



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

Procedure di sintesi e caratterizzazione di
un set iniziale di nanocristalli con
caratteristiche promettenti per applicazioni
PV (Deliverable 1.14)

Luca De Trizio, Liberato Manna



D1.14, Procedure di sintesi e caratterizzazione di un set iniziale di nanocristalli con caratteristiche promettenti per applicazioni PV

Luca De Trizio, Liberato Manna

Febbraio 2023

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: Piattaforma accelerata per i Materiali per l'Energia

Work package: IEMAP: Italian Energy Materials Acceleration Platform

Linea di attività 1.13: Sintesi di nanomateriali a base di perovskiti alogenate e semiconduttori III-V

Responsabile del Progetto: Massimo Celino, ENEA

Responsabile della LA: Manna, Liberato, IIT

Indice

1	Introduzione	4
2	Nanocristalli di Cs_3ZnCl_5 e introduzione di cationi esogeni	5
3	Nanocristalli di InAs e relative eterostrutture	6
4	Conclusione	8
5	Abbreviazioni.....	9
6	Riferimenti Bibliografici	9

1 Introduzione

I nanocristalli (NC) colloidali di materiali semiconduttori rivestono un ruolo strategico in quanto solo possono essere impiegati in applicazioni di interesse strategico come diodi emettitori di luce (LED), display, laser, foto detectors, concentratori solari e celle fotovoltaiche (PV).¹⁻¹³ Inoltre questi materiali possono essere depositati direttamente su substrati idonei tramite tecnologia ink-jet printing permettendo di ridurre drasticamente il costo di produzione dei device per le applicazioni sopra citate.

Tra i vari materiali semiconduttori con applicazione in PV rivestono un ruolo fondamentale le perovskiti di alogenuri metallici e i composti dei materiali del gruppo 15, nello specifico i così detti composti III-V che includono InAs, InP, InSb etc. Nel dettaglio le perovskiti di alogenuri nel 2012 sono state scoperte essere dei materiali eccezionali per applicazioni nel fotovoltaico grazie alla loro alta cross-section in assorbimento e alle loro impressionanti proprietà di trasporto di carica.¹⁴⁻¹⁷ Per queste ragioni, in poco tempo le celle solari a base di perovskiti hanno raggiunto efficienze pari a 23%.¹⁸⁻²⁰ Al momento i membri della famiglia delle perovskiti di alogenuri metallici con caratteristiche più promettenti sono a base di piombo (LHP). La sintesi di NC di LHP è stata ottimizzata nell'ultima decade ed è ora possibile ottenere NC di questo tipo con controllo di taglia, forma, caratteristiche ottiche (che coprono tutto il range del visibile fino al vicino infrarosso, NIR, Figura 1) desiderate e controllo della terminazione superficiale (e shell di leganti).²¹⁻²³ Sebbene le proprietà ottiche dei NC di LHP siano ottimali, la presenza di Pb in questi sistemi ne limita l'utilizzo in applicazioni su larga scala.⁴⁻⁵ La ricerca attuale si è quindi spostata su alogenuri metallici alternativi non contenenti elementi tossici.⁶⁻⁹

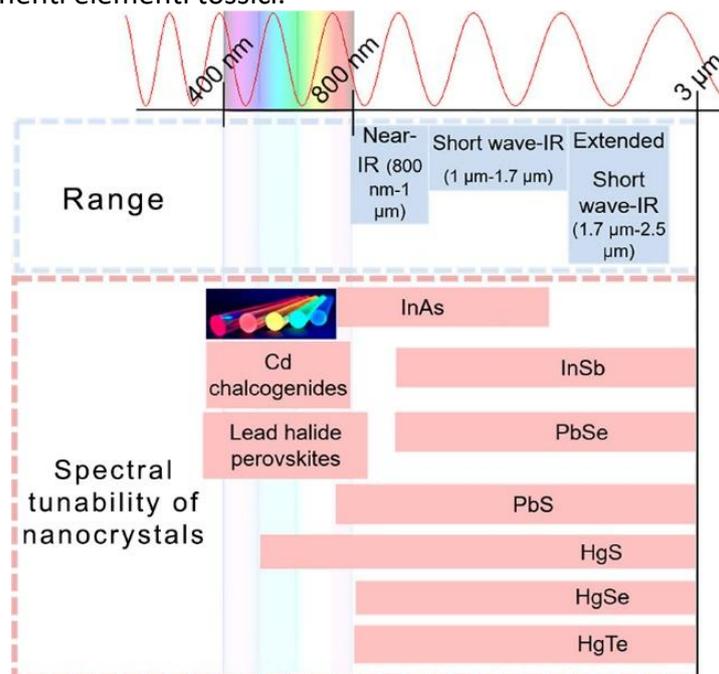


Figura 1. Range spettrale coperto da nanocristalli di diversi materiali.

I semiconduttori III-V sono materiali noti per lavorare nel vicino infrarosso NIR, regione coperta anche dai più noti composti a base di mercurio (II-VI) o piombo (IV-VI) (Figura 1) la cui sintesi e proprietà ottiche sono state ottimizzate dagli 90 ad oggi.²⁴⁻²⁶ Tuttavia, per poter ottenere dispositivi

a ristretta tossicità che rispettino le normative europee (Restriction of Hazardous Substances, RoHS) questi composti risultano non appropriati.²⁷⁻³² A questo proposito i semiconduttori III-V come InAs (Figura 1) risultano i candidati migliori in quanto rispettanti le RoHS e avendo un band gap che può essere modulato nell'intero range NIR (i.e. tra 750 e 1700 nm).^{33, 34} La sintesi di questi materiali è molto più complessa di quella dei tradizionali semiconduttori del tipo II-VI e IV-VI principalmente perché i precursori di As sono pochi e la loro reattività difficilmente modulabile.³⁵ La sfida attuale risulta quindi l'ottimizzazione della sintesi di NC di InAs in modo da ottenere caratteristiche ottiche ottimali per la loro implementazione in device.

2 Nanocristalli di Cs_3ZnCl_5 e introduzione di cationi esogeni

A parte alcune eccezioni, come ad esempio $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ e $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ dopati con Cu e Sb, i NC di alogenuri metallici privi di Pb sono caratterizzati da proprietà ottiche non ottimali per utilizzo in PV.¹⁰⁻¹¹ Alcuni esempi sono NC di Cs_2SnI_6 ,¹² $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ ¹³ e di doppie perovskiti come $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ e $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ ¹⁴⁻¹⁶ che esibiscono una bassa resa quantica di fotoluminescenza (PLQY), oppure Cs_2ZnCl_4 ,¹⁷ Cs_3InCl_6 ,¹⁸ Cs_2TiBr_6 ¹⁹ e $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ ¹⁴ che non sono caratterizzate da alcuna luminescenza. Una delle principali strategie per rendere luminescenti, o più in generale, per migliorare le proprietà ottiche di questi sistemi consiste nell'introdurre al loro interno dei cationi esogeni, anche detti dopanti.²³⁻²⁷

Tra i possibili dopanti, i cationi Mn^{2+} e Cu^+ sono noti per conferire un'emissione nel blu, verde o arancione ad alogenuri metallici che intrinsecamente non sono caratterizzati da alcuna luminescenza.^{17, 28-29} In questi sistemi l'emissione dovuta a Cu^+ è originata da una transizione dallo stato eccitato $3d^9 4s^1$ allo stato fondamentale $3d^{10}$.³²⁻³³ L'emissione dovuta ai cationi Mn^{2+} invece si origina da transizioni elettroniche d-d ed è caratterizzata da una banda di luminescenza larga la cui posizione spettrale è fortemente dipendente dalla coordinazione degli ioni Mn^{2+} e dalla forza del campo cristallino circostante.³⁵⁻⁴⁰ Poiché l'emissione dovuta ai cationi Mn^{2+} è proibita sia a livello di spin che da regole di parità,³⁵ questa deve essere sensitizzata utilizzando così detti co-dopanti, come ad esempio Bi^{3+} , Sb^{3+} , Cu^+ , etc., i quali riescono a promuoverla tramite trasferimento di energia (ET).⁴¹⁻⁴⁴ I cationi di Cu^+ sono tra i migliori sensitizzanti e sono stati impiegati in diversi alogenuri metallici.⁴⁸⁻⁴⁹

Nel nostro lavoro abbiamo quindi deciso di impiegare ioni Cu^+ per sensitizzare l'emissione di cationi Mn^{2+} in NC di un alogenuro metallico, nello specifico Cs_3ZnCl_5 NC. La scelta di questo materiale è dovuta al fatto che offre una coordinazione tetraedrica ad entrambi i cationi, dato che gli ioni Cu^+ possono adottare solo questo tipo di coordinazione.^{17, 54-56} Per ottenere questi sistemi abbiamo sviluppato una sintesi colloidale in cui abbiamo utilizzato quantità relative di Cu^+ e Mn^{2+} variabili (Figura 2a). I NC ottenuti hanno una forma a bastoncino (Figura 2b) ed una struttura cristallina compatibile con quella di Cs_3ZnCl_5 in cui gli ioni Cu^+ e Mn^{2+} sono efficacemente incorporati, come anche evidenziato dalle analisi elementari e di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e risonanza paramagnetica elettronica (Figura 2c). Le nostre analisi ottiche hanno rivelato un efficace ET tra Cu^+ e Mn^{2+} fino a raggiungere un'efficienza del 61% mentre i valori di PLQY arrivano ad un massimo del 3% (Figura 2d-e).

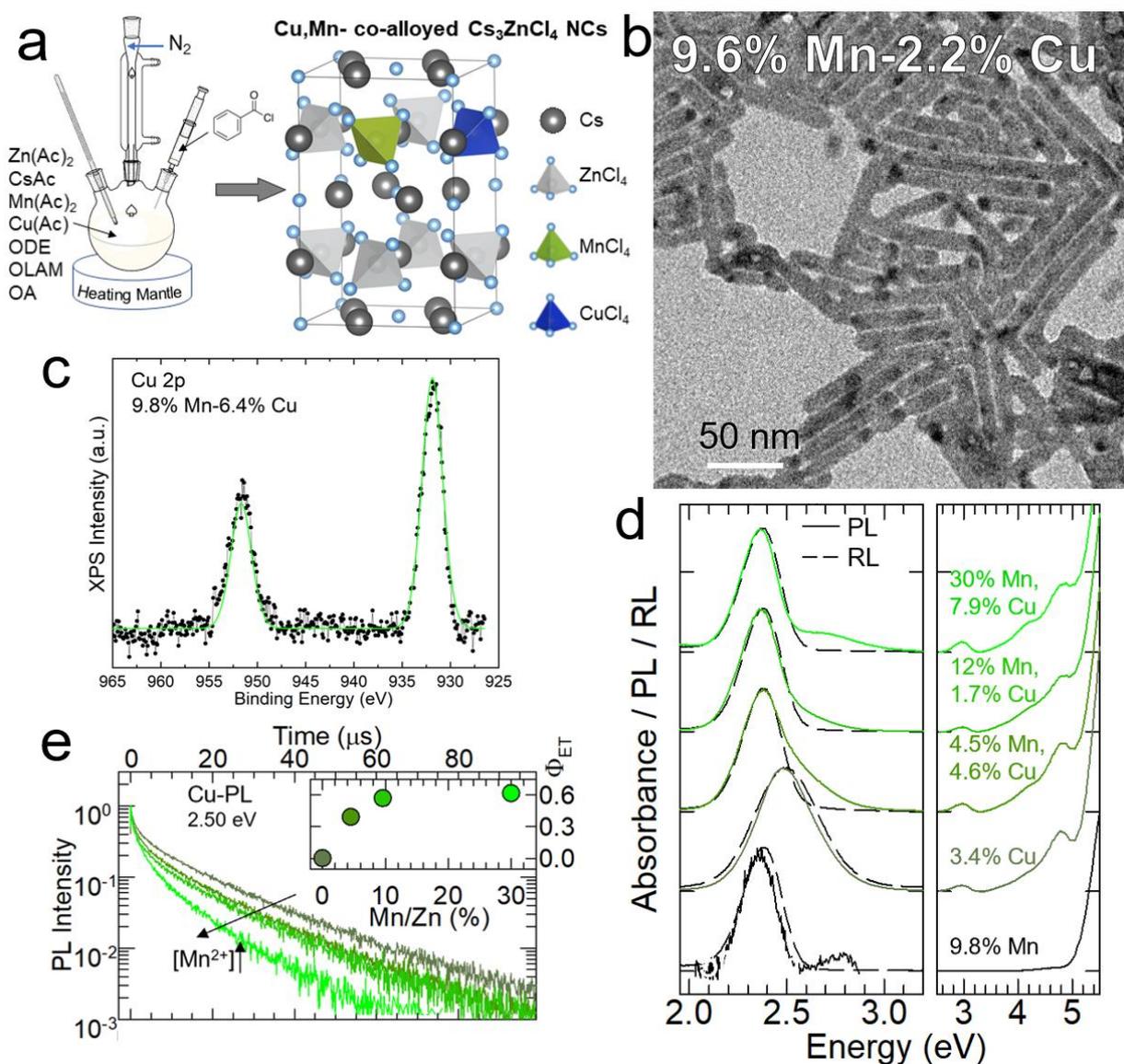


Figura 2. a) Schema di sintesi di reazione di NC di Cs_3ZnCl_4 con aggiunta di cationi di Cu^+ e Mn^{2+} . b) Immagine TEM e c) spettro XPS di un campione tipico di NC. d) Curve di assorbimento, fotoluminescenza (PL) e radio luminescenza (RL) di NC Cs_3ZnCl_4 con differente contenuto di cationi di Cu^+ e Mn^{2+} . e) Curve di decadimento della PL e risultante efficienza di ET (Φ_{ET}) di NC Cs_3ZnCl_4 con differente contenuto di cationi di Cu^+ e Mn^{2+} .

3 Nanocristalli di InAs e relative eterostrutture

Questa attività prevede la sintesi di nanocristalli di InAs utilizzando precursori di As “sostenibili”. La strategia di sintesi più sviluppata di NC di InAs prevede l’uso di tris-trimethylsilyl arsine (TMS-As) o dei suoi analoghi, come ad esempio la tris-trimethylgermyl arsine (TMGe-As). Purtroppo però questi composti non sono solo estremamente reattivi e piroforici ma anche molto costosi e difficili da reperire.^{34, 36-45} Un’alternativa più economica è stata dimostrata nel 2016 dal Griegel et al. la quale è riuscita a produrre NC di InAs impiegando la tris(dimethylamino)-arsine (amino-As).⁴⁶ La strategia di sintesi sviluppata da Griegel et al. è piuttosto semplice e si basa sull’uso di un agente riducente, nello specifico tris(dimethylamino)-phosphine (amino-P), capace di ridurre As^{3+} ad As^{3-} .⁴⁶⁻⁴⁸ Negli anni successivi altri gruppi hanno cercato di ottimizzare questa sintesi cercando di trovare agenti

riducenti più efficaci nel regolare la riduzione di As^{3+} e quindi nel controllare la nucleazione e crescita dei NC di InAs.⁴⁷⁻⁵¹ Al momento però risulta ancora difficile controllare la distribuzione di taglia e al tempo stesso la dimensione dei cristalli di InAs, specialmente per ottenere dimensioni superiori ai 3 nm. Inoltre, le proprietà ottiche nei NC di InAs e delle corrispondenti eterostrutture InAs@ZnSe ottenute tramite amino-As risultano ancora non ottimali e risulta necessaria la loro ottimizzazione.^{30, 42, 46, 47}

Nel nostro lavoro abbiamo deciso di impiegare ZnCl_2 come additivo nella sintesi di NC di InAs con lo scopo di ottimizzare la cinetica di sintesi e la passivazione superficiale dei NC stessi. L'idea nasce dal fatto che ZnCl_2 sia in grado di accelerare la reattività di amino-P e di passivare efficacemente i NC di InP.^{46, 47} Per fare ciò abbiamo variato sistematicamente il rapporto tra InCl_3 e ZnCl_2 nella sintesi di NC di InAs impiegando come riducente Alane N,N-dimethylethylamine (Figura 3a). I nostri esperimenti hanno dimostrato che l'uso di ZnCl_2 porta a diversi vantaggi, tra cui un miglioramento del controllo della distribuzione di taglia dei NC (il quale risulta in un assottigliamento dell'assorbimento del picco eccitonico, vedere Figura 3b-c). Inoltre, ZnCl_2 va a passivare la superficie dei NC, comportandosi come uno Z-type ligand, andandone a migliorare la fotoluminescenza (con incremento della PLQY da 1% a circa 2%, Figura 3d).

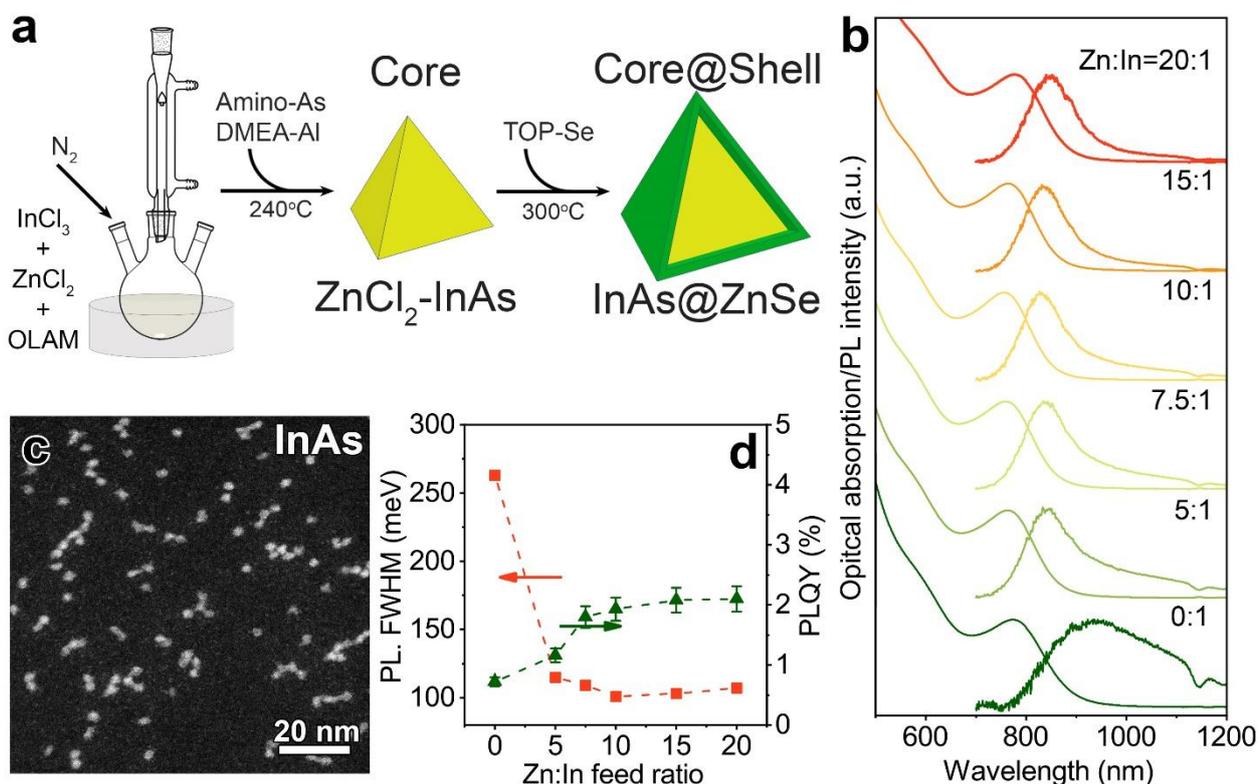


Figura 3. a) Schema di sintesi di reazione di NC di InAs e delle corrispettive eterostrutture core@shell. b) Spettri di assorbimento e fotoluminescenza dei NC di InAs ottenuti con diversi rapporti di $\text{ZnCl}_2/\text{InCl}_3$. c) Immagine HAADF STEM dei NC di InAs. d) Larghezza a metà altezza (FWHM) dei picchi di PL e valori di PLQY dei campioni ottenuti con diversi rapporti di $\text{ZnCl}_2/\text{InCl}_3$.

Infine, la presenza di ZnCl_2 sulla superficie dei NC e nel batch di reazione permette di creare one pot (ovvero senza togliere i NC dal proprio ambiente di reazione) una shell di ZnSe semplicemente aggiungendo il precursore del selenio (selenio disciolto in trioctylphosphine) e scaldando il sistema fino a 310°C (Figura 3a). Le eterostrutture InAs@ZnSe core@shell così ottenute (Figura 4a-d) sono

caratterizzate da valori di PLQY che raggiungono il 42% con emissione a 860 nm (Figura 4e), valore record per questi sistemi che con altri approcci sintetici arrivano difficilmente al 15%. Il motivo del valore record di PLQY, come suggerito dalle nostre caratterizzazioni, potrebbe essere dovuto alla formazione di uno strato di shell, tra il core di InAs e la shell di ZnSe, avente una composizione mista In-Zn-Se (Figura 4f). Questo strato intermedio potrebbe aiutare nel rilasciare lo stress che dovrebbe formarsi a seguito del mismatch tra il reticolo di InAs e quello di ZnSe che è pari al 6%.^{41, 46, 47}

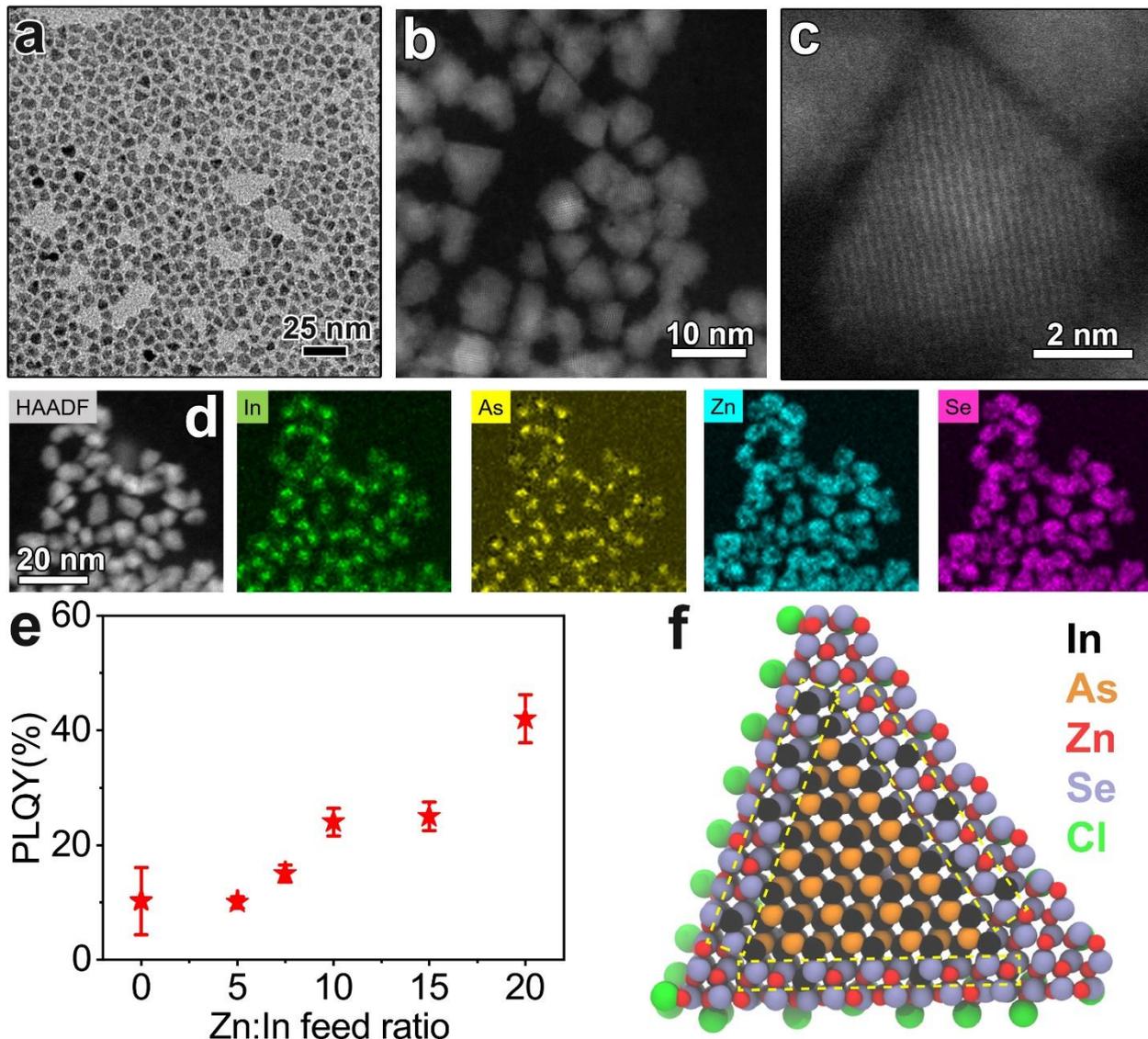


Figura 4. Immagini a) TEM e b,c) HAADF HR STEM di NC InAs@ZnSe core@shell con il corrispettivo d) mapping elementare EDX. e) Variazione della PLQY dei campioni core@shell ottenuti con diversi rapporti di $ZnCl_2/InCl_3$. f) Rappresentazione schematica di un cristallo core@shell in cui viene messo in risalto (tratteggio di colore giallo) lo strato intermedio di In-Zn-Se che è localizzato tra il core di InAs e la shell di ZnSe.

4 Conclusione

Abbiamo sviluppato la sintesi di NC di Cs_3ZnCl_5 in grado di accomodare sia cationi Cu^+ che Mn^{2+} in coordinazione tetraedrica. L'incorporazione dei due cationi dà luogo ad una luminescenza

nell'arancione dovuta ad ET tra Cu^+ e Mn^{2+} . L'efficienza di questo processo è stata Misurata essere del 61% e porta ad una PLQY del 3%. Abbiamo anche sintetizzato efficacemente cristalli di InAs utilizzando ZnCl_2 come additivo. Quest'ultimo ha permesso di ottimizzare non solo il controllo sulla distribuzione di taglia degli stessi ma ne ha anche migliorato la fotoluminescenza agendo come legante Z-type. Inoltre, la presenza di ZnCl_2 nell'ambiente di reazione ha permesso di sintetizzare one-pot strutture InAs@ZnSe Core@shell ad elevata efficienza di emissione raggiungendo il valore record di 42%. Questo è dovuto alla possibile formazione di uno strato intermedio di In-Zn-Se tra core e shell, capace di ridurre lo strain reticolare tra i due materiali e a ridurre così efficacemente l'eventuale formazione di difetti cristallini.

5 Abbreviazioni

ET = trasferimento di energia

FWHM = larghezza a metà altezza

HAADF STEM = microscopia elettronica a scansione-trasmissione – campo scuro anulare ad alto angolo

InAs = arseniuro di indio

LED = diodi emettitori di luce

LHP = perovskiti di alogenuri metallici a base di piombo

NC = nanocristalli

NIR = vicino infrarosso

PLQY = resa quantica di fotoluminescenza

PV = fotovoltaico

RL = radioluminescenza

RoHS = Restriction of Hazardous Substances

TEM = microscopia elettronica a trasmissione

TMGe-As = tris-trimethylgermyl arsine

TMS-As = di tris-trimethylsilyl arsine

XPS = spettroscopia fotoelettronica a raggi X

ZnSe = seleniuro di zinco

6 Riferimenti Bibliografici

(1) Zhou, D.; Liu, D.; Pan, G.; Chen, X.; Li, D.; Xu, W.; Bai, X.; Song, H. Cerium and Ytterbium Codoped Halide Perovskite Quantum Dots: A Novel and Efficient Downconverter for Improving the Performance of Silicon Solar Cells. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1704149.

(2) Meinardi, F.; Akkerman, Q. A.; Bruni, F.; Park, S.; Mauri, M.; Dang, Z.; Manna, L.; Brovelli, S. Doped Halide Perovskite Nanocrystals for Reabsorption-Free Luminescent Solar Concentrators. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 2368-2377.

(3) Kumar, S.; Jagielski, J.; Yakunin, S.; Rice, P.; Chiu, Y.-C.; Wang, M.; Nedelcu, G.; Kim, Y.; Lin, S.; Santos, E. J. G.; Kovalenko, M. V.; Shih, C.-J. Efficient Blue Electroluminescence Using Quantum-Confined Two-Dimensional Perovskites. *ACS Nano* **2016**, *10*, 9720-9729.

(4) Congreve, D. N.; Weidman, M. C.; Seitz, M.; Paritmongkol, W.; Dahod, N. S.; Tisdale, W. A. Tunable Light-Emitting Diodes Utilizing Quantum-Confined Layered Perovskite Emitters. *ACS Photonics* **2017**, *4*, 476-481.

- (5) Zhang, J. R.; Wang, Q.; Zhang, X. S.; Jiang, J. X.; Gao, Z. F.; Jin, Z. W.; Liu, S. Z. High-Performance Transparent Ultraviolet Photodetectors Based on Inorganic Perovskite CsPbCl_3 Nanocrystals. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 36722-36727.
- (6) Swarnkar, A.; Marshall, A. R.; Sanehira, E. M.; Chernomordik, B. D.; Moore, D. T.; Christians, J. A.; Chakrabarti, T.; Luther, J. M. Quantum Dot-Induced Phase Stabilization of Alpha- CsPbI_3 Perovskite for High-Efficiency Photovoltaics. *Science* **2016**, *354*, 92-95.
- (7) Akkerman, Q. A.; Gandini, M.; Di Stasio, F.; Rastogi, P.; Palazon, F.; Bertoni, G.; Ball, J. M.; Prato, M.; Petrozza, A.; Manna, L. Strongly Emissive Perovskite Nanocrystal Inks for High-Voltage Solar Cells. *Nat. Energy* **2016**, *2*, 16194.
- (8) Li, B.; Zhang, Y.; Fu, L.; Yu, T.; Zhou, S.; Zhang, L.; Yin, L. Surface Passivation Engineering Strategy to Fully-Inorganic Cubic CsPbI_3 Perovskites for High-Performance Solar Cells. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1076.
- (9) Chen, J.; Zheng, S.; Jia, D.; Liu, W.; Andruszkiewicz, A.; Qin, C.; Yu, M.; Liu, J.; Johansson, E. M. J.; Zhang, X. Regulating Thiol Ligands of P-Type Colloidal Quantum Dots for Efficient Infrared Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 1970-1979.
- (10) Liu, S.; Xiong, K.; Wang, K.; Liang, G.; Li, M.-Y.; Tang, H.; Yang, X.; Huang, Z.; Lian, L.; Tan, M.; Wang, K.; Gao, L.; Song, H.; Zhang, D.; Gao, J.; Lan, X.; Tang, J.; Zhang, J. Efficiently Passivated Pbse Quantum Dot Solids for Infrared Photovoltaics. *ACS Nano* **2021**, *15*, 3376-3386.
- (11) Geiregat, P.; Houtepen, A. J.; Sagar, L. K.; Infante, I.; Zapata, F.; Grigel, V.; Allan, G.; Delerue, C.; Van Thourhout, D.; Hens, Z. Continuous-Wave Infrared Optical Gain and Amplified Spontaneous Emission at Ultralow Threshold by Colloidal HgTe Quantum Dots. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 35-42.
- (12) Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. Quantum Dot Bioconjugates for Imaging, Labelling and Sensing. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 435-446.
- (13) Whitworth, G. L.; Dalmases, M.; Taghipour, N.; Konstantatos, G. Solution-Processed Pbs Quantum Dot Infrared Laser with Room-Temperature Tunable Emission in the Optical Telecommunications Window. *Nat. Photonics* **2021**, *15*, 738-742.
- (14) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050-6051.
- (15) Chung, I.; Lee, B.; He, J. Q.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. All-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiency. *Nature* **2012**, *485*, 486-489.
- (16) Kim, H. S.; Lee, C. R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E.; Gratzel, M.; Park, N. G. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 591.
- (17) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, *338*, 643-647.
- (18) Correa-Baena, J. P.; Saliba, M.; Buonassisi, T.; Gratzel, M.; Abate, A.; Tress, W.; Hagfeldt, A. Promises and Challenges of Perovskite Solar Cells. *Science* **2017**, *358*, 739-744.
- (19) Park, N.-G. Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology. *Mater. Today* **2015**, *18*, 65-72.
- (20) Petrus, M. L.; Schlipf, J.; Li, C.; Gujar, T. P.; Giesbrecht, N.; Müller-Buschbaum, P.; Thelakkat, M.; Bein, T.; Hüttner, S.; Docampo, P. Capturing the Sun: A Review of the Challenges and Perspectives of Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700264.
- (21) Kovalenko, M. V.; Bodnarchuk, M. I. Lead Halide Perovskite Nanocrystals: From Discovery to Self-Assembly and Applications. *Chimia* **2017**, *71*, 461-470.
- (22) Akkerman, Q. A.; Raino, G.; Kovalenko, M. V.; Manna, L. Genesis, Challenges and Opportunities for Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 394-405.
- (23) Kovalenko, M. V.; Protesescu, L.; Bodnarchuk, M. I. Properties and Potential Optoelectronic Applications of Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Science* **2017**, *358*, 745-750.
- (24) Keuleyan, S.; Lhuillier, E.; Guyot-Sionnest, P. Synthesis of Colloidal HgTe Quantum Dots for Narrow Mid-Ir Emission and Detection. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16422-16424.

- (25) Pietryga, J. M.; Schaller, R. D.; Werder, D.; Stewart, M. H.; Klimov, V. I.; Hollingsworth, J. A. Pushing the Band Gap Envelope: Mid-Infrared Emitting Colloidal Pbse Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11752-11753.
- (26) McDonald, S. A.; Konstantatos, G.; Zhang, S.; Cyr, P. W.; Klem, E. J. D.; Levina, L.; Sargent, E. H. Solution-Processed Pbs Quantum Dot Infrared Photodetectors and Photovoltaics. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 138-142.
- (27) George, E.; Pecht, M. Rohs Compliance in Safety and Reliability Critical Electronics. *Microelectronics Reliability* **2016**, *65*, 1-7.
- (28) Puttlitz, K. J.; Galyon, G. T. Impact of the Rohs Directive on High-Performance Electronic Systems. In *Lead-Free Electronic Solders*, Springer, 2006; pp 347-365.
- (29) Gensch, C.-O.; Baron, Y.; Blepp, M.; Deubzer, O. Assistance to the Commission on Technological Socio-Economic and Cost-Benefit Assessment Related to Exemptions from the Substance Restrictions in Electrical and Electronic Equipment (Rohs Directive). *Öko-Institut eV, Freiburg, Germany* **2016**.
- (30) Darwan, D.; Lim, L. J.; Wang, T.; Wijaya, H.; Tan, Z.-K. Ultra-Confined Visible-Light-Emitting Colloidal Indium Arsenide Quantum Dots. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 5167-5172.
- (31) Franke, D.; Harris, D. K.; Xie, L.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. The Unexpected Influence of Precursor Conversion Rate in the Synthesis of Iii-V Quantum Dots. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14507-14511.
- (32) Schileo, G.; Grancini, G. Lead or No Lead? Availability, Toxicity, Sustainability and Environmental Impact of Lead-Free Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 67-76.
- (33) Battaglia, D.; Peng, X. Formation of High Quality Inp and Inas Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1027-1030.
- (34) Franke, D.; Harris, D. K.; Chen, O.; Bruns, O. T.; Carr, J. A.; Wilson, M. W. B.; Bawendi, M. G. Continuous Injection Synthesis of Indium Arsenide Quantum Dots Emissive in the Short-Wavelength Infrared. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12749.
- (35) Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. Kinetics of Ii-Vi and Iii-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343-5344.
- (36) Xie, R.; Chen, K.; Chen, X.; Peng, X. Inas/Inp/Znse Core/Shell/Shell Quantum Dots as near-Infrared Emitters: Bright, Narrow-Band, Non-Cadmium Containing, and Biocompatible. *Nano Res.* **2008**, *1*, 457-464.
- (37) Das, A.; Shamirian, A.; Snee, P. T. Arsenic Silylamide: An Effective Precursor for Arsenide Semiconductor Nanocrystal Synthesis. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4058-4064.
- (38) Guzelian, A. A.; Banin, U.; Kadavanich, A. V.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. Colloidal Chemical Synthesis and Characterization of Inas Nanocrystal Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1432-1434.
- (39) Kim, S.-W.; Zimmer, J. P.; Ohnishi, S.; Tracy, J. B.; Frangioni, J. V.; Bawendi, M. G. Engineering Inasxp1-X/Inp/Znse Iii-V Alloyed Core/Shell Quantum Dots for the near-Infrared. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10526-10532.
- (40) Harris, D. K.; Bawendi, M. G. Improved Precursor Chemistry for the Synthesis of Iii-V Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20211-20213.
- (41) Zimmer, J. P.; Kim, S.-W.; Ohnishi, S.; Tanaka, E.; Frangioni, J. V.; Bawendi, M. G. Size Series of Small Indium Arsenide-Zinc Selenide Core-Shell Nanocrystals and Their Application to in Vivo Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2526-2527.
- (42) Sagar, L. K.; Bappi, G.; Johnston, A.; Chen, B.; Todorović, P.; Levina, L.; Saidaminov, M. I.; García de Arquer, F. P.; Hoogland, S.; Sargent, E. H. Single-Precursor Intermediate Shelling Enables Bright, Narrow Line Width Inas/Inznp-Based Qd Emitters. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 2919-2925.
- (43) Wells, R. L.; Aubuchon, S. R.; Kher, S. S.; Lube, M. S.; White, P. S. Synthesis of Nanocrystalline Indium Arsenide and Indium Phosphide from Indium (Iii) Halides and Tris (Trimethylsilyl) Pnicogens. Synthesis, Characterization, and Decomposition Behavior of I3in. Cntdot. P (Sime3) 3. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 793-800.
- (44) Tamang, S.; Lee, S.; Choi, H.; Jeong, S. Tuning Size and Size Distribution of Colloidal Inas Nanocrystals Via Continuous Supply of Prenucleation Clusters on Nanocrystal Seeds. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 8119-8122.
- (45) Asor, L.; Liu, J.; Ossia, Y.; Tripathi, D. C.; Tessler, N.; Frenkel, A. I.; Banin, U. Inas Nanocrystals with Robust P-Type Doping. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2007456.

- (46) Grigel, V.; Dupont, D.; De Nolf, K.; Hens, Z.; Tessier, M. D. Inas Colloidal Quantum Dots Synthesis Via Aminopnictogen Precursor Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13485-13488.
- (47) Tietze, R.; Panzer, R.; Starzynski, T.; Guhrenz, C.; Frenzel, F.; Würth, C.; Resch-Genger, U.; Weigand, J. J.; Eychmüller, A. Synthesis of Nir-Emitting Inas-Based Core/Shell Quantum Dots with the Use of Tripyrazolylarsane as Arsenic Precursor. *Part. Part. Syst. Charact.* **2018**, *35*, 1800175.
- (48) Srivastava, V.; Janke, E. M.; Diroll, B. T.; Schaller, R. D.; Talapin, D. V. Facile, Economic and Size-Tunable Synthesis of Metal Arsenide Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6797-6802.
- (49) Zhao, T.; Oh, N.; Jishkariani, D.; Zhang, M.; Wang, H.; Li, N.; Lee, J. D.; Zeng, C.; Muduli, M.; Choi, H.-J. General Synthetic Route to High-Quality Colloidal Iii-V Semiconductor Quantum Dots Based on Pnictogen Chlorides. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15145-15152.
- (50) Ginterseder, M.; Franke, D.; Perkinson, C. F.; Wang, L.; Hansen, E. C.; Bawendi, M. G. Scalable Synthesis of Inas Quantum Dots Mediated through Indium Redox Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4088-4092.
- (51) Srivastava, V.; Dunietz, E.; Kamysbayev, V.; Anderson, J. S.; Talapin, D. V. Monodisperse Inas Quantum Dots from Aminoarsine Precursors: Understanding the Role of Reducing Agent. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 3623-3627.