UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" – UNESP

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT

João Pedro Ferreira Assunção

NANOPARTICULAS DE Nb2O5 APLICADAS A CÉLULAS SOLARES DE

PEROVSKITA

BAURU 2024

JOÃO PEDRO FERREIRA ASSUNÇÃO

NANOPARTICULAS DE Nb2O5 APLICADAS A CÉLULAS SOLARES DE

PEROVSKITA

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração de ciência de materiais, sob orientação do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff.

BAURU 2024 Assunção, João Pedro Ferreira. Nanopartículas de Nb₂O₅ Aplicadas a Células Solares de Perovskita/ João Pedro Ferreira Assunção. - Bauru, 2024 101f.: il.

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru, 2024 Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Células Solares de Perovskita. 2. Filmes
Compactos. 3. Filmes Mesoporosos. 4. Pentóxido de
Nióbio. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade
de Clências. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA



Câmpus de Bauru

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOÃO PEDRO FERREIRA ASSUNÇÃO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 19 dias do mês de fevereiro do ano de 2024, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JOÃO PEDRO FERREIRA ASSUNÇÃO, intitulada Nanopartículas de Nb₂O₅ Aplicadas a Células Solares de Perovskita. A Comissão Examinadora foi constituida pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/ Campus de Bauru, Prof. Dr. SÉRGIO DA SILVA CAVA (Participação Virtual) do(a) Centro de Desenvolvimento Tecnológico Engenharia de Materiais - CDTec / Universidade Federal de Pelotas, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/ Câmpus de Bauru. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: aprovado _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora. Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF



Documento assinado digitalmente CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF Data: 22/02/2024 11:38:42-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Faculdade de Ciências - Câmpus de Bauru -Eng. Luiz Edmundo Carrijo Coube, 14-01, 17033360, Bauru - São Paulo http://www.fc.unesp.br/#l/posmatCNPJ: 48.031.918/0028-44.

"Conhecereis a verdade, e a verdade vos libertará" João 8:32

AGRADECIMENTOS

Eu agradeço primeiramente a Deus e a Jesus, por sua misericórdia, paciência e amor infinitos.

Às mulheres da minha vida; Neirimar de C. Ferreira, por me ensinar a ser uma pessoa correta, integra e amorosa e Cleidimar de C. Ferreira por me ensinar o que é a caridade e a resignação.

Ao João Victor T. Riberio por me mostrar o amor e o companheirismo necessários para seguir minha jornada.

Á minha afilhada Larissa F. de Jesus, por me dar a força, o afeto e o amor indispensáveis nessa jornada.

À Julia F. A. Teixeira, por sua amizade e companheirismo.

Aos Drs. Jéssica H. H. Rossato e Hugo G. Lemos pelo incentivo na busca do conhecimento, pela insistência em aperfeiçoar meus métodos, na paciência de esclarecer minhas dúvidas e na amizade indispensável nesse percurso.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos F. de O. Graeff, pelo apoio e incentivo durante meu crescimento intelectual e profissional.

À Dr. Cátia Ucker, por discussões que me guiaram melhor sobre a síntese dos materiais, bem como o fornecimento de amostras.

Aos meus companheiros de pesquisa que contribuíram não só com o trabalho, mas também com sua amizade.

Aos professores Paulo N. L. Filho, Fenelon M. L. Pontes e Gilbert Bannach, pelos equipamentos multiusuários

Ao CDMF (processo 13/07296-2) pelo apoio técnico.

Á FAPESP (processos: 2019/22562-7, 20/12356-8, 20/16470-0, 22/10998-8, 20/15632-6, 21/03379-7, 19/22183-6), ao CNPq, à CAPES e ao FINEP (processo: 01.22.0289.00 (0034/21)) pelo suporte financeiro. ASSUNÇÃO, J. P. F. **Nanopartículas de Nb₂O₅ Aplicadas a Células Solares de Perovskita.** 2024. 100 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2024

RESUMO

Atualmente, uma das tecnologias mais promissoras no campo dos dispositivos fotovoltaicos são as chamadas células solares de perovskitas (CSPs). Seu rápido avanço (apresentando hoje mais de 26% de eficiência de conversão) associado ao seu baixo custo de produção, tornam essa tecnologia altamente atrativa ao setor industrial. Apesar de seu grande avanço, as CSPs ainda enfrentam desafios que retardam sua comercialização, sendo os principais seu escalonamento e sua estabilidade a longo prazo. Desta forma, o presente trabalho propõe uma rota alternativa para a produção de nanopartículas (NPs) de Nb₂O₅ e sua aplicação como camada transportadora de elétrons em CSPs, visando avançar nas questões que envolvem os desafios de sua comercialização. Os resultados obtidos mostram que nanopartículas autossuspensas e cristalinas de Nb₂O₅ com dimensões de 20 nm foram sintetizadas em tempos menores que 15 minutos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. As nanopartículas desenvolvidas foram aplicadas em como camada transportadora de elétrons em células solares de perovskitas. Os resultados obtidos mostram que sua aplicação como filmes compactos resultaram em dispositivos com eficiência (PCE) máxima de 18,4%. Para dispositivos com filmes de Nb₂O₅ mesoporoso, os melhores dispositivos apresentaram PCE máxima de 18,2%. Os dispositivos baseados em Nb₂O₅ foram comparados com dispositivos padrão baseados na camada compacta de Nb₂O₅ sol-gel e TiO₂ mesoporoso, apresentando PCE máxima de 18,1%. De maneira geral, os resultados apontam que células solares preparadas com filmes compactos NPs de Nb2O5 com concentração de 100 mg.mL⁻¹ apresentam parâmetros optoeletrônicos e de transporte similares às células controle, demonstrando que a rota proposta neste trabalho pode ser utilizada na produção de CSPs de alta eficiência e compatíveis com dispositivos demonstrados na literatura. Os resultados também demonstram que a aplicação de filmes mesoporosos de Nb₂O₅ com duas camas também produzem parâmetros similares aos encontrados em dispositivos padrão. Por outro lado, a deposição de apenas uma camada resultou em áreas descobertas e dispositivos que apresentam alta histerese. Além disso, as capacitâncias em dispositivos de 1 camada são maiores, sugerindo que a histerese observada é promovida pelo acúmulo de carga nas áreas descobertas.

Palavras chave: Células solares de perovskita; filmes compactos; filmes mesoporosos; pentóxido de nióbio.

ASSUNÇÃO, J. P. F. Nb₂O₅ Nanoparticles Applied to Perovskite Solar Cells. 2024. 100 f. Dissertation (Master of Materials Science and Technology). UNESP, School of Sciences, Bauru, 2024

ABSTRACT

Currently, one of the most promising technologies in the field of photovoltaic devices are the so-called perovskite solar cells (CSPs). Its rapid advancement (today presenting more than 26% conversion efficiency) associated with its low production cost, make this technology highly attractive to the industrial sector. Despite their great progress, CSPs still face challenges that slow down their commercialization, the main ones being their scaling and long-term stability. Therefore, the present work proposes an alternative route for the production of Nb2O5 nanoparticles (NPs) and their application as an electron transport layer in CSPs, aiming to advance the issues surrounding the challenges of their commercialization. The results obtained show that self-suspended and crystalline Nb2O5 nanoparticles with dimensions of 20 nm were synthesized in times shorter than 15 minutes by the microwave-assisted hydrothermal method. The developed nanoparticles were applied as an electron transport layer in perovskite solar cells. The results obtained show that its application as compact films resulted in devices with a maximum efficiency (PCE) of 18.4%. For devices with mesoporous Nb2O5 films, the best devices presented a maximum PCE of 18.2%. The Nb2O5-based devices were compared with standard devices based on the compact Nb2O5 sol-gel layer and mesoporous TiO2, showing a maximum PCE of 18.1%. In general, the results indicate that solar cells prepared with compact Nb2O5 NP films with a concentration of 100 mg.mL-1 present optoelectronic and transport parameters similar to control cells, demonstrating that the route proposed in this work can be used in the production of High-efficiency CSPs compatible with devices demonstrated in the literature. The results also demonstrate that the application of two-bed Nb2O5 mesoporous films also produces parameters similar to those found in standard devices. On the other hand, the deposition of only one layer resulted in uncovered areas and devices that present high hysteresis. Furthermore, the capacitances in 1-layer devices are larger, suggesting that the observed hysteresis is promoted by charge accumulation in the uncovered areas.

Keywords: perovskite solar cells; compact films; mesoporous film; niobium pentoxide.

LISTA DE SIMBULOS E ABREVIATURAS

CS = Célula solar

- CSSC = Célula solar sensibilizada por corante
- CSO = Célula solar orgânica
- CSPQ = Célula solar de pontos quânticos
- CSP = Célula solar de perovskita
- PVK = Perovskita
- CTE= Camada transportadora de elétrons
- CTB = Camada transportadora de buracos
- CsFAPbIBr = Perovskita de Césio, formamidínio, chumbo, iodo e bromo
- FTO = Óxido de estanho dopado com flúor, do inglês "Fluor dopped tin oxide"
- c-Nb₂O₅ = Filme compacto de Nb₂O₅ sintetizado via *sol-gel*
- c-50-Nb₂O₅ = Filme compacto de Nb₂O₅ depositado com solução de 50 mg.mL⁻¹ sintetizado via hidrotermal assistida por micro-ondas

 $c-100-Nb_2O_5 = Filme \text{ compacto de }Nb_2O_5 \text{ depositado com solução de 100 mg.mL^{-1} sintetizado via hidrotermal assistida por micro-ondas$

 $c-200-Nb_2O_5 = Filme compacto de Nb_2O_5 depositado com solução de 200 mg.mL⁻¹ sintetizado via hidrotermal assistida por micro-ondas$

 $mp-TiO_2 = Filme mesoporoso de TiO_2$

 $mp-Nb_2O_5 = Filme mesoporoso de Nb_2O_5$

- 1-mp-Nb₂O₅ = Filme mesoporoso de Nb₂O₅ com 1 camada
- 2-mp-Nb₂O₅ = Filme mesoporoso de Nb₂O₅ com 2 camadas
- $Nb120 = Nb_2O_5$ sintetizado a 120 °C por 2 h
- $Nb180 = Nb_2O_5$ sintetizado a 180 °C por 2 h
- IxV = Corrente versus tensão
- J-V = Densidade de corrente versus tensão
- P = Potência
- $P_T = Potência total$
- P_{MAX} = Potência máxima
- V_{OC} = Potencial de circuito aberto
- $I_{SC} = Corrente de curto-circuito$
- J_{SC} = Densidade de corrente de curto-circuito
- V_{MP} = Potencial de potência máxima
- I_{MP} = Corrente de potência máxima
- FF = Fator de preenchimento, do inglês "fill factor"
- PCE = Eficiência de conversão de energia
- C(=O)₂ = Duas ligações duplas de carbono com oxigênio referentes ao íon Oxalato
- (C=O) = Ligação dupla do carbono com oxigênio denominada carbonila
- (N-O) = Ligação nitrogênio-oxigênio
- (O-Nb-O) = Ligações simples entre nióbio e oxigênio

(Nb=O) = Ligação dupla entre nióbio e oxigênio

- HI = Indicie de histerese
- PL = Fotoluminescência, do inglês "Photoluminescense"
- $C_{LF} = Capacitância de baixa frequência$
- CIF = Capacitância de frequência intermediária
- $C_{HF} = Capacitância de alta frequência$

Sumári	0				
	1. IN	TRODUÇÃO			
	2. O	BJETIVOS			16
	3. FU	UNDAMENTAÇÃO) TEÓRICA		17
	3.1.	CONTEXTO	HISTÓRICO	DOS	DISPOSITIVOS
FOTO	VOLTA	ICOS			17
	3.2.	CÉLULAS SOLA	ARES DE PEROVSI	KITA	20
	3.3.	CAMADAS TRA	NSPORTADORAS	DE ELÉTRO	DNS 24
	3.4.	Nb2O5 COMO CA	AMADA TRANSPO	RTADORA	DE ELÉTRONS 30
	3.5.	MÉTODOS DE S	SÍNTESES DO Nb2C) 5	32
	4. M	ETODOLOGIA			35
	4.1.	SÍNTESE DAS N	ANOPARTÍCULAS	S DE Nb2O5 .	
	4.2.	FABRICAÇÃO I	DA PASTA DE Nb2(D5	
	4.3.	DEPOSIÇÃO DO	OS FILMES COMPA	ACTOS	
	4.4.	DEPOSIÇÃO DO)S FILMES MESOF	POROSOS	
	4.5.	MONTAGEM DA	AS CÉLULAS SOLA	ARES	41
	4.6.	TÉCNICAS DE (CARACTERIZACÃ	0	43
	5. RI	ESULTADOS E DI	, SCUSSÃO		60
	5 1	SINTESE DAS N	JANOPARTÍCI II A	S DE Nh2O	E FARRICAÇÃO
DA PA	STA DE	E Nb ₂ O ₅		5 DE 110205	
	5.2.	CÉLULAS SOLA	ARES COM CAMAI	DA COMPA	CTA DE Nh2O5 67
	·				~

5	5.3.	CÉLULAS SOLARES COM CAMADA MESOPOROSA DE Nb	20
		76	
6.	CO	DNCLUSÕES	87
PE	RSP	PECTIVAS FUTURAS	89
AR	RTIG	GOS PUBLICADOS	89
RE	GIS	TROS DE SOFTWARES DEPOSITADAS	89
TR	ABA	ALHOS APRESENTADOS E PRÊMIOS	90
RE	FEF	RÊNCIAS	.91

1. INTRODUÇÃO

Crises como a guerra entre Rússia e Ucrânia, que abalaram o fornecimento de gás natural a grandes centros como a Europa, destacam a total dependência da humanidade por energia elétrica proveniente de combustíveis fósseis. Ademais a restrição energética proveniente da guerra, o agravamento da degradação ambiental e efeito estufa, reforçam a necessidade de fontes alternativas de energia limpas e de procedência sustentável(INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2022). Com a crescente demanda por fontes alternativas, as células solares fotovoltaicas vêm sendo amplamente explorada por sua capacidade de converter energia solar diretamente em energia elétrica de forma limpa e sustentável. Os dispositivos mais comercializados são hoje células solares baseadas em silício, entretanto, seu alto custo de produção e limitações em escalabilidade tornam o produto caro e pouco acessível(PIZZINI, 2010).

Dentre as tecnologias mais promissoras para substituírem as amplamente comercializadas células solares de silício, destacam-se as células solares baseadas em perovskitas (CSPs). As CSPs têm atraído a atenção da academia e indústria de energia solar, devido aos seus altos valores de eficiência de conversão energética (PCE), baixo custo e produção em larga escala. Desde sua primeira demonstração, as CSPs tem crescido de 3,8% em 2009 para mais de 25% de PCE certificada em 2022(NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, [s.d.]; ZHOU et al., 2018). A arquitetura de uma CSP consiste na intercalação da perovskita (camada ativa) entre uma camada transportadora de elétrons (CTE) e uma camada transportadora de buracos (CTB), da qual dependendo da ordem em relação ao substrato, pode ser classificada como n-i-p ou p-i-n(JEONG et al., 2020). A arquitetura n-i-p pode ser dividida entre planar e mesoporosa, caso haja uma camada mesoporosa associada à CTE(MOHAMAD NOH et al., 2018). A estrutura mesoporosa rapidamente se tornou uma das arquiteturas mais

populares para a fabricação de células solares de perovskitas, uma vez que sua utilização promove a extração e transporte mais eficientes de elétrons, melhora o crescimento da perovskita, enquanto promove o bloqueio de buracos e previne o acumulo de cargas interfaciais(TAI; TANG; YAN, 2019). Apesar do seu grande avanço, as CSPs ainda apresentam grandes problemas relacionados a sua comercialização. Dentre estes desafios, duas principais desvantagens podem ser citadas: O escalonamento para grandes áreas, o que depende de técnicas de deposição de alta qualidade por rotas químicas; e a estabilidade a longo prazo(DUNFIELD et al., 2020).

Métodos físicos de deposição têm sido as técnicas mais utilizadas para a produção de CSPs de alta qualidade, entretanto, a dependência com ultra alto vácuo e altas temperaturas limitam o volume produzido e aumentam o custo(WANG et al., 2019a). Como uma alternativa, *spin coating* se mostrou uma técnica de deposição molhada capaz de produzir dispositivos de alta eficiência, mesmo assim, esta técnica não se aplica a deposições de larga escala(LI et al., 2021b). Para superar essas limitações, progressos foram feitos com técnicas de deposição molhada para além do *spin coating*, como: *ink-jet pinting*, *spray coating*, *roll-to-roll*, etc(LI et al., 2018). A transição para estas novas técnicas têm sido bastante lenta, em grande parte devido aos desafios de impressão em larga escala, uma vez que as tintas utilizadas não são normalmente compatíveis com a técnica de *spin coating*(PEIRIS et al., 2022). Desta forma, o desenvolvimento de tintas adaptadas às técnicas de larga escala para perovskitas e camadas transportadoras é necessária para a comercialização desta tecnologia.

Atualmente, diversos óxidos metálicos semicondutores como o óxido de zinco (ZnO), óxido de titânio (TiO₂) e o óxido de estanho (SnO₂), já foram aplicados como CTEs em células solares de perovskita(ZHOU; LI; LIN, 2020). Destes, o TiO₂ é o mais utilizado(DOU et al., 2016; LEE et al., 2019; SEIGO ITO, PETER CHEN, PASCAL COMTE, MOHAMMAD KHAJA NAZEERUDDIN, PAUL LISKA, 2007), todavia, diversos estudos mostram que sua

utilização promove a degradação da camada ativas na presença da luz UV(JI et al., 2020; LEE et al., 2016). Na busca por materiais mais estáveis para aplicação em CTEs, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) se destaca por apresentar excelente estabilidade térmica e química, além de características opto-eletrônicas adequadas à aplicação em CSPs(KIM et al., 2015a; RANI et al., 2014a). Nos primeiros casos de aplicação do óxido, Fernandes *et al.*(FERNANDES et al., 2016a) demonstrou que filmes Nb₂O₅ compactos depositados por *sputtering* reativo e associados à filmes mesoporosos de TiO₂, produziam CSPs sem histerese e com 12% de eficiência. Posteriormente, Shen *et al*(SHEN et al., 2018) mostrou que a aplicação de filmes compactos de Nb₂O₅ como CTEs produzidos por rotas químicas, resultavam em CSPs com PCE de 19,2%. Recentemente, nosso grupo comparou CSPs com camadas compactas de Nb₂O₅ depositadas por *sputtering* reativo e por rotas químicas(FERNANDES et al., 2016a, 2016b, 2019, 2022). Os resultados mostraram que os dispositivos com Nb₂O₅ processado por solução, produz dispositivos com alta eficiência e escalabilidade de baixo custo.

Afim de se aplicar óxidos metálicos como soluções para métodos de deposição escalonáveis, estas devem ser estáveis; o processamento deve ser feito em baixas temperaturas; utilizados solventes verdes devem ser e OS filmes produzidos devem ser homogêneos(ALTINKAYA et al., 2021). Diversos métodos para a síntese de nanopartículas de Nb₂O₅ como sol-gel, percussores poliméricos e hidrotermais já foram descritos(RABA; BAUTISTA-RUÍZ; JOYA, 2016). Todavia, grande parte destes métodos dependem de longos períodos de processamento (horas-dias), solventes tóxicos, percussores de nióbio instáveis e de alto custo, além de pós processamento para a produção de soluções estáveis prontas para serem depositadas(RANI et al., 2014a). Desta forma, dentre as rotas químicas destaca-se o método hidrotermal assistido por micro-ondas, o qual oferece vantagens importantes devido a drástica redução do tempo de síntese, baixo custo, alto rendimento, controle morfológico do produto e compatibilidade com solventes verdes(NAKAGOMI et al., 2019). Portanto, se tornando adequado para a produção de soluções a base de Nb₂O₅ e aplicação em larga escala de CSPs com alta eficiência.

Na presente dissertação, nanopartículas de Nb₂O₅ foram sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a partir de uma solução aquosa em 5 minutos. A autossuspensão obtida foi aplicada como camada compacta e camada mesoporosa em células solares de perovskitas. O desempenho dos dispositivos baseados no Nb₂O₅ sintetizado, foi avaliado e comparado com modelos vigentes, provando-se eficiente e de performance compatível a métodos de alta eficiência já descritos.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral da dissertação é estudara a obtenção de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) por rota química e sua aplicação como camada transportadora de elétrons em células solares baseadas em perovskitas híbridas metal-orgânico.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção de nanopartículas de Nb₂O₅ por meio do método hidrotermal assistido por micro-ondas, visando avaliar a obtenção de estruturas uniformes e com dimensões em torno de 20 nm;
- Aplicação as nanopartículas de Nb₂O₅ sintetizadas como camada condutora de elétrons compacta em CSPs, avaliando dispositivos com performance e propriedades similares às camadas compactas baseadas em Nb₂O₅ obtido pela rota *Sol-Gel*;
- Aplicação das nanopartículas de Nb₂O₅ sintetizadas como como camada condutora de elétrons mesoporosas em CSPs, avaliando dispositivos com performance e propriedades similares às camadas mesoporas baseadas em TiO₂;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. CONTEXTO HISTÓRICO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

A descoberta do efeito fotovoltaico data de 1839, quando por meio de experimentos eletroquímicos, Alexandre-Edmund Becquerel observou pela primeira vez o aparecimento de tensão e corrente elétricas em alguns eletrólitos expostos à luz. Permanecendo durante décadas apenas como um fenômeno científico, em 1883 Charles Fritts propôs a produção da primeira células solar fotovoltaica, cuja performance não superava 1% de eficiência (HEGEDUS, S.; LUQUE, 2003). Após as primeiras células solares (CSs) construídas por Fritts, o modelo foi aprimorado e por volta de 1941, Russell Ohl desenvolveu a primeira CS baseada em silício cristalino (c-Si). Seu funcionamento se dava por meio da junção p-n de semicondutores de silício dopados com impurezas, sendo atualmente conhecidas como célula solar de primeira geração (CHANDRASEKARAN et al., 2011).

A primeira geração de células solares constitui a tecnologia dominante em termos de produção comercial, representando mais de 80% do mercado mundial desde a década de 1970 (ESTERLY, 2013). Entretanto, apesar do seu sucesso, os processos de produção com elevado custo retardaram sua utilização em larga escala. Com isso, a necessidade de tecnologias mais baratas e flexíveis às demandas do mercado, marcaram o surgimento da segunda geração de CSs(EL CHAAR; LAMONT; EL ZEIN, 2011).

Baseada na tecnologia de heterojunção e multijunção, as células solares de segunda geração tem seu funcionamento baseado na deposição de filmes finos de semicondutores de tipo p ou tipo n separadas por uma região intrínseca (i). Esta configuração dá origem a células de arquitetura n-i-p ou p-i-n. Neste caso, o campo elétrico criado entre os semicondutores dopados são responsáveis por separar os portadores foto-gerados, produzindo corrente elétrica(HEGEDUS, S.; LUQUE, 2003). As CSs que compõem a segunda geração de dispositivos representaram um grande passo em relação à redução de custo e absorção de energia. Seus principais representantes são: CSs de silício amorfo (a-Si:H); CSs de cobre-índio-gálio-selênio (CIGS); CSs de cadmio-telúrio (CdTe) e CSs de gálio-arsênio(GaAs)(EL CHAAR; LAMONT; EL ZEIN, 2011).

A partir de 1991 surge a terceira geração de SCs, a qual foi marcada pela utilização de materiais emergentes. As grandes vantagens por trás da utilização das tecnologias emergentes foram o baixo custo de produção e a flexibilidade dos módulos. Apesar de sua potencialidade, as células de terceira geração não são comparáveis com as células solares baseadas em silício, uma vez que apresentam problemas como baixa eficiência e a rápida degradação(MILES; HYNES; FORBES, 2005). Nesta categoria são incluídas: células solares orgânicas (CSOs), as quais utilizam blendas de polímeros semicondutores para a geração de energia(ROSA; BARROZO TOLEDO, 2021); células solares sensibilizadas por corante (CSSCs), cujo funcionamento se dá pela oxi-redução do corante sensibilizador e a troca de íons e elétrons com eletrólitos e eletrodos(AGNALDO et al., 2006); por fim, as células solares de pontos quânticos (SCPQs), que utilizam das propriedades de absorção dos pontos quânticos como camada ativa para a produção de energia elétrica(BEATRIZ et al., 2017).

Figura 3.1– Representação esquemática de células solares de terceira geração a) sensibilizadas por corante, b) orgânicas e c) de pontos quânticos, e seu funcionamento.



Fonte: Adaptado de (RHAMAN; MATIN, 2016), (AGNALDO et al., 2006) e(KAMAT, 2013)

Com a publicação de CHUNG et al. (CHUNG et al., 2012) em 2012, a utilização de compostos de haletos de chumbo e metil-amônio, CH₃NH₃PbX₃ (X = I, Cl, Br) mostraram ser eficientes em converter a energia solar em energia elétrica. Em dois anos de pesquisa, a eficiência destas células chegou a atingir aproximadamente 17,9% (KOJIMA et al., 2009) de eficiência, sendo registrado atualmente 26% (NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, [s.d.]), como ilustrado na Figura 3.2. Com isso, para além do rápido avanço em eficiência, células solares baseadas em perovskitas híbridas (CSPs) se mostram como um sistema promissor para aplicação em escala comercial devido à facilidade do processamento e ao uso de materiais de baixo custo.

Figura 3.2– Representação esquemática da evolução da eficiência de diferentes tecnologias de células solares. O destaque em vermelho se refere às células solares de perovskitas.



Fonte: Adaptado de National Renewable Energy Laboratory (NREL) chart(NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, [s.d.]).

3.2. CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA

Dá-se o nome de perovskita (PVK) a estrutura cristalina do mineral titanato de cálcio (CaTiO₃) que possui arranjo do tipo ABX₃; onde A e B representam cátions de tamanhos diferentes e X um ânion que assume a posição central da célula unitária. No caso das células solares, as PVKs utilizadas recebem o nome de perovskitas híbridas metal-orgânico de haletos mistos, onde os sítios A são ocupados por cátions orgânicos ou inorgânicos como formamidínio (FA), metilamônio (MA), césio (Cs) e/ou rubídio (Rb); B, ocupados por cátions de chumbo (Pb) ou estanho (Sn); e X por ânions de haletos como Iodo (I), bromo (Br) e/ou cloro (Cl). A Figura 3.3 mostra a forma geral da estrutura, e as ocupações dos sítios para a formação da perovskita(HSIAO et al., 2015).

Figura 3.3 – Estrutura cristalina esquemática das perovskitas de halogeneto híbrido metal-orgânico e os principais materiais utilizados para obter a estrutura para células solares.



Fonte: Adaptado de (HSIAO et al., 2015)

O grande sucesso das PVKs está relacionado com suas propriedades ópticas e eletrônicas, o que as tornam excelentes candidatas como absorvedor de luz em células solares. As interessantes propriedades ópticas derivam principalmente de sua larga banda de absorção

em todo visível (até 800 nm). Kim *et al.*(KIM et al., 2012) mostraram que MAPIs possuem *band gap* direto, sendo determinado mais tarde por Marchioro *et al.*(NG et al., 2016) como $E_g=1,5$ eV. Além das propriedades ópticas, importantes características eletrônicas das PVKs foram publicadas, os quais mostram o alto comprimento de difusão de portadores (~100 µm), a alta mobilidade de portadores no absorvedor e sua alta constante dielétrica(NG et al., 2016; OGA et al., 2014).

Apesar do curto período de tempo, muito se avançou no entendimento dos processos que acarretam a geração de energia através das CSPs. Esses dispositivos são no geral formados por um filme de PVK denominado camada ativa, a qual é responsável por absorver a luz e gerar pares de elétron-buraco. Afim de se promover a extração eficiente dos portadores, são associadas à camada ativa outras duas camadas seletoras de carga; a camada transportadora de elétrons CTE e a camada transportadora de buracos CTB. A perovskita fica assim "sanduichada" entre os eletrodos podendo ser divididas em duas principais arquiteturas; regular (n-i-p) e invertida (p-i-n). Desta forma, quando incidida a luz, os portadores foto-gerados são dissociados por meio de campos elétricos internos presente no dispositivo e conduzidos para suas determinadas camadas transportadoras. Figura 3.4. mostra a representação esquemática das arquiteturas de CSPs e seu funcionamento.

Figura 3.4– Representação esquemática das diferentes arquiteturas de células solares de perovskitas sendo a) regular; b) invertida e seu funcionamento. As siglas FTO, CTE, CTB, Au e Ag se referem respectivamente à: *fluor dopped tin oxide*; camada condutora de elétrons, camada condutora de buracos, ouro e prata.



Fonte: proposto pelo autor

Não obstante ao rápido avanço na eficiência, as CSPs ainda apresentam grandes problemas relacionada à sua estabilidade. Este problema se deve diretamente à fatores intrínsecos e extrínsecos que atuam no dispositivo e prejudicam seu funcionamento(ZHANG et al., 2022). Dos fatores intrínsecos podemos citar a degeneração da fase cristalina característica das perovskitas, migração iônica, bem como perdas nas características de condução e na estequiometria das camadas transportadoras(ZHANG et al., 2022). De fontes extrínsecas, a degradação é facilitada com a exposição das CSPs à umidade, oxigênio, calor e radiação UV (HAN et al., 2015; JI et al., 2020). Tais características comprometem sua comercialização em escala industrial quando comparadas às células solares de silício e GaAs, as quais mantêm sua eficiência inicial por 20-25 anos(HOLZHEY; SALIBA, 2018).

Apesar desse resultado incrível, outras pesquisas a respeito de estratégias para mitigar os efeitos da degradação são propostas. Na busca pela obtenção de perovskitas com maior estabilidade, surgiu a proposta de se modificar os materiais que a compõe(XU et al., 2017), como por exemplo a substituição da metilamônia (MA) por formamidíneo (FA), pois o FA é uma molécula maior e termicamente mais estável(TURREN-CRUZ; HAGFELDT; SALIBA, 2018). Entretanto a completa substituição de MA por FA na forma FAPbI3 requer uma temperatura de cristalização elevada resultando a formação de fases sem foto atividade(XU et al., 2017). Outra alternativa recente foi o uso da perovskita CsPbI3 que também possui propriedades interessantes para aplicação em células solares (i.e. valor de bandgap, absorção óptica, etc..), entretanto seu uso é comprometido já que a fase desejável para aplicação em célula solar só é obtida à temperaturas altas(WANG et al., 2018; XU et al., 2017). Com relação a este problema, o uso de misturas de FA, MA e Cs até então foram a melhor solução, possibilitando células solares com eficiência >20% e melhores resultados de estabilidades(SALIBA et al., 2016). Além disso, podemos citar o encapsulamento dos dispositivos, que previne a degradação por fatores extrínsecos, como o contato com o ar atmosférico e a radiação UV e a substituição dos materiais utilizados nas células solares por outros mais estáveis e com melhor performance(MAZUMDAR; ZHAO; ZHANG, 2021).

Um fator importante relacionado à tecnologia de CSPs é seu escalonamento. As pesquisas relacionadas se concentraram principalmente em os métodos de deposição escalonáveis e a modulação morfológica para camadas de perovskita de alta qualidade. Vários métodos de deposição foram desenvolvidos, incluindo métodos baseados em solução (por exemplo, *spin coating*(HIGUCHI; NEGAMI, 2018), *blade coating*(RAZZA et al., 2015), *slot-die coating*(DI GIACOMO et al., 2018), *spray coating*(HEO et al., 2016), *inkjet printing*(ZAFOSCHNIG; NOLD; GOLDSCHMIDT, 2020)) Enquanto isso, estratégias de controle de morfologia, incluindo engenharia de antisolventes, engenharia de composição e

controle do processo de cristalização também foram usados para melhorar a qualidade das camadas de perovskita(LI et al., 2021a).

Além de aumentar a escala de filmes de perovskita, os métodos de deposição escalonáveis de CTEs e CTBs também são cruciais para a produção em larga escala de CSPs. O equilíbrio entre custo, estabilidade, propriedades e facilidade de *upscaling* devem ser consideradas simultaneamente. Por exemplo, o TiO₂ mesoporoso é o material de transporte de elétrons mais comum e pode ser facilmente depositado em grandes substratos por processos baseados em solução, entretanto filmes mesoporosos geralmente requerem calcinação a altas temperaturas (400–500 °C), o que dificulta seu uso em substratos flexíveis e aumenta seu custo(YAN et al., 2022).

Em vista disso, e considerando a necessidade de se buscar materiais mais estáveis, economicamente viáveis e que possuam capacidade de processamento em larga escala. O uso do Nb₂O₅ é uma opção interessante para aplicação em células solares de perovskitas, possibilitando a geração de energia elétrica de maneira limpa, prática e com resultados satisfatórios, quando comparado a outros semicondutores.

3.3. CAMADAS TRANSPORTADORAS DE ELÉTRONS

Tendo sua origem como uma tecnologia de CSSCs, as primeiras PSCs contruídas possuíam camadas de óxidos metálicos mesoporosos como eletrodos, responsáveis por coletar elétrons foto-gerados nas PVKs. Em 2012, utilizando camadas mesoporosas isolantes de Al₂O₃, Lee *et al.*(LEE et al., 2012) demonstrou que as perovskitas conseguiam atuar sozinhas como transportadoras de elétrons, atingindo 10,9% de eficiência em sua célula solar. Apesar da característica intrínseca das PVKs, Juarez-Perez *et al.*(JUAREZ-PEREZ et al., 2014) comparou

o desempenho de PSCs sem CTE e dispositivos com a camada transportadora de elétrons associado à perovskitas. Em seu estudo, o autor observou que a ausência da CTE tem menor impacto no potencial de circuito aberto (V_{OC}) enquanto a corrente de curto circuito dos dispositivos foi severamente reduzida, impactando o fator de preenchimento (FF) e consequentemente a eficiência dos dispositivos (PCE). Desta forma, afim de se atingir uma alta performance em CSPs, é necessária a presença de uma CTE, uma vez que esta facilita a coleta e o transporte de elétrons da camada ativa para os eletrodos(ZHU et al., 2015).

Uma vez comprovada a necessidade da CTE em CSPs, variadas arquiteturas baseadas na disposição da camada condutora de elétrons foram desenvolvidas. O tipo n-i-p pode agora se dividir em duas estruturas principais, sendo elas n-i-p planares e n-i-p mesoporosa. A figura 3.5 apresenta a representação esquemática das arquiteturas vigentes para células n-i-p.

Figura 3.5– Representação esquemática das diferentes arquiteturas regulares de células solares de perovskitas sendo a) n-i-p planar e b) n-i-p mesoporosa, e seu funcionamento. As siglas FTO, CTE, CTB e Au se referem respectivamente à: *fluor dopped tin oxide*; camada condutora de elétrons, camada condutora de buracos e ouro.



Fonte: proposto pelo autor

Uma CTE compacta é tipicamente utilizada como uma heterojunção planar em CSPs. No intuito de se obter uma CTE compacta, materiais baseados com diferentes propriedades de transporte eletrônico são depositados sobre um substrato condutor transparente. A camada compacta pode ser depositada por processos que utilizam baixas temperaturas, como aqueles que utilizam altas temperaturas. Graças às facilidades quanto à fabricação da camada compacta, inúmeros métodos de fabricação já formam explorados para a deposição de camadas compactas em substratos, onde pode-se citar as técnicas de *spin coating*,(LU et al., 2015) *spray pyrolysis*(WU et al., 2014), deposição por camada atômica(LU et al., 2015), *magnetton reactive sputtering*(FERNANDES et al., 2016a) e deposição por banho químico(YELLA et al., 2014). Apesar da possibilidade de utilização de diferentes métodos de deposição, cada técnica produz filmes com diferentes características morfológicas, variando a rugosidade superficial, espessura e cristalinidade, afetando as propriedades fotovoltaicas das CSPs.

O papel principal da camada compacta em uma CTE é de assegurar uma transição suave entre os elétrons foto-excitados e o circuito externo do dispositivo, além de garantir o bloqueio de buracos, suprimindo o transporte de buracos foto-gerados até o substrato condutor transparente(MOHAMAD NOH et al., 2018). Desta forma, é essencial que as camadas compactas sejam contínuas, uniformes e ultrafinas, assegurando uma alta transmitância da luz pela camada e prevenindo a recombinação dos portadores pelo contado da PVK com o substrato condutor(LU et al., 2015). Atualmente, um dos principais problemas encontrados em CSPs planares é a presença do fenômeno de histerese que acompanha a performance dos dispositivos. Além das diferenças na taxa de transferência de carga e defeitos na interface, a arquitetura dos dispositivos se mostrou ser um dos maiores fatores que influenciam o comportamento de histerese. Uma solução encontrada para a redução de histerese nas CSPs foi a introdução de uma camada mesoporosa entre a camada ativa e a camada compacta.

Os dispositivos baseados em camadas mesoporosas são uma das arquiteturas mais bem sucedidas para CSPs, apresentando hoje valores de eficiência superiores a 20% (LACHORE et al., 2022). Dispositivos mesoscópicos são construídos utilizando sobre a camada compacta, uma camada mesoporosa, a qual possui dois papéis principais: coletar elétrons foto-gerados na perovskitas e como suporte para a formação e crescimento da PVK. A vantagem por trás da utilização de uma camada mesoporosa reside no fato da mesma prover uma maior área de contato entre a camada ativa e a CTE, o que promove uma transferência de carga mais rápida e em uma maior densidade. De forma geral, a camada mesoporosa é depositada por rotas químicas, usando pastas comerciais constituídas de óxidos metálicos e materiais orgânicos de cadeias grandes.

Ao longo do desenvolvimento das CSPs, alguns grupos conduziram testes para se adquirir um melhor entendimento a respeito da importância da camada mesoporosa a respeito do fenômeno de histerese. Kim *et al.*(KIM et al., 2015b) observou que o fenômeno de histerese que ocorre tipicamente em CSPs planares pode ser drasticamente reduzido com a utilização da camada mesoporosa. Uma das explicações para tal fenômeno se relaciona com a redução dos valores de capacitância em baixas frequências, significando que a polarização intrínseca da camada ativa é reduzida graças à injeção eficiente de elétrons e a separação de cargas(MOHAMAD NOH et al., 2018).

Para se fabricar CSPs com alta eficiência, uma das estratégias adotadas é a utilização de diferentes materiais como CTE. Até o momento, uma série de materiais já foram estudados como potenciais CTEs, sendo eles: oxido de titânio (TiO₂); óxido de estanho (SnO₂); óxido de zinco (ZnO); pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) entre inúmeros outros. A figura 3.6 mostra a representação esquemática dos diferentes materiais utilizados como camada transportadora de elétrons em CSPs e seus respectivos níveis de energia. Apesar da gama de materiais, a aplicação destes como camada condutora de elétrons deve obedecer uma série de critérios,

27

sendo eles: boa mobilidade eletrônica, afim de se melhorar o transporte eletrônico na CTE; *band gap* largo para se assegurar uma alta transparência, maximizando a absorção da camada ativa; e possuir níveis de energia compatíveis com a PVK, assegurando o bloqueio de buracos e o aumento do potencial de *built-in*(MOHAMAD NOH et al., 2018).

Figura 3.6– Representação esquemática dos níveis de energia para diferentes materiais aplicados como CTE, camada ativa e CTB em CSPs.



Fonte: Adaptado de (NIE et al., 2023)

Seja como camada compacta, como mesoporosa, o TiO₂ é atualmente o material mais utilizado na fabricação de CTEs para CSPs(PITCHAIYA et al., 2020; WANG et al., 2019b). No entanto, TiO₂ ainda apresenta problemas como: a necessidade de altas temperaturas de processamento (>450°C) para filmes de alta qualidade, limitando sua aplicação em substratos flexíveis e células tandem; baixa mobilidade eletrônica (0,1-4 cm².V⁻¹.s⁻¹), limitando o transporte efetivo de elétrons; e a alta atividade fotocatalítica do TiO₂ sob luz UV se torna uma fonte de degradação para as CSPs(JI et al., 2020; LEE et al., 2016). Assim, a utilização de

um CTE adequado e que seja inerte sob iluminação de radiação UV é importante e valioso para fabricar CSPs eficientes e estáveis (ARISTIDOU et al., 2017; LEIJTENS et al., 2013; WEI et al., 2021; ZHAO et al., 2020).

Materiais como o SnO₂ e o ZnO já foram estudados como possíveis substitutos do TiO₂ em CSPs. O SnO₂ apresenta excelentes propriedades eletrônicas e ópticas como alta mobilidade e estabilidade fotocatalítica. Além disso, sua capacidade de processamento em baixas temperaturas corroboram para sua aplicação industrial. Ainda sim, desvantagens podem ser citadas: histerese ainda pode ser encontrada em dispositivos preparados com soluções coloidais de SnO₂; o desalinhamento entre os parâmetros de rede entre os cristais de PVK e o SnO₂ na interface do dispositivo pode promover uma alta concentração de defeitos, sendo um centro de acumulo de cargas e recombinação; por fim, a aplicação do SnO₂ como camada mesoporosa têm baixo desempenho devido à degradação do material a altas temperaturas, necessárias para a formação da camada(XIONG et al., 2018). Assim como o SnO₂, o ZnO possui grande abundância, alta mobilidade eletrônica e facilidade em ser processado a baixas temperaturas. Toda via, a natureza básica do óxido de zinco pode resultar na transferência de prótons da PVK, ocasionando sua degradação. Além disso, defeitos intrínsecos à superfície do óxido são favoráveis à absorção de oxigênio e umidade, agentes diretos da degradação das PVKs.(MOHAMAD NOH et al., 2018)

Em vista disso, e considerando a necessidade de se buscar materiais mais estáveis, economicamente viáveis e que possuam capacidade de processamento em larga escala. O uso do Nb₂O₅ é uma opção interessante para aplicação em células solares de perovskitas, possibilitando a geração de energia elétrica de maneira limpa, prática e com resultados satisfatórios, quando comparado a outros semicondutores.

3.4. Nb₂O₅ COMO CAMADA TRANSPORTADORA DE ELÉTRONS

O Nb₂O₅ é considerado o óxido de nióbio mais estável termodinamicamente. É um semicondutor do tipo n e com *band gap* entre 3,1 e 4,0 eV(LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). O óxido caracteriza-se por seu polimorfismo cristalino que varia de acordo com o aumento de temperatura. Sua classificação é baseada na temperatura de obtenção sendo elas: TT-Nb₂O₅ (pseudo-hexagonal), obtida entre 200 e 600°C; T-Nb₂O₅ (ortorrômbica), entre 600 e 900°C; M-Nb₂O₅ (tetragonal), entre 900 e 1100°C; por fim H-Nb₂O₅ (monoclínica), obtida para temperaturas acima de 1100°C. A fase TT-Nb₂O₅ é uma das fases mais comuns e estudadas na literatura. Esta fase pode ser interpretadas com uma fase menos desenvolvida da fase ortorrômbica, sendo estabilizada por impurezas como OH⁻ e Cl⁻, bem como vacâncias.(NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

O semicondutor Nb₂O₅ desperta grande interesse devido sua ampla faixa de aplicações, tais como foto-catálise, células solares, sensores de gás, dispositivos eletrocromáticos, entre outros(ZHAO et al., 2012). No campo das células solares, estudos mostraram que a alta estabilidade fotocatalítica, níveis de energia apropriados, elevada mobilidade eletrônica e alta transmitância do Nb₂O₅ o tornam um ótimo substituto para o TiO₂ como CTE (RAJ; KUMAR; ANSHUL, 2021).

Fernandes et al. (FERNANDES et al., 2016a) em seu estudo, fabricou uma das primeiras células solares de perovskitas com filmes compactos de Nb₂O₅ registrados na literatura. Depositados por meio da técnica de *sputtering* e associados à camada mesoporosa de TiO₂, as CSPs construídas mostraram histerese indetectável e eficiência de 12% para filmes de Nb₂O₅, quando comparado a filmes compactos convencionais de TiO₂. Posteriormente, Ling *et al.*(LING et al., 2017) demonstrou que filmes de Nb₂O₅ poderiam ser depositados pela técnica de *sputtering* reativo à temperatura ambiente para se obter PSCs planares. As CSPs fabricadas sobre substratos rígidos de FTO apresentaram valores de eficiência de 17,2%, enquanto as depositadas em substratos flexíveis possuíam PCE de 12,1%. Em concomitante, Feng *et al.* (FENG et al., 2017) alcançou performances melhores com filmes depositados por meio do método de *e-beam*, sem a necessidade de tratamento térmico. Para substratos rígidos, as CSPs planares atingiram eficiências de 18,59%, enquanto substratos flexíveis apresentaram PCE de 15,56%. Ambos resultados demonstraram o potencial de aplicação do Nb₂O₅ em CSPs mesoscópicas ou planares, com e sem a necessidade de pós tratamentos térmicos de altas temperaturas. Entretanto, a dependência de métodos de deposição físicos de deposição ainda representa um entrave para o escalonamento da tecnologia, uma vez que sua dependência com tecnologias de vácuo e o limite na escala de processamento não permitem o escalonamento barato das CSPs.

Afim de se estender a aplicação do Nb₂O₅ à métodos de deposição químicos e posteriormente sua aplicação em larga escala, novos estudos foram realizados sobre a aplicação do óxido de nióbio em CSPs. Shen *et al*(SHEN et al., 2018), demonstrou que filmes de Nb₂O₅ obtidos pela da rota *sol-gel* e depositados via *spin-coating* produziam CSPs planares de alta eficiência (19,2%), sendo o maior valor de eficiência para dispositivos baseados em Nb₂O₅ registrados até aquela data. Mais tarde, foi demonstrado por Wang *et al.*(WANG et al., 2019b) que suspensões de nanopartículas poderiam ser usadas na produção de células solares de perovskitas sem a utilização de altas temperaturas de tratamento. Os dispositivos obtidos apresentaram eficiência de 20,22% e alta estabilidade quando comparadas com CSPs baseadas em TiO₂. Apesar dos grandes avanços atingidos pelos autores, ambas as técnicas apresentam desvantagens que tornam dificultam sua utilização em larga escala. O método apresentado por Shen conta com a utilização de reagentes de alto custo e altamente reativos, como o etóxido de nióbio e ainda depende do tratamento dos filmes a altas temperaturas (550°C), inviabilizado sua utilização em substratos flexíveis e seu *upscaling*. De forma parecida, o alto custo dos
materiais utilizados, a reatividade do pentacloreto de nióbio (NbCl₅) e longo tempo de síntese apresentado por Wang superam a vantagem de aplicação em baixa temperatura de suas nanopartículas, o que também inviabiliza a aplicação do Nb₂O₅ em larga escala de forma economicamente viável.

O uso de Nb₂O₅ em filmes mesoporosos foi menos explorado. Shen *et. al*(SHEN et al., 2018), relataram PSCs com camada mesoporosa de Nb₂O₅ com 17,4% de eficiência de conversão, mas sem detalhes sobre os fenômenos de histerese ou da síntese da pasta. Outros relatos propõem o uso de Nb₂O₅ como dopante ou como camada de passivação sobre filmes mesoporosos de TiO₂. Chavan et. al mostraram melhoria na eficiência de conversão em um dispositivo com de camada de Nb₂O₅ de 2,1 nm sobre TiO₂ (CHAVAN et al., 2021), enquanto Kim *et. al.* (KIM et al., 2015a) demonstrou melhor injeção e transporte de carga em TiO₂ mesoporoso dopado com nanopartículas de Nb₂O₅.

Mesmo contando com excelentes propriedades e promissoras aplicações, há um baixo interesse mundial no estudo do Nb₂O₅ para aplicação em células solares, o que 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", [s.d.]). Além disso, este baixo interesse resulta na falta de estudos complexos sobre a formação das partículas dos óxidos, produção das pastas e concentração das soluções para deposição dos filmes. 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.

3.5. MÉTODOS DE SÍNTESES DO Nb₂O₅

O Nb₂O₅ pode ser obtido por diferentes métodos de síntese. Cada método possui particularidades que influenciam as características do material obtido como: cristalinidade;

morfologia; tamanho de partícula, entre outras(LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). De forma geral, os métodos de síntese podem ser classificados em físicos e químicos. Entre estes métodos, neste trabalho o foco dado será nos métodos químicos devido seu potencial de aplicação em métodos de deposição em larga escala, seu baixo custo, menor consumo de energia, utilização de baixas temperaturas, entre outros. Dos métodos químicos pode-se citar:

O método sol-gel consiste em uma síntese química para preparação de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (sol) e, posteriormente, a formação de um material de fase dupla de um corpo sólido permeado por um solvente (gel)(HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995; HODES, 2002). As vantagens do uso da técnica consistem no controle da composição química do produto obtido e a versatilidade em se obter produtos amorfos ou cristalinos(VELTEN et al., 2004). Entretanto, desvantagens também estão presentes na técnica, uma vez que as reações entre os precursores podem apresentar fracas ligações, causando baixa homogeneidade, bem como dificuldades no controle da taxa de reação e porosidade e a dependência de altas temperaturas (>150°C) para a formação do óxido esperado(RANI et al., 2014b).

De forma geral, a síntese por percussores poliméricos envolve a reação entre o ácido cítrico, etileno glicol e cátions metálicos, ocorrendo a polimerização entre eles. Este método é considerado versátil e relativamente simples, formando materiais homogêneos(BERTOLINI et al., 2005). No entanto, como desvantagens, o método possui baixo controle no tamanho das partículas devido à cinética química durante a formação do material(ROSARIO; PEREIRA, 2006). Além disso, a necessidade de temperaturas mais elevadas dificulta sua utilização em processos industriais(ÜCKER et al., 2021a).

No método hidrotermal as reações aquosas são conduzidas em reatores (autoclaves) onde a pressão pode chegar a 135 atm e a temperaturas próximas de 200°C. Nessas condições, o solvente utilizado (geralmente água), atinge a supercriticalidade atuando como agente da reação acelerando os processos cinéticos das reações de hidrólise. Com o aumento da temperatura, a solubilidade das espécies presentes no reator aumenta, que com maior mobilidade reagem mais rapidamente(FALK et al., 2017). Apesar das vantagens na utilização de menores temperaturas, solventes verdes e na versatilidade da técnica, desvantagens podem ser citadas, como: distribuição inomogênea de temperatura pela solução; tempo de síntese na escala de horas, obtenção de nanopartículas em formas de aglomerados; entre outras. Tais desvantagens comprometem a produção de materiais para aplicação em larga escala.

Por fim, o método hidrotermal assistido por micro-ondas é uma técnica fácil e rápida para promover reações químicas. Este método utiliza de um campo eletromagnético intenso com frequências na faixa do micro-ondas para promover a excitação das moléculas do solvente utilizado (geralmente H₂O), que se orientam com o campo elétrico e rotacionam aumentando a temperatura do meio(RIEMKE et al., 2022). Neste trabalho, o método hidrotermal assistido por micro-ondas foi utilizado para a síntese das nanopartículas de Nb₂O₅, uma vez que suas vantagens se destacam dos demais. A técnica promove o aquecimento acelerado e homogêneo das soluções, baixo tempo de síntese (<10 min), utilização de baixas temperaturas (<200°C), além da rápida cristalização e nucleação dos materiais. Tais propriedades permitem a obtenção produtos já cristalinos, com morfologias diversas e nanopartículas de dimensões menores que 50 nm de forma rápida e economicamente viável para aplicação em larga escala(FALK et al., 2017; VENTURA et al., 2017).

34

4. METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, bem como as caracterizações realizadas nos dispositivos estudados. As nanopartículas de Nb₂O₅ foram sintetizadas por meio da técnica hidrotermal assistida por micro-ondas e posteriormente utilizadas como camada compacta, e na fabricação da pasta percussora dos filmes mesoporosos. As técnicas de *spin coating* foi utilizada para a deposição dos filmes estudados, os quais foram aplicados como camada transportadora de elétrons em CSPs. Por fim, a caracterização dos materiais, filmes e dispositivos foi feita a partir de técnicas estruturais, morfológicas e elétricas.

4.1. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Nb₂O₅

Nanopartículas de Nb₂O₅ foram sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas adaptadas de Lopes *et al*(LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). A solução percussora foi preparada a partir de uma solução aquosa de 16 g.mL⁻¹ de Oxalato Amoniacal de Nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂].(H₂O)_n - CBMM, Brasil). Este percursor foi escolhido devido ao seu baixo custo de mercado, bem como sua estabilidade em ar atmosférico. Após sua completa dissolução, acrescentou-se 60 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ - Neon, 35% wt%) de acordo com a proporção 1:10 (Nb:H₂O₂). A solução percussora foi separada em tubos de teflon, os quais foram acoplados ao micro-ondas digestor marca Milestone e modelo ETHOS EASY. Durante o estudo foram experimentadas diferentes condições de síntese variando-se a temperatura e o tempo na síntese. O nome das amostras e as condições de síntese estão apresentadas na Tabela 4.1.

Amostra	120NbC	150NbC	180NbC	5NbT	10NbT	15NbT
Temperatura (°C)	120	145	180	180	180	180
Tempo (min)	5	5	5	5	10	15
Fonte: Elaborado pelo autor.						

Tabela 4.1: Amostras e parâmetros de síntese quanto à temperatura, tempo.

i once Diaborado pero autor.

O produto obtido da síntese foi separado via centrifugação a 5000 rpm por 5 min. As nanopartículas extraídas foram lavadas com uma mistura de H₂O:Etanol (1:5 v/v) e centrifugadas a 5000 rpm por 5 min até atingir pH = 5. Durante o trabalho utilizou-se três diferentes estágios do produto da síntese, resultando nas amostras: Gel1, obtido da primeira centrifugação; Gel2, obtido após a lavagem das nanopartículas; e o pó, obtido após a secagem do Gel2. O pó foi calcinado a 550°C por 2h com rampa de 5°C/ min, originando a amostra 550NbC.

4.2. FABRICAÇÃO DA PASTA DE Nb₂O₅

A pasta precursora a base de Nb₂O₅ foi fabricada a partir de procedimentos adaptados do trabalho de Ito *et al.* (SEIGO ITO, PETER CHEN, PASCAL COMTE, MOHAMMAD KHAJA NAZEERUDDIN, PAUL LISKA, 2007). Os procedimentos utilizados estão esquematizados na Fig. 4.2. O gel limpo foi misturado com 5 mL de água purificada, 15 mL de etanol (C₂H₅OH 99,5% – Neon, Brasil) e finalmente mais 15 mL de etanol, em intervalos de um minuto a cada adição (o processo de repetição é indicado pelas flechas de retorno). A suspensão resultante foi agitada mecanicamente por 15 min e sonicada 30 vezes com ciclos de 2s *ON* e 2s *OFF*, utilizando um sonicador ultrassônico (modelo Sonics, VIBRA-CELL). Foram adicionados 20 g de Terpineol anidro (C₁₀H₁₈O – Sigma Aldrich, Brasil) e o processo ultrassônico foi repetido (30 vezes com ciclos de 2s *ON* e 2s *OFF*). Etil celulose (C₂₃H₂₄N₆O₄ – Sigma Aldrich, Brasil) em etanol (3:30 peso/peso) foi adicionada e o processo ultrassônico

foi repetido mais três vezes. Por fim, a pasta foi concentrada em rotaevaporador (modelo IKA – HB10) a 75°C por 30 min. A concentração final de Nb₂O₅ na pasta foi de 10% em peso.



Figura 4.2: Fluxograma referente aos procedimentos para a fabricação da pasta de Nb₂O₅.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3. DEPOSIÇÃO DOS FILMES COMPACTOS

A deposição dos filmes foi realizada pela técnica de *spin coating*, com um *spin coater* da marca Laurell Technologies Corporation e modelo ws-400b-6npp/lite, em substratos de FTO (SnO₂:F). Os substratos de FTO foram cuidadosamente lavados usando um banho ultrassônico em diferentes etapas. Na primeira etapa da lavagem, os substratos foram colocados em solução de Extran em água (50% v/v) por 10 minutos, em seguida, os substratos foram transferidos para um béquer com água Milli-Q por mais 10 minutos. Na terceira etapa, a água foi descartada e adicionou-se acetona ao béquer e acionando o banho por 10 min. Por fim, descartou-se a acetona e álcool isopropílico foi adicionado, acionando-se o banho para os 10 min finais. Os substratos foram cuidadosamente secos com um fluxo de gás nitrogênio.

A deposição da camada compacta foi feita a partir de soluções contendo Gel2 a concentrações de 50 mg.mL⁻¹, 100 mg.mL⁻¹ e 200 mg.mL⁻¹ em água Milli-Q. As amostras foram denominadas de acordo com a concentração das soluções depositadas e o nome das amostras estão sumarizados na Tabela 4.2. Os filmes foram depositados por meio da técnica de *spin coating* com velocidade de rotação de 3000 rpm por 30 s. Um pré-tratamento térmico foi feito nos filmes a 100°C por 10 min para deposições únicas e entre a primeira e segunda camadas. Filmes compactos de Nb₂O₅ produzidos pela técnica de sol-gel foram utilizados neste estudo a título de comparação como descrito por Shen *et al.* (SHEN et al., 2018). Para esta deposição, preparou-se uma solução de 0,5 mM de etóxido de nióbio (Nb(OCH₂CH₃)₅ – Sigma Aldrich) em etanol (C₂H₅OH – Neon 99,8%) e adicionou-se 20 μ L de uma solução 2M de ácido clorídrico (HCl – Synth 37%). Esta solução foi agitada por 2 h e então depositada sobre os substratos de FTO via *spin-coating* a 4000 rpm, por 30s. Um pré-tratamento térmico foi feito nos filmes a 150°C por 30 min.

Após a deposição da camada compacta, depositou-se filmes de TiO₂ (mp-TiO₂), os quais foram utilizados neste estudo como camada mesoporosa padrão. Para isso, preparou-se uma solução com concentração de 150 mg.mL⁻¹ em etanol a partir de uma pasta comercial de TiO₂ (DYESOL, DSL 30NR-D). Ambas soluções foram depositadas via *spin-coating* com velocidade de 5000 rpm por 30 s. Um pré-tratamento térmico foi feito nos filmes a 150°C por 30 min. Por fim, efetuou-se a calcinação dos filmes depositados em um forno a 150 °C por 30 min, 370 °C por 30 min e 500 °C por 60 min e rampa a 5 °C/ min, para garantir a lenta eliminação dos componentes orgânicos e a homogeneidade dos filmes.

 Tabela 4.2: Nome dos dispositivos, arquitetura utilizada, materiais de cada camada e composição das perovskitas das amostras estudas.

Nome da Amostra	Arquitetura	Materiais empregados	Composição da PVK
c-Nb ₂ O ₅	n-i-p	FTO/c-Nb2O5/mp- TiO2/PVK/Spiro-MeOTAD/Au	$Cs_{0,17}FA_{0,83}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$
50-c-Nb ₂ O ₅	n-i-p	FTO/50-Nb ₂ O ₅ /mp-TiO ₂ /PVK/ Spiro-MeOTAD /Au	$Cs_{0,17}FA_{0,83}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$
100-c-Nb ₂ O ₅	n-i-p	FTO/100-Nb ₂ O ₅ /mp-TiO ₂ /PVK/ Spiro-MeOTAD /Au	$Cs_{0,17}FA_{0,83}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$
200-c-Nb ₂ O ₅	n-i-p	FTO/200-Nb ₂ O ₅ /mp-TiO ₂ /PVK/ Spiro-MeOTAD /Au	$Cs_{0,17}FA_{0,83}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4. DEPOSIÇÃO DOS FILMES MESOPOROSOS

A deposição dos filmes foi realizada pela técnica de *spin coating*, com um *spin coater* da marca Laurell Technologies Corporation e modelo ws-400b-6npp/lite, em substratos de FTO (SnO₂:F). Os substratos de FTO foram cuidadosamente lavados usando um banho ultrassônico em diferentes etapas e secos, conforme descrito anteriormente.

O uso de uma camada compacta de Nb₂O₅ sol-gel (c-Nb₂O₅) sobre o substrato de FTO foi adotada neste trabalho como padrão para o estudo dos filmes mesoporosos de Nb₂O₅. A deposição da camada compacta foi realizada como descrito anteriormente. Os filmes mesoporosos de Nb₂O₅ (mp-Nb₂O₅) foram depositados sobre os filmes compactos de Nb₂O₅. Para a deposição, preparou-se uma solução de 300 mg.mL⁻¹ em N-Butanol (C₄H₉OH, Synth 99,4%) a partir da pasta percussora fabricada como descrito na secção 3.2. do capítulo. Filmes mesoporosos de TiO₂ (mp-TiO₂) foram utilizados neste estudo como padrão de comparação. Para isso, preparou-se uma solução com concentração de 150 mg.mL⁻¹ em etanol a partir de uma pasta comercial de TiO₂ (DYESOL, DSL 30NR-D). Ambas soluções foram depositadas via *spin-coating* com velocidade de 5000 rpm por 30 s. Um pré-tratamento térmico foi feito nos filmes a 150°C por 30 min.

Por fim, efetuou-se a calcinação dos filmes depositados em um forno a 150 °C por 30 min, 370 °C por 30 min e 500 °C por 60 min e rampa a 5 °C/ min, para garantir a lenta eliminação dos componentes orgânicos e a homogeneidade dos filmes.

 Tabela 4.3: Nome dos dispositivos, arquitetura utilizada, materiais de cada camada e composição das perovskitas das amostras estudas.

Nome da Amostra	Arquitetura	Materiais empregados	Composição da PVK	
mp-TiO ₂	n-i-p	FTO/c-Nb ₂ O ₅ /mp-TiO ₂ /PVK/ Spiro- MeOTAD /Au	Cs _{0,17} FA _{0,83} Pb(I _{0,83} Br _{0,17}) ₃	
1-mp-Nb ₂ O ₅	n-i-p	FTO/ c-Nb ₂ O ₅ /mp- Nb ₂ O ₅ /PVK/ Spiro-MeOTAD /Au	Cs _{0,17} FA _{0,83} Pb(I _{0,83} Br _{0,17}) ₃	
2-mp-Nb ₂ O ₅	2-mp-Nb ₂ O ₅ n-i-p FTO/ c-Nb ₂ O ₅ / mp- Nb ₂ O ₅ / mp- Nb ₂ O ₅ /PVK/ Spiro-MeOTAD /Au		Cs _{0,17} FA _{0,83} Pb(I _{0,83} Br _{0,17}) ₃	
		Fonte: Flaborado palo autor		

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5. MONTAGEM DAS CÉLULAS SOLARES

A montagem das células foi feita como ilustrado na Fig. 4.5. a partir dos filmes depositados como CTE.

4.5.1. PREPARAÇÃO E DEPOSIÇÃO DA CAMADA ATIVA DE PEROVSKITA

Sobre os diferentes CTEs, depositou-se 100 µL da solução de perovskita de $Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$. A formulação escolhida neste trabalho foi fruto do trabalho conjunto entre o grupo e a empresa Oninn – Soluções tecnológicas, onde diferentes estudos já foram publicados utilizando a mesma formulação(ASSUNÇÃO et al., 2024; FERNANDES et al., 2022; LEMOS et al., 2022). A solução de perovskitas foi preparada partindo de duas soluções: na primeira, foi diluído 719 mg de iodeto de chumbo (PbI₂ – Alfa Aesar), 223 mg de iodeto de formamidínio (FAI – Sigma Aldrich) e 67,5 mg de iodeto de césio (CsI – Sigma Aldrich) em 1,3 mL de uma mistura de N,N-Dimetilformamida (DMF – Sigma Aldrich) e Dimetilsulfóxido (DMSO – Sigma Aldrich) (4:1); na segunda solução, foram diluídos 154 mg de brometo de chumbo (PbBr₂ – Sigma Aldrich) e 52,5 mg de brometo de formamidínio (FABr – Sigma Aldrich) em 350 µL da mesma mistura de DMF e DMSO. As duas soluções foram então misturadas e agitadas a 70 °C durante a noite. A perovskita foi depositada pela técnica spincoating nos padrões: 1000 rpm por 6s no primeiro step e 6000 rpm por 25s no segundo step. Aos 20 s do segundo *step*, adicionou-se o anti-solvente clorobenzeno ($C_6H_5Cl - Sigma Aldrich$) à perovskita. Após deposição, realizou-se tratamento térmico em uma chapa aquecedora à temperatura de 60 °C por 2 min e logo em seguida a temperatura foi elevada a 120 °C por 30 min.

4.5.2. PREPARAÇÃO E DEPOSIÇÃO DA CTB

Por fim, a solução do CTB foi preparada partindo de 3 soluções. A primeira solução contém 72,3 mg de $N^2, N^2, N^2, N^7, N^7, N^7, N^7$ -octakis(4-motoxifenil)-9,9'-spirobi[9H-fluoreno]-2,2',7,7'-tetramina] (Spiro-MeOTAD – Sigma Aldrich) em 1 mL de clorobenzeno; a segunda contém 300mg de tris(2-(1H-pirazol-1-il-)-4-tert-butilpiridina)cobalt(III)tri[bis(trifluorometano)sulfonamida] (FK209, DyeSol) em 1 mL de acetona e por fim, a terceira contém 520 mg de lithium bis(trifluoromethanesulfonic)imide (Li-TFSI – Sigma Aldrich) em 1 mL de acetonitrila (C₂H₃N – Sigma Aldrich). As soluções foram então misturadas nas proporções de 1mL de Spiro, 29 µL de FK209, 18 µL de LiTFSL e 29 µL de terc-butilpiridina (C₉H₁₃N – Sigma Aldrich). Foram usados 100 µL para a deposição sobre a perovskita. Sobre o HTL foi feito contato metálico através da evaporação de 80 nm de Au.

Figura 4.3: Representação esquemática da montagem das células solares utilizadas por meio da deposição via *spin coating* das camadas presentes no dispositivo e os contatos metálicos.



Fonte: Adaptado de (SHEN et al., 2018).

4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção são apresentadas e descritas as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização das nanopartículas, pasta, filmes e células solares estudadas.

4.6.1. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

O fenômeno de difração de raios-X acontece pois o comprimento da onda incidente e as distâncias interplanares dos átomos de sólidos cristalinos são de ordens de grandeza próximas. No caso, a formação das franjas de interferência acontece se diferença de caminhos entre as radiações refletidas for um número inteiro de comprimento de onda (em fase), haverá uma interferência construtiva e um feixe de raios X será observado(SILVA, 2020). Caso a diferença de caminho entre as radiações refletidas não forem um número inteiro de comprimento de onda (fora de fase), a interferência será destrutiva. Essa condição pode ser observada através da Lei de Bragg, onde a diferença de caminho óptico entre as duas radiações é dada pela equação (1):

$$2.d. sen\theta = n.\lambda \tag{1}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, n é um número inteiro e θ é o ângulo incidente da radiação. Caso a Lei de Bragg seja satisfeita, as ondas estarão em fase e a interferência será construtiva. Caso contrário, estarão fora de fase e será destrutiva.

Em 1918, Scherrer(SCHERRER, 1912) mostrou que, quando uma radiação monocromática incide sobre uma massa de cristal orientada aleatoriamente, a largura do feixe difratado depende do tamanho dos cristalitos do material. Scherrer obteve uma expressão para a largura β à meia altura do feixe difratado. Essa equação é conhecida como equação de Debye-Scherrer, e é dada por (SCHERRER, 1912):

$$\beta = \frac{P\lambda}{t\cos(\varphi)} \tag{2}$$

onde t é o tamanho médio dos cristalitos, φ é o ângulo de Bragg, P é a constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas (neste trabalhou utilizou-se P = 0,9, considerando-se o formato dos cristalitos como esférico) e λ é o comprimento de onda dos raios X.

As medidas de DRX forma realizadas utilizando um difratômetro Rigaku, modelo mineflex 600, com fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406$ Å). O intervalo de 10° a 80° (2 θ/θ) do feixe e incremento $\Delta 2\theta = 0,04^{\circ}$. O equipamento multiusuário que foi utilizado está localizado no Laboratório de desenvolvimento de materiais funcionais nanoestruturados (LDMFN), na UNESP, campus de Bauru, sob supervisão do Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes.

4.6.2. ESPECTROCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês Fourier-transform infrared spectroscopy - FTIR) mede mudanças de estados energéticos vibracionais causados pela interação dos fótons na região do espectro infravermelho com a matéria (STUART, 2004). A absorção de radiação infravermelha permite obter informações sobre os modos de vibração, intrínsecos das ligações químicas (SALA, 2008). Ou seja, em um equipamento de FTIR um espectro é gerado a partir dos comprimentos de onda absorvidos pelos diferentes grupamentos químicos presentes no material, permitindo suas identificações. Através destas informações é possível, por exemplo, investigar a presença de grupamentos químicos de alguns monômeros residuais, constatando a sua presença na composição (SALA, 2008).

As análises de espectroscopia no infravermelho foram realizadas no equipamento Vertex 70 da Bruker, com software Opus 6, localizado no laboratório de Materiais Avançados, na UNESP, campus de Bauru, sob responsabilidade do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho e no equipamento Jasco FTIR modelo 4600, localizado no laboratório de 53 Eletroanálitica e Bioquímica, na UNESP, campus de Bauru, sob responsabilidade do Prof. Dr. Valdecir Farias Ximenes.

4.6.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman foi observada por Chandrasekhara Venkata Raman na Índia em 1928. Em seus experimentos, Raman observou que quando uma fonte monocromática de luz atinge um material, esta é espalhada, gerando luz de mesma energia (espalhamento elástico) ou de energia diferente do incidente (espalhamento inelástico). Uma variação da polarizabilidade da molécula é necessária para a molécula exibir efeito Raman, sendo que a dimensão da polarizabilidade determinará a intensidade do espalhamento. Estes espalhamentos são característicos da estrutura dos materiais e assim a espectroscopia Raman pode ser utilizada para identificar fases de alguns materiais(LOPES, 2013).

Os espectros Raman das nanopartículas sintetizadas foram obtidos utilizando um espectrógrafo micro-Raman Renishaw, modelo in-Via, equipado com microscópio ótico Leica, detector CCD e laser de 633 nm. Todas as medidas foram realizadas com amostras em forma de filmes e a temperatura ambiente no Laboratório de Filmes Finos e Espectroscopia do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT/UNESP de Presidente prudente, coordenado pelo Prof. Carlos José Leopoldo Constantino.

4.6.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG-DTG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A análise termogravimétrica é uma das principais técnicas utilizadas para caracterização térmica de materiais. Nesta análise é medida a variação de massa em função da variação da temperatura experimento pela amostras(BANNACH et al., 2011). O equipamento utilizado para realizar esta análise é composto por duas micro balanças, uma de referência e outra que mede a massa da amostra durante todo o ensaio. Durante o aumento de temperatura, vários fenômenos podem ocasionar a perda e/ou ganho de massa da amostra (BANNACH et al., 2011; FERNANDO; MEJÍA, 2018).

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica onde se permite analisar as perdas de massa em função da temperatura dos materiais estudados. A termogravimetria derivada (DTG) é a curva obtida a partir da derivada primeira da curva de TG em função da temperatura. Pelo DTG, é possível se determinar claramente eventos sobrepostos, bem como a variação de massa sofrida pelas amostras de forma proporcional a área dos picos (FERNANDO; MEJÍA, 2018). A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica onde a diferença de temperatura entre o material e a fonte de calor é medida em função da temperatura de referência. Este método permite observar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, ...) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, entre outras capazes de causas variações de calor. No geral, transições de fase, desidratações e reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações e oxidações produzem efeitos exotérmicos (FERNANDO; MEJÍA, 2018).

As análises de TG, DTG e DTA foram realizadas no equipamento STA 449 F3 da NETZSCH, localizado no laboratório de Análises Térmicas da UNESP, campus de Bauru, sob supervisão do Prof. Dr. Gilbert Bannach. As caracterizações foram gentilmente realizadas pela aluna de doutorado Carol Gaglieri. O intervalo de temperatura em que as análises foram realizadas foi de 27 °C a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar seco.

4.6.5. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis)

Espectroscopia UV-Vis é uma técnica utilizada para caracterização óptica de materiais, com base nas medidas de absorção, transmissão e reflexão da radiação em diferentes comprimentos de onda (geralmente do ultravioleta até o infravermelho próximo). No experimento, a radiação produzida por uma fonte de luz é passada por um filtro e um monocromador, que separam a radiação em comprimentos de onda bem definidos. A luz monocromática é então incidida no material de interesse, interagindo com os átomos, elétrons ou íons, os quais podem absorver, transmitir ou refletir parte da luz incidida(CISNEROS, 1998; TORRES et al., 1996; ZANATTA, 2019a). Os gráficos de transmitância × comprimento de onda apresentados neste trabalho foram feitos de acordo com trabalhos reportados na literatura, nos quais os valores de transmitância estão na faixa entre 0 e 1.

Por meio da técnica de UV-Vis é possível se estimar o *band gap* óptico dos semicondutores em estudo. Para semicondutores em que a transição entre bandas é direta, o coeficiente de absorção $\alpha(E)$ pode ser obtido por(ZANATTA, 2019a):

$$\alpha_{dir} = 0, se \ E < E_{gap} \tag{3}$$

$$\alpha_{dir} = cte \times (E - E_{gap})^{\frac{1}{2}}, se E \ge E_{gap}$$
(4)

onde E_{gap} é a energia de *band gap* óptico do material e E é a energia do fóton. Desta forma, a energia de *band gap* óptico pode ser determinada ao se extrapolar a região linear de α^2 para E=0, em um gráfico de α^2 em função da energia do fóton(ZANATTA, 2019a).

Para semicondutores de transição de *band gap* indireto, o coeficiente de absorção α(E) pode ser obtido por(ZANATTA, 2019a):

$$\alpha_{ind} = 0, se E < E_{gap} \tag{5}$$

$$\alpha_{ind} = cte \times (E \pm h\Omega - E_{gap})^2, se E \ge E_{gap}$$
(6)

onde h Ω corresponde a energia do fônon emitida ou absorvida (±h Ω). Assim sendo, semicondutores de *band gap* indireto podem ter seu *band gap* óptico obtido da extrapolação da região linear de $\alpha^{1/2}$ para E=0, em um gráfico de $\alpha^{1/2}$ em função da energia do fóton(ZANATTA, 2019b).

O coeficiente de absorção utilizado nas equações 4 e 6 para a estimativa do *band gap* óptico dos materiais pode ser definido como(ZANATTA, 2019a):

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T}\right) \tag{7}$$

onde d é o comprimento de caminho óptico dado pela lei de Bouguer-Lembert-Beer(LAMBERT, 1760; SCHERRER, 1912; "Traité d'optique sur la gradation de la lumiere: ouvrage posthume de m ... - Pierre Bouguer - Google Livros", [s.d.]) (sendo neste trabalho a espessura dos filmes) e T é a transmitância da amostra. A determinação da do *band gap* óptico do material estudado foi realizada no filme compacto depositado.

As caracterizações ópticas dos materiais deste trabalho foram realizadas por medidas de espectroscopia, modo transmitância com comprimentos de onda na faixa entre 200 e 1000 nm no equipamento Shimadzu, modelo UVmini-1240, localizado no laboratório de novos materiais de dispositivos (LNMD), na UNESP, campus de Bauru, sob supervisão do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff.

4.6.6. FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica de caracterização amplamente aplicada para materiais semicondutores em geral e CSPs. A técnica pode fornecer informações diretas sobre a cinética e os processos de recombinação, bem como a transferência de cargas livres entre as camadas de transporte e a PVK. A avaliação e interpretação correta dos dados de fotoluminescência requerem a consideração das condições de excitação, calibração e aplicação das aproximações adequadas a teoria bastante complexa, que inclui recombinação radiativa, recombinação não radiativa, recombinação de interface, transferência de carga e reciclagem de fótons.

Os espectros foram coletados no sistema montado pelo Grupo de Fotônica sob supervisão do Prof. Dr. Máximo Siu Li do Instituto de Física da USP – São Carlos. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente utilizando um comprimento de onda de excitação de 350 nm incidido pelo lado da PVK, por meio de um laser com íons de Criptônio (*Coherent Innova*), com uma potência de saída do laser de 200 mW e os dados coletados por um sistema de aquisição composto de "*lock in*" SR-530 controlado por um microcomputador acoplado ao monocromador *Termal Jarrel–Ash*, modelo Monospec e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R955.

4.6.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada para estudar microestruturas superficiais com alta resolução(CLARKE; EBERHARDT; EBERHARDT, 2002). Para tal, é necessário que a amostra apresente boa condução de eletricidade e as análises sejam realizadas em vácuo, uma vez que o princípio de funcionamento da técnica se baseia na emissão de um feixe acelerado de elétrons para a amostra, diferente dos microscópios ópticos que utilizam a luz(CLARKE; EBERHARDT; EBERHARDT, 2002). No MEV, a imagem é gerada a partir de variações nas intensidades dos elétrons secundários ou retro espalhados do espécime, produzidas por colisões inelásticas do feixe primário de elétrons ligados na amostra (CLARKE; EBERHARDT; EBERHARDT, 2002).

Medidas de MEV foram realizadas no equipamento JEOL modelo JSM-7500F e software PC-SEM, localizado no Instituto de química, na UNESP, campus de Araraquara, sob supervisão do Prof. Dr. Marcelo O. Orlandi.

4.6.8. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é um método de imagem complementar para caracterização de filmes finos e vem sendo amplamente utilizado para caracterização micro estrutural de CSPs. O AFM opera medindo as forças entre a ponteira e a amostra que dependem de diversos fatores como, os materiais a serem analisados e a distância entre a ponteira e a superfície. Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido as forças de *van der Waals* existentes na região. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira se aproxima muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar. A técnica permite o mapeamento de superfície em alta resolução permitindo realizar uma análise quantitativa da rugosidade dos filmes em três dimensões, fornecendo dados sobre a microestrutura do dispositivo. Isso é crítico para a caracterização das perovskitas com foco na relação entre a rugosidade dos filmes e a resposta fotovoltaica dos dispositivos. As Microscopias de força atômica (AFM) apresentadas foram obtidas em um equipamento *Park XE7* disponível no Laboratório de Fenômenos Eletro-ópticos localizado na Central de Laboratórios de Pesquisa 1 da UNESP- Bauru.

Durante a medida adotou-se uma área de $4x4 \mu m$ pelo método não contato a fim de prevenir danos na superfície das amostras e garantir boa resolução da imagem. Para cada filme foram coletados 3 pontos distintos da superfície do material a fim de se obter uma média da rugosidade.

4.6.9. CORRENTE TENSÃO (J-V)

As células solares são fotodiodos onde a corrente elétrica é gerada através da absorção da luz solar. Desta forma, afim de se caracterizar estes dispositivos, aplicou-se um potencial à célula afim de se medir a corrente gerada, dando origem a curva de densidade decorrente versus tensão (J-V) como mostra a Figura 4.4.

Figura 4.4: Representação esquemática de uma curva J-V de uma célula solar sob iluminação no quadrante em que a corrente é negativa, com diferentes direções de varredura e os dados que podem ser extraídos dela.



Fonte: Proposto pelo autor

A corrente de curto circuito (J_{SC}) corresponde ao valor de corrente quando a tensão é zero. A tensão de circuito aberto (V_{OC}) ocorre quando não há passagem de corrente através da célula solar, ou seja, J é zero. A potência produzida pelo dispositivo em Watts pode ser facilmente calculada através da curva pela equação 2. No ponto de interseção entre os valores de J_{SC} e V_{OC} , será o valor máximo da potência teórica (P_T) da célula solar, enquanto que a potência máxima real produzida (P_{MAX}) é obtido pelos valores de J_{MP} e V_{MP} .

$$P = JxV \tag{8}$$

O fator de preenchimento (FF) representa a medida de qualidade de uma célula solar e dado pela equação 3. O FF é calculado através da comparação entre os valores de P_{MAX} e P_{T} .

$$FF = \frac{P_{MAX}}{P_T} = \frac{J_{MP} \times V_{MP}}{J_{SC} \times V_{OC}}$$
(9)

Por fim, a eficiência de conversão de energia (PCE) pode ser calculada pela razão entre a potência elétrica máxima produzida pela célula solar (P_{MAX}) e a potência solar máxima incidida no dispositivo (P_{IN}), representada pela equação 4.

$$PCE = \frac{P_{MAX}}{P_{IN}} = \frac{J_{MAX} \times V_{MAX}}{P_{IN}}$$
(10)

Desta forma, para as medidas de J-V uma área de 0,140 cm² foi iluminada com um simulador solar com fonte de radiação AM 1,5 de 100 mW/cm² da marca Spectra Nova, calibrado com uma célula solar padrão de silício e os dados coletados com uma fonte de tensão e corrente Keithley 2400 disponível na UNESP, campus de Bauru, sob supervisão do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff. Para eliminar qualquer influência da velocidade de varredura, todas as medidas foram realizadas usando a mesma taxa de 10 mV/s. Os valores de Voc, Jsc, FF e PCE foram obtidas das curvas J-V.

Uma vez que CSPs estão sujeitas ao fenômeno de histerese(KIM; PARK, 2014a), sua quantificação se faz necessária. Os valores do indicie de histerese foram calculados seguindo a seguinte equação:

$$HI = \frac{PCE_{rev} - PCE_{for}}{PCE_{rev}}$$
(11)

4.6.10. CORRENTE E TENSÃO NO ESCURO (*dark* J-V) E VARIANDO INTENSIDADE DE LUZ

Recentemente no campo das células solares, caracterizações elétricas complementares vêm sendo utilizadas para se obter um melhor entendimento a respeito do comportamento dos dispositivos estudados.

Destas técnicas, pode-se citar a análise de V_{OC} e J_{SC} sob diferentes intensidades de luz, a qual permite avaliar a cinética de recombinação dos portadores de carga foto-gerados em células solares de perovskitas. Em condições de circuito aberto, o comportamento da recombinação pode ser relacionado ao V_{OC} por meio da equação:

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln I \tag{12}$$

onde n é o fator de idealidade do dispositivo, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, q é a carga elemental e I é a intensidade de luz(CHAVAN et al., 2021). No geral, o fator de idealidade (n) é uma ferramenta popular para se inferir o tipo dominante de recombinação presente em CSPs. Para valores de n = 1, são atribuídas recombinações de segunda ordem (bimoleculares), enquanto para n = 2 são atribuídas recombinações de primeira ordem (monomoleculares) assistidas por efeitos de aprisionamento(CAPRIOGLIO et al., 2020). Valores de J_{SC} em diferentes intensidades de luz podem ser relacionados pela proporcionalidade $J_{SC} \alpha I^{\alpha}$, onde I é intensidade de luz e $\alpha = 1$ significa que todos os portadores foram extraídos sem recombinar(SUNG et al., 2021).

Outra análise que vem ganhando espaço no campo das células solares é a determinação do potêncial limitado por armadilha (do inglês *trap-filled-limited voltage* ou V_{TFL}), a qual é determinada a partir de curvas de J-V log-log sob condições de escuro. Desta forma, é possível se calcular a densidade de defeitos de armadilhamento (N_t) pela equação:

$$V_{TFL} = \frac{qN_t L^2}{2\varepsilon\varepsilon_o} \tag{13}$$

onde q é a carga elemental, L é a espessura da perovskitas, ε é a constante dielétrica do material e ε_0 é a constante dielétrica do vácuo(LE CORRE et al., 2021).

Por fim, valores como resistências em série (R_S) e shunt (R_{SH}) podem ser obtidos a partir de curvas J-V no escuro a partir da equação:

$$R_{diff} = \frac{dV}{dI} \tag{14}$$

onde dV and dI representa a derivada da voltagem com relação à corrente. O valore de R_S pode ser extraído extrapolando-se a região saturada da resistência próxima ao regime de circuito aberto (V_{OC}), enquanto os valores de R_{SH} podem ser determinados pela extrapolação da resistência para valores próximos a corrente de curto circuito (J_{SC})(BRUS et al., 2017). A partir da determinação dos valores de resistência, informações importantes a respeito da condução dos materiais e o funcionamento dos dispositivos pode ser inferido.

As medidas elétricas complementares foram realizadas no equipamento PAIOS – FLUXiM disponível no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (LNMD), na UNESP, campus de Bauru, sob supervisão do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff. Os parâmetros calculados foram extraídos de curvas J-V, medidas com varredura de -0,4 a 1,1 V e velocidade de 50 ms. Diferentes intensidades de luz foram utilizadas, variando de 0 a 100% da intensidade máxima do equipamento (72 mW.cm⁻²) em uma área de 0,140 cm².

4.6.11. EXTRAÇÃO DE CARGAS POR RAMPA DE POTENCIAL LINEAR (do inglês CELIV)

Introduzido por Juška et. al.(JU⁻; ARLAUSKAS; VILI, 2000) em 2000, a técnica de CELIV foi desenvolvida para transpor as limitações da então utilizada técnica "tempo de voo" (do inglês *time of flight* -TOF), permitindo o estudo de sistemas com alta condutividade de bulk e baixo tempo de relaxação dielétricas(STEPHEN et al., 2017). A introdução da técnica trouxe contribuições importantes para a investigação do transporte elétrico de células solares de silício microcristalino(JU⁻; ARLAUSKAS; VILI, 2000) e células solares orgânicas(GENEVIČIUS et al., 2002). Com ela, a variação na densidade de portadores dos dispositivos puderam ser extraídas, dando indícios sobre a degradação e uma estimativa do potencial *built-in*(SANDBERG; NYMAN; ÖSTERBACKA, 2014; STEPHEN et al., 2014). Além disso, investigações de defeitos que levam ao aprisionamento de carga também foram realizadas(STEPHEN et al., 2017).

A técnica de CELIV baseia-se na aplicação de uma rampa de potencial linear a partir de um potencial de *offset* (V_{off}), normalmente escolhido de forma com que nenhuma carga seja extraída antes da aplicação da rampa. A taxa de variação da rampa e o potencial final aplicados no dispositivo podem ser ajustados de acordo com as amostras. Na técnica de photo-CELIV, os dispositivos são mantidos sob o potencial de circuito aberto (V_{offset} = V_{oc}), enquanto a aplicação de um pulso de luz com duração t₁ é feita para a geração de portadores, os quaisnão são extraídos anterior ao pulso de tensão. A partir desta configuração, um transiente de corrente de forma gaussiana com altura Δj é registrado, se somando com a corrente de deslocamento j₍₀₎ presente no dispositivo devido à rampa de tensão. Além disso, o tempo máximo (t_{max}) para a geração dos portadores pode ser extraído, o que somado aos valores de corrente, permite o cálculo da mobilidade dos portadores foto-gerados. A forma geral como as correntes são obtidas em uma medida de CELIV pode ser observada na Figura 4.5 a).

Figura 4.5– Representação da técnica CELIV: (a) Rampa de tensão aplicada após um pulso de luz seguido de um tempo de *delay* e (b) transiente de corrente associada ao pulso de luz aplicado na amostra. onde j(0) representa a corrente de deslocamento, Δj a foto corrente gerada, Q_e é a carga fotogerada extraída e CD é a corrente de deslocamento produzida pelo capacitor.



Fonte: Adaptado de Pivrikas et al. (2007).

A partir das medidas de CELIV, é possível calcular a mobilidade média dos portadores foto-gerados, cuja determinação é dada por:

$$\mu = \frac{d^2}{2At_{max^2}} \left[\frac{1}{6.2 \left(1 + 0.002 \frac{\Delta j}{j_0} \right)} + \frac{1}{\left(1 + 0.12 \frac{\Delta j}{j_0} \right)} \right]^2$$
(15)

onde, μ é a mobilidade, d é a espessura da amostra, A é a rampa de tensão, t_{max} é o tempo máximo do pico da corrente, Δj é a variação entre o valor máximo da corrente e a corrente de deslocamento j₍₀₎. Intuitivamente, valores menores de t_{max} estão ligados à tempos de extração mais rápidas e, consequentemente, valores de mobilidade mais altos.

Outro importante parâmetro que pode ser extraído a partir das curvas de CELIV é a densidade de portadores foto-gerados, a qual é dado por:

$$n_{CELIV} = \frac{1}{d q} \int_0^{t_{rampa}} \Delta j \, dt \tag{16}$$

onde n_{CELIV} é a densidade média de portadores extraídos, d é a espessura da amostra e q é a carga elementar.

A partir da variação de parâmetros importantes dentro da técnica de photo-CELIV podese obter variações da técnica, como: *light intensity*-CELIV, o qual permite observar a dependência da geração de portadores através da variação da intensidade de luz aplicada durante a medida; e *outrace*-CELIV, que a partir da aplicação de um *delay* entre o pulso de luz e a extração de portadores, permite levantar questões importantes sobre os tempos de recombinação dos portadores de carga dentro do dispositivo.

As medidas de CELIV foram realizadas por meio do equipamento PAIOS da FLUXIM na UNESP, campus de Bauru, localizado no laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (LNMD) sob supervisão do prof. Carlos Frederico de Oliveira Graeff. Uma área de 0,140 cm² das CSPs foi iluminada por um LED branco de intensidade ajustável (com intensidade máxima de 72 mW.cm⁻²) durante 100 μ s. Para medidas de *dark*-CELIV, o potencial de *offsett* utilizado foi de V_{offset}=0,124V, enquanto medidas de *photo, light intensity* e *outrace*-CELIV foram mantidas no potencial de V_{oc}. A rampa de potencial foi variada de 15x10³ a 25x10³ V.s⁻¹ para as medidas de *dark* e *photo*-CELIV, enquanto o valor fixo de 20x10³ foi mantido para medidas de *light intensity* e *outrace*-CELIV. Por fim, a intensidade de luz nas medidas de *light intensity*-CELIV foi variada em 11 passos de 0 a 100% (da intensidade máxima), enquanto para as medidas de *outrace*-CELIV aplicou-se um *delay* de 1 a 100 μ s em 20 passos.

4.6.12. ESPECTROCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA (EIS)

A espectroscopia de impedância consiste na medida da resposta na corrente elétrica de um material por conta da ação de um campo elétrico variando no tempo com diferentes frequências. A espectroscopia de impedância elétrica (do inglês EIS) é um método bem estabelecido, que permite investigação acerca dos elementos indutivos, capacitivos e resistivos de materiais e dispositivos completos. Para células fotovoltaicas a EIS pode trazer informações a respeito dos principais mecanismos de recombinação, da densidade de *doping*, dos defeitos de nível profundo e da densidade de estados.

Um dos plotes mais comuns na representação da impedância é o Nyquist. Como a impedância é uma grandeza complexa, ela pode ser representada em termos de uma componente real e uma complexa, o plote de Nyquist consiste em uma representação da parte complexa como função da real. A impedância elétrica pode ser escrita como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$$
(17)

onde $Z(\omega)$ é a impedância, $Z'(\omega)$ é a parte real da impedância e $Z''(\omega)$ é sua parte imaginária. O Nyquist de um sistema, possui a forma de um semicírculo, sendo que o diâmetro deste semicírculo equivale a resistência do RC e o tempo característico está no ponto de inflexão (máximo em y) do semicírculo. Assim, a parte real da impedância Z' carrega informação a respeito da dissipação de energia de forma que, para um circuito RC em frequências baixas ($\omega \rightarrow 0$) não há diferença de fase ($\phi \rightarrow 0$). Por outro lado, a parte complexa da impedância Z'' carrega informação a respeito da acumulação de energia que é representada como a capacitância.Além da representação de Nyquist, o espectro de impedância pode ser convertido em um espectro de capacitância em função da frequência através de

$$\mathcal{C}(\omega) = \frac{1}{i\omega Z''} \tag{18}$$

onde C é a capacitância, ω é a frequência, i é a unidade imaginária e Z'' é a impedância imaginária.

As medidas de impedância elétrica foram realizadas no equipamento PAIOS – FLUXiM disponível no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (LNMD), na UNESP, campus de Bauru, sob supervisão do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff. As amostras foram mantidas sob V_{OC} em condições de claro (72 mW.cm⁻²) e escuro. A frequência foi variada de 1 a 10⁶ Hz.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo foi subdividido em 3 partes. Inicialmente serão apresentados e discutidos os estudos sobre a síntese do pentóxido de nióbio, abordando sua estrutura e morfologia. Em seguida, os resultados quanto a formação, propriedades e desempenho de sua aplicação em células solares e perovskitas dos filmes compactos de Nb₂O₅ estudados. Por fim, os resultados da aplicação das nanopartículas como camada mesoporosa, cujas propriedades morfológicas e ópticas foram apresentadas e discutidas, bem como sua performance aplicada à CSPs.

5.1. SINTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Nb2O5 E FABRICAÇÃO DA PASTA DE Nb2O5

A avaliação das fases cristalinas nas amostras de Nb₂O₅ sintetizado foi realizada por DRX. Os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas em função da temperatura e do tempo são apresentadas nas Figuras 4.1 a) e b). Difratogramas semelhantes são observados para amostras submetidas a diferentes tempos de síntese (Fig. 4.1 b), indicando que o tempo de síntese tem baixa influência na cristalinidade das nanopartículas. Para diferentes temperaturas de síntese (Fig. 5.1 a), é possível observar um aumento na intensidade relativa dos picos de difração, indicando a formação de materiais mais cristalinos em temperaturas mais altas. O padrão de difração obtido se assemelha a fase pseudo-hexagonal do Nb₂O₅ (TT-Nb₂O₅), de acordo com JCPDS 28-0317, com crescimento preferencial na direção (001). A formação da fase TT-Nb₂O₅ é confirmada em diferentes trabalhos, os quais apontam que esta fase ocorre entre 400 e 600°C e é estabilizada pela presença de impurezas provenientes da síntese(NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; ÜCKER et al., 2021c). A presença de picos alargados em valores de 20 \approx 12° e 20 \approx 26° são descritos na literatura como à presença de ácido nióbico (Nb₂O₅.nH₂O) (LOPES, 2013).

Figura 5.1: Difratograma de raios X das amostras obtidas em função de a) temperatura (sintetizados por 5 min) e b) tempo de síntese (sintetizados a 180°C). Os planos referentes à presença de Nb₂O₅.nH₂O são identificados por (*).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A influência da calcinação na cristalinidade das nanopartículas também foi avaliada, como mostra a Figura 2.2 a). É possível observar que a calcinação a 550°C promoveu um aumento na cristalinidade das nanopartículas, apresentando picos mais definidos e intensos (ÜCKER et al., 2021c) nos planos referentes a fase TT-Nb₂O₅. Para confirmar o aumento de cristalinidade, o tamanho dos cristalitos para as amostras 180NbC e 550NbC foi calculado, apresentando 10,1 e 20,9 nm para o plano (001), respectivamente. Após o tratamento térmico, observou-se também que os picos referentes ao ácido nióbico sofreram deslocamento, indicando a liberação de H₂O presente na rede. Os espectros de Raman das amostras 180NbC e 550NbC são apresentados na Figura 5.2 b). As bandas de vibração entre 640 e 750 cm⁻¹ são atribuídos aos estiramentos simétricos dos poliedros Nb-O (NbO₆, NbO₇ e NbO₈)(BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003; ÜCKER et al., 2021b), sendo a banda em 640 cm⁻¹ atribuída à fase Nb₂O₅.nH₂O(LOPES, 2013). A banda em 960 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento de grupos superficiais Nb=O, sendo que a intensidade desta banda é uma medida qualitativa da fase amorfa e da presença de grupos Nb₂O₅.nH₂O na amostra(MAURER; KO, 1992). De acordo com Lopes *et al.* (LOPES, 2013), a intensidade da banda está ligada com o maior o grau de amorfismo da amostra, corroborando com as medidas de DRX e tamanho dos cristalitos encontrados para as amostras 180NbC (menos cristalina) e 550NbC (mais cristalina). As bandas em 123, 237 e 329 cm⁻¹ indicam modos de elongação das ligações Nb-O-Nb(ÜCKER et al., 2021b).

Figura 5.2: A) difratograma de raios X e b) espectroscopia Raman das amostras 180NbC e 550NbC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Análises de FTIR e TG também foram realizadas e são apresentadas na Figura 5.3. A Figura 5.3 a) apresentam as principais bandas das amostras 180NbC, 550NbC e ácido oxálico de 1800 a 800 cm⁻¹. Para a amostra 180NbC, identificou-se as bandas em 1100 e 879 cm⁻¹, as quais estão relacionadas ao estiramento das ligações Nb-O(BURCHAM; DATKA; WACHS, 1999; GRAÇA et al., 2013). Durante a síntese do Nb₂O₅, o precursor utilizado (oxalato amoniacal de nióbio) sofre decomposição a partir da oxidação do nióbio presente na molécula, liberando íons oxalato na solução(LEITE et al., 2006; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). Observa-se pela Figura 5.3 a) que grupos funcionais podem estar presentes na superfície do material a partir da identificação da presença de íons oxalato. As bandas em 1260 e 1400 cm⁻¹, são atribuídas aos modos vibracionais de estiramento das ligações C-O e C(=O)₂, enquanto as bandas em 1690 e 1720 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento das ligações C-C e C=O(LEITE et al., 2006; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; QARAAH et al., 2019). De acordo com Charbonneau *et al.* (CHARBONNEAU et al., 2015), grupos oxalato podem sofre quimissorção na superfície de nanopartículas de óxidos metálicos, tal processo permite a formação de suspensões estáveis das nanopartículas em solventes polares. Desta forma, sugere-se que as características de autosuspensão encontrado para as nanopartículas sintetizadas podem ser associadas com a existência de grupos oxalatos na superfície das nanopartículas provenientes da síntese. Após a calcinação, as bandas em 1690 e 1720 cm⁻² não foram mais encontrados, enquanto as bandas em 1400 e 1240 cm⁻¹ ainda estão presentes. Segundo Leite *et al.*(LEITE et al., 2006), as impurezas encontradas também podem ser responsáveis pela estabilização da fase TT-Nb₂O₅, o que pode explicar a presença das ligações C-C e C=O nas amostras 550NbC.

A figura 5.3 b) mostra o comportamento térmico da amostra 180NbC onde é possível observar duas perdas bem definidas de massa. A primeira perda de ~78,6% entre 26°C e 100 °C foi relacionada a evaporação de água e etanol proveniente do procedimento de lavagem e o agente dispersante. A segunda perda de ~2,5% entre 100 e 300°C, foi atribuída à eliminação dos grupos oxalato na superfície das nanopartículas. A partir dos eventos observados pela curva de DTA, dois picos principais foram identificados. O primeiro pico endotérmico em torno de 80°C foi relacionado ao processo de evaporação, em concordância com a primeira perda de massa observada na amostra. O segundo pico exotérmico largo, em torno de 250°C, pode ser relacionada a um evento misto, sendo a contribuição endotérmica relacionada à decomposição dos materiais orgânicos presentes na superfície das nanopartículas e a componente exotérmica à cristalização das nanopartículas(FERNANDO; MEJÍA, 2018). Os eventos térmicos observados no DTA corroboram com o aumento de cristalinidade observado no difratograma de raios X e também para a eliminação de orgânicos presentes na superfície das amostras tratadas a 550°C. A partir da curva de TG, foi possível determinar que a concentração de nanopartículas na autossuspensão é de 20% da massa total a partir de 300°C.



Figura 5.3: a) Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier das amostras 550NbC, 180NbC e Ácido oxálico. b) TG-DTA da amostra 180NbC.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Um estudo de dispersão da autossuspensão foi realizado com solventes de diferentes polaridades, como mostra a Figura 5.4. É possível observar que a autossupensão possui maior afinidade com solventes polares, estando totalmente dispersa em água e não suspensa em clorofórmio. A característica polar da suspensão pode ser relacionada à presença de íons oxalato presentes na superfície das nanopartículas, como sugere Charbonneau al. et (CHARBONNEAU et al., 2015) em seu trabalho. A dispensabilidade em água da suspensão a torna atrativa no cenário industrial devido a não toxicidade do solvente e o baixo custo.

Figura 5.4: Dispersão das nanopartículas em autossuspensão em água, DMSO, DMF, etanol, metanol, isopropanol e clorofórmio, organizados em ordem decrescente de polaridade.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O *band gap* óptico do material estudado foi avaliado como mostra a Figura 5.5. Os valores foram estimados para uma transição indireta dos níveis de energia, como discutido por Ücker *et al.*(ÜCKER et al., 2021c). É possível observar que as amostras possuem diferentes valores de *band gap*, sendo 3,27 eV para 180NbC e 3,34 eV para 550NbC. Este comportamento pode ser explicada devido à diferença de cristalinidade e a presença de defeitos que influenciam diretamente os níveis de energia de cada amostra(ÜCKER et al., 2021c). Afim de se garantir uma melhor precisão na determinação dos valores de *band gap*, considerou-se o intervalo entre 100 e 200 (αhv)^{0,5}. Esta limitação foi considerada tendo em vista a que a presença de defeitos por rostas químicas, pode levar a um calculo subestimado dos valores de energia.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, a morfologia das nanopartículas e a distribuição dos tamanhos são apresentados na Figura 5.6. É possível observar que as nanopartículas possuem forma esférica, bem definidas e que sua morfologia não é fortemente afetada pela calcinação das nanopartículas. As nanopartículas da amostra 180NbC (Fig. 5.6 a) possuem tamanho médio de $21,2 \pm 4,5$ nm enquanto as nanopartículas calcinadas (Fig. 5.6 b) possuem tamanho médio de $22,0 \pm 4,2$ nm.

Figura 5.6: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e distribuição do tamanho das nanopartículas para as amostras a) 180NbC e b) 550NbC. Aumento de 100kx e 70kx, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2. CÉLULAS SOLARES COM CAMADA COMPACTA DE Nb₂O₅

A literatura mostra o grande e crescente potencial do pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) em CSPs. Entretanto, sua utilização se restringe muitas vezes a métodos de deposição físicas como *sputtering* reativo, as quis envolvem altas temperaturas, vácuo e equipamentos de custo elevado. Deste modo, nosso grupo busca rotas alternativas para a produção de tintas e pastas que permitam a aplicação deste composto em substratos flexíveis como eletrônica impressa e CSPs (FERNANDES et al., 2016a, 2019; LING et al., 2017; SHEN et al., 2018). Para investigar a aplicação das nanopartículas como camada compacta em células solares de perovskitas, diferentes concentrações foram depositadas e células solares montadas.

A rugosidade dos filmes compactos de Nb₂O₅ foi avaliada e os valores de *Root-Mean-Square* (RMS) determinados, como mostra as imagens de AFM dos filmes compactos estudados na figura 5.7.
Figura 5.7: Microscopia de força atômica de a) FTO e b-e) filmes de Nb₂O₅ para uma área de 4 x 4



μm.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Filmes controle (c-Nb₂O₅) depositados pelo método *sol-gel*(SHEN et al., 2018) (Fig. 5.7 ab apresentam rugosidade quadrática média de 24,9 nm, enquanto os filmes baseados nas nanopartículas sintetizadas (Figs. 5.7 c-e) mostraram um aumento nos valores de RMS proporcionais à concentração. Interessantemente, filmes depositados com a solução de 200 mg.mL⁻¹ (Fig. 5.7 d) apresentaram uma diminuição no valor de RMS para 24,3 nm, o que sugerem uma maior compactação. Todos os filmes mostram aumento na rugosidade em relação ao FTO, o qual possui RMS= 23,0 nm (Fig. 5.7 a). De acordo com a literatura, a morfologia do ETL possui grande impacto no desempenho de CSPs. Fernandes *et al.*(FERNANDES et al., 2022), mostrou que a rugosidade da camada compacta pode causar mudanças na formação de grãos da PVK e consequentemente afetar a performance dos dispositivos.

Figura 5.8 mostra as curvas de transmitância em função do comprimento de onda dos filmes compactos estudados sobre um substrato de FTO. É possível observar que o substrato de

FTO é responsável por limitar a transmissão da luz acima de 80% da radiação entre 400 nm e 700 nm, fundamental para o funcionamento das células solares. Estabelecendo um comparativo, nota-se que não há alteração significativa na intensidade de luz transmitida pelo filme controle (c-Nb₂O₅) em relação aos filmes estudados. Alta transmitância na região da luz visível é essencial para o funcionamento adequado das CSPs (WU et al., 2017).

Figura 5.8: Espectros de transmissão para filmes de Nb₂O₅.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para investigar a performance da nanopartículas como camada compacta, CSPs foram fabricadas seguindo a arquitetura: $FTO/ETL_{compacto}/ETL_{mesoporoso}/Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})/HTL/Au.$ Como comparação, dispositivos utilizando a camada compacta proposta por Shen *et al.*(SHEN et al., 2018) foram montadas. Figura 5.9 mostra as medidas de J-V sob iluminação (AM 1,5G, 100 mW.cm⁻²) com a melhor performance fotovoltaica das CSP estudadas. Os parâmetros fotovoltaicos calculados, incluindo a densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), potencial de circuito aberto (V_{OC}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de energia (PCE) são apresentados com seus valores médios e respectivos desvios na Tabela 5.1.

Dispositivos controle contendo filmes compactos de c-Nb₂O₅ apresentaram $J_{SC} = 22,97 \pm 1,00 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{OC} = 1,05 \pm 0,01 \text{ V}$, FF = 73,9 ± 1,9% e PCE = 17,7 ± 1,0% para o sentido reverso de *scan*. É possível observar que o aumento da concentração de nanopartículas promoveu uma melhora nos parâmetros fotovoltaicos das CSPs. Quando a concentração aumenta de 50 para 100 mg.mL⁻¹, a densidade de corrente aumenta de 21,96 ± 0,43 para 22,99 ± 0,89 mA.cm⁻² enquanto a tensão de circuito aberto aumenta se mantem em 1,05 ± 0,01 V. Apesar da pequena queda no valor de FF, a eficiência média dos dispositivos aumentou de 16,91 ± 0,60 para 17,62 ± 0,65 %. Dispositivos com concentração de 200 mg.mL⁻¹, entretanto, mostraram redução em ambos valores de J_{SC} e V_{OC}, impactando negativamente os valores de eficiência registrando 16,01 ± 0,54 %.

Figura 5.9: Curvas J-V para as melhores CSPs com filmes compactos de Nb₂O₅. As curvas apresentadas representam o terceiro ciclo de medida para uma taxa de varredura de 10 mV.s⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na tabela 5.1 também são apresentados os valores de HI para os dispositivos estudados. Os dispositivos à base de Nb₂O₅ de 200 mg.mL⁻¹ mostraram uma diferença significativa entre a varredura direta e indireta, enquanto que os dispositivos construídos com filmes de Nb₂O₅ de 50 e 100 mg.mL⁻¹ apresentaram histerese menores que as células controle nas curvas de J – V. O menor calculado para o indicie de histerese foi encontrado para o dispositivo 100-c-Nb₂O₅ de 11,19%, enquanto as células padrão apresentam 22,28% de HI.

É evidente que os parâmetros derivados das curvas de corrente-tensão apresentam dependência em relação à concentração de nanopartículas nos filmes de Nb₂O₅. Diferentes estudos mostram que CSPs apresentam, no geral, uma melhora na performance dos dispositivos

à medida que a espessura da camada compacta aumenta até uma espessura ótima. Valores maiores que a espessura ótima levam a queda na performance dos dispositivos (FERNANDES et al., 2016a; MOHAMAD NOH et al., 2018). De acordo com Noh *et al.* (MOHAMAD NOH et al., 2018), tal efeito ocorre uma vez que CTEs mais finas apresentam maior concentração de defeitos do tipo *pinhole*, promovendo o contato direto da camada ativa com o FTO. Tal efeito prejudica parâmetros como J_{SC} e FF, devido ao bloqueio ineficaz de buracos e o vazamento de corrente entre as interfaces. Enquanto isso, CTEs mais espessas experimentam valores de resistência em série maiores, promovendo recombinações interfaciais por acumulo de carga, reduzindo os valores de corrente e fator de preenchimento. Ambos fenômenos são conhecidos por agravar a histerese em CSPs (CHEN et al., 2016; KIM; PARK, 2014b).

Tabela 5.1: Parâmetros fotovoltaicos (J_{SC}, V_{OC}, FF, PCE and HI) das células solares com filmes compactos de Nb₂O₅. Parâmetros apresentados entre parêntese representam os valores para os melhores dispositivos.

Dispositivo		J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	HI (%)
c-Nb ₂ O ₅	Rev	$22,\!97 \pm 1,\!00~(20,\!90)$	1,05 ± 0,01 (1,05)	73,9 ± 1,9 (75,5)	$17,74 \pm 1,04 \ (18,07)$	26.28
	Fwd	23,20 ± 0,82 (23,50)	1,03 ± 0,02 (1,04)	58,7 ± 2,7 (54,8)	14,04 ± 0,91 (13,32)	20,20
50-c-Nb ₂ O ₅	Rev	$21,\!96 \pm 0,\!43~(22,\!89)$	$1,\!05\pm0,\!01\;(1,\!06)$	72,5 ± 1,9 (73,7)	16,91 ± 0,60 (17,93)	18,96
	Fwd	$22{,}53 \pm 0{,}41 \ (23{,}07)$	$1,\!03\pm0,\!02\;(1,\!05)$	60,1 ± 4,4 (60,1)	13,99 ± 1,28 (14,53)	
100-c-Nb ₂ O ₅	Rev	$22,\!99 \pm 0,\!89~(24,\!23)$	$1,\!05\pm0,\!01\;(1,\!05)$	70,8 ± 3,4 (67,3)	17,62 ± 0,65 (18,41)	11 19
	Fwd	$22,\!99 \pm 1,\!01 \; (24,\!41)$	1,01 ± 0,03 (1,04)	58,1 ± 4,6 (64,2)	13,58 ± 2,06 (16,35)	11,17
200-c-Nb ₂ O ₅	Rev	$20,\!75\pm0,\!49~(21,\!90)$	1,03 ± 0,01 (1,03)	74,6 ± 0,6 (75,1)	16,01 ±0,54 (16,98)	26.73
	Fwd	21,66 ± 0,48 (22,16)	$0,\!98 \pm 0,\!01 \; (0,\!99)$	52,8 ± 3,7 (56,5)	11,22 ± 1,11 (12,44)	20,75

Fonte: Elaborado pelo autor.

Um dos principais problemas que limitam a performance de CSPs são diferentes tipos de perdas resistivas, como: vazamento de corrente; aprisionamento de carga nas interfaces; e recombinação, os quais são usualmente, são governadas pelas resistências em série (R_s) e resistência *shunt* (R_{SH}) dos dispositivos(DONGAONKAR et al., 2010; FONG; MCINTOSH; BLAKERS, 2013). Enquanto valores altos de R_s impedem o fluxo necessário de cargas e

promovem seu acumulo, valores que fogem da idealidade para R_{SH} promovem a recombinação de cargas por meio de um bloqueio não efetivo de portadores entre camadas. Para avaliar o efeito da resistência dos filmes estudados na performance dos dispositivos, os valores de R_S e R_{SH} foram calculados conforme apresentado na seção 4.6.9 e são apresentados na tabela 5.2. CSPs controle (c-Nb₂O₅) apresentam R_S = 1518,82 Ω e R_{SH} = 1,27x10⁶ Ω . Para dispositivos com diferentes concentrações de nanopartículas, observou-se um aumento proporcional dos valores de R_S em relação à concentração das nanopartículas, uma vez que uma maior quantidade de material promoveu um aumento na resistência em série dos dispositivos. Diferentemente dos valores de R_S, a resistência *shunt* dos dispositivos estudados apresentou o maior valor calculado para dispositivos 100-c-Nb₂O₅ (7,54x10⁵ Ω), o que mais se aproxima do valor encontrado para os dispositivos controle. Os valores obtidos para ambas resistências estão alinhados com os parâmetros FF e PCE encontrados para os dispositivos contidos na tabela 5.1, uma vez que valores ideais de R_S e R_{SH} resultam em valores altos de corrente e FF.

Afim de se obter um melhor entendimento a respeito da performance dos dispositivos, diferentes medidas optoeletrônicas foram realizadas. Uma abordagem que vem se tornando cada vez mais popular para se investigar a dinâmica de recombinação nas células solares de perovskitas tem sido avaliar o comportamento do V_{OC} sob diferentes intensidades de luz, podendo-se extrair valores como o fator de idealidade dos dispositivos (n). Os valores calculados de n para os dispositivos estudados encontram-se na Tabela 5.2. Normalmente, a recombinação de cargas em CSPs sob iluminação é o resultado do equilíbrio entre recombinações monomoleculares governadas por aprisionamento de cargas e recombinações bimoleculares intrínsecas aos portadores elétron-buraco (DAVIES et al., 2018). Desta forma, uma vez que os valores encontrados para ambos dispositivos c-Nb₂O₅ e 100-c-Nb₂O₅ se aproximam de 1 (recombinação bimolecular), o resultado indica a baixa concentração de defeitos na interface dos dispositivos sendo a recombinação majoritária no *bulk* da perovskitas.

Estes resultados corroboram com os valores encontrados para a densidade de defeitos calculados e sumarizados na Tabela 5.2. Os filmes 50-c-Nb₂O₅ e 200-c-Nb₂O₅ apresentam os maiores valores de densidade de defeitos ($8,19x10^{17}$ e $8,21x10^{17}$, respectivamente). Enquanto os dispositivos c-Nb₂O₅ e 100-c-Nb₂O₅ apresentam valores de N_t=7,03x10¹⁷ e N_t=7,10x10¹⁷, respectivamente. Sabe-se que os processos monomoleculares (recombinação não radiativa) são mediados principalmente por armadilhamento no *bulk* da perovskita ou nas interfaces entre a perovskita e as camadas de transporte de carga. No primeiro caso, a presença de *traps* deve-se principalmente a vacâncias elementares, intersticiais ou substituições da perovskita cristalina (YU, 2006). Por outro lado, a recombinação induzida pela interface é governada principalmente por estados de armadilha de defeito de interface, alinhamento de nível de energia incompatível e transferência de retorno de portador de carga (LUO et al., 2019). Desta forma, os resultados sugerem que as características otimizadas dos filmes c-Nb₂O₅ e 100-c-Nb₂O₅ possuem papeis decisivos na minimização de defeitos e melhoria dos parâmetros fotovoltaicos.

Tabela 5.2: Parâmetros calculados de resistência em série (R_S), resistência *shunt* (R_{SH}), fator deidealidade (n) e densidade de armadilhas a partir de curvas J-V no dark para os dispositivos estudados.

Dispositivos	$\operatorname{Rs}(\Omega)$	RSH (Ω)	n	Nt (cm ⁻³)		
c-Nb ₂ O ₅	1518,82	1,27x10 ⁶	1,594	7,03E+17		
50-c-Nb ₂ O ₅	869,37	$4,02 \times 10^5$	1,867	8,19E+17		
100-c-Nb ₂ O ₅	1517,32	7,54x10 ⁵	1,622	7,10E+17		
200-c-Nb ₂ O ₅	1662,27	6,79x10 ⁵	1,884	8,21E+17		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, com o objetivo de se obter um melhor entendimento sobre a dinâmica dos portadores foto-gerados, medidas de *Photo-CELIV* foram realizadas como descrito na seção 4.6.10. Os valores calculados de mobilidade (μ) e densidade (n_{CELIV}) de portadores foto-gerados foram calculados e são apresentados na Figura 5.10. A mobilidade e densidade de portadores

foto-gerados são fortemente afetados por diversos fenômenos incluindo aprisionamento de portadores relacionados a defeitos interfaciais(GAO et al., 2020; JIN et al., 2020). Os resultados encontrados apresentam comportamento similar em função da rampa de tensão, onde c-Nb₂O₅ e 100-c-Nb₂O₅ apresentam os maiores valores de mobilidade (Figura 5.10 a) e densidade de portadores (Figura 5.10 b).

Figura 5.10: a) mobilidade e b) densidade de portadores calculados a partir dos transientes de *Photo-CELIV* para os dispositivos estudados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados apresentados demonstram que a aplicação das nanopartículas como camada compacta em CSPs é viável. Os dados mostram que filmes depositados com solução de 50 mg.mL⁻¹ apresentam defeitos que podem ser relacionados com a falta de cobertura completa do substrato de FTO. Por outro lado, valores maiores de concentração (200 mg.mL⁻¹) levaram a filmes mais espessos, que de acordo com os dados, favorecem ao acumulo de carga o que reduz a mobilidade e densidade dos portadores coletados. O aumento da espessura também levou ao aumento da densidade de defeitos favorecendo recombinações interfaciais, como indica o fator de idealidade. Por fim, filmes depositados com soluções contendo 100 mg.mL⁻¹ apresentaram indícios de dimensões otimizadas, o que levam a dispositivos com parâmetros próximos a CSPs

depositadas com filmes controle (c-Nb₂O₅). Os resultados aqui apresentados reforçam a necessidade de investigações morfológicas mais profundas, buscando entender melhor os comportamentos optoeletrônicos observados.

5.3. CÉLULAS SOLARES COM CAMADA MESOPOROSA DE Nb₂O

Os dispositivos baseados em camadas mesoporosas são atualmente uma das arquiteturas mais bem sucedidas para CSPs, apresentando hoje valores de eficiência superiores a 20% (LACHORE et al., 2022). Isto ocorre devido sua elevada área superficial, cujos papeis principais são o de melhorar a extração de cargas e ancorar a perovskitas. Apesar do sucesso desta arquitetura, seu funcionamento depende de pastas comerciais baseadas em óxidos de titânio que já demonstraram ser prejudiciais a longo prazo para o funcionamento dos dispositivos (JI et al., 2020). De acordo com Fernandes *et al.* (FERNANDES, 2016), o problema do uso de demais materiais é a ausência de estudos sobre síntese e deposição de pastas de óxidos metálicos aplicados a CSPs na literatura. O que se dá devido a necessidade de estudos complexos desde a formação de nanopartículas de óxidos (dimensões < 50 nm), produção de pastas estáveis e concentração das soluções para deposição dos filmes.

Bem conhecidos na literatura, o papel das dimensões das nanopartículas e dos poros em filmes mesoporosos está diretamente relacionada com a infiltração da solução de perovskitas e consequentemente a formação da camada ativa e a condução otimizada de cargas. Em seu trabalho, Lee *et al.* (LEE et al., 2019) demonstrou que nanopartículas com dimensões menores que 50 nm produzem CSPs mais esficiêntes, enquanto Yang *et al.* (YING YANG, KWANGHO RI, ANYI MEI, LINGFENG LIU, MIN HU, TONGFA LIU, XIONG LI, 2012) demonstrou que o tamanho otimizado de 25 nm produziram os melhores valores de eficiência, mesmo para células produzidas sob atmosfera ambiente. Como mostrado nas Figuras 5.6 a) e b) apresentadas na seção 5.2, as nanopartículas sintetizadas neste trabalham apresentam dimensões de 22,04 \pm 4,21 nm após calcinação, o que se aproxima dos valores encontrados por Yang.

O tamanho dos poros em filmes mesoporosos dependem do balanço entre as dimensões das nanopartículas utilizadas e a concentração de orgânicos presentes na pasta. Durante a fabricação dos filmes, a parte orgânica é eliminada e as nanopartículas calcinadas formando a estrutura mesoporosa dos filmes (SHAO et al., 2016). Desta forma, afim de se avaliar a concentração de orgânicos presentes na pasta de Nb₂O₅ estudada, medidas de TG/DTA foram realizadas e são apresentadas na Figura 5.11. É possível observar que a pasta de Nb₂O₅ (Figura 5.11 b) possui maior concentração de orgânicos em sua composição do que a pasta comercial de TiO₂, sendo 13,5 e 20,2 %, respectivamente. Tal diferença implica em poros maiores na formação dos filmes mesoporosos.



Figura 4.11: TG/DTA das pastas a) comerciais de TiO₂ e b) Nb₂O₅ estudadas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 5.12 a-f mostram as imagens de FEG-MEV dos filmes mesoporosos de Nb₂O₅ com uma camada (1-mp-Nb₂O₅) e duas camadas (2-mp-Nb₂O₅), e o filme mesoporoso de TiO₂. A Figura 5.12 d) e e) mostram imagens de alta ampliação (50.000x) dos filmes de 1-mp-Nb₂O₅ e 2-mp-Nb₂O₅, respectivamente. Observa-se que os filmes mesoporosos de Nb₂O₅

possuem poros maiores em comparação ao mp-TiO₂ (Figura 5.12 f). Os maiores poros encontrados nos filmes de Nb₂O₅ foram atribuídos à maior concentração de aditivos orgânicos na pasta de Nb₂O₅. Para 1-mp-Nb₂O₅, os poros maiores levam a regiões onde a camada compacta é exposta, o que no caso de 2-mp-Nb₂O₅ se reduz drasticamente, embora ainda haja locais em que o filme compacto pode ser observado como mostra a Fig. 5.13 (70.000x de ampliação).



Figura 5.12: MEV dos filmes de 1-mp-Nb₂O₅ a, d); 2-mp-Nb₂O₅ b, e) e mp-TiO₂ c, f).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.13: MEV dos filmes de 2-mp-Nb₂O₅. A região em destaque sobressalta o defeito encontrado no filme 2-mp-Nb₂O₅.





Figura 5.14: MEV dos filmes de perovskita sobre a) 1-mp-Nb₂O₅, b) 2-mp-Nb₂O₅ e c) e mp-TiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A microscopia dos filmes de perovskitas depositadas sobre os filmes mesoporosos são mostradas nas Fig. 5.14. Como pode ser observado, para filmes de perovskita depositados sobre os filmes mesoporosos de Nb₂O₅ apresentam grãos maiores. Os tamanhos de grão encontrados foram de 350±100 nm para o filme de 1-mp-Nb₂O₅ (Fig. 5.14 a), 490±140 nm para filme de 2-mp-Nb₂O₅ (Fig. 5.14 b), enquanto o filme de perovskita sobre o filme mesoporoso de TiO₂ (Fig. 5.14 c), o tamanho médio dos grãos é de 267±62 nm. A morfologia e o tamanho dos poros da camada mesoscópica desempenham um papel direto na formação do cristal de perovskita (UMEYAMA; IMAHORI, 2017). Lian et. al propuseram que, como a taxa de infiltração da solução de perovskitas têm tamanhos de grão maiores cultivados sobre camadas mesoporosas com poros maiores(LIAN et al., 2020). Assim, a diferença de tamanho de grão observada neste trabalho é atribuída aos poros maiores encontrados no Nb₂O₅ mesoporoso em relação ao TiO₂.

A Figura 5.15 mostra imagens de microscopia de força atômica (AFM) de filmes de perovskita em camadas depositados sobre as os filmes mesoporosos de mp- Nb_2O_5 e mp-TiO₂. É possível notar que os filmes de perovskita em 1-mp-Nb₂O₅ (Fig. 5.15 a) apresentaram uma rugosidade (RMS do inglês *Root-Mean-Square*) de 56,1 \pm 0,1 nm enquanto a perovskita em mp-TiO₂ (Fig. 5.15 b) o valor de RMS é de 30,6 \pm 0,1 nm. Os poros maiores e seu impacto na variação da espessura da camada mesoscópica combinados com os grandes grãos de perovskita observados nos filmes de mp-Nb₂O₅ são atribuídos como os responsáveis pela maior rugosidade encontrada nesses filmes (FU et al., 2015; LIAN et al., 2020).

Figura 5.15: Imagens de AFM para a) perovskita na subcamada de $mp-Nb_2O_5$ e b) perovskita na subcamada de $mp-TiO_2$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 5.16 mostra os valores de transmitância dos filmes compacto (c- Nb₂O₅) e mesoporosos de Nb₂O₅ (mp-Nb₂O₅) e TiO₂ (mp-TiO₂) sobre um substrato de FTO para o espectro de Uv-Vis. É possível observar que o substrato de FTO sozinho retém aproximadamente 35% da radiação entre 400 nm e 700 nm, respectivos à faixa de radiação visível do espectro que fundamental para o funcionamento das células solares. Além disso, nota-se que a presença do filme compacto como suporte para os filmes mesoporosos não exercem influência significativa na quantidade de luz transmitida. A adição do filme mesoporoso de Nb₂O₅ contribuí para uma diminuição máxima da luz visível incidida de $\sim 8\%$ com relação ao substrato de FTO resultando em uma transmitância de 75%. Estabelecendo um comparativo, nota-se que há uma diminuição de até 3% na luz transmitida pelo mp-TiO₂ em relação ao mp-Nb₂O₅.

Figura 5.16: Influência do substrato, filme compacto e filmes mesoporosos de Nb_2O_5 e Ti O_2 na transmitância.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para investigar a performance dos filmes mesoporosos, CSPs foram fabricadas seguindo a arquitetura: FTO/ETL_{compacto}/ETL_{mesoporoso}/ Cs_{0.17}FA_{0.83}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})/HTL/Au. Como comparação, dispositivos utilizando a camada mesoporosa de TiO₂ foram montadas. Figura 5.17 mostra as medidas de J-V sob iluminação (AM 1,5G, 100 mW.cm⁻²) com a melhor performance fotovoltaica das CSP estudadas. Os parâmetros fotovoltaicos calculados, incluindo a densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), potencial de circuito aberto (V_{OC}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de energia (PCE) são apresentados com seus valores médios e respectivos desvios na Tabela 5.3.

Dispositivos controle contendo filmes mp-TiO₂ apresentaram $J_{SC} = 22,97 \pm 1,00$ mA.cm⁻², $V_{OC} = 1,05 \pm 0,01$ V, FF = 73,9 ± 1,9% e PCE = 17,74 ± 1,04% para o sentido reverso de *scan*. É possível observar que o aumento do número de camadas para as células com filmes de mp-Nb₂O₅ não provocaram alterações significativas nos parâmetros fotovoltaicos na direção

inversa de *scan*. Células com 2-mp-Nb₂O₅ apresentaram valores de V_{OC} = 1,07±0,01 e J_{SC} = $21,8 \pm 0,4$ mA.cm⁻², o que resultou em valores de FF de 75,0±3,2% e PCE de 17,50±0,6%. Os valores de eficiência encontrados na varredura reversa representam números satisfatórios de eficiência do dispositivo e podem ser comparados com os encontrados em células solares com filmes mesoporosos comerciais de óxido de titânio. Entretanto na direção de varredura direta, os valores são baixos. Os dispositivos baseados em 1-mp-Nb₂O₅ apresentaram 36,02% de HI, enquanto 2-mp-Nb₂O₅ HI é de 16,62%, comparável aos 20,86% encontrados no CSPs com mp-TiO₂.

Figura 5.17: Curvas J-V para PSCs com a) mp-TiO₂ filmes, b) 1-mp-Nb₂O₅ e c) 2-mp-Nb₂O₅ nas direções direta e reversa de corrente. As curvas apresentadas representam o terceiro ciclo de medida para uma taxa de varredura de 10 mV.s⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dispositivos		J_{SC} (mA.cm ⁻²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)	HI (%)
1-mp-Nb ₂ O ₅	Rev	22,2 ± 0,9 (22,39)	$1,05 \pm 0,02 (1,03)$	75,3 ± 2,8 (77,8)	17,54 ± 0,99 (17,98)	36,02
	Fwd	22,9 ± 1,1 (22,86)	1,02 ± 0,01 (1,01)	48,0 ± 4,7 (53,6)	11,24 ± 1,40 (12,68)	
2-mp-Nb ₂ O ₅	Rev	21,8 ± 0,4 (21,44)	1,07 ± 0,01 (1,07)	75,0 ± 3,2 (76,9)	17,50 ± 0,60 (18,20)	16,62
	Fwd	$22,3 \pm 0,\!66 \;(23,\!14)$	1,03 ± 0,01 (1,04)	63,2 ± 061 (63,4)	14,59 ± 0,53 (15,28)	
mp-TiO ₂	Rev	22,97 ± 1,00 (20,90)	1,05 ± 0,01 (1,05)	73,9 ± 1,9 (75,5)	17,74 ± 1,04 (18,07)	20.86
	Fwd	23,20 ± 0,82 (23,50)	1,03 ± 0,02 (1,04)	58,7 ± 2,7 (54,8)	14,04 ± 0,91 (13,32)	20,80

Tabela 5.3: Parâmetros fotovoltaicos (J_{SC} , V_{OC} , FF, PCE and HI) das células solares com filmes mesoporosos de Nb₂O₅ e TiO₂. Entre parênteses os parâmetros fotovoltaicos dos melhores dispositivos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Já é bem conhecido pela literatura que a camada mesoporosa melhora substancialmente o desempenho das células solares (KIM; PARK, 2014b; PETROVIĆ et al., 2017; SHI et al., 2015; ZHANG et al., 2015). De acordo com Noh et al. (MOHAMAD NOH et al., 2018), uma das razões para esta melhoria reside na diminuição nos valores de capacitância de baixa frequência, significando que a polarização existente na perovskitas é aliviada pelo aumento da injeção eletrônica e separação de cargas. No caso dos filmes mesoporosos estudados, como mostrado na Figura 5.12 d), há regiões onde a camada compacta está exposta, o que leva ao contato direto da perovskita com esta. Sendo o papel dos filmes mesoprosos de aumentar a taxa de coleta de portadores foto-gerados, é proposto que o maior HI encontrado para os dispositivos 1-mp-Nb2O5 em comparação aos outros dispositivos se deve a uma redução na taxa de coleta de portadores e subsequente acumulo de cargas. Esta redução está relacionada com a diminuição da área superficial nas regiões não revestidas pelos filmes mesoporosos, causando a recombinação dos portadores e consequentemente histerese nos dispositivos. A Fig. 5.13 mostra que o 2-mp-Nb₂O₅ ainda apresenta áreas descobertas, o que explica em parte a histerese observada nos dispositivos. A figura 5.18 mostra a representação esquemática do processo de acumulo de carga atribuídos à histerese nos dispositivos.

Figura 5.18:Representação esquemática do processo de acumulo de cargas presente nas células solares contendo os filmes mp-Nb₂O₅.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O desempenho das células solares depende diretamente da injeção de carga, ou taxas de transferência entre a perovskita e as camadas de transporte. A fotoluminescência de estado estacionário (PL) foi usada para avaliar indiretamente a transferência de carga entre a perovskita e as diferentes camadas mesoporosas, e os resultados são mostrados na Figura 5.19. A PL dos filmes de perovskita diminui em contato com o filme mesoporoso, sendo possível notar que o efeito é mais pronunciado para os filmes mp-Nb₂O₅ do que em mp-TiO₂. Isso indicaria que o mp-Nb₂O₅ possui uma melhor transferência de carga (FERNANDES et al., 2019; SHEN et al., 2018). Porém, como observado na Fig. 5.12 d, há regiões onde o filme compacto é exposta implicando em regiões de transferência de cargas com taxa diferentes, criando pontos de acumulo de carga. Essas regiões podem implicar na redução na intensidade do PL por propiciar a recombinação não radiativas dos portadores de carga gerados. Assim, sendo a diminuição do PL atribuída a defeitos, o desempenho das células solares pode ser comprometido promovendo histerese (ALMORA et al., 2015; SHERKAR et al., 2017; WOLFF et al., 2019; WU et al., 2015).

Figura 5.19: PL de estado estacionário de filmes de perovskita mp-Nb₂O₅/CsFAPbIBr e mp-TiO₂/CsFAPbIBr.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A espectroscopia de impedância foi avaliada, e a capacitância em função da frequência para os diferentes CSPs é mostrada na Figura 5.20. Está bem estabelecido na literatura recente que os espectros de C-f dos CSPs têm três regimes distintos, um em baixa frequência (<10 Hz) atribuído a efeitos lentos, um a frequências intermediárias (entre 10 Hz e 10 kHz) e um a frequências altas (>10 kHz) (JACOBS et al., 2018; LOPEZ-VARO et al., 2018; SRIVASTAVA et al., 2019), C_{LF}, C_{IF} e C_{HF}, respectivamente. A capacitância de baixa frequência no escuro é atribuída ao acúmulo de carga no ETL devido à difusão de íons ou aprisionamento de portadores nas interfaces(JACOBS et al., 2018; KIM; PARK, 2014a). A resposta no domínio da frequência intermediária é atribuída ao acúmulo de portadores na massa de perovskita (ALMORA et al., 2015; KIM et al., 2015b; SANCHEZ et al., 2014) e a capacitância de alta frequência está associada a um aumento na largura da camada de depleção devido às cargas acumuladas nas bordas da camada de depleção(LOPEZ-VARO et al., 2018). A Figura 5.20 mostra que os dispositivos mp-TiO₂ apresentam o menor C_{LF}. Em dispositivos baseados em mp-Nb₂O₅, o C_{LF} diminui com o número de camadas. Esta é uma indicação clara

de que a interface da perovskita com o mp-Nb₂O₅ está acumulando portadores de carga, sugerindo que essa interface possui uma maior densidade de armadilhas ou defeitos em comparação com a interface entre PVK e mp-TiO₂. Observe que um aumento no acúmulo de carga por difusão de íons não é esperado nesses dispositivos devido aos grãos maiores de PVK observados em mp-Nb₂O₅ e, portanto, menos contornos de grãos que são caminhos de difusão de íons (AN et al., 2021; WOLFF et al., 2019).

O C_{IF} tem a mesma tendência em todas as amostras, indicando uma diminuição no aprisionamento de carga de perovskita em massa com o aumento da frequência. O C_{HF} dos dispositivos mp-Nb₂O₅ é semelhante, enquanto o C_{HF} dos dispositivos mp-TiO₂ é menor. Considerando a perturbação de baixa voltagem e baixa voltagem de offset utilizada (0 V), este resultado indica que as amostras utilizando Nb₂O₅ possuem maior largura de camada de depleção, o que justifica o maior V_{OC} obtido nestes CSs, com observado na Fig. 5.17. Em resumo da espectroscopia de impedância, a hipótese é que a histerese em mp-Nb₂O₅ é devido a uma grande densidade de armadilhas na interface mp-Nb₂O₅/perovskita em boa concordância com PL, Fig. 5.19.

Figura 5.20: Capacitância em função da frequência na polarização de 0V no escuro para os CSPs com 1-mp-Nb2O5, 2-mp-Nb2O5 e mp-TiO2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6. CONCLUSÕES

Os estudos apresentados nesta dissertação forneceram informações valiosas quanto a síntese de nanopartículas de Nb₂O₅, sua aplicação e funcionamento em células solares de perovskitas. O primeiro estudo abrangendo a síntese de nanopartículas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas mostrou que nanopartículas cristalinas (fase pseudo-hexagonal) podem ser obtidas utilizando curtos períodos de tempo (<15 min) e temperatura de 180°C. As nanopartículas sintetizadas apresentavam características de autossuspensão atribuídas à presença de grupos oxalato derivados do percursor utilizado na síntese e que podem ser eliminadas com tratamentos até 250°C. A presença dos grupos funcionais na superfície das nanopartículas também foi relacionada com sua alta afinidade com solventes polares, em especial a água. Por fim, os resultados apresentados mostram que as nanopartículas possuem band gap dentro dos intervalos apresentados pela literatura (3,2 a 3,4 eV). Além disso, o material sintetizado possui morfologia com caráter esférico e de dimensões em torno de 22 nm após a calcinação. Esses resultados apontam que a utilização das nanopartículas como camada condutora de elétrons em células solares é viável, uma vez que sua cristalinidade, morfologia e band gap permitem o emprego de técnicas de posição por solução e podem garantir as propriedades elétricas de filmes semicondutores.

O segundo estudo envolveu a aplicação das nanopartículas sintetizadas como filmes compactos em CSPs, onde foi possível observar uma dependência entre a performance dos dispositivos com o aumento da concentração de nanopartículas na solução percussora dos filmes compactos. Em comparação a filmes depositados com soluções preparadas pelo método *sol-gel*, os filmes compactos de nanopartículas apresentaram aumento nos valores de rugosidade de 24,9 nm para 26,1 nm filmes 100-c-Nb₂O₅. Nenhuma diferença na transmitância dos filmes foi observada com o aumento da concentração ou mudança da técnica de síntese. A avaliação dos parâmetros fotovoltaicos das CSPs montadas mostraram que a concentração de 100 mg.mL⁻¹ apresenta parâmetros otimizados, resultando para o melhor dispositivo J_{sc} =24,23 mA.cm⁻², V_{OC} =1,05 V, FF=67,3% e PCE=18,41%, o que se comparam a dispositivos padrão com J_{SC} =24,15 mA.cm⁻², V_{OC} =1,06, FF=75,3 e PCE=19,25, ambas para o sentido reverso de varredura. Valores menores (50 mg.mL⁻¹) e maiores (200 mg.mL⁻¹) resultaram em dispositivos menos eficientes. Medidas complementares mostraram que as células com filmes 100-c-Nb₂O₅ e c-Nb₂O₅ possuem valores similares de resistência em série e shunt, bem como na densidade de feitos, o que corrobora para os altos valores de mobilidade e densidade de portadores extraídos. Por fim, os resultados apresentados demonstram a viabilidade no uso das nanopartículas estudadas neste trabalho como camada compacta em CSPs, onde dispositivos com alta eficiência foram fabricados.

Por último, a síntese e aplicação de pastas contendo nanopartículas de Nb₂O₅ como camada mesoporosa em CSPs foi realizada. Os resultados obtidos mostram que filmes mais porosos foram obtidos devido a maior concentração de orgânicos presentes na pasta fabricada neste estudo. Os poros maiores em filmes mesoporosos de 1 camada resultaram na exposição da camada compacta, o que foi solucionado com a deposição da segunda camada. Os filmes com poros maiores resultaram em perovskitas com grãos de ~490 nm em comparação aos 260 nm da perovskitas crescida sobre o filme mesoporoso de TiO₂. O aumento dos grãos da PVK implicou em aumento na rugosidade média da camada ativa (56,1 nm para 1-mp-Nb₂O₅ e 30,6 nm para mp-TiO₂). Os dispositivos de mp-Nb₂O₅ apresentaram parâmetros fotovoltaicos semelhantes, sendo encontrado para os melhores dispositivos com 2-mp-Nb₂O₅ J_{SC}=21,44 mA.cm⁻², V_{OC}=1,07, FF=75,0% e PCE=18,20% e J_{SC}=20,90 mA.cm⁻², V_{OC}=1,05, FF=75,5% e PCE=18,07% para dispositivos mp-TiO₂. Os valores de HI maiores encontrados para dispositivos 1-mp-Nb₂O₅ foram atribuídos à acúmulos de carga interfaciais provocados pela diminuição da área superficial do filme mesoporoso e consequentemente a taxa de extração de

carga foto-gerada. Esses resultados abrem caminho para a utilização do pentóxido de nióbio como camada mesoporosa em células solares de perovskitas, uma vez que dispositivos com excelentes propriedades e dispositivos de alta eficiência foram obtidos.

PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos até aqui, poderão fornecer um suporte importante para pesquisas futuras. Com relação ao Nb₂O₅, com os resultados obtidos a partir de sua síntese poderá ser explorada em pesquisas de dispositivos baseados em eletrônica básica, como transistores e diodos, além de sensores de gás, dispositivos fotocatalíticos e de armazenamento de energia (supercapacitores e baterias). Além disso, como demonstrada na aplicação eficiente em CSPs, o uso de nanopartículas de Nb₂O₅ abre possibilidades para sua aplicação em dispositivos planares fabricados com altas e baixas temperaturas, bem como a aplicação em células solares invertidas.

ARTIGOS PUBLICADOS

1. ASSUNÇÃO, JOÃO PEDRO F.; LEMOS, HUGO G.; ROSSATO, JÉSSICA H. H.; NOGUEIRA, GABRIEL L.; LIMA, JOÃO V. M.; FERNANDES, SILVIA L.; NISHIHORA, RAFAEL K.; FERNANDES, RICARDO V.; LOURENÇO, SIDNEY A.; BAGNIS, DIEGO; SANTOS, SYDNEY F.; GRAEFF, CARLOS F.O. Interface passivation with Ti3C2Tx-MXene doped PMMA film for highly efficient and stable inverted perovskite solar cells. Journal of Materials Chemistry C, v. 12, p. 562-574, 2024. DOI: 10.1039/d3tc03810f

REGISTROS DE SOFTWARES DEPOSITADAS

ASSUNÇÃO, JOÃO PEDRO F.; BORATTO, MIGUEL H.; JUNIOR, ROBERTO A.
R.; NOGUEIRA, GABRIEL L.; GRAEFF, C. F. O. PHOTOVOLTAICS DATA AUTO
ANALYSER. 2023, Brasil. Patente: Registro de Software. Número de registro:

BR512023002913-0, título: "PHOTOVOLTAICS DATA AUTO ANALYSER", Intituição de registro: INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 03/10/20203

JUNIOR, ROBERTO A. R.; ASSUNÇÃO, JOÃO PEDRO F.; BORATTO, MIGUEL
H. ; GRAEFF, C. F. O. PROGRAMA PARA TRATAMENTO DE DADOS E MEDIDAS
CELIV REALIZADAS NO EQUIPAMENTO PAIOS. 2023, Brasil. Patente: Registro de
Software. Número de registro: BR512023001411-7, título: "PROGRAMA PARA
TRATAMENTO DE DADOS E MEDIDAS CELIV REALIZADAS NO EQUIPAMENTO
PAIOS", Intituição de registro: INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito:
23/05/20203

TRABALHOS APRESENTADOS E PRÊMIOS

1. Apresentação de poster intitulado " $Ti_3C_2T_x$ -MXene dopped PMMA passivation layer for highly efficient and stable inverted perovskite solar cell" no XXI Brazilian MRS Meeting (SBPMat) ocorrido em Maceió-Al de 1° a 5 de outubro de 2023.

2. Prêmio Bernhard Gross melhor apresentação do pôster "Ti₃C₂T_x-MXene dopped PMMA passivation layer for highly efficient and stable inverted perovskite solar cell" do Simpósio K - Captação de Energia: Perovskita, Orgânica, Células solares híbridas, de pontos quânticos e sensibilizadas por corantes no XXI Encontro da SBPMat, realizado em Maceió-AL, de 1° a 5 de outubro de 2023.

3. Palestra ministrada "Análise de dados no software Origin" realizada no centro universitário Sagrado Coração no dia 17 de outubro de 2022.

REFERÊNCIAS

AGNALDO, J. S. et al. Células solares de TiO2 sensibilizado por corante (TiO2 dye sensitized solar cells). **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 77–84, 2006.

ALMORA, O. et al. Capacitive dark currents, hysteresis, and electrode polarization in lead halide perovskite solar cells. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 9, p. 1645–1652, 2015.

ALTINKAYA, C. et al. Tin Oxide Electron-Selective Layers for Efficient, Stable, and Scalable Perovskite Solar Cells. Advanced Materials, v. 33, n. 15, p. 2005504, 1 abr. 2021.

AN, Q. et al. Small grains as recombination hot spots in perovskite solar cells. **Matter**, mar. 2021.

ARISTIDOU, N. et al. Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygeninduced degradation of perovskite solar cells. **Nature Communications**, 2017.

ASSUNÇÃO, J. P. F. et al. Interface passivation with Ti3C2Tx-MXene doped PMMA film for highly efficient and stable inverted perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 12, n. 2, p. 562–574, 2024.

BANNACH, G. et al. Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero pet: Um experimento para ensino de análise térmica. **Quimica Nova**, v. 34, n. 10, p. 1825–1829, 2011.

BEATRIZ, A. et al. Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 436–446, 2017.

BERTOLINI, M. J. et al. Characterization of amorphous niobium silicates powders synthesized by polymeric precursor method. **Materials Letters**, v. 59, n. 24–25, p. 3196–3199, 1 out. 2005.

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457–1466, 13 mar. 2003.

BRUS, V. V. et al. Defect Dynamics in Proton Irradiated CH3NH3PbI3 Perovskite Solar Cells. Advanced Electronic Materials, v. 3, n. 2, 2017.

BURCHAM, L. J.; DATKA, J.; WACHS, I. E. In Situ Vibrational Spectroscopy Studies of Supported Niobium Oxide Catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 29, p. 6015–6024, 1999.

CAPRIOGLIO, P. et al. On the Origin of the Ideality Factor in Perovskite Solar Cells. Advanced Energy Materials, v. 10, n. 27, p. 1–9, 2020.

CBMM- COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. Disponível em: ">https://cbmm.com/>. Acesso em: 3 mar. 2022.

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.

CHARBONNEAU, C. et al. Facile self-assembly and stabilization of metal oxide

nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science, v. 442, p. 110-119, 15 mar. 2015.

CHAVAN, R. D. et al. Mesoscopic TiO2/Nb2O5 Electron Transfer Layer for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. Advanced Materials Interfaces, v. 8, n. 10, p. 1–8, 2021.

CHEN, B. et al. Origin of J-V Hysteresis in Perovskite Solar Cells. Journal of Physical Chemistry Letters, v. 7, n. 5, p. 905–917, 2016.

CHUNG, I. et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. **Nature 2012 485:7399**, v. 485, n. 7399, p. 486–489, 23 maio 2012.

CISNEROS, J. I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied Optics**, v. 37, n. 22, p. 5262, 1998.

CLARKE, A.; EBERHARDT, C.; EBERHARDT, C. N. Microscopy techniques for materials science. [s.l.] Woodhead Publishing, 2002.

DAVIES, C. L. et al. Bimolecular recombination in methylammonium lead triiodide perovskite is an inverse absorption process. **Nature Communications 2018 9:1**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 18 jan. 2018.

DI GIACOMO, F. et al. Up-scalable sheet-to-sheet production of high efficiency perovskite module and solar cells on 6-in. substrate using slot die coating. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 181, p. 53–59, 1 jul. 2018.

DONGAONKAR, S. et al. Universality of non-Ohmic shunt leakage in thin-film solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 12, 15 dez. 2010.

DOU, J. et al. Metal-Organic Framework Derived Hierarchical Porous Anatase TiO2 as a Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cell. **Crystal Growth and Design**, v. 16, n. 1, p. 121–125, 2016.

DUNFIELD, S. P. et al. From Defects to Degradation: A Mechanistic Understanding of Degradation in Perovskite Solar Cell Devices and Modules. Advanced Energy Materials, v. 10, n. 26, p. 1904054, 1 jul. 2020.

EL CHAAR, L.; LAMONT, L. A.; EL ZEIN, N. Review of photovoltaic technologiesRenewable and Sustainable Energy ReviewsPergamon, , 1 jun. 2011.

ESTERLY, S. 2013 Renewable Energy Data Book (Book), NREL (National Renewable Energy Laboratory). 2013.

FALK, G. et al. Microwave-assisted synthesis of Nb2O5 for photocatalytic application of nanopowders and thin films. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 17, p. 3271–3278, 14 set. 2017.

FENG, J. et al. E-beam evaporated Nb2O5 as an effective electron transport layer for large flexible perovskite solar cells. **Nano Energy**, v. 36, p. 1–8, 2017.

FERNANDES, S. L. et al. Nb2O5 hole blocking layer for hysteresis-free perovskite solar cells. **Materials Letters**, v. 181, p. 103–107, 2016a.

FERNANDES, S. L. et al. Hysteresis dependence on CH 3 NH 3 PbI 3 deposition method in perovskite solar cells . **Thin Films for Solar and Energy Technology VIII**, v. 9936, n. May, p. 99360B, 2016b.

FERNANDES, S. L. **Desenvolvimento de células solares de perovskita baseadas em filmes de óxidos nanoestruturados**. Araraquara: Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", 2016.

FERNANDES, S. L. et al. Exploring the properties of niobium oxide films for electron transport layers in perovskite solar cells. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. FEB, p. 1–9, 2019.

FERNANDES, S. L. et al. The role of Nb2O5deposition process on perovskite solar cells. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 14, n. 4, p. 43703, 2022.

FERNANDO, L.; MEJÍA, M. Mechanistic understanding of the design and characterization of biocompatible nanodelivery systems for the encapsulation and delivery of curcumin. n. August, 2018.

FONG, K. C.; MCINTOSH, K. R.; BLAKERS, A. W. Accurate series resistance measurement of solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 21, n. 4, p. 490–499, 1 jun. 2013.

FU, Y. et al. Solution growth of single crystal methylammonium lead halide perovskite nanostructures for optoelectronic and photovoltaic applications. Journal of the American Chemical Society, v. 137, n. 17, p. 5810–5818, 2015.

GAO, F. et al. Recent Progresses on Defect Passivation toward Efficient Perovskite Solar Cells. Advanced Energy Materials, v. 10, n. 13, p. 1902650, 1 abr. 2020.

GENEVIČIUS, K. et al. Charge transport in π -conjugated polymers from extraction current transients. **Thin Solid Films**, v. 403–404, n. 24, p. 415–418, 2002.

GRAÇA, M. P. F. et al. Nb 2 O 5 nanosize powders prepared by sol – gel – Structure , morphology and dielectric properties. v. 553, p. 177–182, 2013.

HAN, Y. et al. Degradation observations of encapsulated planar CH3NH3PbI3 perovskite solar cells at high temperatures and humidity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 15, p. 8139–8147, 2015.

HEGEDUS, S.; LUQUE, A. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. [s.l: s.n.]. v. 129

HEO, J. H. et al. Highly efficient CH3NH3PbI3–xClx mixed halide perovskite solar cells prepared by re-dissolution and crystal grain growth via spray coating. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 45, p. 17636–17642, 15 nov. 2016.

HIGUCHI, H.; NEGAMI, T. Largest highly efficient 203 ' 203 mm2 CH3NH3PbI3 perovskite solar modules. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 57, n. 8, p. 08RE11, 1 ago. 2018.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: uma visão físico-químicaQuímica nova**, 1995. Disponível em: http://hdl.handle.net/11449/32989

HODES, G. Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films. [s.l: s.n.].

HOLZHEY, P.; SALIBA, M. A full overview of international standards assessing the long-term stability of perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 44, p. 21794–21808, 2018.

HSIAO, Y. C. et al. Fundamental physics behind high-efficiency organo-metal halide perovskite solar cells. Journal of Materials Chemistry A, v. 3, n. 30, p. 15372–15385, 2015.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. International Energy Agency (IEA) World Energy Outlook 2022. Https://Www.Iea.Org/Reports/World-Energy-Outlook-2022/Executive-Summary, p. 524, 2022.

JACOBS, D. A. et al. The two faces of capacitance: New interpretations for electrical impedance measurements of perovskite solar cells and their relation to hysteresis. **Journal of Applied Physics**, v. 124, n. 22, 2018.

JEONG, M. et al. Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss. **Science**, v. 369, n. 6511, 25 set. 2020.

JI, J. et al. Two-Stage Ultraviolet Degradation of Perovskite Solar Cells Induced by the Oxygen Vacancy-Ti4+ States. **iScience**, v. 23, n. 4, p. 101013, 2020.

JIN, H. et al. It's a trap! On the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites. **Materials Horizons**, v. 7, n. 2, p. 397–410, 10 fev. 2020.

JU^{*}, G.; ARLAUSKAS, K.; VILI, M. Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon. **Physical review letters**, v. 84, p. 1–4, 2000.

JUAREZ-PEREZ, E. J. et al. Role of the selective contacts in the performance of lead halide perovskite solar cells. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 4, p. 680–685, 20 fev. 2014.

KAMAT, P. V. Quantum dot solar cells. The next big thing in photovoltaics. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 6, p. 908–918, 21 mar. 2013.

KIM, D. H. et al. Niobium Doping Effects on TiO<inf>2</inf> Mesoscopic Electron Transport Layer-Based Perovskite Solar Cells. **ChemSusChem**, v. 8, n. 14, p. 2392–2398, 2015a.

KIM, H.-S.; PARK, N.-G. Correction to "Parameters Affecting I – V Hysteresis of CH 3 NH 3 PbI 3 Perovskite Solar Cells: Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous TiO 2 Layer". **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 19, p. 3434–3434, 2014a.

KIM, H. S. et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. Scientific Reports 2012 2:1, v. 2, n. 1, p. 1–7, 21 ago. 2012.

KIM, H. S. et al. Control of I-V Hysteresis in CH3NH3PbI3 Perovskite Solar Cell. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 22, p. 4633–4639, 2015b.

KIM, H. S.; PARK, N. G. Parameters affecting I-V hysteresis of CH3NH3PbI3 perovskite solar cells: Effects of perovskite crystal size and mesoporous TiO2 layer. Journal of Physical Chemistry Letters, v. 5, n. 17, p. 2927–2934, 2014b.

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. 6050–6051, 2009.

LACHORE, W. L. et al. Recent progress in electron transport bilayer for efficient

and low-cost perovskite solar cells: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 26, n. 2, p. 295–311, 2022.

LAMBERT, J. H. Photometrie: (Photometria, sive De mensura et gradibus luminis ... - Johann Heinrich Lambert - Google Books. [s.l: s.n.].

LE CORRE, V. M. et al. Revealing Charge Carrier Mobility and Defect Densities in Metal Halide Perovskites via Space-Charge-Limited Current Measurements. **ACS Energy Letters**, v. 6, n. 3, p. 1087–1094, 2021.

LEE, D. G. et al. Effect of TiO2 particle size and layer thickness on mesoscopic perovskite solar cells. **Applied Surface Science**, v. 477, p. 131–136, 2019.

LEE, M. M. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. **Science**, v. 338, n. 6107, p. 643–647, 2 nov. 2012.

LEE, S. W. et al. UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells. Scientific Reports, v. 6, n. November, p. 1–10, 2016.

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. 1–8, 2013.

LEITE, E. R. et al. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 37, p. 18088–18090, 2006.

LEMOS, H. G. et al. Efficient Ti3C2Tx MXene/TiO2 Hybrid Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 12, p. 15928–15938, 26 dez. 2022.

LI, D. et al. A Review on Scaling Up Perovskite Solar Cells. Advanced Functional Materials, v. 31, n. 12, p. 1–27, 2021a.

LI, D. et al. A Review on Scaling Up Perovskite Solar Cells. Advanced Functional Materials, v. 31, n. 12, p. 2008621, 1 mar. 2021b.

LI, Z. et al. Scalable fabrication of perovskite solar cells. Nature Reviews Materials 2018 3:4, v. 3, n. 4, p. 1–20, 27 mar. 2018.

LIAN, Q. et al. Using Soft Polymer Template Engineering of Mesoporous TiO2Scaffolds to Increase Perovskite Grain Size and Solar Cell Efficiency. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 16, p. 18578–18589, 2020.

LING, X. et al. Room-Temperature Processed Nb2O5 as the Electron-Transporting Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 27, p. 23181–23188, 2017.

LOPES, O. F. Sintese E Caracterizção De Nanoparticulas De Nb2O5 E Estudo De Suas Propriedades Fotocataliticas. p. 1–89, 2013.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb2O5 nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 800–808, 2014.

LOPEZ-VARO, P. et al. Device Physics of Hybrid Perovskite Solar cells: Theory and Experiment. Advanced Energy Materials, v. 8, n. 14, p. 1–36, 2018.

LU, H. et al. Identifying the optimum thickness of electron transport layers for highly efficient perovskite planar solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 32, p. 16445–16452, 4 ago. 2015.

LUO, D. et al. Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells. **Nature Reviews Materials 2019 5:1**, v. 5, n. 1, p. 44–60, 19 nov. 2019.

MAURER, S. M.; KO, E. I. Structural and acidic characterization of niobia aerogels. Journal of Catalysis, v. 135, n. 1, p. 125–134, 1 maio 1992.

MAZUMDAR, S.; ZHAO, Y.; ZHANG, X. Stability of Perovskite Solar Cells: Degradation Mechanisms and Remedies. **Frontiers in Electronics**, v. 2, n. August, p. 1–34, 2021.

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.

MOHAMAD NOH, M. F. et al. The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 4, p. 682–712, 2018.

NAKAGOMI, F. et al. Niobium pentoxide produced by a novel method microwave assisted combustion synthesis. **Chemical Physics Letters**, v. 729, p. 37–41, 16 ago. 2019.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. **Best Research-Cell Efficiencies**. Disponível em: https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.

NG, A. et al. Crystal Engineering for Low Defect Density and High Efficiency Hybrid Chemical Vapor Deposition Grown Perovskite Solar Cells. 2016.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016.

NIE, T. et al. Recent Advances in Wide-Bandgap Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells and Tandem Application. [s.l.] Springer Nature Singapore, 2023. v. 15

OGA, H. et al. Improved understanding of the electronic and energetic landscapes of perovskite solar cells: High local charge carrier mobility, reduced recombination, and extremely shallow traps. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 39, p. 13818–13825, 1 out. 2014.

PEIRIS, T. A. N. et al. Non-Aqueous One-Pot SnO2 Nanoparticle Inks and Their Use in Printable Perovskite Solar Cells. **Chemistry of Materials**, v. 34, n. 12, p. 5535–5545, 28 jun. 2022.

PETROVIĆ, M. et al. Influence of Charge Transport and Defects on the Performance of Planar and Mesostructured Perovskite Solar Cells. Advanced Energy Materials, v. 7, n. 13, 2017.

PITCHAIYA, S. et al. A review on the classification of organic/inorganic/carbonaceous hole transporting materials for perovskite solar cell application. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2526–2557, 2020.

PIZZINI, S. Towards solar grade silicon: Challenges and benefits for low cost

photovoltaics. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 94, n. 9, p. 1528–1533, 1 set. 2010.

QARAAH, F. A. et al. Facile route for C–N/Nb2O5 nanonet synthesis based on 2methylimidazole for visible-light driven photocatalytic degradation of Rhodamine B. **RSC Advances**, v. 9, n. 68, p. 39561–39571, 2 dez. 2019.

RABA, A. M.; BAUTISTA-RUÍZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1381–1387, 10 out. 2016.

RAJ, A.; KUMAR, M.; ANSHUL, A. Recent advancement in inorganic-organic electron transport layers in perovskite solar cell: current status and future outlook. **Materials Today Chemistry**, v. 22, p. 100595, 2021.

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, n. 38, p. 15683–15703, 2014a.

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, n. 38, p. 15683–15703, 9 set. 2014b.

RAZZA, S. et al. Perovskite solar cells and large area modules (100 cm2) based on an air flow-assisted PbI2 blade coating deposition process. **Journal of Power Sources**, v. 277, p. 286–291, 1 mar. 2015.

RHAMAN, M. M.; MATIN, M. A. Organic Solar Cells: Historical developments and challenges. Proceedings of 2015 3rd International Conference on Advances in Electrical Engineering, ICAEE 2015. Anais...2016

RIEMKE, F. C. et al. Influence of Nb2O5 grown on SrTiO3 nanoseeds in the catalytic oxidation of thioanisole. **Materials Chemistry and Physics**, v. 278, p. 125591, 15 fev. 2022.

ROSA, E. H. DOS S.; BARROZO TOLEDO, L. F. R. Uma revisão dos princípios de funcionamento de células solares orgânicas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 43, p. 1–6, 2021.

ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C. The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb2O5 film properties prepared by the Pecchini Method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 38, n. 3, p. 233–240, 22 jun. 2006.

SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. 2ª Edição, Unesp, São Paulo. 20 Sala. **O. Qui. Nova**, v. 31, n. 4, 2008.

SALIBA, M. et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 6, p. 1989–1997, 8 jun. 2016.

SANCHEZ, R. S. et al. Slow dynamic processes in lead halide perovskite solar cells. Characteristic times and hysteresis. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 13, p. 2357–2363, 2014.

SANDBERG, O. J.; NYMAN, M.; ÖSTERBACKA, R. Direct determination of doping concentration and built-in voltage from extraction current transients. **Organic**

Electronics, v. 15, n. 11, p. 3413–3420, 2014.

SCHERRER, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: Kolloidchemie Ein Lehrbuch. [s.l: s.n.]. v. 2p. 387–409.

SEIGO ITO, PETER CHEN, PASCAL COMTE, MOHAMMAD KHAJA NAZEERUDDIN, PAUL LISKA, P. P. AND M. G. Fabrication of Screen-Printing Pastes From TiO2 Powders for Dye-Sensitised Solar Cells. **IEEE TRANS FUZZY SYST**, v. 20, n. 6, p. 10, 2007.

SHAO, J. et al. Pore size dependent hysteresis elimination in perovskite solar cells based on highly porous TiO2 films with widely tunable pores of 15-34 nm. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 19, p. 7134–7144, out. 2016.

SHEN, D. et al. Facile Deposition of Nb2O5 Thin Film as an Electron-Transporting Layer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 8, p. 4101–4109, 2018.

SHERKAR, T. S. et al. Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions. **ACS Energy Letters**, v. 2, n. 5, p. 1214–1222, 2017.

SHI, Y. et al. CH3NH3PbI3 and CH3NH3PbI3- xClx in planar or mesoporous perovskite solar cells: Comprehensive insight into the dependence of performance on architecture. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 28, p. 15868–15873, 2015.

SILVA, R. F. DA. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. **Revista Processos Químicos**, v. 14, n. 27, p. 73–82, 2020.

SRIVASTAVA, V. et al. Study on the defect density of states in light soaking effect enhanced performance of perovskite solar cells. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 52, n. 26, 2019.

STEPHEN, M. et al. Degradation effects on charge carrier transport in P3HT:PCBM solar cells studied by Photo-CELIV and ToF. **Organic Photovoltaics XV**, v. 9184, n. December, p. 918424, 2014.

STEPHEN, M. et al. Charge transport and its characterization using photo-CELIV in bulk heterojunction solar cells. **Polymer International**, v. 66, n. 1, p. 13–25, 2017.

STUART, B. Analytical techniques in the sciences. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, v. 8, 2004.

SUNG, Y. M. et al. The effect of ZnO preparation on the performance of inverted polymer solar cells under one sun and indoor light. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 9, n. 4, p. 1196–1204, 2021.

TAI, Q.; TANG, K. C.; YAN, F. Recent progress of inorganic perovskite solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 8, p. 2375–2405, 7 ago. 2019.

TORRES, J. et al. A simple method to determine the optical constants and thicknesses of ZnxCd1-x S thin films. **Thin Solid Films**, v. 289, n. 1–2, p. 238–241, 1996.

Traité d'optique sur la gradation de la lumiere: ouvrage posthume de m ... -Pierre Bouguer - Google Livros. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=oGC4lB3Pb8AC&oi=fnd&pg=PA1&dq=BOUGUER,+P.+In+Traité+d'optique +sur+la+gradation+de+la+lumièr.+Paris++Guerin+and%0ADelatou,+1760.&ots=nx9zyr6f8-&sig=M29NRZBzgvqWLuoOvt2vjFjNcco&redir_esc=y#v=onepage&q=BOUGUE>. Acesso em: 11 jul. 2023.

TURREN-CRUZ, S.-H.; HAGFELDT, A.; SALIBA, M. Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. **Science**, v. 362, n. 6413, p. 449–453, 26 out. 2018.

ÜCKER, C. L. et al. Multi-Photonic behavior of Nb2O5 and its correlation with synthetic methods. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 13, p. 7889–7905, 1 maio 2021a.

ÜCKER, C. L. et al. Multi-Photonic behavior of Nb2O5 and its correlation with synthetic methods. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 13, p. 7889–7905, 1 maio 2021b.

ÜCKER, C. L. et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B using Nb2O5 synthesized with different niobium precursors: Factorial design of experiments. **Ceramics International**, v. 47, n. 14, p. 20570–20578, 15 jul. 2021c.

UMEYAMA, T.; IMAHORI, H. A chemical approach to perovskite solar cells: Control of electron-transporting mesoporous TiO2 and utilization of nanocarbon materials. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 45, p. 15615–15627, 2017.

VELTEN, D. et al. Biocompatible Nb2O5 thin films prepared by means of the solgel process. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, n. 4, p. 457–461, abr. 2004.

VENTURA, W. M. et al. Low temperature liquid phase catalytic oxidation of aniline promoted by niobium pentoxide micro and nanoparticles. **Catalysis Communications**, v. 99, p. 135–140, 1 ago. 2017.

WANG, P. et al. Solvent-controlled growth of inorganic perovskite films in dry environment for efficient and stable solar cells. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 2225, 2018.

WANG, P. et al. Solution-Processable Perovskite Solar Cells toward Commercialization: Progress and Challenges. Advanced Functional Materials, v. 29, n. 47, p. 1807661, 1 nov. 2019a.

WANG, Z. et al. Solution Processed Nb2O5 Electrodes for High Efficient Ultraviolet Light Stable Planar Perovskite Solar Cells. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 7, p. 7421–7429, 2019b.

WEI, J. et al. Mechanisms and Suppression of Photoinduced Degradation in Perovskite Solar CellsAdvanced Energy Materials, 2021.

WOLFF, C. M. et al. Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces. Advanced Materials, v. 31, n. 52, p. 1902762, dez. 2019.

WU, B. et al. Charge Accumulation and Hysteresis in Perovskite-Based Solar Cells: An Electro-Optical Analysis. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 19, p. 1–8, 2015.

WU, W. Q. et al. Recent progress in hybrid perovskite solar cells based on n-type materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 21, p. 10092–10109, 30 maio 2017.

WU, Y. et al. Highly compact TiO2 layer for efficient hole-blocking in perovskite

solar cells. Applied Physics Express, v. 7, n. 5, p. 052301, 16 abr. 2014.

XIONG, L. et al. Fully High-Temperature-Processed SnO2 as Blocking Layer and Scaffold for Efficient, Stable, and Hysteresis-Free Mesoporous Perovskite Solar Cells. Advanced Functional Materials, v. 28, n. 10, p. 1–10, 2018.

XU, F. et al. Mixed cation hybrid lead halide perovskites with enhanced performance and stability. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 23, p. 11450–11461, 2017.

YAN, J. et al. Progress and challenges on scaling up of perovskite solar cell technology. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 6, n. 2, p. 243–266, 18 jan. 2022.

YELLA, A. et al. Nanocrystalline rutile electron extraction layer enables low-temperature solution processed perovskite photovoltaics with 13.7% efficiency. **Nano Letters**, v. 14, n. 5, p. 2591–2596, 2014.

YING YANG, KWANGHO RI, ANYI MEI, LINGFENG LIU, MIN HU, TONGFA LIU, XIONG LI, H. H. Size effect of TiO2 nanoparticles on the printable mesoscopic perovskite solar cell. **Journal of Materials Chemistry A**, 2012.

YU, J. Quasistationary pulse generation in flash-lamp-pumped Nd3+: Y3Al5O12 laser mode locked through quadratic polarization switching. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 18, 30 out. 2006.

ZAFOSCHNIG, L. A.; NOLD, S.; GOLDSCHMIDT, J. C. The Race for Lowest Costs of Electricity Production: Techno-Economic Analysis of Silicon, Perovskite and Tandem Solar Cells. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 10, n. 6, p. 1632–1641, 1 nov. 2020.

ZANATTA, A. R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 11225, 2019a.

ZANATTA, A. R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. **Scientific Reports 2019 9:1**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2 ago. 2019b.

ZHANG, D. et al. Degradation pathways in perovskite solar cells and how to meet international standards. **Communications Materials**, v. 3, n. 1, 2022.

ZHANG, Y. et al. Charge selective contacts, mobile ions and anomalous hysteresis in organic-inorganic perovskite solar cells. **Materials Horizons**, v. 2, n. 3, p. 315–322, 2015.

ZHAO, F. et al. Efficient carbon-based planar CsPbBr3 perovskite solar cells with Li-doped amorphous Nb2O5 layer. **Journal of Alloys and Compounds**, 2020.

ZHAO, Y. et al. Nanostructured Nb2O5 catalysts. http://dx.doi.org/10.3402/nano.v3i0.17631, v. 3, n. 1, p. 17631, jan. 2012.

ZHOU, D. et al. **Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future PerspectivesJournal of Nanomaterials**, 2018.

ZHOU, Y.; LI, X.; LIN, H. To Be Higher and Stronger—Metal Oxide Electron Transport Materials for Perovskite Solar Cells. **Small**, v. 16, n. 15, p. 1902579, 1 abr. 2020.

ZHU, Z. et al. Mesoporous SnO2 single crystals as an effective electron collector for perovskite solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 28, p. 18265–

18268, 8 jul. 2015.