Borsa di studio attivata ai sensi di quanto disposto dal D.M. n. 1061 del 10/08/2021

Titolo del progetto: Effetti dell'irraggiamento con idrogeno su perovskiti basate su alogenuri metallici, di interesse per il fotovoltaico e l'illuminazione "green"

La borsa sarà attivata sul seguente corso di dottorato accreditato per il XXXVII ciclo:
FISICA

Responsabile scientifico: Marco Felici
Area per la quale si presenta la richiesta: GREEN
Numero di mensilità da svolgere in azienda: 9
Numero di mensilità da svolgere all'estero: 6 presso Wroclaw University of Science and Technology, 27 Wybrzee Wyspiaskiego st. 50-370 Wrocaw (Poland)
Azienda: Greatcell Solar Italia srl, Via Castro Pretorio 122 00185 Roma (RM), Laboratori del CHOSE- Casale Numero 11, Viale Pietro Gismondi, snc, 00133 Roma (RM)
Il Dipartimento è disponibile a cofinanziare per un importo pari a euro: 10000
Dipartimento finanziatore: DIPARTIMENTO DI FISICA con delibera del 20/9/2021

Progetto di ricerca:
Le perovskiti basate su alogenuri metallici (metal-halide perovskites, o MHP) sono tra i materiali maggiormente studiati nel campo delle tecnologie fotovoltaiche e per la realizzazione di sorgenti luminose a basso costo. Oltre alla possibilità di ottenere efficienze di conversione della luce in elettricità confrontabili con quelle delle celle a silicio attualmente utilizzate nei pannelli solari commerciali, i motivi del grande interesse generato dalle MHP sono da ricercarsi nella relativa semplicità di deposizione e nella grande disponibilità e facilità di estrazione degli elementi che le costituiscono. Inoltre, anche se quasi tutti i dispositivi a MHP ad alta efficienza sono attualmente basati su materiali contenenti piombo, il loro impatto ambientale non è superiore a quello dei dispositivi basati su silicio -o, nel caso degli emettitori di luce, su arseniuro di gallio- una volta preso in esame l'intero ciclo di vita di queste tecnologie. Tuttavia, un'intensa attività sperimentale e teorica è attualmente focalizzata sulla sostituzione del piombo con materiali a minore tossicità -come stagno o germanio- che consentirebbe lo sviluppo di tecnologie autenticamente "green".

In generale, le MHP sono caratterizzate da una struttura cristallina composta da uno "scheletro" inorganico, a base ottaedrica. Nelle cosiddette perovskiti tridimensionali, o 3D, gli spazi tra gli ottaedri sono occupati da piccoli cationi inorganici o organici. Quando però il catione è costituito da molecole molto più grandi dello spazio tra gli ottaedri, ne risulta un cristallo a struttura stratificata, in cui sottili monostrati inorganici, formati da ottaedri di alogenuro metallico, sono inframezzati da grandi molecole organiche. Tali cristalli, noti come perovskiti bidimensionali, o 2D, mostrano peculiari proprietà elettroniche. Ad esempio, la grande discrepanza tra le costanti dielettriche degli strati inorganici e delle barriere organiche porta a energie di legame eccitoniche molto grandi, il che è a sua volta intrinsecamente associato a un'elevata efficienza quantica (soprattutto a temperatura ambiente). Ciò rende questi materiali potenzialmente molto vantaggiosi per la realizzazione di sorgenti di luce efficienti rispetto alle perovskiti 3D.

Che si parli di perovskiti 2D o 3D, tuttavia, l'efficienza dei dispositivi basati su questi materiali è parzialmente compromessa dalla presenza di alte concentrazioni di difetti non radiativi nel reticolo cristallino. Il presente progetto si propone di studiare gli effetti dell'irraggiamento con ioni idrogeno a bassa energia (<100 eV) sull'efficienza radiativa delle MHP. In effetti, l'idrogenazione si è dimostrata uno strumento sperimentale inestimabile per modificare e

ottimizzare le proprietà dei semiconduttori [si veda M. Felici, et al, Semiconductor Science and Technology 33, 053001 (2018) per una breve rassegna], principalmente per via della capacità dell'idrogeno di legarsi ai difetti del cristallo, neutralizzandone gli effetti. A rafforzare l'interesse per questa tematica contribuisce un recente studio teorico [X. Zhang et al., Nat. Mater. 20, 971 (2021)], che ha evidenziato il ruolo delle vacanze idrogeno nelle perdite non radiative del MAPbI3 (MA = CH3NH3), una delle MHP più promettenti nel campo delle applicazioni fotovoltaiche. Tali vacanze non sono altro che atomi di H mancanti all'interno del reticolo cristallino, e chiaramente costituiscono dei forti candidati alla passivazione in seguito a idrogenazione.

Vista la grande importanza che le perovskiti "Pb-free" rivestono per lo sviluppo di tecnologie a bassissimo impatto ambientale, lo studio degli effetti dell'idrogeno sulle MHP "Pb-free" costituirà un ulteriore punto focale di questo progetto. Infine, grande attenzione verrà rivolta alle perovskiti 2D, per via del grande interesse scientifico e tecnologico dei peculiari effetti del confinamento quantistico sulle loro proprietà elettroniche.

Il presente progetto si avvarrà della collaborazione con la Wroclaw University of Science and Technology (Polonia), che metterà a disposizione un apparato di fotoluminescenza risolta in tempo allo stato dell'arte (di fondamentale importanza per lo studio degli effetti dell'irraggiamento con idrogeno sulla dinamica di ricombinazione dei portatori di carica), e del supporto della Greatcell Solar Italia, per la realizzazione e il testing di dispositivi basati sulle MHP trattate con idrogeno.

Titolo del progetto (inglese): Effects of hydrogen irradiation on metal-halide perovskites for photovoltaic applications and for low environmental impact light sources

Progetto di ricerca (inglese):
Metal-halide perovskites (MHP) are currently receiving a great deal of attention within the field of photovoltaic applications and for the realization of low-cost light sources. This is due both to their ability to efficiently convert light into electricity -with performances on par with the silicon-based cells currently in use in most commercial solar panels- and to their relative ease of deposition, paired to considerations on materials availability and extraction capabilities. Moreover, even though most, if not all, MHP-based, high-efficiency devices currently rely on lead-contaning materials, their environmental impact does not exceed that of devices based on silicon -or, for light sources, on gallium arsenide- once their whole life cycle is taken into account. Nevertheless, there is currently an intense experimental and theoretical activity on the substitution of lead with lower-toxicity materials -such as tin, or germanium- which would pave the way to the development of truly "green" technologies.

Generally speaking, MHP crystals are characterized by an inorganic backbone, whose base unit is an octahedron. In bulk, three-dimensional (3D) perovskites, the void between the octahedra is filled by small organic or inorganic cations. If the cation is substantially larger than the space between the octahedra, however, the resulting crystals are characterized by a layered structure, wherein thin slabs of metal-halide octahedra are surrounded by large organic molecules, acting as spacers. These materials, commonly referred to as two-dimensional (2D) perovskites, are characterized by rather peculiar electronic properties. For example, the large discrepancy between the dielectric constants of the inorganic layers and of the organic barriers leads to very large exciton binding energies, which are, in turn, inherently associated with high quantum efficiencies, all the way to room temperature. Thanks to these properties, these materials are widely considered as better candidates -with respect to conventional 3D MHPs- for the realization of efficient light sources.

Both for 2D and 3D perovskites, however, potential device efficiency is severely undermined by the presence of large concentrations of non-radiative defects in the crystal lattice. The present project aims at investigating the effects of the irradiation with low-energy (<100 eV) hydrogen ions on the radiative efficiency of MHP. Indeed, the irradiation of

semiconductors with low energy protons has proven to be an invaluable experimental tool to tune and optimize the properties of the irradiated semiconductors [see Felici, et al, Semiconductor Science and Technology 33, 053001 (2018) for a review]. This is mostly due to hydrogen's ability to bind to crystal defects, thus neutralizing their effects on the material's properties. This research topic is rendered particularly interesting by a recent theoretical study [Zhang et al., Nat Mater 20, 971 (2021)] postulating the importance of hydrogen vacancies in the determination of the radiative efficiency of MAPbI3 (MA = CH3NH3), one of the most promising MHPs in photovoltaic applications. Indeed, such vacancies are nothing but missing H atoms in the lattice, i.e., they are very strong candidates for passivation following H irradiation.

Moreover, the investigation of the effects of H irradiation on lead-free perovskites will be given great attention during the project, given the great importance of these materials for the development of technologies with minimal environmental impact. Finally, 2D MHPs will also be studied in depth, due to the great scientific and technological interest of the peculiar effects of quantum confinement on their electronic properties

The present project will immensely benefit from the collaboration with Wroclaw University of Science and Technology (Poland), which will provide access to their state-of-the-art setup for time-resolved photoluminescence (of great importance for the investigation of the effects of H irradiation on the recombination dynamics of charge carriers). In addition, we will also receive crucial support from Greatcell Solar Italia, for the realization and for the testing of photovoltaic devices based on H-irradiated MHPs.