



Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em
Nanociências e Materiais Avançados



Dissertação de Mestrado

Lucas Polimante Souto

Investigação de processos de recombinação de cargas em células solares de perovskitas

Orientador: Prof. Dr. André Sarto Polo

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Zanetti de Flório

Santo André – SP

2023

Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Dissertação de Mestrado

Lucas Polimante Souto

Investigação de processos de recombinação de cargas em
células solares de perovskitas

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Nanociências
e Materiais Avançados, sob orientação do Prof.
Dr. André Sarto Polo e coorientação do Prof. Dr.
Daniel Zanetti de Flório.

Santo André – SP

2023

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

Polimante Souto, Lucas

Investigação de processos de recombinação de cargas em
células solares de perovskitas / Lucas Polimante Souto. — 2023.

103 fls. : il.

Orientador: André Sarto Polo
Coorientador: Daniel Zanetti de Flório

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa
de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo
André, 2023.

1. Células Solares de Perovskita. 2. Espectroscopia de
Impedância Eletroquímica. 3. Recombinação de Cargas. 4.
Difusão de Portadores de Cargas. 5. Energia Renovável. I. Sarto
Polo, André. II. Zanetti de Flório, Daniel. III. Programa de
Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2023. IV.
Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia de defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com anuência do(a) orientador(a).

Santo André, 17 de março de 2023.

Assinatura do autor: Luca Polimonte

Assinatura do orientador: Orneli Polo



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato, LUCAS POLIMANTE SOUTO realizada em 23 de Fevereiro de 2023:

Prof.(a) GUSTAVO MARTINI DALPIAN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) JILIAN NEI DE FREITAS

Prof.(a) ANDRE SANTAROSA FERLAUTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) JULIANA DOS SANTOS DE SOUZA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) SERGIO BROCHSztain
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) ANDRE SARTO POLO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura

*Dedico este trabalho à minha família, com
muito amor.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço especialmente ao meu orientador Prof. Dr. André Sarto Polo por abrir as portas do seu grupo de pesquisa, PoloGroup, e me proporcionar a oportunidade de ter o contato com pessoas incríveis. Agradeço 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.

Agradeço ao meu coorientador, Prof. Dr. Daniel Zanetti de Flório por aceitar o convite de coorientação e por toda a ajuda com a análise dos espectros de impedância e com as aproximações dos resultados experimentais a partir dos circuitos equivalentes.

Aos Professores Dr. André Santarosa Ferlauto, Dr. Gustavo Martini Dalpian e Dr. Thiago Branquinho por comporem a banca do exame de qualificação e pelas sugestões levantadas.

Aos professores e ao programa de pós-graduação em Nanociências e Materiais avançados e à PROPG pelo suporte fornecido durante o período deste projeto.

Aos meus amigos e colegas do laboratório L202 que fizeram parte da minha vida acadêmica durante a graduação e por parte da minha pós-graduação na UFABC. Obrigado pelas xícaras de café, pelas conversas trocadas, pelos momentos de risada e por ouvirem muitas vezes os desabafos da vida acadêmica. Agradeço em especial a aluna Thayná por toda a ajuda experimental na preparação das células solares.

Aos meus pais, Noemia e Valério, 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 e minha pós-graduação. Em especial, à minha mãe, Noemia Polimante Souto, por ser em minha vida a personificação da palavra Amor.

Em memória de minha avó paterna, Encarnação Molina Souto. Sei que de onde estiver, continua a me amar, pois ainda sinto seu carinho. Enquanto estiver em meus pensamentos e lembranças, sei que sempre estará viva, restando apenas a saudade.

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 juntos.

À Central Multiusuários da UFABC (CEM-UFABC).

Agradeço às agências de fomento FAPESP 2019/23277-4, UFABC e em especial a Fundep e ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH-ANP UFABC que incentivaram e financiaram este trabalho.

Ao comitê gestor do PRH-ANP da UFABC pelo incentivo e pelo auxílio, especialmente ao Geovane por sempre ser uma pessoa muito solícita e prestativa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código 001

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. Por vigiar e guiar minha família e as pessoas próximas a mim, principalmente durante o período de pandemia.

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, chegando atualmente a 25,7%, e baixo custo. Entretanto, processos eletrônicos e eletroquímicos como recombinação, movimentação e acúmulo de portadores de cargas nas interfaces das células solares, afetam diretamente sua eficiência e estabilidade a longo prazo. Para a compreensão destes processos, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) mostra-se como uma ferramenta importante. Este trabalho insere-se neste contexto ao preparar células solares de perovskita que apresentam resultados fotovoltaicos reproduzíveis. Os parâmetros fotovoltaicos determinados ao longo do tempo foram compilados e observou-se uma tendência de aumento da eficiência e da reprodutibilidade dos resultados. Foi possível obter uma célula solar com o maior valor de eficiência registrado no laboratório (PCE = 18,6%). Experimentos de EIE no escuro e sem polarização determinaram uma região pseudo-linear com potencial de perturbação de 10 mV, como permitiram identificar processos de difusão de íons. As PSCs modificadas de MAPbI₃ (MA = CH₃NH₃PbI₃) e MAFAPbI₃ (FA = (CH(NH₂)₂)) foram analisadas pela EIE sob iluminação e polarizadas pelo potencial de V_{oc} . Com os diagramas de Nyquist foram propostos circuitos equivalentes que forneceram informações dos processos físicos que ocorrem nas regiões de altas e baixas frequências. Com as resistências e capacitâncias, calculou-se as constantes de tempo dos processos referentes a estas regiões. Tais PSCs apresentam constantes de tempo na região de alta frequência de 17,7 e 12,8 μ s, respectivamente. Estes resultados representam processos de recombinação e transferência de cargas nas interfaces das PSCs. A região de baixa frequência apresenta constantes de tempo de 107,5 e 301,3 ms, relacionados a processos de movimentação de íons, gerando defeitos e regiões de recombinação de cargas.

Palavras-chave: Células solares de perovskita, espectroscopia de impedância eletroquímica, recombinação de cargas, difusão de portadores de carga, energia renovável, conversão de energia solar.

ABSTRACT

The global search for technologies capable of generating energy in a clean, renewable, and sustainable way has been increasing and shifted the research focus 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, reaching 25.7% nowadays and low cost. However, electronic and electrochemical processes such as recombination, movement, and accumulation of charges and ions at solar cell interfaces directly affect their efficiency and long-term stability. A crucial tool to understand these processes is Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). This work inserts this context by preparing perovskite solar cells with reproducible photovoltaic results. The compiled photovoltaic parameters determined over time showed a trend of increasing efficiency and reproducibility of the results. It was possible to obtain a solar cell with the highest efficiency value recorded in the laboratory (PCE = 18,6%). EIS experiments under dark conditions and with no bias polarization determine a pseudo-linear region of 10 mV, in addition to allowing the identification of ion diffusion processes in the solar cell. The modified PSCs with MAPbI₃ (MA = CH₃NH₃PbI₃) and MAFAPbI₃ (FA = (CH(NH₂)₂)) perovskite layers were analyzed by EIS under illumination and applied a bias potential as VOC. With the Nyquist diagrams, equivalent circuits were proposed that provided information on the physical processes that occur in the high and low frequencies regions. The time constants of the processes were calculated with the resistances and capacitance values. Such PSCs present high-frequency region time constants of 17.7 and 12.8 μs, respectively. These results represent recombination and charge transport processes at PSCs interfaces. The low-frequency region presents time constants of 107.5 and 301.3 ms, related to ion movement, generating defects, and charge carrier recombination sites.

Keywords: Perovskite solar cells, electrochemical impedance spectroscopy, charge recombination, charge carrier diffusion, renewable energy, energy conversion.

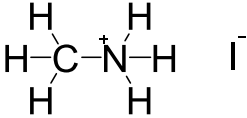
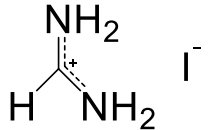
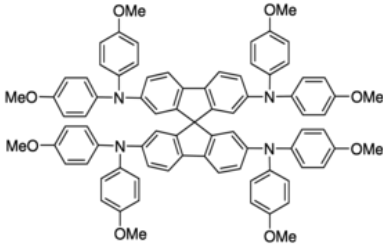
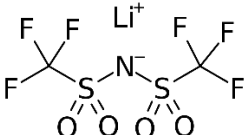
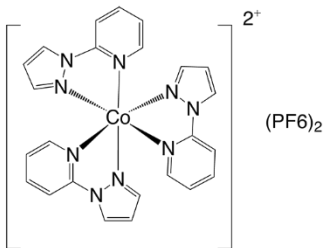
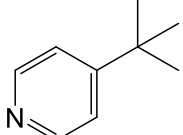
LISTA DE ABREVIATURAS

AC	Corrente Alternada (do inglês, <i>Alternating Current</i>)
ACN	Acetonitrila
CB	Clorobenzeno
C_{geo}	Capacitância Geométrica (F)
c-TiO ₂	Camada compacta de TiO ₂
CPE	Componente de Fase Constante (do inglês, <i>Constant Phase Element</i>)
DC	Corrente Contínua (do inglês, <i>Direct Current</i>)
DSSCs	Células solares sensibilizadas por corantes (do inglês, <i>Dye-Sensitized Solar Cells</i>)
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ETL	Camada transportadora de elétrons (do inglês, <i>Electron Transport Layer</i>)
FRA	Módulo para Análise de Frequências (do inglês, <i>Frequency Range Analyser</i>)
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (do inglês, <i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>)
f	Frequência
ff	Fator de preenchimento (do inglês, <i>Fill Factor</i>)
FTO	Vidro recoberto com camada de óxido de estanho dopado com flúor (do inglês, <i>Fluorine doped Tin Oxide glass</i>)
HF	Alta Frequência (do inglês, <i>High Frequency</i>)
HTL	Camada transportadora de buracos (do inglês, <i>Hole Transport Layer</i>)
I	Corrente elétrica (A)

IMPS	Espectroscopia de intensidade de fotocorrente modulada (do inglês, <i>Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy</i>)
IMVS	Espectroscopia de intensidade de fotovoltagem modulada (do inglês, <i>Intensity-Modulated Photovoltage Spectroscopy</i>)
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
$J \times V$	Curvas de densidade de corrente <i>versus</i> potencial
LF	Baixa Frequência (do inglês, <i>Low Frequency</i>)
MAFAPbI ₃	Perovskita de Metilamônio, Formamidínio e Chumbo
MAPbBr ₃	Perovskita de Metilamônio, Chumbo e Bromo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)
MAPbI ₃	Perovskita de Metilamônio, Chumbo e Iodo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)
m-TiO ₂	Camada mesoporosa de TiO ₂
n-i-p	Arquitetura convencional da célula solar
OCP	Potencial de Circuito Aberto (do inglês, <i>Open Circuit Potential</i>)
PCE	Eficiência global da célula solar (do inglês, <i>Power Conversion Efficiency</i>) (%)
p-i-n	Arquitetura invertida da célula solar
P_{irr}	Potência de luz irradiada ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
P_{max}	Potência elétrica máxima ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
PSC	Célula solar de perovskita (do inglês, <i>Perovskite Solar Cell</i>)
q_{μ}	Capacitância referente a mudança da densidade de elétrons da perovskita
rpm	Rotações por minuto
r_d	Condutividade de portadores de cargas do material
R_s	Resistência em série (do inglês, <i>Series Resistance</i>) (Ω)
R_{sh}	Resistência em paralelo (do inglês, <i>Shunt Resistance</i>) (Ω)
TPV	Fotovoltagem transiente (do inglês, <i>Transient Photovoltage</i>)

V_{oc}	Potencial de circuito aberto (V)
V_{AC}	Potencial de corrente alternada (do inglês, <i>Alternating Current Potencia</i>) (V)
X	Reatância Indutiva
Z'	Impedância Real (Ω)
Z''	Impedância Imaginária (Ω)
ω	Frequência Angular

LISTA DE COMPOSTOS

Abreviatura	Nome	Estrutura
MAI	Iodeto de Metilamônio	
FAI	Iodeto de Formamidínio	
Spiro-OMeTAD	2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno	
LiTFSI	<i>bis</i> (trifluorometano) sulfonamida de lítio	
FK102Co(II)PF ₆	diexafluorofosfato de <i>tris</i> -(2-(1H-prizaol-1-il)piridina)cobalto(II)	
tBP	4- <i>terc</i> -butilpiridina	

SUMÁRIO

1. Introdução	15
2. Objetivos	30
3. Metodologia	31
3.1. Materiais Utilizados	31
3.2. Métodos	32
3.3. Tratamento de Dados.....	34
3.4. Preparo dos Dispositivos.....	36
4. Resultados e Discussões	42
4.1. Caracterização morfológica das camadas por MEV	42
4.2. Estudo dos parâmetros fotovoltaicos das PSCs	50
4.3. Avaliações das PSCs pela Espectroscopia de Impedância Eletroquímica...59	
5. Conclusões	74
6. Referências	77

1. Introdução

A busca constante por maneiras mais eficientes de explorar as fontes renováveis de energia tem sido um assunto cada vez mais estudado 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 $1,465 \times 10^{14}$ 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 [2]. 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 desproporcionamento da água [3, 4] e fotorredução de CO₂ [5-7], 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. Estes dispositivos já são estudados há muitas décadas, e o desenvolvimento e aprimoramento dos dispositivos levaram a células solares mais eficientes e de menor custo.

As células solares podem ser divididas em três grandes gerações. A primeira geração de células solares contava 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 importantes de serem consideradas quando se pensa em comercialização. A eficiência destes dispositivos pode chegar de 15 a 20% [8], e atualmente correspondem a aproximadamente 90% do mercado de células fotovoltaicas [9].

A segunda geração das células solares baseia-se na 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 [10]. Entre os materiais, destacam-se as células solares de telureto de cádmio (CdTe) [11, 12] e disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) [13, 14].

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 sensibilizadas por corantes (DSSCs – *Dye-Sensitized Solar Cells*) [15-22], células solares de *quantum-dots* [23-25], células solares orgânicas [26-28] além de células híbridas orgânica-inorgânicas de perovskitas.

Dentre as células solares de terceira geração, a tecnologia que mais chama atenção atualmente, são as células solares a base de perovskitas híbridas. A primeira PSC foi desenvolvida por Miyasaka *et al*, onde os pesquisadores, seguindo a estrutura de montagem de uma DSSC, substituíram o corante utilizado por perovskitas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, chegando em um rendimento de 3,8% [29]. 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 proposta a modificação do eletrólito líquido para o uso de um eletrólito sólido [30], e como resultado as PSCs apresentaram eficiências acima de 10% [31]. A partir disso, o interesse nestas células solares aumentou muito e as eficiências obtidas atualmente chegam em 25,7% devido a investigação e do desenvolvimento das PSCs [32]. Na Figura 1 é apresentado o gráfico com o crescimento das eficiências das PSCs com o tempo.

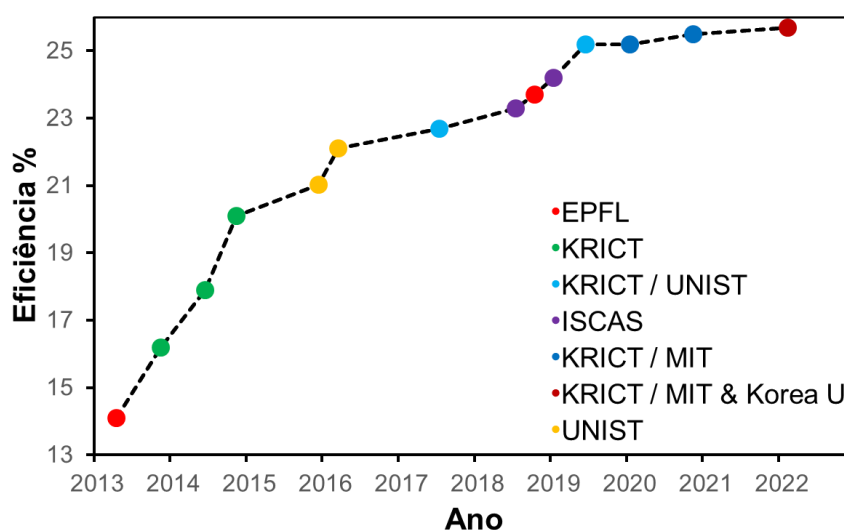


Figura 1 - Evolução das eficiências das PSCs ao longo dos anos [32]. Na legenda: École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Ulsan National Institute of Science & Technology (UNIST), Chinese Academy of Sciences (ISCAS), Massachusetts Institute of Technology (MIT).

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 (CaTiO_3) [34]. Os materiais que possuem a estrutura cristalina do CaTiO_3 passaram a compor a classe de materiais de perovskitas. De forma geral, as perovskitas são uma classe de materiais com fórmula do tipo ABX_3 (Figura 2) [33].

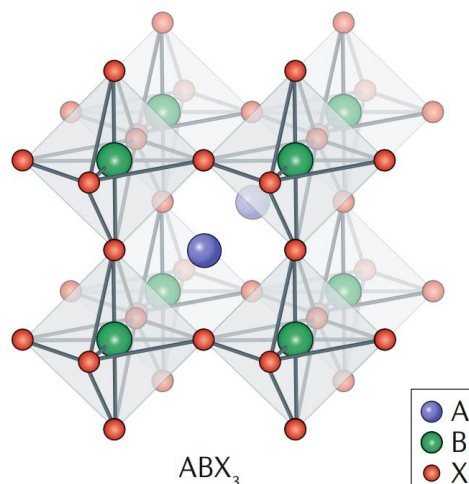


Figura 2 - Estrutura cristalina de uma perovskita com fórmula ABX₃. Figura adaptada da ref. 33.

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⁺ (MA⁺), CH₂(NH₂)₂⁺ (FA⁺), 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 liga fortemente aos íons X presentes em cada vértice da estrutura octaédrica. Estes íons podem ser: Cl⁻, Br⁻, I⁻. Conforme ocorre a formação do cristal, as estruturas octaédricas (BX₆⁴⁻) interagem por forças de van der Waals, aprisionando o cátion orgânico A no interior da estrutura cúbica, formando a perovskita ABX₃ [33, 34]. 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 (MA⁺ e FA⁺) quanto dos íons de haleto (I⁻ e Br⁻) [35-37].

Com a facilidade de modificação dos materiais que compõem as camadas dos dispositivos, também se avaliou 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 células chamadas de convencionais (n-i-p) e as células solares invertidas (p-i-n). Os dispositivos n-i-p podem ser divididos em dois tipos sendo os planares e os mesoporosos. Estas arquiteturas estão representadas na Figura 3.

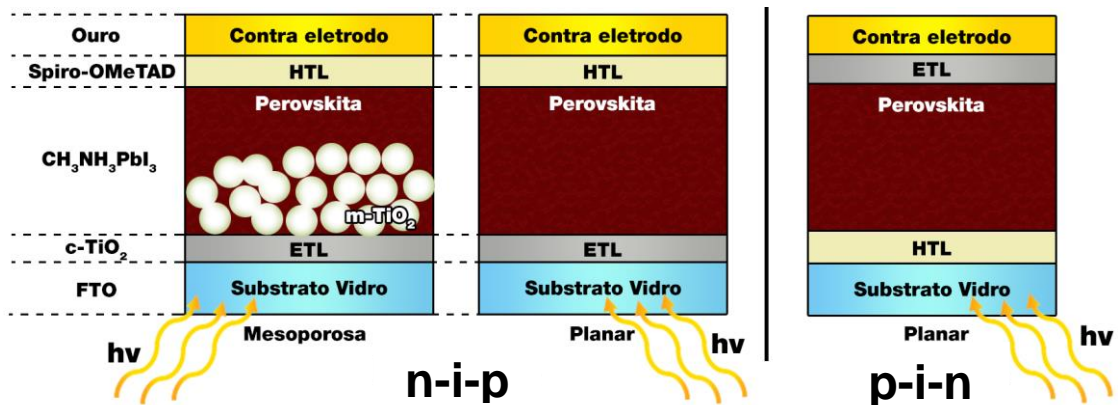


Figura 3 - Representação esquemática das arquiteturas das PSCs comumente utilizadas.

Os dispositivos planares n-i-p apresentam uma camada compacta de TiO_2 , sobre a qual é depositada a camada de perovskita, seguida da camada condutora de buracos, por fim é depositado o contra eletrodo, geralmente de ouro (c- TiO_2 /Perovskita/HTL/CE). Já os dispositivos mesoporosos n-i-p possuem a mesma configuração dos dispositivos planares, porém esta arquitetura possui uma camada mesoporosa de TiO_2 sobre a camada compacta (c- TiO_2 /m- TiO_2 /Perovskita/HTL/CE). Os dispositivos p-i-n são similares aos dispositivos 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. Devido ao escopo deste trabalho, apenas os dispositivos do tipo n-i-p mesoscópicos serão estudados.

O processo de conversão de energia em uma PSC do tipo n-i-p 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 (Au) do dispositivo, sendo conduzidas a um circuito externo, gerando corrente elétrica e, conseqüentemente, trabalho elétrico [38].

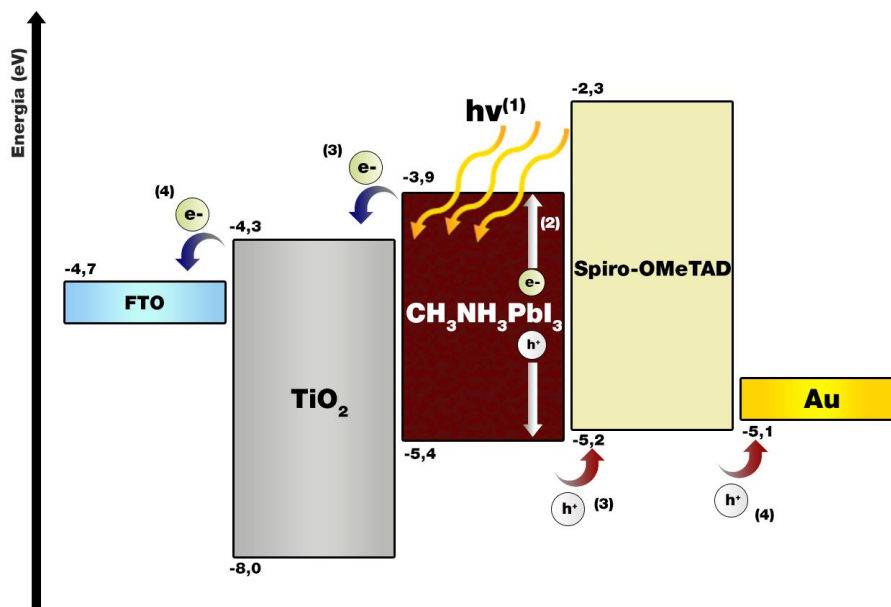


Figura 4 - Funcionamento de uma PSC dividido em quatro etapas: 1 – Absorção de luz; 2 – Geração de pares elétron (e^-) buraco (h^+); 3 – Transporte/separação de cargas; 4 – Coleta de cargas para o circuito externo.

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 [39, 40].

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% [41].

Esta diferença entre a mais alta eficiência atingida e o limite teórico deve-se às perdas de eficiência devido a processos eletrônicos de recombinação de cargas ou por processos eletroquímicos de acúmulo e movimentação de íons nas interfaces das PSCs. Algumas causas destes processos são os defeitos encontrados nos filmes que promovem o contato direto do FTO com a perovskita ou com a HTL [42], levando os elétrons a recombinarem com buracos. Estes processos também podem acontecer nas fronteiras dos grãos [43, 44].

Dessa forma, o conhecimento sobre processos que levam as PSCs apresentarem menores eficiências, é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos que sejam, não apenas mais eficientes, mas também mais estáveis e mais reproduzíveis. Para isso, as técnicas de pequenas perturbações de corrente alternada, como a espectroscopia de intensidade de fotocorrente modulada (IMPS), espectroscopia de intensidade de fotovoltagem modulada (IMVS) [45, 46], técnicas de fotovoltagem transiente (TPV) [47] e a Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE) são fundamentais para obter informações sobre os tempos de vida, indutância, resistência e capacitância destes processos.

1.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de EIE pode fornecer informações fundamentais sobre os processos de recombinação de cargas, além dos processos de difusão e acúmulo de íons entre a camada de perovskita e as camadas condutoras de elétrons e buracos [48]. Neste caso, os resultados obtidos são apresentados pela intensidade da absorção da amostra (a impedância eletroquímica) em função da variação das frequências aplicadas, resultando em um espectro de impedâncias [49].

Os resultados são geralmente interpretados a partir da proposta de circuitos elétricos equivalentes, que servem para ajustar a curva obtida pelos diagramas de Nyquist e Bode. Cada componente incluído no circuito equivalente apresenta características elétricas distintas como resistências, capacitâncias e indutâncias, além de constantes de tempo relacionadas a processos de relaxação. A associação destes componentes pode modelar as propriedades elétricas dos materiais que compõem os dispositivos, como processos de difusão tanto de cargas (elétrons e buracos) como de íons [50, 51].

O princípio da técnica de EIE conta com a perturbação do sistema a partir da aplicação de um potencial de corrente alternada (V_{AC}) em função de uma faixa de frequências, tendo como a intenção de se realizar a medida da corrente alternada de resposta (I_{AC}). Como o potencial e a corrente são dadas em função de frequências, o potencial e a corrente são, então, funções senoidais quando analisadas no domínio do tempo, expressos como:

$$V(\omega, t) = V_0 \sin(\omega t) \quad \text{Eq. 1}$$

$$I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad \text{Eq. 2}$$

Neste caso, as funções são expressas em função da frequência angular ω , dada por $\omega = 2\pi f$. A fase, representada por ϕ , é interpretada como um atraso temporal entre o potencial $V(\omega, t)$ aplicado e a resposta da corrente alternada medida $I(\omega, t)$.

Na teoria de números complexos, tanto as perturbações de potencial quanto as suas respostas da corrente alternada podem ser expressas em funções exponenciais, que seguem:

$$V(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t} \quad \text{Eq. 3}$$

$$I(\omega, t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)} \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo o número complexo dado por $i = \sqrt{-1}$. Dessa forma, ao aplicar em um sistema um potencial de corrente alternada (V_{AC}) com uma amplitude fixa em uma faixa constante de frequências, é possível então obter respostas da impedância e da fase.

A impedância (Z) pode ser interpretada como a oposição da passagem da corrente elétrica em um circuito e é dada na ordem de Ohms (Ω), assim como a resistência elétrica. A diferença entre a resistência e a impedância é que a última está atrelada à variação de frequência. Ou seja, a resistência elétrica é geralmente observada em circuitos DC, onde a resistência é a impedância com uma fase de ângulo zero, uma vez que a corrente não está sendo alternada devido a variação de frequência.

A resistência em um resistor ideal com uma corrente I que flui por este resistor e uma tensão V aplicada entre dois terminais é expressa pela lei de Ohm, dada pela equação:

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Eq. 5}$$

Dessa forma, como a impedância de um circuito varia com uma fase, a expressão da lei de Ohm pode ser reescrita para um sistema de sinal alternado. Como mostrado anteriormente pelas equações Eq. 1 e Eq. 2, a lei de Ohm para o cálculo da impedância dado por um potencial AC de entrada e pela resposta da corrente medida, pode ser escrita como:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad \text{Eq. 6}$$

A impedância é uma função de transferência, ou seja, esta função relaciona um sinal de entrada (V_{AC}) com um sinal de saída (I_{AC}) em função da frequência. Em outras palavras, podemos expressar a impedância como a resistência complexa, por ser dependente da frequência, chegando em:

$$Z(i\omega) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = Z_o e^{-i\phi} \quad \text{Eq. 7}$$

Dessa forma, obtemos a magnitude da impedância (Z_o) em relação à fase, e é expressa por:

$$Z_o = \frac{V_o}{I_o} \quad \text{Eq. 8}$$

Utilizando as relações de Euler para os números complexos, a impedância pode ser dividida em duas componentes, sendo as partes real e imaginária:

$$Z(i\omega) = |Z| (\cos\phi + i\sin\phi) = Z(\omega) \quad \text{Eq. 9}$$

A impedância, considerando suas componentes real (Z') e imaginária (Z''), pode ser expressa como:

$$Z(\omega) = Z' - iZ'' = Z' + Z'' \quad \text{Eq. 10}$$

E a sua magnitude é expressa por:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 - Z''^2} \quad \text{Eq. 11}$$

A impedância real (Z'), como apresentado anteriormente, é dada basicamente pela resistência, uma vez que não há variação da frequência. A impedância imaginária (Z'') é a reatância (X) e está fisicamente ligada à resistência de uma amostra com a variação do fluxo de corrente elétrica. Matematicamente, ambas as impedâncias real e imaginária podem ser descritas como:

$$Z' = R = Z_o \cos(-\phi) = Z_o \cos(\phi) \quad \text{Eq. 12}$$

$$Z'' = X = Z_o \sin(-\phi) = -Z_o \sin(\phi) \quad \text{Eq. 13}$$

A principal diferença entre a resistência e a reatância é a relação de como a energia é dissipada. Em resistores, a energia é dissipada puramente em forma de calor para o ambiente, enquanto que para reatância, a energia é armazenada em campos elétricos ou magnéticos, sem dissipação de calor. Os espectros de

impedância podem ser apresentados em gráficos que relacionam as componentes real e imaginária da impedância em diferentes frequências do sinal de entrada.

Este gráfico é denominado como diagrama de Nyquist. Como mencionado anteriormente, propõe-se que cada componente do dispositivo que está sendo investigado seja relacionado com um ou mais componentes elétricos (como resistores, capacitores e indutores). Com tais componentes, um circuito equivalente é então proposto e utilizado para ajustar o resultado apresentado no diagrama de Nyquist.

O diagrama de Nyquist possui algumas situações-limite. Quando há apenas um resistor no circuito, o diagrama é representado apenas com um valor localizado no eixo da impedância real, uma vez que esta não tem variação com a frequência (Figura 5.a).

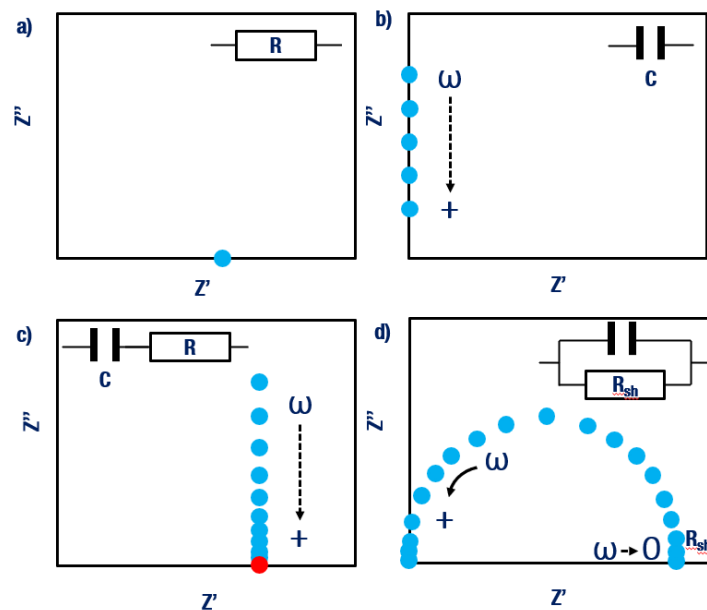


Figura 5 – Representação da resposta da impedância em diferentes circuitos equivalentes onde a) circuito com apenas um resistor; b) circuito com apenas um capacitor; c) circuito RC com associação em série e d) circuito RC com associação em paralelo.

Uma segunda situação ocorre quando se considera apenas um capacitor no circuito. Neste caso, a capacitância varia com a frequência por conta do sinal aplicado ser um potencial senoidal. Neste caso a corrente do circuito pode ser expressa como:

$$I(\omega, t) = \frac{C dV(\omega, t)}{dt} = \omega C V_0 \cos(\omega, t) \quad \text{Eq. 14}$$

Considerando:

$$I = \frac{dq}{dt} \quad e \quad q = CV \quad \text{Eq. 15}$$

A corrente que passa pelo capacitor pode ser escrita como:

$$I(\omega, t) = \omega C V_0 \cos \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right) \quad \text{Eq. 16}$$

Dessa forma, a capacitância é expressa por:

$$Z_c = \frac{1}{i\omega C} = \frac{1}{i2\pi f C} \quad \text{Eq. 17}$$

Como o capacitor varia com as frequências dadas pela componente imaginária, a impedância observada para este componente estará sobre o eixo da impedância imaginária no diagrama de Nyquist como pode ser observada na Figura 5.b.

Os componentes anteriores (resistores e capacitores) podem ser associados em série ou em paralelo, e o diagrama de Nyquist passará a ter valores entre os eixos real e imaginário. No caso da associação do circuito em série de um resistor com um capacitor, o espectro será uma combinação do diagrama para um resistor e um capacitor (Figura 5.c), sendo que a impedância total para um circuito em série é a soma das impedâncias dos elementos do circuito, dado por:

$$Z = R + \frac{1}{i\omega C} \quad \text{Eq. 18}$$

De acordo com a equação Eq. 18 nota-se que ao aumentar a frequência, o valor da reatância capacitiva tende a zero, que é o caso onde o capacitor se apresenta como um curto circuito, e neste caso, apenas o elemento resistivo do circuito será observado no diagrama. Este ponto estará exatamente sobre o eixo da impedância real, representado pelo ponto vermelho na Figura 5.c.

No caso do circuito RC em paralelo, o diagrama de Nyquist é representado por um semicírculo (Figura 5.d) e a impedância é dada por:

$$Z = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad \text{Eq. 19}$$

Em baixas frequências, a impedância é completamente resistiva uma vez que a reatância do capacitor é muito alta e passa a ser considerada como um circuito aberto. Conforme a frequência é elevada a impedância do circuito tende a se tornar puramente capacitiva, e quando a frequência tende a valores muito altos ($\omega \rightarrow \infty$) a reatância capacitiva tende a zero, se comportando como um curto circuito, logo, a impedância tende a zero.

Ao avaliar o diagrama de Nyquist para o circuito RC de associação paralela (Figura 6.a), pode-se perceber que o ponto máximo do pico (ω_p) do arco de semicírculo da impedância formado no plano imaginário é dado por:

$$\omega_p \tau = 1 \quad \text{Eq. 20}$$

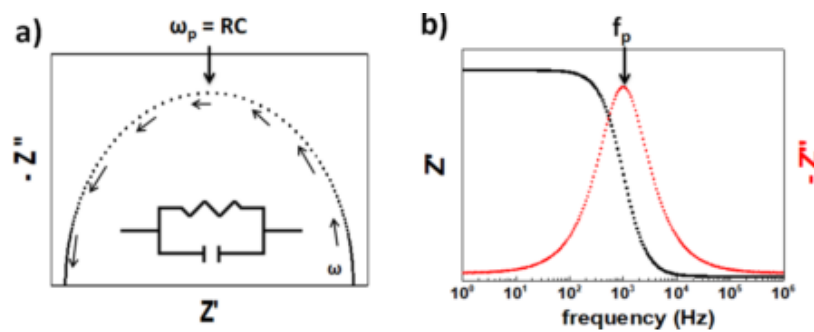


Figura 6 - Representação de um diagrama de Nyquist para um circuito RC de associação paralela. ω_p é a frequência angular no pico do arco do semicírculo e f_p é a frequência no pico do diagrama de Bode. Figura adaptada da ref. 51.

Sendo a frequência angular do pico dada por $\omega_p = 2\pi f_p$, onde f_p é a frequência referente ao pico, apresentado pelo diagrama de Bode (Figura 6.b). O tempo de relaxação do circuito RC é representado por τ e é igual a:

$$\tau = RC \quad \text{Eq. 21}$$

Com isso, podemos chegar na relação que:

$$\omega_p RC = 1 \quad \text{Eq. 22}$$

Dessa forma é possível obter os tempos de relaxação para cada processo envolvido na célula solar, e, caso a escala de tempo destes processos de relaxação sejam distintos, o número de semicírculos apresentados no diagrama de Nyquist dão informações de quantos processos de relaxação estão ocorrendo no dispositivo [52]. Por outro lado, se estes tempos de relaxação são similares, ocorrerá a sobreposição dos arcos de semicírculo no diagrama de Nyquist e outros

modelos e técnicas são necessários para possibilitar a determinação dos processos de relaxação.

Estes componentes apresentados são os mais simples e não descrevem a maioria dos dispositivos e sistemas reais com resposta da impedância no domínio de baixas frequências, como ocorrem em processos de difusão de íons. Para isso há a inserção de componentes RC não lineares, sendo estes, por exemplo, os elementos de fase constante (CPE – *Constant Phase Element*) [53]. Este componente é uma generalização de um elemento de Warburg. Um elemento de Warburg é um componente que descreve os processos de difusão em sistemas eletroquímicos e sua impedância é dada por:

$$Z_W = \frac{A_w}{\sqrt{i\omega}} \quad \text{Eq. 23}$$

O coeficiente de Warburg (A_w) representa o coeficiente de difusão de partículas em um sistema [54]. O elemento de Warburg causa um aumento linear dos valores de impedância no diagrama de Nyquist com $\phi = 45^\circ$.

Dessa forma, o CPE é utilizado para descrever os processos em uma distribuição com escalas de tempo distintas, como processos dispersivos e que dependem do tempo, como a própria difusão/movimentação de íons.

A impedância do CPE (Z_{CPE}) é dada por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad \text{Eq. 24}$$

Sendo n o parâmetro de dispersão que determina o significado físico de Q para o elemento de fase constante. Ou seja, se $n = 1$ o CPE se torna um elemento capacitivo ideal, logo $Q = C$ com equação igual a Eq. 17. Caso $n = 0$ o CPE se torna um resistor real, logo $Q = 1/R$. Se $n = 0,5$ o CPE se torna um elemento de Warburg e $Q = 1/A_w$. Em casos onde há a dispersão de cargas, o capacitor ideal de um circuito pode ser substituído por um CPE, onde $Q = C$ e o parâmetro de dispersão variando com $0,5 < n < 1$. Neste caso, o diagrama de Nyquist se torna mais distorcido devido a uma distribuição dos tempos de relaxação dos processos.

Ao combinar os componentes que foram apresentados em circuitos equivalentes, é possível ajustar o diagrama de Nyquist e com isso obter valores para cada um destes referentes aos significados físicos dos processos que

ocorrem no interior das PSCs, assim como já foi apresentado anteriormente. Com a combinação de resistores e CPEs é possível obter informações de outros processos dinâmicos relacionados aos portadores de cargas que estão presentes nas PSCs, além dos processos de geração e movimentação de cargas [53]. Estes processos levam a consequências diretas relacionadas a perda de eficiência e na estabilidade das células solares. Para ilustrar estes mecanismos, na Figura 7 são apresentados processos que podem ocorrer no interior das PSCs.

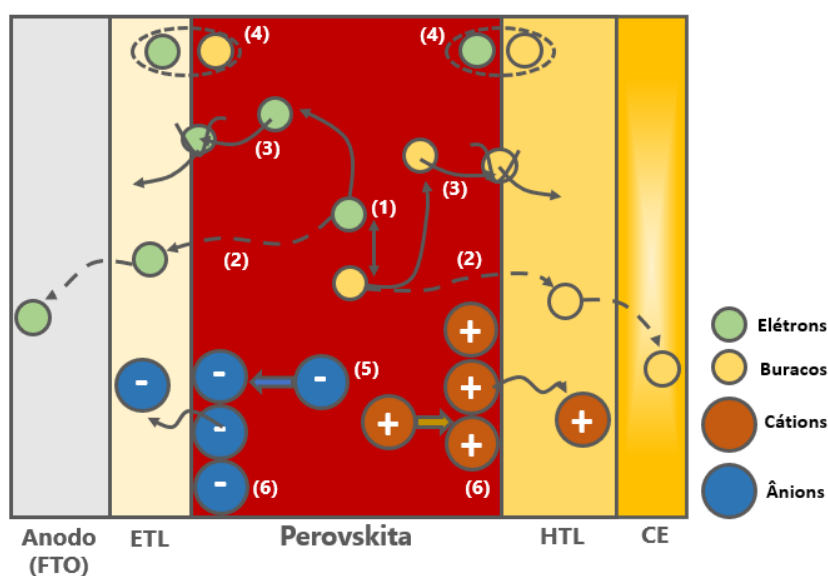


Figura 7 - Processos de recombinação de cargas e acúmulo de portadores de cargas que ocorrem nas perovskitas. Inicialmente ocorre a absorção de luz gerando pares e^- / h^+ (1), estas cargas podem difundir até os eletrodos externos (2) ou serem aprisionadas em estados de armadilhas dado por defeitos na perovskita (3). As cargas também podem recombinar através de defeitos presentes nas interfaces da ETL ou HTL (4). Os íons podem difundir pela camada de perovskita (5) e acumular nas interfaces, gerando uma capacitância de dupla camada (6). Figura adaptada da ref. 53.

Os processos que ocorrem nas PSCs podem ser avaliados pelos diagramas de Nyquist a partir da resposta da amostra em relação a diferentes frequências, assim como já discutido anteriormente. Estas respostas são avaliadas pelos semicírculos formados em regiões de alta frequência (HF) e de baixa frequência (LF), devido a processos eletrônicos e eletroquímicos, respectivamente [52].

Os espectros obtidos na região de alta frequência (HF) são geralmente associados a características relacionadas ao *bulk* de perovskita, como por exemplo, na movimentação das cargas ou transferência de cargas entre as interfaces do dispositivo [55, 56], como é mostrado na Figura 7, no processo 2 que podem ocorrer na ordem de ns-ps [43]. Além disso, processos em escalas de tempo na ordem de μs [52] podem ocorrer a partir do aprisionamento das cargas

em estados de armadilhas devido a defeitos encontrados nos filmes, ou pela recombinação das cargas presentes na ETL ou HTL com as cargas geradas na perovskita, como é ilustrado na Figura 7, processos 3 e 4, respectivamente.

Já os espectros obtidos na região de baixa frequência (LF) são associados a processos eletroquímicos mais lentos na ordem de ms, e estão associados a processos de movimentação de íons e acúmulo de íons nas interfaces das PSCs [57, 58] como é apresentado na Figura 7 pelos processos 5 e 6, respectivamente. Além disso, com a movimentação dos portadores de cargas no interior das PSCs pode ocorrer a formação de pontos de recombinação de cargas. Nestes pontos as cargas podem se recombinar com escalas de tempo diferentes dos processos observados na região de alta frequência, uma vez que a movimentação dos íons ocorre em escalas de tempo maiores [52]. Estes processos não são ideais em sistemas fotoquímicos, e a interpretação destes resultados necessita o uso de outras técnicas em conjunto para compreender os processos que estão ocorrendo nestas escalas de tempo.

Neste contexto, investigar os processos que ocorrem em diferentes frequências, ou escalas de tempo, nas PSCs é fundamental para compreender os estes processos para propor modificações que resultem em dispositivos com melhores eficiências de conversão de energia, e maior durabilidade.

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral compreender alguns dos processos de transferência, recombinação, movimentação e acúmulo de portadores de cargas em células solares de perovskita, a partir da utilização da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, foi necessário que as células solares de perovskitas apresentassem resultados reprodutíveis. Para isso, é também objetivo deste trabalho aumentar a reprodutibilidade na preparação dos dispositivos de maneira a obter resultados consistentes com a preparação de PSCs de MAPI e MAFAPI avaliando como tais modificações impactam nos resultados das células solares.

Também conta como objetivo deste trabalho determinar um potencial de perturbação pseudo-linear das medidas de impedância eletroquímica, para estabelecer condições que permitam coletar resultados confiáveis de EIE e preparar PSCs com diferentes composições de perovskita para avaliar os processos de recombinação de cargas nestes dispositivos para racionalizar as diferenças observadas. Assim, iniciar a investigação dos processos nas PSCs preparadas a partir das modificações propostas.

3. Metodologia

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados, os métodos seguidos e a forma como os dados foram coletados e tratados.

3.1. Materiais Utilizados

Os materiais utilizados para as etapas realizadas até o momento são Titânio(IV)-*bis*(acetilacetato) diisopropóxido $[(CH_3)_2CHO]_2Ti(C_5H_7O_2)_2$ 75% em isopropanol (Sigma-Aldrich), pasta de TiO_2 (Dyesol, DSL 18NR-T, 20 nm), Iodeto de Chumbo (PbI_2 99,9%, TCI; 98%, Sigma-Aldrich), Iodeto de metilamônio (CH_3NH_3I , Sigma-Aldrich), Iodeto de formamidínio ($HC(NH_2)_2I$, Sigma-Aldrich) 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno ($C_{81}H_{68}N_4H_8$, Spiro-OMeTAD, 99%, HPLC, Sigma-Aldrich), 4-*terc*-butilpiridina ($C_9H_{13}N$, 96%, Sigma-Aldrich), bis(trifluorometano) sulfonamida de lítio ($CF_3SO_2NLiSO_2CF_3$, LiTFSI, 99,95%, Sigma-Aldrich), diexafluorofosfato de *tris*-(2-(1H-prizaol-1-il)piridina)cobalto(II) (FK102 Co(II) PF_6 , Sigma Aldrich), zinco em pó (Synth), fio de ouro (Platlab, 0,5 cm de diâmetro), etanol, 2-propanol (C_3H_8O , 99,5% anidro, Sigma-Aldrich), 1-butanol ($C_4H_{10}O$, 99,8% anidro, Sigma-Aldrich), clorobenzeno (C_6H_5Cl , 99,6%, grau ACS, Sigma-Aldrich), dimetilformamida ($(CH_3)_2NCOH$, DMF, 99% anidro, Sigma-Aldrich), dimetilsulfóxido (C_2H_6OS ,

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 de poliamida (Kapton) com dimensões de 10 mm de largura.

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 efeito de carregamento pelo feixe de elétrons nas imagens. 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 $2,5 \times 10^{-5}$ 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%). Em alguns casos, 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.

3.2.6. Espectros de Impedância Eletroquímica

Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos com a utilização de um potenciostato da marca Metrohm Autolab modelo PGSTAT204 equipado com módulo de análise de frequências (FRA – *Frequency Range Analyser*) modelo FRA32M que quando combinado com o potenciostato é possível realizar medidas em uma faixa de frequências entre 1 MHz e 10 μHz . Para os espectros de impedância eletroquímica das células solares a frequência foi variada de 1 MHz até 10 mHz com um potencial de amplitude V_{ac} aplicado variando de 5 a 100 mV. Para realizar as medidas sob iluminação, foi utilizada uma lâmpada de LED (*Light Emission Diode*) posicionada a aproximadamente 15 cm de distância da célula solar, buscando manter a potência da luz irradiada de 10 mW.cm^{-2} . Para garantir que as células solares mantivessem seu desempenho ao final dos experimentos de

EIE, realizou-se anteriormente aos espectros de impedância a determinação da curva $J \times V$ e outra ao final dos espectros de impedância. Para determinar o valor do Potencial de Circuito Aberto (OCP - *Open-Circuit Potential*), as células solares foram mantidas sob iluminação até a estabilidade do valor de V_{oc} em pelo menos 10 pontos consecutivos em intervalos de 0,1 segundos entre pontos. Os dados foram obtidos utilizando o software NOVA versão 2.1.5 e analisados utilizando o software ZView versão 4.0d.

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 $J \times V$ é representada pela Figura 8.

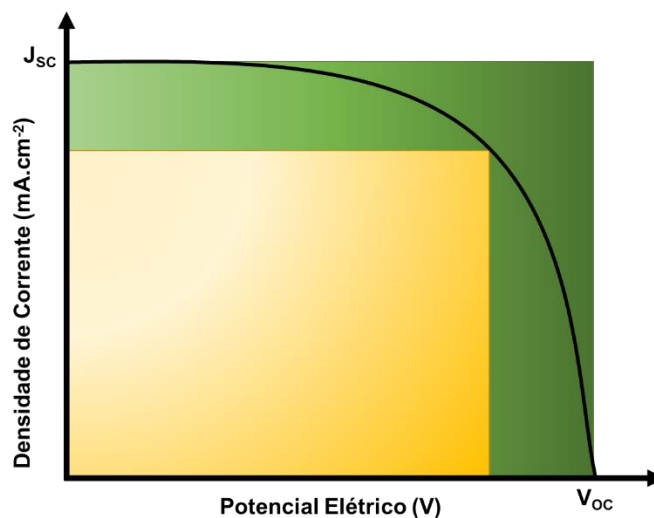


Figura 8 - Representação de uma curva da resposta de corrente vs. potencial aplicado em uma célula solar.

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 valor máximo do 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. 25.

A partir de P_{max} também é possível determinar a eficiência global dos dispositivos (PCE%), dada pela Eq. 26, onde P_{irr} é a potência da luz irradiada nas células solares.

$$ff = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad \text{Eq. 25}$$

$$PCE\% = \frac{P_{max}}{P_{irr}} \times 100 \quad \text{Eq. 26}$$

Para investigar a reprodutibilidade dos parâmetros fotovoltaicos (J_{sc} , V_{oc} , ff e PCE%), os resultados dos parâmetros 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 $J \times V$ 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 9.

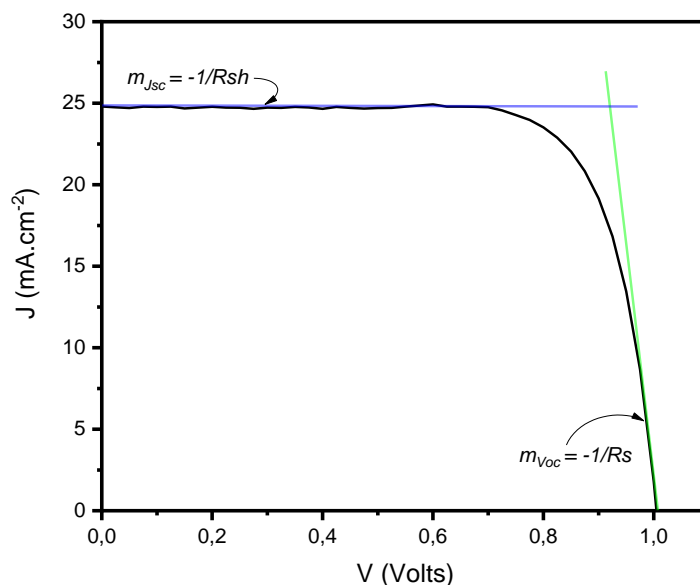


Figura 9 – Determinação das resistências em (—) série (R_s) e (—) paralelo (R_{sh}) a partir da curva $J \times V$.

Com a inclinação das retas (m) próximas aos pontos de V_{oc} e J_{sc} , são calculadas as resistências pela Eq. 27 [59]:

$$m_{V_{oc}} = -\frac{1}{R_s} \quad \text{e} \quad m_{J_{sc}} = -\frac{1}{R_{sh}} \quad \text{Eq. 27}$$

3.3.2. Imagens de microscopia eletrônica

Para determinar o tamanho médio do grão de perovskita, 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 [60].

3.4.1. Preparo dos substratos

Os substratos condutores utilizados (FTO) primeiramente foram cortados em quadrados de aproximadamente 20x20 mm e parte dele foi protegido 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 HCl 5 mol.L⁻¹ foi gotejada com o auxílio de uma pipeta de Pasteur sobre o zinco e aguardou-se cerca de 20 segundos até que a reação estivesse completa, resultando na remoção do FTO da superfície do vidro. O substrato foi então lavado com água deionizada e removeu-se a fita protetora. A Figura 10 representa o processo de decapagem do substrato. Por fim, os substratos são lavados em banho de ultrassom com uma solução de detergente neutro e água deionizada 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 argônio e estocados até o momento de deposição das camadas.

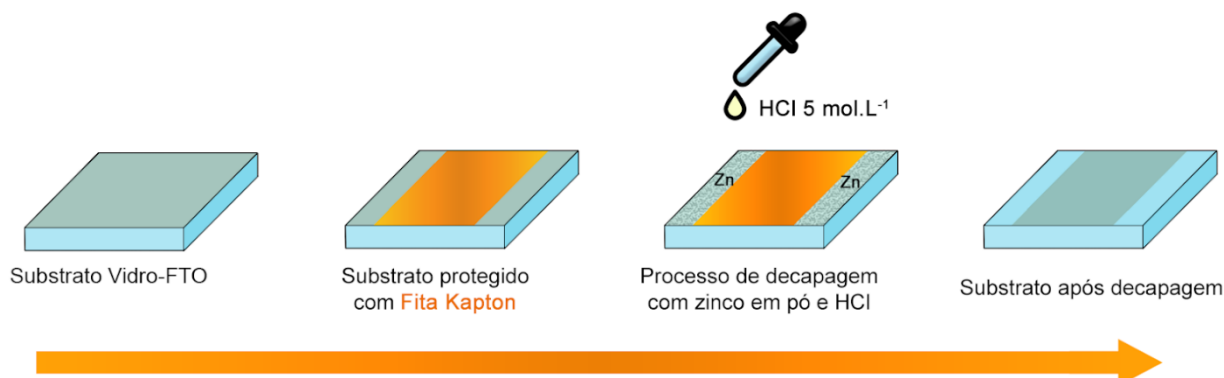


Figura 10 - Representação esquemática do processo de decapagem dos dispositivos.

Antes de realizar a deposição de cada camada, os substratos foram protegidos novamente com a fita Kapton para delimitar uma região de aproximadamente 12x16 mm. Nesta área são depositadas as soluções que compõe cada camada do dispositivo e a proteção atua impedindo que os filmes sejam formados nesta região. Primeiramente foi protegida a região de vidro do substrato. Em seguida as regiões superior e inferior do FTO de aproximadamente 2 mm são protegidas, evitando que os materiais sejam depositados sobre o FTO. Ao final, as fitas são removidas resultando na deposição das camadas apenas na área desejada. A Figura 11 mostra um esquema de como o dispositivo é protegido e a área alvo onde serão depositadas as soluções para a montagem dos dispositivos.

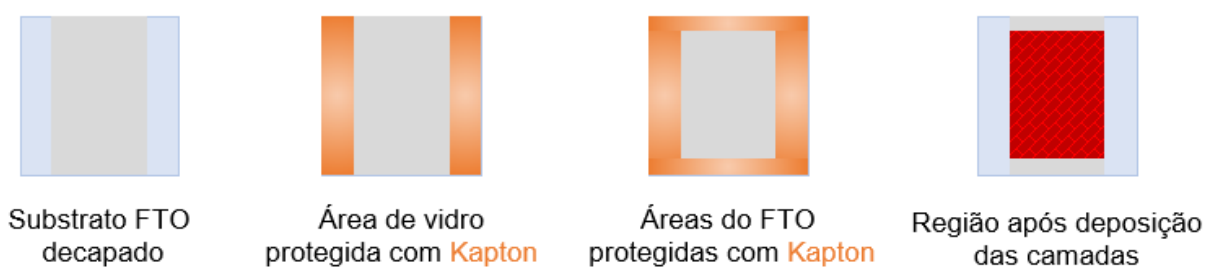


Figura 11 – Representação esquemática do processo de proteção do substrato que antecede a deposição das camadas.

3.4.2. Preparo e deposição da camada compacta de TiO_2

A solução precursora da camada compacta de TiO_2 (c- TiO_2) foi preparada com Titânio(IV)-bis(acetilacetonato) diisopropóxido em 1-butanol com

concentração de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. A solução foi mantida sob agitação magnética por 24 horas antes da deposição. Após a agitação, $200 \mu\text{L}$ da 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 TiO_2 . Os substratos são secos em chapa de aquecimento a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos. Após o tratamento térmico, os substratos foram retirados do aquecimento e, após atingirem a temperatura ambiente, prosseguiu-se com a deposição da camada mesoporosa.

3.4.3. Preparo e deposição da camada mesoporosa de TiO_2

A suspensão que compõe a camada mesoporosa de TiO_2 (m- TiO_2) foi preparada com a diluição da pasta comercial de TiO_2 em etanol, em concentração de $0,14 \text{ g.mL}^{-1}$. A suspensão foi mantida sob agitação magnética por 24 horas antes da deposição. Depositou-se $200 \mu\text{L}$ da suspensão por *spin-coating* (2000 rpm por 10 s) sobre o substrato com a camada compacta. Os substratos foram secos em chapa de aquecimento a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos e sinterizados a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

3.4.4. Preparo e deposição estática da camada de perovskita MAPbI_3

A camada de perovskita foi preparada seguindo a metodologia de deposição sequencial (ou método de duas etapas), como é descrita na literatura [61-63]. As camadas de perovskitas foram preparadas a partir dos precursores de PbI_2 e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Dentro de uma *glovebag*, pesou-se 230 mg (500 μmol) do precursor de PbI_2 e adicionou-se $500 \mu\text{L}$ de DMF anidro. A mistura foi aquecida a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 TiO_2 foram previamente aquecidos a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ em chapa de aquecimento e colocados no *spin-coater*. Sobre os substratos contendo a ETL, depositou-se $50 \mu\text{L}$ da solução precursora de PbI_2 ainda quente por *spin-coating* (5000 rpm por 20 s). Os substratos contendo a camada de PbI_2 passaram por um processo de tratamento térmico inicialmente a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 minutos, e em seguida foram transferidos para outra chapa de aquecimento a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos. Após o tempo de tratamento

térmico, aguardou-se o resfriamento dos substratos até a temperatura ambiente para prosseguir com a deposição da segunda solução precursora.

A segunda solução precursora é preparada pesando-se 40 mg (0,25 mmol) de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ em 5 mL de isopropanol anidro, resultando em uma solução de concentração $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Sobre os substratos contendo a camada de PbI_2 , 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ aguardou-se 20 segundos antes de iniciar a rotação do *spin-coating*. Por fim, os substratos passaram por um tratamento térmico a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 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. A umidade relativa do ambiente durante as deposições sempre foi mantida menor que 60%.

3.4.5. Preparo e deposição dinâmica da camada de perovskita MAPbI_3 e MAFAPbI_3

Analogamente à metodologia utilizada para preparar a camada de perovskita pela deposição estática, a camada de PbI_2 foi preparada como descrito no item 3.4.4. As soluções precursoras de MAI e MAI/FAI foram preparadas solubilizando-se 224 mg (1,4 mmol) de MAI ou 104 mg (0,65 mmol) de MAI e 115 mg (0,66 mmol) de FAI, respectivamente. Ambas soluções foram preparadas em 5 mL de isopropanol anidro, resultando em duas soluções de $0,28 \text{ mol.L}^{-1}$ de MAI ou $0,14/0,14 \text{ mol.L}^{-1}$ de MAI/FAI. Os substratos contendo a camada de PbI_2 são rotacionados a 2000 rpm no *spin-coating*, por 60 segundos. Durante a rotação do substrato, 150 μL da solução precursora é depositada, para formar as camadas de perovskita de MAI ou de MAI/FAI. Por fim, os substratos passaram por um tratamento térmico a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos.

3.4.6. Preparo e deposição da Camada Condutora de Buracos HTL

A solução precursora 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 precursora da HTL. Para isso

preparou-se 3 soluções. Para a primeira solução pesou-se 72,3 mg (58,9 μmol) de Spiro-OMeTAD e adicionou-se 1 mL de clorobenzeno. Para a segunda solução pesou-se 260 mg (0,91 mmol) de LiTFSI e adicionou-se 500 μL de acetonitrila resultando em uma solução de concentração 1,8 mol.L^{-1} . Por fim, para a terceira solução pesou-se 150 mg (0,19 mmol) 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, 17,5 μL da solução de LiTFSI e 15,4 μL da solução de FK102 Co(II) PF₆. Durante a deposição da camada de HTL, o frasco com a solução foi mantido em um recipiente de vidro preenchido com sílica gel e com fluxo de argônio seco para evitar que a solução de Spiro-OMeTAD sofra oxidação durante este período. 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 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 de aproximadamente 8 cm, correspondente a aproximadamente 300 mg do material. O fio é então fixado em um cadinho de tungstênio. O fio de ouro é enrolado pelo corpo do filamento para que haja o maior contato com o cadinho e que todo o material seja evaporado. 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 mm^2 por substrato de vidro, a Figura 12 ilustra o processo de deposição do ouro.

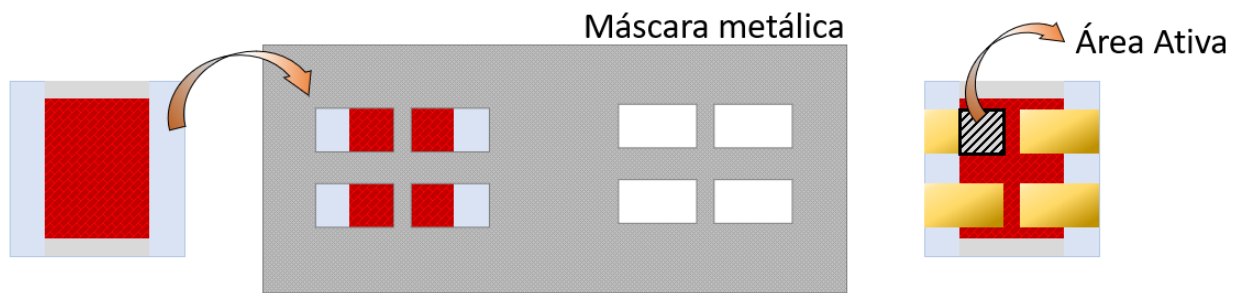


Figura 12 - Representação esquemática do processo de evaporação térmica e deposição do contra eletrodo de ouro.

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 manualmente elevando a corrente em $5 \text{ A} \cdot \text{min}^{-1}$ 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 Discussões

Neste capítulo serão discutidas as investigações das células solares de perovskitas preparadas em relação às morfologias das camadas que as compõem, aos parâmetros fotovoltaicos determinados e, principalmente, aos processos eletrônicos e eletroquímicos que ocorrem no interior das PSCs usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Este capítulo está separado nos tópicos referentes às caracterizações morfológicas das camadas de ETL e perovskitas preparadas, no desempenho fotovoltaico das células preparadas e na reprodutibilidade dos seus resultados. Por fim, é feita a análise dos processos eletrônicos e eletroquímicos pela EIE, propondo circuitos equivalentes que representem um significado físico aos processos que são correlacionados entre a EIE e os parâmetros fotovoltaicos.

4.1. Caracterização morfológica das camadas por MEV

4.1.1. Caracterização morfológica da camada transportadora de elétrons

A camada transportadora de elétrons (ETL) possui um papel fundamental para o funcionamento das PSCs. A ETL presente em dispositivos mesoscópicos

de arquitetura n-i-p é geralmente composta pela camada compacta e pela mesoporosa de TiO_2 embora investigações recentes já estão migrando para camadas compactas de SnO_2 [37, 80]. A camada compacta de TiO_2 tem como objetivo auxiliar o transporte de elétrons gerados na camada de perovskita para o circuito externo de maneira eficiente, ao mesmo tempo, atua bloqueando o contato direto do fotoanodo de FTO com a camada de perovskita, evitando a recombinação direta de cargas nos dispositivos [64].

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 [64]. Por outro lado, um ponto negativo na técnica de deposição por *spin-coating* para filmes muito finos, está atrelado com uma alta formação de defeitos, chamados de *pin-holes* [65, 66]. 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 – *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) foi utilizada para avaliar a morfologia do filme que compõe a camada compacta de TiO_2 . Imagens representativas são apresentadas na Figura 13.

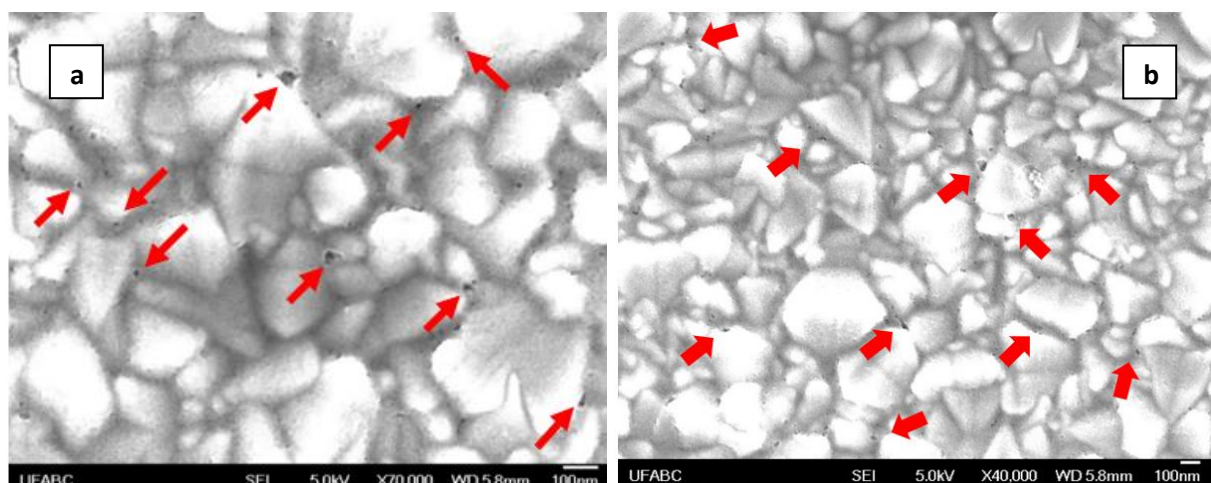


Figura 13 - Imagens de FESEM da camada compacta de TiO_2 , com magnificação de 70000x (a) e de 40000x (b). (Tensão de aceleração de 5kV). As setas indicam a formação dos *pin-holes* no filme.

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 suficiente para 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 (Figura 13.a). Ao diminuir a ampliação da imagem (Figura 13.b), nota-se também que a formação dos *pin-holes* não ocorre em uma região específica do filme, mas distribui-se por toda a camada.

Sobre a camada compacta de TiO_2 é depositada por *spin-coating* uma suspensão de nanopartículas, também de TiO_2 , formando a camada mesoporosa. A imagem da camada mesoporosa preparada é apresentada na Figura 14. Este material é largamente aplicado como camada mesoporosa em dispositivos de perovskita devido ao seu baixo custo de produção e por possuir propriedades eletrônicas favoráveis para extração de cargas, como a Energia de banda adequada e a natureza semicondutora tipo *n* do material, o que auxilia na separação das cargas na camada de perovskita [67].

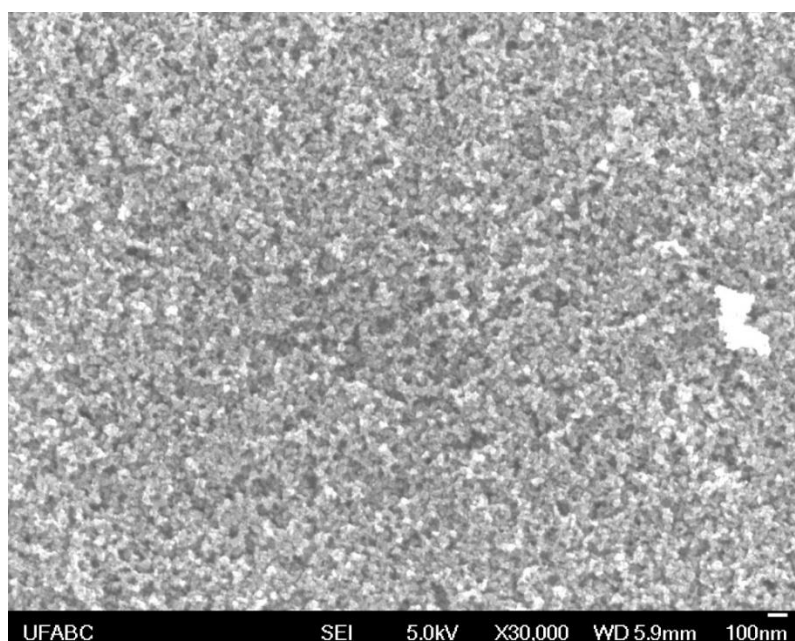


Figura 14 - Imagem de FESEM da camada mesoporosa de TiO_2 . Magnificação de 30000x. (Tensão de aceleração 5kV).

Pela imagem é possível notar a característica mesoporosa do filme, dado por sua aparência esponjosa e 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, atuando diretamente no suporte

para a formação da perovskita, uma vez que os precursores da perovskita podem se infiltrar entre os poros do filme mesoporoso [67, 68].

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. Dessa forma, a natureza do material semiconductor do tipo *n* da camada mesoporosa facilita a extração e a separação dos portadores de cargas gerados na perovskita [67].

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 (Informações Suplementares, Figura A1), que está dentro de um valor adequado para esta camada [67, 69]. Camadas muito espessas (acima de 400 nm) acabam apresentando maior resistência elétrica o que pode resultar em menores eficiências das PSCs [67].

4.1.2. Caracterização morfológica das camadas de c-TiO₂ preparadas pela variação de concentração da suspensão de TiO₂

Para avaliar o impacto da modificação da camada compacta de TiO₂ nas células solares, foram propostas modificações na preparação das camadas variando-se a concentração da suspensão de TiO₂ preparada para formação da camada de c-TiO₂. Inicialmente variou-se a concentração das suspensões baseando-se na concentração padrão utilizada, de 0,15 mol.L⁻¹. Com isso, foram preparadas suspensões de 0,23 (1,5x), 0,30 (2x) e 0,45 (3x) mol.L⁻¹.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura de cada camada foram obtidas para avaliar a morfologia da c-TiO₂ conforme variou-se a concentração das suspensões. As imagens de microscopia são apresentadas na Figura 15 (a-d) onde estas foram depositadas sobre um substrato de vidro-FTO.

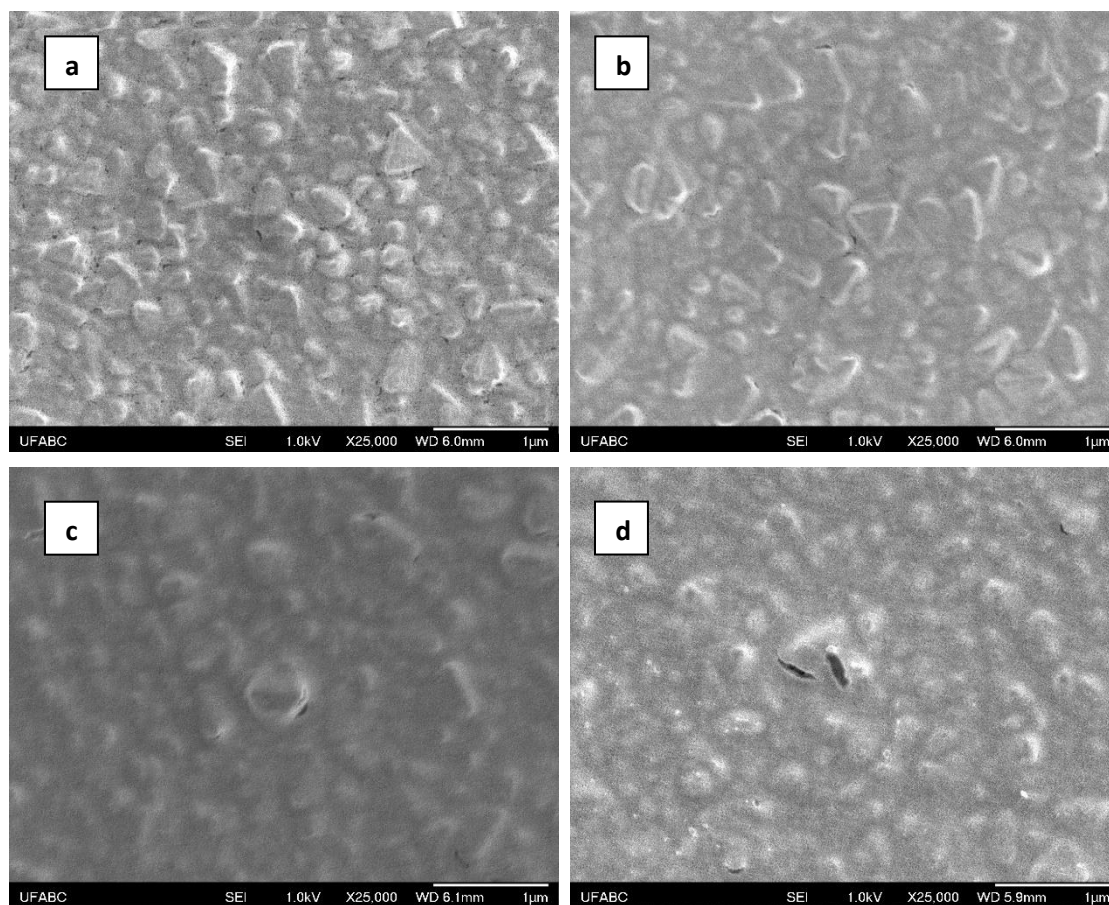


Figura 15 – Imagens de FESEM das camadas de c-TiO₂ preparadas com concentrações de (a) 1x; (b) 1,5; (c) 2x e (d) 3x. Magnificação de 25000x. (Tensão de Aceleração 1 kV).

Para obter as imagens de microscopia, a tensão de aceleração do feixe de elétrons utilizada foi de 1 kV, para que houvesse uma menor penetração do feixe de elétrons pelas camadas, possibilitando a avaliação da morfologia das camadas de c-TiO₂ depositadas. Nas imagens nota-se que ao elevar a concentração da suspensão referente a cada camada, ocorre uma suavização do padrão de FTO onde as camadas foram depositadas.

As espessuras das camadas depositadas sobre uma lâmina de vidro, sem a presença de FTO, foram determinadas por perfilometria. Dessa forma chegou-se em espessuras de aproximadamente 30 nm para todos os casos em que se variou a concentração das suspensões. Vale destacar que, nestes experimentos, apenas a concentração das suspensões utilizadas para o preparo das camadas foi variada. 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 15 a 50 nm) [60, 66, 70] para garantir as propriedades de transporte de carga apresentando baixa resistividade e conseqüentemente menores perdas de

eficiência, como também devem apresentar uma baixa quantidade de defeitos e alta uniformidade [65, 71]. Em outras palavras, camadas muito finas podem levar a caminhos de recombinação de cargas entre o FTO e a Perovskita, e camadas muito grossas podem ser menos eficientes na extração das cargas, impactando em suas eficiências [72].

Inicialmente, esperava-se que houvesse o aumento da espessura das camadas conforme aumentou-se a concentração das suspensões [72], entretanto possivelmente por uma consequência do método de deposição utilizado, ou seja, onde não foi variada a velocidade de *spin*, ocorreu que os filmes apresentaram a mesma espessura, porém, com densidades diferentes. A partir das observações das imagens de microscopia e pela perfilometria, sugere-se que houve apenas um aumento da densidade da camada de c-TiO₂.

4.1.3. Caracterização morfológica da camada de Perovskita de MAPbI₃ depositada pelo método estático

Para avaliar o tamanho dos grãos formados, bem como a uniformidade da camada, foram obtidas imagens de MEV das perovskitas de MAPbI₃ (Figura 16). Para o experimento, as perovskitas foram preparadas sobre um substrato de vidro-FTO/m-TiO₂.

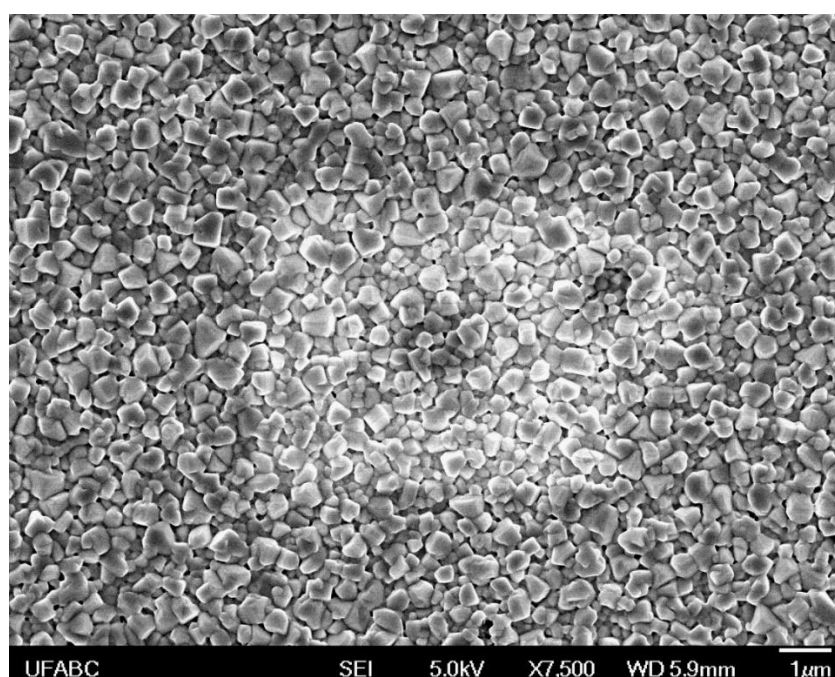


Figura 16 - Imagens de FESEM da camada de perovskita de MAPbI₃ formada. Magnificação de 7500x (Tensão de aceleração 5kV).

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 17.

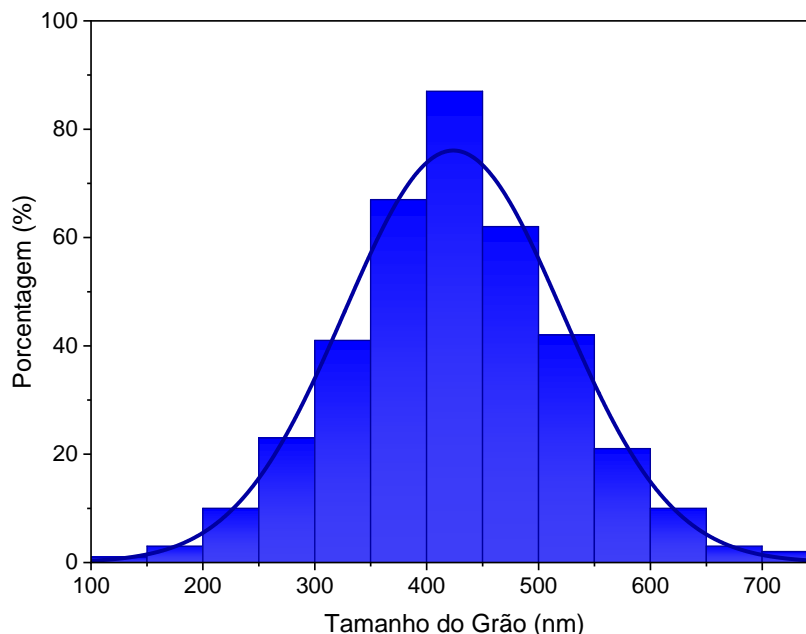


Figura 17 – Distribuição média do tamanho de grão da perovskita MAPbI₃ determinada a partir da imagem de microscopia da **Figura 16**.

Os filmes formados pela perovskita utilizando uma solução precursora de PbI₂ 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 [73]. Maiores grãos podem aumentar a uniformidade do filme formado, resultando em uma melhora dos parâmetros fotovoltaicos [73, 74].

As modificações da camada de perovskita também foram avaliadas por MEV para determinar o tamanho médio do grão de perovskita preparada pelo método de deposição dinâmica das perovskitas de MAPI e MAFAPI.

4.1.4. Caracterização morfológica das camadas de Perovskita de MAPbI₃ e MAFAPbI₃ depositadas 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 18.

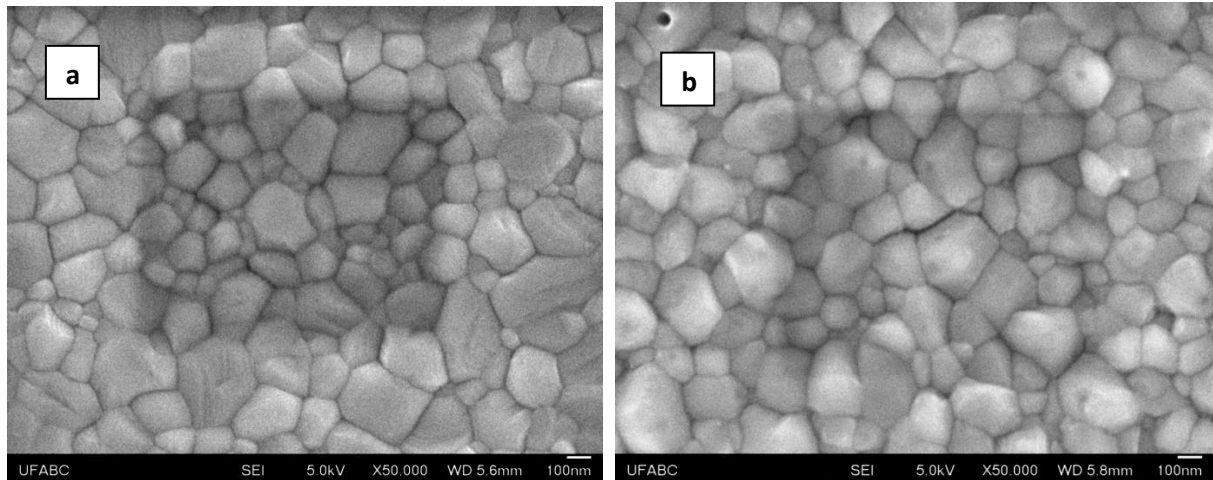


Figura 18 - Imagens de FESEM das camadas de perovskita de **MAPI** e **MAFAPI** formadas. Magnificações de 50000x. (Tensão de aceleração 5kV).

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 19.

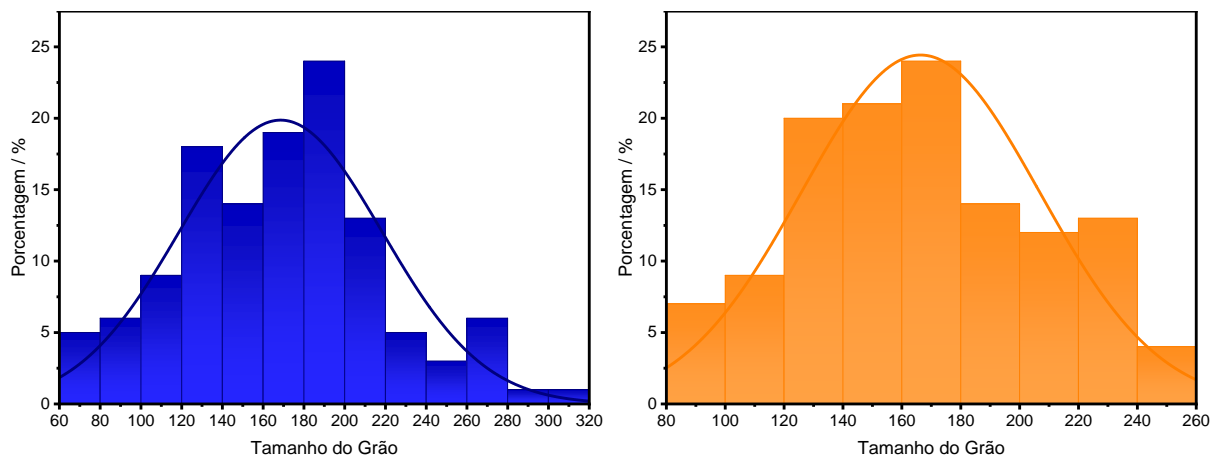


Figura 19 - Distribuição média dos tamanhos de grãos das perovskitas de **MAPI** e **MAFAPI** preparadas pelo método de deposição dinâmica.

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 $m\text{-TiO}_2$, 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 [75]. Entretanto, grãos muito maiores podem levar a um maior tempo de vida de transporte de carga [76].

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. Com relação às duas técnicas de deposição realizadas neste trabalho, percebe-se que por mais que os grãos de perovskita preparados pela técnica de deposição dinâmica sejam menores em média comparados com os grãos de perovskita preparados pela técnica de deposição estática, a distribuição do tamanho de grãos não é tão uniforme quanto a distribuição apresentada pelo histograma da Figura 17. Como já foi discutido anteriormente, grãos menores podem levar a uma menor uniformidade da camada, levando a defeitos que podem resultar em caminho de recombinação e conseqüentemente a perdas de eficiências. Entretanto, possivelmente por uma distribuição com maiores tamanhos de grãos no filme de perovskita depositado pelo método dinâmico, como é mostrado pelos histogramas da Figura 19 contribuíram para uma maior uniformidade da camada, sem apresentar defeitos.

4.2. Estudo dos parâmetros fotovoltaicos das PSCs

4.2.1. Estudo da reprodutibilidade dos resultados de PSCs de MAPbI_3 preparadas pelo método estático de deposição

As células solares de perovskita de MAPbI_3 produzidas pelo método estático de deposição 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 assim investigar os processos que ocorrem nas PSCs como a recombinação eletrônica e o acúmulo de portadores de carga.

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 e o número total de dispositivos preparados é apresentado na Figura 20.

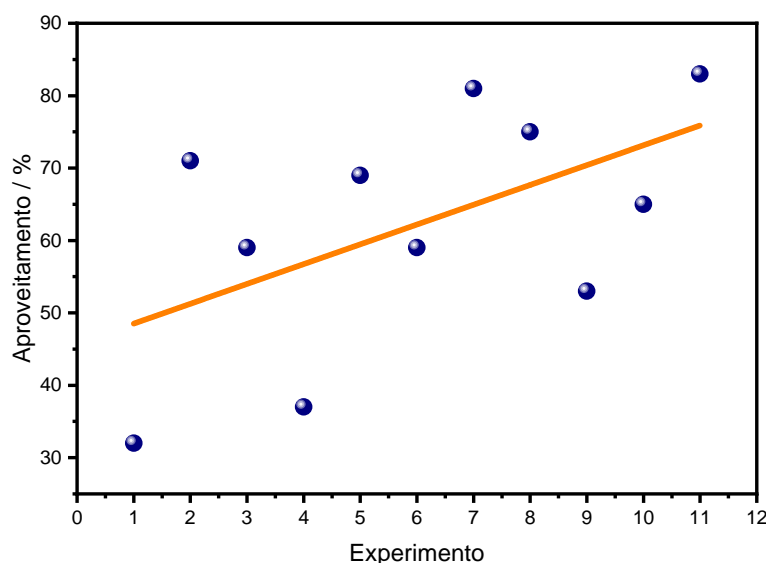


Figura 20 – Porcentagem de aproveitamento de dispositivos por experimento em função do tempo.

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 nas Informações Suplementares B (Figura B1 à Figura B12) e nestes histogramas foram consideradas as medidas das curvas JxV tanto no sentido direto quanto no sentido reverso. Com os histogramas é possível obter a distribuição da quantidade de dispositivos de acordo com cada parâmetro fotovoltaico. 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 21.

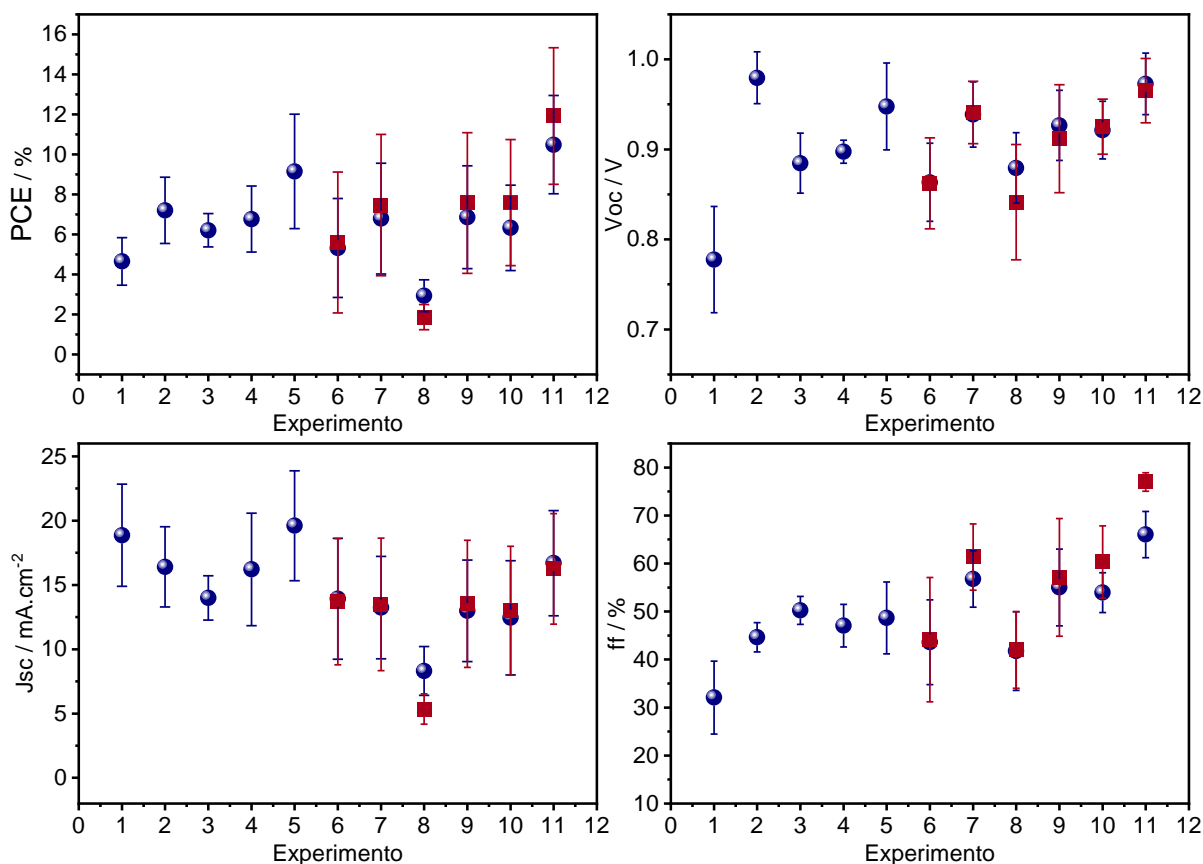


Figura 21 - Valores médios de eficiência PCE (a), potencial de circuito aberto V_{oc} (b), densidade de corrente de curto circuito J_{sc} (c), e fator de preenchimento ff (d), determinados pelas curvas $J \times V$ nos sentidos (-●-) direto e (-■-) reverso em função dos experimentos.

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 [77]. Nota-se também que o erro associado aos parâmetros fotovoltaicos, principalmente da eficiência de conversão, diminui com o passar do tempo. A partir dos últimos quatro experimentos realizados, o PbI_2 utilizado para preparar a solução precursora de perovskita foi substituído por uma marca de mais alta pureza (TCI Express), garantindo a completa solubilização do material. Além disso, a última modificação feita no Experimento 11 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 20).

Com a modificação, maiores valores médios de eficiência foram alcançados, de $(10,5\% \pm 2,5\%)$, 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 na preparação dos dispositivos.

Pelos gráficos da Figura 21 percebe-se que o resultado do fator de preenchimento para as medidas das curvas JxV no sentido direto e reverso foram de $66 \pm 5\%$ e $77 \pm 2\%$, 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. Além disso, essa modificação resultou em uma célula solar recorde de eficiência registrado no grupo de pesquisa cuja curva JxV é apresentada na Figura 22.

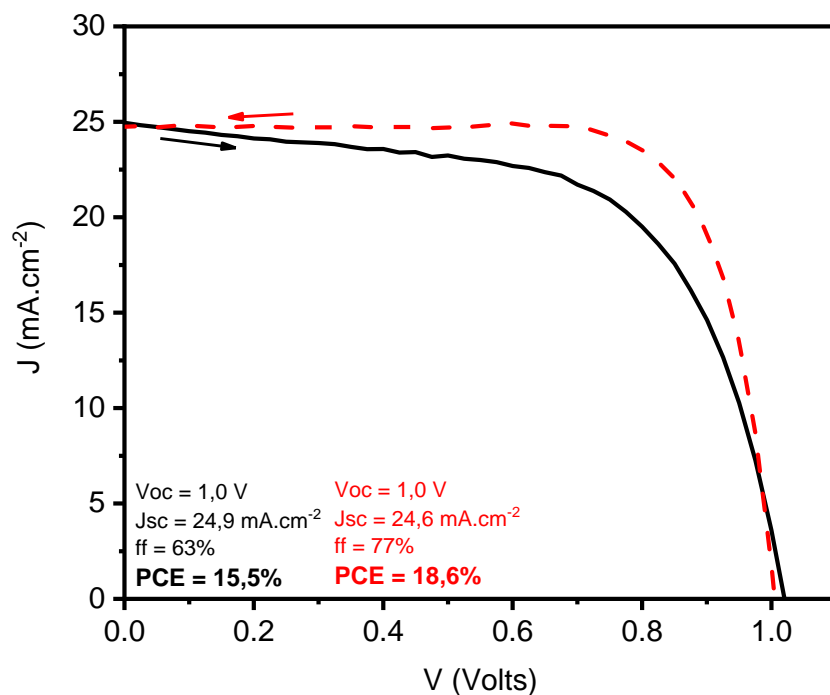


Figura 22 – Curva JxV da célula solar com desempenho recorde onde (—) sentido direto de medida e (- - -) sentido reverso de medida. $P_{irr} = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$. Área ativa de $0,2 \text{ cm}^2$.

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 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 nas Informações Suplementares 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.

Os valores médios das resistências R_s e R_{sh} para cada experimento realizado são apresentados na Figura 23.

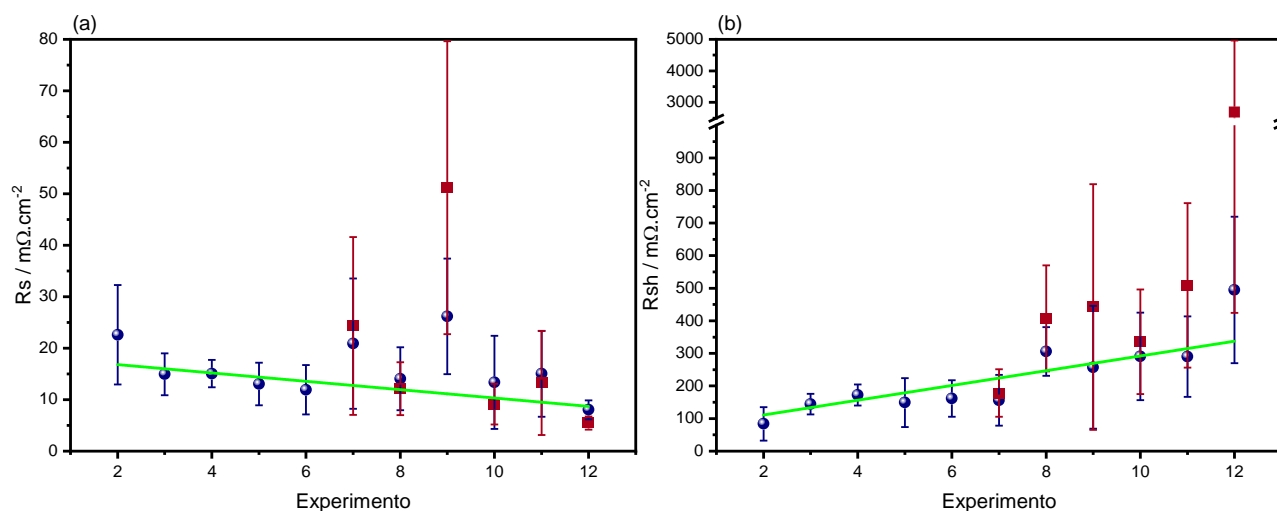


Figura 23 – Valores médios para as resistências em série (R_s) (a) e em paralelo (R_{sh}) (b) determinados pelas curvas JxV médias nos sentidos (-●-) direto e (-■-) reverso para cada experimento realizado em função do tempo.

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 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. Como nos últimos experimentos foi substituído o PbI_2 utilizado como precursor da perovskita, sugere-se que houve a formação da perovskita com menores quantidades de defeitos, impactando na tendência de aumento de R_{sh} como também é um indício da maior experiência obtida na preparação das PSCs.

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 [78, 79].

A espessura da camada de ouro foi determinada em aproximadamente 50 nm de espessura por perfilometria. Esta espessura ainda não está próxima do que é relatado na literatura para células que apresentam eficiências acima de 20%, preparadas com uma camada de ouro de 80 nm [80, 81].

Neste caso, sugere-se que formou-se a camada de ouro mais uniforme, com menor quantidade de defeitos entre os grãos do material depositado, diminuindo a dissipação de portadores de carga que são extraídos. Como consequência, ocorre a diminuição da resistência em série (R_s) (Figura 23.a) possivelmente devido a menor resistividade da camada de ouro formada [82], 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 melhoria dos parâmetros fotovoltaicos com menores perdas resistivas. É fundamental que a reprodutibilidade seja mantida para que seja estabelecido um procedimento padrão, buscando dispositivos que apresentem maiores eficiências e resultados reprodutíveis. É importante também otimizar parâmetros experimentais, como a forma como a camada de ouro é depositada e formada para se alcançar melhores resultados.

Além disso, com estes resultados é possível propor modificações da camada de perovskita para avaliar o impacto da modificação nos parâmetros fotovoltaicos, uma vez que a experiência na montagem dos dispositivos se mostra em constante evolução. Dessa maneira, as modificações realizadas na camada de perovskita pelo método de deposição dinâmico das perovskitas de MAPbI_3 e MAFAPbI_3 serão avaliadas frente aos seus parâmetros fotovoltaicos.

4.2.2. Estudo dos parâmetros fotovoltaicos de PSCs preparadas pela deposição dinâmica das perovskitas de MAPI e MAFAPI

Ao obter resultados que apresentam uma tendência do aumento da reprodutibilidade, principalmente da eficiência e do fator de preenchimento das células solares pelo método estático de deposição, foi possível trabalhar em modificações na forma como a camada de perovskita é depositada, além modificar sua composição usando uma mistura dos cátions MAI e o FAI.

Nestas modificações houve a adição de dimetilsulfóxido (DMSO) na preparação do precursor de PbI_2 das perovskitas em uma proporção de 9:1 de DMF:DMSO. Esta adição de mistura de solventes é bem estabelecida na literatura, e está diretamente relacionada com a melhor qualidade da formação dos filmes de perovskita, devido a formação de um complexo entre PbI_2 -DMSO [83-86] que leva a um melhor balanço de energias resultando em uma melhoria potencial no equilíbrio dos processos de cristalização da perovskita [87].

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. Na Figura 24 são apresentadas 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.

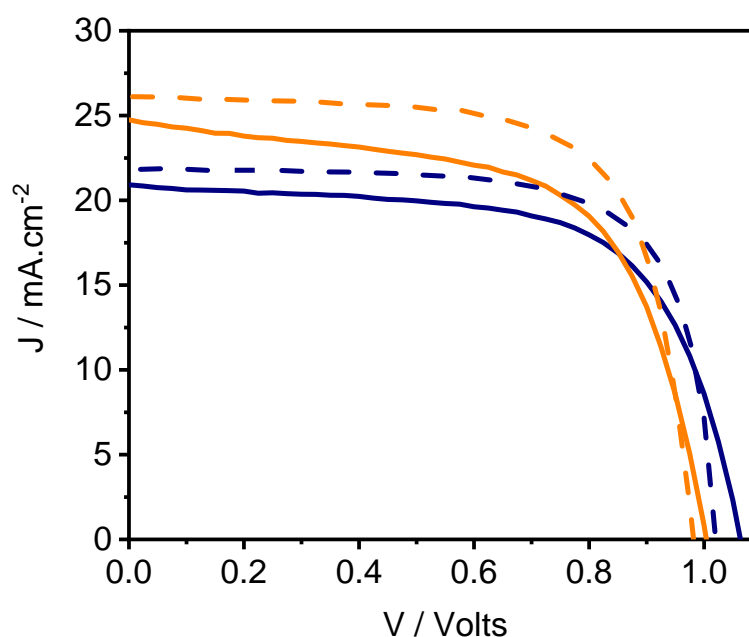


Figura 24 – Curvas JxV das melhores células solares preparadas com as camadas de perovskita de MAPbI_3 e MAFAPbI_3 . Curvas no sentido direto (—) e reverso (- - -) de medida. $P_{\text{irr}} = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$. Área ativa de $0,2 \text{ cm}^2$.

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.

Tabela 1 – Potencial de circuito aberto, V_{oc} , densidade de corrente de curto circuito, J_{sc} , fator de preenchimento, ff , e eficiência, PCE das células solares de perovskita de $MAPbI_3$ e $MAFAPbI_3$ preparadas pela deposição dinâmica (AM1,5G, $P_{irr} = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$)

		$J_{sc} / \text{mA.cm}^{-2}$	V_{oc} / Volts	$ff / \%$	PCE %
MAPbI₃	Dir	$19,7 \pm 1,7$	$1,02 \pm 0,02$	61 ± 5	$12,1 \pm 1,7$
	Rev	$20,7 \pm 1,7$	$0,99 \pm 0,01$	69 ± 4	$14,0 \pm 1,5$
MAFAPbI₃	Dir	$20,9 \pm 2,3$	$0,97 \pm 0,02$	58 ± 4	$11,8 \pm 2,0$
	Rev	$22,9 \pm 2,2$	$0,97 \pm 0,02$	65 ± 4	$14,2 \pm 1,9$

Ao avaliar os resultados obtidos dentro do conjunto de células solares preparadas, nota-se que houve um aumento da reprodutibilidade dos resultados devido ao menor desvio padrão apresentado, principalmente dos resultados de PCE. Com esta modificação foi possível obter eficiências dentro de uma faixa que é esperada com um desvio abaixo do que vinha sendo preparado anteriormente pelo método estático, comparado com os resultados do experimento 11 apresentado no item 4.2.1. Além das eficiências, vale destacar também o baixo desvio padrão 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. Com estes dispositivos são propostas a investigação dos processos eletrônicos e eletroquímicos que ocorrem no interior das PSCs pela técnica de EIE.

4.2.3. Estudo dos parâmetros fotovoltaicos de PSCs preparadas pela variação da concentração da c-TiO₂

As células solares preparadas com a variação das camadas de c-TiO₂ foram avaliadas frente aos seus parâmetros fotovoltaicos, para identificar o impacto da variação da concentração na resposta dos dispositivos. As PSCs foram preparadas utilizando a deposição dinâmica da perovskita de $MAPbI_3$ para que

apenas a camada compacta seja variada. As curvas JxV das células solares que apresentaram as melhores respostas fotovoltaicas são apresentadas na Figura 25 (a-d).

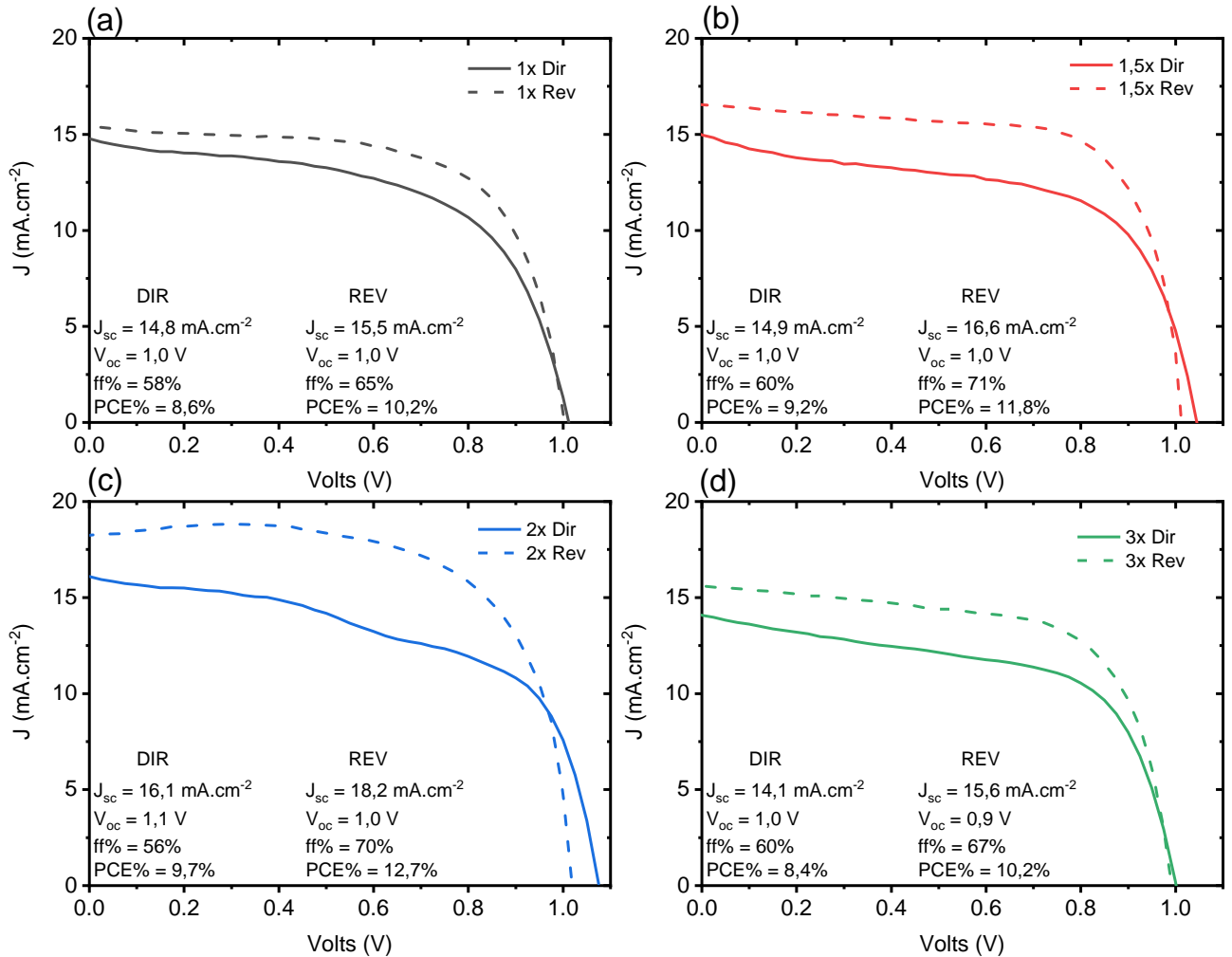


Figura 25 – Curvas JxV de Células solares preparadas com concentrações da solução precursora da camada de c-TiO₂ de (a) 1x; (b) 1,5x; (c) 2x e (d) 3x. Curvas no sentido direto (—) e reverso (- - -) de medida. $P_{irr} = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$. Área ativa de $0,2 \text{ cm}^2$.

Assim como foi observado pelas imagens de microscopia no item 4.1.2, não foram observadas mudanças na espessura das camadas, apenas em sua densidade. Esperava-se que houvesse uma mudança significativa na espessura destas camadas e que esta mudança impactasse diretamente nos parâmetros fotovoltaicos. Entretanto, percebe-se que não houveram variações expressivas nos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos devido a variação da concentração das suspensões de TiO₂, indicando que, de fato, a espessura das camadas não sofreu alterações, de acordo com os resultados obtidos pela perfilometria.

Dessa forma, a partir desta metodologia utilizada, não foi possível preparar dispositivos onde a camada de $c\text{-TiO}_2$ sofresse alterações significativas, a fim de avaliar seu impacto frente à resposta fotovoltaica dos dispositivos.

4.3. Avaliações das PSCs pela Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

4.3.1. Avaliação do comportamento pseudo-linear das medidas de EIE

Para garantir que os espectros de impedância sejam confiáveis e não apresentem desvios, alterando os resultados observado e conseqüentemente sua interpretação incorreta, é necessário que os espectros de EIE sigam três condições fundamentais. Estas condições são a causalidade, a estabilidade e a linearidade do sistema [49, 51].

Na técnica de EIE, o sistema deve sofrer perturbações apenas do potencial AC (V_{AC}) aplicado. Ele não deve responder a fatores externos como a ruídos eletromagnéticos provenientes dos cabos usados, caso não sejam blindados, por exemplo. A relação entre o V_{AC} aplicado e a resposta coletada é denominada causalidade. Outro ponto importante de se analisar na EIE é se o sistema/amostra sofre modificações ao longo da realização das medidas. Também é importante avaliar se os espectros observados em diferentes medições são idênticos. Estas características estão relacionadas com a estabilidade dos experimentos, o que também garante a reprodutibilidade dos resultados [52].

A linearidade ocorre quando um sinal de entrada V_{AC} aplicado ao sistema gera um sinal de saída diretamente proporcional a este sinal de entrada, portanto respeitando uma resposta linear. Em sistemas eletroquímicos, a variação da corrente não ocorre linearmente com o potencial, ou seja, um sinal de saída não corresponde linearmente com a aplicação de um sinal de entrada. Para se obter uma função de transferência de impedância (Z) linear, é necessário que o potencial V_{AC} escolhido seja infinitesimalmente pequeno para que a variação da corrente alternada I_{AC} de saída tenha um comportamento linear [51, 52], ou seja, a corrente de saída deve estar em uma região pseudo-linear de resposta ao potencial V_{AC} aplicado de entrada.

Em outras palavras, pequenas variações de V_{AC} dentro de uma região pseudo-linear, não devem gerar variações nos espectros de impedância observados pelo diagrama de Nyquist. Por outro lado, o sinal V_{AC} deve ser alto o suficiente para reduzir possíveis ruídos que possam ocorrer no espectro, ou seja, o potencial V_{AC} deve ser alto o suficiente para que proporcione uma relação de sinal-ruído adequada para evitar dispersões nos resultados, e deve ser baixo o suficiente para atuar em uma região pseudo-linear [88].

Devido à importância de se trabalhar em uma região pseudo-linear, este foi o primeiro parâmetro a ser avaliado usando a EIE. Ele garante a confiabilidade das medidas e permite avaliar as correlações entre as modificações feitas no dispositivo e as respectivas respostas de impedância.

Para avaliar a pseudo-linearidade das medidas de EIE nas PSCs, um dispositivo preparado dentro do Experimento 11 (Figura 21) que não foi caracterizado pela técnica de EIE anteriormente foi escolhido, garantindo que este dispositivo não tenha sofrido nenhuma variação por polarização de potencial DC por um grande período de tempo, como ocorre durante as medidas de EIE. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros fotovoltaicos de cada célula solar deste dispositivo determinado pelas curvas JxV.

Tabela 2 – Potencial de circuito aberto, V_{oc} , densidade de corrente de curto circuito, J_{sc} , fator de preenchimento, ff, e eficiência, PCE das células solares de perovskita selecionadas para análise por EIE (AM1,5G, $P_{irr} = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Células	V_{oc} / V	$J_{sc} / \text{mA.cm}^{-2}$	ff / %	PCE / %
1	0,93	12,2	74	8,2
2	0,93	17,0	69	10,8
3	0,90	10,9	67	6,5
4	0,93	17,7	74	11,9

Os espectros de impedância para cada célula solar deste dispositivo foram obtidos no escuro, em uma faixa de frequências de 1 MHz a 1 Hz com potencial de polarização DC de 0 V. O potencial alternado (V_{ac}) foi variado em 5, 10, 20, 50 e 100 mV para avaliar os possíveis desvios da linearidade em diferentes potenciais de perturbação. Os espectros de impedância para cada célula solar são

apresentados na Figura 26 e individualmente nas Informações Suplementares (Figura D1 à Figura D4).

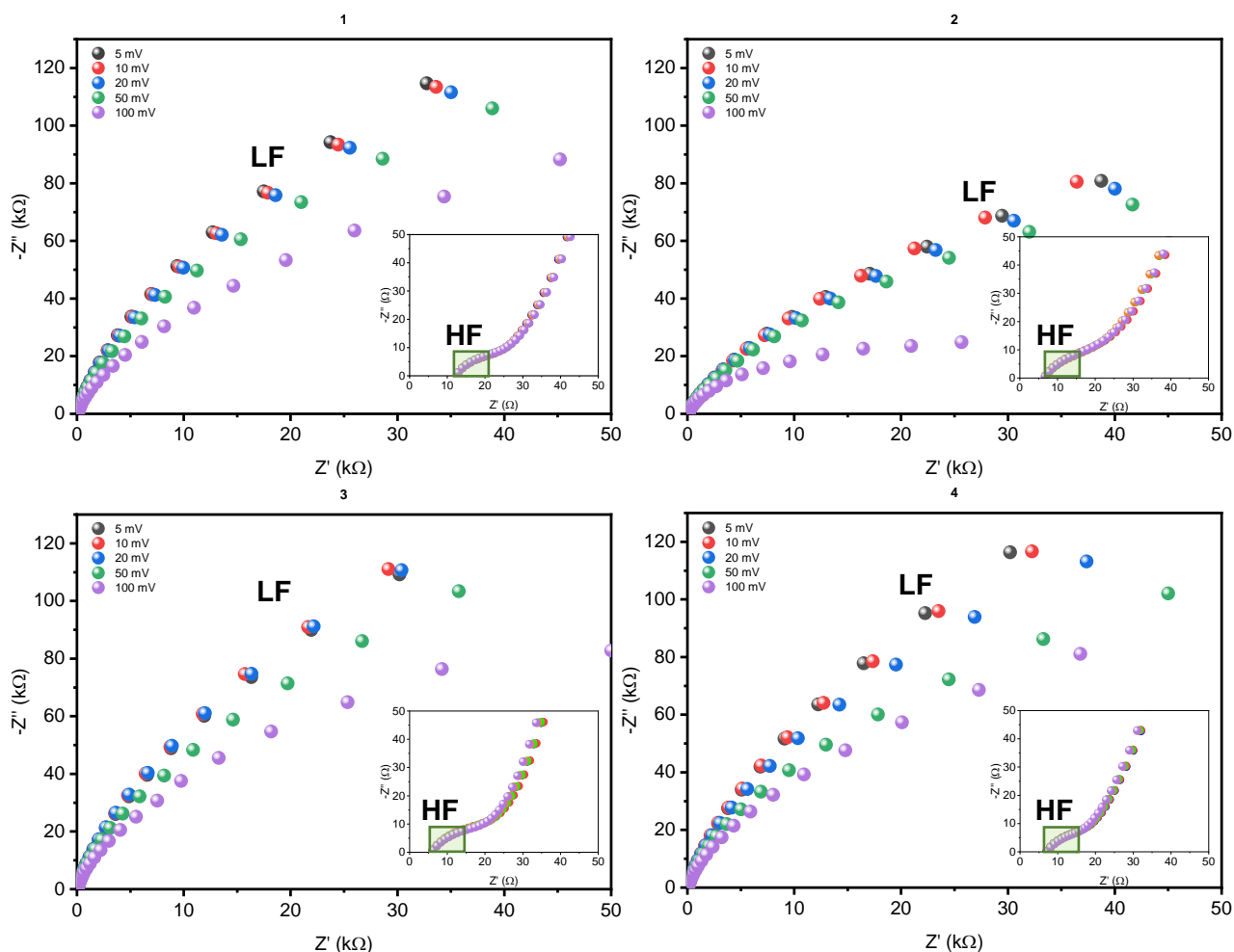


Figura 26 – Espectros de impedância para as quatro células solares. Os experimentos foram realizados em diferentes potenciais de perturbação AC (V_{AC}) de (●) 5 mV, (●) 10 mV, (●) 20 mV, (●) 50 mV e (●) 100 mV. O gráfico em destaque apresenta a resposta da impedância em alta frequência em todos os dispositivos. Experimentos realizados no escuro, com 0 V de potencial DC aplicado em uma faixa de frequências de 1 MHz a 1 Hz.

Ao avaliar os espectros obtidos, nota-se uma região de pseudo-linearidade para os potenciais V_{AC} aplicados entre 5 e 20 mV, ou seja, nota-se que os semicírculos formados na região de baixas frequências seguem a mesma resposta da impedância, sem apresentar desvios enquanto os potenciais aplicados entre 50 e 100 mV apresentam desvios da linearidade, resultando em semicírculos em frequências mais baixas que são distorcidos. Em todos os casos, os espectros são lineares nas regiões de alta frequência e não apresentam desvios dos resultados obtidos entre os potenciais aplicados. Sendo assim, os potenciais V_{AC} entre 5 e 20 mV são lineares, e foram escolhidos para conduzir os próximos experimentos,

devendo-se levar em consideração a razão sinal-ruído relacionado com o aumento do V_{AC} aplicado para os próximos experimentos.

A investigação do dispositivo em medidas no escuro e com potencial DC de 0 V pode fornecer informações sobre os processos de difusão de portadores de cargas que ocorrem naturalmente em um campo oscilante no dispositivo devido a perturbação do potencial AC [89]. Nos espectros obtidos observa-se dois comportamentos característicos na região de alta (gráficos em destaque, Figura 26) e baixa frequência.

Na região de baixas frequências ocorre o início da formação de um arco que seria estendido caso a medida fosse realizada até frequências menores que 1 Hz. Esta característica pode ser associada ao processo de absorção dos íons iodeto (I^-) pela HTL. Sugere-se que estes íons ao difundirem pela camada condutora de buracos, podem reagir com o Spiro-OMeTAD oxidado, acelerando processos de degradação da célula solar [89, 90].

Ao avaliar a região de alta frequência, em conjunto com a região de frequências intermediárias, é possível associar a resposta da impedância a um processo de difusão de Warburg, que está relacionado com o comportamento de difusão de íons no *bulk* do material de perovskita [51, 89]. Este comportamento pode ser observado em todos os espectros apresentados na Figura 26, uma vez que todas as células possuem a mesma composição.

O circuito proposto por Wei Peng e colaboradores [89], usado para aproximar os resultados dos experimentos realizados nas condições onde a célula solar está no escuro e sem a polarização de um potencial DC, corresponde a um circuito de linha de transmissão (Figura 27). Neste tipo de circuito, ocorre a repetição de um circuito RC paralelo, onde a resistência r_d está associada com a condutividade de portadores de cargas do material e C é a capacitância química ($q\mu$), que está associada com uma mudança da densidade de elétrons na perovskita e é descrito como a contribuição capacitiva devido a cargas em movimento entre dois eletrodos [51, 91].

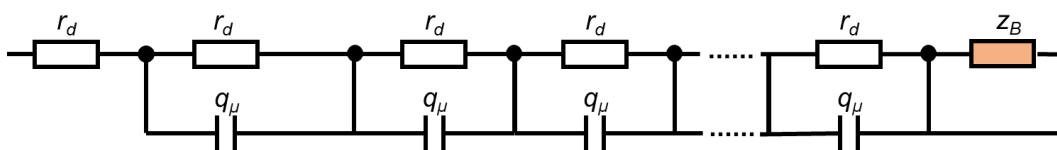


Figura 27 - Circuito de linha de transmissão para a difusão de íons em uma camada finita usado como modelo. Adaptado da ref. 89.

Neste caso, em dispositivos que não apresentam uma camada condutora de buracos, ou uma camada onde os íons possam difundir, estes íons acumularão na superfície da interface da camada de bloqueio, e o elemento de impedância Z_B correspondente a essa barreira, tende ao infinito. Devido a este acúmulo de portadores de cargas, a resposta da impedância em baixas frequências tende ao infinito com um aumento vertical no diagrama de Nyquist, ou seja, apresentando apenas variações na impedância imaginária, comportamento típico de capacitores.

Por outro lado, se o dispositivo apresenta uma camada capaz de difundir os íons, a resposta da impedância em baixa frequência formará um semicírculo, e o elemento de impedância Z_B corresponderá a R_B , que é a resistência do semicírculo formado devido a presença da camada. Conforme ocorre o aumento da difusão das cargas, a resistência tende a diminuir [89]. Como foi apresentado neste trabalho, os resultados mostraram que houve o início da formação de um semicírculo na região de baixas frequências, que está de acordo com os resultados apresentados na literatura para dispositivos que apresentam uma camada capaz de difundir os íons, no caso, a HTL.

Sendo assim, com os resultados obtidos é possível assumir que as medidas são lineares na faixa de 5 a 20 mV de potencial AC, uma vez que nesta faixa de potenciais não houveram desvios da linearidade dos espectros de EIE. Além disso, foram observadas a partir da resposta da impedância em alta e baixa frequência processos de difusão de íons na camada de perovskita e na HTL, respectivamente. Dessa maneira, a partir destes resultados é possível obter espectros de impedância mais confiáveis, trabalhando em um potencial pseudo-linear. As modificações propostas nas células solares serão avaliadas pela EIE, onde o potencial de perturbação AC utilizado será de 10 mV.

4.3.2. Avaliação dos processos eletrônicos e eletroquímicos das PSCs de MAPbI₃ e MAFAPI₃ preparadas pelo método dinâmico

Para verificar a resposta da impedância eletroquímica e identificar e compreender os processos eletrônicos e eletroquímicos pela EIE das PSCs preparadas pela técnica de deposição dinâmica com as perovskitas de MAPbI₃ e de MAFAPI₃, foi selecionada uma célula solar de cada composição preparadas e apresentadas no item 4.2.2. Como os resultados se apresentaram muito próximos na média, e devido a alguns desvios nas medidas de EIE, os resultados apresentados nos diagramas de Nyquist são resultados de PSCs que apresentaram menores desvios e ruídos durante os experimentos. Os resultados dos parâmetros fotovoltaicos das células solares selecionadas são apresentados pela Tabela 3.

Tabela 3 – Potencial de circuito aberto, V_{oc} , densidade de corrente de curto circuito, J_{sc} , fator de preenchimento, ff , e eficiência, PCE das células solares de perovskita de MAPbI₃ e MAFAPI₃ selecionadas para análise por EIE (AM1,5G, $P_{irr} = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$).

		$J_{sc} / \text{mA.cm}^{-2}$	V_{oc} / Volts	$ff / \%$	PCE %
MAPbI ₃	Dir	19,5	1,05	64	12,9
	Rev	20,7	0,99	73	14,8
MAFAPI ₃	Dir	22,6	0,98	61	13,3
	Rev	23,2	0,98	68	15,1

Os diagramas de Nyquist são apresentados na Figura 28 onde foram modelados utilizando um circuito equivalente composto de um resistor em série com a associação de dois circuitos R/C em paralelo. O circuito equivalente utilizado para a modelagem dos diagramas de Nyquist foi substituído em comparação ao circuito mostrado no item 4.3.1 uma vez que as condições de análise são diferentes, ou seja, com a aplicação de um potencial de polarização DC e sob iluminação.

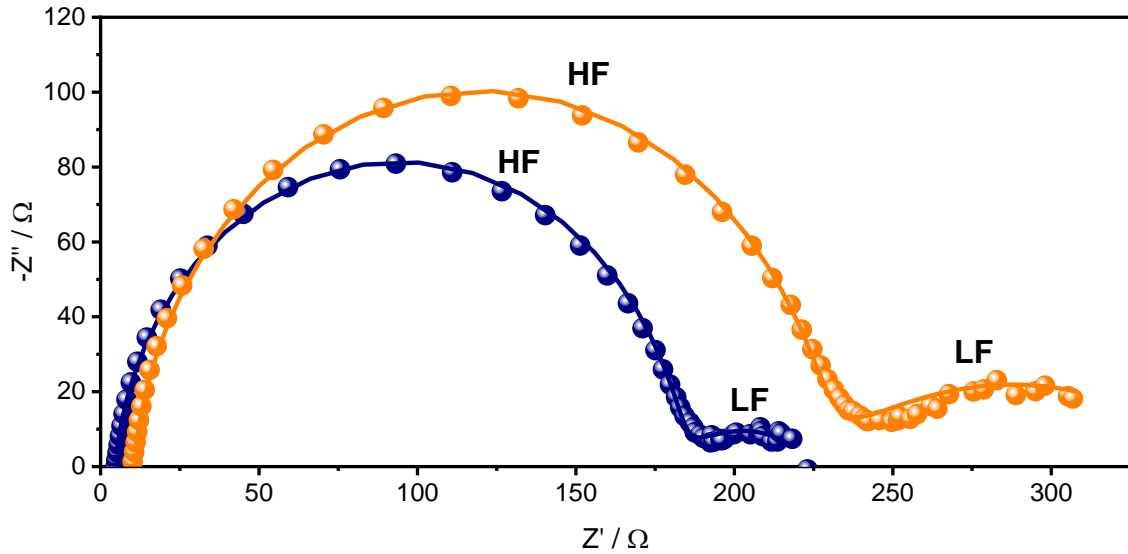


Figura 28 – Diagramas de Nyquist das Células solares de Perovskita com camadas de **MAPbI₃** e **MAFAPbI₃**. (●) Dados experimentais e (—) ajuste realizado com o circuito equivalente. ($P_{irr} = 10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; frequência = 1 MHz – 10 mHz em V_{oc} ; $V_{amp} = 10 \text{ mV}$).

Usando as condições do potencial de perturbação AC determinadas anteriormente no item 4.3.1 é possível reduzir a relação sinal-ruído, além de evitar processos de degradação das células solares, uma vez que o número de portadores de cargas foto gerados nas PSCs será menor devido à menor potência de luz incidente na célula solar. Além disso, as medidas de EIE foram avaliadas com a polarização das PSCs em um potencial DC, igual ao V_{oc} de cada célula solar. Neste ponto, a célula solar apresenta o maior campo elétrico possível no seu interior [52, 88, 91]. Estes fatores são fundamentais para que sejam mantidas as condições de estabilidade das células solares durante as medidas de EIE.

Os espectros de impedância apresentados pelos diagramas de Nyquist foram modelados utilizando um circuito equivalente de Voight [92], que conta com a associação de dois circuitos com um resistor e um capacitor (R/C) em paralelo, onde estes circuitos associados podem ser atribuídos aos semicírculos nas regiões de alta e baixa frequência, respectivamente, e que são separados por processos de ordem de grandeza de tempo diferentes. Estes circuitos estão em série com um resistor (R_s), e a associação proposta é apresentada na Figura 29.

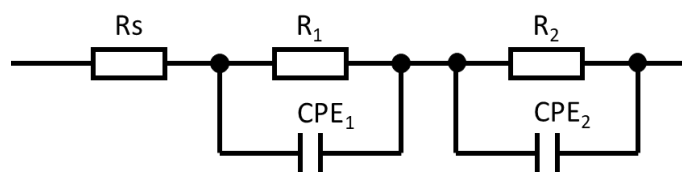


Figura 29 – Circuito de Voight utilizado para aproximar os diagramas de Nyquist e obter os valores de cada componente. R_s é o resistor em série do circuito e R_1/CPE_1 e R_2/CPE_2 são as associações em paralelo referentes aos processos de alta e baixa frequência, respectivamente.

Na literatura são apresentados diversos circuitos para realizar o ajuste dos diagramas de Nyquist. Em alguns circuitos onde é feita a associação de vários componentes em paralelo, como em circuitos de Matryoshka ou Escada, a parametrização se torna muito complexa, dificultando a correta interpretação dos diagramas de Nyquist [52, 93]. Em trabalhos anteriores foi demonstrado que os parâmetros e valores dos componentes obtidos com circuitos lineares, como o de Voight, são similares aos valores obtidos pelos circuitos com associações em paralelo (os circuitos de Matryoshka) [52, 93, 94], facilitando a associação dos componentes e a interpretação dos resultados e das aproximações realizadas.

A partir deste circuito equivalente é possível realizar o ajuste dos dados experimentais dos diagramas de Nyquist e com isso extrair os valores de cada componente elétrico proposto, possibilitando a compreensão dos processos físicos que podem estar ocorrendo nas diferentes partes das células solares. Na Tabela 4 são apresentados os valores de cada componente determinado pelo ajuste dos diagramas de Nyquist.

Tabela 4 – Valores de resistências e capacitâncias obtidos pelo ajuste das curvas pelo circuito equivalente proposto.

	R_s (Ω)	R_1 (Ω)	CPE_1 (μF)	R_2 (Ω)	CPE_2 (mF)
MAPbI₃	5	177	0,10	43	2,5
MAFAPbI₃	10	213	0,06	131	2,3

Ao analisar o circuito equivalente, é fundamental compreender e investigar o significado físico de cada componente proposto para o circuito, seja ele um componente de dissipação de energia, como um resistor, ou um componente de armazenamento de energia, como um capacitor.

Neste sentido, a resistência em série (R_s) está diretamente relacionada com resistências provenientes dos contatos entre o potenciostato e o fotoanodo e o contra-eletrodo da célula solar. Este componente aparece no circuito devido a impedância em região de mais alta frequência dos coletores de corrente do circuito, e está em série com os outros componentes, pois, representa processos que não ocorrem no interior das células solares, como por exemplo, as resistências de contato entre as interfaces ou resistências residuais da própria perovskita [52]. A resistência em série é a característica mais distinguível do espectro de impedância apresentada como um deslocamento da origem no eixo de impedância real (Z') no diagrama de Nyquist [52, 91].

O semicírculo em região de mais alta frequência e de maior resistência presente nos diagramas de Nyquist da Figura 28 foi ajustado utilizando um circuito equivalente entre um resistor (R_1) e um Componente de Fase Constante, ou CPE (CPE_1). O CPE é inserido no circuito ao invés de um capacitor real devido a desvios da idealidade relacionados com os processos que ocorrem na célula solar e devido à presença de interfaces porosas [51, 54].

A região descrita pela associação destes componentes no diagrama de Nyquist, é a região de alta frequência (HF – *High Frequency*) e está relacionada com processos de transferência de cargas entre a perovskita e as interfaces que conduzem as cargas nas células solares, ou seja, a ETL/Perovskita e Perovskita/HTL conduzindo os elétrons e buracos fotogerados, respectivamente, para os contatos elétricos [95]. Esta região também é definida como uma região de recombinação de cargas, uma vez que os processos de recombinação de cargas e da transferência de portadores de cargas entre as interfaces das células solares podem ocorrer em escalas de tempo na ordem de μs , por serem processos dinâmicos que ocorrem em menores escalas de tempo, ou seja, de processos mais rápidos [51, 52, 91]. Ao utilizar a Eq. 28:

$$\tau = R_1 CPE_1 \quad \text{Eq. 28}$$

pode-se chegar à constantes de tempo dos processos que ocorrem na região de alta frequência da célula solar. Dessa forma, para as PSCs preparadas com as perovskitas de $MAPbI_3$ e $MAFAPbI_3$, as constantes de tempo calculadas foram de $\tau_{HF-MAPbI_3} = 17,7 \mu s$ e $\tau_{HF-MAFAPbI_3} = 12,8 \mu s$.

Estes valores corroboram com os resultados apresentados na Tabela 4 das células solares utilizadas para obter os espectros de EIE, uma vez que apenas a camada de perovskita foi variada, e as outras interfaces (ETL, HTL e CE) foram mantidas as mesmas para ambas as células solares. Logo, as constantes de tempo obtidas são muito próximas e apresentam a mesma ordem de grandeza, possivelmente correspondendo aos processos de transferência dos portadores de carga e recombinação eletrônica devido a presença de estados de armadilhas nas interfaces da ETL e/ou HTL [52, 91].

Com os resultados de um estudo recente de Elizabeth von Hauff e Dino Klotz [52], também foi possível corroborar os resultados obtidos nas modificações das PSCs com a apresentação e comparação dos resultados obtidos pelos autores. Em uma primeira análise, os autores assumem que a capacitância da região de mais alta frequência é afetada majoritariamente pela capacitância geométrica (C_{geo} , aqui neste trabalho representada por CPE_1 no circuito proposto) e esta não afeta os processos em baixas frequências. A capacitância geométrica é uma função da constante dielétrica do material e a espessura da camada de perovskita, e que não é afetada diretamente pela potência de iluminação, por exemplo. Na simulação realizada pelos autores, são variados os valores das capacitâncias geométricas de 0 F a 10^{-8} F. Ao comparar os dados apresentados na literatura e os espectros deste trabalho, percebe-se uma semelhança muito grande dos espectros para o caso da simulação da capacitância geométrica na ordem de 10^{-8} F, que está na mesma ordem de grandeza das capacitâncias determinadas pelo ajuste do diagrama de Nyquist para o CPE_1 neste trabalho.

Neste sentido, os semicírculos relacionados com a alta frequência, e consequentemente com os processos de transporte e recombinação de cargas, tendem a se sobrepor devido ao aumento da capacitância geométrica, formando um semicírculo de maior resistência. Sendo assim, sugere-se que a região de HF do circuito está relacionada com os processos de recombinação e transferência de cargas nas PSCs devido a arquitetura das células solares e as constantes de tempo dos processos serem semelhantes [52]. Estes processos são interdependentes e possuem constantes de tempo diferentes da região de baixa frequência, apresentada pelo segundo semicírculo no diagrama de Nyquist, dada

na ordem de ms-s e que está associada a processos mais lentos que ocorrem nas PSCs.

O segundo semicírculo apresentado pelo diagrama de Nyquist que apresenta menor resistência também foi aproximado utilizando a associação de uma resistência R_2 e um CPE_2 , assim como para a região de alta frequência. Esta região do diagrama de Nyquist é descrita como a região de Baixa Frequência (LF - *Low Frequency*).

Diferentemente da região de alta frequência, até o momento não se há um consenso na literatura sobre os circuitos equivalentes e quanto aos processos que ocorrem nas regiões de baixas frequências nos espectros de impedância uma vez que, a depender das condições experimentais, da estrutura das células solares e da composição dos materiais, estas regiões do espectro de impedância podem apresentar diferentes processos eletroquímicos resultando em capacitâncias positivas ou negativas ou até mesmo *loops* relacionados a indutâncias [93, 96, 97].

Ao avaliar os resultados obtidos, observa-se que os valores das capacitâncias determinadas pelas aproximações do diagrama de Nyquist para as modificações das PSCs de ambos materiais são positivas e na mesma ordem de grandeza. Ao calcular as constantes de tempo para estes processos em baixas frequências, chegou-se aos valores de $\tau_{LF-MAPbI3} = 107,5 \text{ ms}$ e $\tau_{LF-MAFAPbI3} = 301,3 \text{ ms}$, que estão de acordo com o que é descrito na literatura de processos mais lentos, na ordem de ms. A capacitância positiva na região de baixa frequência pode ser relacionada com os processos de movimentação de íons pela perovskita e acúmulo de íons nas interfaces das células solares, e que é dependente da potência de iluminação incidente na célula solar [98, 99].

Além disso, a região de baixa frequência também representa uma região de recombinação de cargas devido à movimentação de íons e vacâncias no interior da célula solar durante o processo de geração de energia. Ou seja, devido ao campo elétrico aplicado na célula solar, os íons e vacâncias podem se movimentar até os contatos dos dispositivos e se acumularem, levando a uma polarização dos eletrodos [52]. Com isso, ocorre um acoplamento eletrônico-iônico onde as cargas poderão se recombinar em vacâncias e centros de recombinação criadas durante

o processo de migração de íons de MA^+ e FA^+ na interface negativa, e I^- na interface positiva das PSCs [100-102].

Dessa forma, ao avaliar os valores obtidos pelo ajuste dos espectros de EIE, as PSCs preparadas com as perovskitas de $MAFAPbI_3$ apresentam maiores resistências relacionadas a recombinação de cargas na região de baixas frequências em comparação com as PSCs preparadas com as perovskitas de $MAPbI_3$, o que sugere que neste caso os dispositivos de $MAFAPbI_3$ sofrerão menos perdas por recombinação de cargas devido aos processos de movimentação e acúmulo de íons e vacâncias nas interfaces dos dispositivos. Uma justificativa para este resultado pode ser relacionada com a maior estabilidade presente na perovskita de $MAFAPbI_3$ em comparação com a perovskita de $MAPbI_3$ [103]. Dessa forma, o que pode ocorrer durante as medidas de EIE é a maior movimentação de íons nas PSCs preparadas com $MAPbI_3$, apresentando uma menor resistência à recombinação de cargas, que corrobora com os parâmetros fotovoltaicos das PSCs (Tabela 3) utilizadas neste estudo.

Por fim, com os resultados obtidos e analisados foi possível compreender os processos de transporte de cargas e recombinação de cargas que ocorrem nas PSCs e propor uma explicação pertinente baseado na literatura sobre estes processos, possibilitando a correlação entre os resultados que foram obtidos a partir dos parâmetros fotovoltaicos e a EIE. Além disso, este experimento foi muito importante para a utilização da técnica de EIE pelo grupo de pesquisa, para compreender os processos fundamentais que ocorrem nas PSCs, podendo servir como ferramenta importante para caracterizar, juntamente com outras técnicas, como a IMVS e IMPS, os próximos dispositivos no futuro e propor modificações em suas estruturas, buscando maiores reprodutibilidades e eficiências de conversão de energia.

4.3.3. Avaliação dos processos eletrônicos pela EIE das PSCs preparadas com a variação da concentração da camada compacta de TiO_2

Assim como foi proposto para a modificação das PSCs com a variação do método de deposição e da composição das perovskitas, as células solares preparadas com a variação da $c-TiO_2$ foram avaliadas pela espectroscopia de impedância eletroquímica para identificar, principalmente os processos eletrônicos

que ocorrem no interior destas células, e que são observados na região de altas frequências do diagrama de Nyquist. As células solares preparadas e apresentadas na Figura 25 foram utilizadas para obter os espectros de impedância e estes são apresentados nos diagramas de Nyquist da Figura 30.

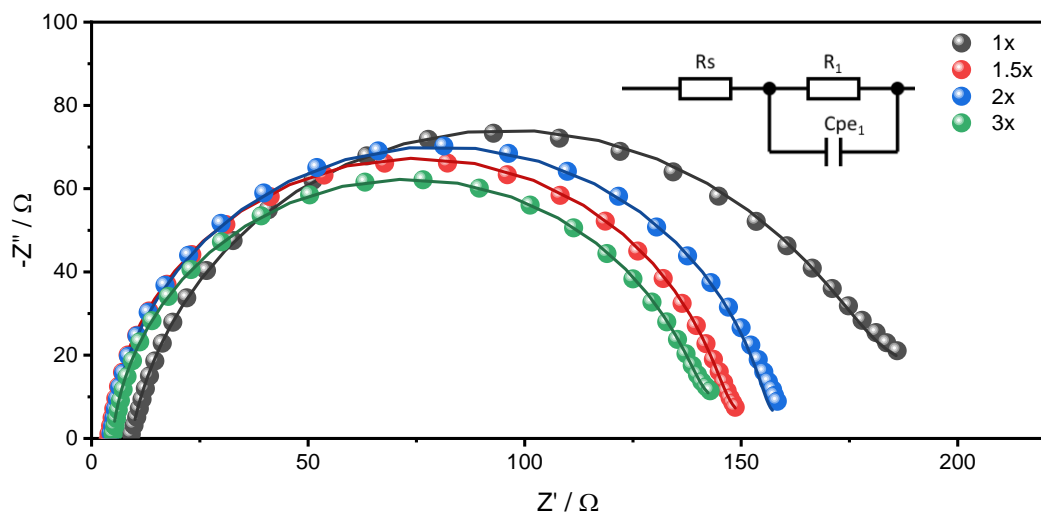


Figura 30 – Diagramas de Nyquist das amostras preparadas com diferentes concentrações da camada compacta de TiO_2 . Concentrações de (●) 1x; (●) 1,5x; (●) 2x; (●) 3x. ($P_{\text{irr}} = 10 \text{ mW.cm}^{-2}$; frequência = 1 MHz – 10 mHz em V_{oc} ; $V_{\text{amp}} = 10 \text{ mV}$).

Para os diagramas de Nyquist obtidos para estes dispositivos, analogamente ao que foi realizado anteriormente no item 4.3.2, os espectros de impedância foram aproximados utilizando o mesmo circuito linear, ou circuito de Voight para extrair os parâmetros de cada componente do circuito equivalente, e então correlacionar os resultados obtidos com os processos que podem estar ocorrendo nas PSCs. Os capacitores também foram substituídos por CPEs para aproximar os espectros de impedância para uma melhor qualidade do ajuste dos resultados experimentais.

Os valores dos componentes obtidos pelo ajuste utilizando o circuito proposto em destaque na Figura 30 são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de resistências e capacitâncias obtidos pelo ajuste das curvas pelo circuito equivalente proposto.

Amostra	R_s / Ω	R_1 / Ω	$CPE_1 / \mu F$
1x	9	166	0,16
1,5x	4	139	0,08
2x	4	151	0,11
3x	5	135	0,12

Os valores considerados para este estudo contaram apenas com a região de alta frequência do diagrama de Nyquist, ou seja, o circuito utilizado conta apenas com um resistor em série (R_s) com uma associação de um resistor R_1 e um CPE_1 . Como discutido anteriormente, a região de alta frequência fornece informações dos processos de transferência de cargas e de processos de recombinação pelas interfaces das células solares [91, 95].

Ao avaliar os resultados dos componentes obtidos das aproximações utilizando o circuito equivalente pela EIE, percebe-se que para todos os dispositivos analisados o valor da resistência R_1 , que está relacionado com os processos de transferência e recombinação de cargas nas interfaces, são muito próximos e estão na mesma ordem de grandeza. Estes resultados se correlacionam com as observações realizadas pelas imagens de MEV e pelos parâmetros fotovoltaicos apresentados nos itens 4.1.2 e 4.2.3, respectivamente.

A ideia inicial deste experimento era de variar a concentração das c-TiO₂ para verificar o impacto da espessura das camadas com os processos que ocorrem no interior das células solares [72, 104]. Esperava-se inicialmente que, conforme se aumentasse a concentração das suspensões, e, conseqüentemente as espessuras das camadas, os diagramas de Nyquist apresentassem a resposta na região de altas frequências cada vez mais anômalas, e assim possibilitaria a identificação do impacto da c-TiO₂ nos processos de transferência e recombinação de cargas.

Por outro lado, o que se percebe são resultados muito semelhantes, indicando que não houveram modificações estruturais da camada que impactassem nos processos físicos que ocorrem no interior das PSCs. Outros

experimentos e modificações se mostram necessárias para a variação das espessuras das camadas para alcançar a proposta de investigação do impacto da espessura da c-TiO₂ nos espectros de impedância.

5. Conclusões

Este trabalho investigou os processos eletrônicos e eletroquímicos de portadores de cargas que ocorrem no interior das PSCs a partir da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Entretanto, para estudar estes processos pela EIE, primeiramente foi necessário obter a experiência na montagem das células solares, uma vez que as PSCs contam com uma série de camadas, cada uma com propriedades fundamentais e que impactam no correto funcionamento dos dispositivos. A reprodutibilidade dos resultados parâmetros fotovoltaicos foi uma das consequências que mostraram a experiência na montagem das PSCs. A partir da tendência de aumento da reprodutibilidade dos parâmetros fotovoltaicos, foi possível então propor modificações na forma como a perovskita foi depositada, e na composição das perovskitas.

Primeiramente foram avaliadas a morfologia da ETL e das camadas de perovskita por MEV para verificar a qualidade e uniformidade destas camadas. Na camada de ETL percebeu-se que a $c\text{-TiO}_2$ 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 $m\text{-TiO}_2$ apresentou uma alta uniformidade e distribuição dos poros, fundamental para o melhor

recobrimento pela camada de perovskita, auxiliando na extração de cargas. A modificação proposta pela variação da concentração da $c\text{-TiO}_2$ não apresentou variações na espessura como era esperado, onde todas as camadas preparadas apresentaram aproximadamente 30 nm de espessura. A camada de perovskita de MAPbI_3 depositada pela técnica de deposição estática também apresentou alta uniformidade, sem formação de defeitos ou buracos. O tamanho médio do grão desta perovskita foi $(4,2 \pm 0,9) \cdot 10^2$ nm. As camadas de perovskita de MAPbI_3 e MAFAPbI_3 propostas como modificações e depositadas pela técnica de deposição dinâmica também apresentaram alta uniformidade com tamanho médio do grão de $(1,7 \pm 0,5) \times 10^2$ nm e $(1,7 \pm 0,4) \times 10^2$ nm, respectivamente.

Ao avaliar a reprodutibilidade a partir dos parâmetros fotovoltaicos das PSCs preparadas pelo método estático de deposição da perovskita de MAPbI_3 , observou-se que em uma série de experimentos, houve uma tendência de aumento da melhora dos parâmetros fotovoltaicos. Ao aumentar a massa de ouro para evaporação do contra eletrodo de 230 mg para 300 mg, obteve-se um dispositivo com a maior PCE já preparado pelo grupo de pesquisa, de 18,6%. Estes resultados apresentaram uma tendência de aumento da reprodutibilidade devido ao menor desvio padrão observado da eficiência de conversão e do fator de preenchimento. Com as modificações propostas no método de deposição dinâmica das perovskitas de MAPbI_3 e MAFAPbI_3 , foram alcançadas maiores reprodutibilidades dos parâmetros fotovoltaicos em comparação com as PSCs preparadas pelo método de deposição estático. As PSCs preparadas com a modificação na concentração da $c\text{-TiO}_2$ apresentaram parâmetros fotovoltaicos muito semelhantes entre as modificações das concentrações, o que corrobora com as espessuras dos filmes obtidos.

Para investigar os processos eletrônicos e eletroquímicos que ocorrem no interior das PSCs, um primeiro experimento foi realizado para garantir condições importantes na obtenção de espectros confiáveis. Neste sentido, as PSCs preparadas pela deposição estática foram investigadas em uma faixa de potenciais de perturbação AC para definir uma região pseudo-linear. Como conclusão, os espectros apresentaram um comportamento pseudo-linear entre 5 e 20 mV, onde o potencial de 10 mV foi definido para experimentos posteriores, por apresentar

uma melhor relação sinal-ruído. Além disso, foi possível observar os comportamentos de difusão de íons tanto no *bulk* de perovskita quanto na HTL.

As PSCs de MAPbI₃ e MAFAPbI₃ preparadas pela modificação no método de deposição dinâmico foram investigadas pela EIE sob iluminação e polarizadas por um potencial DC, no valor de V_{oc} . Com os resultados dos experimentos, apresentados nos diagramas de Nyquist, foram propostos circuitos equivalentes com a associação de resistores e capacitores, a partir dos quais foram possíveis extrair os valores de resistências e capacitâncias, referentes aos processos físicos que ocorrem no interior das PSCs em diferentes escalas de tempo, referentes à resposta da impedância em altas e baixas frequências. Na região de altas frequências, ambas PSCs analisadas apresentaram valores muito próximos de resistência e capacitância, resultando em constantes de tempo de 17,7 e 12,8 μ s, respectivamente. A região de alta frequência está associada com processos de recombinação e transporte de cargas entre as interfaces de ETL/perovskita e perovskita/HTL. Estes resultados corroboram com os parâmetros fotovoltaicos das PSCs investigadas, uma vez que também são muito próximos. Já para a região de baixa frequência, a constante de tempo determinada foi de 107,5 e 301,3 ms, respectivamente. Esta região está associada com processos mais lentos de movimentação de íons pelo *bulk* de perovskita que formam defeitos ou regiões de recombinação de cargas. Logo, mesmo com as constantes de tempo apresentadas na mesma ordem de grandeza, a amostra de MAFAPbI₃ apresenta uma maior resistência à recombinação, possivelmente pela composição da perovskita. As modificações referentes a concentração da c-TiO₂ não apresentaram grandes diferenças das resistências na região de altas frequências, o que já era esperado uma vez que não houve uma variação da espessura das camadas.

Sendo assim, com este trabalho foi possível preparar com êxito as PSCs apresentando boa reprodutibilidade dos parâmetros fotovoltaicos, além de possibilitar a investigação dos processos de transferência e recombinação dos portadores de cargas com uso da EIE. A técnica de EIE é uma técnica poderosa para compreender os processos fundamentais das PSCs, e este trabalho contribui para a aplicação da técnica pelo grupo de pesquisa para caracterizar futuras PSCs em conjunto com outras técnicas como a IMVS e IMPS.

6. 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. *Sol. 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 Qual. Res.* **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 Struct.* **2020**, 2 (1), 2000061.
7. Müller, A. V.; Faustino, L. A.; de Oliveira, K. T.; Patrocínio, A. O. T.; Polo, A. S., Visible-Light-Driven Photocatalytic CO₂ Reduction by Re(I) Photocatalysts with N-Heterocyclic Substituents. *ACS Catal.* **2023**, 13 (1), 633-646.
8. Glunz, S. W., New concepts for high-efficiency silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90 (18-19), 3276-3284.
9. 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 Sustainable Energy Rev.* **2018**, 92, 701-727.
10. Ranabhat, K.; Patrikeev, L.; Antal'evna-Revina, A.; Andrianov, K.; Lapshinsky, V.; Sofronova, E., An introduction to solar cell technology. *J. Eng. Appl. Sci.* **2016**, 14 (4), 481-491.
11. Geisthardt, R. M.; Topič, M.; Sites, J. R., Status and Potential of CdTe Solar-Cell Efficiency. *IEEE J. Photovolt.* **2015**, 5 (4), 1217-1221.
12. Gloeckler, M.; Sankin, I.; Zhao, Z., CdTe Solar Cells at the Threshold to 20% Efficiency. *IEEE J. Photovolt.* **2013**, 3 (4), 1389-1393.
13. Kaelin, M.; Rudmann, D.; Tiwari, A. N., Low cost processing of CIGS thin film solar cells. *Sol. Energy* **2004**, 77 (6), 749-756.
14. 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.
15. Grätzel, M., Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2003**, 4 (2), 145-153.
16. ElBatal, H. S.; Aghazada, S.; Al-Muhtaseb, S. A.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ru(II) Polypyridine Sensitizers. *Energy Technol.* **2016**, 4 (3), 380-384.
17. 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 Adv.* **2016**, 6 (52), 46487-46494.

18. 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 Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (39), 33446-33454.
19. 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. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**.
20. Nunes, B.N.; Faustino, L.A.; Müller, A.V.; Polo, A.S.; Patrocínio, A.O.T. Nb₂O₅ Dye-Sensitized Solar Cells. In: Thomas, Sabu; Sakho, El Hadji Mamour; Kalarikkal, Nandakumar; Oluwafemi, Oluwatobi Samuel; Wude, Jihuai (Eds.). (Org.). *Nanomaterials for Solar Cell*. 1ed.: *Elsevier*, **2019**, p. 287-322.
21. Souza, J.S.; Andrade, L.O.M.; Müller, A.V.; Polo, A.S. Nanomaterials for Solar Energy Conversion: Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ruthenium (II) Tris-Heteroleptic Compounds or Natural Dyes. In: de Souza, Flavio Leandro; Leite, Edson Roberto (Eds.). (Org.). *Nanoenergy: Nanotechnology Applied for Energy Production*. 2ed.: *Springer*, **2018**, p. 69-106.
22. Nascimento, L. L.; Brussasco, J. G.; Garcia, I. A.; Paula, L. F.; Polo, A. S.; Patrocínio, A. O. T., Aluminum oxides as alternative building blocks for efficient layer-by-layer blocking layers in dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Condens. Matter* **2020**, 33 (5), 055002.
23. 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., Ligand-assisted cation-exchange engineering for high-efficiency colloidal Cs_{1-x}FaxPbI₃ quantum dot solar cells with reduced phase segregation. *Nat. Energy* **2020**, 5 (1), 79-88.
24. Im, J.-H.; Lee, C.-R.; Lee, J.-W.; Park, S.-W.; Park, N.-G., 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale* **2011**, 3 (10), 4088-4093.
25. 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 Dimens. Syst. Nanostruct.* **2019**, 108, 307-316.

26. 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.
27. Liu, Q.; Jiang, Y.; Jin, K.; Qin, J.; Xu, J.; Li, W.; Xiong, J.; Liu, J.; Xiao, Z.; Sun, K.; Yang, S.; Zhang, X.; Ding, L., 18% Efficiency organic solar cells. *Sci. Bull.* **2020**, 65 (4), 272-275.
28. Cheng, P.; Li, G.; Zhan, X.; Yang, Y., Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors. *Nature Photonics* **2018**, 12 (3), 131-142.
29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. National Renewable Energy Laboratory (NREL), Best research-cell efficiencies. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (Acessado em: 20-01-2023).
33. 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. *Nat. Rev. Mater.* **2019**, 4 (3), 169-188.
34. Assirey, E. A. R., Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharm. J.* **2019**, 27 (6), 817-829.
35. 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 Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (3), 2403-2409.
36. 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. *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11 (10), 2003712.
37. 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.; Bawendi, M. G.; Seo, J., Efficient perovskite solar cells via improved carrier management. *Nature* **2021**, 590 (7847), 587-593.
38. Chen, J.; Park, N. G., Causes and Solutions of Recombination in Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **2019**, 31 (47), e1803019.
39. Savva, A.; Burgués-Ceballos, I.; Choulis, S. A., Improved Performance and Reliability of p-i-n Perovskite Solar Cells via Doped Metal Oxides. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6 (18), 1600285.
40. 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. *Sci. Rep.* **2019**, 9 (1), 718.
41. 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/CH₃NH₃PbI₃/CuI perovskite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19(30), 19916–19921.
42. 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. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25 (25), 3925-3933.
43. Wolff, C. M.; Caprioglio, P.; Stolterfoht, M.; Neher, D., Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces. *Adv. Mater.* **2019**, 31 (52), e1902762.
44. 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 Lett.* **2017**, 2 (5), 1214-1222.
45. Guillén, E.; Ramos, F. J.; Anta, J. A.; Ahmad, S., Elucidating Transport-Recombination Mechanisms in Perovskite Solar Cells by Small-Perturbation Techniques. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (40), 22913-22922.
46. Albadri, A.; Yadav, P.; Alotaibi, M.; Arora, N.; Alyamani, A.; Albrithen, H.; Dar, M. I.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., Unraveling the Impact of

- Rubidium Incorporation on the Transport-Recombination Mechanisms in Highly Efficient Perovskite Solar Cells by Small-Perturbation Techniques. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (45), 24903-24908.
47. Ye, T.; Lim, S.-L.; Li, X.; Petrović, M.; Wang, X.; Jiang, C.; Goh, W.-P.; Vijila, C.; Ramakrishna, S., Pinhole-free mixed perovskite film for bending durable mixed perovskite solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2018**, 175, 111-117.
 48. Guerrero, A.; You, J.; Aranda, C.; Kang, Y. S.; Garcia-Belmonte, G.; Zhou, H.; Bisquert, J.; Yang, Y., Interfacial Degradation of Planar Lead Halide Perovskite Solar Cells. *ACS nano* **2016**, 10 (1), 218-24.
 49. Szekeres, K. J.; Vesztergom, S.; Ujvári, M.; Láng, G. G., Methods for the Determination of Valid Impedance Spectra in Non-stationary Electrochemical Systems: Concepts and Techniques of Practical Importance. *ChemElectroChem* **2021**, 8 (7), 1233-1250.
 50. Miyano, K.; Yanagida, M.; Shirai, Y., Impedance Spectroscopy Revisited. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10 (26), 1903097.
 51. von Hauff, E., Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics. *The J. Phys. Chem. C* **2019**, 123 (18), 11329-11346.
 52. von Hauff, E.; Klotz, D., Impedance spectroscopy for perovskite solar cells: characterization, analysis, and diagnosis. *J. Mater. Chem. C* **2022**, 10 (2), 742-761.
 53. Taukeer Khan, M.; Almohammed, A.; Kazim, S.; Ahmad, S., Electrical Methods to Elucidate Charge Transport in Hybrid Perovskites Thin Films and Devices. *Chem. Rec.* **2020**, 20 (5), 452-465.
 54. Ali, S.; Chang, S.; Imran, M.; Shi, Q.; Chen, Y.; Zhong, H., Impedance Spectroscopy: A Versatile Technique to Understand Solution-Processed Optoelectronic Devices. *Phys. Status Solidi RRL* **2019**, 13 (5), 1800580.
 55. Galatopoulos, F.; Savva, A.; Papadas, I. T.; Choulis, S. A., The effect of hole transporting layer in charge accumulation properties of p-i-n perovskite solar cells. *APL Mater.* **2017**, 5 (7), 076102.
 56. Smith, E. C.; Ellis, C. L. C.; Javid, H.; Renna, L. A.; Liu, Y.; Russell, T. P.; Bag, M.; Venkataraman, D., Interplay between Ion Transport, Applied Bias, and Degradation under Illumination in Hybrid Perovskite p-i-n Devices. *The J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (25), 13986-13994.

57. Jacobs, D. A.; Shen, H.; Pfeffer, F.; Peng, J.; White, T. P.; Beck, F. J.; Catchpole, K. R., The two faces of capacitance: New interpretations for electrical impedance measurements of perovskite solar cells and their relation to hysteresis. *J. Appl. Phys.* **2018**, 124 (22), 225702.
58. Khan, M. T.; Salado, M.; Almohammed, A.; Kazim, S.; Ahmad, S., Elucidating the Impact of Charge Selective Contact in Halide Perovskite through Impedance Spectroscopy. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, 6 (21), 1901193.
59. Qi, B.; Wang, J., Fill factor in organic solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15 (23), 8972-82.
60. 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. *Sol. Energy* **2021**, 214, 510-516.
61. Ummadisingu, A.; Grätzel, M., Revealing the detailed path of sequential deposition for metal halide perovskite formation. *Sci. Adv.* **2018**, 4 (2), e1701402.
62. Chen, H., Two-Step Sequential Deposition of Organometal Halide Perovskite for Photovoltaic Application. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27 (8), 1605654.
63. 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. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 31 (9), 2006718.
64. 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. *Mater. Today Commun.* **2019**, 18, 176-183.
65. 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.
66. 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 TiO₂ layer for efficient hole-blocking in perovskite solar cells. *Appl. Phys. Express* **2014**, 7 (5), 052301.

67. 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. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 477, 131-136.
68. 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. *Int. J. Photoenergy* **2017**, 4935265.
69. 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. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5 (17), 2927-34.
70. 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. *Org. Electron.* **2017**, 41, 287-293.
71. 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. *Curr. Appl. Phys.* **2015**, 15 (5), 574-579.
72. Slawek, A.; Starowicz, Z.; Lipinski, M., The Influence of the Thickness of Compact TiO(2) Electron Transport Layer on the Performance of Planar CH(3)NH(3)PbI(3) Perovskite Solar Cells. *Materials* **2021**, 14 (12).
73. Wang, M.; Feng, Y.; Bian, J.; Liu, H.; Shi, Y., A comparative study of one-step 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.
74. Becker, M.; Wark, M., Controlling the crystallization and grain size of sequentially deposited planar perovskite films via the permittivity of the conversion solution. *Org. Electron.* **2017**, 50, 87-93.
75. 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. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (25), 5031-7.
76. Reid, O. G.; Yang, M.; Kopidakis, N.; Zhu, K.; Rumbles, G., Grain-Size-Limited Mobility in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Thin Films. *ACS energy Lett.* **2016**, 1 (3), 561-565.

77. Veiga, E. T. Desenvolvimento de Células Solares à base de perovskita. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados) – Programa de Pós-graduação em Nanociências e Materiais avançados, Universidade Federal do ABC. Santo André, p. 67, **2018**.
78. Li, Y.; Ding, B.; Chu, Q. Q.; Yang, G. J.; Wang, M.; Li, C. X.; Li, C. J., Ultra-high open-circuit voltage of perovskite solar cells induced by nucleation thermodynamics on rough substrates. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 46141.
79. Singh, R.; Sandhu, S.; Lee, J.-J., Elucidating the effect of shunt losses on the performance of mesoporous perovskite solar cells. *Sol. Energy* **2019**, 193, 956-961.
80. 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.
81. 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.
82. 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.
83. Cohen, B.-E.; Etgar, L., Parameters that control and influence the organo-metal halide perovskite crystallization and morphology. *Front. Optoelectron.* **2016**, 9 (1), 44-52.
84. Kwang, Z.-w.; Chang, C.-W.; Hsieh, T.-Y.; Wei, T.-C.; Lu, S.-Y., Solvent-modulated reaction between mesoporous PbI₂ film and CH₃NH₃I for enhancement of photovoltaic performances of perovskite solar cells. *Electrochim. Acta* **2018**, 266, 118-129.
85. Zhao, H.; Liu, X.; Xu, J.; Li, Z.; Fu, Y.; Zhu, H.; Yan, L.; Liu, Z.; Liu, S. F.; Yao, J., Improvement of Colloidal Characteristics in a Precursor Solution by a PbI₂-(DMSO)₂ Complex for Efficient Nonstoichiometrically Prepared CsPbI_{2.8}Br_{0.2} Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12 (43), 48756-48764.
86. Li, B.; Shi, J.; Lu, J.; Tan, W. L.; Yin, W.; Sun, J.; Jiang, L.; Jones, R. T.; Pigram, P.; McNeill, C. R.; Cheng, Y.-B.; Jasieniak, J. J., Facile Deposition

- of Mesoporous PbI₂ through DMF:DMSO Solvent Engineering for Sequentially Deposited Metal Halide Perovskites. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3 (4), 3358-3368.
87. Jiang, J.; Vicent-Luna, J. M.; Tao, S., The role of solvents in the formation of methylammonium lead triiodide perovskite. *J. Energy Chem.* **2022**, 68, 393-400.
88. Pitarch-Tena, D.; Ngo, T. T.; Vallés-Pelarda, M.; Pauporté, T.; Mora-Seró, I., Impedance Spectroscopy Measurements in Perovskite Solar Cells: Device Stability and Noise Reduction. *ACS Energy Lett.* **2018**, 3 (4), 1044-1048.
89. Peng, W.; Aranda, C.; Bakr, O. M.; Garcia-Belmonte, G.; Bisquert, J.; Guerrero, A., Quantification of Ionic Diffusion in Lead Halide Perovskite Single Crystals. *ACS Energy Lett.* **2018**, 3 (7), 1477-1481.
90. Cacovich, S.; Cina, L.; Matteocci, F.; Divitini, G.; Midgley, P. A.; Di Carlo, A.; Ducati, C., Gold and iodine diffusion in large area perovskite solar cells under illumination. *Nanoscale* **2017**, 9 (14), 4700-4706.
91. Guerrero, A.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G., Impedance Spectroscopy of Metal Halide Perovskite Solar Cells from the Perspective of Equivalent Circuits. *Chem. Rev.* **2021**, 121 (23), 14430-14484.
92. Abdulrahim, S. M.; Ahmad, Z.; Bahadra, J.; Al-Thani, N. J., Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis of Hole Transporting Material Free Mesoporous and Planar Perovskite Solar Cells. *Nanomaterials* **2020**, 10 (9).
93. Todinova, A.; Contreras-Bernal, L.; Salado, M.; Ahmad, S.; Morillo, N.; Idígoras, J.; Anta, J. A., Towards a Universal Approach for the Analysis of Impedance Spectra of Perovskite Solar Cells: Equivalent Circuits and Empirical Analysis. *ChemElectroChem* **2017**, 4 (11), 2891-2901.
94. Klotz, D.; Ellis, D. S.; Dotan, H.; Rothschild, A., Empirical in operando analysis of the charge carrier dynamics in hematite photoanodes by PEIS, IMPS and IMVS. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (34), 23438-57.
95. Cheng, N.; Liu, Z.; Yu, Z.; Li, W.; Zhao, Z.; Xiao, Z.; Lei, B.; Sun, S.; Zi, W., High performance inverted perovskite solar cells using PEDOT:PSS/KCl hybrid hole transporting layer. *Org. Electron.* **2021**, 98, 106298.
96. Guerrero, A.; Garcia-Belmonte, G.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J.; Kang, Y. S.; Jacobsson, T. J.; Correa-Baena, J.-P.; Hagfeldt, A., Properties of Contact

- and Bulk Impedances in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cells Including Inductive Loop Elements. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (15), 8023-8032.
97. Ghahremanirad, E.; Bou, A.; Olyaei, S.; Bisquert, J., Inductive Loop in the Impedance Response of Perovskite Solar Cells Explained by Surface Polarization Model. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8 (7), 1402-1406.
98. Juarez-Perez, E. J.; Sanchez, R. S.; Badia, L.; Garcia-Belmonte, G.; Kang, Y. S.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J., Photoinduced Giant Dielectric Constant in Lead Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5 (13), 2390-4.
99. Zarazua, I.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G., Light-Induced Space-Charge Accumulation Zone as Photovoltaic Mechanism in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7 (3), 525-8.
100. Castro-Chong, A.; Riquelme, A. J.; Aernouts, T.; Bennett, L. J.; Richardson, G.; Oskam, G.; Anta, J. A., Illumination Intensity Dependence of the Recombination Mechanism in Mixed Perovskite Solar Cells. *ChemPlusChem* **2021**, 86 (9), 1347-1356.
101. Pockett, A.; Eperon, G. E.; Sakai, N.; Snaith, H. J.; Peter, L. M.; Cameron, P. J., Microseconds, milliseconds and seconds: deconvoluting the dynamic behaviour of planar perovskite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (8), 5959-5970.
102. Calado, P.; Telford, A. M.; Bryant, D.; Li, X.; Nelson, J.; O'Regan, B. C.; Barnes, P. R. F., Evidence for ion migration in hybrid perovskite solar cells with minimal hysteresis. *Nat. Commun.* **2016**, 7 (1).
103. Maqsood, A.; Li, Y.; Meng, J.; Song, D.; Qiao, B.; Zhao, S.; Xu, Z., Perovskite Solar Cells Based on Compact, Smooth FA0.1MA0.9PbI3 Film with Efficiency Exceeding 22. *Nanoscale Res. Lett.* **2020**, 15 (1), 89.
104. Sun, W.; Choy, K. L.; Wang, M., The Role of Thickness Control and Interface Modification in Assembling Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *Molecules* **2019**, 24 (19).

INFORMAÇÕES SUPLEMENTARES

INFORMAÇÃO SUPLEMENTAR A

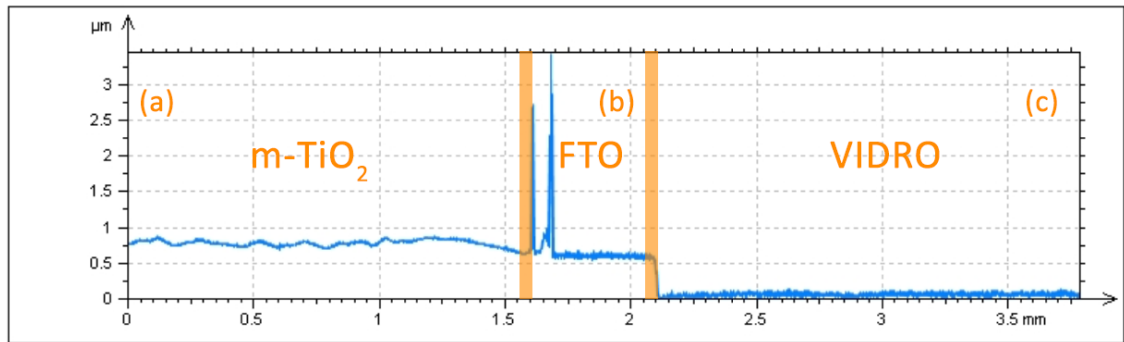


Figura A1 - Perfil referente à camada mesoporosa de TiO_2 (a), perfil referente a camada de FTO (b) e perfil referente ao substrato de vidro (c).

INFORMAÇÃO SUPLEMENTAR B

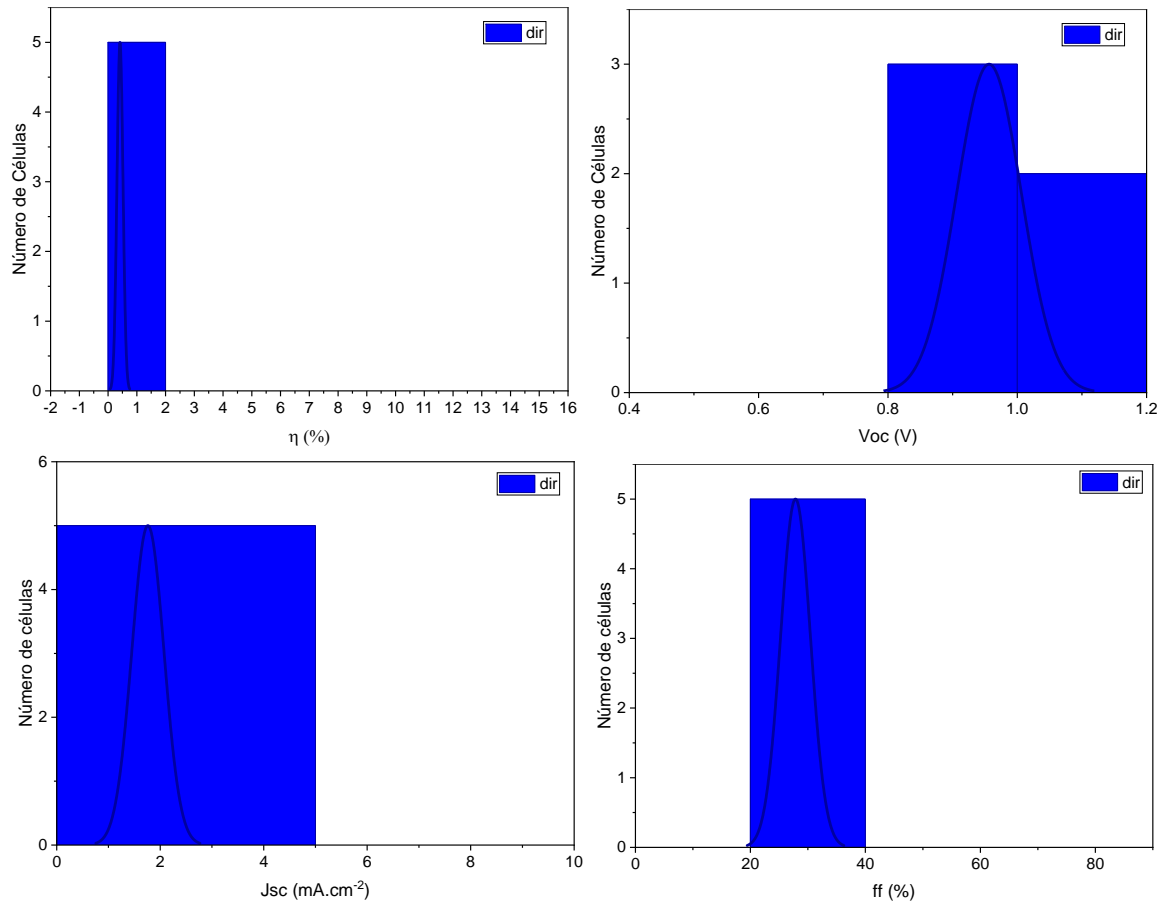


Figura B1 - Resultados do experimento 1 apenas no sentido direto, realizado no dia 12.07.2021

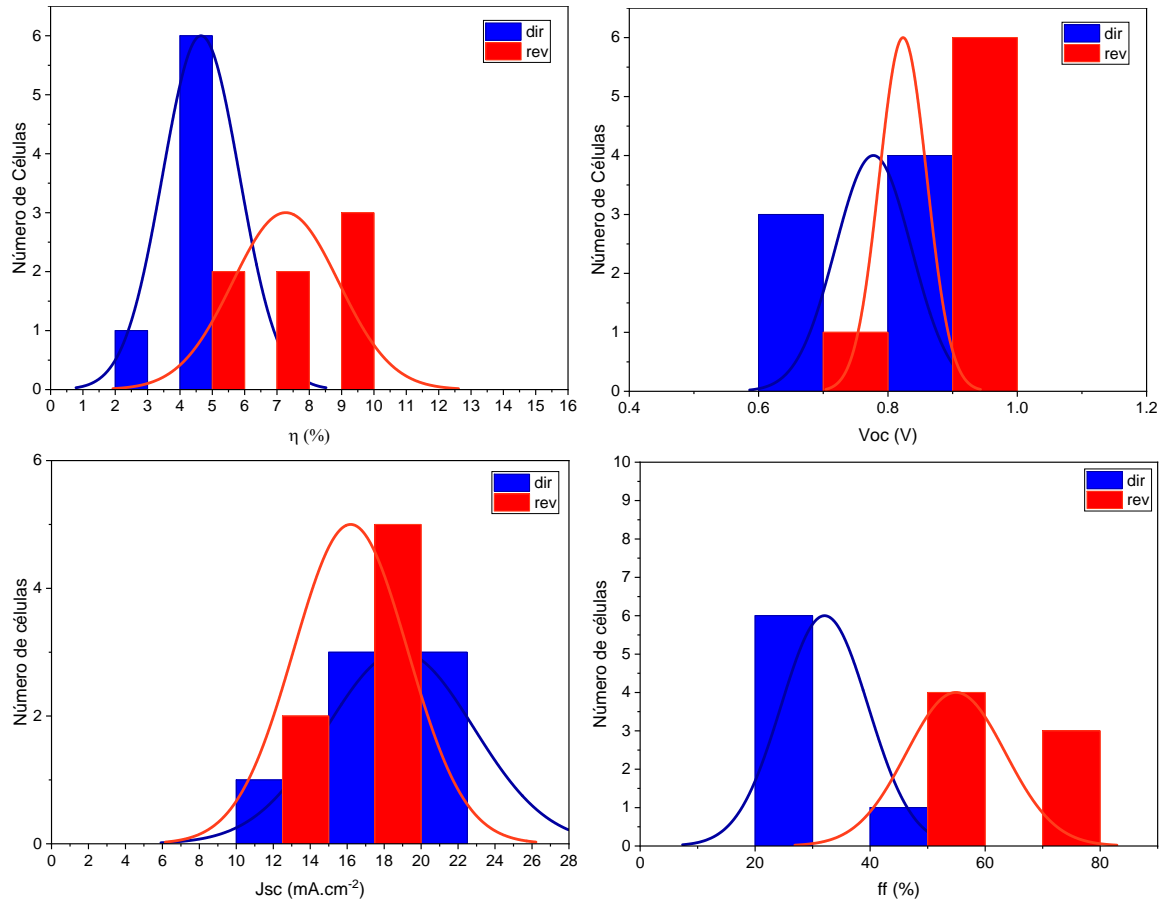


Figura B2 - Resultados do experimento 2 no sentido direto e reverso, realizado no dia 21.07.2021

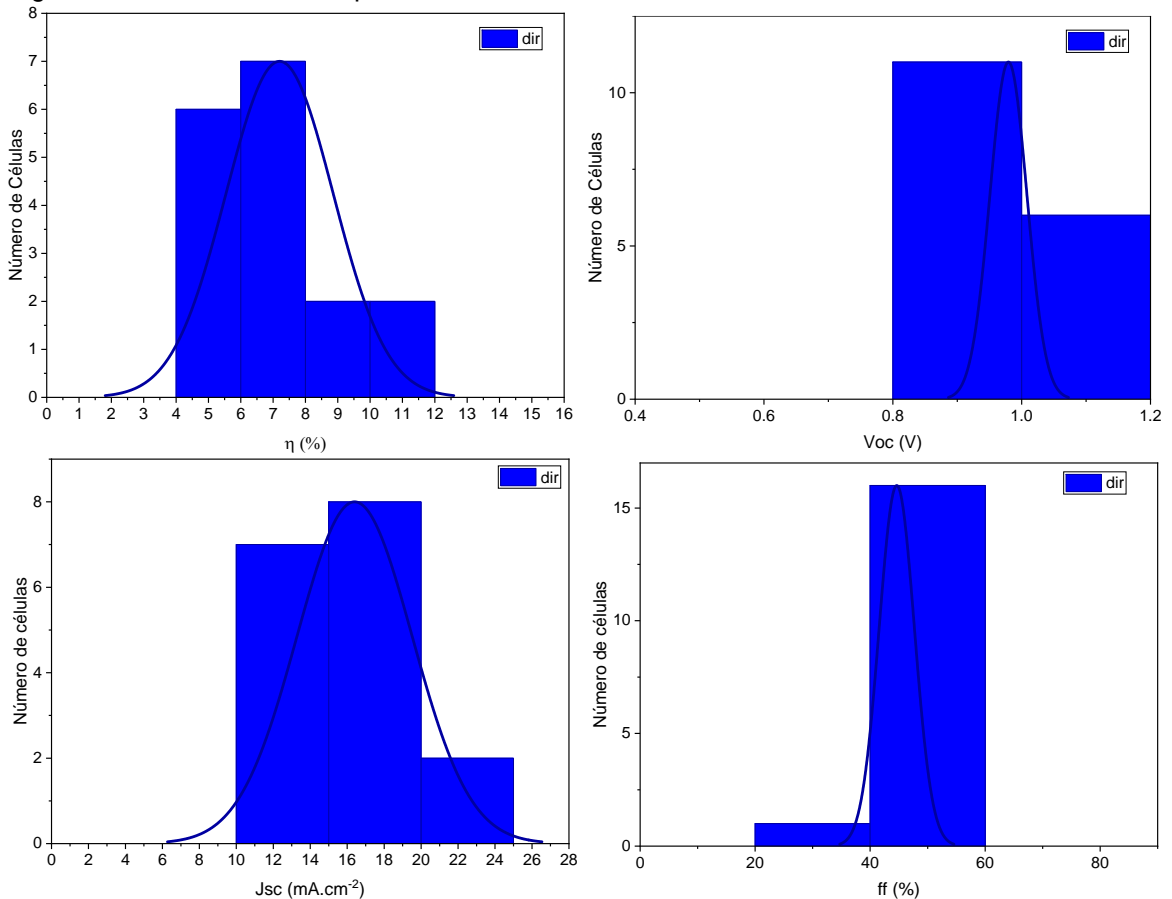


Figura B3 - Resultados do experimento 3 apenas no sentido direto, realizado no dia 15.10.2021

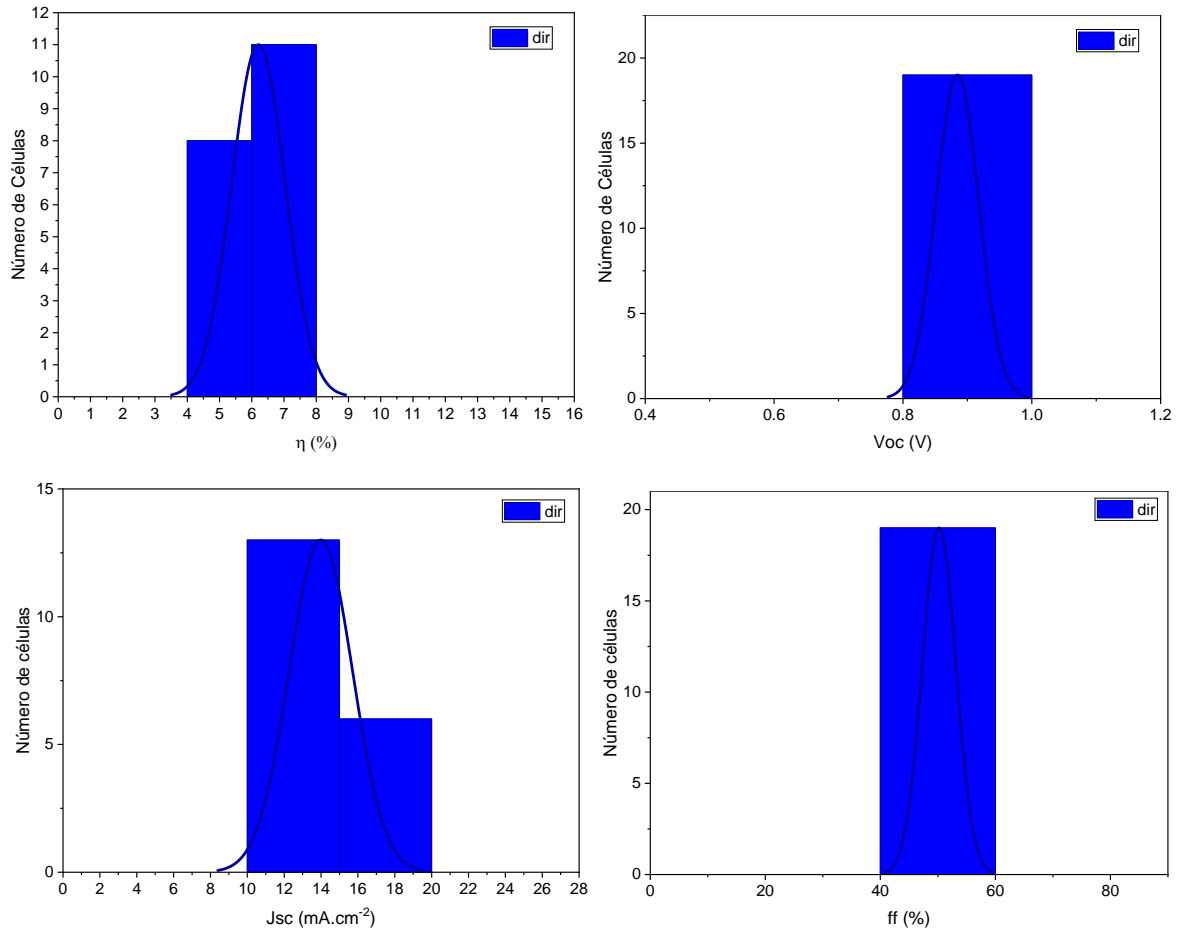
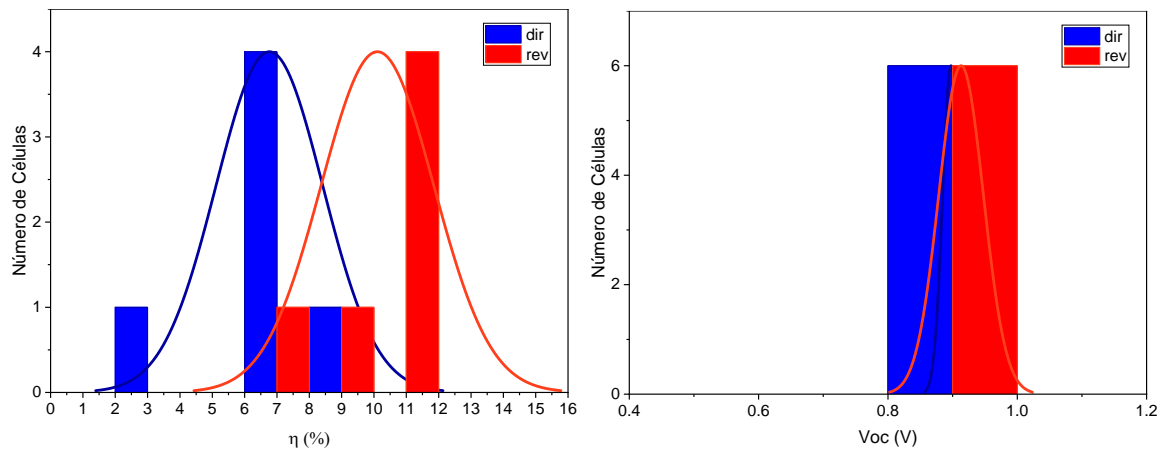


Figura B4 - Resultados do experimento 4 apenas no sentido direto, realizado no dia 05.11.2021



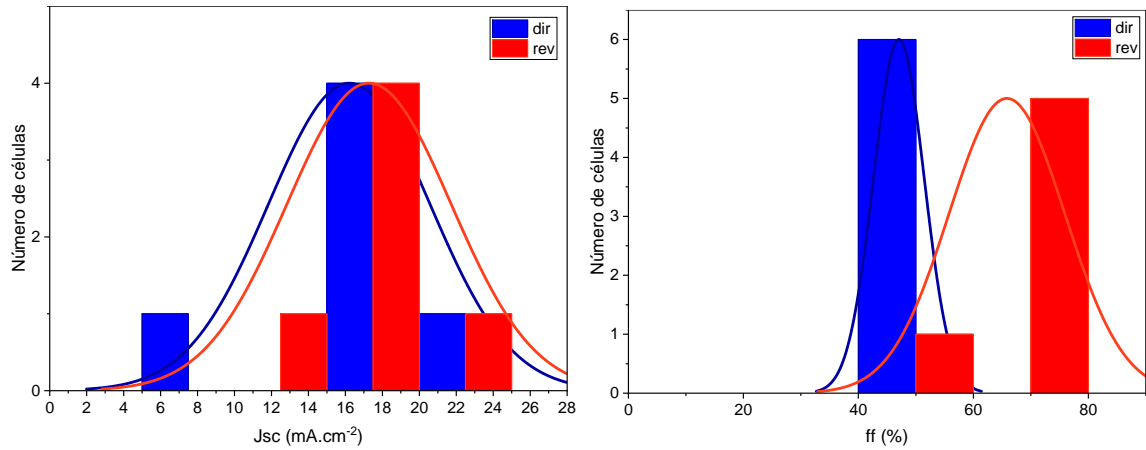


Figura B5 - Resultados do experimento 5 no sentido direto e reverso, realizado no dia 18.11.2021

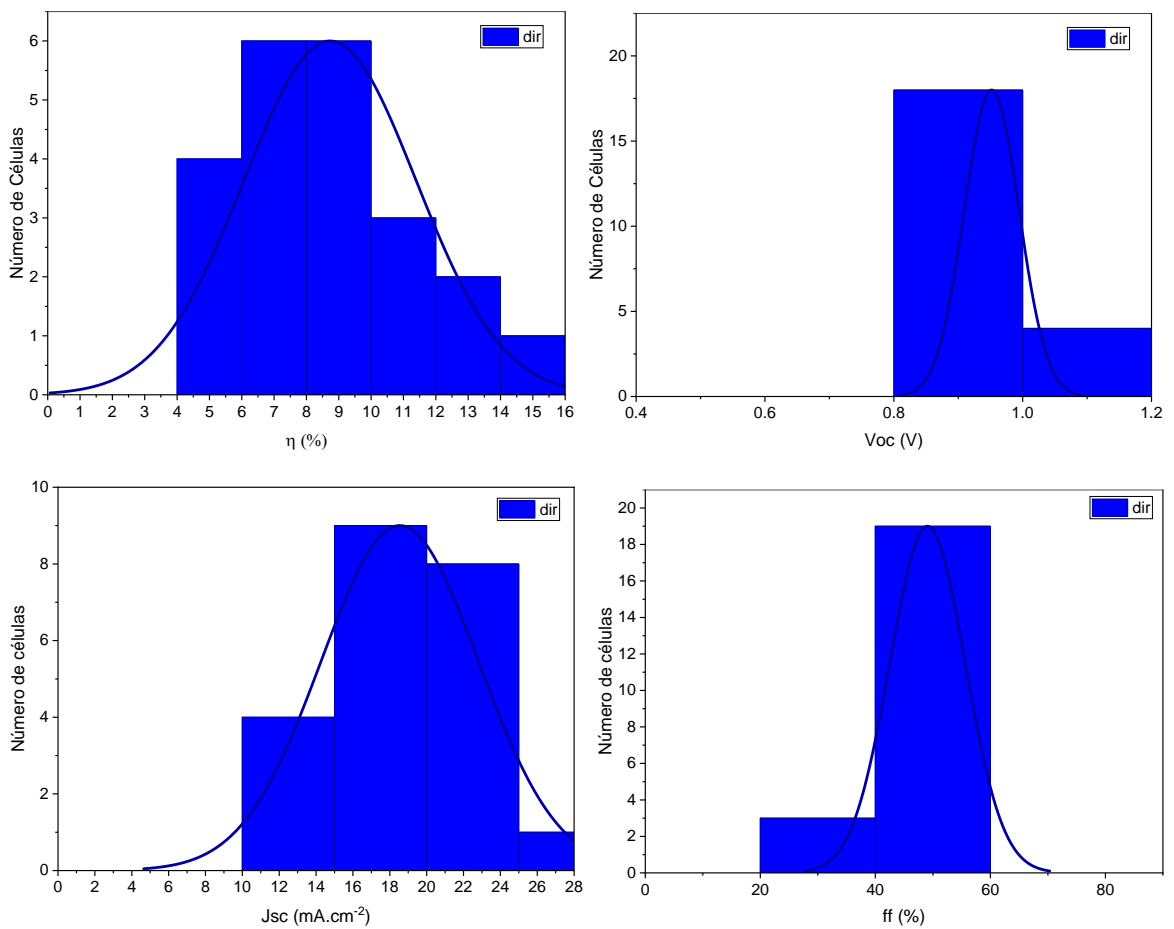


Figura B6 - Resultados do experimento 6 apenas no sentido reverso, realizado no dia 20.01.2022

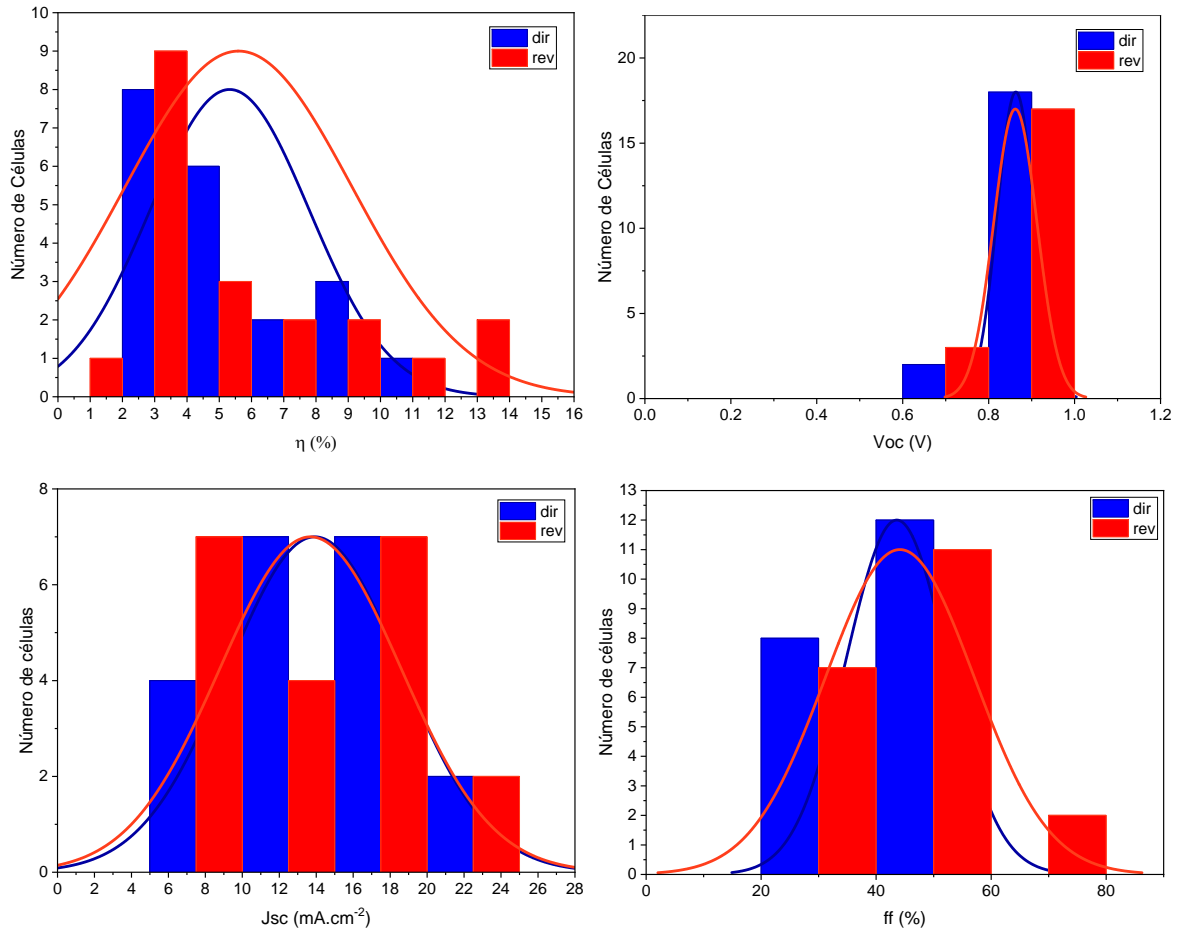
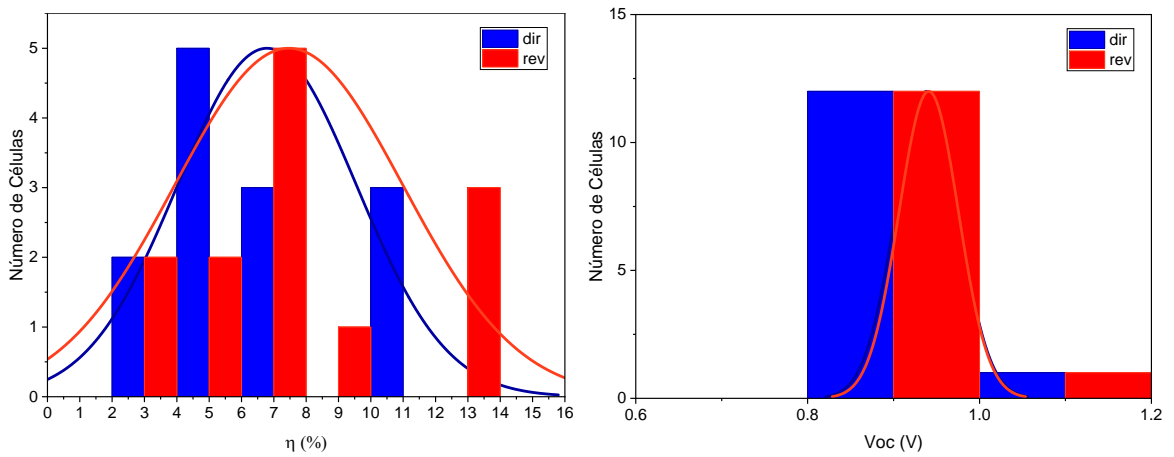


Figura B7 - Resultados do experimento 7 no sentido direto e reverso, realizado no dia 10.02.2022



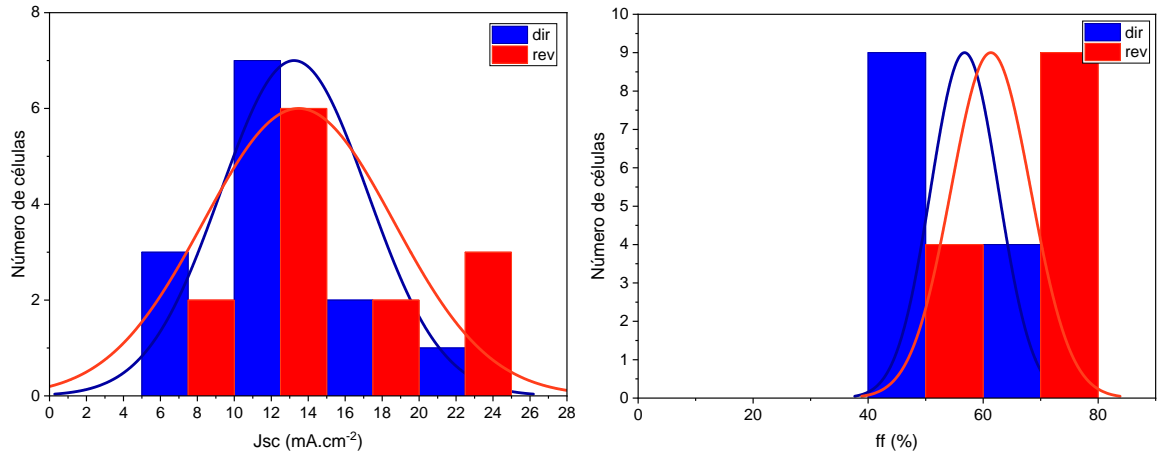


Figura B8 - Resultados do experimento 8 no sentido direto e reverso, realizado no dia 17.02.2022

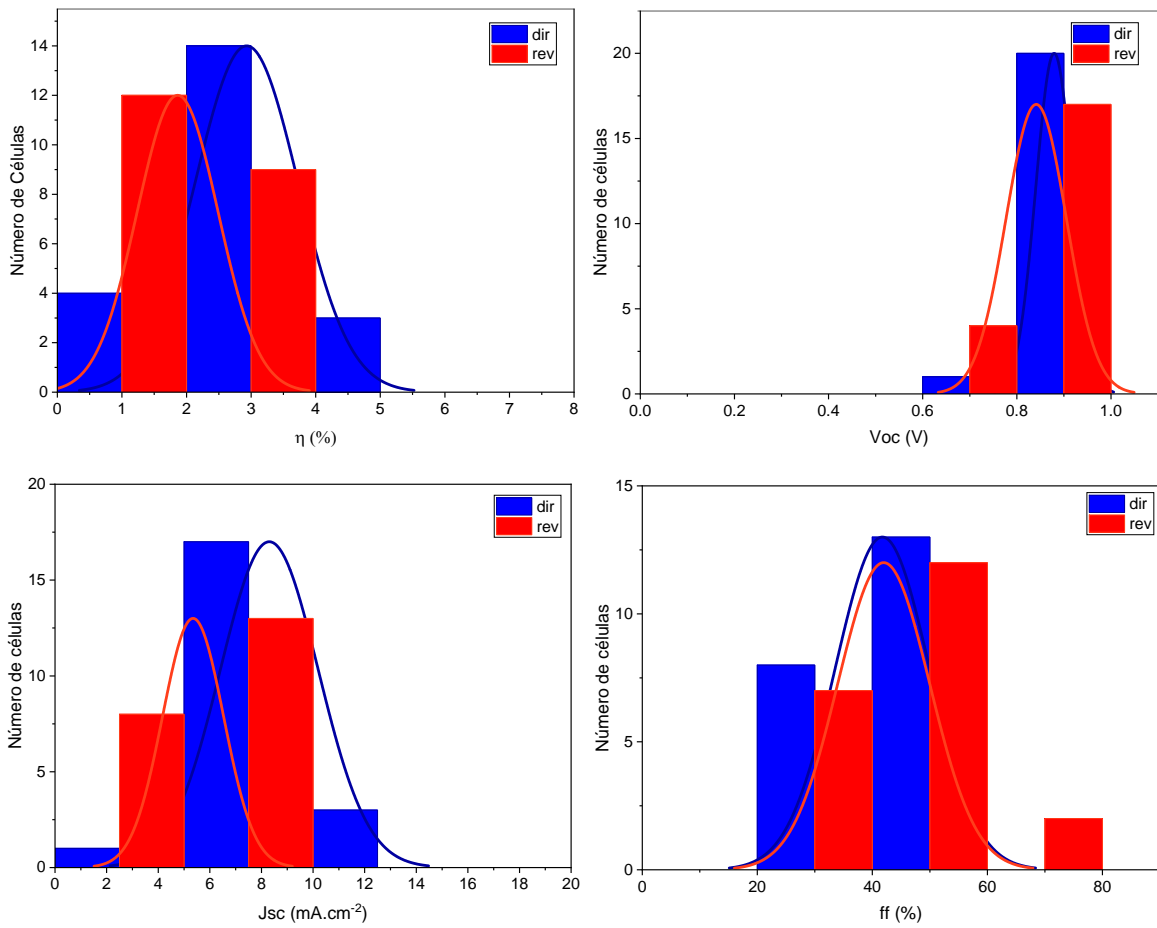


Figura B9 - Resultados do experimento 9 no sentido direto e reverso, realizado no dia 24.02.2022

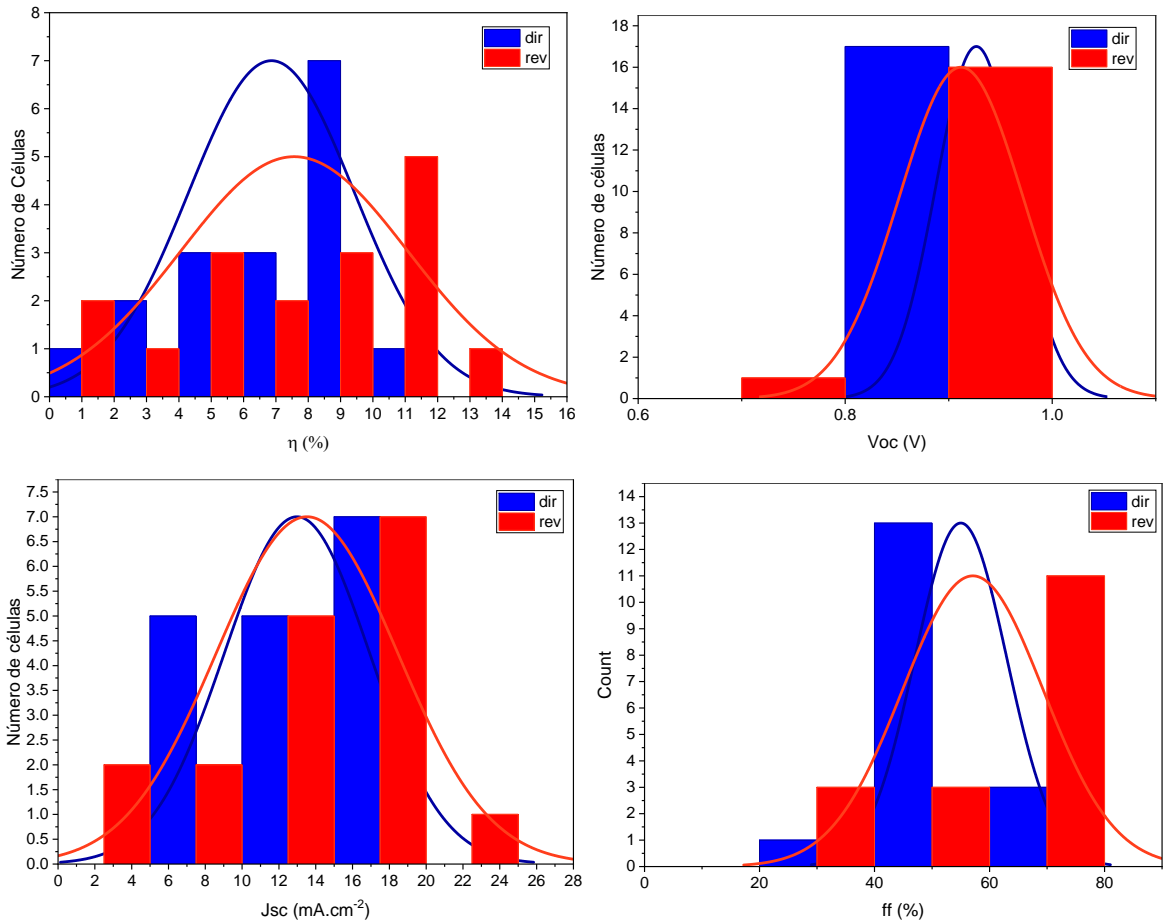
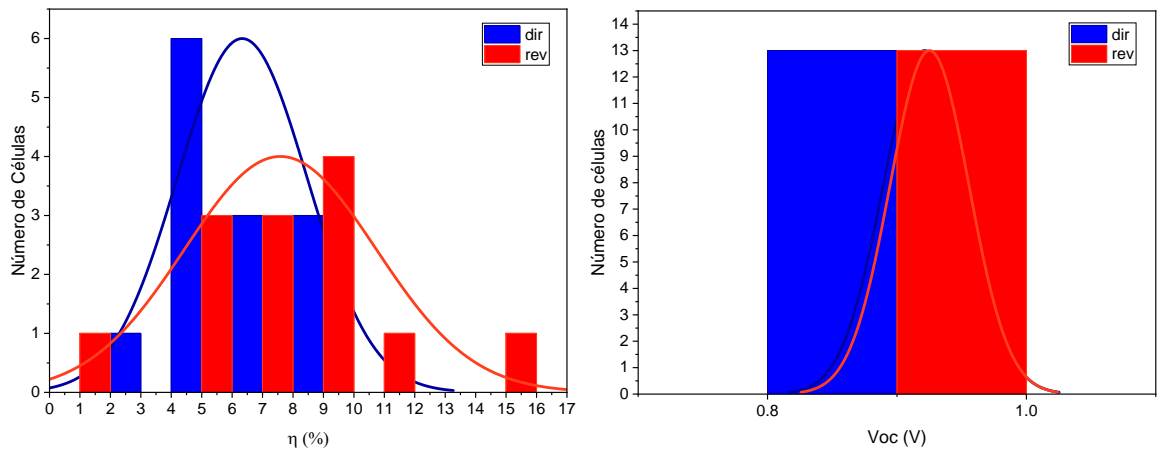


Figura B10 - Resultados do experimento 10 no sentido direto e reverso, realizado no dia 10.03.2022



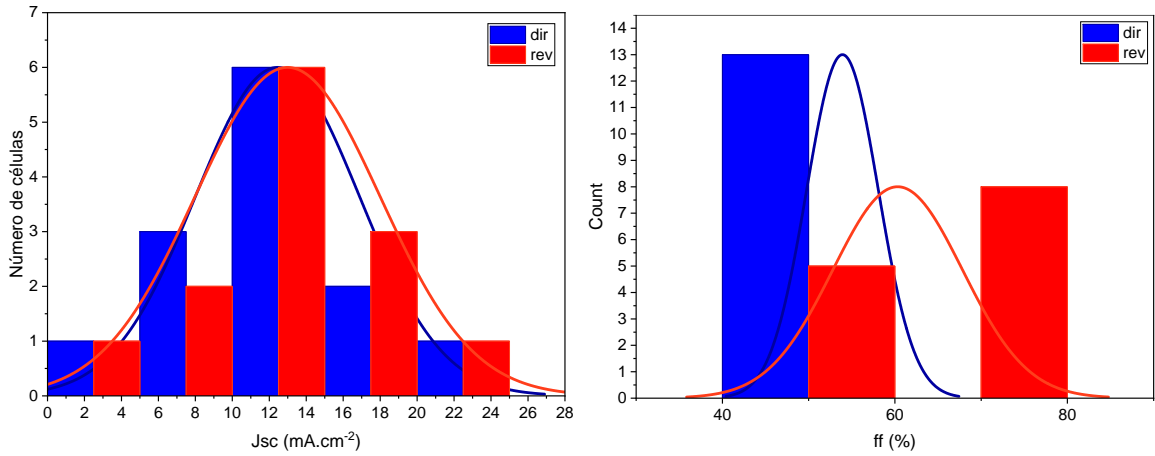


Figura B11 - Resultados do experimento 11 no sentido direto e reverso, realizado no dia 18.03.2022

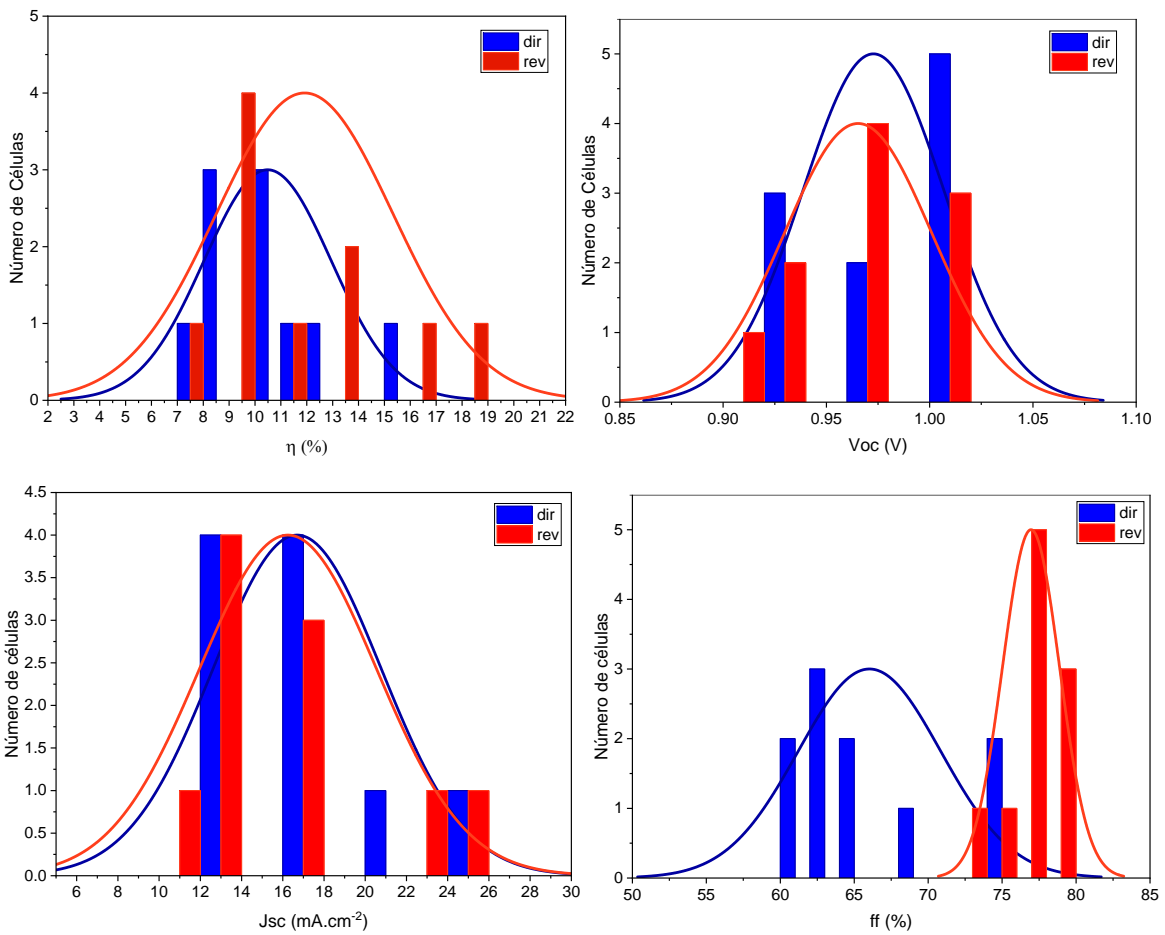


Figura B12 - Resultados do experimento 12 no sentido direto e reverso, realizado no dia 23.03.2022

INFORMAÇÃO SUPLEMENTAR C

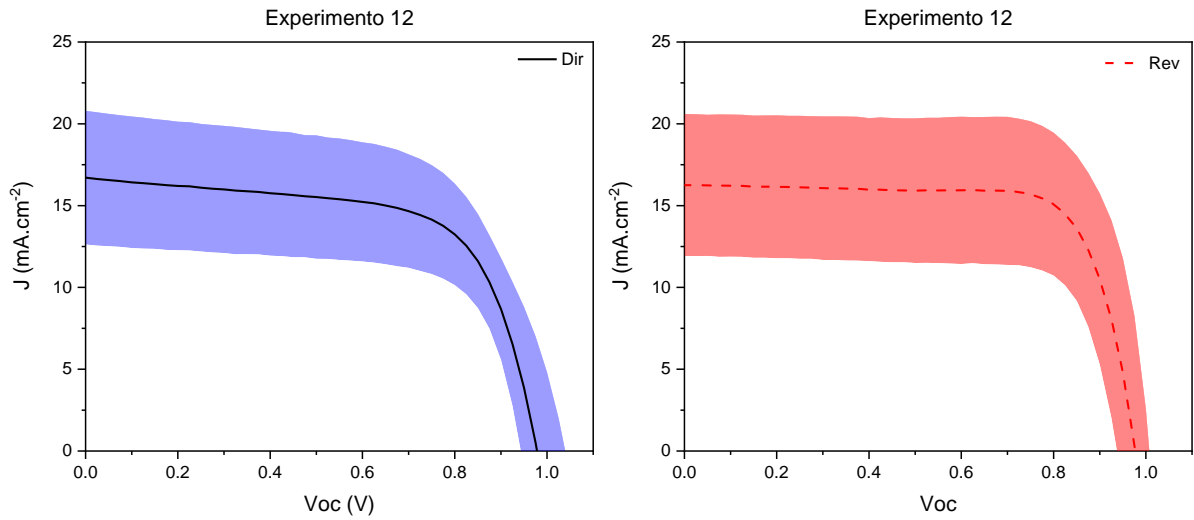


Figura C1 – Curvas JxV da média de densidade de corrente vs. potencial nos sentidos (—) direto e (- - -) reverso. A área delimitada em azul e vermelho apresenta o desvio médio de densidade de corrente.

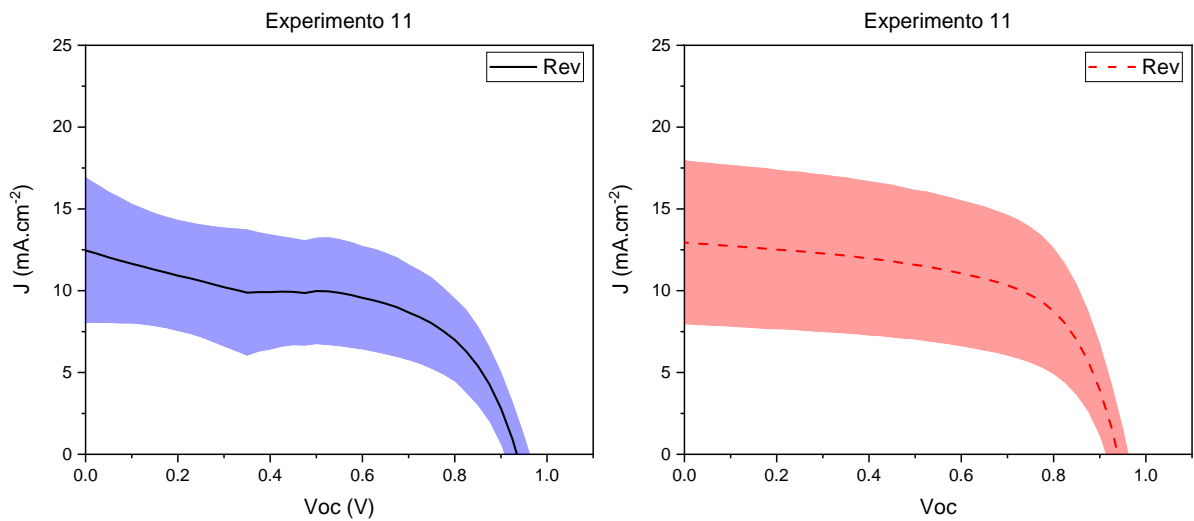


Figura C2 - Curvas JxV da média de densidade de corrente vs. potencial nos sentidos (—) direto e (- - -) reverso. A área delimitada em azul e vermelho apresenta o desvio médio de densidade de corrente.

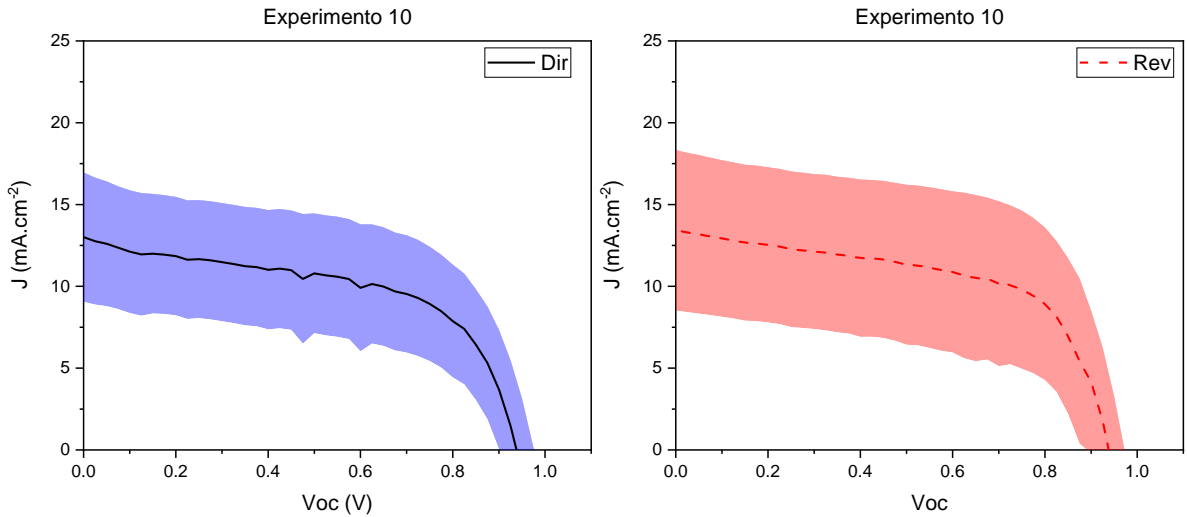


Figura C3 - Curvas JxV da média de densidade de corrente vs. potencial nos sentidos (—) direto e (- -) reverso. A área delimitada em azul e vermelho apresenta o desvio médio de densidade de corrente.

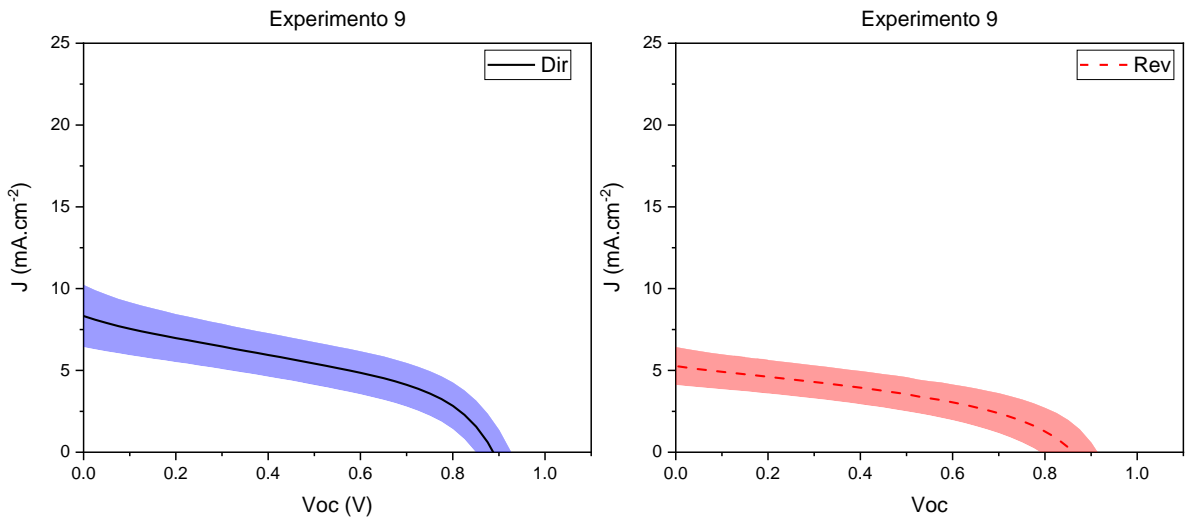


Figura C4 - Curvas JxV da média de densidade de corrente vs. potencial nos sentidos (—) direto e (- -) reverso. A área delimitada em azul e vermelho apresenta o desvio médio de densidade de corrente.

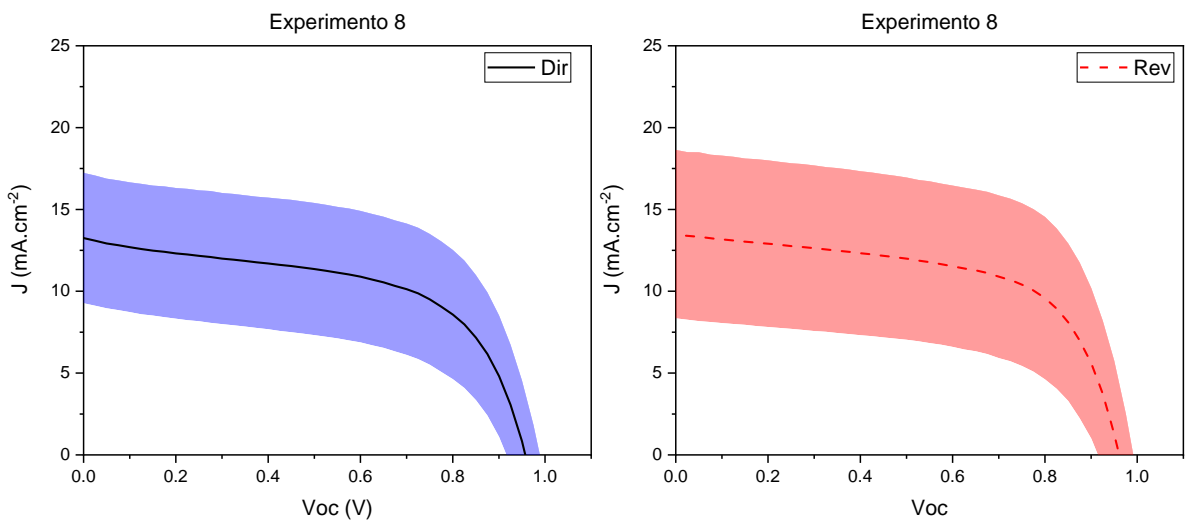


Figura C5 - Curvas JxV da média de densidade de corrente vs. potencial nos sentidos (—) direto e (- -) reverso. A área delimitada em azul e vermelho apresenta o desvio médio de densidade de corrente.

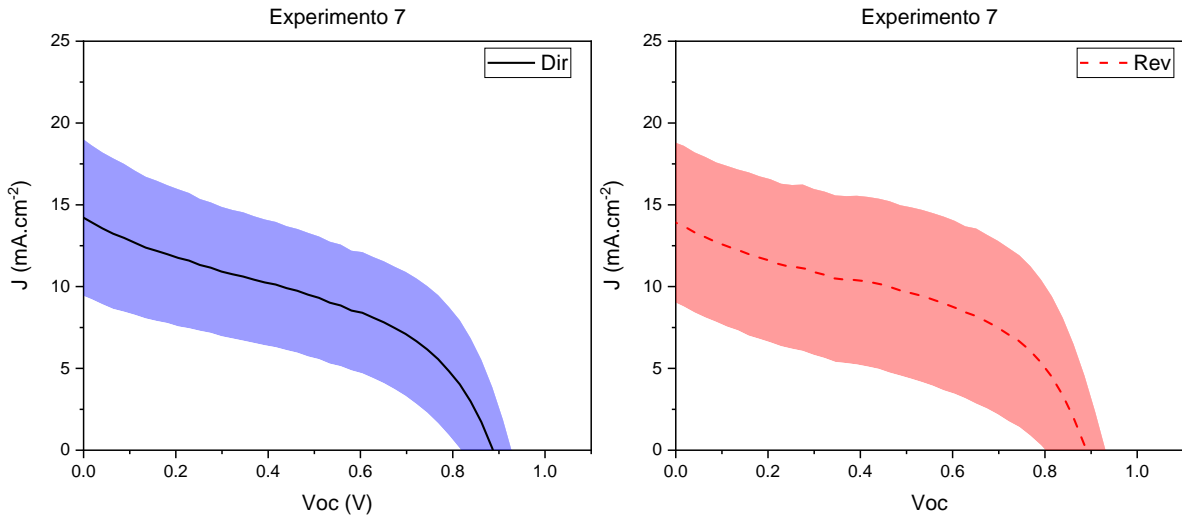


Figura C6 - Curvas JxV da média de densidade de corrente vs. potencial nos sentidos (—) direto e (- -) reverso. A área delimitada em azul e vermelho apresenta o desvio médio de densidade de corrente.

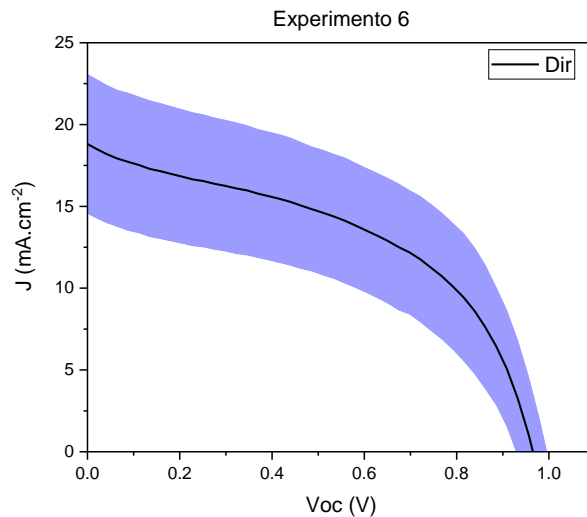


Figura C7 - Curva JxV da média de densidade de corrente vs. potencial no sentido (—) direto. A área delimitada em azul apresenta o desvio médio do parâmetro de densidade de corrente J.

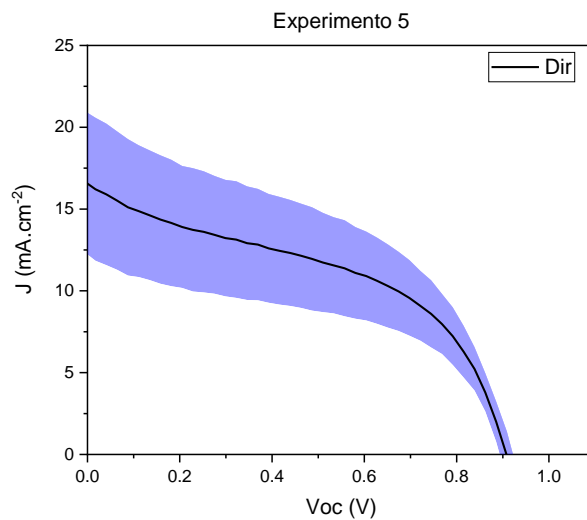


Figura C8 - Curva JxV da média de densidade de corrente vs. potencial no sentido (—) direto. A área delimitada em azul apresenta o desvio médio do parâmetro de densidade de corrente J.

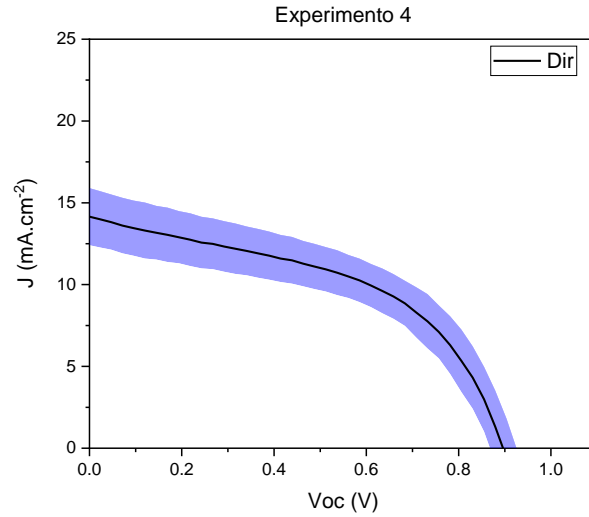


Figura C9 - Curva JxV da média de densidade de corrente vs. potencial no sentido (→) direto. A área delimitada em azul apresenta o desvio médio do parâmetro de densidade de corrente J.

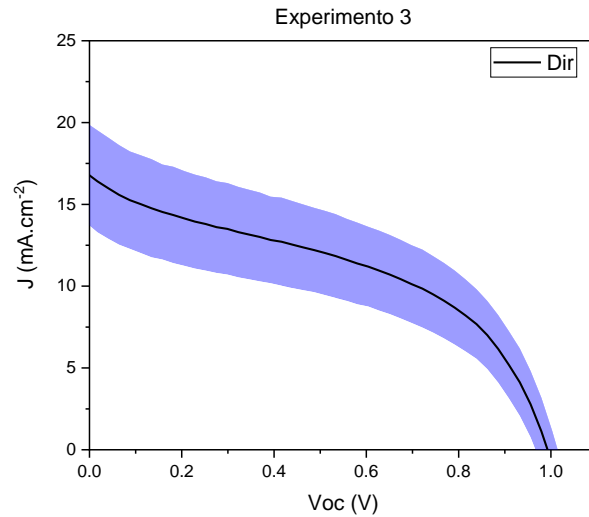


Figura C10 - Curva JxV da média de densidade de corrente vs. potencial no sentido (→) direto. A área delimitada em azul apresenta o desvio médio do parâmetro de densidade de corrente J.

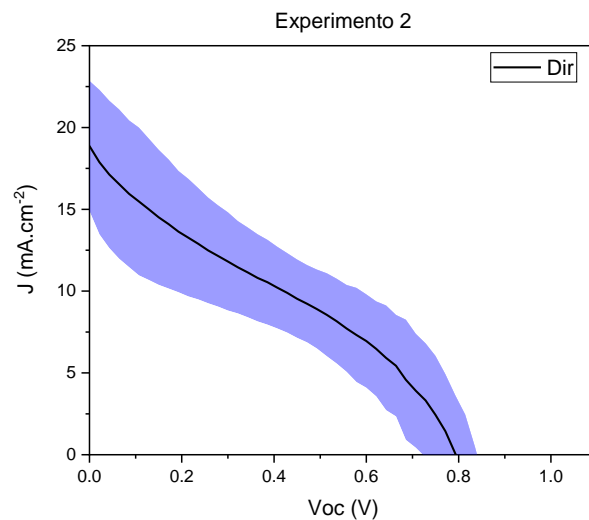


Figura C11 - Curva JxV da média de densidade de corrente vs. potencial no sentido (→) direto. A área delimitada em azul apresenta o desvio médio do parâmetro de densidade de corrente J.

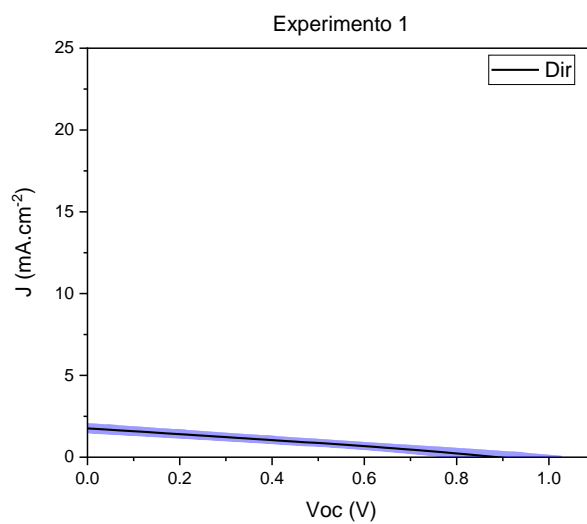


Figura C12 - Curva JxV da média de densidade de corrente vs. potencial no sentido (→) direto. A área delimitada em azul apresenta o desvio médio do parâmetro de densidade de corrente J.

INFORMAÇÃO SUPLEMENTAR D

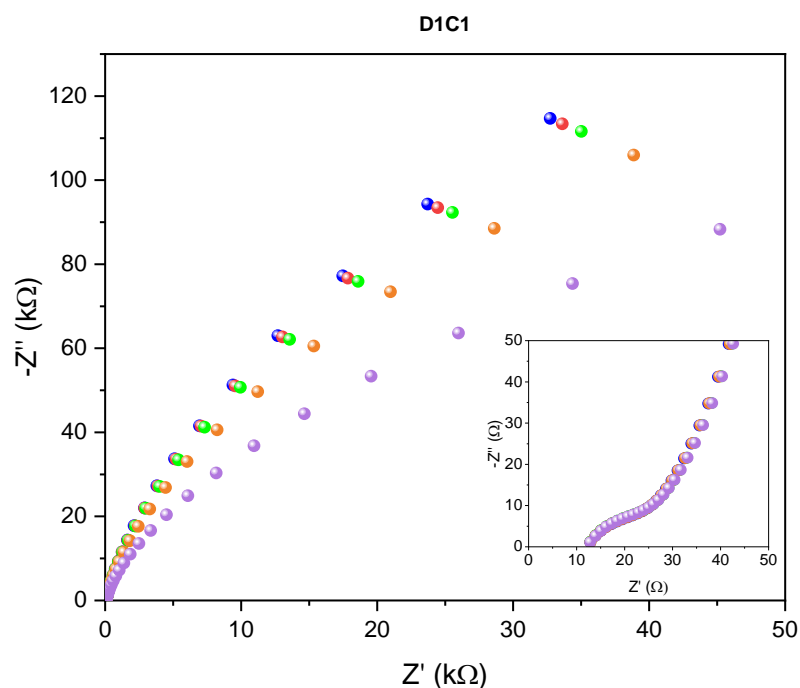


Figura D1 - Espectros de impedância da célula 1, dispositivo 1. Os experimentos foram realizados em diferentes potenciais de perturbação AC (V_{ac}) de (●) 5 mV, (●) 10 mV, (●) 20 mV, (●) 50 mV e (●) 100 mV. O gráfico em destaque apresenta a resposta da impedância em alta frequência em todos os dispositivos. Experimentos realizados no escuro, com 0 V de potencial DC aplicado em uma faixa de frequências de 1 MHz a 1 Hz.

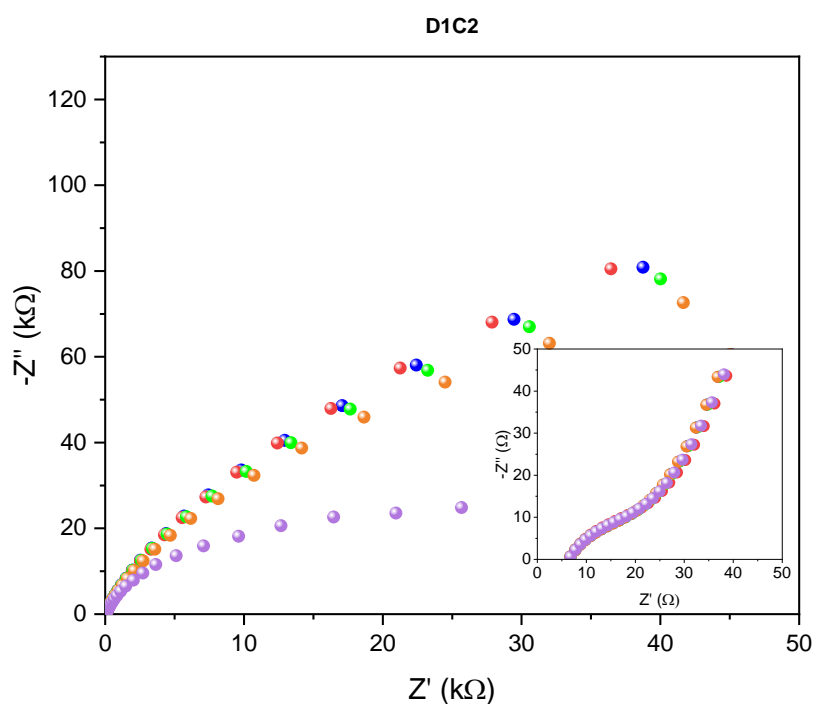


Figura D2 - Espectros de impedância da célula 2, dispositivo 1. Os experimentos foram realizados em diferentes potenciais de perturbação AC (V_{ac}) de (●) 5 mV, (●) 10 mV, (●) 20 mV, (●) 50 mV e (●) 100 mV. O gráfico em destaque apresenta a resposta da impedância em alta frequência em todos os dispositivos. Experimentos realizados no escuro, com 0 V de potencial DC aplicado em uma faixa de frequências de 1 MHz a 1 Hz.

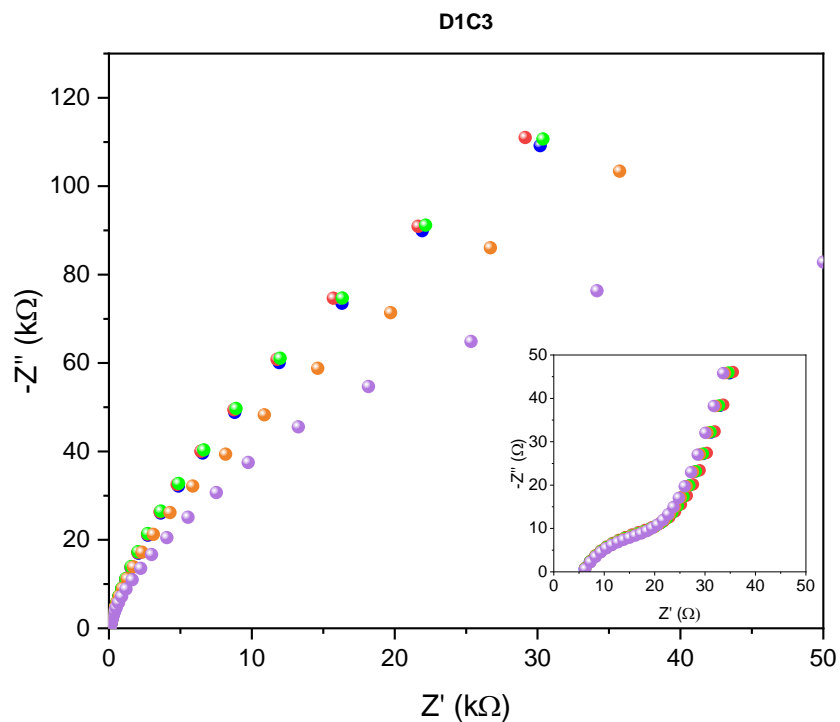


Figura D3 - Espectros de impedância da célula 3, dispositivo 1. Os experimentos foram realizados em diferentes potenciais de perturbação AC (V_{ac}) de (●) 5 mV, (●) 10 mV, (●) 20 mV, (●) 50 mV e (●) 100 mV. O gráfico em destaque apresenta a resposta da impedância em alta frequência em todos os dispositivos. Experimentos realizados no escuro, com 0 V de potencial DC aplicado em uma faixa de frequências de 1 MHz a 1 Hz.

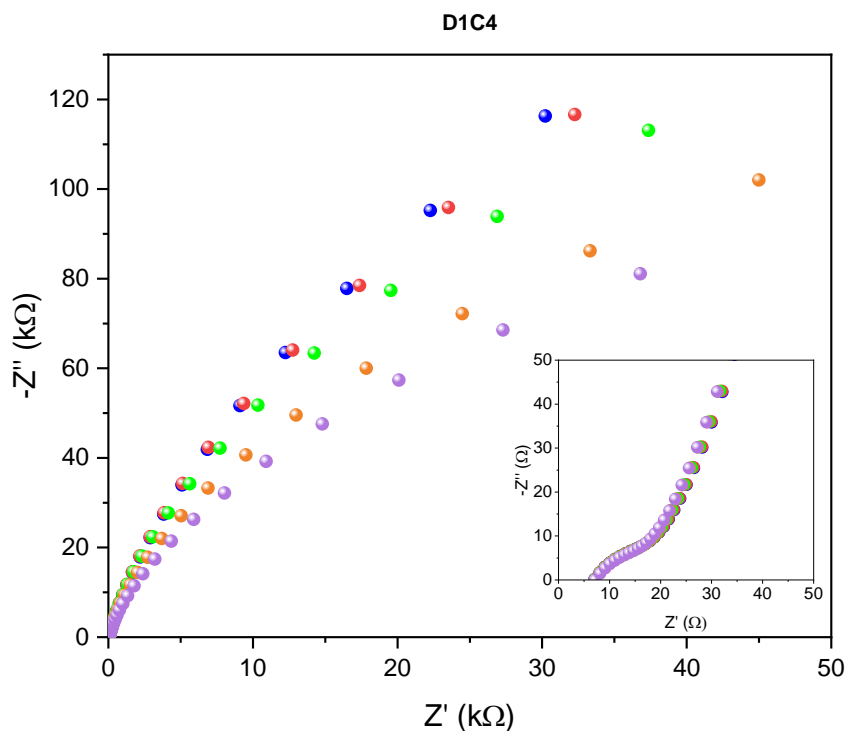


Figura D4 - Espectros de impedância da célula 4, dispositivo 1. Os experimentos foram realizados em diferentes potenciais de perturbação AC (V_{ac}) de (●) 5 mV, (●) 10 mV, (●) 20 mV, (●) 50 mV e (●) 100 mV. O gráfico em destaque apresenta a resposta da impedância em alta frequência em todos os dispositivos. Experimentos realizados no escuro, com 0 V de potencial DC aplicado em uma faixa de frequências de 1 MHz a 1 Hz.