



PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA AGÊNCIA NACIONAL DO
PETRÓLEO - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC (PRH49-ANP-UFABC)

Uma abordagem interdisciplinar na formação de recursos humanos em
petróleo, gás e biocombustíveis

Thayná Mesquita Gomes dos Santos

**Estudo de Células Fotovoltaicas de Perovskitas Híbridas de Haletos
decoradas com *Quantum Dots* de $APbX_3$ ($A = Cs^+$ ou $CH_3NH_3^+$; $X = Cl^-, Br^-$ e I^-).**

SANTO ANDRÉ

2022

Thayná Mesquita Gomes dos Santos

Estudo de Células Fotovoltaicas de Perovskitas Híbridas de Halletos decoradas com *Quantum Dots* de $APbX_3$ (A = Cs^+ ou $CH_3NH_3^+$; X = Cl^- , Br^- e I^-).

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo da Universidade Federal do ABC como requisito parcial para a obtenção do título de Especialista em Ciência e Tecnologia de Petróleo, Gás e Biocombustíveis e Energias renováveis.

Orientador (a): Jose Antonio Souza e André Sarto Polo

SANTO ANDRÉ

2022

RESUMO

A melhoria da eficiência na conversão de energia solar em elétrica e sua estabilidade é um dos problemas centrais na procura por alternativas renováveis para geração de energia. A busca por esta melhora resulta no desenvolvimento de novos materiais promissores. Um exemplo disto é o caso do desenvolvimento das células solares de perovskita (*Perovskite Solar Cells*, PSCs) como uma tecnologia fotovoltaica emergente e de grande potencial pois usa métodos de deposição simples e com baixo custo de produção, além de apresentar alta eficiência de conversão de energia solar em elétrica. Este trabalho se insere neste contexto e tem por estratégia central a fabricação da célula solar de perovskita, utilizando-se do composto semiconductor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ e composições similares usando metilamônio, formamidínio e chumbo, MAFAPbI_3 , pelo procedimento de deposição estática e dinâmica. As modificações na morfologia e na espessura dos filmes preparados são avaliadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e perfilometria, respectivamente. Além disso, busca-se avaliar o preparo e incorporação de *quantum dots* (QD) de CsPbX_3 ($X = \text{Br}$) nos filmes finos nanoestruturados de MAPI. As PSCs preparadas com estes compostos foram avaliadas por seus parâmetros fotovoltaicos e estes apresentaram tendência de reprodutibilidade, com eficiência de conversão de energia em luz elétrica (PCE) de 12 ± 2 %. Apesar das tentativas de melhoria dos parâmetros fotovoltaicos com a adição de QD não se mostrarem efetivas, houve êxito na reprodutibilidade das células solares em relação aos seus resultados fotovoltaicos, possibilitando perspectivas promissoras para trabalhos futuros.

Palavras-chave: PSCs, eficiência de conversão de energia, energia renovável.

ABSTRACT

The improvement of the efficiency in the conversion of solar energy into electricity and its stability is one of the central problems in the search for renewable alternatives for energy generation. The research for this improvement results in the development of promising new materials. An example of this is the case of the development of perovskite solar cells (Perovskite Solar Cells, PSCs) as an emerging photovoltaic technology with great potential, as it uses simple deposition methods with low production cost, in addition to presenting high solar energy into electricity. This work is inserted in this context and the main strategy is the fabrication of the perovskite solar cell, using the semiconductor compound $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and similar compositions using methylammonium, formamidinium and lead, MAFAPbI_3 , by the static and dynamic deposition procedure. Changes in the morphology and thickness of the prepared films are evaluated by means of Scanning Electron Microscopy (SEM) and profilometry, respectively. Furthermore, we seek to evaluate the preparation and incorporation of quantum dots (QD) of CsPbX_3 ($X = \text{Br}$) in MAPI nanostructured thin films. The PSCs prepared with these compounds were evaluated for their photovoltaic parameters and these showed a reproducibility trend, with an efficiency of conversion of energy into electric light (PCE) of $12 \pm 2\%$. Although attempts to improve photovoltaic parameters with the addition of QD didn't prove to be effective, there was success in the reproducibility of solar cells in relation to their photovoltaic results, allowing promising perspectives for future work.

Keywords: PSCs, energy conversion efficiency, renewable energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES E TABELAS

Figura 1 – Projeção de eficiência e custo para tecnologia fotovoltaica de primeira (I), segunda (II) e terceira geração (III).....	11
Figura 2 – Evolução das eficiências das PSCs ao longo dos anos.	12
Figura 3 – Possíveis arquiteturas de células solares de perovskita	13
Figura 4 – Representação da sequência de preparação dos substratos.....	17
Figura 5 – Processo de deposição das camadas que compõem os dispositivos	18
Figura 6 – Representação esquemática da câmara de evaporação térmica e máscara de deposição	19
Figura 7 – Procedimento de síntese de solução coloidal de pontos quânticos de CsPbBr ₃ via método de injeção à quente	21
Figura 8 – Representação de uma curva da resposta de corrente vs. potencial aplicado em uma célula solar	22
Figura 9 – Curva de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton para a determinação do bandgap óptico dos nanocristais de CsPbBr ₃ pela extrapolação da tangente a curva utilizando o método gráfico de Tauc. <i>Interno</i> Espectro de absorção do filme de CsPbBr ₃ sobre substrato de FTO.....	24
Figura 10 – Espectros de fotoluminescência (linha verde) de CsPbBr ₃ em tolueno à temperatura ambiente. A imagem interna corresponde à suspensão coloidal CsPbBr ₃ QD sob radiação UV-365 nm.....	26
Figura 11 – Microscopia eletrônica de varredura dos <i>Quantum Dot</i> depositados sobre FTO ($V_{acc} = 10$ kV; Magnificação = 130 k).....	27
Figura 12 – a) Microscopia eletrônica de varredura do filme de MAPbI ₃ ($V_{acc} = 5$ kV; Magnificação = 7,5 k); b) Distribuição média do tamanho de grão da perovskita MAPbI ₃ , determinada a partir da imagem.....	27
Figura 13 – Imagens de FESEM das camadas de perovskita de: a) MAPbI ₃ e b) MAFAPbI ₃ formada ($V_{acc} = 5$ kV; Magnificação = 50 k).....	28
Figura 14 – Distribuição do tamanho médio do grão nos filmes de perovskita de MAPbI ₃ e MAFAPbI ₃	29

Figura 15 – Espectro de absorção dos filmes de perovskita sobre substrato de FTO.....	29
Figura 16 – Curva JxV da célula solar com desempenho recorde, onde (—) sentido direto de medida e (- - -) sentido reverso de medida.....	30
Figura 17 – Curva JxV da célula solar de MAPbI ₃ (azul) e MAPbI ₃ /QD (verde) e principais parâmetros fotovoltaicos para as células obtidas.....	31
Figura 18 – A imagem corresponde à solução coloidal CsPbBr ₃ QD sob radiação UV-365 nm e à evidência experimental da presença de CsPbBr ₃ QD em superfície de perovskita devido à observação de emissão no filme	32
Figura 19 – Curva JxV da célula solar de MAPbI ₃ (linha azul) e MAFAPbI ₃ (linha laranja), onde linha cheia representa (—) sentido direto de medida e tracejada (- - -) sentido reverso de medida. Potência de irradiação (P _{irr}) de 100 mW.cm ⁻² . Área ativa de 0,2 cm ² ; e gráficos de <i>boxplot</i> para os parâmetros fotovoltaicos do conjunto de experimento, no sentido direto e reverso de medida	33
Tabela 1 –Parâmetros fotovoltaicos determinados para filmes de perovskita de mistura de cátions	33
Tabela 2 –Parâmetros fotovoltaicos para filmes de perovskita de mistura de cátions e aproveitamento do experimento, conforme a medida de espessura da camada obtida por perfilometria.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
CB	Clorobenzeno
Cs-oleato	Oleato de Césio
c-TiO ₂	Camada compacta de TiO ₂
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
ETL	Camada transportadora de elétrons (<i>Electron Transport Layer</i>)
FAI	Iodeto de Formamidínio
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (<i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>)
ff	Fator de preenchimento
FTO	Vidro recoberto com camada de óxido de estanho dopado com flúor (<i>Fluorine doped Tin oxide glass</i>)
GEE	Gases de Efeito Estufa
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
HTL	Camada transportadora de buracos (<i>Hole Transport Layer</i>)
J _{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito (mA.cm ⁻²)
JxV	Curvas de densidade de corrente <i>versus</i> potencial
MAFAPbI ₃	Perovskita de Metilamônio, Formamidínio e Chumbo
MAI	Iodeto de Metilamônio
MAPbI ₃	Perovskita de Metilamônio e Chumbo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
m-TiO ₂	Camada mesoporosa de TiO ₂
OA	Ácido oleico
OAm	Oleamina
ODE	Octadeceno
P _{irr}	Potência de luz irradiada (mW.cm ⁻²)
P _{max}	Potência elétrica máxima (mW.cm ⁻²)
PSC	Célula solar de perovskita (<i>Perovskite Solar Cell</i>)

QD	Ponto quântico (<i>Quantum Dot</i>)
rpm	Rotações por minuto
V_{oc}	Potencial de circuito aberto (V)
PCE	Eficiência global da célula solar

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	13
3 METODOLOGIA	14
3.1 Reagentes e precursores.....	14
3.2 Métodos empregados	14
3.3 Preparo de células solares de perovskita de metilamônio (MAPbI₃) e mistura de cátions (MAFAPbI₃)	16
3.4 Síntese de solução coloidal de <i>Quantum Dot</i> (CsPbBr₃)	19
3.5 Tratamento de dados	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1 Perovskita de MAPbI₃ e MAFAPbI₃ depositada pelo método dinâmico.....	23
4.2 <i>Quantum Dots</i> de perovskitas CsPbBr₃	30
5 CONCLUSÃO	34
REFERÊNCIAS.....	36

1 INTRODUÇÃO

As fontes renováveis de energia são aquelas consideradas como sendo inesgotáveis para os padrões humanos de utilização e demanda. Existem vários exemplos de fontes renováveis de energia tais como a solar, eólica, hidrelétrica, oceânica, geotérmica ou de biomassa. Elas constituem excelentes alternativas ao uso de combustíveis fósseis, pois geram uma grande quantidade de energia com baixíssima emissão de CO₂, por exemplo, contribuindo assim para a diminuição de emissões dos gases de efeito estufa (GEE) [1]. A energia solar é uma fonte de energia abundante e limpa. Ela pode ser diretamente convertida em eletricidade por meio de sistemas fotovoltaicos, que são capazes de captar a luz solar e convertê-la em energia elétrica.

Estima-se que $1,7 \times 10^5$ TW.h de energia solar atingem a superfície da Terra por dia (cerca de $2,6 \times 10^{19}$ J). Com toda esta energia disponível, o seu aproveitamento torna-se extremamente atraente, além de ser uma energia com baixo impacto ambiental [2]. De modo comparativo, estima-se ser possível extrair em torno de 370 TW.h de energia elétrica a partir dos ventos, enquanto que o potencial da energia solar atinge cerca de 600 TW.h.

Para que toda essa energia seja utilizada de maneira eficiente é necessário que haja o desenvolvimento de processos e de tecnologias capazes de suprir essas necessidades, o que implica em grandes desafios científicos e tecnológicos para que existam processos eficientes de coleta de luz e a respectiva conversão de energia. Tão importante quanto a eficiência é a busca por produtos mais baratos para que seja competitivo com os combustíveis fósseis [3].

Dentre as tecnologias emergentes, tem-se sistemas capazes de usar a luz solar como fonte de energia para promover a fotorredução de CO₂ [4,5]; convertendo a energia solar diretamente em energia química. Outra maneira de usar o Sol, é converter diretamente a sua luz em eletricidade e isso é feito através das células solares, e a interconexão de células acaba por produzir painéis solares [6,7]. Devido ao grande potencial de geração de energia elétrica, a estrutura das células fotovoltaicas e a eficiência energética norteiam os estudos e avanços dos sistemas fotovoltaicos, apresentando-se cada vez

mais viável em termos de custo e tempo de utilização [8].

As células solares podem ser divididas em três grandes gerações, dependendo do material e tecnologia empregada. As células solares de primeira geração englobam os dispositivos de junção *p-n* de silício, podendo ser mono ou policristalino. Estas células foram as primeiras a apresentar boa eficiência de conversão de energia e boa estabilidade, chegando a ocupar cerca de 80 % do mercado de painéis solares nos dias atuais. Suas principais desvantagens são as demandas por silício de alta pureza cristalina e alto gasto energético para a fabricação dos dispositivos [8,9].

Já as células solares de segunda geração são produzidas a partir de filmes finos depositados sobre um substrato condutor. Estes dispositivos apresentam um menor custo de produção em comparação à primeira geração, ainda que menos eficientes. Entre os materiais usados em dispositivos de segunda geração, destacam-se as células solares de telureto de cádmio (CdTe) [10, 11] ou de disseleneto de cobre, índio e gálio e suas misturas (CuInS₂, CuInSe₂, CuInGaSe₂) [12].

A terceira geração de células solares tem a perspectiva de obter dispositivos com custos de produção menores e a possibilidade de eficiências de conversão de energia maiores que suas antecessoras, Figura 1 [13,14]. Os materiais mais empregados nesses dispositivos são as células solares sensibilizadas por corante (DSSCs – *Dye-Sensitized Solar Cells*) [15,16], as células solares sensibilizadas por quantum dots [17-20], as células solares orgânicas (OPV – *Organic Photovoltaic*) [21,22] e, a mais recente tecnologia desta geração, as células solares de perovskitas híbridas de haletos [23,24].

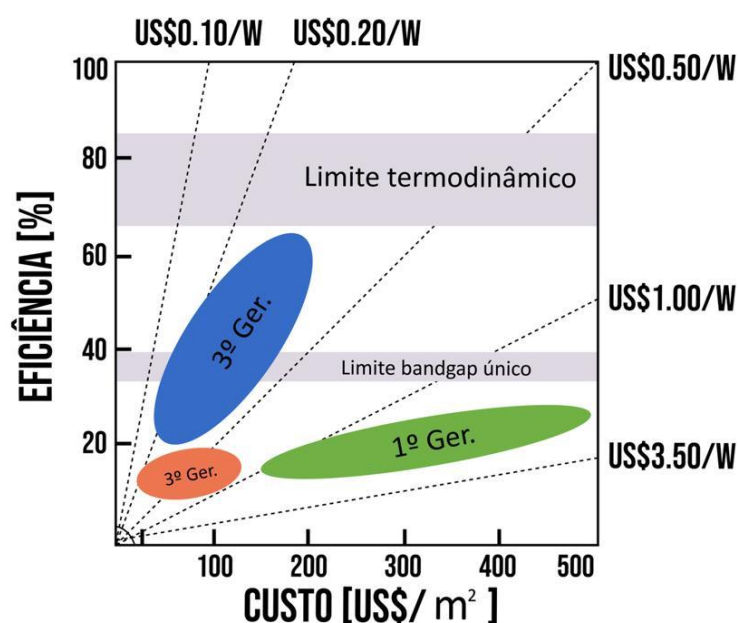


Figura 1 – Projeção de eficiência e custo para tecnologia fotovoltaica de primeira (I), segunda (II) e terceira geração (III). Adaptado da Ref [13].

Além de ser a tecnologia mais recente de conversão de energia solar, as células solares de perovskitas híbridas (PSCs) tem apresentados excelente desempenho e isso atraiu a atenção da comunidade científica. Por isso elas têm sido intensamente estudadas. A primeira PSC foi desenvolvida, em 2009, por Miyasaka *et al*, em que se empregou perovskitas de MAPbBr_3 e MAPbI_3 ao invés de corante na estrutura de montagem de uma DSSC, atingindo um rendimento de 3,8 % [22]. Entretanto, apenas em 2012, foram relatadas eficiências acima de 10 % devido à modificação do eletrólito líquido para um eletrólito sólido [23]. A partir disso, intensificou-se o estudo e desenvolvimento destas células solares, possibilitando um rápido avanço em termos de valores de eficiência (Figura 2).

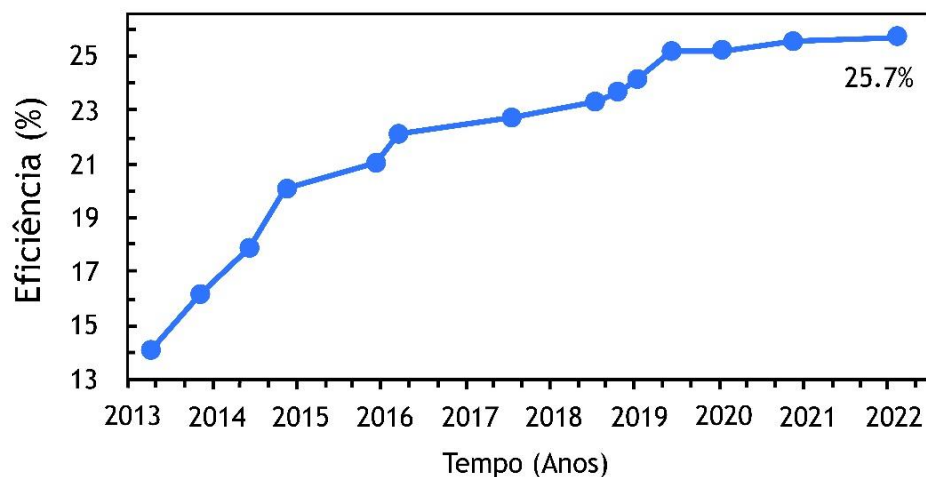


Figura 2 – Evolução das eficiências das PSCs ao longo dos anos. Adaptado da Ref [26].

O avanço expressivo em termos de eficiência advém da facilidade de modificação dos materiais que compõem as camadas dos dispositivos, podendo-se investir em diferentes arquiteturas e montagem de células solares com o foco em obter células mais eficientes e mais estáveis. As PSCs apresentam dois tipos de arquitetura, dependendo do ordenamento das camadas que a formam em relação à luz incidente. Células nas quais a luz atravessa o condutor de elétrons antes de atingir a camada de perovskita, são denominadas do tipo n-i-p e podem ser subdivididas em planares e mesoporosas. Já nos casos nos quais a luz atravessa a camada transportadora de buracos antes de atingir a camada de perovskita, pode ser denominada de p-i-n. A representação esquemática das duas arquiteturas está na Figura 3.

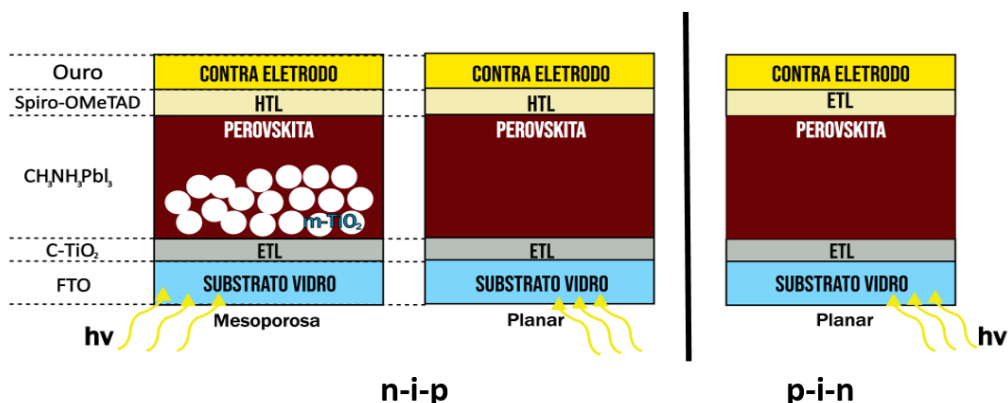


Figura 3 – Possíveis arquiteturas de células solares de perovskita. Adaptado da Ref [27].

Embora essas células apresentem propriedades interessantes e configurem grandes vantagens frente às outras gerações de células solares, um dos maiores desafios nesta área é melhorar a estabilidade química e as interfaces entre as camadas que formam os dispositivos, produzindo assim um dispositivo de longa vida operacional [28,29]. Dessa forma, o estudo sistemático de preparação e modificação destes dispositivos é fundamental para o desenvolvimento de células solares mais eficientes, mais estáveis e mais reprodutíveis.

2 OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo geral a preparação de células solares de perovskitas de maneira reprodutível, usando a camada de perovskita de fórmula $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Uma vez que foi possível estabelecer procedimentos que resultem em células reprodutíveis, a camada de perovskita foi modificada usando mistura de cátions como metilamônio, formamidínio e chumbo, MAFAPbI_3 , para avaliar o efeito de um segundo cátion no desempenho e estabilidade das PSCs. Por fim, o uso de *quantum-dots* CsPbBr_3 na preparação da camada de perovskita para avaliar o seu efeito no desempenho destes dispositivos também é objetivo deste trabalho.

3 METODOLOGIA

3.1 Reagentes e precursores

Os reagentes utilizados para as etapas da pesquisa foram Titânio(IV)-bis(acetilacetonato) diisopropóxido (75% em isopropanol (Sigma-Aldrich), pasta de TiO₂ (Dyesol, DSL 18NR-T, 20 nm), Iodeto de Chumbo (PbI₂ 99,9%, TCI – *Perovskite grade*), Iodeto de metilamônio (CH₃NH₃I, Sigma-Aldrich), Iodeto de Formamidínio (CH₅N₂I – Sigma-Aldrich), 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-espirobifluoreno (Spiro-OMeTAD, 99%, HPLC, Sigma-Aldrich), 4-*terc*-butilpiridina (tBP, 96%, Sigma-Aldrich), bis(trifluorometano) sulfonamida de lítio (LiTFSI, 99,95%, Sigma-Aldrich), diexafluorofosfato de tris-(2-(1H-prizaol-1-il)piridina)cobalto(II) (FK102 Co(II) PF₆, Sigma Aldrich), zinco em pó (Synth), fio de ouro (Platlab, 0,5 cm de diâmetro, 99,9 %), etanol (marca e pureza), 2-propanol (99,5% anidro, Sigma-Aldrich), 1-butanol (99,8% anidro, Sigma-Aldrich), clorobenzeno (99,6%, grau ACS, Sigma-Aldrich), dimetilformamida (DMF, 99% anidro, Sigma-Aldrich), dimetilsulfóxido (DMSO, 99% anidro, Sigma Aldrich), acetona (Synth), Acetonitrila (Merck), ácido clorídrico (37%, Synth), vidro de 3,2 cm de espessura revestido com FTO (8 ohm/sq, Sigma-Aldrich), fita Kapton, Carbonato de césio (Cs₂CO₃, Aldrich, 99,9%), ácido oleico (OA, Sigma-Aldrich, 90%), octadeceno (ODE, Sigma-Aldrich, 90%), oleilamina (OAm, Sigma-Aldrich, 90%), brometo de chumbo (PbBr₂, Sigma-Aldrich, 98%) e tolueno (Fischer Scientific, grau HPLC).

3.2 Métodos empregados

3.2.1 *Spin coating*

Para realizar as deposições das camadas dos dispositivos foi utilizado um *spin-coater* Laurell WS 650 Light. O equipamento tem capacidade de 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, possibilitando deposições estáticas e dinâmicas.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Essa técnica permite a observação de imagens com alta resolução e profundidade das camadas, possibilitando o estudo das propriedades morfológicas das camadas, sobretudo, de perovskita. As imagens dos filmes foram obtidas com auxílio de um Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (FESEM – *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) JSM 6701F da marca JEOL Thermocientific, localizado na Central Multiusuários da UFABC (CEM – UFABC), operando com tensão de aceleração entre 5 e 10 kV e distância de trabalho de 6 mm.

3.2.3 Espectroscopia de Ultravioleta Visível

Os espectros na região do UV-Vis foram obtidos por meio de um espectrofotômetro Agilent 8453. O equipamento utiliza lâmpadas de tungstênio e deutério como fonte de radiação e realiza varreduras de 190 a 1100 nm. Os espectros foram medidos posicionando os filmes diretamente no caminho do feixe de luz.

3.2.4 Evaporadora de materiais

A deposição do contra-eletrodo de ouro nos dispositivos é realizada por meio da evaporadora de metais da marca Prest Vácuo PV-0450, disponível na CEM-UFABC. O equipamento pode ser utilizado tanto para evaporação térmica de metais como para *sputtering*. Para as deposições do ouro metálico do contra-eletrodo foi utilizado o modo de evaporação térmica sob vácuo de $2,5 \times 10^{-5}$ mBar.

3.2.6 Perfilometria

As espessuras dos filmes depositados para produção dos dispositivos foram avaliadas com um perfilômetro da marca KLA Tencor – modelo P7. O equipamento possibilita realizar medidas de espessura da ordem de nanômetros até décimos de milímetros.

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

A caracterização dos parâmetros fotovoltaicos das células solares de perovskita foi feita utilizando um simulador solar da Newport, modelo 96000, equipado com um filtro capaz de simular a luz solar com espectro AM 1,5G. A potência da lâmpada foi ajustada em torno de 100 mW.cm^{-2} , com auxílio de um medidor de potência Newport modelo 842-PE acoplado a um detector de intensidade luminosa Newport 818-P-001-12.

O desempenho das células solares foi avaliado através das curvas de densidade de corrente *versus* potencial (JxV) no sentido direto, variando de um potencial de -0,1 V a 1,05 V, e reverso, variando de um potencial de 1,05 V a -0,1 V. A corrente para cada potencial foi medida via 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 (*Short-Circuit Current Density* – J_{sc}), potencial de circuito aberto (*Open-Circuit Potential* – V_{oc}), fator de preenchimento (*Fill Factor* – ff) e eficiência global (*Power Conversion Efficiency* – PCE%).

3.3 Preparo de células solares de perovskita de metilamônio e mistura de cátions

A preparação das células solares de perovskitas por dupla deposição, também conhecida como deposição sequencial, foi feita com adaptações do procedimento descrito na literatura [30]. Inicialmente, o substrato de óxido de estanho dopado com flúor (*Fluorine doped Tin Oxide* – FTO) é cortado em quadrados de 2 x 2 cm e é protegido com fita Kapton, de maneira a se obter uma região condutora de 1,2 x 2 cm. O FTO é removido quimicamente da região sem proteção da fita, através da reação de zinco em pó com solução de HCl 5 mol.L^{-1} . Após alguns segundos de reação, tem-se a remoção do FTO da superfície do vidro. A sequência de preparação do substrato é ilustrada na Figura 4. O substrato foi então lavado com Extran, água deionizada, álcool isopropílico e acetona por 30 min cada solvente e seco com auxílio de jato de ar comprimido.

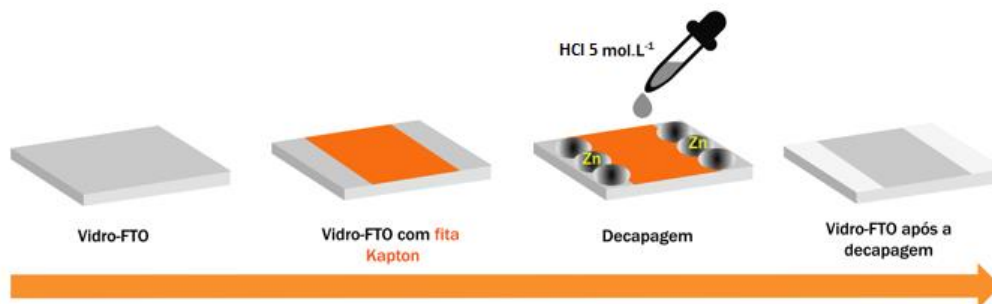


Figura 4 – Representação da sequência de preparação dos substratos.

Sobre o substrato de FTO são depositadas as soluções precursoras da camada transportadora de elétrons. A primeira é a camada compacta (c-TiO₂), preparada depositando de 200 µL de uma solução 0,15 mol.L⁻¹ de titânio(IV)-bis(acetilacetato) diisopropóxido em 1-butanol e realizando o processo de spin-coating. Após a deposição, os substratos são secos à 125 °C por 10 minutos em chapa de aquecimento. Após esse período, os substratos foram retirados do aquecimento, resfriados à temperatura ambiente e submetidos à tratamento com ozônio durante 30 minutos, com auxílio de lâmpada UV, a fim de melhorar a deposição dos demais precursores.

A camada subsequente é a camada mesoporosa de TiO₂ (m-TiO₂). Para esta deposição foi preparada uma suspensão, diluindo-se a pasta comercial de TiO₂ em etanol para que atingisse a concentração de 0,14 g.mL⁻¹. Esta suspensão ficou sob agitação magnética por 24 horas antes da deposição para garantir sua homogeneidade. Depositou-se 200 µL desta suspensão sobre o substrato depositado com a camada compacta, por *spin-coating*. Os substratos foram secos em chapa de aquecimento a 100 °C por 5 minutos e, posteriormente sinterizados em mufla a 550 °C por 1 hora.

Após a sinterização, é novamente feito o tratamento com ozônio na superfície dos substratos com a camada transportadora de elétrons por 30 min. Sobre esta camada é depositada a camada de perovskita pelo método de dupla deposição. Para isso, deposita-se 150 µL da solução de PbI₂ em

DMF:DMSO (4:1) (1 mol.L^{-1}) sobre o substrato e realizar o spin-coating (a 2000 rpm por 20 s), repetindo-se a deposição por duas vezes. A seguir, ocorre a deposição de $150 \text{ }\mu\text{L}$ da solução de MAI/isopropanol ($0,28 \text{ mol.L}^{-1}$) ou MAI:FAI/isopropanol ($0,15:0,13 \text{ mol.L}^{-1}$) seguido da realização de spin-coating a 2000 rpm por 20 s, formando a camada de perovskita.

Finalmente, a solução que resulta na camada transportadora de buracos e as soluções utilizadas na dopagem do Spiro-OMeTAD foram preparadas em atmosfera seca e inerte com a utilização de uma *glovebox*. Pesou-se, então, $72,3 \text{ mg}$ de Spiro-OMeTAD e adicionou-se 1 mL de clorobenzeno, em seguida pesou-se 260 mg ($1,8 \text{ mol.L}^{-1}$) de LiTFSI e adicionou-se $500 \text{ }\mu\text{L}$ de acetonitrila e, por fim, pesou-se 150 mg ($0,38 \text{ mol.L}^{-1}$) de FK102 Co(II) PF_6 e adicionou-se $500 \text{ }\mu\text{L}$ de acetonitrila.

Para a dopagem da solução de Spiro-OMeTAD, adicionou-se $29 \text{ }\mu\text{L}$ de tBP (4-*tert*-butilpiridina), $17,5 \text{ }\mu\text{L}$ da solução de LiTFSI e $15,4 \text{ }\mu\text{L}$ da solução de FK102 Co(II) PF_6 . A solução foi depositada por *spin-coating* (5000 rpm por 30 s) sobre a camada de perovskita. O processo de deposição de todas as camadas pode ser visualizado na Figura 5.

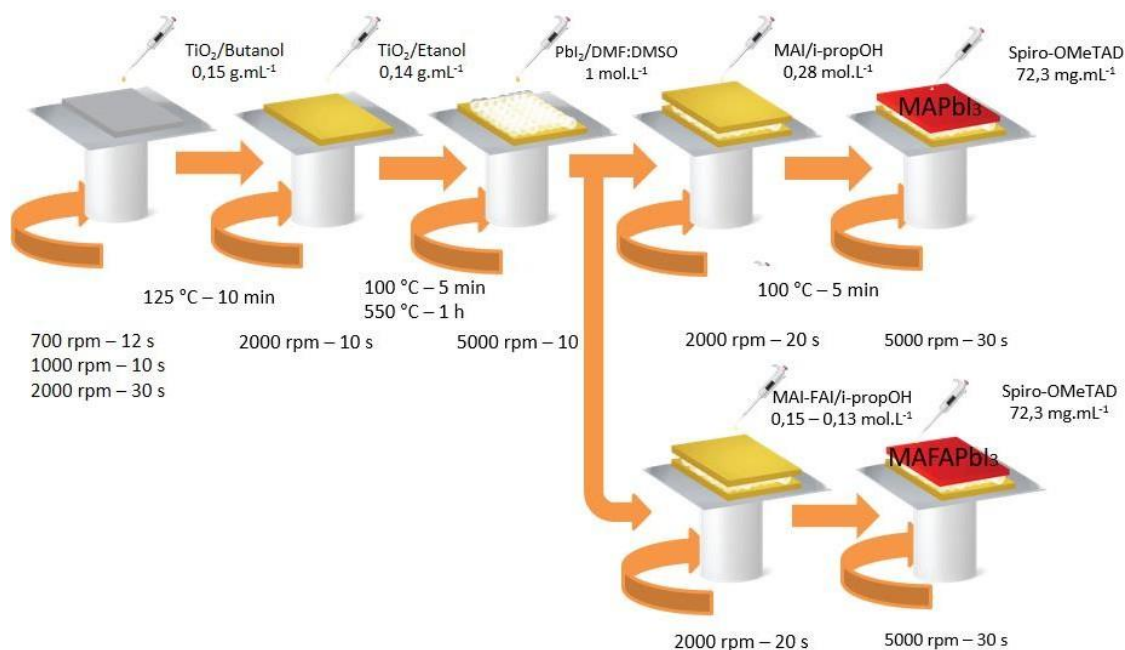


Figura 5 – Processo de deposição das camadas que compõem os dispositivos. Adaptado da Ref [30].

O dispositivo é finalizado depositando a camada de ouro (aproximadamente 300 mg) por evaporação térmica (Figura 6), formando o contra eletrodo do dispositivo. A velocidade de evaporação do ouro é controlada por meio do aumento gradativo de corrente, que é feito por incrementos de 5 A a cada minuto até a corrente máxima de 35 A. Por fim, a corrente elétrica é reduzida gradativamente e os substratos são retirados da câmara de evaporação. No processo de preparação das células solares de perovskita houve um esforço conjunto com o aluno de mestrado do grupo, Lucas Polimante Souto, para se obter dispositivos com parâmetros fotovoltaicos reproduzíveis.

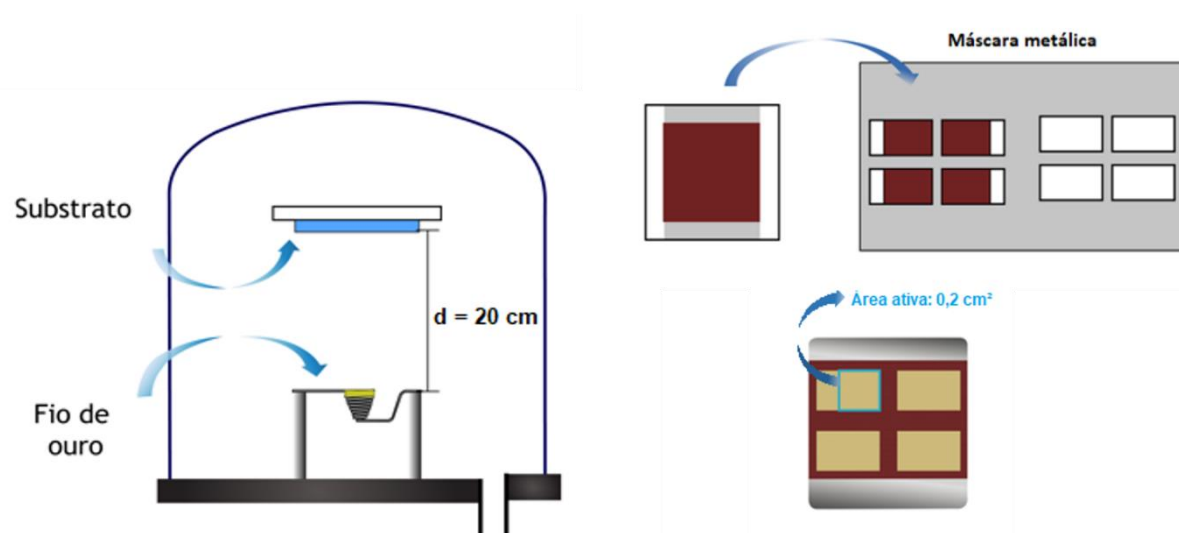


Figura 6 – Representação esquemática da câmara de evaporação térmica e máscara de deposição.

3.4 Síntese de suspensão coloidal de *Quantum Dot* (CsPbBr_3)

A preparação da suspensão coloidal de *quantum dots* foi iniciada com o preparo do oleato de césio em balão de fundo redondo de 100 mL, ao qual adicionou-se 2,5 mL (2,21 mmol) de ácido oleico (OA), 814 mg (0,062 mmol) de carbonato de césio (Cs_2CO_3) a 40 ml de octadeceno (ODE). A solução foi agitada vigorosamente sob condições ambiente e aquecida sob uma chapa de aquecimento à $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Após esse período, sob atmosfera de

argônio (Ar), aumentou-se a temperatura para 150 °C até a mudança de coloração da solução, de amarelada para acastanhado.

Os *quantum dots* de perovskitas CsPbBr₃ foram preparados através do método de injeção a quente [31]. Para isto foram utilizados 5 mL de octadeceno (ODE), 69 mg (0,188 mmol) de brometo de chumbo (PbBr₂), 0,5 mL (3,73 mmol) de oleilamina (OAm), 0,5 mL (3,54 mmol) de ácido oleico e 0,4 mL de oleato de cério (Cs-oleato), preparado previamente. Iniciou-se o processo, adicionando ODE em um balão de fundo redondo de três bocas de 25 mL junto ao sal de PbBr₂ sob agitação magnética vigorosa e vácuo. Aqueceu-se a mistura nestas condições a temperatura de 120 °C por 1 hora. A seguir, adicionou-se a oleilamina e o ácido oleico à mistura do balão, mantendo a agitação magnética e a temperatura de 120 °C, trocando a atmosfera para argônio.

Após completa solubilização do sal de PbBr₂, elevou-se a temperatura da chapa para cerca de 180-190 °C e injetou-se rapidamente solução de oleato de cério. Um minuto após a injeção à quente, a mistura reacional foi resfriada em água fria. Após a reação, o material agregado foi separado do solvente por centrifugação a 9000 rpm por 5 min. Após a centrifugação, o sobrenadante foi descartado e o precipitado foi novamente disperso em 5 mL de tolueno [32]. O processo é representado esquematicamente na Figura 7.

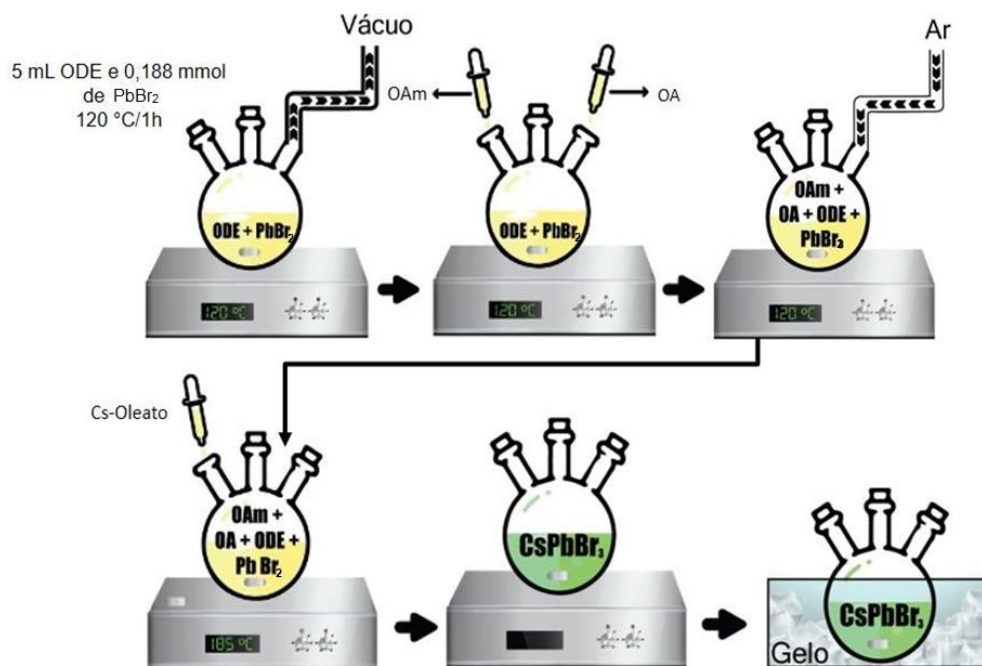


Figura 7 – Procedimento de síntese de solução coloidal de pontos quânticos de CsPbBr_3 via método de injeção à quente. Adaptado da Ref [31]

3.5 Tratamento de dados

3.5.1 Curvas de Densidade de Corrente vs. Potencial

Os dispositivos foram caracterizados por medidas fotovoltaicas para obtenção dos principais parâmetros de eficiências em células solares, como a densidade de corrente (J_{sc}), o potencial de circuito aberto (V_{oc}), o fator de preenchimento (ff) e a eficiência global de conversão de luz do dispositivo (*Power Conversion Efficiency* – PCE). A curva $J \times V$ é representada pela Figura 8.

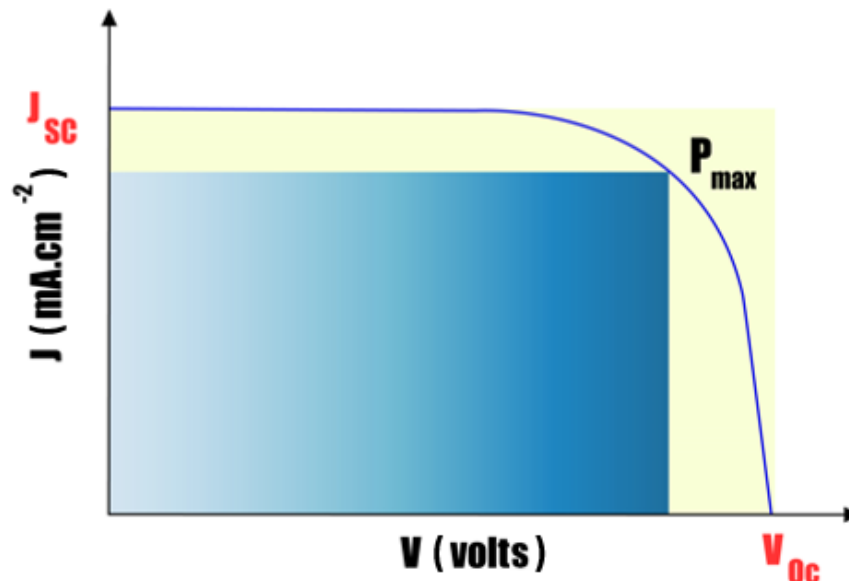


Figura 8 – Representação de uma curva da resposta de corrente vs. potencial aplicado em uma célula solar.

A densidade de corrente é uma resposta elétrica decorrente da incidência de luz sobre a área ativa da célula solar. Os parâmetros de densidade de corrente (J_{sc}) e o potencial de circuito aberto (V_{oc}) são obtidos através da intersecção da curva nos eixos J e V, conforme a Figura 7. Vale ressaltar que mesmo sendo possível calcular o ponto máximo de potência da célula solar (P_{max}), representado pela área amarela do gráfico, os dispositivos não apresentam comportamento ideal, sendo necessário determinar a potência máxima como um produto da densidade de corrente e do potencial elétrico, representado pela área azul do gráfico acima, culminando no fator de preenchimento da curva, dado pela Eq. (1).

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

$$ff = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1)$$

$$PCE (\%) = \frac{P_{max}}{P_{irr}} \times 100 \quad (2)$$

Os resultados fotovoltaicos foram comparados a partir da média e desvio padrão de um conjunto mínimo de 30 células solares preparadas nas mesmas condições.

3.5.2 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura

Para determinar o tamanho médio do grão por meio das imagens de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado o software ImageJ, a partir de medidas de comprimento em diferentes posições no grão. Para análise das imagens, utilizou-se cerca de 100 grãos para obtenção da distribuição média.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização morfológica das camadas de Perovskita de MAPbI₃ e MAFAPbI₃ e de *Quantum dot*

4.1.1 Caracterização dos *Quantum Dot* CsPbBr₃

Os QDs preparados foram depositados em vidros FTO e caracterizados por espectroscopia de absorção para verificar a região na qual eles absorvem luz e determinar o seu band-gap, pelo gráfico de Tauc. (Figura 9, gráfico interno).

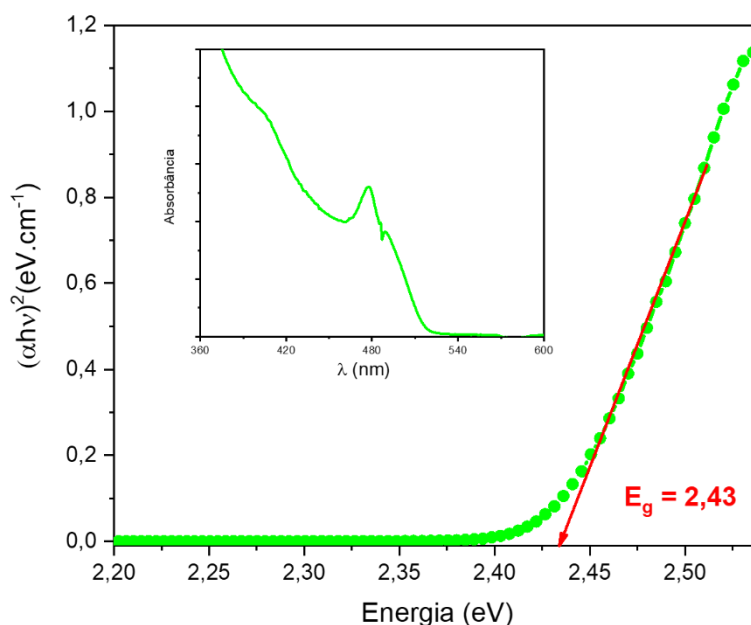


Figura 9 – Curva de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton para a determinação do bandgap óptico dos nanocristais de CsPbBr_3 pela extrapolação da tangente a curva utilizando o método gráfico de Tauc. *Interno* Espectro de absorção do filme de CsPbBr_3 sobre substrato de FTO.

O espectro UV-vis mostra uma grande banda de absorção em a região da luz visível, com um pico de absorção em aproximadamente 475 nm. As amostras de CsPbBr_3 QD são caracterizadas por picos excitônicos bem definidos em aproximadamente 485 nm, atribuído à transição de *bandgap* direto [31]. O *bandgap* óptico do material foi determinado pela extrapolação da reta no gráfico de $h\nu$ (energia do fóton) por $(\alpha h\nu)^2$, sendo α o coeficiente de absorção do CsPbBr_3 QD, h a constante de Planck e ν a frequência. O valor determinado foi de 2,43 eV.

Os QDs possuem atividade óptica distinta, que são de interesse tanto para estudo de propriedades fundamentais quanto para aplicações tecnológicas. Dada essa característica, realizou-se medidas de fotoluminescência (FL) das amostras de QDs sintetizados neste trabalho (Figura 10).

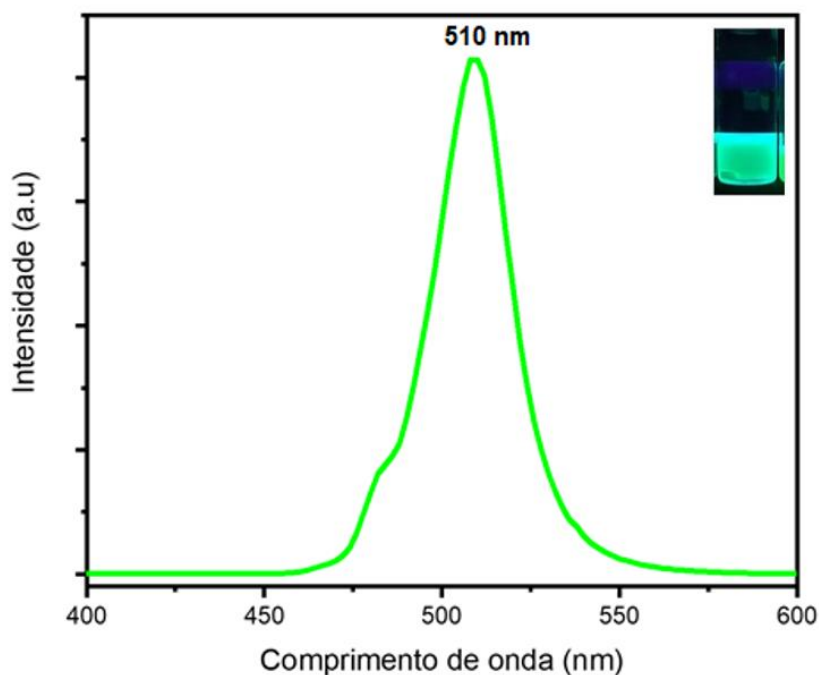


Figura 10 – Espectros de fotoluminescência (linha verde) de CsPbBr₃ em tolueno à temperatura ambiente. A imagem interna corresponde à suspensão coloidal CsPbBr₃ QD sob radiação UV-365 nm.

O espectro de fotoluminescência mostrou um pico de emissão estreito e bem definido com máximo em 510 nm e largura na metade da altura máxima de ~25 nm. A fotoluminescência é a resposta em forma de emissão de luz de uma dada amostra após sua excitação por radiação eletromagnética. O máximo de emissão observado para as amostras de CsPbBr₃ QD preparadas são condizentes com o máximo de emissão descrito na literatura [33].

Visando utilizar os CsPbBr₃ QD para modificar a camada de perovskita, ele foi depositado sobre substrato de FTO, conforme a Figura 11.

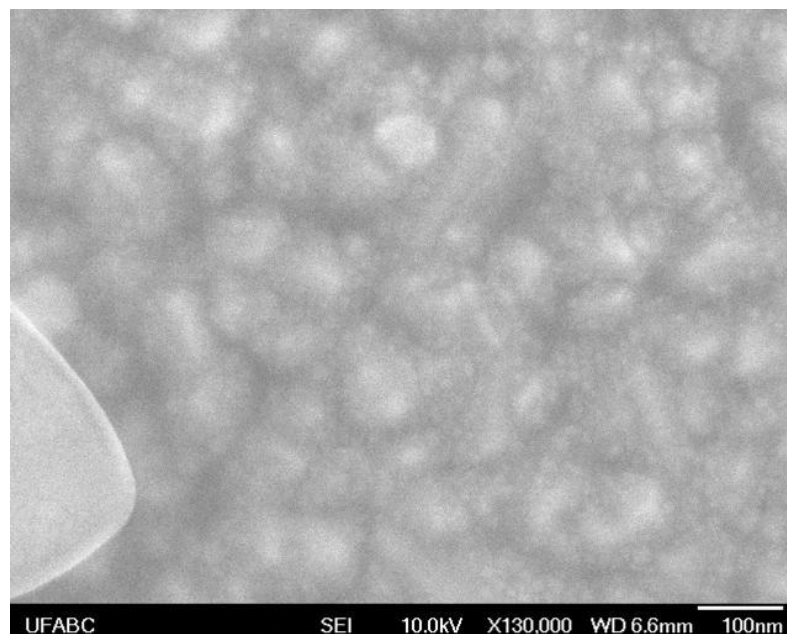


Figura 11 – Microscopia eletrônica de varredura dos *Quantum Dot* depositados sobre FTO (Vacc = 10 kV; Magnificação = 130 k).

Para observação da formação de nanocristais cúbicos de CsPbBr_3 com arranjo lado a lado, por MEV, faz-se necessário depositar a solução coloidal em um substrato metálico [31]. Além disso, devido ao tamanho médio de partícula ser inferior a 100 nm e à sensibilidade do material aos feixes de elétrons [34], imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) com a menor exposição ao feixe possível são mais indicadas para visualização das nanopartículas cristalinas, bem como seus planos de rede.

Esse método possibilita um alto nível de controle sobre o tamanho das partículas e distribuição de tamanho, permitindo uma nucleação rápida a parte do estágio de crescimento. Os fatores que influenciam no estado de agregação das partículas são o controle de temperatura e o tempo de reação [30,31]. Embora tenha sido possível analisar o material sobre substrato de FTO, ao depositar o mesmo sobre a camada de perovskita não foi possível observar a presença de QD.

4.1.2 Caracterização da camada de Perovskita MAPbI_3 depositada pelo método estático por microscopia eletrônica de varredura

Para avaliar a camada de perovskita MAPbI_3 , foram feitas imagens de MEV, observando-se a uniformidade da camada e o tamanho dos grãos formados (Figura 12). As perovskitas foram preparadas sobre um substrato de FTO/m- TiO_2 .

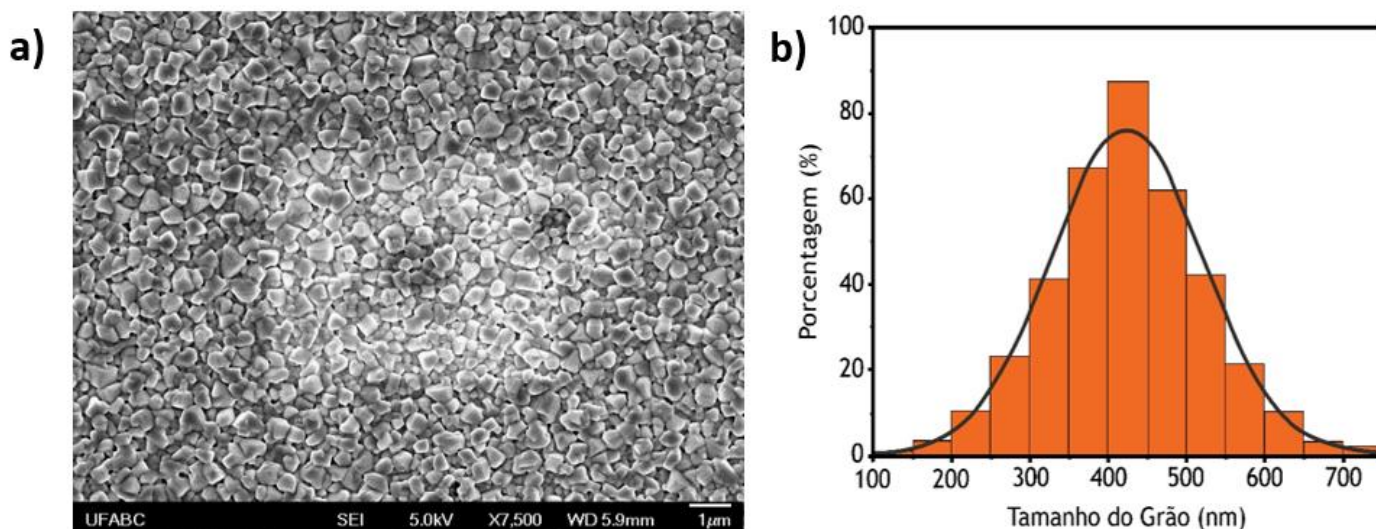


Figura 12 – a) Microscopia eletrônica de varredura do filme de MAPbI_3 ($V_{acc} = 5 \text{ kV}$; Magnificação = 7,5 k); b) Distribuição média do tamanho de grão da perovskita MAPbI_3 , determinada a partir da imagem.

A Figura 12a trata da caracterização morfológica da camada de perovskita, em que é possível observar uma boa uniformidade, sem a presença de falhas no filme, o que é favorável à obtenção de maiores eficiências pois evita processos de recombinação das cargas entre as camadas transportadora de elétrons e buracos. Os filmes formados pela perovskita utilizando a metodologia desenvolvida pelo grupo resultou em uma distribuição com tamanho médio de aproximadamente $(4,2 \pm 0,9) \times 10^2 \text{ nm}$, conforme a Figura 12b.

Em um método de duas etapas, a obtenção da perovskita ocorre a partir de um filme de iodeto de chumbo, e seu tratamento térmico para remoção de solvente residual, e deposição de uma solução de MAI sobre a camada de

PbI₂. Essa metodologia permite a síntese de camadas compactas e uniformes (livre de *pinholes*) de perovskita, favorecendo a formação de grãos maiores e eficiente para fabricação dos filmes de perovskita à temperatura ambiente [35,36].

4.1.3 Caracterização das camadas de Perovskita MAPbI₃ e MAFAPbI₃ depositadas pelo método dinâmico

Para avaliar o tamanho médio dos grãos de perovskita de MAPbI₃ e MAFAPbI₃ depositados pelo método dinâmico, foram registradas as imagens de MEV dos filmes formados sobre um substrato de FTO/m-TiO₂. As morfologias das camadas são apresentadas na Figura 13.

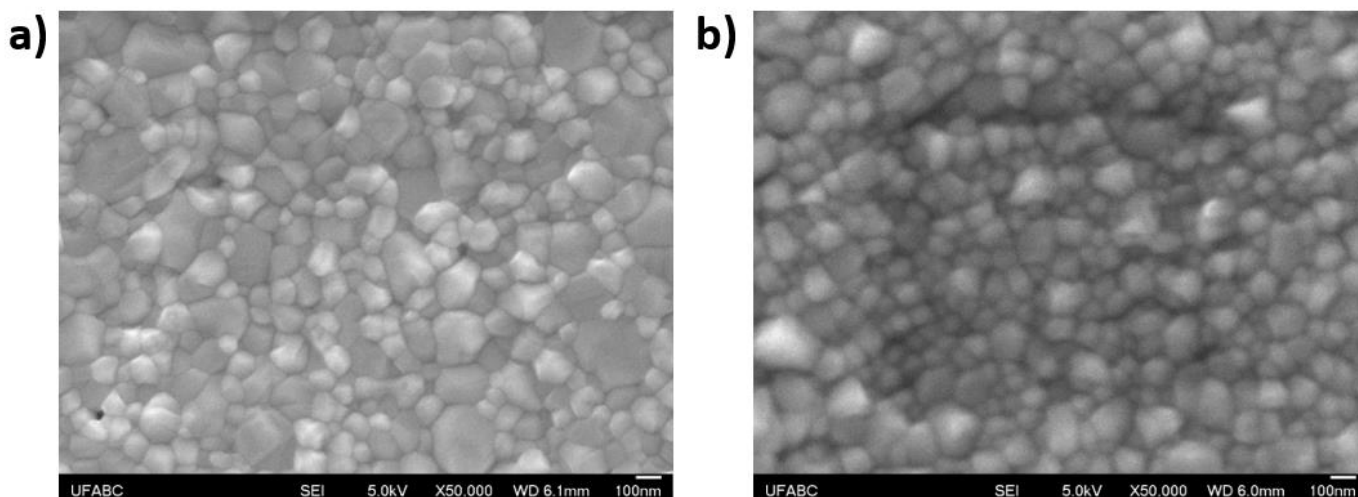


Figura 13 – Imagens de FESEM das camadas de perovskita de: a) MAPbI₃ e b) MAFAPbI₃ formada ($V_{acc} = 5$ kV; Magnificação = 50 k).

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 MAPbI₃ e MAFAPbI₃. As distribuições médias dos tamanhos dos grãos são apresentadas nos histogramas abaixo – $(1,2 \pm 0,3) \times 10^2$ nm e $(1,7 \pm 0,3) \times 10^2$ nm, respectivamente (Figura 14). Também foram registrados os espectros de absorção dos filmes de MAPbI₃ e MAFAPbI₃, feitos sobre um substrato de FTO (Figura 15).

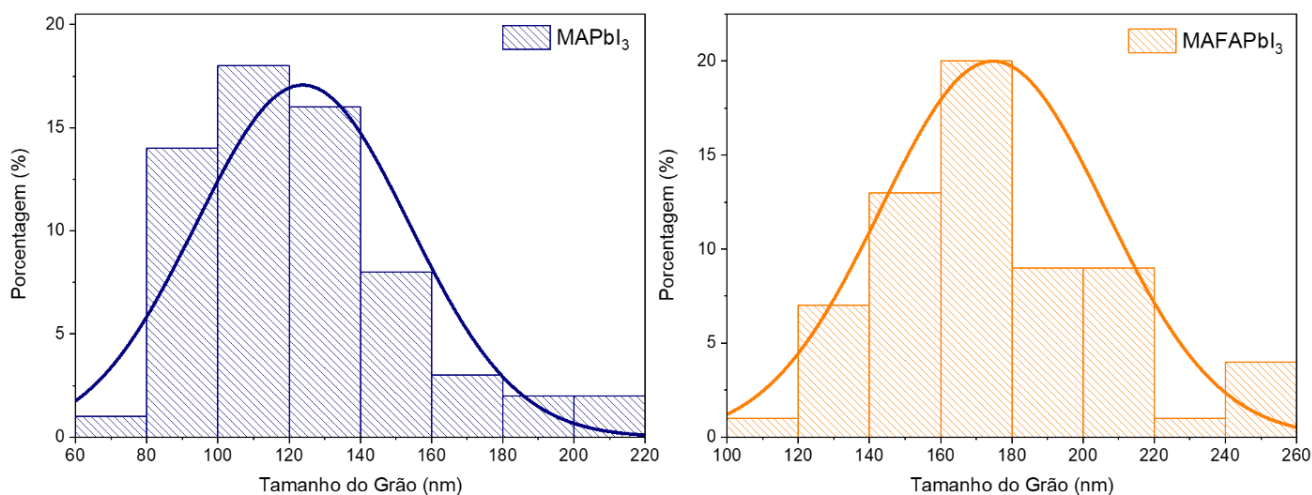


Figura 14 – Distribuição do tamanho médio do grão nos filmes de perovskita de MAPbI₃ e MAFAPbI₃.

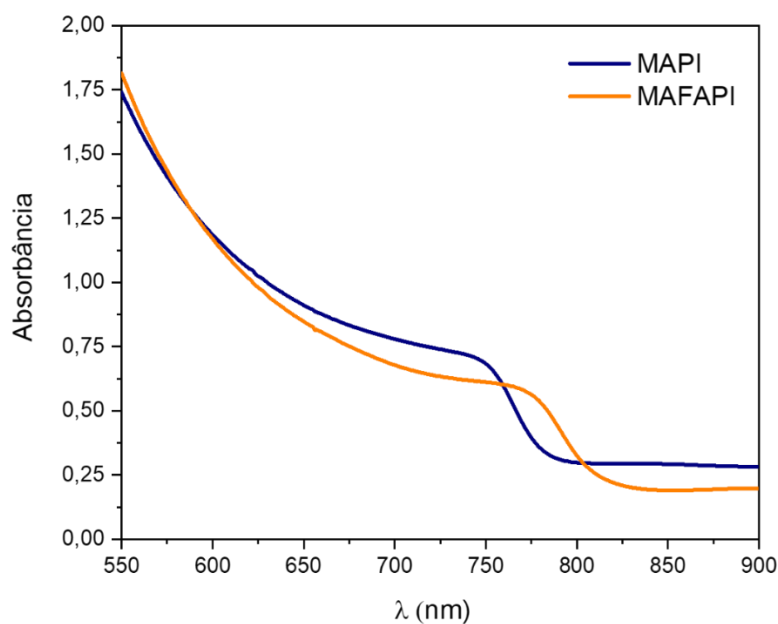


Figura 15 – Espectro de absorção dos filmes de perovskita sobre substrato de FTO.

O filme de MAPbI₃ apresenta intensa e ampla absorção de luz visível e seu espectro apresenta um “ombro” característico em aproximadamente 750 nm, que é atribuído à transição de *bandgap* direto, conforme a literatura. O filme de MAFAPbI₃ apresenta absorção em torno de 770 nm, que corresponde à respectiva perovskita de mistura de cátions [37,38].

4.2 Avaliação dos parâmetros fotovoltaicos

4.2.1 Parâmetros fotovoltaicos de Perovskita MAPbI₃ e *Quantum dot* depositados pelo método estático

Os resultados obtidos para as células solares padrão via deposição estática apresentaram melhora na reprodutibilidade dos parâmetros fotovoltaicos do conjunto de dispositivos preparados em relação a experimentos da metodologia anteriormente adotada pelo grupo de pesquisa [30], bem como resultados com maior aproveitamento. Dentro do conjunto de dispositivos preparados ao longo deste trabalho, obteve-se uma célula solar recorde no laboratório (Figura 16). Ela apresentou os seguintes parâmetros fotovoltaicos: $V_{oc} = 1,0$ V, $J_{sc} = 24,6$ mA.cm⁻², $ff = 0,77$ e $PCE = 18,6$ %.

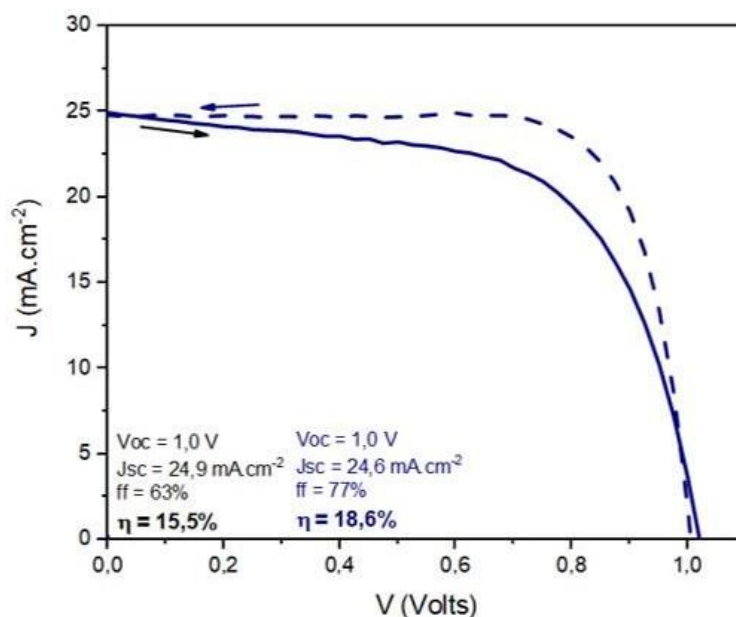


Figura 16 – Curva JxV da célula solar com desempenho recorde, onde (—) sentido direto de medida e (- - -) sentido reverso de medida.

O maior desempenho também se deve às modificações na metodologia de preparo das amostras, visto que se investiu na utilização de materiais de mais alta pureza e no uso de equipamentos como a *glovebag* para preparo de soluções e suspensões, possibilitando maior controle de atmosfera (seca e inerte) para a formação dos precursores.

Além disso, observou-se uma tendência de aumento dos parâmetros fotovoltaicos no conjunto de células preparadas, em que os parâmetros

potencial de circuito aberto (V_{oc}) e fator de preenchimento (ff) passaram de $0,56 \pm 0,06$ V e $0,36 \pm 0,03$ %, respectivamente, com aproveitamento de 30 % para $0,83 \pm 0,06$ V e $0,48 \pm 0,04$ % com aproveitamento de 80 %.

Os experimentos modificando a camada de perovskita com QD nas células solares revelaram resultados fotovoltaicos próximos aos obtidos pelo preparo de células solares de perovskita sem QD (Figura 17).

Dada a dificuldade de identificar a emissão da superfície decorada com QD sob iluminação de uma lâmpada UV-365 nm, tem-se como resultado preliminar que o método de deposição não é adequado para esse tipo de material (via *spin coating*).

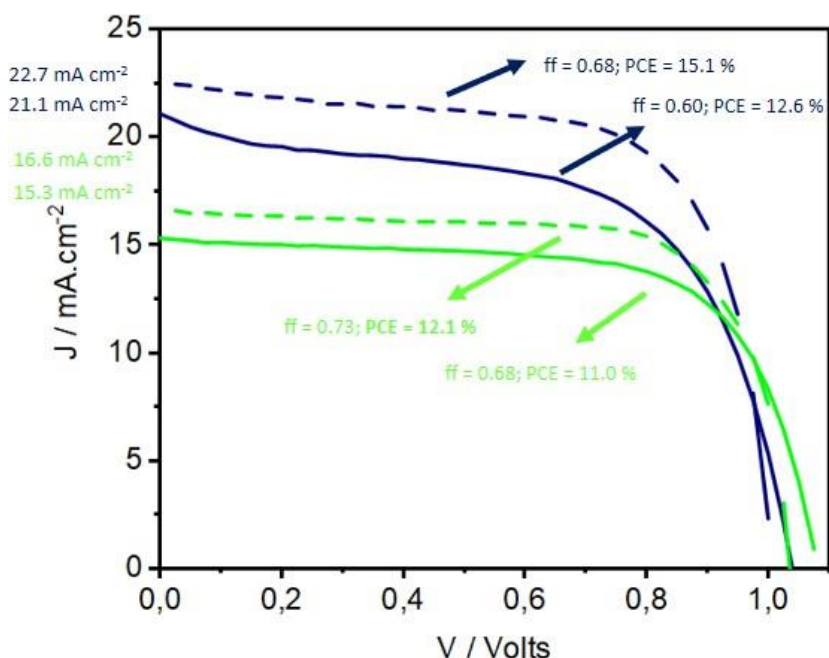


Figura 17 – Curva JxV da célula solar de MAPbI₃ (azul) e MAPbI₃/QD (verde) e principais parâmetros fotovoltaicos para as células obtidas.

Foram testadas outras formas de incorporar o material à superfície da perovskita, como o método *drop-cast*, que consiste na formação de um filme fino pela adição da solução de QD sob a superfície seguida pela evaporação do solvente (tolueno) em chapa de aquecimento à 100 °C [39]. Este método é fácil e rápido, e apresentou-se indicado à curto prazo visto que foi possível observar a emissão (Figura 18), embora não tenha restado tempo hábil para melhorar as condições de deposição nessa etapa.

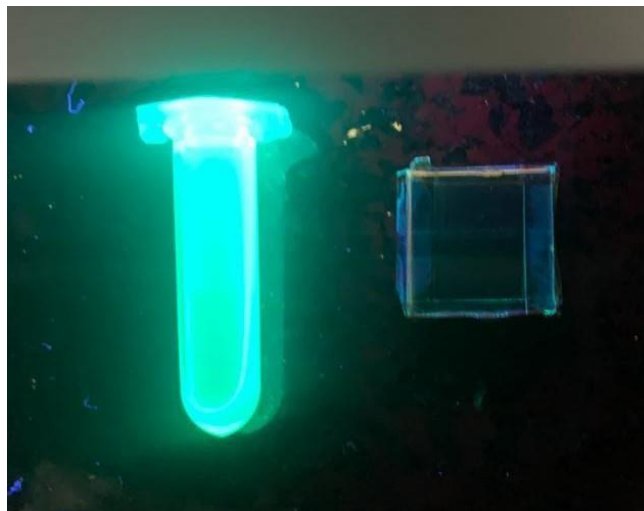


Figura 18 – A imagem corresponde à solução coloidal CsPbBr₃ QD sob radiação UV-365 nm e à evidência experimental da presença de CsPbBr₃ QD em superfície de perovskita devido à observação de emissão no filme.

4.2.2 Parâmetros fotovoltaicos de Perovskita MAPbI₃ e MAFAPbI₃ depositada pelo método dinâmico

Após a revisão sistemática da metodologia adotada, com resultados que apontam uma tendência de aumento da reprodutibilidade dos parâmetros fotovoltaicos, foi possível avaliar modificações na composição do material depositado para a formação da camada de perovskita. Nesta etapa, foram preparadas soluções de metilamônio e da mistura de cátions de metilamônio e formamidínio, mantendo as concentrações de íons em 0,28 mol.L⁻¹ e 0,13/0,15 mol.L⁻¹, respectivamente.

Empregando-se as camadas de perovskita na preparação de células solares, obteve-se os principais parâmetros fotovoltaicos (Tabela 1) bem como a curva JxV e os dados estatísticos registrados de 12 células independentes de MAPI e 10 células independentes de MAFAPI em gráfico de caixa na Figura 19.

Tabela 1 – Parâmetros fotovoltaicos determinados para filmes de perovskita de mistura de cátions.

		$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / Volts	ff	PCE %
MAPbI₃	Dir	19.7 ± 1.7	1.02 ± 0.02	0.61 ± 0.05	12.1 ± 1.8
	Rev	20.8 ± 1.7	1.00 ± 0.01	0.69 ± 0.04	14.0 ± 1.5
MAFAPbI₃	Dir	20.9 ± 2.3	0.97 ± 0.02	0.58 ± 0.04	11.8 ± 2.0
	Rev	22.9 ± 2.2	0.97 ± 0.01	0.65 ± 0.04	14.2 ± 1.9

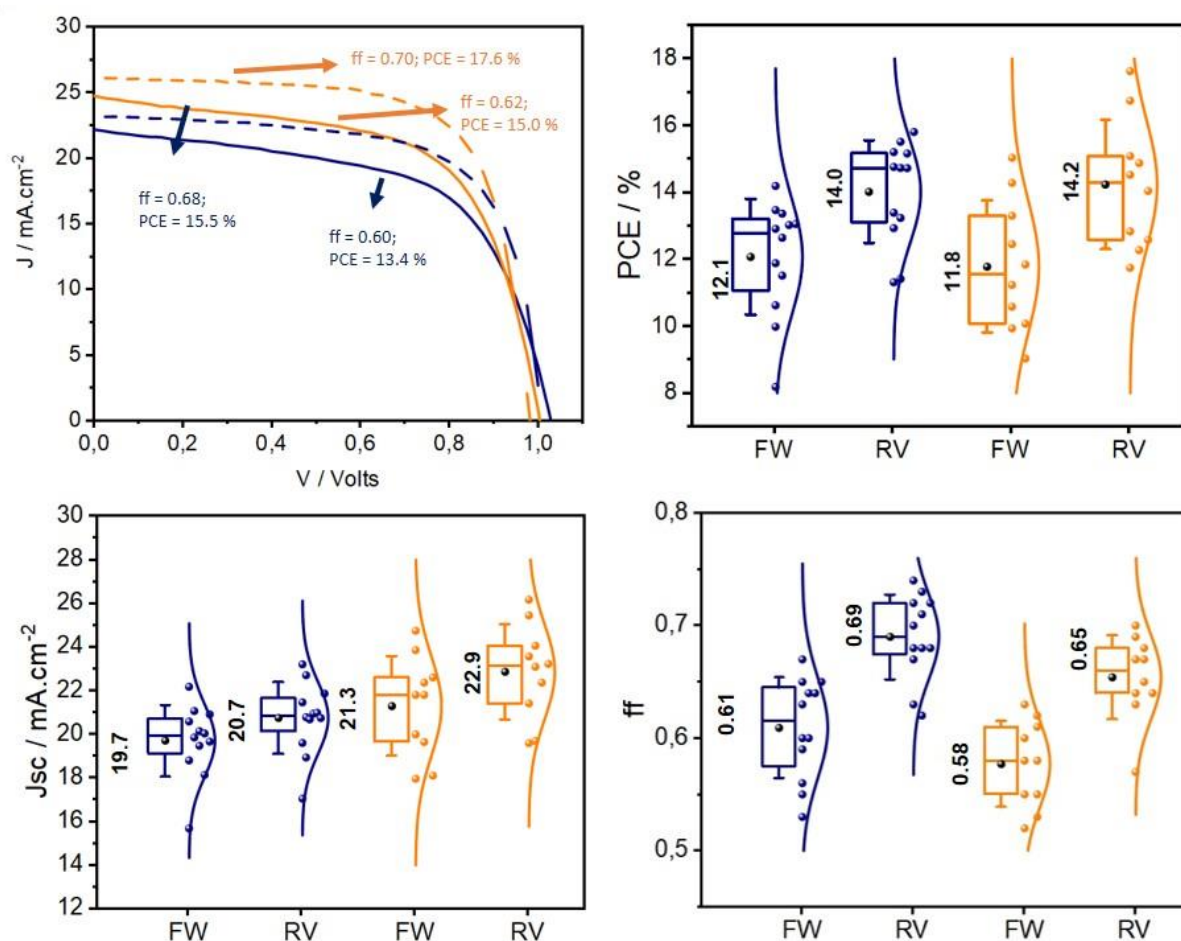


Figura 19 – Curva $J \times V$ da célula solar de MAPbI₃ (linha azul) e MAFAPbI₃ (linha laranja), onde linha cheia representa (—) sentido direto de medida e tracejada (- - -) sentido reverso de medida. Potência de irradiação (P_{irr}) de 100 mW.cm^{-2} . Área ativa de $0,2 \text{ cm}^2$; e gráficos de *boxplot* para os parâmetros fotovoltaicos do conjunto de experimento, no sentido direto e reverso de medida.

Na Tabela 1 é possível observar que os resultados obtidos, empregando os diferentes tipos de perovskita, apresenta parâmetros fotovoltaicos bem próximos, principalmente quanto à eficiência global de conversão de energia (PCE). Entretanto, ao se avaliar os melhores resultados de curva JxV e o resumo dos dados estatísticos registrados das células para medidas diretas e reversas, tem-se que para as medidas de PCE, avaliando-se a posição, os resultados obtidos não se encontram todos próximos à linha central do retângulo (mediana). Tais diferenças no PCE médio podem estar associadas às mudanças nas espessuras das camadas, sobretudo das camadas que compõem a camada transportadora de elétrons (c-TiO₂ e m-TiO₂), visto que a mesma é dependente do procedimento utilizado na sua deposição [40].

Já quanto às células solares de mistura de cátions, os resultados obtidos foram de $0,96 \pm 0,02$ V para V_{oc} , $19,0 \pm 1,8$ mA.cm⁻² para J_{sc} , $0,52 \pm 0,05$ % para ff e $9,3 \pm 1,5$ % para η , com aproveitamento de 80 %. A perspectiva de melhora pós tratamento com ozônio se manteve para os mesmos parâmetros, podendo ser correlacionados [41].

Avaliou-se ainda modificações na espessura da camada absorvedora de luz (perovskita), por meio de deposição dinâmica, de mistura dos precursores de CH₃NH₃I (iodeto de metilamônio) e HNCHNH₃I (iodeto de formamidínio), na tentativa de observar mudança nos parâmetros fotovoltaicos. (Tabela 2).

Tabela 2 – Parâmetros fotovoltaicos para filmes de perovskita de mistura de cátions e aproveitamento do experimento, conforme a medida de espessura da camada obtida por perfilometria.

MAFAPI nm		J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / Volts	ff	PCE %	Aproveitamento (%)
190	Dir	19.1 ± 1.9	0.96 ± 0.02	0.52 ± 0.05	9.3 ± 1.5	80
	Rev	20.0 ± 1.9	0.95 ± 0.01	0.67 ± 0.04	12.3 ± 1.6	
521	Dir	20.9 ± 2.3	0.97 ± 0.02	0.58 ± 0.04	11.8 ± 2.0	83
	Rev	22.9 ± 2.2	0.97 ± 0.01	0.65 ± 0.04	14.2 ± 1.9	

Avaliando-se a Tabela 2, percebeu-se que ao aumentar a espessura da camada, de aproximadamente 190 nm para 521 nm, obteve-se menores desvios entre as medidas direta e reversa e maiores valores de eficiências (PCE), embora possa se considerar próximos ao comparar os desvios. O aumento da espessura da camada demonstra também reprodutibilidade e tendência de aumento dos parâmetros fotovoltaicos para tais células, o que se pode atribuir à formação de grãos maiores e, conseqüentemente, maior uniformidade do filme, resultando em uma melhora dos parâmetros fotovoltaicos [42]. Este método apresenta como desvantagem o difícil controle morfológico do filme de perovskita, apesar de que o tamanho de grão médio obtido nesse estudo foi em torno de 200 nm, possibilitando comparações entre as técnicas de deposição [43].

5 CONCLUSÃO

A confecção de dispositivos fotovoltaicos, apesar da aparente simplicidade, requer dedicação e desenvolvimento de habilidades de forma a controlar erros nas sucessivas camadas, sendo a maior parte do estudo dedicada à reprodutibilidade e tentativas de correlacionar os dados.

Tendo em mente que o projeto de incorporar pontos quânticos eficientemente às células solares previa testes em diferentes camadas, apesar da falta de êxito em ser conduzido, houve avanço na revisão da metodologia de montagem de dispositivos, sendo possível observar uma tendência de reprodutibilidade nos parâmetros fotovoltaicos e maior aproveitamento do conjunto amostral (> 80 %). Dessa forma, todas as etapas previstas no cronograma do plano de trabalho foram concluídas, sendo possível preparar as PSCs com potenciais resultados para futuras aplicações em conversão de energia renovável.

REFERÊNCIAS

- [1] Hayat, M. B., Ali, D., Monyake, K. C., Alagha, L., & Ahmed, N. Solar energy—A look into power generation, challenges, and a solar-powered future. *Int J Energy Res.*, 1–19, 2018;
- [2] Schulz, P. Interface Design for Metal Halide Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.*, 3, 1287–1293, 2018;
- [3] IPEA. (2388) VIABILIDADE ECONÔMICA DE SISTEMAS FOTOVOLTAICOS NO BRASIL E POSSÍVEIS EFEITOS NO SETOR ELÉTRICO. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: https://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/8400/1/TD_2388.pdf. Acesso em 01/2023;
- [4] Wang, S.; Han, X.; Zhang, Y.; Tian, N.; Ma, T.; Huang, H., Inside-and-Out Semiconductor Engineering for CO₂ Photoreduction: From Recent Advances to New Trends. *Small Structures* **2020**;
- [5] Zekai Zhang, Ying Wang, Guokai Cui, Huayan Liu, Stéphane Abanades, et al.. Improvement of CO₂ Photoreduction Efficiency by Process Intensification. *Catalysts*, 2021;
- [6] Glunz, S. W., New concepts for high-efficiency silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (18-19), 3276-3284, 2006;
- [7] Razykov, T. M., Ferekides, C. S., Morel, D., Stefanakos, E., Ullal, H. S. e Upadhyaya, H. M. Solar photovoltaic electricity: current status and future prospects. *Solar Energy*, 85, 1580-1608, 2011;
- [8] Mishra, U.K.; Singh, J. *Semiconductor device physics and design*, Springer, Dordrecht, 2008;
- [9] Nayak, P.K., Mahesh, S., Snaith, H.J. *et al.* Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art. *Nat Rev Mater* **4**, 269–285, 2019;
- [10] Sharma, S., Jain, K.K. and Sharma, A. Solar Cells: In Research and Applications—A Review. *Materials Sciences and Applications*, 6, 1145-1155, 2015;

- [11] Hodes, G. Perovskite-Based Solar Cells. *Science* 342, 317–318, 2013; [12] Kaelin, M.; Rudmann, D.; Tiwari, A. N., Low cost processing of CIGS thin film solar cells. *Solar Energy*, 77 (6), 749-756, 2004;
- [13] Conibeer, G. Third-generation photovoltaics. *Materials Today*, 10 (11), 42-50, 2007;
- [14] Choubey, P.C., Oudhia, A. and Dewangan, R. A Review: Solar Cell Current Scenario and Future Trends. *Recent Research in Science and Technology*, 4, 99-101, 2012;
- [15] Sampaio, R. N.; Müller, A. V.; Polo, A. S.; Meyer, G. J. Correlation Between Charge Recombination and Lateral Hole-Hopping Kinetics in a Series of cis-Ru(phen')(dcb)(NCS)₂ Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS applied materials & interfaces*, 9 (39), 33446-33454, 2017;
- [16] Grätzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells. *J Photochem Rev.*, 4(2), 145–153, 2003;
- [17] G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr and E. H. Sargent. Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *Chem. Rev.*, 115, 12732–12763, 2015;
- [18] Kouhnavard, M.; S. Ikeda, N. A. Ludin, N. B. Ahmad Khairudin, B. V. Ghaffari, M. A. Mat-Teridi, M. A. Ibrahim, S. Sepeai and K. Sopian. A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells. *Renew. Sust. E. Rev.*, 37, 397–407, 2014;
- [19] Pan, Z., Rao, H., Mora-Seró, I., Bisquert, J., & Zhong, X. Quantum dot-sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev*, 2018;
- [20] O. E. Semonin, O. E.; Luther, J. M. ; Choi, S.; Chen, H.-Y.; *et. al.* Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell. *Science*, 334, 1530–1533, 2011;
- [21] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang and C.-S. Hsu. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chem. Rev.*, 109, 5868–5923, 2009;
- [22] Cheng, P.; Li, G.; Zhan, X.; Yang, Y. Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors. *Nature Photonics*, 12 (3), 131-142, 2018;

- [23] Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338, 643–647, 2012;
- [24] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T., Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (17), 6050-6051, 2009;
- [25] Green, M. A., & Ho-Baillie, A. Perovskite Solar Cells: The Birth of a New Era in Photovoltaics. *ACS Energy Letters*, 2(4), 822–830, 2017;
- [26] National Renewable Energy Laboratory (NREL), Best research-cell efficiencies, 2020;
- [27] Sun, N., Gao, W., Dong, H., Liu, Y., Liu, X., Wu, Z., ... Chen, Y. Architecture of p-i-n Sn-Based Perovskite Solar Cells: Characteristics, Advances, and Perspectives. *ACS Energy Letters*, 6(8), 2863–2875, 2021;
- [28] Raphael, E., Silva, Mariana, Szostak, R., Schiavon, Marco Antônio, & Nogueira, A. F. CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS: UMA NOVA TECNOLOGIA EMERGENTE. *Química Nova*, 2017;
- [29] Wang, R., Xue, J., Zhao, Y., Zheng, R., & Yang, Y. Tailored Key Parameters of Perovskite for High-Performance Photovoltaics. *Accounts of Materials Research*, 2(6), 447–457, 2021;
- [30] Veiga, E. T.; Fernandes, S. L.; Graeff, C. F. d. O.; Polo, A. S. Compact TiO₂ blocking-layer prepared by LbL for perovskite solar cells. *Solar Energy*, 214, 510-516, 2021;
- [31] Nedelcu, G., Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M. I., Grotevent, M. J., & Kovalenko, M. V., *Nano Letters*, 2015, 15(8), 5635–5640;
- [32] Braga, H. M., Freitas, A. L. M., Pomar, C. A. D., & Souza, J. A., *The Journal of Physical Chemistry C.*, 2020;
- [33] Li, B., Huang, H., Zhang, G., Yang, C., Guo, W., Chen, R., Jia, S. Excitons and Biexciton Dynamics in Single CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018;
- [34] Vighnesh, K.; Wang, S.; Liu, H. Rogach, A. Hot-Injection Synthesis Protocol for GreenEmitting Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano*, 16, 19618–19625, 2022;

- [35] Yang, W. S. et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science* 348, 1234–1237, 2015;
- [36] Li, W., Fan, J., Li, J., Mai, Y. & Wang, L. Controllable Grain Morphology of Perovskite Absorber Film by Molecular Self-Assembly toward Efficient Solar Cell Exceeding 17 %. *Journal of the American Chemical Society* 137, 10399–10405, 2015;
- [37] Das, T., Rocquefelte, X.; Laskowski, R.; Lajaunie, L.; Jobic, S.; Blaha, P.; Schwarz, K. Investigation of the Optical and Excitonic Properties of the Visible Light-Driven Photocatalytic BiVO₄ Material. *Chem. Mat.*, 29, 8, 3380-3386, 2017;
- [38] Dachauer, R., Clemens, O., Lakus-Wollny, K., Mayer, T. & Jaegermann, W. Characterization of methylammonium lead iodide thin films fabricated by exposure of lead iodide layers to methylammonium iodide vapor in a closed crucible transformation process. *Physica Status Solidi*, 2019;
- [39] Huang, D., Xie, P., Pan, Z., Rao, H., & Zhong, X. One-step solution deposition of CsPbBr₃ based on precursor engineering for efficient all-inorganic perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A.*, 2019;
- [40] Bishop, J. E., Mohamad, D. K., Wong-Stringer, M., Smith, A., & Lidzey, D. G., Spray-cast multilayer perovskite solar cells with an active-area of 1.5 cm². *Scientific Reports*, 2017;
- [41] Mendez, P. F., Muhammad, S. K. M., Barea, E. M., Masi, S., & Mora-Seró, I. Analysis of the UV–Ozone-Treated SnO₂ Electron Transporting Layer in Planar Perovskite Solar Cells for High Performance and Reduced Hysteresis Solar RRL. 2019;
- [42] Becker, M.; Wark, M., Controlling the crystallization and grain size of sequentially deposited planar perovskite films via the permittivity of the conversion solution. *Organic Electronics* 50, 87-93, 2017;
- [43] Giuliano, G., Bonasera, A., Scopelliti, M., Chillura Martino, D., Fiore, T., & Pignataro, B. Boosting the Performance of One-Step Solution-Processed Perovskite Solar Cells Using a Natural Monoterpene Alcohol as a Green Solvent Additive. *ACS Applied Electronic Materials*, 3(4), 1813–1825, 2021.