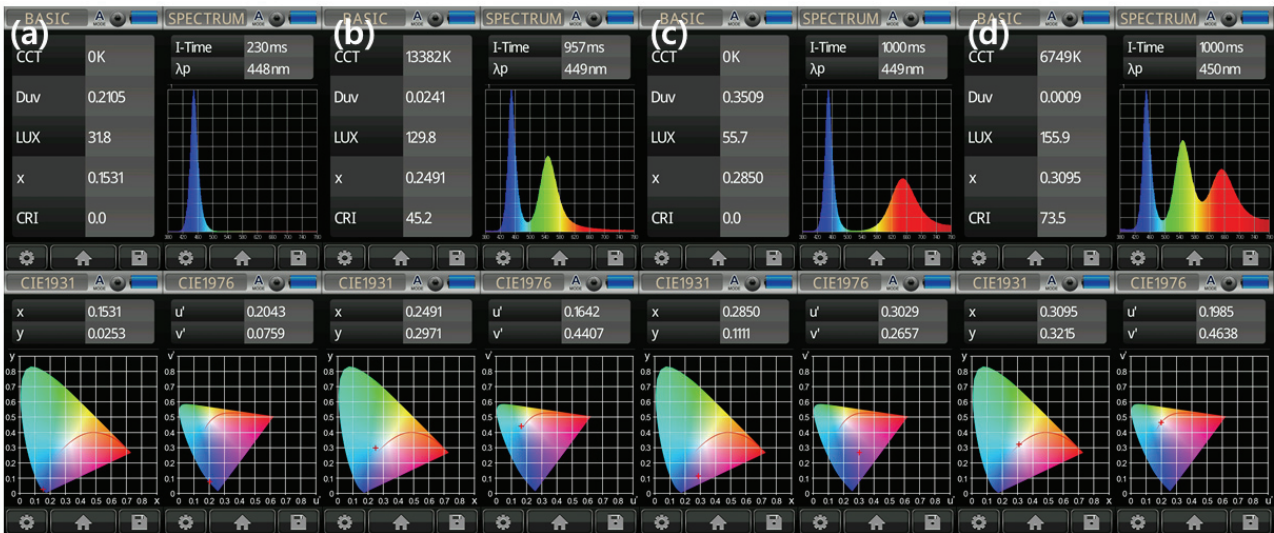


Fig. 8. Spectra and optical properties of QDs coated LED module, (a) blue LED module, (b) green QD coated LED module, (c) red QD coated LED module, and (d) green and red QDs coated LED module.

## ORCID

Young-Ki Lee

<https://orcid.org/0000-0001-7674-0572>

## 감사의 글

이 연구 결과물은 2020학년도 위덕대학교 학술진흥연구비 지원(No.2020-0074)에 의하여 이루어졌음.

## REFERENCES

- [1] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80**, 4403 (1984). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.447218>]
- [2] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2385 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja056494n>]
- [3] B. Guzelturk, P. L. Hernandez Martinez, Q. Zhang, Q. Xiong, H. Sun, X. W. Sun, A. O. Govorov, and H. V. Demir, *Laser Photonics Rev.*, **8**, 73 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/lpor.201300024>]
- [4] M. A. Walling, J. A. Novak, and J.R.E. Shepard, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 441 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms10020441>]
- [5] A. B. Greytak, P. M. Allen, W. Liu, J. Zhao, E. R. Young, Z. Popović, B. J. Walker, D. G. Nocera, and M. G. Bawendi, *Chem. Sci.*, **3**, 2028 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C2SC00561A>]
- [6] R. C. Page, D. Espinobarro-Velazquez, M. A. Leontiadou, C. Smith, E. A. Lewis, S. J. Haigh, C. Li, H. Radtke, A. Pengpad, F. Bondino, E. Magnano, I. Pis, W. R. Flavell, P. O'Brien, and D. J. Binks, *Small*, **11**, 1548 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201402264>]
- [7] M. D. Tessier, D. Dupont, K. De Nolf, J. De Roo, and Z. Hens, *Chem. Mater.*, **27**, 4893 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02138>]
- [8] Y. Altintas, M. Y. Talpur, and E. Mutlugün, *Opt. Express*, **25**, 28371 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.25.028371>]
- [9] *International Environmental Regulation Analysis Report*, **312-19-019**, 2 (2019).
- [10] U.T.D. Thuy, P. Reiss, and N. Q. Liem, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 193104 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3515417>]
- [11] F. Pietra, N. Kirkwood, L. De Trizio, A. W. Hoekstra, L. Kleibergen, N. Renaud, R. Koole, P. Baesjou, L. Manna, and A. J. Houtepen, *Chem. Mater.*, **29**, 5192 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00848>]
- [12] F. Pietra, L. De Trizio, A. W. Hoekstra, N. Renaud, M. Prato, F. C. Grozema, P. J. Baesjou, R. Koole, L. Manna, and A. J. Houtepen, *ACS Nano*, **10**, 4754 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01266>]
- [13] K. D. Wegner, F. Dussert, D. Truffier-Boutry, A. Benayad, D. Beal, L. Mattera, W. L. Ling, M. Carrière, and P. Reiss, *Front. Chem.*, **27**, 466 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00466>]
- [14] R. D. Vengrenovich, Y. V. Gudyma, and S. V. Yarema, *Semiconductors*, **35**, 1378 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1427975>]
- [15] N.T.K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, *Chem. Rev.*, **114**, 7610 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr400544s>]