



Ricerca di Sistema elettrico

Struttura elettronica e potenziali di banda per elettrodi di tipo n (SnO_2 e derivati) e di tipo p (NiO) per applicazioni in celle solari con perovskite MAPi

A. Pecoraro, P. Maddalena, C. de Lisio, G. Sannino, M. Pavone,
A. De Maria, A. B. Muñoz García

STRUTTURA ELETTRONICA E POTENZIALI DI BANDA PER ELETTRODI DI TIPO N (SnO_2 E DERIVATI) E DI TIPO P (NiO) PER APPLICAZIONI IN CELLE SOLARI CON PEROVSKITE MAPI

Adriana Pecoraro¹, Pasqualino Maddalena², Corrado de Lisio², Gennaro Sannino¹, Michele Pavone¹, Antonella De Maria³, Ana B. Muñoz García²

¹Università di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Scienze Chimiche

²Università di Napoli "Federico II" Dipartimento di Fisica "E. Pancini"

³ENEA

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.1 "Fotovoltaico ad alta efficienza"

Work package: "WP1 – Studio e sviluppo di materiali innovativi per applicazioni fotovoltaiche"

Linea di attività: LA 1.1.1 Materiali Innovativi: Struttura elettronica e potenziali di banda di elettrodi di tipo n (SnO_2 e derivati) e p (NiO) per celle solari in perovskite

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Caratterizzazione computazionale delle proprietà chimico-fisiche di materiali elettrodici per celle solari a perovskite"

Responsabile scientifico ENEA: Dott.ssa Antonella De Maria

Responsabile scientifico UNINA: Prof.ssa Ana Belen Muñoz García

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 CONTESTO TEORICO E METODI DI CALCOLO	8
2.2 PROPRIETÀ STRUTTURALI ED ELETTRONICHE	11
2.2.1 <i>MPI</i>	11
2.2.2 <i>HTL</i>	13
2.2.3 <i>ETL</i>	18
3 CONCLUSIONI.....	23
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	24
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	27

Sommario

Le celle solari a perovskite (PSCs) costituiscono attualmente la tecnologia più promettente per un'efficiente conversione dell'energia solare in elettricità. Tuttavia, esistono delle problematiche che minano alla stabilità a lungo termine di questi dispositivi e non permettono il raggiungimento di performance tali da consentirne la commercializzazione su larga scala. Nella loro configurazione invertita ad esempio, il materiale più ampiamente utilizzato come trasportatore di buche (HTM) è l'ossido di Nichel. Tuttavia, questo materiale presenta alcuni inconvenienti quali scarsa conducibilità elettrica e la presenza di stati di superficie che agiscono da trappola ostacolando il passaggio di carica dall'HTM alla perovskite. Dall'altro lato nelle celle solari in configurazione convenzionale il TiO_2 è il più utilizzato trasportatore di elettroni (ETM). Tuttavia, tale materiale presenta una scarsa stabilità se esposto ai raggi UV e prevede temperature di deposizione troppo alte per poter essere impiegato in celle solari tandem. Un ruolo molto importante nelle performance delle celle solari è inoltre giocato dalla disposizione relativa delle bande di valenza (VB) e conduzione (CB) dell'ETM/HTM rispetto a quelle della perovskite. Tale disposizione deve essere infatti tale da favorire il passaggio degli elettroni (lacune) dalla perovskite all'ETM (HTM).

In questo lavoro teorico ci proponiamo, utilizzando la teoria del funzionale della densità (DFT), di valutare gli effetti dell'impiego di specie dopanti quali il Li^+ e l' Ag^+ sulle le proprietà del NiO e proponiamo un'alternativa ad esso rappresentata dalla delafossite CuGaO_2 . Dall'altro lato cerchiamo sostituti al diossido di titanio, considerando ad esempio il SnO_2 , che richiede processi di deposizione a più bassa temperatura. Indaghiamo infine la possibilità di un utilizzo combinato del biossido di stagno con In_2O_3 e ZnO considerandone le etero-giunzioni.

Calcoliamo inoltre, le posizioni assolute delle VB e CB dei materiali oggetto dello studio e ne valutiamo la loro applicabilità nei rispettivi dispositivi. Dai risultati ottenuti nel caso degli HTL risulta che la tecnica del drogaggio e l'introduzione di lacune fornisce buoni risultati per il NiO mentre la delafossite, anche quella di tipo p, non presenta le caratteristiche desiderate. Per quanto riguarda gli ETL i nostri calcoli hanno evidenziato che gli ossidi di Indio e Stagno giocano un ruolo prevalentemente morfologico-strutturale, mentre l'ossido di Stagno assume un ruolo importante per quanto riguarda le proprietà elettroniche. Una volta valutata la bontà dei modelli utilizzati, l'obiettivo futuro sarà quello di studiare le giunzioni tra i diversi ossidi. Ci proponiamo inoltre di studiare come le proprietà dei materiali HTL/ETL isolati si modificano all'interfaccia con la perovskite.

1 Introduzione

Le celle solari a perovskite (PSCs) sono una tecnologia relativamente recente che ha rivoluzionato, negli ultimi anni, il settore del fotovoltaico. Tale tecnologia nasce da quella delle celle solari sensibilizzate a colorante (DSSCs) sostituendo il pigmento con una perovskite. Effettuata per la prima volta nel 2009,¹ questa sostituzione ha consentito il raggiungimento di efficienze di conversione del 3.8%. Tale dispositivo utilizzava un elettrolita liquido come materiale trasportatore di buche (HTM), poi successivamente sostituito con un HTM a stato solido (Spiro-OMeTAD) che ne ha aumentato l'efficienza al 9% nel 2012. La costante ricerca in questo campo ha permesso, in pochi anni, il raggiungimento di efficienze ben oltre il 20%.² Un ruolo chiave all'interno di tali dispositivi è giocato dalla perovskite. Le perovskiti sono materiali con formula generale ABX_3 , in cui A è usualmente un catione organico monovalente, B un catione bivalente e X un anione monovalente tipicamente appartenente alla famiglia degli alogenuri. La perovskite più utilizzata è il metilammonio piombo triioduro ($CH_3NH_3PbI_3$), comunemente conosciuta come MAPI, tuttavia la struttura di questi materiali consente un facile "tuning" delle proprietà elettroniche e strutturali che si ottiene sostituendo il sito A, ad esempio con Cs^+ e Rb^+ e quello X con elementi quali il Bromo (Br) o il Cloro (Cl).³ Più difficile sostituzione è quella relativa al Piombo poiché sono proprio le transizioni tra i suoi orbitali *s* e *p* responsabili del favorevole valore del suo bandgap (~ 1.6 eV) da cui consegue l'alta efficienza fotovoltaica. Nonostante ciò, numerosi sforzi sono indirizzati alla ricerca di sostituti, meno tossici e più eco-compatibili, quali lo Sn ed il Bi.⁴

Esistono due configurazioni di PSCs, quella n-i-p,⁵ più comune anche detta convenzionale e quella p-i-n⁶ che prende il nome di invertita. Una PSC in configurazione convenzionale è costituita, in ordine, da un vetro su cui è depositato, tramite la tecnica dello sputtering, un ossido trasparente conduttivo (TCO), uno strato trasportatore di elettroni (ETL), uno strato di perovskite, uno strato trasportatore di buche (HTL) ed infine un contro-elettrodo. Nella configurazione invertita sono scambiate le posizioni dell'ETL e dell'HTL.⁷

Il meccanismo di funzionamento di una PSC è notevolmente complesso e, ad oggi, non si conoscono perfettamente tutti i processi coinvolti. Tuttavia, in linea generale, è possibile schematizzare i processi di foto-conversione nei passaggi descritti schematicamente in figura 1.

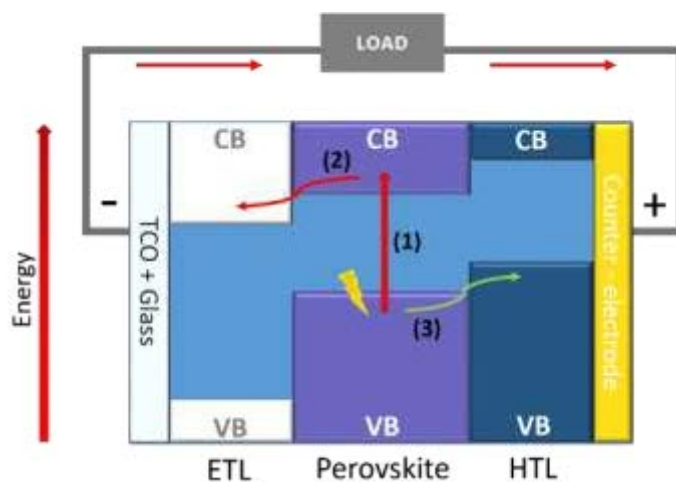


Figura 1: Schema generale dei processi che intervengono in una PSC. Foto-eccitazione degli elettroni presenti nella VB della perovskite che passano nella CB (1). Passaggio degli elettroni foto-eccitati dalla CB della perovskite a quella dell'ETL (2). Passaggio degli elettroni dalla VB dell'HTL alla VB della perovskite (3).

A seguito dell'esposizione ai raggi solari, gli elettroni presenti nella banda di valenza (VB) della perovskite passano nella banda di conduzione (CB) (1). Gli elettroni foto-eccitati passano successivamente dalla CB della perovskite alla CB dell'HTL (2), mentre all'altra interfaccia gli elettroni presenti nella VB dell'HTL passano nella VB della perovskite colmando le lacune lasciate dagli elettroni foto-eccitati (3) rigenerando in questo modo la perovskite.⁸ Nel frattempo, il contro-elettrodo colleziona le buche lasciate nell'HTL e gli elettroni dal TCO attraversano un circuito esterno arrivando fino al contro-elettrodo dove il ciclo si chiude.

La perovskite ha dunque il ruolo fondamentale di assorbire la radiazione solare e generare la coppia elettrone-lacuna i quali poi migreranno rispettivamente verso l'ETL e l'HTL. La MAPi si presta bene ad assolvere questi compiti poiché vanta un elevato coefficiente di assorbimento che consente di utilizzare layer sottili di materiale abbattendo così i costi di produzione e rendendo i dispositivi più leggeri e flessibili. Tra gli altri pregi di tale materiale ci sono anche una elevata lunghezza di diffusione dei portatori di carica⁹ e la facilità di sintesi. Nonostante i numerosi lavori volti a trovare nuove strategie per ingegnerizzare la perovskite come materiale assorbente, è altrettanto necessario studiare la natura chimica e la morfologia dell'HTL e dell'ETL al fine di raggiungere alte performance di funzionamento.

Gli studi dei singoli materiali, e delle interfacce che questi formano con la perovskite, sono essenziali per massimizzare parametri che determinano le performance di una cella quali il voltaggio a circuito aperto (V_{oc}), la densità di corrente di corto circuito (J_{sc}) ed il fill factor (FF).¹⁰

Tra le caratteristiche più importanti di cui dovrebbero godere gli HTL e gli ETL ci sono inoltre una buona conduttività elettrica, buone proprietà di trasporto di carica ed una buona capacità di estrazione rispettivamente per le lacune e gli elettroni.

Per massimizzare il potenziale di built-in, e facilitare il trasferimento di carica dalla perovskite ai layers adiacenti è importante che l'ETL e l'HTL possiedano rispettivamente un'energia di ionizzazione ed un'affinità elettronica opportunamente accoppiate a quelle della perovskite. In particolare, la CB dell'ETL deve essere situata ad un'energia minore di quella della MAPI in maniera tale da favorire il trasferimento dell'elettrone foto-eccitato. Per ragioni del tutto analoghe la VB dell'HTL deve essere situata ad un'energia superiore di quella della perovskite per garantire il salto della lacuna da quest'ultima all'HTL e consentire la rigenerazione della perovskite. Le posizioni della VB dell'HTL e della CB dell'ETL hanno dirette conseguenze anche sulla V_{oc} . Quest'ultima è infatti definita come $V_{oc} = CB_{ETL} - VB_{HTL}$ ed è il valore massimo del potenziale teorico che può essere raggiunto dalla cella. Di conseguenza un posizionamento troppo elevato della VB garantirebbe una buona capacità di estrazione delle lacune ma avrebbe come conseguenza una bassa potenza di output.

Nonostante il crescente successo e le alte efficienze raggiunte dalle PSCs, le loro performance non ne consentono la commercializzazione su larga scala a causa di pochi ma severi difetti. Uno di questi, per esempio, è legato alla loro stabilità a lungo termine.¹¹ Una delle cause di tale inconveniente è stata attribuita all'uso di additivi (Sali di Litio e terz-butil piridina) nello SPIRO-OMeTAD che possono causare processi di degradazione ossidativa.¹² Una strategia proposta per ovviare a questo inconveniente è quella di utilizzare un dispositivo invertito in cui lo SPIRO è sostituito da materiali a stato solido, principalmente semiconduttori costituiti da ossidi dei metalli di transizione in cui i portatori di carica maggioritari sono le lacune (semiconduttori di tipo p). Il materiale più ampiamente utilizzato è l'ossido di Nichel (NiO), un semiconduttore intrinseco di tipo p, che trovava già largo impiego nelle DSSC,¹³ e viene impiegato nelle PSC invertite¹⁴ e nei fotocatodi per la reazione di evoluzione dell'idrogeno.¹⁵ Tuttavia, sebbene tali celle raggiungano buone efficienze, alcune problematiche richiedono maggiori studi per trovare nuove soluzioni. Tali limitazioni sono legate principalmente a limitazioni intrinseche del NiO quali stati di superficie che agiscono come trappole per la carica, limitata mobilità dei portatori di carica e fenomeni di isteresi all'interfaccia con la perovskite.¹⁶ Altri tipi di inconvenienti che avvengono ad entrambe le interfacce (MAPI/HTL(ETL)) sono rappresentati da ricombinazione di carica indesiderate e formazione di barriere di potenziale che ostacolano il passaggio di carica.¹⁷ Per quanto riguarda invece le celle convenzionali, l'ETL più comunemente impiegato è il diossido di titanio (TiO_2) ma si utilizzano anche altri ossidi trasparenti di tipo n (ovvero in cui i portatori di carica maggioritari sono gli elettroni).¹⁸ Tuttavia, PSCs basate sul TiO_2 degradano rapidamente quando esposte sotto luce UV¹⁹ a causa del desorbimento di ossigeni adsorbiti in superficie. Inoltre, la deposizione di questo materiale richiede processi ad alta temperatura,⁹ e ciò non permette il suo utilizzo in celle solari tandem monolitiche. Per tali motivi è in corso la ricerca di altri tipi di materiali inorganici da utilizzare come alternativa al TiO_2 .

Le strategie più diffuse per superare le limitazioni dovute a questi effetti, relativamente ad entrambe le configurazioni, consistono nel doping,^{20,21} e nell'ingegnerizzazione delle interfacce.²² In particolare per quanto riguarda le celle convenzionali si ricorre all'uso combinato di ETL differenti ottenuto tramite deposizione di bilayer di ETL in una precisa sequenza^{23,24} o deposizione di una mistura di nano-particelle di questi materiali in maniera tale da generare nano-compositi.²⁵

Nonostante il grande interesse scientifico e tecnologico su questo tipo di sistemi, non ci sono molti studi teorici su scala atomica sull'argomento. Quello che noi proponiamo è uno studio basato su principi-primi nell'ambito della teoria del funzionale della densità (DFT) e dei funzionali di densità ibridi in cui si tiene conto del grado di libertà di spin. Noi presentiamo un modello per caratterizzare le proprietà strutturali ed elettroniche sia di possibili HTL che ETL. In particolare, sul fronte degli HTL consideriamo il NiO sia stechiometrico che con la presenza di vacanze di Ni e due dopanti proposti recentemente,²⁶ il Li^+ e l' Ag^+ . Proponiamo inoltre, come alternativa al NiO, un altro tipo di ossido di tipo p, la delafossite CuGaO_2 ²⁷ già utilizzata nelle DSSC^{28,29} ma ancora poco impiegata nelle PSCs³⁰ per la quale investighiamo anche il ruolo della presenza di vacanze di rame. Sul fronte degli ETL, consideriamo il SnO_2 , che richiede processi di deposizione a bassa temperatura³¹ e possiede una minore igroscopicità²⁵ e una migliore stabilità ai raggi UV³² rispetto al TiO_2 . Tali caratteristiche permettono il suo utilizzo per applicazioni tandem e potrebbero migliorare la stabilità dei dispositivi. In particolare, considerando un suo possibile utilizzo combinato con ossido di indio (In_2O_3) oppure ossido di zinco (ZnO) a formare nano-compositi, abbiamo studiato le loro etero-giunzioni. Lo scopo del nostro studio è quello di caratterizzare questi materiali e di determinare l'allineamento relativo delle loro bande rispetto a quello della MAPI. Ci proponiamo inoltre di comprendere come le caratteristiche elettroniche e le posizioni di tali bande si modificano a seguito dell'introduzione di difetti e dei contributi elettronici e strutturali dovuti alla formazione di interfacce. Il nostro studio tramite principi primi può fornire nuovi indizi per ingegnerizzare tali materiali e conseguire ulteriori miglioramenti nelle efficienze delle PSCs.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Contesto teorico e metodi di calcolo

L'approccio teorico utilizzato per effettuare la caratterizzazione dei materiali oggetto del nostro studio, è la DFT³³, una teoria che consente di trovare una soluzione dell'equazione di Schrödinger per un sistema a molti elettroni. L'idea alla base della DFT è che l'energia totale di un sistema possa essere espressa come funzionale della densità elettronica, funzione delle sole tre variabili spaziali.

$$E_e = E_e[n_e(r)]$$

Con tale intuizione è possibile ridurre la complessità del problema rispetto all'approccio in cui l'incognita è rappresentata dalla funzione d'onda ($4N$ variabili, con N numero di atomi del sistema). Ciò si traduce in costi computazionali inferiori che rendono la DFT una teoria estremamente efficace nello studio di solidi cristallini e più vantaggiosa rispetto a teorie basate sulla funzione d'onda (Hartree-Fock (HF) e post Hartree-Fock (post-HF)). La DFT si fonda sui due teoremi di Hohenberg-Kohn in base ai quali il potenziale può essere scritto come funzionale della densità totale dello stato fondamentale. Tuttavia, tale dipendenza funzionale non è nota a causa della presenza di un termine di natura non classica che descrive lo scambio e la correlazione. Esistono vari livelli di approssimazione di tale contributo, in particolare i risultati riportati di seguito sono stati ottenuti utilizzando il funzionale di scambio e correlazione PBE³⁴ nell'ambito dell'approssimazione del gradiente generalizzato (GGA), secondo cui il termine di scambio-correlazione è funzione sia della densità elettronica che del valore del suo gradiente in uno stesso punto. La DFT presenta tuttavia delle limitazioni che la rendono poco accurata per particolari tipi di sistemi.

Nel caso di sistemi che presentano elettroni localizzati, ad esempio i metalli di transizione, occorre correggere il cosiddetto errore di auto-interazione (SIE). Tale errore deriva dal fatto che una trattazione approssimata del termine di scambio non cancella esattamente l'auto-interazione Coulombiana, priva di senso fisico, come avviene invece nel metodo di HF in cui il termine di scambio è trattato in maniera esatta. Per tali sistemi occorre apportare opportune correzioni che dipendono dal sistema in esame. La teoria DFT+U³⁵ consente di correggere il SIE. Il SIE può essere corretto anche mediante l'utilizzo di funzionali ibridi,³⁶ in quanto questi presentano una percentuale esatta di scambio HF, tuttavia essi risultano più costosi computazionalmente, soprattutto per calcoli periodici di sistemi allo stato solido. Nella teoria DFT+U, si corregge l'energia degli elettroni localizzati con un termine noto come termine di Hubbard:

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{lm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{l,m,\sigma} \frac{(U_l - J_l)}{2} (n_{lm\sigma} - n_{lm\sigma}^2)$$

I parametri U di Coulomb e J di scambio possono essere ottenuti considerando diversi valori di U - J e selezionando quelli che predicono meglio il band-gap del materiale, oppure sono calcolati mediante simulazioni *ab initio*. Un altro problema intrinseco della DFT è che essa non include una trattazione del contributo di dispersione nell'energia totale del sistema essendo così inaccurata nella descrizione di sistemi in cui le interazioni sono di tipo van der Waals. I nostri calcoli sono effettuati mediante l'uso del software VASP³⁷⁻⁴⁰ (*Vienna ab-initio simulation package*) che utilizza i potenziali PAW^{41,42} (*projector-augmented wave*) per la descrizione di elettroni di core e set di onde piane per quelli di valenza. Il termine di scambio e

correlazione è stato trattato utilizzando l'approssimazione di Perdew, Burke ed Ernzerhof³⁴ (PBE). Abbiamo utilizzato l'approccio DFT+U di Dudarev⁴³ come implementato da VASP,⁴⁴ in maniera tale da descrivere gli elettroni fortemente correlati degli orbitali *d* di Cu, Ag e Ni. Utilizzando i risultati di lavori precedenti sull'ossido di Nichel^{45,46} ed ossidi di Cu(I)⁴⁷⁻⁵⁰ abbiamo utilizzato come valori di U-J 3.8 e 6.0 eV rispettivamente per Ni e Cu. Abbiamo utilizzato il valore di 6.0 eV anche per l'Ag che appartiene allo stesso gruppo del Cu e presenta un'occupazione simile degli orbitali *d*. Abbiamo tenuto conto delle interazioni dispersive utilizzando il termine correttivo di Grimme⁵¹ (D3) con il damping di Becke e Johnson (D3BJ).^{52,53} Per determinare le proprietà elettroniche, sono stati effettuati calcoli single-point mediante l'uso del potenziale ibrido di Heyd Scuseria ed Ernzerhof^{54,55} (HSE06) sulle geometrie ottimizzate a livello PBE. La soglia di convergenza sull'energia è stata fissata a 10⁻⁵ eV, mentre quella imposta sulle forze per trovare le geometrie dello stato fondamentale è 0.03 eV·Å⁻¹. Il cutoff per le onde piane è 600 eV in tutti i calcoli effettuati sugli HTL. Le griglie per campionare lo spazio dei momenti sono state scelte centrate nel punto Γ rispettivamente 4 x 3 x 4, 4 x 4 x 4 e 8 x 8 x 2 per la MAPI (il cui bulk possiede una cella ortorombica) per il NiO (il cui bulk possiede una cella cubica) e per la CuGaO₂ (il cui bulk possiede una cella esagonale). Tali campionamenti sono opportunamente riscaldati quando si passa alla descrizione di slabs. Gli slabs sono stati costruiti lasciando un vuoto di ~13 Å per evitare l'interazione tra le immagini. Nel caso degli ETL, è stato utilizzato un cutoff di 800 eV in tutti i calcoli effettuati. I punti k sono stati scelti con una griglia 8 x 8 x 4 centrata nel punto Γ per ZnO (il cui bulk possiede una cella esagonale), e con le griglie 6 x 6 x 9 e 4 x 4 x 4 Monkhorst-Pack, rispettivamente, per SnO₂ (il cui bulk possiede una cella tetragonale) e In₂O₃ (il cui bulk possiede una cella cubica). Tali campionamenti sono opportunamente scalati quando si passa ai calcoli sugli slabs. Gli slabs sono stati costruiti lasciando un vuoto di ~10 Å. Per ciascuno slab, abbiamo calcolato le posizioni assolute delle VB e delle CB, seguendo l'approccio proposto nella referenza.⁵⁶ Queste sono state determinate utilizzando le seguenti equazioni:

$$E_{VBM} = BGC - E_{vac} - \frac{1}{2} E_g$$

$$E_{CBM} = BGC - E_{vac} + \frac{1}{2} E_g$$

Il centro del band gap (BGC) e l'energia del vuoto si estrapolano dai calcoli effettuati sui modelli delle superfici, mentre E_g è il valore sperimentale del band gap o della sua migliore approssimazione teorica. Per quanto riguarda gli HTL abbiamo considerato le migliori stime teoriche trovate in letteratura. I valori utilizzati sono rispettivamente per la MAPI, il NiO e la CuGaO₂ 1.6 eV⁵⁷ 3.6 eV⁵⁸ e 2.2 eV.⁵⁹ Tuttavia, per sistemi non stechiometrici o drogati il BGC non è ben definito pertanto abbiamo assunto, per essi, che lo spostamento della posizione assoluta della VB sia pari a quello tra le relative funzioni di lavoro (WF). Per i materiali difettivi/drogati dunque le VB sono state calcolate spostando quelle del materiale stechiometrico

e intrinseco di questa quantità. Nel caso degli ETL abbiamo utilizzato band gap sperimentali, che sono per SnO_2 , In_2O_3 e ZnO , rispettivamente, 3.8 eV,⁶⁰ 3.7 eV⁶¹ e 3.2 eV.⁶²

2.2 Proprietà strutturali ed elettroniche

2.2.1 MAPI

Preliminarmente allo studio degli slab abbiamo caratterizzato il bulk per ciascun materiale. Per quanto riguarda la MAPI abbiamo considerato la sua fase ortorombica (gruppo Pnma) che è la più stabile a basse temperature⁶³ partendo dai dati relativi alle orientazioni dello ione metilammonio (MA) riportate in altri lavori teorici ed in accordo con i dati sperimentali.^{64,65}

Nella fase di rilassamento delle strutture, effettuata con il livello di teoria PBE, abbiamo tenuto conto del contributo dovuto alla dispersione (D3BJ). Le costanti di struttura ottenute, riportate in tabella, sono in accordo con altri lavori sperimentali.

Tabella 1: Valori delle costanti di cella della MAPI ottenute tramite i nostri calcoli utilizzando il livello di teoria PBE-D3BJ (prima colonna). Valori sperimentali riportati a titolo di confronto ottenuti tramite diffrazione neutronica di polvere⁶⁵ (seconda colonna) e raggi X⁶⁶(terza colonna).

Costanti di cella (Å)	PBE-D3BJ	Referenza ⁶⁵	Referenza ⁶⁶
<i>a</i>	8.844	8.8657	8.8362
<i>b</i>	12.592	12.6293	12.5804
<i>c</i>	8.563	8.5769	8.5551

Abbiamo successivamente modellizzato gli slab di tale materiale e, basandoci sui risultati ottenuti da altri lavori,⁶⁷ abbiamo considerato la superficie individuata dagli indici di Miller (010), che insieme a quella (101) è ritenuta tra le più stabili. Lo slab che abbiamo considerato è costituito da 7 layers e termina da ambo i lati con lo ione PbI_2^- . Tale scelta è stata effettuata sia sulla base di considerazioni concernenti l'efficienza di foto-conversione,^{68,69} sia per la comparsa in tale tipo di struttura di stati di superficie a ridosso della banda di valenza che possono agire da mediatori nel processo di trasferimento della buca all'HTL.⁷⁰ In figura 2 (a) è riportata la struttura bulk ottimizzata mentre in figura 4 (i) quella relativa allo slab considerato.

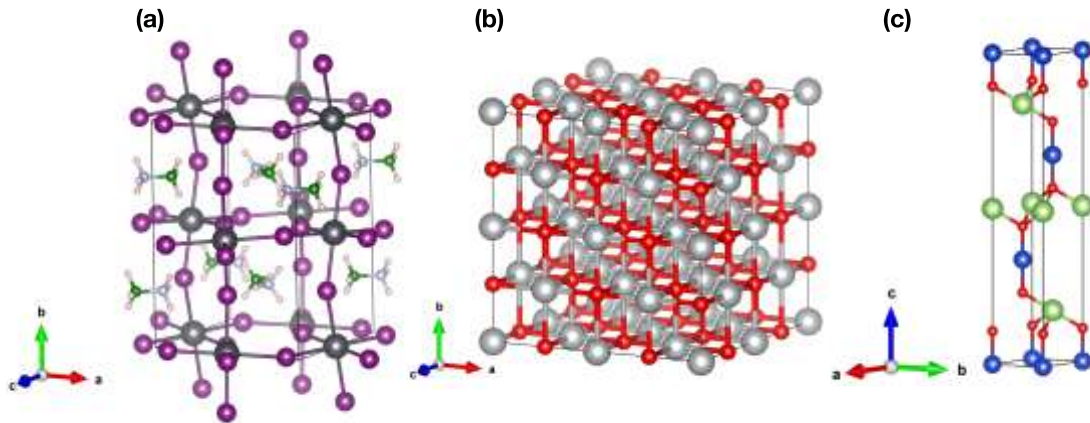


Figura 2: Strutture ottimizzate per la cella ortorombica di MAPI (a), la supercella 2x2x2 di ossido di Nichel (b) e la cella esagonale di CuGaO2 (c). Legenda dei colori: Pb, grigio scuro; I, viola; C, verde; H, azzurro tenue; Ni, grigio; O, rosso; CU, blu; Ga, verde chiaro.

Sia per il bulk che per lo slab sono state calcolate le densità di stati risolte per specie e per momento angolare (pDOS) con livello di teoria sia PBE che HSE. Le pDOS ottenute sono mostrate in figura 3.

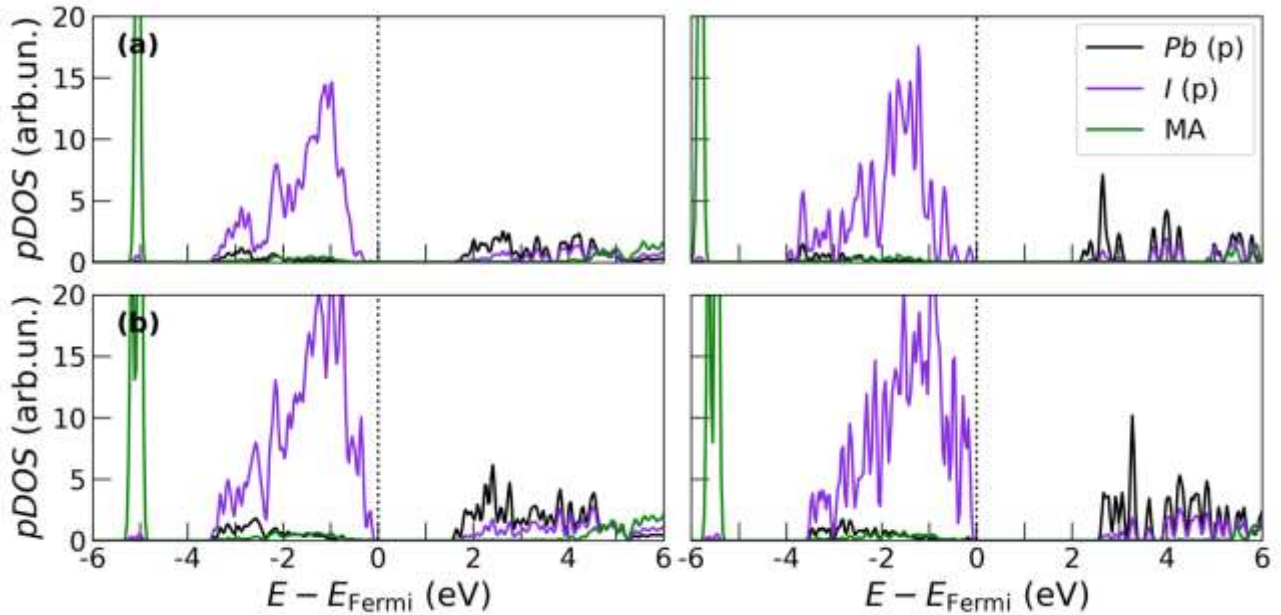


Figura 3: pDOS calcolate a livello PBE (lato sinistro) ed HSE (lato destro) calcolate per il bulk della MAPI (pannello a) e per lo slab con terminazione Pbl_2 (pannello b). Il livello di Fermi è evidenziato con una linea tratteggiata.

2.2.2 HTL

Per quanto riguarda l'ossido di Nichel abbiamo considerato una supercella 2x2x2 contenente un totale di 64 atomi poiché queste erano le dimensioni minime che ci consentissero di descriverne adeguatamente le proprietà ferromagnetiche lungo i piani (111).⁷¹ Anche in questo caso la costante di cella ottenuta $a = 4.174 \text{ \AA}$ è in accordo con la letteratura ($a_{\text{exp}}=4.18 \text{ \AA}$).⁷² Per quanto riguarda il modello dello slab, abbiamo considerato anche in questo caso 7 layers di materiale tagliando il bulk lungo il piano (001) ottenendo così una struttura con numero complessivo di atomi pari a 112.

Per l'ossido di Nichel abbiamo considerato diverse strategie per ingegnerizzarne le proprietà elettroniche. Abbiamo considerato la presenza di un atomo di Litio e di Argento nella struttura investigandone anche il ruolo della posizione. Gli atomi di queste due specie sono infatti stati posti sia all'interno dello slab che sulla sua superficie a contatto con il vuoto. Infine, abbiamo investigato la presenza di una vacanza di Nichel al suo interno che gli conferisce il carattere di tipo p.

In merito alla delafossite CuGaO_2 , abbiamo considerato la sua fase esagonale e le costanti di struttura predette dai nostri calcoli, ottenute tenendo conto della correzione di Hubbard, sono $a=b=2.959 \text{ \AA}$, $c=17.541 \text{ \AA}$ in accordo con i valori sperimentali ($a=b=2.97 \text{ \AA}$, $c=17.17 \text{ \AA}$).^{73,74} Per il modello di slab abbiamo considerato la superficie $(01\bar{1}2)$, più stabile ed energeticamente favorevole, secondo i risultati riportati in letteratura.^{48,75,76} Nel caso della delafossite abbiamo considerato il ruolo dei difetti strutturali considerando il caso di una vacanza di Cu al centro della struttura.

In figura 2(b)(c) sono riportate le strutture ottimizzate relative ai modelli dei bulk mentre in figura 4(a-h) quelle relative ai corrispondenti slab considerati.

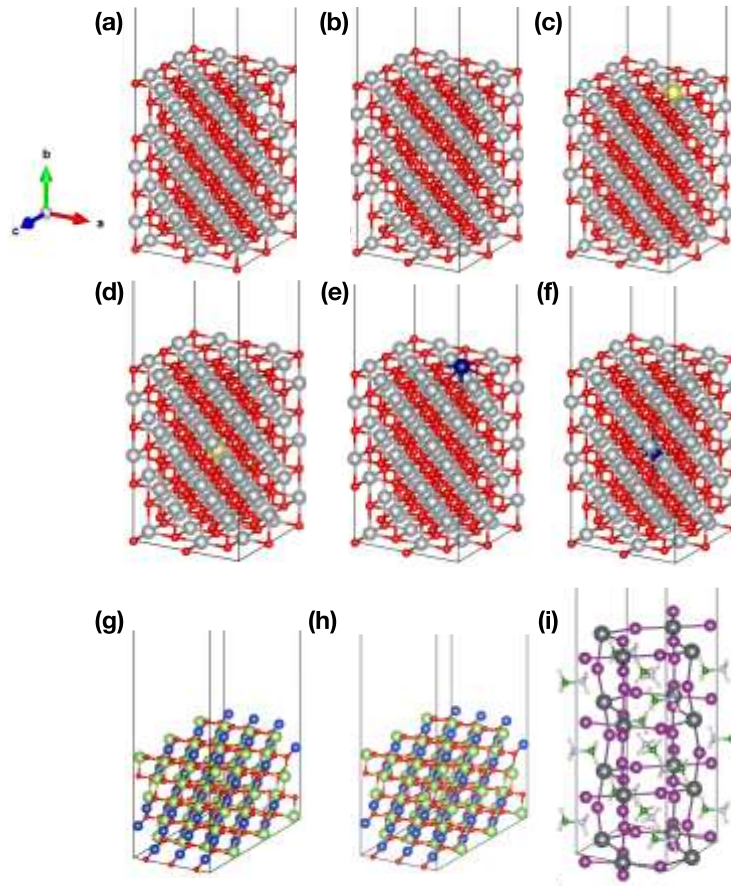


Figura 4: Strutture ottimizzate relative allo stato fondamentale dello slab di ossido di Nichel, (a) ossido di Nichel con vacanza di Ni, (b) Ossido di Nichel dopato con Li in superficie ($\text{Ni:Li}_{\text{sup}}$), (c) e Li all'interno ($\text{Ni:Li}_{\text{int}}$), (d) Ossido di Nichel dopato con Ag in superficie ($\text{Ni:Ag}_{\text{sup}}$), (e) ed Ag all'interno ($\text{Ni:Ag}_{\text{int}}$), (f) CuGaO_2 , (g) CuGaO_2 con una vacanza di Cu all'interno dello slab ($\text{CuGaO}_2\text{:V}_{\text{Cu}}$), (h) MAPI, (i). Legenda dei colori: Li, giallo; Ag, blu scuro.

Da un'analisi delle energie di formazione dei difetti negli slab contenenti Li ed Ag risulta per il Li che $\Delta_{\text{sup-int}} = E_{\text{int}} - E_{\text{sup}} = -1.48$ (-1.37) eV calcolato con livello di teoria PBE+U (HSE), mentre per l'Ag $\Delta_{\text{sup-int}} = 1.23$ (1.57) eV a livello PBE+U (HSE). Tale differenza che suggerisce che il Litio sia più stabile all'interno della struttura mentre l'andamento sia invertito nel caso di drogaggio con l'Ag. Tale risultato può essere interpretato considerando i raggi di Shannon⁷⁷ che risultano rispettivamente per il Li^+ e l' Ag^+ 0.76 Å ed 1.15 Å. Poiché il raggio del Li è soltanto di poco più grande di quello dello ione Ni^{2+} (0.69 Å) il Li può essere accomodato facilmente all'interno della strutture mentre quello di Ag è sensibilmente più grande e tende, quando posto sulla superficie, a rilassare lo stress sterico muovendosi verso l'esterno e garantendo una maggiore stabilità di tale configurazione rispetto a quella in cui si trova all'interno del bulk.

Per ciascuna struttura bulk e relativi slab sono state calcolate le densità di stati risolte sia per specie che per momento angolare (pDOS) sia con il livello di teoria PBE+U che con quello HSE. In figura 5 sono riportate quelle relative al bulk del NiO, allo slab stechiometrico ed a quello in presenza della vacanza di Ni. In figura 6 sono mostrate le pDOS degli altri slab considerati con i relativi drogaggi. Infine, in figura 7 ci sono quelle relative alla delafossite.

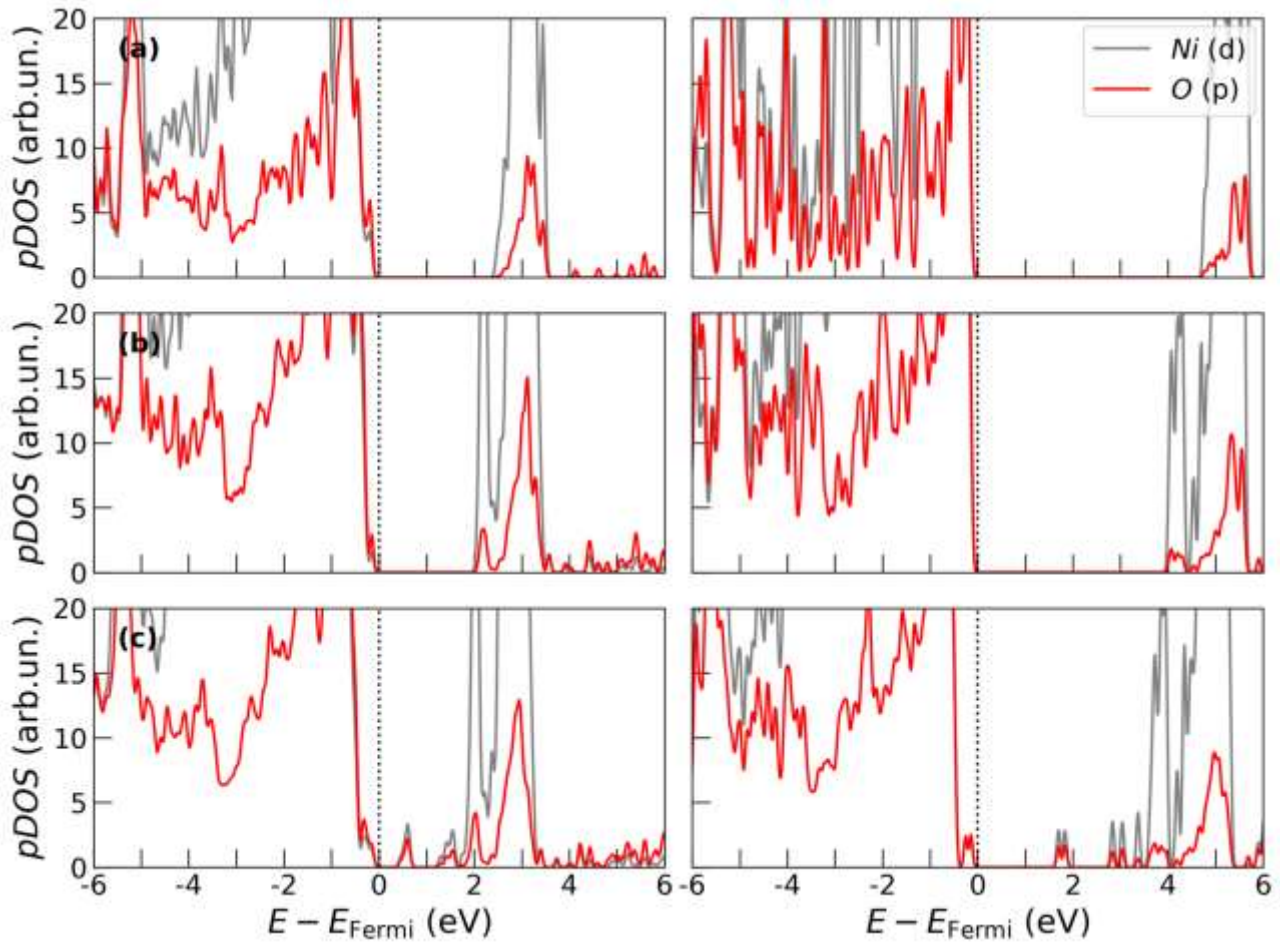


Figura 5: pDOS calcolate a livello PBE+U (lato sinistro) ed HSE (lato destro) calcolate per la struttura bulk del NiO (pannello a), per lo slab di NiO (pannello b) e per lo slab di NiO con una vacanza di Ni (pannello c). Il livello di Fermi è evidenziato con una linea tratteggiata.

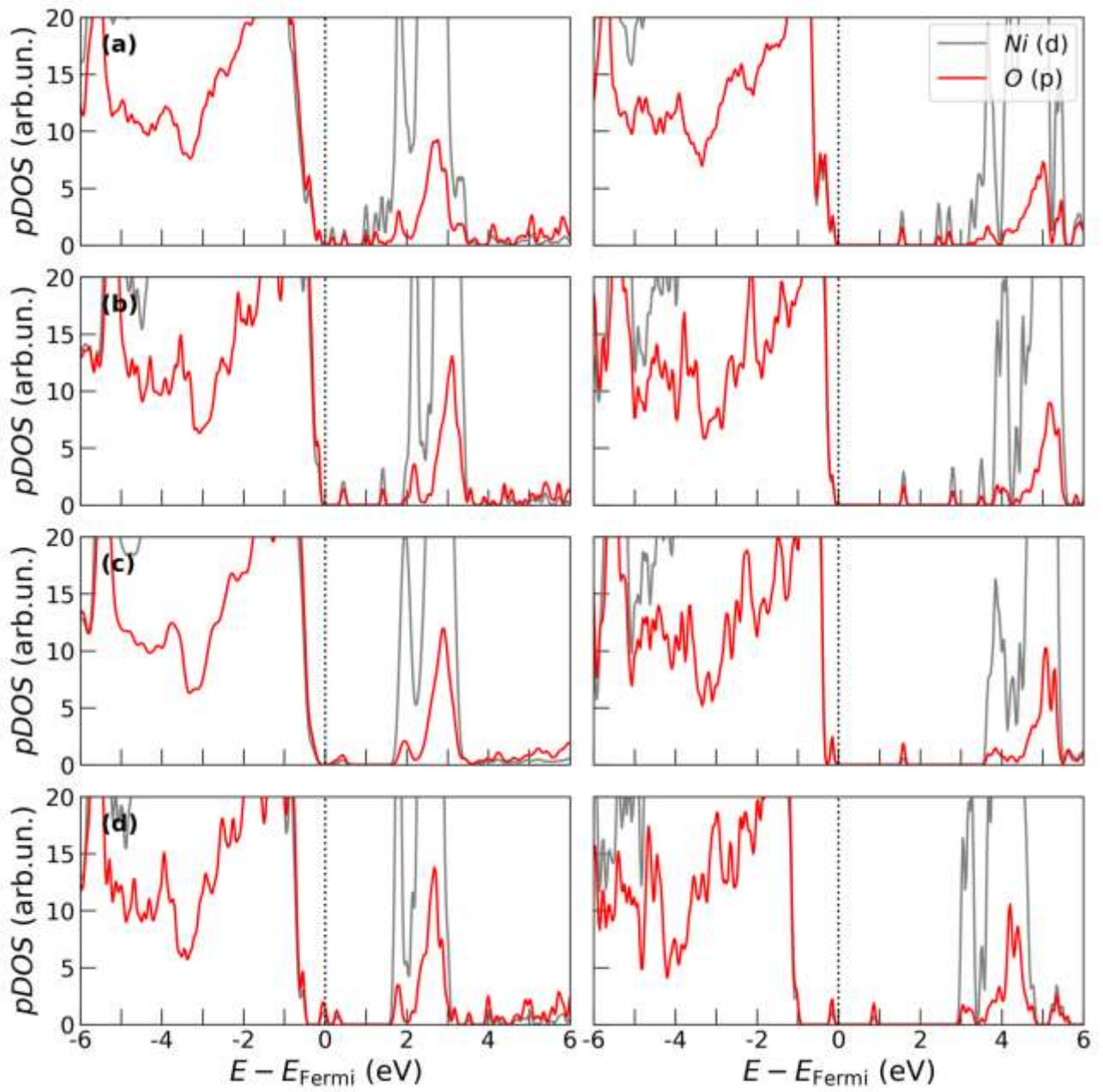


Figura 6: pDOS calcolate a livello PBE+U (lato sinistro) ed HSE (lato destro) calcolate per i diversi modelli di slab considerati: NiO:Li_{sup} (pannello a), NiO:Li_{int} (pannello b), NiO:Ag_{sup} (pannello c) e NiO:Ag_{int} (pannello d). Il livello di Fermi è evidenziato con una linea tratteggiata.

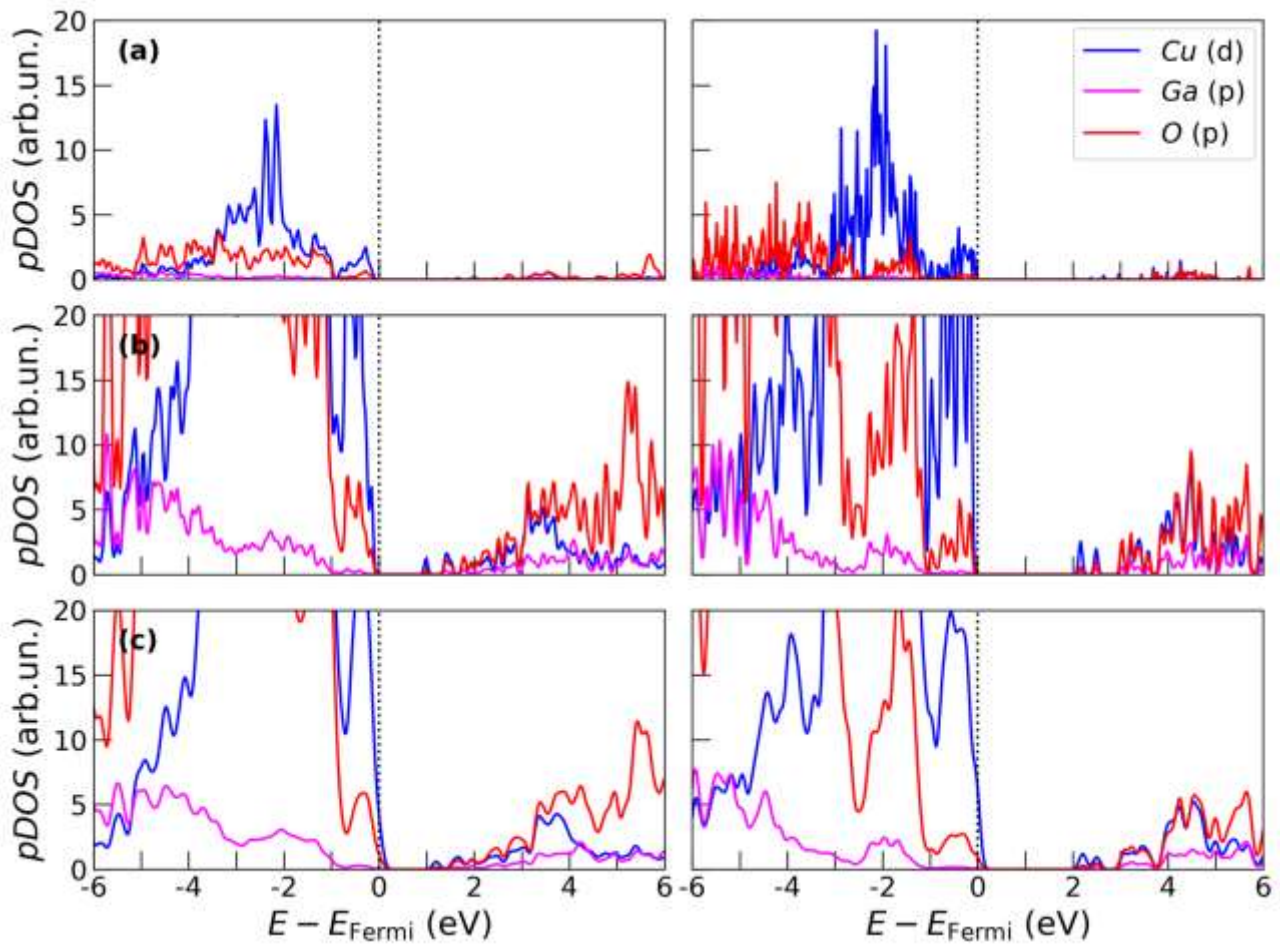


Figura 7: pDOS calcolate a livello PBE+U (lato sinistro) ed HSE (lato destro) calcolate per il bulk della CuGaO_2 (pannello a), per lo slab stechiometrico (pannello b) e per quello contenente una vacanza di Cu (pannello c). Il livello di Fermi è evidenziato con una linea tratteggiata.

Come è evidente dalle pDOS riportate, per ciascun materiale si osserva che l'effetto del drogaggio e della presenza di vacanze è quello di conferire al materiale il tipico carattere di materiale di tipo p. Per ciascuno slab abbiamo determinato la posizione assoluta della VB e della CB secondo il modello proposto in referenza⁵⁶ utilizzando il livello di teoria PBE+U. Il salto della lacuna dalla MAPI all' HTL avviene, come detto in precedenza, se la posizione della VB di quest'ultimo è collocata più in alto di quella della MAPI. Dai dati rappresentati in figura 8 è evidente che né l'ossido di Nichel intrinseco né la CuGaO_2 verificano tale condizione. Per quanto riguarda la presenza di vacanze si ha un comportamento differente per i due HTL. La VB del NiO infatti risulta shiftata al di sopra di quella della MAPI mentre per quanto riguarda la CuGaO_2 lo shift provocato dalla presenza della vacanza è troppo piccolo per garantire una buona capacità di estrazione della lacuna. Possiamo osservare invece che la strategia del drogaggio risulta efficace in quasi tutti i casi ad eccezione dello slab con il Li posto all'interno del bulk per il quale lo shift della VB non è sufficiente.

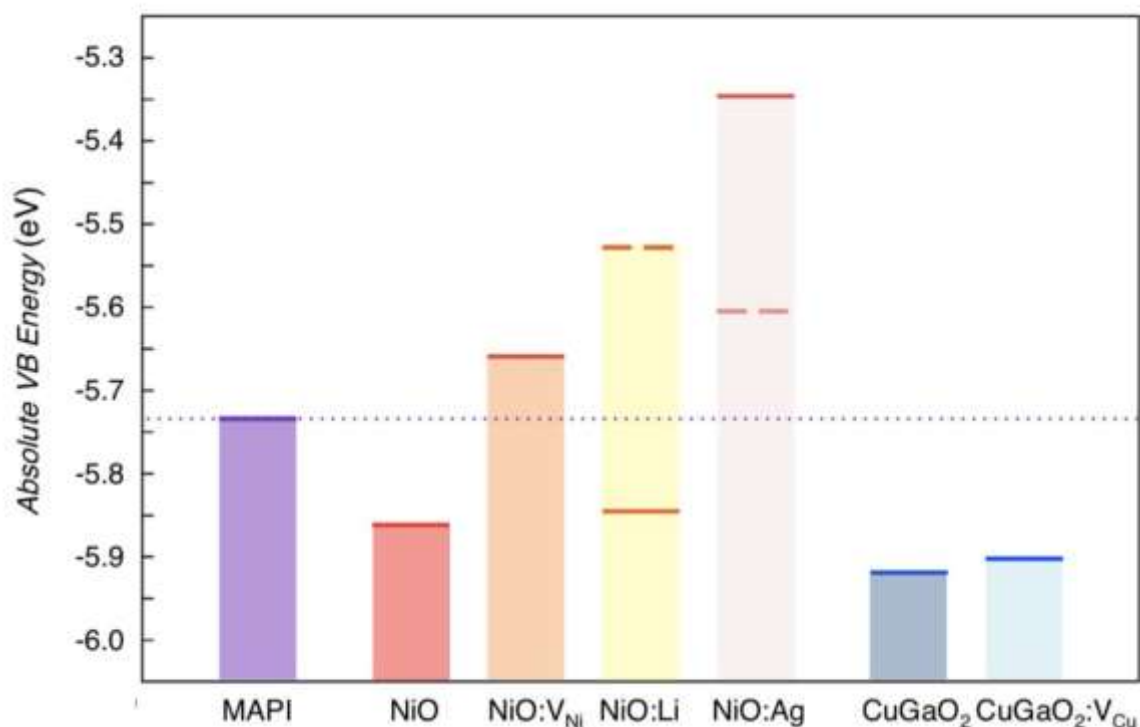


Figura 8: Posizione assoluta delle bande degli slab difettivi e drogati di Ni e CuGaO₂ in confronto con quelle della MAPI calcolate a livello di teoria PBE+U. Per il NiO dopato con Ag e Li le linee tratteggiate e continue rappresentano rispettivamente le strutture in cui il dopante si trova in superficie e nell'interno. La linea viola tratteggiata ha lo scopo di facilitare la lettura del grafico e si riferisce alla VB della MAPI.

Occorre tuttavia precisare che l'errore nel calcolo delle VB è circa 0.2-0.4 eV. Infatti, la VB sperimentale della MAPI risulta -5.4 eV⁸⁴ mentre quella da noi calcolata a livello PBE è -5.7 eV. Questo errore può essere determinante poiché valori desiderati per una buona estrazione della lacuna sono dell'ordine del nostro errore. L'utilizzo di teorie più accurate, non migliora le cose infatti utilizzando il funzionale HSE la posizione della VB della MAPI risulta -5.9 eV.

2.2.3 ETL

Sono state considerate le fasi termodinamicamente più stabili per ciascun composto. Queste sono rutile (P_{4_2}/mnm) per biossido di stagno, bixbyte ($Ia\bar{3}$) per ossido di indio e wurtzite ($P6_3mc$) per ossido di zinco. Le strutture sono state rilassate a livello PBE considerando il contributo dovuto alle forze di dispersione (D3BJ). Le costanti di cella ottenute, riportate in tabella 2, rispecchiano quelle sperimentali.

Tabella 2: Valori delle costanti di cella ottenuti dopo l'ottimizzazione strutturale, a sinistra, e i rispettivi valori sperimentali, a destra.

Costanti di cella (Å)	SnO ₂	In ₂ O ₃	ZnO
<i>a</i>	4.797/4.737 ⁷⁸	10.294/10.117 ⁷⁹	3.271/3.250 ⁸⁰
<i>b</i>	4.797/4.737 ⁷⁸	10.294/10.117 ⁷⁹	3.271/3.250 ⁸⁰
<i>c</i>	3.226/3.186 ⁷⁸	10.294/10.117 ⁷⁹	5.241/5.207 ⁸⁰

Nel caso dell'SnO₂ e dell'In₂O₃ abbiamo considerato rispettivamente le superfici (110) e (111), non-polari e identificate sperimentalmente come più stabili.^{81,82} Per lo ZnO le superfici (0001) con terminazione Zn o O, (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) sono tutte relativamente stabili.⁸³ Tuttavia, le prime due sono superfici polari che introducono complicazioni elettrostatiche all'interno di un modello periodico, mentre quella (11 $\bar{2}$ 0) è tra le quattro quella con la maggiore energia superficiale. Per questo abbiamo scelto la superficie (10 $\bar{1}$ 0).

Per ciascuna superficie abbiamo costruito un modello con uno spessore tale da simulare correttamente le proprietà di bulk con i layers interni. Per SnO₂ è stato costruito uno slab di 5 layers (30 atomi), per In₂O₃ uno di 2 layers (160 atomi) e per ZnO uno di 5 layers (20 atomi). In figura 9 sono riportate le strutture ottimizzate di questi modelli.

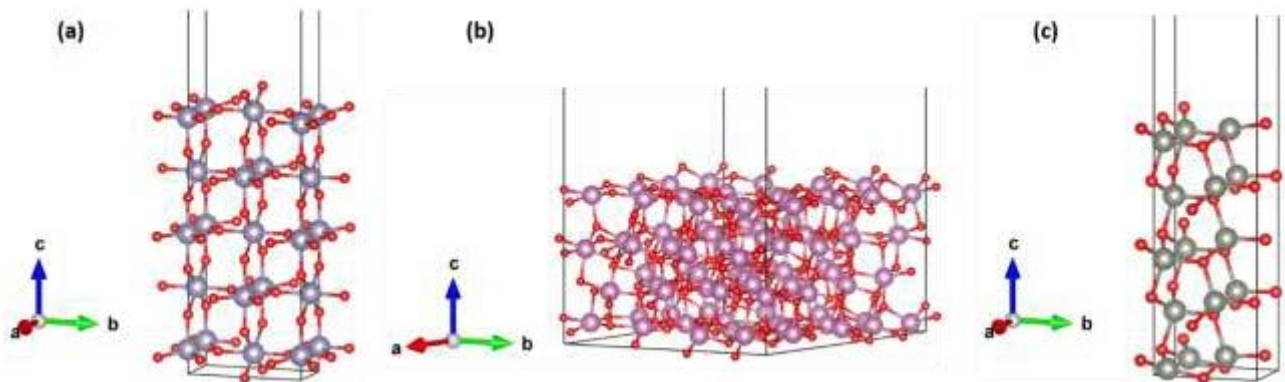


Figura 9: Strutture ottimizzate dello slab di biossido di stagno (110) (a), ossido di indio (111) (b), e ossido di zinco (10 $\bar{1}$ 0) (c). Legenda dei colori: Sn, grigio chiaro; In, rosa; Zn, grigio scuro; O, rosso.

Tuttavia, per prendere in considerazione anche gli effetti strutturali ed elettronici che si verificano all'interfaccia tra i due ossidi, ovvero deformazioni reticolari e rilassamenti derivanti dal fatto che tali ossidi hanno reticoli diversi e fenomeni elettronici, sono stati costruiti modelli di etero-giunzioni. Nello specifico la giunzione SnO₂ (110) – ZnO (10 $\bar{1}$ 0) e quella SnO₂ (110) - In₂O₃ (111) rappresentate in figura 10.

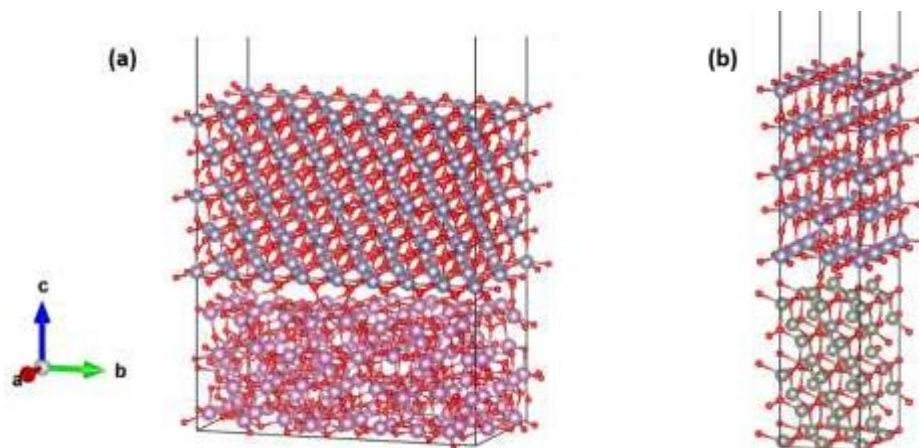


Figura 10: Modelli per le giunzioni SnO_2 (110) – In_2O_3 (111), (a), e SnO_2 (110) – ZnO ($10\bar{1}0$), (b).
Legenda dei colori: Sn, grigio chiaro; In, rosa; Zn, grigio scuro; O, rosso.

Questi modelli sono stati costruiti a partire dagli slab ottimizzati cercando di minimizzare allo stesso tempo sia le distorsioni reticolari che il numero totale di atomi, per realizzare un modello quanto più realistico possibile con tempi di calcolo ragionevoli. In particolare, nella giunzione SnO_2 (110) – ZnO ($10\bar{1}0$) abbiamo unito una supercella 3×1 di SnO_2 (110) con una supercella 2×2 di ZnO ($10\bar{1}0$) ruotata di 90° , ottenendo un modello con 170 atomi. Per costruire quella SnO_2 (110) – In_2O_3 (111) abbiamo prima ricavato una cella ortorombica ritagliando una supercella 2×2 dello slab esagonale di In_2O_3 (111), e poi abbiamo posizionato sopra questa una supercella 8×2 ruotata di 90° di SnO_2 (110). Il modello contiene 800 atomi. In tabella 3 sono mostrati i gli errori percentuali rispetto alle costanti di cella degli slab.

Tabella 3: Errori percentuali delle costanti di cella dei modelli delle giunzioni $\text{SnO}_2(110) - \text{ZnO}(10\bar{1}0)$ e $\text{SnO}_2(110) - \text{In}_2\text{O}_3(111)$ rispetto alle costanti di cella degli slab.

SnO_2 (110) – ZnO ($10\bar{1}0$)	SnO_2	ZnO
<i>a</i>	+ 4.2%	- 3.8%
<i>b</i>	- 1.8%	+ 1.8%
SnO_2 (110) – In_2O_3 (111)	SnO_2	In_2O_3
<i>a</i>	+ 3.6%	- 3.4%
<i>b</i>	- 1.1%	+ 1.2%

Come per gli HTL, anche nel caso degli ETL sono state calcolate le pDOS per ciascun bulk, e per i relativi slab, a livello PBE (figure 11-13).

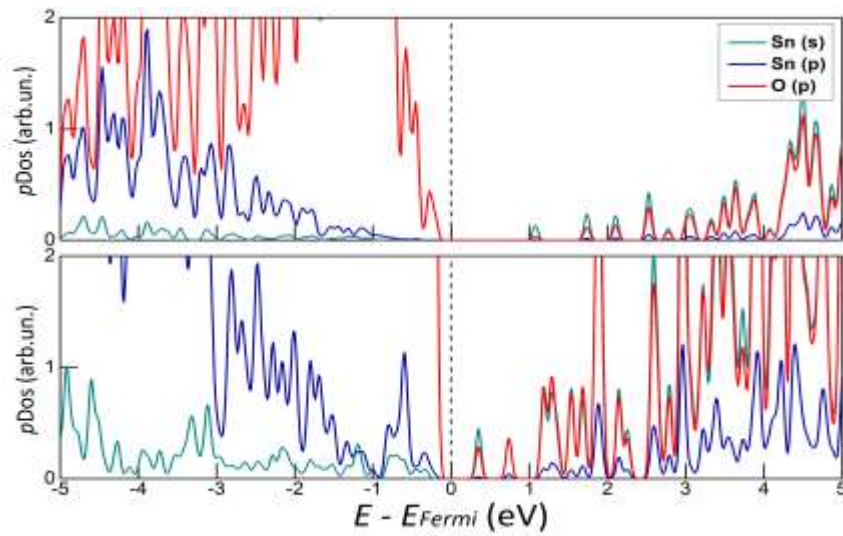


Figura 11: pDOS calcolate a livello PBE, rispettivamente dall'alto, per il bulk e lo slab (110) dell' SnO_2 . Il livello di Fermi è evidenziato con una linea tratteggiata.

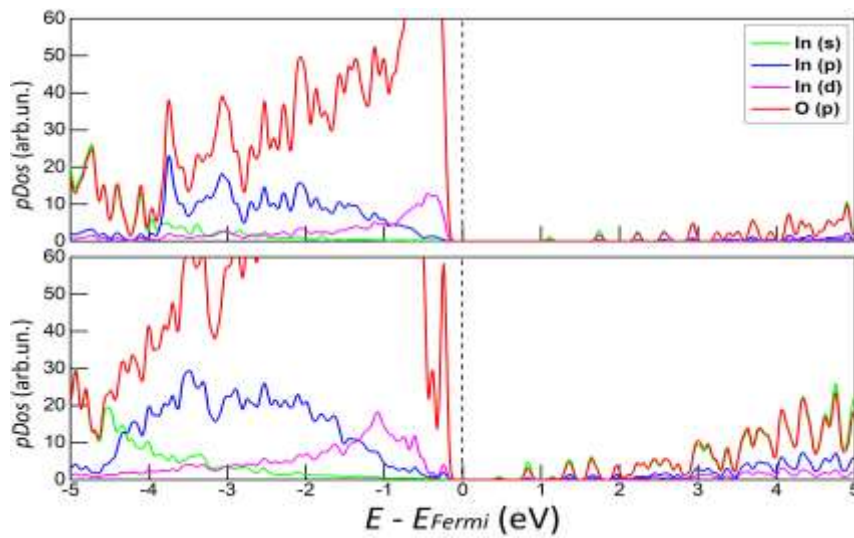


Figura 12: pDOS calcolate a livello PBE, rispettivamente dall'alto, per il bulk e lo slab (111) dell' In_2O_3 . Il livello di Fermi è evidenziato con una linea tratteggiata.

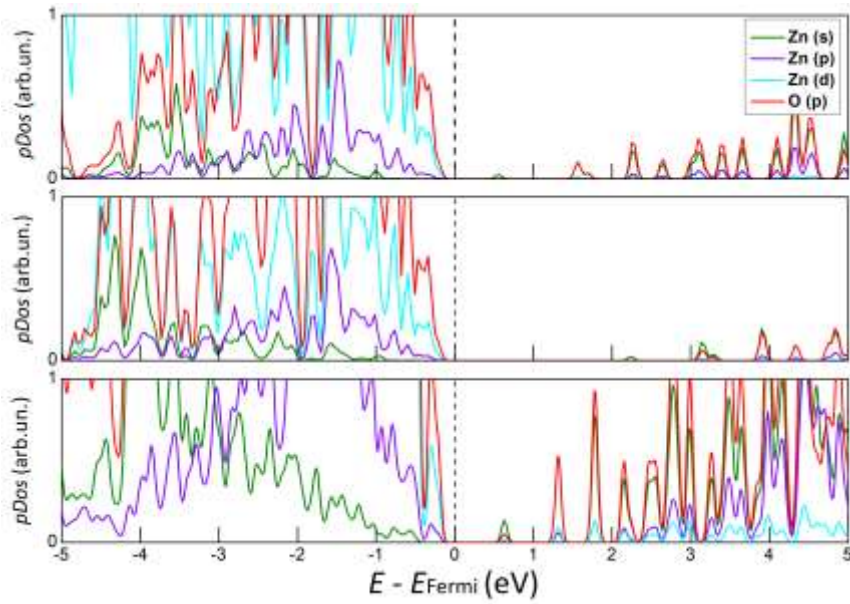


Figura 13: pDOS calcolate a livello PBE ed HSE, rispettivamente superiore e centrale, per il bulk di ZnO e a livello PBE per lo slab ($10\bar{1}0$) di ZnO (inferiore). Il livello di Fermi è evidenziato con una linea tratteggiata.

Dalle pDOS è possibile notare per i tre materiali la presenza di un band gap e che il trend segue quello sperimentale ($E_g(\text{ZnO}) < E_g(\text{In}_2\text{O}_3) \sim E_g(\text{SnO}_2)$).

Con i dati estrapolati dai calcoli sugli slab a livello di teoria PBE, abbiamo ricavato le posizioni assolute della VB e della CB utilizzando l'approccio proposto in referenza⁵⁶. I risultati, confrontati con i valori presenti in letteratura,^{85,86} ci hanno restituito un errore nel calcolo delle CB di circa 0.3-0.5 eV.

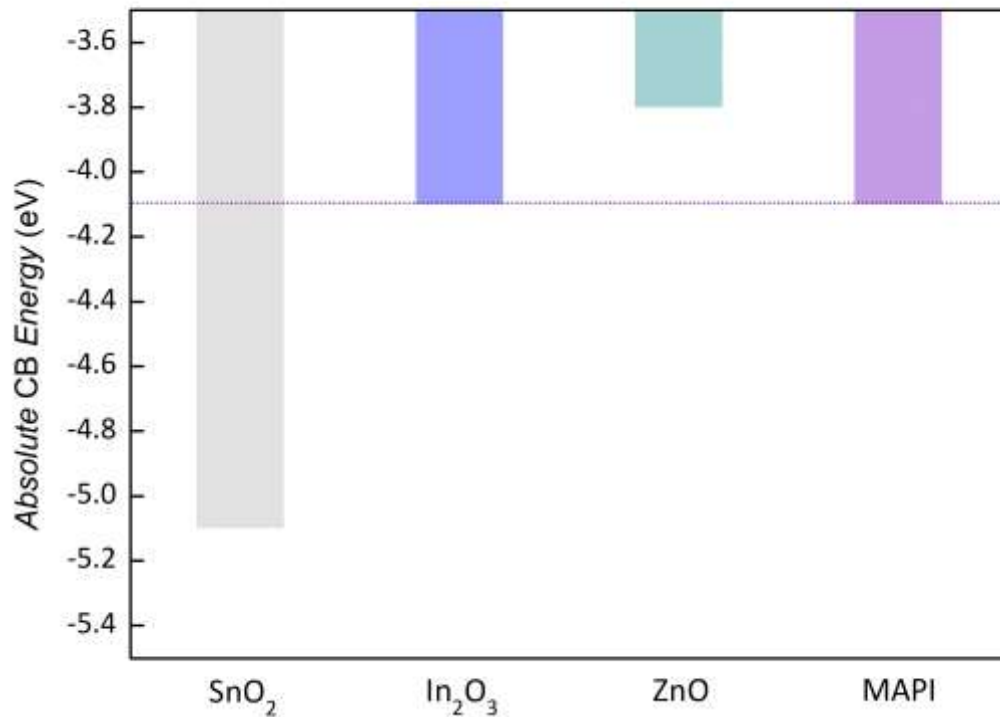


Figura 14: Posizione assoluta delle bande di conduzione estratte dai calcoli effettuati sugli slab a livello PBE in confronto con quella della MAPi calcolata a livello di teoria PBE. La linea viola tratteggiata ha lo scopo di facilitare la lettura del grafico e si riferisce alla CB della MAPi.

3 Conclusioni

Per quanto riguarda gli HTL, dai risultati ottenuti sul posizionamento relativo delle bande di valenza rispetto quelle della perovskite risulta che i materiali con le caratteristiche desiderate sono l'Ossido di Nichel di tipo p e tutti i drogaggi tranne quello in cui il Li è posto all'interno.

Nel caso degli ETL, le posizioni delle CB ottenute dai calcoli sugli slab di SnO₂, In₂O₃ e ZnO, seguono il trend sperimentale. Come è possibile notare dal grafico in figura 14 dei tre ossidi considerati, soltanto quello di Stagno ha le proprietà elettroniche desiderate consentendo un'efficiente estrazione degli elettroni dalla perovskite. Per quanto riguarda gli ossidi di Indio e Zinco invece il posizionamento della CB rispetto a quello della MAPi non consente un efficiente passaggio di carica tra i due materiali. Pertanto, si può concludere che l'impiego di questi ultimi abbia principalmente scopi morfologico-strutturali ma non contribuisca a migliorare le proprietà elettroniche del dispositivo, se non in modo indiretto attraverso la modulazione della struttura complessiva del materiale composito. Il passo successivo sarà quello di valutare cosa accade combinando le proprietà di SnO₂ con quelle di ZnO o In₂O₃ a dare dei nano-giunzioni. A tale scopo

studieremo le eterostrutture con questi materiali, mostrate nel paragrafo 2.2.2. Inoltre, per confermare ad un livello di teoria superiore il trend dei band gap ottenuto a livello PBE, effettueremo i calcoli con funzionali ibridi anche sui bulk di SnO_2 e In_2O_3 .

In conclusione, i risultati ottenuti danno delle prime e qualitative indicazioni sull'efficienza dei materiali studiati per il loro impegno nelle celle fotovoltaiche a perovskite. I metodi utilizzati e gli errori sulle quantità in gioco, come discusso nella sezione precedente, consentono di attribuire ai nostri risultati soltanto un valore qualitativo. In studi futuri ci proponiamo di adottare un approccio più quantitativamente significativo considerando un modello più realistico di interfaccia tra l'HTL e la MAPI poiché effetti sia strutturali che elettronici che nascono a seguito della formazione di interfacce possono modificare i risultati ottenuti finora.

4 Riferimenti bibliografici

- ¹ A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- ² A.K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, *Chem. Rev.* **119**, 3036 (2019).
- ³ M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, A. Ummadisingu, S.M. Zakeeruddin, J.-P. Correa-Baena, W.R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, *Science* **354**, 206 (2016).
- ⁴ W. Ke, C.C. Stoumpos, and M.G. Kanatzidis, *Advanced Materials* **31**, 1803230 (2019).
- ⁵ Z. Xu, J. Wu, Y. Yang, Z. Lan, and J. Lin, *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 4050 (2018).
- ⁶ T. Liu, K. Chen, Q. Hu, R. Zhu, and Q. Gong, *Advanced Energy Materials* **6**, 1600457 (2016).
- ⁷ N.K. Elumalai, M.A. Mahmud, D. Wang, and A. Uddin, *Energies* **9**, 861 (2016).
- ⁸ H.-S. Kim, A. Hagfeldt, and N.-G. Park, *Chem. Commun.* **55**, 1192 (2019).
- ⁹ M.A. Green, A. Ho-Baillie, and H.J. Snaith, *Nature Photonics* **8**, 506 (2014).
- ¹⁰ H. Kim, K.-G. Lim, and T.-W. Lee, *Energy Environ. Sci.* **9**, 12 (2016).
- ¹¹ T. Xu, L. Chen, Z. Guo, and T. Ma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 27026 (2016).
- ¹² X. Zhao, H.-S. Kim, J.-Y. Seo, and N.-G. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 7148 (2017).
- ¹³ A. Carella, R. Centore, F. Borbone, M. Toscanesi, M. Trifuoggi, F. Bella, C. Gerbaldi, S. Galliano, E. Schiavo, A. Massaro, A.B. Muñoz-García, and M. Pavone, *Electrochimica Acta* **292**, 805 (2018).
- ¹⁴ L. Xu, X. Chen, J. Jin, W. Liu, B. Dong, X. Bai, H. Song, and P. Reiss, *Nano Energy* **63**, 103860 (2019).
- ¹⁵ J. Massin, M. Bräutigam, S. Bold, M. Wächter, M. Pavone, A.B. Muñoz-García, B. Dietzek, V. Artero, and M. Chavarot-Kerlidou, *J. Phys. Chem. C* **123**, 17176 (2019).
- ¹⁶ D.D. Girolamo, F. Matteocci, F.U. Kosasih, G. Chistiakova, W. Zuo, G. Divitini, L. Korte, C. Ducati, A.D. Carlo, D. Dini, and A. Abate, *Advanced Energy Materials* **9**, (2019).
- ¹⁷ Z. Li, C. Xiao, Y. Yang, S.P. Harvey, D.H. Kim, J.A. Christians, M. Yang, P. Schulz, S.U. Nanayakkara, C.-S. Jiang, J.M. Luther, J.J. Berry, M.C. Beard, M.M. Al-Jassim, and K. Zhu, *Energy Environ. Sci.* **10**, 1234

(2017).

- ¹⁸ B. Yang, M. Mahjouri-Samani, C.M. Rouleau, D.B. Geohegan, and K. Xiao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 27067 (2016).
- ¹⁹ T. Leijtens, G.E. Eperon, S.K. Pathak, A. Abate, M.M. Lee, and H.J. Snaith, *Nature Communications* (2013).
- ²⁰ W. Chen, Y. Wu, J. Fan, A.B. Djurišić, F. Liu, H.W. Tam, A. Ng, C. Surya, W.K. Chan, D. Wang, and Z.-B. He, *Advanced Energy Materials* **8**, 1870091 (2018).
- ²¹ M. Park, J.Y. Kim, H.J. Son, C.-H. Lee, S.S. Jang, and M.J. Ko, *Nano Energy* **26**, 208 (2016).
- ²² D.D. Girolamo, N. Phung, M. Jošt, A. Al-Ashouri, G. Chistiakova, J. Li, J.A. Márquez, T. Unold, L. Korte, S. Albrecht, A.D. Carlo, D. Dini, and A. Abate, *Advanced Materials Interfaces* **6**, 1900789 (2019).
- ²³ L. Zuo, Z. Gu, T. Ye, W. Fu, G. Wu, H. Li, and H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 2674 (2015).
- ²⁴ A. Abrusci, S.D. Stranks, P. Docampo, H.-L. Yip, A.K.-Y. Jen, and H.J. Snaith, *Nano Lett.* **13**, 3124 (2013).
- ²⁵ J. Song, E. Zheng, J. Bian, X.-F. Wang, W. Tian, Y. Sanehira, and T. Miyasaka, *J. Mater. Chem. A* **3**, 10837 (2015).
- ²⁶ J. Zheng, L. Hu, J.S. Yun, M. Zhang, C.F.J. Lau, J. Bing, X. Deng, Q. Ma, Y. Cho, W. Fu, C. Chen, M.A. Green, S. Huang, and A.W.Y. Ho-Baillie, *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 561 (2018).
- ²⁷ H. Zhang, H. Wang, W. Chen, and A.K.-Y. Jen, *Advanced Materials* **29**, 1604984 (2017).
- ²⁸ M. Yu, G. Natu, Z. Ji, and Y. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1074 (2012).
- ²⁹ I. Sullivan, B. Zoellner, and P.A. Maggard, *Chem. Mater.* **28**, 5999 (2016).
- ³⁰ Y. Chen, Z. Yang, X. Jia, Y. Wu, N. Yuan, J. Ding, W.-H. Zhang, and S. (Frank) Liu, *Nano Energy* **61**, 148 (2019).
- ³¹ Q. Jiang, L. Zhang, H. Wang, X. Yang, J. Meng, H. Liu, Z. Yin, J. Wu, X. Zhang, and J. You, *Nature Energy* **2**, 1 (2016).
- ³² P. Tiwana, P. Docampo, M.B. Johnston, H.J. Snaith, and L.M. Herz, *ACS Nano* **5**, 5158 (2011).
- ³³ P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- ³⁴ J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- ³⁵ V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- ³⁶ A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- ³⁷ G. Kresse and J. Furthmüller, *Computational Materials Science* **6**, 15 (1996).
- ³⁸ G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- ³⁹ G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
- ⁴⁰ G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- ⁴¹ P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- ⁴² G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- ⁴³ S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, and A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505

(1998).

⁴⁴ A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 979 (2003).

⁴⁵ A.B. Muñoz-García and M. Pavone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 12238 (2015).

⁴⁶ N. Alidoust, M.C. Toroker, J.A. Keith, and E.A. Carter, *ChemSusChem* **7**, 195 (2014).

⁴⁷ M. D'Arienzo, L. Gamba, F. Morazzoni, U. Cosentino, C. Greco, M. Lasagni, D. Pitea, G. Moro, C. Cepek, V. Butera, E. Sicilia, N. Russo, A.B. Muñoz-García, and M. Pavone, *J. Phys. Chem. C* **121**, 9381 (2017).

⁴⁸ E. Schiavo, C. Latouche, V. Barone, O. Crescenzi, A.B. Muñoz-García, and M. Pavone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 14082 (2018).

⁴⁹ A.B. Muñoz-García, L. Caputo, E. Schiavo, C. Baiano, P. Maddalena, and M. Pavone, *Front. Chem.* **7**, (2019).

⁵⁰ L.Y. Isseroff and E.A. Carter, *Phys. Rev. B* **85**, 235142 (2012).

⁵¹ S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).

⁵² A.D. Becke and E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **123**, 154101 (2005).

⁵³ S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, *Journal of Computational Chemistry* **32**, 1456 (2011).

⁵⁴ J. Heyd, G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).

⁵⁵ J. Heyd, G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **124**, 219906 (2006).

⁵⁶ M.C. Toroker, D.K. Kanan, N. Alidoust, L.Y. Isseroff, P. Liao, and E.A. Carter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 16644 (2011).

⁵⁷ P. Umari, E. Mosconi, and F. De Angelis, *Scientific Reports* **4**, 1 (2014).

⁵⁸ J.M. McKay and V.E. Henrich, *Phys. Rev. B* **32**, 6764 (1985).

⁵⁹ M.F. Iozzi, P. Vajeeston, R. Vidya, P. Ravindran, and H. Fjellvåg, *RSC Adv.* **5**, 1366 (2014).

⁶⁰ L. Xiong, Y. Guo, J. Wen, H. Liu, G. Yang, P. Qin, and G. Fang, *Advanced Functional Materials* **28**, 1802757 (2018).

⁶¹ I. Hamberg, C.G. Granqvist, K.-F. Berggren, B.E. Sernelius, and L. Engström, *Phys. Rev. B* **30**, 3240 (1984).

⁶² V. Srikant and D.R. Clarke, *Journal of Applied Physics* **83**, 5447 (1998).

⁶³ P.S. Whitfield, N. Herron, W.E. Guise, K. Page, Y.Q. Cheng, I. Milas, and M.K. Crawford, *Scientific Reports* **6**, 1 (2016).

⁶⁴ J.-H. Lee, N.C. Bristowe, P.D. Bristowe, and A.K. Cheetham, *Chem. Commun.* **51**, 6434 (2015).

⁶⁵ M.T. Weller, O.J. Weber, P.F. Henry, A.M.D. Pumpo, and T.C. Hansen, *Chem. Commun.* **51**, 4180 (2015).

⁶⁶ T. Baikie, Y. Fang, J.M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S.G. Mhaisalkar, M. Graetzel, and T.J. White, *J. Mater. Chem. A* **1**, 5628 (2013).

⁶⁷ J.H. Heo, S.H. Im, J.H. Noh, T.N. Mandal, C.-S. Lim, J.A. Chang, Y.H. Lee, H. Kim, A. Sarkar, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and S.I. Seok, *Nature Photonics* **7**, 486 (2013).

- ⁶⁸ C. Roldán-Carmona, P. Gratia, I. Zimmermann, G. Grancini, P. Gao, M. Graetzel, and M.K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.* **8**, 3550 (2015).
- ⁶⁹ D.H. Cao, C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.J. Katz, O.K. Farha, J.T. Hupp, and M.G. Kanatzidis, *APL Materials* **2**, 091101 (2014).
- ⁷⁰ J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, and Y. Tateyama, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2903 (2014).
- ⁷¹ W.L. Roth and G.A. Slack, *Journal of Applied Physics* **31**, S352 (1960).
- ⁷² F. Fiévet, P. Germi, F.D. Bergevin, and M. Figlarz, *Journal of Applied Crystallography* **12**, 387 (1979).
- ⁷³ T. Ishiguro, A. Kitazawa, N. Mizutani, and M. Kato, *Journal of Solid State Chemistry* **40**, 170 (1981).
- ⁷⁴ O. Crottaz, F. Kubel, and H. Schmid, *Journal of Solid State Chemistry* **120**, 60 (1995).
- ⁷⁵ B. Das, A. Renaud, A.M. Volosin, L. Yu, N. Newman, and D.-K. Seo, *Inorg. Chem.* **54**, 1100 (2015).
- ⁷⁶ A.H. Omran Alkhayatt, S.M. Thahab, and I.A. Zgair, *Optik* **127**, 3745 (2016).
- ⁷⁷ R.D. Shannon, *Acta Cryst A* **32**, 751 (1976).
- ⁷⁸ R. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed. (Interscience, New York, 1964).
- ⁷⁹(n.d.).
- ⁸⁰ K.- H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Springer, New York, 1982).
- ⁸¹ J. Oviedo and M.J. Gillan, *Surface Science* **463**, 93 (2000).
- ⁸² A. Walsh and C.R.A. Catlow, *J. Mater. Chem.* **20**, 10438 (2010).
- ⁸³ O. Dulub, L.A. Boatner, and U. Diebold, *Surface Science* **519**, 201 (2002).
- ⁸⁴ J.R. Harwell, T.K. Baikie, I.D. Baikie, J.L. Payne, C. Ni, J.T.S. Irvine, G.A. Turnbull, and I.D.W. Samuel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 19738 (2016).
- ⁸⁵ M. Asemi and M. Ghanaatshoar, *J Mater Sci* **53**, 7551 (2018).
- ⁸⁶ M.F.M. Noh, C.H. Teh, R. Daik, E.L. Lim, C.C. Yap, M.A. Ibrahim, N.A. Ludin, A.R. bin M. Yusoff, J. Jang, and M.A.M. Teridi, *J. Mater. Chem. C* **6**, 682 (2018).

5 Abbreviazioni ed acronimi

PSCs	celle solari a perovskite
DSSCs	celle solari sensibilizzate a colorante
HTM	materiale trasportatore di buche
MAPI	metilammonio piombo ioduro
TCO	ossido trasparente conduttivo

ETL	layer trasportatore di elettroni
HTL	layer trasportatore di buche
VB	banda di valenza
CB	banda di conduzione
V_{oc}	voltaggio a circuito aperto
J_{sc}	densità di corrente di corto circuito
FF	fill factor
DFT	teoria del funzionale della densità
HF	Hartree-Fock
GGA	approssimazione del gradiente generalizzato
SIE	errore di auto-interazione
VASP	Vienna ab-initio simulation package
PAW	projector-augmented wave
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
MA	metilammonio
pDOS	densità di stati risolte per specie e momento angolare
BGC	centro del band gap
WF	funzioni di lavoro

CV breve del responsabile scientifico dell'attività, P Ana Belén Muñoz García

Dr. Ana Belén Muñoz García ha conseguito sia la Laurea in Chimica (2006) che il Dottorato di Ricerca in Chimica Teorica e Modellistica Computazionale (2011) presso l'Universidad Autónoma de Madrid in Spagna. Durante il periodo del dottorato, ABMG ha condotto due stage di ricerca trimestrali all'estero, uno presso la University of Cambridge (UK) con il prof. E. Artacho nel 2008, e l'altro presso la Princeton University (USA) con la prof. E. A. Carter nel 2010. Presso il gruppo della Prof. Carter alla Princeton University è tornata con una posizione di post-doc (2011-2012) prima di trasferirsi in Italia come Ricercatrice a tempo determinato di tipo A in Chimica Fisica presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II (2012-2017). Conseguita l'Abilitazione Scientifica Nazionale in Chimica Fisica per il ruolo di Professore Associato (10/04/2017), ABMG ha vinto nel 2017 un concorso per la posizione di Ricercatore a tempo determinato di tipo B presso il Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini" dell'Università di Napoli Federico II, dove tutt'ora presta servizio ricoprendo la cattedra per l'insegnamento del corso di Chimica per la Laurea triennale in Fisica.

L'attività di ricerca di ABMG ha come ambito generale la chimica fisica, con particolare attenzione alla caratterizzazione teorica delle proprietà elettroniche, elettrochimiche e catalitiche di materiali solidi e ibridi organici-inorganici. Le tre principali linee di ricerca riguardano: (a) design di materiali eterogenei funzionali per dispositivi di conversione e accumulo di energia (celle solari, fotoelettrodi per *water splitting* e riduzione di CO₂, celle a combustibile); (b) messa a punto di metodologie efficaci per lo studio di difetti in sistemi cristallini estesi (*embedded cluster methods*, *electrostatic embedding*, *density functional based embedding*); (c) degradazione di pigmenti inorganici in manufatti d'interesse per i beni culturali.

La produzione scientifica di ABMG consiste in 54 articoli scientifici su riviste internazionali (tra cui 4 JACS, 1 Acc. Chem. Res., 1 ACS Energy Letters, 2 Chem. Mater. e 2 J. Mater. Chem. A), più un capitolo in libro. L'intera produzione scientifica di ABMG che parte dal 2009 ha ricevuto ad oggi 1560 citazioni a cui corrisponde un h-index pari a 22 (fonte Google Scholar 20/07/2020). Due lavori, un JACS 2012 sulla foto-riduzione di CO₂ e un Chem Sci 2016 sulla degradazione del Giallo di Van Gogh, sono stati selezionati come Editor's Choice e highlighted sulle riviste divulgative rispettivamente della ACS e della RSC. ABMG ha inoltre presentato ~20 comunicazioni orali a congressi internazionali e 10 seminari su invito presso congressi e istituti di ricerca nazionali ed internazionali.

L'attività didattica di ABMG è stata condotta presso il Corso di Laurea Magistrale in Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale con l'insegnamento di "*Chimica Fisica dei Materiali*" (6CFU, dal 2013 ad oggi), presso il corso di Dottorato in Scienze Chimiche con l'insegnamento "*Electronic structure methods for solid state materials*" (3 CFU, dal 2012 ad oggi), presso il corso di Laurea in Fisica con l'insegnamento di "*Chimica*" (6CFU, dal 2019 ad oggi). Inoltre ABMG fa parte del Collegio dei Docenti della Scuola di Dottorato in Astrochimica della Scuola Normale Superiore di Pisa (dal 2018 ad oggi). Infine, ABMG ha svolto anche

attività di relatore e co-relatore di ~30 Tesi sperimentali di Laurea triennale e magistrale in Chimica e in Chimica Industriale, ed é attualmente supervisore di una tesi di dottorato in Scienze Chimiche.