

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

D1.18 - Device aventi quali materiali attivi nanocristalli ottimizzati e relative caratterizzazioni

Liberato Manna, Luca De Trizio

**ISTITUTO
ITALIANO DI
TECNOLOGIA**

D1.18 - Device aventi quali materiali attivi nanocristalli ottimizzati e relative caratterizzazioni

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.....	11
3	Prodotti attesi.....	11
4	Prodotti ottenuti.....	11
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	11
6	Sintesi delle attività svolte	12
7	Dettaglio delle attività svolte	12
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	13
9	Pubblicazioni scientifiche	13
10	Eventi di disseminazione	13
11	Descrizione dei risultati ottenuti	14

Indice delle figure

Figura 1	pagina 5
Figura 2	pagina 6
Figura 3	pagina 7
Figura 4	pagina 9
Figura 5	pagina 10
Figura 6	pagina 11

1 Risultati attesi

Applicazione dei nanocristalli ottimizzati, realizzati nel deliverable 1.17, come materiali attivi in devices che includono celle solari, fotodetectors e LEDs.

2 Risultati ottenuti

I nanocristalli InAs@ZnSe ad alta efficienza, sviluppati nell'ambito del precedente deliverable sono stati impiegati in dispositivi optoelettronici, nello specifico diodi emettitori di luce (LED). I dispositivi realizzati hanno raggiunto un'efficienza quantica esterna (EQE) del 13.3%, una tensione di accensione di 1.5 V e una radianza massima di $12 \text{ Wsr}^{-1}\text{m}^{-2}$. È importante sottolineare che i LED mostrano un ampio intervallo dinamico di emissione, caratterizzato da una correlazione quasi lineare tra l'intensità di emissione e la densità di corrente, un risultato che può essere attribuito ad una efficiente passivazione fornita dalla shell spessa di ZnSe.

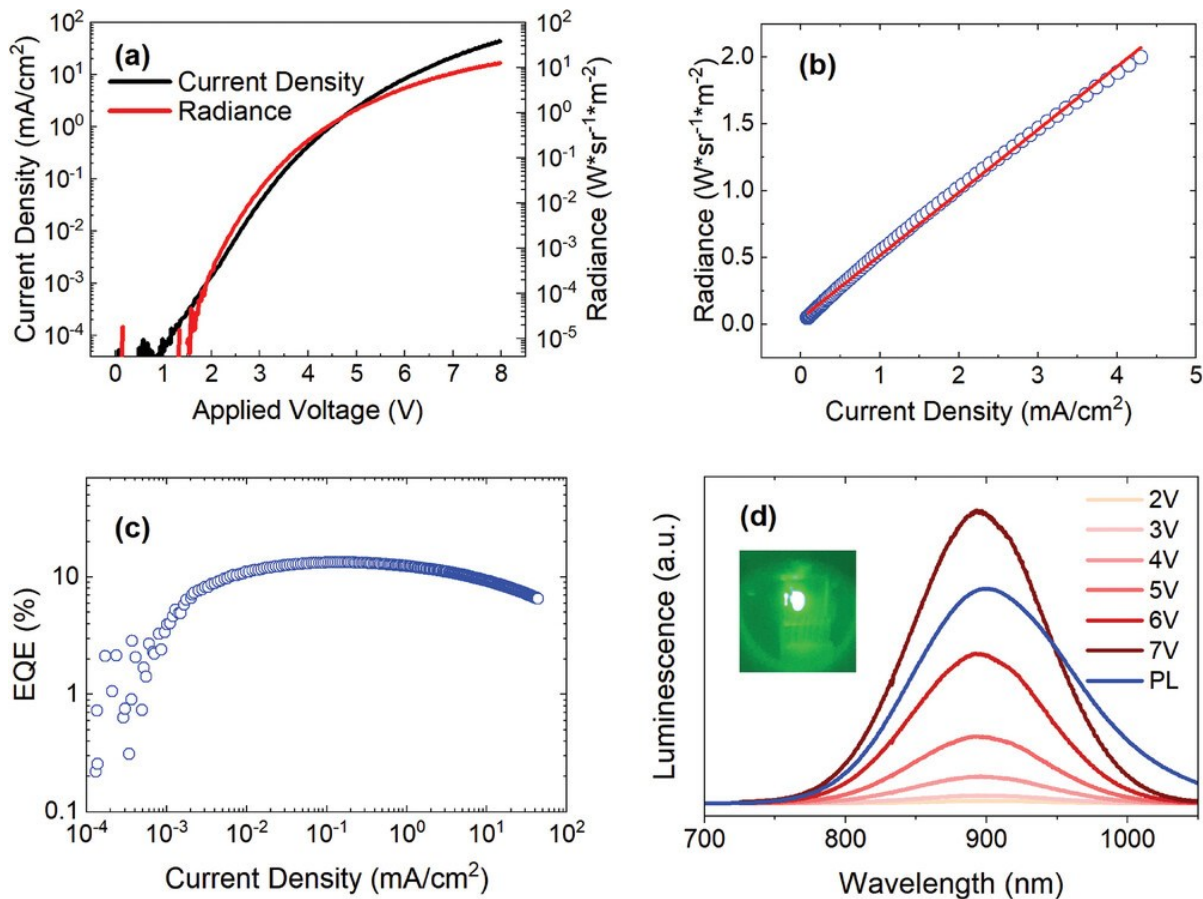


Figura 1. a) Intensità di emissione (radianza) e densità di corrente del LED campione a base di InAs@ZnSe in funzione della tensione applicata. b) Radianza del dispositivo campione in funzione della densità di corrente. c) Efficienza quantica esterna del dispositivo campione in funzione della densità di corrente. d) Spettro di elettroluminescenza a tensione applicata crescente e spettro di fotoluminescenza.

L'elevata stabilità all'aria dei nanocristalli (NCs) di CsPbBr_3 passivati da TTP-Br, mostrati nel precedente deliverable, sono stati testati in dispositivi optoelettronici, in particolare LED. I LED sono stati realizzati con una struttura convenzionale, in cui lo strato emissivo è posto tra uno strato di trasporto di lacune (HTL) e uno di elettroni (ETL). Sono stati testati Poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)ammina] (PTAA) e Poli(9-vinilcarbazolo) (PVK) come HTL e 2,2',2''-(1,3,5-Benzintril)-tris(1-fenil-1H-benzimidazolo) (TPBi) come ETL. È stata confrontata un'architettura a doppio HTL (ITO/PEDOT:PSS/PTAA/PVK/TTP-Br- CsPbBr_3 /TPBi/LiF/Al) con configurazioni a singolo HTL (solo PTAA o PVK). PEDOT:PSS sta ad indicare la combinazione di Poli(3,4-etilenediossiofene) e polistirene solfonato. L'efficienza quantica esterna (EQE) dei dispositivi a doppio HTL si è rivelata la migliore una volta ottimizzati l'allineamento delle bande e quindi portando ad un equilibrio delle cariche nello strato attivo. L'analisi di spettroscopia fotoelettronica ultravioletta (UPS) e gli spettri di assorbimento hanno confermato un allineamento energetico degli strati in linea con lavori pubblicati in letteratura. Lo spettro di elettroluminescenza (EL) ha mostrato un picco di emissione a 516 nm (FWHM 18 nm), corrispondente alla fotoluminescenza (PL) del film di NC, con un leggero red shift e senza la presenza di altri picchi, escludendo la presenza di trappole profonde. Le coordinate CIE ($x = 0.084$, $y = 0.775$) del LED indicano un'emissione verde altamente satura, di notevole interesse per applicazioni in display. I LED hanno mostrato una tensione di accensione tra 2.6-3V, con il miglior dispositivo che ha raggiunto una luminanza $>10000 \text{ cd/m}^2$ a 43 mA/cm^2 . La EQE massima è stata del 17.2% a 2600 cd/m^2 (4.3V, 5.8 mA/cm^2), evidenziando un miglioramento significativo rispetto ai LED basati su NCs con leganti a catena lunga.

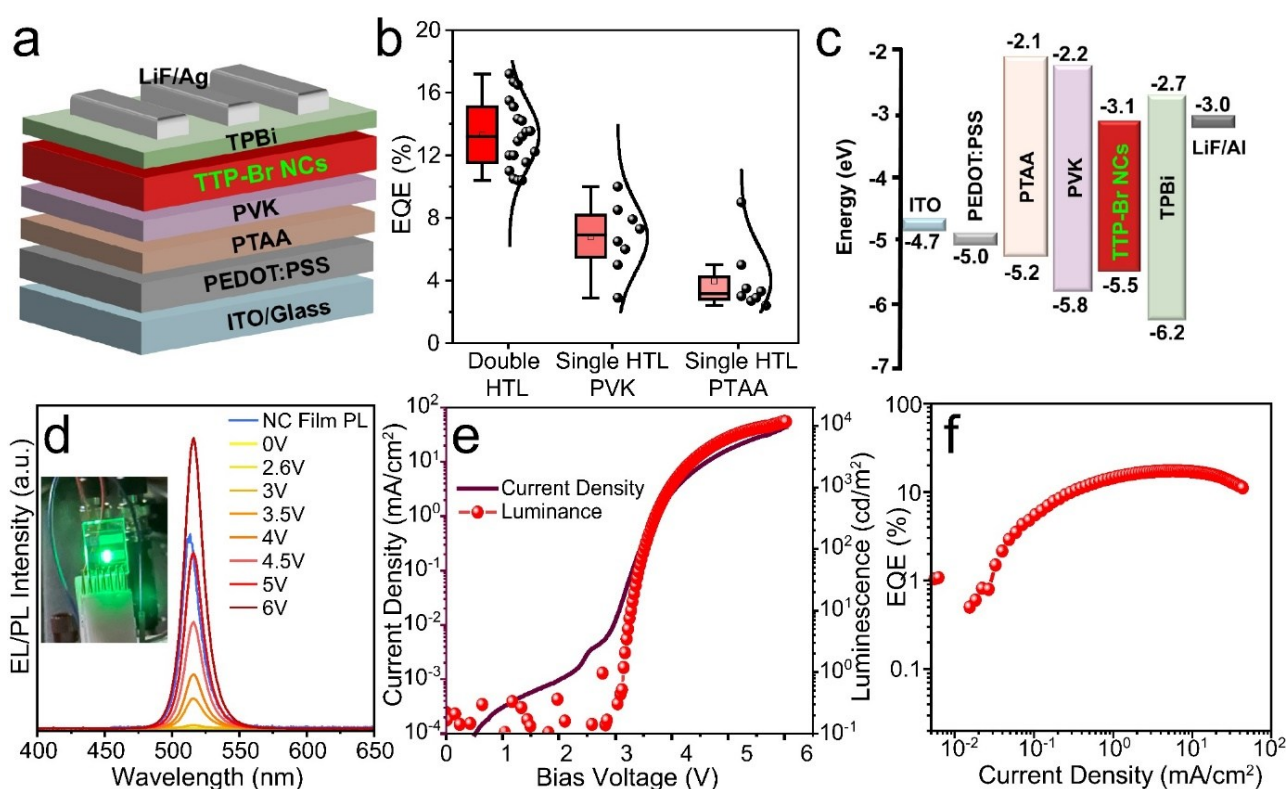


Figura 2. Caratteristiche dei dispositivi a base di NC di CsPbBr_3 passivati con TTP-Br (a) Configurazione del dispositivo LED con doppio HTL. (b) Statistiche dei valori di EQE dei LED con configurazione a doppio o singolo HTL. (c) Allineamento delle bande energetiche dei NC e degli strati di iniezione di carica. (d) Spettro PL del film di NC e spettri EL del LED con doppio HTL a diverse tensioni applicate. (e) Curve di densità di corrente e luminanza in funzione della tensione applicata per il dispositivo LED con doppio

HTL dalle migliori prestazioni. (f) EQE in funzione della densità di corrente per il dispositivo LED con doppio HTL.

Le performance optoelettroniche dei fotorivelatori a base di $\text{TPA}_2\text{PbBr}_4$ sono state valutate irraggiando il device con diverse potenze di illuminazione e registrando le caratteristiche di risposta. Abbiamo realizzato fotorivelatori planare per l'ultravioletto (UV) utilizzando una struttura del tipo $\text{Si-SiO}_2/\text{TPA}_2\text{PbBr}_4/\text{Au}$. La tensione (V_{ds}) è stata applicata tra i contatti di drain e source. Sono state misurate le caratteristiche corrente-tensione (I-V) del dispositivo, sia in condizioni di buio che di illuminazione, a diverse densità di potenza (tutte a $\lambda = 385 \text{ nm}$). Sotto illuminazione, le curve I-V mostrano un aumento progressivo della fotocorrente nell'intervallo di $V_{ds} \pm 1 \text{ V}$, indicando un'efficiente raccolta dei portatori e la natura fotoconduttiva del dispositivo a base di $\text{TPA}_2\text{PbBr}_4$.

Le misure dinamiche di fotocorrente dipendente dal tempo, effettuate sotto incrementi sequenziali di intensità luminosa, sono riportate. Ad ogni step di illuminazione, la corrente aumenta e si stabilizza rapidamente per tutte le intensità luminose, per poi calare bruscamente alla rimozione della luce, dimostrando una buona risposta e sensibilità alla luce. I valori di corrente mostrano un aumento costante con l'aumentare delle densità di potenza, confermando l'ampio intervallo dinamico di rivelazione della luce dei fotorivelatori a base di $\text{TPA}_2\text{PbBr}_4$.

Durante ripetute commutazioni ON/OFF, la fotocorrente mantiene un'ampiezza costante e un buon comportamento di switching, senza segni di degradazione, sottolineando la reversibilità del trasporto di carica fotoindotto. Questi risultati suggeriscono che i fotorivelatori a base di $\text{TPA}_2\text{PbBr}_4$ presentano un comportamento fotoresponsivo stabile e modulabile.

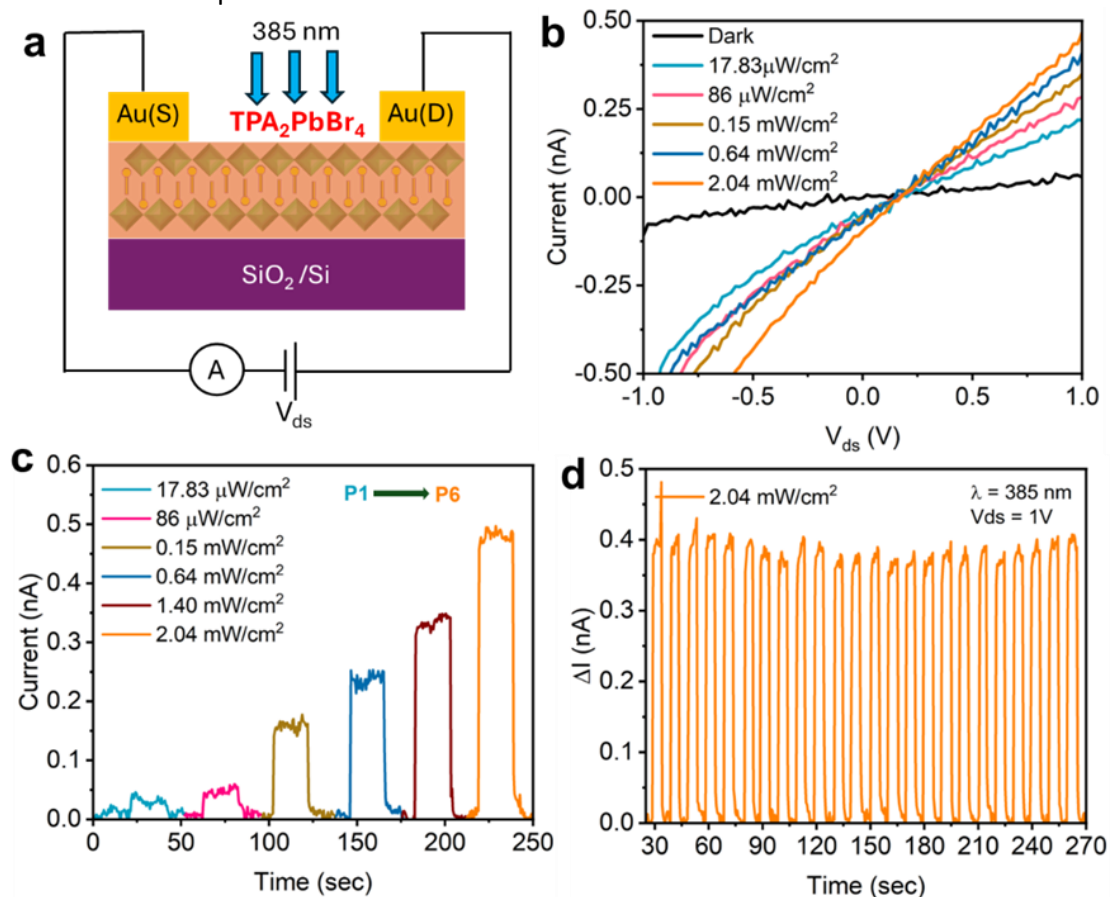


Figura 3. (a) Configurazione del dispositivo planare a base di perovskite stratificata bidimensionale $\text{TPA}_2\text{PbBr}_4$. (b) Caratteristiche I-V di un dispositivo planare a base di perovskite stratificata bidimensionale $\text{TPA}_2\text{PbBr}_4$ a diverse intensità luminose. (c) Foto-risposta della perovskite stratificata

bidimensionale $\text{TPA}_2\text{PbBr}_4$ sotto illuminazione LED a 385 nm con differenti intensità di potenza. (d) Curva di stabilità della perovskite stratificata bidimensionale $\text{TPA}_2\text{PbBr}_4$ sotto illuminazione continua LED a 385 nm.

Per valutare le prestazioni dei fotorivelatori a base di perovskite stratificata bidimensionale $\text{TPA}_2\text{PbBr}_4$, sono stati analizzati i parametri chiave del dispositivo, quali la responsività (R), la detectivity (D^*) ed il tempo di risposta, parametri fondamentali per stimare il merito complessivo di qualsiasi fotorivelatore. All'aumentare della potenza, la responsività dei fotorivelatori a base di $\text{TPA}_2\text{PbBr}_4$ diminuisce, come ampiamente documentato in letteratura. La massima responsività del dispositivo supera i 4.2 mA/W, mentre la detectivity è di circa 1.44×10^{10} Jones, evidenziando la sensibilità del dispositivo a segnali luminosi deboli.

Il comportamento della fotocorrente dipendente dalla potenza è stato ulteriormente analizzato, mostrando un grafico log/log della fotocorrente in funzione della densità di potenza. La risposta in fotocorrente, al variare delle intensità luminose, rivela una correlazione lineare. Questo comportamento è caratteristico dei fotorivelatori a semiconduttore ed è dovuto ai processi intrinseci di generazione, intrappolamento e ricombinazione delle coppie eccitone.

Il tempo di risposta è stato determinato mediante il metodo ampiamente accettato del 90%-10% (a densità di potenza di 0.15 mW/cm²). Il tempo di salita misurato è di circa 0.40 s, mentre il tempo di discesa è di 1.23 s.

La selettività spettrale dei fotorivelatori a base di $\text{TPA}_2\text{PbBr}_4$ è stata analizzata utilizzando sorgenti a diverse lunghezze d'onda. All'esposizione a radiazione luminosa di 300 nm, 365 nm e 385 nm, il dispositivo ha mostrato segnali di fotocorrente intensi e riproducibili, mentre non è stata osservata alcuna risposta significativa oltre 421 nm. Questo risultato evidenzia la natura a banda stretta del dispositivo, influenzata dall'ampio band gap ottico e dal marcato bordo di assorbimento eccitonico a 395 nm tipico della perovskite stratificata bidimensionale $\text{TPA}_2\text{PbBr}_4$.

La totale assenza di foto-risposta oltre 420 nm conferma il comportamento selettivo nell'UV o a banda stretta, rendendo i PDs a base di $\text{TPA}_2\text{PbBr}_4$ altamente idonei ad applicazioni che richiedono il blocco della luce visibile e infrarossa.

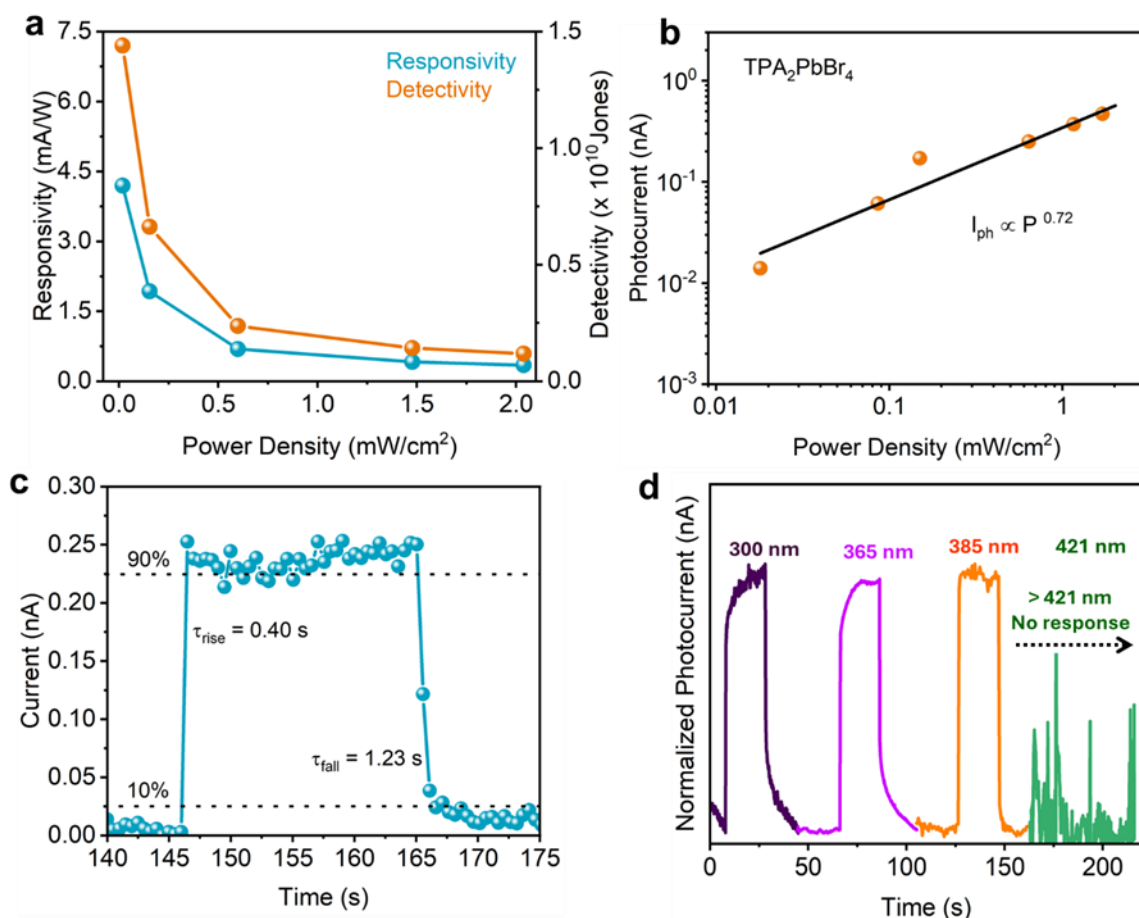


Figura 4. (a) Il tempo di risposta del dispositivo a base di perovskite stratificata bidimensionale TPA₂PbBr₄ è stato calcolato utilizzando il metodo 90%-10% a partire da un singolo ciclo della curva dinamica di foto-risposta sotto eccitazione a 385 nm. (b) Responsivity e detectivity del dispositivo a base di TPA₂PbBr₄ in funzione della densità di potenza, a tensione di polarizzazione fissa di 1 V e lunghezza d'onda di eccitazione di 385 nm. (c) Grafico log-log della densità di potenza rispetto alla fotocorrente sotto eccitazione a 385 nm con tensione di polarizzazione fissa di 1 V del dispositivo a base di TPA₂PbBr₄. (d) Foto-risposta dinamica normalizzata sotto diverse lunghezze d'onda di eccitazione (300–421 nm) a densità di potenza e tensione di polarizzazione fisse di 1 V del dispositivo a base di TPA₂PbBr₄.

I fotorivelatori a base di TPA₂PbBr₄ hanno mostrato una foto-risposta selettiva spettralmente fino a circa 400 nm, una bassa corrente di buio, buona responsivity e detectivity, e una stabile affidabilità operativa. Questi risultati confermano il TPA₂PbBr₄ come un candidato promettente per dispositivi optoelettronici a banda stretta selettiva basati su perovskiti a bassa dimensionalità.

Abbiamo fabbricato un fotorivelatore di radiazione ultravioletta (UV) di tipo planare basato sui microcristalli di perovskite 2D Tryp₂PbBr₄, utilizzando la configurazione Si-SiO₂/Tryp₂PbBr₄/Au. Le caratteristiche corrente-tensione (I-V) del dispositivo sono state misurate sia al buio che sotto illuminazione con un LED a 385 nm. La fotocorrente aumenta proporzionalmente all'intensità luminosa, poiché un maggior numero di fotoni genera un maggior numero di portatori di carica nel dispositivo. Abbiamo studiato la fotocorrente del dispositivo negli stati ON e OFF ed abbiamo osservato che negli stati ON (illuminazione con LED a 385 nm) la corrente è rimasta costante per tutta la durata del test.

Abbiamo inoltre fabbricato un fotorelatore UV di tipo verticale con configurazione n-i-p: ITO/SnO₂/Tryp₂PbBr₄/Spiro-OMeTAD/Au. E' stata misurata la fotocorrente del dispositivo negli stati ON e OFF sotto illuminazione LED a 385 nm a diverse intensità luminose e i risultati hanno mostrato una buona stabilità del dispositivo anche senza incapsulamento dopo 600 secondi di irradiazione continua sotto LED a 385 nm.

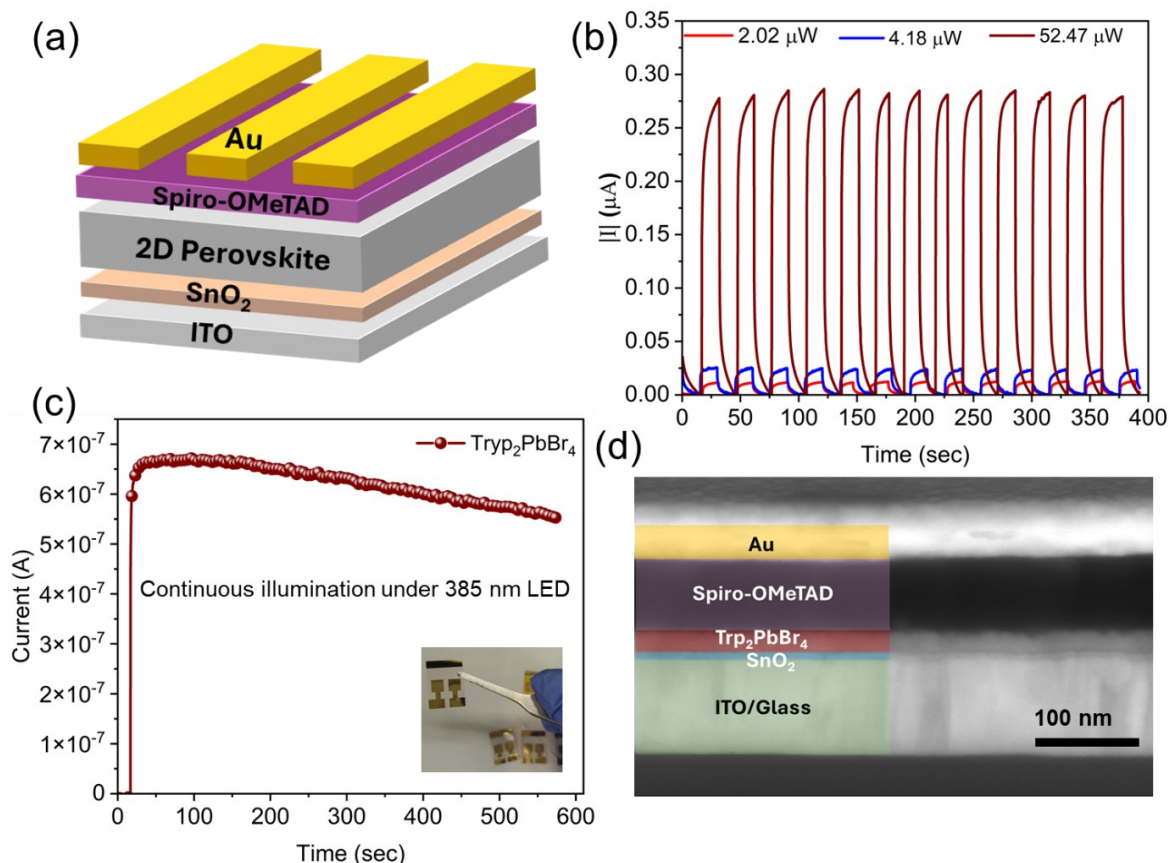


Figura 5. (a) Configurazione del dispositivo verticale basato su perovskite 2D Tryp₂PbBr₄. (b) Foto-risposta del device sotto illuminazione LED a 385 nm con diverse intensità luminose. (c) Curva di stabilità del dispositivo sotto illuminazione continua con LED a 385 nm. (d) Immagine SEM in sezione trasversale del dispositivo basato su perovskite 2D Tryp₂PbBr₄.

Abbiamo esteso il nuovo approccio di sintesi sviluppato per le doppie perovskiti iodurate stratificate (discusse nel precedente deliverable) ad altri spaziatori a base di ammine organiche quali la 2-fenossietilammina (PhOE). Abbiamo ottenuto cristalli con struttura caratterizzata da ottaedri BiI₆ isolati alternati a ioni di argento isolati, probabilmente a causa di maggiore "tilting" maggiore degli ottaedri. Questo materiale ha mostrato una fotoconduttività significativamente più elevata rispetto agli ioduri stratificati precedentemente descritti e sarà ulteriormente studiato per applicazioni fotovoltaiche.

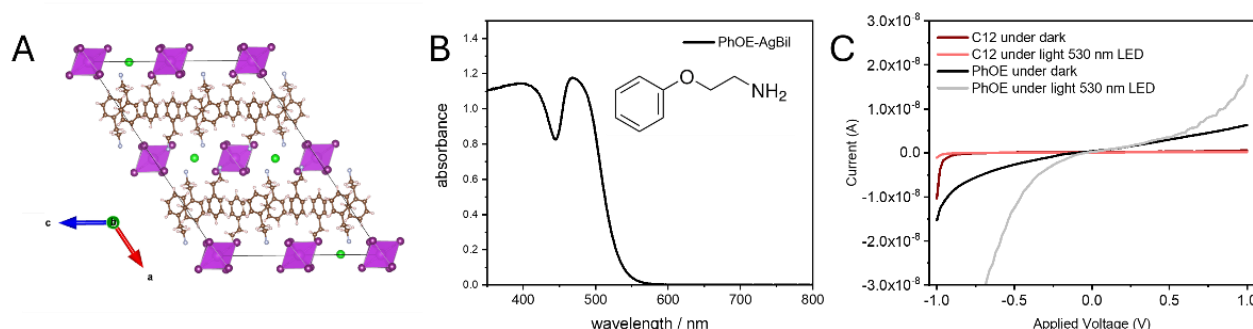


Figura 6. Ioduro stratificato a base di 2-fenossietilammina (PhOE). (a) Struttura vista lungo l'asse [010]. (b) Proprietà ottiche del film sottile (nell'inserto è mostrata la struttura molecolare della PhOE). (c) Misure di fotoconduzione dell'ioduro stratificato a base di PhOE confrontate con un campione basato su dodecilammina (C₁₂).

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

I risultati ottenuti con i LED basati su InAs@ZnSe sono paragonabili a quelli dei LED a base di nanocristalli di PbS all'avanguardia (stato dell'arte). Inoltre, va sottolineato non solo che i LED realizzati sono completamente conformi alla normativa RoHS, ma anche che i nanocristalli di InAs sono preparati tramite una via sintetica basata su un precursore non piroforico, economico e commercialmente disponibile, ovvero la tris(dimetilamino)-arsina.

Sebbene inferiore al valore di stato dell'arte (28.9%), l'efficienza dei LED ottenuti con NC di CsPbBr₃ passivati con TTP-Br rappresenta un avanzamento rispetto ai dispositivi realizzati fino ad ora con NC passivati con DDA-Br, che un legante di riferimento per questo tipo di sistemi e aventi efficienza massima del ~15%.

Non essendo mai stati sintetizzati prima d'ora, i cristalli di Tryp₂PbBr₄ le loro proprietà di elettriche e di foto conduzione e risposta non erano mai state studiate prima d'ora.

3 Prodotti attesi

Non esistono altri prodotti oltre a questo report.

4 Prodotti ottenuti

Non esistono altri prodotti oltre a questo report.

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 produzione di device optoelettronici utilizzando come strato attivo film di nanocristalli/microcristalli sintetizzati nella precedente deliverable. I device ottenuti sono stati poi caratterizzati per valutarne l'efficienza e per estrapolare le caratteristiche rilevanti dei materiali impiegati.

7 Dettaglio delle attività svolte

Per fabbricare i dispositivi LED a base di InAs e transistor a film sottile abbiamo utilizzato i nanocristalli sintetizzati nella precedente deliverable. Li abbiamo purificati utilizzando una combinazione di solventi come toluene e/o esano e antisolventi come etanolo, acetato di etile, isopropanolo e acetone. Questo passaggio ha garantito che venissero rimossi precursori non reagiti e sottoprodotti. Successivamente, abbiamo caratterizzato i nanocristalli utilizzando la microscopia fotoelettronica ultravioletta (UPS), ottenendo la posizione dei livelli energetici elettronici, al fine di identificare strati di trasporto di elettroni e buche adeguati. Abbiamo poi proseguito con la fabbricazione dei dispositivi all'interno di una glovebox riempita di azoto. Per fabbricare i LED, abbiamo depositato i nanocristalli come uno strato sottile su substrati di ossido di indio e stagno (ITO), utilizzando poi ZnO come materiali trasporto di elettroni e buche oppure polimeri come strato di trasporto di buche. Infine abbiamo depositato gli elettrodi metallici tramite evaporazione termica e maschere adeguate. Per i transistor a film sottile, abbiamo utilizzato un approccio simile, depositando i nanocristalli come strato attivo semiconduttore su substrati pre-patternati con elettrodi sorgente e drenaggio, ottimizzando il processo per garantire un trasporto di carica efficiente. Dopo la fabbricazione, abbiamo testato i dispositivi per valutare le loro prestazioni. Per i LED, abbiamo misurato le caratteristiche corrente-tensione tramite una sorgente Keithley e l'elettroluminescenza per valutare la luminosità e l'efficienza. Per i transistor, abbiamo analizzato le caratteristiche di trasferimento e di uscita per comprendere la mobilità delle cariche e il comportamento di commutazione.

I fotorivelatori sono stati realizzati partendo da vetrini ricoperti da ossido di stagno drogato al fluoro (FTO) oppure ossido di stagno drogato all'indio (ITO). Questi substrati sono stati puliti tramite ultrasuonificazione (soluzione acquosa di Hellmanex al 2% per 30 minuti) seguita da risciacquo con acqua deionizzata, acetone e, infine, isopropanolo (IPA). Infine, i substrati sono stati trattati con un pulitore al plasma di ossigeno per 15 minuti per rimuovere eventuali residui sulla superficie. Nanoparticelle di SnO_2 drogate con acido etilendiaminetetraacetico sono state depositate sui substrati ITO/FTO per formare lo strato di trasporto di elettroni. Il film risultante è stato trattato termicamente a 150°C per 15 minuti. La soluzione di perovskiti stratificate 2D è stata depositata per mezzo di spin-coating a 2000 rpm per 30 s. Successivamente, i substrati rivestiti con perovskiti 2D sono stati trattati termicamente a 80°C per 15 minuti su una piastra riscaldante. Una volta a temperatura ambiente, è stato depositato Spiro-OMeTAD (50 mM) disciolto in cloroformio per formare lo strato per il trasporto delle buche (HTM). Spiro-OMeTAD è stato drogato aggiungendo il sale di litio bis-(trifluorometilsulfonyl)imide (Li-TFSI) e 4-tert-butilpiridina (t-BP) nei rapporti molari di 0.5 e 3.3, rispettivamente. Questa deposizione è stata

effettuata per mezzo di spin-coating in glovebox a 4000 rpm per 30 s utilizzando 40 μ L della soluzione HTM.

Per la configurazione del dispositivo laterale, sono stati utilizzati substrati Si/SiO₂ seguendo un processo di pulizia simile a quello descritto in precedenza. Successivamente, le soluzioni di perovskiti stratificate 2D sono state depositate per spin-coating sui substrati Si/SiO₂ a 2000 rpm per 30 secondi. La fabbricazione del dispositivo è stata completata mediante evaporazione di uno strato di Au di 100 nm come catodo sotto vuoto ridotto (10-5 torr). Tutte le soluzioni sono state preparate all'interno di una glovebox riempita di argon con condizioni controllate di umidità e ossigeno (O₂ <10 ppm, H₂O < 2 ppm).

Per i fotorivelatori basati su campioni di perovskiti a strati 2D (dimensioni maschera: 30 μ m di lunghezza x 1 mm di larghezza, e maschera di area maggiore di 0.5 cm²), la caratterizzazione elettrica del dispositivo è stata eseguita utilizzando una stazione di sonda Suss MicroTec dotata di un microscopio Olympus. Le misurazioni di tensione e corrente continua sono state eseguite utilizzando un misuratore di sorgente Keithley 2614B. Per eccitare i campioni di perovskite, sono stati impiegati LED Thor Lab con emissione a 385 nm o 550 nm. Le misurazioni della potenza sono state effettuate utilizzando un misuratore di potenza Thor Lab (PM130D). Tutte le misurazioni sono state effettuate in condizioni ambientali.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non è stata utilizzata alcuna consulenza.

9 Pubblicazioni scientifiche

H. Roshan, D. Zhu, D. Piccinotti, J. Dai, M. De Franco, M. Barelli, M. Prato, L. De Trizio, L. Manna, F. Di Stasio, Near Infrared Light-Emitting Diodes Based on Colloidal InAs/ZnSe Core/Thick-Shell Quantum Dots. *Adv. Sci.* **2024**, 11, 2400734. DOI:10.1002/advs.202400734

Altre pubblicazioni sono in corso di preparazione.

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.