

**Mobilità dei portatori di carica nelle**  
**Perovskiti ad Alogenuri Metallici**  
**Panoramica generale e calcolo con simulazioni GW**

Barbiero Lorenzo - 20/07/2022

# Perovskiti

Classe di materiali

Semiconduttori

Struttura  $(AB)^{+n}(X_3)^{-n}$

proprietà

- Ferroelettricità
- Superconduttività
- Fotovoltaico



# Perovskiti ad alogenuri metallici

Classe di materiali

Struttura  $ABX_3$  con

A = catione organico

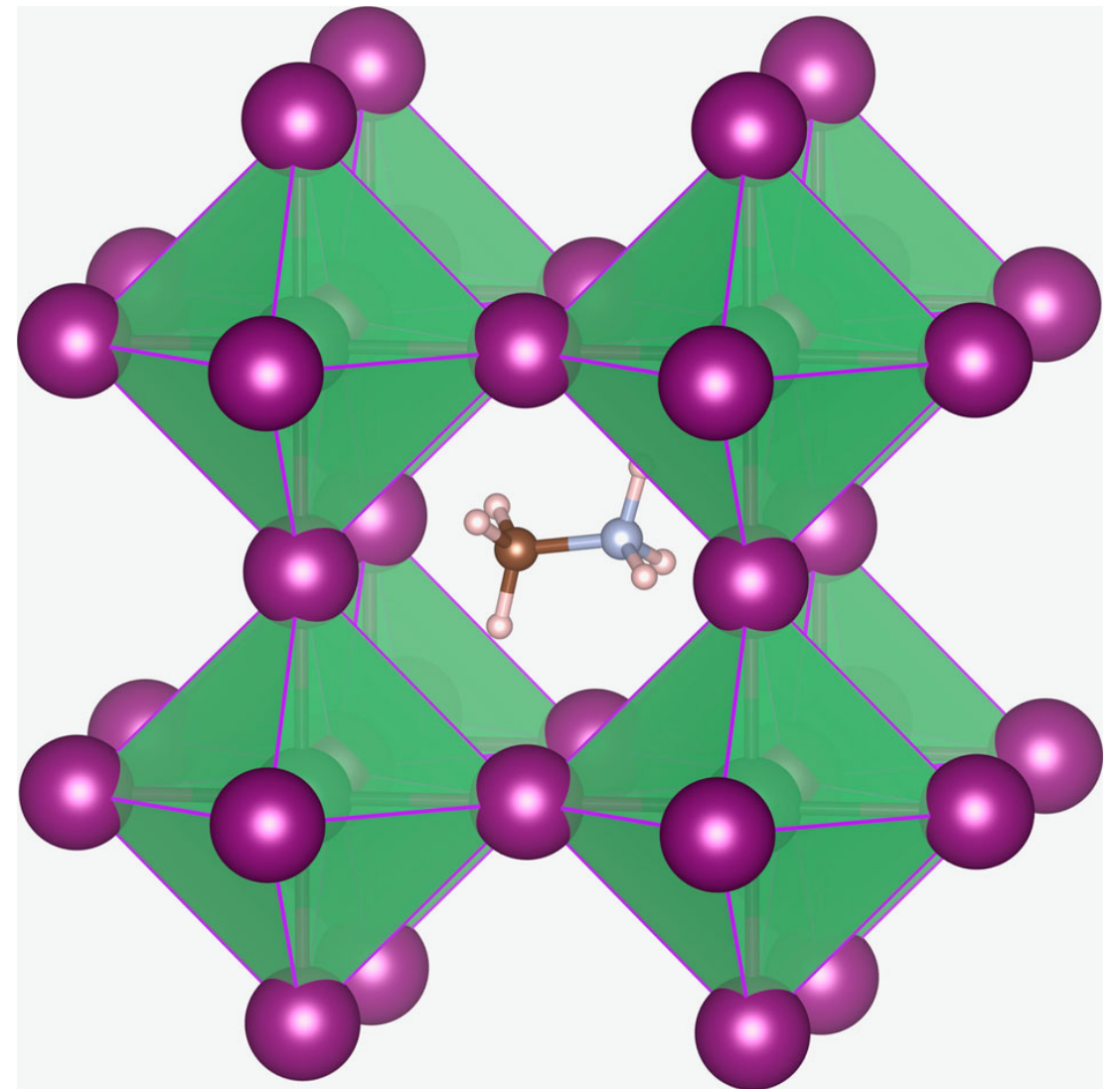
B = metallo

X = alogeno

Esempio più famoso



Metilammonio - MA



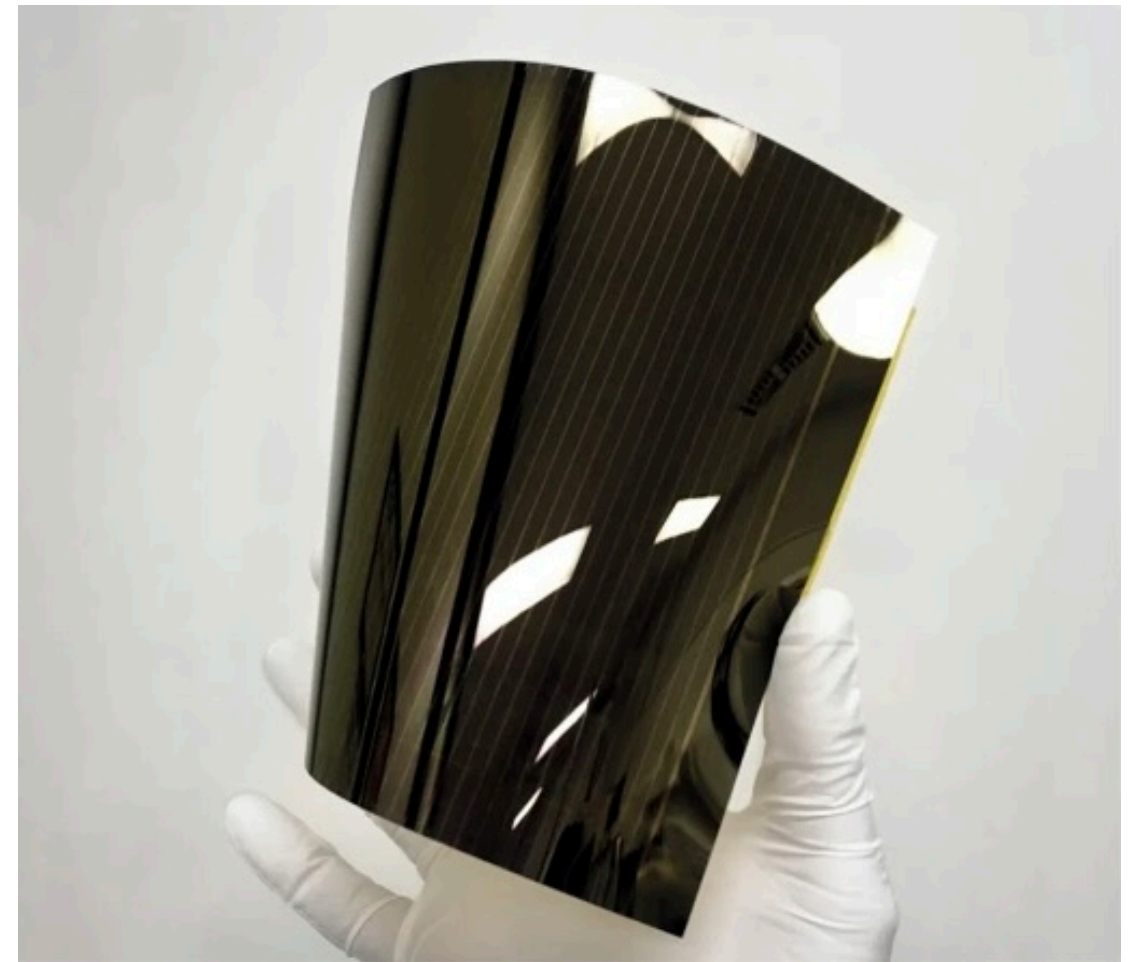
# Applicazioni fotovoltaiche

## Pro

Alta efficienza, simile alle celle al silicio (20-23%)

Materiali facilmente reperibili

Semplici ed economiche da produrre



# Applicazioni fotovoltaiche

## Contro

Sostenibilità ecologica da approfondire

Bassa stabilità nel tempo (~1000 ore / ~41 gg)

Necessari studi congiunti teorici e sperimentali per  
comprendere i processi di degrado nel materiale

# Mobilità di carica nei semiconduttori

## Cenni teorici

La mobilità collega la quantità di corrente che scorre nel materiale al campo elettrico applicato

$$\mathbf{J} = ne\mu_n\mathbf{E} \quad + \quad \mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} \quad \rightarrow \quad \sigma = ne\mu_n$$

Per il modello utilizzato

$$\mu_{v/c,\alpha\alpha} = \frac{-e}{\tilde{N}_{v/c}(T)} \sum_{v/c=1, N_{v/c}} \int dk \, v_{v/c,\alpha}^2(k) \, \tau_{v/c}(k) \frac{\partial f_{v/c,k}}{\partial E_{v/c,k}}$$

$$\mu_{v/c} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha=1}^3 \mu_{v/c,\alpha\alpha}$$

Due bande energetiche in approssimazione parabolica

# Mobilità nelle MHP

## Scattering fononico

La mobilità è limitata da scattering con impurità e vibrazioni nel reticolo.

Nel caso delle perovskiti il maggior contributo deriva da scattering con fononi attivi nelle regioni dell'infrarosso

Sviluppo di un nuovo metodo che considera solo tale processo per calcolare la mobilità dei portatori, con enorme vantaggio in tempo e spesa di computazione

$$\epsilon(\omega) = 1 + \underbrace{\frac{F_{el}^2}{\omega_{gap}^2 - (\omega + i\eta_{el})^2}}_{\text{Schermatura elettronica}} + \underbrace{\sum_{n=1, N_{ph}} \frac{F_n^2}{\omega_n^2 - (\omega + i\eta_{ph})^2}}_{\text{Contributo fononico}}$$



# Mobilità nelle MHP

## Altri fattori

Oltre alla funzione dielettrica gli altri parametri rilevanti nel calcolo della mobilità sono

- Masse efficaci per buche ed elettroni
- Energy gap
- Costante dielettrica ad alta frequenza
- Temperatura

Ottenibili tramite simulazioni a principi primi ma non argomento di tesi



# Simulazioni

## MAPbI<sub>3</sub>

Serie di simulazioni condotte per MAPbI<sub>3</sub> utilizzando in input i file prodotti dal software QUANTUM ESPRESSO e parametri derivanti da precedenti pubblicazioni

$$m_h[\text{a.u.}] = 0.25$$

$$m_e[\text{a.u.}] = 0.19$$

$$E_g[\text{eV}] = 1.67$$

$$\epsilon_\infty = 7.08$$

$$T[\text{K}] = 300$$

$$\mu_h[\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}] = 54.81$$

$$\mu_e[\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}] = 82.74$$

# Simulazioni

## Masse efficaci

La massa efficace per elettrone o buca ha effetto solo sulla rispettiva mobilità

In entrambi i casi si ha

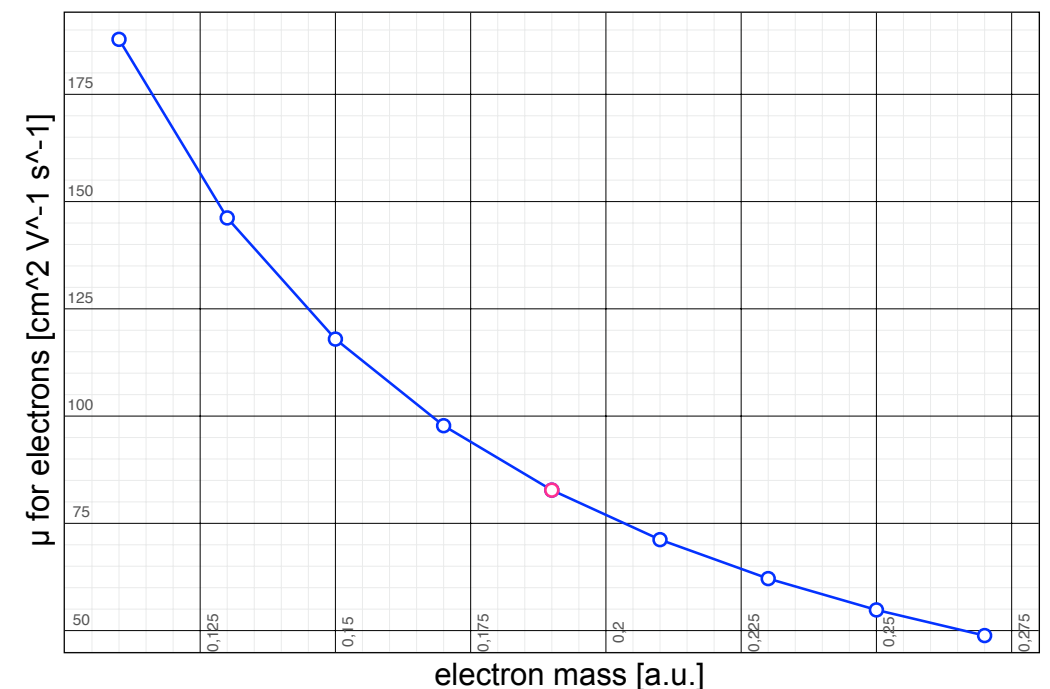
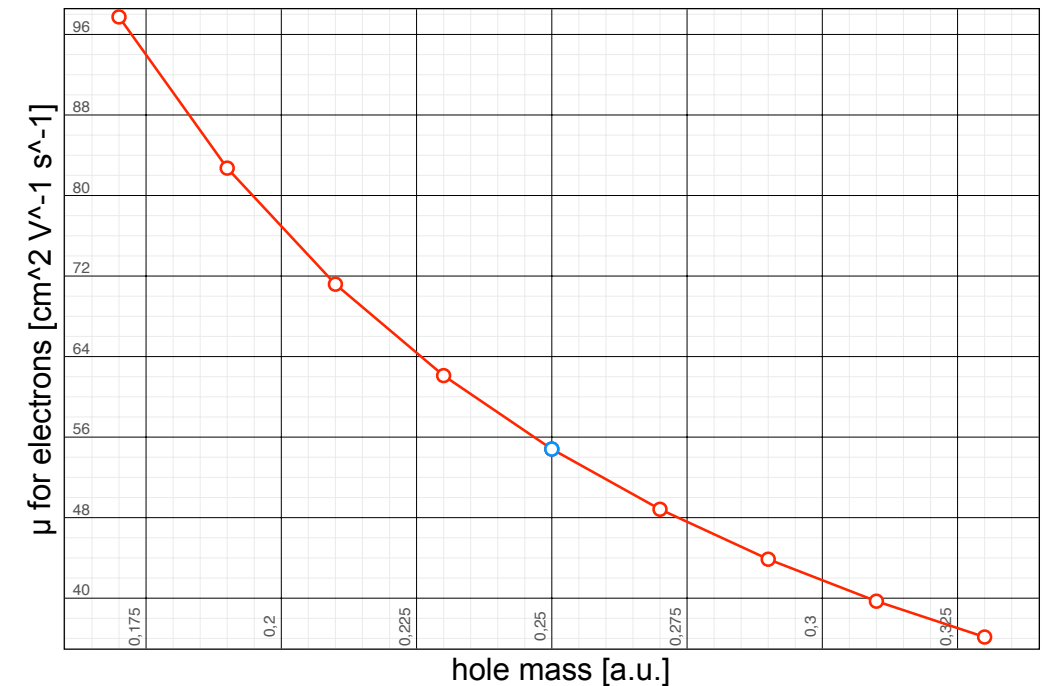
$$\mu_{e/h} = B m_{e/h}^A$$

con

$$A = -1.50 \pm 0.03$$

$$B = 6.9 \pm 0.3$$

Comportamento simmetrico



# Simulazioni

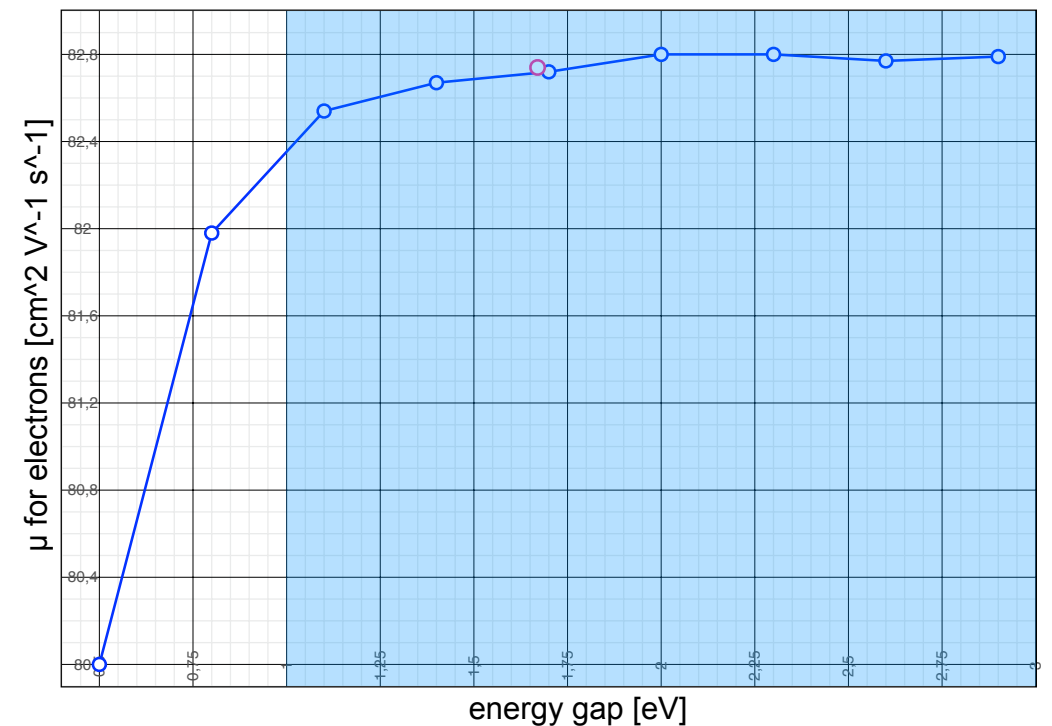
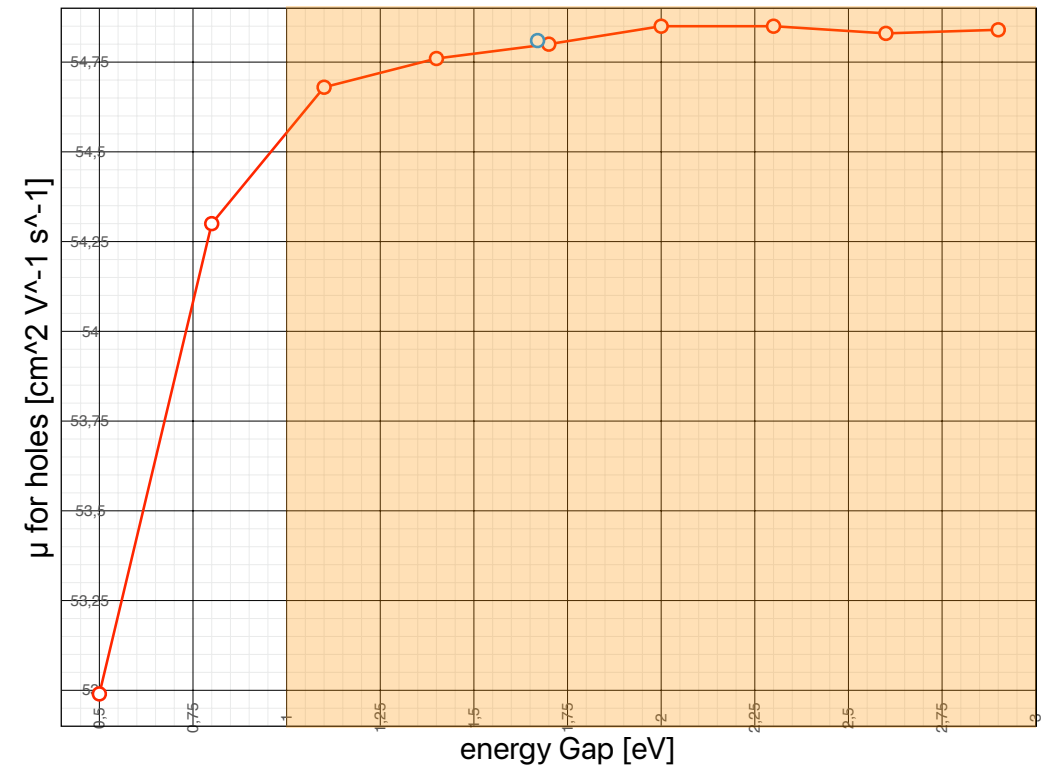
## Energy Gap

Per valori tipici di  $E_g$  si nota una dipendenza molto debole, questo perché

$$\omega_{gap} \gg \omega_f$$

motivo per cui anche imprecise simulazioni DFT portano a risultati soddisfacenti per le mobilità

NOTA: per  $E_g = 1,6$  eV  $\omega_{gap} \sim 2,4 \cdot 10^{15}$  Hz  
mentre  $10^{11} \text{ Hz} \leq \omega_f \leq 10^{14} \text{ Hz}$



# Simulazioni

## Costante dielettrica

La costante dielettrica modifica in modo lineare le mobilità

$$\mu_{e/h} = A_{e/h} \epsilon_{\infty} + B_{e/h}$$

con

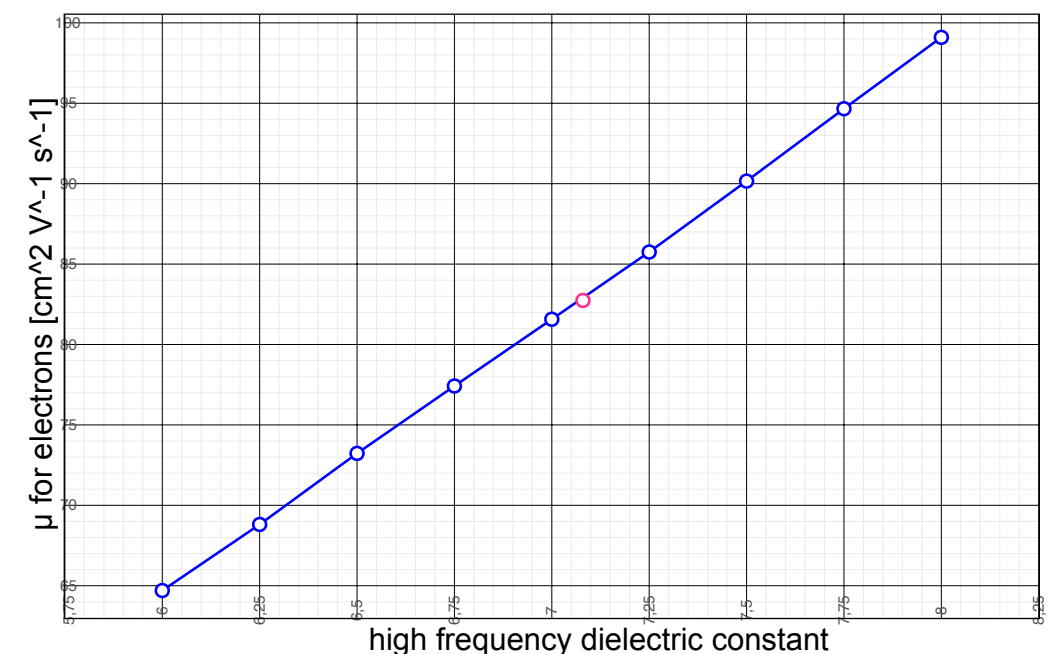
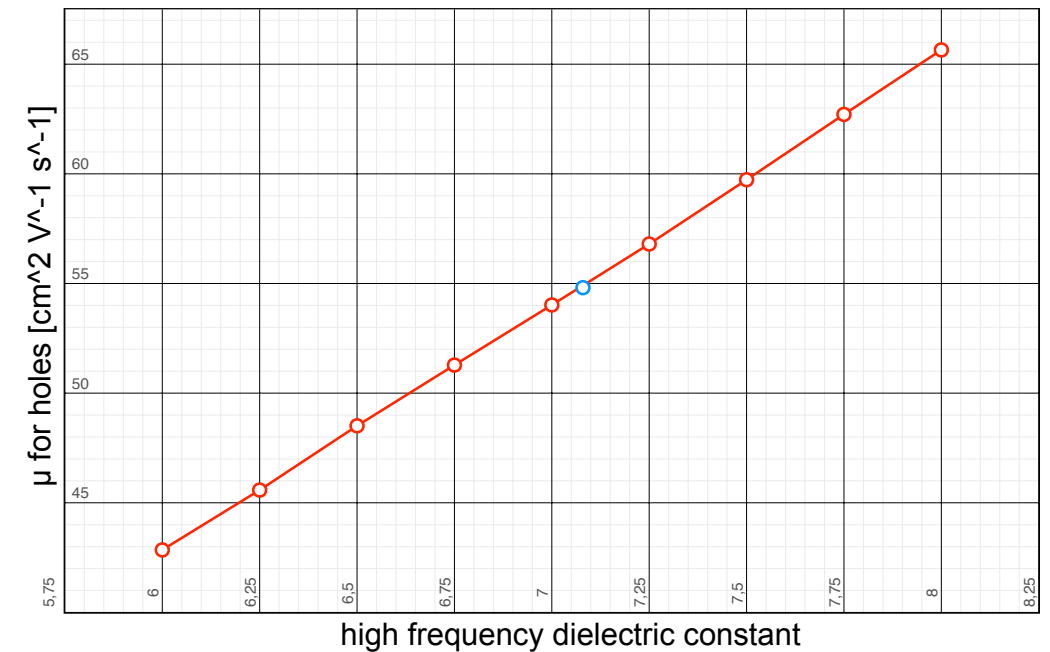
$$A_h = 11.37 \pm 0.05$$

$$B_h = -25.5 \pm 0.4$$

$$A_e = 17.16 \pm 0.09$$

$$B_e = -38.4 \pm 0.6$$

la mobilità elettronica è maggiormente affetta



# Analisi vibrazioni

## Metodo

Tornando alla funzione dielettrica macroscopica

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{F_{el}^2}{\omega_{gap}^2 - (\omega + i\eta_{el})^2} + \sum_{n=1, N_{ph}} \frac{F_n^2}{\omega_n^2 - (\omega + i\eta_{ph})^2}$$

si analizza ora

$$F_n^2 = \sum_{i=1}^3 \left( \sum_{I=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^3 \frac{4\pi}{3V} \frac{Z_{iIj} u_{Ij}^n}{\sqrt{M_I}} \right)^2$$

**i** direzione di polarizzazione  
**j** direzione cartesiana  
**I** indice atomico  
**n** indice di modo

Agendo sui vettori  $u_{ij}^n$  è possibile escludere specie atomiche dai moti vibrazionali → **Software dedicato**

# Analisi vibrazioni

## Risultati

L'esclusione di atomi porta sempre a una maggiore mobilità per ridotto scattering

Componente organica (H,C,N) e metallo hanno impatto trascurabile

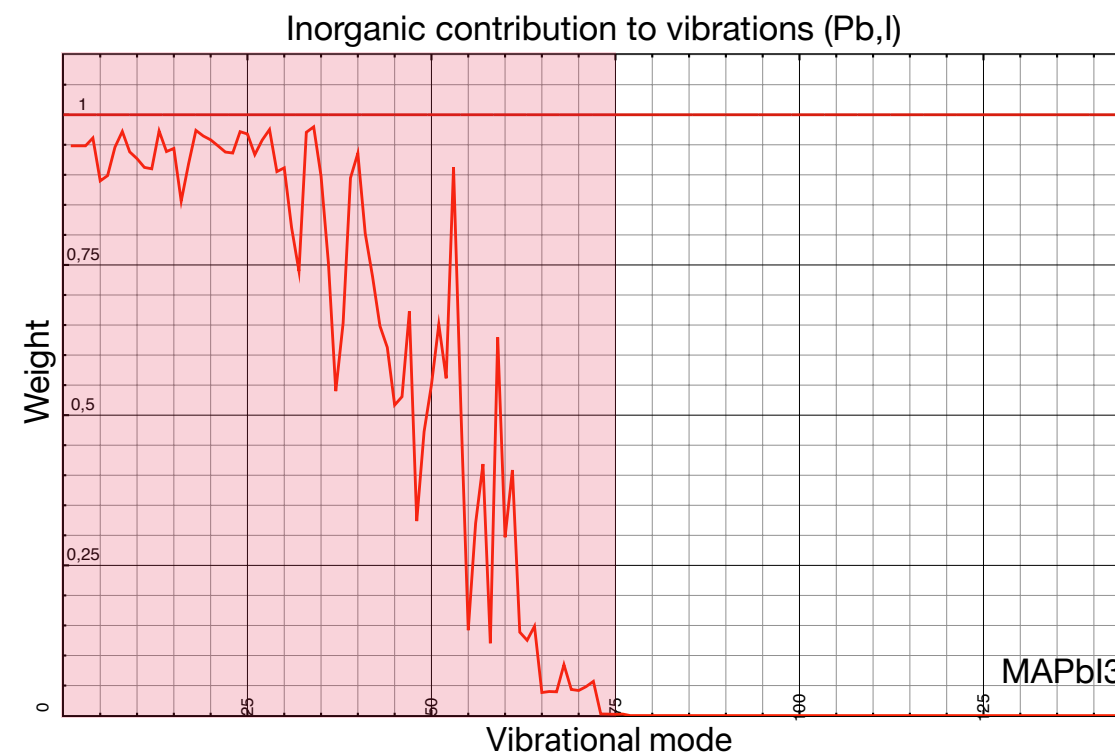
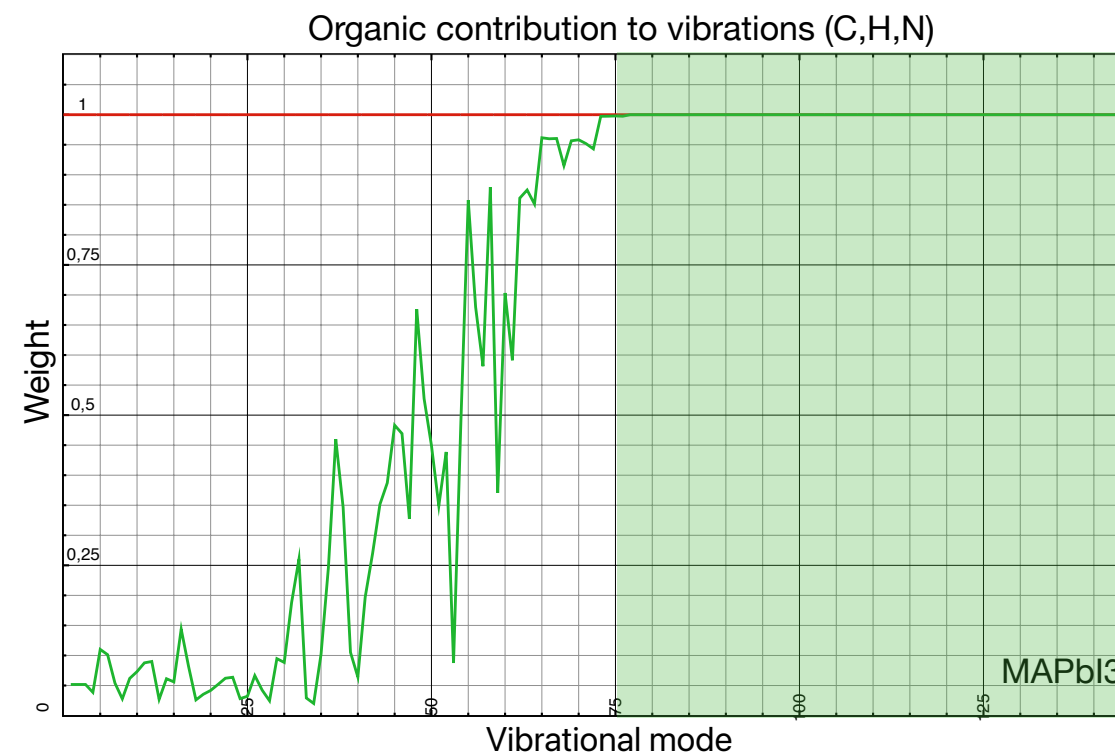
Componente inorganica (Pb,I) ha un contributo molto maggiore alla somma delle parti (Pb + I)

	<b>MAPbI<sub>3</sub></b>		%
	Hole	Electron	
<b>Original</b>	49.45	74.80	+0.00%
<b>No Organic</b>	50.82	76.71	+2.66%
<b>No Metal</b>	51.64	77.96	+4.32%
<b>No Halide</b>	59.10	89.20	+19.38%
<b>No H + M</b>	92.18	150.88	+94.05%

# Analisi vibrazioni

## Risultati

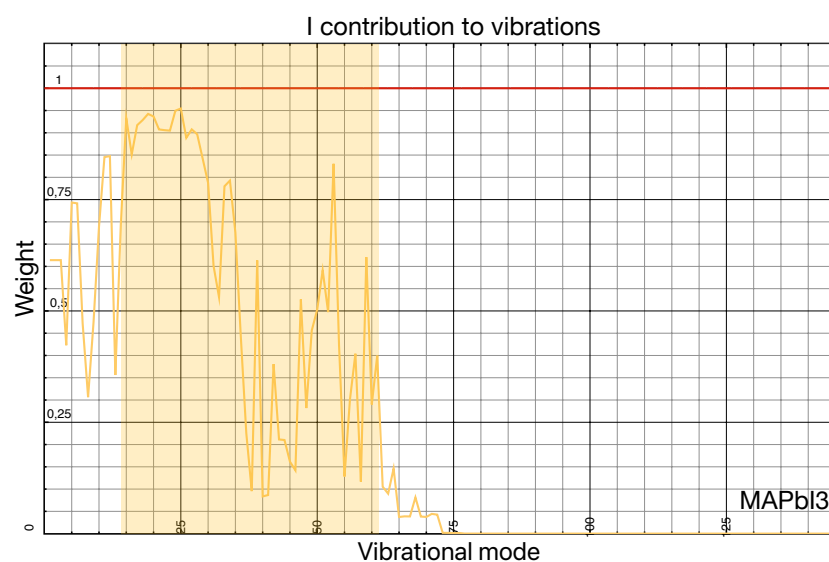
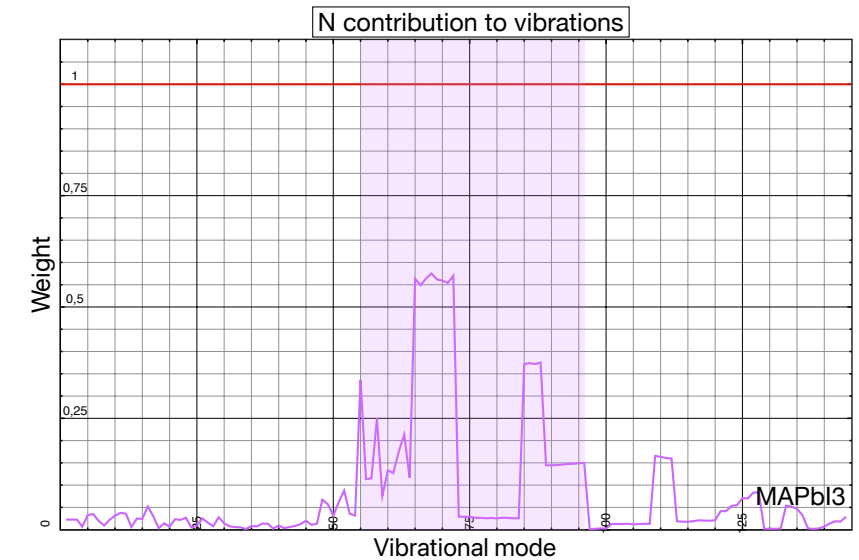
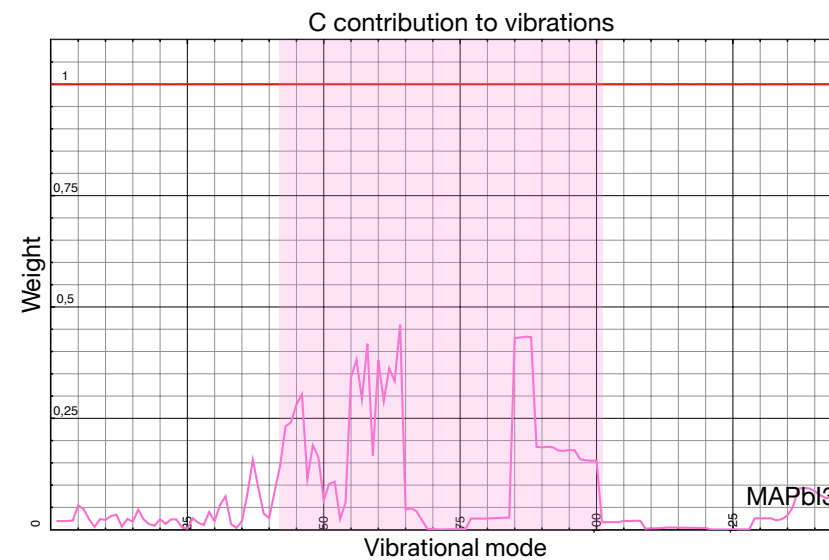
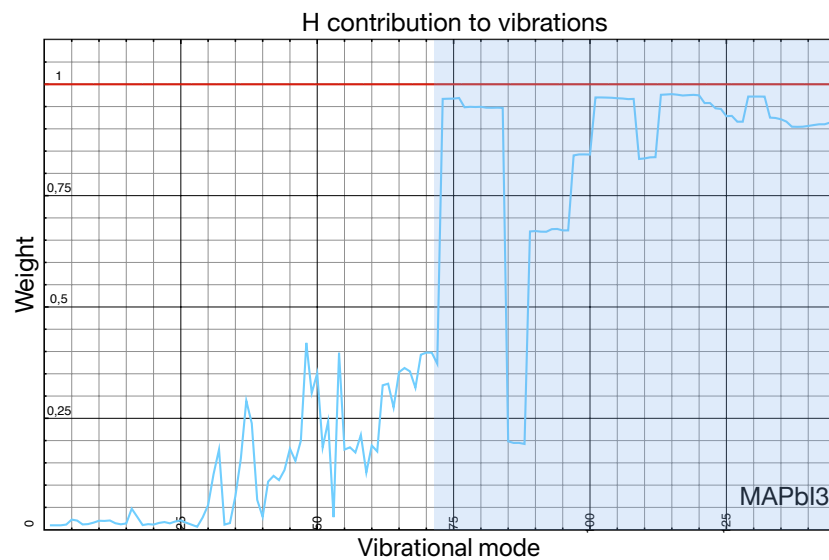
	<b>MAPbI<sub>3</sub></b>	
	Hole	Electron
<b>Original</b>	49.45	74.80
<b>No Organic</b>	50.82	76.71
<b>No Metal</b>	51.64	77.96
<b>No Halide</b>	59.10	89.20
<b>No H + M</b>	92.18	150.88



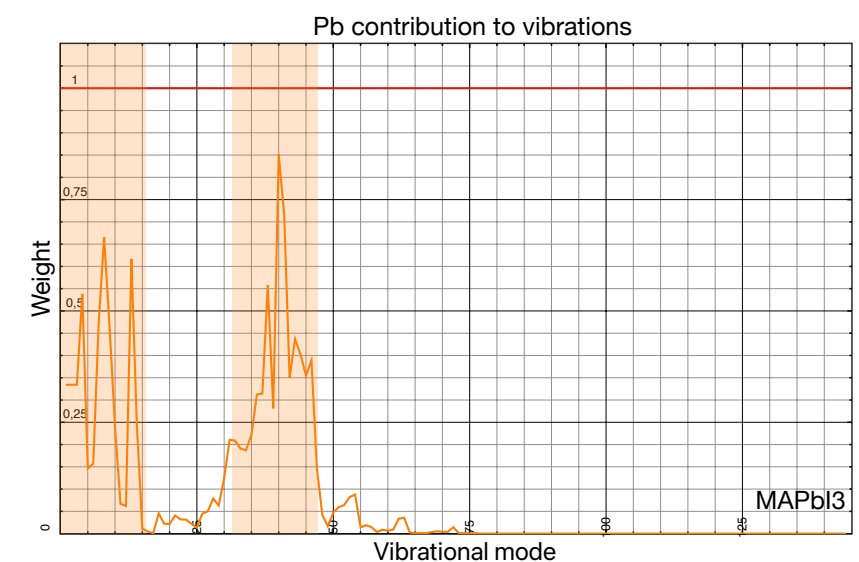


# Analisi vibrazioni

## Risultati



Atomo	Massa [a.u.]
H	1.008
C	12.011
N	14.007
I	126.9
Pb	207.2



Possibile correlazione tra massa atomica e contributo nelle frequenze di oscillazione

# Conclusioni

## e spunti per studi futuri

Modi a bassa frequenza maggiormente responsabili per scattering

### **Ipotesi**

Legame Pb-I?

Massa Pb-I?

Altro?

**Necessari studi più approfonditi**

# Analisi vibrazioni

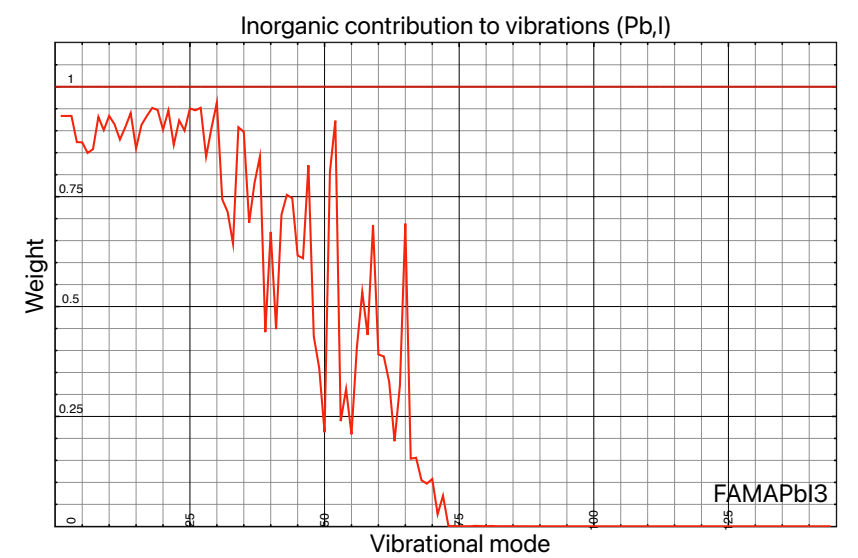
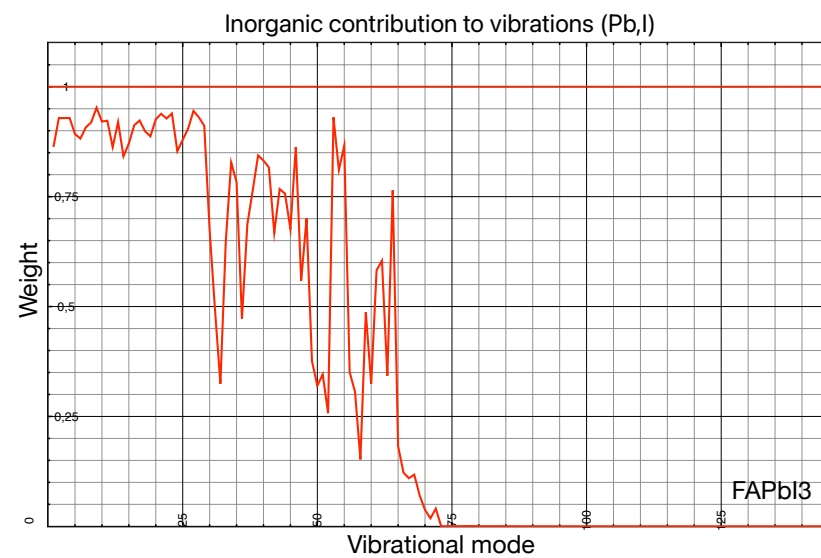
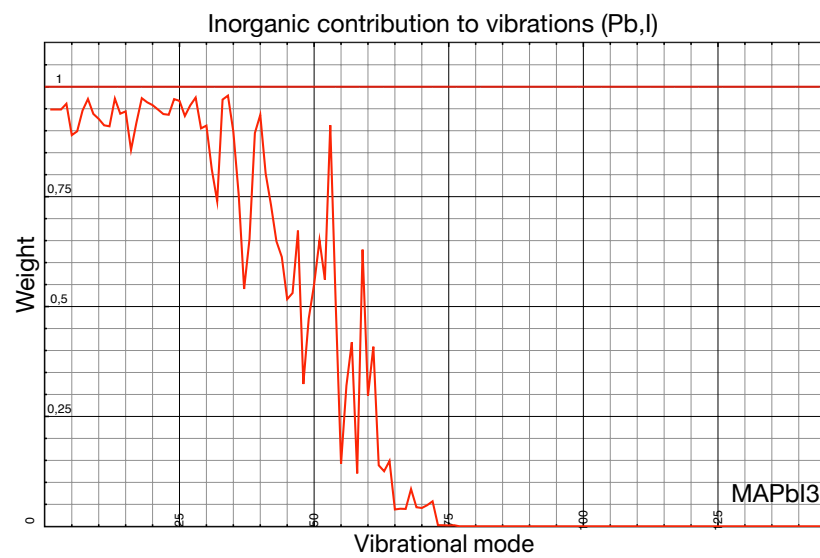
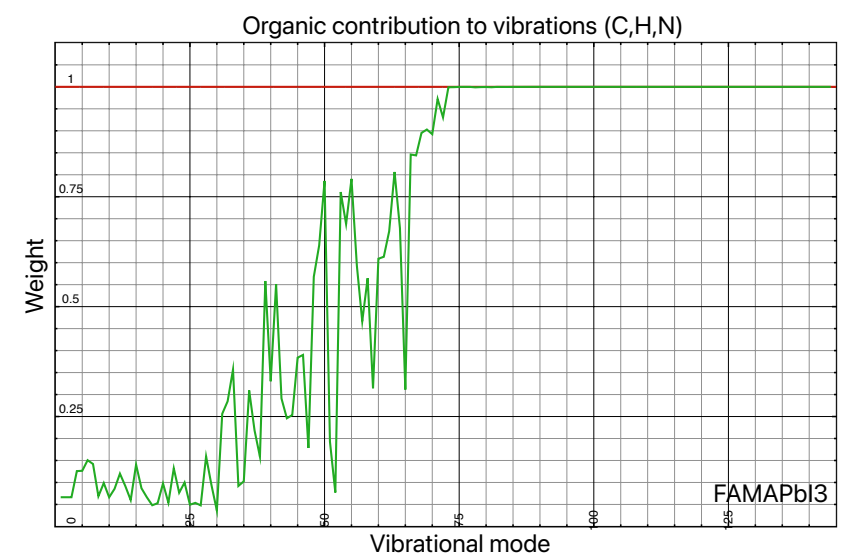
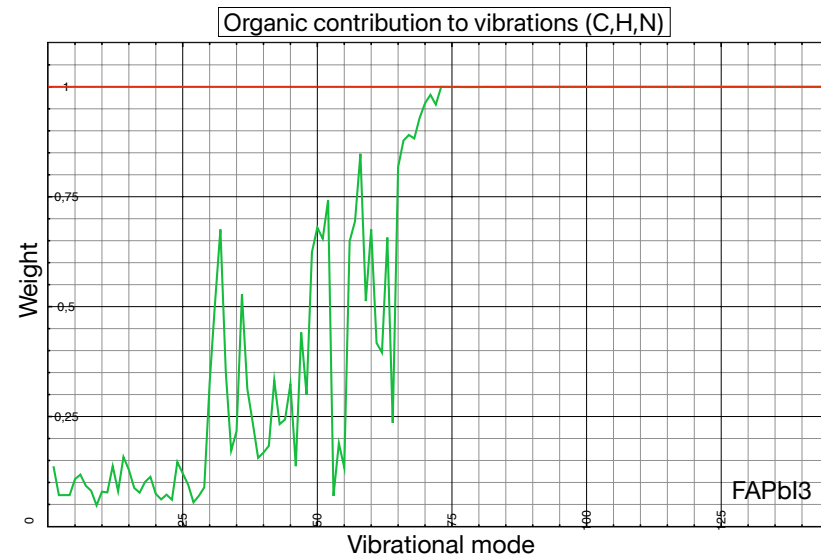
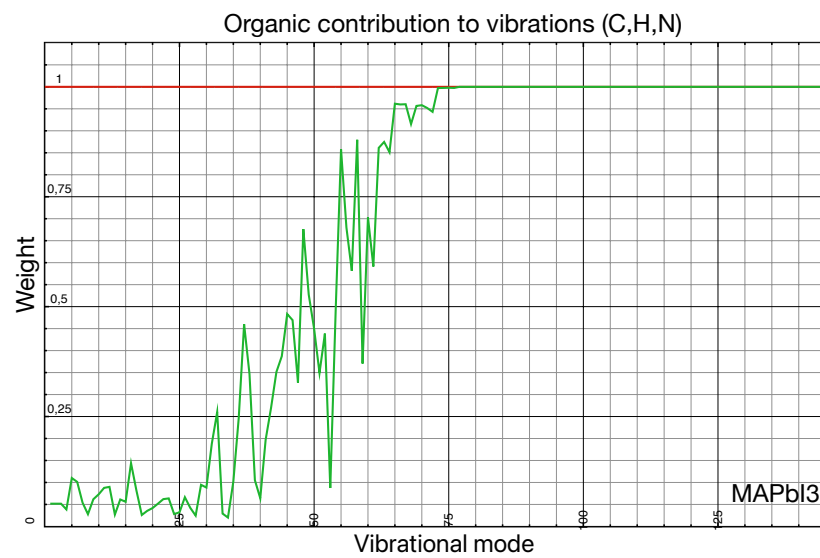
## Risultati

I risultati sono consistenti anche per gli altri composti analizzati

	<b>MAPbl<sub>3</sub></b>		<b>FAPbl<sub>3</sub></b>		<b>FAMAPbl<sub>3</sub></b>	
	Hole	Electron	Hole	Electron	Hole	Electron
<b>Original</b>	49.45	74.80	63.67	91.98	57.17	84.50
<b>No Organic</b>	50.82	76.71	66.89	96.62	60.80	89.95
<b>No Metal</b>	51.64	77.96	70.07	101.23	62.66	92.60
<b>No Halide</b>	59.10	89.20	78.35	113.18	71.11	105.08
<b>No H + M</b>	92.18	150.88	111.95	161.97	98.13	145.00

# Analisi vibrazioni

## Risultati



**Grazie per l'attenzione**

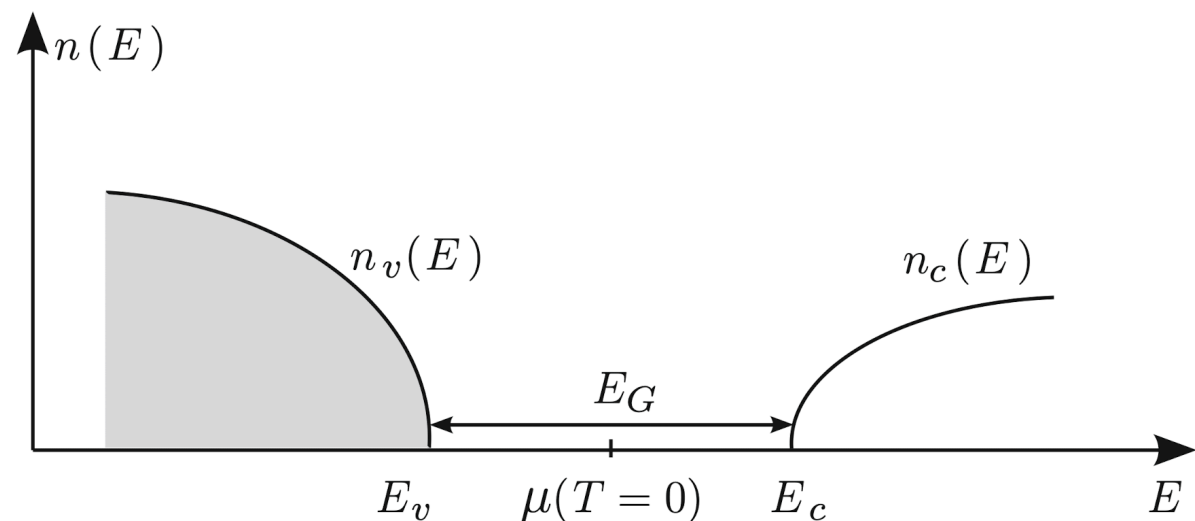
**Backup slides**

# Mobilità dei portatori

Per il calcolo della mobilità viene utilizzata l'equazione di Boltzmann nell'approssimazione del tempo di rilassamento

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \frac{\vec{F}}{\hbar} + \frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{f - f_0}{\tau}$$

Vengono considerate solamente la banda di valenza più energetica e quella di conduzione meno energetica in approssimazione parabolica





# Mobilità dei portatori

La mobilità si ottiene mediando gli elementi diagonali di

$$\mu_{v/c,\alpha\alpha} = \frac{-e}{\tilde{N}_{v/c}(T)} \sum_{v/c=1, N_{v/c}} \int dk v_{v/c,\alpha}^2(k) \tau_{v/c}(k) \frac{\partial f_{v/c,k}}{\partial E_{v/c,k}}$$

con

$$v_{v/c,k} = \frac{\hbar k}{m_{h/e}}$$

$$f_{v,k} = \frac{1}{e^{(\mu(T) - E_{vk}/k_B T)} + 1}$$

$$f_{c,k} = \frac{1}{e^{(E_c(k) - \mu(T))} + 1}$$

Il tempo di rilassamento viene estratto da considerazioni quantistiche non oggetto di tesi

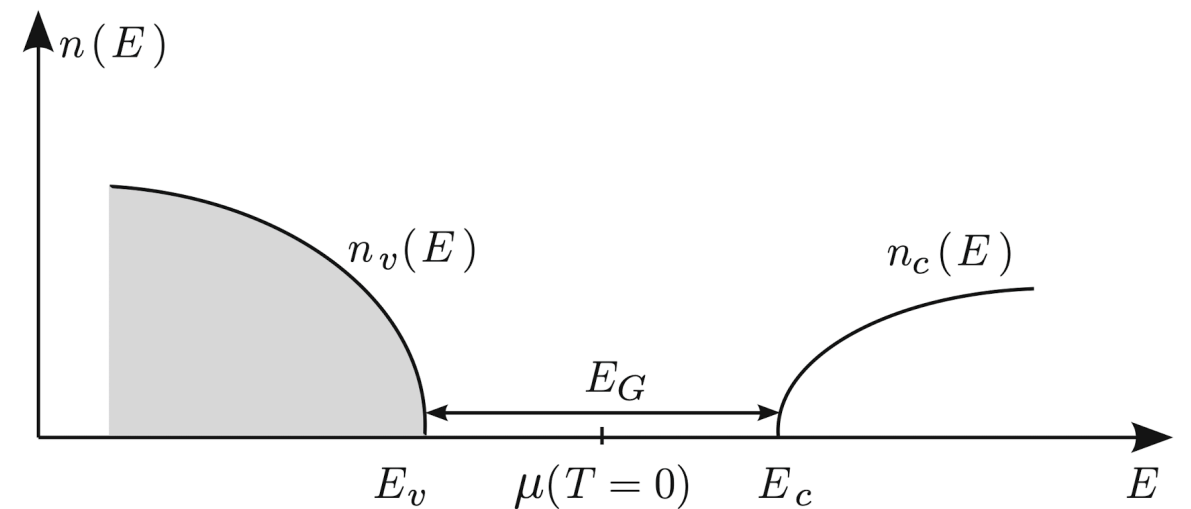
# Mobilità dei portatori

$$\mu_{v/c,\alpha\alpha} = \frac{-e}{\tilde{N}_{v/c}(T)} \sum_{v/c=1, N_{v/c}} \int dk v_{v/c,\alpha}^2(k) \tau_{v/c}(k) \frac{\partial f_{v/c,k}}{\partial E_{v/c,k}}$$

$$\tilde{N}_{v/c}(T) = N_{v/c}(T) e^{\pm(E_{v/c} - \mu(T))/k_B T}$$

$$N_{v/c} = \sum_{v/c=1, n_{v/c}} \frac{\sqrt{\pi}}{8\pi^2} (2m_{h/e} k_B T)^{3/2}$$

$$\mu(T) = \frac{1}{2}((E_c + E_v) + k_B T \ln \frac{N_v(T)}{N_c(T)})$$



# Vibrazioni fononiche

$$F_n^2 = \sum_{i=1}^3 \left( \sum_{I=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^3 \frac{4\pi}{3V} \frac{Z_{iIj} u_{Ij}^n}{\sqrt{M_I}} \right)^2$$

$$Z_{Iij} \propto \left. \frac{\partial P_j}{\partial x_{iI}} \right|_{\epsilon=0} \quad \text{Born effective charge}$$