

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” –
UNESP**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS –POSMAT**

LARISSA DE OLIVEIRA GARCIA

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS DE
CÁTIONS MISTOS**

BAURU-SP

2022

LARISSA DE OLIVEIRA GARCIA

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS DE
CÁTIONS MISTOS**

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, sob a orientação do
Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff e
coorientação da Dr^a Silvia Leticia Fernandes

BAURU-SP

2022

Garcia, Larissa de Oliveira.

Estudo e caracterização de células solares de perovskitas de cátions mistos/ Larissa de Oliveira Garcia, 2022

97f.: il.

Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff
Coorientadora: Silvia Leticia Fernandes

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2022

1. Células solares. 2. Perovskitas. 3. Cátions e haletos mistos. 4. Caracterização elétrica. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

Câmpus de Bauru**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LARISSA DE OLIVEIRA GARCIA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 11 dias do mês de março do ano de 2022, às 09:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LARISSA DE OLIVEIRA GARCIA, intitulada **ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS DE CÁTIONS MISTOS**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências UNESP Bauru, Prof. Dr. ANDRÉ SARTO POLO (Participação Virtual) do(a) Centro de Ciências Naturais e Humanas / UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC, Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UNESP/Câmpus de Presidente Prudente. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a 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

Faculdade de Ciências - Câmpus de Bauru -

Eng. Luiz Edmundo Carrijo Coube, 14-01, 17033360, Bauru - São Paulo
<http://www.fc.unesp.br/#!/posmatCNPJ:48.031.918/0028-44>.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais, Ana Lúcia de Oliveira Garcia e Domingos Ariovaldo Garcia, família e amigos por todo apoio durante os anos de mestrado, este trabalho é dedicado a vocês.

Agradeço aos amigos do Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (LNMD) em especial aos amigos Lucas Jorge Affonso, Roberto Ramos e Hugo Gajardoni de Lemos pela ajuda durante os experimentos e conversas valiosas envolvendo o funcionamento e caracterização de dispositivos elétricos.

Agradeço ao LMA-IQ pela disponibilidade na utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura. Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li do Instituto de Física da USP – São Carlos pela disponibilidade em realizar as medidas de Fotoluminescência, ao Prof. Dr. Fenelon M. L. Pontes pelas medidas de Difração de Raios-X e utilização da Evaporadora para deposição dos contatos metálicos e aos professores, José H. D. da Silva, Paulo. N. Lisboa Filho e Luis V. A. Scalvi pelos equipamentos multiusuários.

Em especial agradeço ao meu Orientador Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff pelo suporte e dedicação analisando sempre de forma crítica e construtiva os resultados obtidos. Gostaria de agradecer também a minha coorientadora Dr^a. Silvia Letícia Fernandes pela amizade, paciência e principalmente por transmitir toda sua expertise na montagem e análise de Células Solares de Perovskita.

Por fim, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo- FAPESP (processo 2020/04905-1), ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) (CEPID- FAPESP 2013/07296-2) e à CAPES pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento desta dissertação.

A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo - Albert Einstein

GARCIA, L.O. **Estudo e caracterização de células solares de perovskitas de cátions mistos**. 2022. 97 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2022.

RESUMO

Um dos principais obstáculos para aplicação de células solares de perovskita (CSPs) em larga escala é a estabilidade dos materiais de perovskita (PVK) em termos de estrutura cristalina, estequiometria e características optoeletrônicas durante condições operacionais adversas e prolongadas. Os impactos causados pela degradação foram significativamente diminuídos pela engenharia composicional. Ainda assim, existe uma preocupação remanescente decorrente de fatores físicos e químicos dos dispositivos envolvendo migração iônica, presença de defeitos na estrutura PVK e surgimento de comportamentos de histerese. Durante esta dissertação foram realizadas mudanças na proporção dos haletos iodetos/brometos para uma PVK híbrida e diferentes resultados quanto a cristalização, reprodutibilidade e propriedades ópticas do material foram analisados e discutidos. Amostras contendo maior concentração de brometos (17%) apresentaram melhora na eficiência (PCE) chegando a 16,95%, o que pode ser atribuído aos valores de $J_{sc} = 21,69 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 1,03 \text{ V}$ e $FF = 75,65 \%$. Dispositivos sem a presença de brometos por sua vez apresentaram baixa reprodutibilidade, aumento no índice de histerese (0,28) e quedas significativas dos parâmetros fotovoltaicos ($J_{sc} = 14,25 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0,84 \text{ V}$, $FF = 35,67 \%$ e $PCE = 5,22 \%$). A influência do substrato durante a cristalização dos filmes de PVK também foi estudada e observou-se uma diminuição no tamanho dos grãos de acordo com a molhabilidade da solução de PVK e a ETL compacta do dispositivo. O maior número de grãos nas amostras preparadas por *Spin coating* (SC) promoveu um aumento do índice de histerese e queda nos parâmetros fotovoltaicos: $J_{sc} = 22,20 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 1,02 \text{ V}$, $FF = 69,12 \%$ resultando em $PCE = 15,68 \%$. Por outro lado, dispositivos preparados utilizando ETLs depositadas por *Magnetron Sputtering* (RS) apresentaram valores de $J_{sc} = 22,04 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 1,05 \text{ V}$, $FF = 73,42 \%$ e $PCE = 17,00 \%$. A fim de melhorar os resultados das CSPs fabricadas com ETLs depositadas por SC, utilizou-se uma camada passivadora de PMMA resultando em um aumento dos parâmetros dos dispositivos ($J_{sc} = 22,60 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 1,05 \text{ V}$, $FF = 71,78 \%$ e $PCE = 17,04 \%$). Por fim, a substituição do coletor metálico de ouro por uma tinta à base de carbono se mostrou uma estratégia promissora e dispositivos com $PCE = 8,52 \%$ foram obtidos.

PALAVRAS-CHAVES: Células solares, perovskita, cristalização, caracterização elétrica.

GARCIA, L.O. **Study and characterization of mixed cation perovskite solar cells**. 2022. 97 p. Thesis (Master's degree – Post Graduate Program in Materials Science and Technology). UNESP, School of Science, Bauru, 2022.

ABSTRACT

One of the main obstacles to large-scale application of perovskite solar cells (PSCs) is the stability of perovskite (PVK) materials in terms of crystal structure, stoichiometry and optoelectronic characteristics during prolonged and adverse operating conditions. The impacts caused by degradation have been significantly reduced by compositional engineering. However, there are remaining concerns due to physical and chemical factors of the devices involving ionic migration, presence of defects in the PVK structure and hysteresis behavior. During this dissertation, changes were made in the proportion of halides in a mixed cation PVK and different results regarding crystallization, reproducibility and optical properties of the material were obtained and discussed. Samples containing the highest concentration of bromides (17%) showed an efficiency improvement (PCE) reaching 16.95%, $J_{sc} = 21.69 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 1.03 \text{ V}$ and $FF = 75.65 \%$. On the other hand, devices without bromides showed low reproducibility, increase in hysteresis index (0.28) and significant losses in photovoltaic parameters ($J_{sc} = 14.25 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.84 \text{ V}$, $FF = 35.67 \%$ and $PCE = 5.22\%$). The influence of the substrate during the crystallization of PVK films was also studied and a decrease in grain size was observed according to the wettability of the PVK solution and the compact ETL of the device. Higher number of grains could be observed for samples prepared by spin coating (SC) which promoted an increase in hysteresis index (0.14) and a decrease in the photovoltaic parameters ($J_{sc} = 22.20 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 1.02 \text{ V}$, $FF = 69.12 \%$ and $PCE = 15.68 \%$), when compared to the devices containing ETL deposited by Magnetron Sputtering (RS) ($J_{sc} = 22.04 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 1.05 \text{ V}$, $FF = 73.42 \%$ and $PCE = 17.00 \%$). In order to improve these results, a passivating layer of PMMA was applied to improving the electrical parameters of the CSPs based on ETL_SC ($J_{sc} = 22.60 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 1.05 \text{ V}$, $FF = 71.78 \%$ and $PCE = 17.04 \%$). Finally, the replacement of the gold metallic electrode by a carbon ink proved to be promising and devices with $PCE = 8.52\%$ were obtained.

KEYWORDS: Solar cells, perovskite, crystallization, electrical characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Configuração padrão de uma célula sensibilizada por corante.....	18
Figura 2: Aumento de eficiência das células solares ao longo dos anos.	19
Figura 3: (a) Estrutura 3D padrão para perovskitas ABX ₃ (b) fator de tolerância vs. tamanho relativo dos principais substituintes utilizados no sítio A de perovskitas halogenadas.....	21
Figura 4: Variação dos níveis de energia conforme a substituição de íons halogeneto na perovskita MAPbX ₃	22
Figura 5: Configurações de dispositivos de células solares de perovskita convencionais: (a) estrutura (n-i-p) mesoporosa, (b) estrutura plana (n-i-p) e (c) estrutura plana (p-i-n).....	25
Figura 6: Diagrama de bandas e principais processos envolvidos no funcionamento das CSPs: 1-Absorção de fótons e geração de carga, 2- Transporte de carga, 3- Extração de carga pelos eletrodos.	26
Figura 7: Ilustração simplificada de como as mudanças na distribuição iônica podem levar à manifestação de histerese em curvas J-V quando as interfaces são imperfeitas, facilitando as perdas por recombinação de carga.....	31
Figura 8: Estágios da segregação de fases em perovskitas mistas.	33
Figura 9: Formação de CsPbBr ₃ devido à baixa concentração de DMSO.	36
Figura 10: Filmes de perovskita em tratamento térmico após processo de deposição por <i>spin coating</i>	38
Figura 11: Estrutura molecular MeO-PACz.....	39
Figura 12: Estrutura molecular PCBM.....	40
Figura 13: Estrutura molecular BCP.	40
Figura 14: Métodos de deposição das camadas compacta e mesoporosa: (a) ETL_RS e (b) ETL_SC.	42
Figura 15: Imagem ilustrativa da configuração dos dispositivos montados e caracterizados nesta dissertação (a) configuração p-i-n (b)configuração n-i-p (c) configuração n-i-p com camada passivadora de PMMA.	44
Figura 16: Métodos de preparação para CSPs utilizando eletrodos de carbono.	45
Figura 17: Representação esquemática do processo de difração, respeitando a lei de Bragg.	46
Figura 18: Curva JxV característica de uma célula solar.	50
Figura 19: DRX para perovskitas com diferentes proporções de brometo.	53

Figura 20: MEV com aumento de 10.000x e <i>insets</i> com aumento de 50.000x para filmes de perovskitas mistas.....	55
Figura 21: Microscopia de Força Atômica de filmes de PVK para uma área de 4 μm x 4 μm	57
Figura 22: Espectros de absorção e obtenção do <i>band gap</i> pelo método <i>Tauc</i> de perovskitas mistas.....	58
Figura 23: Espectros de emissão de fotoluminescência antes e após 3 minutos de iluminação a 200 mW/cm^2 e comprimento de excitação de 350 nm.	58
Figura 24: Curvas J-V para CSs de perovskitas mistas.....	59
Figura 25: Dados estatísticos de reprodutibilidade dos dispositivos montados.	61
Figura 26: DRX para filmes de PVK crescidos em ETL_RS e ETL_SC.	63
Figura 27: Imagens MEV com 50.000 vezes de ampliação de: (a) Nb_2O_5 RS, (b) Nb_2O_5 SC, (c) PVK em ETL_RS, (d) PVK em ETL_SC, imagem ilustrativa ângulo de contato para (e) PVK em ETL_RS e (f) PVK em ETL_SC.	64
Figura 28: Imagens de AFM de (a) Nb_2O_5 RS, (b) Nb_2O_5 SC, (c) filmes de PVK sobre ETL_RS e (d) filmes de PVK por cima da ETL_SC.....	66
Figura 29: Valores de J_{sc} , V_{oc} , FF e eficiência obtidos para uma média de 11 dispositivos utilizando ETL_RS e ETL_SC, onde R representa valores para o sentido reverso e D, sentido direto.....	67
Figura 30: Curvas J-V (a) ETL_RS (b) ETL_SC.....	67
Figura 31: Melhores curvas J-V para (a) Nb_2O_5 RS (b) Nb_2O_5 SC.....	69
Figura 32: EQE e densidade de corrente das melhores CSPs utilizando ETL_RS e ETL_SC.	69
Figura 33: (a) Curvas J-V para CSPs utilizando ETL_SC com PMMA (b) imagem esquemática dos processos de recombinação de um dispositivo com e sem PMMA como camada passivadora, (c) Valores de J_{sc} , V_{oc} , FF e eficiência obtidos para dispositivos utilizando ETL_SC com PMMA.....	71
Figura 34: Curva J-V (sentido reverso) para CSPs utilizando eletrodos de Carbono tratados por IR 70°C e em chapa aquecedora (<i>hot plate</i>) 120°C.	73
Figura 35: Parâmetros fotovoltaicos células com eletrodo de Carbono no sentido reverso. ..	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Massas utilizadas para o preparo de 2,6 mL da solução 1 e 0,7 mL da solução 2. .	36
Tabela 2: Proporção volume x volume para o preparo de 1 mL de solução.	37
Tabela 3: Parâmetros de DRX e tamanho médio dos cristalitos para diferentes composições de perovskita.	54
Tabela 4: Comprimentos de absorção e <i>band gap</i> de filmes de PVK mistas.....	59
Tabela 5: Parâmetros Fotovoltaicos e erro relativo das células solares produzidas para os sentidos direto (D) e reverso (R) de varredura.	61
Tabela 6: Parâmetros de DRX utilizados na equação de <i>Scherrer</i> e tamanho médio de cristalitos para filmes PVK sobre diferentes ETLs.	63
Tabela 7: Ângulo de contato da solução de $\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3 - 4:1$ DMF/DMSO em ETL_RS e ETL_SC.....	65
Tabela 8: Média dos parâmetros fotovoltaicos para células utilizando $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ como ETL e índice de histerese para esses dispositivos.	68
Tabela 9: Média dos parâmetros fotovoltaicos para células utilizando ETL_SC com PMMA como ETL e índice de histerese para esses dispositivos.	70
Tabela 10: Média dos parâmetros fotovoltaicos para o sentido reverso de CSPs utilizando eletrodos de carbono.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS

ACN- Acetonitrila

AFM- Microscopia de Força Atômica

BCP- 2,9-Dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Batocuproína)

CB - Clorobenzeno

CSPs- Células Solares de Perovskita

DMF- Dimetilformamida

DMSO- Dimetilsulfóxido

DRX- Difração de Raios X

EQE- Eficiência Quântica Externa

FF- *Fill Factor* (Fator de preenchimento)

FTO - Óxido de Estanho dopado com Flúor

J_{sc} - Densidade de corrente de curto-circuito

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

MeO-2PACz- Ácido (2- (3,6-Dimetoxi-9H-carbazolil-9- etil) Fosfônico

PCBM- Éster metílico do ácido [6,6] -fenil- C_{61} -butírico

PCE- *Power Conversion Efficiency* (Eficiência de conversão de energia)

PL- *Photolumescence* (Fotoluminescência)

PV- *Photovoltaic* (Fotovoltaico)

PVK - Perovskita

SAM - *Self- Assemble Monolayer*

SC - *Spin coating*

RS- *Reactive Magnetron Sputtering*

UV- Vis- Ultravioleta- Visível

V_{oc} -Tensão de circuito- aberto

SUMÁRIO

1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1. Perovskita	20
2.2. Configuração das células solares de perovskita.....	24
2.3. Interfaces entre PVK e as camadas de transportes de cargas.....	25
2.4. Camadas transportadoras de elétrons (ETL)	26
2.5. Camada transportadora de buracos (HTL).....	29
2.6. Histerese, light soaking e segregação de fases.....	30
2.7. Comercialização e desafios futuros	34
3. METODOLOGIA.....	36
3.1. Preparo de perovskitas mistas.....	36
3.2. Montagem dispositivos p-i-n.....	38
3.2.1. Preparação do substrato	38
3.2.2. Camada transportadora de buracos (htl).....	39
3.2.3. Camada transportadora de elétrons (etl)	40
3.2.4. Camada passivadora (bcp)	40
3.2.5. Contato metálico (au)	41
3.3. Montagem dispositivos n-i-p.....	41
3.3.1. Camada transportadora de elétrons (etl)	41
3.3.2. Camada passivadora (pmma).....	43
3.3.3. Camada transportadora de buracos (htl).....	43
3.4. Eletrodo de carbono	44
3.5. Técnicas de caracterização morfológica e estrutural.....	45
3.5.1. Difração de raios x (drx)	45
3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (mev).....	47
3.5.3. Microscopia de força atômica (afm)	48
3.5.4. Espectroscopia ultravioleta- visível (uv-vis).....	48
3.5.5. Fotoluminescência	49

3.5.6. Ângulo de contato	50
3.6. Caracterização elétrica.....	50
3.6.1. Curvas de tensão (v) vs. Corrente (j).....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1. Dispositivo p-i-n: Impactos da substituição de íons brometo no funcionamento de Células Solares de Perovskita.....	53
4.2. Dispositivos n-i-p: Influência do método de preparação da ETL compacta no tamanho dos grãos dos filmes de perovskitas mistas $\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$	62
4.3. Eletrodos de carbono (C)	72
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	75
6. REFERÊNCIAS	77
INFORMAÇÕES ADICIONAIS	93
Trabalhos apresentados em eventos científicos.....	93
Artigos em fase de submissão	93
Microscopia eletrônica de varredura TiO_2	93
Lista de solventes e reagentes.....	94

1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Em 1839, Edmund Becquerel foi o primeiro a converter a luz do sol em eletricidade e em 1873, Willoughby Smith descobriu a fotocondutividade do silício (Si). Estes marcos permitiram a Charles Fritts propor o primeiro projeto de célula fotovoltaica baseada em Si. Entretanto apenas com a teoria proposta por Albert Einstein, a qual explica como a luz libera elétrons de um material geralmente metálico, os fenômenos descritos até então puderam ser compreendidos ¹⁻³.

Alguns anos se passaram e só após o desenvolvimento de métodos mais apurados para o processamento de Si, como por exemplo o proposto por Jan Czochralski para crescimento de Si monocristalino, foi permitido aos laboratórios Bell dos Estados Unidos apresentarem o primeiro sistema fotovoltaico (do inglês, *Photovoltaic*, PV) a base de Si com eficiência de conversão de energia (*Power Conversion Efficiency*, PCE) de 4,5%, estabelecendo-se assim, a tecnologia PV. Desde então, materiais com propriedades PV e dispositivos montados a baixo custo de produção vem sendo estudados e desenvolvidos como fonte de geração de energia alternativa aos combustíveis fósseis amplamente utilizados ^{4,5}.

O mercado global para a produção de módulos solares é altamente diversificado. Embora as tecnologias a base de Si cristalino sejam predominantes por oferecem estabilidade a longo prazo (superior a 21 anos), outros fatores como rigidez, complexidade na fabricação e custo elevado de processamento da matéria prima são um incentivo para a busca de novos materiais que combinem eficiência a longo prazo por preços mais acessíveis^{6,7}.

Neste âmbito, Células Solares de Perovskita (CSPs) são a mais recente e promissora tecnologia desenvolvida na área PV pois, não requerem técnicas de processamento sofisticadas. CSPs podem ser preparadas por solução através de diferentes técnicas de deposição por impressão, além de não necessitarem de elevadas temperaturas de tratamento, permitindo que sua deposição seja realizada em substratos flexíveis, conferindo ao dispositivo uma maior leveza associada a um baixo custo de produção⁸.

Além disso, por possuírem níveis de energia e *band gap* ajustável, as perovskitas (PVK) podem ser aplicadas em dispositivos eletrônicos como diodos emissores de luz e lasers. Apesar do excelente desempenho dos dispositivos preparados utilizando estes materiais, as PVK ainda sofrem problemas de instabilidade em condições prolongadas de operação, o que diminui

drasticamente o tempo de vida útil das CSPs utilizando estes materiais, sendo este um dos fatores limitantes para sua comercialização^{9,10}.

Sendo assim, a presente dissertação teve como objetivo o desenvolvimento de filmes de PVK de cátions e haletos mistos com diferentes proporções de brometo incorporados na estrutura $\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{1-y}\text{Br}_y)_3$ em atmosfera de nitrogênio (H_2O e $\text{O}_2 < 0,1\text{ppm}$) aplicados em CSPs de configuração invertida (p-i-n) e mesoporosa (n-i-p) a fim de se obter CSPs de maior eficiência e estabilidade. Foram investigados os impactos na cristalização dos filmes de PVK sobre diferentes camadas de transporte produzidas por *spin-coating* e *sputtering reativo*. Por fim, como trabalho adicional é apresentado um estudo envolvendo a substituição do contato traseiro geralmente metálico por eletrodos de carbono.

.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Uma célula solar é um dispositivo elétrico comparado a um diodo de junção p-n que converte energia luminosa em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico. A incidência de luz no material gera pares de buraco- elétron que são separados, transportados e coletados nos eletrodos do dispositivo, resultando assim, na geração de corrente¹¹.

A tecnologia solar PV possui três gerações e várias delas já estão disponíveis ou a caminho da produção em larga escala. As células de primeira geração são as células tradicionais baseadas em *wafers* de Si. Células de Si monocristalino são mais caras do que as células de Si policristalino, no entanto, apresentam maior PCE, sendo 26,7% para Si monocristalino e 23,3% para Si policristalino em escala laboratorial. Mesmo apresentando eficiência menor, as células de Si policristalino têm melhor desempenho quando há mais luz solar difusa no ambiente e em conjunto essas duas tecnologias representam atualmente 95% do mercado PV global¹¹.

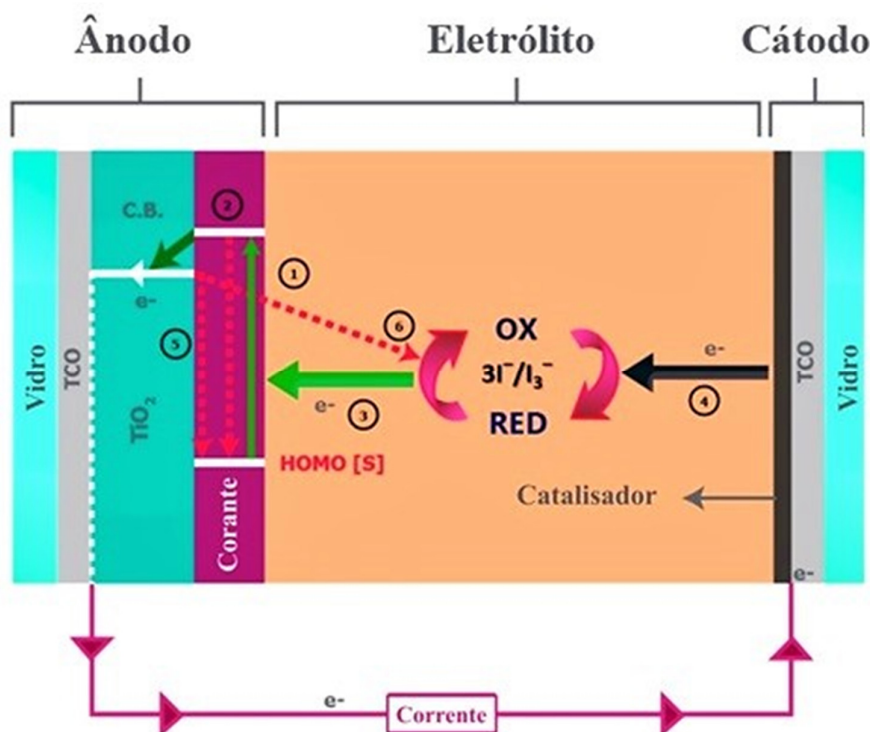
Em seguida, representando a segunda geração, tem-se dispositivos a base filmes finos baseados em células feitas de Si amorfo, CdTe (Cádmio telúrio) e CIGS (Seleneto de cobre, índio e gálio). Esses dispositivos apresentam maior *band gap* e menor taxa de degradação quando comparadas a primeira geração. Todavia, a escassez do índio e a toxicidade do cádmio, por exemplo, dificultam sua produção em larga escala^{12,13}.

Marcando o surgimento da terceira geração, em 1991 Grätzel e colaboradores apresentaram as primeiras células solares sensibilizadas por corante (do inglês *Dye Sensitized Solar Cells*, DSSC). No entanto, estes dispositivos deixaram de ser explorados devido à baixa eficiência e a natureza instável dos dispositivos por conta da presença de um eletrólito líquido¹⁴.

As DSSCs apresentam um ânodo, tradicionalmente fabricado em um vidro de óxido condutor transparente (TCO) como óxido de estanho dopado com flúor (FTO) que serve de substrato para uma camada transportadora de elétrons mesoporosa de dióxido de titânio (TiO₂). Essa camada mesoporosa é revestida por uma monocamada de corante baseada em sensibilizadores de rutênio ou outros compostos orgânicos. Além disso, esses dispositivos apresentam um eletrólito líquido contendo um mediador redox, como I⁻/ I₃⁻ junto com outros aditivos, incluindo um solvente orgânico para realizar a troca de elétrons durante a operação da célula. Por fim, o cátodo é composto por uma camada de material catalisador, usualmente platina (Pt) ou carbono, sobre um substrato de TCO. O cátodo, também conhecido como contra

eletrodo, é responsável por receber elétrons de circuitos externos os quais reduzem o íon tri-iodeto de volta para o íon iodeto por meio de um processo de transferência de carga^{15,16}. A figura 1, apresenta a configuração básica de uma DSSC.

Figura 1: Configuração padrão de uma célula sensibilizada por corante.



Fonte: Adaptado Iftikhar et al., 2019.

Esforços continuaram para aumentar a eficiência desses dispositivos, em 2012 a PVK de Iodeto de chumbo Metil-amônio (MAPI) foi utilizada em substituição ao eletrólito líquido em conjunto com a camada transportadora de buracos, a molécula orgânica Spiro-OMeTAD, o que não só melhorou a eficiência do dispositivo (9,7 %), mas representou uma melhora significativa de estabilidade^{17,18}.

Para que qualquer tecnologia PV se aproxime do limite de eficiência teórico estabelecido por Shockley e Queisser de 33% para junções p-n, os dispositivos devem ser projetados não apenas para a coleta eficiente dos portadores foto gerados, mas também para a extração eficiente de corrente¹⁹⁻²¹.

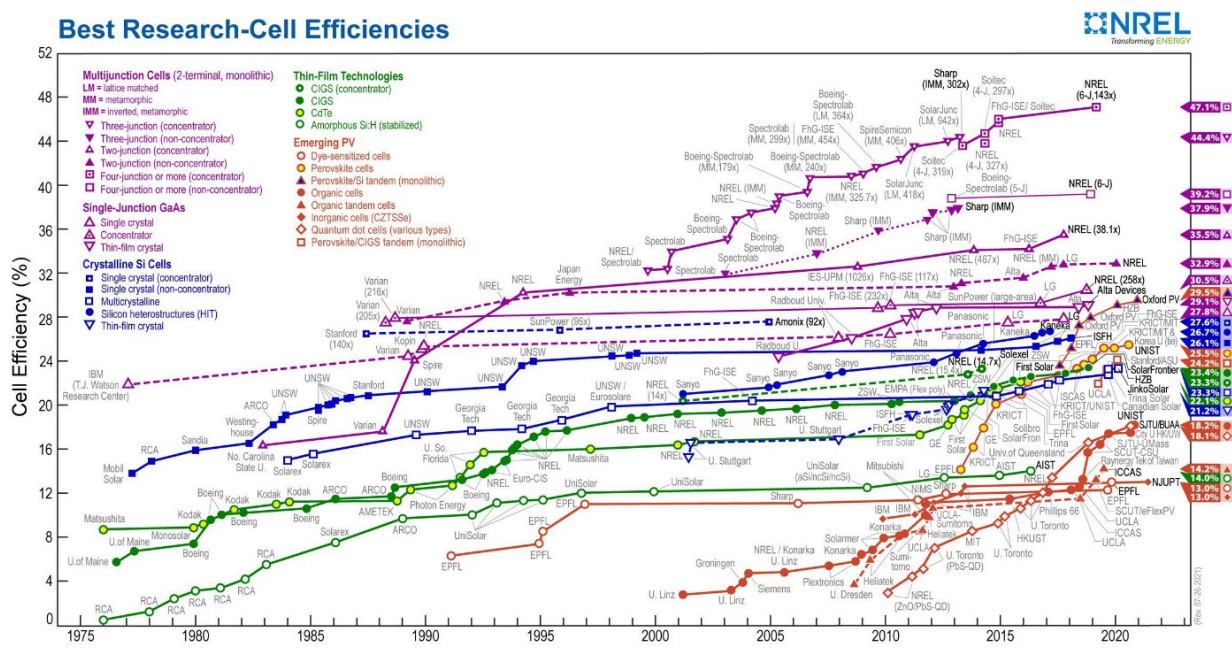
Como mencionado, o primeiro desafio para obtenção de um dispositivo de alto desempenho é a extração eficiente de portadores. Uma vez que isso seja alcançado, a absorção

da luz incidente se torna o fator limitante para a eficiência do dispositivo. Uma boa absorção de luz se manifesta na corrente de curto-circuito (J_{sc}) e mais importante um aumento em sua tensão de circuito aberto (V_{oc}) (e, portanto, a tensão de operação do dispositivo)²¹.

Uma vez que a camada ativa do dispositivo é responsável pela absorção da luz e geração de portadores de carga, este material deve apresentar coeficiente de absorção elevado, boa mobilidade de elétrons e tempo de meia vida dos portadores adequado. Seguindo estas diretrizes, os materiais de PVK são considerados candidatos eminentes para a nova geração de dispositivos PV²².

A enorme capacidade das Células Solares de Perovskita (CSPs) é evidente a partir do aumento rápido na eficiência de conversão de energia (PCE) de 9,7% para 25,5% em um curto período de tempo para dispositivos em pequena escala, e 29% em arquiteturas tandem de PVK/Si, enquanto outras tecnologias como Silício e filmes finos levaram quase 30 anos para apresentar tamanho desenvolvimento. A figura 2 apresenta o desenvolvimento das tecnologias PV ao longo dos anos e suas atuais eficiências em escala laboratorial^{23–25}.

Figura 2: Aumento de eficiência das células solares ao longo dos anos.



2.1.Perovskita

As PVKs caracterizam-se por possuírem alta mobilidade de elétrons ($800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)²⁶, longo comprimento de difusão dos portadores (superior a $1 \text{ }\mu\text{m}$)²⁷, comportamento de transporte de carga ambipolar, alto coeficiente de absorção (maior do que 10^5 cm^{-1}), baixa energia de ligação dos éxcitons (menos de 10 meV)^{28,29}, longa vida útil dos portadores excedendo 300 ns ³⁰, *band gap* ajustável, baixa velocidade de recombinação de superfície³¹, tolerância a defeitos estruturais e fácil ajuste dos limites de grão^{9,32}. Essas propriedades tornam os materiais de PVK promissores em diversas aplicações nas áreas da eletrônica como LEDs, fotodetectores e células solares^{33–35}.

Para aplicação PV, as PVK mais utilizadas são híbridas orgânicas-inorgânicas com estrutura ABX_3 , onde A é um cátion orgânico monovalente de fórmula R-NH_3^+ ou inorgânico como Cs^+ e Rb^+ , B é um metal divalente do grupo 14 da tabela periódica (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}), e X um íon halogeneto (I^- , Cl^- , Br^-)³⁶.

A estabilidade da estrutura PVK é determinada empiricamente por dois fatores adimensionais, sendo eles o fator octaédrico (μ) que representa a razão entre o raio iônico do cátion divalente (r_B) e o raio do ânion halogenado (r_X), e o fator de tolerância de Goldschmidt (t) representando a proporção dos comprimentos de ligação de A – X e B – X em um modelo esférico ideal. Estes dois fatores são apresentados nas equações (1) e (2)³⁷.

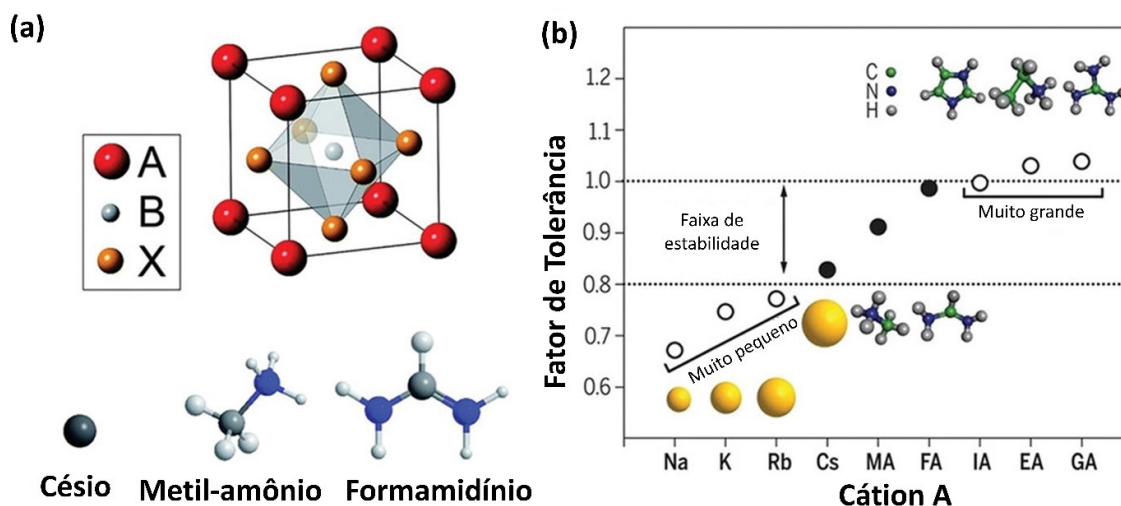
$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (1)$$

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2)$$

Para perovskitas halogenadas, esses parâmetros estão normalmente nos seguintes intervalos: $0,44 < \mu < 0,90$ e $0,81 < t < 1,11$. Embora uma estrutura perovskita 3D cúbica ideal tenha um valor de $t = 1$, o material de perovskita ainda mantém uma estrutura cúbica 3D estável para o intervalo de $0,89 \leq t \leq 1$. Valores mais baixos de $t \leq 0,89$ tendem a formar estruturas tetragonais ou ortorrômicas e valores mais altos $t \geq 1$ tendem a formar a estrutura hexagonal. Ambas as estruturas descritas são menos simétricas que a estrutura cúbica conferindo assim, instabilidade ao material^{37,38}.

Os principais cátions orgânicos utilizados no sítio A são o Metil-amônio CH_3NH_3^+ (MA^+) e o Formamidínio $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA^+); como exemplo de componentes inorgânicos, Césio (Cs^+) e Rubídio (Rb^+) são escolhidos devido ao seu tamanho. Cátions maiores, como Etil - amônio (EA^+), podem ser usados, no entanto, a estrutura de PVK passa de três dimensões (3D) para duas dimensões (2D), impactando diretamente as propriedades do material^{33,39,40}. A figura 3 apresenta a estrutura cúbica de PVK, os principais cátions utilizados e seu impacto na estabilidade da estrutura.

Figura 3: (a) Estrutura 3D padrão para perovskitas ABX_3 (b) fator de tolerância vs. tamanho relativo dos principais substituintes utilizados no sítio A de perovskitas halogenadas.



Fonte: Adaptado Kothandaraman et. al., 2020.

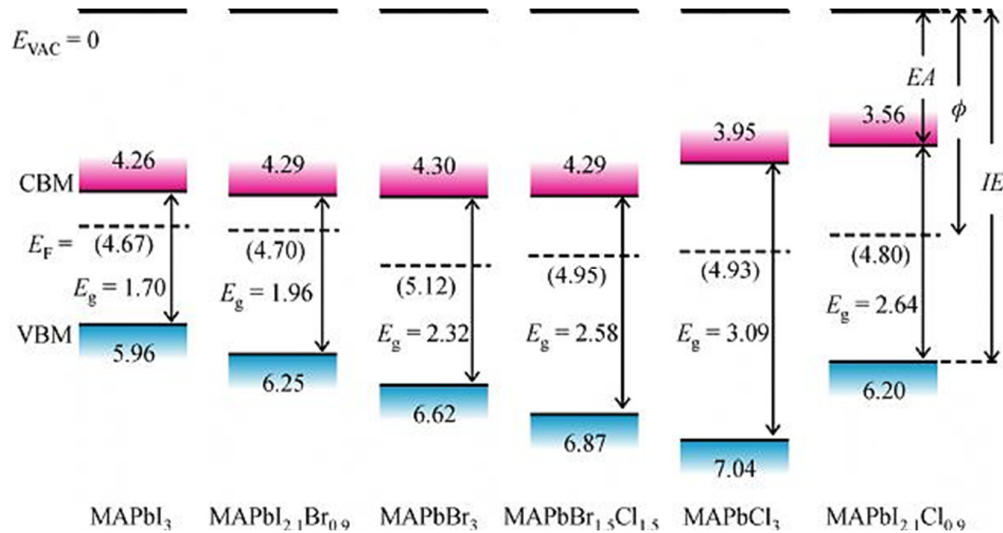
Metil-amônio (MA^+) e Formamidínio (FA^+) são os cátions mais usados em CSPs, no entanto, perovskitas contendo apenas um destes cátions não são termodinamicamente estáveis em temperatura ambiente sendo necessária a adoção de procedimentos especiais de preparação e modificações de composição para a estabilização da estrutura^{41,42}. Estudos experimentais e teóricos sugeriram uma mistura de MA-FA como alternativa para compostos de perovskita. Entretanto, essa mistura pode ainda acarretar instabilidade a longo prazo, pois os novos compostos se transformam em fases não PVK que são mais estáveis a temperatura ambiente. Além disso, é relatado que perovskitas à base de MA sofrem decomposição/evaporação química do cátion orgânico e movimentação iônica sob iluminação ao longo do tempo^{33,43–45}.

Como alternativa as limitações descritas, estudos incorporando cátions inorgânicos como Césio (Cs^+) e Rubídio (Rb^+) e adotando diferentes proporções para os cátions orgânicos

apresentaram melhora de estabilidade e desempenho das CSPs. A incorporação de Cs^+ em específico, pode reduzir a densidade de defeitos, a taxa de recombinação de portadores e aumentar a resistência a radiação ultravioleta e a umidade dos filmes de PVK melhorando a estabilidade dos dispositivos⁴⁶⁻⁴⁸.

Embora o PCE e a estabilidade possam ser melhorados alterando a composição química das perovskitas e sejam observadas mudanças nas faixas de absorção desses materiais por conta das substituições em A^+ , ajustar o tamanho do ânion X^- também pode promover alterações significativas no *band gap* e cristalização da camada absorvedora⁴⁹. Enquanto *gaps* menores ($\sim 1,5$ eV) são vantajosos para alcançar alta densidade de corrente, fótons com energias superiores são perdidos resultando em uma diminuição na tensão dos dispositivos. Como alternativa a substituição parcial ou completa de iodeto por brometo ou cloreto na perovskita MAPI_3 por exemplo, permite que o *band gap* passe de 1,5 eV para 2,3 eV para MAPbBr_3 e 3,09 eV para MAPbCl_3 ^{50,51}, como mostra a figura 4.

Figura 4: Variação dos níveis de energia conforme a substituição de íons halogeneto na perovskita MAPbX_3 .



Fonte: Retirado Wang S. et, al., 2018.

Como observado na figura 4, a substituição total ou parcial de I^- por Br^- e Cl^- pode modificar o *band gap* da PVK, influenciando diretamente a tensão de circuito aberto (V_{oc}) do dispositivo. Para perovskitas contendo apenas Cl^- ou Br^- o aumento significativo nos níveis de energia pode resultar na diminuição da faixa de absorção o que diminui a eficiência dos

dispositivos. Além de promover mudanças nas propriedades ópticas, relatos mostram que substituições no sítio X podem promover alterações no tamanho dos grãos, rugosidade e condutividade dos filmes de PVK^{49,52-54}.

Uma vez escolhida sua composição, o método de deposição e cristalinidade dos filmes de PVK apresentam grande influência na obtenção de CSPs de alta eficiência. A deposição de filmes densos e uniformes de PVK sem buracos e com grãos grandes contribui para uma absorção mais eficiente de luz e melhor transporte de portadores, garantindo células eficientes^{55,56}. Vários métodos foram desenvolvidos para preparar filmes de perovskita de boa qualidade, como o *spin coating*, com uma ou duas etapas de deposição^{57,58}, a deposição a vácuo⁵⁹, a deposição a vapor⁶⁰ e a engenharia de solventes. Dentre eles, a engenharia de solventes em conjunto da deposição por *spin coating* em 1 etapa é um dos métodos mais eficazes para a preparação de filmes densos e uniformes⁶¹.

Os solventes não apenas dissolvem os solutos, mas também participam do crescimento da perovskita influenciando a taxa de nucleação, crescimento dos grãos e retardando o tempo de reação durante a formação dos filmes. A maioria dos sistemas de solventes implementados na literatura para deposição de perovskitas mistas utiliza uma mistura de solventes polares apróticos como dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF) capazes de dissolver os precursores de perovskita^{62,63}.

Em função da sua capacidade de coordenação para formar fases intermediárias estáveis, com o complexo de PbI_2 , o DMSO atua tanto como solvente como agente ligante formando a fase intermediária A-Pb-X-DMSO enquanto DMF atua apenas como solvente com uma taxa de evaporação mais alta que o DMSO. Em um estudo publicado por Cai et al, verificou-se que a proporção exata de cada solvente para obtenção de filmes de qualidade pode variar de acordo com os precursores envolvidos, sendo em geral utilizada uma proporção 60-40% DMF:DMSO⁶⁴.

Devido aos diferentes pontos de ebulição dos solventes utilizados, eles não podem evaporar simultaneamente em baixas temperaturas, o que tem um grande efeito na formação dos filmes. A fim de resolver este problema, a adição de um anti-solvente não polar, miscível com a mistura de solventes utilizada mas insolúvel com os precursores de PVK, como o clorobenzeno (CB), promove a evaporação rápida dos solventes e induz a rápida cristalização formando filmes densos e uniformes reduzindo a densidade de defeitos nos limites dos grãos e nas superfícies dos filmes de PVK, promovendo o bom funcionamento elétrico dos dispositivos^{56,65,66}.

2.2. Configuração das células solares de perovskita

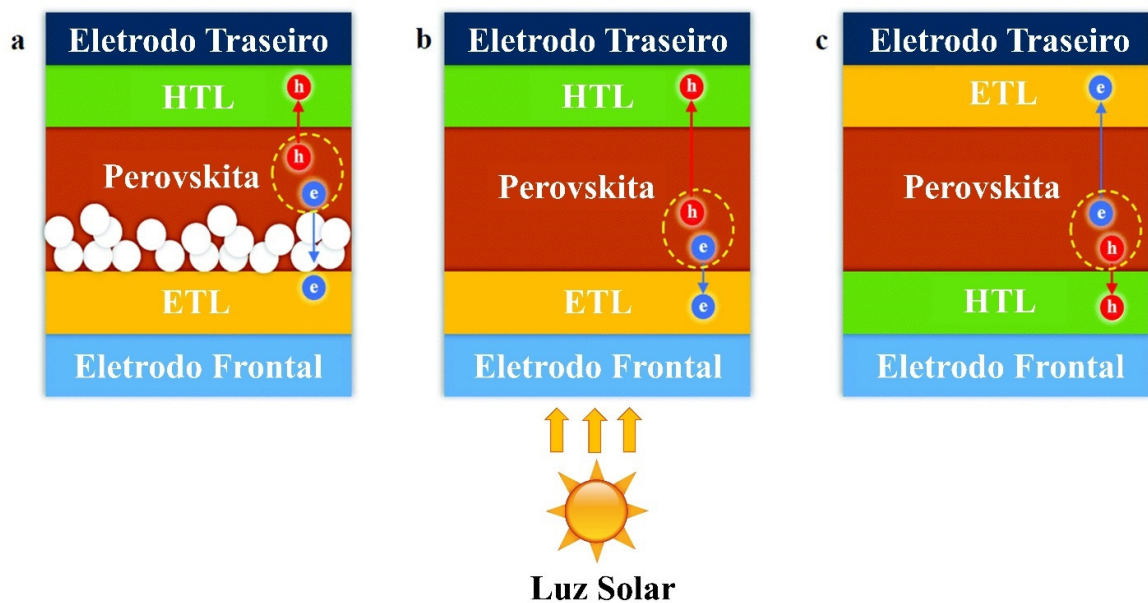
Numa célula solar de perovskita, a camada de PVK é sanduichada por um semicondutor tipo -p e outro do tipo -n. Assim, CSPs podem ser classificadas como estruturas regulares (n-i-p) e invertidas (p-i-n), dependendo de qual material de transporte (elétron / buraco) está presente na parte de baixo da célula, isto é, o material que entrará em contato primeiro com a luz incidente. A escolha da configuração é um dos fatores mais importantes para avaliar o material a ser utilizado nas camadas que compõe o dispositivo, e influencia diretamente o desempenho geral das CSPs^{67,68}.

Essas duas estruturas básicas, n-i-p e p-i-n, podem ainda ser divididas em duas categorias: estruturas mesoscópicas e planares. A estrutura mesoscópica incorpora uma camada mesoporosa entre a PVK e o condutor de carga, enquanto a estrutura planar consiste em todas as camadas planas. Além disso, existem ainda estruturas onde as células solares de perovskita são formadas sem uma das camadas de transporte. Este tipo de dispositivo foi testado e descrito na literatura apresentado menor desempenho e estabilidade⁶⁸.

A estrutura mesoscópica n-i-p convencional foi a primeira a ser testada, derivando da arquitetura tradicional das DSSCs. A montagem do dispositivo começa com um cátodo formado por um substrato de vidro transparente condutor seguido pela camada compacta transportadora de elétrons (ETL). Em seguida são depositadas uma ETL mesoporosa, a perovskita, a camada transportadora de buracos (HTL) e um ânodo metálico para fechar o dispositivo. A arquitetura planar é uma evolução da estrutura mesoporosa, onde a camada de perovskita é sanduichada entre o ETL e o HTL na ausência de uma camada mesoporosa, levando a uma estrutura mais simples^{69,70}.

CSPs invertidas p-i-n, por sua vez, derivam das células solares orgânicas, neste caso o HTL é depositado primeiro, seguido da PVK e depois a ETL. Com este avanço, a configuração invertida p-i-n expandiu as opções de materiais utilizados como HTL, onde até então eram utilizados apenas compostos orgânicos, de modo que óxidos semicondutores passaram a ser utilizados. Além disso, esta configuração possibilita processamento a baixas temperaturas, ideais para o escalonamento e comercialização das CSPs. Em adição, estudos recentes demonstram diminuição significativa em comportamentos de histerese nas CSPs invertidas. A figura 5 apresenta as principais configurações adotadas para montagem de CSPs.^{71,72}

Figura 5: Configurações de dispositivos de células solares de perovskita convencionais: (a) estrutura (n-i-p) mesoporosa, (b) estrutura plana (n-i-p) e (c) estrutura plana (p-i-n).



Fonte: Adaptado Lin et.al., 2020.

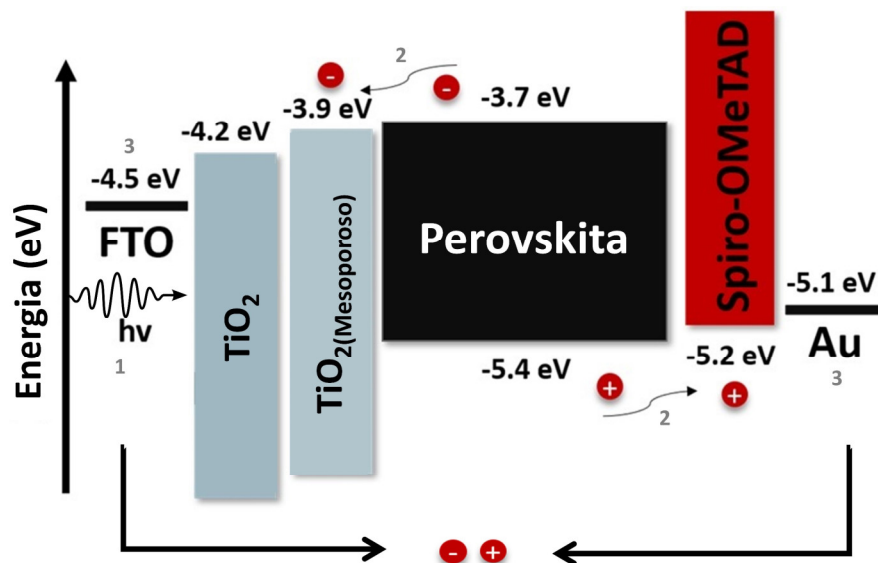
2.3. Interfaces entre PVK e as camadas de transportes de cargas

Assim como a camada ativa desempenha papel fundamental no desempenho de CSPs, as heteroestruturas/ interfaces formadas entre PVK e as camadas de transporte ETL/HTL também⁷³.

O sistema fotovoltaico tem três etapas principais: (1) absorção de fótons seguida pela geração de cargas, (2) transporte de cargas e (3) extração das cargas geradas. Quando a luz solar incide sobre a CSP, a perovskita absorve luz, os éxcitons são gerados e os portadores de carga (elétrons e buracos) são produzidos após a dissociação dos éxcitons. A dissociação do éxciton ocorre na interface entre a camada de perovskita e a camada de transporte de carga, do inglês, *charge transport layer* (CTL). Quando o elétron é separado do buraco e injetado na ETL, ele migra para o ânodo, que é na maioria dos casos formado por um TCO. Simultaneamente, o buraco é injetado na HTL e, posteriormente, migra para o cátodo geralmente metálico. Os elétrons e buracos são coletados pelo eletrodo e contra eletrodo, respectivamente, e transportados para o circuito externo para produzir corrente⁷⁴. Os mecanismos descritos acima

são apresentados na figura 6 para uma configuração n-i-p, porém o mesmo é válido para CSPs invertidas.

Figura 6: Diagrama de bandas e principais processos envolvidos no funcionamento das CSPs: 1-Absorção de fótons e geração de carga, 2- Transporte de carga, 3- Extração de carga pelos eletrodos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o material e a interface, o dispositivo mostra diferenças na geração de carga, transporte de elétrons e mecanismos de recombinação. Em particular, a taxa de transferência de elétrons na interface ETL /perovskita é conhecida por ser mais lenta do que a taxa de transferência de buracos na perovskita / HTL, esta diferença afeta não apenas o comportamento elétrico mas a estabilidade a longo prazo do dispositivo podendo acelerar processos de degradação decorrentes do acúmulo de cargas nas interfaces ^{75,76}.

2.4.Camadas transportadoras de elétrons (ETL)

Para garantir o bom funcionamento e a correta extração das cargas geradas no dispositivo, as ETLs devem possuir (1) boa mobilidade de elétrons para permitir o transporte rápido de portadores, (2) largo *band gap* para garantir transparência e permitir que a maior parte da luz incidente seja absorvida pela camada de perovskita e (3) níveis de energia

compatíveis em relação aos níveis de energia da perovskita para facilitar a transferência de elétrons e bloquear o transporte de buracos da camada PVK⁶⁸.

A ETL deve ainda exibir propriedades como boa estabilidade térmica, baixa ou nenhuma toxicidade e boa resistência a fatores de degradação externos como luz UV, umidade e oxigênio. Além disso, os materiais semicondutores selecionados como ETL nas configurações de célula planar devem ter características antirreflexo para evitar espalhamento de luz, bem como boa absorção, reduzindo assim a transmissão de luz e evitando o contato direto entre a perovskita e o TCO, que tende a causar perda de corrente no dispositivo⁷⁷⁻⁷⁹.

Uma vez que a presença de uma camada mesoporosa facilita a extração de carga pelo aumento da área superficial e do contato de interface entre a camada absorvedora e a ETL, o tamanho das partículas presentes também é crucial para diminuição do acúmulo de cargas nas interfaces do dispositivo^{80,81}. Óxidos metálicos como TiO₂, ZnO, SnO₂, SiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅ podem ser usados como ETL compacto ou mesoporoso e cada material apresenta suas vantagens e desvantagens no aumento de eficiência e estabilidade dos dispositivos⁸²⁻⁸⁵.

Até o momento, o TiO₂ é o ETL mais utilizado em CSPs de estrutura regular (n-i-p), todavia sua instabilidade sob iluminação UV, decorrente da dessorção induzida pela luz de oxigênio adsorvido na superfície do material promove perda de eficiência e acelera os processos de degradação das CSPs^{45,86,87}. Muitas tentativas foram feitas para resolver esse problema, como modificação de superfície de TiO₂ com camadas mais robustas ou filtros de luz UV para impedir que essa parcela de luz alcance o TiO₂^{88,89}.

Além de sua alta reatividade em presença de UV, a preparação dos filmes de TiO₂ geralmente requer temperaturas elevadas de tratamento ($\geq 550^{\circ}\text{C}$) o que pode ser um obstáculo para a comercialização, bem como seu uso em dispositivos flexíveis, pois o substrato não pode suportar temperaturas maiores do que $\sim 150^{\circ}\text{C}$ ^{10,90}.

Embora apresente limitações quanto a instabilidade, CSPs contendo TiO₂ mesoporoso mostram boa eficiência e redução significativa de histerese, quando comparada as contrapartes planares. Visando minimizar os impactos causados pelo uso do TiO₂ mesoporoso, a substituição da camada compacta por óxidos mais estáveis como por exemplo o Pentóxido de Níbio (Nb₂O₅) mostrou aumento na estabilidade e diminuição de histerese⁹¹⁻⁹³.

Os primeiros relatos utilizando Nb₂O₅ como camada de bloqueio em DSSCs apresentaram resultados significativos na diminuição das taxas de recombinação nas superfícies. Tais resultados se devem ao fato de o Nb₂O₅ apresentar maior mobilidade de

portadores e banda de condução 0,1V mais negativa do que o TiO_2 garantindo um melhor alinhamento dos níveis de energia do dispositivo⁹⁴⁻⁹⁶.

Quando utilizado como ETL em CSPs filmes de nióbio apresentam aumento significativo de eficiência podendo chegar a 20% para diferentes métodos de deposição e estabilidade melhorada devido à grande estabilidade térmica e química do material. Outro ponto significativo são estudos utilizando filmes de Nb_2O_5 preparados por solução a baixas temperaturas^{85,97,98}.

Em CSPs de configuração invertida, os ETLs devem apresentar rigorosamente processabilidade de solução a baixa temperatura e serem solúveis em solventes que não dissolvam a PVK, uma vez que são depositados sobre ela, fato que limita muito a escolha de diferentes tipos de materiais. Em geral, fulerenos e seus derivados como o Éster metílico do ácido [6,6] -fenil- C_{61} -butírico (PCBM) são utilizados nessa configuração^{99,100}.

Em 2013, Jeng e colaboradores¹⁰¹ fizeram um estudo sistemático usando três tipos diferentes de ETLs a base de fulereno, em CSPs invertidas. O experimento analisando o desempenho de dispositivos utilizando C_{60} , PCBM e o Bis-aduto de indeno- C_{60} (ICBA) indicou que o PCBM foi o material que apresentou melhor desempenho, de 3,9% de eficiência. A baixa eficiência obtida no estudo foi resultado de filmes de perovskita contendo buracos (*pin holes*) e a utilização de uma camada muito fina de PCBM. Em poucos anos, CSPs utilizando a mesma camada apresentam eficiências acima de 21% e histerese insignificante¹⁰².

Para que eficiências tão elevadas fossem obtidas utilizando PCBM ajustes precisaram ser realizados. Em primeiro lugar, o bom recobrimento do PCBM depende da superfície da perovskita. Por exemplo, a má formação do filme de PVK, em específico filmes com muitos contornos de grãos ou espessura não uniforme, pode facilitar a infiltração e contato do PCBM/HTL ou TCO gerando corrente de fuga no dispositivo. O segundo fator, temperaturas elevadas de deposição do eletrodo metálico podem promover a difusão de átomos promovendo o contato direto entre PVK/ eletrodo curto circuitando novamente o dispositivo¹⁰³.

Como alternativa, a utilização de intercamadas (*buffer layers*) robustas, hidrofóbicas e densas na interface PCBM / eletrodo podem bloquear a permeação de íons durante a deposição dos contatos metálicos, preencher defeitos de superfície e impedir a entrada de água e oxigênio na camada PVK. Como exemplo o estudo apresentado por Chen et al., em 2017, demonstra que a inserção de uma camada extremamente fina de aproximadamente 5 nm de Batocuproína (BCP), melhorou significativamente o desempenho das células solares por meio da formação

de uma interface que diminui o acúmulo de cargas entre PCBM e eletrodo metálico, além de aumentar a estabilidade geral do dispositivo^{100,103–105}.

2.5. Camada transportadora de buracos (HTL)

A HTL nas CSPs tem como função a coleta dos buracos gerados na camada de perovskita auxiliando no transporte até o cátodo, além de bloquear os elétrons. As principais regras para o design de HTLs eficientes são, (1) apresentar alta condutividade e mobilidade de buracos (2) ter níveis de energia compatíveis em relação aos níveis de energia da perovskita para facilitar a transferência de buracos e bloquear o transporte de elétrons da camada PVK e (3) apresentar boa compatibilidade com a PVK em termos de molhabilidade tanto para CSPs n-i-p como p-i-n^{106–108}.

Nesse sentido, o Spiro-OMeTAD é o composto de referência devido ao seu bom desempenho em termos de eficiência, reprodutibilidade e estabilidade. Ao longo dos anos foi observado que o Spiro-OMeTAD necessitava de dopantes como a 4-terc-butilpiridina (TBP) ou bis (trifluorometanossulfonil) imida de lítio (Li-TFSI), para melhorar sua condutividade. No entanto, descobriu-se que o dopante de lítio é prejudicial ao desempenho a longo prazo das CSPs por causa de sua natureza higroscópica e tamanho reduzido^{109–111}.

Além dos dopantes TBP e Li-TFSI, complexos a base de cobalto como tris (2- (1H-pirazol-1-il) -4-terc-butilpiridina) cobalto (III) tri [bis (trifluorometano) sulfonimida] (FK209) também são amplamente utilizados na dopagem do Spiro-OMeTAD. Um estudo recente demonstrou que dopantes a base de cobalto não se limitam apenas em melhorar a condutividade do Spiro por meio de sua oxidação parcial, mas também, agem como protetores da camada PVK reduzindo os centros de recombinação e os danos causados pelo uso de outros dopantes^{112,113}.

Apesar do efeito dos dopantes no aumento de eficiência das células n-i-p, ainda existem limitações, como por exemplo, ao reagir com o Spiro o Cobalto muda a cor da solução, tornando-a mais escura o que resulta em uma maior absorção de luz promovendo perda de eficiência em CSPs invertidas^{113,114}. Como alternativa, materiais inorgânicos como NiO_x, derivados de cobre (CuI, CuSCN, Cu₂O, CuO, CuS), ZnSnS₄, MoO₃, V₂O₅, derivados de grafeno e moléculas orgânicas pequenas transparentes no visível são utilizados^{115–117}.

NiO_x é amplamente utilizado, devido vantagens como, excelente transparência no visível com um *band gap* largo (> 3,5 eV), banda da valência profunda (~5,2 eV), estabilidade térmica e a luz e compatibilidade com processos a baixa temperatura. CSPs p-i-n, construídas

utilizando vários tipos de NiOx preparados por solução ou deposições a vácuo, mostraram desempenhos promissores com histerese insignificante e longa estabilidade térmica^{118–120}.

Atenção especial é dada às propriedades optoeletrônicas dos filmes de NiOx, que dependem fortemente dos métodos de síntese e das condições de tratamento térmico. A baixa condutividade intrínseca do material (10^{-4}Scm^{-1}) e seus defeitos de superfície, que geram filmes com *pin holes* e baixa molhabilidade com a PVK são questões a resolver^{119,120}.

Visando a comercialização futura das CSPs, é crucial manter a simplicidade de processamento e robustez que a configuração invertida proporciona. Além disso, é desejável minimizar a absorção parasitária e usar materiais de baixo custo que sejam adequados para uma variedade de substratos com superfícies arbitrárias e grandes áreas, a fim de expandir os campos de aplicação¹²¹.

Essas ambições poderiam ser facilmente alcançadas utilizando monocamadas auto-organizadas, conhecidas como *Self Assemble Monolayers* (SAMs) como contatos seletivos de carga: as quantidades de materiais necessárias são mínimas, a compatibilidade do substrato é múltipla e o controle do processo é simples, com as moléculas formando autonomamente uma camada funcional em um processo autolimitado por design^{122–124}.

A funcionalização de superfícies com SAMs já é bem conhecida e em 2018 os primeiros SAMs aplicados como HTL em CSPs foram publicados. Estas moléculas ligam-se covalentemente ao óxido condutor transparente (TCO) servindo como substitutos aos HTLs clássicos como NiO_x, mas apenas em 2019 foram obtidos dispositivos com eficiência superior a 20% utilizando apenas SAMs^{125,126}.

O estudo publicado em 2019 por Albrecht S. mostrou que ao substituir o clássico PTAA (Poli- [bis (4- fenil) (2,4,6-trimetilfenil)] amina) por novos SAMs a base de carbazol com diferentes grupos funcionais, apresentaram um PCE máximo de mais de 21% e V_{oc} acima de 1,1 eV. As moléculas identificadas como 2PACz (Ácido [2- (9H-carbazol-9-il) etil] fosfônico) e MeO-2PACz(Ácido [2- (3,6-dimetoxi-9H-carbazolil-9- etil] fosfônico), mostram absorção reduzida no visível em comparação com PTAA, maior seletividade de buracos e medidas de fotoluminescência (PL) mostram que a interface SAM/ PVK não introduz perdas não radiativas^{121,127}.

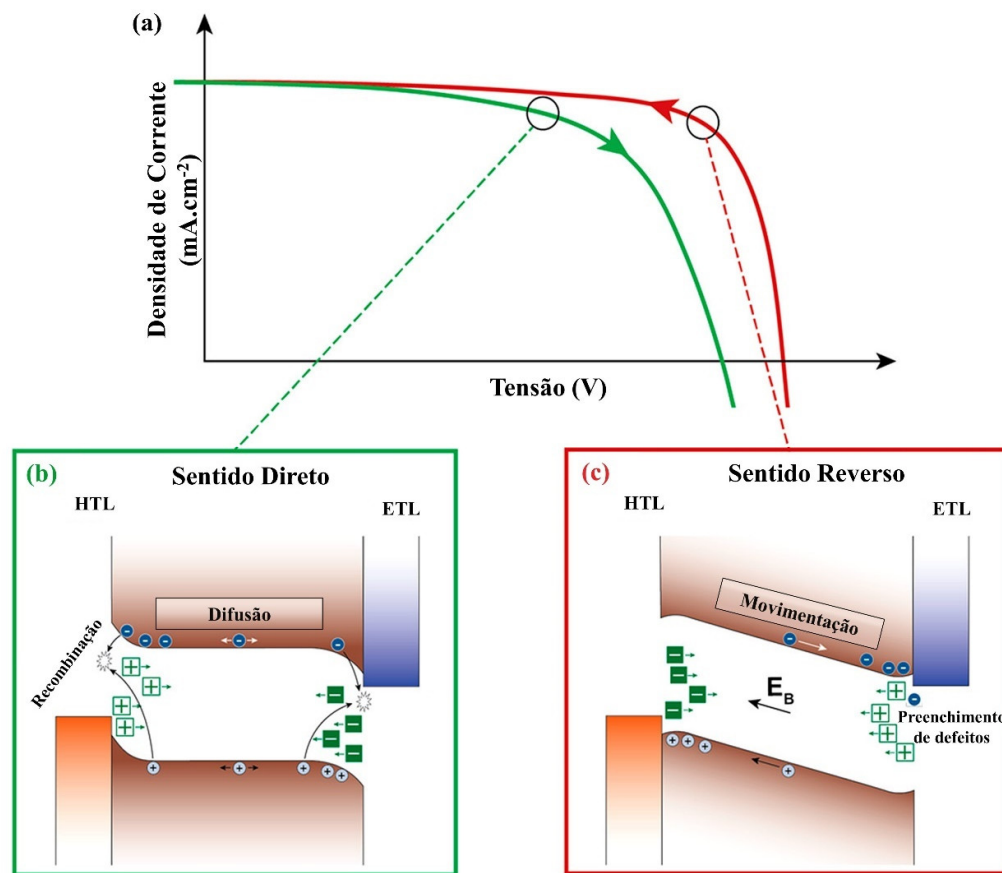
2.6. Histerese, *light soaking* e segregação de fases

Com o aprimoramento contínuo do PCE, o grande desafio atual para as CSPs é manter a alta eficiência de 25,5% obtida em laboratório e excelente estabilidade em condições reais de operação. Para que isso ocorra um conhecimento mais detalhado dos processos físicos e químicos que potencialmente levem a degradação dos dispositivos é fundamental.

Pouco depois das primeiras publicações utilizando células solares de Iodeto de chumbo metil-amônio (MAPI₃) foi observado um comportamento peculiar, em que medidas de tensão – corrente, (J-V), apresentavam resultados diferentes de acordo com a direção de varredura. Este fenômeno ficou conhecido como histerese^{128,129}. Nas publicações iniciais, este comportamento não foi relatado e apenas a varredura de maior eficiência era publicada. No entanto, a diferença de resultados conforme a direção de varredura indicava claramente a ocorrência de mudanças transientes nos dispositivos¹³⁰.

Muito se discute sobre quais fatores levam ao surgimento da histerese e atualmente há um amplo consenso de que CSPs são um sistema dinâmico reativo a iluminação e a presença de campos elétricos externos. Isso significa que, em resposta ao campo aplicado, os íons móveis que compõe a camada PVK irão migrar e reagir lentamente, modificando o campo interno do dispositivo, podendo promover preenchimento de defeitos e/ ou acúmulo de cargas nas interfaces^{131,132}. Para melhor exemplificar este conceito, a figura 7 mostra os possíveis mecanismos que levam ao surgimento de histerese durante as medidas J-V.

Figura 7: Ilustração simplificada de como as mudanças na distribuição iônica podem levar à manifestação de histerese em curvas J-V quando as interfaces são imperfeitas, facilitando as perdas por recombinação de carga.



Fonte: Adaptado Habisreutinger et. al, 2018.

Para uma varredura direta, figura 7 (b), a condição de pré-varredura é uma conexão de curto-circuito entre os dois terminais. O campo embutido que surge impulsiona a redistribuição de espécies iônicas móveis de modo que elas diminuam o campo formado. Consequentemente, os portadores foto gerados dependem da difusão ao longo da maior parte do absorvedor facilitando a ocorrência dos processos de recombinação nas interfaces representado pelas mudanças na curva J-V.

Para uma varredura reversa, figura 7 (c), a condição de pré-varredura é uma polarização aplicada, normalmente $V \geq V_{oc}$ onde o acúmulo de íons nas interfaces aumenta o campo interno. As cargas foto geradas não dependem de difusão, mas a direção para chegar até suas interfaces correspondentes reduz a probabilidade de ocorrência de processos de recombinação radiativa. Além disso, o acúmulo de carga iônica pode resultar em dopagem local das interfaces, o que pode ainda melhorar a injeção de portadores e o preenchimento de defeitos impactando de forma positiva no funcionamento dos dispositivos ¹³².

Um estudo teórico publicado por Lin e colaboradores ¹³³ constatou que a presença de brometo em CSPs MAPbI₃ aumentou as barreiras de difusão das espécies móveis, isto se deve ao fato de que ao substituir íons iodeto por íons brometo tem-se uma compactação da estrutura cristalina. Além disso, o conjunto de uma mistura contendo Cs⁺ e FA⁺, produz íons menos moveis que MA⁺, o que aumenta significativamente a estabilidade da PVK em condições de elevada umidade e temperatura ^{134,135}.

Um estudo recente verificou que a migração de íons é essencial para a auto passivação de defeitos, mas pode ser impedida pela baixa mobilidade de íons ou um baixo número de espécies móveis, como ocorre para PVK contendo concentrações de Cs⁺ e Br⁻ acima de 20%. O estudo demonstrou que a movimentação restrita pode levar à formação de rachaduras nos filmes de PVK. No entanto, um breve tratamento de iluminação (*light soaking*) após a fabricação ajuda a mobilizar íons e alcançar a auto passivação independentemente da composição. Além disso, cada espécie apresenta coeficientes de difusão diferentes que podem variar em ordens de magnitude resultando em discrepâncias durante as medidas de tensão-corrente, o que afetaria o aumento ou diminuição de histerese ¹³⁶⁻¹⁴⁰.

Além de promover possíveis rachaduras nos filmes, altas concentrações de íons brometo podem contribuir para a ocorrência de separação de fases durante a iluminação, formando regiões de maior ou menor *band gap* que a longo prazo degradam por completo a camada de perovskita. Conforme proposto por Knight et al., dentro de uma fase homogênea, a formação de domínios puros em I⁻ ou Br⁻ promove deslocamentos nas bandas de valência do material mudando assim seu *band gap*. Além disso, tais domínios podem atuar como centros de captura de buracos, aumentando os processos de recombinação nas interfaces do dispositivo¹⁴¹.

A etapa seguinte a formação da separação de fases leva a formação de pequenos campos elétricos dentro do material, conduzindo ao aumento da migração de iodeto e brometo e, portanto, levando à segregação de fase macroscópica e degradação do filme de perovskita¹⁴¹⁻¹⁴⁴. A figura 8 apresenta um esquema da formação de domínios ricos em Br⁻ (vermelho) e ricos em I⁻ (verde) durante a iluminação da amostra.

Figura 8: Estágios da segregação de fases em perovskitas mistas.



Fonte: Adaptado de Brennan et al., 2018.

2.7.Comercialização e desafios futuros

Existem três fatores decisivos para a comercialização de um dispositivo solar (1) o desempenho do dispositivo, (2) o custo (3) e sua estabilidade. O avanço na arquitetura dos dispositivos e os processos de fabricação levaram a uma rápida tendência de comercialização das CSPs. Agora, essa tecnologia começa a sair dos laboratórios para o mercado, mas a instabilidade dos dispositivos ainda gera grande dúvida sobre sua viabilidade comercial¹⁴⁵.

Até o momento foram obtidos módulos com 1 ano de estabilidade sob condições reais de operação. E muito vem sendo aprimorado utilizando técnicas de deposição por impressão das camadas que compõe o dispositivo. Muitas iniciativas estão sendo tomadas por centros de pesquisa e empresas com o objetivo de lançar unidades no mercado com eficiência acima de 16% mantendo estabilidade por longas horas de operação, no entanto para a data, 2022, apenas células de tamanho pequeno (0,03-0,2 cm²), garantem tais características, o que não é interessante comercialmente¹⁴⁶⁻¹⁴⁸.

Um objetivo atual é modificar os processos de fabricação para produzir dispositivos em atmosfera ambiente em grandes áreas (10 cm² ou maior), mantendo a mesma eficiência alcançada em dispositivos pequenos, juntamente com reprodutibilidade e estabilidade. Como alternativa, o encapsulamento por resinas epóxi curadas por UV em vez do encapsulamento padrão utilizando vidro convencional apresentou uma diminuição de 375 vezes no vazamento de Pb^{149,150}.

A *Saule Technologies* tem sido capaz de imprimir CSPs com módulos fotovoltaicos leves, flexíveis e semitransparentes com eficiência de 10%. Em 2019, em parceria com a *Skanska* foi instalado no escritório da empresa em Varsóvia, na Polônia, um protótipo de 1,3 x

0,9 metros, contendo 52 módulos PV. Em 2021, inaugurou a primeira fábrica de células fotovoltaicas de perovskita do mundo¹⁵¹.

O padrão de estabilidade mais importante da indústria para uma célula PV é dado pela *International Electrochemical Commissions* (IEC), norma IEC 61215. Esta norma compreende uma série de testes de estresse detalhados e demorados. A observância a norma é requisito mínimo para a confiança dos consumidores e investidores e portanto, a comercialização¹⁵².

Através desta norma, pode-se obter informações relativas à estabilidade de longo prazo e desempenho de módulos solares. Holzhey et al. relatou que o teste padrão de estabilidade mais atual IEC-61215 foi aprovado para as CSPs. Embora CSPs obedeçam a IEC-61215, outros aspectos devem ser levados em consideração, como sua estabilidade mecânica, estabilidade frente a umidade, temperatura, alta tensão e sentido de polarização^{153,154}.

3. METODOLOGIA

Ao longo desta seção serão apresentados todos os procedimentos realizados para o preparo e caracterização das CSPs investigadas. A lista dos reagentes e solventes citados contendo pureza, fornecedor e número CAS para preparação das camadas da célula solar encontra-se nas informações adicionais.

3.1.Preparo de perovskitas mistas

Para a obtenção das perovskitas mistas foram preparadas 2 soluções contendo separadamente iodetos (solução 1) e brometos (solução 2). Como solvente adotou-se inicialmente a proporção 4:1 DMF/DMSO, porém, devido à baixa solubilidade dos íons brometo e rápida formação de CsPbBr_3 , caracterizado pelo aparecimento de um precipitado laranja, figura 9, foi adotada a proporção 1:1 DMF/DMSO para o preparo da solução 2.

A tabela 1, apresenta as massas, molaridade dos íons em solução e proporção de solvente utilizado para o preparo de 2,6 mL da solução 1 e 0,7 mL da solução 2 uma vez que a substituição dos íons halogeneto na estrutura $\text{CS}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ foi realizada adotando a proporção volume/ volume.

Tabela 1: Massas utilizadas para o preparo de 2,6 mL da solução 1 e 0,7 mL da solução 2.

	Reagentes	Massa (g)	Molaridade íons em solução (M)	Proporção DMF/DMSO (mL)
Solução 1	PbI_2	1,438	1,2	4:1
	FAI	0,446	1,0	4:1
	CsI	0,135	0,2	4:1
Solução 2	PbBr_2	0,308	1,2	1:1
	FABr	0,0875	1,0	1:1
	CsBr	0,0298	0,2	1:1

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 9: Formação de CsPbBr_3 devido à baixa concentração de DMSO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a adição do solvente as soluções ficaram sob agitação e temperatura constante de 70°C durante a noite. No dia seguinte, foi preparado 1 mL da mistura de concentração desejada adotando como concentração o volume das soluções 1 e 2 utilizados. Os volumes utilizados para o preparo de diferentes soluções de PVKs mistas são apresentados na tabela 2.

Após ficar sob agitação por aproximadamente 30 min ainda a 70°C a mistura foi filtrada com um filtro PTFE de 0,20 µm. As misturas filtradas foram depositadas ainda quentes por *spin coating* pelo seguinte procedimento: 1000 rpm por 6 segundos seguido por 6000 rpm por 25 segundos, adicionando o anti-solvente, clorobenzeno (CB), 5 segundos antes do final do programa. Por fim, os filmes de PVK foram tratados a 60°C por 2 min para evaporação do solvente e início do processo de cristalização e 120°C por 30 min para completar a cristalização do filme. A figura 10 mostra os filmes de PVK com diferentes proporções de brometo durante o tratamento térmico.

Tabela 2: Proporção volume x volume para o preparo de 1 mL de solução.

Identificação	Perovskita	Solução 1 (mL)	Solução 2 (mL)
0%	$\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{PbI}_3$	1	0
5%	$\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,95}\text{Br}_{0,05})_3$	0,95	0,05

12%	$\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,86}\text{Br}_{0,12})_3$	0,96	0,12
17%	$\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$	0,83	0,17

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 10: Filmes de perovskita em tratamento térmico após processo de deposição por *spin coating*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.Montagem dispositivos p-i-n

3.2.1. Preparação do Substrato

Os substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) 2,2 mm, 7-8 Ohm / Sq FTO TEC 7 – MSE *Supplies* nas dimensões de 2,5cm x 2,5cm (altura x largura) foram corroídos pelo método químico utilizando zinco em pó (Zn) e ácido clorídrico concentrado (HCl) de modo a se obter uma faixa de vidro. A corrosão do FTO é de suma importância para a montagem do dispositivo pois este local será o contato do ânodo quando o ouro for depositado.

Após o ataque químico o FTO foi lavado com água deionizada e detergente *Extran* diluído na proporção 50% v/v em água. Em seguida os substratos foram lavados com água, acetona e isopropanol por 20 min cada em banho ultrassônico.

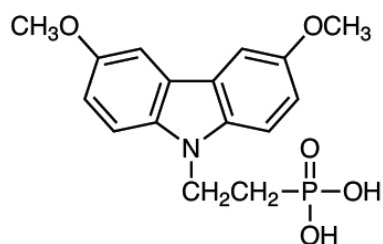
Após o processo de limpeza os substratos foram secos em Nitrogênio (N₂) e levados para a *glove box* da marca MBraun modelo UNIlab Pro pertencente ao Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (LNMD).

A fim de garantir uma maior reprodutibilidade das CSPs produzidas as camadas de transporte HTL e ETL descritas a seguir foram depositadas por *spin coating* em atmosfera controlada (*glove box* - H₂O e O₂ < 0,1ppm) assim como os filmes de PVK. O spin coater utilizado para deposição das camadas descritas foi o da marca Ossila modelo L2001A3.

3.2.2. Camada Transportadora de Buracos (HTL)

Como HTL foi utilizado o ácido (2- (3,6-Dimetoxi-9H-carbazolil-9- etil) fosfônico (MeO-2PACz) da TCI- Chemicals, figura 11. Devido as suas terminações o MeO-2PACz tende a formar uma monocamada de modo que os fosfatos ancorem a PVK depositada logo acima na pilha de camadas do dispositivo. Para facilitar sua identificação a molécula será descrita apenas como SAM do inglês, *self-assemble monolayer* durante os estudos subsequentes.

Figura 11: Estrutura molecular MeO-PACz



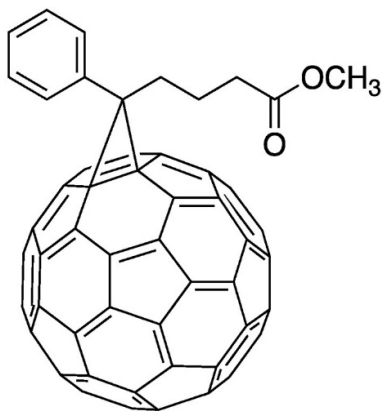
Fonte: TCI- Chemicals.

A Solução estoque de 1 mM contendo 0,35 mg de MeO-2PACz por mL de álcool isopropílico (IPA) foi depositada a 3000 rpm / 30 segundos sobre o FTO seguido de tratamento térmico a 100 °C por 10 min para evaporação do solvente. Devido a boa compatibilidade com o FTO para formação da monocamada foram utilizados apenas 70 µL de solução estoque por deposição.

3.2.3. Camada Transportadora de Elétrons (ETL)

A ETL contendo 20 mg/mL de PCBM (Éster metílico do ácido [6,6] -fenil-C₆₁-butírico – Sigma Aldrich 99,5%), figura 12, ficou sob agitação a 70°C durante a noite a fim de garantir sua completa solubilização. Como solvente utilizou-se CB para que a PVK não dissolvesse.

Figura 12: Estrutura molecular PCBM.



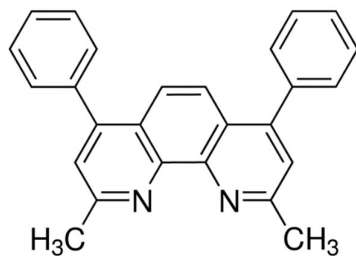
Fonte: Sigma Aldrich.

A camada foi depositada por *spin coating* com a solução de PCBM em temperatura ambiente sobre os filmes de PVK a uma rotação de 1000 rpm/ 20 segundos. Após evaporação do solvente foi depositada uma camada passivadora, do inglês *Buffer layer*, entre a ETL e o contato metálico para um melhor alinhamento das bandas e extração de cargas no dispositivo.

3.2.4. Camada Passivadora (BCP)

Para esta camada utilizou-se a 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Batocuproína-BCP) - Sigma Aldrich, 98%, figura 13. A solução foi preparada utilizando 0,5 mg/mL em álcool isopropílico e depositada por *spin coating* a uma rotação de 4000 rpm/ 60 segundos. Devido sua sensibilidade a altas temperaturas e baixa solubilidade a solução de BCP ficou sob agitação durante a noite em temperatura ambiente (~21 °C).

Figura 13: Estrutura molecular BCP.



Fonte: Sigma Aldrich.

3.2.5. Contato metálico (Au)

O contato metálico de 80 nm de espessura foi feito por evaporação térmica utilizando ouro a uma taxa de $0,2 \text{ \AA} / \text{s}$ nos primeiros 5 nm e $1 \text{ \AA} / \text{s}$ nos 75 nm restantes fechando assim o dispositivo. A espessura foi medida durante a evaporação por um sensor de quartzo da marca *Inficon* modelo SQM 160 acoplado a evaporadora HHV auto 306. A evaporadora sob responsabilidade do Prof. Dr. Fenelon M. L. Pontes encontra-se disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Funcionais Nanoestruturados (LDMFN) do Departamento de Química da UNESP- Bauru

3.3. Montagem dispositivos n-i-p

A fim de investigar a influência da camada compacta ETL na formação dos filmes de PVK foi realizado um estudo adotando 2 rotas de deposição diferentes para o preparo do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) utilizado como ETL compacta em conjunto do dióxido de titânio (TiO_2) como camada mesoporosa, a PVK escolhida foi a de 17% de brometos ($\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$), Spiro-OMeTAD como HTL e contato metálico de ouro.

3.3.1. Camada Transportadora de Elétrons (ETL)

Duas rotas de deposição foram empregadas para formação da camada compacta de Nb_2O_5 . A primeira rota por solução química foi preparada utilizando 25 μL de etóxido de nióbio, 2 mL de álcool etílico P.A. e 40 μL de ácido clorídrico (2 M) para estabilização da solução seguindo os procedimentos descritos anteriormente por Shen et al., 2018⁹⁷.

A mistura ficou 2 h sob agitação em temperatura ambiente, e foi depositada sobre o FTO por *spin coating* a 4000 rpm/30 segundos com uma aceleração de $500 \text{ rpm} \cdot \text{s}^{-1}$, utilizando o

spin coater da marca Laurell modelo WS 400B 6NPP Lite do LNMD. Após o programa de deposição os filmes passaram por um pré-tratamento térmico na chapa aquecedora a 150 °C por 30 min.

A outra técnica de deposição utilizada para formação da camada compacta foi a pulverização catódica por *Magnetron Sputtering*. Os filmes foram depositados usando um alvo de Nb metálico de aproximadamente 3 polegadas de diâmetro (99,9% de pureza) em um sistema Kurt J. Lesker.

A temperatura de deposição e a potência do plasma foram de 600 °C e 240 W, respectivamente. A pressão da câmara foi mantida em $5,0 \times 10^{-3}$ Torr por um fluxo de argônio de alta pureza de 40 sccm e fluxo de oxigênio de 3,5 sccm. O tempo de deposição foi de 3 min para a obtenção de filmes de ~ 100 nm de espessura, sendo esta espessura comparável aos filmes depositados por *spin coating*.

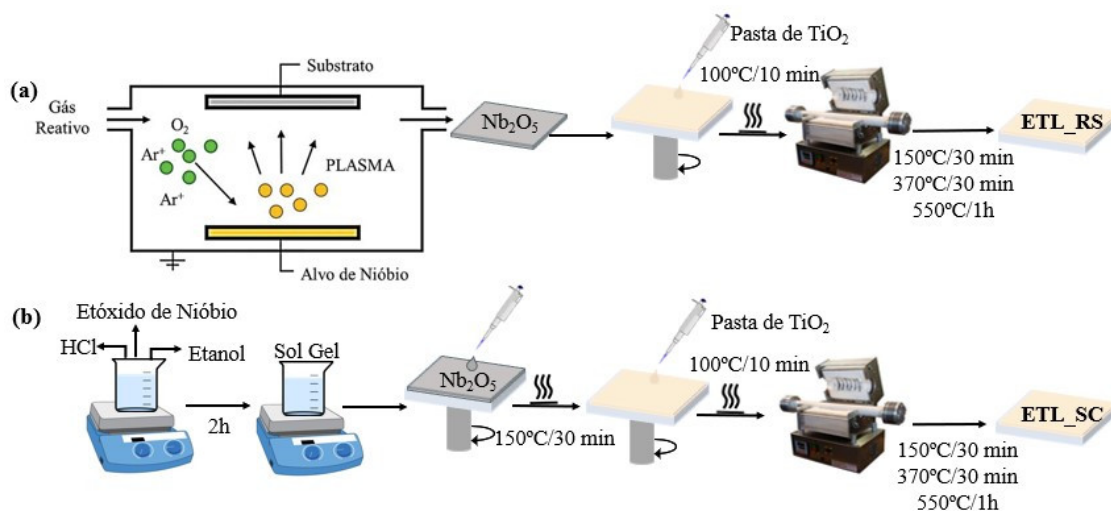
O sistema de *Sputtering* sob responsabilidade do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva fica alocado no Laboratório de Filmes Semicondutores localizado na Central de Laboratórios de Pesquisa (CASCA 1) da UNESP- Bauru e os filmes foram depositados com a ajuda do doutorando Lucas J. Affonso.

Para maior clareza dos resultados apresentados os filmes depositados por *sputtering* foram denominados Nb₂O₅ RS e por *spin coating* Nb₂O₅ SC. Para a camada mesoporosa, foi utilizada uma pasta comercial da Greatcell Solar Materials (30-NRD) de TiO₂ depositada no topo da camadas compactas de Nb₂O₅ RS e Nb₂O₅SC pelo método *spin coating* usando uma solução de 150 mg / mL em álcool etílico P.A. a 3000 rpm por 30 s. Após o programa de deposição os filmes passaram por pré-tratamento em chapa aquecedora a 110°C/10 min para evaporação do solvente.

Após a evaporação do solvente os substratos de FTO contendo as camadas compacta de Nb₂O₅ e mesoporosa de TiO₂ foram tratados termicamente por um programa de 3 etapas a 150 °C/ 30 min, 370 °C/30 min e 550 °C por 60 min sob rampa de aquecimento de 5 °C por min.

Desta forma, as CSPs montadas utilizando as duas camadas, compacta e mesoporosa, serão identificadas como ETL_RS e ETL_SC de acordo com o método de preparação do Nb₂O₅. A figura 14 exemplifica os métodos de deposição para crescimento dos filmes Nb₂O₅ RS e Nb₂O₅ SC, seguido da deposição da camada mesoporosa de TiO₂.

Figura 14: Métodos de deposição das camadas compacta e mesoporosa: (a) ETL_RS e (b) ETL_SC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.2. Camada Passivadora (PMMA)

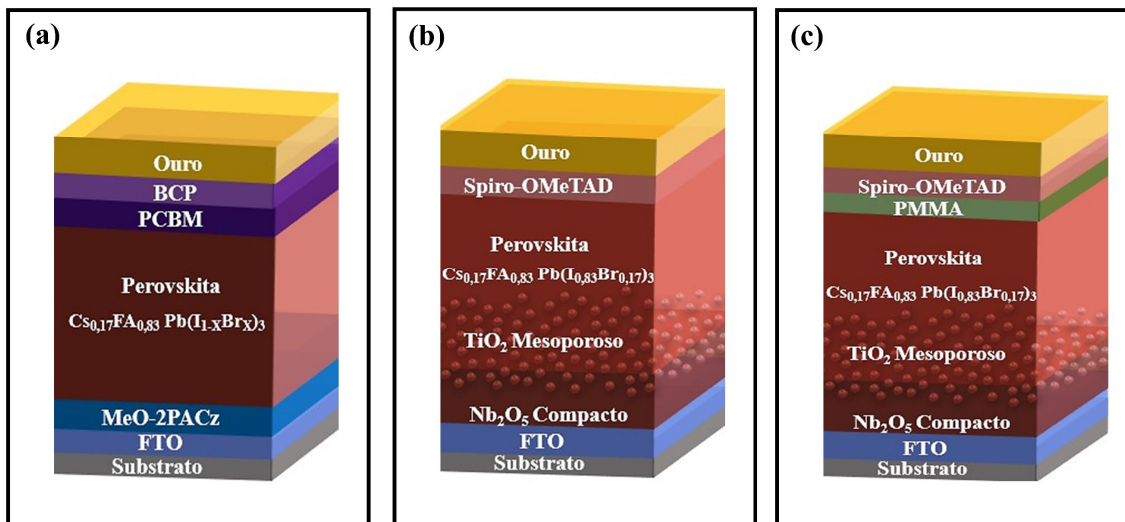
Para os dispositivos contendo a camada passivadora de poli (metacrilato de metila) - PMMA (massa molar $\sim 15\,000$ g/mol) foi preparada uma solução contendo 10 mg de PMMA em 1 mL de CB. A solução ficou sob agitação durante a noite a temperatura ambiente e foi depositada sobre a camada de PVK por *spin coating* utilizando o programa 4000 rpm por 60 segundos, os filmes foram então tratados a 70°C por 30 minutos. Em seguida depositou-se a HTL de Spiro-OMeTAD.

3.3.3. Camada Transportadora de Buracos (HTL)

Para CSPs de configuração regular mesoporosa foi utilizado o Spiro-OMeTAD como HTL. A solução contendo 73 mg de Spiro-OMeTAD em 1 ml de CB dopada com $29\,\mu\text{L}$ de 4-terc-butilpiridina, $29\,\mu\text{L}$ do complexo de cobalto FK209 (300 mg/mL em acetonitrila) e $18\,\mu\text{L}$ de bis (trifluorometanossulfonil) imida de lítio (Li-TFSI) (520 mg/mL em acetonitrila) foi depositada por *spin coating* sobre o filme de PVK usando o programa 4000 rpm por 60 segundos.

A figura 15 representa a configuração final dos dispositivos montados utilizando diferentes camadas de transporte, não são apresentados os diagramas de banda para os dispositivos estudados devido à complexidade das perovskitas estudadas.

Figura 15: Imagem ilustrativa da configuração dos dispositivos montados e caracterizados nesta dissertação (a) configuração p-i-n (b) configuração n-i-p (c) configuração n-i-p com camada passivadora de PMMA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4. Eletrodo de carbono

Partindo da configuração n-i-p ETL_SC sem PMMA apresentada na figura 15, o contato metálico de ouro (Au) foi substituído por uma tinta à base de carbono. O eletrodo a base de carbono proveniente da tinta comercial DN-CP01 (*Dyename*) foi depositado por *Doctor Blade* e dois métodos de cura foram empregados.

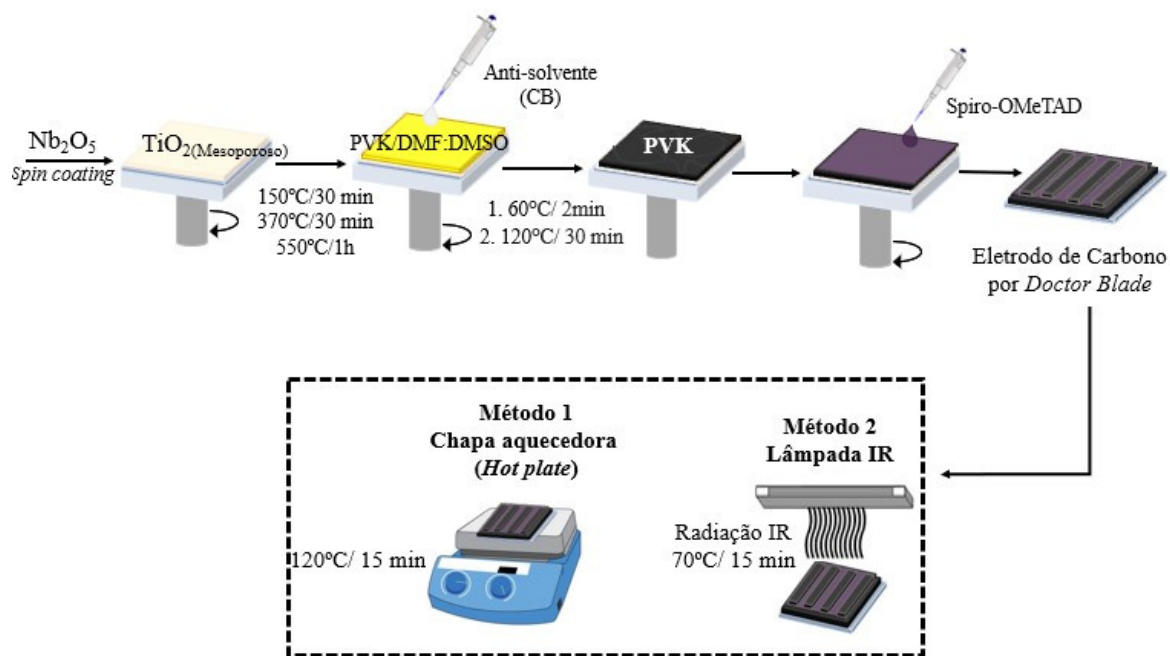
O primeiro método indicado pelo fabricante envolve o tratamento térmico a 120 °C por 15 min em chapa aquecedora¹⁵⁵. O segundo método adotou uma temperatura de 70 °C por 15 min utilizando radiação infravermelha num sistema caseiro montado no LNMD.

O sistema elaborado pelo Dr. Miguel Henrique Boratto e João Pedro Ferreira Assunção, aluno de iniciação científica, utiliza uma lâmpada infravermelha de 800 W de potência, um potenciômetro Dimmer e um amperímetro Hikari Ha-266. A temperatura do sistema é monitorada por um termopar acoplado ao multímetro Hikari Hm 2090.

Para o tratamento dos eletrodos a potência e os valores de corrente e tensão do sistema foram ajustados de modo a se obter a temperatura de tratamento desejada, e após estabilização

térmica do sistema os filmes foram deixados por 15 minutos. A figura 16 é uma representação esquemática dos métodos de preparação para CSPs utilizando eletrodos de carbono.

Figura 16: Métodos de preparação para CSPs utilizando eletrodos de carbono.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5. Técnicas de caracterização morfológica e estrutural

A seguir será apresentada uma introdução sobre as técnicas de caracterização utilizadas e a metodologia adotada para realização das medidas.

3.5.1. Difração de raios X (DRX)

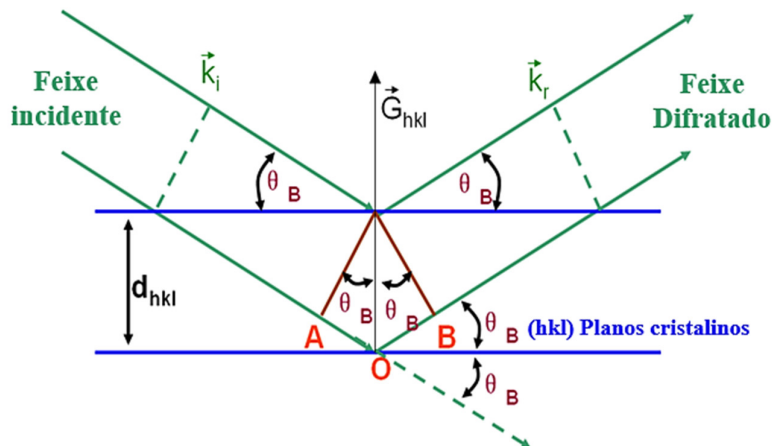
A técnica de difração de raios X (DRX) constitui uma eficiente ferramenta para identificação de fases de substâncias cristalinas. Esta técnica fornece informações sobre o tamanho médio do cristalito e estrutura cristalina da amostra ¹⁵⁶.

Quando um feixe de Raios X com um comprimento de onda na mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas de um material incide sobre ele, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções em forma de radiação pelos elétrons presentes durante sua trajetória. No entanto, os Raios X reemitidos pelos elétrons atômicos em ângulos específicos interferem construtivamente de modo a formarem padrões de difração segundo a Lei de Bragg, equação (3) e figura 17.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3)$$

Onde, o ângulo θ corresponde à metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original do feixe, λ é comprimento de onda dos raios X e d é a distância interplanar entre os planos de difração.

Figura 17: Representação esquemática do processo de difração, respeitando a lei de Bragg.



Fonte: Adaptado Liao, Y., 2006

Estudos demonstram o forte impacto da orientação cristalográfica dos grãos de PVK no desempenho fotovoltaico dos dispositivos. A presença de uma orientação preferencial não só pode promover uma melhor transferência de carga, mas também reduzir a densidade de defeitos, uma vez que filmes com diferentes crescimentos preferenciais favorecem o acúmulo de cargas nos entornos dos grãos¹⁵⁷. Além disso, esta caracterização pode ser utilizada para detecção de fases cristalinas secundárias foto inativas de PVK.

Os filmes de PVK contidos nesta dissertação foram caracterizados utilizando um difratômetro Rigaku MiniFlex 600 (radiação Cu K α com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e taxa de varredura de $0,05^\circ/\text{min}$ para um intervalo 2θ de $5-50^\circ$. O equipamento encontra-se disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Funcionais Nanoestruturados (LDMFN) do Departamento de Química da UNESP- Bauru.

Os difratogramas foram analisados e o tamanho médio dos cristalitos foi estimado pela equação de *Scherrer* (4) para os picos mais intensos ¹⁵⁸.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

Onde D representa o diâmetro médio do grão de cristalito (nm), $K = 0,94$ é a constante de proporcionalidade para a forma esférica da partícula, λ é o comprimento de onda da irradiação de raios X (1,541 Å), β é a largura total na metade do máximo (FWHM) (em radianos) e θ a posição do pico em radianos.

3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O princípio fundamental do MEV é o espalhamento de elétrons quando um feixe de elétrons é incidido diretamente em um material. As interações matéria/elétron resultam em dois tipos espalhamento: elástico e inelástico. No espalhamento elástico não existe uma perda mensurável de energia, onde os elétrons que incidem a amostra são refletidos pela força coulombiana da eletrosfera do material. No espalhamento inelástico, existe uma perda de energia, em forma de raios X e ocorre a geração de elétrons secundários ou interações coletivas com os átomos que compõe a amostra em análise.¹⁵⁹⁻¹⁶¹

Como citado anteriormente, o processo de cristalização das perovskitas é extremamente delicado e envolve aspectos como método de deposição dos precursores, modificação de substrato, dopagem de composição e engenharia de superfície. Filmes de baixa qualidade, apresentando furos e alta rugosidade geralmente levam a uma baixa capacidade de transporte de portadores e elevada taxa de recombinação, o que deteriora drasticamente o desempenho do dispositivo. Em contrapartida, a literatura sugere que filmes de PVK com baixa densidade de defeitos incluindo aumento no tamanho dos grãos e alta cristalinidade apresentam PCE e estabilidade elevados.^{125,162,163}

As imagens MEV apresentadas foram adquiridas em um Microscópio eletrônico de alta resolução (MEV-FEG) MJEOL, modelo JSM-7500F, com software de operação PC-SEM, equipado com detectores de elétrons secundário, retro espalhados e análise química (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS) da marca *Thermo Scientific*, modelo Ultra Dry, com software de operação NSS 2.3. Disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Protocolos em Nanotecnologia do Instituto de Química da UNESP- Araraquara. O tamanho de grão médio dos filmes PVK foi medido usando o software image J para uma média de 50 grãos por amostra.

3.5.3. 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 dominar¹⁶⁴.

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^{165,166}.

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 (CASC 1) da UNESP- Bauru.

Durante a medida adotou-se uma área de 4x4 μm 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.

3.5.4. Espectroscopia ultravioleta- visível (Uv-Vis)

Espectroscopia UV-Vis é uma técnica utilizada para caracterização óptica de materiais, com base nas medidas de transmitância, refletância e absorbância da radiação ultravioleta, passando pelo visível, até o infravermelho próximo. Na espectroscopia de absorção, medimos a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. Isso pode fornecer tanto informações qualitativas como quantitativas sobre a amostra¹⁶⁷.

Para dispositivos PV a técnica permite obter informações importantes em relação a transmitância das camadas que compõe o dispositivo, coeficiente de absorção (α) da PVK e band *gap* (E_g) do material. Lembrando que para dispositivos PV quanto mais elevado o coeficiente de absorção da camada ativa menor a espessura necessária para que ocorra a máxima

absorção dos fótons incidentes, parâmetro este chave para o bom desempenho dos dispositivos.¹⁶⁸

Os espectros de absorção foram coletados no equipamento da *Perkin Elmer*, modelo *Lambda 1050 Uv/Vis/Nir Spectrometer* na faixa de 400-1200 nm no modo transmitância disponível no Laboratório Filmes Semicondutores localizado na Central de Laboratórios de Pesquisa (CASCA 1) da UNESP- Bauru.

Aplicando a lei de *Lambert- Beer* pode-se determinar o coeficiente de absorção (α) por meio da equação 5:

$$\alpha = \frac{2,303 \times Abs(\lambda)}{d} \quad (5)$$

Onde, d representa a espessura do filme e $Abs(\lambda)$ a absorbância em seu ponto máximo¹⁶⁹. Através do coeficiente de absorção *Tauc* apresentou a seguinte relação entre α e o *band gap* (E_g) do material como proposto na equação 6.

$$\alpha \cdot h\nu^\gamma = B (h\nu - E_g) \quad (6)$$

Onde, h é a constante de *Planck*, ν é a frequência do fóton, E_g é a energia do *gap* e B é uma constante. O fator γ depende da natureza da transição do elétron e é igual a 1/2 ou 2 para bandas de transição direta e indireta, respectivamente. Para o método *Tauc*, $(\alpha h\nu)^2$ é plotado em função da energia $h\nu$ e a região linear é ajustada, de modo que o *band gap* seja estimado pela extrapolação deste ajuste.

3.5.5. Fotoluminescência

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^{170,171}.

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 fótons¹⁷².

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.

3.5.6. Ângulo de contato

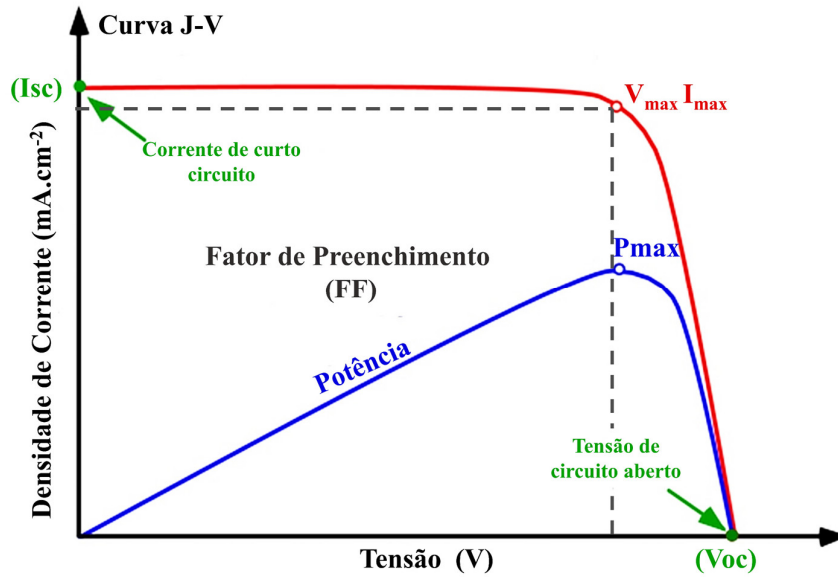
O ângulo de contato se refere ao ângulo que se forma quando a superfície de um líquido entra em contato com um sólido. O valor do ângulo formado depende principalmente da relação que existe entre as forças adesivas entre o líquido e o sólido e as forças coesivas do líquido. Quando as forças adesivas com a superfície do sólido são muito grandes em relação as forças coesivas, o ângulo de contato é menor que 90° , tendo como resultado um maior espalhamento do líquido, sendo este método utilizado para determinar a molhabilidade de superfícies¹⁷³.

Para CSPs o método envolve a colocação de uma gota de solvente sobre o substrato ao qual o filme de PVK irá cristalizar. Ângulos de contato pequenos ($<90^\circ$) correspondem a alta molhabilidade, enquanto ângulos de contato maiores ($>90^\circ$) correspondem a baixa molhabilidade^{174,175}. As medidas de ângulo de contato foram realizadas com o Goniômetro de ângulo de contato Ossila. As medições foram feitas utilizando a solução precursora de PVK em DMF: DMSO (4: 1 v/ v), a mesma utilizada para formar os filmes $\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$.

3.6. Caracterização elétrica

A caracterização elétrica de uma célula solar é realizada por medidas de tensão vs. corrente e fornece informações valiosas a respeito do funcionamento do dispositivo. Por meio da curva $I \times V$ pode-se determinar a corrente de curto-circuito, I_{sc} , a tensão de circuito aberto, V_{oc} , a corrente máxima I_{max} e a tensão máxima V_{max} , o ponto de potência máxima P_{max} , o fator de preenchimento (FF), e a eficiência de conversão de energia da célula, PCE, como apresentado na figura 18¹⁷⁶.

Figura 18: Curva $J \times V$ característica de uma célula solar.



Fonte: Adaptado PV Education.

A corrente de curto-circuito (I_{sc}) é a corrente máxima do dispositivo quando o mesmo se encontra em curto circuito, isto é, quando sua tensão é zero, e ocorre devido a geração e coleta de portadores gerados pela incidência de luz. Para células solares ideais com perda resistiva moderada, I_{sc} e a corrente gerada pela luz são idênticas. Entretanto, em condições reais de operação a I_{sc} poderá ser afetada pela área da célula solar, a potência de luz incidente, o espectro da luz em geral (AM 1.5) e as propriedades ópticas do material¹⁷⁷.

Para remover a dependência da área durante a caracterização de CSPs, o mais comum é utilizar a densidade de corrente (J_{sc}) que leva em consideração área ativa da célula solar e é dada por mA/cm^2 ¹⁷⁷.

A tensão de circuito aberto, V_{oc} , é a tensão máxima para uma corrente zero corresponde a quantidade de polarização direta ou inversa na célula solar. Para uma célula solar ideal com corrente igual a zero o V_{oc} pode ser obtido através da equação (7) e está diretamente ligado ao aumento de temperatura e a I_{sc} e I_0 ¹⁷⁸.

$$V_{oc} = \frac{K_B \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right) \quad (7)$$

O fator de preenchimento, mais comumente conhecido por sua abreviatura "FF", é um parâmetro que, em conjunto do V_{oc} e J_{sc} , determina a potência máxima do dispositivo e pode

ser definido como a razão da potência máxima da célula solar para o produto de V_{oc} e J_{sc} como apresentado na equação (8) ¹⁷⁹.

$$FF = \frac{V_{max}J_{max}}{V_{oc}J_{sc}} \quad (8)$$

Por fim, a eficiência, equação (9) é dada pela razão entre a potência de saída da célula em seu ponto máximo pela potência luminosa incidente. Em geral para espectros AM 1.5 de 100 mWcm⁻².

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{max}J_{max}}{P_{in}} \quad (9)$$

3.6.1. Curvas de tensão (V) vs. Corrente (J)

As curvas de tensão (V) vs. Corrente (J_{sc}) das CSPs produzidas, foram realizadas através do sistema caseiro utilizando um medidor digital Keithley 2400 sob iluminação do espectro AM 1.5G obtido por um simulador solar Newport (Classe AAA, 94023A-U), empregando uma lâmpada de halogênio de tungstênio de quartzo -QTH (10 - 250 W) e filtros, com potência de 100 mWcm⁻². O sistema encontra-se atualmente alocado no Núcleo de Nanotecnologia (LNNano) – UNESP Bauru e é multiusuário,

Todas as medidas foram realizadas a uma velocidade de 0,10 mV/s nas faixas de -0,1 V a 1,1 V para o sentido direto e 1,1 V a -0,1 V para o sentido reverso. A partir das medidas J-V foram obtidos o fator de preenchimento, do inglês, *fill factor* (FF), a eficiência (*PCE*), tensão de circuito aberto (V_{oc}) e corrente de circuito aberto (J_{sc}) pelo programa desenvolvido pelo pesquisador Mirko Congiu durante seu doutorado. O índice de histerese (HI) das curvas J-V foi obtido conforme apresentado na equação (10).

$$HI = \frac{PCE_{Reverso} - PCE_{Direto}}{PCE_{Reverso}} \quad (10)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentadas duas seções contendo os principais resultados para células solares de perovskita montadas nas configurações p-i-n e n-i-p. A primeira configuração (p-i-n) foi escolhida devido a facilidade de processamento, baixo índice de histerese e principalmente elevada reprodutibilidade, o que possibilitou um estudo mais aprofundado dos processos de cristalização e mudanças nas propriedades ópticas dos filmes de PVK com a mudança na proporção de brometos na estrutura.

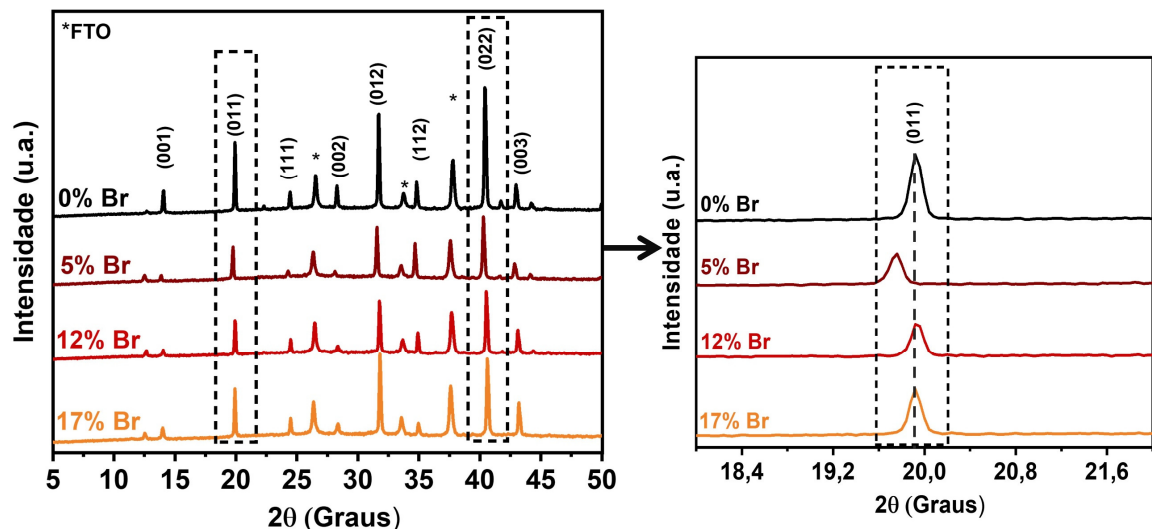
Para estudos com foco no método de deposição da ETL compacta de Nb_2O_5 e eletrodo a base de tinta de carbono foram utilizados dispositivos de configuração n-i-p mesoporosa. Não usou-se células p-i-n devido ao tratamento térmico do óxido de nióbio.

4.1. Dispositivo p-i-n: Impactos da substituição de íons brometo no funcionamento de Células Solares de Perovskita

Uma das principais preocupações ao realizar a substituição de iodeto por brometo na estrutura perovskita é a ocorrência de uma transição de fase cúbica para tetragonal¹⁸⁰. A fim de verificar esta possibilidade realizou-se medidas de DRX, através da qual determinou-se o tamanho médio dos cristalitos para amostras contendo 0, 5, 12 e 17% de brometos para filmes de composição $\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$.

Os difratogramas obtidos são apresentados na figura 19, e o tamanho médio dos cristalitos calculado para os planos (011), (012) e (022) apresentados na tabela 3.

Figura 19: DRX para perovskitas com diferentes proporções de brometo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3: Parâmetros de DRX e tamanho médio dos cristalititos para diferentes composições de perovskita.

	Plano	Posição do Pico (2θ)	FWHM β ($^\circ$)	D (nm)	Média (nm)
0%Br	(011)	19,89	0,15	56,54	51,22± 06,34
	(012)	31,71	0,16	52,92	
	(022)	40,43	0,20	44,21	
5%Br	(011)	19,73	0,13	65,03	53,34± 10,47
	(012)	31,56	0,17	50,13	
	(022)	40,30	0,20	44,84	
12%Br	(011)	19,92	0,14	61,05	51,73± 08,63
	(012)	31,78	0,16	50,16	
	(022)	40,51	0,20	44,00	
17%Br	(011)	19,89	0,15	56,92	50,03± 06,68
	(012)	31,81	0,17	49,58	
	(022)	40,61	0,20	43,58	

Fonte: Elaborado pelo autor.

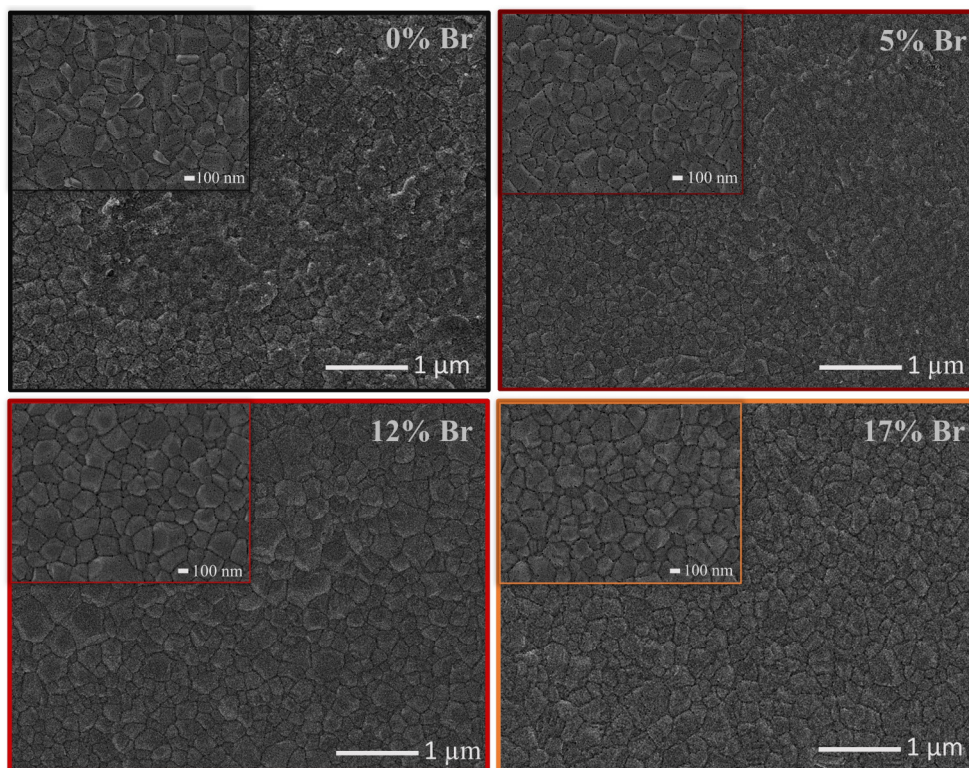
Medidas de DRX apresentaram picos característicos da estrutura cúbica de PVK, α -*phase*, com crescimento preferencial na direção (011) conforme descrito por Rehman e colab.¹⁸¹. Por meio dos difratogramas observa-se a ocorrência de rearranjos estruturais, por exemplo o deslocamento para valores 2θ menores na amostra contendo 5% de Br⁻ seguido de deslocamento para valores 2θ maiores com o aumento do brometo Br⁻ voltando aos valores iniciais da amostra sem a presença de brometos (0% Br⁻).

Mediante aos valores médios obtidos para tamanho de cristalito, tem-se uma tendência no aumento de $51,22 \pm 6,34$ nm para $53,34 \pm 10$ nm para a amostra 5% Br⁻ quando comparada a amostra de 0% Br⁻ seguido novamente de uma tendência na diminuição no tamanho dos cristalitos conforme aumenta-se a proporção de Br⁻ na estrutura PVK chegando $50,03 \pm 6,68$ nm para a amostra de 17%.

É importante ressaltar que mesmo estando dentro do erro relativo das medidas de DRX e tamanho médio do cristalito, os resultados descritos são um indicativo da ocorrência de substituição iônica na estrutura de PVK uma vez que foi observada uma compactação da estrutura cristalina e rearranjos na rede devido ao menor tamanho e maior eletronegatividade do íon brometo em comparação com o íon iodeto^{134,182}.

A seguir, serão apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), figura 20, com aumento de 10.000x e *insets* com imagens utilizando aumento de 50.000x para uma melhor visualização dos filmes e grãos de PVK formados. Imagens de microscopia de força atômica (AFM) serão apresentadas na figura 21, para verificar possíveis mudanças na rugosidade dos filmes de PVK.

Figura 20: MEV com aumento de 10.000x e *insets* com aumento de 50.000x para filmes de perovskitas mistas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 20, apresenta uma tendência na melhora de cristalização e formação dos filmes de perovskita conforme aumenta-se a proporção de Br⁻ na estrutura. Filmes contendo 0% apresentam menor homogeneidade com grãos irregulares sem a presença de contornos bem definidos em algumas regiões. Para esta amostra foram obtidos grãos de aproximadamente $250,10 \pm 88,85$ nm. Para as amostras com a adição de Br⁻ foram obtidos grãos de $257,30 \pm 61,33$ nm para 5 %, $267,51 \pm 68,05$ nm para 12% e $260,69 \pm 66,10$ nm para 17%.

Como observado, os grãos apresentam pequeno aumento ao subir a concentração de Br⁻ de 5% para 12% seguido de uma pequena diminuição no tamanho médio dos grãos para 17%, o que está relacionada a possíveis alterações na dinâmica de cristalização dos filmes.

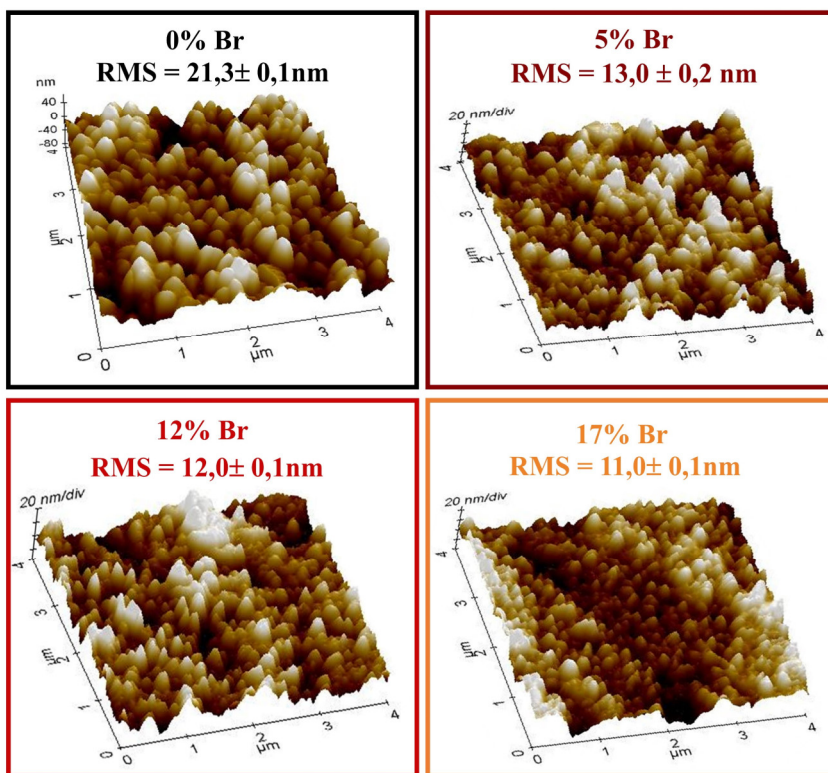
Ao preparar a solução precursora contendo apenas brometos, estando esta solução presente em maior quantidade para a amostra de 17% quando comparada as amostras menos substituídas, foi necessária a realização de mudanças na proporção dos solventes utilizados. A proporção 4:1 DMF:DMSO foi substituída pela proporção 1:1 DMF:DMSO devido a menor solubilidade dos íons Br como descrito na seção 3. Materiais e métodos.

Segundo a literatura, mudanças na dinâmica de cristalização de filmes de PVK com diferentes proporções de haletos de alquila são atribuídas aos efeitos das interações solvente-soluto entre os halogenetos e Pb²⁺. A interação mais forte de DMSO com PbI₂ resulta em uma

ligação Pb-O mais curta (2.386 Å) em comparação com DMF (2.431 Å). Como resultado, a maior capacidade coordenação do DMSO pode contribuir para a formação de uma fase intermediária de PVK mais estável resultando em uma diminuição na taxa de nucleação e crescimento dos grãos de perovskita^{61,183–185}.

Pela técnica AFM, figura 21, há uma diminuição da rugosidade média dos filmes de $21,3 \pm 0,1$ nm para perovskitas sem a presença de Br⁻, para $11,0 \pm 0,1$ nm para filmes contendo 17%. Mesmo apresentando uma pequena redução no tamanho dos grãos quando comparadas as amostras contendo 12% de Br⁻, a rugosidade dos filmes de 17% é menor indicando filmes mais homogêneos e corroborando com os resultados descritos anteriormente sobre formação de uma fase intermediária de PVK mais estável responsável pela alteração na dinâmica de cristalização dos filmes de PVK.

Figura 21: Microscopia de Força Atômica de filmes de PVK para uma área de $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$.

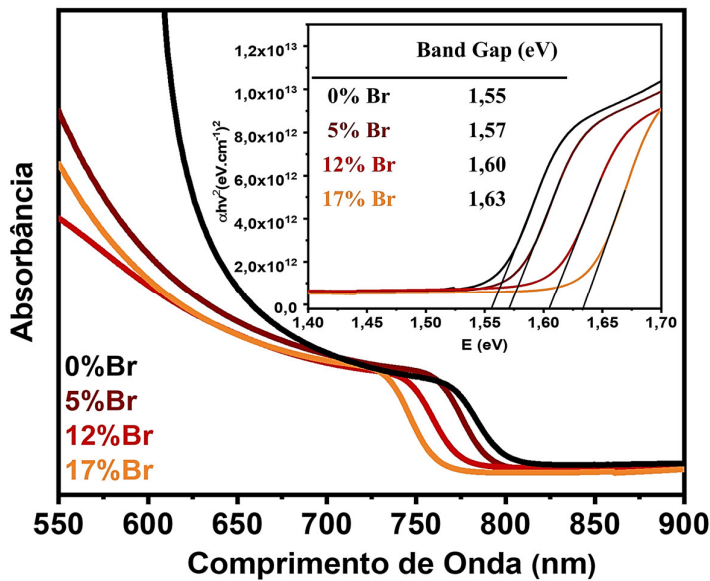


Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de verificar os impactos da substituição iônica nas propriedades ópticas do material foram realizadas medidas de absorção no ultravioleta- visível, figura 22, e

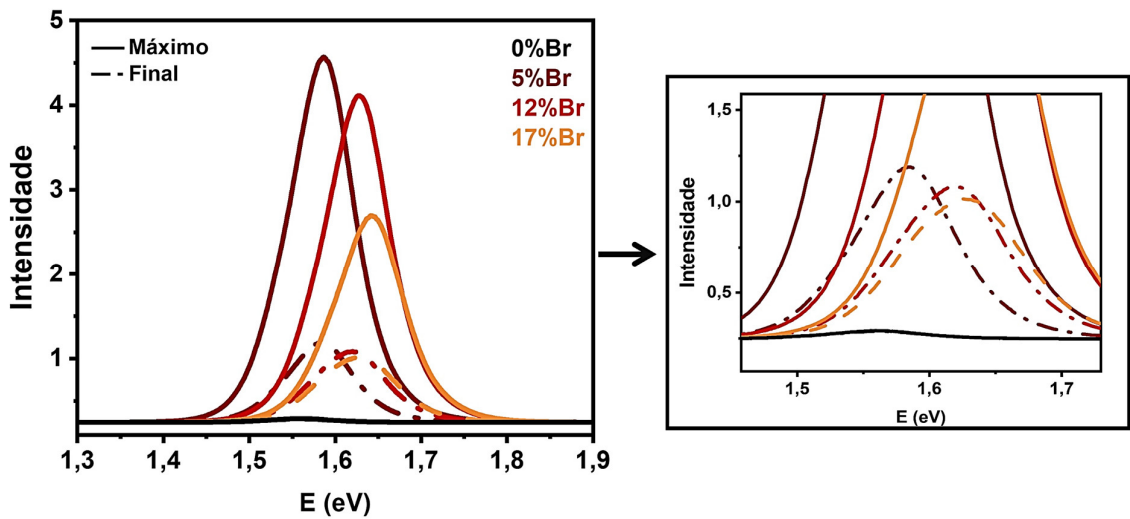
fotoluminescência, figura 23. Através das medidas de UV-Vis foram calculados os *band gaps* dos filmes de PVK pelo método *Tauc*.

Figura 22: Espectros de absorção e obtenção do *band gap* pelo método *Tauc* de perovskitas mistas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23: Espectros de emissão de fotoluminescência antes e após 3 minutos de iluminação a 200 mW/cm² e comprimento de excitação de 350 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros de absorção no UV-Vis dos filmes de PVK apresentaram um aumento na faixa de absorção com o aumento da concentração de Br⁻ resultando assim, no aumento de *band gap* dos materiais. Os valores de absorção e *band gap* determinado pelo método *Tauc* para filmes de diferentes concentrações de Br⁻ são apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Comprimentos de absorção e *band gap* de filmes de PVK mistas.

	Absorção (nm)	Band Gap (eV)
0% Br	815	1,556±0,005
5% Br	819	1,572±0,001
12% Br	800	1,605±0,008
17% Br	769	1,634±0,003

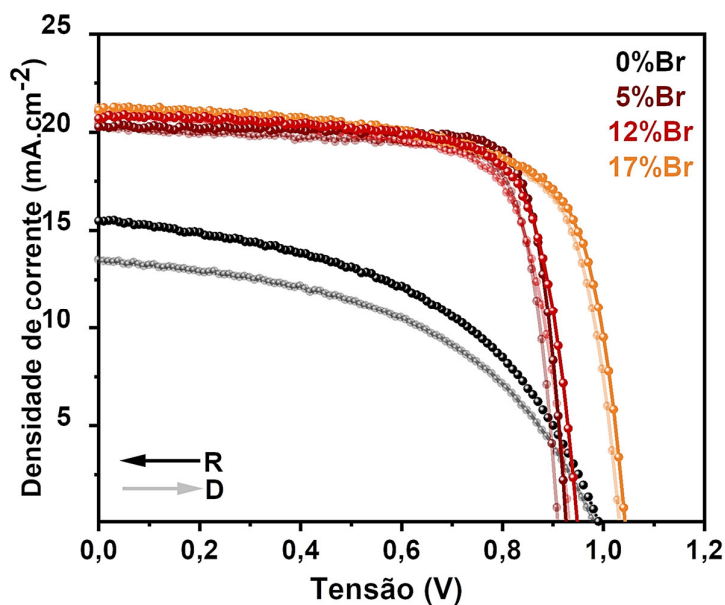
Fonte: Elaborado pelo autor.

As medidas de fotoluminescência para filmes de PVK sobre HTL/FTO apresentaram decaimento de intensidade no espectro de emissão após 3 minutos sob iluminação. O decaimento observado pode ser associado tanto a processos de recombinação quanto segregação de fases. Resultados semelhantes aos observados pelas caracterizações ópticas apresentadas foram descritos por Wheeler e colaboradores onde, através de caracterizações de fotoluminescência avançadas o grupo observou que ao aumentar o conteúdo de Br⁻ na estrutura tem-se um aumento na tensão dos dispositivos por conta do aumento de *band gap*, além da redução no tempo de vida útil dos portadores, de modo que os processos de recombinação dentro do dispositivo aumentam^{186,187}.

Interessantemente a amostra sem presença de íons brometo na estrutura, apresentou fotoluminescência mínima indicando aumento dos processos de recombinação não radiativa, tal resultado está associado a inomogeneidade dos filmes e maior rugosidade como observado pelas técnicas MEV e AFM. Em muitos materiais, incluindo as perovskitas mistas, os limites de grão e as interfaces entre as camadas de transporte e a PVK atuam como centros de recombinação não radiativas, podendo limitar o V_{oc} da célula solar. Para verificar tais hipóteses foram montadas CSPs utilizando os filmes de PVK caracterizados¹⁸⁸.

Os dispositivos montados com perovskitas mistas contendo diferentes proporções de Br⁻ foram caracterizados por medidas de J-V e as curvas obtidas são apresentadas na figura 24.

Figura 24: Curvas J-V para CSs de perovskitas mistas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como discutido anteriormente, o aumento na proporção de brometos poderia impactar negativamente o funcionamento dos dispositivos devido a incidência de maiores processos de recombinação e diminuição na absorção dos filmes por meio do aumento de *band gap*. No entanto, células contendo 17% Br⁻ apresentaram o melhor desempenho e estabilidade. Isso se deve ao fato de que durante o período de operação podem ocorrer fenômenos como reorientação dos cátions presentes na estrutura, polarização induzida por distorções na rede cristalina do material, migração iônica e preenchimento de defeitos diminuindo o acúmulo de cargas nas interfaces^{128,129,189–191}.

Esses processos acarretam mudanças no FF do dispositivo, o qual teve um aumento significativo. Além disso, como esperado, o V_{oc} das células contendo menos Br⁻ é menor, devido a pequena redução de *band gap* dos filmes de PVK, impactando em menor tensão e eficiência do dispositivo. Em relação a J_{sc} , não foram observadas mudanças significativas para os filmes contendo Br⁻, porém a amostra 0% apresenta grande queda na geração de corrente dos dispositivos. Este fenômeno pode ser facilmente explicado pela recombinação das cargas foto geradas.

Além disso, a presença de íons brometo na estrutura pode acarretar em mudanças estruturais metaestáveis e preenchimento de defeitos decorrentes da incidência de luz e aplicação de potencial diminuindo o índice de histerese (HI) dos dispositivos devido ao menor acúmulo de cargas nas interfaces. Para exemplificar tais suposições, a tabela 5 apresenta os

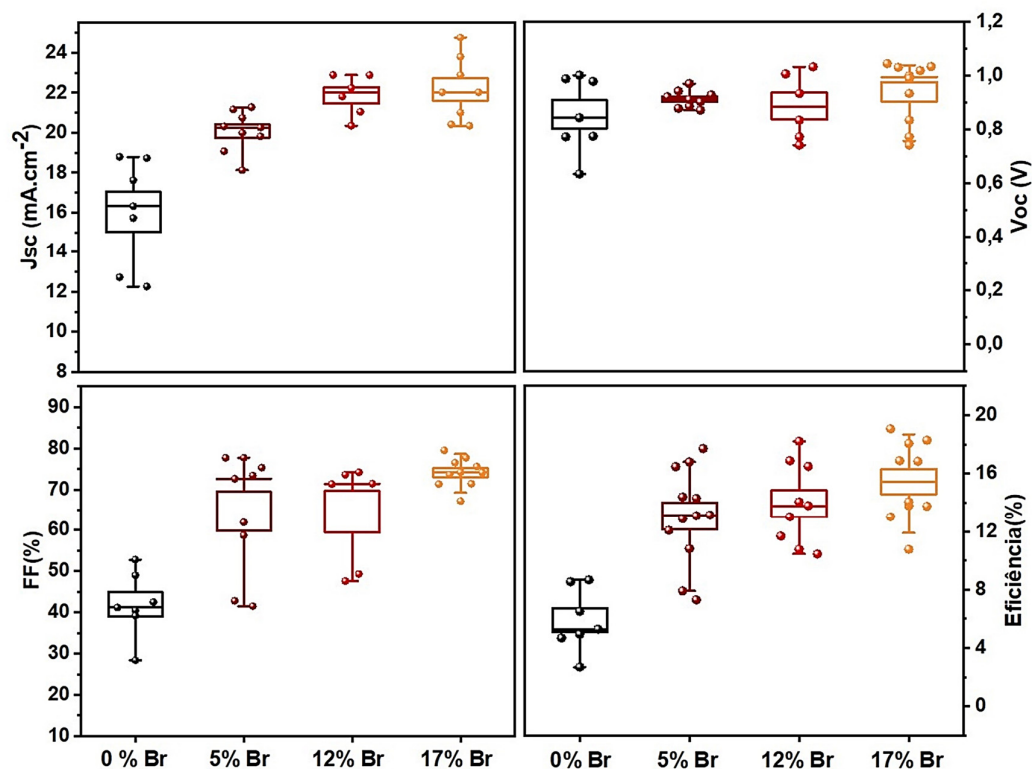
parâmetros fotovoltaicos para os sentidos direto e reverso de varredura. A reprodutibilidade das CSPs analisadas é apresentada na figura 25.

Tabela 5: Parâmetros Fotovoltaicos e erro relativo das células solares produzidas para os sentidos direto (D) e reverso (R) de varredura.

		Jsc (mA.cm⁻²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)	HI
0%	D	16,02±2,67	0,86±0,14	41,94±7,76	5,90±2,15	0,28±0,25
	R	14,25±2,07	0,84±0,14	35,67±16,73	5,22±0,25	
5%	D	20,08±1,00	0,91±0,03	64,62±14,40	11,76±2,60	0,05±0,07
	R	20,25±0,92	0,91±0,03	67,00±13,94	12,37±2,47	
12%	D	21,86±1,02	0,89±0,12	64,56±12,55	12,28±1,55	0,03±0,09
	R	21,30±1,18	0,92±0,08	65,70±11,56	12,79±1,52	
17%	D	22,42±1,52	0,98±0,09	74,88±3,95	16,55±2,31	0,02±0,03
	R	21,69±2,11	1,03 ±0,02	75,65±4,53	16,95±2,36	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25: Dados estatísticos de reprodutibilidade dos dispositivos montados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

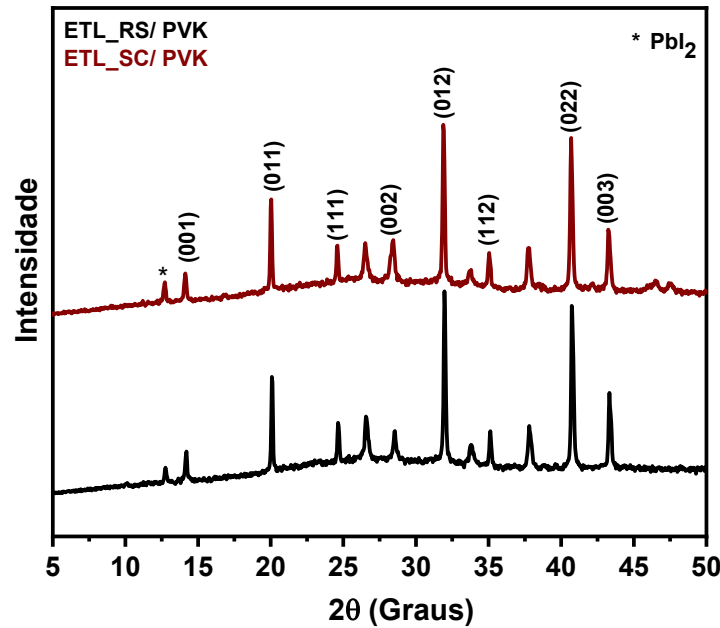
Os resultados apresentados mostram a melhora nos parâmetros fotovoltaicos para amostras contendo 17% Br⁻ com destaque para o aumento de corrente e melhora de FF dos dispositivos, enquanto que o V_{oc} permanece quase inalterado para todas as variações (0-17% Br⁻). Vale ressaltar que a eficiência dos dispositivos melhora significativamente conforme aumenta-se a concentração de brometos devido a diminuição de rugosidade e aumento da homogeneidade dos filmes de PVK diminuindo os centros de recombinação da camada PVK.

4.2. Dispositivos n-i-p: Influência do método de preparação da ETL compacta no tamanho dos grãos dos filmes de perovskitas mistas $\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$

A literatura mostra o grande potencial do pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) em CSPs. Entretanto sua deposição por métodos físicos como *sputtering* reativo envolvem altas temperaturas, vácuo e equipamentos de custo elevado de modo que, nosso grupo busca rotas alternativas de produção através de tintas ou pastas para aplicação deste composto em CSPs, eletrônica impressa e em substratos flexíveis^{92,97,192,193}.

A cristalização de filmes de PVK é conhecida por ser extremamente sensível a mudanças pequenas nas condições de deposição, incluindo o tipo de substrato, temperatura de deposição e molhabilidade ¹⁹⁴. Para entender as mudanças no crescimento e morfologia dos filmes de PVK de fórmula $\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$, sobre filmes compactos de Nb_2O_5 por *Magnetron Sputtering* identificado como RS e *spin coating* - SC por baixo de uma camada de TiO_2 mesoporosa, foram realizadas medidas de DRX, figura 26, com cálculo do tamanho médio dos cristalitos (Tabela 6) e MEV, figura 27.

Figura 26: DRX para filmes de PVK crescidos em ETL_RS e ETL_SC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6: Parâmetros de DRX utilizados na equação de *Scherrer* e tamanho médio de cristalitos para filmes PVK sobre diferentes ETLs.

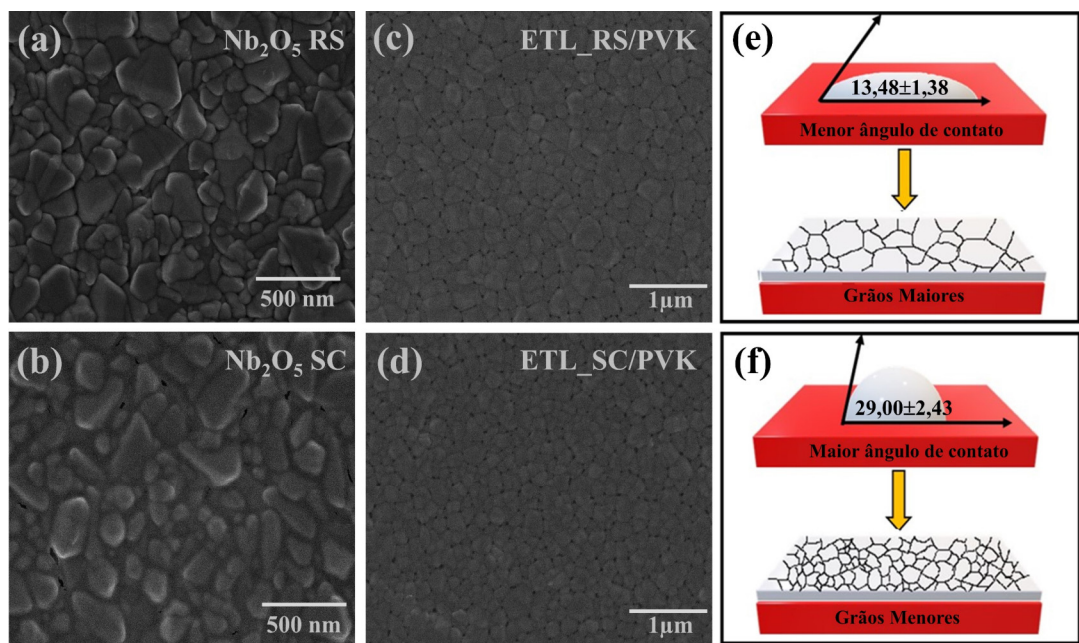
Plano	Posição do Pico (2θ)	FWHM β (°)	D (nm)	Tamanho médio do Cristalito (nm)
ETL_RS				
012	31,98	0,19	45,43	41,87±3,50
022	40,77	0,21	42,13	
003	43,35	0,23	38,06	

ETL SC				
012	31,91	0,20	43,63	31,14±3,50
022	40,70	0,22	40,75	
003	43,29	0,24	36,66	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nenhuma mudança estrutural foi observada por DRX para filmes de PVK depositados sobre ETL_RS e ETL_SC. Ambos os filmes apresentaram picos característicos da fase cúbica com alta cristalinidade, e crescimento preferencial em (012).^{195–197}. Através da equação de *Scherrer* os tamanhos de cristalito (tabela 6) foram estimados usando os planos (012), (022) e (003), apresentando valor médio de 41,87±3,69 nm para PVK em ETL_RS e 31,14±3,50 nm para PVK em ETL_SC.

Figura 27: Imagens MEV com 50.000 vezes de ampliação de: (a) Nb₂O₅ RS, (b) Nb₂O₅ SC, (c) PVK em ETL_RS, (d) PVK em ETL_SC, imagem ilustrativa ângulo de contato para (e) PVK em ETL_RS e (f) PVK em ETL_SC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 27 (a-d) mostra as imagens MEV de vista superior das camadas inferiores de Nb₂O₅ e ETL_PVK. A partir das imagens de Nb₂O₅, nenhuma mudança significativa é observada entre os dois filmes, contudo, ao analisar as imagens de PVK crescidas sobre Nb₂O₅ (compacto)/TiO₂ (Mesoporoso) é observada uma diminuição na média do tamanho de grão calculado de 443,40±10,73 nm para 300,00±76,40 nm substituindo Nb₂O₅ RS por Nb₂O₅ SC. Vale ressaltar que mesmo apresentando diferença no tamanho dos grãos as imagens apresentam filmes bem uniformes e compactos.

Para explicar a diferença no tamanho do grão, foi medido o ângulo de contato dos filmes de PVK sobre as diferentes camadas de Nb₂O₅(compacto)/TiO₂ (Mesoporoso), e os valores obtidos são apresentados na tabela 7 e figura 27 (e-f).

Tabela 7: Ângulo de contato da solução de Cs_{0,17}FA_{0,83}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})₃ – 4:1 DMF/DMSO em ETL_RS e ETL_SC.

Amostra	Ângulo de contato esquerdo	Ângulo de contato direito	Média
ETL_RS	14,46	12,50	13,48±1,38
ETL_SC	27,27	30,71	29,00±2,43

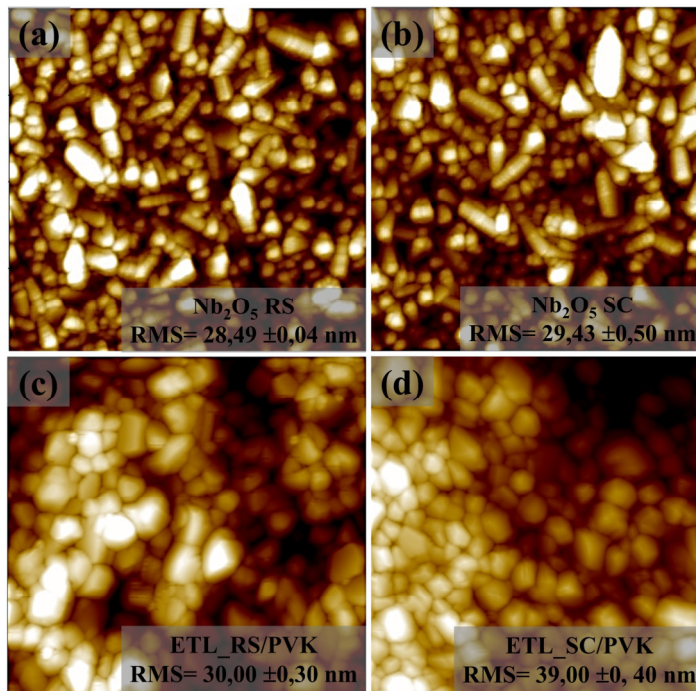
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Sabe-se que a molhabilidade do substrato é um parâmetro importante no processo de cristalização e formação da PVK. Trabalhos mostram que ETLs hidrofílicos formam grãos de PVK maiores^{175,198,199}. O menor ângulo de contato de 13,48° encontrado para ETL_RS comparado a 29,00° para ETL_SC indica que a molhabilidade é maior no primeiro, explicando o maior tamanho de grão em comparação com a PVK crescida sobre a ETL depositada por *spin coating*.

Levantando a hipótese que o TiO₂ mesoporoso, vide informações adicionais, separa a camada compacta de nióbio e de PVK, mas não impede o contato entre eles. Esta hipótese pode ser suplementada devido a geometria das partículas presentes no filme de TiO₂, que permitem a infiltração da perovskita facilitando o transporte de cargas pelo dispositivo e mantendo o contato entre PVK/ETL_(compacta)^{69,136}.

Além da molhabilidade, a rugosidade dos substratos também foi avaliada. A figura 28 mostra as imagens AFM e o valor de *Root-Mean-Square* (RMS) de ambos os filmes de Nb₂O₅ e PVK estudados.

Figura 28: Imagens de AFM de (a) Nb₂O₅ RS, (b) Nb₂O₅ SC, (c) filmes de PVK sobre ETL_RS e (d) filmes de PVK por cima da ETL_SC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

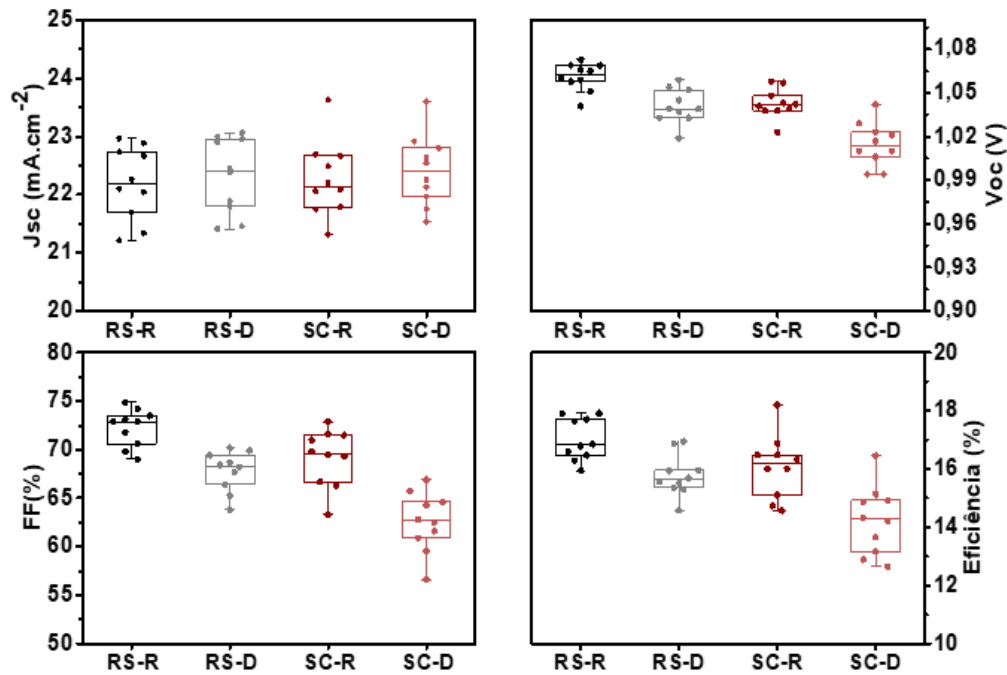
Filmes de Nb₂O₅ RS apresentam rugosidade de $28,49 \pm 0,04$ nm, enquanto Nb₂O₅ SC apresenta rugosidade de $29,43 \pm 0,50$ nm. Para os filmes de PVK, no entanto, a diferença é mais pronunciada neste caso, $30,00 \pm 0,30$ nm para ETL_RS e $39,00 \pm 0,40$ nm para ETL_SC. A menor rugosidade de PVK em ETL_RS está relacionada aos grãos maiores encontrados neste filme, como discutido acima tendo impacto direto com a molhabilidade da solução de PVK com a camada compacta.

As caracterizações morfológicas demonstram que o uso de diferentes métodos de deposição para as camadas de Nb₂O₅ compacto podem causar alterações nos grãos do filme de PVK, podendo influenciar no funcionamento elétrico do dispositivo uma vez que grãos menores podem aumentar os centros de recombinação da camada.

Curvas J-V das CSPs usando os diferentes ETLs foram realizadas. Os principais parâmetros, incluindo J_{sc} , V_{oc} , FF e eficiência são apresentadas na figura 29. As curvas J-V estão presentes na figura 30 e as melhores curvas para cada dispositivo são apresentadas na

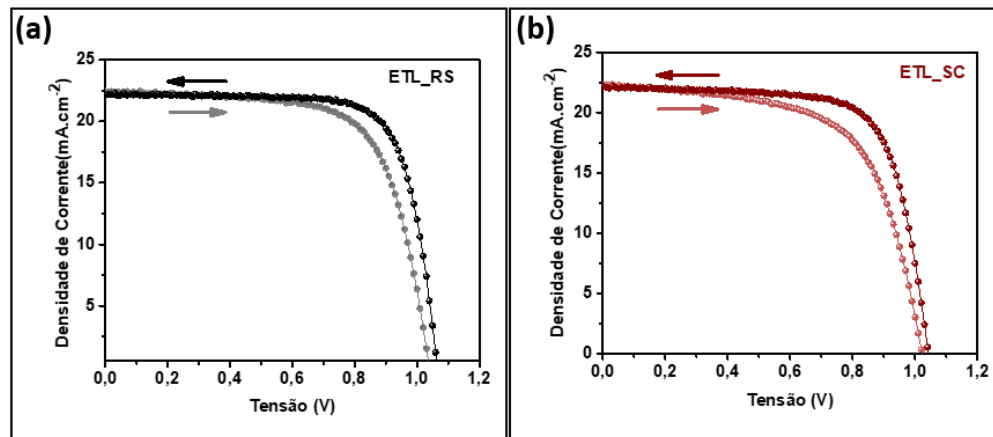
figura 31. A tabela 8 mostra os valores médios com os respectivos erros, bem como o índice de histerese (HI) das curvas apresentadas na figura 30 (a) e (b).

Figura 29: Valores de J_{sc} , V_{oc} , FF e eficiência obtidos para uma média de 11 dispositivos utilizando ETL_RS e ETL_SC, onde R representa valores para o sentido reverso e D, sentido direto.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30: Curvas J-V (a) ETL_RS (b) ETL_SC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

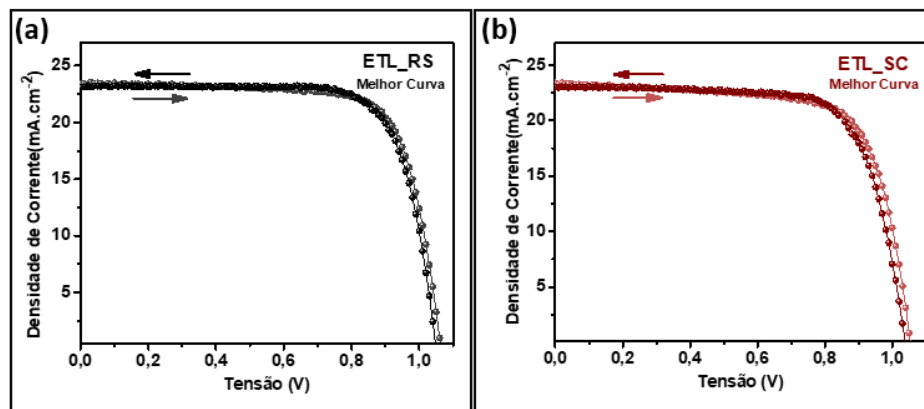
Tabela 8: Média dos parâmetros fotovoltaicos para células utilizando Nb₂O₅/TiO₂ como ETL e índice de histerese para esses dispositivos.

Jsc (mA.cm ⁻²)		V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	HI
ETL_RS					
Reverso	22,04 ± 0,94	1,05 ± 0,02	73,42 ± 2,36	17,00 ± 0,91	0,09±0,07
Melhor Curva	23,13	1,05	74,20	18,05	
Direto	22,16 ± 0,90	1,05 ± 0,01	71,65± 3,55	16,39 ± 1,05	
Melhor Curva	23,44	1,06	74,70	18,63	
ETL_SC					
Reverso	22,20 ± 0,88	1,02 ± 0,03	69,12 ± 3,98	15,68± 1,40	0,14±0,07
Melhor Curva	22,98	1,04	72,50	17,30	
Direto	22,34± 0,84	1,00± 0,04	62,64± 4,66	14,10 ± 1,64	
Melhor Curva	23,26	1,05	71,50	17,53	

Fonte: Elaborado pelo autor.

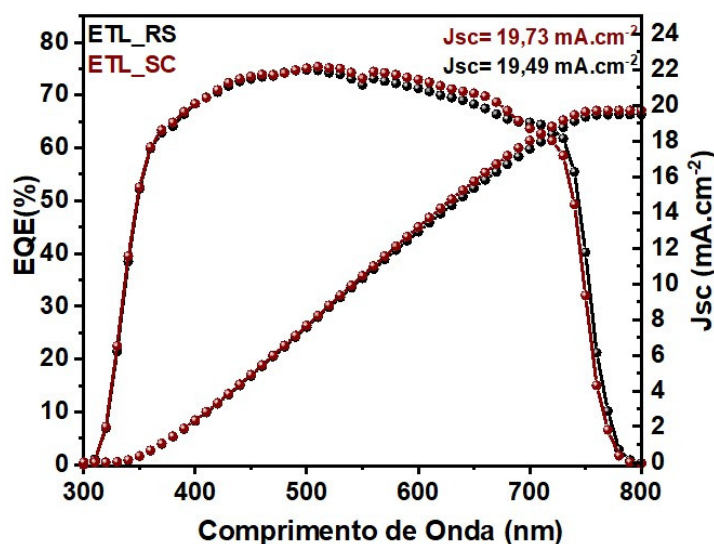
Como apresentado na tabela acima, os parâmetros são semelhantes para ambos os dispositivos, com um pequeno aumento de eficiência para as CSPs preparadas com Nb₂O₅ RS, impactando diretamente no FF. Curiosamente, quando Nb₂O₅ SC é usado como ETL compacta, o índice de histerese aumenta em torno de 1,5x (de 0,09±0,07 para Nb₂O₅ RS a 0,14±0,07 para CSPs baseadas em Nb₂O₅SC). A figura 31 mostra as melhores curvas J-V para os dispositivos produzidos. Para ambos os dispositivos também foi medido o EQE que pode ser visualizado na figura 32.

Figura 31: Melhores curvas J-V para (a) Nb₂O₅ RS (b) Nb₂O₅ SC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32: EQE e densidade de corrente das melhores CSPs utilizando ETL_RS e ETL_SC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados apresentados demonstram que a presença de grãos menores promovem perdas por recombinação, alguns estudos na literatura levantam hipóteses sobre a influência da geometria dos grãos e a dinâmica de difusão dos portadores, tal dinâmica teria efeito significativo na tensão do dispositivo e nos mecanismos de transporte de cargas^{161,200–202}.

Embora a influência de mais ou menos contornos de grão seja relativa e varie de acordo com as camadas de transporte escolhidas, os resultados aqui apresentados permitem destacar

a necessidade de estudos mais aprofundados quanto aos mecanismos de formação da camada de PVK buscando realizar melhorias microestruturais de modo a reduzir a formação de pequenos grãos capazes de agir como centros de recombinação nos filmes.

Visando diminuir os impactos ocasionados pela presença de mais contornos de grão em amostras ETL_SC e melhorar a transferência de cargas nos dispositivos foi depositada uma fina camada de PMMA entre a PVK e o Spiro-OMeTAD.

A utilização de PMMA como camada passivadora é amplamente descrita na literatura para CSPs utilizando MAPbI₃ como uma rota alternativa e eficiente de manipulação da cristalização dos filmes de PVK, reduzindo seus limites de grãos e diminuindo a rugosidade da superfície. Além disso, por possuir características isolantes o PMMA pode atuar como um isolante evitando um eventual contato entre ETL e HTL diminuindo perdas de eficiência por recombinação além de, atuar como um encapsulante aumentando a resistência dos dispositivos frente a umidade e presença de oxigênio^{86,203–205}.

As CSPs preparadas contendo uma fina camada de PMMA apresentaram diminuição significativa no índice de histerese com funcionamento comparável as amostras preparadas por ETL_RS. Os dispositivos apresentaram também aumento de J_{sc} e FF. A melhora na resistência *Shunt* dos dispositivos, isto é, diminuição nos processos de recombinação nos contornos de grão da PVK, é expressada pelo aumento significativo de eficiência e reprodutibilidade ao comparar amostras com e sem PMMA preparadas por ETL_SC. A tabela 9 apresenta a média dos parâmetros fotovoltaicos para CSPs com PMMA e seu HI. A figura 33 apresenta as curvas J-V, uma imagem esquemática dos processos de recombinação de um dispositivo com e sem PMMA e reprodutibilidade das CSPs passivadas.

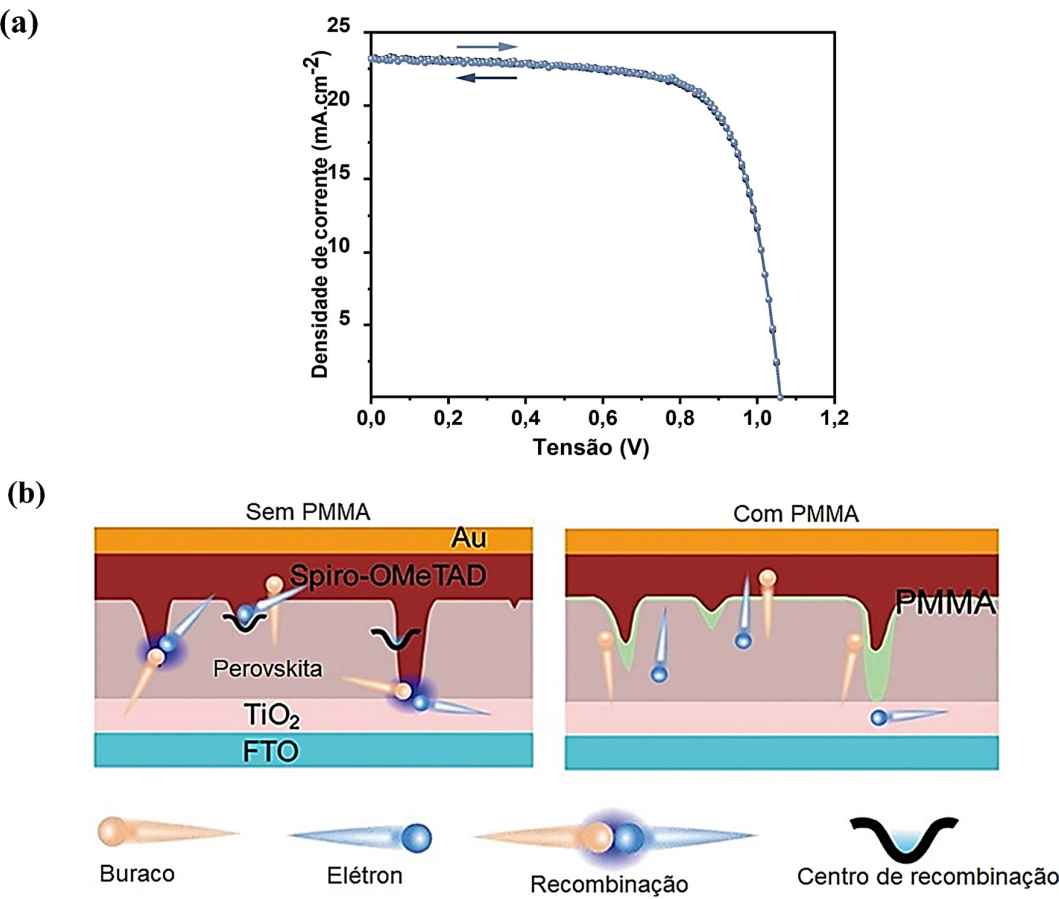
Tabela 9: Média dos parâmetros fotovoltaicos para células utilizando ETL_SC com PMMA como ETL e índice de histerese para esses dispositivos.

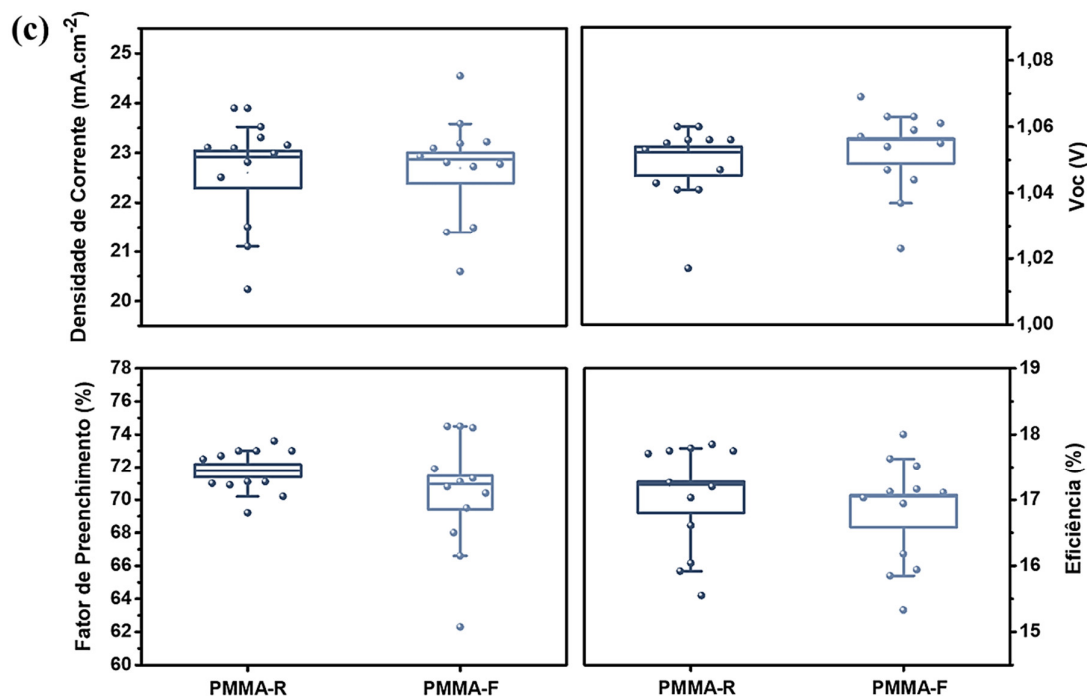
	Jsc (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	HI
ETL_SC com PMMA					
Reverso	22,60 ± 1,09	1,05 ± 0,01	71,78 ± 1,37	17,04 ± 0,82	0,01±0,06
Melhor Curva	23,15	1,06	72,70	17,85	

Direto	$22,69 \pm 1,07$	$1,05 \pm 0,01$	$70,44 \pm 3,57$	$16,82 \pm 0,81$
Melhor Curva	23,08	1,06	71,90	17,63

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33: (a) Curvas J-V para CSPs utilizando ETL_SC com PMMA (b) imagem esquemática dos processos de recombinação de um dispositivo com e sem PMMA como camada passivadora, (c) Valores de Jsc, Voc, FF e eficiência obtidos para dispositivos utilizando ETL_SC com PMMA.





Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3. Eletrodos de carbono (C)

A estabilidade a longo prazo das CSPs depende fortemente da temperatura de processamento e da função trabalho do condutor escolhido como contato elétrico. A utilização de eletrodos metálicos como Ag ou Au, geralmente evaporados, não é viável para aplicações em larga escala pelo seu alto custo e complexidade de deposição. Além disso, esses metais podem difundir em direção as outras camadas dos dispositivos comprometendo sua performance. Por exemplo, Ag pode facilmente difundir para dentro dos filmes de PVK e reagir com íons I⁻, formando AgI num processo de reação irreversível^{206,207}.

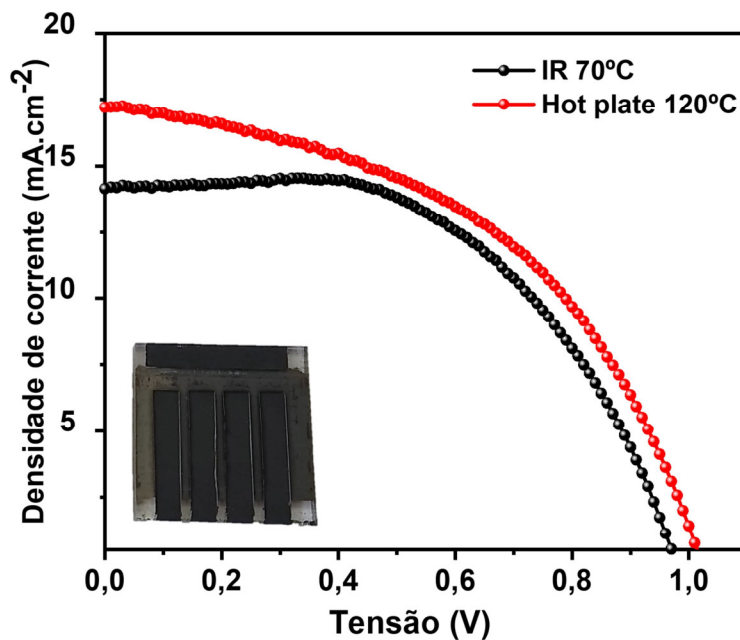
Neste aspecto, eletrodos a base de carbono são uma promissora alternativa devido sua alta estabilidade térmica e química, além de ampla versatilidade quanto aos seus níveis de energia da função trabalho. Essas características aliadas a suas baixas temperaturas de processamento tornam este material um grande candidato em aplicações como CSPs flexíveis e eletrônica impressa²⁰⁶⁻²⁰⁸.

Como alternativa aos contatos de Au preparados por evaporação térmica no LNMD, foi utilizada uma tinta à base carbono comercial para preparação dos contatos em células de configuração: FTO/Nb₂O_{5compacto}/TiO_{2mesoporoso}/Cs_{0,17}FA_{0,83}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})₃/Spiro-OMeTAD/Carbono.

A camada de carbono foi depositada por *Doctor Blade* e foram utilizados dois métodos de cura: chapa aquecedora (*Hot plate*) a 120 °C por 15 minutos e radiação infravermelha (IR) a 70 °C por 15 minutos. O IR foi utilizado pois a utilização de altas temperaturas para os contatos elétricos pode desencadear processos de degradação na PVK e o alinhamento inadequado das bandas propiciam a formação de barreiras energéticas gerando o acúmulo de cargas nas interfaces do dispositivo^{206,207}.

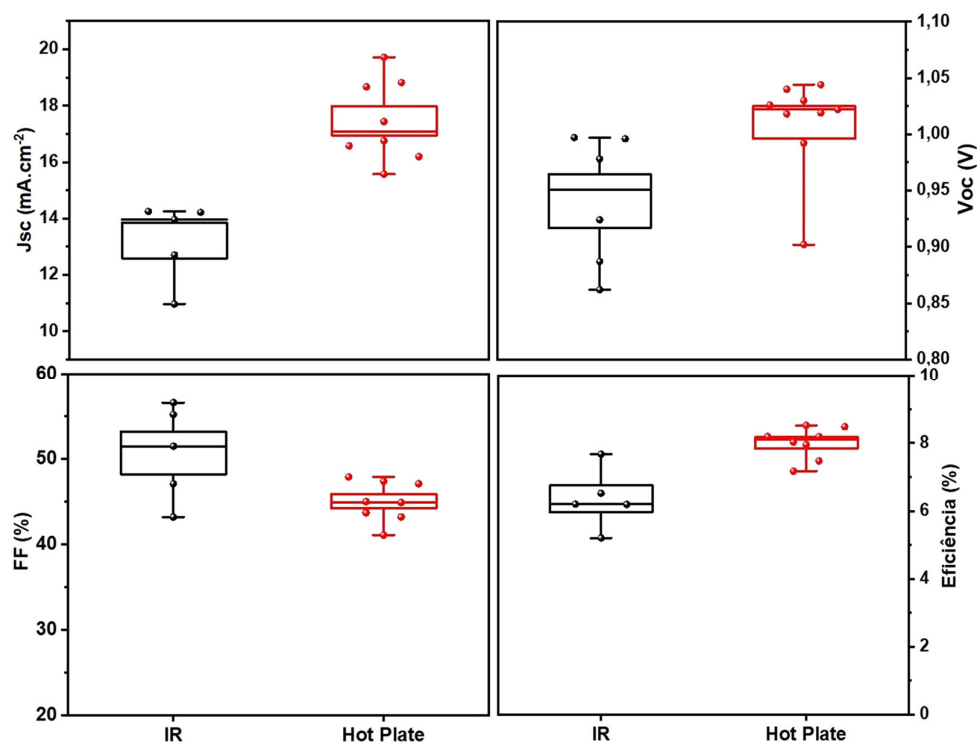
A figura 34 apresenta as curva J-V (sentido reverso) para CSPs utilizando eletrodos de carbono obtidos após tratamento térmico por IR e em chapa aquecedora (*hot plate*). A figura 35 e a tabela 10 apresentam os parâmetros PV das respectivas células fabricadas com eletrodos de carbono.

Figura 34: Curva J-V (sentido reverso) para CSPs utilizando eletrodos de Carbono tratados por IR 70°C e em chapa aquecedora (*hot plate*) 120°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35: Parâmetros fotovoltaicos células com eletrodo de Carbono no sentido reverso.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10: Média dos parâmetros fotovoltaicos para o sentido reverso de CSPs utilizando eletrodos de carbono.

	Jsc (mA.cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
Hot Plate 120°C	17,43±1,45	1,03±0,02	47,4±2,35	8,52±0,47
IR 70°C	14,21±1,40	0,98±0,05	55,2±5,59	7,67±0,88

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao realizar uma breve comparação dos resultados obtidos para eletrodos de C com as CSPs preparadas com Au apresentadas nas seções anteriores, pode-se observar que a corrente dos dispositivos diminui consideravelmente devido a resistência do carbono. A resistência elevada da camada promove o acúmulo de cargas na interface HTL/C causando a diminuição do FF e PCE dos dispositivos^{209,210}. Como próximos passos variações na espessura da camada devem ser realizadas a fim de diminuir a resistência e alcançar resultados similares aos obtidos atualmente em nosso grupo para CSPs utilizando eletrodos de Au.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos apresentados nesta dissertação forneceram informações valiosas quanto ao preparo e funcionamento de células solares de perovskita. O primeiro estudo abrangendo a substituição de íons brometo em uma estrutura de perovskita mista apresentou mudanças no crescimento dos grãos de PVK e uma diminuição da rugosidade média dos filmes passando de $21,3 \pm 0,1$ nm para perovskitas sem a presença de Br^- , para $11,0 \pm 0,1$ nm para filmes contendo 17%.

Mudanças nas propriedades ópticas dos filmes proporcionaram um aumento da faixa de absorção resultando em melhorias na corrente, tensão e eficiência dos dispositivos chegando a valores iguais a $J_{sc} = 21,69 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 1,03 \text{ V}$ e $FF = 75,65\%$ e $PCE = 16,95\%$ para o sentido reverso e $J_{sc} = 22,42 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0,98 \text{ V}$ e $FF = 74,88\%$ e $PCE = 16,55\%$ para o sentido direto para as amostras contendo 17% de Br^- . Além da melhora dos parâmetros fotovoltaicos a diminuição no índice de histerese das amostras conforme aumentava-se a concentração de Br^- pode ser atribuída a auto passivação de defeitos causada pela presença de movimentação iônica na estrutura perovskita.

O segundo estudo envolveu duas rotas de deposição dos filmes compactos de Nb_2O_5 onde foi possível observar um aumento no tamanho dos grãos da PVK depositadas sobre ETL_RS (443 nm) em relação aos filmes de PVK depositados sobre ETL_SC (300 nm). Esses resultados estão relacionados a maior molhabilidade do filme compacto de Nb_2O_5 RS facilitando a formação de grãos maiores de PVK diminuindo assim, o volume de contornos de grão. A diminuição nos contornos de grão resultou em um melhor desempenho fotovoltaico dos dispositivos baseados em ETL_RS. Assim, mudanças no comportamento elétrico como por exemplo diminuição do índice de histerese foram observados. A fim de diminuir os processos de recombinação presentes nos contornos de grão das amostras ETL_SC o uso de PMMA se mostrou efetivo e dispositivos de funcionamento comparável as amostras ETL_RS foram obtidos com histerese insignificante. Tais dispositivos apresentaram $J_{sc} = 23,15 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 1,06 \text{ V}$, $FF = 72,70\%$ e $PCE = 17,85\%$ para o sentido reverso e $J_{sc} = 23,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{oc} = 1,06 \text{ V}$, $FF = 71,90\%$ e $PCE = 17,63\%$ para o sentido direto.

Por fim, foram testados eletrodos a base de carbono depositados por *doctor blade* e tratados por 2 métodos de cura distintos. Os resultados obtidos neste estudo indicam que o tratamento por radiação infravermelha é uma rota efetiva e promissora ao qual possibilitou a produção de

CSPs com 7,67% de eficiência valor este próximo as CSPs tratadas em chapa aquecedora que apresentaram $PCE=8,52\%$. Este resultado abre caminho para a utilização futura de temperaturas menores durante a etapa de deposição dos eletrodos fator este essencial para futuras aplicações em CSPs flexíveis e eletrônica impressa.

6. REFERÊNCIAS

1. Becquerel, A. E. Memoire sur les effects d'electricques produits sous l'influence des rayons solaires. *Ann. der Physick und Chemie* **54**, (1841).
2. Fritts, C. E. On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use. *Am. J. Sci.* **s3-26**, 465–472 (1883).
3. Lincot, D. The new paradigm of photovoltaics: From powering satellites to powering humanity. *Comptes Rendus Phys.* **18**, 381–390 (2017).
4. Chapin, D. M., Fuller, C. S. & Pearson, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* **25**, 676–677 (1954).
5. Righini, G. C. & Enrichi, F. Solar cells' evolution and perspectives: a short review. in *Solar Cells and Light Management* 1–32 (Elsevier, 2020).
6. International Renewable Energy Agency - IRENA. *Future of solar photovoltaic. Irena* vol. November (2019).
7. Bilal, B. & Najeeb-Ud-Din, H. Fundamentals of and Recent Advances in Carrier Selective Passivating Contacts for Silicon Solar Cells. *J. Electron. Mater.* **50**, 3761–3772 (2021).
8. Haque, M. A., Troughton, J. & Baran, D. Processing-Performance Evolution of Perovskite Solar Cells: From Large Grain Polycrystalline Films to Single Crystals. *Adv. Energy Mater.* **10**, (2020).
9. Roy, P., Kumar Sinha, N., Tiwari, S. & Khare, A. A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status. *Sol. Energy* **198**, 665–688 (2020).
10. Di Giacomo, F., Fakharuddin, A., Jose, R. & Brown, T. M. Progress, challenges and perspectives in flexible perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **9**, 3007–3035 (2016).
11. Zhao, B., Li, Y. & Wang, R. Solar PV Powered Heating and Cooling. in *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* (Elsevier, 2020).
12. Razykov, T. M. *et al.* Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Sol. Energy* **85**, 1580–1608 (2011).
13. Parisi, M. L. *et al.* Prospective life cycle assessment of third-generation photovoltaics at the pre-industrial scale: A long-term scenario approach. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **121**, 109703 (2020).

14. O'Regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737–740 (1991).
15. Iftikhar, H., Sonai, G. G., Hashmi, S. G., Nogueira, A. F. & Lund, P. D. *Progress on electrolytes development in dye-sensitized solar cells*. *Materials* vol. 12 (2019).
16. Devadiga, D., Selvakumar, M., Shetty, P. & Santosh, M. S. Recent progress in dye sensitized solar cell materials and photo-supercapacitors: A review. *J. Power Sources* **493**, 229698 (2021).
17. Fabregat-Santiago, F. *et al.* Electron Transport and Recombination in Solid-State Dye Solar Cell with Spiro-OMeTAD as Hole Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 558–562 (2009).
18. Kim, H.-S. *et al.* Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2**, 591 (2012).
19. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510–519 (1961).
20. Sha, W. E. I., Ren, X., Chen, L. & Choy, W. C. H. supplementary information for The Efficiency Limit of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 1–14 (2015).
21. Pazos-Outón, L. M., Xiao, T. P. & Yablonovitch, E. Fundamental Efficiency Limit of Lead Iodide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 1703–1711 (2018).
22. Kirchartz, T. & Rau, U. What Makes a Good Solar Cell? *Adv. Energy Mater.* **8**, (2018).
23. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–6051 (2009).
24. NREL. Best efficiency chart Photovoltaic Research. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html/> (2021).
25. Al-Ashouri, A. *et al.* Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction. *Science (80-.)*. **370**, 1300–1309 (2020).
26. Valverde-Chávez, D. A. *et al.* Intrinsic femtosecond charge generation dynamics in single crystal CH₃NH₃PbI₃. *Energy Environ. Sci.* **8**, 3700–3707 (2015).
27. Chauhan, K. K. *et al.* Long Carrier Diffusion Length and Slow Hot Carrier Cooling in Thin Film Mixed Halide Perovskite. *IEEE J. Photovoltaics* **10**, 803–810 (2020).
28. Miyata, A. *et al.* Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nat. Phys.* **11**, 582–587

- (2015).
29. D’Innocenzo, V. *et al.* Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nat. Commun.* **5**, 3586 (2014).
 30. Jiang, J. *et al.* Carrier lifetime enhancement in halide perovskite via remote epitaxy. *Nat. Commun.* **10**, 4145 (2019).
 31. Correa-Baena, J.-P. *et al.* Identifying and suppressing interfacial recombination to achieve high open-circuit voltage in perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **10**, 1207–1212 (2017).
 32. Tan, H. *et al.* Dipolar cations confer defect tolerance in wide-bandgap metal halide perovskites. *Nat. Commun.* **9**, 3100 (2018).
 33. Yi, C. *et al.* Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **9**, 656–662 (2016).
 34. Kovalenko, M. V., Protesescu, L. & Bodnarchuk, M. I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science (80-.).* **358**, 745–750 (2017).
 35. Xu, X. *et al.* Large-Area Periodic Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Nanopyramid Arrays for High-Performance Photodetector and Image Sensor Applications. *ACS Mater. Lett.* **3**, 1189–1196 (2021).
 36. Ball, J. M. & Petrozza, A. Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells. *Nat. Energy* **1**, (2016).
 37. Oku, T. Crystal structures of perovskite halide compounds used for solar cells. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **59**, 264–305 (2020).
 38. Yao, Z. *et al.* Stability of the CsPbI₃ perovskite: from fundamentals to improvements. *Dalt. Trans.* **46**, 11124–11144 (2017).
 39. Arabpour Roghabadi, F. *et al.* Stability progress of perovskite solar cells dependent on the crystalline structure: From 3D ABX₃ to 2D Ruddlesden–Popper perovskite absorbers. *J. Mater. Chem. A* **7**, 5898–5933 (2019).
 40. Reinoso, M., Otálora, C. A. & Gordillo, G. Improvement properties of hybrid Halide perovskite thin films prepared by sequential evaporation for planar solar cells. *Materials (Basel)*. **12**, (2019).
 41. Ava, T. T., Al Mamun, A., Marsillac, S. & Namkoong, G. A Review: Thermal Stability of Methylammonium Lead Halide Based Perovskite Solar Cells. *Appl. Sci.* **9**, 188 (2019).
 42. Syzgantseva, O. A., Saliba, M., Grätzel, M. & Rothlisberger, U. Stabilization of the

- Perovskite Phase of Formamidinium Lead Triiodide by Methylammonium, Cs, and/or Rb Doping. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1191–1196 (2017).
43. Pellet, N. *et al.* Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53**, 3151–3157 (2014).
 44. Murugadoss, G., Thangamuthu, R., Vijayaraghavan, S., Kanda, H. & Ito, S. Caesium–Methyl Ammonium Mixed-Cation Lead Iodide Perovskite Crystals: Analysis and Application for Perovskite Solar Cells. *Electrochim. Acta* **257**, 267–280 (2017).
 45. Wali, Q. *et al.* Advances in stability of perovskite solar cells. *Org. Electron.* **78**, 105590 (2020).
 46. Tosado, G. A., Lin, Y.-Y., Zheng, E. & Yu, Q. Impact of cesium on the phase and device stability of triple cation Pb–Sn double halide perovskite films and solar cells. *J. Mater. Chem. A* **6**, 17426–17436 (2018).
 47. Lee, J.-W. *et al.* Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1501310 (2015).
 48. Turren-Cruz, S.-H., Hagfeldt, A. & Saliba, M. Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. *Science (80-.)*. **362**, 449–453 (2018).
 49. Wu, Y. *et al.* The Impact of Hybrid Compositional Film/Structure on Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *Nanomater. (Basel, Switzerland)* **8**, 356 (2018).
 50. Kahwagi, R. F., Thornton, S. T., Smith, B. & Koeilil, G. I. Dimensionality engineering of metal halide perovskites. *Front. Optoelectron.* **13**, 196–224 (2020).
 51. Wang, S., Sakurai, T., Wen, W. & Qi, Y. Energy Level Alignment at Interfaces in Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1–30 (2018).
 52. Mahesh, S. *et al.* Revealing the origin of voltage loss in mixed-halide perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **13**, 258–267 (2020).
 53. García-Rodríguez, R., Ferdani, D., Pering, S., Baker, P. J. & Cameron, P. J. Influence of bromide content on iodide migration in inverted MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **7**, 22604–22614 (2019).
 54. Lee, B., Hwang, T., Lee, S., Shin, B. & Park, B. Microstructural Evolution of Hybrid Perovskites Promoted by Chlorine and its Impact on the Performance of Solar Cell. *Sci. Rep.* **9**, 4803 (2019).
 55. Gardner, K. L. *et al.* Nonhazardous Solvent Systems for Processing Perovskite Photovoltaics. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1600386 (2016).

56. Tan, C. S. *et al.* Heterogeneous Supersaturation in Mixed Perovskites. *Adv. Sci.* **7**, 1903166 (2020).
57. Dinh, H. A. *et al.* Synthesis of Hybrid Lead Iodide Perovskite Thin Film by Two-Step Method Modified with a Double Dipping Circle to Control Its Crystallization and Morphology to Improve Solar Cells' Performance. *J. Nanomater.* **2021**, 1–7 (2021).
58. Im, J. H., Kim, H. S. & Park, N. G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃. *APL Mater.* **2**, 1–8 (2014).
59. Chiang, Y.-H., Anaya, M. & Stranks, S. D. Multisource Vacuum Deposition of Methylammonium-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **5**, 2498–2504 (2020).
60. Leyden, M. R., Jiang, Y. & Qi, Y. Chemical vapor deposition grown formamidinium perovskite solar modules with high steady state power and thermal stability. *J. Mater. Chem. A* **4**, 13125–13132 (2016).
61. Cao, X. *et al.* A Review of the Role of Solvents in Formation of High-Quality Solution-Processed Perovskite Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 7639–7654 (2019).
62. Arain, Z. *et al.* Elucidating the dynamics of solvent engineering for perovskite solar cells. *Sci. China Mater.* **62**, 161–172 (2019).
63. Kim, B. J. *et al.* Selective dissolution of halide perovskites as a step towards recycling solar cells. *Nat. Commun.* **7**, 11735 (2016).
64. Cai, B., Zhang, W.-H. & Qiu, J. Solvent engineering of spin-coating solutions for planar-structured high-efficiency perovskite solar cells. *Chinese J. Catal.* **36**, 1183–1190 (2015).
65. Xiao, M. *et al.* A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 9898–9903 (2014).
66. Konstantakou, M., Perganti, D., Falaras, P. & Stergiopoulos, T. Anti-solvent crystallization strategies for highly efficient perovskite solar cells. *Crystals* **7**, 1–21 (2017).
67. Liu, M., Endo, M., Shimazaki, A., Wakamiya, A. & Tachibana, Y. Identifying an Optimum Perovskite Solar Cell Structure by Kinetic Analysis: Planar, Mesoporous Based, or Extremely Thin Absorber Structure. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 3722–3732 (2018).
68. Hussain, I. *et al.* Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell. *Emergent Mater.* **1**, 133–154 (2018).

69. Ramirez, D. *et al.* Meso-Superstructured Perovskite Solar Cells: Revealing the Role of the Mesoporous Layer. *J. Phys. Chem. C* **122**, 21239–21247 (2018).
70. Mali, S. S., Hong, C. K., Inamdar, A. I., Im, H. & Shim, S. E. Efficient planar n-i-p type heterojunction flexible perovskite solar cells with sputtered TiO₂ electron transporting layers. *Nanoscale* **9**, 3095–3104 (2017).
71. Meng, L., You, J., Guo, T.-F. & Yang, Y. Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **49**, 155–165 (2016).
72. Lin, X. *et al.* Efficiency progress of inverted perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science* vol. 13 3823–3847 (2020).
73. Wolff, C. M., Caprioglio, P., Stolterfoht, M. & Neher, D. Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces. *Adv. Mater.* **31**, 1902762 (2019).
74. Marinova, N., Valero, S. & Delgado, J. L. Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **488**, 373–389 (2017).
75. Elseman, A. M. *et al.* Electron Transport Materials: Evolution and Case Study for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL* **4**, 1–22 (2020).
76. Kim, T., Lim, J. & Song, S. Recent Progress and Challenges of Electron Transport Layers in Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *Energies* **13**, 5572 (2020).
77. Lu, H., Ma, Y., Gu, B., Tian, W. & Li, L. Identifying the optimum thickness of electron transport layers for highly efficient perovskite planar solar cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 16445–16452 (2015).
78. Gouda, L. *et al.* Open Circuit Potential Build-Up in Perovskite Solar Cells from Dark Conditions to 1 Sun. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4640–4645 (2015).
79. Ke, W. *et al.* Low-Temperature Solution-Processed Tin Oxide as an Alternative Electron Transporting Layer for Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 6730–6733 (2015).
80. Ali, J. *et al.* Interfacial and structural modifications in perovskite solar cells. *Nanoscale* **12**, 5719–5745 (2020).
81. Sung, S. Do *et al.* 50 nm sized spherical TiO₂ nanocrystals for highly efficient mesoscopic perovskite solar cells. *Nanoscale* **7**, 8898–8906 (2015).
82. Mei, Y., Liu, H., Li, X. & Wang, S. Hollow TiO₂ spheres as mesoporous layer for better efficiency and stability of perovskite solar cells. *J. Alloys Compd.* **866**, 158079 (2021).
83. Mohamad Noh, M. F. *et al.* The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell. *J. Mater. Chem. C* **6**, 682–712 (2018).

84. Zhang, X. *et al.* Efficient and carbon-based hole transport layer-free CsPbI₂Br planar perovskite solar cells using PMMA modification. *J. Mater. Chem. C* **7**, 3852–3861 (2019).
85. Guo, Y. *et al.* Low temperature solution deposited niobium oxide films as efficient electron transport layer for planar perovskite solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **188**, 66–72 (2018).
86. Qiu, L. *et al.* Engineering Interface Structure to Improve Efficiency and Stability of Organometal Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **122**, 511–520 (2018).
87. Luo, C.-W. *et al.* UV degradation mechanism of TiO₂-based perovskite solar cells studied by pump-probe spectroscopy. in *Proc.SPIE* vol. 11366 (2020).
88. You, Y. *et al.* TiO₂/WO₃ Bilayer as Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cell with Efficiency Exceeding 20%. *Adv. Mater. Interfaces* **7**, 1–9 (2020).
89. Tavakoli, M. M., Yadav, P., Tavakoli, R. & Kong, J. Surface Engineering of TiO₂ ETL for Highly Efficient and Hysteresis-Less Planar Perovskite Solar Cell (21.4%) with Enhanced Open-Circuit Voltage and Stability. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1800794 (2018).
90. Rong, Y. *et al.* Challenges for commercializing perovskite solar cells. *Science* (80-.). **361**, eaat8235 (2018).
91. Abdi-Jalebi, M. *et al.* Impact of a Mesoporous Titania-Perovskite Interface on the Performance of Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* (2016) doi:10.1021/acs.jpclett.6b01617.
92. Fernandes, S. L. *et al.* Nb₂O₅ hole blocking layer for hysteresis-free perovskite solar cells. *Mater. Lett.* **181**, 103–107 (2016).
93. Chavan, R. D. *et al.* Mesoscopic TiO₂/Nb₂O₅ Electron Transfer Layer for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **8**, 2100177 (2021).
94. Kogo, A., Numata, Y., Ikegami, M. & Miyasaka, T. Nb₂O₅ Blocking Layer for High Open-circuit Voltage Perovskite Solar Cells. *Chem. Lett.* **44**, 829–830 (2015).
95. Feng, J. *et al.* E-beam evaporated Nb₂O₅ as an effective electron transport layer for large flexible perovskite solar cells. *Nano Energy* **36**, 1–8 (2017).
96. Ücker, C. L. *et al.* Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 1884–1892 (2019).
97. Shen, D., Zhang, W., Li, Y., Abate, A. & Wei, M. Facile Deposition of Nb₂O₅ Thin Film as an Electron-Transporting Layer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *ACS*

- Appl. Nano Mater.* **1**, 4101–4109 (2018).
98. Wang, Z., Lou, J., Zheng, X., Zhang, W. H. & Qin, Y. Solution Processed Nb₂O₅ Electrodes for High Efficient Ultraviolet Light Stable Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 7421–7429 (2019).
 99. Zhang, K. *et al.* Fullerenes and derivatives as electron transport materials in perovskite solar cells. *Sci. China Chem.* **60**, 144–150 (2017).
 100. Zhong, Y., Hufnagel, M., Thelakkat, M., Li, C. & Huettnner, S. Role of PCBM in the Suppression of Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **30**, (2020).
 101. Jeng, J.-Y. *et al.* CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells. *Adv. Mater.* **25**, 3727–3732 (2013).
 102. Mohamad Noh, M. F. *et al.* The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell. *J. Mater. Chem. C* **6**, 682–712 (2018).
 103. Said, A. A., Xie, J. & Zhang, Q. Recent Progress in Organic Electron Transport Materials in Inverted Perovskite Solar Cells. *Small* **15**, 1–23 (2019).
 104. Chuanliang Chen *et al.* Effect of BCP buffer layer on eliminating charge accumulation for high performance of inverted perovskite solar cells. *RSC Adv.* **7**, 35819–35826 (2017).
 105. Chiang, S. E. *et al.* On the role of solution-processed bathocuproine in high-efficiency inverted perovskite solar cells. *Sol. Energy* **218**, 142–149 (2021).
 106. Santos, J. *et al.* Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells Employing an Anthradithiophene Core. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 28214–28221 (2021).
 107. Jeon, N. J. *et al.* A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Nat. Energy* **3**, 682–689 (2018).
 108. Yuan, J., Chen, Y., Liu, X. & Xue, S. Dopant-free Hole-transporting Materials for CH₃NH₃PbI₃Inverted Perovskite Solar Cells with an Approximate Efficiency of 20%. *ACS Appl. Energy Mater.* **4**, 5756–5766 (2021).
 109. Luo, W. *et al.* Dopant-free Spiro-OMeTAD as hole transporting layer for stable and efficient perovskite solar cells. *Org. Electron.* **74**, 7–12 (2019).
 110. Wang, S. *et al.* Unveiling the Role of tBP–LiTFSI Complexes in Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 16720–16730 (2018).
 111. Zhang, W. *et al.* Organic Salts as p-Type Dopants for Efficient LiTFSI-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 33751–33758 (2020).
 112. Lu, J. *et al.* Multiple Roles of Cobalt Pyrazol-Pyridine Complexes in High-Performing

- Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 4675–4682 (2019).
113. Ye, J. *et al.* Bipyridine type Co-complexes as hole-transporting material dopants in perovskite solar cells. *RSC Adv.* **6**, 17354–17359 (2016).
 114. Pitchaiya, S. *et al.* A review on the classification of organic/inorganic/carbonaceous hole transporting materials for perovskite solar cell application. *Arab. J. Chem.* **13**, 2526–2557 (2020).
 115. Chen, J. & Park, N. G. Inorganic Hole Transporting Materials for Stable and High Efficiency Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **122**, 14039–14063 (2018).
 116. Bidikoudi, M. & Kymakis, E. Novel approaches and scalability prospects of copper based hole transporting materials for planar perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. C* **7**, 13680–13708 (2019).
 117. Mahmoudi, T., Wang, Y. & Hahn, Y. B. Graphene and its derivatives for solar cells application. *Nano Energy* **47**, 51–65 (2018).
 118. Yin, X., Guo, Y., Xie, H., Que, W. & Kong, L. B. Nickel Oxide as Efficient Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL* **3**, 1900001 (2019).
 119. Chen, W. *et al.* A Tailored Nickel Oxide Hole-Transporting Layer to Improve the Long-Term Thermal Stability of Inorganic Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL* **3**, 1900346 (2019).
 120. Nkele, A. C. *et al.* The use of nickel oxide as a hole transport material in perovskite solar cell configuration: Achieving a high performance and stable device. *Int. J. Energy Res.* **44**, 9839–9863 (2020).
 121. Al-Ashouri, A. *et al.* Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells. *Energy Environ. Sci.* **12**, 3356–3369 (2019).
 122. Halik, M. & Hirsch, A. The potential of molecular self-assembled monolayers in organic electronic devices. *Adv. Mater.* **23**, 2689–2695 (2011).
 123. Liu, L. *et al.* Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells with Organic Silane Self-Assembled Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1790–1793 (2015).
 124. Gu, Z. *et al.* Interfacial engineering of self-assembled monolayer modified semi-roll-to-roll planar heterojunction perovskite solar cells on flexible substrates. *J. Mater. Chem. A* **3**, 24254–24260 (2015).
 125. Ren, Y. K. *et al.* Controllable intermediates by molecular self-assembly for optimizing the fabrication of large-grain perovskite films via one-step spin-coating. *J. Alloys Compd.* **705**, 205–210 (2017).

126. Yalcin, E. *et al.* Semiconductor self-assembled monolayers as selective contacts for efficient p-i-n perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **12**, 230–237 (2019).
127. Huang, Y. *et al.* Limitations and solutions for achieving high-performance perovskite tandem photovoltaics. *Nano Energy* **88**, 106219 (2021).
128. Snaith, H. J. *et al.* Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1511–1515 (2014).
129. Sanchez, R. S. *et al.* Slow Dynamic Processes in Lead Halide Perovskite Solar Cells. Characteristic Times and Hysteresis. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2357–2363 (2014).
130. Unger, E. L. *et al.* Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3690–3698 (2014).
131. Yang, T.-Y., Gregori, G., Pellet, N., Grätzel, M. & Maier, J. The Significance of Ion Conduction in a Hybrid Organic–Inorganic Lead-Iodide-Based Perovskite Photosensitizer. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 7905–7910 (2015).
132. Habisreutinger, S. N., Noel, N. K. & Snaith, H. J. Hysteresis Index: A Figure without Merit for Quantifying Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **3**, 2472–2476 (2018).
133. Pramchu, S., Jaroenjittichai, A. P. & Laosiritaworn, Y. Effects of bromine substitution for iodine on structural stability and phase transition of CsPbI₃. *Appl. Surf. Sci.* **496**, 143593 (2019).
134. Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N. & Seok, S. Il. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.* **13**, 1764–1769 (2013).
135. Na, G. & Zhang, L. Stable and luminescent halide perovskite fabricated in water. *Light Sci. Appl.* **9**, 10–11 (2020).
136. Bart Roose. Ion migration drives self-passivation in perovskite solar cells and is enhanced by light soaking. *RSC Adv.* **11**, 12095–12101 (2021).
137. Beal, R. E. *et al.* Structural Origins of Light-Induced Phase Segregation in Organic–Inorganic Halide Perovskite Photovoltaic Materials. *Matter* **2**, 207–219 (2020).
138. Datta, K. *et al.* Effect of Light-Induced Halide Segregation on the Performance of Mixed-Halide Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **4**, 6650–6658 (2021).
139. Brennan, M. C., Draguta, S., Kamat, P. V & Kuno, M. Light-Induced Anion Phase Segregation in Mixed Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **3**, 204–213 (2018).
140. Li, N. *et al.* Microscopic Degradation in Formamidinium-Cesium Lead Iodide Perovskite

- Solar Cells under Operational Stressors. *Joule* **4**, 1743–1758 (2020).
141. Knight, A. J. *et al.* Electronic Traps and Phase Segregation in Lead Mixed-Halide Perovskite. *ACS Energy Lett.* **4**, 75–84 (2018).
 142. Suchan, K., Merdasa, A., Rehmann, C., Unger, E. L. & Scheblykin, I. G. Complex evolution of photoluminescence during phase segregation of MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ mixed halide perovskite. *J. Lumin.* **221**, 117073 (2020).
 143. Hoke, E. T. *et al.* Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics. *Chem. Sci.* **6**, 613–617 (2015).
 144. Schulz, P. *et al.* Interface energetics in organo-metal halide perovskite-based photovoltaic cells. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1377–1381 (2014).
 145. Yang, Y., Xue, Z., Chen, L., Lau, C. F. J. & Wang, Z. Large-area perovskite films for PV applications: A perspective from nucleation and crystallization. *J. Energy Chem.* **59**, 626–641 (2021).
 146. Grancini, G. *et al.* One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nat. Commun.* **8**, 15684 (2017).
 147. Yang, M. *et al.* Highly Efficient Perovskite Solar Modules by Scalable Fabrication and Interconnection Optimization. *ACS Energy Lett.* **3**, 322–328 (2018).
 148. Whitaker, J. B. *et al.* Scalable slot-die coating of high performance perovskite solar cells. *Sustain. Energy Fuels* **2**, 2442–2449 (2018).
 149. Jiang, Y. *et al.* Reduction of lead leakage from damaged lead halide perovskite solar modules using self-healing polymer-based encapsulation. *Nat. Energy* **4**, 585–593 (2019).
 150. Corsini, F. & Griffini, G. Recent progress in encapsulation strategies to enhance the stability of organometal halide perovskite solar cells. *JPhys Energy* **2**, (2020).
 151. Saule Technologies. Saule Technologies – Inkjet-Printed Perovskite Solar Cells. <https://sauletech.com/> (2021).
 152. Jones, C. B., Hamzavy, B., Hobbs, W. B., Libby, C. & Lavrova, O. IEC 61215 Qualification Tests vs Outdoor Performance using Module Level In Situ I-V Curve Tracing Devices. in 1286–1291 (IEEE, 2018). doi:10.1109/PVSC.2018.8548222.
 153. Holzhey, P. & Saliba, M. A full overview of international standards assessing the long-term stability of perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **6**, 21794–21808 (2018).
 154. Mei, A. *et al.* Stabilizing Perovskite Solar Cells to IEC61215:2016 Standards with over 9,000-h Operational Tracking. *Joule* **4**, 2646–2660 (2020).

155. Dyenamo. Carbon pastes | Dyenamo. https://dyenamo.se/dyenamo_carbon_pastes.php (2021).
156. Pandey, A., Dalal, S., Dutta, S. & Dixit, A. Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **32**, 1341–1368 (2021).
157. Foley, B. J. *et al.* Impact of Crystallographic Orientation Disorders on Electronic Heterogeneities in Metal Halide Perovskite Thin Films. *Nano Lett.* **18**, 6271–6278 (2018).
158. Dinh, H. A. *et al.* Synthesis of Hybrid Lead Iodide Perovskite Thin Film by Two-Step Method Modified with a Double Dipping Circle to Control Its Crystallization and Morphology to Improve Solar Cells' Performance. *J. Nanomater.* **2021**, 5582737 (2021).
159. Song, T.-B. *et al.* Perovskite solar cells: film formation and properties. *J. Mater. Chem. A* **3**, 9032–9050 (2015).
160. Chen, W., Li, X., Li, Y. & Li, Y. A review: Crystal growth for high-performance all-inorganic perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science* vol. 13 1971–1996 (2020).
161. An, Q. *et al.* Small grains as recombination hot spots in perovskite solar cells. *Matter* **4**, 1683–1701 (2021).
162. Gutierrez-Partida, E. *et al.* Large-Grain Double Cation Perovskites with 18 μ s Lifetime and High Luminescence Yield for Efficient Inverted Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **6**, 1045–1054 (2021).
163. Castro-Méndez, A. F., Hidalgo, J. & Correa-Baena, J. P. The Role of Grain Boundaries in Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–10 (2019).
164. Pinto, E. P. ., Ramos, Q. P. . & Fonseca Filho, H. D. O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. *Estação Científica (UNIFAP)* **3**, 41–50 (2013).
165. Tennyson, E. M., Howard, J. M. & Leite, M. S. Mesoscale Functional Imaging of Materials for Photovoltaics. *ACS Energy Lett.* **2**, 1825–1834 (2017).
166. Rothmann, M. U., Li, W., Etheridge, J. & Cheng, Y. B. Microstructural characterisations of perovskite solar cells – From grains to interfaces: Techniques, features, and challenges. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1–17 (2017).
167. Lima, J. V. M. Síntese e caracterização de sulfetos de cobre e formação de heteroestruturas com dióxido de estanho. (2021).

168. Saad, I. Ben, Hannachi, N., Roisnel, T. & Hlel, F. Optical, UV-Vis spectroscopy studies, electrical and dielectric properties of transition metal-based of the novel organic-inorganic hybrid (C₆ H₁₀ N₂)(Hg₂Cl₅)₂.3H₂O. *J. Adv. Dielectr.* **9**, 1–15 (2019).
169. Ghobadi, N. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. *Int. Nano Lett.* **2013 31 3**, 1–4 (2013).
170. Bansal, P., Zhang, X., Wang, H., Kar, P. & Yu, W. W. Charge transfer between lead halide perovskite nanocrystals and single-walled carbon nanotubes. *Nanoscale Adv.* **2**, 808–813 (2020).
171. Stolterfoht, M. *et al.* Voltage-Dependent Photoluminescence and How It Correlates with the Fill Factor and Open-Circuit Voltage in Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **4**, 2887–2892 (2019).
172. Kirchartz, T., Márquez, J. A., Stolterfoht, M. & Unold, T. Photoluminescence-Based Characterization of Halide Perovskites for Photovoltaics. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1904134 (2020).
173. Adamson, A. W. & Gast, A. P. (Alice P. *Physical chemistry of surfaces*. (Wiley, 1997).
174. Ahmadian-Yazdi, M.-R., Rahimzadeh, A., Chouqi, Z., Miao, Y. & Eslamian, M. Viscosity, surface tension, density and contact angle of selected PbI₂, PbCl₂ and methylammonium lead halide perovskite solutions used in perovskite solar cells. *AIP Adv.* **8**, 025109 (2018).
175. Pylnev, M., Barbisan, A. M. & Wei, T.-C. Effect of wettability of substrate on metal halide perovskite growth. *Appl. Surf. Sci.* **541**, 148559 (2021).
176. Kadhum, J. A. Design and Construction of a Tracking Device for Solar Electrical Systems. *J. Sci. Eng. Res.* **5**, 225–236 (2018).
177. Gao, F. *Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes. Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes* (Elsevier, 2019). doi:10.1016/C2017-0-00025-3.
178. Dittrich, T. Materials Concepts for Solar Cells Thomas Dittrich. *MRS Bull.* **40**, 533–534 (2015).
179. Böer, K. W. *The physics of solar cells. Journal of Applied Physics* vol. 50 (1979).
180. Zhou, Y. *et al.* Distribution of bromine in mixed iodide–bromide organolead perovskites and its impact on photovoltaic performance. *J. Mater. Chem. A* **4**, 16191–16197 (2016).
181. Rehman, W. *et al.* Photovoltaic mixed-cation lead mixed-halide perovskites: links between crystallinity, photo-stability and electronic properties. *Energy Environ. Sci.* **10**,

- 361–369 (2017).
182. Kiermasch, D., Rieder, P., Tvingstedt, K., Baumann, A. & Dyakonov, V. Improved charge carrier lifetime in planar perovskite solar cells by bromine doping. *Sci. Rep.* **6**, 39333 (2016).
 183. Manjunatha, S. N., Chu, Y. X., Jeng, M. J. & Chang, L. B. The Characteristics of Perovskite Solar Cells Fabricated Using DMF and DMSO/GBL Solvents. *J. Electron. Mater.* **49**, 6823–6828 (2020).
 184. Ahn, N. *et al.* Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8696–8699 (2015).
 185. Chao, L. *et al.* Solvent Engineering of the Precursor Solution toward Large-Area Production of Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **33**, 2005410 (2021).
 186. Wheeler, S. *et al.* Transient Optoelectronic Analysis of the Impact of Material Energetics and Recombination Kinetics on the Open-Circuit Voltage of Hybrid Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **121**, 13496–13506 (2017).
 187. Shi, X. *et al.* Regulation of Interfacial Charge Transfer and Recombination for Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL* **4**, 1900198 (2020).
 188. Regalado-Pérez, E., Díaz-Cruz, E. B., Landa-Bautista, J., Mathews, N. R. & Mathew, X. Impact of Vertical Inhomogeneity on the Charge Extraction in Perovskite Solar Cells: A Study by Depth-Dependent Photoluminescence. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 11833–11844 (2021).
 189. Wei, J. *et al.* Hysteresis Analysis Based on the Ferroelectric Effect in Hybrid Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3937–3945 (2014).
 190. Tress, W. *et al.* Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: The role of a compensated electric field. *Energy Environ. Sci.* **8**, 995–1004 (2015).
 191. Zhao, C. *et al.* Revealing Underlying Processes Involved in Light Soaking Effects and Hysteresis Phenomena in Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500279 (2015).
 192. Ling, X. *et al.* Room-Temperature Processed Nb₂O₅ as the Electron-Transporting Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 23181–23188 (2017).
 193. Fernandes, S. L. *et al.* Exploring the Properties of Niobium Oxide Films for Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells. *Front. Chem.* **7**, 6505–6512 (2019).

194. Zhang, H. *et al.* Effects of substrate temperature on the crystallization process and properties of mixed-ion perovskite layers. *J. Mater. Chem. A* **7**, 2804–2811 (2019).
195. Jacobsson, T. J. *et al.* Unreacted PbI₂ as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10331–10343 (2016).
196. Svanström, S. *et al.* Effect of halide ratio and Cs⁺ addition on the photochemical stability of lead halide perovskites. *J. Mater. Chem. A* **6**, 22134–22144 (2018).
197. Roose, B., Dey, K., Chiang, Y.-H., Friend, R. H. & Stranks, S. D. Critical Assessment of the Use of Excess Lead Iodide in Lead Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 6505–6512 (2020).
198. Bi, C. *et al.* Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **6**, 1–7 (2015).
199. Wang, Y. *et al.* Patterned Wettability Surface for Competition-Driving Large-Grained Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–8 (2019).
200. Kwak, K. *et al.* An atomistic mechanism for the degradation of perovskite solar cells by trapped charge. *Nanoscale* **11**, 11369–11378 (2019).
201. Mehdizadeh-Rad, H., Mehdizadeh-Rad, F., Zhu, F. & Singh, J. Heat mitigation in perovskite solar cells: The role of grain boundaries. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **220**, 110837 (2021).
202. Kim, D. *et al.* Enhancement in charge extraction and moisture stability of perovskite solar cell via infiltration of charge transport material in grain boundaries. *J. Power Sources* **506**, 230212 (2021).
203. Ko, Y., Kim, Y., Lee, C., Kim, Y. & Jun, Y. Poly(methyl methacrylate) embedded perovskite films for improving solar cell performance. *Synth. Met.* **249**, 47–51 (2019).
204. Taguchi, M., Suzuki, A., Ueoka, N. & Oku, T. Effects of poly(methyl methacrylate) addition to perovskite photovoltaic devices. *AIP Conf. Proc.* **2067**, 1–8 (2019).
205. Kundu, S. & Kelly, T. L. Improving the moisture stability of perovskite solar cells by using PMMA/P3HT based hole-transport layers. *Mater. Chem. Front.* **2**, 81–89 (2018).
206. Behrouznejad, F., Shahbazi, S., Taghavinia, N., Wu, H. P. & Wei-Guang Diao, E. A study on utilizing different metals as the back contact of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **4**, 13488–13498 (2016).
207. Assi, A. A., Saleh, W. R. & Mohajerani, E. Effect of Metals (Au, Ag, and Ni) as Cathode Electrode on Perovskite Solar Cells. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **722**, 12019 (2021).

208. Li, J., Dong, Q., Li, N. & Wang, L. Direct Evidence of Ion Diffusion for the Silver-Electrode-Induced Thermal Degradation of Inverted Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1602922 (2017).
209. Wang, L., Li, G.-R., Zhao, Q. & Gao, X.-P. Non-precious transition metals as counter electrode of perovskite solar cells. *Energy Storage Mater.* **7**, 40–47 (2017).
210. Liu, Z., Shi, T., Tang, Z., Sun, B. & Liao, G. Using a low-temperature carbon electrode for preparing hole-conductor-free perovskite heterojunction solar cells under high relative humidity. *Nanoscale* **8**, 7017–7023 (2016).

INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Trabalhos apresentados em eventos científicos

1. O trabalho “**The role of Nb₂O₅ deposition method in charge transport of Perovskite Solar Cells**” foi apresentado em forma de painel no XIX Brazilian MRS Meeting (SBPMat) ocorrido de forma online de 30 de agosto a 03 de setembro de 2021.
2. O trabalho “**Impactos da substituição de íons brometo no funcionamento de Células Solares de Perovskita**” foi apresentado oralmente no II Encontro Virtual de Materiais e Ciência (e-Mat&Sci2) ocorrido de forma online de 09-10 de novembro de 2021.

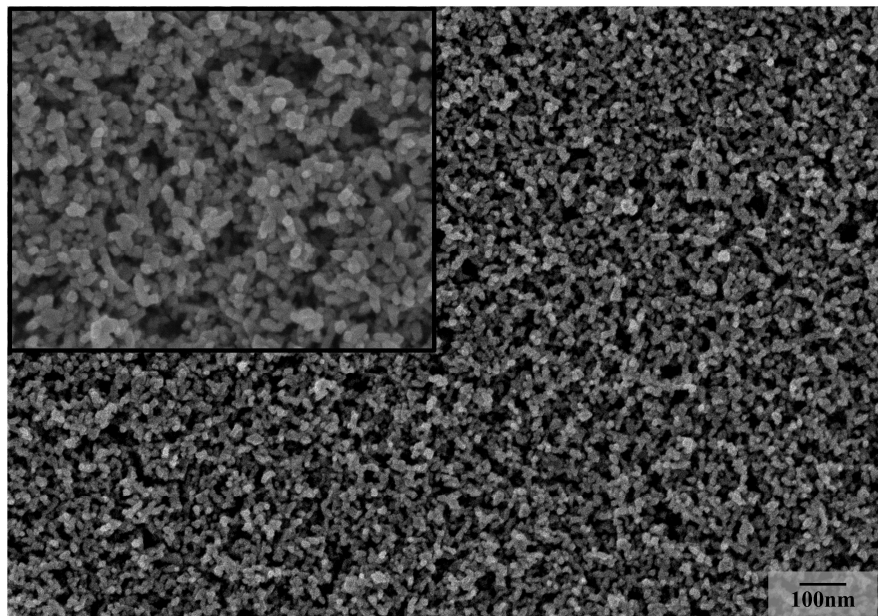
Artigos em fase de submissão

Até o presente momento (março, 2022) os trabalhos descritos a seguir encontram-se em fase de submissão podendo ser consultados posteriormente na íntegra após sua publicação.

1. *The role of Nb₂O₅ deposition method in charge transport of Perovskite Solar Cells* sob autoria de: Silvia L. Fernandes, Larissa de O. Garcia, Roberto de A. Ramos Júnior, Lucas J. Affonso, Diego Bagnis, Fenelon M. Pontes, José H. D. da Silva e Carlos F. O. Graeff;
2. *Nb₂O₅ mesoporous layer for Perovskite Solar Cells* sob autoria de: João Pedro F. Assunção, Silvia L. Fernandes, Larissa de O. Garcia, Roberto de A. Ramos Júnior e Carlos F. O. Graeff

Microscopia eletrônica de varredura TiO₂

Figura 1A: MEV com aumento de 30.000 vezes e *inset* de 70.000 vezes para camada de TiO₂ mesoporosa sobre a camada de Nb₂O₅ SC compacta



Fonte: Elaborado pelo autor.

Lista de solventes e reagentes

Todos os reagentes e solventes listados nesta seção foram usados sem qualquer purificação adicional.

Tabela 1A: Identificação dos reagentes e solventes utilizados durante esta dissertação.

Identificação	Sigla	Marca	Pureza	CAS
2,2',7,7'-tetrakis (N, Ndi-pmetoxifenilamina)9,9'-spirofluoreno	Spiro-OMeTAD	Sigma Aldrich	99,99%	207739-72-8
2,9- Dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Batocuproína)	BCP	Sigma Aldrich	99.99%	4733-39-5

4-Terc-butilpiridina	4TBP	Sigma Aldrich	98%	3978-81- 2
[6, 6] -fenil-C61-éster metílico de ácido butírico	PCBM	Sigma Aldrich	>99,5%	160848- 22-6
Acetonitrila Anidra	ACN	Sigma Aldrich	99,8%	75-05-8
Acetona P.A.	AC	Neon	99,9%	67-64-1
Ácido (2- (3,6-Dimetoxi-9H- carbazolil-9- etil) Fosfônico	MeO- 2PACz	TCI Chemicals	98,000%	2377770- 18-6
Ácido Clorídrico P.A.	HCl	Neon	37%	7647-01- 0
Álcool Etílico Absoluto P.A.	Etanol	Neon	99,5%,	64-17-5
Álcool Isopropílico Anidro P.A. (2-Propanol)	IPA	Sigma Aldrich	99,5%	67-63-0
bis-(trifluorometanossulfonil)imida de lítio	LiTFSI	Sigma Aldrich	99,999%,	90076- 65-6

Brometo de Formamidínio	FABr	Greatcell Solar Materials	99,999%	146958- 06-7
Brometo de Césio (Base de Metal)	CsBr	Sigma Aldrich	99,999%	7787-69- 1
Brometo de Chumbo (II) (Base de Metal)	PbBr ₂	Sigma Aldrich	99,998%	10031- 22-8
Dimetilformamida Anidra P.A.	DMF	Sigma Aldrich	99,8%	68-12-2
Dimetilsulfóxido Anidro P.A.	DMSO	Sigma Aldrich	99,9%	67-68-5
Etóxido de Nióbio (V) (Traços de Base de Metal)		Sigma Aldrich	99,95%	3236-82- 6
Iodeto de Formamidínio	FAI	Greatcell Solar Materials	99,999%	879643- 71-7
Iodeto de Césio (Base de Metal)	CsI	Sigma Aldrich	99,999%	7789-17- 5
Iodeto de Chumbo (Traços de Base de Metal)	PbI ₂	TCI Chemicals	99,99%	10101- 63-0
tris (2- (1H-pirazol-1-il) -4-terc- butilpiridina) cobalto (III) tri [bis (trifluorometano) sulfonimida]	FK209	Dyename	98%	144793 8-61-5
Pasta comercial de Carbono	DN-CP01	Dyename	-	-
Pasta comercial de TiO ₂	30-NRD	Greatcell Solar Materials	99%	791547

Poli (metacrilato de metila)	PMMA	Sigma Aldrich	99,999%	9011-14- 7
Zinco em pó P. A	Zn	Neon	99,98%	7440-66- 6

Fonte: Elaborado pelo autor.