

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

D1.13 - Benchmark della piattaforma di machine learning su dati sperimentali e computazionali

Gabriele Saleh, Liberato Manna

**ISTITUTO
ITALIANO DI
TECNOLOGIA**

D1.13 - Benchmark della piattaforma di machine learning su dati sperimentali e computazionali

Gabriele Saleh (IIT), Liberato Manna (IIT)

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III annualità

Progetto: Piattaforma accelerata per i Materiali per l'Energia

Work package: 1

Linea di attività 1.12: Integrazione Piattaforma di Workflow con algoritmi di Machine Learning

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Liberato Manna (IIT)

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti	5
2.1	Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi.....	5
4	Prodotti ottenuti.....	5
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	5
6	Sintesi delle attività svolte	5
7	Dettaglio delle attività svolte	6
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	8
9	Pubblicazioni scientifiche	8
10	Eventi di disseminazione	9
11	Descrizione dei risultati ottenuti	9

Indice delle figure

Figura 1 Valori delle energie di formazione predetti dal nostro software di machine learning. In ognuno dei due grafici, l'asse orizzontale (verticale) riporta l'energia predetta dall'algoritmo ML (l'energia di riferimento). La linea verde diagonale indica l'ipotetica predizione perfetta. Ogni triangolo viola rappresenta un materiale. Il grafico di sinistra è relativo al fitting, mentre quello di destra rappresenta la predizione su nuovi materiali ("validation", si veda il testo).	10
Figura 2. Struttura atomistica ed elettronica di un modello di nanocristallo (NC) composto da un core di InAs di 3 nm e un guscio di 2 strati monomolecolari (ML). a) Struttura atomistica dell'intero NC core@shell (a sinistra), del core e dell'interstrato In–Zn–Se (al centro) e del solo core (a destra). b) Densità degli stati (DOS) del NC core@shell. c) Livelli energetici degli orbitali molecolari (MOs) intorno all'energia di Fermi. I contributi di InAs e ZnSe a ciascun livello energetico sono mostrati rispettivamente in rosso e verde. Gli orbitali molecolari rappresentativi sono visualizzati come isosuperfici blu/rosse $\pm 0,005$, con frecce grigie che indicano l'energia corrispondente nel grafico. Quando non sono mostrati gli assi cartesiani, l'orientamento è quello visualizzato nella parte superiore del pannello (c). La freccia rossa (verde) evidenzia l'assegnazione del gap di banda del core (shell).	11

1 Risultati attesi

- Implementazione di librerie di machine learning che possono essere chiamate direttamente all'interno di QMflows ed adattate al progetto specifico in essere.
- Interfaccia ai dati sperimentali: integrare i dati ottenuti a livello computazionale con quelli provenienti dalle sintesi sperimentali previste nella LA1.13-LA1.15.
- Applicazione del protocollo di machine learning e miglioramento dell'infrastruttura computazionale/sperimentale.

2 Risultati ottenuti

È stato sviluppato un software in linguaggio Python in grado di prevedere la stabilità termodinamica ed il band gap di materiali attraverso algoritmi di machine learning (ML). Il software è stato testato su migliaia di materiali e l'accuratezza si è dimostrata soddisfacente. Inoltre, alla luce del fatto che questo Deliverable mira anche a creare una sinergia con risultati sperimentali, sono state effettuate simulazioni di chimica quantistica su materiali complessi (troppo complessi per essere trattati da metodi ML) ottenuti nelle LA sperimentali 1.13-1.15, in particolare quantum dot core-shell (InAs@ZnSe).

2.1 *Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti*

- Il software di Machine Learning è specificatamente progettato per avere un'alta accuratezza sui materiali semiconduttori (i quantum dots sono fatti di questi materiali). In particolare, l'innovativo metodo di featurizzazione (spiegato nella sezione 7 di questo documento) è stato inventato all'interno di questo progetto.
- Le simulazioni su InAs@ZnSe rappresentano una novità assoluta in letteratura per diverse ragioni: i) per la prima volta è stato ottenuto un modello atomistico realistico di quantum dot core-shell in cui i materiali nel core e nella shell hanno valenze diverse (II-VI e III-V), ii) è stato dimostrato che la crescita di uno spesso strato di ZnSe su InAs, che a livello sperimentale ha reso possibile un'efficienza di emissione (PLQY) record nell'infrarosso, è resa possibile dalla formazione di uno strato intermedio formato da In, Zn, Se e vacanze cationiche, iii) questa modellizzazione realistica ha permesso di studiare l'allineamento tra le bande di core e shell, dimostrando che i modelli macroscopici non sempre funzionano a livello nanometrico (quantum dot); certamente non nel caso di InAs e ZnSe

3 Prodotti attesi

Nessun prodotto atteso, solo questo rapporto.

4 Prodotti ottenuti

Pubblicazione scientifiche e software di machine learning interfacciato al software del D1.12 (LA 1.11).

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Nessuno scostamento significativo. Si menziona che il software (di machine learning) è stato implementato come software indipendente invece che come parte del software già esistente QMflows.

6 Sintesi delle attività svolte

- È stato sviluppato un software Python che implementa algoritmi di machine learning per prevedere le proprietà dei materiali; il software presenta diverse funzionalità innovative ed è stato progettato per i materiali semiconduttori
- I quantum dot core-shell InAs@ZnSe sono stati modellizzati a livello atomistico; questo ha permesso di scoprire importanti caratteristiche di questi sistemi non note a livello sperimentale, principalmente la formazione di un uno strato intermedio tra core e shell chimicamente inusuale, formato da In, Zn, Se e vacanze cationiche.
- È stata studiata la struttura elettronica del composto AgBiSCl_2 , la cui sintesi colloidale rappresenta un avanzamento importante nel campo dei quantum dot.

7 Dettaglio delle attività svolte

Software per la predizione di proprietà dei semiconduttori utilizzando metodi di machine learning. E' stato sviluppato un codice in linguaggio Python per la predizione di proprietà dei materiali. Si è deciso di sfruttare al massimo il potere predittivo degli algoritmi di machine learning (ML) costruendo il software in modo che potesse fare predizioni basandosi solo sulla formula chimica di un dato materiale (più dettagli nella sezione 11 di questo documento). Il lavoro iniziale è costituito nell'implementare le librerie di regressione "scikit-learn"¹ nel nostro software. Per questi test iniziali si è adottato un sistema di featurizzazione ("featurization"²) semplice preso dalla letteratura³. Chiaramente, il software è implementato in modo tale da permettere sia di fare il fitting su dati già noti, che di effettuare predizioni su nuovi materiali utilizzando un modello ML precedentemente fittato e salvato su file (formato 'pickle'). Una volta ottenuto un software funzionante si è proceduto ad ottimizzare e a rendere più flessibile il sistema di featurizzazione. Sono stati implementati diversi metodi di featurizzazione, nuovi, specificatamente progettati per i semiconduttori. Partendo dall'idea che i semiconduttori adottati nei quantum dot e nelle applicazioni tecnologiche in generale hanno una gamma di composizione molto limitata, gli atomi formanti il materiale vengono divisi in cationi ed anioni (ad esempio idruri e carburi non vengono utilizzati nelle applicazioni optoelettroniche) e le proprietà atomiche di base dei singoli elementi (elettronegatività, raggi atomici, energie di ionizzazione, etc.) vengono mediate separatamente per cationi ed anioni. Oltre alla media pesata per composizione, vengono calcolate anche massimo, minimo e deviazione standard delle suddette proprietà atomiche pesate per il numero di cationi ed anioni contenuti nella composizione di un dato materiale. Altri tipi di feature sono stati implementati. La minima carica formale considerando gli stati di ossidazione più probabili dei singoli elementi. Le stesse proprietà statistiche su menzionate ma applicate alle energie ed ai raggi degli orbitali atomici degli elementi. La distribuzione degli elementi del materiale tra gruppi e periodi della tavola periodica. L'utente può decidere quali e quanti dei quattro gruppi di feature menzionati utilizzare per il fitting e la featurizzazione. Infine, è stata implementata la possibilità di leggere i dati per il fitting non solo da file, ma anche direttamente da database MongoDB, così da poter interfacciare il codice ML direttamente al codice sui database di materiali sviluppato nella LA1.11 (D1.12). È inoltre possibile applicare vari tipi di filtri ai materiali in input, così da poter fare il fitting degli algoritmi ML su specifiche classi di materiali.

Studio computazionale di materiali complessi tramite simulazioni di chimica quantistica. Nell'ambito di questa LA, un obiettivo importante è stato quello di lavorare in sinergia con le LA sperimentali (in particolare le LA 1.13, 1.14 e 1.15). Vista la complessità dei sistemi studiati a livello sperimentale, si è reso necessario

¹ <https://scikit-learn.org/stable/>

² Gierlich, C., & Palkovits, S. (2022). Featurizing chemistry for machine learning—methods and a coded example. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 37, 100840.

³ Liang, Y., Chen, M., Wang, Y., Jia, H., Lu, T., Xie, F., ... & Liu, M. (2023). A universal model for accurately predicting the formation energy of inorganic compounds. *Science China Materials*, 66(1), 343-351.

ricorrere a modellizzazioni atomistiche basate sulla chimica quantistica (tramite metodi density functional theory, DFT). All'interno di questa LA, sono stati studiati due sistemi complessi: principalmente i quantum dots core-shell InAs@ZnSe, i quali hanno richiesto una complessa modellizzazione computazionale, ma anche i calcoalogenuri quaternari i quali, sebbene meno complessi, rappresentano un avanzamento della frontiera della sintesi colloidale dei quantum dot. La modellizzazione computazionale è descritta qui di seguito.

- **Composizione, struttura e proprietà di quantum dot core-shell InAs@ZnSe.** Le simulazioni DFT sono state effettuate utilizzando il codice cp2k⁴, adottando il funzionale di scambio-correlazione Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE⁵). Gli elettroni di core sono stati inclusi nello pseudopotenziale, mentre quelli di valenza sono stati descritti utilizzando il basis set DZVP e onde piane con un cutoff energetico di 320 Ry per l'ottimizzazione geometrica e 400 Ry per i calcoli della struttura elettronica. Considerato che: i) l'obiettivo dello studio era determinare la struttura atomistica ed elettronica dei quantum dot, ii) data la natura nanometrica dei quantum dot non è possibile ottenere dall'esperimento informazioni dettagliate sulla composizione esatta o sul numero di atomi (solo informazioni qualitative) e iii) simulare la formazione dei quantum dot tramite dinamica molecolare richiederebbe una potenza computazionale diversi ordini di grandezza superiore a quella dello stato dell'arte, è stata adottata una strategia basata sulla costruzione manuale di modelli atomistici, successivamente ottimizzati tramite DFT. L'approccio seguito ha previsto una serie di iterazioni per affinare i modelli atomistici e ottenere strutture in grado di rappresentare accuratamente i nanocristalli osservati sperimentalmente.
 - La fase iniziale ha comportato la costruzione di modelli tetraedrici basati sulla struttura bulk zinc-blende. Il core di InAs è stato modellato con dimensioni di 3 nm (stesse dimensioni dell'esperimento) e successivamente sono stati aggiunti strati monomolecolari (ML) di ZnSe per simulare la crescita del guscio. Per perfezionare questi modelli, è stato seguito un processo iterativo di prova ed errore. Inizialmente, sono stati realizzati modelli semplici di ZnSe con superfici termodinamicamente instabili, che hanno mostrato caratteristiche elettroniche indesiderate, come stati di superficie che compromettevano il band gap. Per creare modelli via via più realistici, sono state introdotte ricostruzioni superficiali sino ad ottenere una struttura elettronica compatibile con quantum dot realistici di ZnSe.
 - Durante il processo di modellizzazione del quantum dot core-shell, sono stati testati diversi schemi di terminazione delle superfici e distribuzioni atomiche nei core e nei gusci (shell). Questi test hanno permesso di identificare configurazioni capaci di garantire proprietà elettroniche stabili e prive di stati di trappola. Un'attenzione particolare è stata rivolta alla simulazione di difetti realistici, come vacanze di Zn e sostituzioni di Zn con In nell'interstrato tra core e shell, in modo da replicare i risultati sperimentali. Inoltre, la passivazione delle superfici è stata effettuata con atomi di Cl per bilanciare la carica complessiva dei nanocristalli, in linea con la regola dei "quantum dots charge-balanced"⁶.
 - La determinazione della composizione e delle dimensioni dei modelli è avvenuta confrontando le previsioni teoriche con i dati sperimentali. I modelli sono stati utilizzati per stimare il numero di strati monomolecolari nei campioni sperimentali, attraverso l'analisi delle dimensioni e dei rapporti elementari. In questa fase, sono stati cruciali gli studi sulla densità degli stati (DOS) e la distribuzione degli orbitali molecolari. Gli orbitali calcolati sono stati analizzati per verificare la localizzazione degli stati fondamentali e l'assenza di stati di trappola, con particolare attenzione alla posizione degli orbitali HOMO e LUMO.

⁴ Kühne, T. D., Iannuzzi, M., Del Ben, M., Rybkin, V. V., Seewald, P., Stein, F., ... & Hutter, J. (2020). CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package-Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 152(19).

⁵ Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.

⁶ Giansante, C., & Infante, I. (2017). Surface traps in colloidal quantum dots: a combined experimental and theoretical perspective. *The journal of physical chemistry letters*, 8(20), 5209-5215.

- Il processo di modellazione ha incluso una valutazione approfondita di vari modelli di core e guscio, esaminando diverse configurazioni di difetti e ricostruzioni superficiali. Sono stati esplorati diversi schemi di distribuzione di Zn, In e vacanze cationiche nell'interstrato tra core e guscio. Il miglior modello ottenuto, che comprende un core di InAs di 3 nm, uno strato intermedio In-Zn-Se e un guscio di ZnSe di 2ML, ha mostrato una buona localizzazione degli stati elettronici nel core e un gap di banda adeguato. Questo modello è stato selezionato per la sua capacità di riprodurre le proprietà ottiche osservate sperimentalmente.

Le simulazioni sono state eseguite in una cella periodica di $75 \times 75 \times 75 \text{ \AA}$, garantendo un ambiente di calcolo sufficientemente ampio per evitare interazioni spurie tra le immagini periodiche dei nanocristalli. La densità degli stati è stata ottenuta applicando un'ampiezza gaussiana di 0.03 eV per smussare i livelli energetici discreti, facilitando il confronto con i dati sperimentali. Questa strategia di modellizzazione ha permesso di ottenere una comprensione dettagliata delle proprietà strutturali ed elettroniche dei nanocristalli InAs@ZnSe, evidenziando l'influenza della struttura atomistica sulle proprietà ottiche osservate sperimentalmente. L'approccio seguito ha fornito preziose informazioni sui meccanismi alla base delle prestazioni ottiche dei nanocristalli, contribuendo allo sviluppo di materiali con caratteristiche ottimizzate.

- *Struttura elettronica dei calcoalogenuri quaternari AgBiSbCl_2 .* Simulazioni computazionali sono state condotte a livello DFT per indagare la struttura elettronica del materiale. I calcoli sono stati eseguiti con il software VASP impiegando il metodo dei piani d'onda e il formalismo 'plane augmented waves' (PAW). È stato adottato il funzionale ibrido HSE per ottenere una descrizione accurata del band gap e sono stati inclusi gli effetti di accoppiamento spin-orbita (SOC), fondamentali per i materiali contenenti elementi pesanti come l'argento e il bismuto. Il cutoff energetico per le onde piane è stato fissato a 400 eV, mentre lo spazio reciproco è stato campionato con una griglia Γ -centrata con una distanza di $0.28/2\pi \text{ \AA}^{-1}$ tra i punti. Durante i calcoli, le posizioni atomiche e i parametri di cella sono stati mantenuti fissi secondo le misure sperimentali. I criteri di convergenza per le simulazioni auto-consistenti sono stati impostati su un limite di variazione energetica inferiore a 10^{-7} eV. Le strutture elettroniche e le superfici di densità sono state visualizzate utilizzando il software VESTA.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nessuna consulenza.

9 Pubblicazioni scientifiche

- Zhu, D., Bahmani Jalali, H., Saleh, G., ... & Manna, L. (2023). Boosting the Photoluminescence Efficiency of InAs Nanocrystals Synthesized with Aminoarsine via a ZnSe Thick-Shell Overgrowth. **Advanced Materials**, 35(38), 2303621.
- Quarta, D., Toso, S., ..., Saleh, G., ..., Manna, L., Gigli, G. & Giansante, C. (2023). Direct Band Gap Chalcogenide Semiconductors: Quaternary AgBiSbCl_2 Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, 35(23), 9900-9906.
- Saleh, G., Manna, L. The predictive power of chemical bonding analysis in materials: a perspective on optoelectronic properties. **The Journal of American Chemical Society**, *in revision* (minor revision requested by the referees)

10 Eventi di disseminazione

- G. Saleh, L. De Trizio, L. Manna, I. Infante «Atomistic structure and electronic properties of InAs@ZnSe core-shell nanoparticles» MatSUS, Valencia, Spagna, Marzo 2023
- G. Saleh «Atomistic modelling of quantum dots: core-shell and bismuth chalcogenide nanocrystals», Nanoinnovation, Roma, Settembre 2023
- G. Saleh “Semiconductors and quantum dots discovery: unlocking the power of big data and artificial intelligence”, Workshop. Materials for Energy, Storage and Renewable Energy designed by Supercomputing, Artificial Intelligence Tools and Big Data, September 21, 2024, online
- G. Saleh, L. Manna «A computational platform for the discovery of new chalcogenide and other semiconductor materials» Data-driven discovery in the chemical sciences Faraday Discussion, Oxford, UK, Settembre 2024

11 Descrizione dei risultati ottenuti

Software per la predizione di proprietà dei semiconduttori utilizzando metodi di machine learning. Seguendo attente valutazioni sull'infrastruttura computazionale da sviluppare, si è deciso di costruire un modello di machine learning (ML) basato sulla sola formula chimica, senza informazioni strutturali. Se da un lato i modelli ML basati sulla sola composizione sono meno accurati di quelli che utilizzano anche la struttura cristallografica, i primi presentano il grande vantaggio di essere direttamente applicabili per predire nuovi composti stabili, in quanto i secondi per predire la stabilità richiedono la conoscenza della struttura cristallografica del materiale da predire. Essendo la stabilità il primo target, abbiamo costruito modelli per la predizione delle energie di formazione. Infatti, dall'energia di formazione è possibile prevedere direttamente se un dato materiale è stabile o meno attraverso la cosiddetta convex hull⁷. Il modello è stato successivamente esteso alla predizione del band gap, sebbene con risultati meno soddisfacenti, come noto anche in letteratura⁸. Per creare un dataset affidabile è stato scelto il database “Materials Project”; il dataset per questo progetto di ML è stato creato con il software sviluppato nella LA1.11 (D1.12), prendendo tutti i materiali che presentino un band gap ed escludendo quelli contenenti elementi che rendono il materiale inadatto ad applicazioni tecnologiche, come ad esempio gas nobili o elementi radioattivi/instabili. E' stato così ottenuta una lista di 19403 materiali⁹. Di questi, 1940 sono stati esclusi da ogni tipo di test, e sono stati utilizzati alla fine per simulare una possibile predizione di energie di formazione su materiali nuovi (chiameremo questo set “validation set”). I rimanenti 17463 materiali sono stati usati per il fitting, col noto metodo del “k-fold cross validation”¹⁰, usando k=5. Sono stati testati diversi algoritmi di machine learning; l'accuratezza migliore è stata ottenuta con l'algoritmo “extra trees regression”. Una volta ottenuto il miglior modello ML, questo è stato salvato ed utilizzato per predire l'energia di formazione di nuovi composti, ovvero il validation set menzionato precedentemente. I risultati sono riportati in Figura 1. L'errore medio sulle

⁷ Bartel, C. J. (2022). Review of computational approaches to predict the thermodynamic stability of inorganic solids. *Journal of Materials Science*, 57(23), 10475-10498.

⁸ Si veda, ad esempio: Venkatraman, V. (2021). The utility of composition-based machine learning models for band gap prediction. *Computational Materials Science*, 197, 110637.

⁹ Si noti che nel caso di polimorfi, è stato preso il dato corrispondente al materiale con l'energia di formazione più bassa. I materiali adottati sono quindi unici, ovvero ogni formula compare una volta sola nel dataset.

¹⁰ <https://machinelearningmastery.com/k-fold-cross-validation/>

predizioni è di 0.100 eV/atomo (mentre quello sul fitting è virtualmente nullo). Considerando che le energie di formazione tipicamente hanno valori da -1.0 a -3.0 eV/atomo, i risultati possono essere considerati soddisfacenti. Sottolineiamo qui che l'obiettivo di questo lavoro non è di riprodurre esattamente le energie di formazione (il che richiederebbe infrastrutture mastodontiche come quelle utilizzate da Google DeepMind¹¹, rivelatesi poi persino insufficienti¹²), ma quello di ottenere un filtro che permettesse di stabilire se un nuovo composto potesse avere delle proprietà interessanti (quali la stabilità termodinamica) e se quindi valesse la pena studiarlo più in dettaglio, tipicamente attraverso simulazioni di chimica quantistica. L'accuratezza dimostrata in Figura 1 si può quindi ritenere più che soddisfacente.

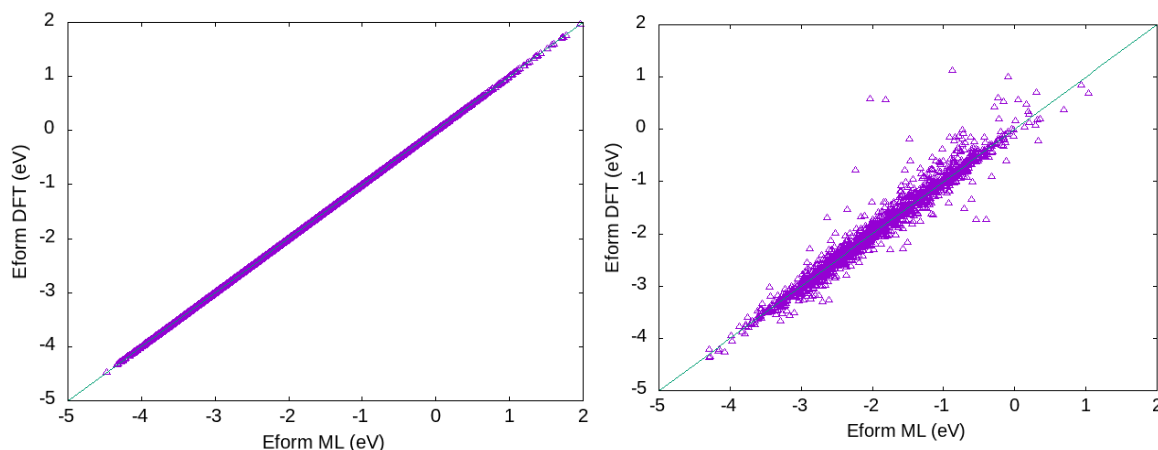


Figura 1 Valori delle energie di formazione predetti dal nostro software di machine learning. In ognuno dei due grafici, l'asse orizzontale (verticale) riporta l'energia predetta dall'algoritmo ML (l'energia di riferimento). La linea verde diagonale indica l'ipotetica predizione perfetta. Ogni triangolo viola rappresenta un materiale. Il grafico di sinistra è relativo al fitting, mentre quello di destra rappresenta la predizione su nuovi materiali ("validation", si veda il testo).

Studio computazionale di materiali complessi tramite simulazioni di chimica quantistica.

- **Composizione, struttura e proprietà di quantum dot core-shell InAs@ZnSe.** La modellizzazione atomistica basata su simulazioni DFT ha fornito una comprensione dettagliata della struttura atomistica e delle proprietà elettroniche dei nanocristalli (NC) InAs@ZnSe. Un risultato chiave emerso dalle simulazioni è stata l'identificazione dell'interstrato composto da In, Zn, Se, e vacanze cationiche, che si forma spontaneamente durante la crescita della prima monostrato (ML) di ZnSe sul core di InAs (Figura 2a). Questo interstrato presenta una struttura cristallina simile a quella del composto In_2ZnSe_4 , noto per avere parametri reticolari intermedi tra InAs e ZnSe. Questa caratteristica è fondamentale perché l'interstrato agisce come una zona di transizione che riduce la discrepanza di reticolo tra il core e il guscio, minimizzando le tensioni meccaniche all'interfaccia. In assenza di tale interstrato, la differenza nei parametri di reticolo tra InAs e ZnSe causerebbe difetti strutturali che peggiorerebbero le proprietà ottiche dei nanocristalli. Dal punto di vista elettronico, l'interstrato svolge un ruolo ancora più cruciale. Le simulazioni della densità degli stati (DOS) e l'analisi degli orbitali molecolari (MOs) hanno mostrato che l'interstrato contribuisce a smussare il potenziale all'interfaccia core-guscio (Figura 2b). Questo smorzamento del potenziale riduce la formazione di stati elettronici localizzati che potrebbero agire come trappole per gli eccitoni e che sono tipicamente responsabili di processi di ricombinazione non

¹¹ Merchant, A., Batzner, S., Schoenholz, S. S., Aykol, M., Cheon, G., & Cubuk, E. D. (2023). Scaling deep learning for materials discovery. *Nature*, 624(7990), 80-85.

¹² Cheetham, A. K., & Seshadri, R. (2024). Artificial intelligence driving materials discovery? perspective on the article: Scaling deep learning for materials discovery. *Chemistry of Materials*, 36(8), 3490-3495.

radiativa. Inoltre, l'interstrato contribuisce a migliorare l'allineamento energetico tra le bande di valenza e conduzione del core di InAs e quelle del guscio di ZnSe. Le simulazioni hanno rivelato che l'allineamento delle bande è di tipo I, con entrambi i portatori di carica (elettroni e buche/lacune) confinati principalmente nel core di InAs. Tuttavia, rispetto a un allineamento ideale di tipo I, il sistema InAs@ZnSe presenta una configurazione più complessa. In particolare, le bande di conduzione del core e del guscio sono ben separate, con il minimo della banda di conduzione del core che si trova circa 0,36 eV al di sotto di quello del guscio. Questo garantisce un efficace confinamento degli elettroni all'interno del core. Tuttavia, per le bande di valenza, il quadro è meno netto: le bande di valenza del guscio (shell) e del core si sovrappongono parzialmente, formando un continuum di stati nel DOS (Figura 2c). Questo comportamento suggerisce che le lacune potrebbero avere una certa delocalizzazione verso l'interfaccia core-guscio, anche se il confinamento rimane prevalentemente nel core. Un altro aspetto rilevante emerso dalle simulazioni è legato agli stati di trappola superficiali. È stato osservato che il primo strato di ZnSe, che è in realtà un interstrato In-Zn-Se, non è sufficiente a garantire una completa passivazione dei difetti superficiali. Alcuni stati localizzati vicino al massimo della banda di valenza sono stati identificati come stati di trappola, originati da vacanze cationiche presenti nel guscio e dalla loro interazione con l'interstrato. Tuttavia, i risultati hanno mostrato che aumentando lo spessore del guscio oltre le 3 ML, questi stati di trappola vengono progressivamente passivati. Questo risultato spiega l'aumento osservato sperimentalmente del rendimento quantico della fotoluminescenza (PLQY) al crescere dello spessore del guscio. Infine, l'interstrato In-Zn-Se non solo riduce le tensioni meccaniche e migliora l'allineamento elettronico, ma contribuisce anche a rallentare il tasso di ricombinazione di Auger. Questo effetto è attribuito alla smussatura del potenziale all'interfaccia e alla conseguente riduzione della localizzazione spaziale degli eccitoni, che porta a una diminuzione della probabilità di ricombinazione non radiativa. Questo risultato è di grande importanza per applicazioni optoelettroniche, poiché una minore ricombinazione di Auger si traduce in un miglioramento dell'efficienza dei dispositivi basati su questi nanocristalli. In conclusione, le simulazioni hanno evidenziato che l'interstrato In-Zn-Se gioca un ruolo fondamentale sia nella stabilità strutturale che nelle proprietà elettroniche dei NC InAs@ZnSe, garantendo un efficace confinamento degli eccitoni nel core, migliorando il rendimento quantico della fotoluminescenza e riducendo i processi di ricombinazione non radiativa. Questi risultati spiegano il miglioramento delle prestazioni ottiche osservato sperimentalmente e offrono preziose indicazioni per la progettazione futura di nanocristalli ad alte prestazioni.

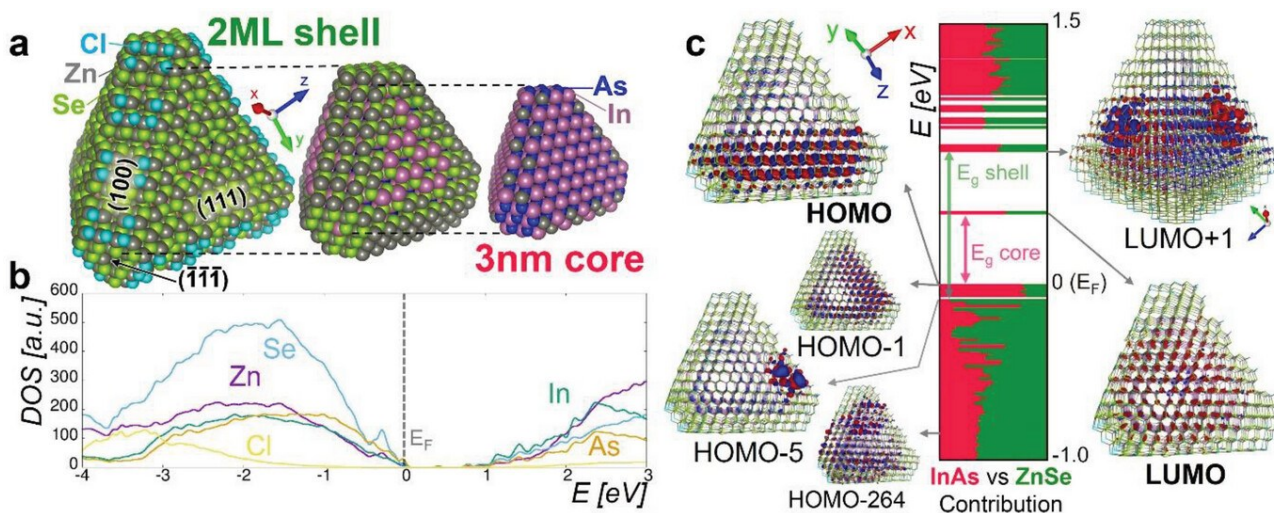


Figura 2. Struttura atomistica ed elettronica di un modello di nanocristallo (NC) composto da un core di InAs di 3 nm e un guscio di 2 strati monomolecolari (ML). a) Struttura atomistica dell'intero NC core@shell (a sinistra), del core e dell'interstrato In-Zn-Se (al centro) e del solo core (a destra). b)

Densità degli stati (DOS) del NC core@shell. c) Livelli energetici degli orbitali molecolari (MOs) intorno all'energia di Fermi. I contributi di InAs e ZnSe a ciascun livello energetico sono mostrati rispettivamente in rosso e verde. Gli orbitali molecolari rappresentativi sono visualizzati come isosuperfici blu/rosse $\pm 0,005$, con frecce grigie che indicano l'energia corrispondente nel grafico. Quando non sono mostrati gli assi cartesiani, l'orientamento è quello visualizzato nella parte superiore del pannello (c). La freccia rossa (verde) evidenzia l'assegnazione del gap di banda del core (shell).

- *Struttura elettronica dei calcoalogenuri quaternari AgBiSCl_2 .* I calcoli DFT hanno confermato la natura diretta del band gap di AgBiSCl_2 , con la transizione interbanda a più bassa energia localizzata nel punto Y della zona di Brillouin. Questo risultato è significativo poiché differenzia il materiale dai ternari simili con gap indiretto. L'analisi della densità degli stati proiettata sugli orbitali atomici (PDOS) ha mostrato che il bordo della banda di valenza è principalmente costituito da orbitali p di zolfo e cloro e da orbitali d dell'argento, mentre la banda di conduzione è dominata dagli orbitali p del bismuto. Questa configurazione suggerisce un forte contributo degli anioni nel determinare le proprietà elettroniche del materiale. Le simulazioni hanno inoltre evidenziato come la struttura quasi bidimensionale di AgBiSCl_2 favorisca la formazione di un gap diretto, rendendo il materiale adatto per applicazioni optoelettroniche. Questi risultati teorici sono stati ulteriormente supportati da osservazioni sperimentali, tra cui la presenza di una banda di assorbimento nel visibile e la luminescenza indotta da laser, confermando l'accuratezza delle previsioni computazionali e sottolineando il potenziale dei nanocristalli di AgBiSCl_2 per dispositivi optoelettronici avanzati.