

„This is the peer reviewed version of the following article: René Panzer, Chris Guhrenz, Danny Haubold, René Hübner, Nikolai Gaponik, Alexander Eychmüller und Jan J. Weigand (2017). Tri(pyrazolyl)phosphane als Phosphorpräkursoren für die Synthese von hochemittierenden InP/ZnS Quantenpunkten. *Angewandte Chemie*, Volume 129, Issue 46, November 13, 2017, Pages 14932-14937, which has been published in final form at [DOI:10.1002/ange.201705650](https://doi.org/10.1002/ange.201705650). This article may be used for non-commercial purposes in accordance with [Wiley Terms and Conditions for Self-Archiving](#).“

## Tri(pyrazolyl)phosphane als Phosphorpräkursoren für die Synthese von hochemittierenden InP/ZnS Quantenpunkten

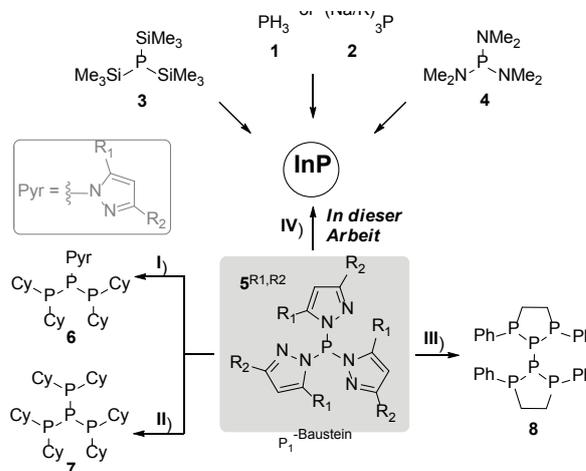
René Panzer,<sup>[a]</sup> Chris Guhrenz,<sup>[b]</sup> Danny Haubold,<sup>[b]</sup> René Hübner,<sup>[c]</sup> Nikolai Gaponik,<sup>[b]</sup> Alexander Eychmüller<sup>\*[b]</sup> und Jan J. Weigand<sup>\*[a]</sup>

**Kurzfassung:** Tri(pyrazolyl)phosphane ( $5^{R_1, R_2}$ ) werden als alternative, kostengünstige und geringer toxische Phosphorpräkursoren in der Synthese von InP/ZnS Quantenpunkten (QP) eingesetzt. Ausgehend von diesen Vorläuferverbindungen konnten langzeitstabile (>6 Monate) P(OLA)<sub>3</sub> (OLA = Oleylamin) Stammlösungen synthetisiert werden, aus denen sich die entsprechenden Pyrazole einfach zurückgewinnen lassen. P(OLA)<sub>3</sub> fungiert in der Synthese von hochemittierenden InP/ZnS QP sowohl als Phosphorquelle als auch als Reduktionsmittel. Die erhaltenen Kern/Schale-Partikel zeichnen sich durch hohe Photolumineszenz-Quantenausbeuten (PL-QA) von 51–62% in einem spektralen Bereich von 530–620 nm aus. Die Verarbeitung und Anwendung dieser InP/ZnS QP als Farbkonversionsschicht wurde als „proof-of-concept“ in einer weißen Leuchtdiode (LED) demonstriert.

### Einleitung

In den letzten Jahren rücken InP-basierte QP zunehmend in den Fokus, um toxische Cd-<sup>[1]</sup> und Pb-basierte<sup>[2]</sup> Halbleitermaterialien in photoelektrischen Anwendung zu ersetzen.<sup>[3]</sup> Trotz der erheblichen Fortschritte im Hinblick auf die PL-QA, der schmalen Halbwertsbreiten und Photostabilitäten ist die Auswahl an Phosphorpräkursoren (P<sub>1</sub>-Quelle) bis heute sehr eingeschränkt.<sup>[4]</sup> Besonders für Anwendungen im industriellen

(Schema 1) in der Synthese von III-V-Halbleitern eingesetzt, welche allerdings eine Reihe von Nachteilen besitzen. Dies gilt auch für das heutzutage am häufigsten eingesetzte, teure und hoch toxische Tris(trimethylsilyl)phosphan ((Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>P, **3**),<sup>[4b, 8]</sup> welches aufgrund seiner pyrophoren Eigenschaften spezielle Handhabungs- und Lagerungsbedingungen erfordert. Die derzeitige Forschungen beschäftigt sich intensiv mit der Suche nach anderen geeigneten P<sub>1</sub>-Quellen,<sup>[5d, 5e, 6b, 7b, 9]</sup> wobei sich



**Schema 1.** Verwendung von **1–5** in der Synthese von InP QP und die Anwendung von  $5^{Me, Me}$  im P–P Bindungsaufbau; I) 2 Cy<sub>2</sub>PH (Cy = Cyclohexyl), – 2 PyrH, CH<sub>3</sub>CN; II) 3 Cy<sub>2</sub>PH, CH<sub>3</sub>CN, Pyr = 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl; III) 5 PhPH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PHPh, 4  $5^{Me, Me}$ –PhP(Pyr)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P(Pyr)Ph, –10 PyrH, CH<sub>3</sub>CN; IV) InCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, OLAH, –3 PyrH.

bisher jedoch nur Tris(dimethyl)aminophosphin (P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, **4**) in der Synthese von hochemittierenden InP/ZnS Kern/Schale-QP erfolgreich einsetzen lies.<sup>[10]</sup> Unabhängig voneinander berichten Tessier *et al.*<sup>[11]</sup> und Buffard *et al.*<sup>[12]</sup> von der *in situ* Transaminierung von **4** mit dem in der InP-Kernsynthese verwendeten Lösungsmittel OLAH. Während der Reaktion bildet sich HNMe<sub>2</sub> und P(OLA)<sub>3</sub>, wobei letzteres simultan als Phosphorquelle und Reduktionsmittel bei der Bildung der InP QP fungiert.<sup>[11–12]</sup>

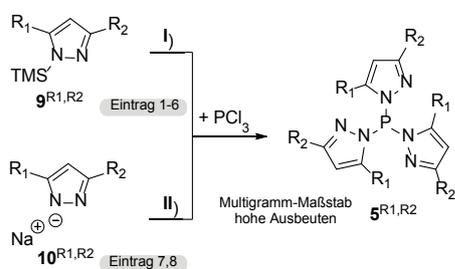
[a] Prof. Dr. Jan J. Weigand, René Panzer, TU Dresden, Professur für Anorganische Molekülchemie 01062 Dresden (Deutschland) E-Mail: [jan.weigand@tu-dresden.de](mailto:jan.weigand@tu-dresden.de)

[b] Prof. Dr. Alexander Eychmüller, Prof. Dr. Nikolai Gaponik, Chris Guhrenz, Dr. Danny Haubold, TU Dresden Professur für Physikalische Chemie 01062 Dresden (Deutschland) E-Mail: [alexander.eychmueller@chemie.tu-dresden.de](mailto:alexander.eychmueller@chemie.tu-dresden.de)

[c] Dr. René Hübner Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf 01328 Dresden (Deutschland)

Maßstab ist die Suche nach einer kostengünstigeren und umweltfreundlicheren Phosphorquelle von großem Interesse. Zurzeit werden beispielsweise PH<sub>3</sub> (**1**)<sup>[5]</sup>, (K/Na)<sub>3</sub>P (**2**)<sup>[6]</sup> und P<sub>4</sub><sup>[7]</sup>

Mit dem Ziel pyrazolylsubstituierte Phosphorverbindungen als P<sub>1</sub>-Quelle zu nutzen, zeigten wir eindrucksvoll, dass das Methylderivat **5**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup> (R<sub>1,2</sub> = Me) als effizienter P<sub>1</sub>-Baustein in P–P Bindungsbildungsreaktionen eingesetzt werden kann.<sup>[13]</sup> In Abhängigkeit der Stöchiometrie bildete sich durch die Reaktion von **5**<sup>Me,Me</sup> mit Cy<sub>2</sub>PH (Schema 1) entweder Triphosphan **6** (I) oder das *iso*-Tetraphosphan **7** (II).<sup>[14]</sup> Zudem berichteten wir über die Reaktion von **5**<sup>Me,Me</sup> mit 1,2-Bis(phenylphosphino)ethan, welches in einer einzigartigen P–N/P–P Bindungsmetathesereaktion (III) Hexaphosphan **8** und 1,2-Bis(phenylpyrazolylphosphino)ethan liefert.<sup>[15]</sup> Die beobachtete Reaktivität wird den labilen P–N Bindungen des pyrazolylsubstituierten Phosphans zugeschrieben. Auf Basis dieser Ergebnisse sollte nun auch **5**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup> eine geeignete Phosphorvorläuferverbindung für die Synthese von hochwertigem InP QP darstellen. In dieser Arbeit berichten wir neben der Synthese von einer Reihe von unterschiedlichen Tri(pyrazolyl)phosphanen **5**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup>, deren Nutzung für die Herstellung einer langzeitstabilen (>6 Monate) P(OLA)<sub>3</sub> Stammlösung, auch über den Einsatz dieser Phosphorpräkursorquelle in der InP QP-Synthese.



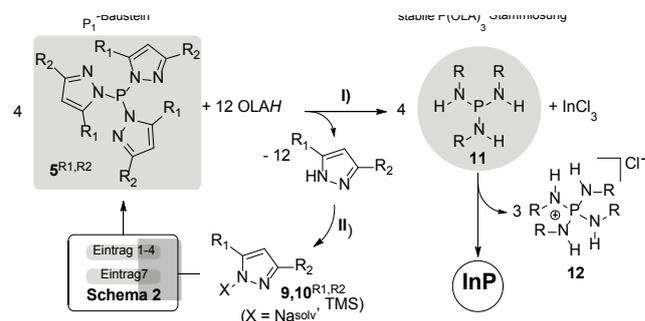
**Schema 2.** Synthese der Tri(pyrazolyl)phosphane **5**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup> nach Methode I) lösungsmittelfrei, 16 h, RT oder Methode II) THF, **5**<sup>Pr,tBu</sup> (16 h, RT) oder **5**<sup>tBu,tBu</sup> (24 h, Rückfluss).

Die Tri(pyrazolyl)phosphane **5**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup> können nach einer modifizierten Vorschrift von Fischer *et al.*<sup>[16]</sup> entweder durch die Reaktion von PCl<sub>3</sub> mit Trimethylsilylpyrazol **9**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup> (Schema 2, I; Tabelle 1, Einträge 1–6) für sterisch weniger anspruchsvolle Phosphane, oder aus dem entsprechenden Natriumsalz **10**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup>, für sterisch gehinderte Derivate (Schema 2, II; Tabelle 1, Einträge 7 und 8), synthetisiert werden. Beide Varianten liefern dabei gute bis sehr guten Ausbeuten (88–98%) und die Derivate können im Multigramm-Maßstab erhalten werden. Die Reaktion zwischen **9**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup> und PCl<sub>3</sub> verläuft am besten unter lösungsmittelfreien Bedingungen. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum werden dabei analytisch reine Produkte erhalten. Die sterisch anspruchsvolleren Phosphane **5**<sup>Pr,tBu</sup> und **5**<sup>tBu,tBu</sup> werden durch tropfenweise Zugabe von PCl<sub>3</sub> zu einer gekühlten Lösung des Natriumpyrazolats **10**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup> in THF bei Raumtemperatur (**10**<sup>Pr,tBu</sup>) und Rühren für 16 h oder unter Erhitzen unter Rückfluss (**10**<sup>Pr,tBu</sup>) für 24 h erhalten.<sup>[17]</sup> Das Lösen der Tri(pyrazolyl)phosphane **5**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup> (Tabelle 1, Einträge 1–7) in OLAH führt im Vergleich zu der Reaktion mit der P<sub>1</sub>-Quelle **4** ebenfalls zur Bildung des Aminophosphans **11** sowie zur Bildung der entsprechenden Pyrazole (Schema 3; SI, Schema S1). Im Fall von **5**<sup>tBu,tBu</sup> (Tabelle 1, Eintrag 8; SI, Abbildung S2) wird auch nach längerem Erhitzen allerdings keine Reaktion beobachtet, was wir auf den sterischen Anspruch der *t*Bu-Substituenten zurückführen. Eine wesentliche Verbesserung gegenüber der Synthese mit **4** ist zum Einem die drastisch reduzierte Toxizität der Ausgangsmaterialien und zum Anderen die Rückgewinnung der

Meisten der freigesetzten Pyrazole, die wiederum dann für die Synthese von **5**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup> verwendet werden können.

**Tabelle 1.** Ausbeuten und die chemischen Verschiebungen im <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H} NMR der Tri(pyrazolyl)phosphane **5**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup>, die gemäß Schema 2 erhalten wurden.

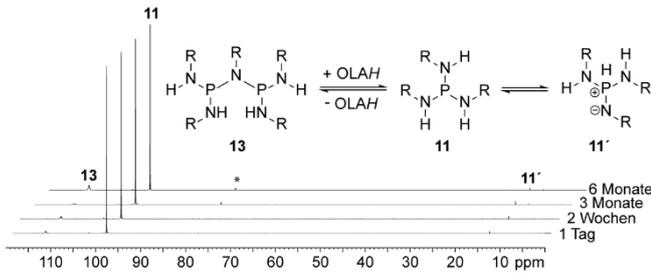
<b>5</b> <sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup> Eintrag	Methode	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute [%]	δ( <sup>31</sup> P) [ppm]
<b>1a</b>	I	H	H	92	61.1
<b>2b</b>	I	Me	Me	98	71.9
<b>3c</b>	I	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	98	69.4
<b>4f</b>	I	Ph	Ph	88	74.8
<b>5a</b>	I	H	CF <sub>3</sub>	96	63.9
<b>6h</b>	I	Me	CF <sub>3</sub>	95	76.4
<b>7d</b>	II	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	84	66.8
<b>8e</b>	II	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	90	80.6



**Schema 3.** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Synthese von InP QP unter Verwendung der Tri(pyrazolyl)phosphane **5**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup>, R = C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>; I) 50°C, Vakuum; II) **9**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup> (12 NEt<sub>3</sub>, 12 TMSCl, Et<sub>2</sub>O, RT), **10**<sup>R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub></sup> (12 NaH, THF, RT).

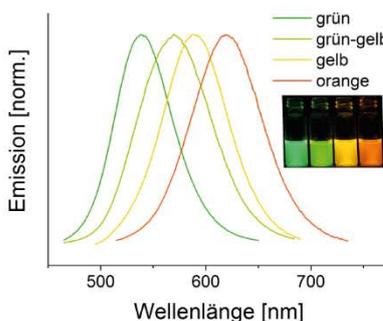
Neben der nachhaltigen Nutzung der Pyrazole wird die Bildung von großen Mengen an gasförmigem, korrosivem und brennbarem Dimethylamin vermieden, wodurch die Gefährdungs- und Umweltrisiken signifikant reduziert werden. Die Rückgewinnung der entsprechenden Pyrazole ist für die Derivate **5**<sup>CF<sub>3</sub></sup> und **5**<sup>CF<sub>3</sub></sup> jedoch problematisch, da ihre erhöhte Acidität zu einer Adduktbildung mit dem Lösungsmittel OLAH führt (SI, Abbildung S1).<sup>[17]</sup> Die mit den übrigen Phosphanen erhaltene Stammlösung **11** (Tabelle 1, Einträge 1–4, 7) liefert in einer Redoxreaktion mit InCl<sub>3</sub> drei Äquivalente des Phosphoniumsalzes **12**[Cl] und InP (Schema 3).

Tessier *et al.*<sup>[11]</sup> und Buffard *et al.*<sup>[12]</sup> schlagen in ihren Arbeiten unterschiedliche Reaktionsmechanismen vor, stimmen aber in dem Punkt überein, dass **11** die reaktive Spezies für die Bildung der InP QP ist. Gemäß unseren Untersuchungen führt das Lösen von **5**<sup>Me,Me</sup> unter vermindertem Druck zur Bildung einer langzeitstabilen Lösung von **11**. Das dabei freigesetzte Nebenprodukt 3,5-Dimethylpyrazol kann vollständig durch Sublimation entfernt und in hohen Ausbeuten (>92%) zurückgewonnen werden. Die so erhaltene klare Lösung ist bei Lagerung unter Schutzgasbedingungen für mehrere Monate (>6 Monate) stabil und stellt somit eine leicht handhabbare Stammlösung für **11** dar. Lediglich geringe Mengen des Tautomers **11'** und des aminverbrückten Diphosphans **13** konnten in der Lösung nachgewiesen werden (Abbildung 1).



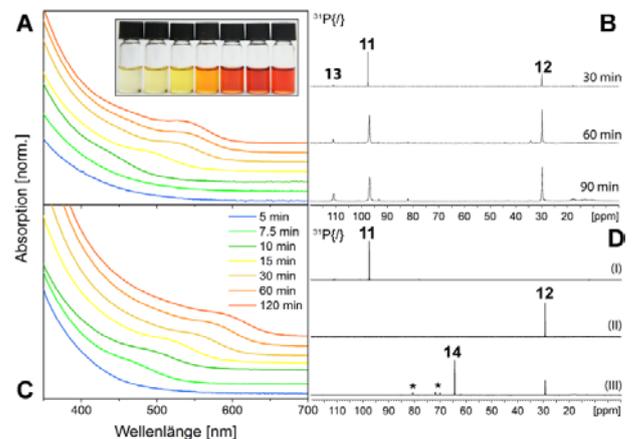
**Abbildung 1.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der  $\text{P}(\text{OLA})_3$  Stammlösung nach einem Tag, 2 Wochen, 3 und 6 Monaten zeigt die Langzeitstabilität der Präkursorlösung.

Ähnlich wie Verbindung **4** kann auch  $5^{\text{Me,Me}}$  direkt für die *in situ* Synthese von InP QP eingesetzt werden. Daher wird in der Heißinjektionssynthese entweder eine heiße Lösung des Phosphans  $5^{\text{Me,Me}}$  in OLAH unter statischem Vakuum (Syntheseweg 1, **SR1**), oder aber die zuvor hergestellte 0,5 mmol Stammlösung des Aminophosphans  $\text{P}(\text{OLA})_3$  in OLAH (Syntheseweg 2, **SR2**) injiziert.<sup>[17]</sup> Beide Methoden wurden von uns durchgeführt und werden in der nachfolgenden Diskussion verglichen. In beiden Fällen kann das Wachstum der QP durch die Rotverschiebung in den Absorptionsspektren und der Farbänderung der QP-Lösungen nachvollzogen werden (Abbildung 2A). Wie aus dem Absorptionsspektrum in Abbildung 2A ersichtlich ist, beginnt sich die charakteristische Absorptionsbande der InP QP bei ~450 nm nach 10 min unter statischem Vakuum (**SR1**) auszubilden. Nachdem die Absorptionsbande nach 60 min Reaktionszeit etwa 560 nm erreicht, verlangsamt sich das Wachstum der QP. Dies lässt im Allgemeinen auf den vollständigen Verbrauch des Phosphorpräkursors schließen,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen zeigen jedoch, dass nach 90 min Reaktionszeit immer noch Verbindung **11** in Lösung vorhanden ist (Abbildung 2B). Dies ist möglicherweise auf einen störenden Einfluss des freigesetzten Pyrazols zurückzuführen. Wird dazu im Vergleich die zuvor synthetisierte Stammlösung (**SR2**) verwendet, verläuft die Reaktion NMR-spektroskopisch sehr sauber und ein quantitativer Umsatz des  $\text{P}(\text{OLA})_3$  zu **12** wird beobachtet (Abbildung 2D). Dies deutet auf eine bessere Trennung von Keimbildung und Wachstum hin und impliziert ein LaMer-artiges Wachstum.<sup>[18]</sup> Die erhaltenen Werte für die erste Absorptionsbande stehen im Einklang mit früheren Publikationen die  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  verwenden,<sup>[10b, 11-12]</sup> zeigen allerdings eine langsamere Reaktionskinetik. Für die erhaltenen InP QP wird analog zu der  $\text{P}_1$ -Quelle  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  keine Emission beobachtet. Durch das Aufwachsen einer passivierenden ZnS-Schale auf die InP-Kerne können allerdings die Lumineszenz- und Stabilitätseigenschaften der QP deutlich



gesteigert werden. Um eine erfolgreiche ZnS-Beschalung zu gewährleisten, wurden ein Überschuss an Zinkchlorid, erhöhte

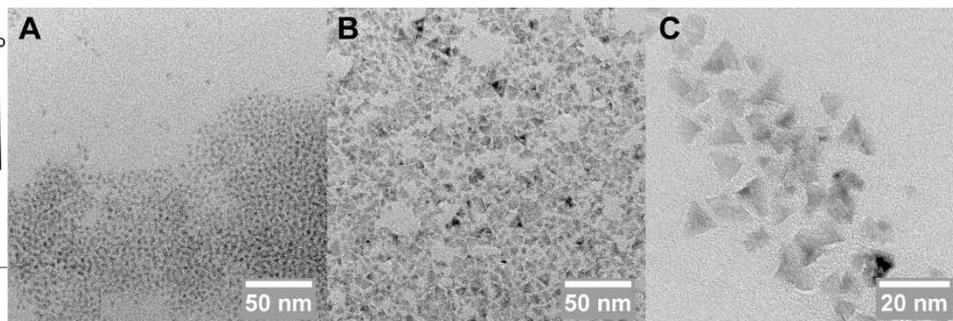
Temperaturen (260°C) und eine Beschalungszeit von 4 Stunden gewählt.<sup>[17]</sup> Aufgrund einer unerwünschten Nebenreaktion mit dem Kopplungsprodukt  $[\text{P}(\text{OLA})_4]\text{Cl}$  (**12**) wird die Schwefelquelle 1-Dodecanthiol (DDT) im Überschuss eingesetzt.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen zeigten, dass DDT unter den gegebenen Reaktionsbedingungen mit dem Phosphoniumsalz **12** zu Verbindung **14** reagiert (Abbildung 2D, (III) und SI, Abbildung S3).<sup>[17]</sup> Nach der erfolgreichen ZnS-Beschalung werden hochemittierende QP mit grüner bis roter Emissionsfarbe (~535–620 nm) mit einer Halbwertsbreite von 66–81nm erhalten (Abbildung 3, links). Die entsprechenden Absorptionsspektren der InP/ZnS QP sind in Abbildung S5 gegeben und zeigen einen Anstieg in der optischen Dichte bei etwa 400 nm, welcher von der ZnS-Schale herrührt.<sup>[17]</sup> Absolute PL-QA-Messungen der Kern/Schale-QP erreichten 51–62%. Im Vergleich dazu werden bei der *in situ* Umsetzung des  $\text{P}(\text{Pyr})_3$  (**SR1**) nach der ZnS-



**Abbildung 2.** Zeitliche Entwicklung der Absorptionsspektren der InP QP unter Verwendung von **SR1** (A) oder **SR2** (C). (B) zeigt die gestapelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren nach 30, 60 und 90 min Reaktionszeit gemäß **SR1**. (D) zeigt die gestapelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren gemäß **SR2**: Stammlösung (I), nach 15 min Reaktionszeit (II), nach Beschalung mit DDT (III). **14** tritt durch eine Nebenreaktion des DDTs mit **12** auf.

Beschalung PL-QY zwischen 33–58% in einem spektralen Bereich von 530–620 nm erhalten (SI, Abbildung S6).<sup>[17]</sup> Die größere Variation kann möglicherweise anhand der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit erklärt werden, welche zu einer größeren Anzahl an Oberflächendefekten (*trap states*) führt. Die Ergebnisse für beide Synthesemethoden sind in der Tabelle S1 zusammengefasst.<sup>[17]</sup>

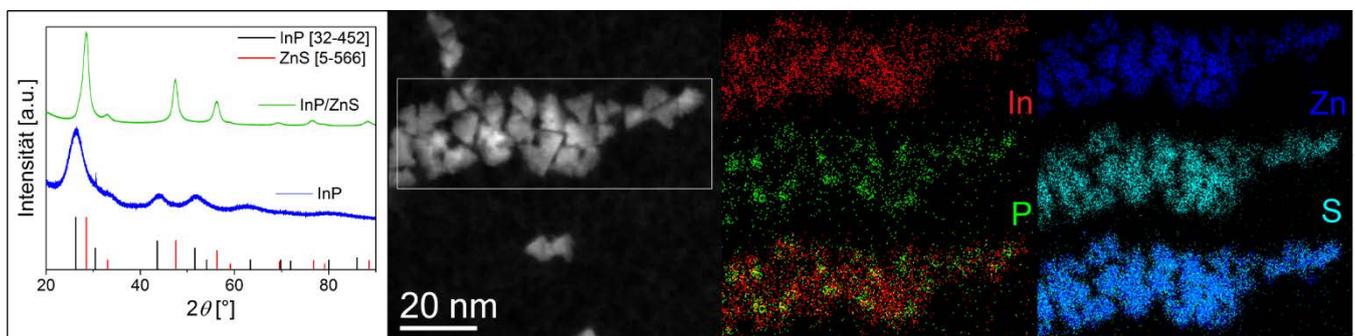
Das erfolgreiche Aufwachsen der ZnS-Schale wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nachgewiesen. Repräsentative Hellfeld-TEM-Bilder der InP Kerne (A) und der



resultierenden InP/ZnS Kern/Schale-QP (B–C) sind in Abbildung 3 zu finden. Die durchschnittliche Partikelgröße der InP QP liegt

gemäß TEM zwischen ~3.2 nm (15 min Wachstum) und ~6.5 nm (60 min Wachstum). Resultierend aus der ZnS-Beschalung bilden die sphärischen InP QP (Abbildung 3A) eine tetraedrische Form aus (Abbildung 3B–C). HRTEM-Messungen der InP/ZnS QP zeigen über den gesamten Nanopartikel kontinuierliche Netzebenen, die auf eine hohe Kristallinität des finalen Kern/Schale-Materials schließen lassen. Der gemessene Netzebenenabstand von 0.32 nm entspricht dabei dem der (111) Netzebene der ZnS Zinkblendestruktur (JCPDS # 5-566). Der Vergleich der Röntgendiffraktogramme (XRD) der InP und InP/ZnS QP zeigt ebenfalls die erfolgreiche ZnS-Beschalung (Abbildung 4, links). Im XRD der InP QP sind die (111), (220) und (311) Bragg-Reflexe der kubischen Zinkblendestruktur ersichtlich.

**Abbildung 3.** Emissionsspektren (links) der InP/ZnS QP, die über SR2 synthetisiert wurden, sowie Hellfeld-TEM-Bilder von (A) InP und (B–C) InP/ZnS QP.



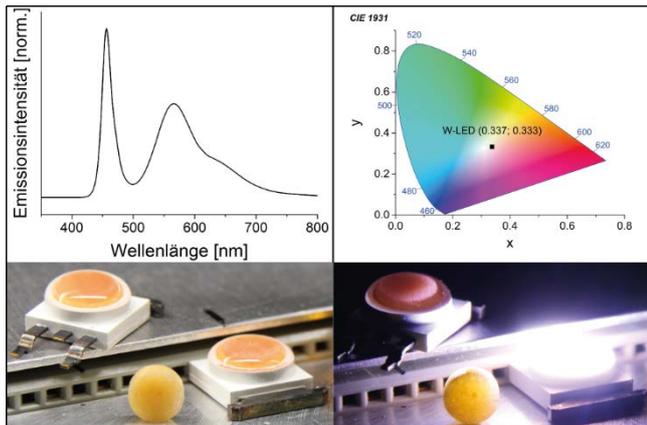
**Abbildung 4.** XRD der InP und InP/ZnS QP (links); HAADF-STEM-Bilder der synthetisierten InP/ZnS QP und die dazugehörigen EDXS-Daten für die Verteilung von In, Zn, P und S (rechts).

Nach der Beschalung überlagern die dominanten Bragg-Reflexe des ZnS die Maxima der InP-Kerne (Abbildung 4, links). Infolgedessen zeigt nur der dominanteste (111) Reflex der InP/ZnS QP eine Schulter bei niedrigeren Beugungswinkeln (Vergrößerung in der SI, Abbildung S7), welche dem InP zugeschrieben werden kann.<sup>[17]</sup> Die beobachtete Verschiebung des (111) Reflexes des InP zu höheren  $2\theta$ -Werten deutet auf den Einbau von Zink in das InP-Gitter hin und implementiert eine durchmischte In(Zn)P Kernstruktur. Frühere Publikationen berichten bereits darüber, dass während des InP QP-Wachstums Zink in das QP-Gitter eingebaut werden kann.<sup>[19]</sup> ICP-OES-Messungen unserer InP QP ergaben eine Elementzusammensetzung von In : P : Zn = 0.47 : 0.46 : 0.07 und zeigen somit keine Anreicherung von Zink vor der Beschalung. Nichtsdestotrotz erlaubt ein legierter In(Zn)P QP-Kern eine bessere Gitteranpassung für das spannungsfreie, epitaktische Schalenwachstum, wie bereits für  $\text{ZnSe}_2\text{S}_{z-1}$  demonstriert wurde.<sup>[19b]</sup> Insbesondere verringert das eingebaute Zink die Gitterfehlpassung und führt zu höheren PL-QA der finalen Kern/Schale-Struktur. Abbildung 4 (rechts) zeigt *high-angle annular dark-field* (HAADF) Rastertransmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (STEM) der erhaltenen InP/ZnS QP. Aus den dazugehörigen EDXS-Daten (energiedispersive Röntgenspektroskopie) des markierten Bereichs der HAADF-STEM-Aufnahme konnte eine erfolgreiche ZnS-Beschalung nachgewiesen werden. Separierte InP-Kerne sind hingegen nicht zu beobachten. Es scheint vielmehr, dass In und Zn über den gesamten inneren QP-Kern verteilt sind. Neben der realen Durchmischung beider Elemente führt zudem die

zweidimensionale TEM-Darstellung der dreidimensionalen, tetraedrischen QP zu einer gleichzeitigen Erfassung von In und P im Kernbereich, als auch von Zn und S im Schalenmaterial vor und hinter dem Kern. Zudem liegen neben phosphorreichen Regionen großen Mengen an In und Zn vor. Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur (260°C) führt ein ineinander diffundieren, sowie ein partieller Ionenaustausch von  $\text{In}^{3+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  während der ZnS-Beschalung zur Bildung einer legierten Grenzschicht zwischen dem In(Zn)P Kern und der reinen ZnS-Schale. Dies stimmt mit veröffentlichten XPS-Daten (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) für eine zweistufige InP/ZnS QP-Synthese überein.<sup>[20]</sup> Zusätzliche XAS-Messungen (Röntgenabsorptionsspektroskopie) von Cho *et al.*<sup>[21]</sup> ergaben, dass die In–Zn Bindung mit zunehmender ZnS-Beschalungszeit stärker ausgeprägt ist. Dies wurde auf eine zusätzliche Bindung

in der langsam wachsenden InP/ZnS Kern/Schale-Grenzfläche zurückgeführt.

Aufgrund der geringeren Toxizität im Vergleich zu gängigen Cd-basierten Materialien sind hochemittierende InP/ZnS QP für Anwendungen in der Festkörperbeleuchtung sehr attraktiv.<sup>[4b, 22]</sup> Als geeignetes Beispiel zum konzeptionellen Beweis fertigten wir eine weiß emittierende LED und montierten diese in eine handelsübliche Taschenlampe (SI, Abbildung S8).<sup>[17]</sup> Gemäß einer früheren Publikation betteten wir die grün und orange emittierenden InP/ZnS QP in eine schützende KCl Salzmatrix ein.<sup>[23]</sup> Das Pressen des QP-beladenen Salzes unter Kaltfluss-Bedingungen bei 2.2 GPa resultiert in Verbundwerkstoffen, die als Farbkonversionsschichten verwendet werden können. Dazu werden sie auf einer handelsüblichen, blau emittierenden LED gestapelt (Abbildung 5, unten). Das entsprechende Emissionsspektrum und das CIE-Diagramm ( $x = 0,337$ ,  $y = 0,333$ ) der weißen LED sind in Abbildung 5 (oben) gezeigt.



**Abbildung 5.** Emissionsspektrum der hergestellten weißen LED (oben links) mit dem dazugehörigen CIE1931-Diagramm (oben rechts); LED unter normalen Bedingung (unten links) und in Betrieb (unten rechts).

Zusammenfassend haben wir mit der Darstellung einer Reihe von Tri(pyrazolyl)phosphanen  $5^{R1,R2}$  einen vielseitigen und innovativen P<sub>1</sub>-Baustein für die direkte Synthese von InP QP-Kernen eingeführt. Die Kombination aus einer langzeitstabilen (>6 Monate) P(OLA)<sub>3</sub> Stammlösung und der Wiedergewinnung des Pyrazols mit hohen Ausbeuten (>92%) bietet einen neuen, ressourcenökonomischen Ansatz für die Synthese von InP QP. Eine mögliche Erweiterung auf andere phosphidbasierte QP wie beispielsweise AlP, GaP, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> oder Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> wird derzeit untersucht. Nach der Beschallung decken die erhaltenen InP/ZnS Kern/Schale-QP einen breiten spektralen Bereich von 530–620 nm ab und zeigen hohe PL-QA von bis zu 60%. Anwendung finden die hochemittierenden InP/ZnS QP als Farbkonversionsschicht in einer weiß leuchtenden LED-Taschenlampe. Der innovative Zugang zu einer langzeitstabilen P(OLA)<sub>3</sub> Stammlösung ermöglicht ein definiertes, LaMer-typisches Wachstums für InP QP. Darüber hinaus ist eine Erweiterung auf das As(Pyr)<sub>3</sub> von großem Interesse und wird im Fokus einer weiteren Veröffentlichung stehen.

## Danksagung

R.P und J.J.W danken für die finanzielle Unterstützung dem Europäischen Forschungsrat (European Research Council, ERC) (**SynPhos**, Projektnummer 307616). C.G., N.G. und A.E. danken dem M-ERA.NET Netzwerk (ICENAP, Projektnummer GA 1289/3-1) und dem Europäischen Forschungsrat (AEROCAT, ERC-2013-AdG) für die finanzielle Unterstützung. D.H. und A.E bedanken sich für die finanzielle Unterstützung, sowohl bei der Graduiertenakademie der Technischen Universität Dresden, als auch bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft des Graduiertenkollegs „Nano- and biotechnologies for packaging of electronic systems“ (Projektnummer DFG 1401/2). Darüber hinaus sei der Benutzung des TEMs des HZDR Ionenstrahlzentrums und der Finanzierung des TEMs Talos durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Förderungsnummer 03SF0451, im Rahmen des HEMCP gedankt.

Eine Patentanmeldung (DE 10 2017 209 324.2) mit den Erfindern J.J.W., A.E., C.G. und R.P. wurde von der Technischen Universität Dresden eingereicht.

**Schlagwörter:** InP/ZnS • Phosphor • Quantenpunkte • Heißeinjektion • Abfallvermeidung • Oleylamin • SynPhos.

- [1] a) E. Jang, S. Jun, H. Jang, J. Lim, B. Kim, Y. Kim, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3076-3080; b) N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 7177-7185.
- [2] a) D. V. Talapin, C. B. Murray, *Science* **2005**, *310*, 86-89; b) H. Du, C. Chen, R. Krishnan, T. D. Krauss, J. M. Harbold, F. W. Wise, M. G. Thomas, J. Silcox, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1321-1324; c) R. Y. Wang, J. P. Feser, J.-S. Lee, D. V. Talapin, R. Segalman, A. Majumdar, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2283-2288.
- [3] a) S. Tamang, C. Lincheneau, Y. Hermans, S. Jeong, P. Reiss, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2491-2506; b) V. Brunetti, H. Chibli, R. Fiammengo, A. Galeone, M. A. Malvindi, G. Vecchio, R. Cingolani, J. L. Nadeau, P. P. Pompa, *Nanoscale* **2013**, *5*, 307-317; c) P. Reiss, M. Carrière, C. Lincheneau, L. Vaure, S. Tamang, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10731-10819.
- [4] a) J. P. Park, J.-J. Lee, S.-W. Kim, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 30094; b) S. Kim, T. Kim, M. Kang, S. K. Kwak, T. W. Yoo, L. S. Park, I. Yang, S. Hwang, J. E. Lee, S. K. Kim, S.-W. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3804-3809.
- [5] a) N. Mordvinova, A. Vinokurov, S. Dorofeev, T. Kuznetsova, K. Znamenkov, *J. Alloys Compd.* **2014**, *582*, 43-49; b) N. Mordvinova, A. Vinokurov, T. Kuznetsova, O. I. Lebedev, S. Dorofeev, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1297-1303; c) A. A. Vinokurov, S. G. Dorofeev, K. O. Znamenkov, A. V. Panfilova, T. A. Kuznetsova, *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 31-32; d) F. Zan, J. Ren, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1794-1799; e) L. Li, M. Protière, P. Reiss, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2621-2623.
- [6] a) S. S. Kher, R. L. Wells, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2056-2062; b) K.-W. Jun, P. K. Khanna, K.-B. Hong, J.-O. Baeg, Y.-D. Suh, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *96*, 494-497.
- [7] a) E. Bang, Y. Choi, J. Cho, Y.-H. Suh, H. W. Ban, J. S. Son, J. Park, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 4236-4243; b) P. Ung Thi Dieu Thuy; Tran Thi Thuong Huyen; Nguyen Quang Liem; Reiss, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 3.
- [8] a) L. Li, P. Reiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11588-11589; b) Y. Altintas, M. Y. Talpur, M. Ünlü, E. Mutlugün, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 7885-7892; c) S. Xu, J. Ziegler, T. Nann, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2653-2656.
- [9] Z. Liu, A. Kumbhar, D. Xu, J. Zhang, Z. Sun, J. Fang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3540-3542.
- [10] a) M. D. Tessier, D. Dupont, K. De Nolf, J. De Roo, Z. Hens, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4893-4898; b) W.-S. Song, H.-S. Lee, J. C. Lee, D. S. Jang, Y. Choi, M. Choi, H. Yang, *J. Nanopart. Res.* **2013**, *15*, 1750.
- [11] M. D. Tessier, K. De Nolf, D. Dupont, D. Sinnaeve, J. De Roo, Z. Hens, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5923-5929.

- [12] A. Buffard, S. Dreyfuss, B. Nadal, H. Heuclin, X. Xu, G. Patriarche, N. Mézailles, B. Dubertret, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5925-5934.
- [13] K.-O. Feldmann, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6566-6568.
- [14] K.-O. Feldmann, R. Fröhlich, J. J. Weigand, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4296-4298.
- [15] K.-O. Feldmann, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15443-15456.
- [16] a) S. Fischer, L. K. Peterson, J. F. Nixon, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3981-3985; b) S. Fischer, J. Hoyano, L. K. Peterson, *Canadian Chem. Journal* **1976**, *54*, 2710-2714.
- [17] siehe Supporting Information doi: 10.1002/anie.201705650.
- [18] a) T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *309*, 106-118; b) T. Sugimoto, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, *28*, 65-108.
- [19] a) H. Virieux, M. Le Troedec, A. Cros-Gagneux, W.-S. Ojo, F. Delpech, C. Nayral, H. Martinez, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19701-19708; b) F. Pietra, L. De Trizio, A. W. Hoekstra, N. Renaud, M. Prato, F. C. Grozema, P. J. Baesjou, R. Koole, L. Manna, A. J. Houtepen, *ACS Nano* **2016**, *10*, 4754-4762.
- [20] K. Huang, R. Demadrille, M. G. Silly, F. Sirotti, P. Reiss, O. Renault, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4799-4805.
- [21] D.-Y. Cho, L. Xi, C. Boothroyd, B. Kardynal, Y. M. Lam, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 22818.
- [22] a) P. Ramasamy, B. Kim, M.-S. Lee, J.-S. Lee, *Nanoscale* **2016**, *8*, 17159-17168; b) R. Xie, K. Chen, X. Chen, X. Peng, *Nano Research* **2008**, *1*, 457-464; c) D. Li, L. Peng, Z. Zhang, Z. Shi, R. Xie, M.-Y. Han, W. Yang, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3599-3602; d) K. Kim, C.-S. Han, S. Jeong, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21370-21372.
- [23] A. Benad, C. Guhrenz, C. Bauer, F. Eichler, M. Adam, C. Ziegler, N. Gaponik, A. Eychmüller, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 21570-21575.