



Ricerca di Sistema elettrico

Struttura elettronica e potenziali di banda per l'interfaccia tra materiali trasportatori di carica e MAPi in celle solari a perovskite

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 (SNO₂ E DERIVATI) E DI TIPO P (NIO) PER APPLICAZIONI IN CELLE SOLARI CON PEROVSKITE MAPI

A. Pecoraro¹, P. Maddalena², C. de Lisio², G. Sannino¹, M. Pavone², A. De Maria³, A. B. Muñoz García²

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

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

³ENEA

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: "Fotovoltaico ad alta efficienza"

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

Linea di attività LA 1.12 - Materiali innovativi: Caratterizzazione teorica delle proprietà strutturali-elettroniche dell'interfaccia tra la perovskite e gli elettrodi

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package 1: 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.....	6
2.1 METODI DI CALCOLO.....	6
2.2 PROPRIETÀ STRUTTURALI ED ELETTRONICHE.....	7
2.2.1 HTL.....	7
2.2.2 INTERFACCE MAPI/HTL.....	13
2.2.3 ETL.....	22
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	28
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	30

Sommario

Le celle solari a perovskite (PSCs) costituiscono una tecnologia fotovoltaica promettente dal punto di vista delle efficienze di conversione dell'energia solare in elettrica. La disposizione relativa delle bande di valenza (VB) e conduzione (CB) del materiale trasportatore di elettroni (ETM) e di quello trasportatore di buche (HTM) rispetto a quelle della perovskite gioca un ruolo fondamentale dal punto di vista delle prestazioni dei dispositivi. Tale disposizione deve essere infatti in modo da favorire il passaggio degli elettroni (lacune) dalla perovskite all'ETM (HTM). In questo lavoro ci proponiamo di valutare l'allineamento delle bande al fine di valutare la bontà di materiali HTM ed ETM. In particolare, utilizzando la teoria del funzionale della densità (DFT), ci occupiamo di studiare le proprietà del NiO e del CuGaO₂ valutando per entrambi anche gli effetti del doping. Per quanto riguarda il NiO ci proponiamo di modellizzarne il carattere p-type attraverso la presenza di vacanze di Ni e l'effetto di specie dopanti quali il Li⁺ e l'Ag⁺, mentre per quanto riguarda la delafossite CuGaO₂ ci occupiamo del materiale stechiometrico e della presenza di una vacanza di rame. In entrambi i casi valutiamo l'allineamento sia per i materiali isolati che a seguito della formazione delle interfacce.

Nel caso degli ETM indaghiamo le proprietà elettroniche dell'SnO₂ e l'effetto che può avere un doping con diverse concentrazioni di Mg valutando per ciascuna l'allineamento delle bande secondo il modello di slab isolati.

1 Introduzione

Le celle solari a perovskite (PSCs) costituiscono una valida e promettente strategia per la conversione dell'energia solare in energia elettrica.¹ In entrambe le configurazioni del dispositivo, quella convenzionale n-i-p,² e quella invertita p-i-n,³ i principali costituenti sono la perovskite, che gioca il ruolo di materiale assorbente per la radiazione solare, uno strato trasportatore di elettroni (ETL) ed uno trasportatore di buche (HTL). Questi ultimi, si interfacciano con la perovskite ed hanno rispettivamente il compito di trasportare l'elettrone e la lacuna, foto-generati all'interno del materiale assorbente, verso un circuito esterno. Il miglioramento delle efficienze è possibile soltanto attraverso l'accurata conoscenza delle proprietà dei materiali in gioco nonché dei meccanismi che intervengono alle interfacce tra di essi e che influenzano le performance finali della cella. In questo contesto, il nostro lavoro ha lo scopo di proporre e testare, da un punto di vista teorico, materiali che possano essere impiegati sia come HTL che come ETL in una cella che utilizza come perovskite il metil-ammonio piombo tri-ioduro ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), comunemente conosciuta come MAPI.

Dal punto di vista degli HTL abbiamo proposto nel precedente report, il NiO e la delafossite CuGaO_2 come materiali HTL nelle celle con configurazione invertita.⁴ La CuGaO_2 è un ossido di tipo p già utilizzato nelle DSSC^{5,6} e recentemente anche nel campo delle PSCs,⁷ mentre il NiO trova già largo impiego in questo settore.⁸ Quest'ultimo, tuttavia presenta ben note limitazioni intrinseche quali la presenza di stati di superficie che agiscono come trappole per la lacuna, limitata mobilità dei portatori di carica ed effetti indesiderati come fenomeni di isteresi all'interfaccia con la perovskite.⁹ Tra le strategie più comunemente impiegate per superare queste limitazioni, ci sono il doping^{10,11} e l'ingegnerizzazione delle interfacce.¹² In particolare, ispirati dai risultati di lavori presenti in letteratura,¹³ avevamo proposto il Li e l'Ag come strategie di doping. L'aggiunta di questi dopanti ha in particolare lo scopo di migliorare l'allineamento delle bande con la perovskite.

Nel modello considerato in precedenza, sono stati costruiti e caratterizzati da un punto di vista elettronico e strutturale diversi modelli di slab. Avevamo deciso di separare il caso di doping estrinseco (presenza di un atomo di Li, Ag) e quello intrinseco (vacanze di Ni). Questi modelli hanno il vantaggio di disaccoppiare gli effetti delle due strategie e consentono di investigare il ruolo della posizione del dopante. Nei casi di doping con Li ed Ag avevamo infatti costruito per ciascun doping due modelli distinti per la posizione dell'atomo drogante posto rispettivamente sulla superficie dello slab (a contatto con il vuoto) e nel reticolo interno.

Tuttavia, l'ossido di nichel presenta naturalmente una deficienza di atomi di Ni che gli conferiscono il ben noto carattere di semiconduttore di tipo p. Pertanto, al fine di considerare un modello quanto più realistico che riproduca il carattere p-type e al contempo consenta di valutare l'effetto del doping sulle proprietà elettroniche abbiamo deciso di considerare la presenza contemporanea di una vacanza di nichel e del doping. Abbiamo effettuato una nuova caratterizzazione di questi nuovi modelli di slab ed in particolare ci siamo

concentrati sulla determinazione dell'offset tra la banda di valenza dei diversi modelli di HTL proposti e quella della MAPI, poiché questo è direttamente collegato con la driving force per l'iniezione della lacuna dalla perovskite all'HTL.¹⁴ Inoltre, abbiamo proposto modelli di interfaccia tra gli HTL considerati e la perovskite con lo scopo di studiare gli effetti strutturali e di mutua polarizzazione che intervengono nella formazione delle interfacce vere e proprie con la MAPI. Abbiamo determinato anche in questo caso la driving force e l'abbiamo confrontata con quella calcolata per i modelli di slab isolato.

Nel caso degli ETL avevamo studiato l'effetto di un possibile utilizzo combinato del diossido di stagno (SnO_2) con ossido di indio (In_2O_3) o ossido di zinco (ZnO). Dai risultati ottenuti abbiamo visto che la driving force per il passaggio dell'elettrone in questi nano-compositi era determinato dalla profonda banda di conduzione (CB) dell' SnO_2 . Dunque, considerate le favorevoli proprietà elettroniche di questo materiale per l'impiego all'interno di una PSC ed i sorprendenti risultati ottenuti nell'ultimo anno con il raggiungimento di efficienze superiori al 25%,¹⁵ abbiamo deciso di studiare l'effetto di un drogaggio al Mg. Infatti, anche per gli ETL il doping è una strategia molto impiegata¹⁶⁻¹⁸ per migliorare proprietà importanti ai fini delle prestazioni del dispositivo come cristallinità del film, conduttività, trasmittanza, e trasferimento di carica all'interfaccia.^{17,19} Gli studi presenti in letteratura,^{17,20} evidenziano il ruolo benefico del Mg sulle prestazioni del dispositivo, e la causa viene attribuita ad un miglior contatto interfacciale del film con la perovskite o ad un aumento della mobilità elettrica all'interno dell'ETL. Tuttavia, in entrambi i casi i dispositivi con l'ETL drogato fornivano un valore in V_{oc} maggiore. Dunque, con il nostro approccio computazionale siamo andati ad esplorare le posizioni delle bande dell' SnO_2 drogato con Mg in diverse percentuali per fornire ulteriori indicazioni sull'effetto di questo dopante sulle proprietà dell'ETL.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodi di calcolo

I calcoli presentati in questo lavoro si basano sull'approccio della teoria del funzionale della densità (DFT) e sono stati effettuati mediante l'utilizzo del software VASP²¹⁻²⁴ (Vienna ab-initio simulation package) che descrive gli elettroni di core mediante i potenziali PAW^{25,26} (projector-augmented wave) ed impiega set di onde piane per gli elettroni di valenza. Abbiamo descritto il termine di scambio e correlazione per mezzo del funzionale PBE²⁷ ed abbiamo utilizzato l'approccio PBE+U nella formulazione di Dudarev²⁸ come implementato da VASP²⁹ per descrivere gli elettroni fortemente correlati degli orbitali d di Cu, Ag e Ni. In particolare, abbiamo utilizzato 3.8 e 6.0 eV come valori di U-J rispettivamente per il Ni ed il Cu, come suggerito da lavori precedenti.³⁰⁻³⁵ Il valore 6.0 eV è stato utilizzato anche per l'Ag che presenta un'occupazione degli orbitali d simile a quella del Cu. Abbiamo inoltre tenuto conto delle forze di dispersione mediante il termine

correttivo di Grimme³⁶ (D3) con il damping di Becke e Jhonson (D3BJ).³⁷ Al fine di determinare le proprietà elettroniche abbiamo effettuato calcoli utilizzando il potenziale ibrido di Heyd Scuseria ed Erzenhof^{38,39} (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 $0.03 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$. Nella costruzione degli slab e delle interfacce è stato lasciato un vuoto di circa 13 Å per evitare l'interazione tra le immagini. Nel rilassamento degli slab e delle interfacce sono state coinvolte le posizioni atomiche di tutti gli atomi. Per la determinazione delle posizioni assolute degli slab abbiamo utilizzato l'approccio in referenza⁴⁰ come descritto nel precedente report. I valori della driving force per le interfacce sono stati calcolati dai dati delle pDOS.

Per il calcolo delle strutture a bande dei materiali drogati è stato utilizzato il metodo di unfolding delle bande (VASPKIT: A Pre- and Post-Processing Program for the VASP Code. <http://vaspkit.sourceforge.net>).⁴¹ Infatti, l'approccio della supercella produce una contrazione della corrispondente cella nello spazio reciproco. Questo causa il cosiddetto fenomeno del piegamento delle bande, che rende difficile il confronto diretto con la struttura a bande del materiale puro. Utilizzando questo metodo, otteniamo la struttura a bande effettiva (EBS), ossia la struttura a bande della supercella con la rappresentazione della cella primitiva, che rende più immediato il confronto tra i diversi sistemi e, quindi, permette di capire più facilmente l'effetto del drogante sulle proprietà elettroniche del materiale. In questi grafici viene visualizzato il peso spettrale, che è una misura del carattere di Bloch della cella primitiva preservato all'interno della supercella.

2.2 Proprietà strutturali ed elettroniche

2.2.1 HTL

Partendo dalla caratterizzazione dei bulk per ciascun materiale proposto come HTL, abbiamo costruito i modelli di slab. Per quanto riguarda il NiO, abbiamo considerato 7 layers di materiale tagliando il bulk lungo il piano (001) ottenendo così una struttura con numero complessivo di atomi pari a 112.

Nell'intento di riprodurre contemporaneamente il carattere intrinseco p-type e la presenza di atomi dopanti, abbiamo considerato due modelli distinti di slab caratterizzati dalla presenza di una vacanza di Ni interna allo slab ed un atomo di Li o Ag posto sulla superficie esterna. La scelta di porre il drogante sulla superficie è motivata dal fatto che in tal modo si possono osservare direttamente gli effetti sul materiale stesso e sull'interfaccia con la perovskite. Inoltre, per quanto riguarda il doping con l'Ag, avevamo osservato da calcoli riportati in precedenza che la configurazione più stabile si ottiene in corrispondenza del posizionamento superficiale a causa del suo raggio di Shannon²⁴ sensibilmente maggiore di quello del Ni (1.15 Å (Ag), 0.69 Å (Ni)). Dai calcoli effettuati avevamo trovato che la configurazione con l'Ag in superficie era quella più vantaggiosa da un punto di vista energetico grazie al fatto che l'atomo di Ag può rilassare lo stress sterico

muovendosi verso l'esterno della superficie. Il posizionamento dei due difetti all'interno dello slab è stato scelto in maniera tale da massimizzarne la distanza così da evitare artefatti dovuti agli effetti d'interazione. In merito alla delafossite CuGaO_2 , la superficie considerata per il modello di slab è $(01\bar{1}2)$, che, secondo i risultati riportati in letteratura,²⁵⁻²⁷ è quella caratterizzata dalla maggiore stabilità e la più conveniente da un punto di vista energetico. Anche in questo modello abbiamo considerato il caso di una vacanza di Cu al centro della struttura in modo da valutare il ruolo dei difetti strutturali.

In figura 1 (a-g) sono riportate le immagini relative ai modelli di slab descritti.

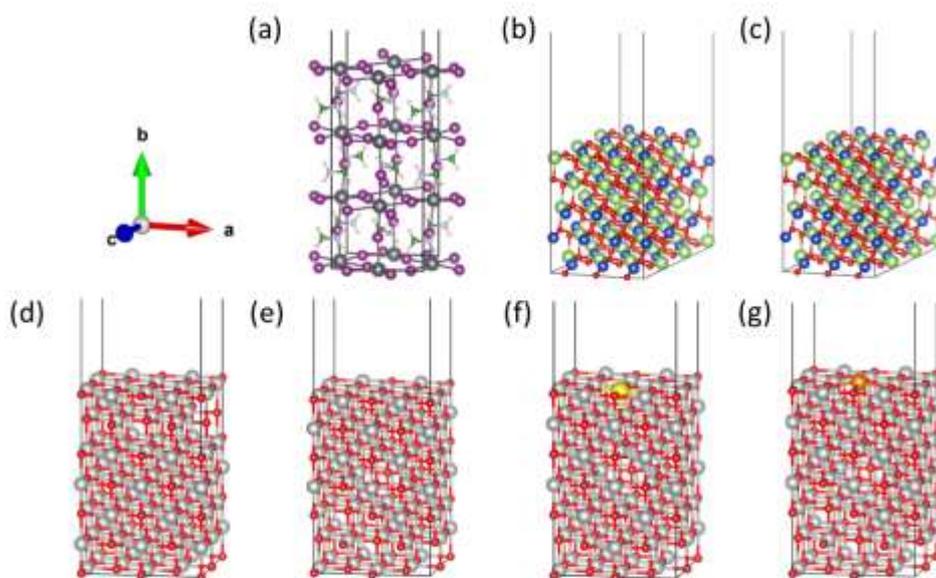


Figura 1: Strutture ottimizzate dello slab di MAPI, (a) CuGaO_2 , (b) CuGaO_2 con una vacanza di Cu all'interno dello slab ($\text{CuGaO}_2:\text{V}_{\text{Cu}}$), (c) Ossido di Nichel, (d) Ossido di Nichel con una vacanza di Ni all'interno ($\text{NiO}:\text{V}_{\text{Ni}}$), (e) con vacanza di Ni ed un atomo di Li sulla superficie ($\text{NiO}:\text{V}_{\text{Ni}}:\text{Li}$), (f) con vacanza di Ni ed un atomo di Ag sulla superficie ($\text{NiO}:\text{V}_{\text{Ni}}:\text{Ag}$) (g) Legenda dei colori: Pb, grigio scuro; I, viola; C, verde; N, azzurro chiaro; H, rosa chiaro; Ni, grigio; O, rosso; Cu, blu; Ga, verde chiaro; Li, giallo; Ag, arancione.

Per ciascuna struttura bulk e relativi slab sono state calcolate le densità di stati risolte per specie, per spin e per momento angolare (pDOS) sia con il livello di teoria PBE+U che con quello HSE. In figura 2 sono riportate quelle relative al bulk del NiO, allo slab stechiometrico ed a quello in presenza della vacanza di Ni. In figura 3 sono mostrate le pDOS degli altri slab considerati con i relativi drogaggi. Infine, in figura 4 ci sono quelle relative alla delafossite.

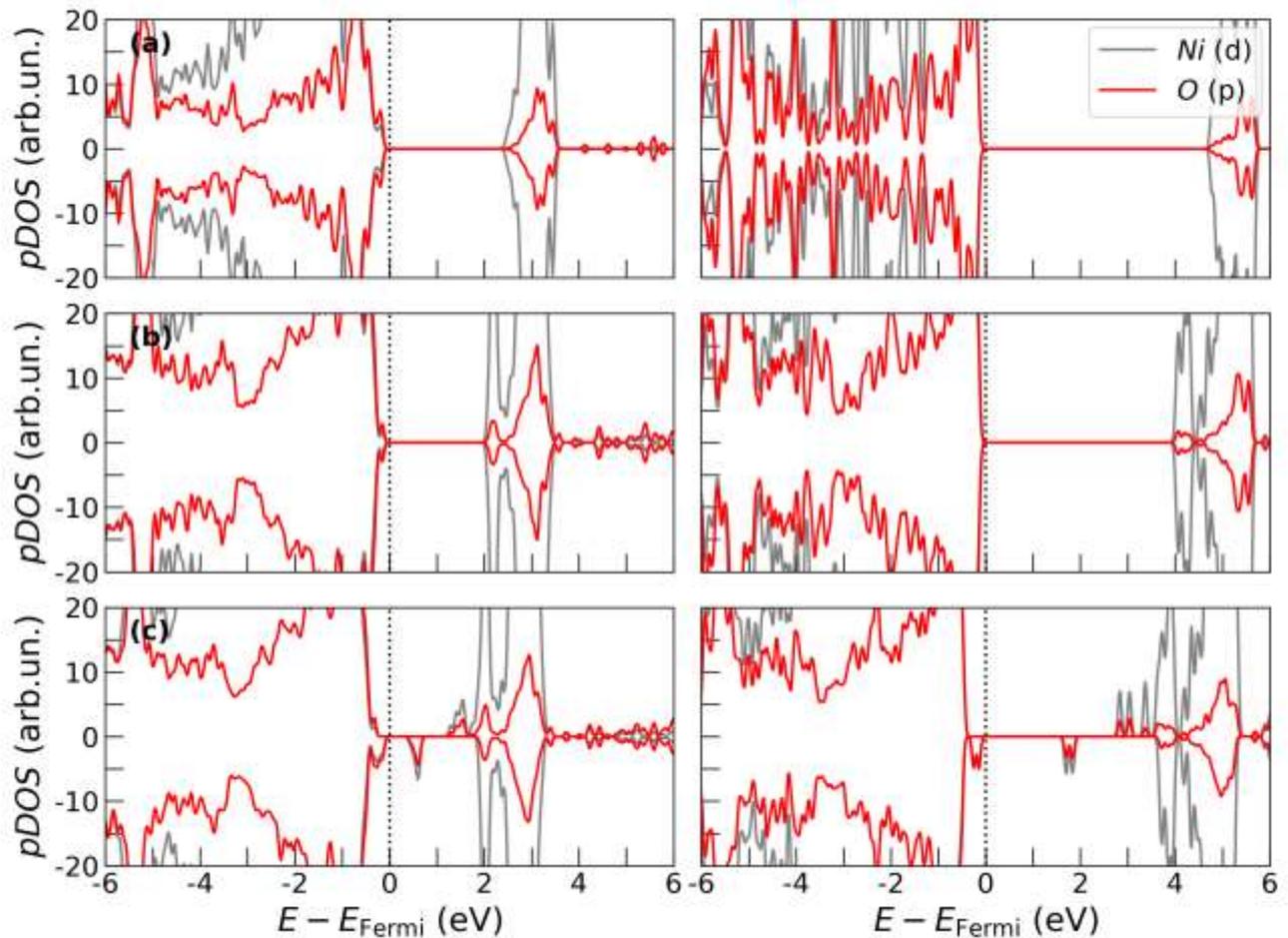


Figura 2: pDOS risolte per spin e momento angolare, calcolate a livello PBE+U (lato sinistro) ed HSE (lato destro) calcolate per la struttura bulk del NiO (pannello a), per lo slab di NiO (pannello b) e per lo slab di NiO con una vacanza di Ni (pannello c). Il livello di Fermi è evidenziato con una linea tratteggiata.

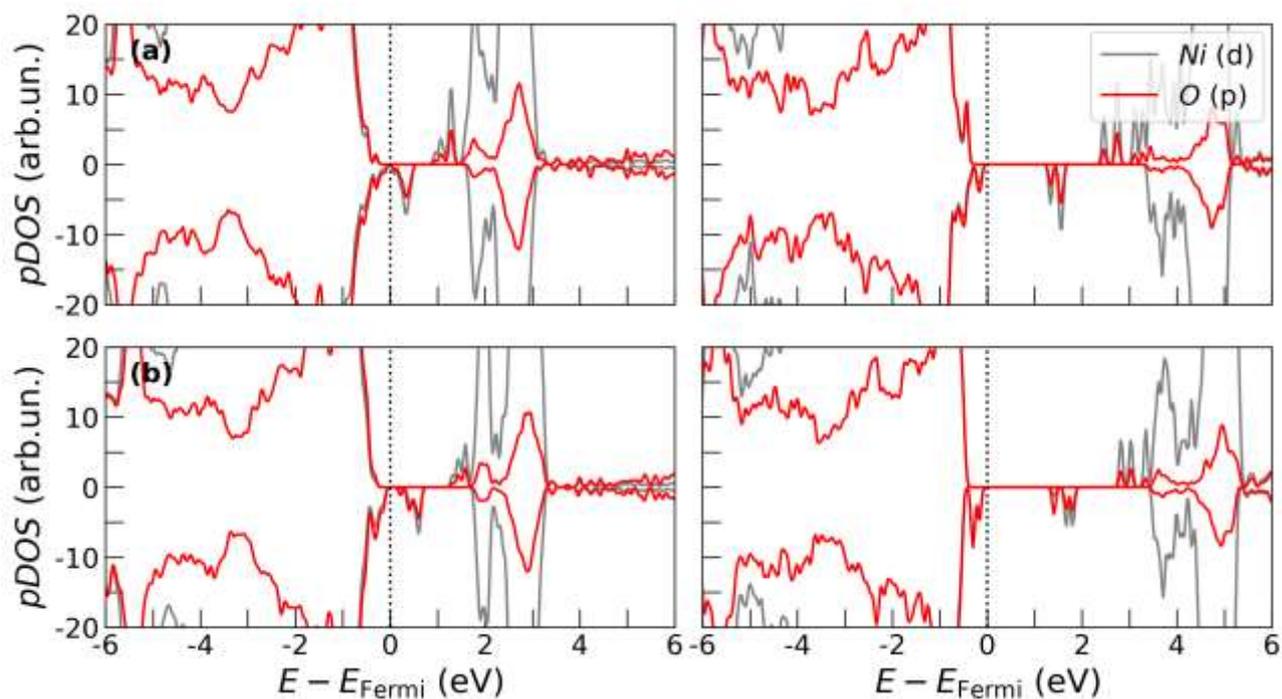


Figura 3: pDOS calcolate a livello PBE+U (lato sinistro) ed HSE (lato destro) calcolate per i diversi modelli di slab considerati: NiO:V_{Ni}:Li (pannello a), NiO:V_{Ni}:Ag (pannello b). Il livello di Fermi è evidenziato con una linea tratteggiata.

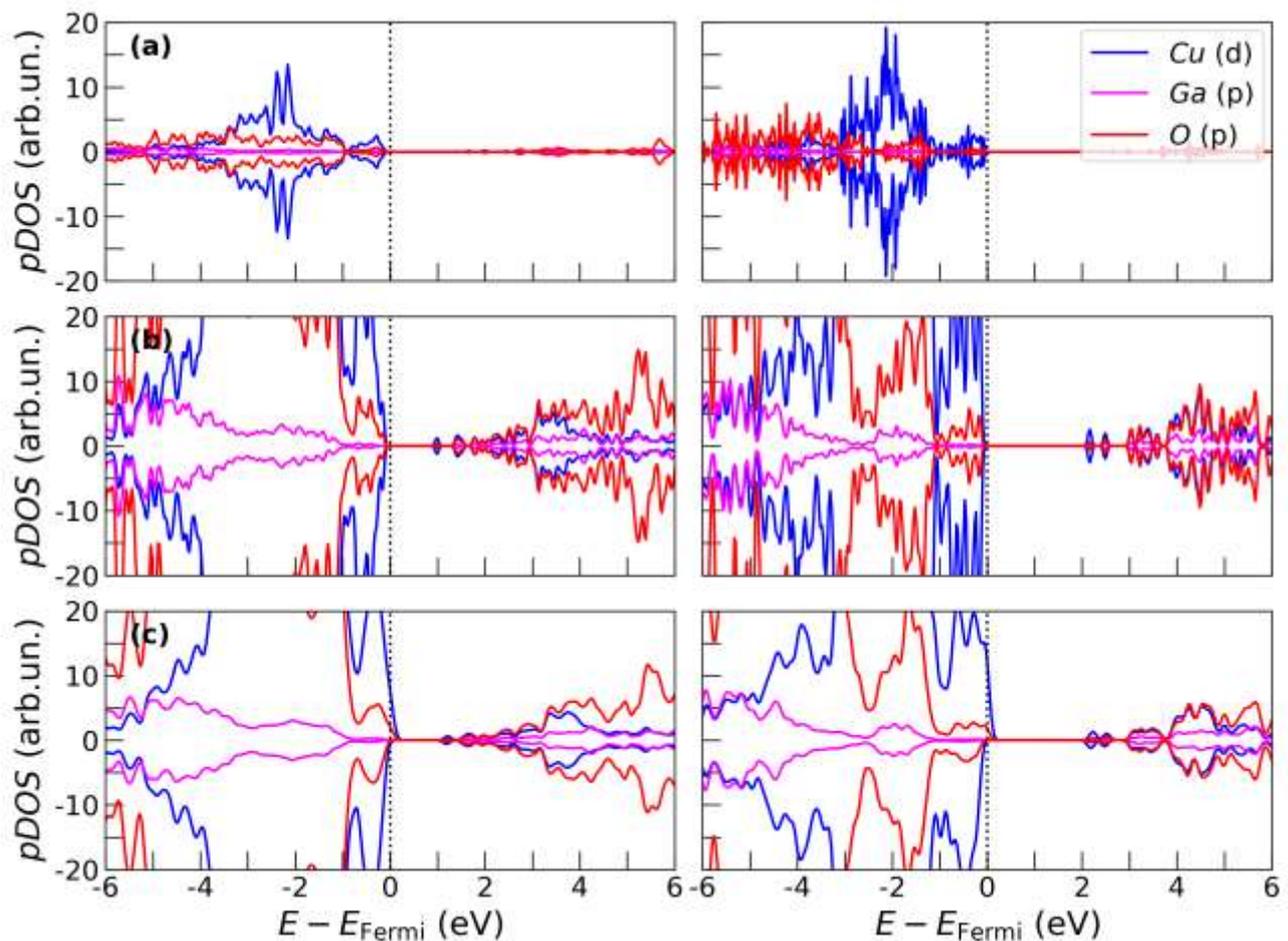


Figura 4: pDOS risolte per spin e momento angolare, calcolate a livello PBE+U (lato sinistro) ed HSE (lato destro) per il bulk della CuGaO_2 (pannello a), per lo slab stechiometrico (pannello b) e per quello contenente una vacanza di Cu (pannello c). Il livello di Fermi è evidenziato con una linea tratteggiata.

Dalle pDOS di ciascun modello considerato, è evidente l'effetto del drogaggio e della presenza di vacanze che conferiscono al materiale il tipico carattere di tipo p. Per ciascuno slab abbiamo determinato la posizione assoluta della VB e della CB secondo il modello proposto in referenza⁴⁰ utilizzando il livello di teoria PBE+U. Il salto della lacuna dalla MAPI all'HTL avviene se la posizione della VB di quest'ultimo è collocata più in alto di quella della MAPI. Dai dati ottenuti, riportati in figura 5 è evidente che né l'ossido di nichel intrinseco né la CuGaO_2 presentano l'allineamento delle bande desiderato. 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 non è tale da garantire una efficiente estrazione della lacuna. Il drogaggio estrinseco risulta efficace sia nel caso del Li che in quello dell'Ag.

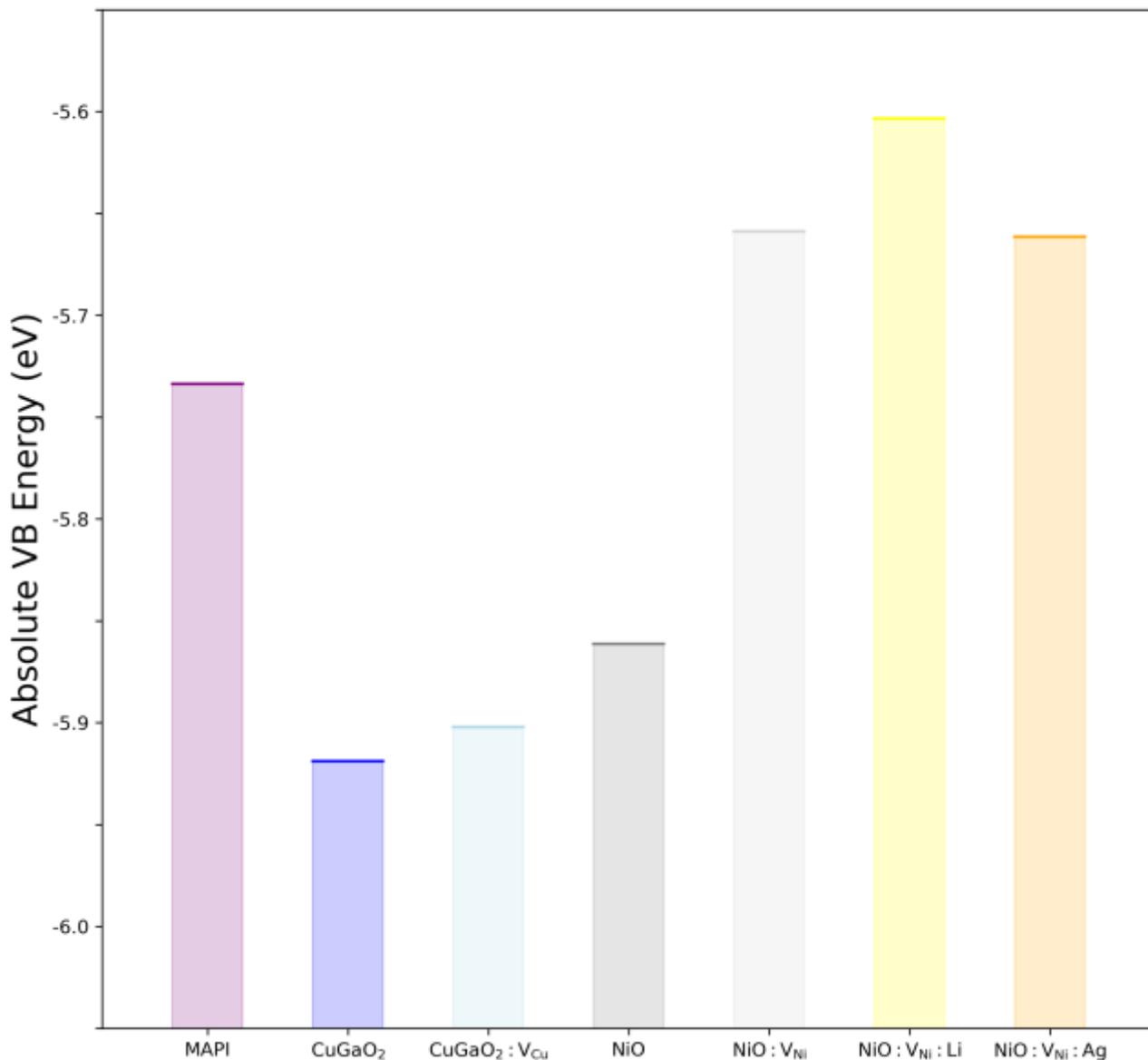


Figura 5: Posizione assoluta delle bande degli slab difettivi e drogati di NiO e CuGaO₂ in confronto con quelle della MAPI calcolate a livello di teoria PBE+U.

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 eV⁴² 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.

2.2.2 INTERFACCE MAPI/HTL

Un approccio più completo, che tenga conto degli effetti di mutua polarizzazione, consiste nel considerare i modelli di interfaccia MAPI/HTL. Basandoci sulle costanti di cella dei materiali oggetto dello studio abbiamo costruito due diversi modelli di interfaccia. Il primo è stato ottenuto considerando uno slab 1x1 di NiO con uno slab 1x1 di MAPI. Per minimizzare gli effetti di mismatch è stata invece considerata una supercella 3x3 di CuGaO₂ insieme con una supercella 1x2 di perovskite. Le costanti di cella di entrambe le interfacce sono state prese uguali a quelle del materiale HTL in quanto nella configurazione invertita la perovskite è posta sul supporto di HTL. In figura 6 sono riportati i modelli considerati per le interfacce della MAPI con NiO:V_{Ni} e CuGaO₂:V_{Cu} mentre in figura 7 gli altri modelli di interfaccia con i due materiali stechiometrici ed i doping con Li ed Ag.

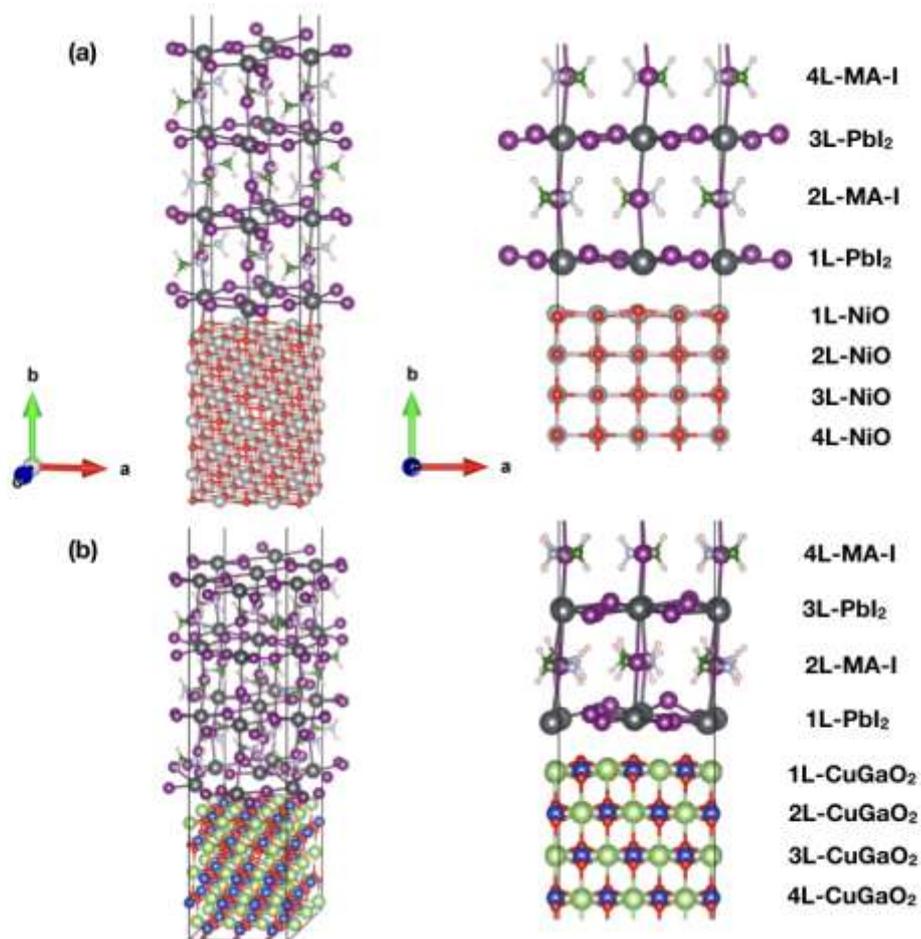


Figura 6: Strutture di minima energia delle interfacce MAPI/NiO:V_{Ni} (a) e MAPI/CuGaO₂:V_{Cu} (b). Per ciascun modello è riportato nel pannello di destra uno zoom della zona dell'interfaccia.

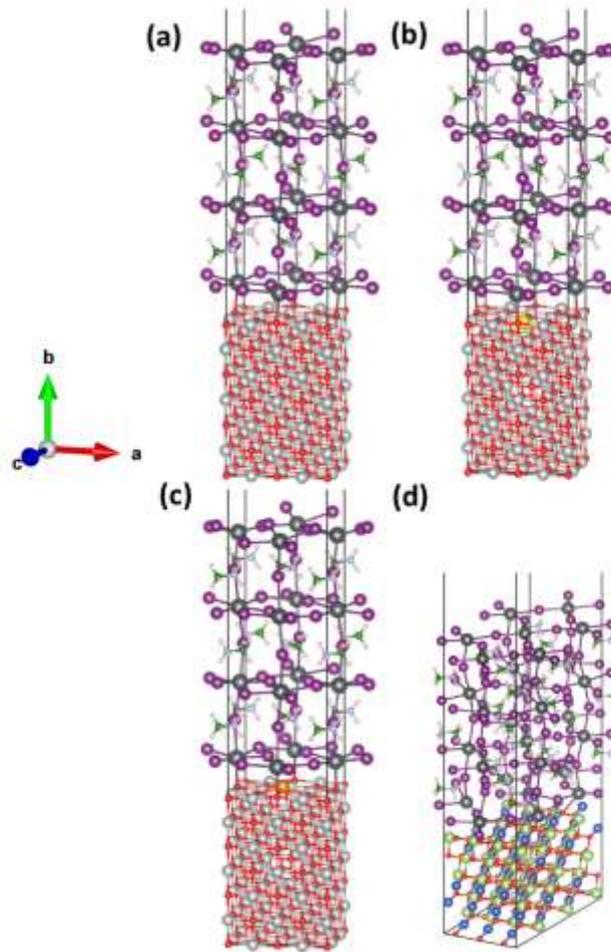


Figura 7: Strutture di minima energia delle interfacce costituite dalla perovskite e: NiO (a) NiO:V_{Ni}:Li (b) NiO:V_{Ni}:Ag e CuGaO₂.

Per ciascuno dei modelli di interfaccia considerati, è stata valutata l'energia di interazione come:

$$\Delta E_{int} = \frac{E_{interfaccia} - E_{HTL} - E_{MAPI}}{S}$$

Dove al numeratore compare la differenza tra le energie totali dell'interfaccia e dei suoi costituenti, mentre al denominatore S costituisce l'area di contatto tra i due materiali. Per valutare gli effetti di riorganizzazione delle strutture dei singoli materiali quando si formano le interfacce, abbiamo scelto dei parametri strutturali, riportati in tabella 1.

Tabella 1: Energie di interazione tra la MAPI e l'HTL (ΔE_{int}), distanza dell'interfaccia ($d_{interfaccia}$), distanza Pb-I (d_{Pb-I}) ed angoli I-Pb-I nei poliedri PbI_5 . Nell'ultima riga sono riportati per confronto i rispettivi valori per lo slab isolato di MAPI.

	ΔE_{int} (eV/Å ²)	$d_{interfaccia}$ (Å)	d_{Pb-I} (Å)	α_{I-Pb-I} (°)
MAPI/NiO	-0.1964	2.52	3.08-3.23 (3.15)	90.05-90.76
MAPI/NiO:V_{Ni}	-0.0046	2.52	3.08-3.22 (3.15)	90.92-89.95
MAPI/NiO:V_{Ni}:Li	-0.0254	2.38*	3.12-3.21 (3.16)	84.99-91.82
MAPI/NiO:V_{Ni}:Ag	-0.0233	2.48*	3.12-3.18 (3.15)	88.91-90.54
MAPI/CuGaO₂	-0.0217	2.08	3.02-3.72 (3.31)	83.96-91.13
MAPI/CuGaO₂:V_{Cu}	-0.0195	2.07	3.02-3.72 (3.31)	83.96-91.13
MAPI	-	-	3.15-3.27 (3.20)	89.84-93.84

*I valori riportati in tabella escludono i dati relativi agli atomi di Li ed Ag.

Dai valori riportati in tabella relativi alle energie di interazione tra i due materiali è possibile notare che sono tutti negativi, indicando così che in principio tutti i modelli considerati sono plausibili. In particolare, l'interazione più forte risulta nell'interfaccia tra la MAPI ed il NiO stechiometrico.

Le distanze di interfaccia risultano più piccole nel caso della delafossite rispetto al NiO anche in presenza del doping. I due diversi doping esibiscono tuttavia effetti opposti, l'atomo di Li tende a migrare verso l'interno dello slab di NiO ($d_{Li-MAPI} = 2.71$ Å) mentre l'atomo di Ag tende ad allontanarsi ($d_{Ag-MAPI} = 1.99$ Å).

La MAPI inoltre presenta differenti modifiche strutturali nelle due interfacce. Nell'interfaccia con il NiO la MAPI subisce un'elongazione nelle direzioni a e c (+0.6 e 2.5 % rispettivamente) che avvicina la sua struttura quella cubica, con meno dispersione delle distanze Pb-I ed angoli I-Pb-I più vicini a 90 gradi.

Nell'interfaccia con la CuGaO₂, la MAPI subisce una considerevole compressione lungo l'asse c (~ -6%). In questo caso la distorsione diventa maggiore, con distanze Pb-I ed angoli I-Pb-I maggiormente differenti da quelli del materiale isolato.

Oltre alle modificazioni strutturali, la formazione delle interfacce induce modificazioni anche per quanto riguarda il carattere elettronico dei materiali. In figura 8 sono mostrate le densità di stati, risolte per materiale, nei modelli di interfaccia considerati che coinvolgono il NiO come materiale HTL.

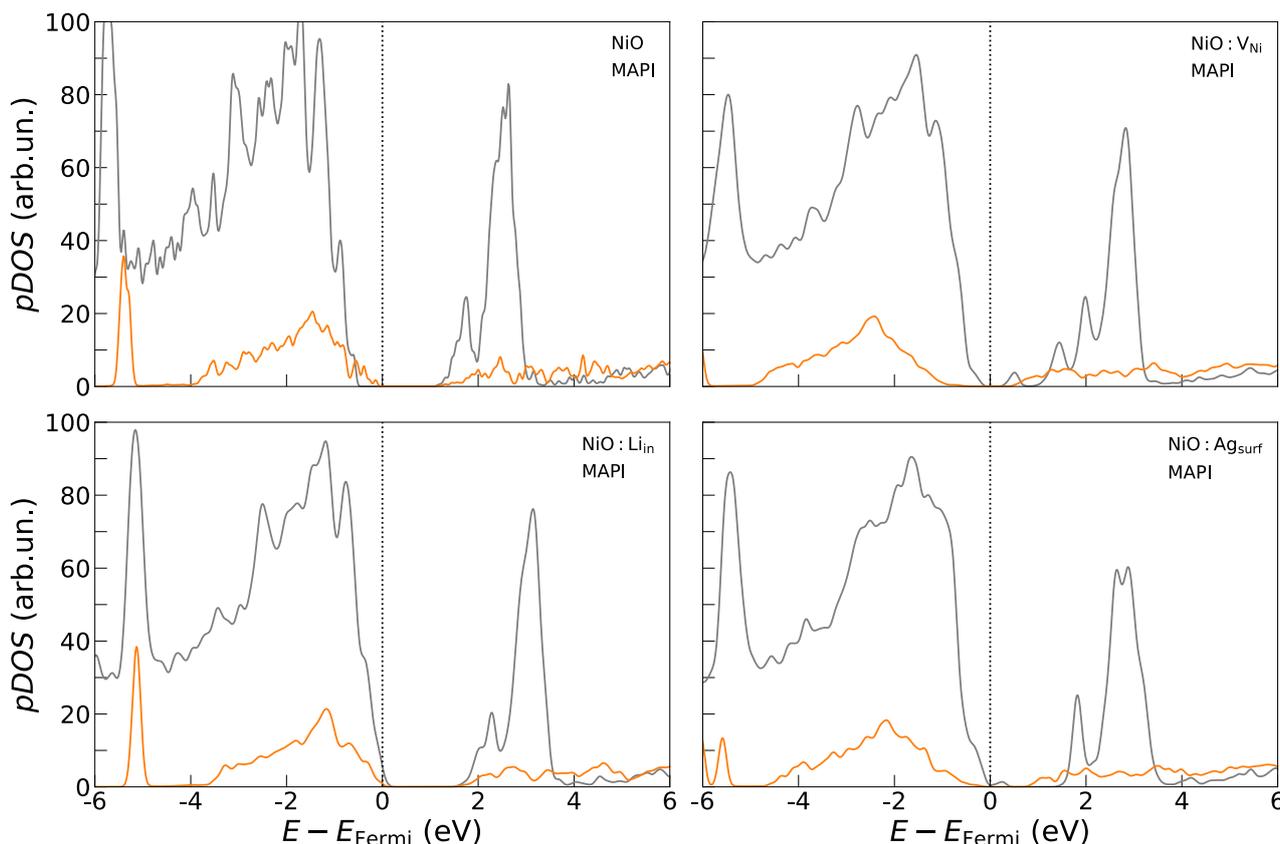


Figura 8: pDOS calcolate a livello di teoria PBE+U delle interfacce MAPI/NiO in tutti i casi considerati.

Dai plot in figura 8 è possibile osservare che nel caso del NiO stechiometrico il passaggio della lacuna è ostacolato dall’allineamento svantaggioso delle bande di valenza dei due materiali. Nel caso del materiale intrinsecamente di tipo p la banda di valenza del NiO:V_{Ni} si trova ad un’energia maggiore di quello della perovskite come predetto anche dal modello di slab separati. Infine, nel caso di doping con gli atomi di Li ed Ag, contrariamente a quanto ottenuto in precedenza, l’allineamento delle bande risulta sfavorevole per l’iniezione della lacuna, poiché le bande di valenza di entrambi i materiali attraversano il livello di Fermi. Le corrispondenti pDOS per le interfacce con la delafossite sono riportate in figura 9.

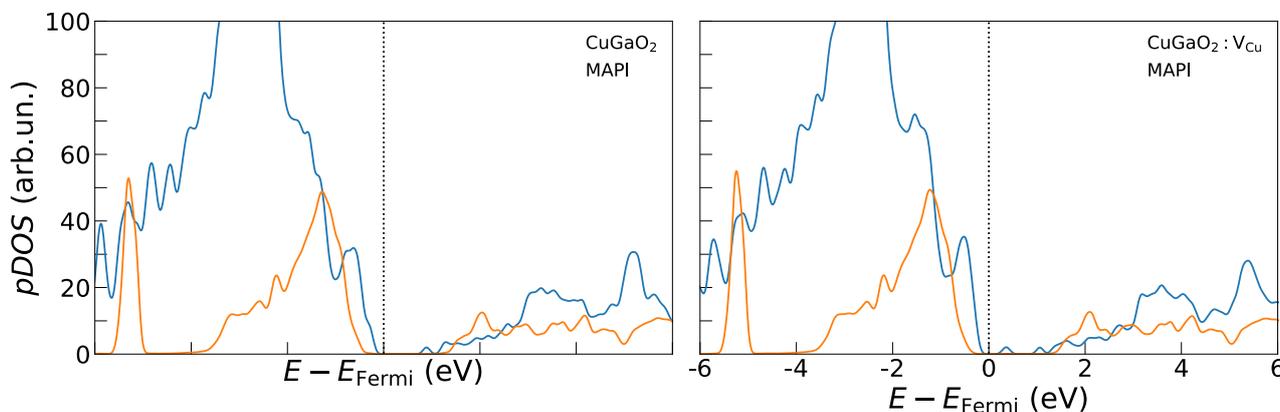


Figura 9: pDOS calcolate a livello di teoria PBE+U delle interfacce MAPI/CuGaO₂ considerati.

Anche in questo caso si ottengono risultati differenti da quelli del modello di slab separati. Infatti, la formazione dell'interfaccia induce modificazioni nella struttura elettronica che shiftano il massimo della banda di valenza dell'HTL al di sopra di quello della perovskite, sia nel caso di materiale stechiometrico che in quello con una vacanza di rame. Per quantizzare questi effetti, abbiamo ricavato dalle pDOS i valori della driving force per l'iniezione della lacuna che sono state calcolate come:

$$\Delta E_{h-inj} = VB_{HTL} - VB_{MAPI}$$

I valori ottenuti, espressi in eV sono riportati in tabella 2.

Tabella 2: Valori della driving force per l'iniezione della lacuna calcolati per i modelli di slab isolato (figure 2 e 3) e per i modelli di interfaccia (figure 6 e 7) ricavati dalle pDos in figure 8 e 9.

ΔE_{h-inj} (MAPI/HTL)	Modello di slab isolato	Interfaccia
MAPI/NiO	-0.13	-0.43
MAPI/NiO:V _{Ni}	0.07	0.18
MAPI/NiO:V _{Ni} :Ag	0.07	0
MAPI/NiO:V _{Ni} :Li	0.13	0
MAPI/CuGaO ₂	-0.19	0.05
MAPI/CuGaO ₂ :V _{Cu}	-0.17	0.12

I risultati ottenuti sono una chiara indicazione del fatto che le interfacce della MAPI con NiO:V_{Ni} e CuGaO₂:V_{Cu} presentano entrambi valori favorevoli per il passaggio della lacuna e tali da non compromettere le V_{oc} del dispositivo (~0.1/0.2 eV). Inoltre, in recenti misure PES in celle che coinvolgono l'interfaccia MAPI/NiO sono stati trovati valori della driving force molto vicini a quelli ottenuti dai nostri calcoli (0.09⁴³).

Al fine di ottenere maggiori informazioni sulle modificazioni elettroniche indotte dalla formazione delle interfacce, abbiamo calcolato le pDOS risolte per layer. Per ciascun modello abbiamo considerato 8 layers complessivi, 4 appartenenti ai singoli materiali costituenti l'interfaccia, come mostrato in figura 6 per i sistemi MAPI/NiO:V_{Ni} e MAPI/CuGaO₂:V_{Cu}. Le pDOS risolte per layer (LRPDOS) per l'interfaccia MAPI/NiO:V_{Ni} e per quella MAPI/CuGaO₂:V_{Cu} sono mostrate in figura 10 e messe a confronto con quelle dei relativi slab isolati.

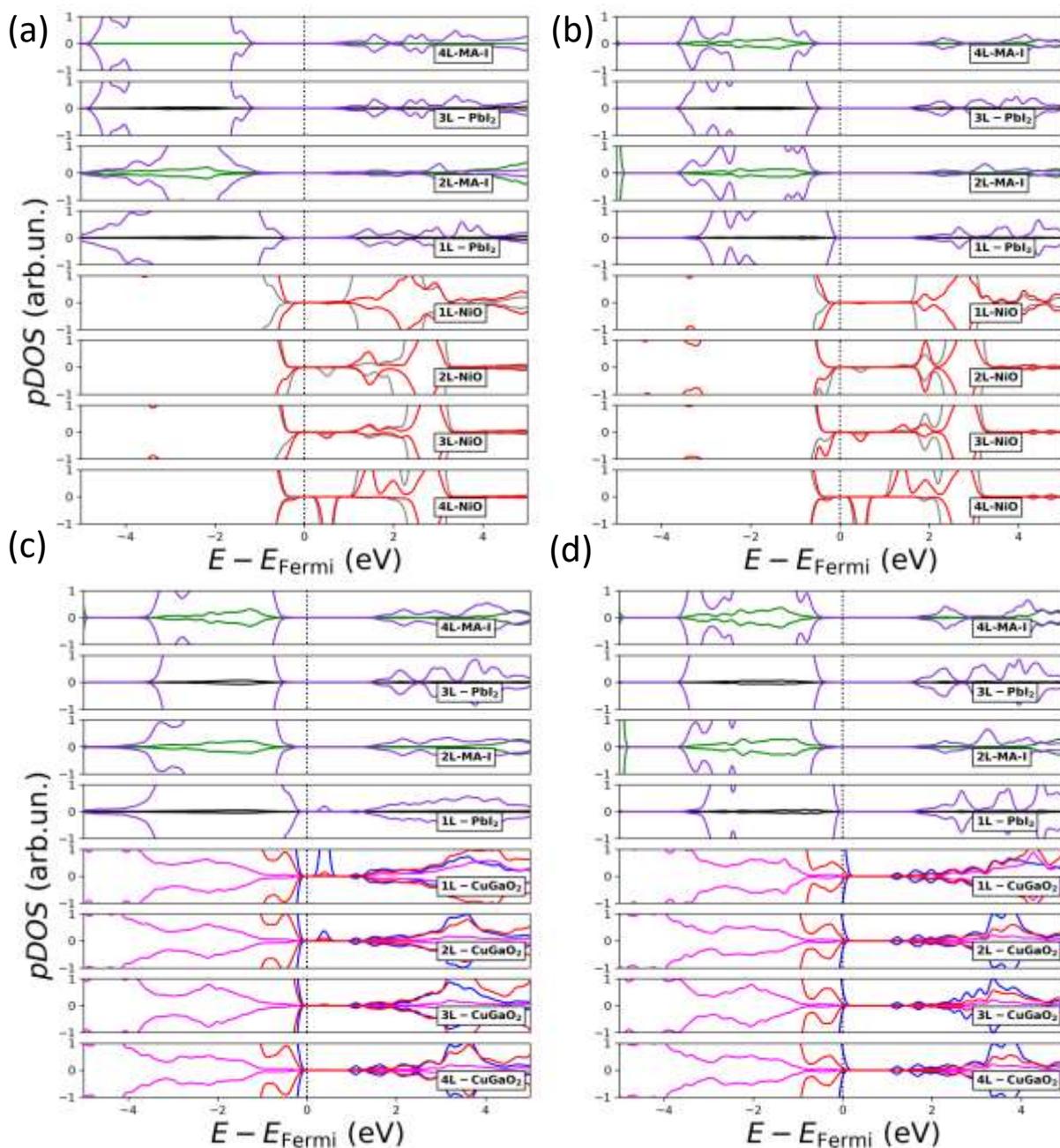


Figura 10: pDOS risolte per layer, calcolate a livello di teoria PBE+U per le interfacce MAPI/NiO:V_{Ni} (a) e MAPI/CuGaO₂:V_{Cu} (c). pDOS risolte per layer, calcolate allo stesso livello di teoria per i modelli di slab isolato di NiO:V_{Ni} e MAPI (b) e CuGaO₂:V_{Cu} e MAPI (d). I layers dell'interfaccia sono etichettati come in figura 6.

Dal confronto dei grafici relativi al NiO:V_{Ni} (figura 10 a e b) è possibile notare come il carattere elettronico dell'interfaccia preservi quello dei singoli materiali. Lo stato intra-gap corrispondente al NiO è presente in entrambi i modelli ed è causato dalla presenza della vacanza di Ni nel quarto layer. La sola modificazione

evidente consiste in una riduzione del valore del band gap nell'interfaccia rispetto a quello dei materiali isolati.

Nel caso relativo all'interfaccia con la $\text{CuGaO}_2:\text{V}_{\text{Cu}}$ (figura 10 c e d), il comportamento elettronico dell'interfaccia presenta caratteristiche differenti da quello degli slab isolati. Come prima cosa è possibile notare che l'allineamento delle bande di valenza dei due materiali è tale che il massimo della banda di valenza dell'HTL sia ad un'energia superiore di quello della MAPI consentendo così in principio l'iniezione della lacuna. Inoltre, è possibile notare la comparsa di nuovi stati elettronici nei due layer della CuGaO_2 e nell'ultimo della MAPI più prossimi all'interfaccia. Per formare l'interfaccia la CuGaO_2 non subisce una modificazione delle sue costanti di cella mentre la MAPI come detto in precedenza è forzata alle costanti di cella dell'HTL. Per comprendere se la comparsa di questi stati fosse di carattere strutturale abbiamo calcolato la pDOS per la MAPI alle costanti di cella dell'interfaccia. Il corrispondente plot è riportato in figura 11. Come è possibile notare dal grafico, lo stato intra-gap che compariva nell'interfaccia è ora assente. Questo risultato suggerisce che la sua natura sia unicamente un effetto elettronico dovuto all'interazione tra i due materiali.

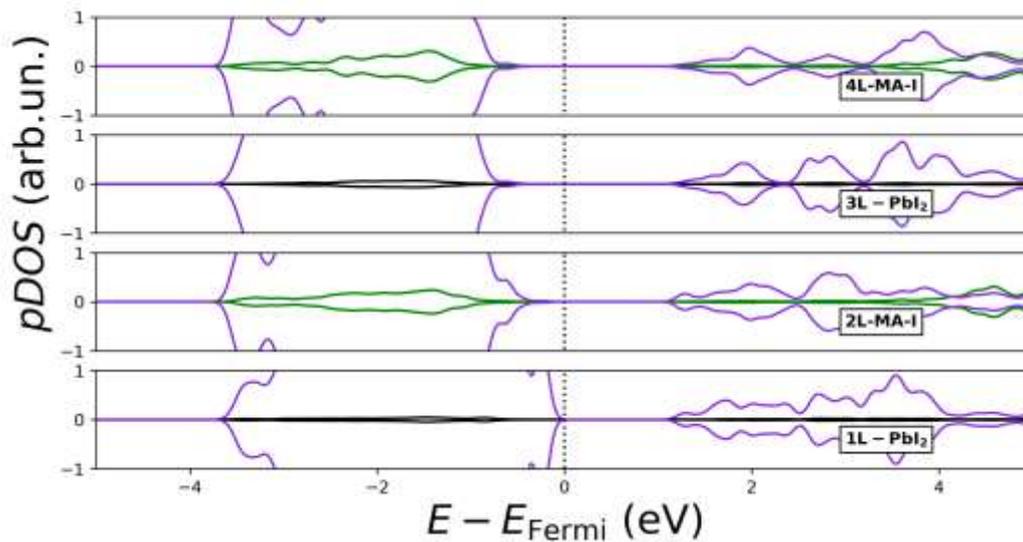


Figura 11: pDOS risolta per layer, calcolate a livello di teoria PBE+U dello slab di MAPI isolato alla costante di cella dell'interfaccia con la CuGaO_2 .

Abbiamo inoltre calcolato la differenza di densità elettronica dell'interfaccia MAPI/ CuGaO_2 rispetto gli slab isolati. Il risultato ottenuto è mostrato in figura 12 (a) insieme a quello ottenuto per l'interfaccia MAPI/ $\text{NiO}:\text{V}_{\text{Ni}}$ (figura 12 b).

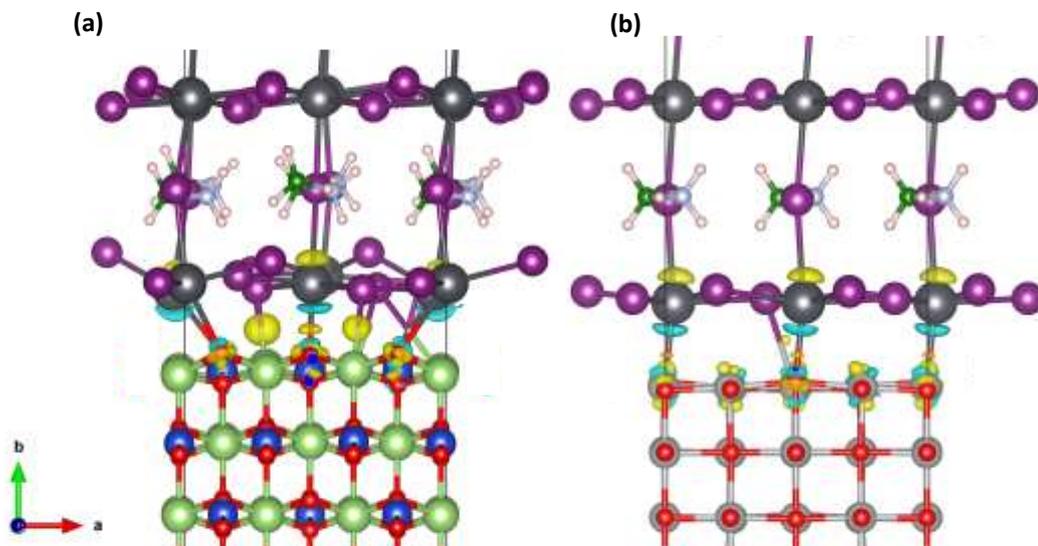


Figura 12: Differenza delle densità elettroniche nelle interfacce MAPI/CuGaO₂:V_{Cu} e MAPI/NiO:V_{Ni} rispetto ai relativi slab isolati. Le aree gialle (azzurre) indicano un aumento (diminuzione) della densità elettronica. Valore di isosurface: 0.05 e⁻/Ång³.

L'aumento della densità elettronica nelle regioni tra gli atomi di Ga e quello di I indica una forte interazione elettronica che porta alla formazione di nuovi legami tra gli atomi dei due materiali. Per quanto riguarda invece l'interfaccia MAPI/NiO:V_{Ni} (figura 12 (b)) non si osserva la formazione di nuovi legami in accordo con i risultati ottenuti per le LRPDOS che predicono risultati simili per l'interfaccia e gli slab isolati.

Abbiamo calcolato le LRPDOS anche nel caso delle interfacce MAPI/NiO:V_{Ni} dopate con Li ed Ag, i relativi plot sono mostrati in figura 13.

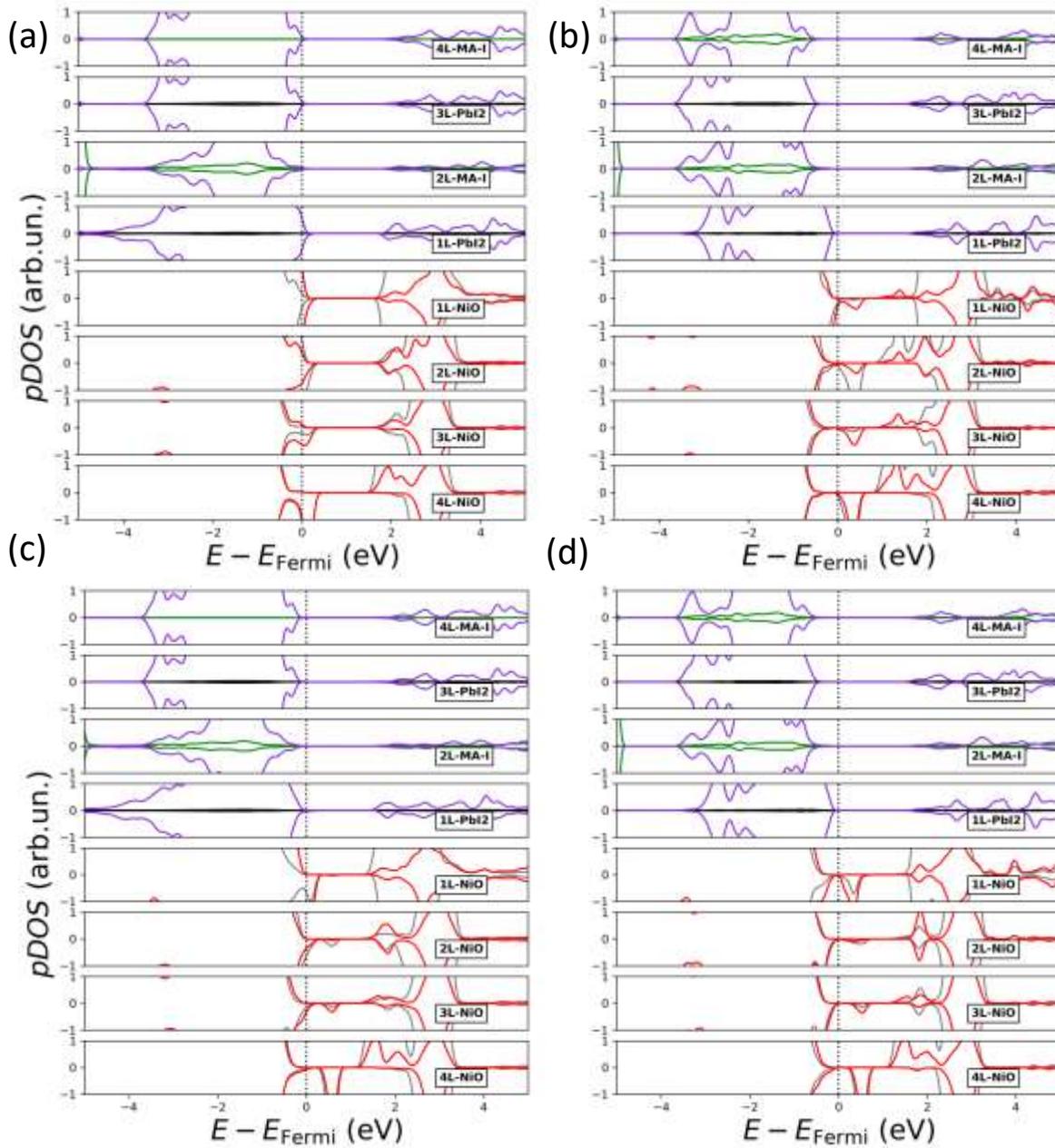


Figura 13: pDOS risolte per layer, calcolate a livello di teoria PBE+U per le interfacce MAPI/NiO:V_{Ni}:Li (a) e MAPI/NiO:V_{Ni}:Ag (c). pDOS risolte per layer, calcolate allo stesso livello di teoria per i modelli di slab isolato di NiO:V_{Ni}:Li e MAPI(b) e NiO:V_{Ni}:Ag e MAPI(d).

In entrambi i casi la presenza del dopante modifica le proprietà dell'interfaccia. Negli slab isolati di NiO:V_{Ni} sia con Li che con Ag (figura 13 b e d), oltre allo stato intra-gap dovuto alla vacanza, compare un nuovo stato elettronico dovuto alla presenza dell'atomo dopante in superficie. Quando si forma l'interfaccia la riorganizzazione della carica cambia l'allineamento facendo sì che le VB di entrambi i materiali attraversino il livello di Fermi, vanificando così la driving force.

2.2.3 ETL

Siamo partiti dalla caratterizzazione delle proprietà di bulk dell' SnO_2 puro. La fase considerata è la termodinamicamente più stabile, ovvero quella di tipo rutilo. Dalla struttura rilassata a livello PBE considerando il contributo dovuto alle forze di dispersione (D3BJ), abbiamo calcolato la struttura a bande e le pDOS a due diversi livelli di teoria utilizzando i funzionali PBE e HSE06.

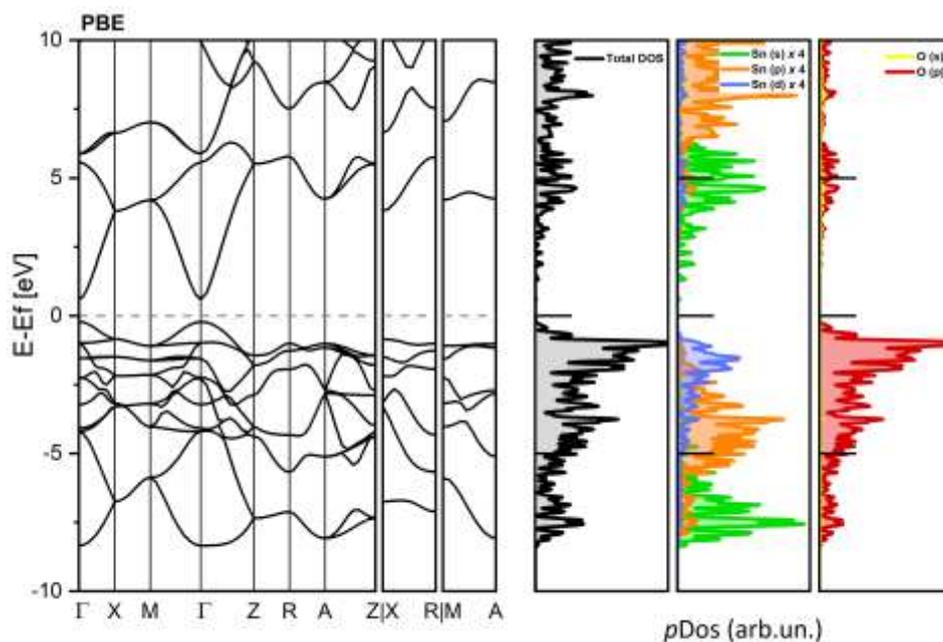


Figura 14: Struttura a bande e pDOS a livello PBE del bulk di SnO_2 ; gli stati di Sn sono moltiplicati per un fattore 4 per visualizzare meglio il contributo alla CB; la linea tratteggiata indica il livello di Fermi.

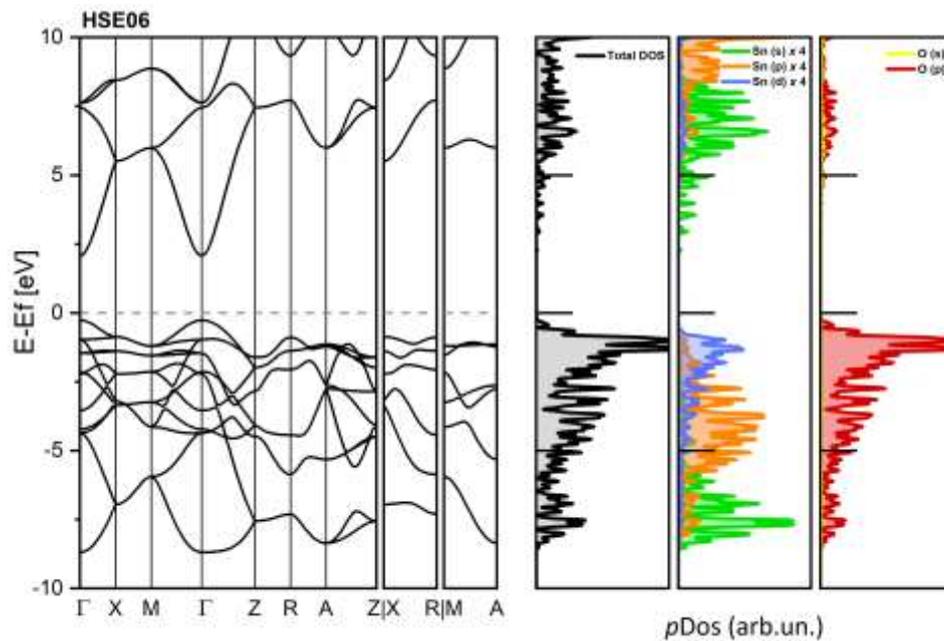


Figura 15: Struttura a bande e pDOS a livello HSE06 del bulk di SnO_2 ; gli stati di Sn sono moltiplicati per un fattore di 4 per visualizzare meglio il contributo alla CB; la linea tratteggiata indica il livello di Fermi.

I risultati ottenuti sono in accordo con quelli di altri lavori teorici.^{44,45} La VB è costituita principalmente dagli stati p dell'ossigeno, mentre gli stati s dello Sn rappresentano la zona inferiore della CB. Entrambe le strutture a bande mostrano un band gap diretto al punto Γ di 0.80 e 2.34 eV, rispettivamente, per il calcolo GGA e quello ibrido. Questi risultati sono consistenti con altri lavori DFT,⁴⁶⁻⁴⁸ anche se considerevolmente più piccoli rispetto al valore sperimentale di 3.6 eV.⁴⁹ Tuttavia, è ben noto che la DFT spesso sottostima il suo valore. In particolare, il calcolo del band gap per questo composto è altamente sensibile alle costanti di cella.⁴⁷

Il passo successivo è stato indagare le proprietà di bulk del materiale drogato. Per simulare il doping con Mg è stata costruita una supercella di SnO_2 con 96 atomi sostituendo da uno a tre atomi di Sn per creare percentuali di drogaggio al 3, 6 e 9%. Gli atomi sostituiti sono stati scelti il più lontano possibile l'un l'altro considerato il sistema adottato.

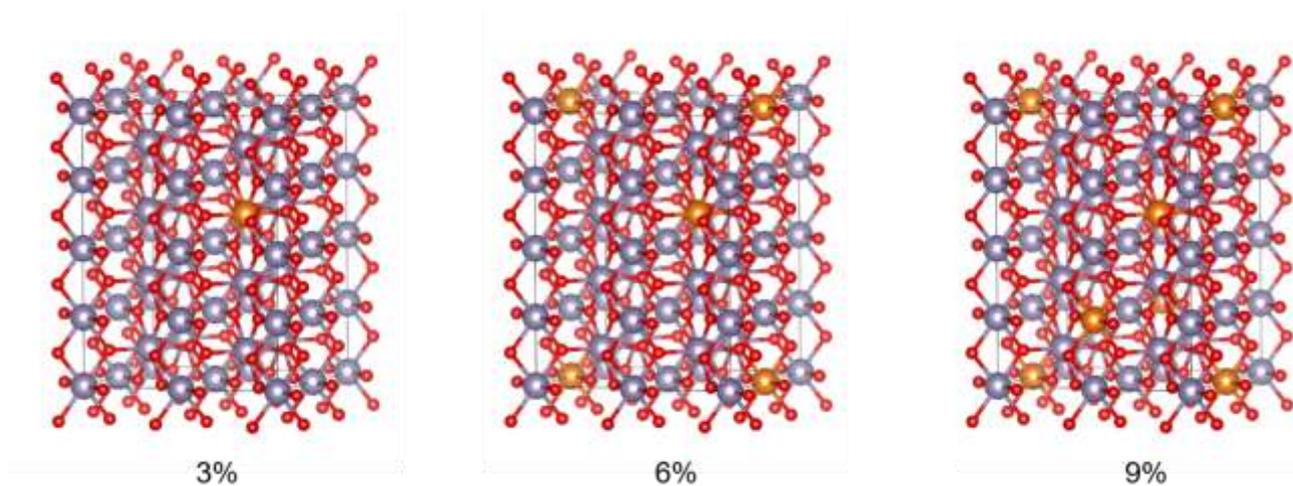


Figura 16: Modello di supercella di SnO₂ con diverse percentuali di drogaggio con Mg. Legenda dei colori: Sn, grigio; O, rosso; Mg, giallo scuro.

In questi modelli abbiamo rilassato le posizioni atomiche a livello PBE tenendo costanti i parametri di cella ottimizzati sul materiale puro. Infatti, i raggi ionici di Sn⁴⁺ e Mg²⁺, rispettivamente 0.69 e 0.72 Å,⁵⁰ sono molto simili tra loro e in diversi lavori sperimentali⁵¹⁻⁵³ è stato dimostrato che la sostituzione di Sn con Mg non comporta dei cambiamenti rilevanti sulle costanti di cella e sulla struttura cristallina.

Anche i nostri calcoli mostrano cambiamenti strutturali trascurabili. In figura 17 vengono mostrate le DOS totali calcolate a livello PBE per le diverse concentrazioni di doping con Mg. Nei bulk drogati la VB attraversa il livello di Fermi, evidenziando che il carattere p del materiale aumenta all'aumentare del doping con Mg.

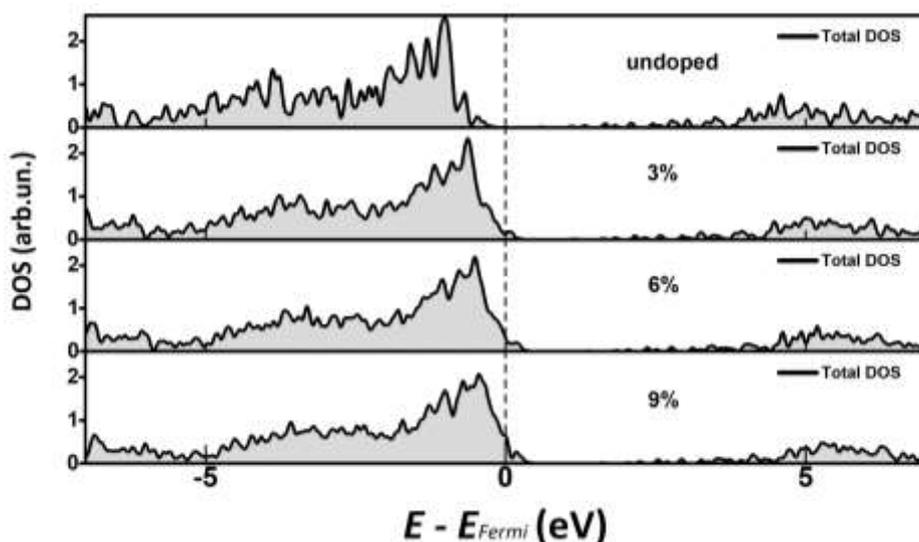


Figura 17: DOS totale calcolata a livello PBE per SnO₂ puro e drogato al 3, 6 e 9% con Mg; la linea tratteggiata indica il livello di Fermi.

Abbiamo calcolato le EBS dei bulk drogati così da avere un diretto confronto con quella del bulk puro. Il peso spettrale diminuisce all'aumentare del doping di Mg, coerentemente con l'abbassamento della simmetria della supercella. Tuttavia, in tutti i casi i margini della VB e della CB sono preservati, segno che i livelli del Mg non producono alcuna ibridizzazione con tali stati. Il livello di Fermi attraversa la VB, come visto nelle DOS totali, e il band gap aumenta con il contenuto di Mg, probabilmente a causa di piccole distorsioni strutturali.

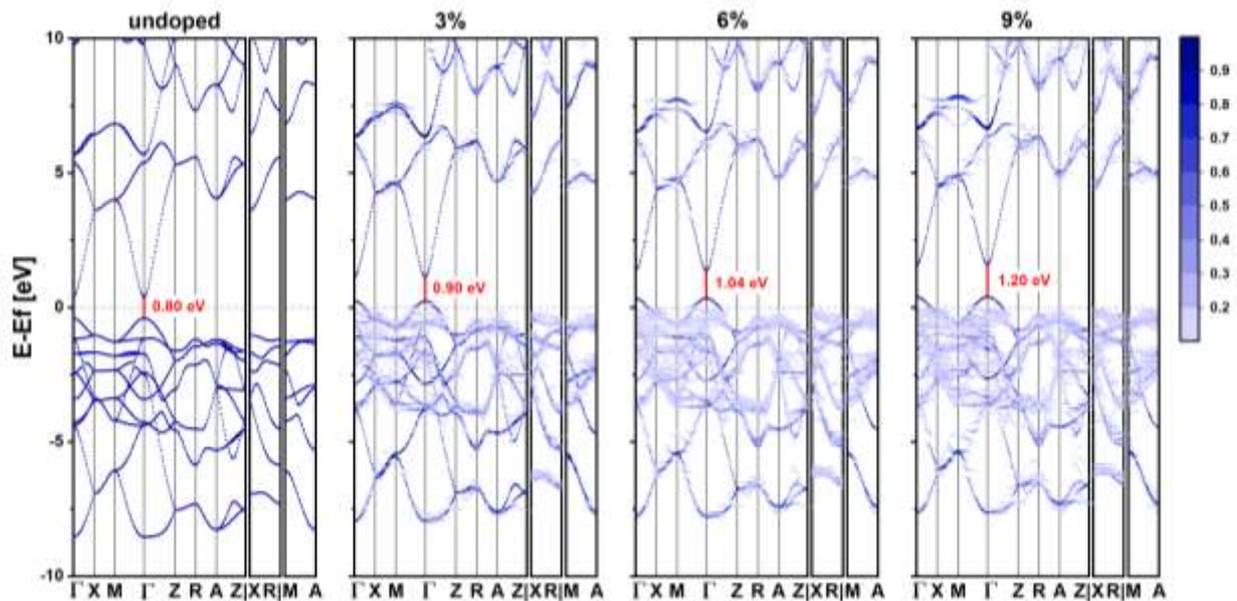


Figura 18: EBS calcolate a livello PBE per SnO_2 puro e drogato al 3, 6 e 9% con Mg; la linea rossa indica il gap fondamentale, la linea tratteggiata orizzontale il livello di Fermi; la mappa a colori mostra il valore del peso spettrale.

Analogamente a quanto fatto per i materiali HTL, partendo dal bulk ottimizzato di SnO_2 abbiamo costruito i modelli di slab. I modelli considerati sono costituiti da 5 layer per un totale di 90 atomi e sono ottenuti tagliando il bulk lungo la superficie non polare (110), identificata come la più stabile.⁵⁴ A questi sono stati sostituiti da 1 a 3 atomi di Sn interni in modo da simulare un drogaggio di Mg al 3, 6 e 10%.

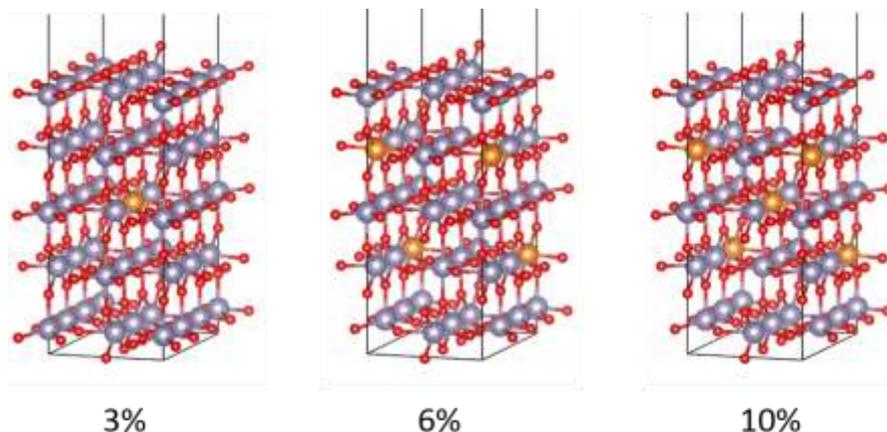


Figura 19: Strutture ottimizzate dello slab di SnO₂ a diverse percentuali di drogaggio. Legenda dei colori: Sn, grigio; O, rosso; Mg, giallo scuro.

Per ciascuno slab abbiamo calcolato le pDOS sia con il livello di teoria PBE che con quello HSE06. Anche in questo caso è evidente l'effetto del drogaggio che conferisce al materiale il tipico carattere di tipo p. Tuttavia, il funzionale ibrido fornisce una descrizione asimmetrica tra le densità di stati up e down e, quindi, indica la presenza di un momento magnetico all'interno degli slab drogati. Il carattere ferromagnetico di film sottili di SnO₂ drogati con Mg è già stato documentato in letteratura.⁵⁵

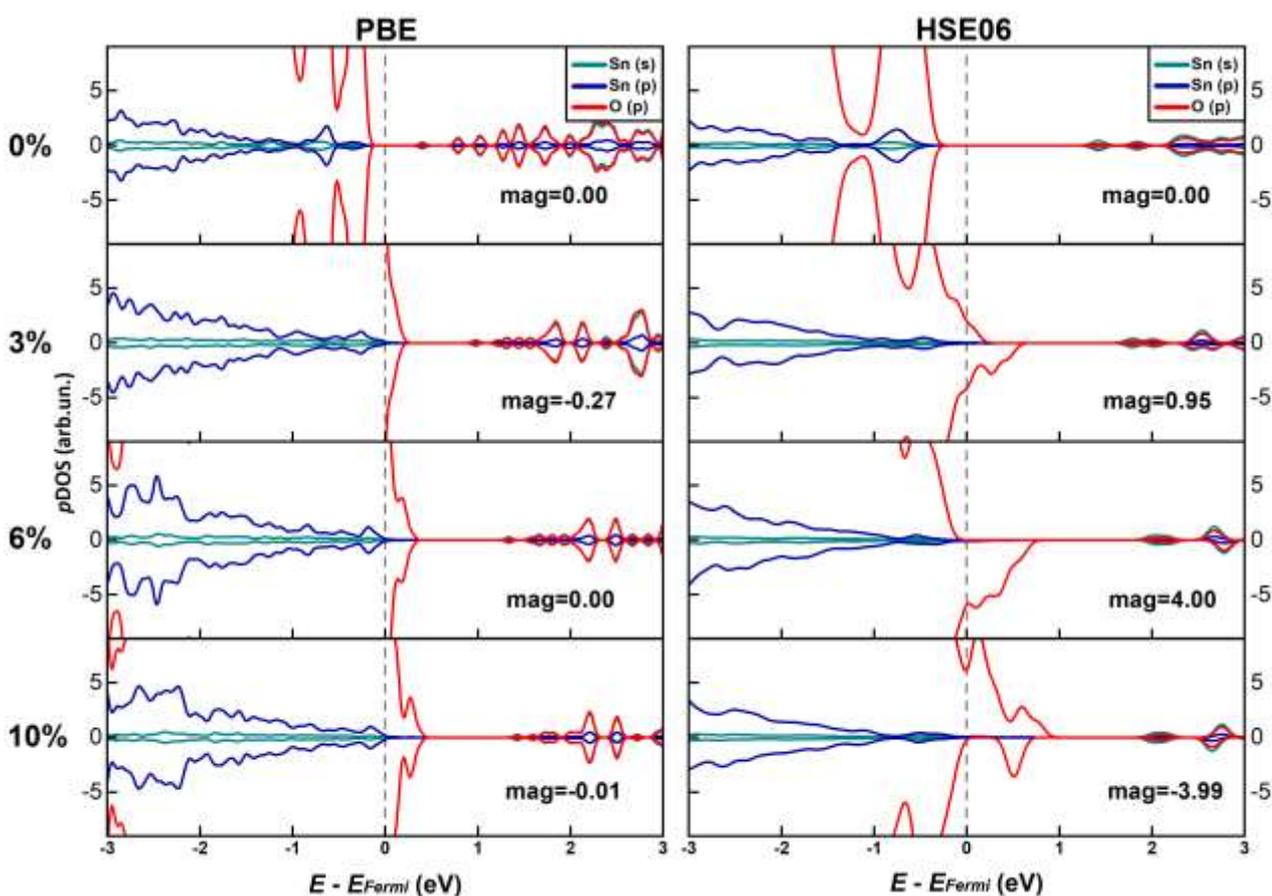


Figura 20: pDOS risolte per spin e momento angolare, calcolate a livello PBE (lato sinistro) ed HSE06 (lato destro) per lo slab di SnO₂ puro e drogato con Mg a diverse concentrazioni. Il livello di Fermi è evidenziato con una linea tratteggiata. mag indica il valore del momento magnetico totale.

Per ciascuno slab abbiamo determinato la posizione assoluta della VB e della CB secondo il modello proposto in referenza⁴⁰ utilizzando il livello di teoria HSE06. Il trasferimento dell'elettrone dalla MAPI all'ETL avviene se la posizione della CB di quest'ultimo è collocata più in basso di quella della MAPI. Dai dati ottenuti, riportati in figura 21, è evidente che il drogaggio con il Mg fa salire la CB del materiale, migliorando l'allineamento con

quella della MAPI e, di conseguenza, aumentando il parametro di V_{oc} del dispositivo. Tuttavia, nello studio²⁰ è stato visto che nei dispositivi al di sopra del 7.5% in doping la V_{oc} inizia nuovamente a diminuire. Questo è facilmente spiegabile col fatto che a partire da tale concentrazione alcuni atomi di Mg iniziano ad occupare siti interstiziali all'interno del reticolo,⁵⁵ alterando le proprietà elettroniche del materiale e, quindi, le sue prestazioni come ETL.

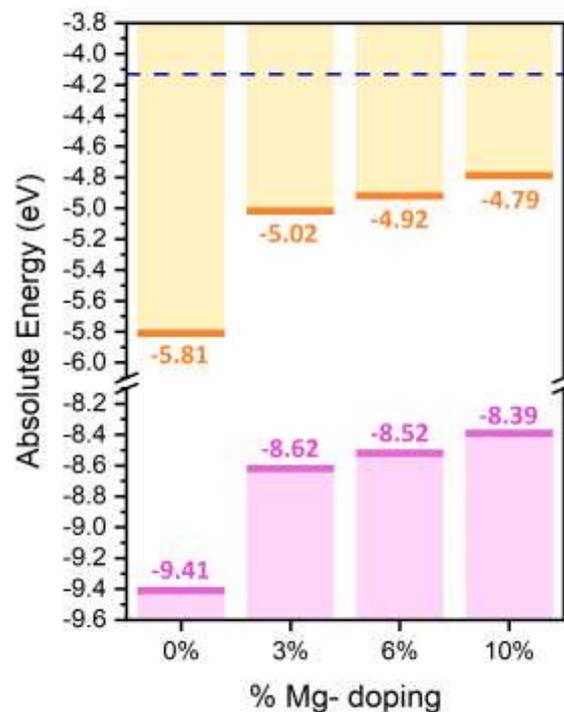


Figura 21: Posizione assoluta delle bande degli slab di SnO_2 drogati con Mg calcolate a livello HSE06. La linea tratteggiata indica la posizione del margine della CB della MAPI calcolata a livello PBE.

3 Conclusioni

Per quanto riguarda gli HTL, abbiamo dunque studiato le proprietà elettroniche dell'interfaccia tra la MAPI e due materiali proposti come HTL, il NiO e la CuGaO_2 , per entrambi dei quali abbiamo valutato l'effetto del doping. Abbiamo in particolare affrontato il problema di determinare l'offset tra le bande di valenza dei due materiali al fine di ottenere informazioni sulla driving force per l'iniezione della lacuna dalla MAPI al materiale HTL. Per far ciò abbiamo seguito due differenti approcci e ne abbiamo poi confrontato i risultati. Da un lato abbiamo utilizzato il modello di slab isolato ricavando il posizionamento assoluto della VB nei diversi modelli di HTL considerati al fine di confrontarli con quello della perovskite. Seguendo questo approccio, 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 ed entrambi i doping con Li ed Ag. Per il NiO stechiometrico, per cui il valore della VB ottenuto (-5.86 eV) è in accordo con altri lavori presenti in letteratura (-5.88 eV⁴⁰), non si ottiene invece l'allineamento desiderato. Per quanto riguarda la delafossite, i nostri risultati anche in questo caso in linea con la letteratura,³³ predicono un ordinamento delle VB svantaggioso sia nel caso di materiale stechiometrico che di tipo p.

Abbiamo inoltre considerato esplicitamente il modello delle interfacce tra la MAPI ed i diversi HTL al fine di valutare gli effetti di mutua polarizzazione sull'ordinamento delle bande. Nel caso delle interfacce con il NiO i risultati ottenuti con questo modello confermano i precedenti soltanto nel caso del NiO stechiometrico e p-type. Nei casi di doping sia con Li che con Ag infatti, i calcoli effettuati sulle interfacce rivelano per queste proprietà differenti da quelle dei costituenti. Dall'analisi delle LRPDOS è possibile infatti osservare che l'ordinamento delle bande si modifica facendo sì che le VB di entrambi i materiali attraversino il livello di Fermi vanificando così il valore della driving force. Infine, anche nei calcoli effettuati sulle interfacce basate sulla CuGaO₂ i risultati ottenuti sono in contrasto con quelli del modello di slab separati. I valori della driving force ottenuta sia nel caso stechiometrico che di tipo p, rispettivamente pari a 0.05 eV e 0.12 eV, identificano quest'ossido come potenziale materiale HTL per PSCs. Le maggiori modificazioni elettroniche nelle interfacce sono ascrivibili alla comparsa di stati superficiali, in entrambi i materiali, la cui natura è prettamente elettronica e può essere associata alla forte interazione che si sviluppa quando i due materiali entrano a contatto e che porta alla formazione di nuovi legami. Tali risultati danno importanti indicazioni di tipo qualitativo sull'efficacia di questi materiali e sul loro possibile impiego in dispositivi fotovoltaici.

Ci proponiamo tuttavia in lavori futuri di valutare se questi stati che si formano nell'interfaccia possano costituire centri di ricombinazione peggiorando così le performance del dispositivo. Per far ciò ci proponiamo di studiare il fenomeno di trasferimento di carica vero e proprio che avviene a seguito della formazione della giunzione tra i due materiali.

Sul fronte degli ETL abbiamo visto che un doping al Mg permette un innalzamento della CB dell'SnO₂ e, di conseguenza, migliora l'allineamento con la CB della MAPI. Questo può generare, come visto sperimentalmente, un aumento del parametro di V_{oc}. Dunque, i nostri risultati, abbinati a quelli già presenti in letteratura, forniscono una visione più ampia degli effetti del Mg sull'SnO₂ nel campo delle PSCs e ne confermano i vantaggi.

4 Riferimenti bibliografici

¹ J.Y. Kim, J.-W. Lee, H.S. Jung, H. Shin, and N.-G. Park, *Chem. Rev.* **120**, 7867 (2020).

² Z. Xu, J. Wu, Y. Yang, Z. Lan, and J. Lin, *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 4050 (2018).

³ T. Liu, K. Chen, Q. Hu, R. Zhu, and Q. Gong, *Advanced Energy Materials* **6**, 1600457 (2016).

⁴ A. Pecoraro, A.D. Maria, P.D. Veneri, M. Pavone, and A.B. Munoz-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2020).

⁵ M. Yu, G. Natu, Z. Ji, and Y. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1074 (2012).

⁶ I. Sullivan, B. Zoellner, and P.A. Muggard, *Chem. Mater.* **28**, 5999 (2016).

⁷ H. Zhang, H. Wang, W. Chen, and A.K.-Y. Jen, *Advanced Materials* **29**, 1604984 (2017).

- ⁸ F. Ma, Y. Zhao, J. Li, X. Zhang, H. Gu, and J. You, *Journal of Energy Chemistry* **52**, 393 (2021).
- ⁹ 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).
- ¹⁰ D.D. Girolamo, F.D. Giacomo, F. Matteocci, A. Giacomo Marrani, D. Dini, and A. Abate, *Chemical Science* **11**, 7746 (2020).
- ¹¹ 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).
- ¹² 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).
- ¹³ 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).
- ¹⁴ P. Schulz, D. Cahen, and A. Kahn, *Chem. Rev.* **119**, 3349 (2019).
- ¹⁵ J.J. Yoo, G. Seo, M.R. Chua, T.G. Park, Y. Lu, F. Rotermund, Y.-K. Kim, C.S. Moon, N.J. Jeon, J.-P. Correa-Baena, V. Bulović, S.S. Shin, M.G. Bawendi, and J. Seo, *Nature* **590**, 587 (2021).
- ¹⁶ J. Bahadur, A.H. Ghahremani, B. Martin, T. Druffel, M.K. Sunkara, and K. Pal, *Organic Electronics* **67**, 159 (2019).
- ¹⁷ N. Zhou, Q. Cheng, L. Li, and H. Zhou, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 394001 (2018).
- ¹⁸(n.d.).
- ¹⁹ R. Azmi, S. Hwang, W. Yin, T.-W. Kim, T.K. Ahn, and S.-Y. Jang, *ACS Energy Lett.* **3**, 1241 (2018).
- ²⁰ L. Xiong, M. Qin, G. Yang, Y. Guo, H. Lei, Q. Liu, W. Ke, H. Tao, P. Qin, S. Li, H. Yu, and G. Fang, *J. Mater. Chem. A* **4**, 8374 (2016).
- ²¹ G. Kresse and J. Furthmüller, *Computational Materials Science* **6**, 15 (1996).
- ²² G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- ²³ G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
- ²⁴ G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- ²⁵ P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- ²⁶ G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- ²⁷ J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- ²⁸ S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, and A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- ²⁹ A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 979 (2003).
- ³⁰ A.B. Muñoz-García and M. Pavone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 12238 (2015).
- ³¹ N. Alidoust, M.C. Toroker, J.A. Keith, and E.A. Carter, *ChemSusChem* **7**, 195 (2014).
- ³² 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).
- ³³ E. Schiavo, C. Latouche, V. Barone, O. Crescenzi, A.B. Muñoz-García, and M. Pavone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 14082 (2018).
- ³⁴ A.B. Muñoz-García, L. Caputo, E. Schiavo, C. Baiano, P. Maddalena, and M. Pavone, *Front. Chem.* **7**, (2019).
- ³⁵ L.Y. Isseroff and E.A. Carter, *Phys. Rev. B* **85**, 235142 (2012).
- ³⁶ S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- ³⁷ A.D. Becke and E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **123**, 154101 (2005).
- ³⁸ J. Heyd, G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- ³⁹ J. Heyd, G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **124**, 219906 (2006).
- ⁴⁰ M.C. Toroker, D.K. Kanan, N. Alidoust, L.Y. Isseroff, P. Liao, and E.A. Carter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 16644 (2011).
- ⁴¹ L.-W. Wang, L. Bellaiche, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4725 (1998).
- ⁴² 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).
- ⁴³ T. Hellmann, C. Das, T. Abzieher, J.A. Schwenzler, M. Wussler, R. Dachauer, U.W. Paetzold, W. Jaegermann, and T. Mayer, *Advanced Energy Materials* **10**, 2002129 (2020).
- ⁴⁴ M. Worsdale, A. Rabis, E. Fabbri, T.J. Schmidt, and D. Kramer, *ECS Trans.* **69**, 1167 (2015).
- ⁴⁵ J. Xue, S. Ma, Q. Bi, X. Zhang, W. Guan, and Y. Gao, *Journal of Alloys and Compounds* **747**, 423 (2018).

- ⁴⁶ P.D. Borges, L.M.R. Scolfaro, H.W. Leite Alves, and E.F. da Silva, *Theor Chem Acc* **126**, 39 (2010).
- ⁴⁷ X. Cai, P. Zhang, and S.-H. Wei, *J. Semicond.* **40**, 092101 (2019).
- ⁴⁸ A. Stashans, P. Puchaicela, and R. Rivera, *J Mater Sci* **49**, 2904 (2014).
- ⁴⁹ D. Fröhlich, R. Kenklies, and R. Helbig, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1750 (1978).
- ⁵⁰ R.D. Shannon, *Acta Cryst A* **32**, 751 (1976).
- ⁵¹ W.A. Farooq, S.M. Ali, J. Muhammad, S.D. Ali, M.H. Aziz, N. Rehman, and M. Hussain, *J Mater Sci: Mater Electron* **24**, 5140 (2013).
- ⁵² N. Mazumder, A. Bharati, S. Saha, D. Sen, and K.K. Chattopadhyay, *Current Applied Physics* **12**, 975 (2012).
- ⁵³ B. Thomas and B. Skariah, *Journal of Alloys and Compounds* **625**, 231 (2015).
- ⁵⁴ J. Oviedo and M.J. Gillan, *Surface Science* **463**, 93 (2000).
- ⁵⁵ P. Wu, B. Zhou, and W. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 182405 (2012).

5 Abbreviazioni ed acronimi

PSCs	celle solari a perovskite
DSSCs	celle solari sensibilizzate a
MAPI	metilammonio piombo tri-ioduro
ETL	layer trasportatore di elettroni
HTL	layer trasportatore di buche
VB	banda di valenza
CB	banda di conduzione
V_{oc}	voltaggio a circuito aperto
DFT	teoria del funzionale della densità
HF	Hartree-Fock
GGA	approssimazione del gradiente generalizzato
VASP	Vienna ab-initio simulation package
PAW	projector-augmented wave
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
pDOS	densità di stati risolte per specie e momento angolare
EBS	struttura a bande effettiva

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.