

Anorganisch-chemisches Praktikum für fortgeschrittene  
Studierende der Chemie (AFP)

WS 2004/2005

# Dotierung von III-V Halbleitern mit Isomagneten

Vertiefungsprojekt vom Nov. 2004 – Dez. 2004

Vorgelegt von  
Sven Siebler

Betreuer: M. Yosef  
Arbeitskreis: Prof. S. Schlecht

# Inhaltsverzeichnis

1.	<b>EINLEITUNG</b> .....	3
2.	<b>ZIELSETZUNG</b> .....	4
3.	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	5
3.1	<i>Dotierung von InP Partikeln mit Gadolinium</i> .....	5
3.2	<i>Dotierung von InP Partikeln mit Mangan</i> .....	8
3.3	<i>Dotierung von CdSe Partikeln mit Mangan</i> .....	10
3.4	<i>Ligandenaustauschreaktion bei CdSe Partikeln zur Verbesserung der Löslichkeit in polaren Solventien</i> .....	12
3.5	<i>Synthese von MnP Partikeln</i> .....	13
3.6	<i>Synthese von GdP Partikeln</i> .....	14
4.	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	16
5.	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	17
5.1	<i>Geräte und Reagenzien</i> .....	17
5.2	<i>Synthesevorschriften</i> .....	17
5.2.1	<i>Darstellung von Chlorogadoliniumoxalat <math>\text{ClGd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2</math></i> .....	17
5.2.2	<i>Darstellung von Chloroindiumoxalat <math>\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}</math></i> .....	18
5.2.3	<i>Darstellung von mit Gd dotierten InP Partikeln</i> .....	18
5.2.4	<i>Darstellung von mit Mn dotierten InP Partikeln</i> .....	18
5.2.5	<i>Darstellung von mit Mn dotierten CdSe Partikeln</i> .....	19
5.2.6	<i>Darstellung von MnP</i> .....	19
5.2.7	<i>Darstellung von GdP</i> .....	20
6.	<b>ANHANG</b> .....	20
6.1	<i>Abkürzungen</i> .....	20
7.	<b>LITERATUR</b> .....	21

## 1. Einleitung

Nanopartikel sind interessante Verbindungen da sie eine Untersuchung der Stoffeigenschaften in Abhängigkeit von der Partikelgröße erlauben. So kann z.B. festgestellt werden, dass die Bandlücke von Halbleitermaterialien mit zunehmender Größe der Partikel verkleinert wird. Aufgrund dessen gibt es mittlerweile eine große Anzahl von Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der optischen Eigenschaften von solchen Nanopartikeln. Da in diesem Größenbereich die Eigenschaften des Stoffes auf makromolekularer Ebene entstehen, hofft man durch Verständnis und evtl. Beeinflussung dieser Eigenschaften im Nanobereich, Stoffe mit neuen Eigenschaften, z.B. im photochemischen Verhalten zu erhalten.

Hierfür ist es nötig möglichst monodisperse Partikel in definierten Größen darzustellen. Eine Möglichkeit ist die Synthese nach Murray<sup>[1]</sup> in der durch Pyrolyse von Organometallverbindungen in heißen koordinierenden Lösungsmitteln nahezu monodisperse Partikel erhalten werden können. Hierbei ist durch die genaue Wahl der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur und Dauer der Pyrolyse sogar die Partikelgröße in gewissem Maße steuerbar. Durch schnelle Zugabe zum heißen koordinierenden Lösungsmittel werden zuerst nahezu homogene Keime gebildet, die dann langsam wachsen bzw. eine uniforme Ligandenhülle aufbauen. Diese Ligandenhülle beeinflusst zusätzlich die Größe und Eigenschaften der entstehenden Partikel. So können die Kolloide z.B. durch die Ligandenhülle zusätzlich stabilisiert und Ihre Oberflächen passiviert werden.

Eine weitere Eigenschaft, die durch die Wahl der koordinierenden Moleküle verändert werden kann ist die Löslichkeit der Partikel. So lösen sich die in diesem Projekt hergestellten Nanopartikel mit TOPO Ligandenhülle vorzugsweise in unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. Toluol. Des Weiteren können weitere Aussagen über die Liganden, wie Ihre Anzahl und Koordination an den Partikeln nur schwer gemacht werden, da diese von den Partikelgrößen und den sterischen Ansprüchen der Liganden abhängen.

Die Partikelgröße wurde mit Hilfe von Elektronenrastermikroskopie bestimmt.

Eine weitere Möglichkeit der Analytik ist die Aufnahme von Absorptions- und Emissionsspektren, da wie eingangs erwähnt die Größe der Bandlücke direkt von

der Partikelgröße abhängt. Somit kann auch ermittelt werden, inwieweit eine Partikelgrößenverteilung vorhanden ist. Falls eine große Streuung von Partikelgrößen vorhanden ist, erwartet man ein breites Absorptionsmaximum, wohingegen bei einer definierten Partikelgröße ein zunehmend schärferes Absorptionsspektrum zu erwarten sein wird. Solche Messungen wurden allerdings in diesem Projekt nicht angefertigt.

Weiterhin wurde das Phänomen der Energieübertragung bei Partikeln verschiedener Größe beobachtet<sup>[2]</sup>. So wurde ein photoinduzierter Energietransfer von einem kleineren InP Partikel auf ein größeres festgestellt. Analog sollte dies auch bei dotierten Materialien, wie z.B. InMnP zu beobachten sein.

## **2. Zielsetzung**

Ziel dieses Vertiefungsprojektes war die Synthese mehrerer dotierter Halbleiterverbindungen in verschiedenen Partikelgrößen. Hierzu wurde vorwiegend InP verwendet, welches mit den isomagnetischen Elementen Mangan bzw. Gadolinium dotiert wurde. Dies sollte möglich sein, da Mn und Gd isotyp in der Zinkblendestruktur kristallisieren. Interessant sind diese Verbindungen, da an Ihnen das Phänomen des photoinduzierten Energietransfers (vgl. 1.) untersucht werden soll.

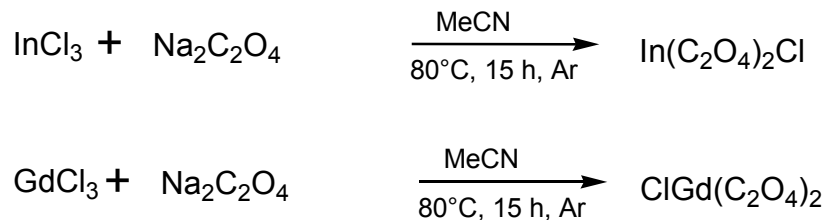
Weiterhin sollen CdMnSe Partikel synthetisiert werden, da diese durch den Einbau des magnetischen Mangans interessante magnetooptische Eigenschaften aufweisen.

Zusätzlich soll Austausch der TOPO-Ligandenhülle von CdSe Partikeln versucht werden, um deren Löslichkeit in polaren Solventien zu erhöhen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Dotierung von InP Partikeln mit Gadolinium

Zu Beginn wird das benötigte Chlorogadolinium- und das Chlorindiumoxalat hergestellt. Hierzu setzt man  $\text{GdCl}_3$  bzw.  $\text{InCl}_3$  mit Natriumoxalat  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  bei  $80^\circ\text{C}$  in Acetonitril um. (vgl. 5.2.1 und 5.2.3).



Schema 1: Synthese der Vorstufen  $\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  und  $\text{ClGd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Nach erfolgter Synthese wird von beiden weißen Feststoffen ein IR-Spektrum aufgenommen.

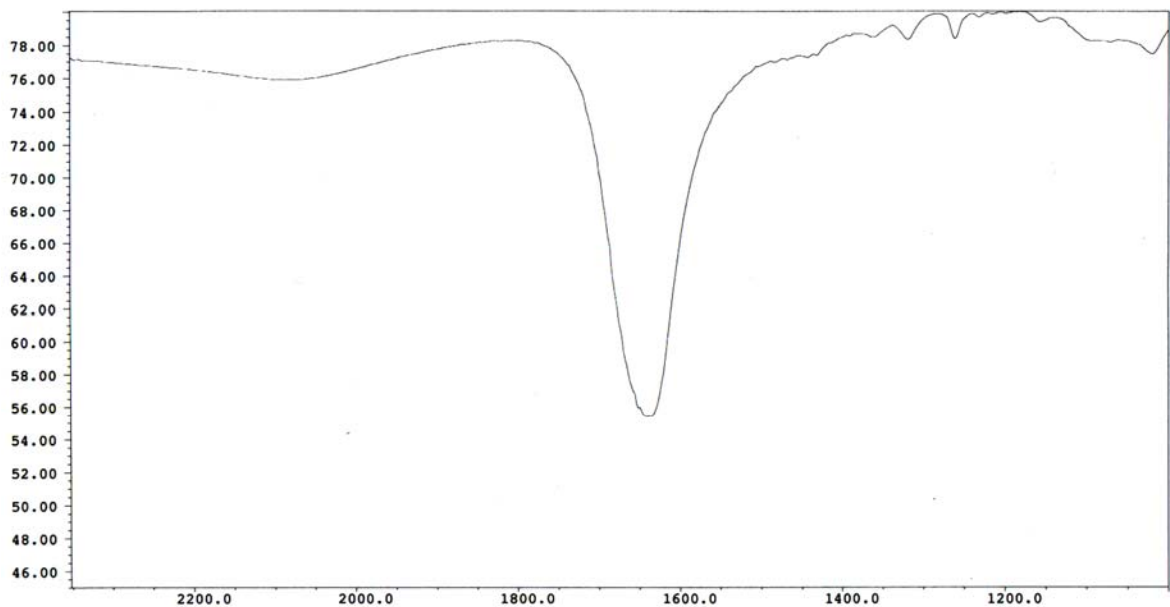


Bild 1: IR-Spektrum von Gadoliniumoxalat

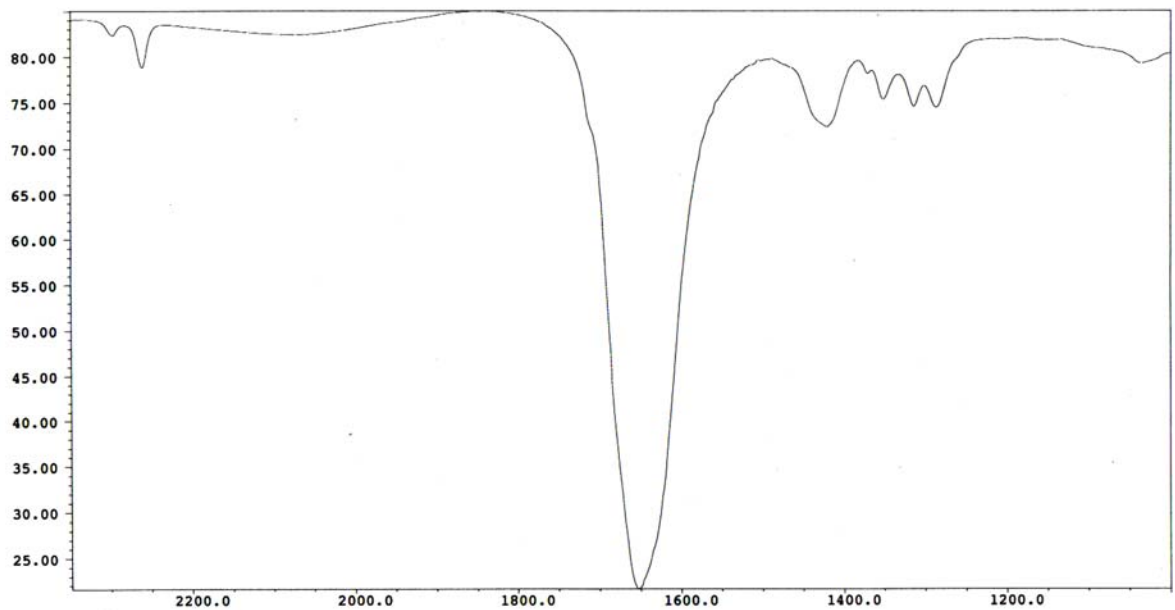
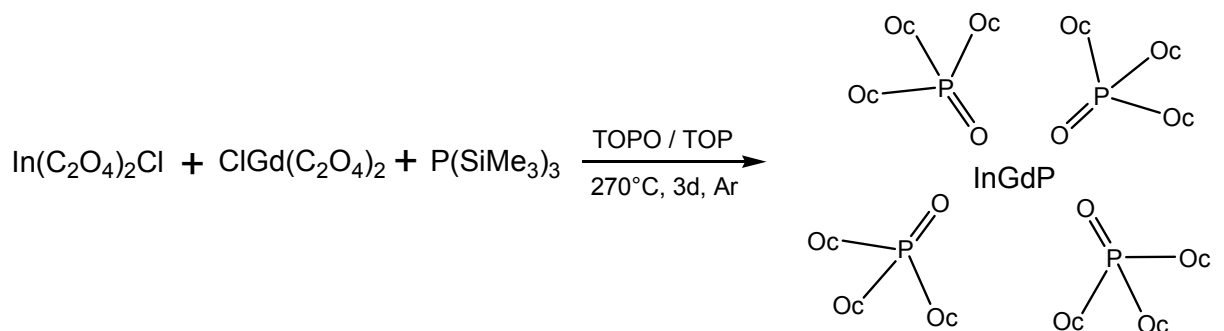


Bild 2: IR-Spektrum von Indiumoxalat

In beiden Spektren tritt die typische CO-Valenzschwingung des Oxalat bei 1636-1638  $\text{cm}^{-1}$  auf. Somit handelt es sich um die gewünschten Verbindungen.

Die erhaltenen Produkte werden anschließend, wie unter 5.2.4 beschrieben, mit  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  in einer Argonatmosphäre eingewogen und in trockenem Acetonitril aufgenommen. Hierbei wird ein Verhältnis In:Gd von 9:1 eingewogen. Diese Lösung wird dann in TOPO/TOP bei  $270^\circ\text{C}$  thermolysiert.



Schema 2: Synthese von InGdP Partikeln durch Thermolyse



Bild 3: Allg. Versuchsaufbau der Pyrolyse

Die Auswertung mit Hilfe des TEM zeigt die erhaltenen, dotierten InGdP Nanopartikel.

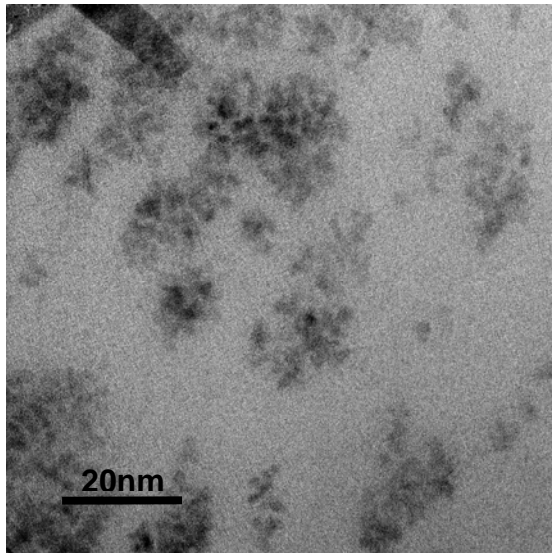


Bild 4: TEM Aufnahme von InGdP Nanopartikeln

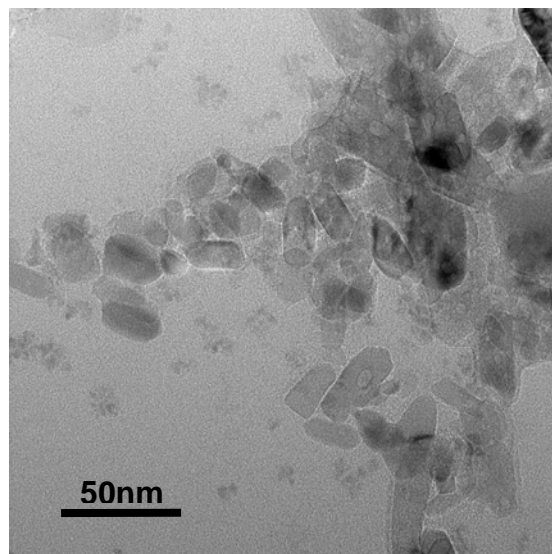


Bild 5: TEM Aufnahme von InGdP Nanopartikeln

Durch eine hochauflösende TEM Aufnahme konnte eine Partikelgröße von ungefähr 6.7 nm, sowie ein Netzebenenabstand von 2.81 Å bestimmt werden.

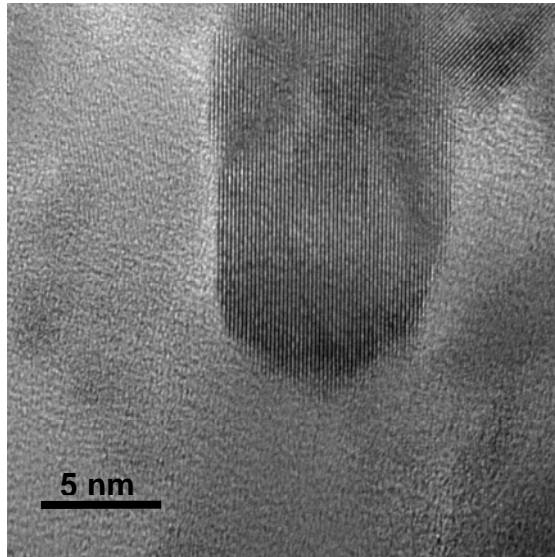
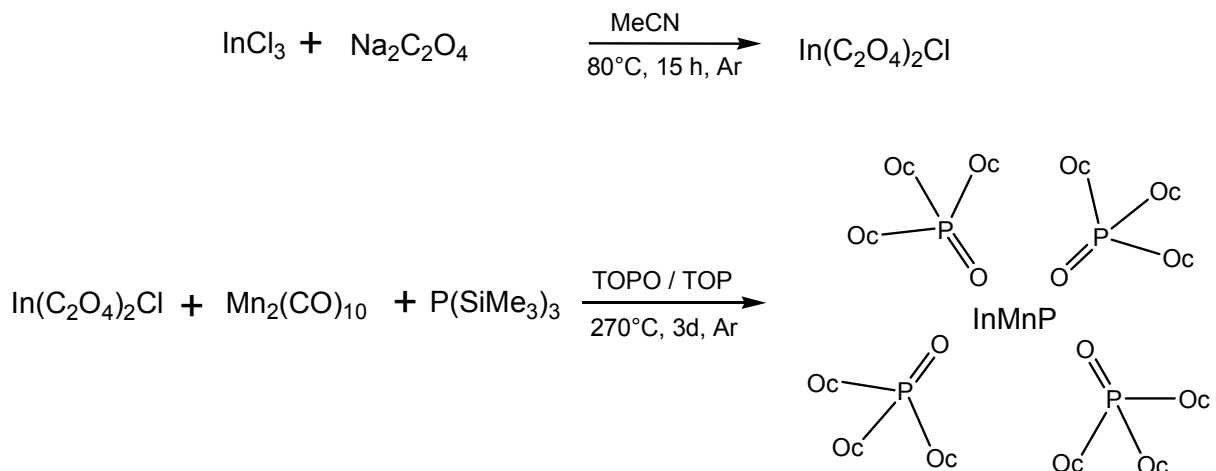


Bild 6: High Resolution TEM Aufnahme von InGdP

### 3.2 Dotierung von InP Partikeln mit Mangan

Als Edukt wird wieder das zuvor hergestellte Chloroindiumoxalat verwendet (vgl. 3.1). Dies wird zusammen mit  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  in Acetonitril suspendiert und anschließend in zuvor getrocknetem TOPO/TOP bei  $270^\circ\text{C}$  mehrere Tage pyrolysiert.



Schema 3: Synthese von  $\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  als Vorstufe und anschließende Synthese von InMnP Partikeln

Anschließend wird das Produkt in Toluol aufgenommen und mit MeOH gefällt. Zusätzlich wurden Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop gemacht. Man kann erkennen, dass die Partikel eine Größe von 3.0 – 4.5 nm besitzen.

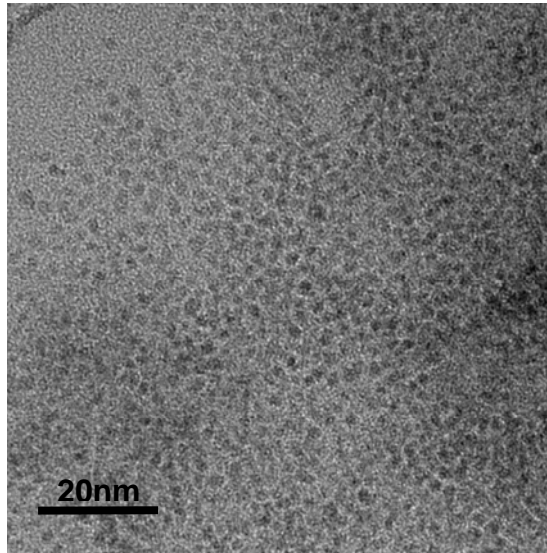


Bild 7: TEM Aufnahmen von InMnP mit TOPO Ligandenhülle

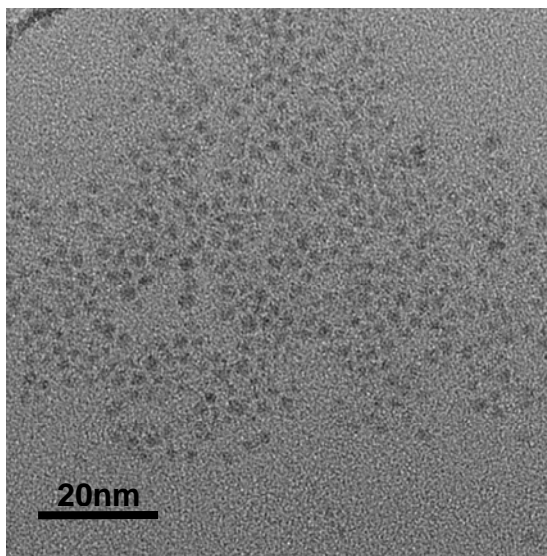
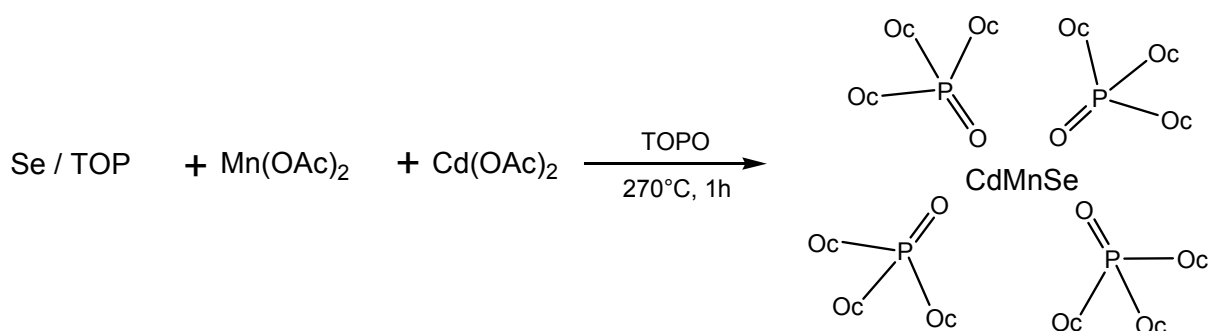


Bild 8: TEM Aufnahmen von InMnP mit TOPO Ligandenhülle

### 3.3 Dotierung von CdSe Partikeln mit Mangan

Zur Herstellung dotierter CdSe Partikel wird zunächst in trockenem TOP gelöstes Selen in getrocknetem TOPO erhitzt. Bei 300°C werden dann eine Lösung aus Cd(OAc)<sub>2</sub> und Mn(OAc)<sub>2</sub> in TOP dazugegeben. Dies muss bei hoher Temperatur erfolgen, da ansonsten keine homogene Keim- bzw. Partikelbildung stattfinden würde. Somit wäre es schwer nanoskalige Partikel zu erhalten. Anschließende Thermolyse bei 270°C stabilisiert die Partikel bzw. ermöglicht die Steuerung des Partikelwachstums.



Schema 4: Synthese von CdMnSe Partikeln durch Pyrolyse



Bild 9: Hergestellte CdMnSe Partikel in Toluol

Das erhaltene Produkt ist UV aktiv und leuchtet bei entsprechender Bestrahlung grünlich.

Wieder können die Partikel aufgrund ihrer unpolaren TOPO Ligandenhülle mit Methanol gefällt und isoliert werden.

Die genaue Größenbestimmung der Partikel erfolgt wieder mit Hilfe der Elektronenmikroskopie.

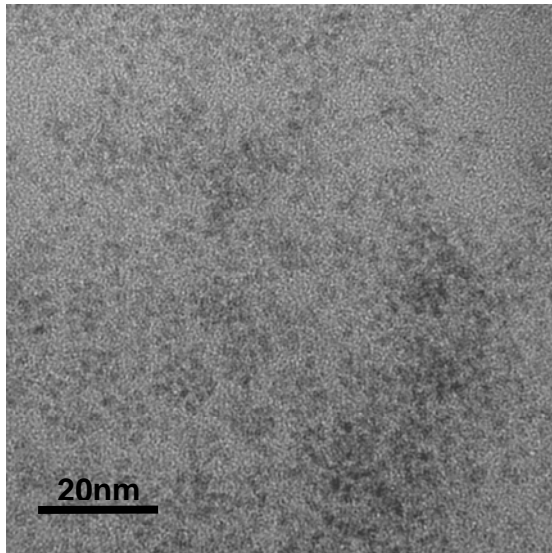


Bild 10: TEM Aufnahme der hergestellten CdMnSe Partikel

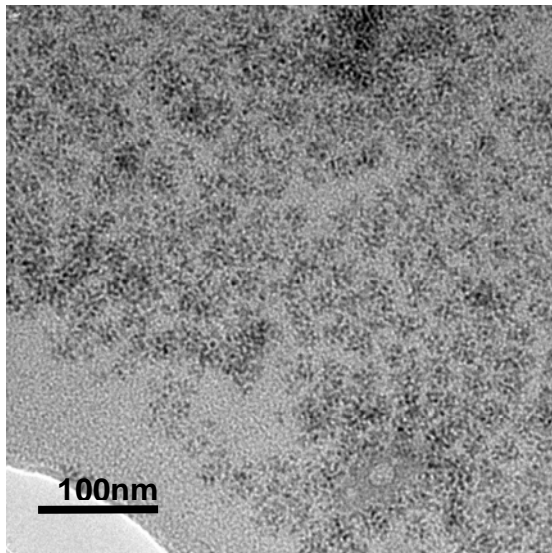


Bild 11: TEM Aufnahme der hergestellten CdMnSe Partikel

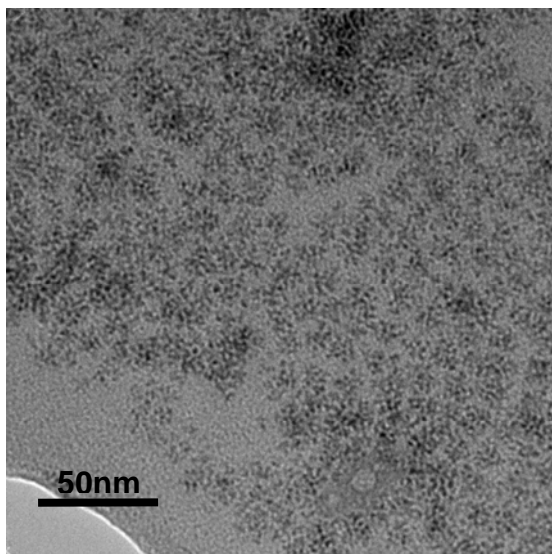


Bild 12: TEM Aufnahme der hergestellten CdMnSe Partikel

Aus hochauflösenden TEM Aufnahmen kann eine Größe der Partikel von ca. 3 nm bestimmt werden. Zusätzlich können die Netzebenenabstände mit 2.8 Å ermittelt werden.

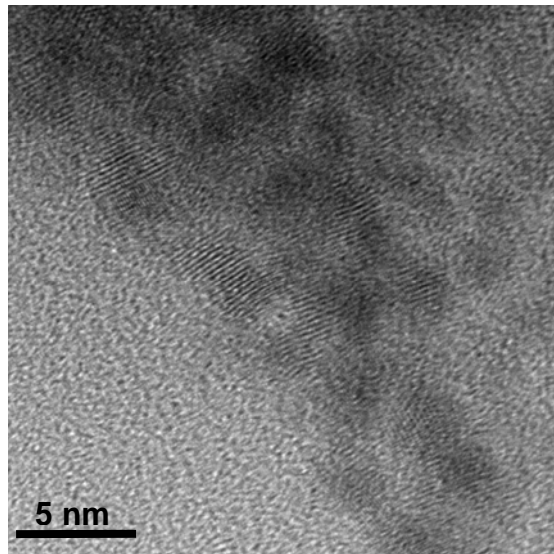


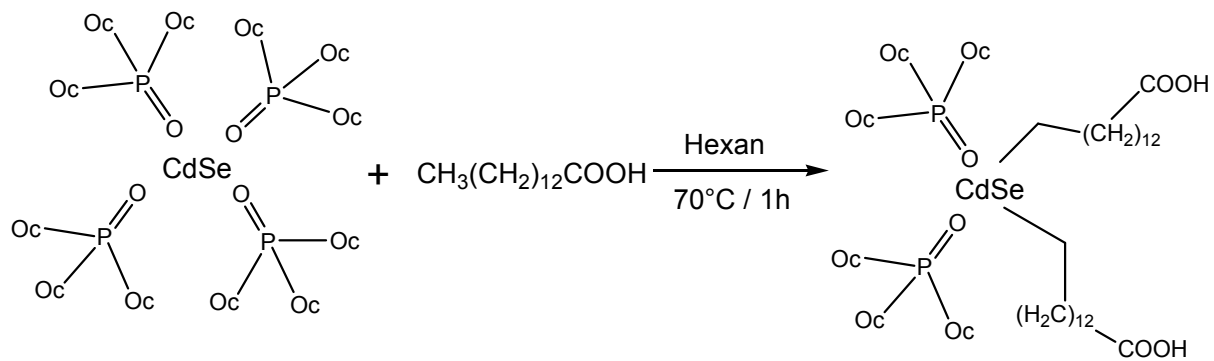
Bild 13: Hochauflösende TEM Aufnahme der hergestellten CdMnSe Partikel

### ***3.4 Ligandenaustauschreaktion bei CdSe Partikeln zur Verbesserung der Löslichkeit in polaren Solventien***

Die Abhängigkeit der Partikellöslichkeit von den koordinierenden Molekülen wurde bereits erwähnt. Aus diesem Grund sollte einmal versucht werden die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln von CdSe Partikeln durch partiellen Austausch des TOPO durch Tetradecansäure (Myristinsäure) zu erhöhen.

Ein vollständiger Austausch der Ligandenhülle ist nicht zu erwarten, da die Tetradecansäure allein solche Partikel nicht genug stabilisieren kann. Somit wäre durch den fehlenden colloidalen Charakter der Lösung eine Oxidation der Partikel die Folge.

Hierzu werden die CdSe Partikel in Hexan mit Tetradecansäure auf 70°C erwärmt.



Schema 5: Ligandenaustausch bei CdSe Partikeln

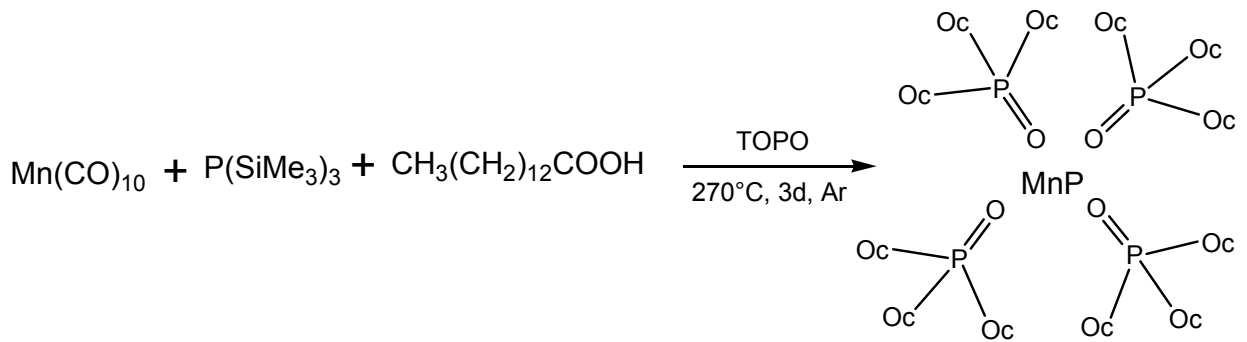
Nach anschließendem Entfernen des Lösungsmittels wird versucht das CdSe wieder mit MeOH zu fällen. Jedoch wird hierdurch nur eine leichte Trübung hervorgerufen. Das deutet also darauf hin, dass der Ligandenaustausch zumindest z.T. erfolgreich war.

Um eine Trennung von partiell substituierten Partikeln zu erzielen wurde eine säulenchromatographische Trennung durchgeführt. Hierbei wurde durch DC Versuche als Laufmittel eine 9:1 Mischung von MeOH:Hexan gewählt. Das Produkt wurde in den ersten 5 Fraktionen mit einem Rf-Wert von 0.7 aufgefangen und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach anschließender Trocknung wurden die CdSe Partikel mit Tetradecansäureliganden als gelber Feststoff erhalten. Lösungsversuche in Toluol zeigten, dass sich die Löslichkeit wie erwartet umgekehrt hat.

### 3.5 Synthese von MnP Partikeln

Zur Darstellung von MnP Partikeln mit einer TOPO Liganden Hülle werden Mangandecacarbonyl mit Tris(trimethylsilyl)phosphin und Myristinsäure in einer Argon Atmosphäre in Acetonitril suspendiert.

Die Suspension wird nun bei 270°C für mehrere Tage zusammen mit einem Gemisch aus TOPO und TOP thermolysiert.



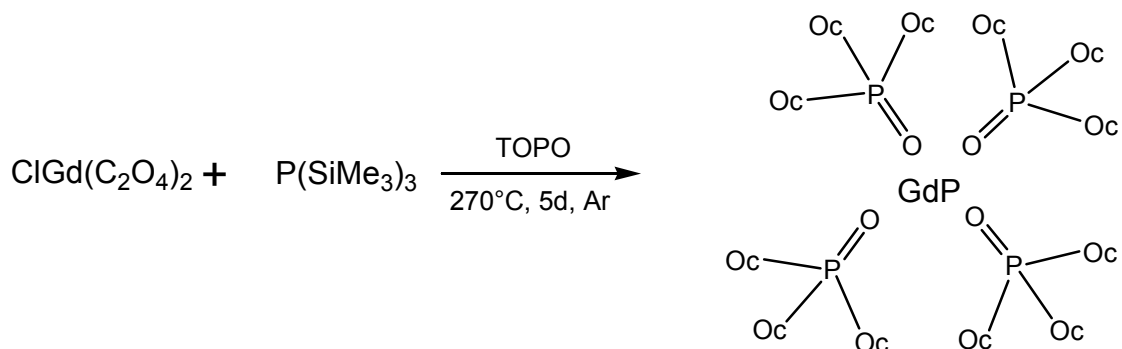
Schema 6: Synthese von MnP Partikeln mit TOPO Ligandenhülle

Leider konnten keine Beweise für die erfolgreiche Bildung von MnP Nanopartikeln erhalten werden. Alle gemachten TEM Aufnahmen der Probe erlaubten keine eindeutige Charakterisierung.

### 3.6 Synthese von GdP Partikeln

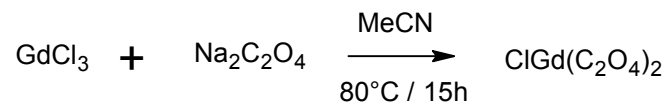
Die Synthese der GdP Partikel erfolgt nach einer analogen Vorschrift von Miric et al.<sup>[2]</sup> für die Synthese von InP Nanopartikeln.

Hierbei wird  $\text{ClGd(C}_2\text{O}_4)_2$  mit Tris(trimethylsilyl)phosphin und TOPO/TOP in Acetonitril bei  $270^\circ\text{C}$  zu den GdP Partikeln umgesetzt.



Schema 7: Synthese von GdP-Partikeln

Das Chlorogadoliniumoxalat wird zuvor aus  $\text{GdCl}_3$  mit Natriumoxalat hergestellt (vgl. 5.2.1).



Schema 8: Synthese des  $\text{ClGd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  als Vorstufe

Die entstandene kolloide Lösung ist UV aktiv und leuchtet grün bei entsprechender Bestrahlung. Es konnten leider keine Partikel isoliert werden. Aus diesem Grund konnten auch in diesem Fall keine Elektronenmikroskopischen Aufnahmen gemacht und somit leider auch keine Aussage über die tatsächliche Partikelgröße getroffen werden.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Als Ergebnis dieses Projektes lässt sich zusammenfassen, dass es gelungen ist eine Dotierung von InP Nanopartikeln mit den isomagnetischen Elementen Mangan und Gadolinium, sowie eine Dotierung von CdSe mit Mangan durchzuführen. Hierbei wurden die Verbindungen InGdP, InMnP sowie CdMnSe mit einer Dotierung von jeweils ca. 10% erhalten.

Des Weiteren wurde durch leichte Variation der Synthesebedingungen versucht GdP bzw. MnP herzustellen. Leider konnten die Ergebnisse dieser Reaktionen nicht erfolgreich nachgewiesen werden.

Ein weiterer Aspekt war der Einfluss der Ligandenhülle auf das Verhalten der Partikel in verschiedenen Solventien. Hierzu wurde erfolgreich ein Ligandenaustausch an CdSe Partikeln durchgeführt und so Ihre Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln erhöht.

Ein Ziel, dass in diesem Projekt nicht mehr verwirklicht werden konnte, ist die Synthese einer alternativen Phosphorquelle, da das verwendete Tris(trimethylsilyl)phosphin zum einen, aufgrund der Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, recht kompliziert handhabbar und zum anderen recht teuer ist. Es wäre also sinnvoll eine günstige Synthese einer Phosphinquelle zu entwickeln.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Geräte und Reagenzien

**IR-Spektren** wurden mit einem Nicolet 510 P FT-IR Spectrometer aufgenommen. Wellenzahlbereich 4800 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , Auflösung 2  $\text{cm}^{-1}$

#### **Lösungsmittel:**

Methanol wurde mit Magnesiumspänen versetzt, über Nacht bei RT gerührt und anschließend unter Argon destilliert.

Acetonitril wurde über  $\text{P}_2\text{O}_5$  unter Rückfluss erhitzt bis es farblos war, in einen Vorlagekolben mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  destilliert, weitere 3 h unter Rückfluss gekocht, anschließend unter Argon destilliert (Übergangstemperatur:  $81^\circ\text{C}$  bei Normaldruck) und als farblose Flüssigkeit erhalten.

Weitere Lösungsmittel wurden gemäß gängigen Methoden gereinigt und getrocknet.

#### **Reaktionen:**

Sauerstoff und wasserempfindliche Reaktionen wurden in ausgeheizten Kolben mit Mehrwegehahntechnik in einer Argonatmosphäre unter Argonüberdruck durchgeführt.

### 5.2 Synthesvorschriften

#### 5.2.1 Darstellung von Chlorogadoliniumoxalat $\text{ClGd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Zur Herstellung von  $\text{ClGd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  wurden 0.133 g (1mmol)  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  mit 0.263 g (1mmol)  $\text{GdCl}_3$  in einem ausgeheizten Stickstoffkolben in 30 ml trockenem Acetonitril suspendiert. Die Reaktionslösung wird für 15 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend unter Argon filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und es wird das gewünschte Chlorogadoliniumoxalat als weißer Feststoff in 126 76 mg (0,34 mmol, 34%) Ausbeute erhalten.

### 5.2.2 Darstellung von Chloroindiumoxalat $\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}$

Zur Herstellung des Chloroindiumoxalat werden 0.221 g (1 mmol)  $\text{InCl}_3$  in einem ausgeheizten, Stickstoffkolben mit 0.133 g (1 mmol) versetzt und in 30 ml trockenem Acetonitril gelöst. Die Reaktionsmischung wird unter Argon 15 h bei 85°C gerührt. Die entstandene weiße Suspension wird anschließend unter Argon filtriert und das Lösungsmittel aus dem klaren Filtrat im Vakuum entfernt. Es werden 247 mg (0,76 mmol, 76%)  $\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}$  als weißer Feststoff erhalten.

### 5.2.3 Darstellung von mit Gd dotierten InP Partikeln

Unter Argon Atmosphäre werden in einem ausgeheizten Stickstoffkolben 250 mg (1 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphin  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ , 367.06 mg (1.125 mmol) zuvor hergestelltes  $\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}$  und 46.09 mg (0.125 mmol) zuvor hergestelltes  $\text{ClGd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  eingewogen und in ca. 20 ml trockenem Acetonitril gelöst. Die Lösung färbt sich bei Raumtemperatur rot. In einem Schlenkkolben mit seitlichem Ansatz werden 1.51 g (4 mmol) TOPO bei 180°C 1 Stunde im HV getrocknet. Anschließend werden 1.3 ml (3 mmol) TOP und die Reaktionslösung vorsichtig hinzugegeben. Überschüssiges Acetonitril wird im Vakuum vorsichtig entfernt, um spätere Siedeverzüge zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch wurde einen Tag bei 110°C, über Nacht bei 170°C und dann für 2 Tage bei 270°C thermolysiert. Die inzwischen bräunliche Lösung wurde nach abkühlen in trockenem Toluol aufgenommen. Sie ist UV aktiv und leuchtet unter UV Licht grün. Isolierung der dotierten InGdP Partikel erfolgt durch Fällung mit MeOH.

### 5.2.4 Darstellung von mit Mn dotierten InP Partikeln

Unter Argon Atmosphäre werden in einem ausgeheizten Stickstoffkolben 250 mg (1 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphin  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ , 367.06 mg (1.125 mmol) zuvor hergestelltes  $\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}$  und 24.37 mg (0.0625 mmol) Mangandecacarbonyl  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  eingewogen und in ca. 20 ml trockenem Acetonitril gelöst. Die Lösung färbt sich bei Raumtemperatur tief rot. In einem Schlenkkolben mit seitlichem Ansatz werden 2 g (5.3 mmol) TOPO bei 180°C 1 Stunde im HV getrocknet. Anschließend werden 1.5 ml (3.5 mmol) TOP und die Reaktionslösung vorsichtig hinzugegeben. Überschüssiges Acetonitril wird

im Vakuum vorsichtig entfernt, um spätere Siedeverzüge zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch wurde einen Tag bei 100°C für 2 weitere Tage bei 270°C thermolysiert. Nach Abkühlen der bräunlichen Lösung und aufnehmen in trockenem Toluol wurden die dotierten InMnP Partikel mit MeOH gefällt und isoliert.

### 5.2.5 Darstellung von mit Mn dotierten CdSe Partikeln

In einem Schlenkkolben mit seitlichem Ansatz werden 1.5 g TOPO (4 mmol) bei 180°C für eine Stunde im HV getrocknet. Dann wird eine Lösung aus 0.13 g (1 mmol) Selen in 1 ml TOP bei Raumtemperatur hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf 300°C erhitzt.

Dabei nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an. Bei 300°C wird eine Lösung aus 239.8 mg (0.9 mmol) Cd(OAc)<sub>2</sub> und 25.5 mg (0.1 mmol) Mn(OAc)<sub>2</sub> in 2 ml TOP und ca. 2 ml Toluol hinzugegeben. Diese Mischung wird nun für 40 min. auf 270°C erhitzt. Die entstehende rote Lösung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur in trockenem Toluol aufgenommen. Anschließendes fällen mit MeOH liefert die isolierten CdMnSe Partikel.

### 5.2.6 Darstellung von MnP

Unter Argon Atmosphäre werden in einem ausgeheizten Stickstoffkolben 250 mg (1 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphin P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und 100 mg (0.26 mmol) Mangandecacarbonyl Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> eingewogen und in ca. 20 ml trockenem Acetonitril und 0.6 g (2.65 mmol) Myristinsäure gelöst. In einem Schlenkkolben mit seitlichem Ansatz werden 2 g (5.3 mmol) TOPO bei 180°C 1 Stunde im HV getrocknet. Anschließend werden 1.5 ml (3.5 mmol) TOP und die Reaktionslösung vorsichtig hinzugegeben. Überschüssiges Acetonitril wird im Vakuum vorsichtig entfernt, um spätere Siedeverzüge zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch wurde einen Tag bei 100°C für 2 weitere Tage bei 270°C thermolysiert. Nach Abkühlen der Reaktionslösung werden die Partikel in trockenem Pyridin aufgenommen.

### 5.2.7 Darstellung von GdP

Unter Argon Atmosphäre werden in einem ausgeheizten Stickstoffkolben 77 mg (0,3 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphin  $P(\text{SiMe}_3)_3$  in ca. 10 ml trockenem Acetonitril gelöst.

In einem Schlenkkolben mit seitlichem Ansatz werden nun 2 g (5.3 mmol) TOPO bei  $180^\circ\text{C}$  1 Stunde im HV getrocknet. Anschließend werden bei Raumtemperatur 1.5 ml (3.5 mmol) TOP und 137 mg (0,5 mmol)  $\text{GdCl}_3$  eingefüllt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, damit sich das  $\text{GdCl}_3$  vollständig löst. Nun wird die  $P(\text{SiMe}_3)_3$  Lösung in Acetonitril zugegeben und das Reaktionsgemisch erwärmt. Zunächst wird die Temperatur innerhalb von drei Stunden auf  $170^\circ\text{C}$  erhöht und dann anschließend für knapp 5 Tage bei  $270^\circ\text{C}$  gehalten. Dabei färbt sich die Reaktionslösung bräunlich. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich ein weißer Feststoff der in Toluol aufgenommen wird.

## 6. Anhang

### 6.1 Abkürzungen

TOP = Trioctylphosphin

TOPO = Trioctylphosphinoxid

MeOH = Methanol

NMR = Kernresonanzspektroskopie

IR = Infrarot Spektroskopie

OAc = Acetat  $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$

HV = Hochvakuum

TEM = Transmissionselektronenmikroskopie

DC = Dünnschichtchromatographie

ppm = parts per million

Oc = Octyl ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$ )

## 7. Literatur

- [1] Murray et al., *Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E=S,Se,Te) Semiconductor Nanocrystallites*, J. Am. Chem. Soc., 115, **1993**, 8706-8715
- [2] Miric et al., *Optical, Electronic, and Structural Properties of Uncoupled and Close-Packed Arrays of InP Quantum Dots*, J.Phys. Chem B. Vol. 102(49), **1998**
- [3] Mekis et al., *One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals via Organometallic and "Greener" Chemical Approaches*, J. Phys. Chem. B, 107, **2003**, 7454-7462