

InP 量子点的掺杂及其光学性能

杨锁龙, 王晓方, 蒋春丽, 赵雅文, 曾荣光, 王怀胜, 赖新春

(表面物理与化学重点实验室, 江油 621908)

摘要: 采用原位成核掺杂法合成了 Li、Zn 金属离子掺杂的 InP 量子点(分别记为 Li: InP 和 Zn: InP), 并研究了掺杂剂对量子点的结构、尺寸和光学性能的影响。研究表明, Li^+ 、 Zn^{2+} 掺杂的 InP 量子点结晶度较高且尺寸均匀。虽然 Li^+ 掺杂未引起 InP 量子点的结构发生变化, Li^+ 未进入 InP 晶格, 但是抑制了 InP 量子点的成核与长大, 使其吸收谱和荧光谱均发生大幅度的蓝移。Zn 掺杂同样也抑制 InP 量子点的成核与长大, 并且形成 InP/ Zn_3P_2 /ZnO 复合核壳结构, 显著增强了 InP 量子点的荧光, 尤其是当 Zn 掺杂浓度(Zn/In 原子比)为 0.2 时, InP 量子点的荧光强度增加近 100 多倍, 这对短波长 InP 量子点的合成具有一定的参考价值。

关键词: 磷化铟; 量子点; 掺杂; 光学性能

中图分类号: TL812 文献标识码: A

Doping of InP Quantum Dots and Its Optical Properties

YANG Suo-Long, WANG Xiao-Fang, JIANG Chun-Li, ZHAO Ya-Wen, ZENG Rong-Guang,
WANG Huai-Sheng, LAI Xin-Chun

(Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Jiangyou 621908, China)

Abstract: The Li^+ and Zn^{2+} doped InP quantum dots (denoted as Li: InP QDs and Zn: InP QDs) were synthesized via an *in-situ* nucleation doping approach. Effects of dopant on the structure, size and optical property of QDs were investigated in detail. The results showed that Li: InP and Zn: InP QDs were well crystallized with uniform size. In the case of Li^+ dopant, Li^+ did not enter the InP lattice, but inhibited the nucleation and growth of InP QDs. Blue shifts were observed in UV-Vis absorption spectra and fluorescence spectra due to the quantum size effect of Li: InP QDs. Compared with Li^+ , Zn^{2+} dopant also inhibited nucleation and growth of InP QDs, but InP/ Zn_3P_2 /ZnO composite was produced with a core-shell structure, resulted in a great improvement of photoluminescence (PL) intensity. Especially when the doping concentration of Zn/In atomic ratio was 0.2, the PL intensity was increased more than 100 times as compared with that of undoped InP QDs. This work may provide a considerable approach to the synthesis of short-wavelength InP QDs.

Key words: InP; quantum dot; doping; optical-property

胶体量子点在光电子器件和生物医学等领域具有广阔的应用前景^[1-2]。相比水相合成法, 油相法合成的量子点具有结晶度高、尺寸均匀、荧光量子效率高优点。III-V 族 InP 量子点具有无镉、荧光发

射波长范围可达近红外区等优点, 在细胞成像、荧光探针等领域具有潜在的应用前景^[3-5]。但是本征 InP 量子点由于表面缺陷多和尺寸不均匀等问题, 导致其应用受到一定限制^[6-7]。金属离子掺杂可以使

收稿日期: 2016-03-31; 收到修改稿日期: 2016-05-17

基金项目: 表面物理与化学重点实验室学科发展基金(ZDXKFZ201217)

Foundation of Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory (ZDXKFZ201217)

作者简介: 杨锁龙(1976-), 男, 博士研究生. E-mail: yangsuolong@sohu.com

量子点表现出一系列优异性能,如更宽的光谱调节范围和大的斯托克斯位移等^[2,8]。早期有一些过渡金属离子掺杂的 InP 量子点的报道^[9-12],如 Thuy 等^[12]研究发现 Zn 离子使 InP/ZnS 核壳量子点的吸收和荧光光谱蓝移,并认为形成了 In(Zn)P 合金量子点;Thuy 等^[9]研究了 Eu³⁺掺杂对 In(Zn)P 量子点的荧光性质的影响;Somaskandan 等^[10]用油相法合成了 Mn²⁺掺杂的 InP 量子点,并证实 Mn²⁺进入了 InP 晶格,“寄宿在”InP 量子点近表面位置;谢仁国等^[11]采用油相法合成了 Cu²⁺掺杂的 InP 量子点,使 InP 量子点的荧光发射波长达到近红外区。一般来说,量子点的掺杂过程分为表面吸附、晶格结合、晶格扩散和排斥四个过程^[13],因此在量子点中引入掺杂剂时,常考虑掺杂离子的离子半径与宿主离子的匹配情况^[14-15]。离子半径大小会导致掺杂离子在宿主晶格中所处位置(替代位或间隙位)不同,进而使宿主晶胞发生膨胀或者收缩。由于 Li⁺($r=0.073$ nm)、Zn²⁺($r=0.074$ nm)的离子半径与 InP 半导体中宿主 In³⁺的离子半径($r=0.079$ nm)相近,引入 Li⁺、Zn²⁺可能会对 InP 量子点的光学性能产生一定的影响。目前还未见 Li、Zn 离子掺杂对 InP 量子点的光学性能影响的报道。本工作采用原位成核掺杂法合成了 Li、Zn 金属离子掺杂的 InP 量子点(分别记为 Li: InP 和 Zn: InP),并研究了掺杂剂对量子点的结构、尺寸和光学性能的影响。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

无水醋酸铟、无水醋酸锌、无水醋酸锂、十八烯(ODE)、十四酸(MA)等从 Sigma-Aldrich 公司购买;三(三甲硅烷基)磷从 Strem 公司购买;丙酮、甲醇、己烷等溶剂从成都科华公司购买。

采用 XPERT-PRO X 射线粉末衍射仪(XRD)测得 X 射线粉末衍射谱;采用 Thermal Fisher FEI Titan S/TM 高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)获得 TEM 照片;采用 Thermo Scientific Escalab 250 型 X 射线光电子能谱仪获得 X 射线光电子能谱(XPS);采用 Shimadzu UV-1800 型紫外-可见分光光度计获得紫外可见吸收光谱(简称 UV-Vis 吸收谱);采用 PE LS55 型荧光分光光度计获得荧光光谱(PL);采用 IRIS Advantage ER/S 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定元素含量。

1.2 实验过程

Li: InP 量子点的合成: 0.1 mmol 醋酸铟、0.01 mmol 醋酸锂、0.3 mmol 十四酸和 4 g 十八烯加入至三颈

瓶中,抽真空并搅拌加热至 110℃,恒温 2 h 获得无色透明铟前驱体溶液;然后通入氩气,升温至 280℃并迅速注入含 0.05 mmol 三(三甲硅烷基)磷的十八烯溶液。调整反应温度至 270℃恒温反应 1 h,期间抽取一定量的反应液用己烷稀释并测量其吸收谱。待反应完成后,自然冷却至室温即可得到 Li 掺杂浓度为 0.1 的 Li: InP(Li/In=0.1)量子点原溶液。

Zn: InP 量子点的合成: 将醋酸锂更换成醋酸锌,采用与 Li: InP 量子点的合成操作一样的方法及反应参数即可获得不同 Zn 掺杂浓度的 InP 量子点。

量子点的分离纯化: 首先向量子点原溶液中加入己烷溶剂,以 10000 r/min 速率离心分离 3 min 去除副产物。在上清液中加入 5 mL 甲醇溶剂进行萃取,再向上清液中加入过量丙酮,再离心分离 3 min,如此反复三次,获得的量子点用己烷溶剂分散、备用。

2 结果与讨论

2.1 掺杂 InP 量子点生长过程与吸收谱

实验通过测试不同反应时间(1~120 min)反应液的吸收谱监测了 Li: InP、Zn: InP 量子点的生长过程,从图 1(a)和(b)可以看出,InP 量子点的吸收谱随生长时间的延长而红移,这与文献[16]报道的 InP 量子点的生长规律一致,也说明量子点尺寸在逐渐增大。另外,根据图 1(a)和(b)中吸收谱红移的速度可以大概判断出:在反应开始的 10 min 内,量子点的生长速度很快;随后 10~30 min 时间内,生长速度逐渐减慢;在最后 60~120 min 内,量子点几乎不再生长。鉴于反应时间继续延长至 90 min 和 120 min 时吸收谱几乎不再红移,为了统一反应条件,后续实验均选择生长时间为 60 min。从图 1(c)和(d)可以看出, Li 掺杂、Zn 掺杂 InP 量子点的吸收峰的半高宽较窄,表明所合成的量子点尺寸均匀;随着 Li 或 Zn 的掺杂浓度从 0.1 增至 0.3, Li: InP、Zn: InP 量子点的吸收谱逐渐蓝移,并且蓝移幅度最大为 65 nm,这说明通过 Li 离子或 Zn 离子成核掺杂的方法可以促进短波长 InP 荧光量子点的合成。

采用文献报道的 InP 量子点尺寸的半经验公式估算了量子点的直径^[17]:

$$E_g = 1.45 + \frac{37.295}{D^n} \quad (1)$$

其中 $n=1.16$, D 为 InP 量子点的直径(单位为: nm)。估算的 InP、Li: InP 和 Zn: InP 量子点的直径和带隙结果见表 1,从表 1 可看出, Li 掺杂浓度从 0 增大至 0.3 时, Li: InP 量子点的直径从 2.91 nm 减小至 2.16 nm,带隙从 2.2 eV 增加至 2.51 eV;而 Zn 掺杂浓度从 0 增

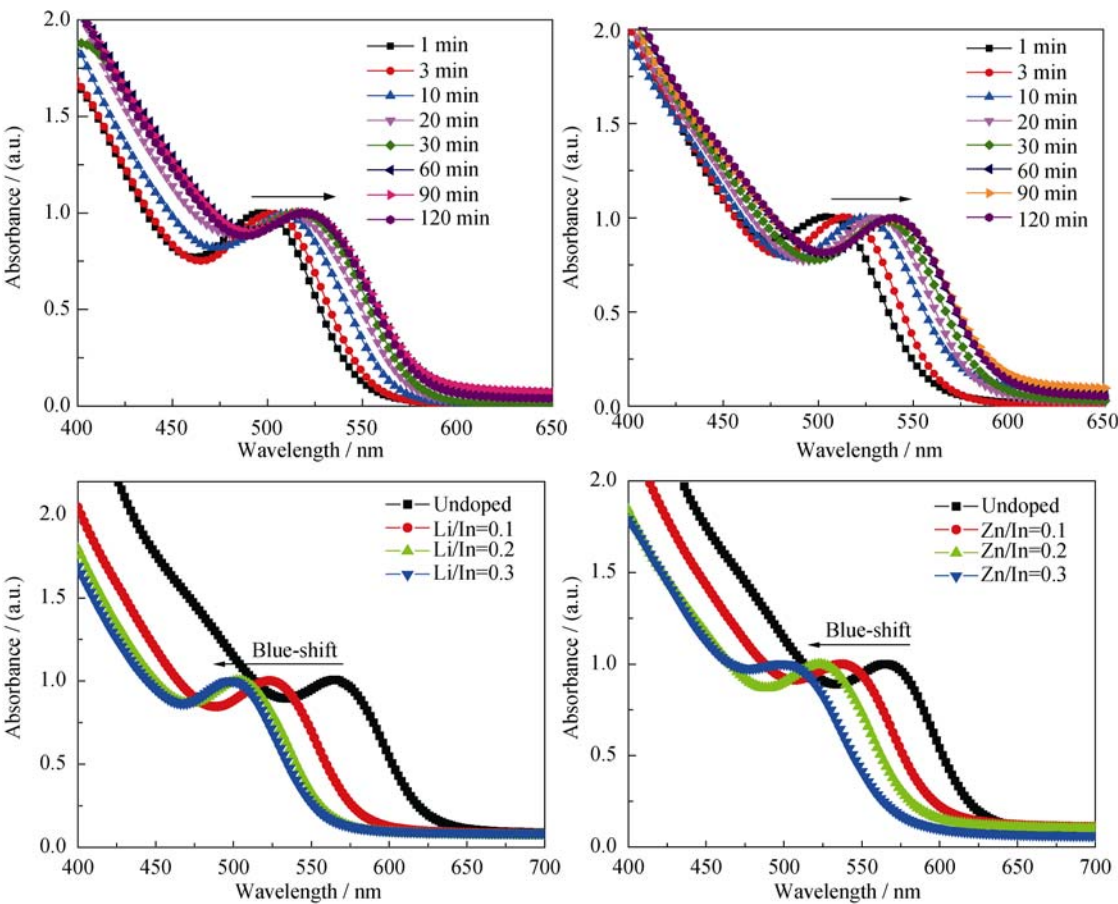


图 1 不同生长时间(a)Li: InP 和(b)Zn: InP 量子点的吸收谱, 不同掺杂浓度(c)Li: InP 和(d)Zn: InP 量子点的吸收谱
Fig. 1 Evolution absorption spectra of (a) Li: InP and (b) Zn: InP QDs. Absorption spectra of (c) Li: InP QDs and (d) Zn: InP QDs with different dopant contents

表 1 Li: InP 和 Zn: InP 量子点估算直径与带隙
Table 1 Calculated D and E_g of Li: InP and Zn: InP QDs

| Sample | Peak/nm | D/nm | E_g/eV | Sample | Peak/nm | D/nm | E_g/eV |
|-----------|---------|---------------|-----------------|-----------|---------|---------------|-----------------|
| Undoped | 564 | 2.91 | 2.20 | Undoped | 564 | 2.91 | 2.20 |
| Zn/In=0.1 | 534 | 2.55 | 2.32 | Li/In=0.1 | 520 | 2.40 | 2.38 |
| Zn/In=0.2 | 518 | 2.38 | 2.39 | Li/In=0.2 | 499 | 2.20 | 2.48 |
| Zn/In=0.3 | 491 | 2.13 | 2.53 | Li/In=0.3 | 495 | 2.16 | 2.51 |

至 0.3 时, Zn: InP 量子点的直径从 2.91 nm 减小至 2.13 nm, 带隙从 2.2 eV 增至 2.53 eV。

由于掺杂能级或量子点尺寸减小均可能引起吸收谱的蓝移^[18], 实验采用高分辨透射电镜 (HR-TEM) 观察不同掺杂浓度的 Li: InP 和 Zn: InP 量子点的形貌和尺寸, 如图 2 所示, 从插图还可见清晰的晶格排列, Li: InP 和 Zn: InP 量子点的晶面间距(0.31 nm)均与未掺杂 InP 量子点的晶面间距(0.30 nm)接近, 说明掺杂 Li 和 Zn 未引起 InP 量子点的晶格膨胀或收缩。并且未掺杂 InP 量子点、Li: InP 和 Zn: InP 量子点均呈近似球状。但 Li: InP 和 Zn: InP 量子点的直径比未掺杂的 InP 量子点小, 并随着掺

杂浓度的增加而逐渐减小, 其中 Zn 掺杂浓度为 0.1、0.2 和 0.3 时, 量子点尺寸分别为 2.77、2.45 和 2.22 nm(见图 2 c-e), 这与表 1 列出的估算直径基本吻合。

掺杂 Li、Zn 导致 InP 量子点尺寸减小可能与掺杂剂离子在 InP 量子点的成核阶段键合在 InP 量子点表面并抑制 InP 纳米晶体的成核与生长有关^[19-20]。对类似现象, 文献[21]认为可能是由掺杂金属离子与量子点表面宿主阳离子发生离子交换作用, 导致晶核尺寸减小且外壳尺寸增加所引起的。通常来说, 在合成 InP 量子点时 InP 表面富 In^[22], 这为 Li 或 Zn 离子进行离子交换提供了可能。

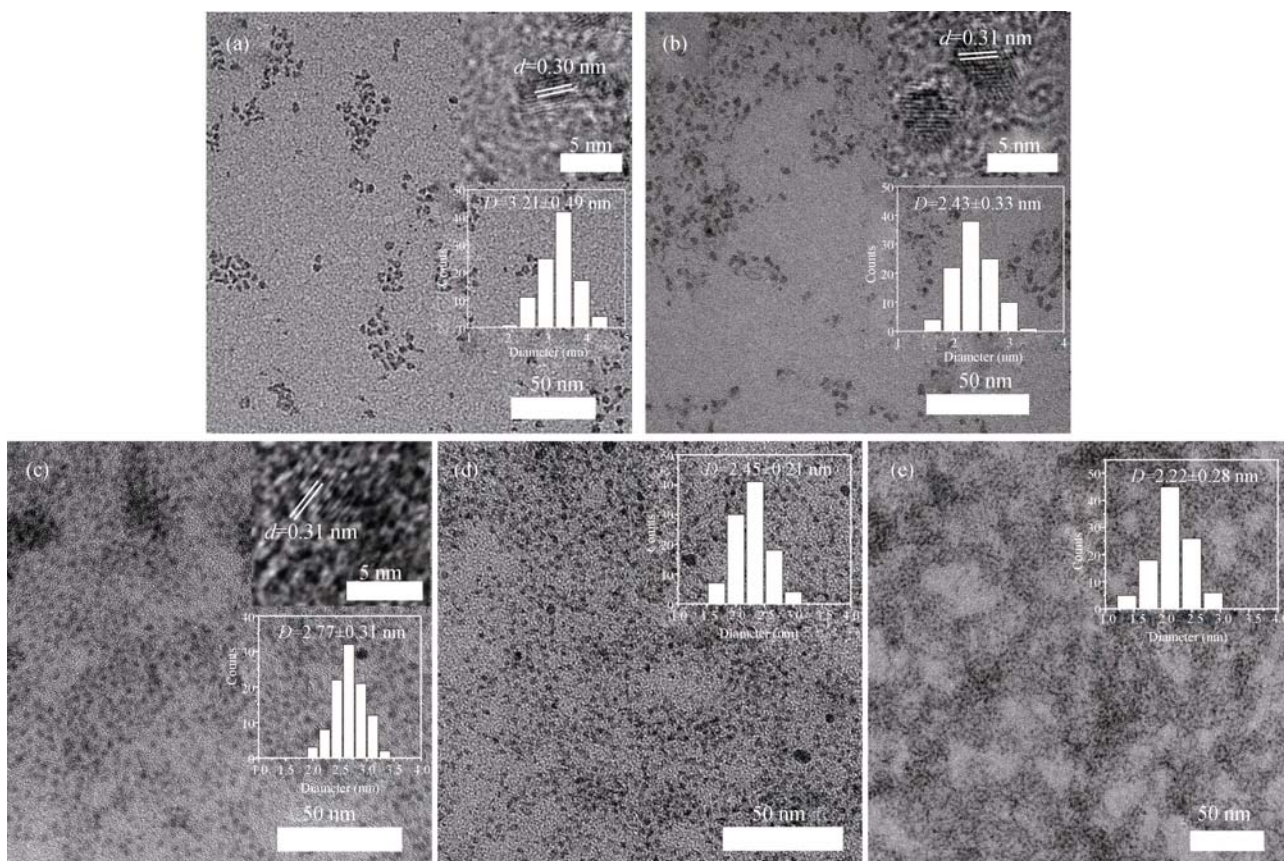


图 2 InP、Li: InP 和 Zn: InP 量子点的 HR-TEM 照片, 插图为对应的 HR-TEM 照片(a~c)和粒径分布图(a~e)

Fig. 2 TEM images of undoped InP QDs, Li: InP QDs and Zn: InP QDs

The insets are the corresponding HRTEM images (a-c) and size distribution (a-e)

(a) undoped InP QDs, (b) Li: InP QDs with Li/In=0.1, Zn: InP QDs with (c) Zn/In=0.1 (d) Zn/In=0.2, (e) Zn/In=0.3

为了考察 Li 离子和 Zn 离子是否进入 InP 晶格或者只是存在量子点的表面, 采用 XRD 衍射、ICP-AES 以及 XPS 等手段来分析其结构和成份。如图 3 所示, Li: InP 和 Zn: InP 量子点的 XRD 衍射峰与未掺杂 InP 量子点的 XRD 衍射峰几乎一致, 都在 2θ 为 26.2° 、 43.5° 和 51.5° 处出现衍射峰, 并与块材

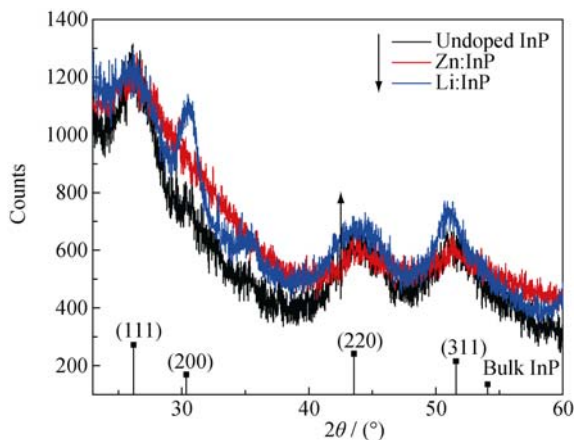


图 3 InP、Li: InP 和 Zn: InP 量子点的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of undoped InP, Li: InP and Zn: InP QDs

InP 标准衍射卡(PDF#65-2889)的(111)、(220)和(311)晶面对应, 表明所合成的掺杂 InP 量子点都属于立方晶系, 所属空间群为 F-43m(216)。而 Li: InP 量子点在 2θ 为 30.5° 处出现一个衍射峰与 InP 块材的(200)晶面对应, 这与 HR-TEM 观测到的 Li: InP 量子点的结果相一致。另外, 无论是掺杂 Li^+ 还是掺杂 Zn^{2+} 或者未掺杂的 InP 量子点, 它们的 XRD 峰位均未见明显移动, 这可能与掺杂剂离子比宿主 In^{3+} 的离子半径略小, 未导致 InP 的晶格膨胀或收缩有关, 与图 2 分析结果互相吻合。

采用 ICP-AES 进行成分测定, 分析结果发现, 对 Zn/In 配比为 0.1、0.2 和 0.3 的量子点, 测得的实际 Zn/In 比为 0.07、0.13 和 0.28, 这与实验的配制值几乎一致; 而在 Li: InP 量子点中的 Li 元素含量低于测量下限。

另外, 采用 XPS 测量了 Li/In 比为 0.2 的 Li: InP 和 Zn/In 比为 0.1 的 Zn: InP 量子点中 Li、Zn、P、In 的结合能, 结果如图 4 和图 5 所示。从图 4 可以看出, 在 Zn: InP 量子点中可检测到 Zn 元素特征 $2p_{3/2}$ 双峰, 经过拟合可知, 1021.8 eV 特征峰对应于

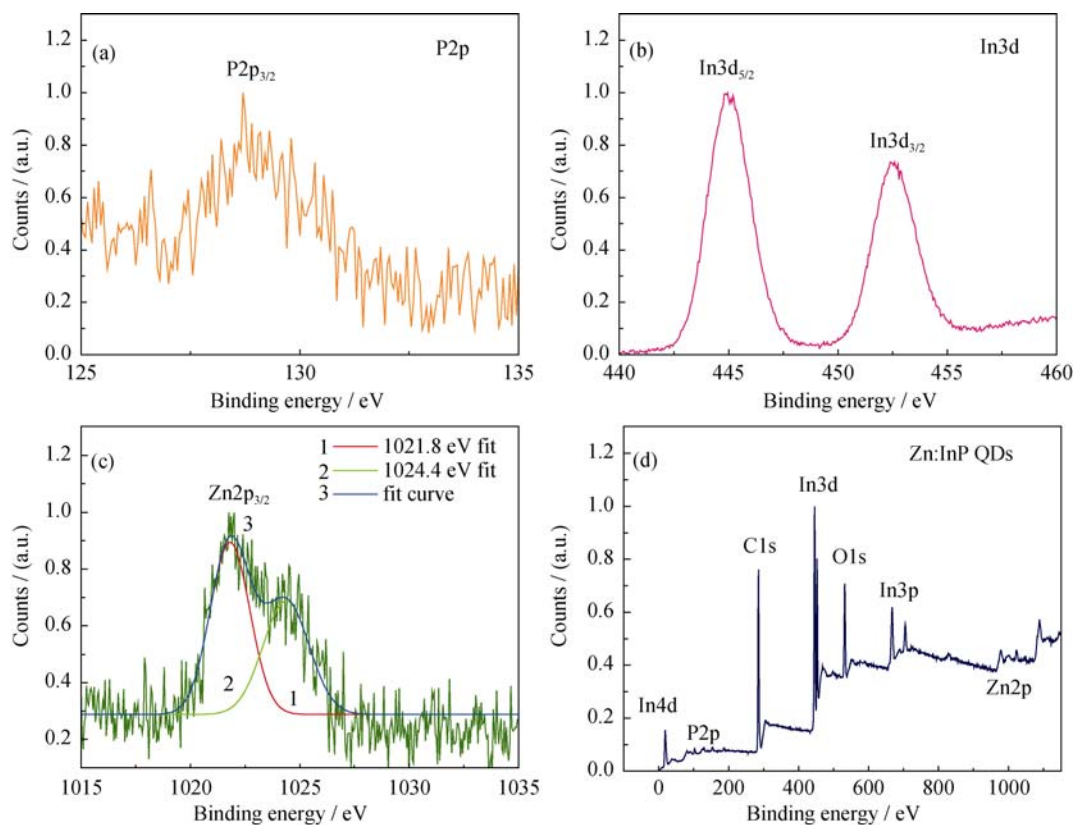


图 4 Zn: InP 量子点的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of Zn: InP QDs

(a) P2p; (b) In3d; (c) Zn2p; (d) Survey spectra

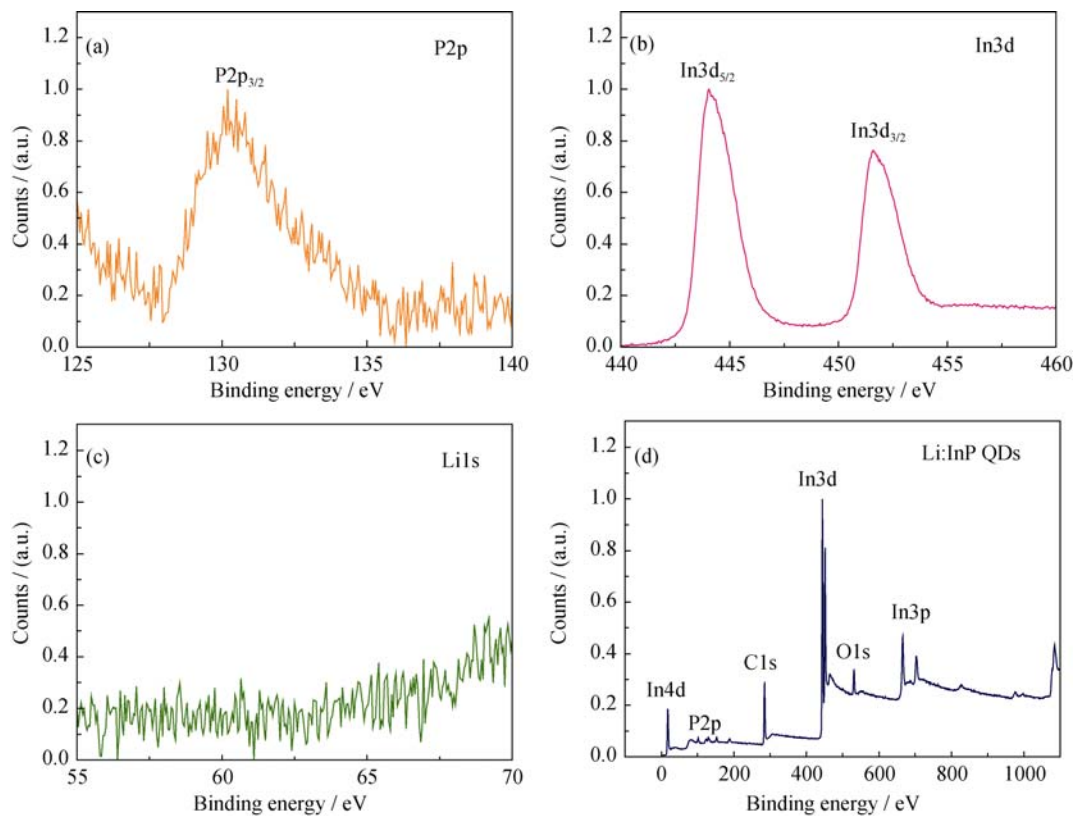


图 5 Li: InP 量子点的 XPS 谱

Fig. 5 XPS spectra of Li: InP QDs

(a) P2p; (b) In3d; (c) Li1s; (d) Survey spectra

Zn-P 键, 而 1024.4 eV 特征峰对应于 Zn-O 键, 这说明 Zn^{2+} 离子与 InP 量子点表面的 In^{3+} 离子交换形成 Zn-P 键, Zn 的未成对电子与 O 结合形成 O-Zn-P 键, 这与文献报道的在 InP 量子点中引入羧酸锌后量子点的成键状态类似^[23]。此外, 基于上述分析以及 Zn_3P_2 是一种稳定存在的材料^[24-25], 我们认为 Zn: InP 量子点的结构是一种 InP/ Zn_3P_2 /ZnO 的复合结构, 该核壳复合结构可能会增强 InP 量子点的荧光^[23]。而从图 5 可知, 在 Li: InP 量子点样品的 XPS 谱图未检测到有 Li 元素, 这与 ICP-AES 未检测到 Li 元素的结果是一致的, 说明 Li^+ 离子未进入 InP 晶格, 这可能与碱金属 Li 元素的化学性质活泼有关, 也可能是由于 Li: InP 量子点生长完成后, Li 元素以其他的形态(如 LiOH 等)而在纯化洗涤过程被除去。

2.2 Li: InP 和 Zn: InP 量子点的荧光性能

为了研究掺杂浓度对量子点荧光性能的影响, 对相同浓度(相同吸光度)的 Li: InP 和 Zn: InP 量子点的荧光谱进行了测试。如图 6 所示, Li 或 Zn 掺杂均能使 InP 量子点的荧光强度增强且荧光波长变短。随着 Li 掺杂浓度的增加, 荧光谱逐渐蓝移(从 600 nm 蓝移至 550 nm), 荧光强度在 Li/In 比为 0.1 时最强, 然后随着 Li/In 比增大而减小。而随着 Zn 掺杂浓度从 0.1 增至 0.3, InP 量子点的荧光峰逐渐蓝移, 并且荧光强度先增大后减小, 当 Zn/In 比达到 0.2 时, Zn: InP 量子点的荧光最强, 该 Zn: InP 量子点的相当荧光强度是未掺杂 InP 量子点的 100 多倍, 这与复合核壳结构的表面钝化效应有关^[23]。但继续增大 Zn 掺杂浓度时, 荧光强度反而开始下降, 该效应仍需深入研究。

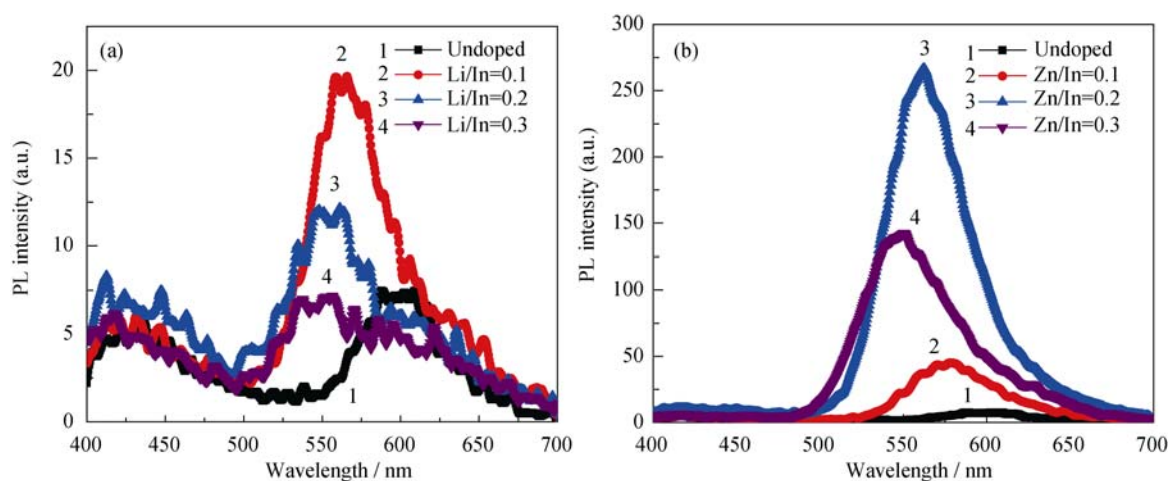


图 6 不同掺杂浓度的(a)Li: InP 和(b)Zn: InP 量子点的荧光谱图
Fig. 6 PL spectra of (a) Li: InP and (b) Zn: InP QDs with various dopant concentration

3 结论

采用原位成核掺杂的方式研究了 Li、Zn 金属离子掺杂对 InP 量子点的尺寸、结构和光学性能的影响。

1) 实验发现, 掺杂 Li 时, Li^+ 未进入 InP 晶格, 但是在合成中却显著抑制了 InP 量子点的成核与长大; 而掺杂 Zn 时, Zn^{2+} 不仅抑制了 InP 量子点尺寸长大, 而且还替代 InP 表面的 In^{3+} 形成 Zn-P 键, 并形成 InP/ Zn_3P_2 /ZnO 的复合核壳结构。

2) 随着 Li^+ 和 Zn^{2+} 掺杂浓度的增大, InP 量子点的吸收峰和荧光峰发生大幅度地蓝移, 并且蓝移的幅度逐渐增大。而且掺杂 Li^+ 和 Zn^{2+} 可以明显增强 InP 量子点的荧光, 尤其是 Zn^{2+} 的增强效应显著, 这与其在 InP 量子点表面形成的复合核壳结构有关。

参考文献:

- [1] TALAPIN D V, LEE J S, KOVALENKO M V, *et al.* Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chem. Rev.*, 2010, **110**(1): 389–458.
- [2] WU P, YAN X P. Doped quantum dots for chemo/biosensing and bioimaging. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(12): 5489–5521.
- [3] MUSHONGA P, ONANI M O, MADIEHE A M, *et al.* Indium phosphide-based semiconductor nanocrystals and their applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012, **12**(19): 5869–5878.
- [4] YANG S L, ZHAO P X, ZHAO X C, *et al.* InP and Sn: InP based quantum dot sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(43): 21922–21929.
- [5] SOENEN S J, MANSHIAN B B, AUBERT T, *et al.* Cytotoxicity of cadmium-free quantum dots and their use in cell bioimaging. *Chem. Res. Toxicol.*, 2014, **27**(6): 1050–1059.

- [6] ADAM S, TALAPIN D V, BORCHERT H, *et al.* The effect of nanocrystal surface structure on the luminescence properties: photoemission study of HF-etched InP nanocrystals. *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**(8): 084706.
- [7] ADAM S, MCGINLEY C, MOLLER T, *et al.* Photoemission study of size selected InP nanocrystals: the relationship between luminescence yield and surface structure. *Eur. Phys. J. D.*, 2003, **24**(1): 373–376.
- [8] ZHENG J J, CAO S, GAO F M, *et al.* Synthesis of effective and qualified Cu-doped ZnSe quantum dots and their optical properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(2): 159–164.
- [9] THUY U T, MAURICE A, LIEM N Q, *et al.* Europium doped In(Zn)P/ZnS colloidal quantum dots. *Dalton Trans.*, 2013, **42**(35): 12606–12610.
- [10] SOMASKANDAN K, TSOI G M, WENGER L E, *et al.* Isovalent doping strategy for manganese introduction into III-V diluted magnetic semiconductor nanoparticles: InP : Mn. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(5): 1190–1198.
- [11] XIE R G, PENG X G. Synthesis of Cu-doped InP nanocrystals (d-dots) with ZnSe diffusion barrier as efficient and color-tunable NIR emitters. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(30): 10645–10651.
- [12] THUY U T, REISS P, LIEM N Q. Luminescence properties of In(Zn)P alloy core/ZnS shell quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(19): 193104.
- [13] BATTAGLIA D, PENG X G. Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent. *Nano Lett.*, 2002, **2**(9): 1027–1030.
- [14] TUINENGA C, JASINSKI J, IWAMOTO T, *et al.* In situ observation of heterogeneous growth of CdSe quantum dots: effect of indium doping on the growth kinetics. *ACS Nano*, 2008, **2**(7): 1411–1421.
- [15] MOCATTA D, COHEN G, SCHATTNER J, *et al.* Heavily doped semiconductor nanocrystal quantum dots. *Science*, 2011, **332**(6025): 77–81.
- [16] GUZELIAN A A, KATARI J E B, KADAVANICH A V, *et al.* Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(17): 7212–7219.
- [17] FU H X, ZUNGER A. Local-density-derived semiempirical nonlocal pseudopotentials for InP with applications to large quantum dots. *Phys Rev B*, 1997, **55**(3): 1642–1653.
- [18] ZHANG Z L, LI D Z, XIE R G, *et al.* Insights into the energy levels of semiconductor nanocrystals by a dopant approach. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2013, **52**(19): 5052–5055.
- [19] SCHWARTZ D A, NORBERG N S, NGUYEN Q P, *et al.* Magnetic quantum dots: synthesis, spectroscopy, and magnetism of CO^{2+} - and Ni^{2+} -doped ZnO nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(43): 13205–13218.
- [20] ROCKENBERGER J, ZUM FELDE U, TISCHER M, *et al.* Near edge x-ray absorption fine structure measurements (XANES) and extended x-ray absorption fine structure measurements (EXAFS) of the valence state and coordination of antimony in doped nanocrystalline SnO_2 . *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**(9): 4296–4304.
- [21] PARK J, KIM S W. $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ core/shell quantum dots by cation exchange and their blue-shifted photoluminescence. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(11): 3745–3750.
- [22] VIRIEUX H, LE TROEDEC M, CROS-GAGNEUX A, *et al.* InP/ZnS nanocrystals: coupling NMR and XPS for fine surface and interface description. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(48): 19701–19708.
- [23] XU S, ZIEGLER J, NANN T. Rapid synthesis of highly luminescent InP and InP/ZnS nanocrystals. *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**(23): 2653–2656.
- [24] SHARMA M, MUSHRUSH M, WRIGHT R J, *et al.* Growth of polycrystalline zinc phosphide thin films by reactive radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2015, **591**(A): 32–38.
- [25] HO M Q, ESTEVES R J A, KEDARNATH G, *et al.* Size-dependent optical properties of luminescent Zn_3P_2 quantum dots. *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**(19): 10576–10584.