

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

D1.15 - Procedure di sintesi e
caratterizzazione dei nanocristalli con
caratteristiche promettenti per applicazioni
PV, con scelta dei leganti e dei precursori
(utilizzati per la loro sintesi) guidata da
screening computazionali

Liberato Manna, Luca De Trizio

D1.15 - Procedure di sintesi e caratterizzazione dei nanocristalli con caratteristiche promettenti per applicazioni PV, con scelta dei leganti e dei precursori (utilizzati per la loro sintesi) guidata da screening computazionali

Liberato Manna (IIT), Luca De Trizio (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 1.14: Esplorazione sistematica di precursori e leganti per migliorare la qualità dei materiali

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.	9
3	Prodotti attesi	9
4	Prodotti ottenuti	9
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	9
6	Sintesi delle attività svolte	10
7	Dettaglio delle attività svolte	10
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	10
9	Pubblicazioni scientifiche	10
10	Eventi di disseminazione	11
11	Descrizione dei risultati ottenuti.....	11

Indice delle figure

Figura 1 pagina 5

Figure 2 pagina 6

Figura 3 pagina 7

Figura 4 pagina 8

1 Risultati attesi

L'obiettivo è l'individuazione ed ottimizzazione di un set di nuovi materiali candidati per applicazioni fotovoltaiche, con scelta dei leganti e dei precursori (utilizzati per la loro sintesi) guidata da screening computazionali.

2 Risultati ottenuti

Nell'ambito di questa attività abbiamo sviluppato la sintesi colloidale di nanocristalli core@shell InAs@ZnSe utilizzando tris(dimethylamino)arsine (amino-As) come precursore di arsenico. Per incrementare l'efficienza di fotoluminescenza dei nanocristalli è stata sviluppata ed ottimizzata una procedura di crescita della shell di ZnSe che permette di regolarne lo spessore fino a 7 strati atomici. Le condizioni di sintesi ottimali portano alla formazione di nanocristalli InAs@ZnSe con emissione a ~900nm ed efficienza fino al 70%, superando il record stabilito l'anno precedente dal nostro gruppo (i.e. 42%). I diodi emettitori di luce ottenuti con questi nuovi cristalli, a seguito di ottimizzazione della struttura interna del dispositivo, esibiscono un'efficienza quantica esterna del 10%, un ordine di grandezza superiore a quanto ottenuto con i nanocristalli sviluppati l'anno precedente.

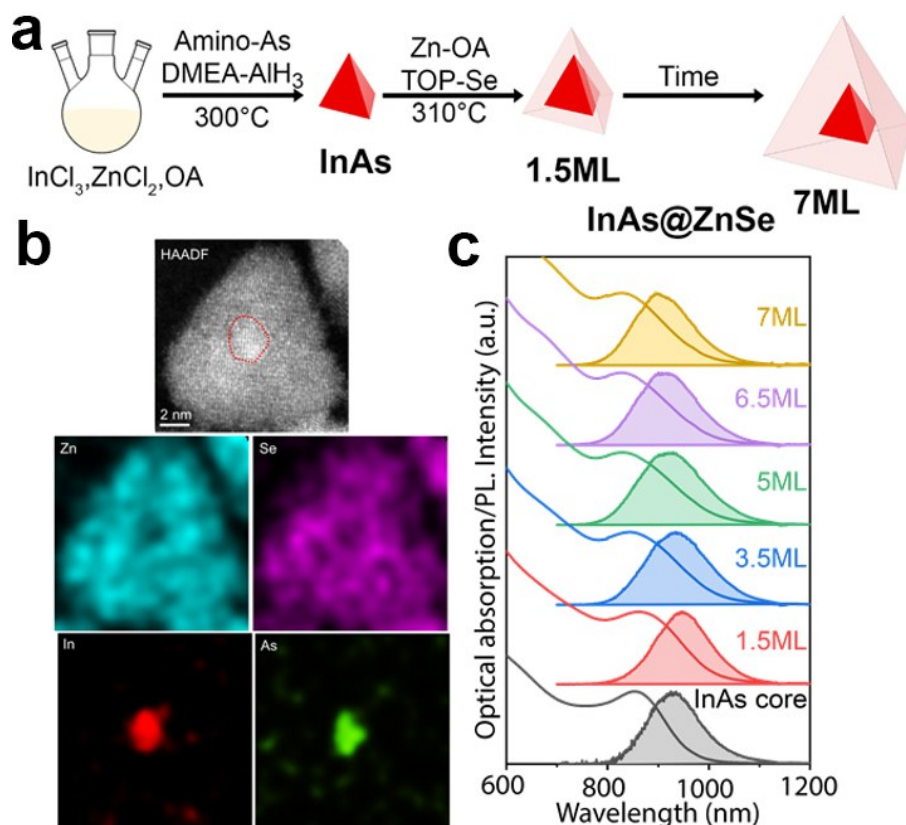


Figura 1. a) Schema della sintesi di nanocristalli di InAs@ZnSe che prevede l'utilizzo di amino-As come precursore di As. Lo spessore della shell di ZnSe può essere regolata da 1.5 strati atomici (ML) a 7ML. b) Immagine di un nanocristallo di InAs@ZnSe acquisita con microscopio a trasmissione elettronica ad alta

risoluzione in modalità a scansione (HR-STEM) e corrispettive mappe composizionali ottenute tramite spettroscopia a raggi X in dispersione di energia (EDX). È possibile distinguere chiaramente il core di InAs dalla shell di ZnSe.

Abbiamo studiato l'effetto di diversi leganti sulla sintesi colloidale di nanocristalli di InAs utilizzando amino-As come precursore di arsenico. Nel nostro studio abbiamo riscontrato che gli acidi carbossilici e fosfonici portano esclusivamente alla formazione di ossidi, mentre la triottil-fosfina, la diottil-ammina e la triottil-ammina (TOA), quando utilizzati come unici leganti, producono nanocristalli di InAs con dimensioni irregolari e con una distribuzione di taglia molto ampia. Al contrario, diverse combinazioni di TOA e oleil-ammina (OA) hanno permesso di ottenere nanocristalli di InAs con un buon controllo sulla distribuzione di taglia. Inoltre, utilizzando un rapporto volumetrico TOA:OA di 4:1 abbiamo ottenuto tetrapodi di InAs di fase zinco-blenda, con bracci di lunghezza pari a 5-6 nm che crescono lungo le direzioni $\langle 111 \rangle$. Questi nanocristalli mostrano un picco eccitonico di assorbimento relativamente stretto e centrato a ~ 950 nm. Le analisi di risonanza magnetica nucleare hanno rivelato che i tetrapodi di InAs sono prevalentemente passivati da molecole di OA e solo in parte da molecole di TOA. Il nostro lavoro evidenzia l'uso di miscele di leganti come strategia per migliorare il controllo sulla dimensione e sulla distribuzione di dimensioni dei nanocristalli di InAs.

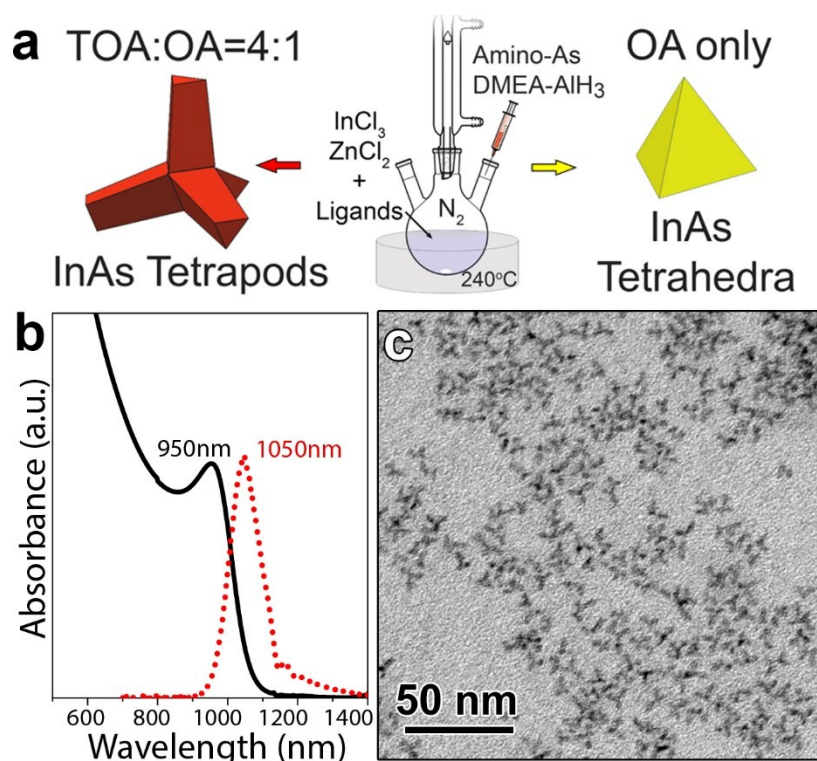


Figura 2. a) Schema della sintesi di nanocristalli di InAs che prevede l'utilizzo di amino-As come precursore di As e TOA e/o OA come leganti. b) Curve di assorbimento e fotoluminescenza, e c) immagini TEM di nanocristalli di InAs aventi forma di tetrapodi.

Nella nostra ricerca di materiali innovativi, abbiamo sviluppato la sintesi di eterostrutture costituite da $\text{CsPbBr}_3\text{-Pb}_x\text{Bi}_y\text{S}_z$. La sintesi di questi dimeri si basa sulla reazione tra cluster di CsPbBr_3 e precursori di zolfo e bismuto. I cluster di CsPbBr_3 hanno il doppio ruolo di generare nanocristalli di CsPbBr_3 e di liberare precursori di Pb e Br che servono appunto alla etero-nucleazione e crescita dei domini di $\text{Pb}_x\text{Bi}_y\text{S}_z$. Il nostro studio del processo di crescita evidenzia uno stadio intermedio in cui il dominio di CsPbBr_3 è parzialmente “etchato” per permettere la crescita del dominio di $\text{Pb}_x\text{Bi}_y\text{S}_z$ che, alla fine della reazione, appare incastonato nel dominio di perovskite. Dal punto di vista morfologico, l’eterostruttura finale è costituita da un dominio elongato di calcobromuro attaccato al dominio di perovskite. In questi nanocristalli, la tipica emissione di luce della perovskite è fortemente ridotta in quanto l’interfaccia tra i due materiali opera da separatore di cariche.

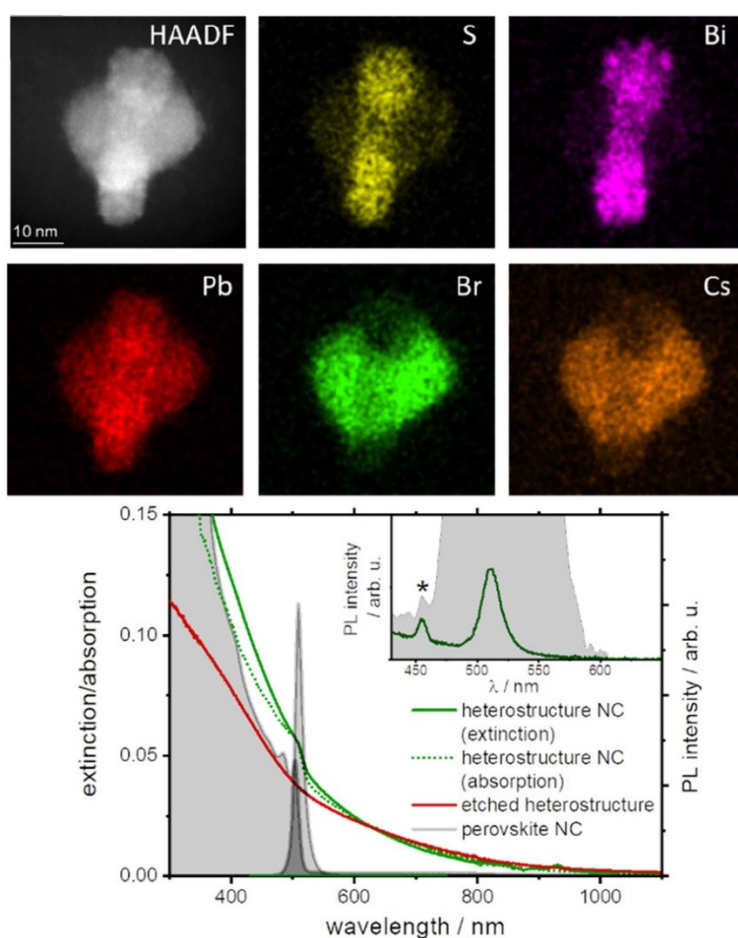


Figura 3. Pannelli superiori: Immagine di un dimero $\text{CsPbBr}_3\text{-Pb}_x\text{Bi}_y\text{S}_z$ acquisita con microscopio a trasmissione elettronica ad alta risoluzione in modalità a scansione (HR-STEM) e relative mappe composizionali ottenute tramite spettroscopia a raggi X in dispersione di energia (EDX). È possibile distinguere chiaramente i domini distinti di perovskite e di calcobromuro di Piombo/Bismuto; Pannello inferiore: proprietà ottiche delle nanostrutture iniziali e dopo etching operato con l’uso di solventi polari (un processo che rimuove selettivamente i domini di perovskite), confrontate con le proprietà di nanocristalli di perovskite isolati. Il riquadro in alto a destra nel pannello mostra un ingrandimento degli spettri di emissione (nella regione dove emette la perovskite), per le eterostrutture e i nanocristalli di

perovskite. Si vede come nel primo caso l'emissione è molto debole, a seguito dei processi di separazione di carica all'interfaccia fra i domini di perovskite e di calcobromuro.

Infine, nell'ambito di questo deliverable, abbiamo studiato cosa avviene quando nanocristalli di CsPbCl_3 subiscono uno scambio parziale degli ioni Cl^- con ioni I^- . E' già noto in letteratura che uno scambio tra CsPbCl_3 e ioni Br^- porta alla formazione di leghe $\text{CsPb}(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_3$ a causa della completa miscibilità di ioni Cl^- e Br^- all'interno del reticolo anionico. Gli ioni I^- , invece, avendo un raggio ionico molto più grande di Cl^- , dovrebbero dare luogo ad una grossa lacuna di miscibilità. Tuttavia, questi aspetti non sono mai stati studiati in dettaglio per i nanocristalli. Il nostro studio ci ha permesso di capire che, negli stadi iniziali dello scambio di ioni Cl^- con ioni I^- partendo da nanocristalli di CsPbCl_3 , si forma inizialmente su di essi una shell di CsI , mentre solo circa 5% degli ioni Cl^- sono scambiati con I^- all'interno del nanocristallo. Questa shell di CsI (che crea dei livelli energetici vicino ai bordi di banda che spengono l'emissione da CsPbCl_3) cresce con uno strain praticamente nullo con il core di CsPbCl_3 . Ulteriori aggiunte di I^- spingono rapidamente il nanocristallo verso una composizione che è quasi completamente CsPbI_3 . In questo contesto, qualunque intermedio di questa rapida trasformazione è metastabile e non è stato osservato.

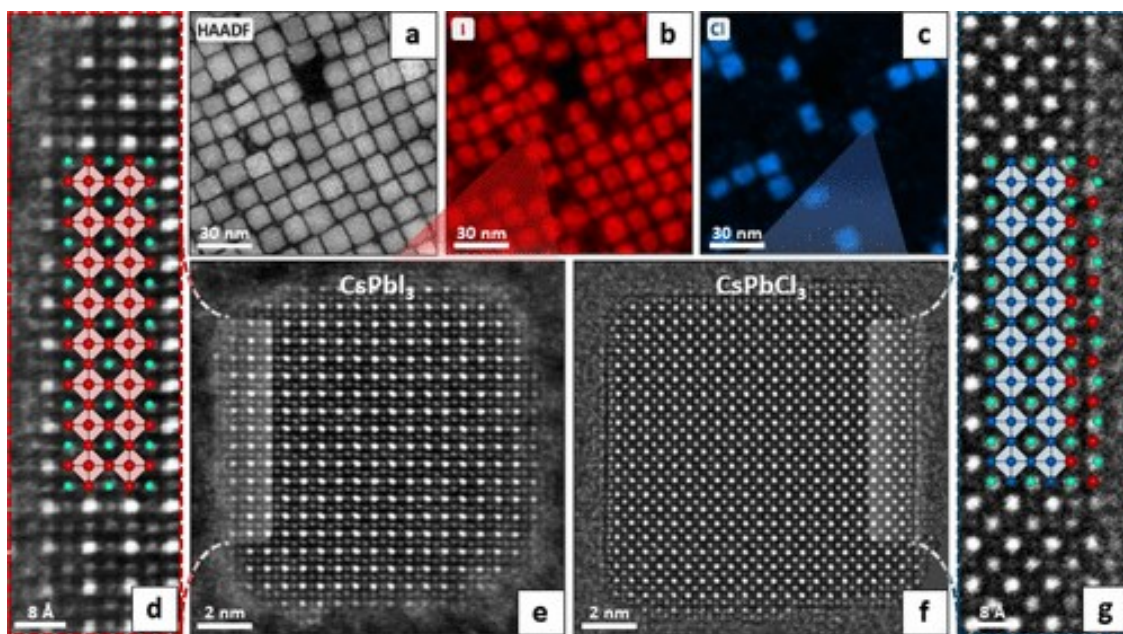


Figura 4. Analisi strutturale e composizionale della trasformazione parziale di nanocristalli di CsPbCl_3 in seguito a scambio anionico con ioni I^- . (a) Immagine TEM dei nanocristalli, con (b-c) relative mappe composizionali, le quali mostrano come, ad uno stadio intermedio di scambio globale, vari nanocristalli sono già transiti ad una composizione CsPbI_3 (nanocristalli “rossi” in b), mentre alcuni sono ancora apparentemente CsPbCl_3 (nanocristalli “blu” in c). Tuttavia, come si può notare dai panel (f) e (g), su questi nanocristalli è presente una sottile shell superficiale di CsI .

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

In questa attività l'innovazione rispetto allo stato dell'arte riguarda vari punti.

1. Un aspetto innovativo è l'ottimizzazione della sintesi dei nanocristalli di InAs@ZnSe con particolare attenzione alle condizioni di crescita della shell di ZnSe. In letteratura sistemi di questo tipo sono già stati realizzati, ma con caratteristiche ottiche molto scarse (efficienza intorno al 10-15% massimo). Nel dettaglio, le shell di ZnSe realizzate fino ad ora: 1) sono sottili 2-3 strati atomici, e quindi non in grado di passivare e proteggere efficacemente il core di InAs; 2) al raggiungimento di 2 strati atomici di ZnSe i sistemi di InAs@ZnSe ottenuti fino ad ora mostravano un deterioramento delle proprietà ottiche dovuto allo strain tra i due materiali e la formazione di difetti all'interfaccia. Con il nostro protocollo invece questo strain è del tutto assente, come mostrato dalla nostra analisi TEM ad alta risoluzione, permettendo così di crescere una shell con spessore regolabile fino a 7 strati atomici (quindi in grado di proteggere efficacemente il core di InAs) e con efficienza quantica del 70% (record assoluto di questi sistemi considerando anche che il record precedente di 42% è stato ottenuto dal nostro gruppo nel primo anno del progetto).
2. Le eterostrutture a base di domini di diversi materiali, di cui uno è una perovskite, sono le prime nel loro genere, non solo in quanto non erano mai state sintetizzate prima, ma anche in riferimento al fatto che sono eterostrutture epitassiali, ovvero i due materiali hanno delle mutue relazioni cristallografiche all'interfaccia che sono ben definite, come desunto dalle analisi avanzate di microscopia elettronica.
3. Nel caso degli scambi parziali di ioni Cl^- con ioni I^- in nanocristalli di CsPbCl_3 , il nostro è il primo studio in assoluto che evidenzia le graduali trasformazioni strutturali e composizionali che avvengono sulla superficie e all'interno dei nanocristalli, e razionalizza anche le relative variazioni nelle proprietà ottiche. Lo studio delle trasformazioni in questi materiali è di notevole rilevanza in riferimento al loro utilizzo in applicazioni quali ad esempio diodi emettitori di luce e dispositivi fotovoltaici.

3 Prodotti attesi

Non ci sono altri prodotti oltre a questo rapporto.

4 Prodotti ottenuti

Non ci sono altri prodotti oltre a questo rapporto.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non si segnalano scostamenti sulle attività e sui risultati.

6 Sintesi delle attività svolte

Le attività svolte sono state essenzialmente di sintesi e caratterizzazione avanzata di nuovi materiali nanostrutturati con interesse in applicazioni, con particolare riferimento ad applicazioni fotovoltaiche. In alcuni casi, le attività sperimentali sono state affiancate ad attività di modellizzazione dei materiali ottenuti.

7 Dettaglio delle attività svolte

Sono state sviluppate sintesi colloidali di nanocristalli di diversa natura. Le sintesi sono state effettuate in palloni di vetro temperato connessi a linee di Shlenk in cui è possibile sia degassare i solventi e reagenti tramite applicazione di vuoto, sia operare in atmosfera inerte flussando azoto o argon. I precursori, se necessario, sono stati maneggiati in opportune glovebox riempite di azoto, prima di essere iniettati nell'ambiente di reazione. Dopo la sintesi dei nanocristalli, questi sono stati sottoposti a procedura di pulizia tramite uso di opportuni solventi anidri, quali toluene ed esano, e controsolventi, come ad esempio etanolo, etilacetato, isopropanolo, acetone etc. I nanocristalli sono poi stati caratterizzati utilizzando un ampio spettro di analisi: analisi spettroscopiche di assorbimento ed emissione anche risolta nel tempo, microscopia elettronica, diffrazione a raggi x, spettroscopia fotoelettronica a raggi X, analisi elementari che includono la spettroscopia di emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES), spettroscopia a raggi X a dispersione di energia in microscopi elettronici a scansione o trasmissione. Ove necessario, abbiamo utilizzato la spettroscopia infrarossa e quella di risonanza magnetica nucleare per determinare la shell di leganti presente sui cristalli.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non è stata utilizzata alcuna consulenza.

9 Pubblicazioni scientifiche

1) D. Zhu, H. Bahmani Jalali, G. Saleh, F. Di Stasio, M. Prato, N. Polykarpou, A. Othonos, S. Christodoulou, Y. P. Ivanov, G. Divitini, I. Infante, L. De Trizio, L. Manna, Boosting the Photoluminescence Efficiency of InAs Nanocrystals Synthesized with Aminoarsine via a ZnSe Thick-Shell Overgrowth. *Adv. Mater.* 2023, 35, 2303621. <https://doi.org/10.1002/adma.202303621>.

2) Zheming Liu, Roberta Pascazio, Luca Goldoni, Daniela Maggioni, Dongxu Zhu, Yurii P. Ivanov, Giorgio Divitini, Jordi Llusar Camaralles, Houman Bahmani Jalali, Ivan Infante, Luca De Trizio, and Liberato Manna, Colloidal InAs Tetrapods: Impact of Surfactants on the Shape Control. *Journal of the American Chemical Society* **2023** 145 (33), 18329-18339. DOI: 10.1021/jacs.3c03906

3) Nikolaos Livakas, Stefano Toso, Yurii P. Ivanov, Tisita Das, Sudip Chakraborty, Giorgio Divitini, and Liberato Manna, $\text{CsPbCl}_3 \rightarrow \text{CsPbI}_3$ Exchange in Perovskite Nanocrystals Proceeds through a Jump-the-Gap Reaction Mechanism. *Journal of the American Chemical Society* **2023** 145 (37), 20442-20450. DOI: 10.1021/jacs.3c06214

4) Pascal Rusch, Stefano Toso, Yurii P. Ivanov, Sergio Marras, Giorgio Divitini, and Liberato Manna, Nanocrystal Heterostructures Based On Halide Perovskites and Lead–Bismuth Chalcogenides. *Chemistry of Materials* **2023** 35 (24), 10684-10693. DOI: 10.1021/acs.chemmater.3c02503

10 Eventi di disseminazione

L. Manna: presentazione al «Beilstein Nanotechnology Symposium – Nanocrystal Surfaces and Defects», Germany, October 17th 2023

L. Manna: presentazione alla conferenza Matsus 2023, Valencia, Spain, March 10th, 2023

L. De Trizio: presentazione alla conferenza Nanax10, Klosterneuburg, Austria, July 5th 2023

M. Pegu: presentazione di un poster alla conferenza "Perovskite Solar Cells and Optoelectronics" 18-20/9/2023

P. Rush: presentazione al «Beilstein Nanotechnology Symposium – Nanocrystal Surfaces and Defects», Germany, October 17th 2023

11 Descrizione dei risultati ottenuti

I risultati ottenuti sono stati già descritti in maniera esauriente nelle sezioni precedenti.