

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

D1.17 - Sintesi e caratterizzazioni avanzate dei nanocristalli con caratteristiche promettenti per applicazioni PV

Liberato Manna, Luca De Trizio

D1.17 - Sintesi e caratterizzazioni avanzate dei nanocristalli con caratteristiche promettenti per applicazioni PV

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 1.15: Ottimizzazione materiali ottenuti attraverso droganti e caratterizzazione avanzate 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.....	13
3	Prodotti attesi.....	14
4	Prodotti ottenuti.....	14
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	14
6	Sintesi delle attività svolte	15
7	Dettaglio delle attività svolte	15
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	15
9	Pubblicazioni scientifiche	15
10	Eventi di disseminazione	16
11	Descrizione dei risultati ottenuti	17
	I risultati ottenuti sono stati già descritti in maniera esauriente nelle sezioni precedenti.....	17

Indice delle figure

Figura 1 pagina 5
Figura 2 pagina 6
Figura 3 pagina 7
Figura 4 pagina 8
Figura 5 pagina 9
Figura 6 pagina 11
Figura 7 pagina 12
Figura 8 pagina 13

Indice delle tabelle

1 Risultati attesi

Ci si aspetta la generazione di materiali ottimizzati per quanto riguarda le procedure di sintesi e l'individuazione di ulteriori sottoclassi di materiali, anche questi da sperimentare in maniera estensiva e da utilizzare come materiali attivi in celle prototipo. I nuovi materiali saranno caratterizzati con tecniche analitiche avanzate.

2 Risultati ottenuti

Abbiamo sviluppato la sintesi colloidale di nanocristalli core@shell@shell di InAs@InP@ZnSe utilizzando tris(dimethylamino)arsine e phosphine come precursori di arsenico e fosforo, rispettivamente. È da sottolineare che queste strutture non erano mai state sintetizzate prima con questi precursori economici e a ridotta tossicità. In passato, infatti, simili sistemi sono stati ottenuti solo tramite tris(trimethylsilyl)arsine (TMS-As) e phosphine, precursori molto costosi e piroforici. Il primo passo è stato quello di trovare le condizioni sperimentali atte a favorire l'eteronucleazione di InP su InAs. Si è scoperto che InP tende a crescere sul core di InAs lungo direzioni cristallografiche preferite, con la formazione di nanocristalli core@shell di InAs@InP a forma di tetrapodi.

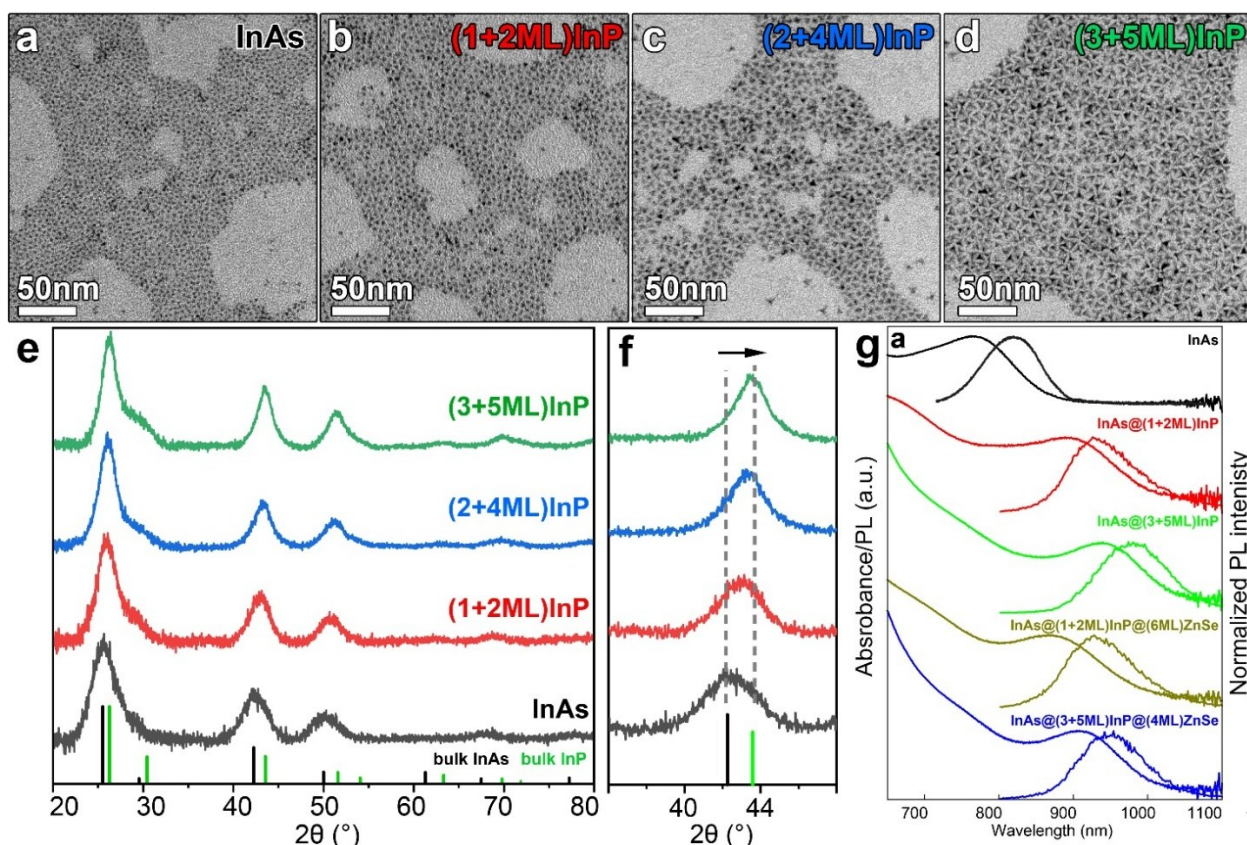


Figura 1. Immagini TEM di campioni di nanocristalli di InAs (a) e InAs@InP con spessori variabili della shell di InP: (b) InAs@(1+2ML)InP, (c) InAs@(2+4ML)InP e (d) InAs@(3+5ML)InP. (e) Spettri XRD (con un intervallo XRD ingrandito da 36° a 46° (f)) dei diversi campioni di nanocristalli, insieme alle riflessioni del bulk di InAs (ICSD 98-002-4518) e InP (ICSD 98-002-4517). (g) Spettri di assorbimento e PL di nanocristalli di InAs, InAs@(1+2ML)InP, InAs@(3+5ML)InP, InAs@(1+2ML)InP@(6ML)ZnSe e InAs@(3+5ML)InP@(4ML)ZnSe in toluene.

Sono state studiate le proprietà ottiche dei sistemi InAs@InP al variare dello spessore della shell di InP ed è stato scoperto che, contrariamente ai corrispettivi sistemi bulk, InP non è in grado di confinare gli eccitoni nel core di InAs. La crescita di InP su InAs quindi provoca risultati analoghi a quelli che si avrebbero crescendo InAs più grosso: assorbimento e fotoluminescenza si spostano a lunghezze d'onda maggiori crescendo InP su InAs per riduzione del confinamento quantico. Questo può essere potenzialmente sfruttato in sistemi fotovoltaici basati appunto su nanocristalli di InAs@InP. Infine, è stata cresciuta una shell di ZnSe sui sistemi InAs@InP a formare eterostrutture core@shell@shell di InAs@InP@ZnSe. I sistemi ottimizzati hanno mostrato emissione a ~1000 nm ed efficienza fino al 55%, la quale rappresenta un record per questo tipo di cristalli.

È stata migliorata la sintesi per ottenere nanocristalli di InAs partendo da TMS-As. Quest'ultimo è attualmente il migliore precursore per ottenere nanocristalli di InAs con elevato controllo su taglia e distribuzione di taglia. Mentre le attuali procedure sintetiche si basano sull'uso di dioctilammina per modulare la reattività di TMS-As, nel protocollo da noi sviluppato quest'ammina secondaria è stata rimpiazzata da un'ammina terziaria, la trioctilammina.

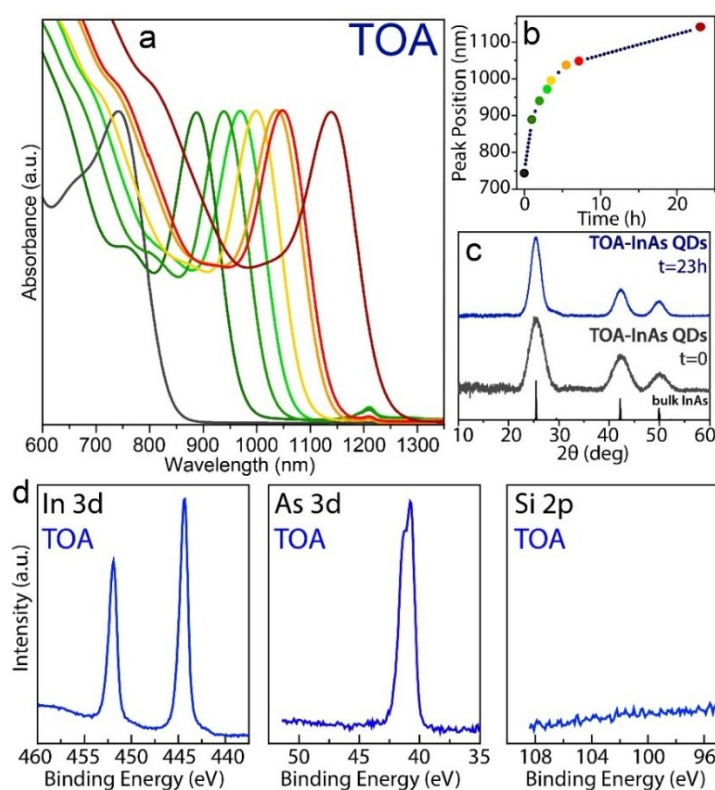


Figura 2. a) Curve di assorbimento di nanocristalli di InAs ottenuti con l'ausilio di trioctilammina mediante iniezione continua di precursori. b) Variazione del picco di assorbimento eccitonico dei nanocristalli di InAs in funzione del tempo di reazione. c) Pattern di diffrazione di nanocristalli di InAs ad inizio e fine del processo di sintesi. d) Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) di In 3d, As 3d e Si 2p acquisita sui nanocristalli di InAs a base di trioctilammina. Dagli spettri XPS risulta evidente l'assenza di sottoprodotti a base Si, normalmente presenti con gli approcci classici a dioctilammina.

Nel nostro studio abbiamo dimostrato che la dioctilammina ha lo svantaggio di poter reagire con l'acido carbossilico presente nell'ambiente di reazione formando acqua, la quale a sua volta porta alla formazione di sottoprodotti indesiderati che contaminano il prodotto finale. Al contrario, la trioctilammina non presenta questo inconveniente e permette di ottenere nanocristalli di InAs di altissima qualità e privi di impurezze dovute al rilascio di acqua nell'ambiente di reazione.

Abbiamo sviluppato sintesi di nanocristalli (NC) colloidali di CsPbBr_3 impiegando cationi metallici esogeni per modularne la cinetica di nucleazione e crescita. Nello specifico, la sintesi da noi inizialmente usata è basata su $\text{Pb}(\text{acetato})_2$, CsCO_3 e acido oleico come unico surfattante, noto per produrre NC cubici di CsPbBr_3 la cui superficie è passivata da Cs-oleato e la cui resa quantica di fotoluminescenza (PLQY) è del 37%. Questa strategia di sintesi è stata poi modificata sostituendo una parte dei cationi Pb^{2+} con cationi metallici esogeni (M). Alcuni cationi, in particolare Zn^{2+} , In^{3+} e Al^{3+} , hanno portato alla formazione di NC cubici di CsPbBr_3 con una PLQY migliorata, superiore al 80%, e una maggiore stabilità strutturale nel tempo (in atmosfera inerte). Inoltre, altri cationi, come Ni^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ e Sr^{2+} , sono stati in grado di produrre NC di CsPbBr_3 con un'elevata PLQY (superiore all'80%), ma solo in presenza di un'ammina terziaria, la didodecilmetilammina (DDMA). In questi casi, i NC hanno una forma cubica troncata e un'elevata stabilità. In tutti i casi, i nostri dati indicano che i cationi metallici esogeni, incorporati solo in quantità molto ridotte (circa 1%), risiedono principalmente sulla superficie dei NC, contribuendo alla loro maggiore stabilità strutturale (in atmosfera inerte).

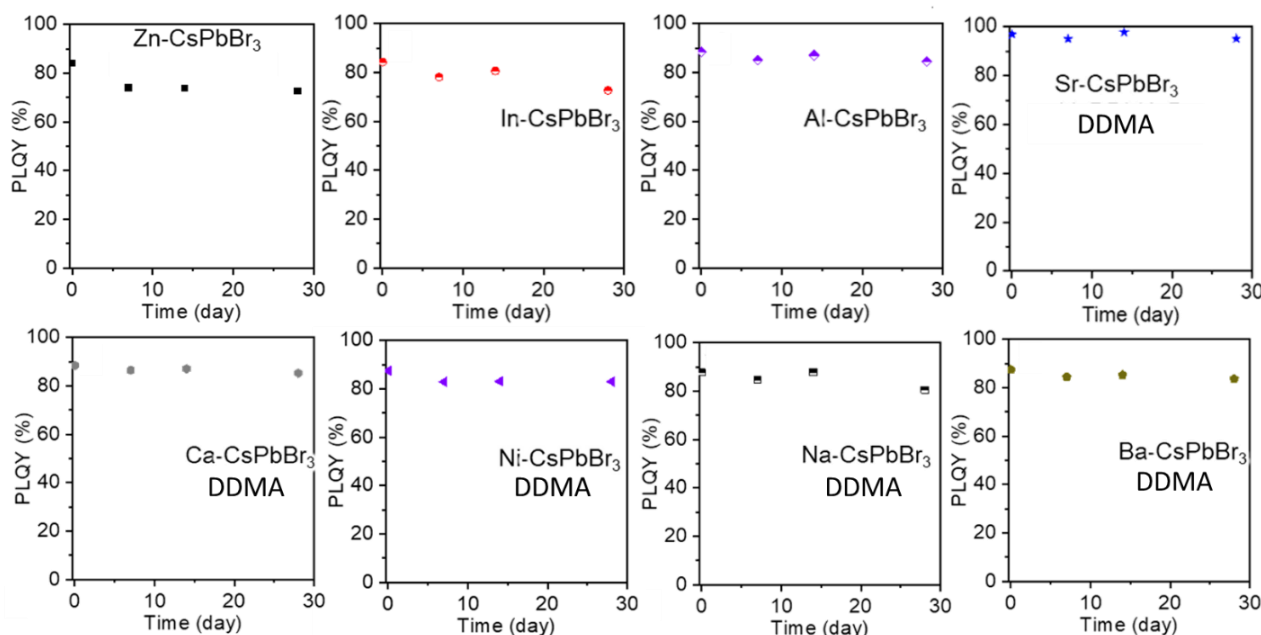


Figura 3. Valori di PLQY misurati nell'arco di un mese per i NC di CsPbBr_3 sintetizzati con vari cationi metallici esogeni (insieme a DDMA laddove specificato) per valutarne la stabilità strutturale nel tempo in atmosfera inerte.

Abbiamo sintetizzato una coppia di leganti a base di sale di un catione fosfonio quaternario, per l'esattezza il bromuro di trimetil(tetradecil)fosfonio (TTP-Br), e l'abbiamo utilizzata nel trattamento post-sintesi della superficie di NC di CsPbBr_3 , inizialmente passivata da cesio oleato. La resa quantica di fotoluminescenza (PLQY) dei NC, a seguito della sostituzione delle coppie di leganti Cs-oleato con TTP-Br, è aumentata notevolmente, passando dal ~60% ad oltre il 90%. I NC passivati con TTP-Br hanno inoltre mostrato un'eccellente stabilità all'aria, mantenendo ~90% della loro PLQY dopo sei settimane di esposizione e superando in stabilità gli analoghi NC passivati con bromuro di didodecildimetilammonio (DDA-Br), quest'ultimo considerato un sistema di riferimento.

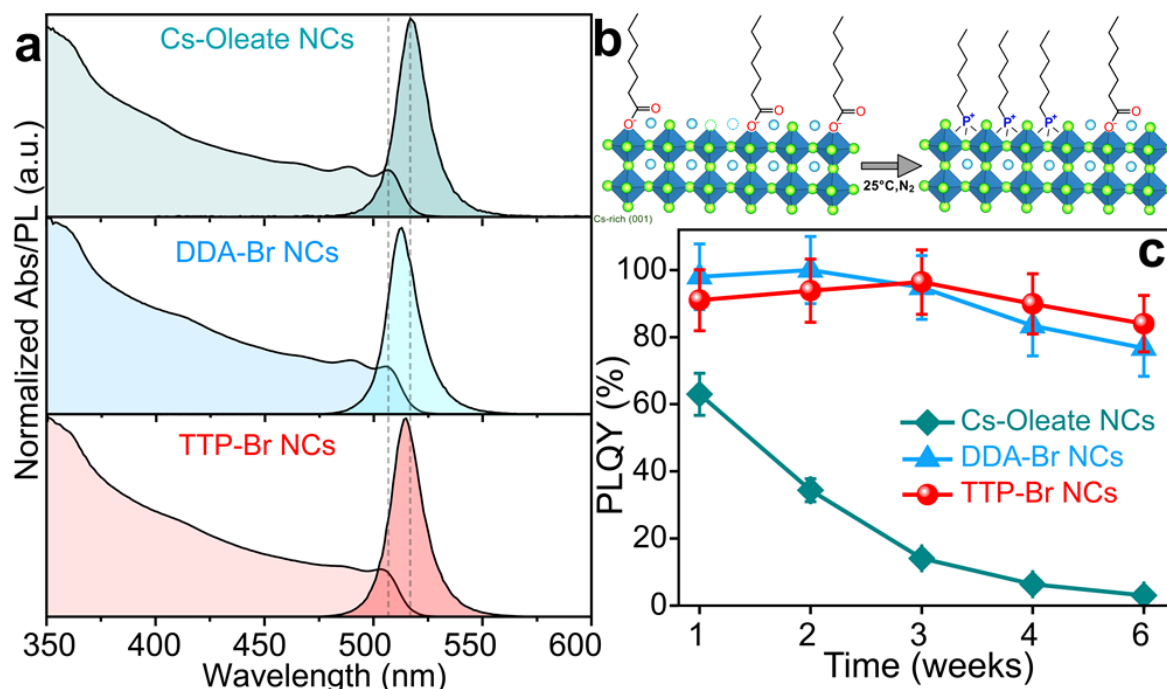


Figura 4. A) curve di assorbimento ottico e PL di NC di CsPbBr_3 passivati con TTP-Br, DDA-Br, o Cs-oleato. B) Rappresentazione schematica della procedura di scambio di leganti per passare da NC di CsPbBr_3 passivati con Cs-oleato ai corrispettivi NC passivati con TTP-Br. c) Valori di PLQY misurati per 6 settimane per i NC di CsPbBr_3 passivati con TTP-Br, DDA-Br o Cs-oleato, per valutarne la stabilità.

Nel corso di questa LA abbiamo anche sviluppato una procedura sintetica per realizzare dimeri di $\text{CsPbCl}_3\text{-PbS}$. La sintesi di questa eterostruttura rappresenta una ulteriore evoluzione rispetto ad altre eterostrutture che sono state discusse nei precedenti deliverable, ad esempio quelle rappresentate da dimeri $\text{CsPbCl}_3\text{-Pb}_4\text{S}_3\text{Cl}_2$, ovvero perovskite-Piombo calco-cloruro. Nel caso in questione, siamo riusciti a promuovere la crescita di un dominio di PbS (in competizione con la crescita di $\text{Pb}_4\text{S}_3\text{Cl}_2$) sul dominio di perovskite, utilizzando ioni Mn^{2+} che fungono da agenti sequestranti di ioni Cl^- . La completa soppressione della crescita dei domini di $\text{Pb}_4\text{S}_3\text{Cl}_2$ è stata poi possibile attraverso la scelta di un opportuno precursore dello zolfo, ovvero (bis(trimetil-silil)solfuro, anch'esso agente come sequestrante di ioni Cl^- . Anche in questo caso, l'emissione di fotoluminescenza dal dominio di perovskite è fortemente ridotta, mentre è rivelabile l'emissione nel vicino infrarosso del dominio di PbS. In questo caso, i portatori foto-generati nel dominio di perovskite vengono rapidamente trasferiti nel dominio di PbS (un processo che è stato anche

confermato dai nostri calcoli). Nello studio è stata anche condotta una attenta analisi strutturale della interfaccia epitassiale fra i due domini. Queste eterostrutture sono state infine utilizzate per preparare una seconda generazione di eterostrutture, tramite scambi ionici selettivi sui due domini. Ad esempio, uno scambio selettivo di ioni Cl^- con ioni Br^- nel dominio di CsPbCl_3 ha permesso di ottenere dimeri di $\text{CsPbBr}_3\text{-PbS}$, mentre uno scambio selettivo di ioni Pb^{2+} con ioni Cu^+ nel dominio di PbS ha permesso di ottenere dimeri di $\text{CsPbCl}_3/\text{Cu}_2\text{-xS}$.

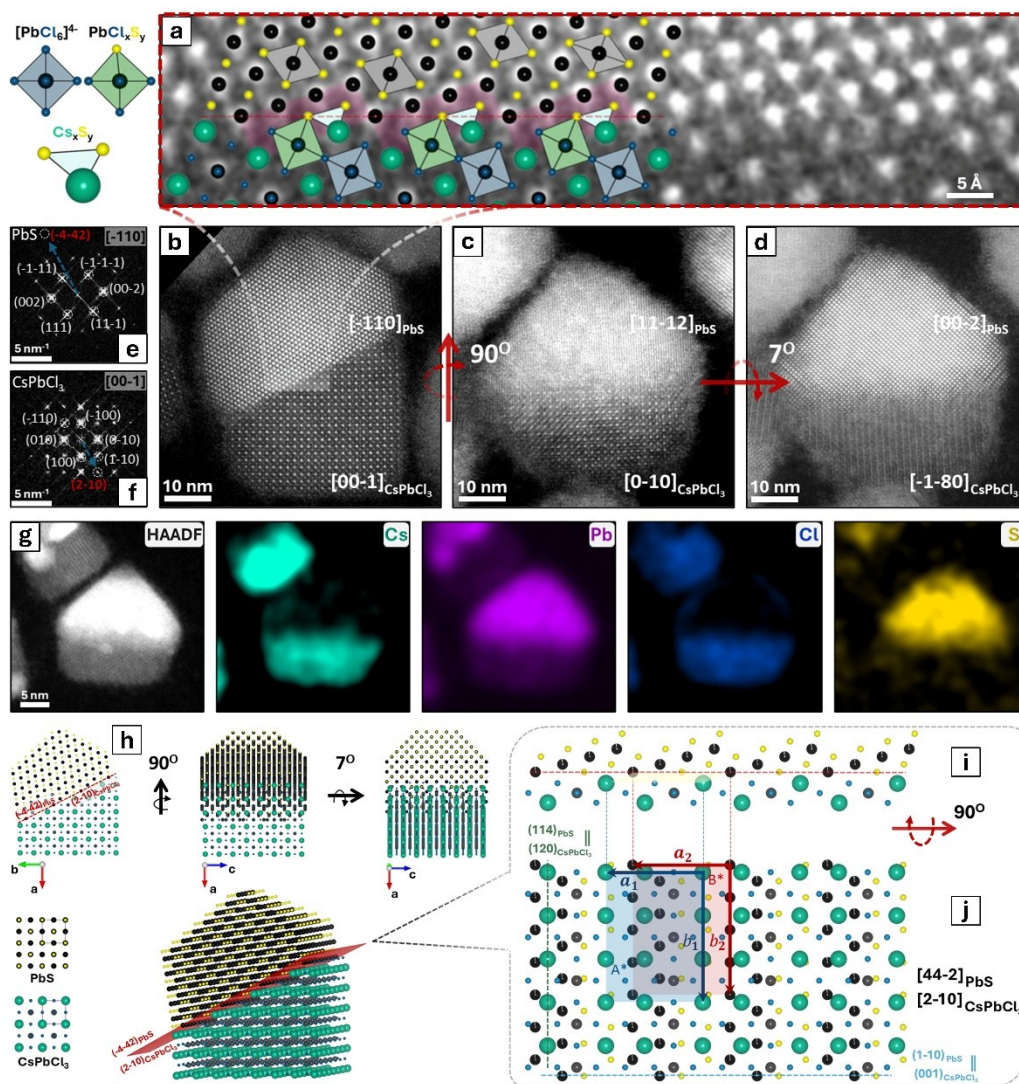


Figura 5. (a-c) Analisi strutturale e composizionale di una eterostruttura di $\text{CsPbCl}_3\text{-PbS}$. (a) Modello dell'interfaccia parzialmente sovrapposto all'immagine al microscopio elettronico. (b-c) Immagini al microscopio di due eterostrutture in orientazioni a 90° l'una rispetto all'altra. (d) stessa eterostruttura che in (c) ma ruotata di circa 7°. (e-f) mappe composizionali EDX. (g-j) modelli strutturali 3D dell'eterostruttura, in varie orientazioni e a vari livelli di dettaglio.

Le perovskiti ibride organico-inorganiche a base di alogenuri metallici hanno suscitato un notevole interesse nei dispositivi optoelettronici, come il fotovoltaico, grazie al loro elevato coefficiente di assorbimento, alla lunga vita dei portatori di carica, alla migliore mobilità dei portatori di carica, all'elevata tolleranza ai difetti e alle maggiori lunghezze di diffusione. L'alternanza di strati organici

e inorganici nella loro architettura conferisce una maggiore stabilità e consente di modulare l'allineamento delle bande, rendendole promettenti per applicazioni nel fotovoltaico, nei diodi a emissione di luce (LED) e nei fotodetettori. I cationi organici giocano un ruolo critico nel definire la dimensionalità e influenzano le proprietà optoelettroniche delle perovskiti stratificate 2D. L'intercalazione di cationi appropriati consente di regolare finemente la distanza interstrato e di modulare l'ambiente dielettrico. Il sale alogenuro di triptamina, noto come triptammonio alogenuro, è un composto aromatico ricco di azoto che combina le proprietà di un gruppo indolico con un gruppo amminico alifatico. Gli atomi di azoto nella struttura molecolare del bromuro di triptammonio possono offrire diversi vantaggi: i) il gruppo amminico può facilitare forti interazioni di legame a idrogeno con lo strato inorganico PbX_6 . ii) La struttura aromatica coniugata del gruppo indolico può migliorare le interazioni π - π , aumentando le proprietà di trasporto della carica. Abbiamo quindi utilizzato bromuro di triptammonio (TPA) per sintetizzare microcristalli di perovskite 2D, nello specifico TPA_2PbBr_4 , tramite metodi di evaporazione lenta. Lo spettro di assorbimento ottico di questi cristalli ha rivelato un assorbimento a 395 nm, indicando un band gap ottico di circa 3 eV. Lo spettro di fotoluminescenza (PL) della perovskite 2D TPA_2PbBr_4 mostra un picco di luminescenza netto a 410 nm. Il pattern di diffrazione a raggi X (XRD) della perovskite 2D TPA_2PbBr_4 presenta una serie di picchi periodici ben definiti con una forte orientazione preferenziale, tipica di questi sistemi. L'analisi NMR al 1H ha confermato il legame di coordinazione tra gli atomi di azoto del triptammonio e l'ione Pb^{2+} , oltre al legame a idrogeno tra l'idrogeno del triptammonio e il bromuro di $PbBr_2$.

La struttura cristallina perovskitica bidimensionale (2D) a strati di TPA_2PbBr_4 è stata investigata mediante analisi di diffrazione a raggi X su singolo cristallo. L'immagine ottica di un microflake di TPA_2PbBr_4 rivela una morfologia ben definita a piattello, tipicamente osservata nelle perovskiti 2D stratificate. Il composto cristallizza nel gruppo spaziale tetragonale $Pbca$. I cristalli adottano un'architettura di perovskite a strati 2D, costituita da ottaedri $(PbBr_6)^{4-}$ connessi tramite i vertici e da strati di cationi TPA^+ che occupano lo spazio tra gli strati inorganici bidimensionali. Lo strato inorganico presenta una disposizione sfalsata tra i fogli adiacenti, con una distanza interstrato di 19.1 Å.

La struttura del TPA_2PbBr_4 è stata ulteriormente analizzata mediante diffrazione a raggi X su polveri (p-XRD). I pattern di p-XRD del film sottile e dei microflakes di TPA_2PbBr_4 mostrano picchi di diffrazione nitidi e ben definiti, con un orientamento preferenziale della famiglia di piani (0 0 1), caratteristica tipica delle perovskiti ibride 2D stratificate. Per ridurre l'effetto del forte orientamento preferenziale del TPA_2PbBr_4 , i microflakes sono stati macinati prima della misura; in questo caso, sono comparse ulteriori riflessioni nel p-XRD che coincidevano bene con quelle simulate. I pattern di diffrazione di tutte le forme del campione risultano coerenti, confermando l'identità strutturale della stessa fase cristallografica.

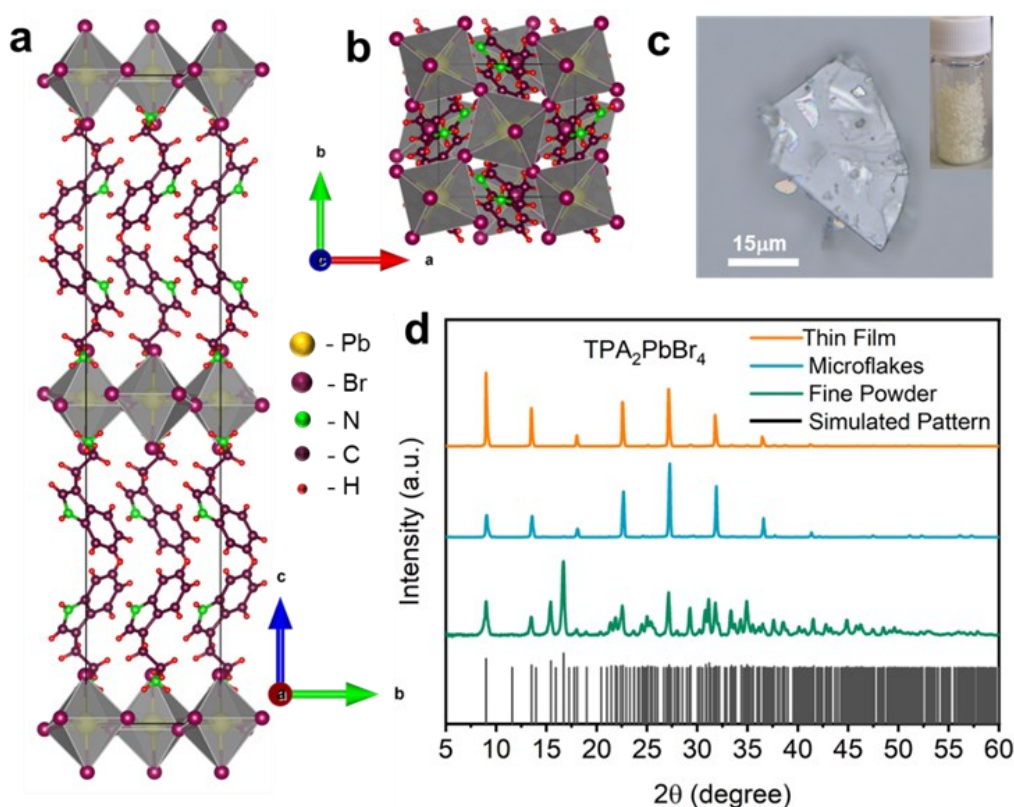


Figura 6. (a-b) Struttura cristallina singola della perovskite 2D TPA₂PbBr₄ lungo gli assi *c* e *a*. (c) Immagine ottica di un microflake di TPA₂PbBr₄. (d) Pattern di p-XRD della perovskite TPA₂PbBr₄.

Le proprietà ottiche della perovskite stratificata 2D TPA₂PbBr₄ sono state investigate in film sottile e in microcristalli mediante spettroscopia di assorbimento UV-Visibile e fotoluminescenza (PL). Gli spettri di assorbimento dei microflakes e del film policristallino sottile hanno evidenziato forti picchi eccitonici rispettivamente a 396 nm e 394 nm. Il band gap ottico (E_g) di 2.9 eV è stato determinato sulla base del diagramma di Tauc.

L'analisi degli spettri di PL ha mostrato che i microflakes di TPA₂PbBr₄ presentano un picco di emissione PL a 420 nm, leggermente più ampio rispetto al film sottile, il quale mostra un picco di emissione PL a 407 nm, quindi più spostato verso il blu. L'emissione più ampia nei microflakes può essere attribuita a stati di trappola in TPA₂PbBr₄, derivanti dall'accoppiamento elettrone-fonone alla superficie. Le misure di decadimento PL risolto nel tempo hanno inoltre evidenziato una vita media di PL leggermente più lunga per i microflakes di TPA₂PbBr₄ (3.2 ns), rispetto al film sottile (circa 2.18 ns), suggerendo una ridotta ricombinazione non radiativa nei microflakes.

Per indagare le interazioni chimiche alla base della formazione della perovskite, sono state condotte misure di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e di spettroscopia ¹H NMR. Lo spettro XPS del picco N1s del film sottile 2D di TPA₂PbBr₄ rivela due distinti picchi a 401.4 eV e 399.5 eV, corrispondenti rispettivamente al gruppo amminico protonato (-NH₃⁺) e al gruppo -NH di tipo indolico. Il picco ad energia di legame più alta indica la presenza di un azoto positivamente carico in TPA⁺, mentre il picco a energia più bassa evidenzia una coordinazione parziale tra il gruppo -NH e Pb²⁺.

La Figura 7 mostra gli spettri NMR di TPA-Br e della miscela TPA-Br:PbBr₂ in DMSO-d₆. Il confronto degli spettri del ligando TPA-Br prima e dopo la miscelazione con PbBr₂ ha rivelato spostamenti chimici significativi e un allargamento delle risonanze protoniche, principalmente nella regione aromatica. Dopo la miscelazione di TPA-Br e PbBr₂, è stato osservato un evidente spostamento chimico da 10.97 ppm e 7.81 ppm a 10.95 ppm e 7.76 ppm, suggerendo interazioni intermolecolari tra gli atomi di azoto del TPA e PbBr₂, anche in soluzione.

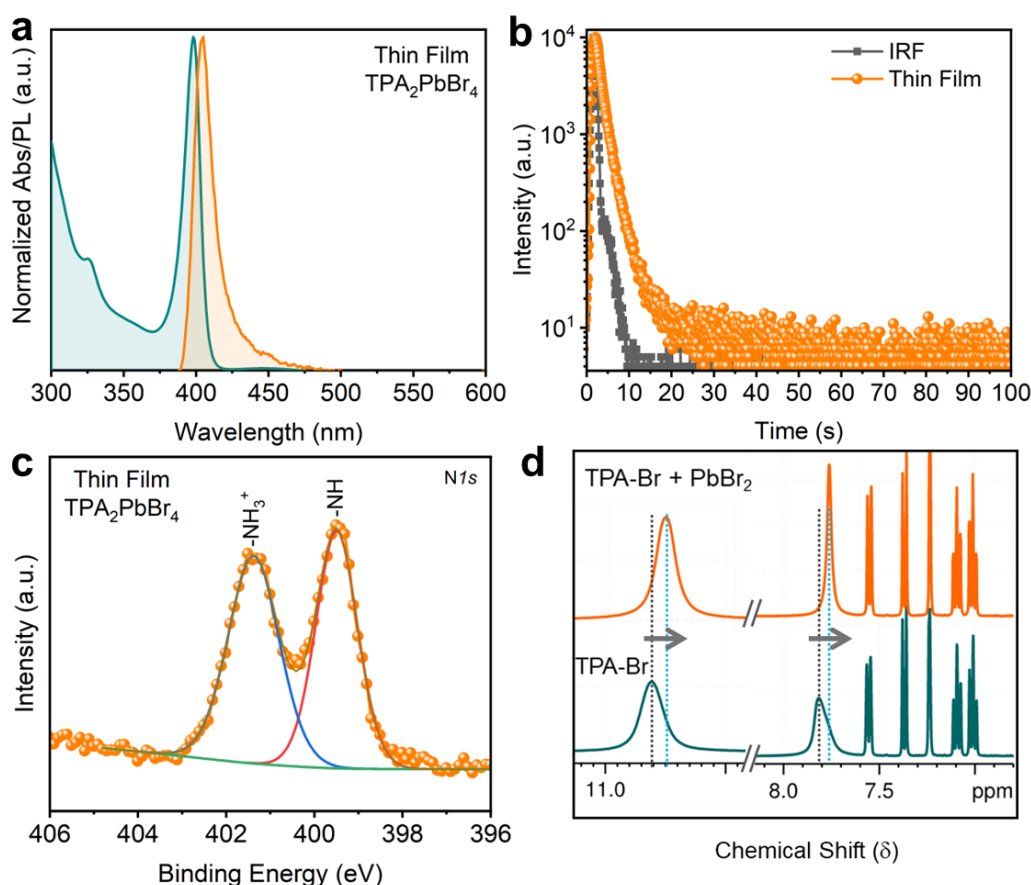


Figura 7. (a-b) Spettri UV-Visibile e di fotoluminescenza del film sottile di perovskite stratificata bi-dimensionale TPA₂PbBr₄. (c) Decadimento della PL del film sottile di perovskite stratificata bidimensionale TPA₂PbBr₄. (d) Spettri XPS del picco N1s del film sottile stratificato bidimensionale TPA₂PbBr₄. (e-f) Spettri di ¹H NMR della perovskite stratificata bidimensionale TPA₂PbBr₄ e del sale bromuro di triptammonio.

Abbiamo sviluppato anche la sintesi di perovskiti doppie stratificate. Queste hanno una struttura generale A₂BB'X₈, dove A è un catione organico ammonico, X è un anione alogenuro, B è un metallo monovalente e B' un metallo trivalente, organizzati in uno strato inorganico di ottaedri BX₆ e B'X₆ connessi tra loro e separati da cationi ammonici organici che fungono da spaziatori. Queste strutture sono state ampiamente studiate per Cloruri e Bromuri, mentre gli esempi noti per gli Ioduri sono ancora limitati. Strutture di questo tipo sono state realizzate utilizzando l'iniezione rapida di un precursore altamente reattivo (in questo caso ioduro di trimetilsilile). Con il nostro nuovo approccio, abbiamo identificato tre nuove strutture, di stechiometria (RNH₄)₂AgBiI₈ basate su spaziatori

amminici alifatici lineari (RNH_4 : decilammonio, dodecilammonio e tetradecilammonio), che in precedenza erano stati ampiamente trascurati poiché si presumeva fosse necessario l'uso di ammine con forti interazioni e capacità di dirigere la struttura, contenenti eteroatomi o gruppi aromatici. Le nostre nuove strutture sono state completamente risolte mediante diffrazione a raggi X su cristallo singolo.

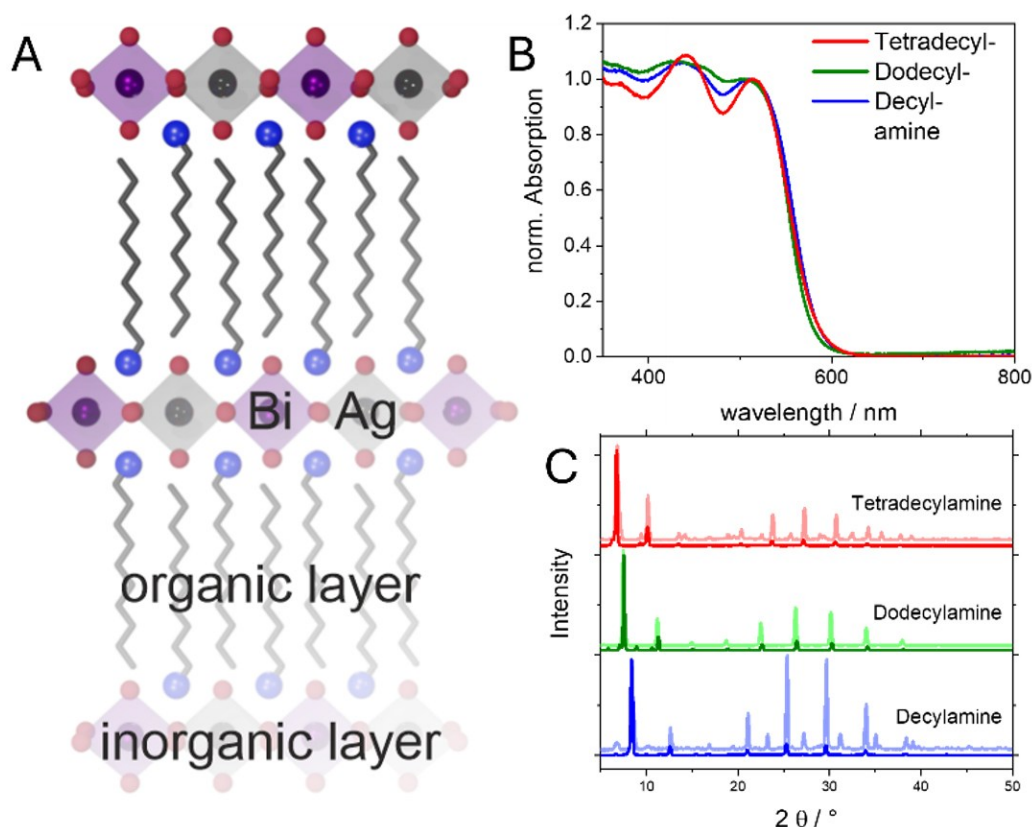


Figura 8. Perovskiti doppie iodurate stratificate. (A) Rappresentazione schematica della struttura. (B) Proprietà ottiche di queste strutture in funzione dell'ammina utilizzata. (C) Spettri di diffrazione di polveri orientate (traccia chiara) e film sottili preparati (traccia scura), indicanti una struttura stratificata. (D) Vista della struttura lungo l'asse [001]. (E) Misura della fotoconduzione del campione a base di dodecilammina.

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

Sistemi core@shell di InAs@InP e InAs@InP@ZnSe sono stati sintetizzati per la prima volta dal nostro gruppo utilizzando solo precursori a ridotto costo e tossicità, nello specifico amino-As e amino-P. Inoltre, potendo controllare lo spessore della shell di InP, è stato possibile anche studiare per la prima volta nel dettaglio, tramite misure ottiche e modelli atomici, l'allineamento delle bande in questi quantum dots. È emerso che, contrariamente a quanto avviene nei corrispettivi materiali di volume, alla nanoscala l'allineamento delle bande non porta ad un sistema di tipo-I o quasi-tipo-II come ipotizzato in precedenti lavori, ma di fatto gli eccitoni non riescono ad essere confinati nel core di InAs e possono delocalizzarsi anche nella shell di InP. Questa caratteristica potrebbe essere

sfruttata per ottenere celle fotovoltaiche a base di InAs@InP. Inoltre, il rivestimento di questi nanocristalli con ZnSe ha portato ad efficienze di PL record per questo tipo di sistemi.

Nel lavoro sui nanocristalli di InAs ottenuti con TMS-As e con l'ausilio di trioctilammina abbiamo mostrato come il processo di sintesi più sviluppato in letteratura, basato su TMS-As e dioctilammina, avesse dei punti deboli. Nello specifico abbiamo mostrato che il metodo "tradizionale" porta ad ottenere NC con caratteristiche ottiche migliori (in termini di assorbimento) ma anche alla formazione di sottoprodotti indesiderati dovuti alla generazione in-situ di acqua. Questi sottoprodotti non solo risultano molto complessi da rimuovere ma portano ad compromettere la stabilità colloidale dei NC. Il nostro lavoro mostra che il rimpiazzo di dioctilammina con trioctilammina porta ad ottenere NC con caratteristiche ottiche analoghe ma evita la formazione di acqua e quindi di sottoprodotti indesiderati. I NC ottenuti con il nostro metodo risultano quindi interessanti a livello industriale in quanto privi delle problematiche sopra elencate.

L'uso di cationi metallici esogeni per la sintesi di CsPbBr₃ non era mai stato mostrato in precedenza. L'utilizzo di questi cationi porta a diversi vantaggi innovativi: i) permettono un consumo "sostenibile" del Pb con rese pari al 100%, mentre i metodi pubblicati fino ad ora portano ad una resa in Pb del 50% circa; ii) i cationi esogeni permettono di ottenere PLQY molto elevati, mai ottenuti in precedenza con passivazione superficiale di tipo Cs-oleato.

Abbiamo mostrato per la prima volta l'effettiva possibilità di utilizzare sali di fosfonio quaternari come leganti per NC di CsPbBr₃. L'utilizzo di questi leganti porta ad ottenere sistemi aventi non solo alta PLQY ma anche una stabilità all'aria superiore a quanto raggiunto fino ad ora.

Le eterostrutture epitassiali di CsPbCl₃-PbS sono state modellizzate per la prima volta. Grazie a questi modelli è stato possibile determinarne la struttura elettronica con calcoli quantomeccanici, e di relazionare i risultati di questi calcoli con i dati sperimentali di spettroscopia ottica.

La sintesi e caratterizzazione dei cristalli di perovskite 2D Tryp₂PbBr₄ e delle doppie perovskiti stratificate a base di Ag e Bi non sono mai stati riportati precedentemente.

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, 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) Z. Liu, J. Llusar, H. H. Karakkal, D. Zhu, Y. P. Ivanov, M. Prato, G. Divitini, S. Brovelli, I. Infante, L. De Trizio, L. Manna, Amino-Arsine and Amino-Phosphine Based Synthesis of InAs@InP@ZnSe core@shell@shell Quantum Dots. *Adv. Energy Mater.* **2024**, 14, 2402246. DOI:10.1002/aenm.202402246.

2) Fulvio Bellato, Michele Ferri, Dongxu Zhu, Thi-Hong-Hanh Le, Abinaya Annamalai, Martina Rizzo, Irene Martin, Luca Goldoni, Rosaria Brescia, Mirko Prato, Luca De Trizio, Ilka Kriegel, and Liberato Manna, Indium Arsenide Quantum Dot Derived Catalyst for Selective CO₂ Electrochemical Reduction to Formate. *ACS Energy Letters* **2024** 9 (3), 1097-1102. DOI: 10.1021/acsenenergylett.4c00295

- 3) Zhanzhao Li, Luca Goldoni, Ye Wu, Muhammad Imran, Yurii P. Ivanov, Giorgio Divitini, Juliette Zito, Iyyappa Rajan Panneerselvam, Dmitry Baranov, Ivan Infante, Luca De Trizio, and Liberato Manna, Exogenous Metal Cations in the Synthesis of CsPbBr₃ Nanocrystals and Their Interplay with Tertiary Amines. *Journal of the American Chemical Society* **2024** 146 (30), 20636-20648. DOI: 10.1021/jacs.4c03084

- 4) Clara Otero-Martínez, Matteo L. Zaffalon, Yurii P. Ivanov, Nikolaos Livakas, Luca Goldoni, Giorgio Divitini, Sankalpa Bora, Gabriele Saleh, Francesco Meinardi, Andrea Fratelli, Sudip Chakraborty, Lakshminarayana Polavarapu, Sergio Brovelli, and Liberato Manna, Ultrasmall CsPbBr₃ Blue Emissive Perovskite Quantum Dots Using K-Alloyed Cs₄PbBr₆ Nanocrystals as Precursors. *ACS Energy Letters* **2024** 9 (5), 2367-2377. DOI: 10.1021/acsenenergylett.4c00693

- 5) Nikolaos Livakas, Juliette Zito, Yurii P. Ivanov, Clara Otero-Martínez, Giorgio Divitini, Ivan Infante, and Liberato Manna, Nanocrystal Heterostructures Based on Halide Perovskites and Metal Sulfides”, *Journal of the American Chemical Society*, **2024**, 146 (40), 27571–27582, DOI: 10.1021/jacs.4c08565

- 6) Meenakshi Pegu, Hossein Roshan, Clara Otero-Martínez, Luca Goldoni, Juliette Zito, Nikolaos Livakas, Pascal Rusch, Francesco De Boni, Francesco Di Stasio, Ivan Infante, Luca De Trizio, Liberato Manna, Improving the Stability of Colloidal CsPbBr₃ Nanocrystals with an Alkylphosphonium Bromide as Surface Ligand Pair. *ACS Energy Letters* **2025**, 10 (5), 2268-2276 DOI: 10.1021/acsenenergylett.5c00124.

- 7) Satyaprakash Panda, Lutfan Sinatra, Khursand E. Yorov, Galih R. Suwito, Alexander Bessonov, Marat Lutfullin, Luca Goldoni, Rosaria Brescia, Mirko Prato, Giorgio Divitini, Luca De Trizio, Liberato Manna, Tri-octylamine Coupled with Tris(trimethylsilyl)-As Yields InAs Quantum Dots Free from Si-based Byproducts. *Journal of the American Chemical Society*, **2025**, under review.

- 8) Dongxu Zhu, Jordi Llusar, Aswin Asaithambi, Zheming Liu, René Bes, Damien Prieur, Hiba Haneena Karakkal, Mirko Prato, Sergio Brovelli, Gabriele Saleh, Satyaprakash Panda, Ivan Infante, Luca De Trizio, Liberato Manna, Unveiling the Role of ZnCl₂ in Enhancing the Photoluminescence Efficiency of Amino-As-Based InAs@ZnSe Quantum Dots. *ACS Nano*, **2025**, under review.

- 9) Satyaprakash Panda, Dongxu Zhu, Luca Goldoni, Aswin Asaithambi, Rosaria Brescia, Gabriele Saleh, Luca De Trizio and Liberato Manna, Overcoming the Short-Wave Infrared Barrier in the Photoluminescence of Amino-As-Based InAs Quantum Dots. *Advanced Optical Materials*, **2025**, just accepted.

10 Eventi di disseminazione

L. Manna & S. Toso: presentazione al Festival della scienza Genova 24/10/2024

L. Manna: presentazione all'Accademia Ligure di Scienze e Lettere 7/11/24

L. Manna: presentazione conferenza Mastus 4/3/2024

L. Manna: presentazione Workshop Prometeo 19/12/2024

D. Zhu: presentazione al «MRS Fall Meeting&Exhibit” Boston, Massachusetts, 3/12/2024

S. Toso: presentazione al XTOP 2024 Marsiglia, 17-22 Marzo Carry-le-Rouet

M. Pegu: presentazione al "Nanoinnovation” Roma, 9-13/9/2024

11 Descrizione dei risultati ottenuti

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