



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Lucas Polimante Souto

Preparação de Células Solares de Perovskitas para Geração de Energia Limpa

Santo André

NOVEMBRO - 2022





Lucas Polimante Souto

Preparação de Células Solares de Perovskitas para Geração de Energia Limpa

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Bacharelado em Química da UFABC para obtenção do título de Bacharel em Química Orientador: Prof. Dr. André Sarto Polo

Lucas Polimonte Souto

Assinatura do Discente



Assinatura do Orientador





Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC com os dados fomécidos pelo(a) autor(a).

Souto, Lucas Polimante Preparação de Células Solares de Perovskitas para Geração de Energia Limpa / Lucas Polimante Souto. — 2022.

65 fls. : il.

Orientador: André Sarto Polo

Trabalho de Conclusão de Curso — Universidade Federal do ABC, Bacharelado em Química, Santo André, 2022.

1. Células Solares de Perovskitas. 2. Energia Limpa. 3. Conversão de Energia. I. Polo, André Sarto. II. Bacharelado em Química, 2022. III. Título.





LUCAS POLIMANTE SOUTO

PREPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA LIMPA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como exigência para obtenção do grau de Bacharel em Química, ao Centro de Ciências Naturais e Humanas da Universidade Federal do ABC.

Aprovada em _____ de _____ de 2022.

Prof. Dr. Vani Xavier de Oliveira Junior

Prof^a. Dr^a Juliana dos Santos de Souza

Prof. Dr. André Sarto Polo

Santo André 2022





Dedico este trabalho à minha família, por sempre acreditar em mim.





AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à UFABC, ao CCNH e, principalmente, aos professores dos cursos do Bacharelado em Química e do Bacharelado em Ciência e tecnologia da UFABC, que fizeram parte fundamental da minha formação acadêmica.

Agradeço especialmente meu orientador, Prof. Dr. André Sarto Polo, por abrir as portas do seu grupo de pesquisa e me dar a oportunidade de trabalhar ao lado de pessoas tão incríveis. Agradeço também pelo período de orientação durante estes anos, por todos os ensinamentos, amizade, comprometimento com a ciência e pelo enorme crescimento pessoal que obtive durante esta caminhada.

Aos meus amigos e colegas que passaram pela minha vida durante meu período de graduação e aos amigos e colegas do laboratório L202. Vocês fizeram a vida acadêmica ser mais divertida e mais leve em momentos difíceis.

Aos meus pais, que nunca mediram esforços para que nada nos faltassem, por sempre incentivar os estudos e por todo o apoio que foi prestado durante toda minha vida antes, durante e depois minha graduação. Em especial, à minha mãe, Noemia Polimante Souto, por ser em minha vida a personificação da palavra Amor.

À minha namorada, Dara Almeida de Souza, por todo o companheirismo, por todo o apoio e por toda a compreensão, pelos momentos bons que vivemos e que ainda viveremos.

Agradeço às agências de fomento CNPq, Capes, FAPESP, UFABC e Fundep que incentivaram e financiaram este trabalho.

À Central Multiusuários da UFABC (CEM-UFABC).

Finalmente, agradeço a Deus por me dar saúde e força para ter a resiliência de, a cada dia, superar um novo limite e por colocar pessoas tão especiais em minha trajetória.





RESUMO

A crescente busca global por tecnologias capazes de gerarem energia de forma limpa, renovável e sustentável passou a direcionar o foco de pesquisas para materiais e dispositivos capazes de atender estas necessidades. As células solares de perovskitas têm atraído muita atenção devido a sua alta eficiência de conversão de luz em eletricidade (25,7%) e baixo custo de produção. Para preparar estes dispositivos, é necessária a devida experiência na montagem de cada camada que compõe a célula solar, em busca de resultados fotovoltaicos mais reprodutíveis. Este trabalho insere-se neste contexto ao preparar células solares de perovskita, obtendo a experiência na preparação das células solares que apresentem resultados fotovoltaicos reprodutíveis. A morfologia das camadas transportadora de elétrons (ETL) e perovskita foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), mostrando que tais filmes são uniformes. Os parâmetros fotovoltaicos determinados ao longo do tempo foram compilados e observou-se uma tendência de aumento da eficiência e da reprodutibilidade dos resultados. Modificações no método de deposição da perovskita e no uso de uma solução precursora de mistura de cátions apresentaram uma tendencia de aumento da reprodutibilidade dos parâmetros fotovoltaicos das células solares, apresentando resultados de eficiência de conversão de energia de 12 ± 2 % e 14 ± 2 % para as medidas no sentido direto e reverso, respectivamente.

Palavras-chave: Células solares de perovskita, energia limpa, conversão de energia.





ABSTRACT

The global search for technologies capable of generating energy in a clean, renewable, and sustainable way has been increasing and shifted the focus of this research to materials and devices capable of meeting these needs. Perovskite solar cells have attracted much attention due to their high light-to-electricity conversion efficiency (25.7%) and low cost. It is necessary to obtain the experience of each layer assembly that makes up the solar cell in search of reproducible photovoltaic results. This work inserts in this context by preparing perovskite solar cells, acquiring the know-how in solar cell preparation showing reproducible photovoltaic results. The morphology of the electron transport layer (ETL) and perovskite layers was evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM), showing the uniformity of layers. The compiled photovoltaic parameters determined over time showed a trend of increasing efficiency and reproducibility of the results. Modifications in perovskite deposition method and using a mixed cations solution precursor showed a better reproducibility in the photovoltaic parameters of solar cells, showing results for the efficiency of energy conversion of 12 ± 2 % and 14 ± 2 % in the forward and reverse measurements, respectively.

Keywords: Perovskite Solar Cells, clean energy, energy conversion.





LISTA DE ABREVIATURAS

ACN	Acetonitrila		
СВ	Clorobenzeno		
c-TiO ₂	Camada compacta de TiO ₂		
DMF	N,N-dimetilformamida		
DMSO	Dimetilsulfóxido		
ETL	Camada transportadora de elétrons (do inglês, Electron		
	Transport Layer)		
FAI	lodeto de Formamidínio (CH5N2I)		
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo		
	(do inglês, Field Emission Scanning Electron Microscopy)		
ff	Fator de preenchimento		
FTO	Vidro recoberto com camada de óxido de estanho dopado		
	com flúor (do inglês, <i>Fluorine doped Tin oxide glass</i>)		
HTL	Camada transportadora de buracos (do inglês, Hole Transport		
	Layer)		
J _{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito (mA.cm ⁻²)		
JxV	Curvas de densidade de corrente versus potencial		
MAFAPbl ₃	Perovskita de Metilamônio, Formamidínio e Chumbo		
MAI	lodeto de Metilamônio (CH ₃ NH ₃ I)		
MAPbl₃	Perovskita de Metilamônio e Chumbo		
m-TiO ₂	Camada mesoporosa de TiO ₂		
Pirr	Potência de luz irradiada (mW.cm ⁻²)		





P _{max}	Potência elétrica máxima (mW.cm ⁻²)
PSC	Célula solar de perovskita (do inglês, Perovskite Solar Cell)
rpm	Rotações por minuto
Rs	Resistência em série (do inglês, <i>Series Resistance</i>) (Ω)
Rsh	Resistência em paralelo (do inglês, Shunt Resistance) (Ω)
Voc	Potencial de circuito aberto (V)
PCE	Eficiência global da célula solar





LISTA DE COMPOSTOS

Abreviatura	Nome	Estrutura
MAI	lodeto de Metilamônio	
FAI	lodeto de Formamidínio	
Spiro-OMeTAD	2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-	OMe OMe
	spirobifluoreno	
LiTFSI	<i>bis</i> (trifluorometano) sulfonamida de lítio	$F F Li^{+} F F$ $F S N^{-} S F$
	diavatuarataatata da tria (2 (14	0 0 0 0
FK102C0(II)PF6	prizaol-1-il)piridina)cobalto(II)	
tBP	4-terc-butilpiridina	
		N





SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	
2. OBJETIVOS	19
3. METODOLOGIA	
3.1. Materiais Utilizados	
3.2. Métodos	
3.3. Tratamento de Dados	
3.4. Preparo dos Dispositivos	
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1. Caracterização morfológica	da camada transportadora de Elétrons (ETL)29
4.2. Caracterização morfológica	da camada de Perovskita MAPbl₃ depositada
pelo método estático	
4.3. Caracterização morfológica	da camada de Perovskita de MAPbl₃ e
MAFAPbl₃ depositada pelo méto	do dinâmico33
4.4. Avaliação dos parâmetros fo	tovoltaicos – Estudo da reprodutibilidade dos
resultados	
4.5. Avaliação dos parâmetros fo	tovoltaicos – Modificações na camada de
perovskita	40
5. CONCLUSÕES	43
REFERÊNCIAS	45
APÊNDICE	

1. INTRODUÇÃO

A constante busca por formas de como explorar as fontes renováveis de energia de maneira mais eficiente vem sendo cada vez mais estudadas ao longo dos anos. O objetivo é que fontes naturais não renováveis, como o carvão e o petróleo, venham a ser menos dominantes na geração de energia no futuro, devido seu alto impacto em relação a questões climáticas. Dentre as fontes de energia renováveis mais abundantes que podem ser encontradas no planeta Terra, a energia solar é a mais atrativa entre elas por ser uma fonte de energia limpa e inesgotável.

Por segundo, chegam à terra 1,465 x 10¹⁴ J de energia provenientes do sol, além da potência irradiada sobre a terra ser de 173000 TW, equivalente a 5 milhões de toneladas de carvão [1]. Toda essa energia é capaz de suprir a demanda energética mundial por um ano. Para que toda essa energia seja utilizada de maneira eficiente, é necessário que haja o desenvolvimento de tecnologias capazes de coletar e converter a energia em outras formas, bem como o desenvolvimento de sistemas capazes de armazenar e distribuir para o consumo. O desenvolvimento de processos e de tecnologias capazes de suprir essas necessidades envolvem grandes desafios que ainda precisam ser superados [2].

Tecnologias alternativas para a utilização mais eficiente da energia proveniente do sol estão sendo desenvolvidas durante os últimos anos. Entre elas, podem ser destacadas os sistemas de *water splitting* [3, 4] e fotorredução de CO₂ [5, 6], que são capazes de converter a energia proveniente da luz do sol em energia química. Além destes sistemas, pode-se destacar o desenvolvimento de células solares, que são capazes de converter a energia proveniente da luz do sol em corrente elétrica.

As células solares podem ser divididas em três grandes gerações. A primeira geração de células solares conta com dispositivos de silício, podendo ser tanto monocristalina como policristalina. Estas células foram as primeiras a apresentar uma boa eficiência de conversão de energia além de serem muito estáveis. Tais características são atrativas para serem consideradas quando se pensa em comercialização. A eficiência destes dispositivos pode chegar de 15 a 20% [7], e ainda

nos tempos atuais correspondem a aproximadamente 90% do mercado de células fotovoltaicas [8].

A segunda geração das células solares conta com a preparação de filmes finos, por possuírem espessuras na ordem de décimos de micrometros até nanômetros. Estes dispositivos apresentam uma menor eficiência de conversão de energia, entretanto, são materiais que já chamavam mais a atenção por serem mais baratos, além de possibilitar a produção de dispositivos em substratos flexíveis [9]. Entre os materiais, destacam-se as células solares de telureto de cádmio (CdTe) [10, 11] e disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) [12, 13].

No constante estudo acerca de dispositivos que apresentassem maiores eficiências de conversão de energia e baixo custo de produção, as células solares de terceira geração surgiram como tecnologias emergentes promissoras, devido ao seu relativo baixo custo de produção, possibilidade de modificação dos materiais que compõem estes dispositivos e altas eficiências. Dentre os materiais utilizados para a produção das células solares de terceira geração, podem ser citadas as células solares a base de corantes (DSSCs – *Dye-Sensitized Solar Cells*) [14-17], células solares de *quantum-dots* [18, 19], células solares orgânicas [20, 21] além de células hibridas orgânica-inorgânicas de perovskitas.

Dentre as células solares de terceira geração, a tecnologia que mais chama atenção atualmente, e que é alvo de extensos estudos, são as células solares a base de perovskitas híbridas. A primeira célula solar de Perovskita (PSC - *Perovskite Solar Cell*) foi desenvolvida por Miyasaka *et al*, onde os pesquisadores, seguindo a estrutura de montagem de uma DSSC, substituíram o corante utilizado por perovskitas de MAPbBr₃ e MAPbI₃, chegando em um rendimento de 3,8% [22]. Por alguns anos as PSCs continuaram a serem investigadas, mas sem atrair muito a atenção da comunidade científica, uma vez que a utilização de eletrólitos líquidos tornava as células solares muito mais instáveis, acelerando os processos de degradação das perovskitas. Em 2012 foi proposto a substituição do eletrólito líquido por um eletrólito sólido, e como resultado as PSCs apresentaram eficiências acima de 9% [23, 24]. A partir disso, as eficiências obtidas atualmente chegam em 25,7% devido a investigação e do desenvolvimento das PSCs [25]. Na Figura 1 é apresentado o gráfico com o crescimento das eficiências das PSCs com o tempo.

Trabalho de Conclusão de Curso – Lucas Polimante Souto



Figura 1 - Evolução das eficiências das PSCs ao longo dos anos. Dados retirados do gráfico de eficiências recordes, fornecido pela NREL [25].

A Perovskita é uma classe de material já conhecida e estudada há muito tempo. Historicamente, em 1839 o mineralogista russo Lev Perovski caracterizou o primeiro mineral de titanato de cálcio (CaTiO₃) [27]. Os materiais que possuem a estrutura cristalina do CaTiO₃ passaram a compor a classe de materiais de perovskitas. De forma geral, as perovskitas são uma classe de materiais com fórmula do tipo ABX₃ (Figura 2) [26].



Figura 2 - Estrutura cristalina de uma perovskita com fórmula ABX₃. Figura adaptada da ref. 26

Para aplicações em células solares, as perovskitas híbridas são constituídas por um cátion orgânico no sítio A, que geralmente é um íon muito maior que B. Estes cátions podem ser: CH₃NH₃⁺, CH₂(NH₂)²⁺, Rb⁺ ou Cs⁺. O íon B é um metal bivalente, por exemplo, Pb²⁺ ou Sn²⁺ localizado no interior do sítio octaédrico, formado pelos íons X, de estrutura BX₆⁴⁻. O íon B se coordena fortemente com os íons X⁻ presentes em cada vértice da estrutura octaédrica. Estes íons podem ser: Cl⁻, Br⁻, l⁻. Conforme ocorre a formação do cristal, as estruturas octaédricas (BX₆⁴⁻) interagem por forças de van der Walls, aprisionando o cátion orgânico A no interior da estrutura cúbica, *Trabalho de Conclusão de Curso – Lucas Polimante Souto*

formando a perovskita ABX₃ [26, 27]. Atualmente, as PSCs que apresentam as maiores eficiências de conversão de energia publicadas na literatura são perovskitas preparadas com uma mistura tanto de cátions orgânicos (CH₃NH₃⁺, CH₂(NH₂)²⁺, Cs⁺) quanto dos íons de haleto (l⁻ e Br⁻) [28-30].

A perovskita se forma seguindo uma reação que pode ser simplificada da seguinte forma:

$$BX_2 + AX \rightarrow ABX_3$$

Onde A, B e X podem ser os íons correspondentes que compõem as perovskitas híbridas, como já descrito anteriormente. Um exemplo da formação da perovskita híbrida mais simples, e mais comumente utilizada na literatura pode ser apresentada como:

$$PbI_2 + CH_3NH_3I \rightarrow CH_3NH_3PbI_3$$

Com a facilidade de modificação dos materiais que compõem as camadas dos dispositivos, passou-se a ser modificada a arquitetura e montagem das células solares, com o foco em obter células mais eficientes e mais estáveis. As PSCs podem ser divididas em dois grandes grupos de arquiteturas: as n-i-p (convencionais) e as p-i-n (invertidas). Os dispositivos chamados de convencionais podem ser divididos em dois tipos sendo os planares e os mesoscópicos. Estas arquiteturas estão representadas na Figura 3.



Figura 3 - Representação esquemática das arquiteturas das PSCs comumente utilizadas.

Os dispositivos planares apresentam uma camada compacta de TiO₂, sobre esta camada é então depositada a camada de perovskita, seguida da camada *Trabalho de Conclusão de Curso – Lucas Polimante Souto* condutora de buracos, por fim é depositado o contra eletrodo, geralmente de ouro (c-TiO₂/Perovskita/HTL/CE). Já os dispositivos mesoscópicos possuem a mesma configuração dos dispositivos n-i-p planares, porém esta arquitetura possui uma camada mesoporosa de TiO₂ sobre а camada compacta (c-TiO₂/m-TiO₂/Perovskita/HTL/CE). Os dispositivos p-i-n são similares aos dispositivos n-i-p planares, onde há apenas a inversão da disposição das camadas transportadora de elétrons e de buracos e a direção da iluminação acontece pela HTL, ao contrário da estrutura convencional.

O processo de conversão de energia em uma PSC é ilustrado pela Figura 4. Este processo inicia-se com a absorção da luz pela camada de perovskita, onde ocorre a geração de um par elétron-buraco (e⁻ - h⁺). Os elétrons gerados são injetados na banda de condução da ETL, enquanto os buracos gerados são injetados na banda de valência da HTL. As cargas são extraídas até os contatos frontal (FTO) e traseiro do dispositivo, sendo conduzidas a um circuito externo, gerando corrente elétrica e, consequentemente, trabalho elétrico [31].



Figura 4 - Funcionamento de uma PSC divido em quatro etapas: 1 – Absorção de luz; 2 – Geração de pares elétron (e⁻) buraco (h⁺); 3 – Transporte de cargas; 4 – Coleta de cargas para o circuito externo.

Os processos de geração de cargas presentes nas PSCs são resultado das propriedades ópticas e eletrônicas fundamentais para a utilização em células solares capazes de converter a energia da luz proveniente do sol em eletricidade. Entre estas propriedades, podem-se destacar o alto coeficiente de absorção de luz, alta mobilidade e longo comprimento de difusão dos portadores de cargas, além de um *bandgap* ajustável, a partir da combinação de diferentes materiais [32, 33].

Mesmo as PSCs demonstrando propriedades tão promissoras para o desenvolvimento das células solares, e da sua rápida ascensão em relação às suas eficiências, estes dispositivos ainda estão relativamente distantes de alcançarem o limite Shockley-Queisser, que é de 31% [34].

Esta diferença de eficiências entre o recorde e o limite teórico ocorre, pois, as PSCs sofrem com perdas de eficiência que devido a processos eletrônicos de recombinação de cargas ou por processos eletroquímicos de acúmulo e movimentação de portadores de cargas nas interfaces dos dispositivos. Defeitos encontrados nos filmes promovem o contato direto do FTO com a perovskita ou com a HTL [35], levando os elétrons a recombinarem com buracos, onde estes processos também podem acontecer nas fronteiras dos grãos [36, 37].

Além disso, as perovskitas também sofrem com processos de degradação devido ao contato com água da umidade presente no ar, contato com oxigênio, processos que são induzidos pela luz e pela temperatura [38-40]. Uma proposta de reações que levam à degradação das PSCs foi descrito por Wang, L. *et al*, que contou com a avaliação dos processos de decomposição da perovskita a partir das medidas por DRX e UV-Vis para identificar as fases da perovskita de MAPbI₃ exposto ao ar com uma umidade relativa de 60% sob iluminação de luz solar simulada por 18 horas, a 35 °C. As reações que envolvem a degradação propostas pelos autores é descrito a seguir [41, 42].

hν

$$CH_{3}NH_{3}PbI_{3 (s)} \rightleftharpoons CH_{3}NH_{3}I_{(aq)} + PbI_{2 (s)}$$
(1)

$$CH_{3}NH_{3}I_{(aq)} \rightleftharpoons CH_{3}NH_{2(aq)} + HI_{(aq)}$$
(2)

$$4HI_{(aq)} + O_2 \rightleftharpoons 2I_{2(s)} + 2H_2O$$
(3)

$$2 \operatorname{HI}_{(aq)} \rightleftharpoons \operatorname{H}_2 + \operatorname{I}_2(s) \tag{4}$$

Inicialmente a perovskita sofre uma hidrolise na presença de água devido a umidade, que leva a formação de uma camada de Pbl₂ e uma solução do cátion orgânico de MAI (1). A solução de MAI sofre uma decomposição formando CH₃NH₂ e *Trabalho de Conclusão de Curso – Lucas Polimante Souto*

HI, em solução (2). A solução de HI ao reagir com o oxigênio molecular da atmosfera, forma Iodo (I₂) e água (3). Além disso, a solução de HI pode sofrer uma reação fotoquímica devido a irradiação de luz solar na amostra, gerando hidrogênio e iodo (4).

Dessa forma, o estudo de processos que levam as PSCs apresentarem menores eficiências, é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos que sejam, não apenas mais eficientes, como mais estáveis e mais reprodutíveis. Para isso, é importante que a morfologia das camadas que compõem as células solares seja investigada, e a experiência na preparação das células solares se torna um ponto crucial para a obtenção de células que apresentem resultados reprodutíveis, possibilitando assim a modificação de sua estrutura para buscar novos materiais capazes de converter a energia solar de maneira mais eficiente.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a resposta dos parâmetros fotovoltaicos de células solares perovskitas preparadas a partir de uma metodologia padrão, buscando resultados que sejam reprodutíveis para então realizar modificações da camada de perovskita.

Para alcançar este objetivo é fundamental que seja obtida a experiência na montagem das células solares, dessa forma, também é objetivo deste trabalho obter a experiência da montagem das células solares.

Com os resultados dos parâmetros fotovoltaicos apresentando uma tendência do aumento da reprodutibilidade, foram propostas modificações na camada de perovskita. Sendo assim, é objetivo deste trabalho avaliar a resposta dos parâmetros fotovoltaicos das células solares que foram modificadas, a fim de se comparar estes resultados com os resultados obtidos pelo método padrão.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais Utilizados

Os materiais utilizados para as etapas realizadas até o momento são Titânio(IV)-bis(acetilacetonato) diisopropóxido ([CH₃)₂CHO]₂Ti(C₅H₇O₂)₂ 75% em isopropanol (Sigma-Aldrich), pasta de TiO₂ (Dyesol, DSL 18NR-T, 20 nm), lodeto de Chumbo (Pbl₂ 99,9%, TCI; 98%, Sigma-Aldrich), lodeto de metilamônio (CH₃NH₃I, Sigma-Aldrich), Iodeto de Formamidínio (CH₅N₂I – Sigma-Aldrich), 2,2',7,7'tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno (C₈₁H₆₈N₄H₈, Spiro-OMeTAD, 99%, HPLC, Sigma-Aldrich), 4-terc-butilpiridina (C9H13N, 96%, Sigma-Aldrich), bis(trifluorometano) sulfonamida de lítio (CF₃SO₂NLiSO₂CF₃, LiTFSI, 99,95%, Sigma-Aldrich), diexafluorofosfato de tris-(2-(1H-prizaol-1-il)piridina)cobalto(II) (FK102 Co(II) PF₆, Sigma Aldrich), zinco em pó (Synth), fio de ouro (Platlab, 0,5 cm de diâmetro), etanol, 2-propanol (C₃H₈O, 99,5% anidro, Sigma-Aldrich), 1-butanol (C₄H₁₀O, 99,8%) anidro, Sigma-Aldrich), clorobenzeno (C₆H₅Cl, 99,6%, grau ACS, Sigma-Aldrich), dimetilformamida ((CH₃)₂NCOH, DMF, 99% anidro, Sigma-Aldrich), dimetilsulfóxido (C₂H₆OS, DMSO, 99% anidro, Sigma Aldrich), acetona (C₃H₆O, Synth), Acetonitrila (C₂H₃N, Merck), ácido clorídrico (HCl, 37%, Synth), vidro de 3,2 cm de espessura revestido com FTO (8 ohm/sq, Sigma-Aldrich), fita Kapton.

3.2. Métodos

3.2.1. Spin-coating

As deposições das camadas que compõem os dispositivos foram realizadas em um spin-coater Laurell WS 650 Light. Com o equipamento é possível realizar rotações de até 12000 rpm com aceleração máxima de até 30000 rpm.s⁻¹, podendo acomodar substratos de 5 mm até 127 mm de diâmetro.

3.2.2. Perfilometria

As espessuras e perfis dos filmes depositados que compõem os dispositivos foram avaliados com um perfilometro da marca KLA Tencor – modelo P7. Com este equipamento é possível realizar medidas de espessura da ordem de nanômetros até décimos de milímetros.

3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens dos filmes que compõem os dispositivos foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (FESEM – *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) JSM 6701F da marca JEOL disponível na Central Multiusuários da UFABC (CEM – UFABC). O contato elétrico entre o filme e o porta amostras foi realizado com fita de carbono para diminuir o carregamento da amostra pelo feixe de elétrons. A tensão de aceleração utilizada foi de 5 kV e a distância de trabalho de 6 mm.

3.2.4. Evaporadora de Metais

Para realizar a deposição do contra-eletrodo de ouro nos dispositivos foi utilizada a evaporadora de metais da marca Prest Vácuo PV-0450 disponível na CEM-UFABC. Com o equipamento é possível realizar a evaporação térmica de metais ou operar em modo de *sputtering*. Para as deposições do ouro metálico do contra-eletrodo, utilizou-se o método por evaporação térmica sob vácuo de 2,5 x 10⁻⁵ mBar.

3.2.5. Curvas de Densidade de Corrente vs. Potencial (JxV)

A caracterização fotovoltaica das células solares de perovskita, foi feita utilizando um simulador solar da Newport modelo 96000 equipado com um filtro adequado capaz de simular a luz solar com espectro AM 1,5G. A potência da lâmpada foi calibrada para ficar próximo a 100 mW.cm⁻² utilizando um medidor de potência Newport modelo 842-PE acoplado a um detector de intensidade luminosa Newport 818-P-001-12.

Para avaliar o desempenho das células solares, as curvas de densidade de corrente versus potencial (JxV) no sentido direto foram obtidas a partir da variação de um potencial de -0,1 V a 1,05 V. A corrente de resposta para cada potencial foi medida com o auxílio de uma fonte de potência da Keithley modelo 2410. A partir das curvas JxV de cada célula solar é possível determinar os parâmetros fotovoltaicos como a densidade de corrente de curto-circuito ($J_{sc} - Short-Circuit Current Density$), potencial de circuito aberto ($V_{oc} - Open-Circuit Potential$), fator de preenchimento (ff - *Fill Factor*) e eficiência global (PCE%). As células solares também foram caracterizadas

frente suas curvas JxV no sentido reverso, ou seja, variando o potencial de 1,05 V a - 0,1 V.

3.3. Tratamento de Dados

3.3.1. Curvas de densidade de corrente vs. potencial

As células solares foram caracterizadas por sua eficiência de conversão de luz em energia elétrica, assim como descrito no tópico 3.2.5. A curva JxV é representada pela Figura 5.



Figura 5 - Representação de uma curva da resposta de corrente vs. potencial aplicado em uma célula solar.

A densidade de corrente é uma resposta da fotocorrente gerada pela área ativa da célula solar. Os parâmetros de densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e o potencial de circuito aberto (V_{oc}) são obtidos através da intersecção da curva nos eixos J e V, respectivamente. Dessa forma é possível calcular o ponto máximo de potência ideal da célula solar, representado pela área verde do gráfico acima. Entretanto, os dispositivos fogem da idealidade, e então a potência máxima real do dispositivo é determinada pelo ponto de máxima potência (P_{max}) dado pelo produto da densidade de corrente e do potencial elétrico, representado pela área amarela do gráfico acima. Com estes dois parâmetros, é calculado o fator de preenchimento da curva, dado pela Eq. (1).

A partir de P_{max} também é possível determinar a eficiência global dos dispositivos (PCE%), dada pela Eq. (2), onde P_{irr} é a potência da luz que irradiada nas células solares.

$$ff = \frac{Pmax}{Jsc.Voc} \tag{1}$$

$$\eta\% = \frac{Pmax}{Pirr} \times 100$$
 (2)

Para avaliar a reprodutibilidade dos parâmetros fotovoltaicos (J_{sc}, V_{oc}, ff e PCE%) para cada célula solar. Os resultados fotovoltaicos foram avaliados a partir da média e desvio padrão de um conjunto de células solares preparadas nas mesmas condições.

As resistências em série (R_s) e paralelo (R_{sh}) foram determinadas a partir das curvas JxV obtidas, calculando a média de densidade de corrente das células solares consideradas em cada experimento. Com isso são traçadas retas próximas à curva no ponto de V_{oc} e J_{sc}, conforme é representado na Figura 6.



Figura 6 – Determinação das resistências em (–) série (R_s) e (–) paralelo (R_{sh}) a partir da curva JxV.

Com a inclinação das retas (m) próximas aos pontos de V_{oc} e J_{sc}, são calculadas as resistências pela Eq. 3 [43]:

$$m_{Voc} = -\frac{1}{Rs} \quad \mathbf{e} \quad m_{Jsc} = -\frac{1}{Rsh} \tag{3}$$

3.3.2. Imagens de microscopia eletrônica

Para determinar o tamanho médio do grão, foi utilizado o software ImageJ. Com o software é possível configurar a contagem de *pixels* da imagem e converte-la na unidade de medida da escala, a partir da barra de escala original da imagem de MEV. O tamanho do grão foi determinado a partir de quatro medidas de comprimento em diferentes regiões do grão. Dessa forma foram avaliados 93 grãos que apresentaram melhor definição do formato e que estavam presentes na superfície da camada, ao invés de parcialmente sobrepostos por outros grãos. Com o número de dados e o tamanho específico, foi montado um histograma com a distribuição média, utilizando o software OriginPro versão 2018.

3.4. Preparo dos Dispositivos

O preparo dos dispositivos foi realizado seguindo a metodologia já desenvolvida e utilizada pelo grupo de pesquisa [44], como também foi proposta uma modificação no método de deposição da camada de perovskita.

3.4.1. Preparo dos substratos

Os substratos condutores utilizados (FTO – *Fluorine doped Tin Oxide coated glass*) são cortados em quadrados de aproximadamente 20x20 mm e protegidos com fita Kapton, de maneira a manter uma região condutora de 12x20 mm. A região sem proteção da fita foi coberta por Zinco em pó, e então uma solução de HCI 5 mol.L⁻¹ foi gotejada sobre o zinco e aguardou-se até que a reação estivesse completa, resultando na remoção do FTO da superfície do vidro. A Figura 7 representa o processo de decapagem do substrato. Por fim, os substratos são lavados em banho de ultrassom com uma solução de Extran durante 30 minutos, seguido do banho com água deionizada por 20 minutos, isopropanol por 20 minutos e em acetona por 20 minutos. Os substratos foram secos com fluxo de ar comprimido seco e estocados até o momento de deposição das camadas.



Figura 7 - Representação esquemática do processo de decapagem dos dispositivos.

3.4.2. Preparo e deposição da camada compacta de TiO2

A solução precursora da camada compacta de TiO₂ (c-TiO₂ – Camada Compacta de TiO₂) foi preparada com (IV)-bis(acetilacetonato) de titânio diisopropóxido em 1-butanol com concentração de 0,15 mol.L⁻¹. A solução foi mantida sob agitação magnética por 24 horas antes da deposição. Após a agitação, a solução foi depositada por *spin-coating* (700 rpm por 12 s, 1000 rpm por 10 s e 2000 rpm por 30 s) sobre o substrato de FTO, formando a camada compacta de TiO₂. Os substratos são secos em chapa de aquecimento a 125 °C por 10 minutos.

3.4.3. Preparo e deposição da camada mesoporosa de TiO2

A suspensão que compõe a camada mesoporosa de TiO₂ (m-TiO₂ – Camada Mesoporosa de TiO₂) foi preparada com a diluição da pasta comercial de TiO₂ em etanol, em concentração de 0,14 g.mL⁻¹. A suspensão foi mantida sob agitação magnética por 24 horas antes da deposição. Depositou-se a suspensão por *spincoating* (2000 rpm por 10 s) sobre o substrato com a camada compacta. Os substratos foram secos em chapa de aquecimento a 100 °C por 5 minutos e sinterizados a 550 °C por 1 hora.

3.4.4. Preparo e deposição estática da camada de perovskita de MAPbl3

A camada de perovskita de MAPbl₃ foi preparada seguindo a metodologia de deposição sequencial (ou método de duas etapas), como é descrita na literatura [45-47]. A camada de perovskita foi preparada a partir dos precursores de Pbl₂ e CH₃NH₃I. Pesou-se 230 mg do precursor de Pbl₂ e adicionou-se 500 µL da mistura de DMF:DMSO (9:1) anidro, a mistura foi aquecida a 70 °C e mantida em agitação magnética por 1 hora até a completa solubilização do precursor, resultando em uma solução de concentração de 1 mol.L⁻¹. Os substratos contendo a ETL com as camadas compacta e mesoporosa de TiO₂ foram previamente aquecidos a 40 °C em chapa de aquecimento e colocados no *spin-coater*. Sobre os substratos contendo a ETL, depositou-se a solução precursora de Pbl₂ por *spin-coating* (5000 rpm por 20 s). Os substratos contendo a camada de Pbl₂ passaram por um processo de tratamento térmico inicialmente a 40 °C por 3 minutos, e em seguida a 100 °C por 5 minutos.

A segunda solução precursora é preparada pesando-se 40 mg de CH₃NH₃I e solubilizando em 5 mL de isopropanol anidro, resultando em uma solução de concentração 0,05 mol.L⁻¹. Sobre os substratos contendo a camada de Pbl₂, 150 µL desta solução foi depositada por *spin-coating* (2000 rpm por 20 s), ao final do processo uma nova alíquota de 150 µL desta solução foi depositada por *spin-coating*. Após cada deposição da solução precursora de CH₃NH₃I aguardou-se 20 segundos antes de iniciar a rotação do *spin-coating*. Por fim, os substratos passaram por um tratamento térmico a 100 °C por 5 minutos. Durante o processo de tratamento térmico da perovskita, foi purgado argônio seco sobre os substratos para evitar processos de degradação da perovskita.

3.4.5. Preparo e deposição dinâmica da camada de perovskita MAPbl₃ e MAFAPbl₃

Analogamente à metodologia utilizada para preparar a camada de perovskita pela deposição estática, a camada de Pbl₂ foi preparada como descrito no tópico 3.4.4. As soluções precursoras de MAI (CH₃NH₃I) e MAI/FAI (CH₃NH₃I/CH₅N₂I) foram preparadas solubilizando-se 224 mg de MAI; e 104 mg de MAI e 115 mg de FAI, respectivamente. Ambas soluções foram preparadas em 5 mL de isopropanol anidro, resultando em duas soluções de 0,28 mol.L⁻¹ de MAI e 0,13/0,15 mol.L⁻¹ de MAI/FAI. Os substratos contendo a camada de Pbl₂ são colocados em rotação por *spin-coating* a 2000 rpm, por 60 segundos. Durante a rotação do substrato, 150 µL da solução precursora é depositada por *spin-coating*, para formar as camadas de perovskita de MAI ou de MAI/FAI. Por fim, os substratos passaram por um tratamento térmico a 100 °C por 5 minutos.

3.4.6. Preparo e deposição da Camada Condutora de Buracos HTL

A solução da camada condutora de buracos, bem como as soluções utilizadas na dopagem do Spiro-OMeTAD foram preparadas em atmosfera seca e inerte com a utilização de uma *glovebag.* Inicialmente foram preparadas soluções que formam a solução da HTL (*Hole Transport Layer*). Para isso, pesou-se 72,3 mg de Spiro-OMeTAD e adicionou-se 1 mL de clorobenzeno, em seguida pesou-se 260 mg de LiTFSI e adicionou-se 500 µL de acetonitrila resultando em uma solução de concentração 1,8 mol.L⁻¹, por fim pesou-se 150 mg de FK102 Co(II) PF₆ e adicionou-se 500 µL de acetonitrila resultando em uma solução de concentração 0,38 mol.L⁻¹. Para a dopagem da solução de Spiro-OMeTAD foram adicionados 29 µL de tBP (4-*terc*-butilpiridina), 17,5 µL da solução de LiTFSI e 15,4 µL da solução de FK102 Co(II) PF₆. A solução foi depositada por *spin-coating* (5000 rpm por 30 s) sobre a camada de perovskita. Os filmes foram mantidos no escuro em dessecador sob pressão reduzida e seco com sílica gel durante a noite até a deposição do contra eletrodo de ouro.

3.4.7. Deposição do contra eletrodo de ouro

O contra eletrodo de ouro dos dispositivos foi preparado a partir da evaporação térmica do ouro metálico utilizando a evaporadora de metais da Central Multiusuários da UFABC (CEM-UFABC). Inicialmente um fio de ouro é cortado em um comprimento correspondente a aproximadamente 230 mg do material. O fio é então fixado em um cadinho de tungstênio. O contra-eletrodo de ouro foi depositado por evaporação térmica utilizando-se 230-300 mg de ouro. As áreas de deposição são delimitadas com auxílio de uma máscara metálica com o padrão da área de deposição. Com esta metodologia é possível produzir 4 células solares com área ativa de 20 mm² por substrato de vidro, a Figura 8 ilustra o processo de deposição do ouro.

	Másca	ra metál	ica	Área Ativa
				T

Figura 8 - Representação esquemática do processo de evaporação térmica e deposição do contra eletrodo de ouro.

Após fixados na máscara metálica, os substratos ficam a 20 cm de distância da fonte de evaporação (cadinho). A velocidade de evaporação do ouro é controlada elevando a corrente em 5 A.min⁻¹ até a corrente elétrica máxima de 35 A. Logo após o fim da evaporação, a corrente elétrica é reduzida gradativamente e os substratos são retirados da câmara de evaporação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização morfológica da camada transportadora de Elétrons (ETL)

A camada transportadora de elétrons possui um papel fundamental para o funcionamento das PSCs. A ETL presente em dispositivos mesoscópicos de arquitetura convencional é geralmente composta pela camada compacta e pela mesoporosa de TiO₂. A camada compacta de TiO₂ tem como objetivo auxiliar o transporte de elétrons gerados na camada de perovskita para o circuito externo de maneira eficiente. Além disso, a camada compacta também atua bloqueando o contato direto do fotoanodo de FTO com a camada de perovskita, evitando a queda de eficiência devido a recombinação direta de cargas nos dispositivos [48].

Para produzir os filmes da camada compacta, a técnica de *spin-coating* é utilizada por se tratar de uma técnica barata e de fácil aplicação [48]. Sendo assim, para que a camada compacta atue como uma camada transportadora de elétrons, é fundamental que os filmes formados sejam finos o suficiente (na ordem de 30 a 50 nm) [49, 52] para garantir as propriedades de transporte de carga apresentando baixa resistividade e consequentemente menores perdas de eficiência, como também devem apresentar uma baixa quantidade de defeitos e alta uniformidade [50, 51].

Um ponto negativo na técnica de deposição por *spin-coating* para filmes muito finos, como no caso da camada compacta, está atrelado com uma alta formação de defeitos, chamados de *pin-holes* [51, 52]. Os *pin-holes* são buracos formados no filme que permitem o contato direto entre o FTO e as outras camadas que compõem as PSCs. Ou seja, os elétrons extraídos até o FTO podem recombinar através destes defeitos com buracos formados na perovskita, ou extraídos pela HTL, resultando em uma diminuição da eficiência dos dispositivos.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) foi utilizada para avaliar a morfologia do filme que compõe a camada compacta de TiO₂. Imagens representativas são apresentadas na Figura 9.



Figura 9 - Imagens de FESEM da camada compacta de TiO₂. Com magnificação de 70000x (a) e de 40000x (b). Tensão de aceleração de 5kV.

UFABC

A primeira característica que pode ser observada nas imagens é que o padrão dos grãos da camada de FTO são visíveis através da camada compacta, indicando a formação de um filme fino que permite ser atravessado pelo feixe de elétrons. Por outro lado, ao avaliar as imagens observa-se que existe um número significativo de *pin-holes* na superfície da camada, indicado por setas na imagem com mais alta ampliação (Figura 9.a). Ao diminuir a ampliação da imagem (Figura 9.b), nota-se também que a formação dos *pin-holes* não ocorre em uma região específica do filme, mas distribui-se ao longo da camada.

A espessura dos filmes que compõe a camada compacta de TiO₂ não foi determinada pela técnica de perfilometria, pois, devido à rugosidade do FTO (de aproximadamente 40 nm), não foi possível determinar sua espessura, impedindo a avaliação da espessura dos filmes depositada por *spin-coating* e dificultando na comparação dos resultados encontrados na literatura. Outro fator que interferiu na medida da espessura das camadas é referente à curvatura apresentada pelo substrato de vidro após os processos de tratamento térmico para a secagem e sinterização do filme.

Sobre a camada compacta de TiO₂ é depositada por *spin-coating* uma suspensão de nanopartículas, também de TiO₂, formando a camada mesoporosa. A imagem da camada mesoporosa preparada é apresentada na Figura 10. Este material é largamente aplicado como camada mesoporosa em dispositivos de perovskita devido ao seu baixo custo de produção, e por possuir propriedades eletrônicas *Trabalho de Conclusão de Curso – Lucas Polimante Souto*

WD 5.8

favoráveis para extração de cargas como nível de banda adequado e a natureza semicondutora tipo n do material auxilia na separação das cargas na camada de perovskita [53].





Pela imagem é possível notar que o filme formado apresenta uma boa uniformidade, sem a presença de falhas. É fundamental que a camada apresente uma boa uniformidade e distribuição dos poros, para que a formação da perovskita seja facilitada.

Esta camada possui papel fundamental no transporte dos elétrons gerados na perovskita para o circuito externo por possuir um alinhamento da banda de condução com a perovskita, tornando a extração de elétrons mais eficiente. Além disso, a camada mesoporosa atua diretamente no suporte para a formação da perovskita, uma vez que os precursores da perovskita podem se infiltrar entre os poros do filme mesoporoso [53, 54]. Dessa forma, a natureza do material semicondutor do tipo n da camada mesoporosa facilita a extração e a separação dos portadores de cargas gerados na perovskita [53].

Além da uniformidade e da porosidade do material, a espessura do filme formado é outro fator importante que deve ser avaliado para o caso da camada mesoporosa. O filme mesoporoso apresentou espessura de aproximadamente 250 nm, determinada a partir da perfilometria (Figura A1), que está dentro de um valor adequado para esta camada [53, 55].

Camadas muito espessas (acima de 400 nm) podem resultar em menores eficiências das PSCs devido ao aumento da resistência elétrica [53]. Por outro lado, é relatado na literatura que ao aumentar a espessura da camada mesoporosa, diminuise os efeitos de histerese capacitivos nas células solares, devido a uma maior separação dos portadores de cargas gerados [55].

4.2. Caracterização morfológica da camada de Perovskita MAPbl₃ depositada pelo método estático

Para avaliar o tamanho dos grãos formados, bem como a uniformidade da camada, foram obtidas imagens de MEV das perovskitas (Figura 11). Para o experimento, as perovskitas foram preparadas sobre um substrato de vido-FTO/m-TiO₂.



Figura 11 - Imagens de FESEM da camada de perovskita formada. Tensão de aceleração 5kV.

A partir da imagem obtida da camada de perovskita foi possível determinar o tamanho médio dos grãos formados. A distribuição média do tamanho dos grãos é apresentada pelo histograma da Figura 12.



Figura 12 – Distribuição média do tamanho de grão da perovskita MAPbI₃ preparada pelo método de dupla deposição sequencial, a partir de uma solução de 1 mol.L⁻¹ de PbI₂ e 0,05 mol.L⁻¹ de CH₃NH₃I.

Os filmes formados pela perovskita utilizando uma solução precursora de Pbl₂ com concentração de 1 mol.L⁻¹ resultou em uma distribuição de grãos com tamanho médio de $(4,2 \pm 0,9) \times 10^2$ nm. Já é conhecido que a utilização da técnica de dupla deposição leva a formação de grãos maiores, em comparação com técnicas de preparação de uma única etapa que forma perovskitas com tamanho de grão entre 150-200 nm [56]. Maiores grãos podem aumentar a uniformidade do filme formado, resultando em uma melhora dos parâmetros fotovoltaicos, [56, 57].

4.3. Caracterização morfológica da camada de Perovskita de MAPbl₃ e MAFAPbl₃ depositada pelo método dinâmico

Para avaliar o tamanho médio dos grãos de perovskita de MAPI e MAFAPI depositados pelo método dinâmico, foram obtidas as imagens de MEV dos filmes formados. Para obter as imagens, as perovskitas foram depositadas sobre um substrato de FTO/m-TiO₂. As morfologias das camadas são apresentadas na Figura 13.



Figura 13 - Imagens de FESEM das camadas de perovskita de MAPI e MAFAPI formada. Tensão de aceleração 5kV.

A partir das imagens obtidas por MEV das camadas de perovskita, foi possível determinar o tamanho médio de grãos dos filmes formados de perovskita de MAPI e MAFAPI. As distribuições médias dos tamanhos dos grãos são apresentadas nos histogramas da Figura 14.



Figura 14 - Distribuição média dos tamanhos de grãos das perovskitas de MAPI e MAFAPI preparadas pelo método de deposição dinâmica.

Os filmes formados pela técnica de deposição dinâmica das perovskitas de MAPI e MAFAPI resultou em um tamanho médio de grão de $(1,7 \pm 0,5) \times 10^2$ nm e $(1,7 \pm 0,4) \times 10^2$ nm, respectivamente.

O filme de perovskita deve possuir um tamanho de grão que resulte em um filme mais uniforme e mais compacto, que leva a um maior recobrimento da camada de m-TiO₂, evitando assim a formação de defeitos nos filmes que podem levar a

diminuição da eficiência dos dispositivos devido a recombinação de cargas. Por outro lado, grãos menores podem causar um aumento dos efeitos de histerese nos dispositivos devido à movimentação de íons em uma maior área superficial entre as fronteiras dos grãos [58]. Entretanto, grãos muito maiores podem levar a um maior tempo de vida de transporte de carga [59].

Sendo assim, o estudo da morfologia dos filmes de perovskita, relacionado com o tamanho de grão e uniformidade da camada, mostra-se fundamental para o desenvolvimento de células solares de perovskitas.

Avaliação dos parâmetros fotovoltaicos – Estudo da reprodutibilidade dos resultados

As células solares de perovskita foram preparadas buscando alcançar resultados que sejam reprodutíveis, e apresentem valores dos parâmetros fotovoltaicos dentro de uma faixa de variação de até 15%. Com os resultados apresentando uma tendência de reprodutibilidade, pode-se propor modificações da estrutura da célula solar e comparar os resultados fotovoltaicos devido a modificação.

Para avaliar a reprodutibilidade, foi realizada uma série de 11 experimentos, onde as células solares que apresentaram valores muito discrepantes do conjunto de dispositivos preparados foram descartadas. Dessa forma, a porcentagem de aproveitamento dos dispositivos, que é dado pela razão entre o número de dispositivos que contribuíram com resultados pelo número total de dispositivos preparados é apresentado na Figura 15.



Figura 15 – Porcentagem de aproveitamento de dispositivos por experimento em função do tempo.

A partir das curvas de densidade de corrente vs. potencial (JxV) de cada célula, os parâmetros fotovoltaicos foram determinados. Os histogramas referentes a cada parâmetro fotovoltaico (V_{oc}, J_{sc}, ff e PCE%) para cada experimento realizado são apresentados no Apêndice B (Figura B1 à Figura B11) e nestes histogramas foram consideradas as medidas das curvas JxV tanto no sentido direto quanto no sentido reverso. Em alguns experimentos as curvas JxV no sentido reverso não foram registradas, uma vez que as condições não estavam corretamente ajustadas e os resultados estavam muito discrepantes. Nestes casos apenas as curvas no sentido direto foram registradas para avaliar os parâmetros fotovoltaicos das células solares preparadas. A partir do Experimento 6, todas as medidas fotovoltaicas foram realizadas considerando as curvas no sentido direto e reverso.

Os valores médios destes parâmetros determinados para cada experimento em função do tempo são apresentados na Figura 16.



Figura 16 - Valores médios de eficiência PCE (a), potencial de circuito aberto Voc (b) densidade de corrente de curto circuito Jsc (c) e fator de preenchimento ff (d) determinados pelas curvas JxV nos sentidos (-•-) direto e (-•-) reverso em função do tempo.

Nota-se que há uma tendência de aumento do valor médio para todos os parâmetros fotovoltaicos. Os experimentos realizados até o Experimento 11 apresentavam valores relativamente menores que os anteriormente obtidos pelo grupo preparados seguindo esta metodologia. Nota-se também que o erro associado aos parâmetros fotovoltaicos, principalmente da eficiência de conversão, diminui com o passar do tempo. Algumas modificações foram realizadas durante o processo de montagem e aprimoramento das células solares, como a mudança do Pbl₂ utilizando. Na tabela do apêndice D são apresentados os experimentos que utilizaram cada Pbl₂ fornecidos. Entretanto, a última modificação feita no Experimento 11, considerada a mais significativa, foi de aumentar a quantidade de ouro do contra eletrodo, passando de 220 mg para 300 mg. Com isso percebe-se que o aproveitamento dos dispositivos neste experimento foi de 83%, maior em comparação com a maior parte dos outros experimentos realizados anteriormente (Figura 15).

Com a modificação, maiores valores médios de eficiência foram alcançados, de (10,5% ± 2,5%), porém, com um desvio padrão ainda considerado alto. Vale destacar também o expressivo aumento do resultado do fator de preenchimento médio, e o baixo erro associado a este resultado, principalmente nas curvas reversas indicando a melhora e a experiência na preparação dos dispositivos.

Pelos gráficos da Figura 16 percebe-se que o resultado do fator de preenchimento para as medidas das curvas JxV no sentido direto e reverso foram de 66 ± 5% e 77 ± 2%, respectivamente. Como apenas a massa de ouro foi variada neste experimento, pode-se associar a tendência de aumento do parâmetro de eficiência com esta modificação realizada no experimento 11, como também pode ser associado com a prática na preparação das PSCs. Além disso, essa modificação resultou em uma célula solar recorde de eficiência registrado no grupo de pesquisa cuja curva JxV é apresentada na Figura 17.



Figura 17 - Curva JV da célula solar com desempenho recorde onde (–) sentido direto de medida e (---) sentido reverso de medida. Potência de irradiação (Pirr) de 100 mW.cm⁻². Área ativa de 0,2 cm².

Este aumento de eficiência e do fator de preenchimento podem estar associados a uma melhor extração das cargas devido ao aumento da quantidade de ouro depositado como contra eletrodo. O fator de preenchimento é afetado *Trabalho de Conclusão de Curso – Lucas Polimante Souto* diretamente por conta dos efeitos das resistências elétricas em série (R_s) e em paralelo (R_{sh}). As curvas JxV médias de cada experimento realizado em função do tempo são representadas no Apêndice C (Figura C1 à Figura C12), e com elas é possível determinar o valor das resistências R_s e R_{sh} médias de cada experimento.

Com isso, na Figura 18 são apresentados os valores médios das resistências Rs e Rsh para cada experimento realizado. O dado do experimento 1 não foi considerado, pois, não foi possível ser aplicado o método usado para determinação das resistências, devido à característica da curva JxV obtida (Figura C12).



Figura 18 – Valores médios para as resistências em série (Rs) (a) e em paralelo (Rsh) (b) determinados pelas curvas JxV médias nos sentidos (-•-) direto e (-**•**-) reverso para cada experimento realizado em função do tempo.

Ao avaliar os gráficos, nota-se que o valor de R_s e R_{sh} apresentam uma tendência de queda na resistência em série e de aumento da resistência em paralelo, respectivamente. Estes resultados estão de acordo em comparação com os resultados obtidos para o fator de preenchimento médio dos experimentos. Os valores de resistência R_s apresentaram menores valores para o Experimento 12, onde foi aumentada a massa de ouro utilizada como contra eletrodo.

A resistência em paralelo (R_{sh}) é atribuída às perdas relacionadas com processos de recombinação de cargas, por exemplo, que ocorre devido a pin-holes que podem ser formados tanto na camada de perovskita, quanto na ETL. Já a resistência em série (R_s) ocorre por conta de resistências do próprio bulk do material absorvedor de luz, além das camadas que realizam a extração das cargas como o contra eletrodo de ouro geralmente utilizado nas PSCs [60, 61].

A espessura da camada de ouro foi determinada por perfilometria e apresentou aproximadamente 50 nm de espessura. Esta espessura ainda não está próxima do que é relatado na literatura para células solares que apresentam eficiências acima de 20%, preparadas com uma camada de ouro de 80 nm [62, 63]. Entretanto, com o aumento da massa de ouro, sugere-se que houve um maior recobrimento do material sobre os dispositivos.

Neste caso, sugere-se que ocorra a formação de uma camada de ouro mais uniforme, com menor quantidade de defeitos entre os grãos do material formado, diminuindo o espalhamento de portadores de carga que são extraídos. Como consequência, ocorre a diminuição da resistência em série (R_s) (Figura 18.a) possivelmente devido a menor resistividade da camada de ouro formada [64], levando a menor perda de potência da célula solar, resultando em um maior fator de preenchimento (ff) e consequentemente, a maiores eficiências de conversão de energia.

Por fim, os resultados apresentam uma tendência de aumento para os parâmetros fotovoltaicos mais próximos do esperado como menores perdas resistivas. É fundamental que a reprodutibilidade seja mantida para que seja estabelecido um procedimento padrão, com resultados esperados e conhecidos para que então as propostas de modificação das PSCs, especialmente da camada de perovskita, sejam investigadas e comparadas com o padrão preparado, avaliando o impacto das modificações comparando com os parâmetros fotovoltaicos das células solares.

4.5. Avaliação dos parâmetros fotovoltaicos – Modificações na camada de perovskita

Ao obter resultados que apresentam uma tendência do aumento da reprodutibilidade, principalmente da eficiência e do fator de preenchimento das células solares, foi possível trabalhar em modificações na forma como é depositada a camada de perovskita, além de adicionar uma mistura dos cátions utilizados, misturando o MAI e o FAI. Nesta etapa, foram preparadas duas soluções de MAI e da mistura de MAI/FAI com concentrações de 0,28 mol.L⁻¹ e 0,13/0,15 mol.L⁻¹, respectivamente. Dessa forma, foi mantida a concentração de íons, a fim de comparar os resultados pela forma como a camada foi depositada e o impacto da modificação nos parâmetros fotovoltaicos.

Com a modificação, foi preparado um conjunto de células solares utilizando os precursores de MAI e MAI/FAI depositados pelo método dinâmico por *spin-coating*. A Figura 19 representa as curvas JxV das melhores células solares que foram preparadas neste conjunto de dispositivos. A maior eficiência de conversão obtida para as células solares preparadas neste experimento com o precursor de MAI foi de 14,2% no sentido direto e 15,8% no sentido reverso. Para as células solares preparadas com o precursor da mistura de MAI/FAI, a maior eficiência de conversão foi de 15,0% no sentido direto e 17,6% no sentido reverso.



Figura 19 – Curvas JV das melhores células solares preparadas com as camadas de perovskita de MAPbl₃ e MAFAPbl₃. Curvas no sentido direto (–) e reverso (- - -) de medida. Potência de irradiação (Pirr) de 100 mW.cm⁻². Área ativa de 0,2 cm².

Ao avaliar os resultados obtidos dentro do conjunto de células preparadas, nota-se que houve um aumento da reprodutibilidade dos resultados. Os parâmetros fotovoltaicos das células preparadas com MAI e MAI/FAI são apresentados na Tabela 1. Neste conjunto de células solares, o aproveitamento de dispositivos considerados ativos foi de 83%, que está dentro de uma faixa esperada de dispositivos aproveitados e utilizados para a determinação dos parâmetros fotovoltaicos.

		J _{SC} / mA.cm ⁻²	Voc / Volts	ff	PCE %
MAPbl ₃	Dir	19.7 ± 1.7	1.02 ± 0.02	0.61 ± 0.05	12.1 ± 1.7
	Rev	20.7 ± 1.7	0.99 ± 0.01	0.69 ± 0.04	14.0 ± 1.5
MAFAPbl 3	Dir	20.9 ± 2.3	0.97 ± 0.02	0.58 ± 0.04	11.8 ± 2.0
	Rev	22.9 ± 2.2	0.97 ± 0.02	0.65 ± 0.04	14.2 ± 1.9

Tabela 1 – Parâmetros fotovoltaicos determinados paras as células solares de **MAPbI**₃ e **MAFAPbI**₃ obtidas no sentido direto e reverso de medida.

Os parâmetros fotovoltaicos apresentam um aumento da reprodutibilidade dos resultados quando avaliados pelos seus desvios padrões, comparados com os resultados apresentados nos conjuntos de células solares preparadas com o método de deposição estática. Com esta modificação foi possível obter eficiências dentro de uma faixa que é esperada com um desvio abaixo do que estava sendo obtido anteriormente. Além das eficiências, vale destacar também o baixo desvio para os valores de V_{oc} e de J_{sc}, que foram obtidos utilizando o método dinâmico de deposição. Estes parâmetros são fundamentais para avaliar a correta funcionalidade da célula solar e da sua capacidade de conversão de energia. Os resultados também são um reflexo direto da experiência obtida durante o desenvolvimento deste trabalho com a montagem e preparação das células solares.

Em comparação entre as células preparadas apenas com o precursor de MAI e da mistura de MAI/FAI, os resultados obtidos se mostraram muito próximos entre si, na mesma faixa de erro, o que já se era esperado para estas células solares. Por outro lado, sabe-se que a adição do íon FAI na estrutura da perovskita torna o material mais estável, ou seja, a perovskita sofre menos com processos de degradação. Para avaliar o efeito da degradação da perovskita, é necessário realizar experimentos mais avançados para o acompanhamento da estabilidade através do tempo, que não é o escopo deste trabalho, mas que podem ser realizados no futuro.

5. CONCLUSÕES

As células solares de perovskita contam com uma série de camadas com propriedades fundamentais para o correto funcionamento dos dispositivos. Neste sentido, a morfologia da ETL foi avaliada por MEV a fim de investigar a qualidade e uniformidade da camada formada. Nestas camadas percebeu-se que a c-TiO₂ possui *pin-holes*, entretanto ao depositar a camada mesoporosa sobre a camada compacta, percebe-se o alto recobrimento do filme, sem apresentar falhas. A camada de m-TiO₂ apresentou uma alta uniformidade e distribuição dos poros, fundamental para o melhor recobrimento da camada de perovskita, auxiliando na extração de cargas. A camada de perovskita também apresentou alta uniformidade, sem a formação de defeitos ou buracos. O tamanho médio do grão de perovskita depositada pelo método estático foi de (4,20 ± 0,90) 10² nm, e o tamanho médio dos grãos de perovskita de MAPI e MAFAPI depositadas pelo método dinâmico foi de (1,7 ± 0,5) x 10² nm e (1,7 ± 0,4) x 10² nm, respectivamente.

Também foi realizada a investigação da reprodutibilidade dos parâmetros fotovoltaicos das PSCs em uma série de experimentos. No início os experimentos não se mostravam reprodutíveis ou não apresentavam as respostas esperadas seguindo a metodologia de preparo das PSCs. A massa de ouro usada para evaporação do contra eletrodo foi elevada de 230 mg para 300 mg no último experimento realizado. Dessa forma, os resultados obtidos apresentaram uma maior tendência de aumento da reprodutibilidade, além de alcançar um recorde de eficiência em comparação com as PSCs preparadas pelo grupo de pesquisa.

Com os resultados apresentando uma tendencia do aumento da reprodutibilidade, foi proposta a modificação na preparação da camada de perovskita pelo método de deposição dinâmico, além de utilizar uma mistura de cátions orgânicos com MA⁺ e FA⁺. Os parâmetros fotovoltaicos obtidos para os dispositivos seguindo esta modificação apresentaram resultados ainda mais reprodutíveis em comparação com os resultados dos dispositivos preparados pelo método estático.

Desta maneira, com este trabalho foi possível preparar as PSCs, adquirindo a experiência na montagem e preparação das células solares, obtendo resultados satisfatórios e reprodutíveis para aplicações em conversão de energia limpa. Com *Trabalho de Conclusão de Curso – Lucas Polimante Souto*

estes resultados, e com as modificações feitas, é possível também propor outras modificações e outros ensaios futuros, como por exemplo, o acompanhamento da estabilidade das células solares preparadas com a mistura de cátions, pelos parâmetros fotovoltaicos ao longo do tempo para avaliar o impacto da inserção do cátion de FAI na estabilidade da estrutura cristalina da perovskita.

REFERÊNCIAS

- 1. Qiu, J.; Shen, Y.; Li, B.; Zheng, Y.; Xia, Y.; Chen, Y.; Huang, W., Toward a New Energy Era: Self-Driven Integrated Systems Based on Perovskite Solar Cells. Solar RRL 2019, 3 (11), 1900320.
- 2. Carrillo, A. J.; González-Aguilar, J.; Romero, M.; Coronado, J. M., Solar Energy on Demand: A Review on High Temperature Thermochemical Heat Storage Systems and Materials, Chem. Rev. 2019, 119, 4777-4816.
- 3. Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S., Solar Water Splitting Cells. Chem. Rev. 2010, 110 (11), 6446-6473.
- 4. Wang, Z.; Li, C.; Domen, K., Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting. Chem. Soc. Rev. 2019, 48 (7), 2109-2125.
- 5. Wang, W.-N.; Soulis, J.; Yang, Y. J.; Biswas, P., Comparison of CO2 Photoreduction Systems: A Review. Aerosol and Air Quality Research 2014, 14 (2), 533-549.
- 6. Wang, S.; Han, X.; Zhang, Y.; Tian, N.; Ma, T.; Huang, H., Inside-and-Out Semiconductor Engineering for CO2 Photoreduction: From Recent Advances to New Trends. Small Structures 2020, 2 (1), 2000061.
- 7. Glunz, S. W., New concepts for high-efficiency silicon solar cells. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2006, 90 (18-19), 3276-3284.
- 8. Zurita, A.; Castillejo-Cuberos, A.; García, M.; Mata-Torres, C.; Simsek, Y.; García, R.; Antonanzas-Torres, F.; Escobar, R. A., State of the art and future prospects for solar PV development in Chile. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018, 92, 701-727.
- 9. Ranabhat, K.; Patrikeev, L.; Antal'evna-Revina, A.; Andrianov, K.; Lapshinsky, V.; Sofronova, E., An introduction to solar cell technology. Istrazivanja i projektovanja za privredu **2016**, 14 (4), 481-491.
- 10. Geisthardt, R. M.; Topič, M.; Sites, J. R., Status and Potential of CdTe Solar-Cell Efficiency. IEEE Journal of Photovoltaics 2015, 5 (4), 1217-1221.
- 11. Gloeckler, M.; Sankin, I.; Zhao, Z., CdTe Solar Cells at the Threshold to 20% Efficiency. IEEE Journal of Photovoltaics 2013, 3 (4), 1389-1393.

- 12. Kaelin, M.; Rudmann, D.; Tiwari, A. N., Low cost processing of CIGS thin film solar cells. Solar Energy **2004**, 77 (6), 749-756.
- Wada, T.; Kohara, N.; Nishiwaki, S.; Negami, T., Characterization of the Cu(In,Ga)Se2/Mo interface in CIGS solar cells. Thin Solid Films **2001**, 387 (1), 118-122.
- Müller, A. V.; Ramos, L. D.; Frin, K. P. M.; de Oliveira, K. T.; Polo, A. S., A high efficiency ruthenium(ii) tris-heteroleptic dye containing 4,7-dicarbazole-1,10-phenanthroline for nanocrystalline solar cells. RSC Advances 2016, 6 (52), 46487-46494.
- Sampaio, R. N.; Müller, A. V.; Polo, A. S.; Meyer, G. J., Correlation Between Charge Recombination and Lateral Hole-Hopping Kinetics in a Series of cis-Ru(phen')(dcb)(NCS)2 Dye-Sensitized Solar Cells. ACS applied materials & interfaces 2017, 9 (39), 33446-33454.
- Müller, A. V.; Mendonça, P. S.; Parant, S.; Duchanois, T.; Gros, P. C.; Beley, M.; Polo, A. S., Effects of Methyl-Substituted Phenanthrolines on the Performance of Ruthenium(II) Dye-Sensitizers. Journal of the Brazilian Chemical Society 2015.
- Nascimento, L. L.; Brussasco, J. G.; Garcia, I. A.; Paula, L. F.; Polo, A. S.; Patrocinio, A. O. T., Aluminum oxides as alternative building blocks for efficient layer-by-layer blocking layers in dye-sensitized solar cells. Journal of Physics: Condensed Matter **2020**, 33 (5), 055002.
- Hao, M.; Bai, Y.; Zeiske, S.; Ren, L.; Liu, J.; Yuan, Y.; Zarrabi, N.; Cheng, N.; Ghasemi, M.; Chen, P.; Lyu, M.; He, D.; Yun, J.-H.; Du, Y.; Wang, Y.; Ding, S.; Armin, A.; Meredith, P.; Liu, G.; Cheng, H.-M.; Wang, L., Ligandassisted cation-exchange engineering for high-efficiency colloidal Cs1-xFAxPbI3 quantum dot solar cells with reduced phase segregation. Nature Energy **2020**, 5 (1), 79-88.
- Hussain, M. N.; Shah, S. M.; Shabir, G.; Bhatti, A. S.; Badshah, A.; Bahadur, A.; Saboor, A.; Iqbal, S.; Khan, K., Iron and nickel doped tin (IV) oxide nanosheets: Synthesis, characterization and applications in hybrid solar cells. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **2019**, 108, 307-316.
- Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, G.; Yip, H.-L.; Lau, T.-K.; Lu, X.; Zhu,
 C.; Peng, H.; Johnson, P. A.; Leclerc, M.; Cao, Y.; Ulanski, J.; Li, Y.; Zou,
 Y., Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using

Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core. Joule **2019**, 3 (4), 1140-1151.

- 21. Cheng, P.; Li, G.; Zhan, X.; Yang, Y., Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors. Nature Photonics **2018**, 12 (3), 131-142.
- Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T., Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (17), 6050-6051.
- Kim, H. S.; Lee, C. R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E.; Gratzel, M.; Park, N. G., Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. Sci Rep **2012**, 2, 591.
- Lee Michael, M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami Takurou, N.; Snaith Henry, J., Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. Science **2012**, 338 (6107), 643-647.
- National Renewable Energy Laboratory (NREL), Best research-cell efficiencies.,
 25-03-2020.
- Fu, Y.; Zhu, H.; Chen, J.; Hautzinger, M. P.; Zhu, X. Y.; Jin, S., Metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications and the study of physical properties. Nature Reviews Materials **2019**, 4 (3), 169-188.
- Assirey, E. A. R., Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. Saudi pharmaceutical journal: SPJ: the official publication of the Saudi Pharmaceutical Society **2019**, 27 (6), 817-829.
- Chiang, Y. H.; Li, M. H.; Cheng, H. M.; Shen, P. S.; Chen, P., Mixed Cation Thiocyanate-Based Pseudohalide Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Stability. ACS applied materials & interfaces 2017, 9 (3), 2403-2409.
- Tong, G.; Son, D. Y.; Ono, L. K.; Liu, Y.; Hu, Y.; Zhang, H.; Jamshaid, A.; Qiu, L.; Liu, Z.; Qi, Y., Scalable Fabrication of >90 cm2 Perovskite Solar Modules with >1000 h Operational Stability Based on the Intermediate Phase Strategy. Advanced Energy Materials **2021**, 11 (10), 2003712.
- Yoo, J. J.; Seo, G.; Chua, M. R.; Park, T. G.; Lu, Y.; Rotermund, F.; Kim, Y.
 K.; Moon, C. S.; Jeon, N. J.; Correa-Baena, J. P.; Bulovic, V.; Shin, S. S.;
 Trabalho de Conclusão de Curso Lucas Polimante Souto

Bawendi, M. G.; Seo, J., Efficient perovskite solar cells via improved carrier management. Nature **2021**, 590 (7847), 587-593.

- Chen, J.; Park, N. G., Causes and Solutions of Recombination in Perovskite Solar Cells. Advanced materials **2019**, 31 (47), e1803019.
- Savva, A.; Burgués-Ceballos, I.; Choulis, S. A., Improved Performance and Reliability of p-i-n Perovskite Solar Cells via Doped Metal Oxides. Advanced Energy Materials 2016, 6 (18), 1600285.
- Roknuzzaman, M.; Zhang, C.; Ostrikov, K.; Du, A.; Wang, H.; Wang, L.; Tesfamichael, T., Electronic and optical properties of lead-free hybrid double perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications. Scientific Reports **2019**, 9 (1), 718.
- Martynov, Y. B.; Nazmitdinov, R. G.; Moià-Pol, A.; Gladyshev, P. P.; Tameev, A. R.; Vannikov, A. V.; Pudlak, M., On the efficiency limit of ZnO/CH3NH3Pbl3/Cul perovskite solar cells. Physical Chemistry Chemical Physics 2017, 19(30), 19916–19921.
- Lee, Y. H.; Luo, J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Grätzel, M.; Nazeeruddin,
 M. K., Unraveling the Reasons for Efficiency Loss in Perovskite Solar Cells.
 Advanced Functional Materials **2015**, 25 (25), 3925-3933.
- Wolff, C. M.; Caprioglio, P.; Stolterfoht, M.; Neher, D., Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces. Advanced materials 2019, 31 (52), e1902762.
- Sherkar, T. S.; Momblona, C.; Gil-Escrig, L.; Avila, J.; Sessolo, M.; Bolink, H. J.; Koster, L. J. A., Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions. ACS energy letters 2017, 2 (5), 1214-1222.
- Zhang, D.; Li, D.; Hu, Y.; Mei, A.; Han, H., Degradation pathways in perovskite solar cells and how to meet international standards. Communications Materials 2022, 3 (1).
- Bisquert, J.; Juarez-Perez, E. J., The Causes of Degradation of Perovskite Solar Cells. The journal of physical chemistry letters **2019**, 10 (19), 5889-5891.
- 40. Aristidou, N.; Sanchez-Molina, I.; Chotchuangchutchaval, T.; Brown, M.; Martinez, L.; Rath, T.; Haque, S. A., The Role of Oxygen in the Degradation

of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2015**, 54 (28), 8208-12.

- Niu, G.; Guo, X.; Wang, L., Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. Journal of Materials Chemistry A **2015**, 3 (17), 8970-8980.
- 42. Niu, G.; Li, W.; Meng, F.; Wang, L.; Dong, H.; Qiu, Y., Study on the stability of CH3NH3PbI3films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells. J. Mater. Chem. A **2014**, 2 (3), 705-710.
- 43. Qi, B.; Wang, J., Fill factor in organic solar cells. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15 (23), 8972-82.
- Veiga, E. T.; Fernandes, S. L.; Graeff, C. F. d. O.; Polo, A. S., Compact TiO2 blocking-layer prepared by LbL for perovskite solar cells. Solar Energy 2021, 214, 510-516.
- 45. Ummadisingu, A.; Grätzel, M., Revealing the detailed path of sequential deposition for metal halide perovskite formation. Science Advances 2018, 4 (2), e1701402.
- Chen, H., Two-Step Sequential Deposition of Organometal Halide Perovskite for Photovoltaic Application. Advanced Functional Materials 2017, 27 (8), 1605654.
- 47. Lee, D. G.; Kim, D. H.; Lee, J. M.; Kim, B. J.; Kim, J. Y.; Shin, S. S.; Jung, H. S., High Efficiency Perovskite Solar Cells Exceeding 22% via a Photo-Assisted Two-Step Sequential Deposition. Advanced Functional Materials 2020, 31 (9), 2006718.
- Parida, B.; Singh, A.; Oh, M.; Jeon, M.; Kang, J.-W.; Kim, H., Effect of compact TiO2 layer on structural, optical, and performance characteristics of mesoporous perovskite solar cells. Materials Today Communications 2019, 18, 176-183.
- 49. Vivo, P.; Ojanperä, A.; Smått, J.-H.; Sandén, S.; Hashmi, S. G.; Kaunisto, K.; Ihalainen, P.; Masood, M. T.; Österbacka, R.; Lund, P. D.; Lemmetyinen, H., Influence of TiO2 compact layer precursor on the performance of perovskite solar cells. Organic Electronics **2017**, 41, 287-293.
- 50. Hong, S.; Han, A.; Lee, E. C.; Ko, K.-W.; Park, J.-H.; Song, H.-J.; Han, M.-H.; Han, C.-H., A facile and low-cost fabrication of TiO2 compact layer for

efficient perovskite solar cells. Current Applied Physics **2015**, 15 (5), 574-579.

- Su, T. S.; Hsieh, T. Y.; Hong, C. Y.; Wei, T. C., Electrodeposited Ultrathin TiO2 Blocking Layers for Efficient Perovskite Solar Cells. Sci Rep 2015, 5, 16098.
- Wu, Y.; Yang, X.; Chen, H.; Zhang, K.; Qin, C.; Liu, J.; Peng, W.; Islam, A.; Bi, E.; Ye, F.; Yin, M.; Zhang, P.; Han, L., Highly compact TiO2layer for efficient hole-blocking in perovskite solar cells. Applied Physics Express 2014, 7 (5), 052301.
- Lee, D. G.; Kim, M.-c.; Kim, B. J.; Kim, D. H.; Lee, S. M.; Choi, M.; Lee, S.; Jung, H. S., Effect of TiO2 particle size and layer thickness on mesoscopic perovskite solar cells. Applied Surface Science **2019**, 477, 131-136.
- Sun, X.; Xu, J.; Xiao, L.; Chen, J.; Zhang, B.; Yao, J.; Dai, S., Influence of the Porosity of the TiO₂ Film on the Performance of the Perovskite Solar Cell. International Journal of Photoenergy, **2017**, 4935265.
- 55. Kim, H. S.; Park, N. G., Parameters Affecting I-V Hysteresis of CH3NH3PbI3 Perovskite Solar Cells: Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous TiO₂ Layer. The journal of physical chemistry letters **2014**, 5 (17), 2927-34.
- Wang, M.; Feng, Y.; Bian, J.; Liu, H.; Shi, Y., A comparative study of onestep and two-step approaches for MAPbI3 perovskite layer and its influence on the performance of mesoscopic perovskite solar cell. Chem. Phys. Lett. 2018, 692, 44-49.
- Becker, M.; Wark, M., Controlling the crystallization and grain size of sequentially deposited planar perovskite films via the permittivity of the conversion solution. Organic Electronics **2017**, 50, 87-93.
- Correa-Baena, J. P.; Anaya, M.; Lozano, G.; Tress, W.; Domanski, K.; Saliba, M.; Matsui, T.; Jacobsson, T. J.; Calvo, M. E.; Abate, A.; Gratzel, M.; Miguez, H.; Hagfeldt, A., Unbroken Perovskite: Interplay of Morphology, Electro-optical Properties, and Ionic Movement. Advanced materials **2016**, 28 (25), 5031-7.
- Reid, O. G.; Yang, M.; Kopidakis, N.; Zhu, K.; Rumbles, G., Grain-Size-Limited Mobility in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Thin Films. ACS energy letters 2016, 1 (3), 561-565.

- Li, Y.; Ding, B.; Chu, Q. Q.; Yang, G. J.; Wang, M.; Li, C. X.; Li, C. J., Ultrahigh open-circuit voltage of perovskite solar cells induced by nucleation thermodynamics on rough substrates. Sci Rep **2017**, 7, 46141.
- Singh, R.; Sandhu, S.; Lee, J.-J., Elucidating the effect of shunt losses on the performance of mesoporous perovskite solar cells. Solar Energy **2019**, 193, 956-961.
- Saliba, M.; Correa-Baena, J.-P.; Wolff, C. M.; Stolterfoht, M.; Phung, N.; Albrecht, S.; Neher, D.; Abate, A., How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n–i–p) and Inverted (p–i–n) Architectures. Chem. Mater. 2018, 30 (13), 4193-4201.
- Akman, E.; Shalan, A. E.; Sadegh, F.; Akin, S., Moisture-Resistant FAPbI3 Perovskite Solar Cell with 22.25 % Power Conversion Efficiency through Pentafluorobenzyl Phosphonic Acid Passivation. ChemSusChem 2021, 14 (4), 1176-1183.
- 64. Gilani, T. H.; Rabchuk, D., Electrical resistivity of gold thin film as a function of film thickness. Can. J. Phys. **2017**, 96 (3), 272-274.

APÊNDICE



Figura A1 - Perfil referente à camada mesoporosa de TiO₂ (a), perfil referente a camada de FTO (b) e perfil referente ao substrato de vidro (c).

APÊNDICE B



Figura B1 - Resultados do experimento 2 no sentido direto e reverso, realizado no dia 21.07.2021



Figura B3 - Resultados do experimento 4 apenas no sentido direto, realizado no dia 05.11.2021 Trabalho de Conclusão de Curso – Lucas Polimante Souto



Figura B5 - Resultados do experimento 6 apenas no sentido reverso, realizado no dia 20.01.2022

Trabalho de Conclusão de Curso - Lucas Polimante Souto



Figura B6 - Resultados do experimento 7 no sentido direto e reverso, realizado no dia 10.02.2022



Figura B7 - Resultados do experimento 8 no sentido direto e reverso, realizado no dia 17.02.2022





Figura B9 - Resultados do experimento 10 no sentido direto e reverso, realizado no dia 10.03.2022



Figura B10 - Resultados do experimento 11 no sentido direto e reverso, realizado no dia 18.03.2022



Figura B11 - Resultados do experimento 12 no sentido direto e reverso, realizado no dia 23.03.2022



Figura C1 – Curvas JxV da média de densidade de corrente vs. potencial nos sentidos (–) direto e (- - -) reverso. A área delimitada em azul e vermelho apresenta o desvio médio de densidade de corrente.



Figura C2 - Curvas JxV da média de densidade de corrente vs. potencial nos sentidos (—) direto e (- - -) reverso. A área delimitada em azul e vermelho apresenta o desvio médio de densidade de corrente.



Figura C3 - Curvas JxV da média de densidade de corrente vs. potencial nos sentidos (—) direto e (- -) reverso. A área delimitada em azul e vermelho apresenta o desvio médio de densidade de corrente.

Trabalho de Conclusão de Curso – Lucas Polimante Souto



Figura C4 - Curvas JxV da média de densidade de corrente vs. potencial nos sentidos (—) direto e (- - -) reverso. A área delimitada em azul e vermelho apresenta o desvio médio de densidade de corrente.



Figura C5 - Curvas JxV da média de densidade de corrente vs. potencial nos sentidos (—) direto e (- - -) reverso. A área delimitada em azul e vermelho apresenta o desvio médio de densidade de corrente.



Figura C6 - Curvas JxV da média de densidade de corrente vs. potencial nos sentidos (—) direto e (- - -) reverso. A área delimitada em azul e vermelho apresenta o desvio médio de densidade de corrente.



Figura C7 - Curva JxV da média de densidade de corrente vs. potencial no sentido (—) direto. A área delimitada em azul apresenta o desvio médio do parâmetro de densidade de corrente J.



Figura C8 - Curva JxV da média de densidade de corrente vs. potencial no sentido (—) direto. A área delimitada em azul apresenta o desvio médio do parâmetro de densidade de corrente J.



Figura C9 - Curva JxV da média de densidade de corrente vs. potencial no sentido (–) direto. A área delimitada em azul apresenta o desvio médio do parâmetro de densidade de corrente J.



Figura C10 - Curva JxV da média de densidade de corrente *vs.* potencial no sentido (—) direto. A área delimitada em azul apresenta o desvio médio do parâmetro de densidade de corrente J.



Figura C11 - Curva JxV da média de densidade de corrente *vs.* potencial no sentido (—) direto. A área delimitada em azul apresenta o desvio médio do parâmetro de densidade de corrente J.



Figura C12 - Curva JxV da média de densidade de corrente vs. potencial no sentido (—) direto. A área delimitada em azul apresenta o desvio médio do parâmetro de densidade de corrente J.

64

Experimento	Pbl2 utilizado	Obs (Pureza)	Número de Células ativas
11	TCI	00.00% do puroza	10
10	TCI	99,99 % de puieza,	13
9	TCI		17
8	TCI	autores na literatura	21
7	Sigma-Aldrich	00.0% Puroza "Grau	13
6	Sigma-Aldrich	99,9% Fuleza. Glau	20
5	Sigma-Aldrich	fernander	22
4	Sigma-Aldrich	iomecedor.	6
3	Sigma-Aldrich	98% pureza,	19
2	Sigma-Aldrich	apresentava muita	17
1	Sigma-Aldrich	dificuldade para solubilizar	7

Apêndice D