



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Studio computazionale di nuovi HTM organici e inorganici per celle solari a perovskite

A. Pecoraro, F. Fasulo, G. V. Sannino, P. Maddalena, C. De
Lisio, M. Pavone, A. De Maria, A. B. Muñoz-García

STUDIO COMPUTAZIONALE DI NUOVI HTM ORGANICI E INORGANICI PER CELLE SOLARI A PEROVSKITE

A. Pecoraro¹, F. Fasulo², G. V. Sannino², P. Maddalena¹, C. de Lisio¹, M. Pavone², A. De Maria³, A. B. Muñoz García¹

¹Dipartimento di Fisica “E. Pancini” – Università di Napoli “Federico II”

²Dipartimento di Scienze Chimiche – Università di Napoli “Federico II”

³ENEA – TERIN FSD DIN

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: “Fotovoltaico ad alta efficienza”

Work package 1: Studio e sviluppo di materiali innovativi per applicazioni fotovoltaiche”

Linea di attività: LA 1.13 - Materiali innovativi: Simulazione dei processi di trasferimento di carica all’interfaccia tra perovskite e strati trasportatori di carica

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. Antonella De Maria

Responsabile scientifico UNINA: Prof. Ana Belen Muñoz Garcia

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 HTM INORGANICI A BASE DI RAME	7
2.2 HTM ORGANICI A BASE DI RAME	12
2.3 TRASFERIMENTO DI CARICA ALL'INTERFACCIA SPIRO-OMETAD/MAPI:PBI ₂	13
3 CONCLUSIONI.....	16
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	18

Sommario

Le celle solari a perovskite possiedono un enorme potenziale come tecnologia per la conversione sostenibile dell'energia solare in energia elettrica e carburanti. Le efficienze di questi dispositivi dipendono sia dalla scelta dei materiali impiegati che dalla disposizione relativa delle loro bande di valenza (VB) e conduzione (CB). Tale allineamento è fondamentale per il trasferimento di carica all'interfaccia tra i diversi materiali. In questo lavoro ci proponiamo di studiare possibili alternative allo Spiro ed al NiO come materiali trasportatori di lacune. Le alternative inorganiche proposte sono tre materiali a base di rame; il CuI, il CuSCN, ed il Cu₂O già impiegati con successo nelle celle solari sensibilizzate a colorante e meno tossiche del NiO. Per ciascun materiale studiamo il posizionamento assoluto della banda di valenza e come questo varia in presenza di difetti di rame. Questo studio preliminare consente di fare previsioni sulla efficienza del trasferimento di carica a partire dalle proprietà del singolo materiale isolato. I nostri dati preliminari evidenziano il Cu₂O come il più promettente tra i materiali candidati presi in esame. Dal punto di vista organico abbiamo studiato, in collaborazione con il gruppo della Prof. M. Freitag della Newcastle University, dei complessi di coordinazione del rame come mediatori redox che si sono rivelati sistemi promettenti per migliorare l'efficienza del trasferimento di carica nelle celle solari. Infine, sempre nell'ambito di sistemi con trasportatori di lacune organici, abbiamo studiato la dinamica del trasferimento di carica per l'interfaccia tra lo Spiro-OmeTAD ed il metilammonio piombo tri-ioduro (CH₃NH₃PbI₃ (MAPI)).

1 Introduzione

Le celle solari a perovskite (PSCs), descritte per la prima volta nel 2009,¹ appartengono alla quarta generazione di dispositivi fotovoltaici e, grazie alle alte efficienze di conversione (PCE) che superano il 25%, possiedono un grande potenziale per il futuro dell'energia rinnovabile.² Esse nascono come evoluzione delle celle solari sensibilizzate a colorante (DSSCs) (o celle di Grätzel) e sono state introdotte quando una perovskite ibrida organica-inorganica, il metilammonio piombo tri-ioduro ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI)), è stata utilizzata come sostituto del pigmento assorbente. L'utilizzo di materiali assorbenti con struttura perovskitica è uno dei punti di forza di questa tecnologia. Tali materiali presentano infatti eccellenti caratteristiche optoelettroniche che svolgono un ruolo determinante per il raggiungimento delle alte efficienze. In particolare, essi presentano un ampio band gap che li rende foto attivi nell'intervallo visibile dello spettro solare, e presentano un trasporto di carica ambivalente che facilita la migrazione delle lacune e degli elettroni rispettivamente verso i materiali che si occupano del loro trasporto selettivo.

La formula chimica che li descrive è del tipo ABX_3 dove A è un catione mono-valente, B un catione di-valente mentre X appartiene tipicamente al gruppo degli alogeni. Il catione di-valente è quasi sempre rappresentato dal piombo mentre la scelta del sito A può dar luogo sia a perovskiti ibride come la MAPI (ad es. A = FA, formamidio) che a composizioni completamente inorganiche (ed A=Cs) o a composizioni cosiddette tri-catione in cui il sito A è occupato da tre diversi cationi (MA, FA, Cs). La varietà di composizione di questi materiali permette un fine-tuning del band gap e dei livelli delle bande di valenza e conduzione che li rende ottimi materiali anche per l'impiego in celle con tecnologia tandem.

Il punto di svolta per la crescita delle efficienze delle PSCs è rappresentato dalla sostituzione dell'elettrolita liquido con un materiale trasportatore di lacune (HTM) a stato solido, lo Spiro-OmeTAD. Quest'ultimo resta tutt'oggi il materiale organico più utilizzato, insieme al PEDOT:PSS ad al PTAA, tuttavia il suo utilizzo è riconosciuto come una delle maggiori cause di instabilità degli attuali dispositivi.^{3,4} Tali HTMs consentono infatti di ottenere un'alta tensione a circuito aperto V_{oc} ed elevate PCE ma possiedono bassa conduttività e scarsa mobilità delle lacune. I dopanti quali sali di litio (Li-TFSI) e 4-terz-butilpiridina (tBP) utilizzati per migliorare queste proprietà reagiscono con la perovskite provocandone il deterioramento e compromettendo le efficienze finali della cella. Nasce quindi l'esigenza di trovare semiconduttori di tipo p, sia organici che inorganici, che costituiscano una valida alternativa allo Spiro.

Uno dei processi più complessi che determina le efficienze è costituito dal trasferimento della carica alle interfacce tra la perovskite ed i materiali trasportatori di carica. In particolare, all'interfaccia tra la perovskite e l'HTM, è importante l'efficienza con cui avviene il trasferimento della lacuna foto generata all'interno della perovskite. Il prerequisito basilare che deve possedere un HTM affinché ciò avvenga è un favorevole allineamento della banda di valenza con quella della perovskite. Il suo massimo della banda di valenza (VBM) deve trovarsi ad un'energia superiore del corrispondente livello della perovskite. Tuttavia, nel processo di

trasferimento di carica gioca un ruolo decisivo anche la mobilità di lacuna dell'HTM. Un buon trasporto delle lacune all'interno del materiale è infatti essenziale affinché la carica non si accumuli all'interfaccia generando indesiderati fenomeni di ricombinazione.

In un lavoro precedente, abbiamo proposto il NiO e la delafossite CuGaO₂ come HTMs, tenendo conto del loro carattere di tipo p dovuto alla naturale presenza di vacanze di Ni e Cu, rispettivamente nei due materiali. Abbiamo inoltre testato, nel caso dell'ossido di nichel, due diverse strategie di doping, con Li ed Ag il cui scopo è quello di migliorare la mobilità e le proprietà di allineamento delle bande con la perovskite. In questo anno, motivati dai risultati ottenuti con la CuGaO₂ ci siamo proposti di investigare tre materiali HTM inorganici a base di rame: Il CuI, il CuSCN ed il Cu₂O. Tali materiali sono stati già impiegati con successo nelle DSSCs e rappresentano un'alternativa valida e soprattutto meno tossica all'ossido di nichel. Per questi materiali abbiamo effettuato uno studio basato sulla teoria del funzionale della densità (DFT) al fine di valutare la posizione assoluta del VBM di ciascun modello. In particolare abbiamo utilizzato un approccio di slab, considerando le superfici più stabili riportate in letteratura ed utilizzando lo schema proposto da Toroker *et al.*,⁵ abbiamo calcolato il valore del VBM di ciascuno slab sia nel caso stechiometrico che in quello con una vacanza di rame. Il nostro scopo è quello di effettuare uno studio comparativo dei tre materiali e di valutare l'effetto che i difetti di rame hanno sul VBM e quindi sulla qualità del trasferimento di carica all'interfaccia con la perovskite MAPI.

Abbiamo investigato inoltre, con il gruppo della professoressa M. Freitag della Newcastle University dei complessi basati sul Cu. Tali complessi sono costituiti da ligandi tetradentati che formano strutture dimeriche di Cu (I) e monomeriche di Cu (II). In particolare, essi consentono uno switch dinamico tra le differenti strutture che, nonostante siano significativamente differenti mostrano avere basse energie di riorganizzazione.

Infine, ci siamo focalizzati su una delle interfacce più diffuse negli odierni dispositivi, quella tra lo Spiro-OMeTAD e la MAPI per studiare esplicitamente la dinamica del trasferimento di carica tra i due materiali.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 HTM Inorganici a base di rame

Come punto di partenza del nostro studio abbiamo caratterizzato il bulk dei tre diversi materiali sia nel caso stechiometrico che in quello con vacanze di rame. Abbiamo considerato per ciascun HTM la fase più stabile riportata in letteratura. In particolare, per lo ioduro di rame abbiamo considerato la fase γ che presenta la maggiore stabilità a temperatura ambiente, ovvero alle condizioni operative delle celle. Per simulare la presenza di vacanze abbiamo utilizzato un approccio di supercella, considerando un multiplo $2 \times 2 \times 2$ della cella unità (64 atomi in totale) da cui abbiamo eliminato un atomo di Cu ottenendo così un rapporto Cu/I pari a 0.97. Per il tiocianato di rame abbiamo preso in considerazione la fase esagonale β^6 che risulta la più osservata sperimentalmente. In questo caso il modello di supercella comprende un totale di 92 atomi ed è ottenuto considerando l'ortogonalizzazione della $4 \times 3 \times 1$. In questo modello abbiamo eliminato due atomi di rame posti ad una distanza di circa 10 Å ottenendo così un rapporto Cu/SCN di 0.92 che si trova nell'intervallo (0.92-0.96) in cui sono state registrate le migliori performances fotovoltaiche.⁷ Per quanto riguarda l'ossido di rame (I), questo possiede una struttura cristallina cubica (gruppo Pm-3m). Anche qui consideriamo il multiplo $2 \times 2 \times 2$ della cella unità (48 atomi) ed eliminando un atomo di rame dalla struttura otteniamo un rapporto Cu/O di 1.94. Le immagini delle tre strutture bulk stechiometriche prima dell'ottimizzazione sono mostrate in figura 1.

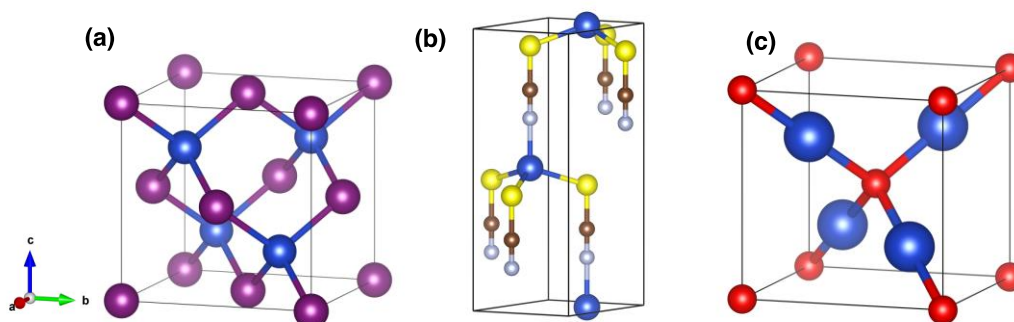


Figura 1: Modelli di bulk della cella unità dello ioduro di rame (a) del tiocianato di rame (b) e dell'ossido di rame (I) (c) mostrati prima dell'ottimizzazione strutturale. Legenda dei colori: Cu – blu scuro; I – viola; S – giallo; C – marrone; N – azzurro chiaro; O – rosso.

Ciascuna struttura è stata rilassata utilizzando un livello di teoria PBE+U, le costanti di cella ottenute sono riportate in tabella 1 e poste a confronto con i corrispondenti valori sperimentali in letteratura. La struttura elettronica e gli effetti su di essa dell'introduzione dei difetti di rame sono stati studiati attraverso il calcolo delle densità di stati risolte sia per atomo che per momento angolare (pDOS) riportate in figura 2 per i bulk

stechiometrici e di tipo p. Mentre da un punto di vista strutturale, l'introduzione dei difetti non genera sostanziali modifiche alle strutture, da un punto di vista elettronico questi difetti modificano il comportamento di tutti e tre i materiali.

Come è possibile notare dal confronto delle pDOS nei pannelli superiore (strutture stechiometriche) ed inferiore (materiali con vacanza di rame) per ciascun materiale, si osserva un attraversamento del livello di Fermi da parte della banda di valenza che denota in tutti e tre i casi l'atteso comportamento di tipo p conferito dai difetti di rame.

Table 1: Costanti di cella per lo ioduro, il tiocianato e l'ossido di rame calcolati a livello di teoria PBE+U. Nell'ultima Colonna sono riportati per confronto i corrispondenti valori sperimentali presenti in letteratura.

	Costante di cella (Å)	Questo lavoro	Valore sperimentale
CuI	a	6.003	6.058 ⁸
CuSCN	a, c	3.831, 10.883	3.850 ⁹ , 10.938 ⁹
Cu ₂ O	a	4.234	4.270 ¹⁰

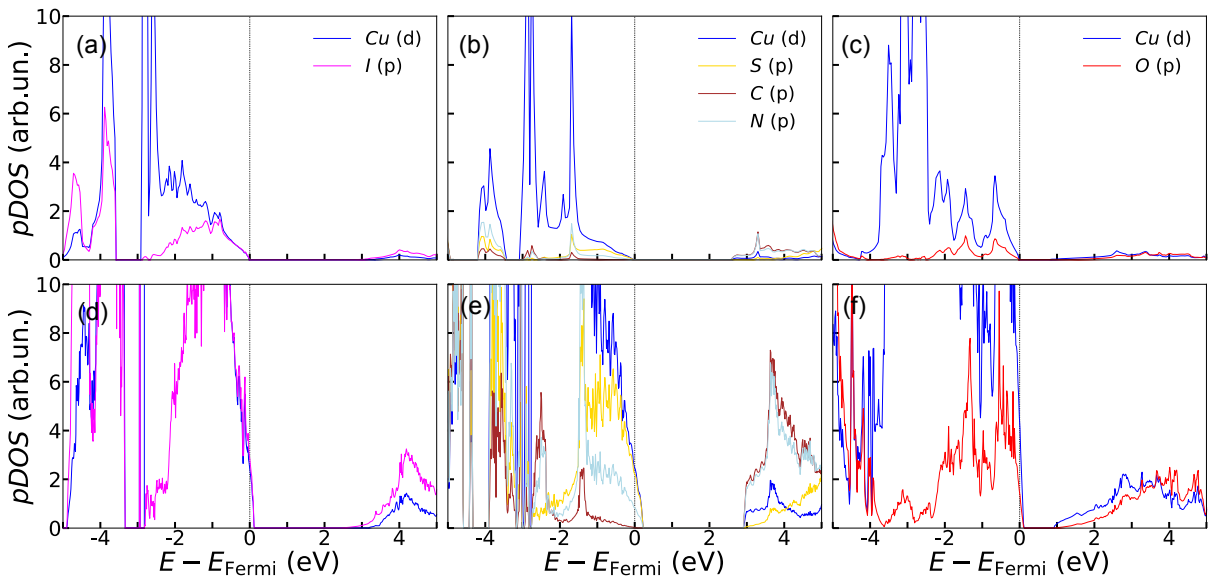


Figura 2: Densità degli stati risolte per atomo e momento angolare orbitale (pDOS) per lo ioduro di rame (a e d), per il tiocianato di rame (b ed e) e per l'ossido di rame (I) (c ed f). I grafici riportati nel pannello superiore si riferiscono alle strutture stechiometriche, quelle del pannello inferiore ai bulk di tipo p.

A partire dalle strutture bulk ottimizzate di ciascun materiale abbiamo costruito il modello di slab considerando come superfici quelle più stabili riportate in letteratura e scegliendo il numero di layers del materiale sulla base di test di convergenza sull'energia superficiale. Per ciascuno slab consideriamo il caso di difetti di rame eliminando un atomo di rame dalla parte centrale del layer più interno dello slab.

Per il CuI il nostro modello di slab è costruito tagliando una supercella $2 \times 1 \times 1$ lungo la superficie (110) riportata come la più stabile per questo materiale.¹¹ Lo slab ha uno spessore di 6 layers per un totale di 47 atomi.

Le superfici più stabili riportate in letteratura per il tiocianato sono invece la superficie polare (100) e quella non polare (110).¹² Entrambi i modelli di slab sono costituiti da 9 layers e contengono un totale di 144 atomi, ma nel primo caso lo slab è ottenuto a partire da una supercella $4 \times 1 \times 1$ mentre nel secondo caso da una $1 \times 2 \times 1$.

Per il Cu_2O abbiamo investigato la superficie (111) considerando una supercella $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R(30^\circ)$ per riprodurre l'osservazione sperimentale di una ricostruzione superficiale con questa periodicità la cui causa sarebbe dovuta alla perdita di un atomo di O dalla superficie. Tutti i modelli di slab considerati sono riportati in figura 3.

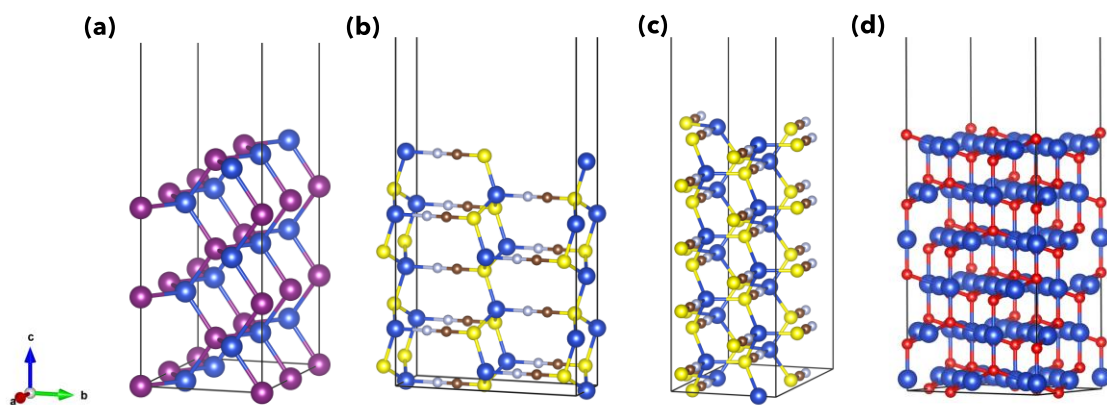


Figura 3: Modelli di slab per la superficie (110) dello ioduro di rame (a) per le superfici (100) e (110) del tiocianato di rame (b e c rispettivamente) e per la superficie $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R(30^\circ)$ (111) dell'ossido di rame (I) (d). La legenda dei colori è la medesima di figura 1.

Ciascuno degli slab è stato ottimizzato e si riscontra una diversa ricostruzione nei tre materiali. In particolare, lo ioduro di rame è quello in cui la superficie subisce una ricostruzione superficiale maggiore. Come evidente in figura 4 i legami Cu-I della superficie subiscono un tilt e si portano in una configurazione in cui gli atomi di Iodio sporgono verso il vuoto dello slab. Questo effetto più evidente in superficie si estende anche al resto

dello slab. In maniera simile in entrambe le superfici considerate del CuSCN si osservano gli ioni tiocianato della superficie protrudere leggermente verso la zona del vuoto.

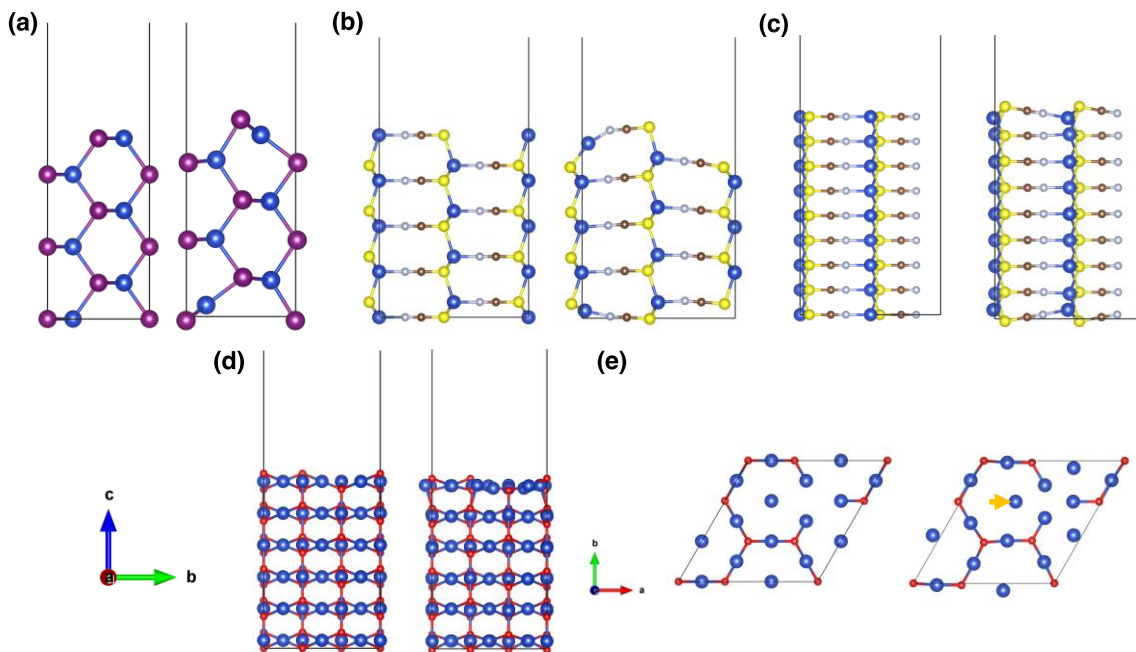


Figura 4: Viste laterali dei modelli di slab per le superfici (110) del CuI (a), (100) ed (110) del CuSCN (b e d rispettivamente) e del Cu₂O (d). Vista dall'alto della superficie $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R(30^\circ)$ (111) del Cu₂O (e). Le figure di ciascuna sezione (a-e) corrispondono alle strutture prima (immagini a sinistra) e dopo (destra) l'ottimizzazione strutturale.

La struttura dell'ossido di rame (I) è quella che sembra variare di meno a seguito dell'ottimizzazione, e l'effetto prevalente è quello di una riorganizzazione della superficie in cui gli atomi di rame al centro degli esagoni si spostano verso la zona in cui è presente la vacanza di ossigeno (figura 4e).

I tre diversi materiali reagiscono diversamente anche alla formazione della vacanza. Per analizzare da un punto di vista quantitativo queste modifiche strutturali abbiamo calcolato le funzioni di distribuzione di coppia (PDF) per i tre materiali nei casi stechiometrici e di tipo p, i risultati ottenuti sono riportati in figura 5.

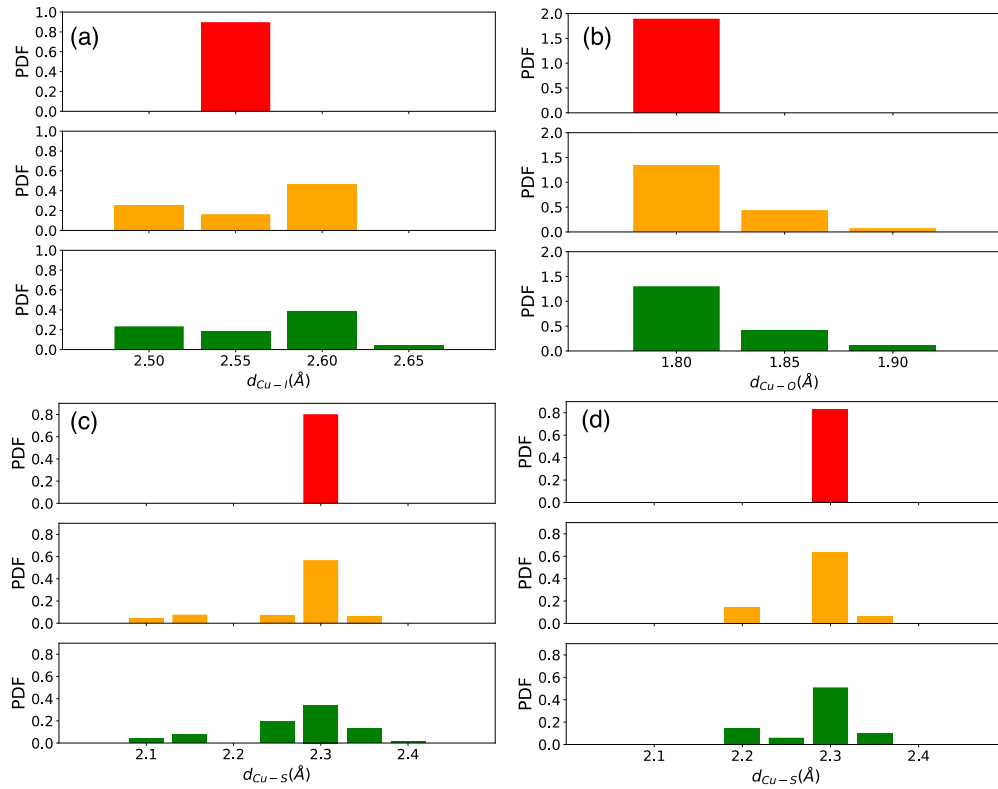


Figura 5: PDF per le distanze: Cu-I nello slab di ioduro di rame (a), Cu-O (b) nello slab di Cu_2O , e (c e d) per le distanze Cu-S delle superfici (100) e della (110) del CuSCN. Legenda dei colori: superfici non ottimizzate (rosso), superfici stechiometriche ottimizzate (arancione), superfici di tipo p ottimizzate (verde).

Per il CuI si può osservare che nel caso con vacanza di rame alcune delle distanze Cu-I superano il massimo valore ottenuto per lo slab stechiometrico (2.60 Å). Tali distanze risultano per lo più in prossimità della vacanza di Cu che causa un ulteriore rilassamento della struttura in quella zona. Nel caso del tiocianato si registra un effetto opposto nelle due superfici. In particolare, la formazione della vacanza causa un'elongazione dei legami Cu-S in prossimità della vacanza della superficie (100) mentre un accorciamento delle stesse distanze è osservato in prossimità della vacanza nella superficie (110). Infine, per quanto riguarda il Cu_2O la sua struttura è quella che risente meno della vacanza di rame come evidente dal confronto delle PDF in figura 5 per le strutture ottimizzate con (verde) e senza vacanza (arancione).

Per ciascuno slab abbiamo calcolato la posizione assoluta del VBM utilizzando il modello proposto in riferimento¹³ utilizzando il livello di teoria PBE+U. Abbiamo calcolato tale valore per i materiali stechiometrici e quelli con una vacanza di rame e li abbiamo confrontati con quello della MAPI calcolato allo stesso livello di teoria per avere informazioni sul possibile trasferimento di carica alle interfacce.¹⁴ Dai risultati ottenuti riportati in figura 6 si osserva come prima cosa che per nessuna delle due superfici di tiocianato di rame, l'effetto della vacanza è tangibile sul VBM.

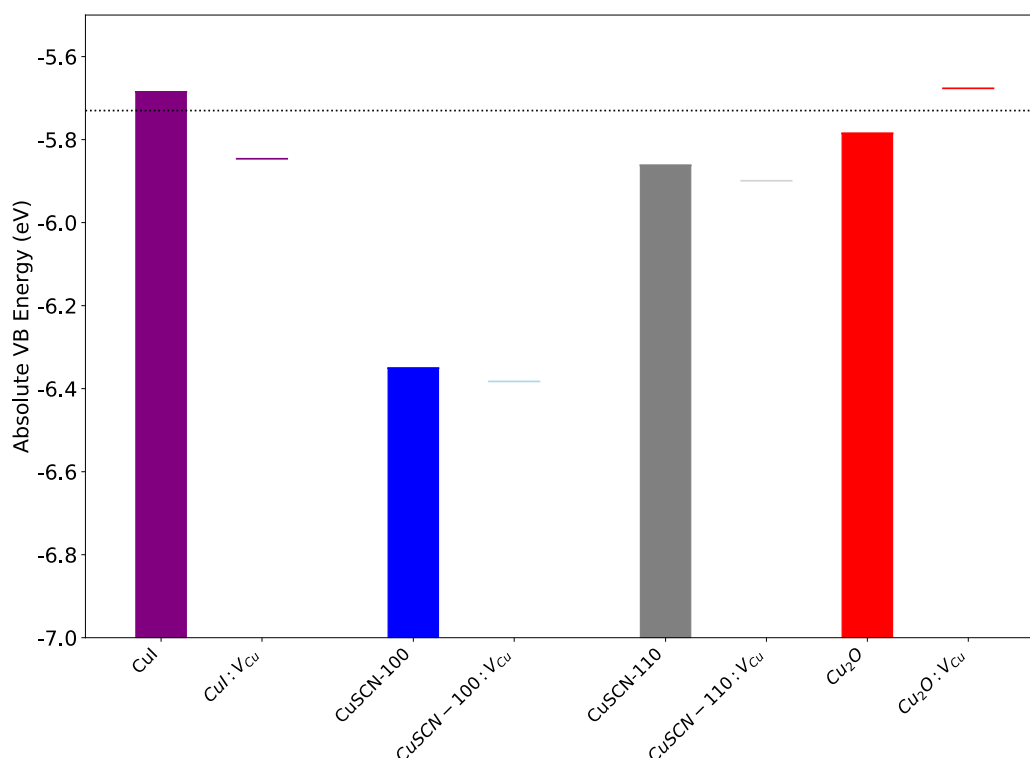


Figura 6: Posizione assoluta del VBM dei materiali oggetto di questo studio, calcolata a livello di teoria PBE+U. La posizione del VBM della MAPI calcolata allo stesso livello di teoria è rappresentata dalla linea tratteggiata.

Nel caso del CuI e del Cu₂O si osserva invece un effetto opposto. Nel primo caso la presenza di vacanze abbassa il VBM ostacolando un possibile trasferimento di carica all'interfaccia mentre nel secondo innalza il VBM al di sopra del livello della MAPI. Dai risultati di questo modello soltanto l'ossido di rame di tipo p presenta un allineamento favorevole con la perovskite.

Una possibile causa dell'effetto della vacanza di rame nello ioduro può essere ricercata nella massiccia ricostruzione strutturale dello slab e nelle conseguenti modifiche locali causate dalla vacanza. Il tilt dei legami Cu-I discusso in precedenza suggerisce infatti la formazione di momenti di dipolo che ostacolano l'estrazione degli elettroni aumentando la funzione lavoro del materiale e di conseguenza abbassando il VBM.

2.2 HTM organici a base di rame

Nell'ambito degli HTM organici, abbiamo studiato dei complessi di coordinazione del rame da impiegare come mediatori redox in celle solari. In particolare abbiamo proposto due differenti complessi, entrambi con ligandi tetra-dentati 6,6'-bis(2,3,4-trihydro-pyrrol-5-yl)-2,2'-bipyridine (Ctetra) and 6,6'-bis(4,5-dihydrothiazol-2-yl)-2,2'-bipyridine (Stetra) (figura 7).¹⁵ Questi ligandi consentono lo switch dinamico tra il dimero, con strutture tetraedriche di Cu(I), ed i monomeri planari di Cu (II). I nostri calcoli DFT prevedono che la transizione verso i monomeri di Cu (II) avvenga attraverso un meccanismo di disproportionamento nel

quale tramite un processo di ossidazione a due elettroni il dimero dà luogo a due monomeri di Cu (II) ed un dimero di Cu(I) stabile. A seguito di tale processo i ligandi stabilizzano le strutture monomeriche di Cu (II) inibendo la ricombinazione di carica. Questi sistemi dimerici dinamici rappresentano una nuova generazione di mediatori redox efficienti per celle solari organiche. I nostri calcoli effettuati nell'ambito della DFT prevedono energie di riorganizzazione per il singolo trasferimento elettronico pari a 0.27 eV rendendo questi sistemi dimerici superiori e potenziali elettroliti a stato solido.

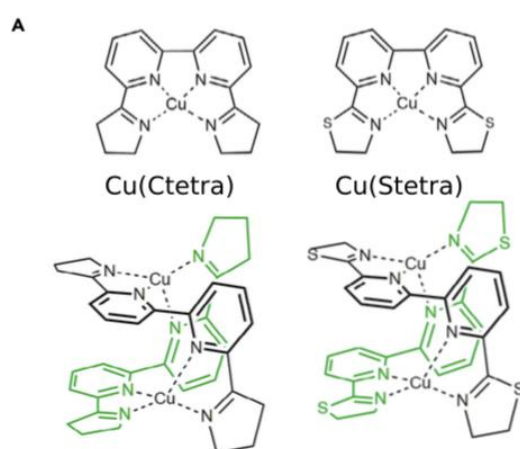


Figura 7: Strutture del monomero e del dimero di Cu (Ctetra) e Cu (Stetra)

2.3 Trasferimento di carica all'interfaccia Spiro-OMeTAD/MAPI:PbI₂

Abbiamo scelto l'interfaccia tra lo Spiro-OMeTAD e la MAPI come sistema per studiare il trasferimento della lacuna all'interfaccia. Abbiamo considerato come fase della perovskite quella cubica (gruppo *Pm3m*) poiché è quella più stabile alle condizioni operative della cella, ovvero a temperatura ambiente.¹⁶

Una volta ottimizzato il bulk a livello di teoria PBE è stato ottenuto un valore della costante di cella pari a $a=6.256$ Å in accordo con altri lavori sperimentali ($a=6.276$ Å).¹⁶

Sono stati costruiti due modelli di slab simmetrici tagliando i bulk ottimizzati lungo la superficie (001) che è riportata in letteratura come la più stabile per la fase cubica.¹⁷

Entrambi gli slabs sono composti da 5 layers (come risultato di un test di convergenza sull'energia superficiale) ma differiscono per la terminazione, che in un caso è quella che espone i MA (MAPI:MAI) e nell'altro PbI₂ (MAPI:PbI₂). Per costruire l'interfaccia con lo Spiro è stata considerata una supercella 4x4 della MAPI che consente di accomodare la molecola sulla superficie della perovskite. Per trovare la distanza

molecola/MAPI corrispondente alla minore energia è stato effettuato uno scan rigido, le configurazioni di minima energia sono state poi ottimizzate rilassando tutte le posizioni atomiche. A seguito dell'ottimizzazione abbiamo valutato le interfacce più favorevoli calcolando per ciascuna le energie di adsorbimento (E_{bind}), calcolate come:

$$E_{bind} = E_{inter} - E_{MAPI} - E_{SPIRO}$$

dove E_{inter} è l'energia del sistema SPIRO/MAPI, mentre E_{MAPI} ed E_{SPIRO} sono le energie dello slab e dell'HTM isolati. Le energie ottenute nei due casi sono rispettivamente -2.14 eV per la terminazione MAPI:MAI e -2.83 eV per quella PbI₂. Ci siamo concentrati sull'interfaccia più stabile PbI₂ per stimare la dinamica del trasferimento di carica. Le proprietà elettroniche dell'interfaccia sono state studiate calcolando la pDOS risolta per materiale mostrata in figura 8. Come evidente dalla figura l'HOMO della molecola si trova ad un'energia superiore rispetto al VBM della MAPI, condizione favorevole al trasferimento della lacuna dalla perovskite allo Spiro.

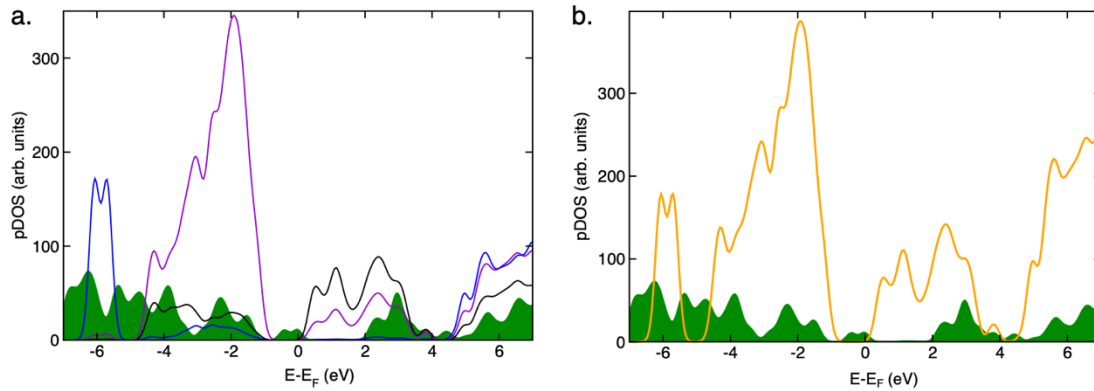


Figura 8: Densità degli stati risolte per atomo (a) e per materiale (b) (pDOS) per l'interfaccia Spiro/MAPI:PbI₂. Codice di colore: Spiro (verde), MAPI:PbI₂ (arancione), Pb (nero), I (viola), metilammonio (blu).

Abbiamo stimato le velocità del trasferimento di carica usando lo schema di partizione sviluppato da Kondov per sistemi donatori-accettori.¹⁸ Sulla base della localizzazione degli orbitali atomici dell'intero sistema sul donatore (d) ed accettore (a), tale approccio permette di scrivere la matrice di Kohn-Sham dell'intero sistema come segue:

$$H = \begin{pmatrix} H_{dd} & H_{da} \\ H_{ad} & H_{aa} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{d,1} & 0 & \cdots & & \\ 0 & \varepsilon_{d,2} & \cdots & & \\ \vdots & \vdots & \ddots & & \\ & & & \varepsilon_{a,1} & 0 & \cdots \\ V_{ad} & & & 0 & \varepsilon_{a,2} & \cdots \\ & & & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

In tale rappresentazione, gli elementi diagonali rappresentano l'energia degli stati del donatore ($\varepsilon_{d,\dots}$) e dell'accettore ($\varepsilon_{a,\dots}$), mentre gli elementi fuori-diagonale rappresentano gli accoppiamenti tra di essi (V_{ad}). Nel nostro sistema in particolare lo Spiro ha la funzione di donatore (dell'elettrone) mentre la MAPI quello di accettore. Dagli accoppiamenti, abbiamo calcolato la funzione spettrale, definita come:

$$\Gamma_n(E) = 2\pi \sum_m |V_{nm}|^2 \delta(E - e_m)$$

dove n rappresenta lo stato del donatore mentre l'indice m si riferisce ad un certo range di stati dell'accettore. Nel nostro caso quindi abbiamo considerato come stato n sia l'HOMO che l'HOMO-1 dello Spiro, mentre gli stati accettori sono un ampio range della banda di valenza della MAPI. Per approssimare la funzione delta di Dirac abbiamo considerato una funzione Gaussiana con $\sigma=0.04$ eV. La funzione spettrale è strettamente collegata al tempo di vita medio dello stato donatore, infatti si ha che il tempo di iniezione τ dell'elettrone è:

$$\tau = \hbar/\Gamma(E)$$

La Figura 9 mostra gli elementi di accoppiamento $|V_{da}|$ e la funzione spettrale $\Gamma(E)$ per il trasferimento di lacuna dalla MAPI allo Spiro (o equivalentemente dell'elettrone in senso opposto).

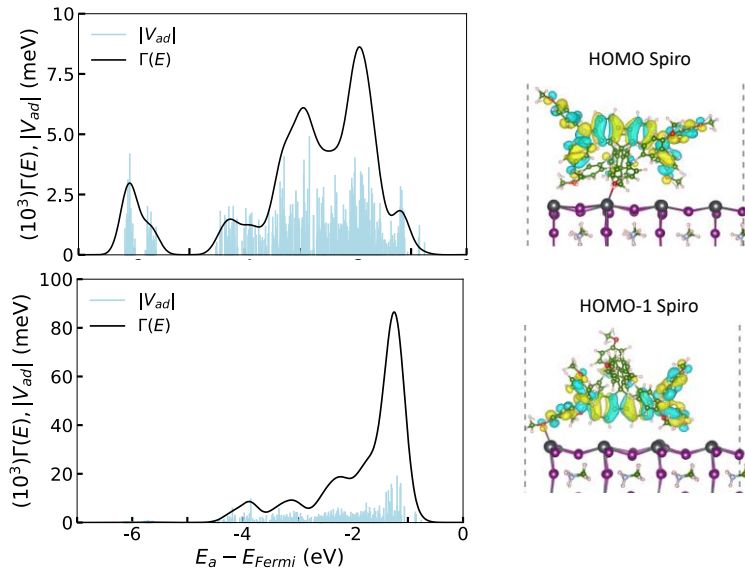


Figura 9: Funzione spettrale $\Gamma(E)$ (linea nera) ed elementi di matrice accoppiamento $|V_{da}|$ (linee celesti) degli stati diabatici HOMO (pannello superiore) e HOMO-1 (pannello inferiore) dello Spiro-OMeTAD (donatore) con un range di stati della banda di valenza della MAPI (accettore). Sono rispettivamente rappresentati anche gli orbitali molecolari HOMO ed HOMO-1 dello Spiro.

Come prima cosa, è possibile notare che gli accoppiamenti dell'HOMO-1 sono più alti di un ordine di grandezza rispetto a quelli dell'HOMO. Gli accoppiamenti più alti si osservano principalmente nella zona a più alta energia (tra -1 eV e -4 eV), dove gli stati della MAPI sono localizzati sugli atomi di Pb e I del primo layer (Figura 10). Nel caso dell'HOMO, gli accoppiamenti, invece, sono confrontabili in tutta la regione della banda di valenza considerata (tra -1 eV e -6 eV).

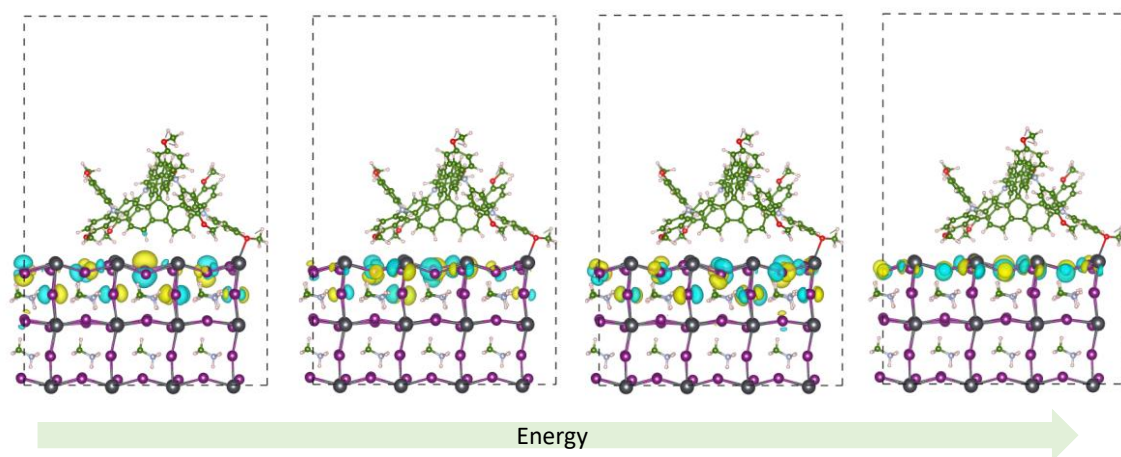


Figura 10: Rappresentazione di diversi stati nel range -1 eV e -4 eV della banda di valenza della MAPI.

In entrambi i casi gli accoppiamenti dell'ordine dei sub-elettronvolt indicano tempi di iniezione brevi nell'ordine dei femtosecondi. In particolare, poiché che gli accoppiamenti dell'HOMO-1 dello Spiro con la VB della MAPI sono più alti, si osservano tempi di iniezione minori per tale stato.

Si noti tuttavia che la stima di $\Gamma(E)$ e del tempo di iniezione dipendono dal parametro sigma della funzione gaussiana che il nostro modello, per ora, non tiene conto dei possibili meccanismi di ricombinazione all'interfaccia.

3 Conclusioni

In tale studio, abbiamo proposto alternative sia organiche che inorganiche ai più comunemente utilizzati HTMs per le celle solari a perovskite, Spiro e NiO. Ci siamo in particolare focalizzati sul trasferimento di carica all'interfaccia con la perovskite, studiando l'allineamento delle bande tra HTM/perovskite, in quanto costituisce il requisito minimo affinché avvenga tale trasferimento. Dal punto di vista inorganico abbiamo studiato le proprietà di tre materiali a base di Cu, CuI, CuSCN e Cu₂O, studiandone le proprietà elettroniche e strutturali sia nel caso stechiometrico che in quello con una vacanza di Cu. Abbiamo validato il nostro metodo effettuando calcoli sulla loro fase bulk trovando un buon accordo con la letteratura sia dal punto di

vista strutturale che elettronico. Dai risultati ottenuti, il materiale più promettente risulta essere l'ossido di Cu (I) in cui la presenza di una vacanza di Cu ha un effetto positivo sul VBM del materiale consentendo il giusto allineamento con la banda della perovskite MAPI. Nel caso degli altri materiali analizzati non si ottiene la driving force desiderata, tuttavia considerare la vera e propria interazione tra i due materiali (modello di etero-giunzione) potrebbe modificare il risultato ottenuto con questo modello.

Dal punto di vista organico abbiamo invece studiato dei mediatori redox basati sul rame che consentono lo switch dinamico tra monomero e dimero a seconda dello stato di ossidazione del Cu. Tale meccanismo riduce la ricombinazione di carica e ne rende più efficiente il trasferimento.

Infine, ci siamo occupati della dinamica del trasferimento di carica soffermandoci sulla più stabile delle interfacce Spiro-MAPI (PbI_2) considerate. Abbiamo partizionato il sistema in donatore-accettore utilizzando lo schema proposto da Kondov e calcolando la funzione spettrale a partire dagli accoppiamenti siamo riusciti a dare una stima del tempo di iniezione dell'elettrone, che risulta essere dell'ordine del fs. In particolare, dai nostri risultati, risulta migliore l'accoppiamento del HOMO-1 dello Spiro con la VB della MAPI.

Riferimenti bibliografici

- ¹ A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- ² J. Jeong, M. Kim, J. Seo, H. Lu, P. Ahlawat, A. Mishra, Y. Yang, M.A. Hope, F.T. Eickemeyer, M. Kim, Y.J. Yoon, I.W. Choi, B.P. Darwich, S.J. Choi, Y. Jo, J.H. Lee, B. Walker, S.M. Zakeeruddin, L. Emsley, U. Rothlisberger, A. Hagfeldt, D.S. Kim, M. Grätzel, and J.Y. Kim, *Nature* **592**, 381 (2021).
- ³ A.K. Jena, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka, *J. Mater. Chem. A* **6**, 2219 (2018).
- ⁴ E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, E. Dalas, N. Paliatsas, D. Karageorgopoulos, F. Petraki, S. Kennou, and S.A. Choulis, *Organic Electronics* **10**, 61 (2009).
- ⁵ M.C. Toroker, D.K. Kanan, N. Alidoust, L.Y. Isseroff, P. Liao, and E.A. Carter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 16644 (2011).
- ⁶ J.E. Jaffe, T.C. Kaspar, T.C. Droubay, T. Varga, M.E. Bowden, and G.J. Exarhos, *J. Phys. Chem. C* **114**, 9111 (2010).
- ⁷ K. Tennakone, A.H. Jayatissa, C. a. N. Fernando, S. Wickramanayake, S. Punchihewa, L.K. Weerasena, and W.D.R. Premasiri, *Physica Status Solidi (a)* **103**, 491 (1987).
- ⁸ M. Yashima, Q. Xu, A. Yoshiasa, and S. Wada, *J. Mater. Chem.* **16**, 4393 (2006).
- ⁹ D.L. Smith and V.I. Saunders, *Acta Cryst B* **38**, 907 (1982).
- ¹⁰ A. Sanson, F. Rocca, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, M. Dapiaggi, and G. Artioli, *Phys. Rev. B* **73**, 214305 (2006).
- ¹¹ S. Uthayaraj, D.G.B.C. Karunarathne, G.R.A. Kumara, T. Murugathas, S. Rasalingam, R.M.G. Rajapakse, P. Ravirajan, and D. Velauthapillai, *Materials* **12**, 2037 (2019).
- ¹² B.A. Odeke, G.D. Chung, J.A. Fajemisin, K.S. Suraj, D.K. Tonui, A.R. Tobi, T.C. Bewaale, J.A. Ajibola, and N.Y. Dzade, *Materials* **13**, 5765 (2020).
- ¹³ N. Alidoust, M.C. Toroker, J.A. Keith, and E.A. Carter, *ChemSusChem* **7**, 195 (2014).
- ¹⁴ A. Pecoraro, A.D. Maria, P.D. Veneri, M. Pavone, and A.B. Munoz-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2020).

- ¹⁵ I. Benesperi, H. Michaels, T. Edvinsson, M. Pavone, M.R. Probert, P. Waddell, A.B. Muñoz-García, and M. Freitag, *Chem* **8**, 439 (2022).
- ¹⁶ F.F. Targhi, Y.S. Jalili, and F. Kanjouri, *Results in Physics* **10**, 616 (2018).
- ¹⁷ A. Torres and L.G.C. Rego, *J. Phys. Chem. C* **118**, 26947 (2014).
- ¹⁸ † Ivan Kondov, ‡ Martin Čížek, † Claudia Benesch, * Haobin Wang, and † Michael Thoss*, ACS Publications (2007).

4 Abbreviazioni ed acronimi

VB	banda di valenza
CB	banda di conduzione
MAPI	metilammonio piombo tri-ioduro
PSCs	celle solari a perovskite
PCE	efficienza di conversione
DSSCs	celle solari sensibilizzate a colorante
HTM	materiale trasportatore di buche
V _{oc}	tensione a circuito aperto
tBP	4-terz-butilpiridina
VBM	massimo della banda di valenza
DFT	teoria del funzionale della densità
TDDFT	teoria del funzionale della densità dipendente dal tempo
TPA	trifelilammia
PTZ	fenotiazina
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
pDOS	densità di stati risolte per specie e momento angolare/per materiale
PDF	funzioni di distribuzione di coppia

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. Da maggio 2021, presso lo stesso dipartimento, ricopre il ruolo di Professore Associato.

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 principali linee di ricerca riguardano: (a) design di materiali eterogenei funzionali per dispositivi di conversione e accumulo di energia (celle solari, batterie, 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 (d) studio chimico fisico dell'evoluzione delle strutture respiratorie di animali modello quali artropodi nel passaggio tra l'ambiente acquoso e terrestre. Su quest'ultimo argomento ABMG ha vinto un Early Career Grant 2022-2025 dalla fondazione internazionale Human Frontiers Science Program (HFSP).

La produzione scientifica di ABMG consiste in 74 articoli scientifici su riviste internazionali (tra cui 4 JACS, 1 Acc. Chem. Res., 2 ACS Energy Letters, 2 Chem. Mater. e 3 J. Mater. Chem. A, 2 Chem. Soc. Rev), più un capitolo in libro. L'intera produzione scientifica di ABMG che parte dal 2009 ha ricevuto ad oggi 2439 citazioni a cui corrisponde un h-index pari a 31 (fonte Google Scholar 05/05/2022). 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 ~25 comunicazioni orali a congressi internazionali e 10 seminari su invito presso congressi e istituti di ricerca nazionali ed internazionali. Nel 2020, ABMG è stata selezionata come "Emerging Investigator" dalla rivista Phys. Chem. Chem. Phys.

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 è attualmente supervisore di due tesi di dottorato in Scienze Chimiche.