

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
IQ- INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

SILVIA LETICIA FERNANDES

**DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES DE
PEROVSKITA BASEADAS EM FILMES DE ÓXIDOS
NANOESTRUTURADOS**

ARARAQUARA

2016

SILVIA LETICIA FERNANDES

**DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES DE
PEROVSKITA BASEADAS EM FILMES DE ÓXIDOS
NANOESTRUTURADOS**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Ciência e Engenharia dos Materiais, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Zaghete Bertochi e co-orientação do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff.

ARARAQUARA

2016

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE SILVIA LETICIA FERNANDES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 27 dias do mês de abril do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Unesp/Araraquara, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof^a Dr^a MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI - Orientador(a) do(a) Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química de Araraquara, Prof^a Dr^a TALITA MAZON do(a) Ministério da Ciência e Tecnologia / Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer - CTI, Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof^a Dr^a CLÁUDIA LONGO do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química / Universidade Estadual de Campinas, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de SILVIA LETICIA FERNANDES, intitulada **Desenvolvimento de células solares de perovskita baseadas em filmes de óxidos nanoestruturados**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof^a Dr^a MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI


Prof^a Dr^a TALITA MAZON


Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES


Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI


Prof^a Dr^a CLÁUDIA LONGO

Fernandes, Silvia Letícia.

Desenvolvimento de células solares de perovskita baseadas em filmes de óxidos nanoestruturados/ Silvia Letícia Fernandes, 2016

132 f. : il.

Orientador: Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Co-orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Araraquara, 2016

1. Células solares. 2. Iodeto de chumbo e metilamônio. 3. Perovskitas. 4. Pentóxido de nióbio I. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Química. II. Título.

À minha filha Gabriela, ao meu esposo Matheus e aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Desafio tão grande quanto escrever essa tese foi utilizar apenas duas páginas para agradecer as pessoas que fizeram parte da minha trajetória de 10 anos dedicados a Ciências Exatas e em especial, à Química.

O início da carreira acadêmica é a fase onde se molda o caráter do ser humano e profissional que se formará. O meu aprendizado se deu da melhor forma possível, através de uma pessoa especial, de caráter inquestionável, Prof^a Dr^a. Alejandra Hortência Miranda González, a quem eu gostaria de agradecer imensamente: pela primeira oportunidade e confiança, por ter me escolhido como aluna e me proporcionado a minha primeira bolsa de pesquisa científica; que foi o primeiro passo de muitos que vieram posteriormente. E também foi quem me encaminhou a Prof^a Dr^a Maria Aparecida Zaghete, com quem eu passaria os meus próximos 6 anos fazendo Ciências.

À minha querida professora, educadora e a quem eu considero uma amiga, Prof^a Dr^a Maria Aparecida Zaghete Bertochi, meus mais sinceros agradecimentos. Palavras não conseguem traduzir a gratidão que eu tenho, mas que essas linhas possam fazer com que a Professora sinta o respeito e a admiração que eu tenho por você. Obrigada.

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, co-orientador e também responsável por este trabalho, que me acolheu em seu laboratório e me proporcionou este estudo com células solares. Agradeço também ao Prof. Dr. Frank Alain Nüesch, que me recebeu na Suíça e me proporcionou o estágio sob sua supervisão no EMPA-Laboratório Federal Suíço de Ciência dos Materiais e Tecnologia.

A parte da minha vida acadêmica, meus agradecimentos aos meus pais. Vocês foram meu apoio nos inúmeros tropeços encontrados no decorrer dessa caminhada. Sempre

presentes, e me incentivando, desde a graduação, passando pelo mestrado e até o doutorado. E sinto que enquanto estiverem aqui estarão me apoiando.

Meus agradecimentos mais profundos vão para as pessoas mais importantes da minha vida: Gabriela e Matheus. Não por serem apenas filha e esposo, mas por terem compartilhado comigo todos os dias de trabalho dessa tese. Essa é a nossa tese. Esses são “nossos” resultados, esse foi o “nosso” desafio, foi o “nosso” sofrimento, foram as “nossas” alegrias, o “nosso” trabalho. Considerem-se doutores. Obrigada por todo amor e carinho que vocês me proporcionam diariamente.

Estendo meus agradecimentos a todos os colegas Bruna, Guilhermina, Gisane, Glenda, Daniela, Karina, João Costa, Gustavo, João Victor, Marco, Osvaldo, Mirko, Anna, Mohammed, Surendra e a todos os que participaram direta e indiretamente do desenvolvimento desse trabalho.

Finalmente, meus agradecimentos à Fapesp- Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo instituição, pelo apoio financeiro.

O meu mais sincero, *obrigada*.

FERNANDES, S. L., **Desenvolvimento de Células Solares de Perovskita Baseadas em Filmes de Óxidos Nanoestruturados** 2016. 132 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais), UNESP, Instituto de Química, Araraquara, 2016.

RESUMO

O desenvolvimento das células solares de perovskita foi acompanhado por uma revolução no campo dos dispositivos fotovoltaicos. Células solares de perovskita atingiram eficiências de conversão de energia maiores que 21% em apenas 5 anos após sua descoberta, colocando-as em competição com as células solares comerciais de silício. Apesar de promissores, os dispositivos de perovskita enfrentam desafios que impedem sua comercialização, sendo o maior deles o problema de estabilidade. Nesse âmbito, a presente tese teve como principal foco o desenvolvimento de células solares de perovskita baseadas em filmes nanoestruturados de Nb₂O₅ e TiO₂, visando melhor compreensão do funcionamento desses dispositivos a fim de se obter a solução dos problemas hoje enfrentados. Os resultados obtidos mostram eficiências maiores que 13% para o sistema: filme compacto de Nb₂O₅/ filme mesoporoso de TiO₂/ CH₃NH₃PbI₃; e eficiências tão elevadas quanto 15% para sistema usando filme compacto e mesoporoso de TiO₂/ CH₃NH₃PbI₃. As melhores células solares montadas com filmes compactos de Nb₂O₅ apresentaram correntes de curto circuito de 19 mA/cm², tensão de circuito aberto de 960 mV, fator de preenchimento de 75% e eficiências de 13%. Para as células formadas com filmes de compactos de TiO₂ foram obtidas correntes de curto circuito de 20 mA/cm², tensão de circuito aberto de 1V, fator de preenchimento de 70% e eficiências de 15%. A estabilidade dos dispositivos e a presença de histerese nas curvas de tensão-corrente foram estudadas variando parâmetros como a composição da camada compacta (TiO₂ *versus* Nb₂O₅), a espessura dessa camada; assim como o método de síntese utilizado para preparar os filmes de perovskita (método de deposição sequencial *versus* método de

engenharia dos solventes). De maneira geral, os resultados mostraram que células solares preparadas com filmes de Nb_2O_5 de 50 nm em conjunto com a perovskita preparada pelo método de deposição sequencial resultaram em dispositivos sem histerese e com maior estabilidade do que os preparados com filmes de TiO_2 ou mais espessos que 50nm.

Palavras chaves: Células solares, iodeto de chumbo e metil-amônio, perovskita, pentóxido de nióbio.

FERNANDES, S. L., **Development of Perovskite Solar Cells Based in Nanostructured Oxides Films** 2016. 132 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais), UNESP, Instituto de Química, Araraquara, 2016.

ABSTRACT

The development of perovskite solar cells was accompanied by a revolution in the photovoltaics field. Perovskite solar cells have reached higher energy conversion efficiencies of 21% in just 5 years after its discovery, putting them in competition with commercial silicon solar cells. Although promising, the perovskite devices face some challenges which delay their commercialization, and one of most important is the stability. In this context, the present thesis intended the development of perovskite solar cells based on nanostructured films of Nb₂O₅ and TiO₂, in order to better understand the functioning of these devices. Efficiencies up to 13% were obtained for the system composed of: compact Nb₂O₅ / mesoporous TiO₂/ CH₃NH₃PbI₃ and efficiencies as high as 15% for compact system using compact TiO₂/ mesoporous TiO₂/ CH₃NH₃PbI₃. The best solar cells prepared using compact Nb₂O₅ films showed a short circuit current of 19 mA/cm², open circuit voltage of 900 mV, fill factor of 75% and 13% of efficiency. Devices prepared using compact TiO₂ films reached short circuit current of 20 mA/cm², open circuit voltage of 1V, fill factor of 70% and 15% of efficiency. The stability of the devices and the presence of current-voltage hysteresis were studied by changing parameters such as the composition and the thickness of the compact layer (TiO₂ vs. Nb₂O₅), as well as the synthesis method used to prepare the perovskite films (sequential deposition method vs solvent-engineering method). Overall, the results showed that solar cells prepared with 50 nm Nb₂O₅ film in combination with perovskite prepared by sequential deposition method have resulted in devices without hysteresis and greater stability than those prepared with TiO₂ films or thicker than 50nm.

Key words: Solar cells, methylammonium lead iodide, perovskite, niobium pentoxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espectro eletromagnético da luz em função do comprimento de onda.....	24
Figura 2: Espectro de radiação solar.....	25
Figura 3: Esquema ilustrando o funcionamento de uma célula solar.....	27
Figura 4: Representação esquemática da montagem da CSSC.....	29
Figura 5: Evolução da eficiência de diferentes tipos de dispositivos ao longo dos anos	31
Figura 6: Estrutura perovskita ideal ABX_3	32
Figura 7: Estrutura do cristal de perovskita cúbica e hexagonal	34
Figura 8: Esquema ilustrando a transferência de elétrons entre perovskita e TiO_2 e a impossibilidade de transferência de elétrons entre Al_2O_3 e a perovskita devido a posição do band gap dos materiais.	37
Figura 9: Esquema representando as diferentes estruturas em que as células solares de perovskitas são montadas.	39
Figura 10: Representação da molécula de Spiro-OMeTAD.....	48
Figura 11: Exemplo de curva $I - V$ de uma célula solar sob iluminação.	49
Figura 12: FF extraído da curva de $I - V$	50
Figura 13: Fluxograma da síntese Pechini da solução precursora de zinco.	56
Figura 14: Substratos de vidro/FTO com a camada semente de ZnO amarrados com fita de teflon para serem pendurados no copo reator.	57
Figura 15: Etapas do método de engenharia do solvente usado para deposição de perovskita.	59
Figura 16: Arquitetura das células solares perovskita a) esquema ilustrativo da montagem da célula e b) célula montada no laboratório.....	60

Figura 17: Medidas de perfilometria dos filmes depositados por <i>sputtering</i> para tempos de deposição de: a) 8, b) 15, c) 30 e d) 40 minutos.....	66
Figura 18: DRX do substrato padrão de vidro/FTO (traço vermelho) e do filme de Nb ₂ O ₅ depositado por <i>sputtering</i> sobre substrato de vidro/FTO (traço preto).....	67
Figura 19: DRX do filme de Nb ₂ O ₅ sobre substrato de vidro/FTO tratado termicamente a 500 °C em forno mufla, * são difrações pertencentes ao FTO.	68
Figura 20: Imagens de FEG-MEV dos filmes de Nb ₂ O ₅ tratados termicamente à 500°C depositados sobre FTO.	69
Figura 21: Medidas de EDX dos filmes de Nb ₂ O ₅	69
Figura 22: Imagens de microscopia confocal do filme de Nb ₂ O ₅	70
Figura 23: a) Curva de transmitância x lambda, b) band gap calculado do filme de Nb ₂ O ₅ de 220 nm de espessura c) band gap do Nb ₂ O ₅ obtido da literatura.....	71
Figura 24: Espectros de transmitância dos filmes de Nb ₂ O ₅ com diferentes espessuras depositados sobre vidro/FTO.	72
Figura 25: Imagem de MEV (a) e microscopia confocal (b) do filme mesoporoso de TiO ₂ . ..	73
Figura 26: Difração de raios-X dos filmes de perovskita depositados pelo método de deposição sequencial sobre TiO ₂ mesoporoso.....	75
Figura 27: Imagens de FEG-MEV do filme de perovskita (deposição sequencial) depositado sobre TiO ₂ mesoporoso e tratado termicamente à 100°C por 10 minutos.....	75
Figura 28: Difração de raios-X do filme de perovskita depositado pelo método solvente-engenharia.....	76
Figura 29: Imagens de MEV dos filmes de CH ₃ NH ₃ PbI ₃ depositados pelo método de solvente-engenharia e tratados termicamente à 100°C por: a) 30 min. e b) 1 h (45%).	78
Figura 30: Medidas de perfilometria dos filmes de CH ₃ NH ₃ PbI ₃ : a) solução de 45% de CH ₃ NH ₃ PbI ₃ em DMSO e b) solução de 45% de CH ₃ NH ₃ PbI ₃ em DMSO.....	79

Figura 31: Filmes de perovskita tratados termicamente à 100°C durante 1 hora a) 45% e b) 55% de CH ₃ NH ₃ PbI ₃ em DMSO.....	79
Figura 32: MEV dos filmes de perovskita feitos por: a) deposição sequencial e b) método solvente-engenharia.	80
Figura 33: Microscopia por AFM do filme de Spiro-OMeTAD sobre o conjunto: vidro, FTO, Nb ₂ O ₅ , TiO ₂ e perovskita: a) 2D e b) 3D.	81
Figura 34: Esquema representando as células solares de perovskitas feitas com diferentes filmes compactos: a) TiO ₂ e b) Nb ₂ O ₅	82
Figura 35: Imagens de FEG-MEV da sessão transversal da célula solar de perovskita.....	82
Figura 36: Curvas <i>J - V</i> e efeito de histerese em função da espessura dos filmes de Nb ₂ O ₅ : a) 40 nm, b) 70 nm, c) 110 nm e d) 220 nm. As setas indicam o sentido da tensão aplicada.	84
Figura 37: Resistencia das CSPs em função da espessura da camada compacta de Nb ₂ O ₅	85
Figura 38: Esquema representado o efeito de histerese encontrado nos dispositivos baseados em Nb ₂ O ₅	87
Figura 39: Curvas de <i>J - V</i> dos dispositivos feitos com diferentes espessuras de óxido de titânio: a) ~40 nm; b) de ~70 nm; C) ~110 nm e d) de ~220 nm.	89
Figura 40: Dependência da histerese em função da espessura dos filmes Nb ₂ O ₅ e TiO ₂	90
Figura 41: IPCE dos dispositivos baseadas em Nb ₂ O ₅ com espessuras de 40, 70, 110 e 220 nm.	91
Figura 42: Curvas de <i>J - V</i> dos dispositivos solares baseados em TiO ₂ e perovskitas preparadas com solução precursora de 45%.....	93
Figura 43: Curvas de <i>J - V</i> das células solares de perovskita baseadas em TiO ₂ e perovskitas preparadas com solução precursora de 55%.....	94
Figura 44: Curvas de <i>J-V</i> dos dispositivos feitos com perovskitas (45%) e filmes de Nb ₂ O ₅ de diferentes espessuras: a) 40 nm; b) de 70 nm; c) 110 nm e d) de 220 nm.	96

Figura 45: Dependência da histerese com a espessura dos filmes de Nb ₂ O ₅ nos dispositivos formados pela perovskita feita pelo método de engenharia do solvente com solução à 45%..	98
Figura 46: Esquema da estrutura da CSP baseada em TiO ₂ sem a camada mesoporosa.	99
Figura 47: Curvas de <i>I</i> - <i>V</i> da célula solar de perovskita baseada em TiO ₂ sem camada mesoporosa de TiO ₂	100
Figura 48: Curvas de <i>J</i> - <i>V</i> dos dispositivos preparados a) Nb ₂ O ₅ e b) TiO ₂ (40 nm).....	102
Figura 49: Design e alinhamento de banda dos materiais que compõem a célula solar de perovskita baseada em filmes compactos de Nb ₂ O ₅	106
Figura 50: Ilustração esquemática da transferência de carga nas CSPs explicando como ocorre o acúmulo ou não de cargas que promove a degradação do CH ₃ NH ₃ PbI ₃	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos reagentes e materiais utilizados	53
Tabela 2: Parâmetros das CSPs baseadas em filmes de Nb_2O_5 com diferentes espessuras	85
Tabela 3: Parâmetros extraídos das curvas $J - V$ dos dispositivos feitos usando filmes de TiO_2 com diferentes espessuras.....	89
Tabela 4: Parâmetros calculados dos dispositivos solares baseados em TiO_2	93
Tabela 5: Parâmetros calculados a partir das medidas de $I - V$ das CSPs baseadas em TiO_2 . .	94
Tabela 6: Parâmetros extraídos das medidas de $I - V$ das CSPs a base de Nb_2O_5	96
Tabela 7: Parâmetros calculados a partir das curvas $J - V$ das células solares baseadas em TiO_2	100
Tabela 8: Parâmetros calculados das $J-V$ dos dispositivos baseados em Nb_2O_5	103
Tabela 9: Parâmetros calculados a partir de curvas de $J-V$ dos dispositivos baseados em TiO_2	103

LISTA DE ABREVIATURAS

AM- Massa de ar

AFM- Microscopia de Força Atômica

BC- banda de condução

BV- banda de valência

CSP- Célula solar de perovskita

CSSC- Célula solar sensibilizada por corante

DTA- Análise térmica diferencial

DRX- Difractometria de raios-X

EQE- Eficiência Quântica Externa

EDX- Difração de elétrons

FF- Fator de preenchimento

FTO- Óxido de estanho dopado com flúor

HBL- camada bloqueadora de buracos

I- corrente

I_{mp} - Corrente medida na potência máxima

I_{sc} - Corrente de curto circuito

J_e - Fluxo de elétrons

J_h - Fluxo de buracos

J_{sc} - Densidade de corrente de curto circuito

IPCE- Incident Photon to Current Conversion Efficiency

MEV/FEG- Microscopia eletrônica de varredura com canhão de campo de elétrons

P_{max} - Potência Máxima

PCBM- ([6,6] fenil-C61- éster metílico de ácido butírico

P3HT- Poli-(3hexiltiofeno)

R_s - Resistencia em série

RMS- rugosidade de média da superfície

SAMS- Monocamada intermediária

TG- Termogravimetria

UV/vis- Ultravioleta/visível

UPS- Espectroscopia fotoelétrica no ultravioleta

V- tensão

V_{oc} - Tensão de circuito aberto

V_{mp} - Tensão medida na potência máxima

η - eficiência

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO.....	20
1. INTRODUÇÃO AS CÉLULAS SOLARES	23
1.1 Introdução.....	23
1.2 Espectro solar	24
1.3 Contexto histórico dos dispositivos fotovoltaicos	26
1.4 Células solares de perovskita.....	32
1.5 Propriedades óticas e eletrônicas do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	34
1.6 Funcionamento das células solares de perovskita	35
1.7 Substrato de vidro recoberto com camada condutora de $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ (FTO).....	42
1.8 Camada transportadora de elétrons.....	43
1.9 Camada mesoporosa de óxido metálico	46
1.10 Camada transportadora de buracos.....	47
1.11 Medidas de tensão versus corrente em dispositivos solares	49
2. MATERIAIS E MÉTODOS	53
2.1 Materiais	53
2.2 Metodologia.....	54
2.2.1 Preparação dos filmes compactos de Nb_2O_5	54
2.2.2 Filmes compactos de TiO_2	54
2.2.3 Camada mesoporosa de TiO_2 :	55
2.2.4 Síntese da camada semente de ZnO	55
2.2.5 Síntese dos nanofios de óxido de zinco	56
2.2.6 Síntese de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$:	57
2.2.7 Filmes de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:.....	58
2.2.8 Camada transportadora de buracos, Spiro-OMeTAD	59

2.2.9	Contato de ouro	60
2.2.10	Glove box.....	60
2.3	Caracterizações	61
2.3.1	Micro análise elementar.....	61
2.3.2	Análise térmica -Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	61
2.3.3	Difração de raios-X, DRX.....	62
2.3.4	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, MEV-FEG, com energia dispersiva de raios-X, EDX	62
2.3.5	Microscopia de força atômica, AFM.....	62
2.3.6	Microscopia confocal	62
2.3.7	Perfilometria	62
2.3.8	Absorção na região do ultravioleta visível, UV-Vis.....	63
2.3.9	Tensão-corrente, $I - V$	63
2.3.10	IPCE (<i>Incident Photon to Current Conversion Efficiency</i>)	63
3.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM FILMES DE Nb ₂ O ₅ e TiO ₂	66
3.1	Filmes compactos de pentóxido de nióbio, Nb ₂ O ₅	66
3.1.1	Filme mesoporoso de TiO ₂	72
3.1.2	Filmes de iodeto de chumbo e metil-amônio, CH ₃ NH ₃ PbI ₃	73
3.1.3	Camada transportadora de buracos de Spiro-OMeTAD.....	80
3.1.4	Caracterização dos dispositivos solares.....	81
3.1.5	Efeito de histerese nos dispositivos	86
3.1.6	Dispositivos construídos utilizando filmes de perovskitas produzidos pelo método de engenharia do solvente.....	92

3.1.7	Influência da camada mesoporosa no desempenho dos dispositivos	99
3.1.8	Estabilidade dos dispositivos.....	101
4.	CONCLUSÕES	109
5.	TRABALHOS FUTUROS	111
6.	ATIVIDADES CIENTÍFICAS REALIZADAS DURANTE O PERÍODO DE EXECUÇÃO DO PROJETO DE PESQUISA	112
6.1	Trabalhos publicados em anais de congressos científicos internacionais	112
6.2	Apresentação oral em congresso internacional	113
6.3	Publicações Científicas.....	113
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICE.....	122

APRESENTAÇÃO

Nossa geração vem enfrentando a escassez de recursos naturais e ameaças de alterações climáticas. Assim, uma drástica mudança nos nossos modelos de geração e consumo de energia faz-se necessário. A geração de energia fotovoltaica é uma excelente alternativa para solucionar parte desses problemas. Dentre os dispositivos fotovoltaicos, as células solares de perovskita é a tecnologia mais recente, a descoberta de seu potencial para geração de energia elétrica data de 2012, e eficiências tão elevadas quanto 21% já foram alcançadas, além disso, tem custo bastante reduzido por utilizar materiais baratos e fácil preparação. Assim, esta é uma tecnologia promissora para aplicação em larga escala e competitiva às células solares comerciais de silício.

A presente tese teve como foco principal o desenvolvimento de células solares de perovskitas. Os dispositivos foram construídas com uma camada de aceitadora de elétrons (TiO_2 ou Nb_2O_5), um filme mesoporoso de TiO_2 , um absorvedor de luz do tipo perovskita orgânico-inorgânico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ e sobre este um material orgânico transportador de buraco. A parte inovadora deste trabalho é o uso do Nb_2O_5 como camada aceitadora de elétrons. Quando iniciamos nosso trabalho, nenhum trabalho com células solares de perovskitas em conjunto com Nb_2O_5 havia sido publicado. Em 2015, contudo, surgiu o primeiro trabalho na literatura, contudo, além de menor eficiência do que a encontrada aqui, as células foram montadas seguindo estruturas diferentes das abordadas neste trabalho.

O princípio dessa célula baseia-se na absorção da luz solar pelo material de perovskita e posterior separação e transporte das cargas geradas. Assim, a compreensão dos mecanismos que rege o funcionamento das células solares de estado de perovskita é, então, de importância fundamental e acessível por meio de técnicas de caracterização dos materiais e dispositivos.

No primeiro capítulo dessa tese são apresentados os aspectos fundamentais da fotoquímica, em conjunto com a revisão dos principais princípios de funcionamento de

células solares de perovskita, assim como o contexto histórico do desenvolvimento desses dispositivos.

No capítulo 2 são descritas as matérias e métodos utilizados no desenvolvimento da tese, além das condições experimentais usadas para estudar estes sistemas. As principais realizações desta tese são apresentadas no Capítulo 3, onde é possível ter acesso aos resultados obtidos neste trabalho.

Os resultados obtidos aqui são frutos de uma parceria entre o LIEC-Araraquara (Laboratório Interdisciplinar de Eletrocêrâmica) sob a coordenação da Prof. Dr. Maria Aparecida Zaghete, o LNMD (Laboratório de novos materiais e dispositivos) sob a coordenação do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, e o EMPA (Laboratório Federal Suíço para ciência e tecnologia dos materiais) sob a coordenação do Prof. Dr. Frank Nüesch. A maioria dos filmes foi preparada e caracterizada no LIEC e LNMD, enquanto as células solares foram montadas e caracterizadas no EMPA.

A maior contribuição deste trabalho para a ciência são as conclusões obtidas. Mostramos que o pentóxido de nióbio é um excelente material aceitador de elétrons para ser usado em células solares de perovskita com excelente desempenho e melhorias na estabilidade dos sistemas. Dispositivos que, com eficiências tão elevadas, são candidatos promissores para aplicação em larga escala, solucionando parte dos problemas envolvidos na produção de energia de forma limpa e abundante.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO ÀS CÉLULAS

SOLARES

1. INTRODUÇÃO ÀS CÉLULAS SOLARES

1.1 Introdução

O cenário mundial mostra que a dependência da produção de energia a partir dos combustíveis fósseis já ultrapassa os 80% (“Key world energy statistics 2011.”, 2011). No entanto, as reservas de combustíveis fósseis que atualmente abastecem o mercado não irão acompanhar a crescente demanda por energia, pois, por ser um tipo de energia de fonte não renovável, suas reservas são limitadas. Porém o problema não se limita apenas a quantidade de recursos disponíveis, mas principalmente à qualidade, pois associados à utilização dessa energia estão às questões ambientais. Nesse contexto, têm-se observado um acelerado crescimento do interesse por energia proveniente de fontes renováveis e limpas, dentre as quais a mais promissora é a energia solar.

O uso da energia solar ou energia fotovoltaica consiste basicamente na conversão direta da energia proveniente do sol em energia elétrica através de dispositivos denominados células solares. A grande vantagem desses sistemas é a fonte renovável, pois os modelos solares mostram que o sol continuará produzindo energia (radiação) por pelo menos centenas de milhares de anos. Além disso, as oscilações naturais da atividade solar presentes em períodos de 11 a 14 anos não têm influência relevante na energia solar e as variações na radiação que chega a terra são menos de 0,1%. Apenas no território brasileiro a radiação solar é responsável por um potencial teórico de 115 milhões de terawatt/hora de capacidade de geração de eletricidade por ano (ERENO; OLIVEIRA, 2011; LUQUE; HEGEDUS, 2003).

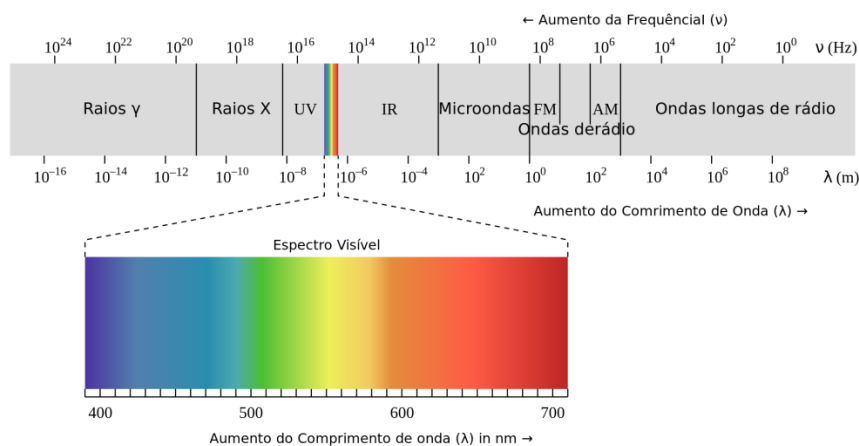
O fornecimento de energia do Sol para a Terra é cerca de 3×10^{24} joules por ano, cerca de 10.000 vezes mais do que a população global consome atualmente. Em outras palavras, cobrindo 0,1% da superfície da Terra com células solares com uma eficiência de 10% seria o

suficiente para satisfazer a necessidade mundial de energia. Mas aproveitar este enorme reservatório de energia ainda é um grande desafio (GRÄTZEL, 2001).

1.2 Espectro solar

O estudo das células solares requer informações importantes sobre a fonte de energia utilizada; o Sol. Trata-se do maior membro do sistema Solar, uma grande esfera de plasma composto por hidrogênio e hélio, além de pequenas quantidades de outros elementos. Sua temperatura chega a mais de 5000 K, seu diâmetro cerca de $1,39 \times 10^9$ m e a distância entre ele e a Terra é cerca de $1,5 \times 10^{11}$ m. A Figura 1 mostra a radiação emitida pelo sol em função do comprimento de onda. (GHANIA, 2012; OKAMOTO et al., 1983).

Figura 1: Espectro eletromagnético da luz em função do comprimento de onda.

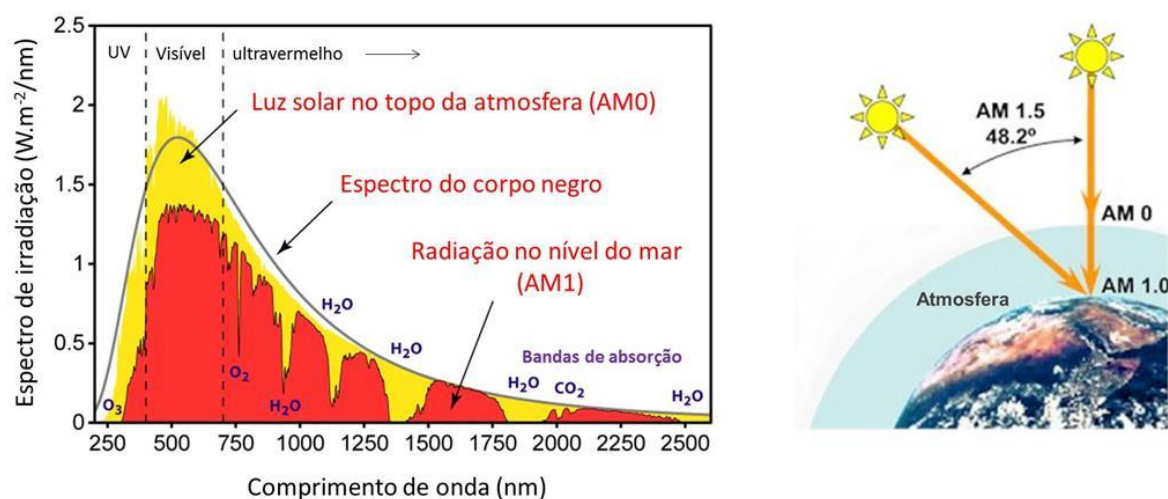


Fonte: Adaptado de H. Okamoto. (OKAMOTO et al., 1983)

A radiação solar é parcialmente absorvida e dispersa pela sua passagem através da atmosfera. A absorção de radiações de raios-X e de uma parte das radiações ultravioleta (UV extremo) do sol é feita principalmente por nitrogênio e oxigênio, enquanto a absorção de radiações do ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) e infravermelho ($\lambda > 2300$ nm) é feita principalmente

pelos vapores de água e ozônio. Assim, a atmosfera da Terra absorve a radiação ultravioleta (UV) e a radiação do infravermelho (IR) distante, permitindo apenas que radiações de curtos comprimentos de onda (por exemplo, entre 290 e 2300 nm) e não permitindo que radiações de comprimentos de onda λ maior de 2300 nm, (radiação de comprimento de onda longo) atinjam o solo terrestre. (GHANIA, 2012; OKAMOTO et al., 1983).

Figura 2: Espectro de radiação solar



Fonte: Adaptado de Ghania. (GHANIA, 2012)

A Figura 2 mostra o espectro solar em função do comprimento de onda. O conceito de “Air Mass” (AM) representa a quantidade de atmosfera através da qual a radiação solar percorre e está correlacionada com a quantidade de absorção, como mostra a Equação 1. A energia solar no topo da atmosfera é mais intensa, denominada AM0, enquanto no nível do mar a intensidade diminui devido à absorção de parte dessa energia pelas moléculas presentes na atmosfera, e esta por sua vez é denominada AM1. O espectro AM1.5 corresponde a um

ângulo de incidência da radiação solar de 48° em relação à normal da superfície. Este espectro de energia é considerado como o padrão do espectro para a medição da eficiência de dispositivos fotovoltaicos utilizados para aplicações terrestres. O θ representa o ângulo do sol em relação à vertical. (OKAMOTO et al., 1983)

Equação 1
$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)}$$

1.3 Contexto histórico dos dispositivos fotovoltaicos

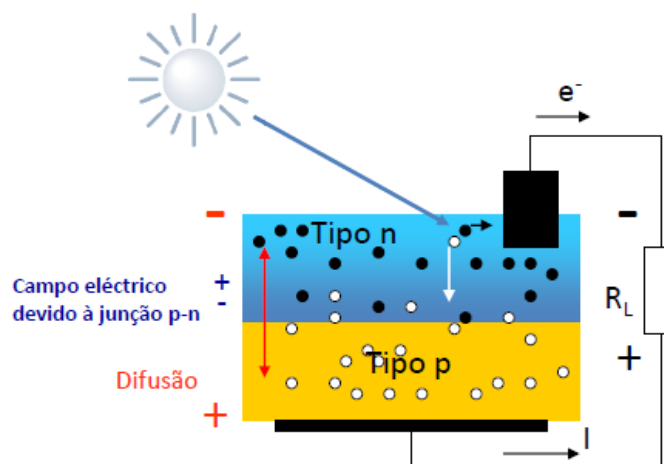
A origem da tecnologia fotovoltaica data de 1839, quando Alexandre-Edmund Becquerel observou, pela primeira vez, o aparecimento de tensão e corrente elétrica entre dois eletrodos imersos em um eletrólito quando expostos à luz, o que ficou conhecido como efeito fotovoltaico. No entanto, o efeito fotovoltaico permaneceu durante décadas apenas como um fenômeno científico, e só em 1883, desenvolvida por Charles Fritts, surgiu a primeira célula fotovoltaica, que apresentou menos de 1% de eficiência. (LUKE; HEGEDUS, 2003)

Após as primeiras células solares construídas por Charles Fritts, o modelo foi aprimorado e por volta de 1941, Russell Ohl desenvolveu a primeira célula de silício atualmente conhecida como célula solar de primeira geração. (CHANDRASEKARAN et al., 2011). Essas células são constituídas principalmente por junções p-n de silício cristalino, as quais são feitas apenas com a utilização de dopantes no mesmo material, por isto estas células são denominadas de homojunção.

A *primeira geração* de células solares constitui a tecnologia dominante em termos de produção comercial, representando mais de 80% do mercado mundial desde os anos 70 até hoje, porém o processo de produção apresenta um elevado gasto de energia na purificação do silício, o que torna o custo desta tecnologia ainda elevado, mesmo tendo ocorrido nos últimos anos uma queda no preço do silício puro. (“Key World Energy Statistics 2013”, 2013)

O funcionamento dessa célula solar consiste na absorção da luz proveniente do sol, a qual excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução, promovendo a criação de pares elétrons-buracos. Nesse processo de separação de cargas, um campo elétrico é formado no interior da célula fotovoltaica. Como essas células são formadas por junções p-n, ou seja, uma parte tem excesso de íons positivos (n) e outra parte tem excesso de íons negativos (p), os elétrons migram para o lado positivo e os buracos para o lado negativo. Devido a esse fluxo de elétrons e buracos, as camadas do semiconductor comportam-se como uma bateria, criando um campo elétrico na superfície, a junção $p-n$. O campo elétrico faz com que os elétrons se movam do semiconductor tornando-os disponíveis para o circuito elétrico. Ao mesmo tempo, as vacâncias migram em direção oposta aguardando os elétrons. (LUKE; HEGEDUS, 2003) A Figura 3 ilustra o funcionamento de uma célula solar.

Figura 3: Esquema ilustrando o funcionamento de uma célula solar.



Fonte: (“Energia Solar Fotovoltaica”, 2016)

A segunda geração de células solares é baseada em silício amorfo (a-Si), com o surgimento das células denominadas de heterojunção (células $p-i-n$ e $n-i-p$) e das células

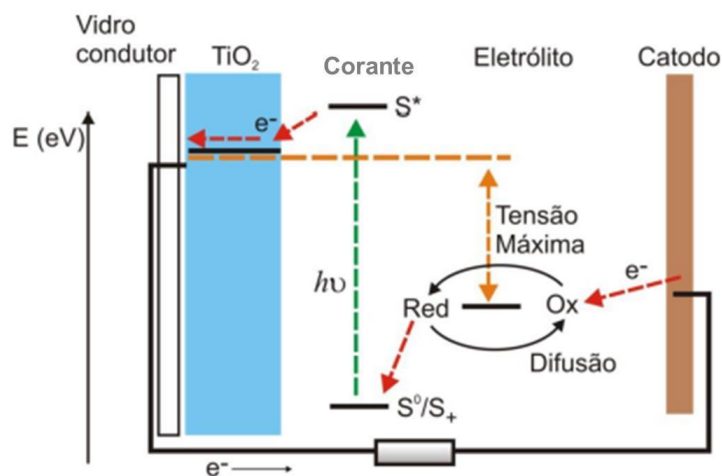
denominadas multijunção. Nas células de heterojunção, é criada uma camada tipo p e uma camada tipo n separadas por uma região intrínseca (tipo i ou não dopado). A luz solar gera elétrons livres e vacâncias na região intrínseca que são separados por um campo elétrico. Nestas células a corrente flui porque os elétrons livres e buracos são gerados pela influência de um campo elétrico e não pelo deslocamento em direção ao campo. As células de heterojunção são células fabricadas com filmes finos de materiais que absorvem a luz melhor do que o silício. Dispositivos heterojunção têm vantagens sobre os dispositivos homojunção, pois utilizam materiais que podem ser dopados tipo p ou tipo n .

Em 1991 surgiu à *terceira geração* de células solares, as quais incluem as células solares orgânicas e as células solares sensibilizadas por corante (CSSC), também conhecidas como células de Grätzel.

Uma CSSC (Figura 4) é um dispositivo composto por um material semicondutor, duas faces de vidro condutor, um eletrólito, um contra eletrodo e o corante (sensibilizador). Em uma das faces do vidro condutor é depositado um filme de óxido semicondutor mesoporoso. Essa camada de óxido é sensibilizada por um corante. Na outra face de vidro condutor é depositada uma fina camada de platina, que atua como contra-eletrodo da célula. As duas partes são unidas e o eletrólito é inserido.

O funcionamento desse dispositivo ocorre quando a luz incidente é absorvida pelo corante gerando um elétron que é injetado na banda de condução do semicondutor. Esse elétron difunde até o anodo, passando por um circuito externo e chegando ao catodo. No catodo, ocorrem as reações de redução do eletrólito. A molécula oxidada do corante é reduzida ao estado original através de um par redox do eletrólito líquido dentro dos poros (GRÄTZEL, 2000, 2004; GUENES; SARICIFTCI, 2008). A Figura 4 ilustra esse esquema.

Figura 4: Representação esquemática da montagem da CSSC.



Fonte: Adaptado de Grätzel, 2000.

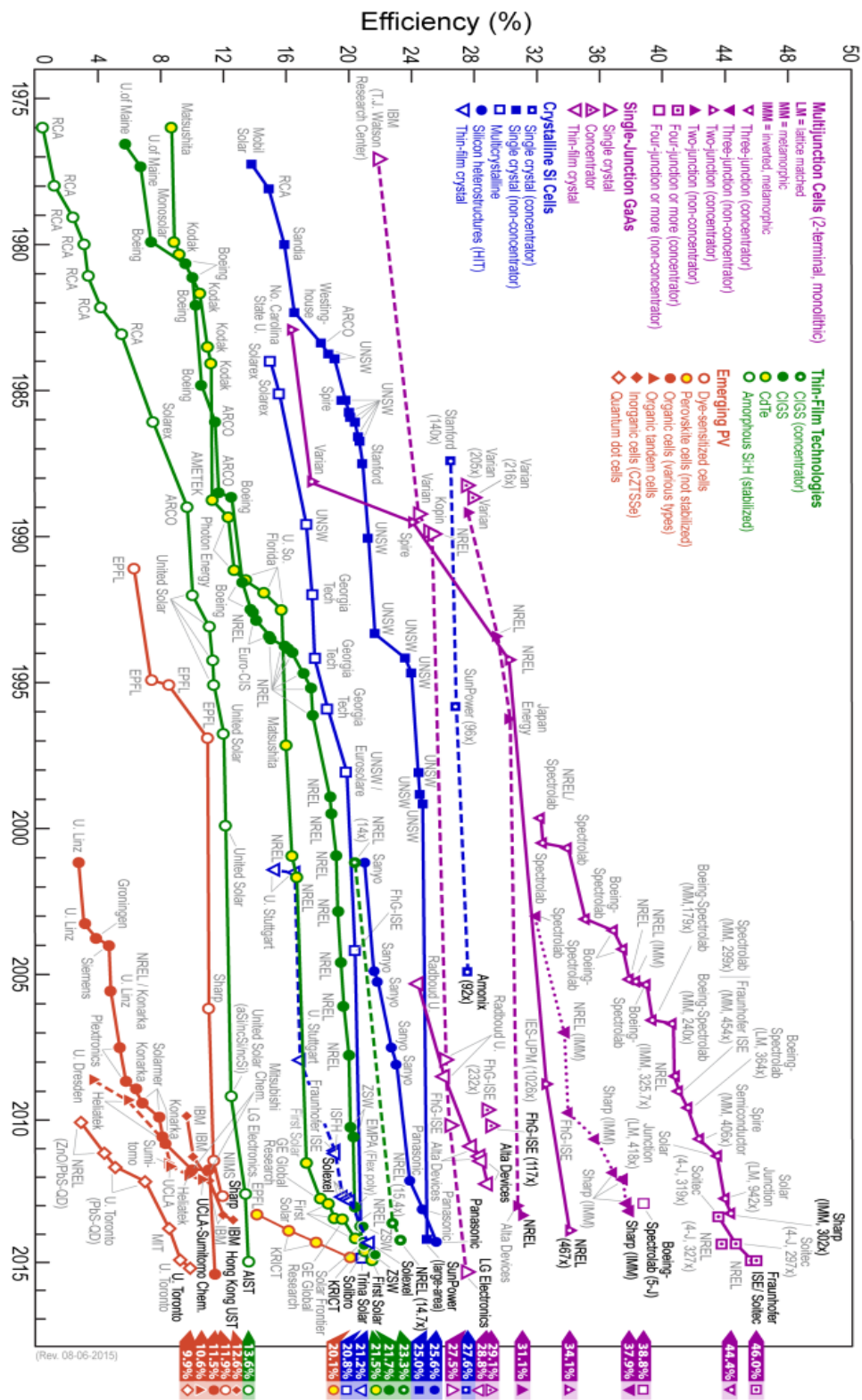
Células solares orgânicas utilizam polímeros orgânicos semicondutores ou pequenas moléculas orgânicas como ftalocianinas, fulereno, poli(p-fenilenovinileno) (PPV), e têm as vantagens de serem flexíveis e de baixo custo. Porém, apresentam problemas como baixa eficiência e a degradação do material orgânico. (MILES; HYNES; FORBES, 2005)

Na tentativa de resolver o problema de degradação das células solares orgânicas, surge a *quarta geração* de células solares, as híbridas de estado sólido, nas quais o material orgânico é combinado com um inorgânico, mais estável, formando uma heterojunção fotoativa, (SHAHEEN, 2005) que além de atuar como absorvedor de fótons é responsável também pela dissociação do par elétron-buraco formado.

O material orgânico mais usado nesse tipo de dispositivo é o Poli-(3hexiltiofeno), P3HT, devido a sua tendência em se auto organizar em micro domínios cristalinos, os quais são responsáveis pela alta mobilidade dos buracos. Estudos recentes mostram o uso do P3HT em conjunto com semicondutores como TiO_2 e ZnO resultam em dispositivos com excelentes desempenhos (HSU; LLOYD, 2010), mas ainda assim a degradação dos materiais continua sendo uma barreira para a comercialização dessas células solares.

Contudo, em meados de 2012, a publicação (CHUNG et al., 2012) revolucionou o campo dos dispositivos fotovoltaicos. Dispositivos que consistem de compostos de haleto de chumbo e metil-amônio, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ($X = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$) mostraram ser capazes de converter de forma eficiente energia solar em energia elétrica. Em aproximadamente dois anos de pesquisa, após a descoberta da capacidade destes materiais, a eficiência destas células chegou a atingir mais de 17% e atualmente foi registrado 20,1% (CHANDRASEKARAN et al., 2011; CHUNG et al., 2012; “Key World Energy Statistics”, 2015; PENG; XU; XU, 2015), como ilustrado na Figura 5. Além disso, é um sistema promissor para aplicação em escala comercial devido à facilidade do processamento e ao uso de materiais de baixo custo.

Figura 5: Evolução da eficiência de diferentes tipos de dispositivos ao longo dos anos. (“Key World Energy Statistics”, 2015)



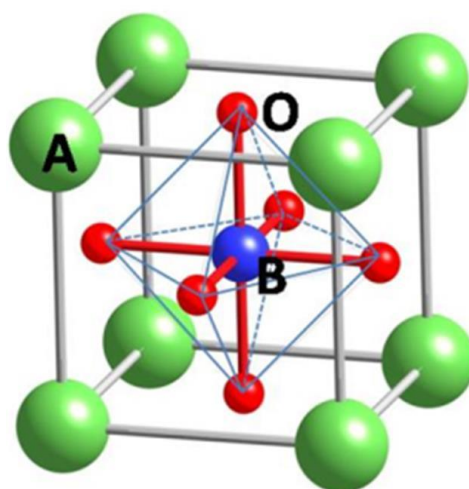
Fonte: <http://www.nrel.gov>

1.4 Células solares de perovskita

As recentes descobertas em pesquisas com células solares sensibilizadas por corante têm proporcionado um grande avanço no desenvolvimento de dispositivos híbridos de baixo custo. O último e mais excitante desenvolvimento na área de fotovoltaicos foi a descoberta da célula solar de perovskita (CSP).

As CSPs têm como principal componente o iodeto de chumbo e metil-amônio, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, o qual pertence a classe de materiais que apresentam estrutura perovskita, daí o nome “células solares de perovskitas”. A estrutura perovskita teve origem através da descoberta do CaTiO_3 pelo mineralogista Russo Lev Perovski. Após o primeiro registro, surgiram diversos novos materiais com a mesma estrutura. Cristais de perovskita possuem a fórmula geral ABX_3 . Os íons A de coordenação doze e menor valência se acomodam em todos os oito vértices do cubo, enquanto um único cátion B de maior valência apresenta coordenação seis e está situado no centro de um octaedro formado por seis átomos. A Figura 6 ilustra como os íons estão distribuídos na estrutura perovskita.

Figura 6: Estrutura perovskita ideal ABX_3 (GREEN; HO-BAILLIE; SNAITH, 2014)

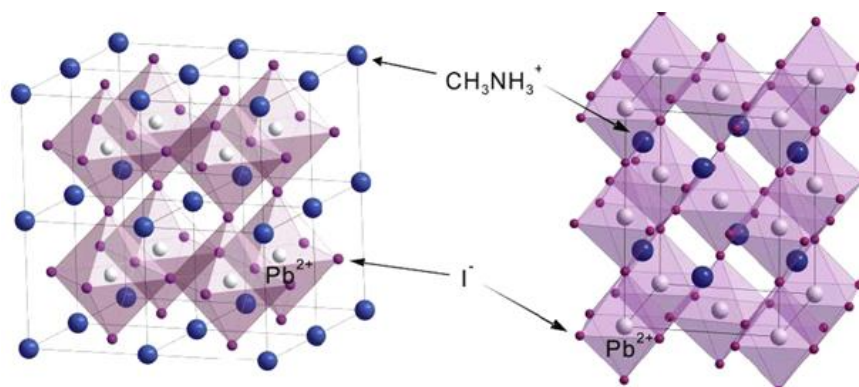


Fonte: Adaptado de M. Green, 2014.

As perovskitas possuem geometria cúbica, porém essa estrutura cúbica ideal quase nunca é alcançada. O tamanho e a natureza dos átomos que compõem o cristal influenciam nos parâmetros de rede, que na maioria das vezes apresentam distorções afetando as propriedades físicas e químicas do cristal.

Os materiais mais conhecidos com estruturas perovskitas são óxidos inorgânicos, onde X representa um átomo de oxigênio. Porém, é possível substituir os átomos dos sítios X na estrutura ABX_3 por uma variedade enorme de elementos mantendo a neutralidade elétrica total e a versatilidade química de materiais com essa estrutura. A substituição de íons dos sítios A por estruturas orgânicas origina estruturas híbridas orgânica-inorgânica, uma especial e interessante sub-classe dentro da família de perovskitas, onde os planos dos componentes orgânicos e inorgânicos se alternam em pilhas numa escala molecular. Os grupos orgânicos que ocupam a posição A, normalmente consistem de cadeias de grupos alquil ou simples anéis aromáticos. Quando nos sítios A são incorporados cátions de metil-amônio $CH_3NH_3^+$, nos sítios B íons de chumbo e em X íons de iodeto, origina-se a estrutura $CH_3NH_3PbI_3$, ilustrada na Figura 7. Estes materiais híbridos orgânico-inorgânico são particularmente promissores devido as suas incomparáveis propriedades ópticas e eletrônicas. A parte orgânica é responsável pela absorção e ajuda definir o grau de interação entre os componentes e a parte inorgânica dá origem às propriedades eletrônicas. Além disso, podem ser preparados facilmente por meio de processos químicos, os quais possuem potencial para aplicação em larga escala devido ao baixo custo e baixa temperatura utilizada.

Figura 7: Estrutura do cristal de perovskita cúbica e hexagonal. (CHEN et al., 2014)



Fonte: Adaptado de Chen, 2014.

1.5 Propriedades óticas e eletrônicas do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ exibe numerosas propriedades óticas e eletrônicas que o torna excelente candidato para ser usado como absorvedor de luz em células solares.

As interessantes propriedades óticas derivam principalmente de sua larga banda de absorção em todo visível, até 800 nm. O *band gap* direto da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foi determinada por Kim *et al* (KIM et al., 2012). Através de medidas espectroscopia de refletância difusa os autores determinaram o *band gap* óptico $E_g = 1,5$ eV e a energia da banda de valência foi determinada através de medidas de espectroscopia fotoelétrica no ultravioleta, UPS, onde $E_v = -5,43$ eV em relação ao vácuo. Assim, a posição da banda de condução pode ser estimada em $E_c = -3,93$ eV. (MARCHIORO, 2014) Contudo, o *band gap* desses materiais pode ser alterado através de mudanças no grupo alquil, mudanças nos haleto ou até mesmo no átomo metálico.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ possui elevado coeficiente de absorção, uma ordem de magnitude maior que os convencionais corantes usados em CSSCs, como N719 e Z907, fazendo deles altamente atrativos para fabricação de filmes finos.

Importantes características eletrônicas têm sido reportadas para os materiais de perovskita. Comprimentos de difusão da ordem de 100 nm são encontrados para elétrons e buracos. Uma adicional e interessante propriedade desse sistema é a alta constante dielétrica presente, que implica nas propriedades de capacitância da perovskita. De fato, espectroscopia de impedância tem mostrado que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pode atuar como um capacitor e acumular cargas. (MARCHIORO, 2014)

1.6 Funcionamento das células solares de perovskita

Em 2006, Myhasaka e colaboradores (KOJIMA et al., 2006) relataram a primeira célula solar feita de perovskita. Os autores usaram as perovskitas como sensibilizadores e construíram dispositivos seguindo a estrutura das CSSCs, alcançando eficiência de 2,9%, o que foi considerado um enorme avanço. Em 2009, Kojima e colaboradores (KOJIMA et al., 2009), seguindo a mesma estrutura, atingiram eficiências de 3,6%. Nos dispositivos de Myhasaka e Kojima, a luz era absorvida pelos materiais de perovskita, os elétrons gerados injetados no TiO_2 , e os buracos eram transferidos para o eletrólito líquido, assim como em uma CSSC. Apesar de o sistema ter funcionado bem, o eletrólito promovia a decomposição da perovskita em questão de minutos. Por isso, a comunidade científica não mostrou interesse pelo material.

Porém, em 2010, foram publicados os primeiros trabalhos apresentando a construção de células solares de perovskita usando eletrólitos sólidos. Sobre o filme de perovskita, autores depositaram uma camada sólida que serviu para o transporte de buracos. Assim, a luz era absorvida pela perovskita, os elétrons gerados injetados no TiO_2 e os buracos na camada sólida transportadora de buracos. (CHUNG et al., 2012; KIM et al., 2012; LEE et al., 2012)

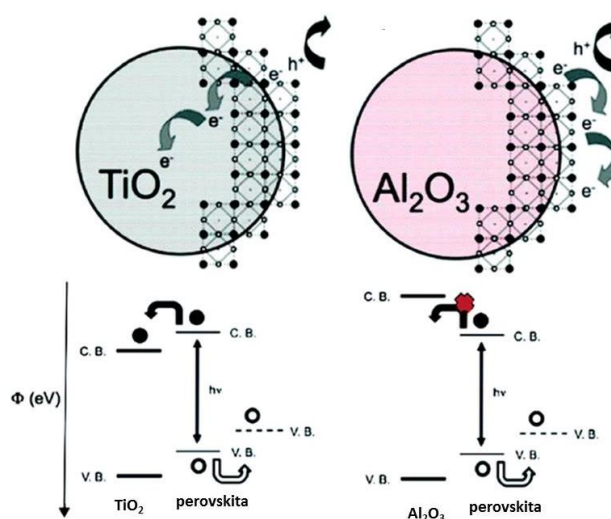
Esse foi um grande marco, pois a eficiência saltou de 3% para ~ 10%, fazendo com que o interesse por essa tecnologia crescesse exageradamente.

Os estudos se voltaram na tentativa de entender como ocorre o funcionamento dos dispositivos e qual o papel de cada camada constituinte da célula solar de perovskita.

Apesar do curto período de tempo, muito se avançou no entendimento dos processos que acarretam a geração de energia através das células solares de perovskita. Esses dispositivos são em geral formados por um filme de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, que absorve a luz e gera pares de elétrons e buracos. Elétrons são injetados na banda de condução do TiO_2 e buracos são injetados na camada condutora de buraco. O filme de TiO_2 é formada por uma camada compacta, que tem a função de transportar elétrons e bloquear buracos e uma camada mesoporosa, que além de transportar os elétrons, atua como suporte para formação da perovskita. Assim, as camadas condutoras dos portadores de carga atuam no sentido de separá-los impedindo processos de recombinação e transportando-as para o circuito externo.

Contudo, um trabalho apresentado por Snaith (LEE et al., 2012) e colaboradores revolucionou o modo no qual os pesquisadores acreditavam que as células funcionavam. Snaith construiu uma célula solar de perovskita usando filmes de Al_2O_3 ao invés de TiO_2 . Al_2O_3 é conhecido por ser um material isolante, com band gap de $\sim 8,8$ eV. (FILATOVA; KONASHUK, 2015) Nesse caso, Al_2O_3 não é capaz de receber e transportar os elétrons fotogerados na perovskita para o circuito externo. Contudo, a célula de Snaith feita com filmes de Al_2O_3 resultou em eficiência de 10,9 %. Isso foi um marco para as pesquisas da área, pois provou que a perovskita por si só era capaz de absorver luz, gerar pares elétrons-buracos, e transportá-los, sem perda devido à recombinação. A Figura 8 mostra os processos de transferência de carga que ocorrem nas células de perovskita e a diferença dos dispositivos utilizando Al_2O_3 e TiO_2 .

Figura 8: Esquema ilustrando a transferência de elétrons entre perovskita e TiO_2 e a impossibilidade de transferência de elétrons entre Al_2O_3 e a perovskita devido a posição do band gap dos materiais.



Adaptado de Lee e colaboradores (LEE et al., 2012)

Naturalmente, a questão que surgiu após o trabalho de Lee e colaboradores foi qual o exato papel das perovskitas. A perovskita, que inicialmente acreditavam agir como um corante apenas absorvendo luz, passou a ser um material significativamente mais complicado do que um sensibilizador comum: ambas as propriedades de absorção de luz e transporte de carga começaram a ser consideradas.

Outro trabalho marcante foi o demonstrado por Etgar e colaboradores. (ETGAR et al., 2012) Os autores construíram células de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ depositadas sobre TiO_2 e não utilizaram a camada transportadora de buracos. Como resultado, obtiveram células com 8% de eficiência. A perovskita atuou como absorvedor de luz e como um transportador de buraco. O caráter bipolar desses materiais ficou então claro. Recentemente, Snaith e colaboradores também reportaram que dispositivos empregando filmes finos de perovskitas evaporados

podem funcionar com conversões de energia de até 15% sem a presença de filmes de óxidos mesoporosos, demonstrando que este material pode funcionar como uma junção *p-i-n*, com *n* compreendendo o filme compacto de TiO_2 , *p* a camada condutora de buraco e *i* corresponde a perovskita evaporada. Recentemente, estudos através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura sugerem que essa configuração *p-i-n* também é válida para dispositivos que usam filmes mesoporosos sobre o filme compacto de TiO_2 .

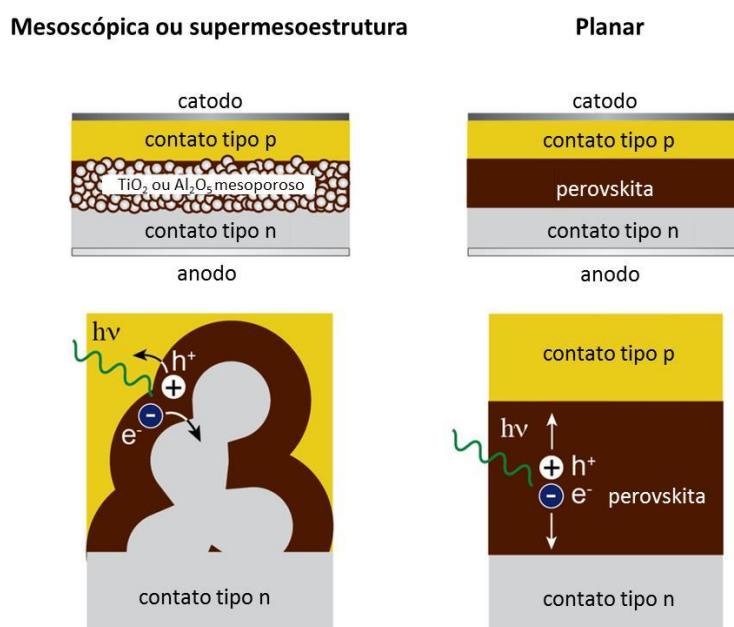
Assim, as células solares de perovskitas podem ser divididas segundo suas arquiteturas, as quais são classificadas em: 1) dispositivos planares; 2) dispositivos mesoscópicos e 3) super-mesoestrutura.

Dispositivos planares são formados por filmes de perovskitas planos, sem o uso da camada mesoporosa de suporte. Uma camada fina geralmente de óxido de titânio é depositada sobre o FTO, a qual atua como camada bloqueadora de buracos, impedindo os processos de recombinação com os elétrons no FTO. Sobre a camada de óxido, é depositada a perovskita, que se forma como um filme compacto e plano. Sobre a perovskita é por fim depositado a camada condutora de buracos e os contatos elétricos.

Dispositivos mesoscópicos são formados utilizando sobre a camada compacta do óxido uma camada mesoporosa, também formada geralmente por TiO_2 , a qual atua como suporte para ancorar a perovskita. No caso das células mesoscópicas, os filmes de perovskita se formados apresentam elevada rugosidade de superfície e geralmente são formados por grãos da ordem de micrometros.

Células solares com super-mesoestruturas são aquelas nas quais ao invés da camada mesoporosa ser óxidos de semicondutores, são utilizados filmes mesoporosos de Al_2O_5 . Como o Al_2O_5 não é capaz de receber elétrons da perovskita, essa camada serve apenas para ancorar os filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, e esta última é responsável por transportar os elétrons gerados. O esquema representando os tipos de estruturas das CSPs está ilustrado na Figura 9.

Figura 9: Esquema representando as diferentes estruturas em que as células solares de perovskitas são montadas.



Fonte: Adaptado de Snaith e colaboradores.(SNAITH et al., 2014)

Atualmente, a grande preocupação que envolve e impede a aplicação em larga escala das CSPs é a estabilidade. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ é um material sensível à umidade e pode se decompor facilmente na presença de água. Ainda, é preciso levar em consideração o uso do chumbo, que é um elemento altamente tóxico. Diversos trabalhos têm sido realizados no intuito de substituir o chumbo por estanho, mas os dispositivos formados são menos eficientes e menos estáveis. Contudo, os últimos levantamentos veem mostrando que para se produzir 1 TW por ano, menos de 10.000 toneladas de chumbo seriam necessárias. Em comparação, 4 milhões de toneladas por ano de chumbo são usadas atualmente em baterias automotivas de chumbo-acido. (MARCHIORO, 2014) Assim, parece que a preocupação com o uso do chumbo não será o maior dos problemas, embora deva ser solucionado.

Recentemente os pesquisadores veem enfrentado um novo desafio: a presença do efeito de histerese observado nas CSPs. Apesar da alta eficiência de conversão que as CSPs apresentam, a maioria delas apresenta histerese. (TRESS et al., 2015; UNGER et al., 2014; WU et al., 2015a) Histerese é um fenômeno observado em medidas de tensão-corrente, onde dependendo do sentido do potencial aplicado, sentido direto (tensão aplicada partindo da tensão de curto circuito até a tensão de circuito aberto) ou sentido inverso (direção oposta) obtém-se diferentes valores de tensão, corrente e consequentemente eficiência para uma mesma célula. Como consequência, a eficiência das células geralmente é superestimada, resultando em distorções dos resultados.

Para se ter o real valor da eficiência de uma célula solar é necessário que esta não apresente histerese, assim os parâmetros medidos em potencial positivo ou negativo serão os mesmos e, consequentemente, a mesma eficiência. Atualmente, a origem para a histerese ainda está em discussão, no entanto, é uma questão muito importante que deve ser entendida e minimizada.

Por isso, o efeito de histerese encontrado em dispositivos baseados em $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ têm sido amplamente estudado. Não se sabe ainda exatamente a causa, porém a histerese vem sendo atribuída principalmente à presença de defeitos na estrutura das perovskitas, migração de íons na estrutura do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, armadilhas de portadores de cargas e ferroeletricidade. (SNAITH et al., 2014; TRESS et al., 2015; WU et al., 2015a)

A presença de defeitos nas perovskitas pode atuar como armadilhas para elétrons e buracos. Dependendo da direção do potencial aplicado, as armadilhas podem ser preenchidas ou esvaziadas. Quando um potencial no sentido inverso é aplicado à célula, as armadilhas são esvaziadas devido à transferência de carga diretamente para os contatos p e n , porém, sob varredura direta as “armadilhas” são preenchidas. As armadilhas são preenchidas mais

devagar do que esvaziadas, o que acaba resultando em atraso na coleta das cargas e dando origem à histerese nos dispositivos. (SNAITH et al., 2014)

Migração de íons também tem sido atribuída por muitos autores como origem da histerese. A fotoexcitação do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ aumenta a condutividade iônica, resultando em histerese quando a polarização é aplicada nos dispositivos. Aplicando polarização inversa é esperado mover íons carregados negativamente (I^-) para o anodo e íons carregados positivamente, como o metilamônio (MA^+) e Li^+ para o contato onde se encontra o transportador de buracos. Isso pode criar uma barreira para a extração dos buracos e elétrons pelo respectivo eletrodo, desempenhando um papel em processos mais lentos, resultando em histerese. (UNGER et al., 2014)

A ferroeletricidade também é usada para explicar o efeito de histerese, uma vez que um campo elétrico é capaz de alinhar os domínios da estrutura cristalina do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Isso pode ocorrer devido à distorção do octaedro inorgânico, pela centralização dos cátions de Pb^{2+} ou pela rotação dos íons CH_3NH_3^+ nos sítios inorgânicos dos materiais de perovskita. (BERTOLUZZI, 2015)

CSPs exibem balanceado fluxo de elétrons (J_e) e buracos (J_h). Desbalanceada extração de elétrons ou buracos também pode causar histerese. Isso ocorre, pois embora a maioria dos autores afirmem que nas células solares de perovskitas ambos os elétrons e buracos têm o mesmo comprimento de difusão (~100 nm), (HEO et al., 2015a, 2015b) cada vez mais se torna evidente que buracos apresentam tempos de vida maiores que elétrons antes de se recombinarem. Isso significa que a extração de elétrons deve ser eficiente, ou seja, rápida, para evitar acúmulo de carga. Uma vez que elétrons e buracos são extraídos do absorvedor com a mesma velocidade, não serão criadas cargas na interface perovskita/transportador de carga. Por outro lado, se a extração de carga for prejudicada no coletor de elétrons, por

exemplo, cargas serão acumuladas na interface e histerese será observada dependendo da direção da varredura quando realizadas as curvas de $I \times V$. (EDRI et al., 2014)

PSCs mesoscópicas são conhecidos por minimizarem os efeitos de histerese devido à elevada área superficial dos materiais mesoporosos que, em contato com a perovskita, ajudam a extrair elétrons de forma mais eficiente. Apesar disso, pesquisas recentes têm sido relatadas (HEO et al., 2015b; WU et al., 2015b) mostrando que dispositivos planares de PCBM ([6,6] fenil-C61- éster metílico de ácido butírico)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ apresentam menos histerese do que a observada em dispositivos de $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Os autores atribuem o fato devido à condutividade do PCBM ser maior de TiO_2 , o que favorece a extração de elétrons. (HEO et al., 2015b) No entanto, PCBM é um material de elevado custo, o que compromete futuras aplicações em larga escala.

Neste trabalho foi dado enfoque as células solares com estrutura mesoscópicas, onde a camada mesoporosa de TiO_2 faz parte da arquitetura do dispositivo e tem como principal função aumentar a área de contato com a perovskita.

Nas seções seguintes serão detalhados os componentes da célula solar de perovskita com estrutura mesoscópica, assim como suas principais funções no dispositivo.

1.7 Substrato de vidro recoberto com camada condutora de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO)

O substrato de vidro tem a função de suporte para as demais camadas. A primeira camada da célula de perovskita é o FTO, uma camada de óxido de estanho dopado com flúor, material condutor que atua como contato elétrico, recebendo elétrons e mandando para o circuito externo. Quando em funcionamento, a luz solar chega até o material absorvedor através do conjunto vidro/FTO, por isso estes devem obrigatoriamente permitir que a luz os atravesse com a menor perda possível, para que toda a luz alcance o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Ou seja, o conjunto deve ser transparente à luz nos comprimentos de onda de interesse (400 a 860 nm).

Por isso é usado o vidro como suporte para a camada de condutora e FTO como camada condutora, pois este normalmente apresenta transmitância óptica maior que 90%. Além disso, a camada condutora deve possuir baixa resistência, da ordem de $10^{-2} \Omega.m$. Outro fator importante é a resistência à temperaturas elevadas, pois os óxidos depositados sobre o FTO geralmente necessitam de elevadas temperaturas no processo de cristalização. O FTO suporta temperaturas de aproximadamente 600 °C sem perder ou alterar suas propriedades iniciais.

1.8 Camada transportadora de elétrons

As mais bem sucedidas células solares de perovskitas são produzidas utilizando como camada transportadora de elétrons, filmes compactos de TiO_2 . (ETGAR et al., 2012; HODES, 2013; JEON et al., 2014a; SUM; MATHEWS, 2014; XIAO et al., 2014) O papel dessa camada na célula solar é aceitar os elétrons gerados nos filmes de perovskita, promovendo eficiente separação de carga. Assim que as cargas são geradas, os elétrons são injetados na banda de condução do TiO_2 e conduzidos até o circuito externo. Ao mesmo tempo em que o filme aceita e conduz os elétrons, ele atua como bloqueador de buracos, impedindo que os processos de recombinação ocorram. De fato, essa segunda função é a mais importante para o dispositivo, pois as perovskitas por si só podem conduzir elétrons, porém, não são capazes de impedir que buracos alcancem o FTO e se recombinem, diminuindo a quantidade de carga extraída. Por isso, a partir daqui, a denominaremos como camada bloqueadora de buracos, do inglês, *hole blocking layer* (HBL).

Um filme com boas propriedades para ser aplicado como HBL em células solares de perovskita deve ser um filme compacto, sem os quais não seria possível barrar efetivamente os buracos gerados.

Muitos esforços vêm sendo feito para entender o real funcionamento das células solares de perovskita e o papel de cada material que a compõe. No entanto, o que se observa, é que

poucos trabalhos têm sido relatados especificamente sobre a influência da HBL nas performances das células, principalmente nos processos de degradação que envolve esses materiais.

O TiO_2 é de longe o mais utilizado, embora já existam trabalhos relatados utilizando ZnO . Visando explorar novos materiais para essa aplicação, o Nb_2O_5 tem se mostrado um bom candidato para uso como HBL em dispositivos fotovoltaicos, devido às boas propriedades que estes materiais apresentam, como sua estabilidade. Também devido as suas características muito semelhantes as do TiO_2 , além da facilidade de ser obter filmes transparentes. (AEGERTER, 2001; BARROS FILHO et al., 1997; FILHO et al., 1998)

O baixo interesse mundial no estudo do Nb_2O_5 para aplicação em células solares pode estar relacionado ao fato das maiores reservas desse metal estarem localizadas no Brasil. O Brasil é detentor de 90% da produção do mineral de nióbio mundial. (“CBMM-COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO”, 2015) Nesse contexto, a comercialização de dispositivos baseados em nióbio que convertam eficientemente a energia solar em energia elétrica é de grande interesse para o País.

Miyasaka e colaboradores relataram pela primeira vez, em 2015, células solares de perovskitas construídas com HBL de Nb_2O_5 . Os autores mostraram que o uso da camada compacta de nióbio foi responsável por um aumento significativo na tensão de circuito aberto das células solares, atingiram valores maiores que 1 V. (KOGO et al., 2015) Contudo, a eficiência dos dispositivos se mostrou inferior ao análogo preparado com filmes de TiO_2 .

Nb_2O_5 é um material sólido, transparente, estável ao ar e insolúvel em água. Sua estrutura é relativamente complicada e exhibe amplo polimorfismo, no entanto, as fases cristalinas mais comuns são pseudo-hexagonal, ortorrômbica e monoclinica. Possui band gap de aproximadamente 3,5 eV, contudo, esse valor depende fortemente das condições de síntese do material. Alterações no *band gap* do Nb_2O_5 é possível alterando fatores como a

estequiometria e cristalinidade. (GHICOV; SCHMUKI, 2009) No entanto, não apenas o valor do *band gap* desses materiais determinam a área de aplicação, mas também a posição relativa da banda de condução. (GHICOV; SCHMUKI, 2009) A energia da banda de condução do Nb_2O_5 é comumente citada sendo -0.5 V (vs. NHE) em relação ao TiO_2 . Outro valor amplamente referenciado para a banda de condução é de pelo menos $0,2 \text{ V}$ deslocado negativamente em relação à banda de condução do TiO_2 anatase. (LUO et al., 2013)

Nb_2O_5 tem atraído significativa atenção como fotoanodo não só por causa do valor de *band gap*, mas também devido a comparável eficiência de injeção de elétrons e uma melhor estabilidade química em relação ao TiO_2 . (RANI et al., 2014) Estas propriedades podem, potencialmente, melhorar a eficiência dos dispositivos de células solares, aumentando a tensão de circuito aberto e eficiência de conversão de energia. (JOSE; THAVASI; RAMAKRISHNA, 2009)

Além disso, a posição da banda de valência mais negativa do que a do TiO_2 sugere que, como relatado por Kogo (KOGO et al., 2015) o Nb_2O_5 consegue bloquear buracos melhor que o TiO_2 , o que minimiza os processos de recombinação e melhora a eficiência das células.

Ainda no sentido de se explorar o papel dos óxidos nas células solares de perovskitas, o ZnO também se apresenta como um bom candidato para substituir TiO_2 , com melhorias de desempenho marcantes das células produzidas baseadas em ZnO . O *band gap* e a afinidade eletrônica dos dois óxidos, ZnO e TiO_2 , são muito semelhantes, porém, o ZnO apresenta maior mobilidade eletrônica e menor densidade de estados nas bandas de condução, favorecendo a taxa de injeção de elétrons em comparação ao TiO_2 . (AVELLANEDA et al., 2010) Assim, o potencial do uso do ZnO em células solares inclui bom transporte eletrônico e rápida transferência de carga devido a alta mobilidade eletrônica, de 2 a 3 ordens de magnitude maiores se comparadas ao TiO_2 anatase. (GUÉRIN; RATHOUSKY; PAUपोर्टÉ, 2012)

O crescimento de materiais com diferentes tipos de morfologias tem sido demonstrado ser um caminho para aumentar a eficiência das células solares. Nesse sentido, o ZnO também apresenta vantagens para substituir TiO₂, pois existe grande variedade de nanoestruturas que podem ser sintetizadas, tais como nanofios, nanofitas, nanocones, nanobastões e nanopartículas porosas. A vantagem de se utilizar essas diferentes estruturas é a ausência de barreiras entre os nanofios. Tais barreiras, observadas entre nanopartículas/grãos, afetam o transporte de cargas diminuindo a eficiência dos dispositivos. (ZHU et al., 2012) Além disso, estruturas do tipo nanofios possuem uma elevada área de superfície, a qual promove maior interação com o material absorvedor. O maior contato entre os dois materiais promove transferência de carga mais efetiva. (GUÉRIN; RATHOUSKY; PAUपोर्टÉ, 2012)

Na literatura encontra-se uma quantidade grande de trabalhos (GUÉRIN; RATHOUSKY; PAUपोर्टÉ, 2012; LAW et al., 2005; LIU; KELLY, 2013; MAHMOOD; SWAIN; AMASSIAN, 2014; PARK et al., 2013; XU et al., 2014; ZHU et al., 2012) com células solares sensibilizadas por corante baseadas em ZnO, desde dispositivos mais simples utilizando apenas ZnO, até os mais sofisticados que utilizam a combinação de camadas de diversos materiais: orgânicos, inorgânicos, corantes, monocamadas entre a heterojunção (SAMs), cadeias orgânicas pequenas e grandes para orientar a camada ativa, entre outros. Contudo, aplicado em CSPs, o número de trabalhos encontrados é bem menor.

1.9 Camada mesoporosa de óxido metálico

Os filmes mesoporosos composto por óxidos de metais são utilizados em CSPs para ancorar o CH₃NH₃PbI₃, facilitando sua formação. Além disso, como possuem elevada área superficial, os filmes mesoporosos desempenham o importante papel de melhorar a extração de cargas no anodo. Isso ocorre porque quando se forma, o absorvedor preenche os poros do filme do TiO₂ e a área de contato entre a perovskita cristalina e o TiO₂ é bastante elevada. Isso

permite eficiente transporte de elétrons do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ para o TiO_2 . Basicamente, a camada mesoporosa é depositada por spin-coating usando pastas comerciais de TiO_2 , as quais são constituídas de materiais orgânicos de cadeias grandes, como o polietilenoglicol e partículas de TiO_2 anatase nanométricas, menores de 20 nm, permitindo a formação de filmes transparentes e homogêneos. Depois de depositado, o filme é submetido a tratamento térmico para eliminação do material orgânico, restando apenas o filme mesoporoso de TiO_2 .

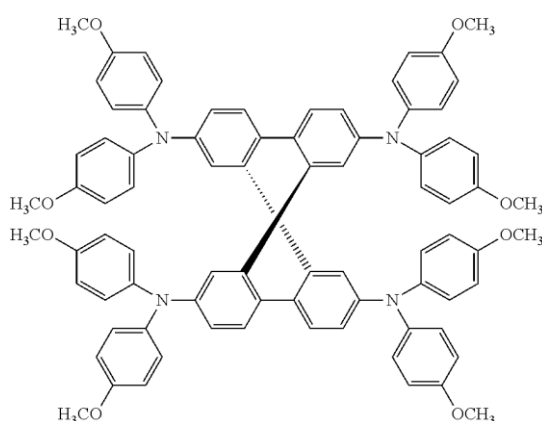
Além do TiO_2 , filmes mesoporosos de óxidos como o ZnO e Nb_2O_5 já foram usados em CSSCs, contudo, ainda não foram explorados em CSPs. O problema do uso dos demais óxidos é a ausência de estudos na literatura em relação à síntese e deposição das pastas dos óxidos metálicos, o que ainda necessita de estudos complexos desde a formação das partículas dos óxidos, produção das pastas e concentração das soluções para deposição dos filmes. Além disso, pastas estáveis sem precipitação de partículas são difíceis de serem conseguidas.

1.10 Camada transportadora de buracos

A primeira célula fotovoltaica utilizando transportadores de buracos sólidos foi reportada por Bach e colaboradores (BACH et al., 1998) e a partir daí muitos esforços têm sido relatados buscando um eficiente transportador de buracos. O uso de eletrólitos sólidos faz com que a injeção de buracos seja muito rápida, pois isso envolve apenas a transferência de um elétron, enquanto os processos que utilizam eletrólitos líquidos a base de iodetos, por exemplo, envolvem reações mais complicadas e demoradas. A rápida separação de cargas e a consequente injeção dos buracos impedem processos de recombinação, uma vez que o acúmulo de buracos na interface aumentaria a recombinação com os elétrons gerados. Assim, a elevada mobilidade das cargas no condutor de buracos é altamente desejada. A mobilidade de buracos é também fundamental para extrair eficientemente as cargas no contra eletrodo e diminuir a resistência em série dentro das células. (MARCHIORO, 2014)

A molécula de (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno), mais conhecida como Spiro-OMeTAD, é um condutor de buracos bastante eficiente e o mais utilizado em células solares de perovskita. A Figura 10 apresenta a estrutura da molécula de Spiro-OMeTAD.

Figura 10: Representação da molécula de Spiro-OMeTAD.



Fonte: Arianna Machiaro, 2014. (MARCHIORO, 2014)

Autores relataram que a mobilidade nesses materiais é moderada, ou seja, $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (MARCHIORO, 2014) Uma alternativa para aumentar a mobilidade das cargas em materiais transportadores de buracos é a adição de dopantes, os quais poderiam ao mesmo tempo aumentar a mobilidade e diminuir a resistência em série das células. Um dopante é capaz de aumentar a condutividade de um material pela inserção de níveis de energia, diminuindo o *band gap* do material e aumentando a condutividade.

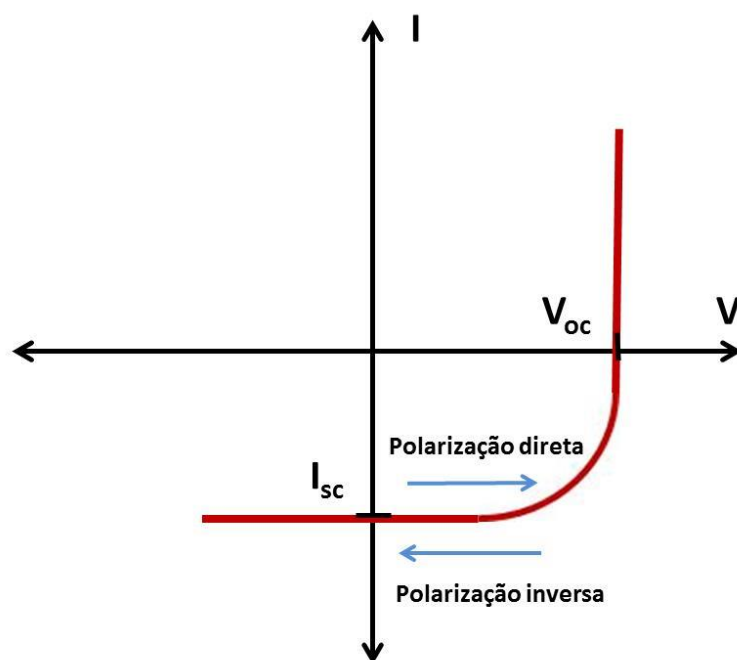
Sais iônicos como os de lítio, por exemplo, têm-se mostrado como o melhor caminho para aumentar a condutividade dos filmes de spiro-OMeTAD, conforme relatam diversos autores. (ABATE et al., 2013; CAPPEL; DAENEKE; BACH, 2012; NGUYEN et al., 2014) Além de sais de lítio, outros aditivos como 4-terc-butilpiridina e complexos de cobalto vêm

sendo usados com bons resultados na dopagem de spiro-OMeTAD. (ABATE et al., 2013; NGUYEN et al., 2014; SCHÖLIN et al., 2012)

1.11 Medidas de tensão versus corrente em dispositivos solares

As células solares são fotodiodos onde a corrente elétrica é gerada através da absorção da luz solar. Para medir a corrente gerada, é aplicado um potencial à célula, dando origem a curva $I - V$ ilustrada na Figura 11.

Figura 11: Exemplo de curva $I - V$ de uma célula solar sob iluminação.

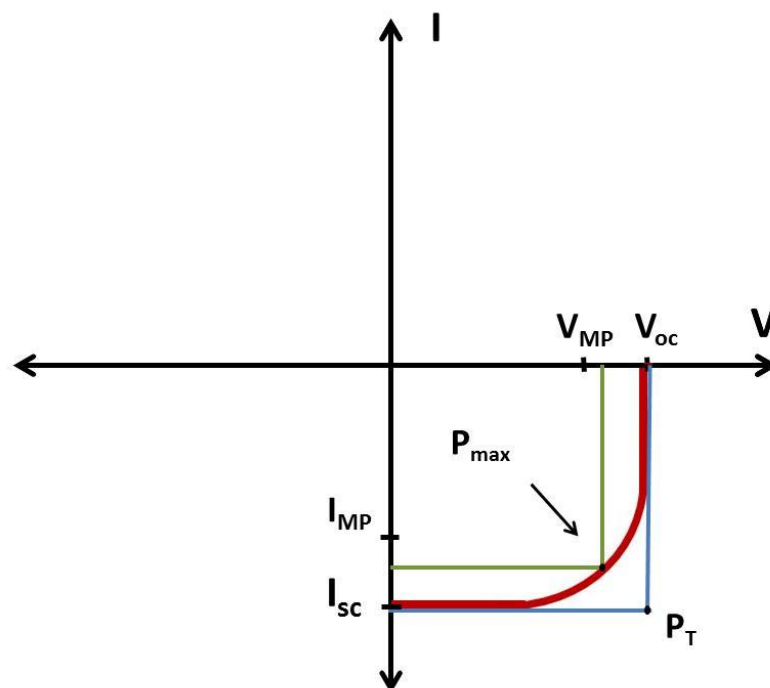


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A corrente de curto circuito (I_{sc}) corresponde ao valor de corrente quando a tensão é zero. A tensão de circuito aberto (V_{oc}) ocorre quando não há corrente passando através da célula, ou seja, I_{sc} é zero. A potência produzida por uma célula em Watts pode ser facilmente calculada através da curva $I - V$ pela equação $P = I \times V$. No ponto correspondente a I_{sc} e V_{oc} , a potência será zero e o máximo valor (P_{max}) para ela irá ocorrer entre os esses dois pontos. A corrente e a tensão no P_{max} são denominadas I_{mp} e V_{mp} , respectivamente.

O fator de preenchimento (FF) é essencialmente a medida da qualidade de uma célula solar. O FF é calculado através da comparação da potência máxima (P_{max}) com a potência teórica (P_T) e pode ser interpretado graficamente como a razão entre os dois retângulos, conforme mostra a Figura 12.

Figura 12: FF extraído da curva de $I - V$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

O FF é dado pela equação 2:

Equação 2
$$FF = \frac{P_{max}}{P_{total}} = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_t \times V_t}$$

A eficiência de conversão de energia (η) é a razão da potencia elétrica (P_{max}) comparada com a potência da luz solar que chega a célula (P_{in}), representada pela equação 3, onde J_{max} é a densidade de corrente e V_{max} é a tensão na qual a potência elétrica gerada pela célula é máxima (P_{max}).

Equação 3
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{max} \times V_{max}}{P_{in}}$$

CAPÍTULO 2

Materiais e Métodos

2. Materiais e métodos

2.1 Materiais

Tabela 1: Características dos reagentes e materiais utilizados

Reagentes	Marca	Características
Acetona, C ₃ H ₆ O	Synth	P.A-A.C.S
Acetonitrila, C ₂ H ₃ N	Sigma-Aldrich	≤ 0,01% de água
Ácido Clorídrico 37% (HCl)	Synth	P.A-A.C.S
Alvo de Nb metálico, Nb	CBMM	99,9%
Ácido Iodrídeo (HI)	Sigma-Aldrich	57% em água
Ácido cítrico anidro, C ₆ H ₈ O ₇	Synth	P.A-A.C.S
Clorobenzeno anidro, C ₆ H ₅ Cl	Sigma-Aldrich	99,8%
Complexo de cobalto, C ₄₂ H ₄₅ CoN ₁₂ O ₁₂ S ₆ F ₁₈	Dyesol	N/A
Dimetilsulfóxido, C ₂ H ₆ OS	Sigma-Aldrich	≥ 99,9%
Éter Dietílico, (C ₂ H ₅) ₂ O	Sigma-Aldrich	99,9%
Etanol, C ₂ H ₆ O	Synth	P.A-A.C.S
Extran	Merck	N/A
Helmanex ®	Hellma Analytics	N/A
Etilenoglicol, C ₂ H ₄ (OH) ₂	Sigma-Aldrich	99%
Hexametenotetrmina, C ₆ H ₁₂ N ₄	Sigma-Aldrich	≥ 99,0%
Iodeto de Chumbo, PbI ₂	Sigma-Aldrich	99 %
Lítio-bisTrifluorometanoSulfonamida, CF ₃ SO ₂ NLiSO ₂ CF ₃	Across Organics	99%
Metilamina (40% em metanol), CH ₃ NH ₂	Sigma-Aldrich	N/A
N-N dimetilformamida, C ₃ H ₇ NO	Merck	< 0,003% de água
Nitrato de zinco, Zn(NO ₃) ₂	Sigma-Aldrich	98%
Pasta de titânio (Ti nanoxide- T/SP)	Solaronix	N/A
2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno, C ₈₁ H ₆₈ N ₄ O ₈	Sigma-Aldrich	99 % (HPLC)
Substrato de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO)	Pilkington	~ 7 Ω/sq
Tetracloroeto de titânio, TiCl ₄	Sigma-Aldrich	99,0%
Zn em pó	Synth	P.A-A.C.S
2-propanol, C ₃ H ₈ O	Merck	< 0,005% de água
4-tercbutilpiridina, C ₉ H ₁₃ N	Sigma-Aldrich	96%

2.2 Metodologia

2.2.1 Preparação dos filmes compactos de Nb₂O₅

Inicialmente, duas faixas laterais de 0,5 cm cada de FTO foram removidas das bordas do substrato de vidro usando zinco em pó e HCl concentrado. A área central foi protegida com fita Kapton e as faixas laterais descobertas foram tratadas para remoção da camada condutora. O substrato foi limpo com solução de Helmanex 2%, acetona e etanol e em seguida o filme de pentóxido de nióbio compacto foi depositado através da técnica de *magnetron sputtering* usando alvo metálico de Nb em atmosfera de Ar e O₂. O sistema de deposição usado foi um Kurt J. Lesker, equipado com um canhão magnetron com eletrodo montado na geometria diodo planar e uma fonte de energia Advance Energy RFX600 operando em 13.6 MHz. A temperatura de deposição foi de ~ 400°C. A pressão de deposição, 5×10^{-3} Torr, o fluxo de Ar 40 sccm e o fluxo de oxigênio de 8 sccm foram mantidos constante, usando diferentes tempos de deposição, 8 -15 - 30 e 45 minutos afim de obter filmes com diferentes espessuras.

2.2.2 Filmes compactos de TiO₂

Como referencial para avaliar o desempenho dos filmes de Nb₂O₅, foram depositados também filmes de TiO₂ por *magnetron sputtering* e também por método químico. Para os filmes de TiO₂ depositados por sputtering foram utilizados os seguintes parâmetros: temperatura de 300 °C, fluxo de Ar de 20 sccm e 20% de fluxo de oxigênio, a pressão da câmara foi mantida à 4.0×10^{-3} Torr e as espessuras foram controladas, assim como para os filmes de Nb₂O₅, usando diferentes tempos de deposição.

Para a deposição pelo método químico foi utilizada uma solução de TiCl₄ 2 M depositada sobre o substrato de vidro/FTO por *spin coating* a 5000 rpm durante 30 segundos. Os filmes foram tratados termicamente numa placa de aquecimento a 140 °C durante 10

minutos. A solução de TiCl_4 foi preparada adicionando lentamente o tetracloreto de titânio à 0 °C em água, até se obter uma solução límpida.

2.2.3 Camada mesoporosa de TiO_2 :

O filme mesoporoso de TiO_2 foi depositado sobre a camada compacta de Nb_2O_5 usando a pasta comercial composta de nanopartículas de 20 nm diluída em etanol (1: 3,5 relação massa/massa), a qual foi mantida sob agitação durante 24 horas para completa homogeneização. A suspensão foi depositada por *spin-coating* a 5000 rpm durante 30 segundos e seca a 140 °C durante 5 minutos em uma chapa de aquecimento. Foi realizado tratamento térmico a 380 °C durante 20 minutos, seguido por 500 °C durante 1 hora, a fim de eliminar toda a matéria orgânica presente no reagente precursor.

2.2.4 Síntese da camada semente de ZnO

A primeira etapa da síntese dos fotoeletrodos de ZnO é a deposição da camada semente sobre o substrato de vidro /FTO. A camada semente atua como catalizador para o crescimento dos nanofios de ZnO e tem grande influência nas propriedades finais dos materiais.

A solução precursora dos filmes da camada semente foi preparada pelo método Pechini. Foram utilizados como reagente de partida o nitrato de zinco, o etilenoglicol e o ácido cítrico, na proporção molar 1:4:16, respectivamente. O nitrato de zinco foi dissolvido em solução de ácido cítrico pré-aquecida a 60 °C e em seguida o etilenoglicol foi adicionado à solução. A solução foi mantida sobre agitação até completa dissolução dos reagentes e então a temperatura foi elevada a 90°C para que a reação de complexação entre o metal e o ácido cítrico ocorresse. A viscosidade da solução resultante foi ajustada para 40 cP.

Os substratos de vidro/FTO foram cuidadosamente lavados em banho ultrassônico. Primeiro foram colocados em solução de extran por 20 minutos e em seguida em água

destilada por 15 minutos. A segunda lavagem foi feita com álcool isopropílico durante 20 minutos e por fim água destilada por 10 mais minutos.

Os filmes foram depositados utilizando a solução precursora e a técnica de deposição por *spin coating*. Foram estudas diferentes velocidades de rotação e sua influencia sobre formação dos filmes. O filme foi submetido a tratamento térmico em forno tipo mufla à 500°C por 2 horas para formação da fase cristalina de ZnO. O esquema da Figura 13 mostra as etapas do método de síntese Pechini.

Figura 13: Fluxograma da síntese Pechini da solução precursora de zinco.



2.2.5 Síntese dos nanofios de óxido de zinco

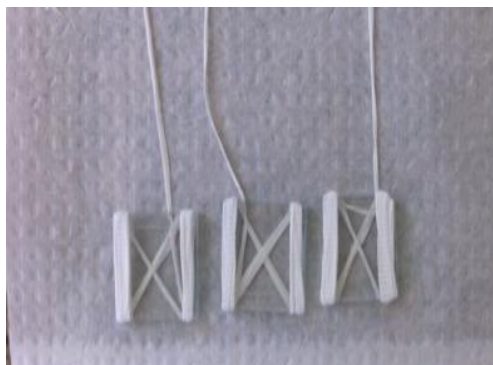
Para o bom funcionamento de uma célula solar é importante que o filme do semicondutor tenha elevada área superficial que garanta maior contato com o material absorvedor e consequentemente maior transferência de elétrons. Assim, sobre a camada semente de ZnO foram crescidos nanofios de óxido de zinco pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Para isso, foi utilizado um sistema digestor CEM-MARSO micro-ondas modelo MARS-SYNTHESIS 5, o qual possui controle de temperatura, pressão e de potencia de irradiação por micro-ondas.

Para o crescimento das nanoestruturas foram utilizados como reagente de partida o acetato de zinco e o HMTA, o qual atua como agente direcionador do crescimento dos

nanofios. Foram utilizadas diferentes concentrações de acetato de zinco e de HMTA, 30mM, 50mM e 70mM, afim de estudar sua influência na formação dos nanofios.

Para a síntese, o acetato de zinco foi dissolvido em 30 mL de água destilada e em seguida o HMTA foi adicionado à solução. Os substratos de vidro/FTO com a camada semente foram presos por fitas de teflon (Figura 14) e pendurados no copo de Teflon, ficando imersos na solução.

Figura 14: Substratos de vidro/FTO com a camada semente de ZnO amarrados com fita de teflon para serem pendurados no copo reator.



Os parâmetros usados para a síntese foram 110 °C por 1h com potência controlada de 800W e taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. Após o término da síntese, os filmes foram resfriados naturalmente até a temperatura ambiente, lavados com água destilada e secos em estufa a vácuo. Os resultados dos filmes de ZnO encontram-se nos anexos.

2.2.6 Síntese de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$:

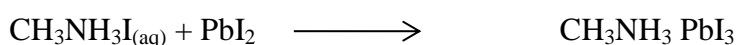
Iodeto de metilamônio, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, foi sintetizado através da reação entre 30 mL de metilamina (40% em metanol) e 32,3 mL de ácido iodídrico (57% em água) em um balão de fundo redondo com volume de 250 mL a 0 °C agitando durante 2 horas. O precipitado foi recuperado utilizando um evaporador rotativo para remover o solvente a 50 °C. O produto

amarelado, composto por $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, foi lavado com éter dietílico por meio de filtração, e em seguida, recristalizado utilizando uma solução de éter dietílico e etanol (1:1 relação em volume). Após repetir esta operação por três vezes, o sólido foi recolhido e seco a $60\text{ }^\circ\text{C}$ num forno a vácuo durante 24 horas. A pureza do material foi confirmada através de micro análise elementar.

2.2.7 Filmes de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:

Os filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foram preparados por dois métodos distintos:

Método 1- Deposição sequencial: Uma solução de 460 mg/mL de iodeto de chumbo, PbI_2 , foi preparada em N,N-dimetilformamida, mantida sob agitação e aquecimento a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Foram feitas duas deposições da solução de PbI_2 sobre a camada mesoporosa de TiO_2 a 6000 rpm durante 90 segundos. Entre as deposições, o filme foi seco em uma placa de aquecimento a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos. Em seguida, uma solução 8 mg/mL de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ em 2-propanol foi depositada sobre o filme de PbI_2 , e após 10 segundos o *spin-coating* foi acionado a 4000 rpm por 30 segundos. Os filmes foram aquecidos a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos em uma chapa de aquecimento. A reação de formação da perovskite está mostrada abaixo:



Método 2- Engenharia do Solvente: uma solução 45% de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em dimetil-sulfóxido, DMSO, foi preparada usando quantidade equimolares de PbI_2 e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Em seguida, a solução foi depositada por *spin coating* sobre a camada mesoporosa de TiO_2 a 1000 rpm durante 10 segundos e 5000 rpm durante 20 segundos. Nos últimos 5 segundos, 1 mL de clorobenzeno foi rapidamente adicionado. Assim que a rotação terminou, os filmes foram levados para uma

chapa de aquecimento a 100 °C durante 1 hora. Todos os passos deste método foram feitos dentro de uma *glove box*, em atmosfera de nitrogênio e estão ilustradas na Figura 15. A reação de formação da perovskita seguindo o método de engenharia dos solventes é mostrada abaixo.

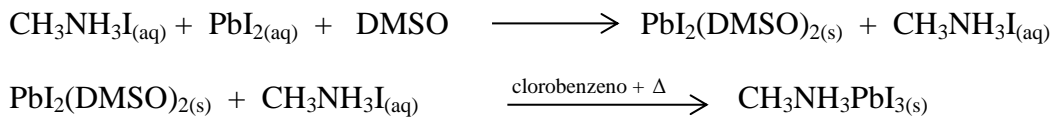
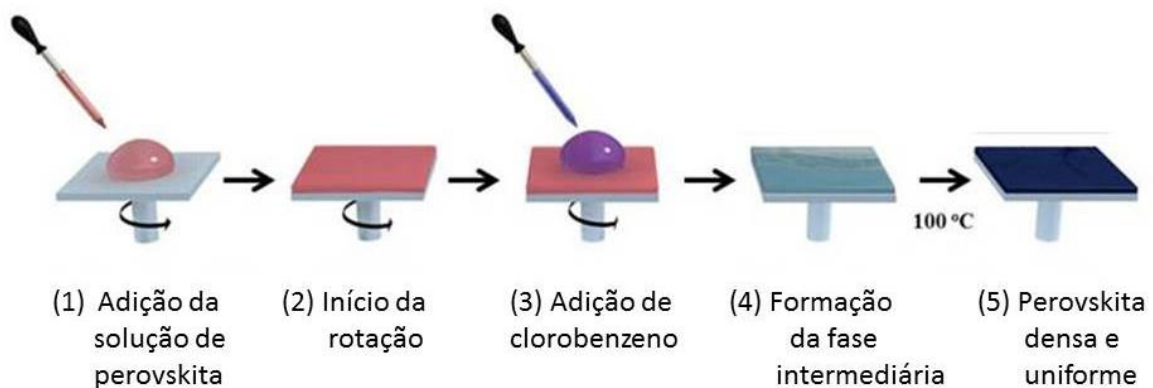


Figura 15: Etapas do método de engenharia do solvente usado para deposição de perovskita.

(JEON et al., 2014b)



Fonte: Adaptado de Jeon, 2015.

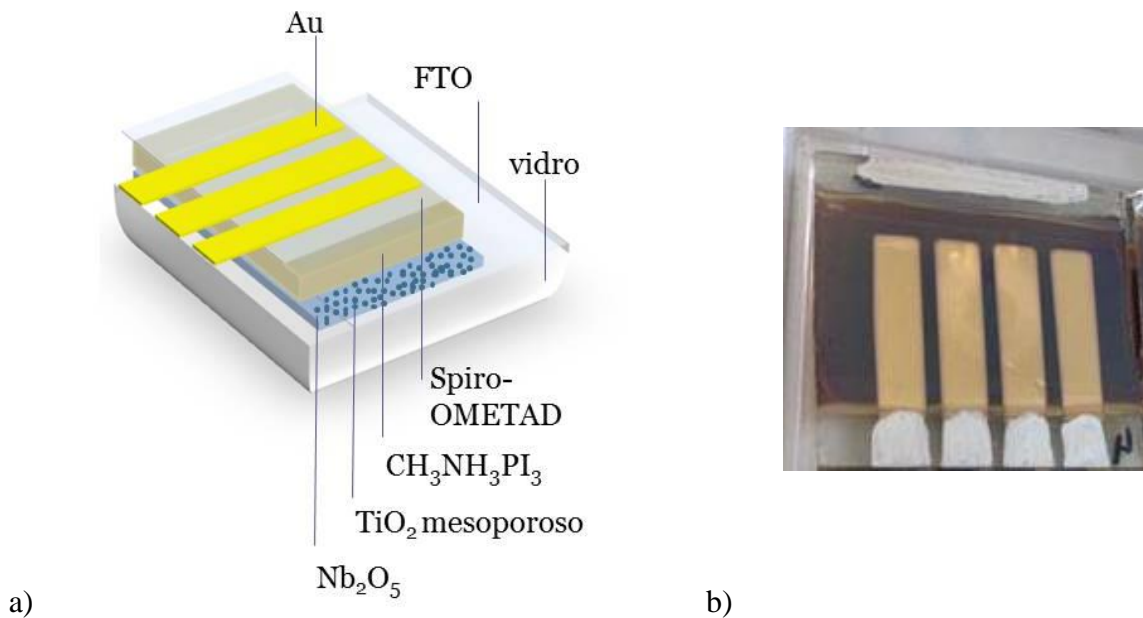
2.2.8 Camada transportadora de buracos, Spiro-OMeTAD

A solução de Spiro-OMeTAD foi preparada adicionando 72,3 mg em 1 mL de clorobenzeno. A solução foi dopada com 29 µL da solução de FK-209 em acetonitrila (300 mg/mL); 18 µL da solução de Li-TFSL em acetonitrila (520 mg/mL) e 29 µL de 4-terc-butilpiridina. Por fim, a solução foi depositada por *spin coating* a 4000 rpm durante 30 segundos sobre a camada da perovskita em atmosfera de nitrogênio e seca em ar.

2.2.9 Contato de ouro:

Usando uma máscara metálica, 70 nm de ouro foram evaporados termicamente através de uma evaporadora acoplada à *glove box*, sob atmosfera de nitrogênio para evitar degradação da perovskita. Foi utilizada taxa de evaporação de 0,2 a 1 Å/S. Os detalhes da montagem da célula são apresentados na Figura 16.

Figura 16: Arquitetura das células solares perovskita a) esquema ilustrativo da montagem da célula e b) célula montada no laboratório.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

2.2.10 Glove box

A glove box utilizada na preparação dos filmes e montagem dos dispositivos é da MBraun, modelo LABmaster Pro com controlador de oxigênio e água.

2.3 Caracterizações

Os filmes foram caracterizados estruturalmente por termogravimetria (TG/DTA) difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) com energia dispersiva de raios-X (EDX) acoplado ao microscópio, microscopia de força atômica (AFM), microscopia confocal, perfilometria e medidas de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Vis).

As caracterizações elétricas dos dispositivos foram realizadas através de medidas de tensão-corrente ($I - V$) e eficiência quântica (IPCE). Os valores do fator de preenchimento (FF), tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente (J_{sc}) e eficiência de conversão de energia foram determinados a partir de curvas densidade de corrente- tensão ($J - V$).

2.3.1 Micro análise elementar

A análise da pureza do material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ foi feita utilizando um TruSpec Micro da marca Leco.

2.3.2 Análise térmica -Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Nas medidas de análise térmica foi utilizado um Netzsch-Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2. O padrão utilizado foi alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), e as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas à velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de ar sintético de $30 \text{ cm}^3/\text{min}$.

2.3.3 Difração de raios-X, DRX

As medidas foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku/RINT2000, com incremento de $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$, radiação de Cu- $k\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, 40 kV, 120 mA e ângulo de incidência de 90° .

2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, MEV-FEG, com energia dispersiva de raios-X, EDX

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas utilizando um microscópio FEG-VP Zeiss Supra 35, com um canhão de emissão como fonte de elétrons e EDX acoplado.

2.3.5 Microscopia de força atômica, AFM

As imagens de microscopia de força atômica foram obtidas utilizando um microscópio Bruker, modelo Nanoscope 5.

2.3.6 Microscopia confocal

Para as imagens de microscopia confocal foi utilizado um microscópio da marca Leica, modelo DCM 3D.

2.3.7 Perfilometria

As espessuras dos filmes foram obtidas através de medidas de perfilometria usando um perfilometro Ambios XP1.

2.3.8 Absorção na região do ultravioleta visível, UV-Vis

Os espectros de UV-vis foram obtidos através do equipamento Varian Cary 50 UV-vis spectrophotometer, de 350 a 800 nm.

O valor do *band gap* foi obtido através da extrapolação linear de $\sqrt{\alpha h\nu}$ versus $h\nu$ (energia do fóton incidente) para o zero de absorção.

2.3.9 Tensão-corrente, $I - V$

Para as medidas de $I - V$ uma área de 0,138 cm² foi iluminada com um simulador solar AM 1,5 com irradiação de 100mw/cm² usando um simulador solar Spectra Nova, calibrado com uma célula padrão de silício e os dados foram coletados com uma fonte de tensão/corrente Keithley 2400. Para eliminar qualquer influência da velocidade de varredura, todas as medidas foram realizadas usando a mesma taxa; 0,5 mV/s. Os valores de V_{oc} , J_{sc} , FF e η foram obtidos das curvas $J - V$.

As resistências dos dispositivos foram extraídas das curvas $I - V$ através da equação $U = R \cdot I$ e os valores de tensão e corrente foram obtidos no ponto de máxima potência para todas as curvas.

2.3.10 IPCE (Incident Photon to Current Conversion Efficiency)

As medidas de IPCE foram realizadas utilizando um monocromador Cornerstone 130 monochromator (Oriel) com uma lampada de Xe, 300 W, calibrada com uma célula padrão de silício. IPCE é representado pela equação:

$$IPCE = \frac{J_{sc}(\lambda)}{e \Phi(\lambda)} = 1240 \frac{J_{sc}(\lambda)}{\lambda P_{in}(\lambda)}$$

onde J_{sc} é a densidade de corrente de curto-circuito, (A/cm^2), λ é o comprimento de onda da luz incidente (nm), $\Phi(\lambda)$ é o fluxo de fótons para cada comprimento de onda, e é a carga do elétron, e P_{inc} , em, é a irradiância da luz monocromática que incide na célula (W/cm^2).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

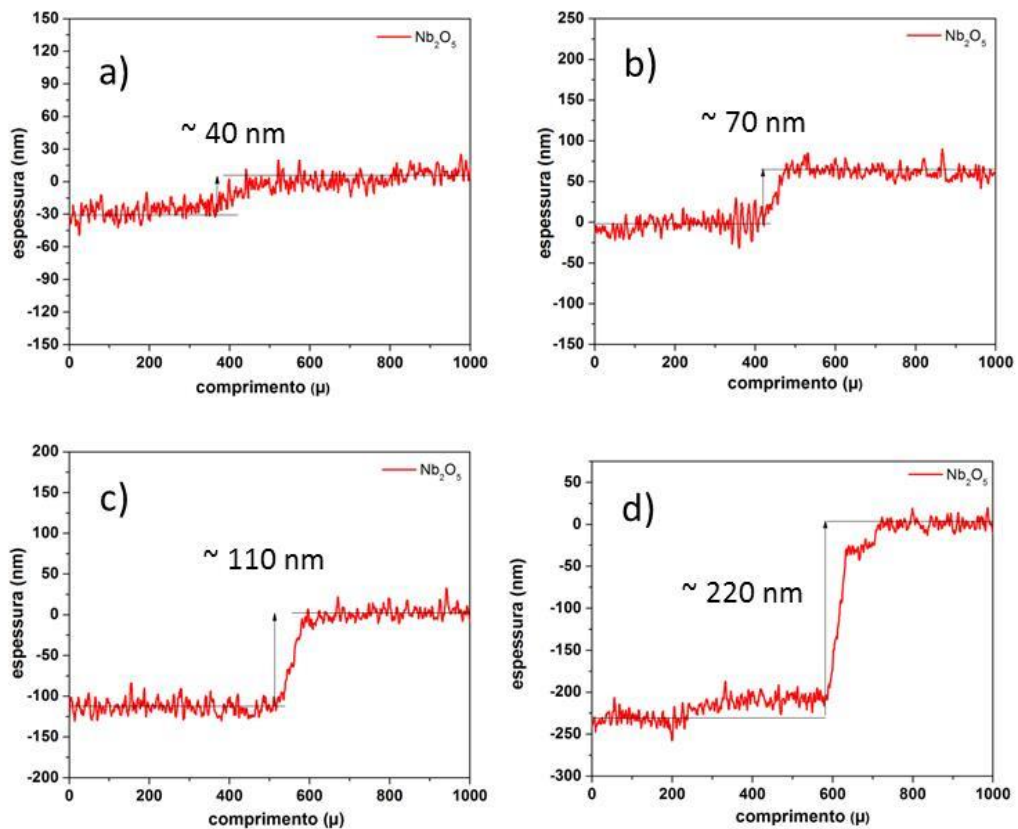
**Síntese e Caracterização de Células Solares
baseadas em filmes de Nb₂O₅ e TiO₂**

3. Síntese e Caracterização de Células Solares Baseadas em filmes de Nb₂O₅ e TiO₂

3.1 Filmes compactos de pentóxido de nióbio, Nb₂O₅

Os filmes compactos de Nb₂O₅ foram preparados pela técnica *magnetron sputtering*. Quatro tipos de filmes com diferentes espessuras foram depositados alterando o tempo de deposição e mantendo os demais parâmetros fixos (ver seção experimental). Com base nos resultados das medidas de perfilometria (Figura 17), as espessuras obtidas foram de aproximadamente 40, 70, 110 e 220 nm para tempos de 8, 15, 30 e 40 minutos de deposição, respectivamente.

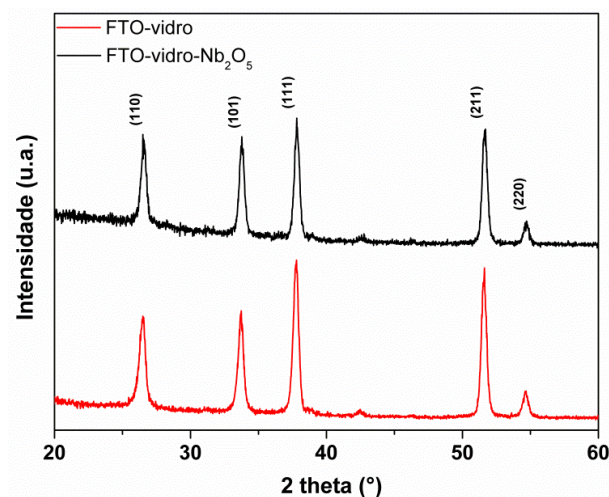
Figura 17: Medidas de perfilometria dos filmes depositados por *sputtering* para tempos de deposição de: a) 8, b) 15, c) 30 e d) 40 minutos.



A Figura 18 mostra os resultados de difração de raios-X dos filmes de Nb₂O₅. Como os filmes foram preparados sobre substratos contendo FTO, o qual possui alta cristalinidade, não foi possível observar difrações referentes à fase de Nb₂O₅, sendo que todos os picos indexados são referentes ao SnO₂:F.

Magnetron Sputtering é uma técnica de deposição onde a estrutura do filme e suas propriedades dependem fortemente dos parâmetros usados na deposição. Existem pelo menos três fases de óxido de nióbio estáveis, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, onde cada uma delas apresenta propriedades distintas. Contudo, o Nb₂O₅ (pentóxido de nióbio) é a fase mais estável, ou seja, apresenta menor energia livre de formação. Assim, preferivelmente Nb₂O₅ é sempre formado, a menos que as condições sejam mais severas, como a falta de oxigênio no sistema, por exemplo. Além disso, a fase NbO apresenta coloração metálica, NbO₂ é levemente acinzentado, e filmes finos de Nb₂O₅ são transparentes. (FOROUGH-ABARI; CADIEN, 2011; JACOB et al., 2010; RAMÍREZ et al., 2010) Todos os filmes preparados por sputtering resultaram em filmes transparentes a luz visível, indicando a formação de Nb₂O₅.

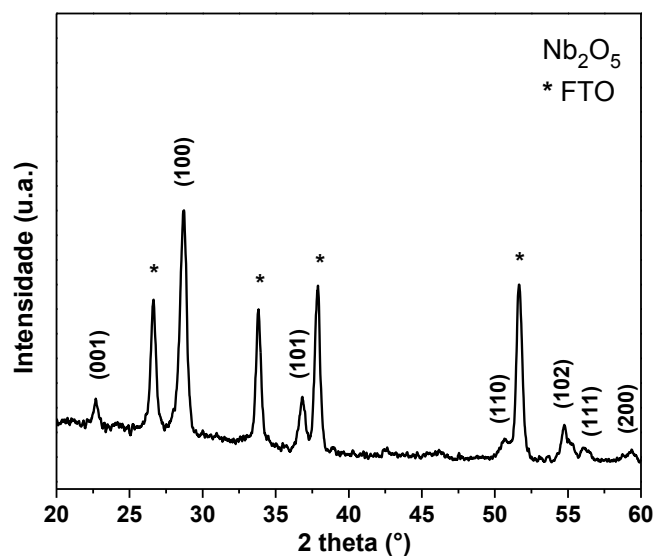
Figura 18: DRX do substrato padrão de vidro/FTO (traço vermelho) e do filme de Nb₂O₅ depositado por sputtering sobre substrato de vidro/FTO (traço preto).



Contudo, após tratamento térmico a 500 °C por 30 minutos foi possível identificar os picos de difração da fase de Nb₂O₅.

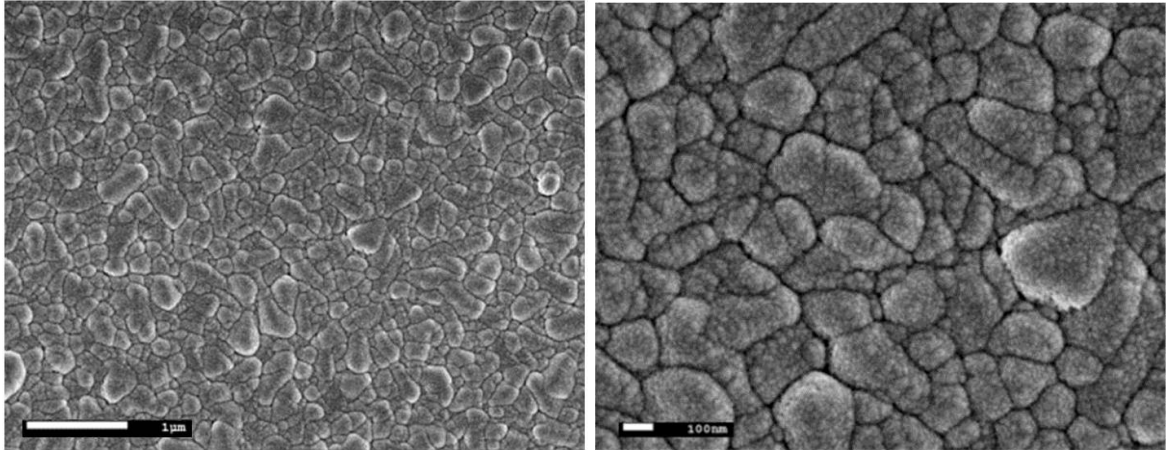
A Figura 19 apresenta os resultados de DRX do filme tratado termicamente, onde se observam difrações referentes ao FTO (ficha cristalográfica Número JCPDS 77-449) e a fase cristalina de pentóxido de nióbio, Nb₂O₅ (ficha cristalográfica número JCPDS 28-317).

Figura 19: DRX do filme de Nb₂O₅ sobre substrato de vidro/FTO tratado termicamente à 500 °C em forno mufla, as difrações representadas através do símbolo * são difrações pertencentes ao FTO.



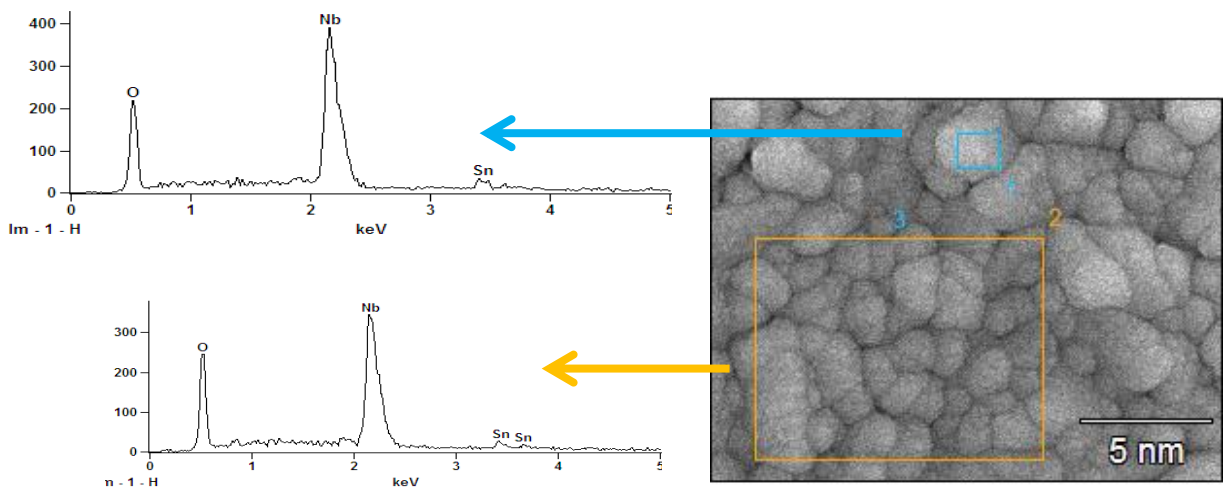
Os filmes de Nb₂O₅ foram caracterizados por MEV-FEG (Figura 20). É possível observar o formato dos grãos da ordem de 100 a 500 nm e o total recobrimento do substrato, além da formação de filmes compactos, característica imprescindível para o bom desempenho dos dispositivos, pois impede que processos recombinação ocorram.

Figura 20: Imagens de FEG-MEV dos filmes de Nb₂O₅ tratados termicamente à 500°C depositados sobre FTO.



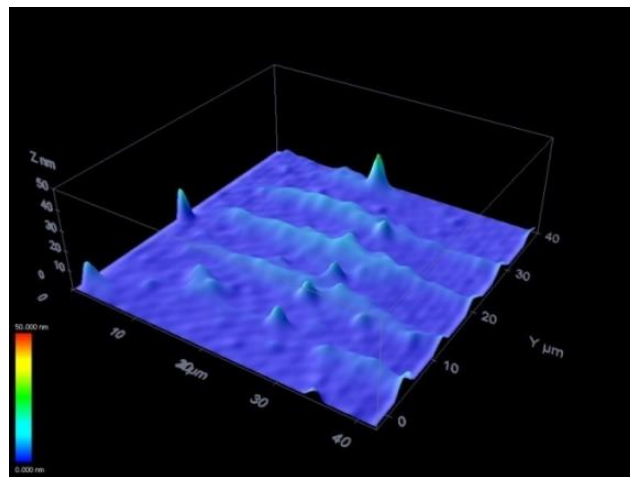
A partir das medidas de EDX mostradas na Figura 21, observamos a presença de nióbio e oxigênio, elementos que compõem os filmes de Nb₂O₅. A pequena quantidade de Sn observada é proveniente da fase SnO₂: F (FTO) do substrato.

Figura 21: Medidas de EDX dos filmes de Nb₂O₅.



Para determinar a rugosidade dos filmes de Nb₂O₅ foi utilizada a técnica de microscopia confocal. Os resultados da Figura 22 mostram menos de 5 nm de rugosidade para uma área de 40 μm².

Figura 22: Imagens de microscopia confocal do filme de Nb₂O₅.

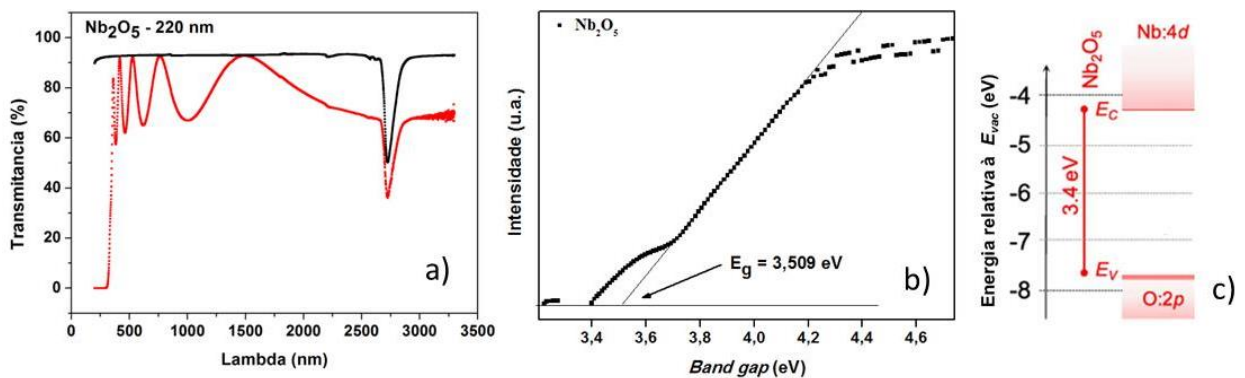


As medidas de espectrometria na região do UV-Vis, cujos resultados estão apresentados pela Figura 23 permitiram determinar o valor do *band gap* óptico através do coeficiente de absorção dos resultados de transmitância óptica. Segundo a literatura, a extrapolação linear de $\sqrt{\alpha h\nu} \times h\nu$ para o zero de absorção resulta no *band gap* do material (método de *band gap* indireto). O *band gap* calculado foi de 3.5 eV, valor muito próximo ao encontrado na literatura.

É conhecido que o transporte dos portadores de carga em dispositivos fotovoltaicos depende dos níveis de energia das bandas dos materiais utilizados em sua construção. Para que elétrons e buracos sejam transportados de uma camada a outra dentro do dispositivo, é necessário a utilização de materiais com *band gap* apropriado. Os filmes de Nb₂O₅ depositados por *sputtering* apresentam *band gap* localizado logo abaixo da banda de

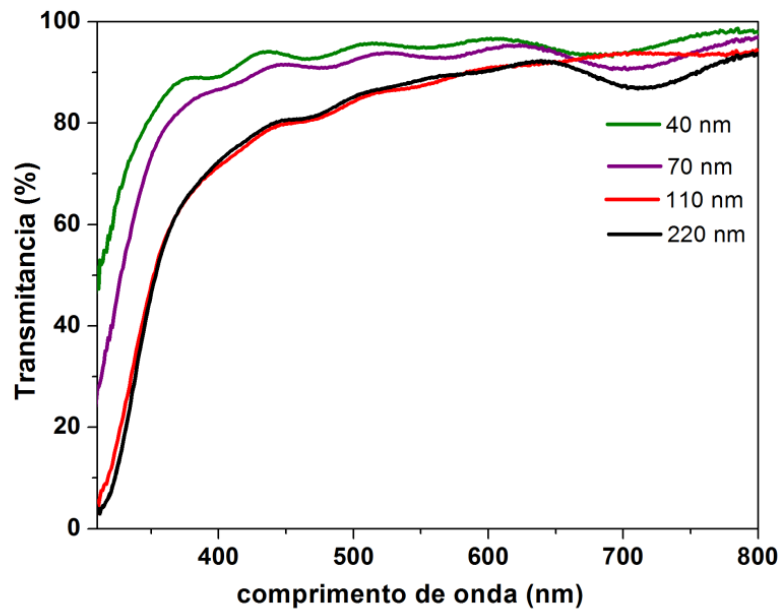
condução da perovskita, tornando-os bom candidato para ser usado como aceitadores de elétrons em células solares de perovskita, assim como o TiO_2 .

Figura 23: a) Curva de transmitância x lambda, b) band gap calculado do filme de Nb_2O_5 de 220 nm de espessura c) band gap do Nb_2O_5 obtido da literatura. (YU et al., 2013)



Os dispositivos solares de perovskitas aqui estudados foram montados na seguinte configuração: vidro/ FTO/ Nb_2O_5 compacto/ TiO_2 mesoporoso/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / Spiro O-MeTAD/ Au. Quando em funcionamento, as células solares são iluminadas pelo lado do conjunto vidro/FTO. Para que a luz chegue até o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (responsável por absorvê-la) o conjunto vidro/ FTO/ Nb_2O_5 deve apresentar elevada transmitância óptica, caso contrário, a luz, ou parte dela, é perdida. A transmitância do conjunto foi medida, onde foi possível observar (Figura 24) que os filmes de Nb_2O_5 mais finos, 40 e 70 nm, apresentam cerca de 95% de transmitância, e no caso dos filmes mais espessos, 110 e 220 nm, a transmitância é de aproximadamente 90%. Todos os filmes são transparentes a luz visível, porém 10% dela é absorvida pelos filmes mais espessos.

Figura 24: Espectros de transmitância dos filmes de Nb₂O₅ com diferentes espessuras depositados sobre vidro/FTO.



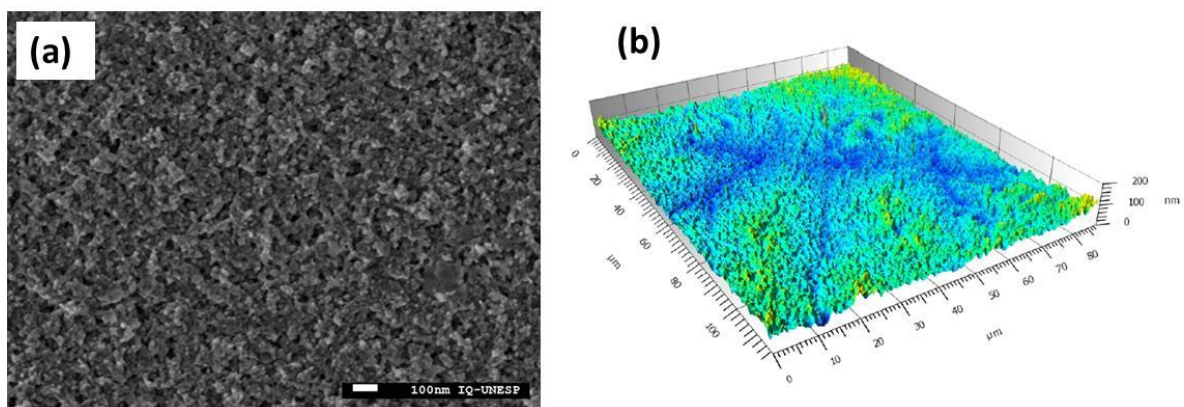
3.1.1 Filme mesoporoso de TiO₂

O filme mesoporoso é de grande importância para a formação do filme de perovskita, uma vez que a solução precursora de CH₃NH₃PbI₃ penetra nos poros do TiO₂ e cristaliza, promovendo maior área de contato entre os materiais, minimizando defeitos de superfície e aumentando a transferência de carga. O conjunto TiO₂/Nb₂O₅ foi escolhido considerando os processos de injeção eletrônica do TiO₂ para o Nb₂O₅, que podem ocorrer devido a banda de condução do Nb₂O₅ estar localizada pelo menos 0,2 eV negativamente em relação ao TiO₂. Na presença do filme de Nb₂O₅, os elétrons foto-gerados no CH₃NH₃PbI₃ são injetados no TiO₂ e logo em seguida injetados no Nb₂O₅, aumentando a extração de corrente.

É possível observar através da imagem feita por FEG-MEV (Figura 25) o filme mesoporoso de TiO_2 formado devido a queima do material orgânico presente no precursor, resultando em partículas nanométricas (da ordem de 20 nm) esféricas.

O filme mesoporoso de TiO_2 foi caracterizado também por microscopia confocal, afim de verificar a homogeneidade da superfície dos filmes. A imagem 3D de microscopia confocal (Figura 25b) mostra que as partículas esféricas de TiO_2 são bem distribuídas em todo o filme.

Figura 25: Imagem de MEV (a) e microscopia confocal (b) do filme mesoporoso de TiO_2 .



3.1.2 Filmes de iodeto de chumbo e metil-amônio, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Os filmes de perovskita foram preparados através da reação do PbI_2 com o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. O $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ foi preparado conforme detalhado na seção experimental 2.2.6 e caracterizado por microanálise elementar. Os resultados estão apresentados na tabela 2 e mostram a pureza do material. Todos os componentes foram encontrados em porcentagens iguais as porcentagens teóricas dos elementos presentes na estrutura do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$.

Tabela 2: Composição do material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ obtida pelo método micro análise elementar.

Átomos do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$	C (%)	H (%)	N (%)	I (%)
Teórico	7,56	3,80	8,81	79,83
Obtido	7,56	3,80	8,81	79,83

As perovskitas foram sintetizadas usando dois métodos distintos; o método de “deposição sequencial” e o método de “engenharia do solvente”. Deposição sequencial envolve *spin-coating* de uma solução de PbI_2 seguido pela exposição do filme a uma solução de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, a fim de converter todo iodeto de chumbo na fase de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. (BURSCHKA et al., 2013) Este é o método mais utilizado para a deposição de filmes de perovskitas, no entanto, a reação de formação da perovskita ocorre rapidamente a partir da superfície para as regiões interiores dos cristais de PbI_2 , o que resulta na cobertura incompleta do substrato, além da falta de controle da rugosidade dos filmes e incompleta conversão do PbI_2 em $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Porém, é um método de fácil execução e alta taxa de reprodutibilidade.

A fase de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ é observada a partir dos resultados das difrações de raios X dos filmes (Figura 26), onde também é possível observar picos de difração do iodeto de chumbo cristalino, PbI_2 , identificado pelo símbolo * . A Figura 27 mostra imagem de microscopia eletrônica de alta resolução do filme de perovskita, onde é possível observar grãos cristalinos e bem distribuídos.

Figura 26: Difração de raios X dos filmes de perovskita depositados pelo método de deposição sequencial sobre TiO₂ mesoporoso.

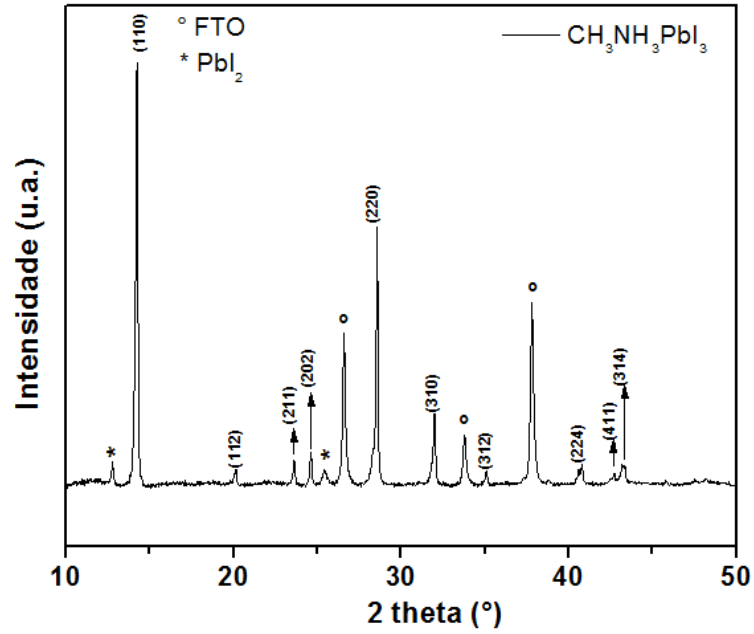
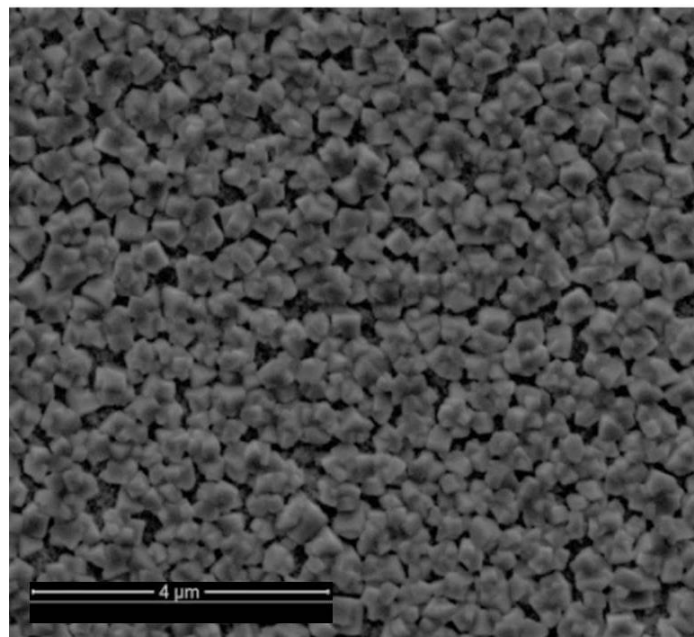
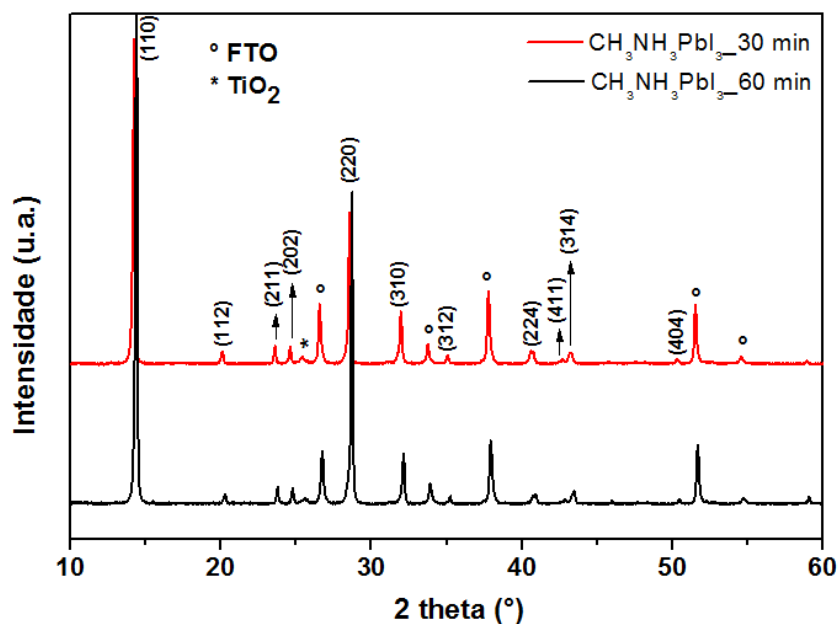


Figura 27: Imagens de FEG-MEV do filme de perovskita (deposição sequencial) depositado sobre TiO₂ mesoporoso e tratado termicamente à 100°C por 10 minutos.



Em contraste, o processo de engenharia do solvente utiliza a formação de um complexo intermédio, produto da reação do PbI_2 com DMSO para retardar a reação entre PbI_2 e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Esta abordagem envolve a simples deposição por *spin coating* de uma solução $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, seguido pela exposição do filme ainda úmido à um segundo solvente, tal como clorobenzeno, para induzir a cristalização. (JEON et al., 2014b; RONG et al., 2015) Assim, este processo resulta em filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ densos, uniformes e de superfície pouco rugosa. Como a cristalização ocorre em todo o filme ao mesmo tempo, a completa conversão do PbI_2 em $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ é observada, e picos relativos à fase cristalina PbI_2 não estão presentes no difratograma de raios-X, como mostrado na Figura 28.

Figura 28: Difração de raios-X do filme de perovskita depositado pelo método de engenharia do solvente.



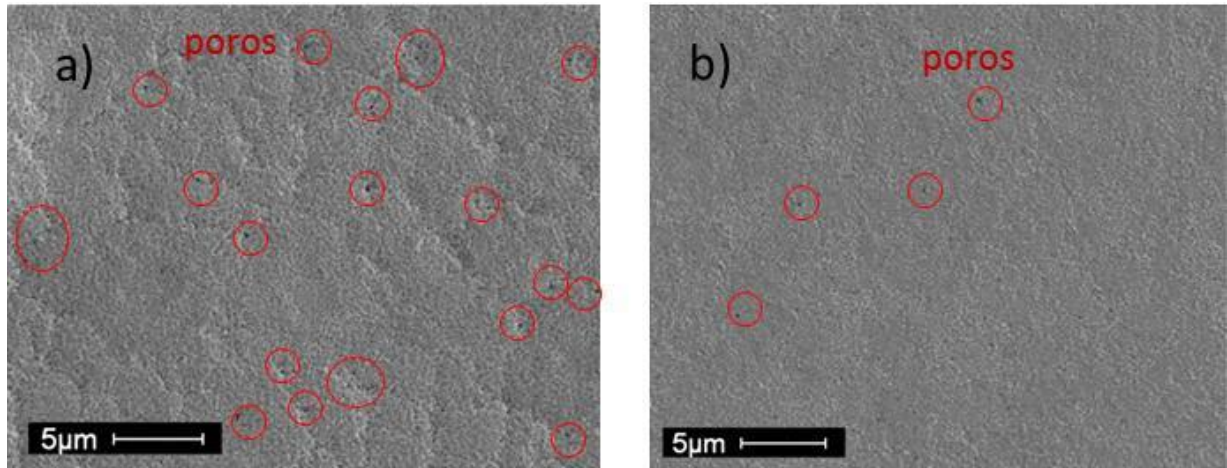
O método de engenharia do solvente envolve cinco estágios. Primeiro, uma solução 45% de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em DMSO é adicionada sobre o substrato. Segundo, o spin-coating é acelerado até a velocidade de rotação desejada. Terceiro, o anti-solvente Clorobenzeno (que

não dissolve a perovskita e é miscível com DMSO) é gotejado sobre a amostra, enquanto o substrato ainda está girando. No quarto estágio, todos os constituintes são “congelados” num filme uniforme e um novo complexo de fase intermediária é formado. É muito importante que o anti-solvente seja adicionado aos exatos 5 segundos antes do término da rotação. Isso garante a formação da fase intermediária para a posterior conversão na fase de perovskita. JEON e colaboradores fizeram um estudo sistemático sobre a formação da perovskita segundo o método de engenharia dos solventes e concluíram que atrasos ou adiantamentos na adição do anti-solvente de segundos podem prejudicar a formação dos filmes. Por isso essa técnica não é considerada tão reprodutiva quanto o método de deposição sequencial. (JEON et al., 2014b)

A camada intermédia formada pela deposição da solução de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ seguida pelo tratamento com clorobenzeno é transparente. Com o tratamento térmico, os filmes começam a ficar escuros e brilhantes, o que indica a formação da fase cristalina de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ num filme de superfície muito plana, isto é, com baixa rugosidade. Sem o tratamento com o anti-solvente clorobenzeno, o filme não é totalmente convertido, comprometendo o recobrimento do substrato.

DMSO tem uma taxa de evaporação relativamente baixa, devido ao seu alto ponto de ebulição (189 °C) quando comparado à outros solventes como o DMF, usado no método de deposição sequencial (153 °C), por isso, é necessário tempos maiores de tratamento térmico, como 1 hora, para remover o solvente e eliminar os poros presentes no filme. Com 30 minutos de tratamento ainda é possível observar pequenos poros (Figura 29) os quais desaparecem após 1 hora de tratamento térmico na chapa aquecedora. Tempos maiores que 1 hora não foram benéficos para os filmes, uma vez que os cátions de iodeto de metil amônia são facilmente sublimados, decompondo a perovskita e originando iodeto de chumbo, PbI_2 .

Figura 29: Imagens de MEV dos filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ depositados pelo método de solvente-engenharia e tratados termicamente à 100°C por: a) 30 min. e b) 1 h (45%).



Para construir células solares eficientes, a camada ativa responsável por absorver a luz, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, deve ser espessa o suficiente tal que absorva a maior quantidade de luz incidente possível. No entanto, o elevado coeficiente de absorção dos filmes de perovskita permite a utilização de camadas muito finas, aproximadamente 350 nm, garantindo uma boa absorção. Isso faz com que dispositivos de filmes finos, que utilizam poucos materiais na sua produção, possam ser construídos gerando elevadas eficiências.

A concentração da solução inicial é um dos parâmetros que influenciam na espessura dos filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Assim, foi estudada a influência da concentração da solução utilizando 45% e 55% em massa de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em DMSO. É possível observar a partir das medidas de perfilometria que a espessura aumenta de ~300 para 470 nm (Figura 30) quando a concentração da solução precursora de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ passa de 45% para 55%. Os resultados apresentados são a média de cinco medidas para cada um dos filmes. A Figura 31 apresenta as imagens de microscopia eletrônica dos filmes formados utilizando 45 e 55% da solução precursora de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em DMSO. É possível observar em ambos os casos a formação de filmes compactos, além do total recobrimento do substrato.

Figura 30: Medidas de perfilometria dos filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: a) solução de 45% de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em DMSO e b) solução de 45% de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em DMSO.

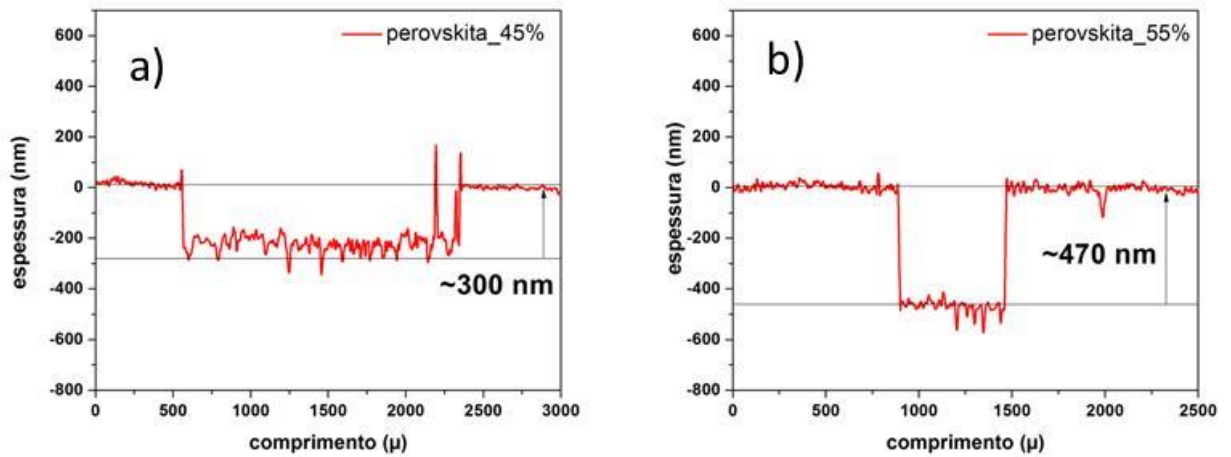
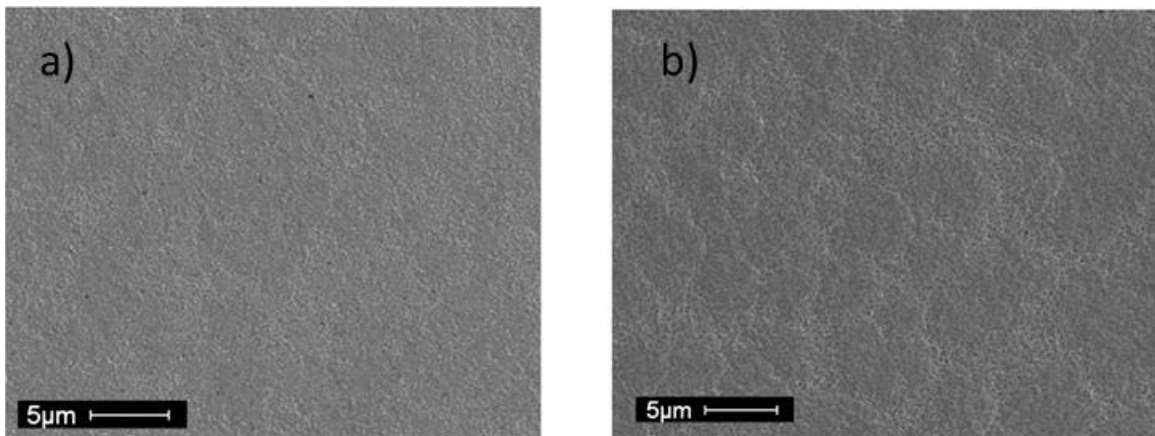
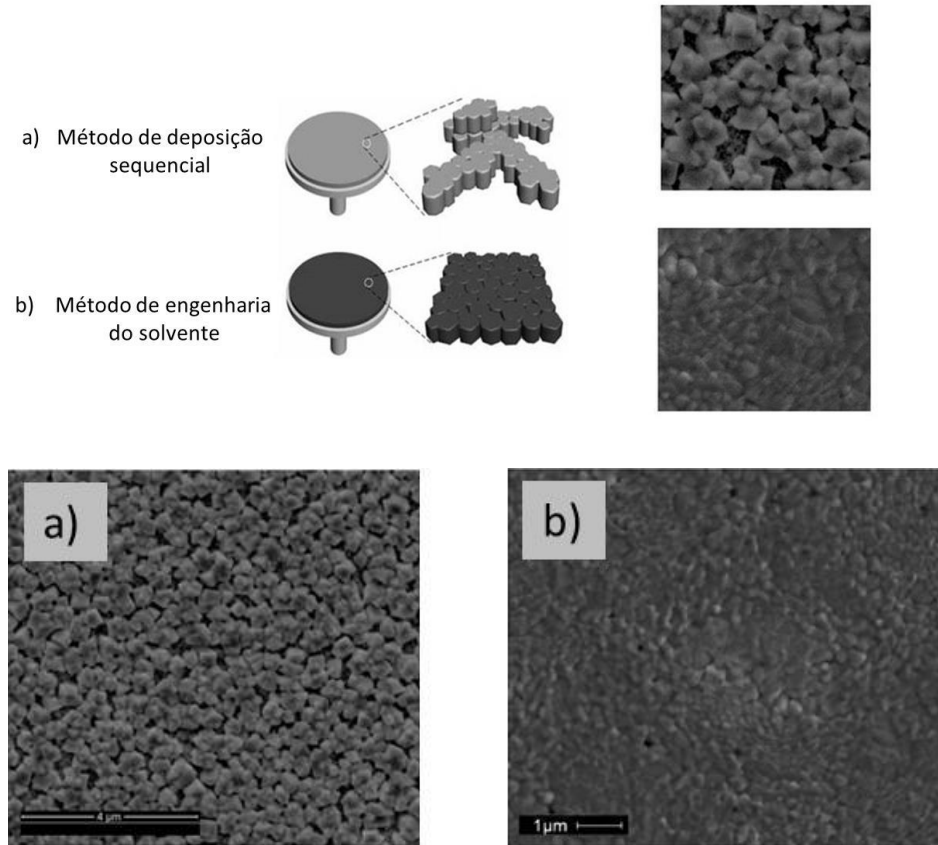


Figura 31: Filmes de perovskita tratados termicamente à 100°C durante 1 hora a) 45% e b) 55% de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em DMSO.



A análise dos filmes de perovskita por microscopia eletrônica de varredura revelou diferentes morfologias entre os dois métodos, como é possível observar no esquema ilustrado na Figura 32.

Figura 32: MEV dos filmes de perovskita feitos por: a) deposição sequencial e b) método de engenharia do solvente.

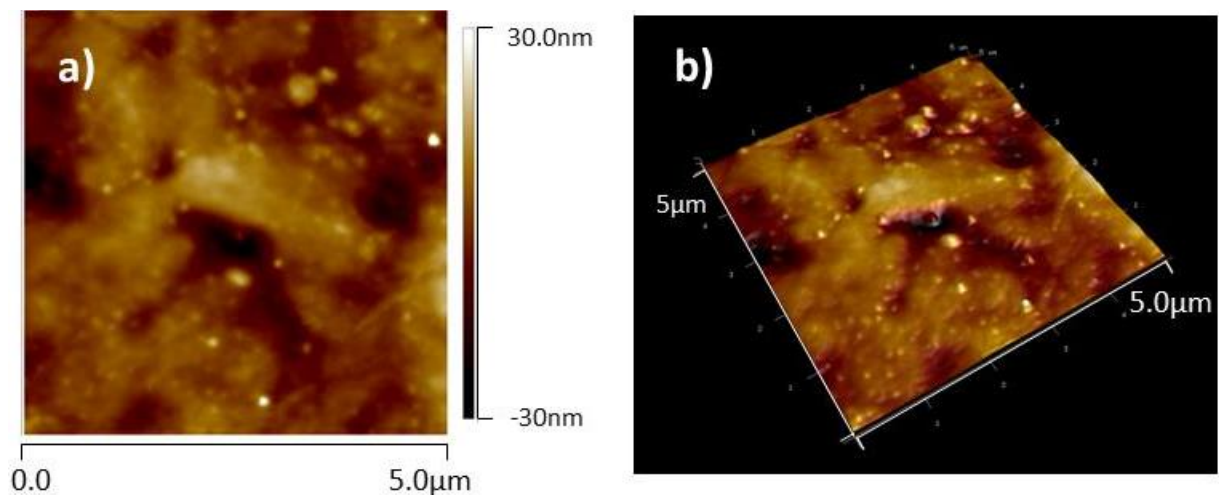


3.1.3 Camada transportadora de buracos de Spiro-OMeTAD

A camada de transporte de buracos é necessária para tornar a célula solar de perovskita mais eficiente, devido à separação de cargas e a diminuição nos processos de recombinação. A função desta camada é coletar e transportar os buracos gerados no $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. A dopagem do Spiro-OMeTAD com sais de lítio, complexos de cobalto e 4-terc-butilpiridina torna o material tipo *p* mais condutor para transportar os buracos. O filme de Spiro-OMeTAD depositado tem aproximadamente 150 nm de espessura, como é possível observar na imagem de MEV-FEG do dispositivo, Figura 35.

A técnica de microscopia de força atômica, AFM, foi utilizada para determinar a rugosidade da superfície dos filmes de Spiro-OMeTAD sobre a perovskita. O perfil 2D e 3D das imagens são mostrados na Figura 33 a e b. Os resultados revelam uma superfície pouco rugosa de aproximadamente 6,3 nm de rugosidade média superficial (RMS).

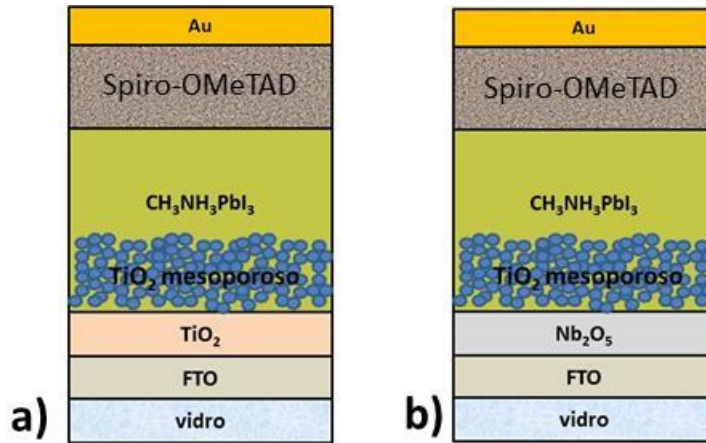
Figura 33: Microscopia por AFM do filme de Spiro-OMeTAD sobre o conjunto: vidro, FTO, Nb₂O₅, TiO₂ e perovskita: a) 2D e b) 3D.



3.1.4 Caracterização dos dispositivos solares

Nesta seção, os dispositivos foram construídos utilizando os filmes de perovskita depositados pelo método de deposição sequencial. Para estudar a influência das diferentes camadas compactas, foram preparados dois tipos de dispositivos, um com a camada compacta de Nb₂O₅ e outro com a camada compacta de TiO₂; e todos as demais camadas foram mantidas iguais. Um esquema de montagem dos dispositivos é mostrado na Figura 34:

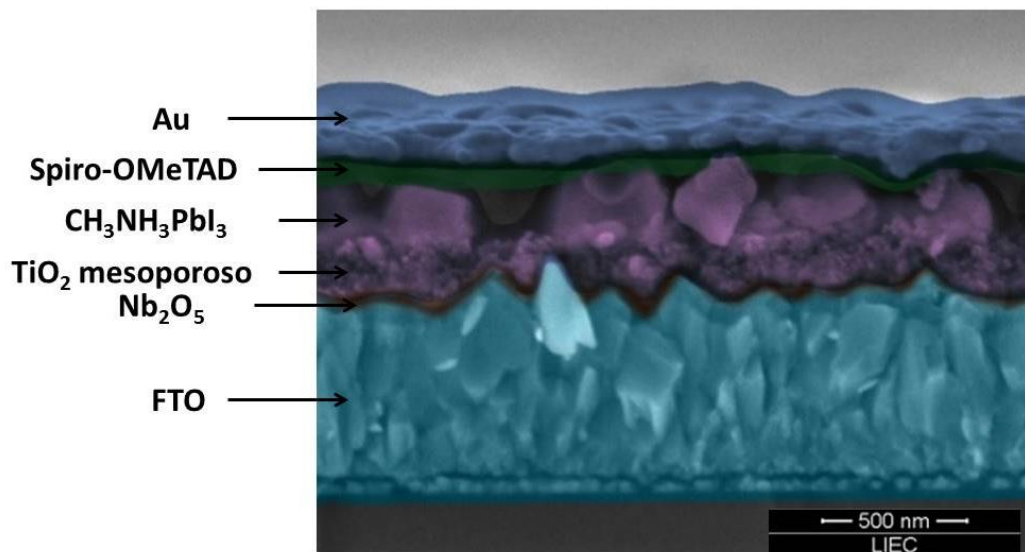
Figura 34: Esquema representando as células solares de perovskitas feitas com diferentes filmes compactos: a) TiO_2 e b) Nb_2O_5 .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A imagem de FEG/MEV da seção transversal do dispositivo (Figura 35) mostra as camadas que compõem a célula solar e cada uma dela está identificada à esquerda.

Figura 35: Imagens de FEG-MEV da sessão transversal da célula solar de perovskita.



Os dispositivos foram caracterizados por medidas de $I - V$. As células solares baseadas em filmes de Nb_2O_5 mostraram $J_{sc} > 17 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} > 0.9 \text{ V}$, FF de 74% e eficiências tão elevadas quanto 12%.

A Figura 36 apresenta os resultados das curvas de $J - V$ medidas sob iluminação AM 1.5 dos dispositivos construídos com filmes de Nb_2O_5 de diferentes espessuras, 40, 70, 110 e 220 nm. Todos os parâmetros relevantes calculados a partir das medidas de tensão-corrente são mostrados na Tabela 3. É possível observar que todos os parâmetros apresentam quedas em seus valores com o aumento da espessura dos filmes de Nb_2O_5 . Quando a espessura aumenta de 40 para 220 nm, a densidade de corrente cai de 17,8 para 13,8 mA/cm^2 (sentido direto) e a tensão de circuito aberto cai de ~930 mV para 850 mV. Assim como o fator de preenchimento passa de 78 para 73% e como consequência, a eficiência dos dispositivos cai de ~12 para 8%.

Das curvas de $J-V$ foi possível extrair valores estimados da resistência em série (R_s) dos dispositivos (calculada no ponto onde a potência do dispositivo é máxima) e pôde ser observado um aumento na R_s dos dispositivos compostos por filmes mais espessos. O aumento na resistência dos filmes de Nb_2O_5 pode explicar a diminuição da eficiência dos dispositivos, uma vez que menos corrente chega ao circuito externo devido a maior dificuldade que os elétrons têm em atravessar filmes mais espessos. O gráfico da Figura 37 mostra o aumento da resistência dos dispositivos em função do aumento da espessura dos filmes compactos de Nb_2O_5 .

Outra observação importante extraída das curvas de $J-V$ está relacionada com a presença do efeito de histerese. Os dispositivos preparados com filmes de Nb_2O_5 medindo 220nm de espessura apresentam histerese, ou seja, é observada uma significativa diferença entre a curva medida quando um potencial direto (do zero até o V_{oc}) é aplicado e a curva medida aplicando potencial no sentido inverso (do V_{oc} até 0). Por outro lado, os dispositivos construídos com filmes medindo 40 nm não apresentaram histerese, como mostra a Figura 36.

Figura 36: Curvas $J - V$ e efeito de histerese em função da espessura dos filmes de Nb_2O_5 : a) 40 nm, b) 70 nm, c) 110 nm e d) 220 nm. As setas indicam o sentido da tensão aplicada.

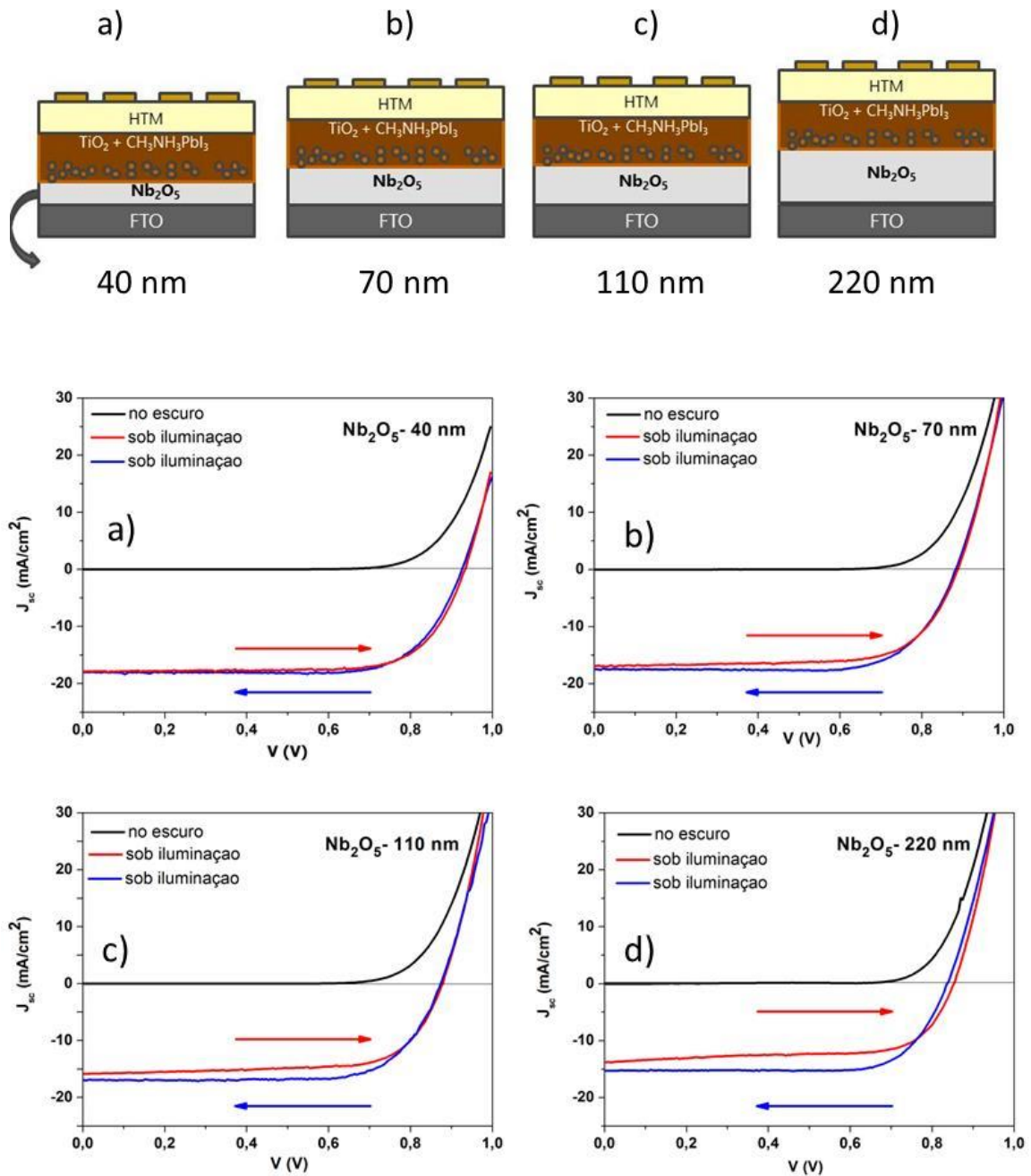
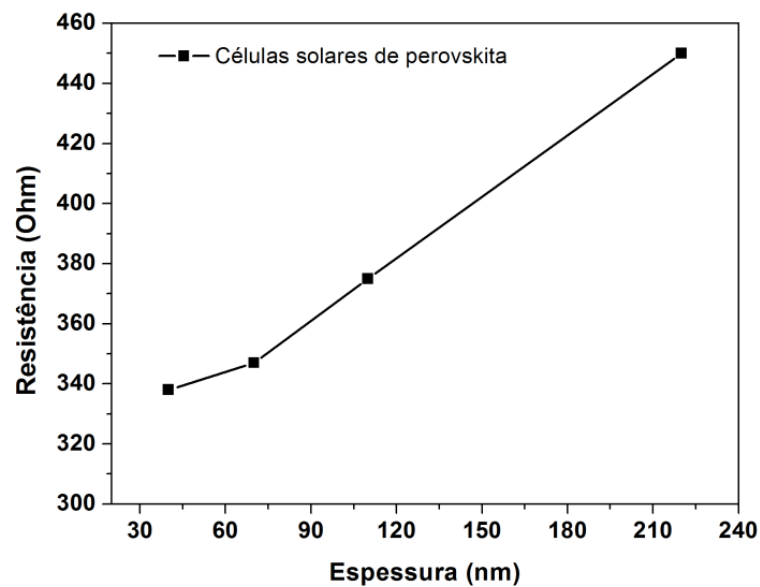


Tabela 3: Parâmetros das CSPs baseadas em filmes de Nb₂O₅ com diferentes espessuras obtidos através da média da medida de 8 células solares e os respectivos desvios padrões.

Sentido da medida	Espessura filme	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
inverso	40 nm	924(±7)	17,5(±0,5)	75(±1)	12,1(±0,4)
direto		932(±6)	17,4(±0,5)	73(±0,7)	12,0(±0,4)
inverso	70 nm	876(±9)	17(±0,5)	72(±1)	10,9(±0,6)
direto		880(±7)	16(±0,6)	70(±2)	10,0(±0,5)
inverso	110 nm	872(±6)	16(±0,4)	72(±1)	10,0(±0,4)
direto		876(±7)	15(±0,5)	69(±1)	9,1(±0,5)
inverso	220 nm	840(±8)	15(±0,3)	73(±2)	9,6(±0,2)
direto		850(±4)	14(±0,3)	66(±2)	7,9(±0,2)

Figura 37: Resistencia das CSPs em função da espessura da camada compacta de Nb₂O₅.



3.1.5 Efeito de histerese nos dispositivos

É evidente que os parâmetros derivados das curvas de tensão-corrente apresentam dependência em relação à espessura dos filmes de Nb₂O₅. Os dispositivos à base de Nb₂O₅ de 220 nm mostraram uma diferença significativa entre a varredura direta e indireta, enquanto que os dispositivos construídos com filmes de Nb₂O₅ de 40 nm não apresentaram histerese nas curvas de $J - V$.

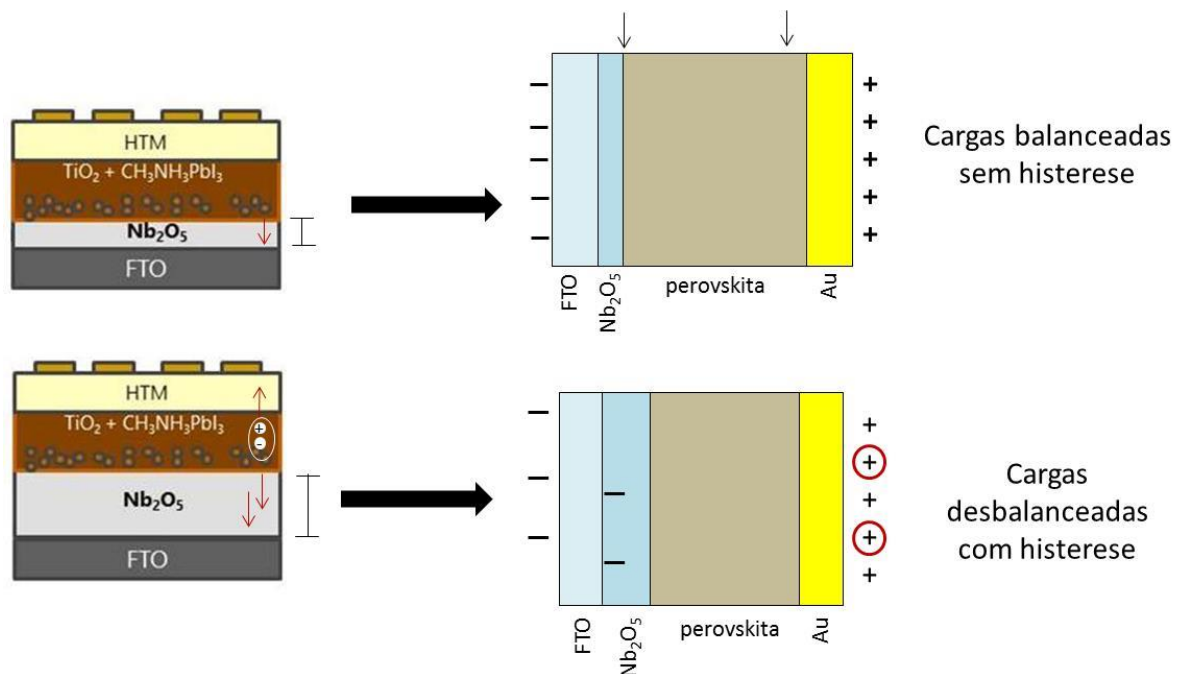
O efeito de histerese encontrado em dispositivos baseados em CH₃NH₃PbI₃ têm sido amplamente estudado. Não se sabe ainda exatamente a causa, porém, conforme previamente descrito no item 1.6, a histerese vem sendo atribuída principalmente à presença de defeitos na estrutura das perovskitas, migração de íons na estrutura do CH₃NH₃PbI₃, armadilhas de portadores de cargas e ferroeletricidade. (SNAITH et al., 2014; TRESS et al., 2015; WU et al., 2015a)

No entanto, essas explicações não são adequadas para descrever a dependência da histerese na espessura dos filmes de Nb₂O₅ observados na Figura 36. Nas citadas teorias, a presença de histerese é proveniente dos filmes de perovskita. Uma vez que os filmes de perovskita dos dispositivos apresentados aqui foram depositadas nas mesmas condições, não é correto afirmar que o efeito de histerese é proveniente desses filmes de CH₃NH₃PbI₃. A presença da histerese, nesse caso, parece ser mais influenciada pelas características do filme compacto, o HBL. No nosso caso, o efeito de histerese pode ser atribuído principalmente à extração desbalanceada de elétrons e buracos resultando em acúmulo de cargas nas interfaces/contatos. Essa extração é prejudicada pela espessura da HBL. (KIM et al., 2013; UNGER et al., 2014)

Uma vez que filmes de perovskitas exibem balanceado transporte de elétrons e buracos, (PARK et al., 2015) as cargas geradas devem ser extraídas nos seus respectivos eletrodos com a mesma velocidade. Extração equilibrada de buracos e elétrons não resulta em acúmulo de

carga na perovskita, nem nos eletrodos. Caso contrário, se o transporte é dificultado em um dos coletores, a histerese vai aparecer mais significativa. Assim, os filmes mais espessos de Nb_2O_5 atuam atribuindo mais resistência à passagem dos elétrons do que os filmes mais finos, onde os elétrons podem fluir mais facilmente. Existem duas possíveis causas que podem explicar esse aumento de resistência: 1) A resistência pode ser causada pelo caminho mais longo que os elétrons devem percorrer quando atravessam os filmes mais espessos, ou 2) Pela presença de maior quantidade de defeitos em filmes mais espessos, os quais atuam como armadilhas impedindo que uma parte desses elétrons chegue ao contato. A Figura 38 representa o esquema de acúmulo de carga nos eletrodos.

Figura 38: Esquema representado o efeito de histerese encontrado nos dispositivos baseados em Nb_2O_5 .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Para comparar o efeito de histerese presente nos dispositivos montados com filmes de Nb_2O_5 foram preparadas células com filmes de TiO_2 depositados por *sputtering* análogos aos filmes de Nb_2O_5 .

Os resultados de $I - V$ dos dispositivos baseados em filmes compactos de TiO_2 (Figura 39 e Tabela 4) mostram a presença de histerese em todas as células, mesmo para aquelas constituídas de filmes mais finos. Como discutido acima, o acúmulo de carga originou o efeito de histerese nos dispositivos baseados em Nb_2O_5 . Porém, no caso dos dispositivos a base de TiO_2 compactos, mesmo sendo estes extremamente finos, acúmulo de carga pode ser gerado na interface devido a não eficiente extração de elétrons pelo filme de TiO_2 compacto. No caso do dispositivo preparado com filmes compacto de Nb_2O_5 , a extração de elétrons é mais eficiente. Essa eficiente transferência e extração de cargas (da perovskita para o TiO_2 mesoporoso e em seguida para o Nb_2O_5) se deve a presença do filme de Nb_2O_5 . A banda de condução do Nb_2O_5 está localizada logo abaixo da banda de condução do TiO_2 , permitindo eficiente transferência de elétrons, os quais são retirados rapidamente da interface do TiO_2 mesoporoso com a perovskita, evitando acúmulo de cargas e histerese causada pelo desbalanceamento de extração de cargas. Vale ressaltar que, conforme observado na Figura 24, mais de 10% da luz não alcança a perovskita devido à absorção no caso dos filmes mais espessos (110 e 220 nm), contudo a influencia do efeito de desbalanceamento de cargas é mais pronunciada para ocorrência de histerese do que a perda de luz, visto que o aumento da histerese é linear e que ocorre mesmo em situações onde a luz não é dispersa como no caso do Nb_2O_5 de 70 nm.

Figura 39: Curvas de $J - V$ dos dispositivos feitos com diferentes espessuras de óxido de titânio: a) ~ 40 nm; b) de ~ 70 nm; C) ~ 110 nm e d) de ~ 220 nm.

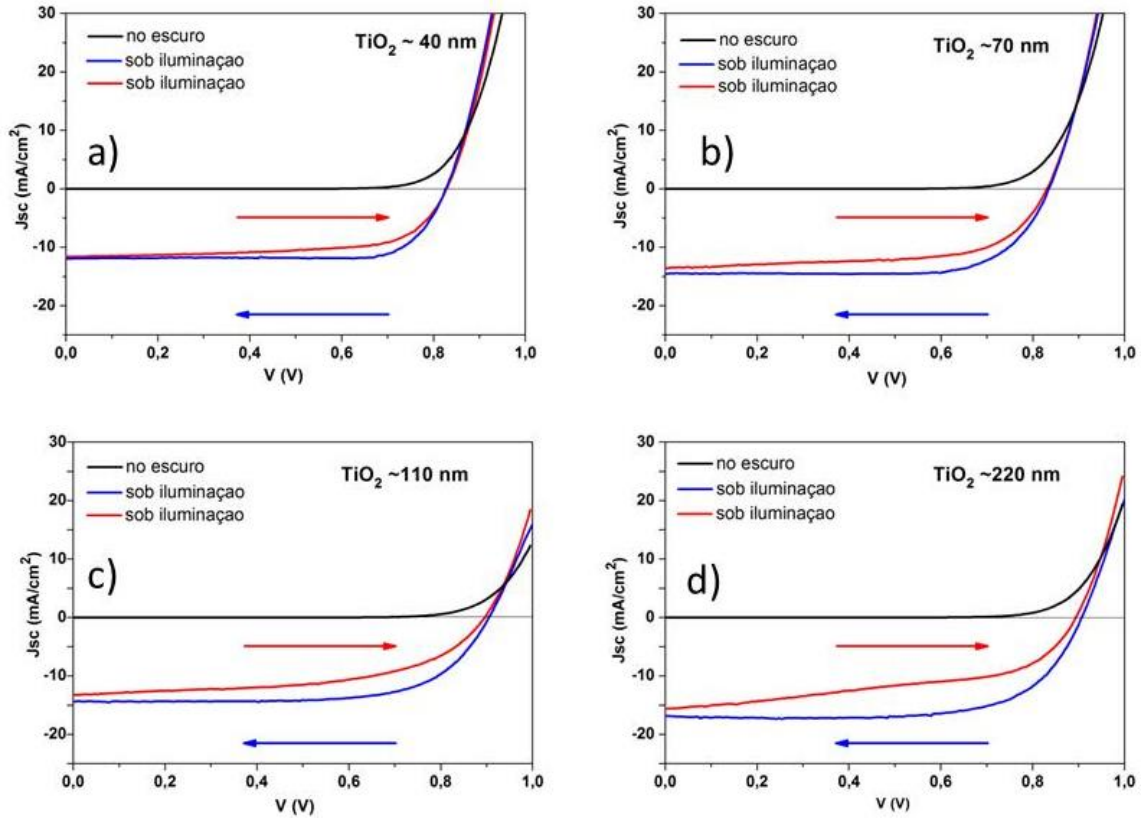
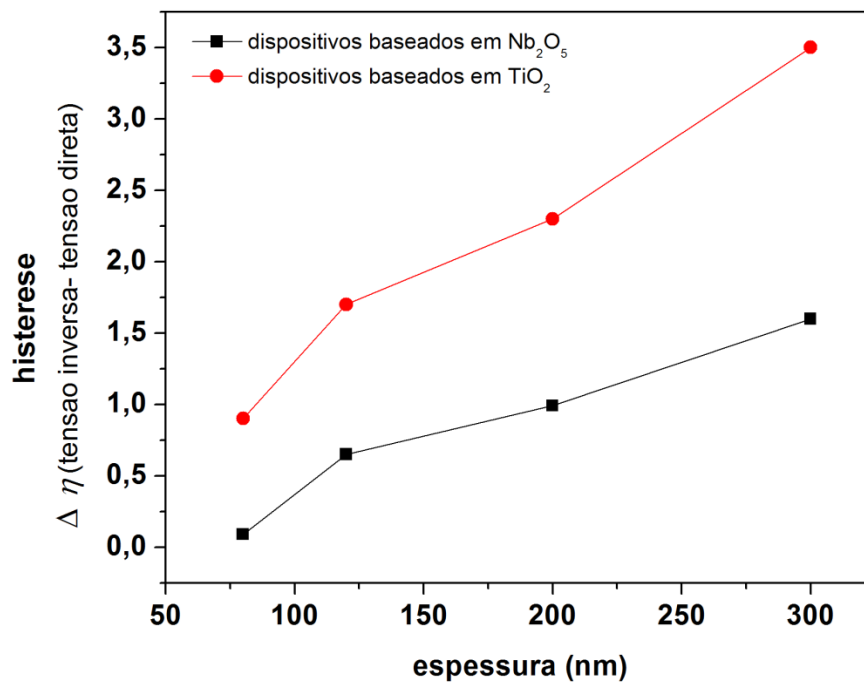


Tabela 4: Parâmetros extraídos das curvas $J - V$ dos dispositivos feitos com filmes de TiO_2 com diferentes espessuras. Os valores apresentados são a média e o desvio padrão da medida de 8 células.

Sentido da medida	Espessura filme	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
inverso	40 nm	825(±10)	11(±3)	80(±6)	7,9(±0,5)
direto		826(±11)	10(±2)	67(±4)	6,4(±0,5)
inverso	70 nm	833(±6)	14(±1)	73(±5)	8(±1)
direto		829(±7)	13(±1)	63(±7)	7,2(±0,5)
inverso	110 nm	888(±11)	14(±2)	70(±7)	8(±2)
direto		886(±11)	12(±1)	55(±6)	6 (±1)
inverso	220 nm	905(±8)	16,8(±1)	70(±6)	10,6(±0,5)
direto		892(±7)	15,6(±1)	51(±6)	7,1(±0,5)

É interessante notar também o comportamento semelhante observado para células baseadas em Nb_2O_5 e TiO_2 compactos, ou seja, o aumento da espessura dos filmes promove o aumento do efeito de histerese. O gráfico representado pela Figura 40 mostra a evolução da histerese em função da espessura dos filmes de ambos os óxidos, a qual foi obtida indiretamente através da diferença nos valores das eficiências medidas realizadas aplicando tensão no sentido direto e inverso.

Figura 40: Dependência da histerese em função da espessura dos filmes Nb_2O_5 e TiO_2 .



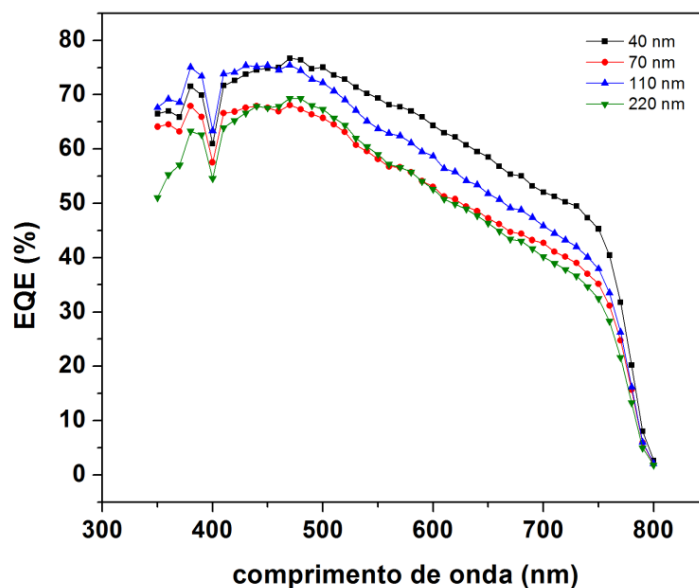
A caracterização das células feitas por IPCE foram realizadas para os dispositivos baseados em Nb_2O_5 . IPCE é uma caracterização que mede a eficiência de conversão de fótons em elétrons em função do comprimento de onda do fóton incidente. A Figura 41 apresenta os resultados obtidos, que mostram que, no comprimento de onda de máxima absorção, 470 nm,

~ 75% dos fótons são convertidos em elétrons para os dispositivos formados com HBL mais fina (40 nm).

IPCE pode ser calculado como sendo o produto da eficiência da luz incidente, $\eta_{(lh)}$; eficiência de injeção/transferência de carga, $\eta_{(inj)}$ e eficiência de coleta de cargas, $\eta_{(cc)}$ (HEO et al., 2015b). O aumento da eficiência dos dispositivos formados com filmes mais finos de Nb_2O_5 resulta principalmente do aumento de $\eta_{(cc)}$, uma vez que $\eta_{(cc)}$ demonstra o quão eficiente é a passagem dos elétrons pelo filme do óxido até chegar ao FTO e serem extraídos para o circuito externo. A eficiência de coleta total depende da distância média entre a geração do elétron e o contato de coleta comparado com o comprimento de difusão do elétron, ou seja, ela é maior quanto mais perto do contato o elétron for gerado.

O aumento da eficiência quântica com a diminuição da espessura do filme de pentóxido de nióbio está de acordo com os resultados obtidos através das curvas de $J - V$, onde correntes maiores são extraídas nos dispositivos preparados com camadas mais finas de Nb_2O_5 .

Figura 41: IPCE dos dispositivos baseadas em Nb_2O_5 com espessuras de 40, 70, 110 e 220 nm.



3.1.6 Dispositivos construídos utilizando filmes de perovskitas produzidos pelo método de engenharia do solvente.

Conforme discutido anteriormente, o método de deposição sequencial não resulta num filme homogêneo de perovskita. Contudo, o método de engenharia do solvente é utilizado para produzir filmes de perovskita uniformes e extremamente densos.

O desempenho dos dispositivos feitos com a perovskita depositada pelo método de engenharia do solvente foi testado utilizando também filmes compactos de TiO_2 e Nb_2O_5 . A influencia da concentração da solução de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ na formação dos filmes de perovskita foi estudada (45% e 55% de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em DMSO) primeiramente utilizando filmes de TiO_2 , e os ensaios foram repetidos com os filmes de Nb_2O_5 utilizando a concentração considerada melhor.

Os resultados mostrados na Figura 42 correspondem aos dispositivos construídos com filmes de perovskita feito a partir da solução de 45% de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. É possível observar a eficiência de conversão de energia maior de 11%, assim como $FF = 61$, $J_{sc} \sim 19 \text{ mA/cm}^2$ e elevados V_{oc} assim como 1V.

Figura 42: Curvas de $J - V$ dos dispositivos solares baseados em TiO_2 compacto e perovskitas preparadas com solução precursora de 45%.

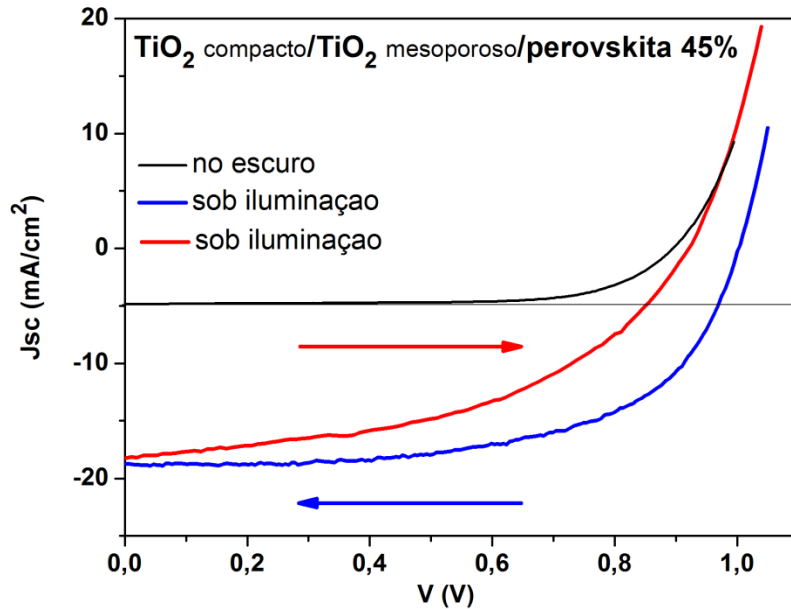


Tabela 5: Parâmetros calculados dos dispositivos solares baseados em TiO_2 .

Medida	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
Inverso	1,00	18	61	11
Direto	915	18	48	8

Os resultados do desempenho das células preparadas com filmes de perovskitas obtidos à partir da solução 55% de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ são apresentados na Figura 43, onde é possível observar que a eficiência de conversão de energia aumentou com o aumento da concentração da solução inicial de perovskita. Eficiência tão elevada quanto 15% foi obtida, assim como elevados valores de V_{oc} tais como 1 V. O filme depositado utilizando a solução mais concentrada é mais espesso, conforme mostrado na Figura 30. Sendo assim, o mesmo é capaz

de absorver uma quantidade maior de luz solar em relação a filmes mais finos, gerando maior fluxo de corrente.

Figura 43: Curvas de $J - V$ das células solares de perovskita baseadas em TiO_2 e perovskitas preparadas com solução precursora de 55%.

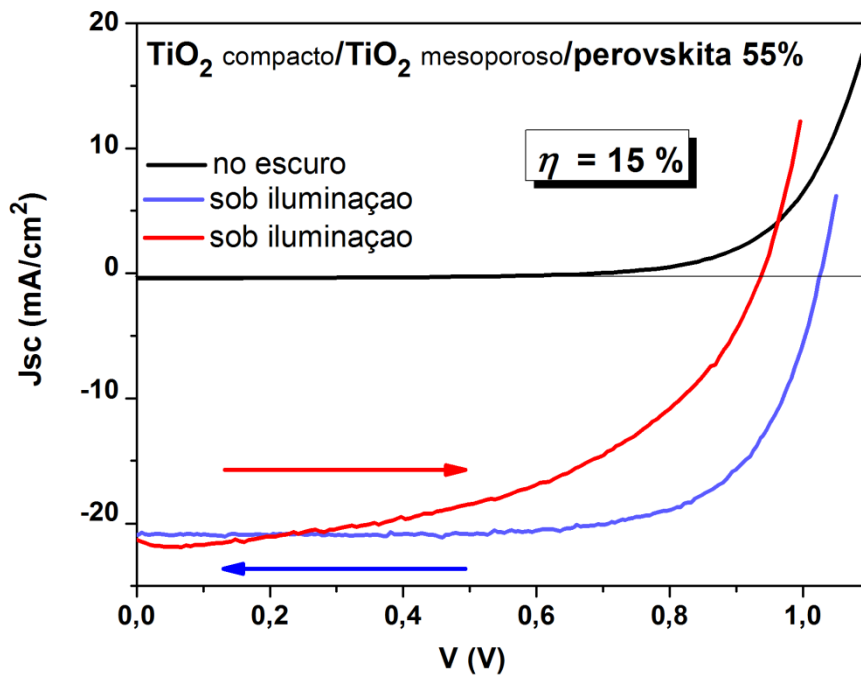


Tabela 6: Parâmetros calculados a partir das medidas de $I - V$ das CSPs baseadas em TiO_2 .

Medidas	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Inverso	1,00	20	71	15
Direto	950	20	44	8

Apesar do elevado valor de η é importante observar a histerese presente nos dispositivos feitos com filmes de perovskita sintetizados pelo método de engenharia do solvente. Ambos,

45% e 55% apresentam maior desempenho de conversão de energia obtido a partir das medidas de $I-V$ na direção inversa e a histerese é mais pronunciada para os dispositivos preparados com filmes de perovskita de 55%, o que dificulta quantificar a eficiência dos dispositivos. Assim, devido aos resultados terem mostrado menos histerese para os dispositivos da perovskita depositada a partir da solução de menor concentração, os ensaios com os filmes de Nb_2O_5 foram realizados com as soluções de 45%.

O desempenho das células baseadas em Nb_2O_5 está ilustrado na Figura 44 e a Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros extraídos das curvas de $J - V$. É possível observar os valores de $V_{oc} = 940$ mV e $FF = 75\%$, assim como altas eficiências de conversão de energia elétrica para as células feitas com 40 nm de Nb_2O_5 , maiores de 13%.

Figura 44: Curvas de $J - V$ dos dispositivos feitos com perovskitas (45%) e filmes de Nb_2O_5 de diferentes espessuras: a) 40 nm; b) de 70 nm; c) 110 nm e d) de 220 nm.

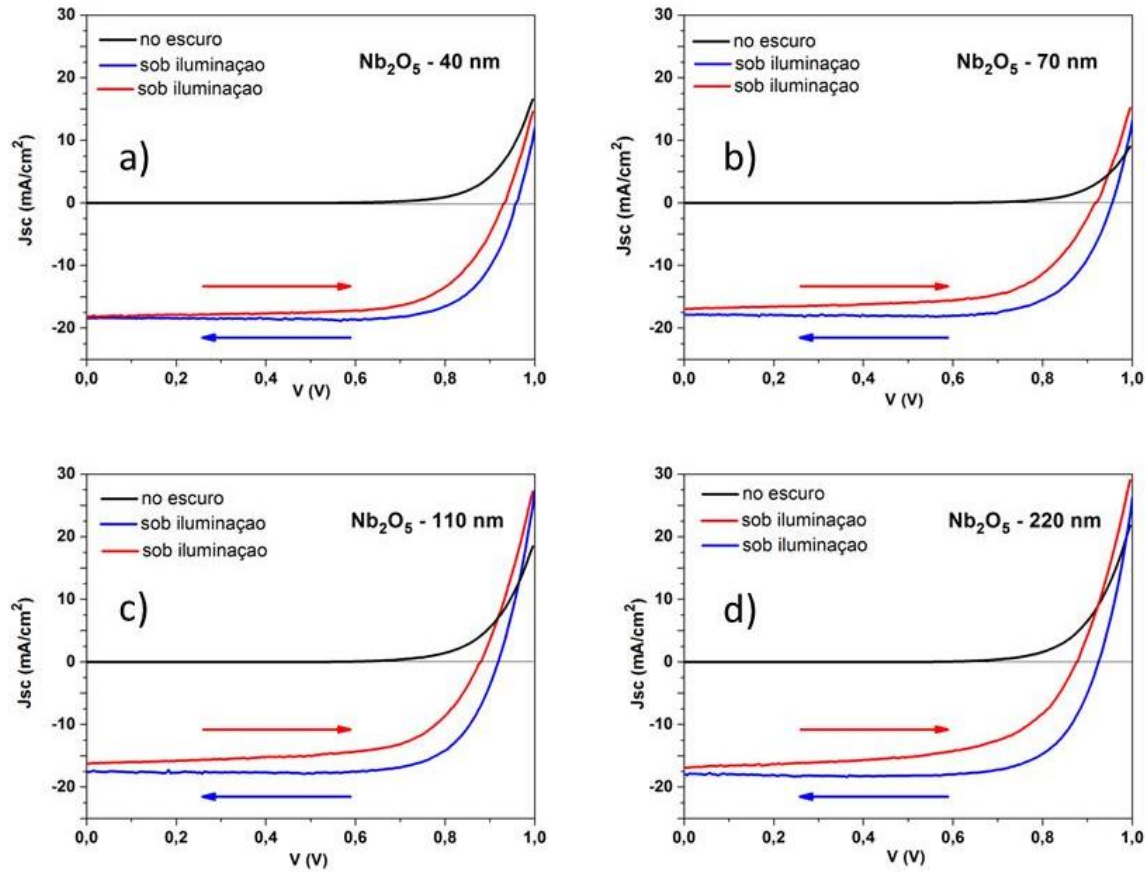


Tabela 7: Parâmetros extraídos das medidas de $I - V$ das CSPs a base de Nb_2O_5 .

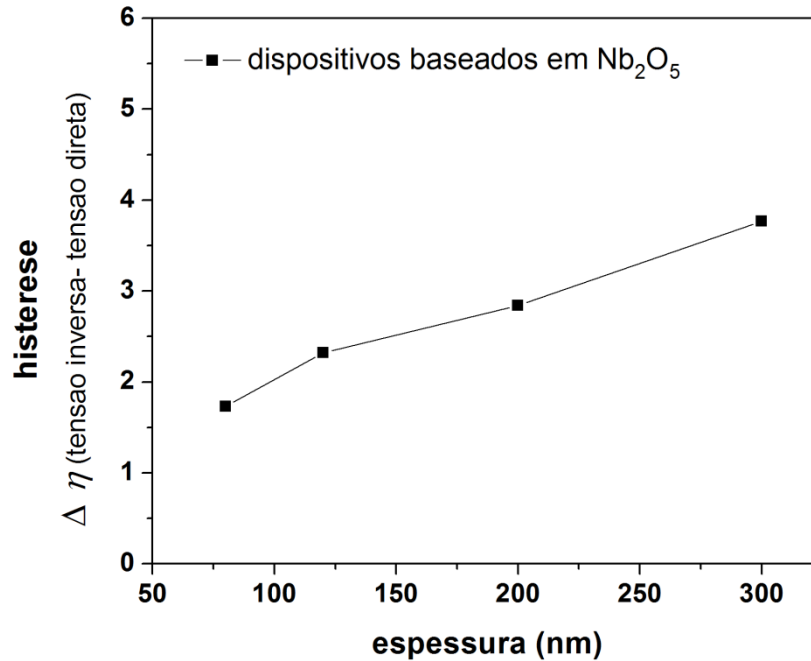
Calculados pela média da medida de 8 células e o desvio padrão entre parênteses.

Sentido da medida	Espessura filme	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
inverso	40 nm	930(±16)	18,0(±0,4)	74(±1)	13,0(±0,6)
direto		910(±15)	17,0(±0,6)	66(±2)	11,0(±0,8)
inverso	70 nm	955(±11)	18,0(±0,1)	74(±0,5)	13,0(±0,7)
direto		930(±6)	16,9(±0,1)	68(±0,7)	10,9(±0,2)
inverso	110 nm	930(±10)	17,7(±0,5)	74(±0,7)	12,0(±0,4)
direto		890(±13)	16,0(±0,6)	65(±1)	9,2(±0,5)
inverso	220 nm	922(±14)	17,7(±0,5)	74(±2)	12,2(±0,4)
direto		870(±20)	16,6(±0,5)	60(±5)	9,0(±0,5)

É possível observar através das curvas $J - V$ da Figura 44 que, mesmo o dispositivo com o filme mais fino de Nb_2O_5 - o qual deu origem à dispositivos sem histerese quando a perovskita foi depositada pelo método de deposição sequencial- apresentou histerese na curva de $J-V$. Conforme discutido, defeitos na perovskita podem dar origem a histerese. Assim, a histerese observada na Figura 44 a é um processo que resulta dos defeitos presentes na perovskita preparada pelo método de engenharia do solvente. Embora este método resulte em filmes homogêneos e no completo recobrimento do substrato, a remoção de solventes com alto ponto de ebulição como o DMSO, utilizados para retardar a cristalização da fase, é muito difícil. Assim, a presença de traços de solvente na estrutura dos filmes de perovskita, resulta numa densidade de defeitos maior do que aquela observada em perovskitas depositadas pelo método de deposição sequencial. Esses defeitos são capazes de dar origem a efeitos de histerese muito mais pronunciados.

Contudo, a mesma tendência do aumento da histerese com o aumento da espessura observada para os dispositivos baseados em perovskita depositadas pelo método de deposição sequencial é observada nos dispositivos baseados em perovskitas depositadas por engenharia dos solventes. Essa tendência está representada pelo gráfico da Figura 45 e já foi discutida anteriormente.

Figura 45: Dependência da histerese com a espessura dos filmes de Nb₂O₅. Nos dispositivos formados pela perovskita feita pelo método de engenharia do solvente com solução à 45%.

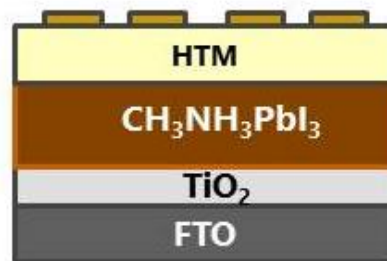


Das curvas $J - V$ da Figura 44 é possível observar também a diferença nos valores de V_{oc} entre as medidas no sentido direto e no sentido inverso. Nesse caso, ficou evidente que a histerese foi causada principalmente pela diferença da tensão entre as duas medidas. Quedas nos valores de V_{oc} podem ser atribuídas à presença de defeitos na estrutura das perovskitas. Como discutido anteriormente, a perovskita formada pelo método de engenharia dos solventes possui grande quantidade de defeitos. Defeitos são responsáveis pela adição de níveis de energia no *band gap* dos materiais, fazendo com que ocorram variações no potencial dos dispositivos. Esses defeitos são armadilhas para as cargas fotogeradas; tais armadilhas são preenchidas ou esvaziadas dependendo do sentido da varredura das medidas de tensão-corrente, resultando em quedas nos valores de tensão quando o estado de maior concentração de defeitos é alcançado.

3.1.7 Influência da camada mesoporosa no desempenho dos dispositivos

A influência da camada mesoporosa de TiO_2 nos dispositivos foi avaliada. Para isso, foram construídos dispositivos sem a camada de TiO_2 mesoporoso, como esquematiza a Figura 46.

Figura 46: Esquema da estrutura da CSP baseada em TiO_2 sem a camada mesoporosa.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 47 estão apresentados os resultados obtidos através das medidas de $I - V$, onde é possível observar menor desempenho da CSP, com eficiências de 10%. Nesses dispositivos, a corrente gerada é menor, como pode ser visto na Tabela 8.

Contudo, o efeito de histerese na célula solar onde a camada mesoporosa é ausente é extremamente grande, sendo impossível até mesmo quantificar a eficiência do dispositivo, visto que o mesmo apresenta 10% de eficiência no sentido inverso e ~5% de eficiência no sentido direto. Essa observação confirma o que foi previamente discutido em relação ao papel da camada mesoporosa. A elevada área de superfície dos filmes de TiO_2 mesoporosos permite maior injeção de elétrons devido ao maior contato entre perovskita e TiO_2 , balanceando o fluxo de extração das cargas. Uma vez que a extração de cargas não é prejudicada nos filmes condutores de elétrons, o fluxo de elétrons e buracos se torna balanceado e não se forma acúmulo de carga nas interfaces da perovskita, minimizando os efeitos de histerese. Quando

os dispositivos são preparados sem a camada mesoporosa, a extração de elétrons é bastante prejudicada.

Figura 47: Curvas de $I - V$ da célula solar de perovskita baseada em TiO_2 sem camada mesoporosa de TiO_2 .

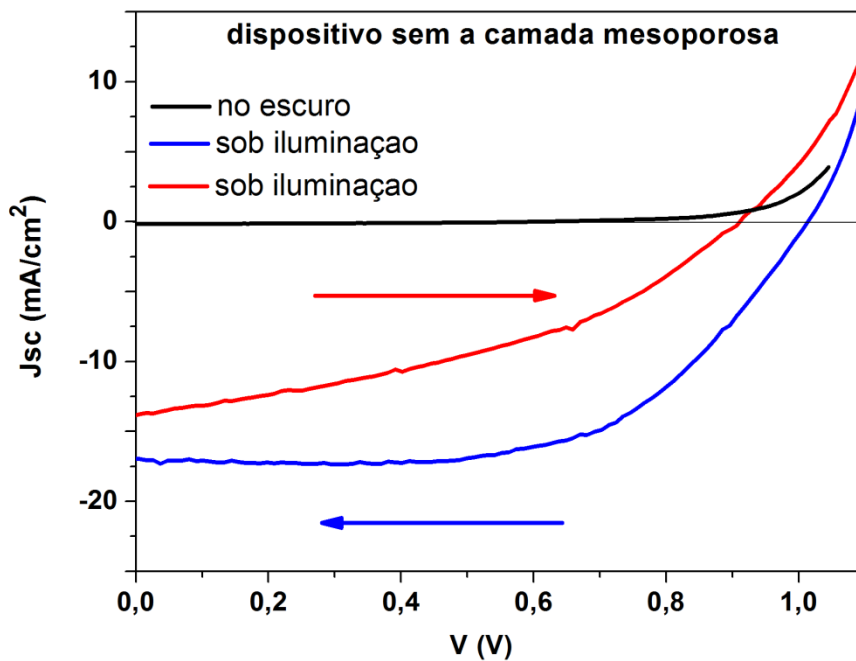


Tabela 8: Parâmetros calculados a partir das curvas $J - V$ das células solares baseadas em TiO_2 sem a camada mesoporosa.

Medida	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
Inverso	1,00	16	60	10
Direto	0,90	13	39	5

Verificou-se que o efeito de histerese observado nas curvas de $J - V$ foi causado principalmente devido ao fluxo desbalanceado de extração de elétrons e buracos que gera

acúmulo de cargas. Os resultados ajudam a elucidar o efeito observado em células solares de perovskitas e que, apesar dos grandes esforços feitos atualmente, ainda não foram totalmente esclarecidos.

3.1.8 Estabilidade dos dispositivos

Uma série de medidas de $I - V$ foi realizada, sendo feita uma varredura após a outra, sem remover os dispositivos da luz, a fim de testar a estabilidade das células sob a influência da luz solar. As curvas $J - V$ são mostrados na Figura 48 a e b e os parâmetros obtidos a partir das curvas estão resumidos nas Tabela 9 e Tabela 10. De modo a comparar o desempenho sob exposição à luz das células baseadas em Nb_2O_5 , foram montados dispositivos semelhantes com filme compacto de TiO_2 , conforme descrito na seção 2.2.2. O dispositivo baseado em Nb_2O_5 mostrou excelente desempenho, além da maior estabilidade sob exposição à luz do que a CSP baseada em TiO_2 compacto. Após a 20ª medida consecutiva, em ambas as direções (direta e inversa) não foram observadas quaisquer mudanças nas curvas $J - V$ dos dispositivos baseados em Nb_2O_5 , enquanto que os dispositivos de TiO_2 apresentam queda dos valores de J_{sc} , V_{oc} e FF logo após a realização da quarta medida. A diminuição nos valores de densidade de corrente, tensão de circuito aberto, fator de preenchimento e, conseqüentemente, na eficiência das células com a exposição à luz é atribuída à degradação da perovskita devido a presença de elétrons livres no material que não foram tão eficientemente extraídos pelo TiO_2 compacto quanto pelo Nb_2O_5 .

Figura 48: Curvas de $J - V$ dos dispositivos preparados a) Nb_2O_5 e b) TiO_2 (40 nm).

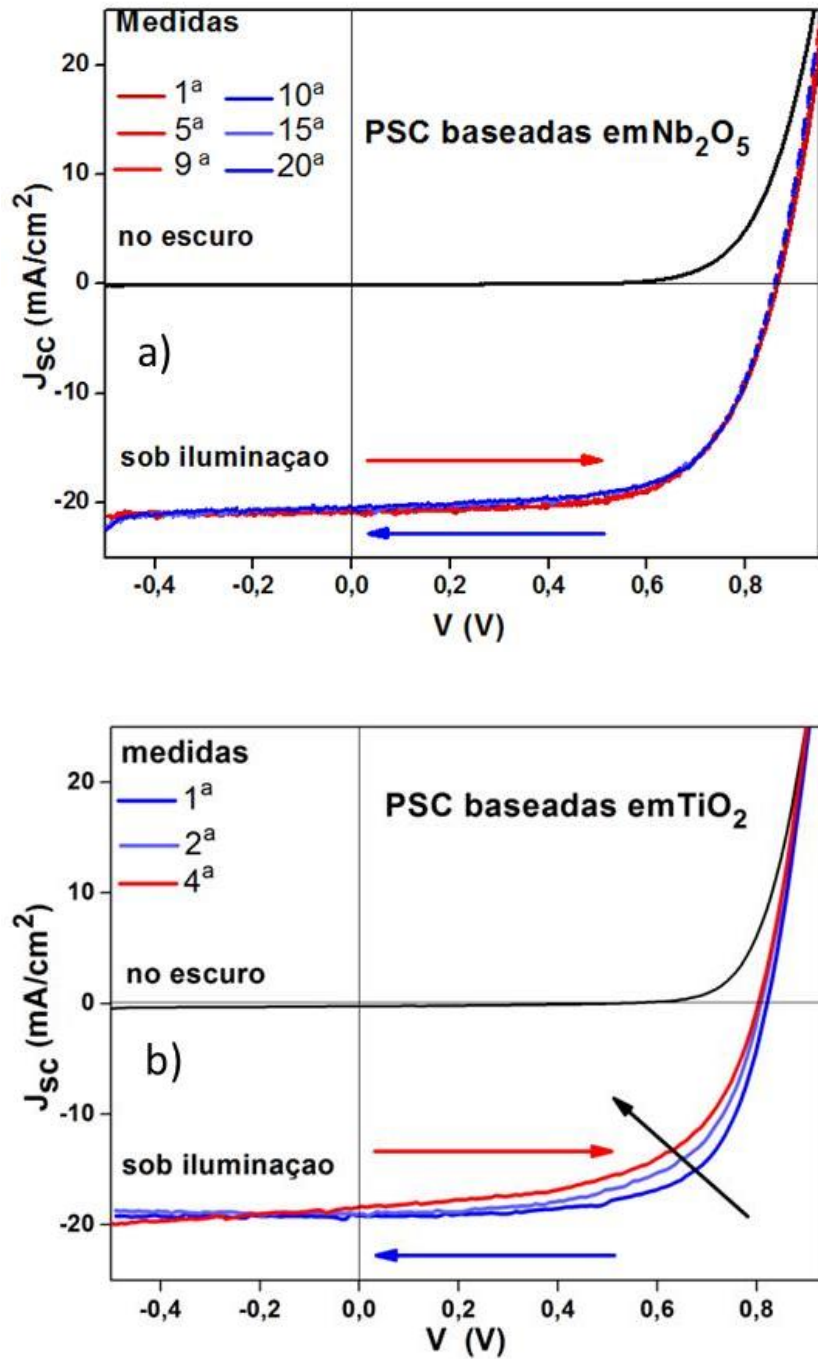


Tabela 9: Parâmetros calculados das $J - V$ dos dispositivos baseados em Nb_2O_5 .

Medidas	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)
Sentido direto				
1 ^a	11,3	19,3	908	64,8
2 ^a	11,1	19,3	906	63,5
3 ^a	11,2	19,3	906	63,8
4 ^a	11,3	19,3	906	64,6
5 ^a	11,3	19,3	906	64,4
6 ^a	11,3	19,2	906	65,3
7 ^a	11,4	19,1	906	66,0
8 ^a	11,4	19,2	906	66,0
9 ^a	11,5	19,2	906	66,4
Sentido Indireto				
1 ^a	11,4	19,2	906	65,9
2 ^a	11,1	18,9	902	65,2
3 ^a	11,1	18,9	902	65,0
4 ^a	11,1	18,9	902	65,1
5 ^a	11,1	19,0	901	64,9
6 ^a	11,1	19,0	901	65,2
7 ^a	11,0	18,8	901	65,0
8 ^a	11,0	18,8	901	65,0
9 ^a	11,0	18,8	900	65,2

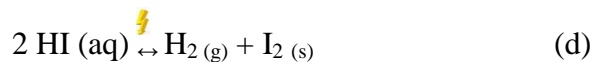
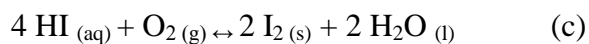
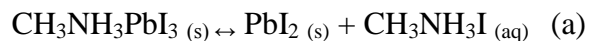
Tabela 10: Parâmetros calculados a partir de curvas de $J-V$ dos dispositivos baseados em TiO_2 .

Medidas	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)
Sentido Direto				
1 ^a	10,3	19,2	816	65
2 ^a	9,4	19,0	805	61
3 ^a	9,2	18,9	805	60
Sentido Indireto				
1 ^a	8,3	18,4	799	57

A maior parte das etapas da montagem dos dispositivos de perovskita é realizada em atmosfera inerte, devido a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ser bastante sensível ao oxigênio e a umidade do ar. No entanto, quando os dispositivos são medidos sob condições ambientes, degradação da perovskita é tipicamente observada, levando a diminuição indesejável da eficiência das células. (NIU; GUO; WANG, 2015)

Assim como a origem da histerese, os mecanismos de decomposição da perovskita estão sendo intensamente investigados. Nesse estudo, a queda no desempenho dos dispositivos à base de TiO_2 observada na Figura 48 é atribuída à degradação do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ como resultado da presença de elétrons fotoexcitados na interface dos filmes de perovskita.

Wang *et al* (NIU; GUO; WANG, 2015) propuseram o seguinte mecanismo de degradação do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:

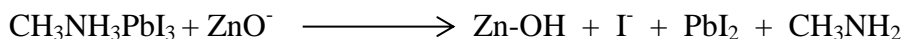


Os autores propuseram que devido ao $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ser bastante sensível à umidade, tende a se hidrolisar e se decompor quando a exposto ao ar, como mostrado pela reação representada por (a). Em seguida, o equilíbrio da reação intermediária (b) conduz à presença simultânea de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, CH_3NH_2 , e HI. Há dois possíveis mecanismos para a degradação da HI, conforme mostra as semi-reações (c) e (d). Em (c), ocorre uma reação redox na presença de oxigênio, enquanto em "d", uma reação fotoquímica é observado, na qual HI pode decompor-se em H_2 e I_2 sob radiação UV. O condutor de todo o processo de degradação é o consumo de HI, (c) e (d).

Outro mecanismo de degradação da perovskita foi proposto por Leijtens (LEIJTENS et al., 2013) que atribuiu esta degradação à reação dos filmes de TiO₂ em presença de radiação UV, os quais liberam espécies como O²⁻ que decompõem o CH₃NH₃PbI₃.

Snaith mostrou também que em células solares de super-mesoestruturas, nas quais é utilizado Al₂O₃ substituindo o TiO₂ mesoporoso, a degradação é explicada pela formação de espécies de superóxidos formadas na interface da perovskita com o óxido quando iluminados. (ARISTIDOU et al., 2015) O fato do TiO₂ ser capaz de aceitar elétrons, reduz o número de elétrons fotoexcitados na perovskita disponível para transferência de elétrons para o oxigênio da atmosfera, reduzindo assim a formação de espécies de superóxido. O superóxido, como mostrado acima, pode facilmente decompor as perovskitas.

Um estudo mais recente feito por Yang e colaboradores (YANG et al., 2015) mostrou que CSPs preparadas com filmes de ZnO como HBL se decompõem rapidamente devido a superfície negativamente carregada que o ZnO apresenta. Kelly demonstrou que a reação de degradação, nesse caso, é uma reação ácido-base entre o ZnO⁻ e CH₃NH₃⁺. A desprotonação do CH₃NH₃⁺ pela superfície do ZnO leva a formação ZnO-H, CH₃NH₂ and PbI₂:



De modo geral, todas essas explicações tem em comum o fato de que a presença de elétrons que não totalmente extraídos da perovskita degradam a perovskita.

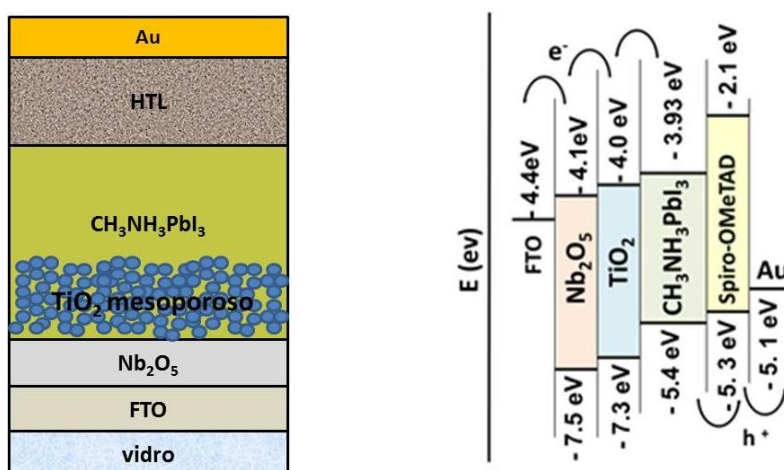
A análise dos resultados obtidos Figura 48 revelam que a substituição do filme de TiO₂ pelo filme de Nb₂O₅ aparentemente impede a via de degradação da perovskita.

Aqui, estamos propondo, com base na eficiente extração de elétrons, uma explicação para a supressão da degradação do CH₃NH₃PbI₃. Dispositivos à base de nióbio foram construídos utilizando uma camada mesoporosa de TiO₂ sobre o filme compacto de Nb₂O₅. A

banda de condução do Nb_2O_5 , conforme previamente citado, está localizada pelo menos 0,2 eV mais negativamente que a do TiO_2 . Os valores da energia das bandas dos dois óxidos, ilustrado na Figura 49 permite a transferência de elétrons dentro do dispositivo como em um efeito cascata; partindo do absorvedor de perovskita, injetando no TiO_2 poroso e, em seguida, no Nb_2O_5 . Isso resulta na ausência de elétrons livres acumulados na interface TiO_2 /perovskita impedindo os mecanismos de degradação, ou seja, os elétrons não estão disponíveis para promover a reações redox na interface de $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

A presença de elétrons na superfície das células baseadas em TiO_2 compactos resulta em cargas acumuladas na interface com a perovskita, que causam a desprotonação do CH_3NH_3^+ .

Figura 49: Design e alinhamento de banda dos materiais que compõem a célula solar de perovskita baseada em filmes compactos de Nb_2O_5 .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor. (LOPES et al., 2015)

Além disso, essa observação corrobora com o resultado de histerese encontrado nos dispositivos devido ao acúmulo de cargas na interface.

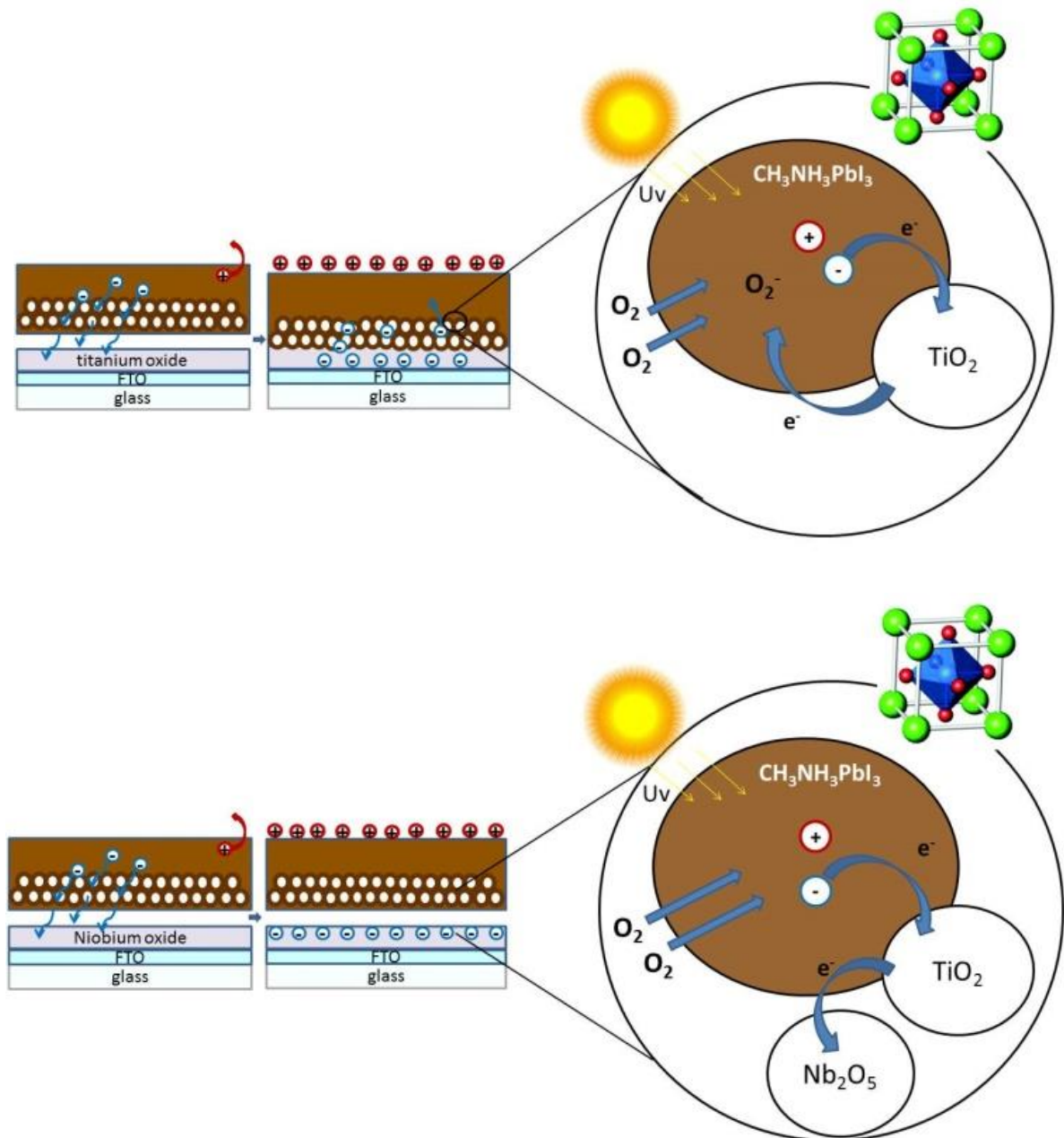
Estudos relatados com sistema $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ aplicado em dispositivos fotovoltaicos tipo CSSC, mostraram situação semelhante onde a posição das bandas dos dois óxidos permitiu ou impediu injeção eletrônica. (XIA et al., 2007)

O esquema ilustrado na Figura 50 ilustra os processos de transferência de carga que ocorrem nos dispositivos e a influência da camada compacta de TiO_2 e Nb_2O_5 .

De maneira geral, o sistema empregando o conjunto $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ favorece a extração dos elétrons fotogerados na perovskita. Esse evento faz com que os elétrons fotogerados não se acumulem na interface da perovskita com o óxido, impedindo processos de degradação e também a histerese. A histerese é suprimida, pois, quando não há elétrons acumulados/armadilhados na interface, não importa o sentido da tensão aplicada, a corrente não sofrerá atrasos. Contudo, quando existem elétrons armadilhados na interface, ocorre diferenças na velocidade de extração da corrente dependendo do sentido do potencial aplicado. Essas cargas extraídas com atraso dão origem à histerese.

Esse fenômeno de extração de cargas pelos filmes de TiO_2 e Nb_2O_5 , ilustrado na Figura 50, ocorre menos eficientemente quando a célula é produzida apenas com filmes de TiO_2 (compacto e mesoporoso). O fato das camadas serem composta por TiO_2 não cria esse gradiente no alinhamento dos *band gaps* e os elétrons extraídos saturam os filmes de TiO_2 e como resultado, acúmulo de cargas é observado na interface perovskita/ TiO_2 . Além disso, os processos de recombinação são mais evidenciados. Assim, o sistema TiO_2 e Nb_2O_5 mostrou-se bastante eficiente na extração dos elétrons fotogerados.

Figura 50: Ilustração esquemática da transferência de carga nas CSPs explicando como ocorre o acúmulo ou não de cargas que promove a degradação do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados aqui mostraram que filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ são excelentes absorvedores de luz e em conjunto com óxidos como Nb_2O_5 e TiO_2 resultam em dispositivos com eficiência tão elevadas quanto 15%, levando essa tecnologia a disputarem lugar no mercado com as atuais células de silício. Além disso, foi mostrado que o pentóxido de nióbio é uma excelente alternativa para uso como camada bloqueadora de buracos, resultando em células solares mais estáveis.

Especificamente, células solares baseadas em Nb_2O_5 apresentaram eficiências de conversão de energia maiores que 13%. O efeito de histerese observado na maioria dos dispositivos foi suprimido utilizando filmes compactos de Nb_2O_5 de 40 nm em conjunto com TiO_2 mesoporoso, onde a eficiente injeção eletrônica permitiu o balanceamento de elétrons e buracos impedindo acúmulo de cargas e consequentemente a histerese.

Células solares construídas com filmes bloqueadores de buracos mais espessos apresentaram maior efeito de histerese, e foi observado um aumento linear na histerese em função do aumento da espessura dos filmes de óxidos.

Em relação aos dois métodos de deposição dos filmes de perovskitas aqui estudados, foi observado que o método de deposição sequencial resulta em filmes com menos defeitos que os filmes preparados pelo método de engenharia do solvente, devido a dificuldade de remoção do DMSO. Apesar disso, os filmes depositados por engenharia do solvente deram origem a dispositivos com eficiências maiores, chegando a atingir 15% no sistema com TiO_2 .

Ainda em relação à rota de síntese, foi observado que o método de deposição dos filmes de perovskita tem grande influência na presença de histerese nas curvas de $J - V$. Dispositivos onde as perovskitas foram preparadas pelo método de engenharia do solvente apresentaram histerese para todos os dispositivos estudados, enquanto que aqueles

construídos usando perovskitas preparadas pelo método de deposição sequencial e filmes de Nb₂O₅ de 40 nm não apresentaram histerese.

Através dos resultados obtidos foi possível estabelecer a importância dos filmes mesoporosos nos dispositivos. A presença de filmes mesoporosos em células solares de perovskita é imprescindível para a extração de elétrons e o balanceamento de cargas.

Assim, os resultados obtidos deste trabalho representam um grande avanço na área dos dispositivos fotovoltaicos e células solares de perovskitas mostraram ter elevado potencial para aplicação em larga em um relativo curto período de tempo.

5. TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho apresentou uma alternativa para melhoria tanto na estabilidade dos dispositivos como no problema de histerese, sugerindo que trabalhos futuros como teste de estabilidade em longo prazo e também uso de materiais com diferentes *band gap* na melhoria de extração de elétrons possam ser aplicados para melhorar também a extração de buracos.

6. ATIVIDADES CIENTÍFICAS REALIZADAS DURANTE O PERÍODO DE EXECUÇÃO DO PROJETO DE PESQUISA

6.1 Trabalhos publicados em anais de congressos científicos internacionais

S. L. Fernandes, E. Y. Matsubara, J. A. Varella, E. Longo, C. F. de O. Graeff, M. A. Zaghete. *Carbon nanotubes-decorated ZnO nanowires for solar cells* no Hybrid and Organic Photovoltaics HOPV de 11 a 14 de maio de 2014, Lausanne-Suíça.

S. L. Fernandes, E. Y. Matsubara, E. Longo, C. F. de O. Graeff, M. A. Zaghete. *Preparation of ZnO nanowires for solar cells application* no Nanotech Advanced Materials & Applications, de 15 a 18 de junho de 2014, Washington DC, EUA.

S. L. Fernandes, E. Longo, C. F. de O. Graeff, M. A. Zaghete. *Study of growth of ZnO nanowires films* no XIII Encontro da SBPMat, de 28 a 02 de outubro de 2014, João Pessoa, Brasil.

Anna Christina Verón, Esteve Landsmann, **Silvia Leticia Fernandes**, Jacob Heier, Roland Hany, Frank Nüesch. *Synthesis of Highly Ordered 2-D-Organic-Inorganic Perovskites*, no XIV Encontro da SBPMat, de 27 a 01 de outubro de 2015, Rio de Janeiro, Brasil.

Silvia Leticia Fernandes, A. Véron, F. A. Nüesch, C. F. O. Graeff, E. Longo, M.A. Zaghete, *“Influence of the thickness of Nb₂O₅ blocking layer on the performance of perovskite solar cells”* em ABXPV Perovskite Thin Film Photovoltaics, Barcelona, ES.

S. L. Fernandes, A. Verón, F. Nüesch, C. F. de O. Graeff, M. A. Zaghete *Influence of different oxide layers on the performance of perovskite solar cell*, em E-MRS 2016 Spring Meeting, 02/05/2016, Lille, FR.

S. L. Fernandes, A. Verón, F. Nüesch, C. F. de O. Graeff, M. A. Zaghete “*Nb₂O₅ hole blocking layer for hysteresis-free perovskite solar cells*” em Optics + Photonics for Sustainable Energy 2016, San Diego, CA, EUA.

6.2 Apresentação oral em congresso internacional

S. L. Fernandes, A. Verón, F. Nüesch, C. F. de O. Graeff, M. A. Zaghete. *Niobium oxide as blocking layer in Perovskites solar cells*, no XIV Encontro da SBPMat, de 27 a 01 de outubro de 2015, Rio de Janeiro, Brasil.

6.3 Publicações Científicas

Mohammed Makha, **SILVIA LETÍCIA FERNANDES**, Frank Nüesch, Ton Offermans, Jürg Schleuniger, Jean-Nicolas Tisserant, Anna C. Véron, Roland Hany. “*A transparent, solvent-free laminated top electrode for perovskite solar cells*”- *Sci. Technol. Adv. Mater.:***DOI 10.1080/14686996.2016.1176512.**

FERNANDES, S. L.; Véron, A.; Nilton F. A. Neto; Nüesch, F. A.; Zaghete, M. A., Graeff, C. F. O. “*Nb₂O₅ hole blocking layer for hysteresis-less perovskite solar cells*”- aceito para publicação em Materials Letters, **MLBLUE-D-16-01924R1.**

FERNANDES, S. L.; Bregadiolli, B. A.; Véron, A.; Nüesch, F. A.; Zaghete, M. A., Graeff, C. F. O. “*Hysteresis dependence on CH₃NH₃PbI₃ deposition method in perovskite solar cells,*”

submetido para publicação em *Journal of Photonics for Energy (JPE)*, identificação **JPE 16033SSP**, em 31-03-2016.

Bruna Andressa Bregadiolli; **Silvia Letícia Fernandes**, Carlos Frederico de Oliveira Graeff.
"Easy and fast preparation of TiO₂-based nanostructures using microwave assisted hydrothermal synthesis" submetido para publicação em *Journal of Materials Science*, identificação: **JMSC-D-16-01729** em 30-03-2016.

REFERÊNCIAS

ABATE, A. et al. Lithium salts as “redox active” p-type dopants for organic semiconductors and their impact in solid-state dye-sensitized solar cells. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 15, n. 7, p. 2572–9, 2013.

AEGERTER, M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 68, p. 401–422, 2001.

ARISTIDOU, N. et al. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, p. 1–6, 2015.

AVELLANEDA, C. O. et al. Preparation and characterization of core-shell electrodes for application in gel electrolyte-based dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1468–1474, 2010.

BACH, U. et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. **Nature**, v. 395, n. 6702, p. 583–585, 1998.

BARROS FILHO, D. De A. et al. Photoelectrochemical properties of Sol-Gel Nb₂O₅ Films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, n. 1, p. 735–742, 1997.

BERTOLUZZI, L. Light induced structural changes in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 609, p. 012001, 2015.

BURSCHEKA, J. et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. **Nature**, v. 499, n. 7458, p. 316–9, 2013.

CAPPEL, U. B.; DAENEKE, T.; BACH, U. Oxygen-induced doping of spiro-MeOTAD in solid-state dye-sensitized solar cells and its impact on device performance. **Nano Letters**, v. 12, n. 9, p. 4925–4931, 2012.

CBMM-COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. Disponível em: <<http://www.cbmm.com.br/>>. Acesso em: 1 jan. 2015.

CHANDRASEKARAN, J. et al. Hybrid solar cell based on blending of organic and inorganic materials - An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 2, p. 1228–1238, 2011.

CHEN, Z. et al. Shape-controlled synthesis of organolead halide perovskite nanocrystals and their tunable optical absorption. **Materials Research Express**, v. 1, n. 1, p. 015034, 2014.

CHUNG, I. et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. **Nature**, v. 485, n. 7399, p. U94, 2012.

EDRI, E. et al. Why lead methylammonium tri-iodide perovskite-based solar cells require a mesoporous electron transporting scaffold (but not necessarily a hole conductor). **Nano Letters**, v. 14, n. 2, p. 1000–1004, 2014.

Energia Solar Fotovoltaica. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/cbsolar/energia.php>>. Acesso em: 10 jan. 2016.

ERENO, D. ; OLIVEIRA, M. De. **Pesquisa Fapesp**, v. 35, p. 64–69, 2011.

ETGAR, L. et al. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 42, p. 17396–17399, 2012.

FILATOVA, E. O.; KONASHUK, A. S. Interpretation of the Changing the Band Gap of Al₂O₃ Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 35, p. 20755–20761, 2015.

FILHO, D. D. A. B. B. et al. Niobia films: surface morphology, surface analysis, photoelectrochemical properties and crystallization process. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 10, p. 2607–2616, 1998.

FOROUGH-ABARI, A.; CADIEN, K. C. Growth, structure and properties of sputtered niobium oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 10, p. 3068–3073, 2011.

GHANIA, A. **Study of silicon solar cells performances using the impurity photovoltaic effect**. 2012, 98f. Tese (Doutorado em Ciências). Université Ferhat Abbas–Setif, 2012.

GHICOV, A.; SCHMUKI, P. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_(x) structures. **Chemical**

communications (Cambridge, England), n. 20, p. 2791–2808, 2009.

GRÄTZEL, M. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 8, n. 1, p. 171–185, 2000.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338–344, 2001.

GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 164, n. 1-3, p. 3–14, 2004.

GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. **Nature Photonics**, v. 8, n. 7, p. 506–514, 2014.

GUENES, S.; SARICIFTCI, N. S. Hybrid solar cells. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, p. 581–588, 2008.

GUÉRIN, V. M.; RATHOUSKY, J.; PAUपोर्टÉ, T. Electrochemical design of ZnO hierarchical structures for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 102, p. 8–14, 2012.

HEO, J. H. et al. Hysteresis-less mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite Hybrid solar cells by introduction of Li-treated TiO_2 electrode. **Nano Energy**, v. 15, p. 530–539, 2015a.

HEO, J. H. et al. Hysteresis-less inverted $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency. **Energy Environ. Sci.**, v. 8, n. 5, p. 1602–1608, 2015b.

HODES, G. Perovskite-Based Solar Cells. **Science**, v. 342, n. October, p. 317–318, 2013.

HSU, J. W. P.; LLOYD, M. T. **MRS Bulletin**, v. 35, p. 422–428, 2010.

JACOB, K. T. et al. Thermodynamic properties of niobium oxides. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 4854–4863, 2010.

JEON, N. J. et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. **Nature materials**, n. July, p. 1–7, 2014a.

JEON, N. J. et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. **Nature materials**, v. 13, n. July, p. 1–7, 2014b.

JOSE, R.; THAVASI, V.; RAMAKRISHNA, S. Metal oxides for dye-sensitized solar cells. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 92, p. 289–301, 2009.

Key World Energy Statistics. Disponível em: <http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chaxdcfrt.jpg>. Acesso em: 1 jan. 2015.

Key world energy statistics 2011. Disponível em: <<http://www.iea.org>>. Acesso em: 1 abr. 2012.

Key World Energy Statistics 2013. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy15osti/62580.pdf>>. Acesso em: 1 jan. 2015.

KIM, H.-S. et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. **Scientific reports**, v. 2, p. 591, 2012.

KIM, H.-S. et al. Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells. **Nature communications**, v. 4, n. July 2015, p. 2242, 2013.

KOGO, A. et al. Nb₂O₅ Blocking Layer for High Open-circuit Voltage Perovskite Solar Cells. **Chemistry Letters**, v. 44, n. 6, p. 829–830, 2015.

KOJIMA, A. et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p. 6050–1, 2009.

LAW, M. et al. Nanowire dye-sensitized solar cells. **Nature materials**, v. 4, n. 6, p. 455–9, 2005.

LEE, M. M. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. **Science (New York, N.Y.)**, v. 338, n. 6107, p. 643–7, 2012.

LEIJTENS, T. et al. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. **Nature communications**, v. 4, p. 2885, 2013.

LIU, D.; KELLY, T. L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. **Nature Photonics**, v. 8, n. 2, p. 133–138, 2013.

LOPES, O. F. et al. Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. **Quím. Nova**, v. 38, p. 106–117, 2015.

LUKE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. [s.l.] John Wiley & Sons Ltd, 2003.

LUO, H. et al. A Sensitized Nb₂O₅ Photoanode for Hydrogen Production in a Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cell. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 2, p. 122–131, 2013.

LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. 2nd edição. Wiley, 2011.

MAHMOOD, K.; SWAIN, B. S.; AMASSIAN, A. Double-layered ZnO nanostructures for efficient perovskite solar cells. **Nanoscale**, v. 6, n. 24, p. 14674–14678, 2014.

MARCHIORO, A. **Interfacial Charge Transfer Dynamics in Solid-State Hybrid Organic-Inorganic Solar Cells**. [Tese] EPFL École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2014.

MILES, R. W.; HYNES, K. M.; FORBES, I. Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 51, n. 1-3, p. 1–42, 2005.

NGUYEN, W. H. et al. Enhancing the hole-conductivity of spiro-OMeTAD without oxygen or lithium salts by using spiro(TFSI)₂ in perovskite and dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 31, p. 10996–11001, 2014.

NIU, G.; GUO, X.; WANG, L. Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells. **J. Mater. Chem. A**, p. Advance, 2015.

OKAMOTO, H. et al. Variable minority carrier transport model for amorphous silicon solar cells. **Solar Cells**, v. 8, p. 317, 1983.

PARK, H. et al. Graphene cathode-based ZnO nanowire hybrid solar cells. **Nano Letters**, v.

13, n. 1, p. 233–239, 2013.

PARK, J. H. et al. Efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells Employing Nanostructured p-Type NiO Electrode Formed by a Pulsed Laser Deposition. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 27, n. 27, p. 4013–9, 2015.

PENG, G.; XU, X.; XU, G. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites Open a New Era for Low-Cost , High Efficiency Solar Cells. **J. Nanomaterials**, v. 2015, n. d, p. ID 241853, 2015.

RAMÍREZ, G. et al. Amorphous niobium oxide thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 50-51, p. 2714–2721, 2010.

RANI, R. A. et al. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 15683–15703, 2014.

RONG, Y. et al. Solvent engineering towards controlled grain growth in perovskite planar heterojunction solar cells. **Nanoscale**, v. 7, n. 24, p. pp 10595–10599, 2015.

SCHÖLIN, R. et al. Energy level shifts in spiro-OMeTAD molecular thin films when adding Li-TFSI. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 50, p. 26300–26305, 2012.

SHAHEEN, S. E. **MRS Bulletin**, v. 30, p. 10–15, 2005.

SNAITH, H. J. et al. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 9, p. 1511–1515, 2014.

SUM, T. C.; MATHEWS, N. Advancements in Perovskite Solar Cells: Photophysics behind the Photovoltaics. **Energy & Environmental Science**, p. 2518–2534, 2014.

TRESS, W. et al. Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field. **Energy Environ. Sci.**, v. 8, n. 3, p. 995–1004, 2015.

UNGER, E. L. et al. Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells. **Energy & Environmental Science**, p. 3690–3698, 2014.

WU, B. et al. Charge Accumulation and Hysteresis in Perovskite-Based Solar Cells: An Electro-Optical Analysis. **Adv. Energy Mater.**, v. 1500829, p. 1–8, 2015a.

WU, C.-G. et al. High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis. **Energy Environ. Sci.**, 2015b.

XIA, J. et al. Fabrication and characterization of thin Nb₂O₅ blocking layers for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 188, p. 120–127, 2007.

XIAO, M. et al. A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2014.

XU, J. et al. Surface engineering of ZnO nanostructures for semiconductor-sensitized solar cells. **Advanced Materials**, v. 26, n. 31, p. 5337–5367, 2014.

YANG, J. et al. Origin of the Thermal Instability in CH₃NH₃PbI₃ Thin Films Deposited on ZnO. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 12, p. 4229–4236, 2015.

YU, J. et al. Hydrothermally formed functional niobium oxide doped tungsten nanorods. **Nanotechnology**, v. 24, n. 49, p. 495501, 2013.

ZHU, S. et al. Hybrid structure of polyaniline/ZnO nanograss and its application in dye-sensitized solar cell with performance improvement. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 190, p. 174–179, 2012.

Apêndice

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ZnO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA

Neste apêndice são apresentados os resultados e discussão e as conclusões referentes à síntese de óxido de zinco sobre o substrato de vidro/FTO. O desenvolvimento de células solares de perovskita usando os eletrodos de ZnO são trabalhos futuros.

Estudo da camada semente de ZnO

A primeira etapa da síntese dos fotoeletrodos de ZnO é a deposição da camada semente sobre o substrato de vidro/FTO. A camada semente atua como sítio ativo de nucleação dos nanoestruturas de ZnO e tem grande influência na morfologia, arranjo e direção de crescimento dos materiais formados.

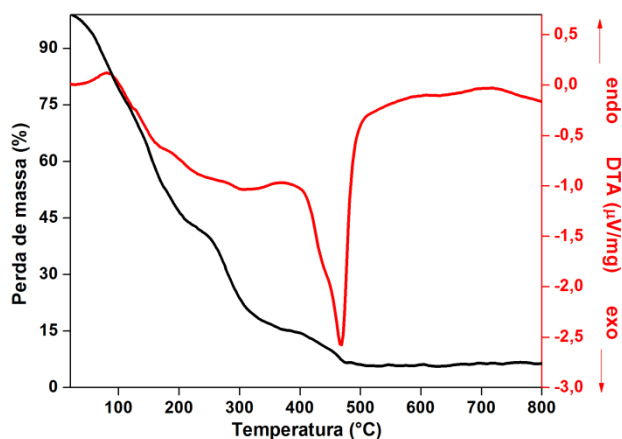
A solução precursora da camada semente foi submetida à análise termogravimétrica (TG/DTA) para identificação da temperatura de formação da fase, além dos picos endotérmicos e exotérmicos envolvidos nos processo de cristalização do material. É possível observar no gráfico da Fig. 1, perda de massa de aproximadamente 90% até a temperatura de aproximadamente 500 °C, a qual é atribuída à decomposição dos compostos orgânicos utilizados na síntese.

A perda de massa envolvida durante o tratamento térmico refere-se à eliminação de solvente e água, decomposição da cadeia de poliésteres, das carboxilas ligadas aos metais com consequente formação da fase cristalina metal-oxigênio. As curvas da análise térmica diferencial (DTA) indicam processos endotérmicos e exotérmicos envolvidos na decomposição do poliéster. Processos endotérmicos são referentes à perda de excesso de

etilenoglicol e água. A etapa exotérmica é compreendida a partir de 400 °C e 500°C referente à decomposição dos poliésteres. A partir de 400 °C inicia-se a formação de ligações metal-oxigênio dando início à formação da fase de ZnO e à 480°C observa-se o pico máximo de liberação de calor referente a formação da fase de ZnO.

Na Figur estão representadas duas etapas da reação envolvida no processo Pechini. Pode-se observar a formação de água na etapa 2, produto da reação de esterificação entre o complexo formado na etapa 1 com o etilenoglicol. Essas moléculas de água, assim como outras moléculas de água presentes no meio reacional são eliminadas gerando o pico endotérmico. O éster formado na segunda etapa sofre reação de poliesterificação (120°C) e o produto dessa reação, a cadeia de poliésteres, é eliminada na queima do material dando origem ao pico exotérmico observado nas curvas DTA em 480 °C.

Figura A1: TG/DTA da solução precursora de ZnO preparada por Pechini



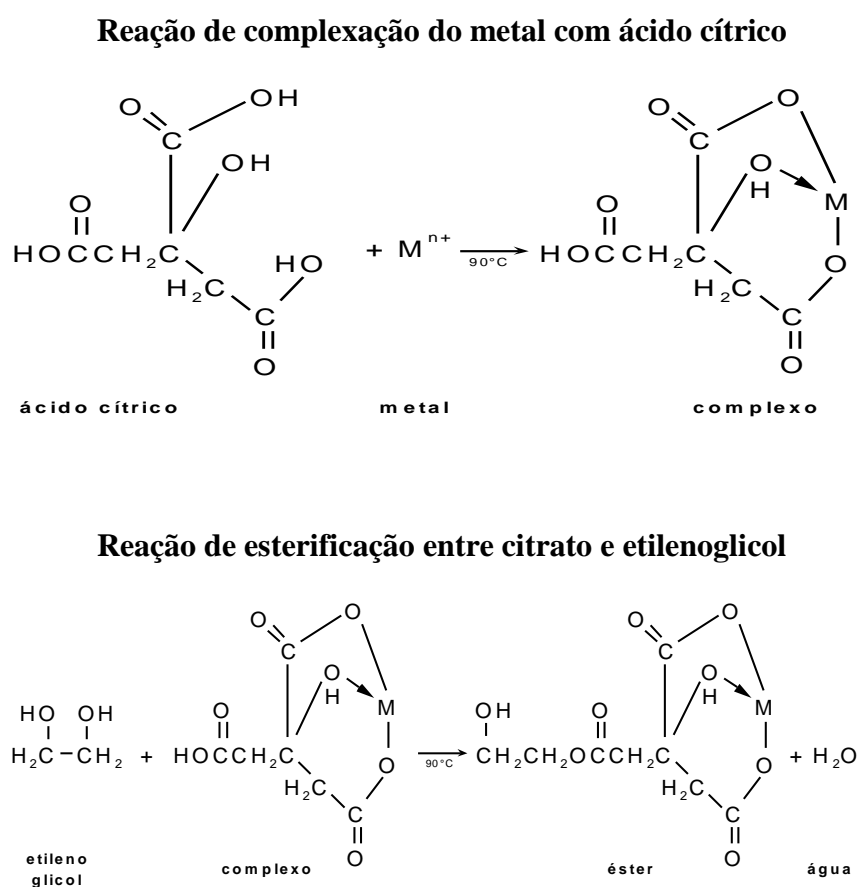
A solução precursora Pechini foi utilizada para depositar os filmes de ZnO sobre substrato de vidro/FTO. A preparação de soluções pelo método Pechini permite a formação de uma resina altamente viscosa, assim e possível modificar as propriedades do filme ajustando a viscosidade da solução. A viscosidade do filme foi ajustada para 40 cP (valor pré-determinado

por estudos anteriores do grupo que permite a formação de filmes homogêneos e sem trincas).

Os filmes foram depositados por *spin coating* e a velocidade de rotação do spin foi variada em 2000, 3000 e 5000 rpm, afim de verificar sua influência na formação dos filmes.

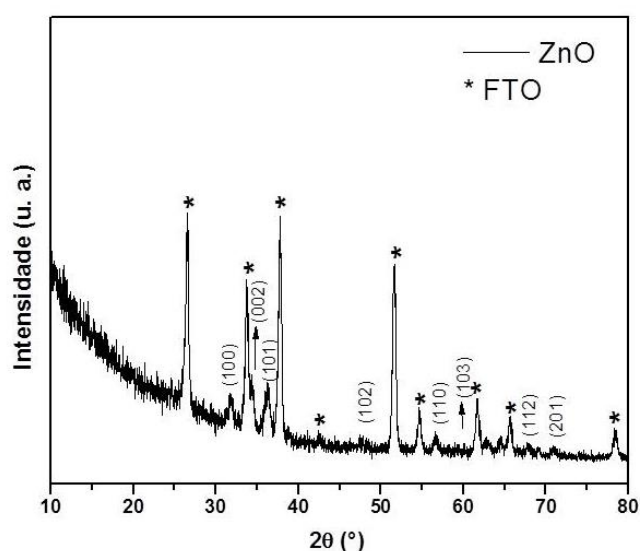
Os filmes foram tratados termicamente a 500 °C por 2 horas, essa temperatura foi identificada pelos resultados de TG como a melhor temperatura de tratamento térmico, menor temperatura que permite a formação da fase cristalina do óxido de zinco.

Figura A2: Reações envolvidas no processo Pechini.



A formação da fase de ZnO foi avaliada por DRX e o resultado está apresentado na Figura A3, onde é possível observar os picos de difração referentes a fase cristalina de ZnO, segundo padrões de difração da ficha cristalográfica JCPDS nº 00-036-1451. As difrações que apresentam o símbolo * se referem a picos de difração do SnO₂:F (FTO), camada condutora depositada sobre o substrato de vidro usada como eletrodo.

Figura A3: Difratometria de raios X da camada semente de ZnO preparada por Pechini.



A espessura do filme foi estudada através de medidas de microscopia eletrônica de varredura. Foi realizado um estudo a fim de verificar a influência da velocidade de rotação de deposição dos filmes. Através das imagens de MEV-FEG da seção transversal dos filmes (Figura A4, Figura A5 e Figura A6) é possível observar uma correlação entre a velocidade de rotação do *spin coating* e a espessura dos filmes. Os filmes depositados com velocidade de rotação de 2000 rpm apresentam espessura de aproximadamente 220 nm. Os filmes depositados utilizando como 3000 rpm apresentam espessura de aproximadamente 120 nm e por fim os filmes depositados a 5000 rpm apresentam-se bem menos espessos, aproximadamente 90nm.

Figura A4: Imagem de MEV-FEG transversal da camada semente de ZnO preparada por Pechini e depositada a 2000 rpm.

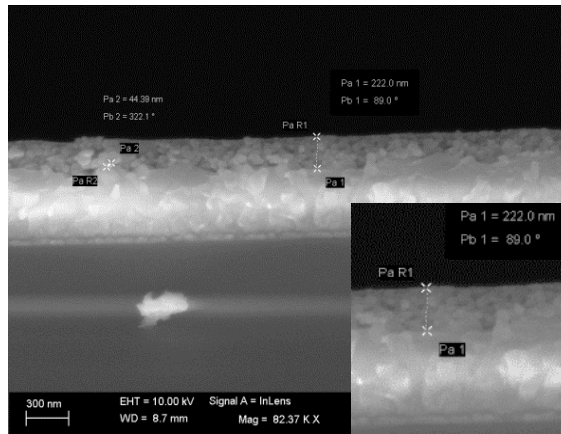


Figura A5: Imagem de MEV-FEG transversal da camada semente de ZnO preparada por Pechini e depositada a 3000 rpm.

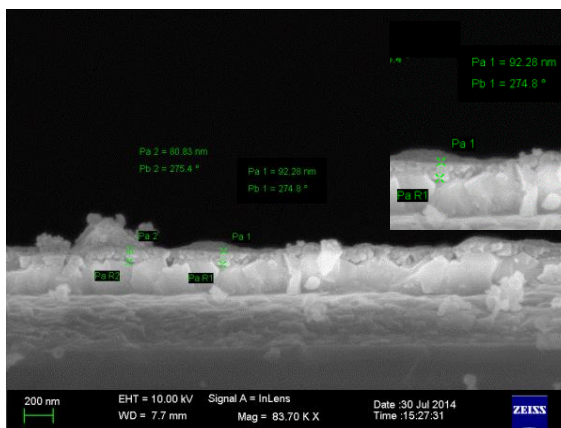
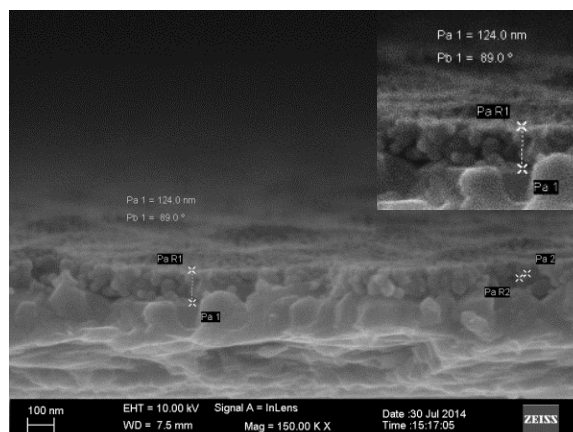


Figura A6: Imagem de MEV-FEG transversal da camada semente de ZnO preparada por Pechini e depositada a 5000 rpm.



Estudo da formação dos filmes de nanofios de ZnO

Um dispositivo formado por óxidos de nano partículas com elevada área de superfície permite maior contato entre o óxido e a camada orgânica ativa depositada sobre ele. O maior contato na interface entre os dois materiais permite melhor injeção de elétrons do material orgânico para o óxido. Nesse sentido, foi realizada a síntese de nanofios de ZnO sobre a camada semente de óxido de zinco, pois essas estruturas possuem elevada área de superfície. Além disso, a formação de nanofios verticais sobre o substrato permite uma injeção eletrônica direta, sem barreiras de contorno de grãos, as quais impedem um fluxo eficiente de elétrons.

Através de medidas de DRX apresentados pelas Figura A7, Figura A8 e Figura A9, é possível observar a fase cristalina de ZnO, onde todos os picos estão de acordo com as difrações encontradas na ficha cristalográfica JCPDS nº 00-036-1451.

Uma análise cuidadosa nas intensidades relativas dos picos de difrações revela que na concentração de 30mM de acetato de zinco, o crescimento dos cristais não é ordenado em uma única direção, sendo possível observar que ambas as direções [100], [002] e [101] possuem intensidade maiores que 50%. Quando se observa os difratogramas dos nanofios preparados com 50mM e 70mM de acetato de zinco tem-se um crescimento preferencial do cristal na direção [002], sendo possível observar que as direções [100] e [101] possuem intensidade relativa bem pequenas, indicando um crescimento mais ordenado e direcionado na direção [002].

Figura A7: DRX dos nanofios de ZnO sintetizados com 30mM de acetato de zinco.

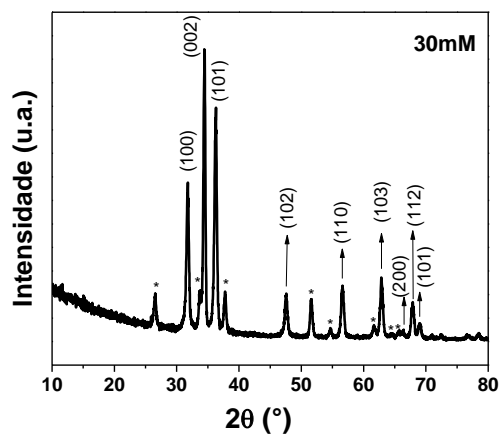


Figura A8: DRX dos nanofios de ZnO sintetizados com 50mM de acetato de zinco.

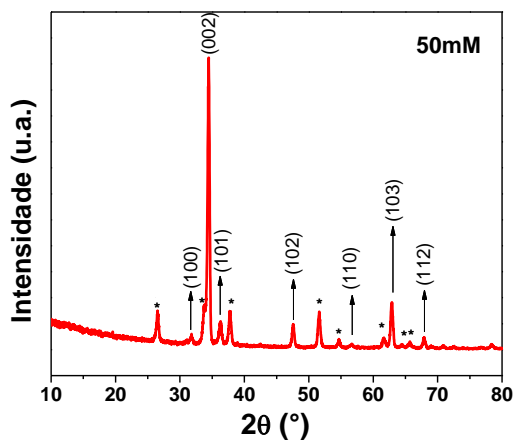
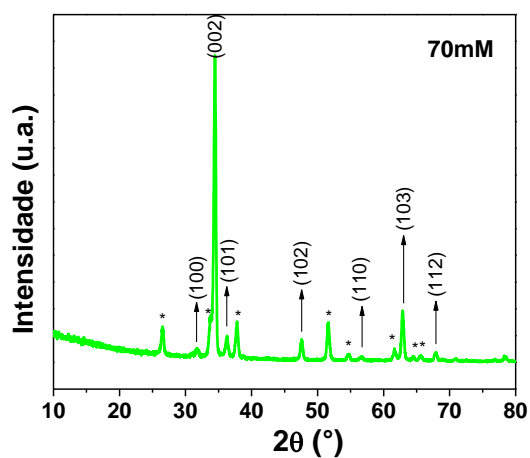


Figura A9: DRX dos nanofios de ZnO sintetizados com 70mM de acetato de zinco.



As imagens obtidas por MEV-FEG estão ilustradas nas Figura A10, Figura A11 e Figura A12. É possível observar claramente a correlação entre o aumento da concentração e o aumento da espessura dos nanofios de óxido de zinco. Os nanofios da síntese realizada com 30 mM de acetato de zinco e HMTA são mais finos e como consequência, mais desordenados na vertical. Com o aumento da concentração dos precursores, a espessura dos nanofios vai aumentando e os mesmos tornam-se organizados e orientados na vertical. Para os nanofios sintetizados com 30 mM de concentração dos precursores, a espessura dos nanofios é de aproximadamente 40 nm, para os de 50 mM é de 50 nm e para os nanofios utilizando concentrações de 70 mM a espessura dos fios dobra, passando a ser de aproximadamente 10nm.

Figura A10: MEV-FEG dos nanofios sintetizados em solução de 30mM de acetato de zinco.

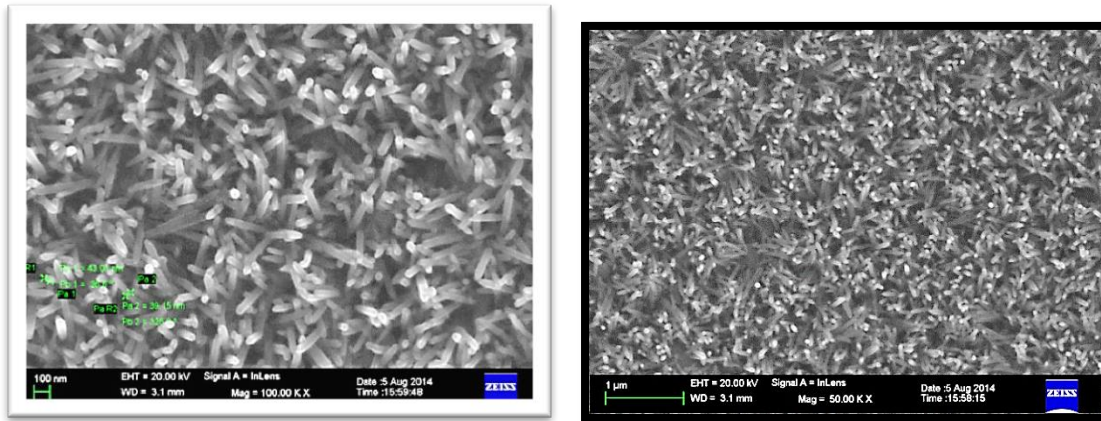


Figura A11: MEV-FEG dos nanofios sintetizados em solução de 50mM de acetato de zinco.

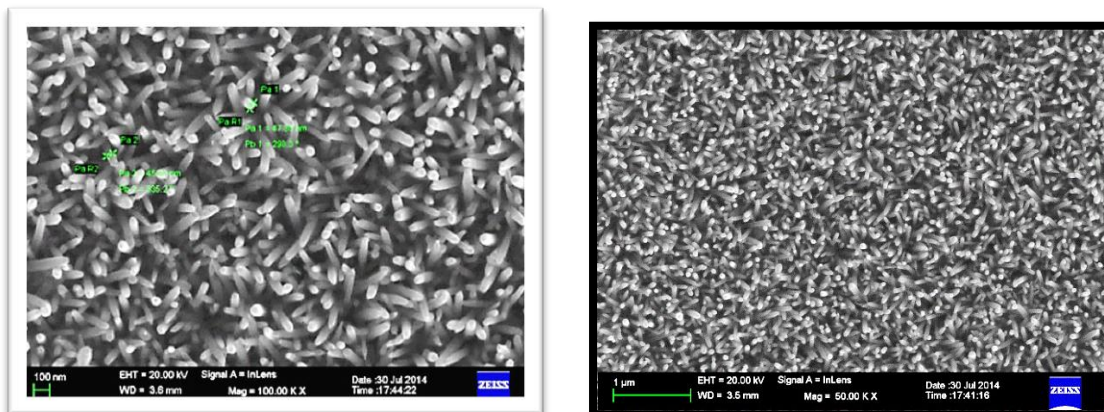
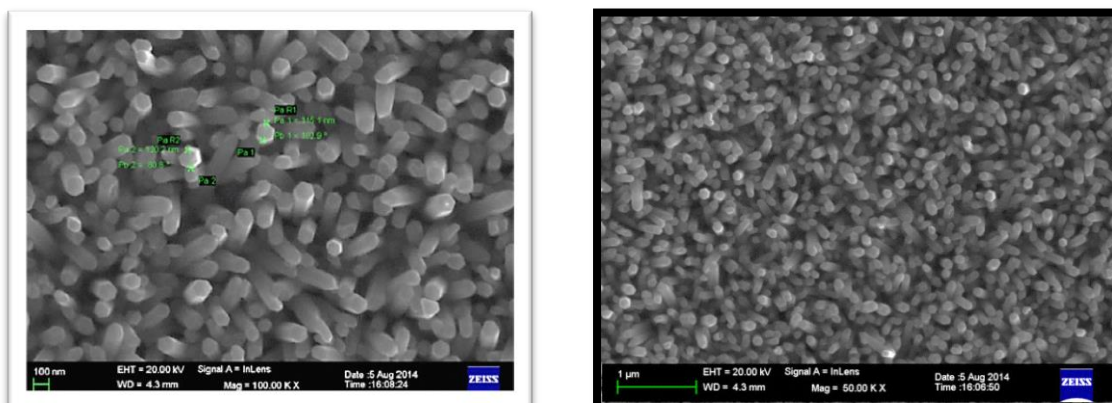
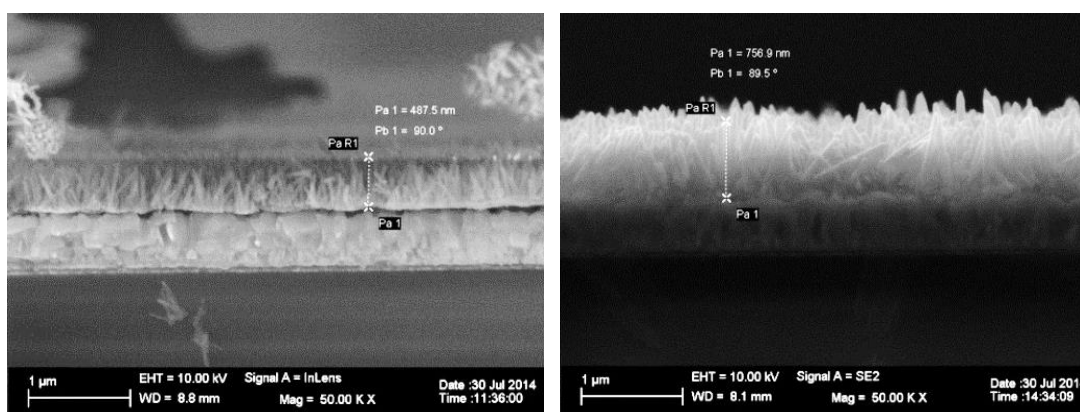


Figura A12: MEV-FEG dos nanofios sintetizados em solução de 70mM de acetato de zinco.



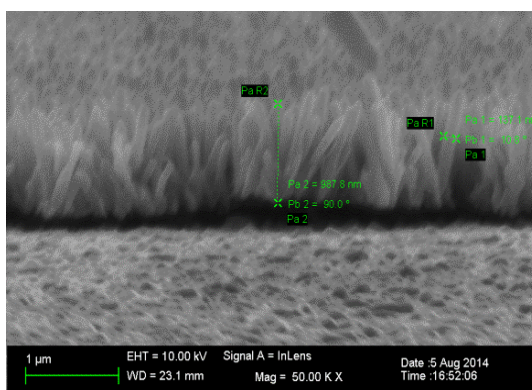
Observando as imagens da seção transversal dos filmes de nanofios de ZnO (Figura A13), nota-se a influencia das diferentes concentrações utilizadas para as sínteses. A espessura dos filmes obtidos utilizando 30 mM dos precursores é de aproximadamente 500 nm, enquanto que a espessura dos filmes de 50 mM é de aproximadamente 700 nm. Por fim a espessura dos filmes sintetizados utilizando concentrações de 70 mM dos precursores é de aproximadamente 1 μ , o dobro da espessura encontrada nos filmes de 30mM.

Figura A13: FEG/MEV (seção transversal) dos nanofios de ZnO sintetizados utilizando concentrações de acetato de zinco e HMTA: a) 30mM, b) 50mM e c) 70mM.



a)

b)



Os filmes de zinco foram preparados com sucesso usando o método hidrotermal assistido por micro-ondas. Com o aumento da concentração de acetato de zinco foi observado que os nanofios tornaram-se mais espessos e mais alinhados, sendo a melhor concentração de 70 mM, pois originou filmes com fios mais orientados, o que torna o caminho para mais curtos para os elétrons injetados no fotoeletrodo.

Esses filmes estão sendo utilizados como fotoeletrodo na construção de células solares de perovskitas. Os ensaios estão em andamento e espera-se bons resultados devido ao potencial teórico elevado de injeção e mobilidade eletrônica dos filmes de ZnO.