

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

D1.21 - Implementazione di un workflow computazionale per il calcolo automatizzato delle velocità di conversione dei precursori

Juliette Zito, Gabriele Saleh, Liberato Manna

**ISTITUTO
ITALIANO DI
TECNOLOGIA**

D1.21 - Implementazione di un workflow computazionale per il calcolo automatizzato delle velocità di conversione dei precursori

Juliette Zito (IIT), 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 1.18: Predisposizione codici e workflow per l'integrazione dati calcolati/ sperimentali

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

Indice delle figure

Figura 1 (a) Rappresentazione a sfere e bastoncini di (sinistra) un modello di NC CsPbCl ₃ cubico ~3,4 nm di lato e (destra) un modello di NC PbS cuboctaedrico ~3,0 nm di lato ottimizzato al livello DFT/PBE. (b) Preparazione del modello NC dell'eterostruttura tagliando i modelli PbS e CsPbCl ₃ lungo i piani evidenziati come linee rosse in (a) e allineandoli lungo l'asse [110] per adattarli alle immagini STEM sperimentali. (c) Grafico IPR e struttura elettronica del modello di eterostruttura CsPbCl ₃ /PbS calcolato a livello DFT/PBE. Il codice colore indica il contributo di ciascun dominio a ciascun orbitale molecolare. A destra sono riportati gli orbitali molecolari di frontiera.	9
Figura 2. Rappresentazione a sfere e bastoncini delle strutture dei complessi molecolari M(acetato) _x rilassate a livello DFT/PBE/DZVP.	9
Figura 3. Rappresentazione a sfera di un modello di NC CsPbBr ₃ da 2,4 nm che espone (a) sei piani {001} e due piani {111} e (b) due piani {001} e sei piani {110} nella rappresentazione cristallografica cubica. (c-e) Caratteristiche di legame per un ligando di ammonio terziario ancorato alle superfici (111), (001) e (110). Il codice colore utilizzato è il seguente: Cs: ciano; Pb: grigio; Br: rosa; C: marrone; N: blu; H: bianco.	10
Figura 4. Workflow del software Ogre per la predizione delle interfacce. (a) Ogre prende come input le strutture cristallografiche di due materiali, insieme ai limiti definiti dall'utente per la deformazione, l'area della supercella e gli indici di Miller dei piani reticolari da considerare. (b) Il "lattice matching step" identifica tutte le supercelle commensurabili che producono interfacce con domini corrispondenti all'interno dei limiti specificati. (c) Per le orientazioni epitassiali selezionate, il "interface generation step" crea tutte le possibili terminazioni superficiali per entrambi i materiali, e le combina per costruire modelli atomistici dell'interfaccia. (d) Per ogni modello, il "surface matching and ranking step" identifica il miglior registro epitassiale (cioè, lo spostamento laterale) e la distanza tra i due domini, utilizzando un potenziale elettrostatico veloce per valutare le energie. (e) Il risultato è un insieme di modelli atomistici classificati per stabilità. I modelli con punteggio più alto possono essere confrontati con i dati sperimentali disponibili, come dimostrato qui per una eterostruttura Pb ₄ S ₃ Br ₂ /CsPbBr ₃ (mostrati solo gli atomi pesanti per chiarezza). ...	12

1 Risultati attesi

Stima della velocità di conversione dei precursori attraverso modelli di machine learning; benchmark su leganti da testare in laboratorio; integrazione dati sperimentali con dati calcolati; selezione precursori da utilizzare nella sintesi di perovskiti e materiali III-V (es. InAs).

In generale, la LA associata a questo deliverable (LA1.18), prevede lo sviluppo di modelli e protocolli computazionali, per supportare la sintesi sperimentale (LA1.13, LA1.14, LA1.15) di nanocristalli. Tale supporto riguarda sia il nanocristallo in sé (composizione chimica), sia i leganti molecolari, i quali rivestono un'importanza fondamentale nella stabilizzazione colloidale dei nanocristalli e nell'ottimizzazione delle loro proprietà ottiche.

2 Risultati ottenuti

Simulazioni di chimica quantistica sono state effettuate su quantum dots (nanocristalli) innovativi di interesse tecnologico, in sinergia con le LA sperimentali 1.13, 1.14 e 1.15. I quantum dot presentano una vasta gamma di applicazioni tecnologiche, che spaziano dal fotovoltaico, all'emissione di luce (es. LED), alla catalisi¹. Grazie alle simulazioni da noi effettuate, è stato possibile comprendere la formazione, struttura, e proprietà ottiche di nanocristalli (quantum dots) complessi, per esempio quelli in cui due o più materiali coesistono nello stesso nanocristallo, e delle interazioni tra leganti e quantum dot non precedentemente noti in letteratura, come illustrato di seguito.

1. In un progetto di sintesi e caratterizzazione strutturale ed optoelettronica di eterostrutture nanocristalline basate su perovskiti alogenate di piombo e solfuro di piombo, simulazioni di chimica quantistica (density functional theory, DFT) sono state effettuate per comprendere le proprietà optoelettroniche di tali eterostrutture. I calcoli DFT hanno rivelato che i nanocristalli di $\text{Pb}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ e $\text{Pb}_4\text{S}_3\text{Cl}_2$ possiedono un band gap indiretto di circa 1,8 eV, in accordo con i dati sperimentali. Inoltre, è stato previsto un allineamento di banda di tipo quasi-I tra $\text{Pb}_4\text{S}_3\text{Cl}_2$ e CsPbCl_3 , giustificando la soppressione della fotoluminescenza della perovskite a causa della migrazione efficiente dei portatori di carica nel dominio solfoalogenuro.
2. Sono stati studiati nanocristalli core@shell@shell (InAs nanocristalli, ricoperti da uno strato di InP, il tutto ricoperto da uno strato di ZnSe), focalizzandosi sulla parte interna (InAs@InP), la quale è stata simulata a livello atomistico sia in geometria cubottaedrica che in geometria tetrapodica. Le simulazioni hanno mostrato che le proprietà ottiche dei quantum dot InAs@InP dipendono molto dalla struttura e dalla passivazione superficiale. Si osserva un 'red shift' (spostamento dell'emissione verso il rosso) con l'aumento dello spessore del guscio InP, con i quantum dot a forma di tetrapodo meno sensibili al confinamento quantistico. Il guscio InP migliora il rendimento quantico della fotoluminescenza (PLQY) sopprimendo gli stati di trappola sulla superficie del nucleo InAs, ma non previene completamente la delocalizzazione degli elettroni e delle buche. Se ne conclude che il ruolo di ZnSe è quello di localizzare elettroni e buche nella parte interna (InAs@InP) del quantum dot.
3. Simulazioni DFT sono state utilizzate per esaminare l'affinità di legame dei cationi di ammonio terziari con i nanocristalli CsPbBr_3 , per razionalizzare le osservazioni sperimentali sul ruolo dei cationi diversi dal piombo durante la sintesi nei nanocristalli. Ne è risultato che, mentre i cationi di ammonio primari e quaternari legano fortemente la superficie dei nanocristalli, quelli terziari come didodecilammonio interagiscono più debolmente. I risultati suggeriscono che l'incisione e la modulazione della forma

¹ Cotta, M. A. (2020). Quantum dots and their applications: what lies ahead? *ACS applied nano materials*, 3(6), 4920-4924.

dei nanocristalli da parte di questi ioni possa seguire un meccanismo a due fasi, con i fattori cinetici che giocano un ruolo cruciale nella formazione di nanocristalli cubici troncati.

4. Trimetil(tetradecyl)fosfonio bromuro (TTP-Br), un nuovo legante per migliorare la stabilità colloidale di nanocristalli (quantum dot) CsPbBr_3 , sviluppato a livello sperimentale, è stato studiato attraverso simulazioni di chimica quantistica, inclusa l'interazione col nanocristallo. Le simulazioni DFT hanno mostrato che il legame tra TTP-Br e la superficie dei quantum dot è simile a quello degli ammoniaci quaternari, con energie di legame comparabili (TTP-Br: 42,7 kcal/mol, DDA-Br: 45,2 kcal/mol). Le interazioni steriche tra i leganti riducono leggermente l'energia di legame, ma entrambi i leganti restano fortemente legati alla superficie. Se ne è quindi concluso che la maggiore stabilità osservata per TTP-Br deriva da interazioni particolarmente favorevoli con il solvente.
5. L'effetto del drogaggio di potassio sui quantum dots Cs_4PbBr_6 è stato studiato in dettaglio attraverso simulazioni DFT, dimostrando che l'ampliamento del band gap è dovuto ad una contrazione reticolare dovuta a sua volta dalla sostituzione di ioni Cs^+ , a maggior raggio atomico, con ioni K^+ , di dimensione più ridotta.

Oltre alle simulazioni di chimica quantistica descritte sopra, è stato sviluppato un software per la predizione di nanoparticelle eterostrutturate epitassiali; queste sono, in termini meno tecnici, nanocristalli composti da due diversi materiali che condividono un'interfaccia. Il software, date un certo numero di strutture cristalline, è in grado di predire quali composti possono formare un'interfaccia epitassiale e la struttura dell'interfaccia. Tra le innumerevoli applicazioni dell'interfaccia tra semiconduttori², citiamo qui la possibilità di regolare le proprietà ottiche di un materiale selezionando un dato allineamento tra le bande di valenza e conduzione dei composti che formano l'interfaccia.

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

Le simulazioni di chimica quantistica sono state effettuate per la comprensione del funzionamento e della struttura elettronica di quantum dot innovativi. In ognuno dei cinque punti discussi sopra, nuovi aspetti dei quantum dot sono stati portati alla luce. L'innovatività dei risultati può anche essere stimata dal prestigio dei giornali su cui i risultati sono stati pubblicati (sezione 9 di questo documento).

Quanto al software per la predizione delle interfacce, il software sviluppato rappresenta il primo esemplare di piattaforma in grado di prevedere in maniera completamente automatizzata tutte le possibili interfacce epitassiali tra materiali semiconduttori. Il potenziale tecnologico di questa piattaforma, soprattutto se accoppiato a simulazioni di allineamento di bande e test di sintesi, è immenso, viste le innumerevoli applicazioni tecnologiche delle eterostrutture tra semiconduttori².

3 Prodotti attesi

Nessun prodotto atteso, solo questo rapporto tecnico.

4 Prodotti ottenuti

Comprensione della formazione di quantum dots di interesse tecnologico e pubblicazioni scientifiche.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

² Si veda, ad esempio: A. Franciosi and C. G. Van de Walle, Surf. Sci. Rep. 25, 1 (1996); oppure, per una discussione più completa, il libro: W. Monch, "Electronic Properties of Semiconductor Interfaces" (Springer, Berlin, 2010)

Scostamento sui risultati. Come accennato nella sezione 5 del report sul Deliverable 1.20 (LA1.17), durante l'esplorazione dei processi di conversione dei precursori, è risultata una grande complessità dei meccanismi atomistici associati a tali processi di conversione. Si è quindi deciso, nella LA 1.18 qui rendicontata, di affrontare il problema su due strade. La prima è quella di estendere e generalizzare i risultati computazionali ottenuti nella LA 1.17 a sistemi via via più complessi per supportare i corrispondenti risultati sperimentali. Esempi di tali materiali complessi sono i quantum dots con doppio shell (core@shell@shell, quindi tre strati di materiali diversi in una sola nanoparticella) e le 'nanoeterostrutture', ovvero la versione nanometrica delle interfacce tra semiconduttori. La seconda strada intrapresa è stata quella di costruire un software automatizzato per la ricerca di nuovi materiali, come inizialmente previsto nel deliverable 1.21, ma applicato alle 'nanoeterostrutture', una classe di materiali altamente innovativi (in letteratura erano poco noti e non esistevano metodi sistematici per la loro sintesi o predizione) e con enorme potenziale tecnologico nel campo della optoelectronics (si veda sezione 2 di questo documento).

6 Sintesi delle attività svolte

Sono state effettuate vari set di simulazioni atomistiche per la comprensione e razionalizzazione di processi rilevanti per la formazione di quantum dots di interesse tecnologico, come dettagliato qui di seguito. È stato studiato l'effetto di nuovi leganti (basati su alchilfosfonio) per stabilizzare perovskiti CsPbBr_3 . È stato studiato l'effetto di dopaggio di potassio su cristalli di Cs_4PbBr_6 . È stato studiato l'effetto dei cationi esogeni metallici e il loro interplay con le ammine terziarie nella sintesi di perovskiti CsPbBr_3 . Sono state studiate le strutture elettroniche di quantum dots complessi: eterostrutture di perovskiti e solfiti, e quantum dots core-shell-shell (InAs@InP@ZnSe).

È stato sviluppato un software per la predizione automatizzata di materiali che possono formare eterostrutture. Tale software è in grado di predire, data una lista di materiali, quali materiali possono formare interfacce epitassiali, attraverso quali superfici (in termini di indici di Miller), e la struttura atomistica delle interfacce.

7 Dettaglio delle attività svolte

Studio computazionale di eterostrutture di nanocristalli basate su perovskiti e solfuri metallici. I nostri colleghi sperimentali in IIT hanno riportato la sintesi colloidale di eterostrutture di nanocristalli (NC) composti da domini ben noti, CsPbCl_3 e PbS , che condividono un'interfaccia epitassiale. Queste eterostrutture possono essere ulteriormente sfruttate per preparare eterostrutture di seconda generazione tramite scambio ionico selettivo sui singoli domini (scambio di ioni alogenuri su CsPbCl_3 e scambio cationico su PbS). Abbiamo studiato a livello computazionale i casi di scambi $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^-$ e $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, che portano rispettivamente alla formazione di eterostrutture epitassiali $\text{CsPbBr}_3/\text{PbS}$ e $\text{CsPbCl}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$. Abbiamo quindi effettuato simulazioni atomistiche a livello DFT per comprendere meglio le caratteristiche strutturali delle eterostrutture $\text{CsPbCl}_3/\text{PbS}$, con particolare attenzione all'interfaccia tra i due domini. Abbiamo iniziato preparando due modelli separati di CsPbCl_3 e PbS sotto forma di NC con geometrie che corrispondessero ai due domini se lasciati crescere individualmente come singoli NC: rispettivamente un cubo per CsPbCl_3 e un cubottaedro per PbS . Questi sono illustrati in Figura 1a. Il modello cubico di CsPbCl_3 , con un lato di circa 3,4 nm, era sostanzialmente lo stesso dei modelli di CsPbBr_3 NC ampiamente riportati in letteratura, presentando sei facce (001)³. La struttura di questo modello è stata rilassata a livello DFT. Parallelamente, è stato preparato un modello di PbS NC di circa 3,0 nm scolpendo una struttura bulk tipo salgemma per ottenere un NC con sei facce (100) stechiometriche e otto facce (111) ricche di anioni. Anche in questo caso, la struttura del PbS è

³Ten Brinck, S., & Infante, I. (2016). Surface termination, morphology, and bright photoluminescence of cesium lead halide perovskite nanocrystals. *ACS Energy Letters*, 1(6), 1266-1272.

stata rilassata a livello DFT. In entrambi i modelli, gli anioni Cl^- sono stati utilizzati come un modo conveniente per simulare i leganti superficiali, contenendo al contempo lo sforzo computazionale e prevenendo complicazioni nell'analisi. Come illustrato in Figura 1a, per preparare l'eterostruttura, abbiamo inizialmente orientato il modello CsPbCl_3 lungo l'asse [001] e tagliato i piani (110) "a gradino" per riprodurre il pattern sperimentale osservato nelle immagini di microscopia elettronica a scansione in trasmissione (STEM). Abbiamo quindi orientato il modello PbS NC lungo l'asse [110] e tagliato i piani (111) "a gradino" (con un'unità di ripetizione di quattro cationi Pb^{2+}), sempre allineandoci alle immagini STEM sperimentali. Infine, abbiamo fatto combaciare i due frammenti per ottenere un modello di $\text{CsPbCl}_3/\text{PbS}$ NC con una stechiometria bilanciata in carica $\text{Cs}_{126}\text{Pb}_{337}\text{S}_{221}\text{Cl}_{358}$, come mostrato in Figura 1b. È importante notare che l'allineamento epitassiale "a gradino" consente un completo coordinamento dei cationi Pb^{2+} all'interfaccia tra i domini PbS e CsPbCl_3 , dove gli anioni (Cl^- o S^{2-}) colmano le vacanze di alogeno del frammento perovskitico, favorendo il rilassamento uniforme del modello finale a livello DFT. Sulla base di questo modello, abbiamo calcolato la struttura elettronica ed eseguito un'analisi dell'indice di partecipazione inverso (IPR) per evidenziare la presenza di stati localizzati nella struttura elettronica (valori IPR significativamente diversi da zero), come presentato in Figura 1c.⁴ L'eterostruttura calcolata presenta un gap di banda pulito, privo di stati intermedi: qui, gli stati del bordo della banda di conduzione sono principalmente delocalizzati sul dominio PbS , mentre gli stati del bordo della banda di valenza, anch'essi dominati dal contributo del dominio PbS , presentano contributi intercalati dei due domini e sono più localizzati all'interfaccia. Nella denominazione "core-shell", questo può essere definito come un allineamento delle bande di tipo I, e permette di razionalizzare come, nelle eterostrutture, l'emissione dal dominio perovskitico viene soppressa, mentre si osserva l'emissione dal dominio PbS . Per approfondire la comprensione delle eterostrutture ottenute tramite reazioni di scambio ionico, abbiamo effettuato calcoli DFT sui modelli di NC $\text{CsPbBr}_3/\text{PbS}$ e $\text{CsPbCl}_3/\text{Cu}_2\text{S}$. Per l'eterostruttura $\text{CsPbBr}_3/\text{PbS}$, abbiamo semplicemente utilizzato il modello $\text{CsPbCl}_3/\text{PbS}$ precedentemente costruito, sostituendo sistematicamente gli ioni Cl^- del dominio perovskitico con ioni Br^- , mantenendo intatto il sottoreticolo cationico. Come nell'eterostruttura a base di cloruro, l'allineamento epitassiale "a gradino" del NC $\text{CsPbBr}_3/\text{PbS}$ garantisce una coordinazione a sei legami dei cationi Pb^{2+} all'interfaccia dei due domini. La struttura elettronica di questo modello $\text{CsPbBr}_3/\text{PbS}$ è simile a quella del $\text{CsPbCl}_3/\text{PbS}$ di partenza, con la principale differenza di un maggiore contributo della perovskite a base di Br agli stati del bordo della banda di valenza, coerentemente con un gap di banda più piccolo per CsPbBr_3 rispetto a CsPbCl_3 . Per costruire l'eterostruttura $\text{CsPbCl}_3/\text{Cu}_2\text{S}$, siamo partiti ancora una volta dal modello iniziale $\text{CsPbCl}_3/\text{PbS}$, preservando il dominio perovskitico e uno strato di PbS all'interfaccia (identificato tramite le analisi STEM), e sostituendo ogni ione Pb^{2+} con due ioni Cu^+ nel restante dominio PbS . Questa operazione è stata facilitata dalla somiglianza tra le strutture cristallografiche cubiche di PbS e Cu_2S , che appartengono allo stesso gruppo spaziale $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ e condividono un sottoreticolo comune di anioni S^{2-} . La presenza di uno strato intermedio di PbS garantisce la transizione tra i due domini, permettendo il completamento della coordinazione degli ioni sia nei domini CsPbCl_3 che Cu_2S all'interfaccia. La struttura elettronica dell'eterostruttura $\text{CsPbCl}_3/\text{Cu}_2\text{S}$, non mostra un bandgap, principalmente a causa della presenza di difetti superficiali e di una sottostima del bandgap tipica di alcuni funzionali di scambio-correlazione DFT, come quello utilizzato in questo caso.⁵ Va inoltre sottolineato che il modello di eterostrutture $\text{CsPbCl}_3/\text{Cu}_2\text{S}$ è stato preparato con una composizione stechiometrica di Cu_2S , mentre gli esperimenti hanno rivelato eterostrutture a base di Cu_{2-x}S , con la presenza di vacanze di Cu^+ ulteriormente evidenziata dalla banda di assorbimento nel vicino infrarosso (NIR) del campione.

⁴ Houtepen, A. J., Hens, Z., Owen, J. S., & Infante, I. (2017). On the origin of surface traps in colloidal II–VI semiconductor nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 29(2), 752–761.

⁵ Van Meer, R., Gritsenko, O. V., & Baerends, E. J. (2014). Physical meaning of virtual Kohn–Sham orbitals and orbital energies: an ideal basis for the description of molecular excitations. *Journal of chemical theory and computation*, 10(10), 4432–4441.

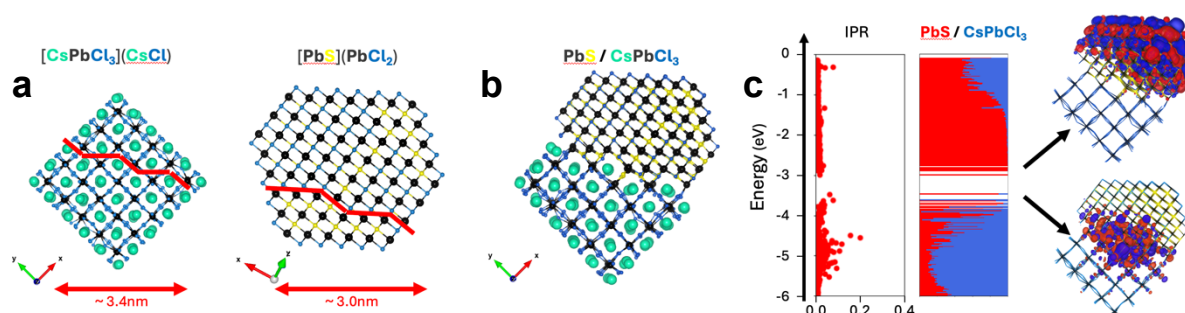


Figura 1 (a) Rappresentazione a sfere e bastoncini di (sinistra) un modello di NC CsPbCl₃ cubico ~3,4 nm di lato e (destra) un modello di NC PbS cubottaedrico ~3,0 nm di lato ottimizzato al livello DFT/PBE. (b) Preparazione del modello NC dell'eterostruttura tagliando i modelli PbS e CsPbCl₃ lungo i piani evidenziati come linee rosse in (a) e allineandoli lungo l'asse [110] per adattarli alle immagini STEM sperimentali. (c) Grafico IPR e struttura elettronica del modello di eterostruttura CsPbCl₃/PbS calcolato a livello DFT/PBE. Il codice colore indica il contributo di ciascun dominio a ciascun orbitale molecolare. A destra sono riportati gli orbitali molecolari di frontiera.

Simulazioni sull'effetto dei cationi esogeni nella sintesi dei nanocristalli di CsPbBr₃. I nostri colleghi sperimentali hanno sviluppato in IIT un nuovo schema di sintesi di NC CsPbBr₃, sostituendo l'eccesso di Pb²⁺ con diversi cationi metallici esogeni (M) e studiando il loro effetto sui prodotti di sintesi. Questi cationi possono essere suddivisi in due gruppi: il gruppo 1 fornisce cubi monodispersi di CsPbBr₃ ricoperti da specie di oleato (come nel caso in cui il Pb²⁺ viene utilizzato in eccesso) e con una resa quantica di fotoluminescenza (PLQY) fino al 90% con alcuni cationi (ad esempio con M = In³⁺); il gruppo 2 produce NC di CsPbBr₃ di forma irregolare con ampie distribuzioni dimensionali. In entrambi i casi, l'aggiunta di un catione ammonico terziario (didodecilmetilammonio, DDMA⁺) durante la sintesi, dopo la nucleazione delle NC, rimodella i NC a cubi tronchi monodispersi. Tali NC presentano una terminazione superficiale mista oleato/DDMA⁺ con valori PLQY fino al 97%. Abbiamo quindi eseguito calcoli DFT per calcolare le energie di legame tra i vari cationi studiati in questo lavoro e gli ioni oleato, questi ultimi modellati utilizzando leganti con catene alchiliche più corte, cioè gli ioni acetato. Le strutture dei corrispondenti complessi molecolari M(acetato)_x sono riportate nella Figura 2. Le energie associate ai cationi Ni²⁺ e Mn²⁺, che presentano una configurazione elettronica di stato fondamentale di tipo «open shell», sono state escluse dall'analisi. Le forze di legame metal-carbossilato calcolate sono strettamente legate alla classificazione dei cationi in base al loro effetto sulla miscela di reazione.

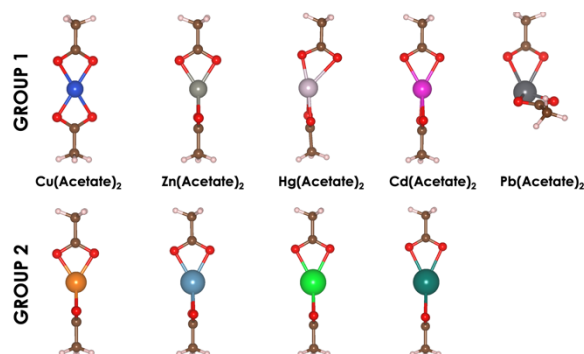


Figura 2. Rappresentazione a sfere e bastoncini delle strutture dei complessi molecolari M(acetato)_x rilassate a livello DFT/PBE/DZVP.

Con l'obiettivo di razionalizzare la presenza di ioni didodecilmethylammonio (DDMA⁺) sulla superficie dei NC e la loro forma di cubo tronco, abbiamo eseguito calcoli di affinità di legame dei ligandi a livello DFT. L'affinità di legame dei cationi alchilammonio primari e quaternari, in particolare il didodecildimetilammonio, verso i

NC CsPbBr_3 è ben conosciuta e documentata nella letteratura⁶. Al contrario, è stato dimostrato sperimentalmente che i cationi alchilammonio secondari come diesilammonio e dioctadecilammonio presentano un legame sfavorevole con questi NC⁷. Tuttavia, non sono stati condotti studi sugli ioni alchilammonio terziari, come il DDMA⁺ discusso nel presente lavoro. Nelle nostre simulazioni, abbiamo considerato una versione semplificata dei ligandi DDMA⁺, con catene alchiliche più corte, come il dietilmetilammonio, e un modello di NC cubico CsPbBr_3 con lato di 2,4 nm. L'affinità di legame dei ligandi alla superficie del NC è stata definita come:

$$E_{\text{binding}} = E_{\text{complex}} - (E_{\text{core}} + E_{\text{ligand}})$$

dove "complex" è il nucleo del NC passivato con un ligando, "core" è il nucleo del NC con una vacanza di ligando e "ligand" è il ligando dissociato. Nei nostri calcoli, "ligand" è una coppia ionica CsBr (che simula una generica coppia ionica CsX con X = Br o oleato), un'ammina terziaria neutra o una coppia ionica ammonio terziario-Br. Le simulazioni sopra descritte sono state effettuate anche per due modelli di NC troncati, esponenti uno sia i piani {001} che {111} (Figura 3a) e l'altro sia i piani {001} che {110} (Figura 3b), in linea con gli esperimenti.

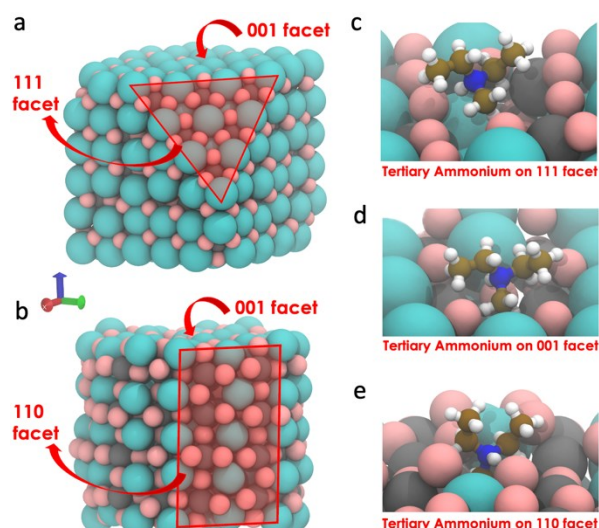


Figura 3. Rappresentazione a sfera di un modello di NC CsPbBr_3 da 2,4 nm che espone (a) sei piani {001} e due piani {111} e (b) due piani {001} e sei piani {110} nella rappresentazione cristallografica cubica. (c-e) Caratteristiche di legame per un ligando di ammonio terziario ancorato alle superfici (111), (001) e (110). Il codice colore utilizzato è il seguente: Cs: ciano; Pb: grigio; Br: rosa; C: marrone; N: blu; H: bianco.

Studio di nuovi leganti per stabilizzare quantum dot di CsPbBr_3 . Per comprendere meglio il legame dei ligandi fosfonio (TTP-Br) alla superficie dei nanocristalli (NCs) di CsPbBr_3 , sono stati eseguiti calcoli DFT. Lo studio computazionale è stato progettato per analizzare come il TTP-Br interagisce con la superficie dei nanocristalli, se la sua affinità di legame è paragonabile o superiore a quella dei tradizionali ligandi ammonici quaternari e se può contribuire a una maggiore stabilità dei NCs.

Il primo passo è stato la costruzione di un modello di nanocristallo di CsPbBr_3 con una struttura cubica e dimensioni di circa 2,4 nm per lato. Per simulare il legame del ligando alla superficie, una coppia ionica composta da TTP⁺ e Br⁻ è stata posizionata in sostituzione di una unità di CsBr sullo strato esterno del modello. Lo stesso procedimento è stato applicato al ligando ammonico quaternario DDA-Br, in modo da poter confrontare direttamente i risultati ottenuti per i due tipi di ligandi.

⁶ Imran, M., Ijaz, P., Goldoni, L., Maggioni, D., Petralanda, U., Prato, M., ... & Manna, L. (2019). Simultaneous cationic and anionic ligand exchange for colloidal stable CsPbBr_3 nanocrystals. *ACS Energy Letters*, 4(4), 819-824.

⁷ Imran, M., Ijaz, P., Baranov, D., Goldoni, L., Petralanda, U., Akkerman, Q., ... & Manna, L. (2018). Shape-pure, nearly monodispersed CsPbBr_3 nanocubes prepared using secondary aliphatic amines. *Nano letters*, 18(12), 7822-7831.

Successivamente, è stata effettuata un'ottimizzazione strutturale del sistema per determinare la configurazione più stabile del legame tra il TTP-Br e la superficie del nanocristallo. Particolare attenzione è stata data all'orientazione del gruppo fosfonio rispetto alla superficie, dato che l'effettiva disposizione molecolare influisce sulla forza del legame e, di conseguenza, sulla stabilità complessiva del sistema.

Per approfondire ulteriormente la comprensione del legame, è stata calcolata l'energia di legame del TTP-Br alla superficie del nanocristallo e confrontata con quella di DDA-Br e di altri ligandi già noti, come i leganti ammoniacali primari, secondari e zwitterionici. Infine, è stato simulato un caso in cui un'intera faccia del nanocristallo veniva completamente passivata con ligandi TTP-Br o DDA-Br, per valutare l'effetto delle interazioni steriche tra ligandi ad alta densità superficiale e verificare se queste potessero ridurre la forza del legame.

Introduzione di potassio nei nanocristalli Cs_4PbBr_6 . Per comprendere l'effetto del drogaggio con potassio (K^+) sui nanocristalli di Cs_4PbBr_6 e il loro successivo utilizzo come precursori per la sintesi di quantum dots (QDs) di CsPbBr_3 , sono stati eseguiti calcoli DFT. In particolare, il metodo è stato impiegato per analizzare la struttura elettronica e le proprietà ottiche dei nanocristalli, sia nella loro forma pura (Cs_4PbBr_6) che nella versione drogata con K^+ ($(\text{K}_{0.18}\text{Cs}_{0.82})_4\text{PbBr}_6$). La simulazione è iniziata con la modellizzazione della sostituzione degli atomi di cesio (Cs^+) con atomi di potassio (K^+) all'interno della rete cristallina di Cs_4PbBr_6 . Questo è stato effettuato utilizzando il programma Site-Occupation Disorder (SOD), che ha permesso di esplorare le diverse configurazioni possibili per identificare la più stabile energeticamente. Successivamente, sono state calcolate le proprietà elettroniche del sistema, tra cui la densità degli stati elettronici, la struttura delle bande e lo spettro ottico. Dopo aver determinato la configurazione strutturale più stabile, è stato analizzato l'effetto della presenza di K^+ sulle proprietà elettroniche, in particolare sulla larghezza della banda proibita (band gap) e sulla localizzazione degli stati elettronici. Inoltre, sono stati valutati gli effetti della contrazione del reticolo cristallino a seguito della sostituzione di Cs^+ con K^+ .

Studio di quantum dots core@shell@shell a forma tetraedrica e tetrapodica. È stata condotta un'analisi computazionale a livello DFT per studiare le proprietà elettroniche e ottiche dei nanocristalli core@shell InAs@InP e core@shell@shell InAs@InP@ZnSe . Sono stati realizzati modelli atomistici sia cubotetraedrici sia tetrapodali, che riflettono le morfologie osservate sperimentalmente. I modelli consideravano gusci di InP di diverso spessore (fino a 5 monostrati) e includevano superfici ricche di facce anioniche (-1-1-1), lungo le quali è stata osservata la crescita preferenziale del guscio InP . Sono stati calcolati la densità degli stati elettronici (DOS), la distribuzione delle funzioni d'onda di frontiera (HOMO e LUMO) e gli spettri di assorbimento. L'analisi è stata completata da una valutazione della forza dell'oscillatore delle transizioni ottiche fondamentali e dall'applicazione dell'indice di partecipazione inverso (IPR) per valutare il grado di localizzazione delle funzioni d'onda. Infine, sono stati analizzati modelli difettosi per simulare la presenza di stati di trappola superficiali e studiare il loro impatto sulle proprietà ottiche.

Software per la predizione di interfacce epitassiali (dimostrazione su perovskiti di piombo ed alogeni). È stato sviluppato un nuovo metodo computazionale denominato Ogre, progettato per prevedere le strutture delle interfacce epitassiali ioniche. Questo metodo integra tecniche di modellazione atomistica con algoritmi di ottimizzazione, permettendo l'esplorazione dello spazio delle possibili configurazioni atomiche all'interfaccia tra due materiali. L'obiettivo principale è l'identificazione di strutture stabili che minimizzino l'energia totale del sistema, considerando sia le interazioni elettrostatiche che le forze di legame chimico. Per validare l'efficacia di Ogre, il metodo è stato applicato a sistemi modello di eterostrutture colloidali, analizzando diverse combinazioni di materiali e orientazioni cristallografiche. Sono state eseguite simulazioni dettagliate per determinare le configurazioni atomiche più probabili all'interfaccia, confrontando i risultati ottenuti con dati sperimentali disponibili.

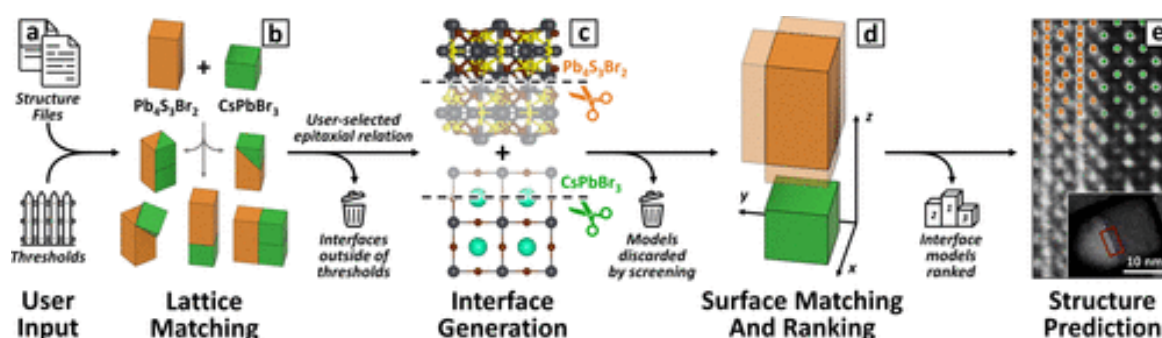


Figura 4. Workflow del software Ogre per la predizione delle interfacce. (a) Ogre prende come input le strutture cristallografiche di due materiali, insieme ai limiti definiti dall'utente per la deformazione, l'area della supercella e gli indici di Miller dei piani reticolari da considerare. (b) Il "lattice matching step" identifica tutte le supercelle commensurabili che producono interfacce con domini corrispondenti all'interno dei limiti specificati. (c) Per le orientazioni epitassiali selezionate, il "interface generation step" crea tutte le possibili terminazioni superficiali per entrambi i materiali, e le combina per costruire modelli atomistici dell'interfaccia. (d) Per ogni modello, il "surface matching and ranking step" identifica il miglior registro epitassiale (cioè, lo spostamento laterale) e la distanza tra i due domini, utilizzando un potenziale elettrostatico veloce per valutare le energie. (e) Il risultato è un insieme di modelli atomistici classificati per stabilità. I modelli con punteggio più alto possono essere confrontati con i dati sperimentali disponibili, come dimostrato qui per una eterostruttura $\text{Pb}_4\text{S}_3\text{Br}_2/\text{CsPbBr}_3$ (mostrati solo gli atomi pesanti per chiarezza).

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nessuna consulenza

9 Pubblicazioni scientifiche

- S. Toso, D. Dardzinski, L. Manna, N. Marom, (2025) Structure Prediction of Ionic Epitaxial Interfaces with Ogre Demonstrated for Colloidal Heterostructures of Lead Halide Perovskites. **ACS Nano**, accepted (DOI: 10.1021/acsnano.4c12713)
- M. Pegu, ..., J. Zito, ..., L. De Trizio, L. Manna. Improving the Stability of Colloidal CsPbBr_3 Nanocrystals with an Alkylphosphonium Bromide as Surface Ligand Pair. **ACS Energy Letters**, in revision
- Otero-Martínez, C., ..., Saleh, G., ..., L. Manna (2024). Ultrasmall CsPbBr_3 Blue Emissive Perovskite Quantum Dots Using K-Alloyed Cs_4PbBr_6 Nanocrystals as Precursors. **ACS Energy Letters**, 9(5), 2367-2377.
- Li, Z., Goldoni, Zito, J., Panneerselvam, I. R., ... De Trizio, L. & Manna, L. (2024). Exogenous metal cations in the synthesis of CsPbBr_3 nanocrystals and their interplay with tertiary amines. **Journal of the American Chemical Society**, 146(30), 20636-20648.
- Livakas, N., Zito, J., ..., Infante, I., & Manna, L. (2024). Nanocrystal Heterostructures Based on Halide Perovskites and Metal Sulfides. **Journal of the American Chemical Society**, 146(40), 27571-27582.
- Liu, Z., ..., Zhu, D., Infante, I., De Trizio, L. & Manna, L. (2024). Amino-Arsine and Amino-Phosphine Based Synthesis of $\text{InAs}@ \text{InP}@ \text{ZnSe}$ core@ shell@ shell Quantum Dots. **Advanced Energy Materials**, 14(47), 2402246.

10 Eventi di disseminazione

- S. Toso, ..., L. Manna "Metal-halide epitaxial heterostructures: from serendipity to rational design" MRS Fall Meeting, 26 Nov - 1 Dec 2023, Boston, Usa.

- S. Toso, ... L. Manna "Predictive design of colloidal epitaxial heterostructures demonstrated on lead halide perovskites" E-MRS Spring Meeting, 27 May - 31 May 2024, Strasbourg, France.

11 Descrizione dei risultati ottenuti

Studio computazionale di eterostrutture di nanocristalli basate su perovskiti e solfuri metallici. Le simulazioni basate sulla teoria del funzionale della densità (DFT) hanno permesso di analizzare in dettaglio le proprietà strutturali ed elettroniche delle eterostrutture $\text{CsPbCl}_3\text{-PbS}$. I calcoli hanno confermato la formazione di un'interfaccia epitassiale ben definita tra i domini di perovskite e solfuro di piombo, caratterizzata da una continuità del sottoreticolo di Pb attraverso l'interfaccia. È stato osservato un allineamento di banda di tipo quasi I, con gli elettroni di banda di conduzione completamente localizzati nel dominio PbS e le lacune localizzate nella regione dell'interfaccia (Figura 1c). L'analisi dello spettro elettronico ha mostrato un band gap pulito privo di stati nel gap, mentre l'analisi dell'indice di partecipazione inverso (IPR) ha evidenziato una localizzazione dei portatori di carica all'interfaccia. I calcoli ottici hanno previsto una fotoluminescenza predominante nel vicino infrarosso (NIR) proveniente dal dominio PbS, in accordo con le osservazioni sperimentali. Inoltre, i modelli computazionali hanno rivelato che l'interfaccia presenta un motivo "a gradini" che permette una coordinazione completa degli ioni Pb^{2+} tra i due domini, migliorando la stabilità dell'eterostruttura. Infine, ulteriori simulazioni su eterostrutture modificate tramite scambio ionico ($\text{CsPbBr}_3/\text{PbS}$ e $\text{CsPbCl}_3/\text{Cu}_2\text{S}$) hanno confermato il mantenimento delle relazioni epitassiali e l'integrità strutturale dopo l'alterazione chimica, con variazioni previste nelle proprietà elettroniche e ottiche rispetto alle strutture originali.

Simulazioni sull'effetto dei cationi esogeni nella sintesi dei nanocristalli di CsPbBr_3 . Sono stati condotti calcoli DFT per analizzare l'affinità di legame tra diversi ligandi e la superficie dei nanocristalli (NC) di CsPbBr_3 . I risultati hanno mostrato che le ammine terziarie neutre hanno una bassa energia di legame (-2,14 kcal/mol), indicando interazioni deboli con la superficie dei NC e spiegando la loro incapacità di indurre cambiamenti morfologici. Al contrario, gli ioni ammonio terziari (TABr) mostrano un'energia di legame significativamente più alta (-33,54 kcal/mol), suggerendo una forte affinità verso la superficie dei NC e la capacità di modulare la loro forma.

Ulteriori calcoli DFT sono stati effettuati per confrontare l'energia di legame degli ioni carbossilato con diversi cationi metallici esogeni. È stato osservato che i cationi del gruppo 1 (come Zn^{2+} , Cu^{2+} , In^{3+}) presentano una maggiore affinità verso i carbossilati rispetto ai cationi del gruppo 2 (come Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), influenzando la protonazione delle ammine terziarie e, di conseguenza, il rimodellamento dei NC.

Infine, i modelli computazionali hanno suggerito che il processo di "etching" e rimodellamento dei NC avviene attraverso un meccanismo a due stadi, iniziando con l'attacco degli ioni ammonio terziari alle superfici esposte dei NC e proseguendo con la rimozione di strati superficiali, che porta alla formazione di faccette tronche. Questi risultati forniscono una comprensione dettagliata delle interazioni tra ligandi e NC, offrendo spunti per la progettazione di sintesi più efficienti e controllate.

Studio di nuovi leganti per stabilizzare quantum dot di CsPbBr_3 . I risultati delle simulazioni hanno rivelato che il gruppo fosfonio di TTP-Br si lega alla superficie del nanocristallo occupando i siti di cesio (noti come A-sites), e che uno dei legami P-CH_3 del ligando si orienta perpendicolarmente alla superficie, in maniera simile a quanto osservato per il DDA-Br. Questo suggerisce che la natura chimica del fosfonio permette una disposizione spaziale analoga a quella dei ligandi ammoniacali quaternari, senza alterare la struttura del nanocristallo. L'energia di legame calcolata per il TTP-Br è risultata pari a 42,7 kcal/mol, un valore molto simile a quello ottenuto per il DDA-Br (45,2 kcal/mol). Anche i valori riportati per i leganti ammoniacali primari (45,3 kcal/mol), secondari (48,2 kcal/mol) e zwitterionici come la sulfobetaine (41,0 kcal/mol) rientrano in

questo intervallo, confermando che le interazioni elettrostatiche tra il ligando e la superficie del nanocristallo sono il principale fattore determinante della forza del legame, indipendentemente dalla specifica natura chimica del gruppo ancorante. Quando è stata simulata la completa passivazione di una faccia del nanocristallo con ligandi TTP-Br o DDA-Br, è emerso che la densità superficiale dei ligandi introduce un effetto sterico che riduce la forza complessiva del legame. In questa configurazione, l'energia di legame per TTP-Br è scesa a 34,4 kcal/mol, mentre per DDA-Br si è attestata a 40,8 kcal/mol, suggerendo che la repulsione tra ligandi riduce in parte la stabilità dell'ancoraggio alla superficie. Nonostante ciò, i dati sperimentali hanno mostrato che i nanocristalli rivestiti con TTP-Br erano più stabili nel tempo rispetto a quelli con DDA-Br, trattenendo una percentuale maggiore della loro efficienza luminosa dopo settimane di esposizione all'aria. Questo risultato ha fatto ipotizzare che la maggiore stabilità del TTP-Br possa derivare da effetti di interazione tra il ligando e il solvente, un aspetto che non è stato incluso nei calcoli DFT e che potrebbe essere esplorato in futuri studi computazionali più avanzati. Complessivamente, questi risultati supportano l'idea che i ligandi fosfonio possano rappresentare un'alternativa valida e competitiva ai classici ligandi ammoniacali quaternari nella passivazione dei nanocristalli di CsPbBr_3 , migliorandone la stabilità e preservando la loro elevata efficienza luminosa nel tempo.

Introduzione di potassio nei nanocristalli Cs_4PbBr_6 . I calcoli hanno mostrato che la sostituzione di ioni Cs^+ con ioni K^+ provoca una contrazione della cella unitaria dei nanocristalli di Cs_4PbBr_6 , riducendo il volume del reticolo cristallino dell'1,1%. Questo è in linea con il fatto che il raggio ionico del potassio è inferiore a quello del cesio, portando a una compressione della struttura cristallina.

Dal punto di vista elettronico, è stato osservato un lieve aumento della larghezza del band gap, che passa da 3,91 eV nella struttura pura a 3,96 eV nella versione dopata con K^+ . Questa variazione è attribuita alla compressione del reticolo, piuttosto che a un contributo diretto degli ioni K^+ agli stati elettronici vicini ai bordi di banda. Infatti, l'analisi della densità degli stati (DOS) ha rivelato che gli orbitali degli atomi di Pb e Br continuano a dominare la struttura elettronica nei pressi del livello di Fermi, mentre né Cs^+ né K^+ contribuiscono in modo significativo.

Studio di quantum dots core@shell@shell a forma tetraedrica e tetrapodica. I calcoli DFT hanno rivelato che, nei nanocristalli InAs core, la presenza di difetti superficiali genera stati di trappola poco profondi in risonanza con il bordo superiore della banda di valenza, causando una bassa efficienza di fotoluminescenza (PLQY) e tempi di vita lunghi. La crescita del guscio InP sopprime questi stati di trappola, aumentando l'oscillator strength e migliorando la PLQY. Tuttavia, l'analisi delle funzioni d'onda ha mostrato che gli elettroni si delocalizzano attraverso l'intero nanocristallo, mentre le lacune tendono a fuoriuscire attraverso le facce anioniche (-1-1-1), portando a un redshift degli spettri di assorbimento e fotoluminescenza. Questa distribuzione asimmetrica dei portatori di carica impedisce la formazione di un confinamento quantistico di tipo I o quasi tipo-II, facendo sì che i nanocristalli si comportino come "InAs ingranditi". L'ulteriore crescita del guscio ZnSe non altera significativamente la delocalizzazione dei portatori, ma contribuisce a migliorare la passivazione superficiale, aumentando ulteriormente la PLQY.

Infine, le simulazioni hanno confermato che, nonostante la maggiore efficienza ottica, la sovrapposizione delle funzioni d'onda degli elettroni e delle lacune/buche rimane elevata, impedendo la riduzione significativa della velocità di ricombinazione Auger. Questo spiega la persistenza di processi di ricombinazione non radiativa rapidi (≈ 10 ps) anche nei nanocristalli rivestiti con doppi gusci.

Software per la predizione di interfacce epitassiali (dimostrazione su perovskiti di piombo ed alogeni). L'applicazione di OGRE ha permesso di prevedere con successo le strutture atomiche di diverse interfacce epitassiali ioniche, mostrando una notevole concordanza con le osservazioni sperimentali. Il metodo ha evidenziato l'importanza cruciale delle interazioni elettrostatiche nella stabilizzazione delle strutture delle interfacce, fornendo inoltre approfondimenti sulle proprietà elettroniche e meccaniche delle eterostrutture analizzate. In particolare, OGRE ha dimostrato la capacità di identificare configurazioni interfacciali che

ottimizzano la distribuzione della carica elettrica, contribuendo alla stabilità strutturale e influenzando positivamente le proprietà elettroniche del materiale. Questo approccio ha rivelato come variazioni nella disposizione atomica all'interfaccia possano modulare caratteristiche chiave, quali il band gap e la mobilità dei portatori di carica, aspetti fondamentali per l'ingegneria dei materiali e l'ottimizzazione delle loro performance in applicazioni pratiche. Inoltre, Ogre si è rivelato uno strumento versatile, applicabile a una vasta gamma di sistemi e materiali. La sua capacità di prevedere con precisione le strutture delle interfacce lo rende un approccio potente per la progettazione razionale di nanomateriali con proprietà delle interfacce ottimizzate, aprendo nuove possibilità nello sviluppo di dispositivi avanzati e nell'innovazione tecnologica nel campo dei materiali.