

Ricerca di Sistema elettrico



Caratterizzazione computazionale dei processi di trasferimento di carica attraverso le interfacce funzionali in celle solari a perovskite (LA1.17)

A.Pecoraro, F. Fasulo, C. Serpico, M. Zambrano-Angulo, M.Pavone, A.B. Muñoz-García.



CARATTERIZZAZIONE COMPUTAZIONALE DEI PROCESSI DI TRASFERIMENTO DI CARICA
ATTRAVERSO LE INTERFACCE FUNZIONALI IN CELLE SOLARI A PEROVSKITE (LA1.17)

A. Pecoraro^a, F. Fasulo^a, C. Serpico^b, M. Zambrano-Angulo^a, M. Pavone^b, A.B. Muñoz-García^a

^aDipartimento di Fisica "E. Pancini", Università degli Studi di Napoli Federico II

^bDipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Napoli Federico II

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.1 "Fotovoltaico ad alta efficienza"

Linea di attività: LA1.17

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini"

Mese inizio previsto: 13

Mese inizio effettivo: 13

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di Collaborazione: "Caratterizzazione computazionale dei processi di trasferimento di carica attraverso le interfacce funzionali in celle solari a perovskite"

Responsabile scientifico ENEA: Antonella De Maria

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Ana Belén Muñoz-García

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti	6
3	Prodotti attesi	7
4	Prodotti sviluppati	8
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	9
6	Sintesi delle attività svolte	10
7	Dettaglio delle attività svolte	11
7.1	Proprietà elettroniche ed ottiche delle perovskiti.	11
7.1	Studio dell'effetto delle vacanze di ossigeno nel trasportatore di elettroni SnO ₂ .	15
7.2	Studio delle interfacce perovskiti/trasportatori di buca.	16
7.3	Studio dell'interfaccia Perovskite TriLHP/SAM (MeO-2PACz).	21
7.4	Studio dell'interfaccia Perovskite MAPI/NaCl	22
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	25
9	Pubblicazioni scientifiche	26
10	Eventi di disseminazione	27

Indice delle figure

Figura 1 – Strutture bulk di MAPI (a) e TriLHP (b) ottimizzate al livello di teoria PBE-TS. In entrambe le figure sono riportate le costanti reticolari calcolate. I pannelli (c) e (d) mostrano la densità degli stati di MAPI e TriLHP proiettata sugli atomi/gruppi molecolari (MA, FA), (pDOS). I bandgap ottenuti per le due strutture al livello di teoria PBE sono indicati nelle immagini della pDOS. Legenda dei colori: Cs, turchese; N, blu scuro; H, rosa; C, verde; Pb, grigio scuro; I, viola; Br, fucsia. 11

Figura 2 – Parte reale (linea continua) e immaginaria (linea tratteggiata) della funzione dielettrica di MAPI (viola) e TriLHP (arancione), Indici di rifrazione (b) di MAPI (viola) e TriLHP (arancione). Coefficienti di assorbimento (c) di MAPI (viola) e TriLHP (arancione). 12

Figura 3 – Strutture di banda delle perovskiti MAPI (a) e TriLHP (b) calcolate al livello di teoria DFT-PBE. L'inserto rappresenta un ingrandimento nella regione della transizione bandgap, che avviene per entrambi i materiali nel punto ad alta simmetria U della zona di Brillouin. 12

Figura 4 – Funzioni di distribuzione a coppie (PDF) delle distanze Pb-I in MAPI (a) e delle distanze medie Pb-X (X=I,Br) in TriLHP (b). Ottaedri rappresentativi per entrambe le composizioni con le corrispondenti distanze metallo-alogeno riportate in Å. Legenda dei colori: Pb, grigio; I, viola; Br, marrone. 13

Figura 5 – Densità degli stati proiettata per atomo per la MAPI, pannello viola e per la TriLHP, pannello arancione, calcolate per la struttura pristine e con difetto nel sito A. Legenda dei colori: Cs, turchese; MA/FA, blu scuro; Pb, grigio scuro; I, viola; Br, fucsia. 14

Figura 6 – Densità degli stati proiettata per atomo per la MAPI, pannello viola e per la TriLHP, pannello arancione, calcolate per la struttura pristine e con difetto nel sito B. Legenda dei colori: Cs, turchese; MA/FA, blu scuro; Pb, grigio scuro; I, viola; Br, fucsia. 14

Figura 7 – Densità degli stati proiettata per atomo per la MAPI, pannello viola e per la TriLHP, pannello arancione, calcolate per la struttura pristine e con difetto nel sito X. Legenda dei colori: Cs, turchese; MA/FA, blu scuro; Pb, grigio scuro; I, viola; Br, fucsia. 15

Figura 8 – Densità degli stati proiettata per atomo per la MAPI, pannello viola e per la TriLHP, pannello arancione, calcolate per la struttura pristine e con difetto nel sito X. Legenda dei colori: Cs, turchese; MA/FA, blu scuro; Pb, grigio scuro; I, viola; Br, fucsia. 16

Figura 9- Modelli di interfaccia tra la perovskite TriLHP e lo Spiro-MeOTAD. Per ciascun modello sono riportate le energie di legame e la distanza media della molecola dalla superficie. 17

Figura 10-Accoppiamenti elettronici dell'HOMO/HOMO-1 con la banda di valenza della perovskite per le superfici AX (a) e PbX₂ (b). La linea verticale rossa indica l'energia dello stato donatore. Gli accoppiamenti sono rappresentati in azzurro e la funzione spettrale in nero (pannello sinistro). Densità degli stati per le terminazioni AX (a) e quelle PbX₂ (b) calcolate per gli atomi coinvolti nel trasferimento di carica. 18

Figura 11- Orbitali molecolari calcolati per ciascuna interfaccia. Per ciascun sistema sono mostrate le differenze di energia tra i due orbitali. (pannello a sinistra). Ingrandimento degli orbitali per le interfacce CsFAMAX (O-Cs) e CsFAMAX. (pannello destro). 19

Figura 12. Modelli di interfaccia Perovskite /HTM per le terminazioni AX e PbX₂. (pannello sinistro) Andamenti delle energie di legame, di adesione e distorsioni della molecola e della superficie. (pannello destro) 19

Figura 13- Densità degli stati, proiettate per materiale, calcolate a livello PBE per le terminazioni AX (pannello sinistro) e per quelle PbX₂ (pannello destro) 20

Figura 14. Accoppiamenti elettronici dell'HOMO dei diversi HTL con la banda di valenza della perovskite per le superfici AX (pannello sinistro) e PbX₂ (pannello destro). La linea verticale indica l'energia dello stato donatore. Gli accoppiamenti sono rappresentati in arancione e la funzione spettrale in nero. 21

Figura 15. Viste laterali delle interfacce rilassate TriLHP/ MeO-2PACz con terminazioni AX e PbX₂. Sono mostrati solo due layers della perovskite. Le regioni gialle e blu indicano, rispettivamente, zone di accumulo e di diminuzione di carica al formarsi dell'interfaccia. Valore dell'isosuperficie = 0.005 a.u. L'energia di legame (E_b) e l'energia di adesione (E_a), calcolate secondo le equazioni 4 e 5, sono riportate per ciascuna interfaccia. Legenda dei colori: Cs, turchese; Pb, grigio scuro; I, prugna; Br, magenta; C, verde; N, blu; H, rosa chiaro; P, lavanda; O, rosso. 21

Figura 16 Densità degli stati calcolata al livello di teoria HSE06 per l'interfaccia con terminazione PbX₂ con MeO-2PACz (a). La densità degli stati è risolta per i diversi materiali (perovskite e molecola). HOMO e HOMO-1 sono riportati per ciascuna interfaccia. Valore dell'isosuperficie: 0.09 a.u. Accoppiamenti elettronici tra HOMO/HOMO-1 della molecola e stati della banda di valenza della perovskite (b). La linea verticale viola rappresenta l'energia dello stato donatore (HOMO/HOMO-1-MeO-2PACz). I couplings sono riportati in arancione e la funzione spettrale è rappresentata da una linea continua nera 22

Figura 17 Vista dall'alto prima (sinistra) e dopo (destra) l'ottimizzazione strutturale per le terminazioni PbI₂ e MAI delle interfacce MAPI/NaCl con stackings S1 e S2. Viste laterali prima (alto) e dopo (basso) l'ottimizzazione strutturale delle due terminazioni con differente stacking. Per semplicità sono mostrati soltanto gli strati superiori. Legenda dei colori: Pb – grigio scuro; I - viola; C- verde; N- celeste; H – rosa chiaro; Na - giallo; Cl - verde. 23

Figura 18 Barriera di migrazione della vacanza di iodio con lo strato di NaCl (verde) e sulla superficie pristine (viola). Rappresentazione schematica del path di migrazione dell'atomo di iodio. 24

Indice delle tabelle

Tabella 1: Masse efficaci della lacuna e dell'elettrone calcolate a livello di teoria PBE (m). Massa ridotta della coppia elettrone-lacuna (μ), energia di legame dell'eccitone (E_b) e raggio di Bohr (R_b) calcolati per mezzo delle relazioni (1) (2) and (3). Le masse sono espresso come multiplo della massa a riposo dell'elettrone 13

Tabella 2: Tempi di iniezione di carica calcolati con il metodo POD a livello di teoria HSE06. 22

Tabella 3: : Energie della VBM e CBM per entrambe le terminazioni e stackings tenendo conto della variazione di WF dovute al sale. I valori in tabella sono riportati rispetto ai riferimenti sperimentali (VBM=-5.43 eV and CBM=-3.88 eV) . 23

Tabella 4: : Energie di formazione della vacanza di iodio calcolata a livello di teoria PBE-D3BJ per entrambi gli stackings e le terminazioni della MAPI da sola e ricoperta dal sale. 23

1 Risultati attesi

È previsto l'avanzamento della conoscenza sulla perovskite a triplo catione, sistema complesso e poco esplorato in letteratura. A partire dai risultati sarà possibile proporre ai partner sperimentali nuove modifiche alla formulazione della perovskite al fine di migliorare le prestazioni dei dispositivi. Relativamente all'allineamento di banda tra perovskite e materiali ETL/HTL, i risultati ottenuti consentiranno di fornire valutazioni sui valori di tensione a circuito aperto (VOC), correlabili ai valori sperimentali misurabili sui dispositivi quando realizzati in laboratorio. Inoltre, potranno essere fornite indicazioni utili ad ottimizzare la composizione chimica dei materiali HTL/ETL in funzione anche delle specifiche interazioni chimiche e dell'accoppiamento elettronico presente con le specie presenti in superficie nelle diverse terminazioni del cristallo di perovskite triplo-catione. Anche lo studio dell'effetto di buffer layer (NaCl, SAM) sulle proprietà di interfaccia tra perovskite e ETL/HTL potrà fornire utili indicazioni alle linee che svolgono attività sperimentali sulla fabbricazione di celle in perovskite.

2 Risultati ottenuti

Sono stati ottenuti i seguenti risultati:

- Determinazione della struttura elettronica e delle proprietà ottiche (assorbimento, indici di rifrazione e funzione dielettrica) delle due formulazioni di perovskite, metilammonio piombo ioduro e perovskite triplo catione (MAPI, TriLHP). Determinazione delle masse efficaci dei portatori di carica (elettrone, lacuna) e proprietà dell'eccitone (massa, energia di legame e raggio). Determinazione della struttura elettronica in presenza di difetti di punto.
- Determinazione dell'effetto delle vacanze di ossigeno sull'energia del minimo della banda di conduzione del trasportatore di elettroni SnO_2
- Determinazione delle energie di legame delle interfacce tra la TriLHP e quattro trasportatori di lacune (Spiro-MeOTAD, P3HT, PTAA, TPD). Determinazione dell'allineamento di banda (HOMO/VB) e stima dei tempi di trasferimento di carica.
- Determinazione delle energie di legame e dell'allineamento di banda dell'interfaccia TriLHP/MeO-2PACz (SAM). Stima dei tempi di trasferimento di carica all'interfaccia.
- Determinazione dell'effetto elettronico di un layer di NaCl sulla funzione lavoro della perovskite MAPI. Determinazione dell'effetto del sale sulla formazione di difetti di iodio. Stima della barriera di migrazione di un difetto di iodio sulla superficie PbI_2 in presenza ed assenza dello strato di sale.

3 Prodotti attesi

Rapporto tecnico "Caratterizzazione computazionale dei processi di trasferimento di carica attraverso le interfacce funzionali in celle solari a perovskite"

4 Prodotti sviluppati

Il presente rapporto tecnico dal titolo "Caratterizzazione computazionale dei processi di trasferimento di carica attraverso le interfacce funzionali in celle solari a perovskite" - RdS_PTR 22-24_PR1.1_LA1.17_410

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Il lavoro è proceduto secondo le previsioni e le attività pianificate hanno raggiunto gli obiettivi stabiliti. Non si segnalano, quindi, scostamenti tra i risultati attesi e quelli ottenuti.

6 Sintesi delle attività svolte

Abbiamo descritto la struttura e le proprietà elettroniche della perovskite a singolo e triplo catione. Abbiamo effettuato calcoli per valutare le proprietà ottiche ed il trasporto di carica e il loro legame con la composizione della perovskite. Abbiamo effettuato calcoli di struttura elettronica in presenza di difetti. Abbiamo investigato l'effetto delle vacanze di ossigeno nell'ETL SnO₂. Abbiamo investigato quattro HTL (Spiro-MeOTAD, P3HT, PTAA, TPD), simulando le interfacce con la perovskite tricatione. Abbiamo valutato la stabilità, l'allineamento delle bande di frontiera dei due materiali e stimato i tempi di trasferimento di carica. Abbiamo simulato l'interfaccia della perovskite tricatione ed il SAM MeO-2PACz (HTL), valutato l'allineamento delle bande di frontiera dei due materiali e stimato i tempi di trasferimento di carica. Abbiamo studiato l'effetto elettronico di uno strato di sale sulla perovskite MAPbI₃ e il suo ruolo nell'ostacolare la formazione di difetti di iodio.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Proprietà elettroniche ed ottiche delle perovskiti.

Le strutture bulk della formulazione triplo-catione (TriLHP) e della MAPI contengono 100 formule unitarie (f.u.) e sono state costruite ridimensionando la supercella $\text{Cs}_8\text{FA}_{88}\text{MA}_{12}\text{Pb}_{103}\text{Cd}_{51269}\text{Br}_{55}$ (108 f.u.) riportata da Saidaminov, sostituendo il cadmio (Cd) con piombo (Pb). Per entrambe le composizioni, i siti "A" (cationici) e "X" (alogeni) sono stati sostituiti in modo da ottenere la stechiometria desiderata: $\text{MA}_{100}\text{Pb}_{100}\text{I}_{300}$ per MAPI e $\text{Cs}_5\text{FA}_{79}\text{MA}_{16}\text{Pb}_{100}\text{I}_{250}\text{Br}_{50}$ per triLHP, come già impiegato in uno studio precedente. Le strutture ottimizzate a livello di teoria PBE-TS sono mostrate nelle Figure 1a e 1b e corrispondono a una supercella $5 \times 4 \times 5$ della fase cubica ad alta temperatura di MAPI. Questa scelta consente di rispettare la stechiometria desiderata per triLHP. Le costanti di reticolo calcolate per MAPI sono in accordo con altri studi DFT ($a = 6.29 \text{ \AA}$, $b = 6.23 \text{ \AA}$, $c = 6.37 \text{ \AA}$, livello di teoria PBEsol). Come riportato in letteratura, l'introduzione di Cs e dei grandi cationi FA nella triLHP porta a un aumento delle costanti di reticolo di circa 1 \AA rispetto alla MAPI e a un incremento di $\sim 0.1 \text{ eV}$ del bandgap. Anche la composizione delle bande di frontiera è coerente con la letteratura: la banda di valenza è principalmente costituita da elementi alogeni, mentre la banda di conduzione è dominata dagli stati del piombo.

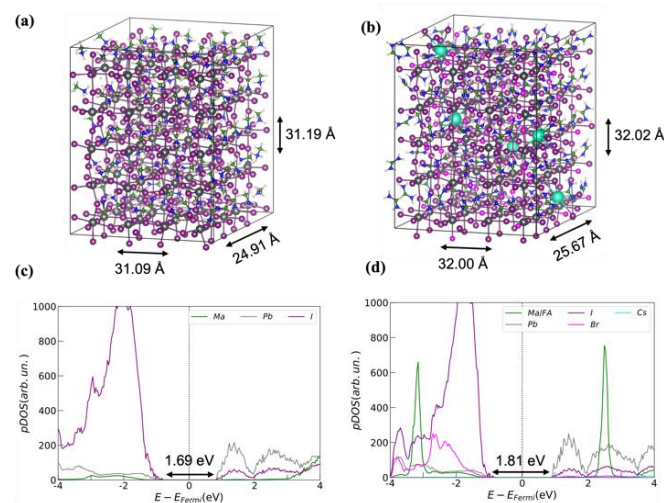


Figura 1 - Strutture bulk di MAPI (a) e TriLHP (b) ottimizzate al livello di teoria PBE-TS. In entrambe le figure sono riportate le costanti reticolari calcolate. I pannelli (c) e (d) mostrano la densità degli stati di MAPI e TriLHP proiettata sugli atomi/gruppi molecolari (MA, FA), (pDOS). I bandgap ottenuti per le due strutture al livello di teoria PBE sono indicati nelle immagini della pDOS. Legenda dei colori: Cs, turchese; N, blu scuro; H, rosa; C, verde; Pb, grigio scuro; I, viola; Br, fucsia.

Abbiamo investigato le proprietà ottiche delle due formulazioni attraverso il calcolo della parte reale (ϵ_1) ed immaginaria (ϵ_2) della funzione dielettrica. Tale funzione è stata calcolata in Random Phase Approximation a partire dai risultati DFT ottenuti a livello di teoria PBE. In Figura 2 sono riportati gli andamenti delle funzioni dielettriche dei due materiali, gli indici di rifrazione ed i coefficienti di assorbimento.

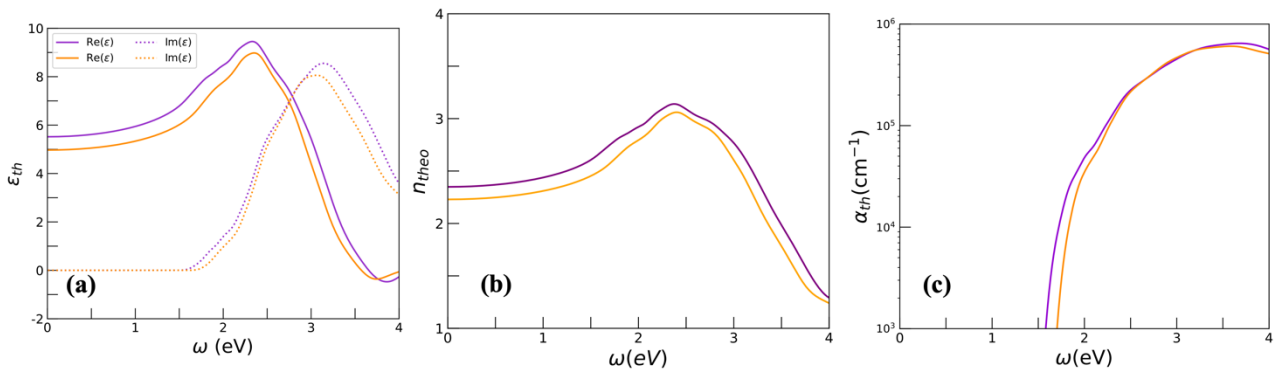


Figura 2 – Parte reale (linea continua) e immaginaria (linea tratteggiata) della funzione dielettrica di MAPI (viola) e TriLHP (arancione), Indici di rifrazione (b) di MAPI (viola) e TriLHP (arancione). Coefficienti di assorbimento (c) di MAPI (viola) e TriLHP (arancione).

I valori calcolati per la funzione dielettrica della MAPI sono in accordo con altri lavori teorici e misure sperimentali di ellissometria. Il confronto tra le due formulazioni di perovskite rivela una risposta dielettrica più intensa per MAPI rispetto a TriLHP, come indicato dall'intensità maggiore del picco nella parte reale della funzione dielettrica (i valori statici per i due materiali sono $\epsilon_{\text{MAPI}} = 5.51$ e $\epsilon_{\text{TriLHP}} = 4.47$). La minore polarizzabilità osservata nella formulazione a triplo catione è probabilmente dovuta alla presenza del cesio (Cs), che diluisce l'effetto dei cationi FA e MA, più polarizzabili, portando a una risposta dielettrica complessiva inferiore. Esaminando la parte immaginaria, il picco più ampio e pronunciato osservato per MAPI suggerisce un assorbimento più intenso e una raccolta della luce più efficiente su una gamma di lunghezze d'onda più ampia rispetto a TriLHP. I valori dei coefficienti di assorbimento per entrambi i materiali mostrano un rapido incremento in corrispondenza dai valori di bandgap. Abbiamo calcolato le strutture a bande delle formulazioni MAPI e TriLHP per ottenere informazioni sul trasporto di elettroni e lacune. Le relative strutture a bande nella regione di interesse sono mostrate in Figura 3.

Entrambi i composti presentano una transizione elettronica diretta nel punto ad alta simmetria U. Abbiamo calcolato la massa efficace (m) dei portatori di carica attorno al minimo della banda di conduzione (CBM) e al massimo della banda di valenza (VBM) in approssimazione parabolica. La curvatura di queste bande determina le masse efficaci: una banda più curva corrisponde a una massa efficace minore (portatori più mobili), mentre una curva più piatta corrisponde a una massa maggiore (portatori meno mobili). I valori ottenuti sono riportati in Tabella 1.

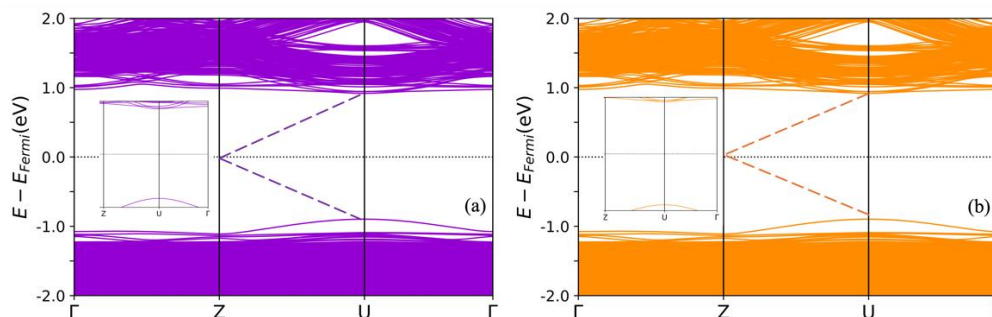


Figura 3 – Strutture di banda delle perovskiti MAPI (a) e TriLHP (b) calcolate al livello di teoria DFT-PBE. L'inserto rappresenta un ingrandimento nella regione della transizione bandgap, che avviene per entrambi i materiali nel punto ad alta simmetria U della zona di Brillouin.

Tabella 1: Masse efficaci della lacuna e dell'elettrone calcolate a livello di teoria PBE (m). Massa ridotta della coppia elettrone-lacuna (μ), energia di legame dell'eccitone (E_b) e raggio di Bohr (R_b) calcolati per mezzo delle relazioni (1)(2) and (3). Le masse sono espresso come multiplo della massa a riposo dell'elettrone

	$m_h(m_0)$	$m_e(m_0)$	$\mu(m_0)$	$E_b(\text{meV})$	$R_b(\text{\AA})$
MAPI	0.23	0.23	0.11(5)	51.23	25.42
TriLHP	0.26	0.19	0.10(9)	60.62	23.92

Possiamo osservare un trasporto di carica perfettamente ambipolare per MAPI, in cui lacune ed elettroni presentano masse efficaci identiche. Una situazione più sbilanciata si osserva nella formulazione TriLHP, dove il trasporto elettronico sembra essere leggermente favorito. Tuttavia, la differenza è abbastanza piccola da far sì che entrambi i portatori abbiano comunque un ruolo significativo, seppur leggermente sbilanciato. La massa efficace elettronica più leggera nella perovskite a triplo catione può essere attribuita alle distorsioni strutturali e alle variazioni nelle lunghezze di legame introdotte dalla sostituzione con bromo. In Figura 4 sono rappresentate le funzioni di distribuzione radiale (PDF) per le distanze Pb-I in MAPI e le distanze medie Pb-X (X=I,Br) in TriLHP. La PDF per la MAPI mostra un picco netto intorno a 3.20 Å, indicando distanze Pb-I ben definite. L'ottaedro rappresentativo conferma un ambiente di coordinazione quasi simmetrico per il Pb, con lunghezze di legame che presentano minime variazioni (da 3.11 Å a 3.20 Å). La PDF corrispondente per TriLHP mostra una distribuzione più ampia, indicando un aumento della deviazione rispetto ai valori medi a causa dell'ambiente misto di alogeni.

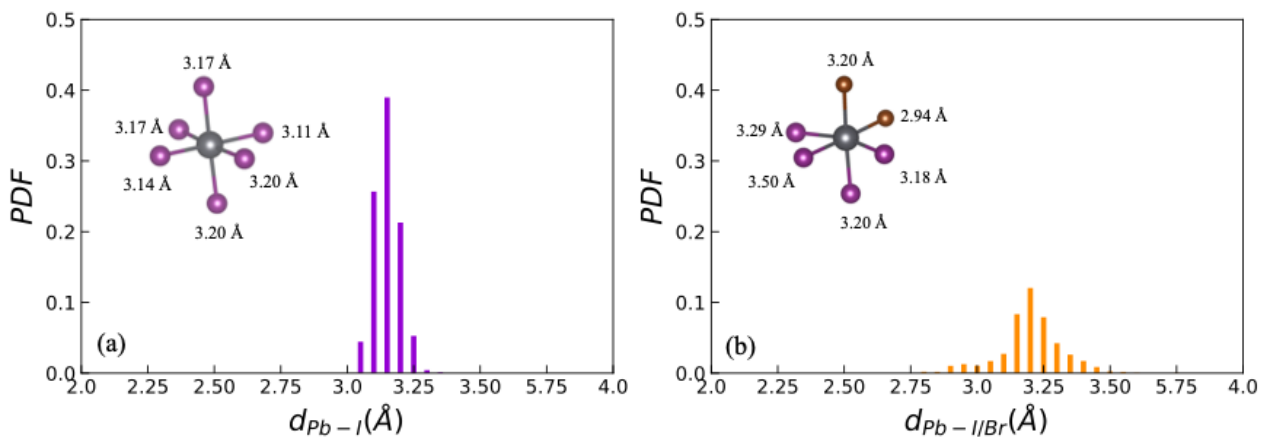


Figura 4 - Funzioni di distribuzione a coppie (PDF) delle distanze Pb-I in MAPI (a) e delle distanze medie Pb-X (X=I,Br) in TriLHP (b). Ottaedri rappresentativi per entrambe le composizioni con le corrispondenti distanze metallo-alogeno riportate in Å. Legenda dei colori: Pb, grigio; I, viola; Br, marrone.

Abbiamo utilizzato le masse efficaci di lacuna ed elettrone per calcolare la massa dell'eccitone come:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}. \quad (1)$$

Ed una stima della sua energia di legame, che è stata calcolata come:

$$E_b = \frac{R_y m_e m_h}{m_o (m_e + m_h) \epsilon^2} \quad (2)$$

con ϵ e R_y costante dielettrica e costante di Rydberg rispettivamente. Il corrispondente raggio di Bohr è:

$$R_b = \frac{\epsilon a_0}{\mu m_0} \quad (3)$$

I valori calcolati per entrambe le formulazioni sono riportati nella Tabella 1. I valori bassi ottenuti in entrambi i casi suggeriscono che gli eccitoni possono dissociarsi istantaneamente in elettroni e lacune liberi sotto l'esposizione alla luce solare. Il valore che troviamo per MAPI è in accordo qualitativo con altri studi teorici e sperimentali. Il valore più alto riscontrato per TriLHP è dovuto alla minore schermatura dielettrica, che favorisce la formazione di eccitoni più localizzati.

Abbiamo simulato vacanze neutre nei siti A (FA, MA, Cs), B (Pb) e X (Br, I) delle due formulazioni, rimuovendo da ciascuna struttura l'atomo/molecola specifici. Le modifiche elettroniche dovute ai difetti sono state valutate tramite calcoli della densità degli stati proiettata (pDOS), eseguiti al livello di teoria PBE e mostrati in Figura 5, 6 e 7 per i siti A, B e X, rispettivamente.

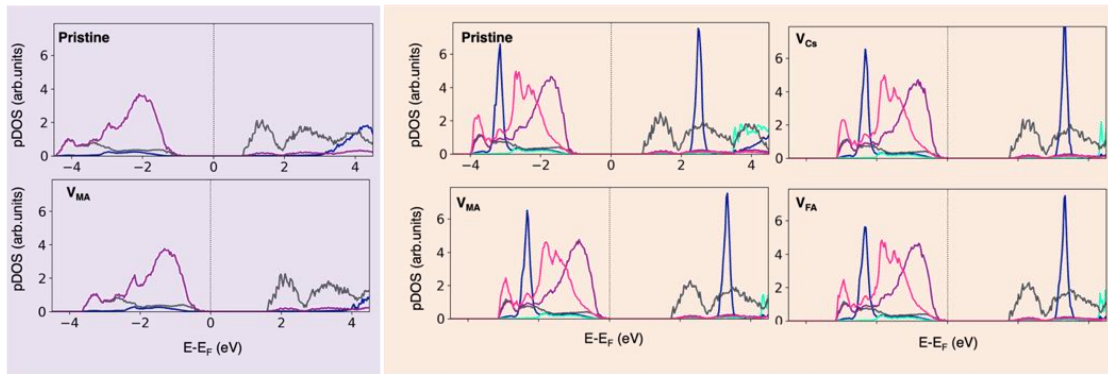


Figura 5 – Densità degli stati proiettata per atomo per la MAPI, pannello viola e per la TriLHP, pannello arancione, calcolate per la struttura pristine e con difetto nel sito A. Legenda dei colori: Cs, turchese; MA/FA, blu scuro; Pb, grigio scuro; I, viola; Br, fucsia.

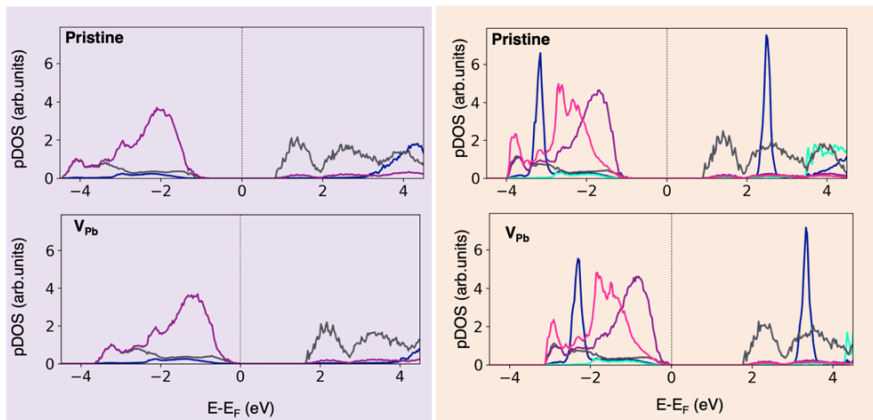


Figura 6 – Densità degli stati proiettata per atomo per la MAPI, pannello viola e per la TriLHP, pannello arancione, calcolate per la struttura pristine e con difetto nel sito B. Legenda dei colori: Cs, turchese; MA/FA, blu scuro; Pb, grigio scuro; I, viola; Br, fucsia.

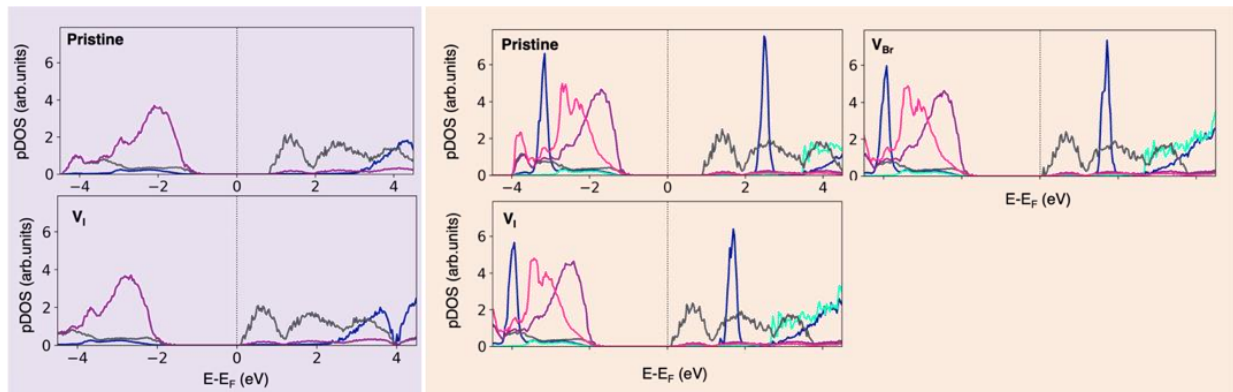


Figura 7 – Densità degli stati proiettata per atomo per la MAPI, pannello viola e per la TriLHP, pannello arancione, calcolate per la struttura pristina e con difetto nel sito X. Legenda dei colori: Cs, turchese; MA/FA, blu scuro; Pb, grigio scuro; I, viola; Br, fucsia.

Come si può osservare dalle figure, nessuno dei difetti considerati dà origine a stati profondi all'interno del gap nella struttura elettronica, ma agisce piuttosto come un drogaggio per la perovskite.

7.2 Studio dell'effetto delle vacanze di ossigeno nel trasportatore di elettroni SnO₂.

Per quanto riguarda gli ETL, abbiamo studiato l'impatto delle vacanze superficiali di ossigeno sulle proprietà strutturali ed elettroniche dell'ossido stannico (SnO₂). Abbiamo considerato configurazioni difettive al 33%, contenenti diversi rapporti tra vacanze di tipo a ponte (V_{OB}) e vacanze nel piano (V_{OP}) (Figura 8). I risultati, mostrati in Figura 8, evidenziano uno spostamento notevole del minimo della banda di conduzione (CBM) al variare del rapporto $V_{OP}:V_{OB}$, dimostrando un chiaro collegamento tra questi difetti e la struttura elettronica del materiale. In particolare, la posizione del CBM cade al di fuori dell'intervallo sperimentale nel caso del materiale puro e di tutte le altre configurazioni con difetti, eccetto le configurazioni 1:1 e 1:2. Queste ultime sono anche tra quelle con l'energia di formazione (E_{vac}) più bassa (Figura 8). L'analisi della carica di Bader dimostra che l'energia del sistema è influenzata non solo dalla riduzione degli atomi di Sn superficiali al momento della formazione dei difetti, ma anche dalla distribuzione della carica. Questi risultati spiegano da un punto di vista atomistico anche le evidenze sperimentali, dove sono state individuate superfici di SnO₂ contenenti una quantità simile di V_{OP} e V_{OB} oppure un eccesso di queste ultime. Questo studio sottolinea l'importanza di simulare entrambi i tipi di difetti superficiali nell'SnO₂ al fine di predire accuratamente le sue proprietà strutturali ed elettroniche, e di simulare correttamente l'interfaccia con la perovskite.

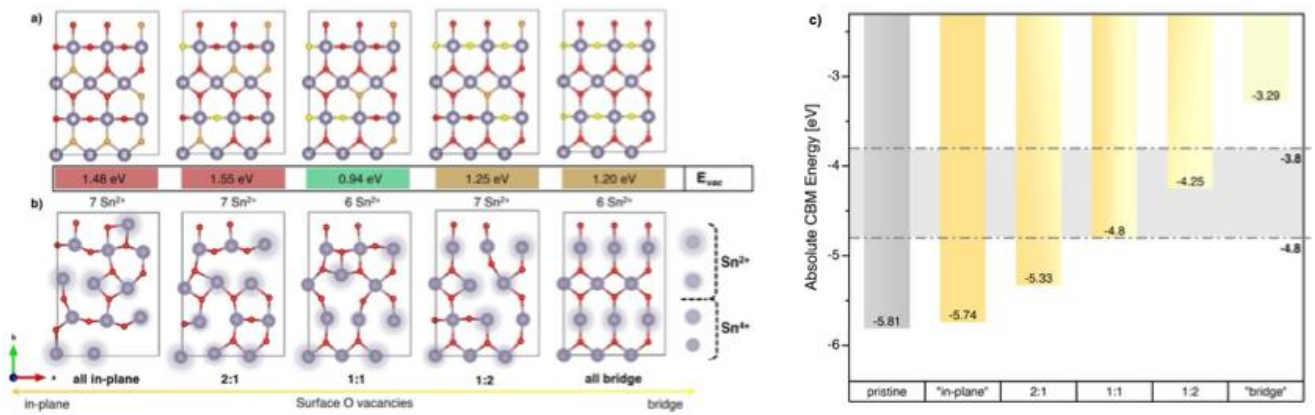


Figura 8 – Superfici di SnO_2 con diversi rapporti $V_{OP}:V_{OB}$ prima **a)** e dopo **b)** l'ottimizzazione geometrica. In **a)** le vacanze VOP e VOB sono rappresentate rispettivamente da sfere arancioni e gialle; i cerchi grigi in **b)** indicano la variazione della carica di Bader ($\Delta Bader$) associata agli ioni Sn. La figura include i valori delle energie di formazione delle vacanze (E_{vac}) e il numero di ioni Sn^{2+} ridotti per ciascuna configurazione. In **c)**, le posizioni della banda di conduzione (CB) delle superfici di SnO_2 pristin e difettive calcolate al livello di teoria HSE06. Le configurazioni pristin e difettive sono colorate rispettivamente in grigio e con un gradiente che va dall'arancione (tutte vacanze nel piano) al giallo chiaro (tutte vacanze a ponte). L'intervallo sperimentale del minimo della banda di conduzione (CBM) è indicato da un'area grigia.

7.3 Studio delle interfacce perovskiti/trasportatori di buca.

Abbiamo simulato l'interfaccia tra la TriLHP e uno degli HTL più utilizzati, lo Spiro-MeOTAD. L'interfaccia è stata costruita ponendo la molecola sulla superficie (010) della perovskite e considerando le due possibili terminazioni (AX e PbX_2). In Figura 9 sono mostrate le interfacce e le relative energie di legame. Per ciascuna terminazione abbiamo considerato diverse popolazioni atomiche dell'ultimo layer. In particolare, per la famiglia AX abbiamo considerato sia una terminazione FAMAX che non contiene il Cs in superficie, sia due terminazioni che lo contengono CsFAMAX e CsFAMAX (O-Cs). In particolare nell'ultimo caso considerato abbiamo scelto uno stacking della molecola sulla superficie tale da massimizzare le interazioni dei gruppi metossi dello Spiro-MeOTAD con l'atomo di Cs. Analogamente per le superfici della famiglia PbX_2 abbiamo considerato un caso particolare in cui è presente un atomo di Cs nel layer di subsurface ($PbX_2(Cs)$). Dalle energie di legame calcolate risulta che le interfacce con terminazione PbX_2 mostrano energie più favorevoli. In particolare, l'interfaccia più stabile in assoluto è quella $PbX_2(Cs)$.

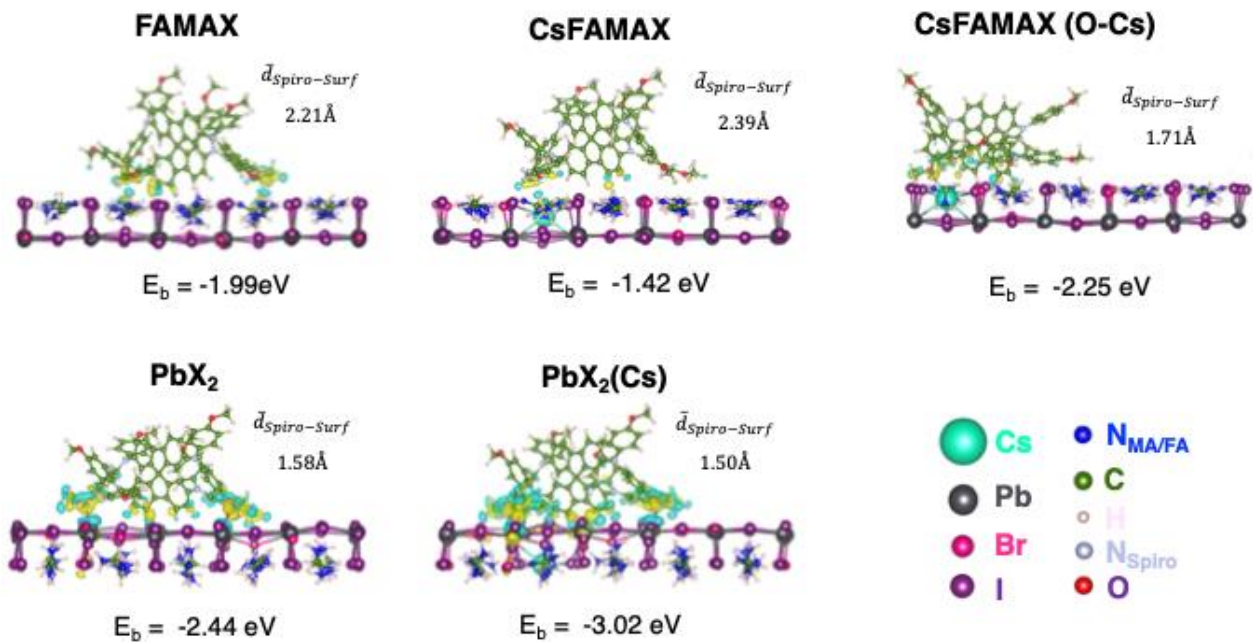


Figura 9- Modelli di interfaccia tra la perovskite TrILHP e lo Spiro-MeOTAD. Per ciascun modello sono riportate le energie di legame e la distanza media della molecola dalla superficie.

Per ciascun modello di interfaccia abbiamo stimato gli accoppiamenti elettronici tramite l'approccio del projection operator diabatization (POD) per avere una stima dei tempi di trasferimento della lacuna dalla perovskite allo Spiro-MeOTAD. In Figura 10 sono riportati gli accoppiamenti per ciascun modello e le densità degli stati dei layers coinvolti nel trasferimento di carica. Tali accoppiamenti sono stati calcolati considerando come donatore dell'elettrone (accettore della lacuna) sia l'HOMO che l'HOMO-1 della molecola. Dai risultati ottenuti si può osservare che in generale l'HOMO-1 presenta accoppiamenti migliori tranne nel caso dell'interfaccia PbX_2 . Abbiamo calcolato per ciascun modello la forma degli orbitali HOMO ed HOMO-1, mostrate in Figura 11. È possibile osservare una correlazione tra l'intensità degli accoppiamenti e l'orientazione degli orbitali molecolari. In particolare, gli accoppiamenti risultano maggiori quando l'orbitale punta verso la superficie. Questo accade in quasi tutti i casi tranne quelli della famiglia AX che espongono il Cs in superficie. Osservando con maggiore attenzione tali orbitali, mostrati in Figura 11 è possibile notare che essi sono localizzati sui gruppi metossi dello Spiro-MeOTAD più vicini alla superficie ed in particolare nel caso CsFAMAX(O-Cs) l'orbitale è localizzato sugli atomi della molecola che interagiscono direttamente con il Cs superficiale.

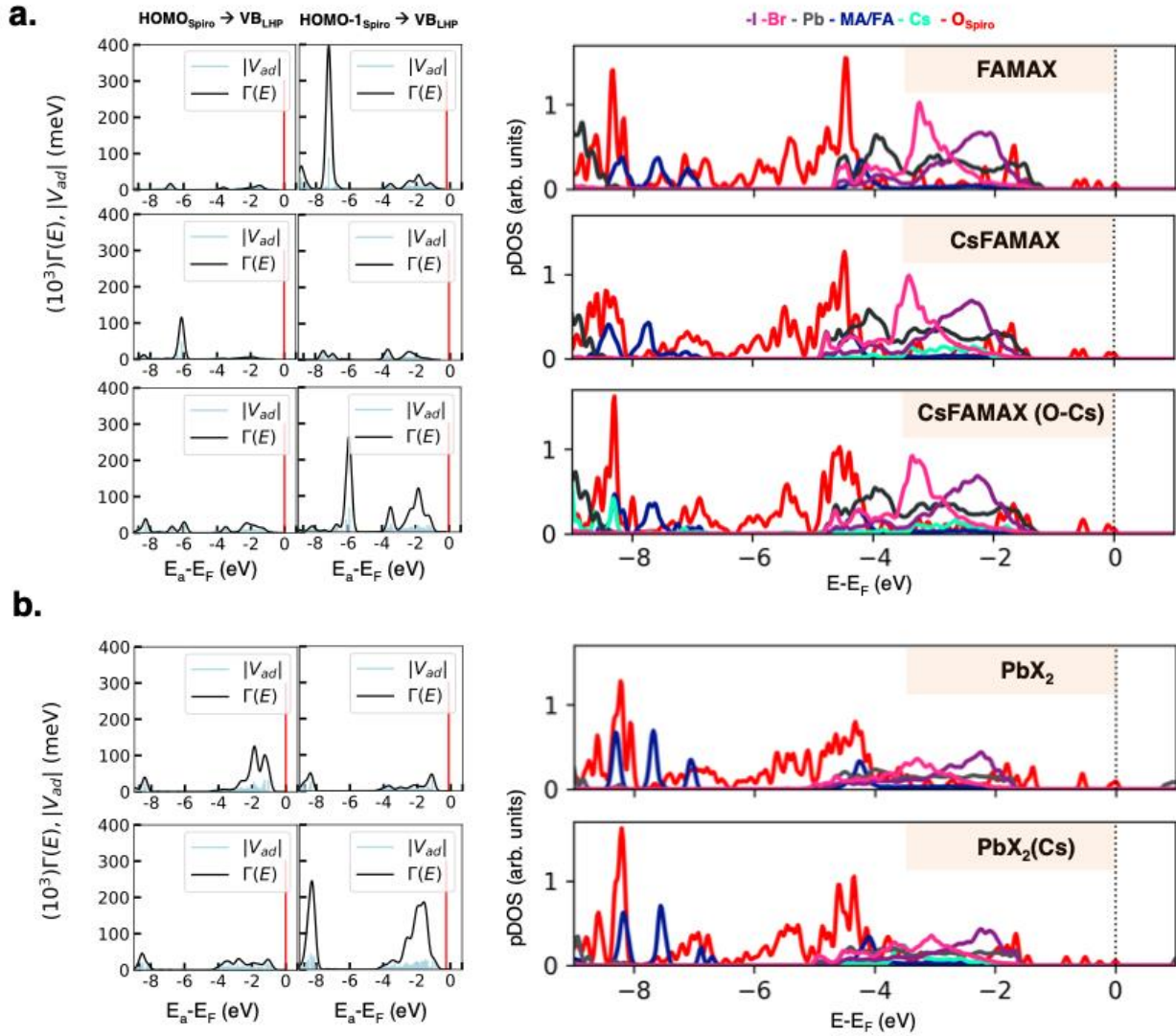


Figura 10-Accoppiamenti elettronici dell'HOMO/HOMO-1 con la banda di valenza della perovskite per le superfici AX (a) e PbX₂ (b). La linea verticale rossa indica l'energia dello stato donatore. Gli accoppiamenti sono rappresentati in azzurro e la funzione spettrale in nero (pannello sinistro). Densità degli stati per le terminazioni AX (a) e quelle PbX₂ (b) calcolate per gli atomi coinvolti nel trasferimento di carica.

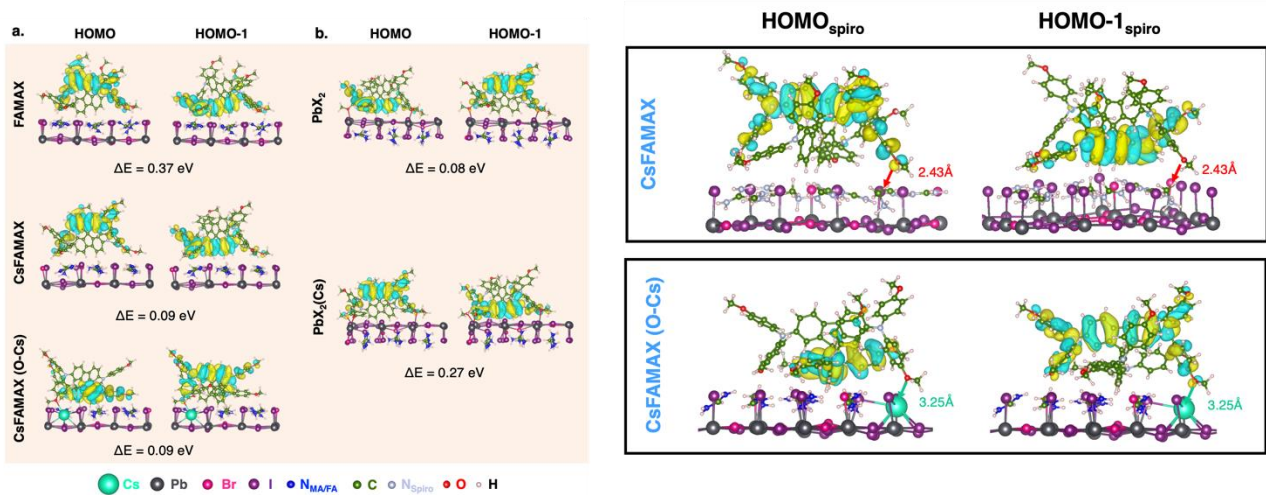


Figura 11- Orbitali molecolari calcolati per ciascuna interfaccia. Per ciascun sistema sono mostrate le differenze di energia tra i due orbitali. (pannello a sinistra). Ingrandimento degli orbitali per le interfacce CsFAMAX(O-Cs) e CsFAMAX. (pannello destro).

Da un confronto degli accoppiamenti con le densità degli stati è possibile riconoscere i probabili canali di trasferimento della carica. In particolare nelle interfacce AX le regioni di energia dove si osservano accoppiamenti più elevati sono popolate principalmente dagli stati dell'ossigeno dello Spiro-MeOTAD e del sito A della perovskite con una diretta partecipazione del Cs nell'interfaccia CsFAMAX(O-Cs). Nel caso delle interfacce con terminazione PbX_2 i possibili canali di trasferimento di carica sono rappresentati dagli stadi dell'ossigeno dello Spiro-MeOTAD e quelli del Pb. Anche in questo caso si osserva una diretta partecipazione del Cs nell'interfaccia $PbX_2(Cs)$.

Abbiamo inoltre investigato la stabilità e le proprietà di trasporto di carica dell'interfaccia tra la TriLHP e tre alternative allo Spiro-MeOTAD: P3HT, PTAA e TPD. La stabilità delle interfacce tra TriLHP e ciascun HTL è stata valutata attraverso l'energia di legame e quella di adesione. In Figura 12 sono mostrati i modelli di interfaccia per le terminazioni (AX e PbX_2) e gli andamenti delle energie.

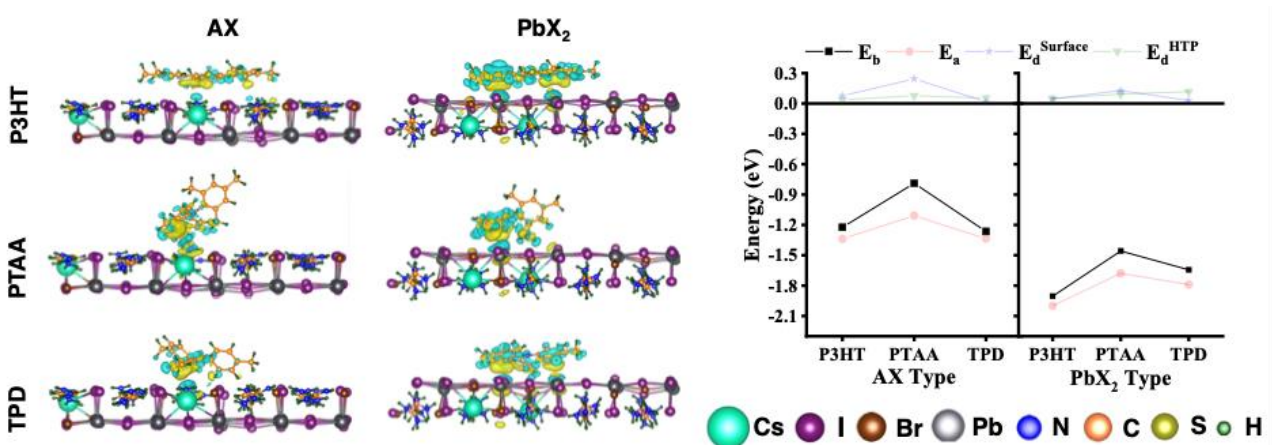


Figura 12. Modelli di interfaccia Perovskite /HTM per le terminazioni AX e PbX_2 . (pannello sinistro) Andamenti delle energie di legame, di adesione e distorsioni della molecola e della superficie. (pannello destro)

Dai grafici si vede che le distorsioni sono molto piccole sia per le molecole che per le superfici. Dai risultati ottenuti le interfacce con terminazione PbX_2 risultano più stabili di quelle con terminazione AX. L'interfaccia più stabile in assoluto è quella con il P3HT. Abbiamo calcolato

la densità di stati per valutare l'allineamento energetico tra il livello HOMO degli HTL e la banda di valenza della TriLHP. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 13. In tutti i casi, l'HOMO degli HTL si trova al di sopra del VBM della perovskite.

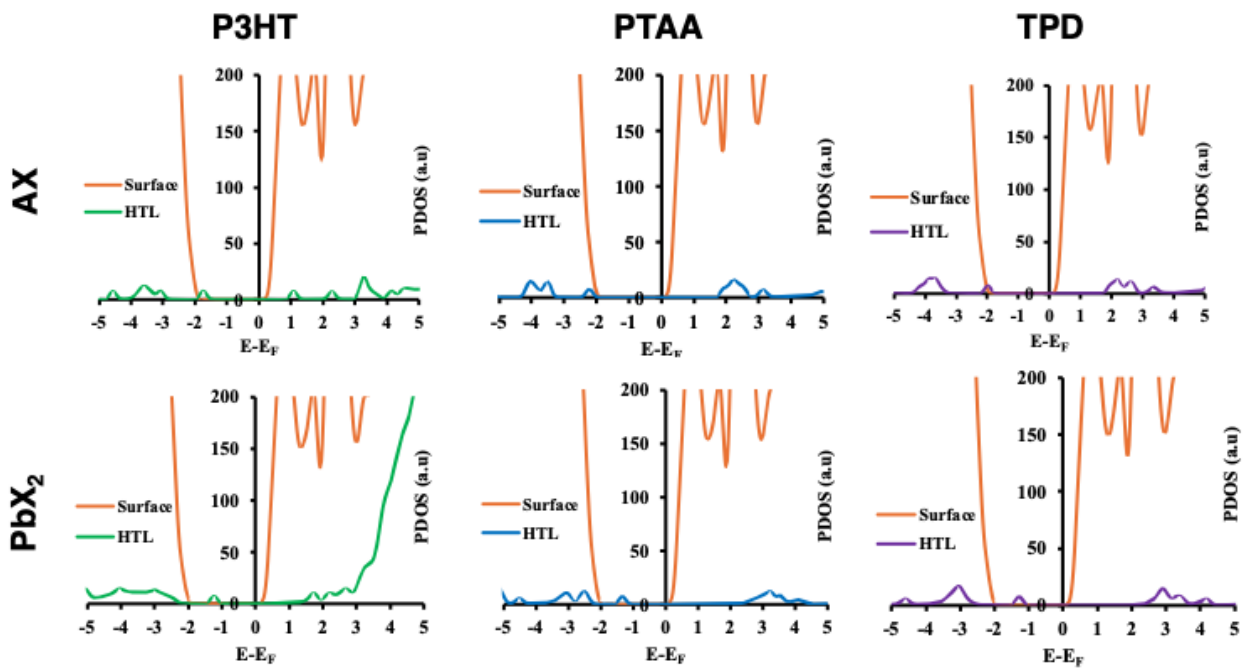


Figura 13- Densità degli stati, proiettate per materiale, calcolate a livello PBE per le terminazioni AX (pannello sinistro) e per quelle PbX₂ (pannello destro)

Abbiamo stimato gli accoppiamenti elettronici per ciascuna interfaccia che sono indice dei tempi di iniezione della lacuna. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 14. Si evince che il P3HT presenta tempi di trasferimento di carica più favorevoli.

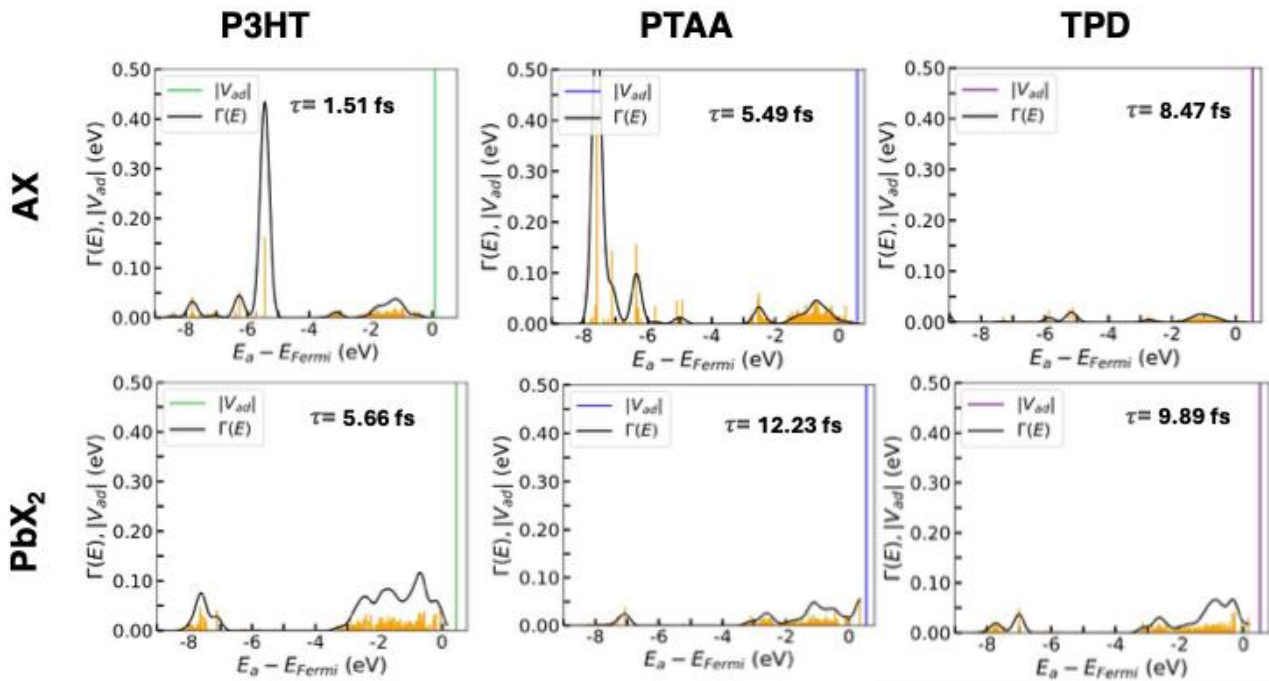


Figura 14. Accoppiamenti elettronici dell'HOMO dei diversi HTL con la banda di valenza della perovskite per le superfici AX (pannello sinistro) e PbX_2 (pannello destro). La linea verticale indica l'energia dello stato donatore. Gli accoppiamenti sono rappresentati in arancione e la funzione spettrale in nero.

7.4 Studio dell'interfaccia perovskite TriLHP/SAM (MeO-2PACz).

Abbiamo simulato l'interfaccia della perovskite TriLHP con il SAM MeO-2PACz tenendo conto delle due possibili terminazioni AX (con $A=Cs$ FAMA) e PbX_2 (con $X=I, Br$). In Figura 15 sono mostrate le due interfacce con le relative energie di legame e di adesione.

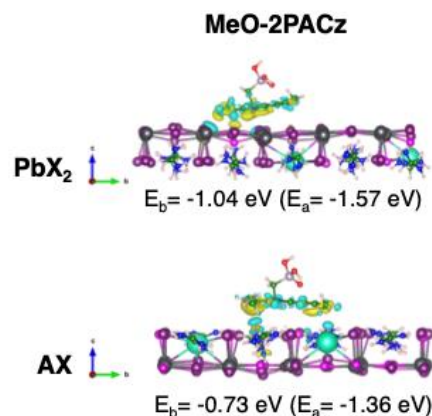


Figura 15. Viste laterali delle interfacce rilassate TriLHP/ MeO-2PACz con terminazioni AX e PbX_2 . Sono mostrati solo due layers della perovskite. Le regioni gialle e blu indicano, rispettivamente, zone di accumulo e di diminuzione di carica al formarsi dell'interfaccia. Valore dell'isosuperficie = 0.005 a.u. L'energia di legame (E_b) e l'energia di adesione (E_a), calcolate secondo le equazioni 4 e 5, sono riportate per ciascuna interfaccia. Legenda dei colori: Cs, turchese; Pb, grigio scuro; I, prugna; Br, magenta; C, verde; N, blu; H, rosa chiaro; P, lavanda; O, rosso.

Ci concentriamo d'ora in poi sulla terminazione PbI_2 che presenta energie di legame più favorevoli con la molecola. Abbiamo investigato, tramite calcolo delle densità di stati,

l'allineamento della banda di valenza della perovskite con l'HOMO della molecola, essenziale per il trasferimento della lacuna, mostrate in Figura 16.

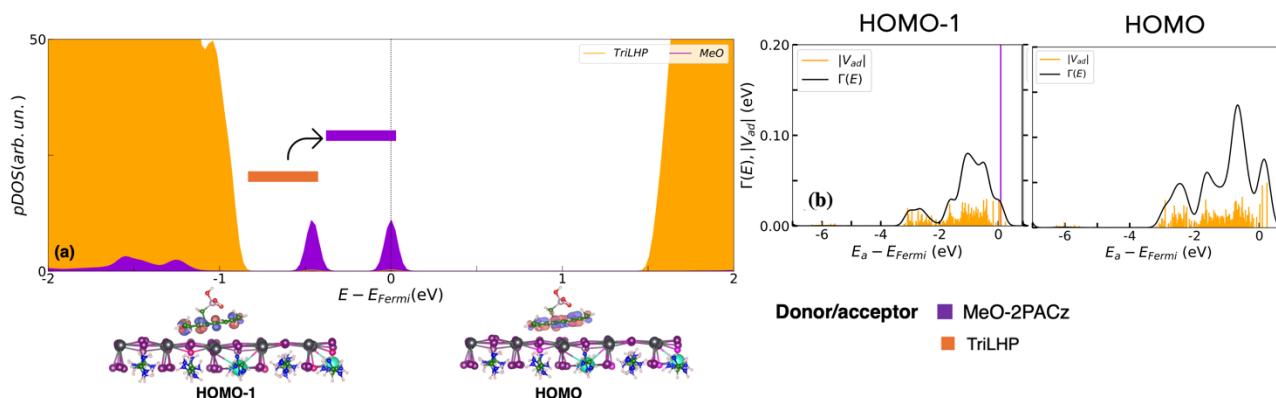


Figura 16 Densità degli stati calcolata al livello di teoria HSE06 per l'interfaccia con terminazione PbX_2 con MeO-2PACz (a). La densità degli stati è risolta per i diversi materiali (perovskite e molecola). HOMO e HOMO-1 sono riportati per ciascuna interfaccia. Valore dell'isosuperficie: 0.09 a.u. Accoppiamenti elettronici tra HOMO/HOMO-1 della molecola e stati della banda di valenza della perovskite (b). La linea verticale viola rappresenta l'energia dello stato donatore (HOMO/HOMO-1-MeO-2PACz). I couplings sono riportati in arancione e la funzione spettrale è rappresentata da una linea continua nera

La densità degli stati calcolata rivela un allineamento favorevole delle bande tra l'HOMO della molecola e la banda di valenza della perovskite. In particolare, sia l'HOMO che l'HOMO-1 del MeO-2PACz si trovano a energie ben al di sopra del massimo della banda di valenza della perovskite. Abbiamo valutato i tempi di trasferimento di carica. Gli accoppiamenti elettronici sono mostrati in Figura 16 mentre i tempi di trasferimento di carica per l'HOMO-1 e l'HOMO sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2: Tempi di iniezione di carica calcolati con il metodo POD a livello di teoria HSE06.

System	TriLHP/MeO-2PACz
Donor/Acceptor	MeO-2PACz/TriLHP
HOMO-1	8.21 fs
HOMO	4.84 fs

7.5 Studio dell'interfaccia Perovskite MAPI/NaCl

L'utilizzo di interlayer di sale tra la perovskite ed i trasportatori di carica può migliorare il legame tra i due materiali ed il trasferimento di carica. Abbiamo considerato un modello di interfaccia tra la perovskite MAPI ed uno strato di NaCl di spessore atomico che espone la superficie (001). Abbiamo effettuato calcoli per valutare gli effetti strutturali ed elettronici dovuti al sale. Abbiamo tenuto conto delle due possibili terminazioni della perovskite, MAI e PbI_2 , e di due diversi stackings, nominati come S1 ed S2. L'interfaccia è stata ottimizzata a livello di teoria PBE-D3BJ e la struttura finale presenta una massiccia ricostruzione, soprattutto dello strato di sale, che assume una forma esagonale già osservata su un substrato di diamante. Le strutture ottimizzate sono rappresentate in Figura 17.

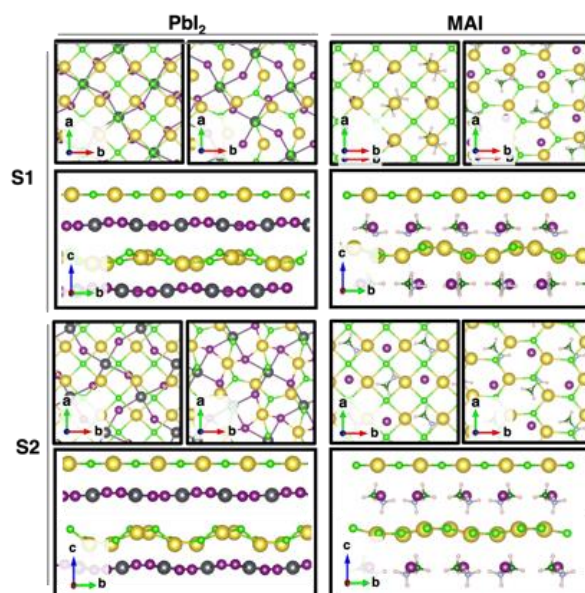


Figura 17 Vista dall' alto prima (sinistra) e dopo (destra) l'ottimizzazione strutturale per le terminazioni Pbl₂ e MAI delle interfacce MAPI/NaCl con stackings S1 e S2. Viste laterali prima (alto) e dopo (basso) l'ottimizzazione strutturale delle due terminazioni con differente stacking. Per semplicità sono mostrati soltanto gli strati superiori. Legenda dei colori: Pb - grigio scuro; I - viola; C- verde; N- celeste; H - rosa chiaro; Na - giallo; Cl - verde.

A partire dalle variazioni della funzione lavoro (WF), indotte dal sale, abbiamo ricavato le posizioni del massimo della banda di valenza e del minimo della banda di conduzione riportati in Tabella 3.

Tabella 3: Energie della VBM e CBM per entrambe le terminazioni e stackings tenendo conto della variazione di WF dovute al sale. I valori in tabella sono riportati rispetto ai riferimenti sperimentali (VBM=-5.43 eV and CBM=-3.88 eV).

	Pbl ₂	Pbl ₂	MAI	MAI
Energies (eV)	S1	S2	S1	S2
VBM	-5.59	-5.62	-5.34	-5.82
CBM	-4.04	-4.07	-3.79	-4.26

Lo strato di NaCl fornisce un offset di banda ottimale (circa 0.2 eV) per entrambi gli stackings dei sistemi Pbl₂ con alcuni HTL come (CuZnSn₂-5.4 eV), Cu₂O (-5.38 eV), MoS₂ (-5.3 eV), che non si adattano bene con il livello della banda di valenza della MAPI. Nello stacking S1 di MAI, migliora l'offset di banda con il più utilizzato P3HT (-5.10 eV) e PEDOT:PSS (-5.10 eV). Per quanto riguarda i trasportatori di elettroni la variazione del lo stacking S2 del modello MAI ha un allineamento di banda adeguato con lo ZnO (-4.4 eV). Abbiamo simulato l'effetto di una vacanza di iodio, con e senza il sale e le energie di formazione di tale difetto in Tabella 4 mostrano un leggero effetto passivante del sale.

Tabella 4: : Energie di formazione della vacanza di iodio calcolata a livello di teoria PBE-D3BJ per entrambi gli stackings e le terminazioni della MAPI da sola e ricoperta dal sale.

System	Energy (eV)	Energy (eV)
	Pristine	NaCl covered
Pbl₂	2.44	2.78
MAI	2.96	3.01

Abbiamo valutato l'energia di migrazione di una vacanza di I in presenza ed assenza del layer di sale per la terminazione PbI_2 che presenta un'energia di formazione più bassa. Abbiamo osservato che la presenza del sale aumenta la barriera di migrazione come mostrato in Figura 18.

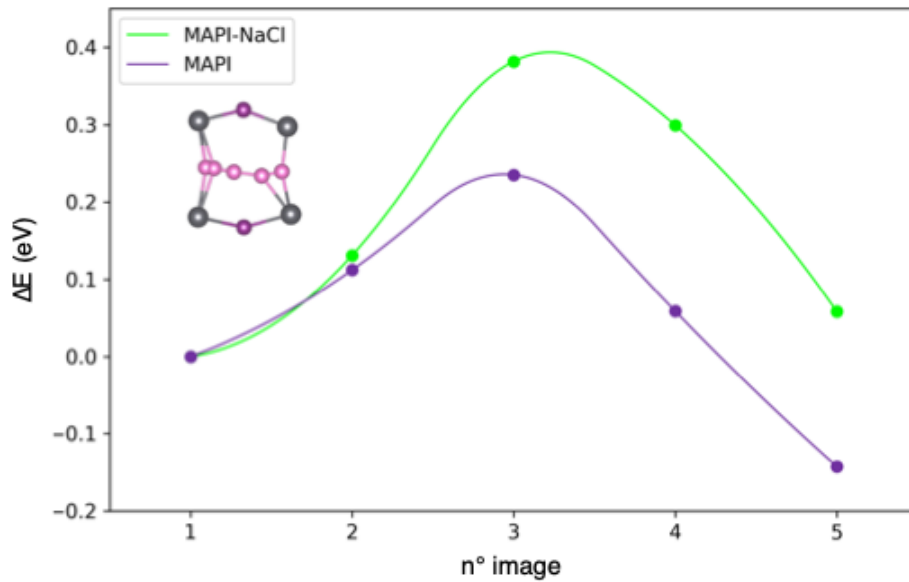


Figura 18 Barriera di migrazione della vacanza di iodio con lo strato di NaCl (verde) e sulla superficie pristine (viola). Rappresentazione schematica del path di migrazione dell'atomo di iodio.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

9 Pubblicazioni scientifiche

1. Pecoraro, A.; Fasulo, F.; Pavone, M.; Muñoz-García, A. B. First-Principles Study of Interfacial Features and Charge Dynamics between Spiro-MeOTAD and Photoactive Lead Halide Perovskites. *Chemical Communications*, 2023, 59, 5055–5058. <https://doi.org/10.1039/d3cc00960b>.
2. Pecoraro, A.; Fasulo, F.; Serpico, C.; Sannino, G. V.; Mercaldo, L. V.; Delli Veneri, P.; Pavone, M.; Muñoz-García, A. B. Optical and Charge Transport Properties of Methylammonium versus Triple-Cation Lead Halide Perovskites: A Combined Theoretical and Experimental Study. *Journal of Physics: Energy*, 2025. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/adc837>.
3. Sannino, G. V.; Pecoraro, A.; Veneri, P. D.; Pavone, M.; Muñoz-García, A. B. Effective Prediction of SnO₂ Conduction Band Edge Potential: The Key Role of Surface Oxygen Vacancies. *Journal of Computational Chemistry*, 2024, 45, 2198–2203. <https://doi.org/10.1002/jcc.27434>.
4. Pecoraro, A.; Muñoz-García, A. B.; Sannino, G. V.; Veneri, P. D.; Pavone, M. Exotic Hexagonal NaCl Atom-Thin Layer on Methylammonium Lead Iodide Perovskite: New Hints for Perovskite Solar Cells from First-Principles Calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26, 1602–1607. <https://doi.org/10.1039/d3cp02712k>.

10 Eventi di disseminazione

- International conference on development of nanocrystal materials through computational modelling, Haifa, 17-19 Jul. 2023, *"Structural and electronic key features of Perovskite Solar Cells from First principles"*. Presenter: Adriana Pecoraro, invited oral presentation.
- EuChemS CompChem 2023, Thessaloniki, Greece August 27-31, *"First-principles prediction of exotic hexagonal NaCl films on methylammonium lead iodide substrates: new hints for perovskite solar cells"*. Presenter: Adriana Pecoraro, oral presentation.
- MRS Fall Meeting, Boston, 1-6 Dec. 2024, *"Exploring Charge Transfer Dynamics in Perovskite Solar Cells Using First-Principles Methods"*. Presenter: Adriana Pecoraro, oral presentation.
- MRS Fall Meeting, Boston, 1-6 Dec. 2024, *"Exotic Honeycomb NaCl Structures on a Lead Halide Perovskite Substrate: New Insights from Ab-initio Calculations"*. Presenter: Adriana Pecoraro, oral presentation.
- 2024 International Spring Musichem Conference, Anacapri 21 May 2024, *"First-Principles Study of Dynamics and Charge Transfer at Spiro-MeOTAD and Photoactive Lead Halide Perovskite Interfaces"*. Presenter: Adriana Pecoraro, oral presentation
- Seconda Conferenza Rete Italiana del Fotovoltaico, 11 - 12 giugno 2024 Bolzano, *"Understanding Interfacial Dynamics in Perovskite Solar Cells with First-Principles Methods"*. Presenter: Adriana Pecoraro, oral presentation.
- Winter Modelling 2025 Napoli Edition: From ab-initio to Data Driven *"First-Principles Study of Interfacial Charge Dynamics in Perovskite Solar Cells"*. Presenter: Adriana Pecoraro, oral presentation.