



ENI PREMIA I SEMICONDUTTORI DEL FUTURO

L'autore illustra le ricerche che gli sono valse il riconoscimento "Eni Award - Giovane Ricercatore dell'Anno" 2024. Il suo lavoro di dottorato, condotto presso l'Istituto Italiano di Tecnologia di Genova, si concentra sullo sviluppo di semiconduttori nanostrutturati a base di alogenuri metallici, con possibili applicazioni che vanno dal fotovoltaico alle sorgenti di luce quantistica.

A partire dalla seconda metà del Novecento l'importanza dei semiconduttori è cresciuta tanto rapidamente da far definire la nostra epoca "Silicon Age" (Età del Silicio). Oggi questo settore è in rapida crescita, spinto dalla digitalizzazione e dalla pressante crisi energetica, ed è oggetto di investimenti pubblici strategici di grande portata, come lo *European Chips Act* [1] e il *Chips and Science Act* [2] americano. Una parte fondamentale di questo sforzo innovativo riguarda noi chimici, cui spetta il compito di sviluppare materiali all'altezza delle sfide del nostro secolo: ad alta efficienza ma con bassi costi di produzione, semplici da riciclare, privi di elementi rari, e in grado di alimentare tecnologie ancora tutte da immaginare. Attualmente il mercato dei semiconduttori è dominato da silicio, germanio e composti come GaAs, che sono prodotti sotto forma di chip e film sottili per essere poi lavorati tramite litografia. Si tratta, purtroppo, di tecniche costose e difficili da padroneggiare, il che ha portato alla creazione di monopoli tecnologici specializzati e, di conseguenza, a qualche grattacapo geopolitico. Anche se è improbabile che questi materiali vengano sostituiti a breve nell'elettronica, esistono molte altre applicazioni adatte a semiconduttori di diversa concezione. Si pensi a celle solari, sensori, LED per illuminazione e schermi, tutti prodotti per i quali bassi costi di produzione ed esercizio, uniti ad una vasta economia di scala, porterebbero grandi benefici economici ed energetici. Negli ultimi anni alcuni di questi semiconduttori "alternativi" hanno conquistato gli onori della cronaca: mi riferisco alle celle solari a perovskite, i cui prototipi hanno ormai raggiunto le prestazioni dei moduli fotovoltaici al silicio disponibili sul mercato. Questi

materiali, spesso confusi con l'omonimo minerale CaTiO_3 negli articoli per il grande pubblico, sono semiconduttori a base di piombo che appartengono alla più ampia classe degli alogenuri metallici.

Alogenuri metallici

Gli alogenuri metallici di interesse tecnologico contengono solitamente più di un metallo, come in CsPbBr_3 , e possono includere cationi organici, come in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$. Semiconduttori di questo tipo erano già molto studiati quando ho iniziato il mio dottorato presso l'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) nel 2018, e sono stati oggetto delle ricerche per le quali ho avuto il privilegio di ricevere il Premio Eni Young Researcher of the Year 2024. Rispetto ai semiconduttori tradizionali, che sono tipicamente solidi covalenti, gli alogenuri metallici offrono diversi vantaggi. Innanzitutto, la loro natura ionica permette di lavorarli in soluzione e a basse temperature, riducendo i costi di produzione di dispositivi con grande area come le celle solari. Inoltre, questi materiali contengono elementi relativamente abbondanti come bismuto, stagno, cesio e piombo, e, sempre grazie alla loro natura ionica, possono essere smaltiti o riciclati con facilità utilizzando solventi polari come l'acqua (vantaggio importante soprattutto nel caso del piombo, per via della sua tossicità).

Tuttavia, la caratteristica che più attira i chimici è l'impressionante varietà di composizioni, strutture e morfologie che gli alogenuri metallici possono adottare. Queste caratteristiche possono essere controllate tramite processi chimici relativamente semplici, permettendo di ottenere una notevole varietà di proprietà fisiche variando solamente pochi

A Stefano Toso è stato conferito il premio "Eni Award - Giovane Ricercatore dell'Anno" 2024.



parametri di sintesi. Ne è prova la ricca letteratura sulle nanostrutture formate da questi materiali che da una manciata di sali e qualche tensioattivo danno vita a nanocubi, sfere, piastrine e così via. Come ci ricorda il premio Nobel 2024 per i Quantum Dots, la nanostrutturazione ricopre un ruolo importante per i semiconduttori, perché permette di regolare il volume a disposizione degli elettroni e di conseguenza controllarne le proprietà ottiche.

Nella mia tesi di dottorato, intitolata “*One, Two, Many Nanocrystals: Characterizing Lead Halide Nanostructures from Single Particle to Bulk*” [3], ho sfruttato queste tecniche di sintesi per studiare gli alogenuri metallici sotto forma di nanoparticelle con diversa composizione, struttura e morfologia. Invece di concentrarmi su un materiale o un’applicazione specifica, come è prassi, ho preferito adottare un approccio trasversale focalizzato sulla struttura cristallina e supramolecolare, considerando queste nanoparticelle non come un prodotto finale ma piuttosto come monomeri per costruire metamateriali più complessi. Le mie ricerche, svolte presso l’IIT di Genova e in collaborazione con l’Università di Notre Dame (USA) e l’Università Cattolica del Sacro Cuore, hanno prodotto una ventina di pubblicazioni su riviste di settore. Per brevità, ho scelto di riassumere qui i progetti che mi hanno più appassionato, e che spero risulteranno interessanti al Lettore.

Calco-alogenuri, semiconduttori emergenti

La prima scelta che si pone nello sviluppo di un nuovo materiale è la sua composizione e, se cristallino, la sua struttura atomica. Innovare in questa direzione significa sostanzialmente scoprire nuovi composti: nel caso degli alogenuri metallici spesso si lavora sostituendo i cationi di strutture note (ad esempio $\text{CsPbBr}_3 \rightarrow \text{CsCdBr}_3$ o $\text{Cs}(\text{Ag}_{0.5}\text{In}_{0.5})\text{Br}_3$), mentre operare sugli anioni è meno frequente. Nel tentativo di mitigare uno dei punti deboli degli alogenuri metallici, vale a dire la scarsa stabilità dovuta alla natura ionica, i miei collaboratori ed io abbiamo pensato di introdurre zolfo nella struttura, ottenendo così i primi nanocristalli di solfo-alogenuri in letteratura [4]. Questi materiali, con formula MaSbXc (M = metallo; X = F, Cl, Br, I), sono comunque parte degli alogenuri metallici, ma il maggior carattere covalente delle interazioni M-S li rende più robusti. Inoltre, la maggior parte di essi sono semiconduttori adatti ad appli-

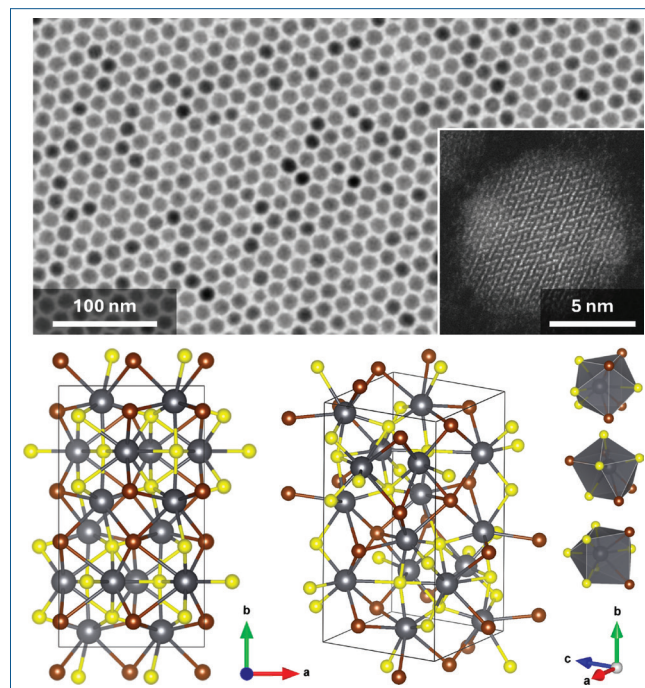


Fig. 1 - Nanocristalli di $\text{Pb}_4\text{S}_3\text{Br}_2$, uno dei semiconduttori scoperti dal dott. Tosò, e rappresentazione della loro struttura cristallina. Immagini riprodotte da [4]

cazioni fotovoltaiche [5], il che motiva un interesse tecnologico. Il nostro lavoro ha permesso di ottenere nanocristalli di una decina di composti diversi, tra cui quattro mai riportati in precedenza ($\text{Pb}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{Pb}_4\text{S}_3\text{Cl}_2$, $\text{Pb}_4\text{S}_3\text{Br}_2$, e un polimorfo di BiSCl , Fig. 1) [4, 6-8]. Alcuni di questi dimostrano fotoconduttività e una discreta risposta fotovoltaica, sebbene per il momento inferiore agli standard commerciali. Il successo maggiore è stato la realizzazione di una cella fotoelettrochimica a base di BiSBr con efficienza $>10\%$, che ci ha spinti a depositare un brevetto sulla sintesi colloidale di questi materiali [9].

Nano-dimeri, “molecole” di nanoparticelle

Per quanto si possa lavorare sull’ottimizzazione, alcune proprietà non possono essere ottenute con un singolo materiale: basti pensare a diodi e transistor, il cui funzionamento richiede di accoppiare semiconduttori diversi. Giunzioni di questo tipo sono normalmente prodotte tramite deposizione di film sottili, e riprodurle per via chimica su scala nanometrica non è affatto semplice. Tuttavia, lavorando su alcuni dei materiali di cui sopra siamo riusciti ad ottenere nano-dimeri formati da un solfo-alogenuro e una perovskite ($\text{Pb}_4\text{S}_3\text{X}_2$ e CsPbX_3 , con X = Cl, Br, Fig.

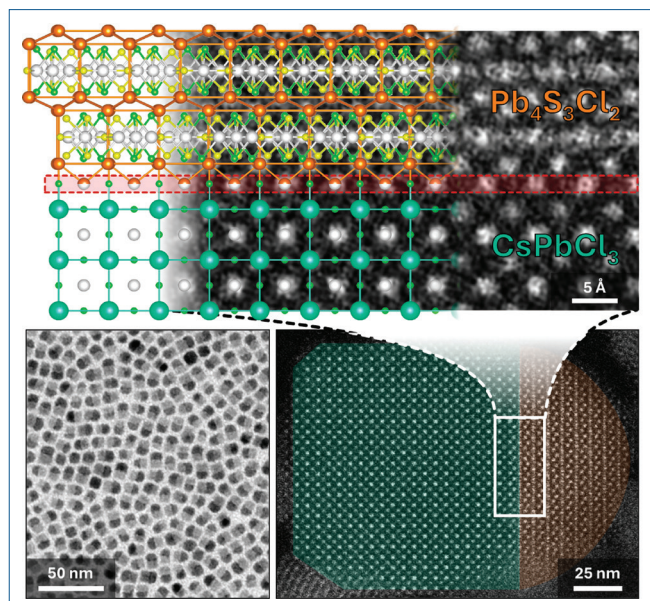


Fig. 2 - Nano-dimeri epitassiali formati da $Pb_4S_3Cl_2$ e $CsPbCl_3$, due alogenuri metallici semiconduttori. Immagini riprodotte da [11]

2) [10, 11]. Grazie all'intima connessione strutturale ed elettronica tra i due materiali possiamo pensare a questi oggetti come a "molecole" di nanocristalli, le cui proprietà sono diverse da quelle degli "atomi" che le compongono. In questo caso, entrambi i domini sono semiconduttori in grado di convertire la luce visibile in coppie elettrone-lacuna. Tuttavia, è la presenza della giunzione elettronica che permette ai portatori di carica, una volta formati, di separarsi sui due domini invece di ricombinarsi. Questo è ideale per la fotocatalisi, dove è importante che elettroni e lacune siano accessibili a lungo all'ambiente di reazione: gruppi indipendenti hanno recentemente dimostrato che i nostri nano-dimeri sono attivi nella riduzione della CO_2 [12], e noi stessi li stiamo testando per altri processi fotocatalitici.

Superreticoli, "cristalli" di nanoparticelle

Estendendo il paragone tra nanocristalli e atomi, possiamo pensare di disporre un gran numero a formare un reticolo ordinato, ottenendo strutture analoghe ad un cristallo. In effetti, solidi composti da nanocristalli ordinati esistono e sono chiamati "superreticoli": in passato sono stati molto studiati quelli formati da particelle plasmoniche (Ag, Au) o da quantum dots come PbS e CdSe. Tuttavia, quando ho iniziato il dottorato, ricerche di questo tipo sugli alogenuri metallici erano agli albori: i primissimi studi su superreticoli di $CsPbBr_3$ (Fig. 3) suggerivano l'esistenza di stati quantici coerenti a basse temperature, considerati

promettenti per l'emissione di fotoni *entangled* per applicazioni in crittografia e ottica quantistica. Tuttavia, si sapeva ancora poco sulla struttura di questi oggetti. Ho quindi deciso di affrontare la sfida, dimostrando che i superreticoli di $CsPbBr_3$ raggiungono un grado di ordine strutturale inatteso, paragonabile a quello di cristalli singoli. Un tale ordine strutturale non era mai stato osservato in superreticoli di altri materiali, ed è probabilmente all'origine delle loro proprietà collettive. Un tassello importante di questo studio è stato lo sviluppo di una nuova tecnica di diffrazione a raggi X specifica per i superreticoli, che abbiamo denominato "multilayer diffraction" [13, 14]. Questa tecnica ha reso possibile misurare il grado d'ordine dei superreticoli ed è stata recentemente adottata da altri gruppi di ricerca, incluso quello del premio Nobel 2023 Moungi Bawendi [15].

Conclusioni

Come sempre accade nella ricerca, queste scoperte hanno aperto la porta a molte altre domande: esistono calco-alogenuri con proprietà migliori? È possibile unire altri semiconduttori a formare nano-dimeri? Che cosa consente ai superreticoli di alogenuri metallici di crescere così ordinatamente? Non posso rispondere oggi, ma cercherò di rispondere ad almeno alcune di queste domande nel mio progetto di post-dottorato Maria Skłodowska Curie finanziato dall'Unione Europea, iniziato questo marzo, in colla-

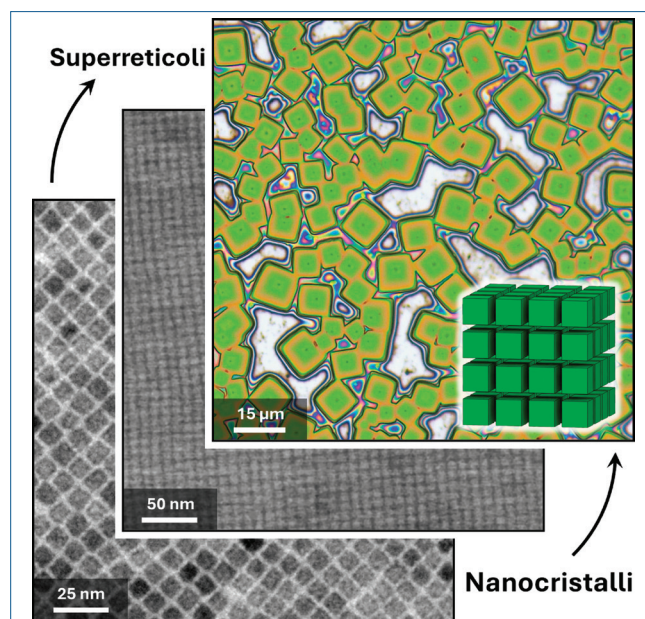


Fig. 3 - Superreticoli di $CsPbBr_3$, ciascuno formato da miliardi di nanocristalli disposti in modo periodico e ordinato come atomi in un cristallo tradizionale (immagini riprodotte da [14])



borazione con il Massachusetts Institute of Technology (USA) e l'Università di Lund (Svezia). Con un po' di fortuna, spero di ritrovarvi su queste pagine con qualche nuova risposta e molte alte domande.

BIBLIOGRAFIA

- [1] European Chips Act - https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/europe-fit-digital-age/european-chips-act_en
- [2] U.H.R.4346 - 117th Congress (2021-2022): CHIPS and Science Act, 2022.
- [3] S. Toso, One, Two, Many Nanocrystals: Characterizing Lead Halide Nanostructures from Single Particle to Bulk, University of Notre Dame, 2024.
- [4] S. Toso, Q.A. Akkerman *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 10198.
- [5] F. Palazon, *Sol. RRL*, 2022, **6**, 2100829.
- [6] D. Quarta, S. Toso *et al.*, *Angew. Chemie*, 2022, **61**(22), e202201747.
- [7] D. Quarta, S. Toso *et al.*, *Chem. Mater.*, 2023, **35**(3), 1029.
- [8] D. Quarta, S. Toso *et al.*, *Chem. Mater.*, 2023, **35**(23), 9900.
- [9] Process for the Production of Nanocrystals of Metal Chalcogenides, PCT/IB2023/050820.
- [10] M. Imran, L. Peng *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 1435.
- [11] S. Toso, M. Imran *et al.*, *Nat. Commun.*, 2022, **13**, 1.
- [12] R. Das, A. Patra *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 18629.
- [13] S. Toso, D. Baranov *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2022, **56**, 66.
- [14] S. Toso, D. Baranov *et al.*, *ACS Nano*, 2021, **15**, 6243.
- [15] C.J. Krajewska, A.E.K. Kaplan *et al.*, *Nano Lett.*, 2023, **23**, 2148.

ENI Awards Tomorrow's Semiconductors

The author, winner of the Eni Young Researcher of the Year 2024 award, discusses the research that earned him this recognition. His doctoral project, carried out at the Italian Institute of Technology in Genoa, focuses on the development of nanostructured semiconductors based on metal halides, with potential applications ranging from photovoltaics to quantum light sources.

NUOVA
ENERGIA PER LA
TUA AZIENDA

 [®] AGICOM S.r.l.

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ PER QUESTA RIVISTA
www.agicom.it

