



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

HELDER SCAPIN ANIZELLI

**ESTUDOS SOBRE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS  
BASEADOS EM PEROVSKITAS:  
INFLUÊNCIA DAS INTERFACES E DA CONDIÇÃO  
ATMOSFÉRICA DO AMBIENTE DE PRODUÇÃO**

---

Londrina  
2021

HELDER SCAPIN ANIZELLI

**ESTUDOS SOBRE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS  
BASEADOS EM PEROVSKITAS:  
INFLUÊNCIA DAS INTERFACES E DA CONDIÇÃO  
ATMOSFÉRICA DO AMBIENTE DE PRODUÇÃO**

Tese de Doutorado apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Edson Laureto

Londrina  
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Anizelli, Helder Scapin .

ESTUDOS SOBRE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS BASEADOS EM PEROVSKITAS: : INFLUÊNCIA DAS INTERFACES E DA CONDIÇÃO ATMOSFÉRICA DO AMBIENTE DE PRODUÇÃO / Helder Scapin Anizelli. - Londrina, 2021.  
86 f.

Orientador: Edson Laureto.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.  
Inclui bibliografia.

1. Perovskita - Tese. 2. Dispositivo Fotovoltaico - Tese. 3. Propriedades Eletrônicas - Tese. 4. Camadas Automontadas - Tese. I. Laureto, Edson . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

HELDER SCAPIN ANIZELLI

**ESTUDOS SOBRE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS  
BASEADOS EM PEROVSKITAS:  
INFLUÊNCIA DAS INTERFACES E DA CONDIÇÃO  
ATMOSFÉRICA DO AMBIENTE DE PRODUÇÃO**

Tese de Doutorado apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Doutor em Física.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Edson Laureto  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Eralci Moreira Therézio  
Universidade Federal do Mato Grosso - UFMT

---

Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
UTFPR

---

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
UTFPR

---

Prof. Dr. Alexandre Urbano  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 25 de novembro de 2021.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Edson Laureto, por acreditar na minha competência com relação à pesquisa, agradeço também pela amizade construída durante os anos de graduação e pós-graduação, pela troca de experiências e as constantes orientações durante estes anos.

Ao pesquisador Dr. Jeff Kettle por todo suporte e atenção dada na minha estadia em Bangor – País de Gales. Pelas trocas de experiências e orientações com relação a esta pesquisa de doutorado.

À Lahís Moreno Gibelato por estar sempre ao meu lado me motivando e incentivando para que esse trabalho fosse realizado. Sua presença e seu incentivo foram fundamentais para que eu continuasse a batalhar e concluir este trabalho.

Aos amigos de Laboratório, de “café” e cerveja que proporcionaram momentos de descontração e *insights* durante a pesquisa. *Cheers Guys!*

A Comissão de Aperfeiçoamento do Nível Superior - CAPES pelo suporte financeiro concedido nestes dois anos de pós-graduação.

ANIZELLI, Helder Scapin. **Estudos sobre dispositivos fotovoltaicos baseados em perovskitas**: influência das interfaces e da condição atmosférica do ambiente de produção. 2021. 86 f. Tese de Doutorado em Física – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

## RESUMO

Compostos orgânico-inorgânicos sob a forma geral  $ABX_3$  (onde A é o constituinte orgânico, B é um metal e X é um elemento halogênio) e que se organizam em uma estrutura denominada perovskita, apresentam propriedades optoeletrônicas bastante adequadas para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. O baixo custo, a facilidade de processamento, e a alta eficiência de conversão de luz em energia elétrica apresentada por esses dispositivos, motivaram nos últimos anos um intenso processo de investigação das propriedades destes materiais, com o conseqüente aprimoramento de suas características, fazendo com que, atualmente, a eficiência de dispositivos baseados nesses compostos já ultrapasse 25%, o que os torna uma alternativa competitiva à, já muito bem, estabelecida tecnologia fotovoltaica baseado no silício policristalino. No entanto, para que os dispositivos de perovskita alcancem uma realidade de mercado, alguns desafios importantes ainda precisam ser superados. Uma questão crucial é a relativamente baixa estabilidade química dos compostos de perovskita, que sofrem um processo irreversível de degradação quando expostos à atmosfera ambiente úmida, alta temperatura e radiação ultravioleta. Outra questão importante diz respeito ao processo de fabricação dos dispositivos, que normalmente é executado inteiramente em um ambiente de atmosfera inerte e livre de umidade, o que é uma exigência incompatível com uma linha de produção. No presente trabalho, foram realizadas investigações no sentido de contribuir para o avanço da tecnologia fotovoltaica baseada nas perovskitas, abordando esses dois aspectos. Na primeira parte do trabalho, faz-se um relato da influência da funcionalização das camadas transportadoras com monocamadas automontadas, no sentido de promover tanto uma maior estabilidade química dos filmes de perovskita quanto estender o tempo de vida útil de dispositivos fotovoltaicos baseados nesses filmes. A inclusão de monocamadas automontadas mostrou-se ser um artifício eficaz para este fim, tanto para dispositivos com estrutura direta quanto com estrutura invertida. Já na segunda parte, é realizada uma proposta de procedimento para confecção de dispositivos de perovskita em ambiente de atmosfera aberta, com umidade relativa do ar em torno de 50% e em temperatura ambiente em torno de 20 °C (condições bastante adequadas para uma linha de produção). Os dispositivos produzidos a partir deste procedimento demonstraram eficiências razoáveis, e através dos resultados de testes de estabilidade, foram identificados os processos que levam à deterioração dos parâmetros elétricos destes dispositivos com o transcorrer do tempo. Desta forma, este trabalho de tese apresenta metodologias e procedimentos que podem contribuir efetivamente para o aprimoramento da tecnologia fotovoltaica baseada em compostos de perovskita.

**Palavras-chave:** perovskita; dispositivo fotovoltaico; propriedades optoeletrônicas; monocamada automontada; degradação fotoinduzida.

ANIZELLI, Helder Scapin. **Studies on perovskite based photovoltaic devices: influence of interfaces and atmospheric condition of the production environment.** 2021. 86 p. PhD Degrees Thesis in Physics – State University of Londrina, Londrina, 2021.

## ABSTRACT

Organic-inorganic compounds in the general form  $ABX_3$  (where A is the organic constituent, B is a metal and X is a halogen element), which are organized in a structure called perovskite, have very suitable optoelectronic properties for application in photovoltaic devices. The low cost, the ease of processing, and the high efficiency of converting light into electrical energy presented by these devices have motivated, in recent years, an intense process of investigation of the properties of these materials, with the consequent improvement of their characteristics. Such development caused the efficiency of devices based on these compounds already exceed 25% currently, which makes them a competitive alternative to the already very well established photovoltaic technology based on polycrystalline silicon. However, for perovskite devices to reach a market reality, some important challenges still need to be overcome. A crucial issue is the relatively low chemical stability of perovskite compounds, which undergo an irreversible degradation process when exposed to humid ambient atmosphere, high temperature and ultraviolet radiation. Another important issue concerns the device manufacturing process, which is normally performed entirely in an inert atmosphere and moisture-free environment, a requirement that is incompatible with a production line. In the present work, investigations were carried out in order to contribute to the advancement of photovoltaic technology based on perovskites, addressing these two aspects. In the first part of the work, a report is made of the influence of the functionalization of carrier transporting layers with self-assembled monolayers, in order both to promote greater chemical stability of perovskite films and to extend the lifetime of photovoltaic devices based on these films. The inclusion of self-assembled monolayers has proven to be an effective artifice for this purpose, both for devices with a direct structure and with an inverted structure. In the second part, a proposal is made for a procedure to make perovskite devices in an open atmosphere, with relative air humidity around 50% and at ambient temperature around 20 °C (very suitable conditions for a line of production). The devices produced from this procedure demonstrated reasonable efficiencies, and through the results of stability tests, the processes that lead to the deterioration of the electrical parameters of these devices over time were identified. Thus, this thesis work presents methodologies and procedures that can effectively contribute to the improvement of photovoltaic technology based on perovskite compounds.

**Keywords:** perovskite; photovoltaic devices; optoelectronic properties; self-assembled monolayers; photo induced degradation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b>	– Matriz energética Mundial .....	14
<b>Figura 2</b>	– Matriz energética Brasileira .....	15
<b>Figura 3</b>	– Desenvolvimento da eficiência das diferentes tecnologias fotovoltaicas com o decorrer das décadas. ....	16
<b>Figura 4</b>	– Diferentes tecnologias fotovoltaicas e suas gerações.....	17
<b>Figura 5</b>	– Evolução da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos da segunda e terceira geração no decorrer das últimas décadas.....	20
<b>Figura 6</b>	– Estrutura cristalina da perovskita. A representa cátions orgânicos, B cátions metálicos e X ânions haleto. ....	25
<b>Figura 7</b>	– Comparação entre o espectro de absorvância de um filme de MAPbI <sub>3</sub> (em vermelho) e a curva de emissão do simulador solar (Newport Oriol Sol1A Classe ABB – em preto) .....	26
<b>Figura 8</b>	– Comparação entre os coeficientes de Air Mass. ....	27
<b>Figura 9</b>	– Diagrama esquemático de um SAM monocristalino ideal de alcanotiolatos apoiado em uma superfície de ouro. A anatomia e as características do SAM são destacadas.....	28
<b>Figura 10</b>	– Métodos de fixação e as superfícies de óxido modificadas resultantes.....	29
<b>Figura 11</b>	– Mecanismos com melhor desempenho de filmes e dispositivo de células solares de perovskita com deposição de SAM.....	30
<b>Figura 12</b>	– Diagrama esquemático das camadas automontadas utilizadas neste trabalho .....	31
<b>Figura 13</b>	– Técnica de deposição antissolvente. ....	38
<b>Figura 14</b>	– Arquitetura dos dispositivos fotovoltaicos.....	40
<b>Figura 15</b>	– Ângulos de contato sobre as superfícies. (A) SnO <sub>2</sub> . (B) SnO <sub>2</sub> /Ácido Etilfosfônico, (C) SnO <sub>2</sub> /Ácido 4-Bromobenzoico, (D) NiO <sub>x</sub> , (E) NiO <sub>x</sub> /Ácido Etilfosfônico e (F) NiO <sub>x</sub> /Ácido 4-Bromobenzoico .....	43
<b>Figura 16</b>	– Difractogramas de filmes de FMC depositados em superfícies MO <sub>x</sub> não funcionalizadas e funcionalizadas. (A) SnO <sub>2</sub> . (B) SnO <sub>2</sub> /Ácido Etilfosfônico, (C) SnO <sub>2</sub> /Ácido 4-Bromobenzoico, (D)	

	NiO <sub>x</sub> , (E) NiO <sub>x</sub> /Ácido Etilfosfônico e (F) NiO <sub>x</sub> /Ácido 4-Bromobenzoico .....	45
<b>Figura 17</b>	– ADS dos filmes FMC em função da dose acumulada de irradiação da lâmpada de enxofre.....	47
<b>Figura 18</b>	– Curva JV para dispositivo com configuração planar não invertida e invertida. (A) SnO <sub>2</sub> /FMC, (B) SnO <sub>2</sub> /Ácido Etilfosfônico/FMC, (C) SnO <sub>2</sub> /Ácido 4-Bromobenzoico/FMC, (D) NiO <sub>x</sub> /FMC, (E) NiO <sub>x</sub> /Ácido Etilfosfônico/FMC, (F) NiO <sub>x</sub> /Ácido 4-Bromobenzoico .....	49
<b>Figura 19</b>	– Comparação entre as eficiências normalizadas dos dispositivos em função do tempo de irradiação. (A) quadrados: SnO <sub>2</sub> /FMC, círculos: SnO <sub>2</sub> /Ácido Etilfosfônico/FMC e triângulos: SnO <sub>2</sub> /4-Ácido Bromobenzoico/FMC (B) quadrados: NiO <sub>x</sub> /FMC, círculos: NiO <sub>x</sub> /Ácido Etilfosfônico/FMC e triângulos: NiO <sub>x</sub> /Ácido 4-Bromobenzoico/FMC.....	52
<b>Figura 20</b>	– Dependência dos fatores de Voc, Jsc e FF em função da dose de irradiação. (A) Voc – quadrados: SnO <sub>2</sub> /FMC círculos: SnO <sub>2</sub> /Ácido Etilfosfônico/FMC e triângulos: SnO <sub>2</sub> /Ácido 4-Bromobenzoico/FMC (B) Jsc SnO <sub>2</sub> /FMC, círculos: SnO <sub>2</sub> /Ácido Etilfosfônico e triângulos: SnO <sub>2</sub> /Ácido 4-Bromobenzoico. (C) FF – quadrados: SnO <sub>2</sub> /FMC, círculos: SnO <sub>2</sub> /Ácido Etilfosfônico e triângulos: SnO <sub>2</sub> /Ácido 4-Bromobenzoico. (D) Voc – quadrados: NiO <sub>x</sub> /FMC, círculos: NiO <sub>x</sub> /Ácido Etilfosfônico /FMC e triângulos: NiO <sub>x</sub> /Ácido 4-Bromobenzoico /FMC, (E) Jsc – quadrados: NiO <sub>x</sub> /FMC, círculos: NiO <sub>x</sub> /Ácido Etilfosfônico/FMC e triângulos: NiO <sub>x</sub> /Ácido 4-Bromobenzoico /FMC, (F) FF – quadrados: NiO <sub>x</sub> /FMC, círculos: NiO <sub>x</sub> /Ácido Etilfosfônico/FMC e triângulos: NiO <sub>x</sub> /Ácido 4-Bromobenzoico/FMC .....	53
<b>Figura 21</b>	– Técnica de deposição antissolvente .....	58
<b>Figura 22</b>	– Caracterização das propriedades de MAPbI <sub>3</sub> filmes produzidos com os parâmetros da tabela 4. (a) Absorvância, (b) SEM imagem, e (c) difractogramas de raios-X: círculo aberto, linha preta e linha verde são as curvas observadas, calculadas e de diferença, respectivamente; as linhas azul e vermelha são os	

	perfis individuais calculados, respectivamente para $\text{PbI}_2$ e $\text{MAPbI}_3$ fases, convertidas em varreduras .....	63
<b>Figura 23</b>	– (a) Esboço da estrutura e (b) diagrama de energia para os dispositivos produzidos neste trabalho. As curvas $J \times V$ (varredura reversa em quadrados pretos, varredura para a frente em quadrados vermelhos), é mostrada em (c).....	64
<b>Figura 24</b>	– Variação dos parâmetros elétricos dos dispositivos em função do armazenamento de tempo. Os valores T80 e T50 são indicados no gráfico.. .....	66
<b>Figura 25</b>	– Evolução da degradação da absorbância dos filmes de $\text{MAPbI}_3$ em diferentes intervalos de tempo. ....	67
<b>Figura 26</b>	– Lado esquerdo: fotografia de uma amostra degradada que foi iluminada durante a caracterização elétrica e armazenada no escuro em ar úmido. Lado direito: fotografia de uma amostra que não foi iluminada e foi armazenada em uma embalagem que a protegia do contato com a umidade do ar. As fotografias foram feitas 21 dias após o período de produção das amostras.....	68
<b>Figura 27</b>	– Difratoograma do dispositivo antigo. Os picos relacionados ao composto AgI são decorrentes da reação dos produtos de degradação do filme de perovskita com o eletrodo de Ag.....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Ângulo de contato da gota d'água em superfícies de óxidos metálicos não funcionalizados e funcionalizados.....	43
<b>Tabela 2</b> – Parâmetros elétricos extraídos das curvas JxV dos dispositivos, nas direções de varredura invertida e direta, conforme Figura 4. Valores médios para 5 dispositivos testados .....	50
<b>Tabela 3</b> – Fatores T80% e T50% para os dispositivos analisados neste trabalho .....	54
<b>Tabela 4</b> – Melhores valores dos parâmetros para deposição de filmes de perovskita $\text{MaPbI}_3$ sobre substratos com dimensões de 1,5x1 cm, pelo método one-step com acetato de etila como antissolvente (atmosfera ambiente, temperatura entre 18 e 20°C, RH entre 45 e 55%). Os substratos de vidro/ITO já estavam recobertos com um filme de NiOx de espessura em torno de 40 nm. ....	62
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros extraídos das curvas JxV dos dispositivos ITO/NiOx/MAPbI3/PCBM/Ag produzidos neste trabalho. Os valores são a média de oito dispositivos em duas amostras produzidas sob condições idênticas (os valores entre parêntesis se referem ao dispositivo “campeão”, cujas curvas JxV foram mostradas na figura 22-c).....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADS	<i>Absorption Degradation State</i>
Ag	Prata
Au	Ouro
AM	<i>Air Mass</i>
a-Si	Silício Amorfo
BaTiO <sub>3</sub>	Titanato de Bário
BBA	<i>4-Bromobenzoic Acid</i> (Ácido 4-Bromobenzoico)
BCP	Batocuporina
Bi	Bismuto
Br	Bromo
°C	Graus Celsius
CaTiO <sub>3</sub>	Óxido de Titânio de Cálcio
CdTe	Telureto de Cádmiio
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> IPbI <sub>2</sub>	Triodeto de Metilamônio de Chumbo
Cs <sub>0,05</sub> FA <sub>0,83</sub> MA <sub>0,17</sub> Pb(I <sub>0,87</sub> Br <sub>0,13</sub> ) <sub>3</sub>	Perovskita FMC
CsI	Iodeto de Césio
Cl	Cloro
CIGS	di-Seleneto de Cobre-Índio-Gálio
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
DSSC	<i>Dye Sensitized Solar Cell</i>
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ETL	<i>Electron Transpor Layer</i>
EPA	<i>Ethyl Phosphonic Acid</i> (Ácido Etil Fosfônico)
FF	<i>Fill Factor</i>
FAI	Iodeto de Formamidínio
Ga	Gálio
GaAs	Arseneto de Gálio
H <sub>2</sub> O	Água
HTL	<i>Hole Transport Layer</i>
I	Iodo
In	Índio

IEA	<i>Internation Energy Agency</i>
IPA	Isopropanol
Jsc	Densidade de Corrente de curto-circuito
K	Kelvin
LiFTSi	Sal de Lítio Bis-(Trifluormetano) Sulfonimida
MAI	Iodeto de Metilamônio
MAPbI <sub>3</sub>	Triodeto de Metilamônio De Chumbo
MAPbBr <sub>3</sub>	Brometo de Chumbo De Metilamônio
MOx	<i>Metal Oxides</i>
NiOx	Óxido de Níquel
O <sub>2</sub>	Oxigênio
OPV	<i>Organic Photovoltaic</i>
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diyl)
PC <sub>61</sub> BM	[6,6]- <i>Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester</i>
PC <sub>71</sub> BM	[6,6]- <i>Phenyl-C71-butyric Acid Methyl Ester</i>
PCE	<i>Power Conversion Efficiency</i>
Pb	Chumbo
PbBr <sub>2</sub>	Brometo de Chumbo II
PbI <sub>2</sub>	Iodeto de Chumbo II
PbTiO <sub>3</sub>	Titanato de Chumbo
PSCs	<i>Perovskites Solar Cells</i>
QD	<i>Quantum Dots</i>
RPM	Rotações por minuto
RPM.s <sup>-1</sup>	Rotações por minuto por segundo
SAMs	Self-Assembly Monolayers
SEM	Scanning Electron Microscope
Sn	Estanho
SnO	Dióxido de Estanho
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
Voc	Tensão de Circuito Aberto
XRD	Difratometria de Raios X

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	24
2.1	TRABALHOS ANTERIORES .....	27
2.1.1	Trabalhos com Camadas Automontadas .....	27
2.1.2	Trabalhos em Atmosfera Aberta .....	32
<b>3</b>	<b>TRABALHO COM CAMADAS AUTOMONTADAS</b> .....	35
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
3.1.1	MATERIAIS.....	35
3.1.2	MÉTODOS .....	35
3.1.2.1	Procedimentos Para Limpeza Dos Substratos .....	35
3.1.2.2	Procedimentos Para Produção Dos Filmes De SnO <sub>2</sub> e NiOx.....	36
3.1.2.3	Procedimentos Para Produção Dos Filmes De Camada Automontada .....	36
3.1.2.4	Procedimentos Para Produção Dos Filmes De Cs <sub>0.1</sub> FA <sub>0.7</sub> MA <sub>0.2</sub> Pb(I <sub>5/6</sub> Br <sub>1/6</sub> ) <sub>3</sub> – FMC .....	36
3.1.2.5	Procedimentos Para Produção Dos Filmes De spiro-OMeTAD e PC <sub>61</sub> BM/BCP .....	37
3.1.3	TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO.....	37
3.1.3.1	Deposição Das Camada de SnO <sub>2</sub> e NiOx .....	37
3.1.3.2	Deposição Das Camadas Automontadas .....	38
3.1.3.3	Deposição Dos Filmes de FMC – Camada Ativa.....	38
3.1.3.4	Deposição Da Camada Transportador de Buracos – spiro-OMeTAD .....	39
3.1.3.5	Deposição Da Camada Transportadora de Elétrons – PC <sub>61</sub> BM/BCP.....	39
3.1.4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....	40
3.1.4.1	Ângulo de Contato .....	40
3.1.4.2	Medida De Difração De Raio-X .....	40
3.1.4.3	Absorbância.....	40
3.1.4.4	Estado De Degradação Da Absorção – <i>Absorption Degradation State</i> .....	41
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSÕES</b> .....	42
4.1	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42

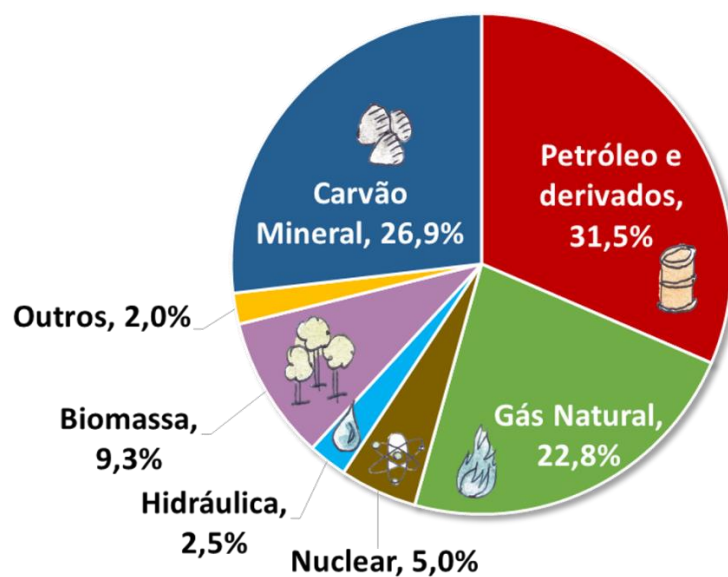
<b>5</b>	<b>PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS DISPOSITIVOS BASEADOS NOS FILMES DE MAPbI<sub>3</sub> DEPOSITADOS EM ATMOSFERA AMBIENTE</b> .....	<b>56</b>
5.1	MATERIAIS.....	56
5.1.2	MÉTODOS .....	56
5.1.2.1	Procedimentos Para Limpeza Dos Substratos .....	56
5.1.2.2	Procedimentos Para Produção Dos Filmes De NiOx .....	56
5.1.2.3	Procedimentos Para Produção Dos Filmes De MAPbI <sub>3</sub> .....	56
5.1.2.4	Procedimentos Para Produção Dos Filmes De PC <sub>71</sub> BM .....	57
5.1.3	TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO.....	57
5.1.3.1	Deposição Da Camada De NiOx.....	57
5.1.3.2	Deposição Dos Filmes De MAPbI <sub>3</sub> – Camada Ativa.....	57
5.1.3.3	Deposição Da Camada Transportadora De Elétrons – PC <sub>71</sub> BM.....	58
5.1.4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....	58
5.1.4.1	Medida De Difração De Raio-X .....	58
5.1.4.2	Absorbância.....	59
5.1.4.3	Microscopia Eletrônica De Varredura – MEV .....	59
5.1.4.3	Caracterizações Elétricas .....	59
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>60</b>
6.1	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	60
6.1.1	Procedimento Para Deposição Dos Filmes De MAPbI <sub>3</sub> Em Atmosfera Ambiente .....	60
6.1.2	Produção E Caracterização Elétrica Dos Dispositivos Baseados Nos Filmes De MAPbI <sub>3</sub> Depositados Em Atmosfera Ambientes.....	64
6.1.3	Estudo Da Durabilidade Dos Dispositivos Fabricados Em Atmosfera Ambiente .....	66
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>72</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em razão do avanço da industrialização e do desenvolvimento tecnológico sem precedentes, nossa sociedade atual vem criando condições para um estilo de vida bem mais confortável do que o de décadas atrás. Isso, no entanto, requer um consumo cada vez maior de energia elétrica, cuja fonte tem sido primariamente um resultado do uso de combustíveis fósseis. Mesmo no Brasil, onde a forma principal de obtenção de energia é a hidrelétrica, graças à abundância privilegiada dos recursos hídricos existentes na grande maioria do território nacional, ainda existem diversas usinas termoelétricas (recentemente bastante utilizadas devido à crise hídrica de 2015) que têm seu funcionamento baseado na queima de óleo ou carvão.

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), o mundo possui uma matriz energética composta principalmente por fontes não renováveis, tais como o carvão, petróleo e gás natural, cuja soma representa mais de oitenta por cento do consumo mundial. Enquanto que fontes de energias renováveis representam aproximadamente dezoito por cento da matriz energética mundial (Matriz Energética: (2016)).

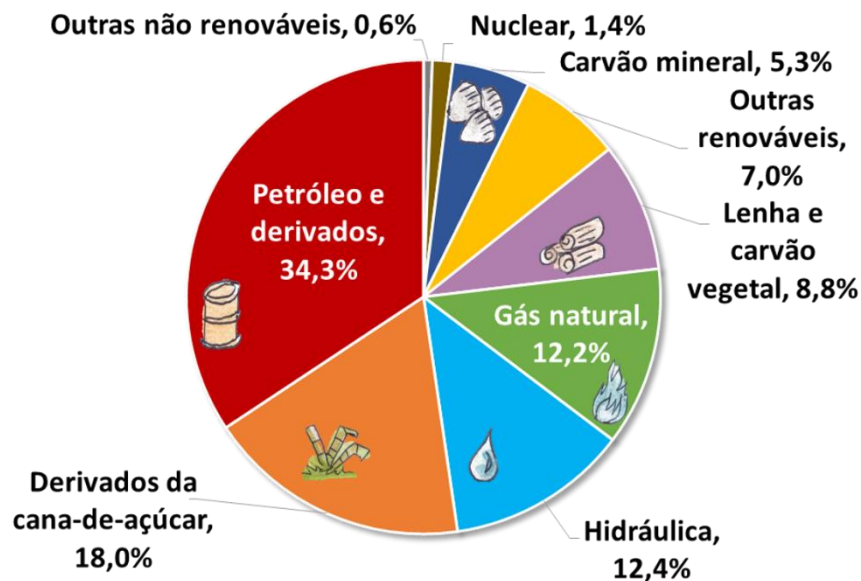
**Figura 1 – Matriz energética Mundial.**



**Fonte:** Matriz Energética Mundial 2018. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em: 20 set. 2021.

No entanto, a matriz energética do Brasil apresenta-se na contra mão desse curso, uma vez que segundo a EPE, o consumo de fontes renováveis apresentam aproximadamente quarenta e seis por cento, o que é quase metade da nossa matriz energética, vide figura 2 “Matriz Energética” (2016).

**Figura 2 – Matriz energética Brasileira.**



**Fonte:** Matriz Energética Mundial 2018. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 20 set. 2021.

O Brasil, diante de outros países do mundo, é um dos que mais utilizam fontes de energias renováveis para a geração de eletricidade e isso, além de possibilitar uma concorrência no mercado, permite que novas tecnologias sejam aprimoradas e aplicadas à sociedade. A energia solar é uma das fontes de energia que mais vem ganhando espaço neste mercado.

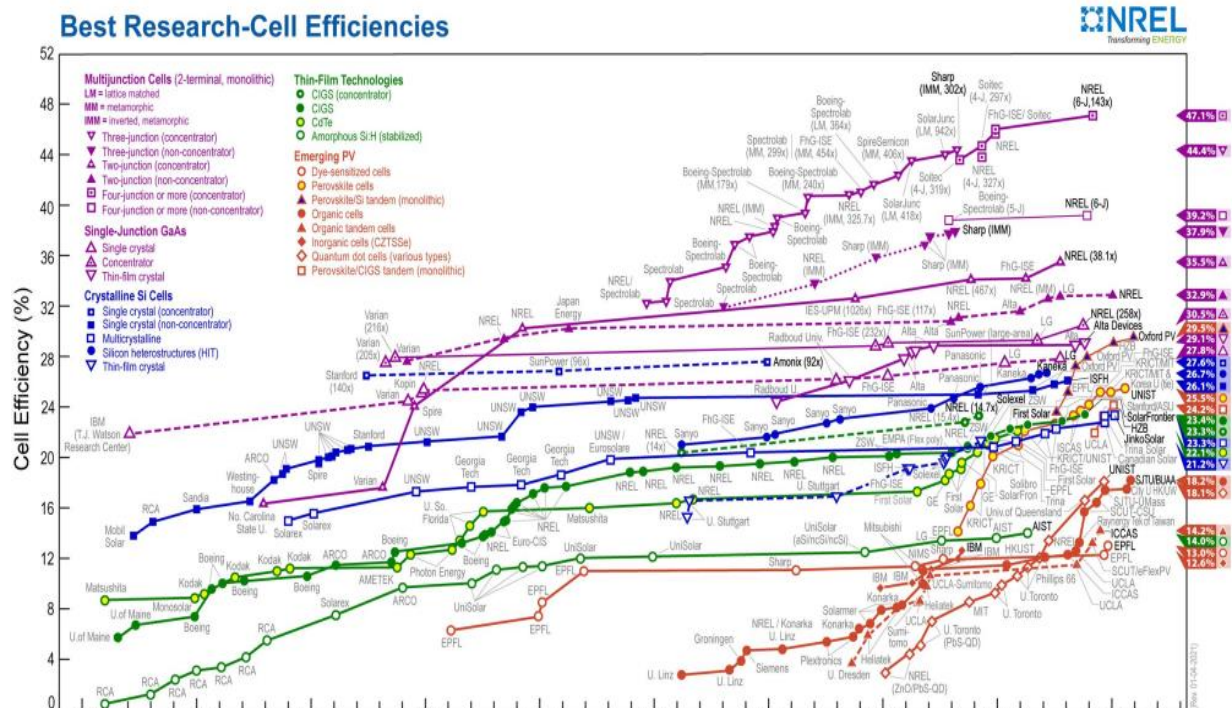
A energia solar é uma fonte abundante, pois sabe-se que aproximadamente 120.000 TeraWatts/ano de potência chegam à superfície da Terra, isto é, cerca de 6.000 vezes a taxa de consumo atual. Dispositivos conhecidos como células solares fotovoltaicas, que podem tirar proveito desse potencial energético, tornam-se, portanto, uma alternativa promissora (DIAS; SILVA, 2012, p. 99-100).

Atualmente há sistemas capazes de converter a energia solar em elétrica com uma eficiência acima de 40%, o que demonstra claramente o potencial dos dispositivos fotovoltaicos. Nas próximas décadas, de acordo com uma projeção

feita pela Agência Internacional de Energia (IEA – *International Energy Agency*), espera-se que geradores solares possam produzir a maior parte da energia elétrica mundial (ESPINOSA et al., 2012, p. 5118).

O efeito de conversão de energia solar em energia elétrica foi primeiramente observado em 1839 por Edmund Becquerel quando, ao iluminar dois eletrodos mergulhados em uma solução de ácido, houve geração de corrente elétrica (GREEN, 1990, p.1). Após este experimento, a criação da primeira célula solar foi feita por W. G. Adams e R. E. Day em 1876, ao notar o efeito fotovoltaico em um sistema de estado sólido (ADAMS; DAY, 1876). No entanto, somente em 1954, com D. M. Chapin, C. S. Fuller e G. L. Pearson, houve a criação do primeiro dispositivo de junção p-n à base de silício, cuja eficiência se aproximava de 6% (CHAPIN; FULLER; PEARSON, 1954, p. 676). Desde então, houve um grande avanço na área dos fotovoltaicos, tanto relacionado à diversidade de tecnologias desenvolvidas, quanto na questão do aumento da eficiência dos dispositivos, como pode ser observado pela figura 3.

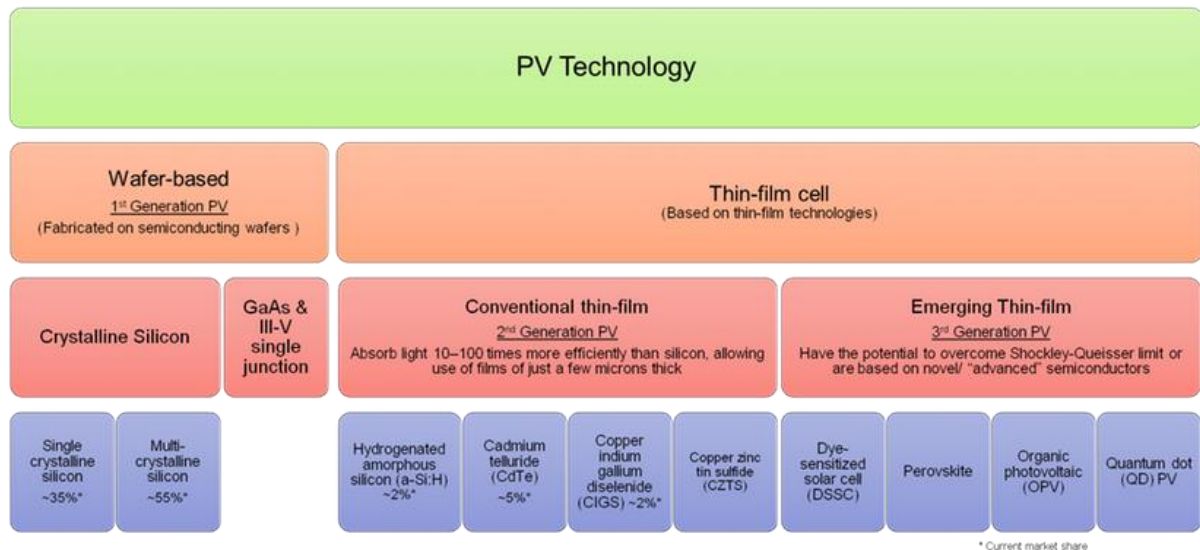
**Figura 3** – Desenvolvimento da eficiência das diferentes tecnologias fotovoltaicas com o decorrer das décadas.



Fonte: Best Research-Cell Efficiencies. In: **National Renewable Energy Laboratory**. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200104.pdf>>. Acesso em: 20 set. 2021.

Como apresentado na figura acima, diversas tecnologias surgiram e foram desenvolvidas, ao passo que suas eficiências foram sendo aprimoradas. Esse progresso dos dispositivos fotovoltaicos é basicamente separado em duas gerações, de acordo com o esquema da figura 4.

**Figura 4** – Diferentes tecnologias fotovoltaicas e suas gerações.



**Fonte:** Tecnologias Fotovoltaicas. Disponível em:

A primeira geração é chamada de *Wafer-based*, na qual estão contidas as homojunções à base de Arseneto de Gálio (GaAs), assim como os dispositivos à base de Silício cristalino (c-Si), que se ramificam em silício mono e multi cristalino. Entre essas duas tecnologias, a primeira exibe uma eficiência maior, no entanto, quem domina o mercado são as células de c-Si, que representam cerca de 90% da quota atual ("E-Textiles 2016-2026: Technologies, Markets, Players: IDTechEx").

Chapin et al. (1954) desenvolveram o primeiro dispositivo à base de silício na década de 1950. Sua eficiência estava próxima dos 6%, e com o passar dos anos o desenvolvimento tecnológico proporcionou melhorias ao ponto que esse dispositivo à base de silício policristalino se encontra atualmente com um rendimento próximo de 25%, conforme observado na figura 4.

Células de silício têm a capacidade de operar por longos períodos de tempo por conta de sua alta estabilidade química e térmica. Sua aplicação é bastante difundida, inclusive na exploração espacial, pois painéis solares são empregados para fornecer energia para o funcionamento de satélites. Porém, na

implementação *outdoor*, os painéis ficam suscetíveis à fissuração mecânica e à corrosão de eletrodos e conexões. Para isso, há a possibilidade de encapsular os dispositivos com um polímero termoplástico, tal como o acetato de etilvinila (EVA), cuja finalidade é prevenir a penetração de umidade e água, estendendo o tempo de vida das células para além de 20 anos (KREBS, 2012, p. 5).

Tecnologias baseadas em filmes finos compõem a segunda e a terceira geração dos dispositivos fotovoltaicos. Tais células têm capacidade de absorver luz dezenas ou até centenas de vezes mais do que aquelas baseadas no Silício, o que leva à necessidade de muito menos material opticamente ativo na estrutura do dispositivo. A segunda geração, também conhecida como filmes finos convencionais, contém as células baseadas no composto Telureto de Cádmio (CdTe) cuja eficiência está próxima dos 20% e atualmente representam 5% do mercado. Já as outras tecnologias de filmes finos, como Silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) e di-seleneto de Cobre-Índio-Gálio (CIGS), abrangem 2% do mercado atual, conforme disponível no relatório de estatística produzido pela IDTechEx de 2016. (Perovskite Photovoltaics 2016-2026 Technologies, Markets, Players, 2016).

Células solares de CdTe são preparadas por deposição a partir da fase gasosa, e foi umas das primeiras tecnologias solares que conseguiu atingir uma grande capacidade de produção com custo relativamente baixo. Em contrapartida, há problemas relacionados com a questão de toxicidade a longo prazo, pois há emissão de cádmio das placas solares, e também pelo fato de o telúrio ser um elemento relativamente escasso. Com relação a sua estabilidade, dispositivos de CdTe apresentam uma certa resistência a radiação ionizante, mas apresentam uma significativa sensibilidade à umidade (KREBS, 2012, p. 9-10). Esses dispositivos são menos suscetíveis ao aumento de temperatura, permitindo que os módulos de CdTe gerem relativamente mais eletricidade em altas temperaturas, ou seja, quando comparada com as células convencionais e em condições reais, os módulos de CdTe produzirão mais eletricidade com potências semelhantes (PAGLIARO; PALMISANO, 2008, p.74-75).

Em relação aos dispositivos à base de a-Si, percebe-se que estas tecnologias oferecem algumas vantagens se comparadas à de Silício da 1ª geração, tais como: baixo custo, menor consumo de material e um número menor de passos de processamento em sua produção. Tal dispositivo conta com uma película fina de silício amorfo, cerca de 300 vezes menor do que a convencional, absorve a luz mais

eficientemente, além de sua eficácia e estabilidade serem elevadas. Esta condição só foi possível devido ao desenvolvimento, a partir de 1997, de módulos com junção tripla, os quais proporcionaram grande avanço tecnológico. Em condições ambientais reais, as tecnologias de silício amorfo de junção tripla apresentaram degradação menor do que 1% em um período de 4,5 anos, o que é aproximadamente o mesmo em relação aos painéis solares de silício cristalino (PAGLIARO; PALMISANO, 2008, p.62-65).

Pesquisas com dispositivos à base de CIGS começaram por volta de 1970. Películas a base desses materiais apresentam melhor desempenho em relação a outras tecnologias, e atingiram uma eficiência maior que 20%, como pode ser observado na figura 3. Filmes finos de CIGS pertencem aos compostos de Cu-calcopyrita, cujo *band gap* pode ser modificado pela variação dos cátions de Índio (In), Gálio (Ga) e Alumínio (Al), ou seja, a vantagem de se utilizar um dispositivo à base de CIGS está na versatilidade dos materiais (PAGLIARO; PALMISANO, 2008, p.67-70), apesar dos elementos não serem tão abundantes na natureza como o silício, por exemplo. A deposição destes materiais é a mesma que utilizada para a tecnologia a-Si, ou seja, através de evaporação em baixas temperaturas. A desvantagem de se utilizar esta tecnologia é justamente a questão da estabilidade, uma vez que o processo de degradação é elevado para estes dispositivos, principalmente em exposições prolongadas ao calor e umidade. No entanto, sua resistência à radiação é o que torna a célula mais adequada para aplicação espacial, segundo Krebs (KREBS, 2012, p. 5).

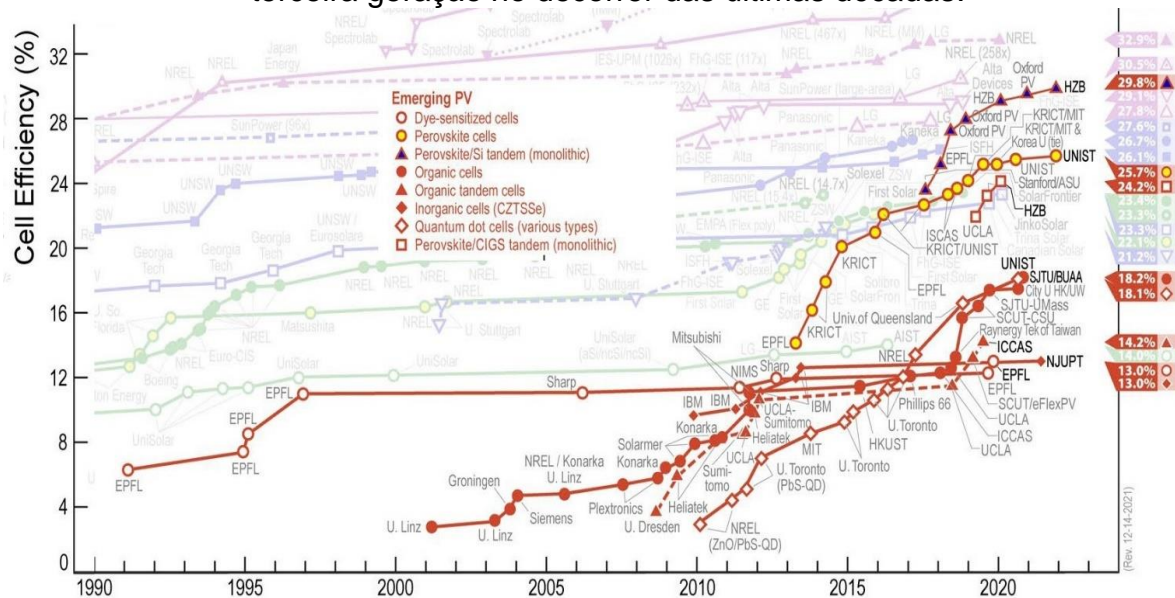
A terceira geração, ou geração emergente, se refere às tecnologias voltadas para células solares à base de corantes (*dye sensitized solar cell* – DSSC), materiais orgânicos (organic photovoltaic – OPV), *quantum dots* (QD) e Perovskitas, esta última do interesse desta tese.

Células solares sensibilizadas por corante (DSSC) surgiram em 1991 com o trabalho de O'Regan e Grätzel, com eficiência comparável aos dispositivos fotovoltaicos de silício policristalino e amorfo. Como possível de se observar na figura 3, as eficiências dos dispositivos são bem próximas, porém o problema destes dispositivos se encontra no estado da matéria: eletrólitos de estado sólido seriam a solução para a questão estrutural, porém são os eletrólitos em fase líquida que operam de maneira mais eficiente (KREBS, 2012, p. 10-11).

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos descrevem um grupo de

tecnologia que é composto por materiais baseados em hidrocarbonetos. Como pode ser observado na figura 1, esta tecnologia ocupa um nicho especial entre as tecnologias de energia solar que tem potencial para satisfazer principalmente necessidades energéticas pessoais (como por exemplo em dispositivos portáteis para carregamento de baterias de celular), por ser abundante e com baixo custo de fabricação e de fácil processamento. Recentemente houve um aumento considerável em sua eficiência de conversão, que atualmente está próximo de 12%, como indicado na figura 3. Tal melhoria foi proporcionada pelo desenvolvimento de novos materiais para a camada ativa, novas formas de processamento e evolução do entendimento e controle dos processos inerentes ao funcionamento dos dispositivos, ocorridos nas últimas décadas (DAS; MANDAL; BHATTACHARYA, 2016, p. 169-170).

**Figura 5** – Evolução da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos da segunda e terceira geração no decorrer das últimas décadas.



**Fonte:** Best Research-Cell Efficiencies. In: National Renewable Energy Laboratory. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200104.pdf>>. Acesso em: 20 set. 2021

A figura acima demonstra a evolução de dispositivos fotovoltaicos emergentes, ou seja, das tecnologias baseadas em filmes finos. Como pode ser observado, todos os dispositivos tiveram uma evolução significativa em termos de suas respectivas eficiências com o decorrer dos anos, fruto do intenso trabalho de pesquisa na área. Destaca-se, no entanto, o desenvolvimento vertiginoso das

células fotovoltaicas à base de perovskitas.

Os primeiros dispositivos com perovskitas surgiram em 2009, quando Kojima et al. (2009) estudaram células fotovoltaicas do tipo DSSC impregnando filmes mesoporosos de  $\text{TiO}_2$  com os compostos triodeto de chumbo de metilamônio ( $\text{MAPbI}_3$ ) e brometo de chumbo de metilamônio ( $\text{MAPbBr}_3$ ) como foto-sensibilizadores. Os dispositivos contendo Iodo alcançaram uma eficiência próxima dos 4%, enquanto aqueles contendo Bromo apresentaram uma eficiência de cerca de 3%. Em 2011, Im et al. (2011) atingiu uma eficiência próxima de 6,5% ao utilizar nanopartículas de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$  criando assim uma arquitetura semelhante a de DSSCs. Tais trabalhos não tiveram grande repercussão, contudo, quando Kim et al. (2012) utilizou spiro-MeOTAD como camada transportadora de buracos e como camada ativa uma mistura de perovskitas com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), obtiveram uma eficiência próxima de 10%, e a partir de então, tais materiais despertaram o interesse da comunidade científica, e grandes esforços têm sido realizados por diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo para que esta célula solar baseada em filme fino de perovskita alcance uma alta eficiência, concorrendo assim com as demais tecnologias disponíveis no mercado.

As células de perovskitas (PSCs) estão entre as tecnologias fotovoltaicas emergentes mais promissoras, especialmente quando usadas em arquiteturas de múltiplas junções de alta eficiência, e mostram uma capacidade de conversão de energia (PCE) que pode corresponder a outras tecnologias mais maduras. O PCE desses dispositivos potencialmente baratos e processáveis por solução atingiu agora a marca de 25% em uma única junção, e quanto utilizado junto com as convencionais de silício a sua conversão já chega aos 28%. No entanto, problemas relacionados à estabilidade e fabricação em larga escala precisam ser superados para a comercialização de painéis fotovoltaicos baseados em perovskitas Rong et al. (2018). Estes materiais são muito suscetíveis à umidade, luz ultravioleta e calor, que causam degradação dos filmes finos de perovskitas e deterioração das propriedades elétricas dos dispositivos Ono et al. (2018).

Diversas estratégias já foram relatadas a fim de estender a vida útil de dispositivos fotovoltaicos baseados em perovskitas híbridas, tais como otimizar a composição de cátions Shukla et al. (2017) e haleto Noh et al. (2013), ou alterando a camada transportadora de elétrons ou de buracos (ETL e HTL, respectivamente) formadas por óxidos de metal ( $\text{MOx}$ ), as quais afetam significativamente a vida útil

do dispositivos Shin et al. (2019). Além disso, tentativas recentes foram feitas para funcionalizar camadas de MOx, que demonstrou estender a vida útil desses dispositivos em alguns casos, como visto por Chen et al. (2018), Kim et al. (2018) e Yang et al. (2016). Monocamadas funcionais automontadas (SAMs) com estrutura molecular adequada podem fornecer melhor alinhamento de banda de energias nas interfaces e ajudar a passivação na superfície de óxido como observado por Mingorance et al. (2018) e Zuo et al. (2015), bem como melhorar a cristalização subsequente da camada ativa de perovskita, como observado por Guan et al. (2019).

Camadas funcionais automontadas têm uma estrutura de grupos principal-espaçador-terminal, pois o grupo principal (ou de ancoragem) se liga ao substrato, enquanto o grupo terminal (ou funcional) reconfigura a superfície do substrato para a deposição do filme de perovskita. Os grupos principais podem ser silanos, aminas, fosfonatos, carboxilatos, entre outros, como apresentados em Guan et al. (2019) e Qiao; Zuo (2018b). O conceito de SAM foi introduzido em células solares sensibilizadas por corante (*dye sensitized solar cells*) para passivar as armadilhas e bloquear a recombinação de elétrons em estruturas mesoporosas de dióxido de titânio onde os corantes moleculares foram absorvidos. Snaith foi o primeiro a introduzir SAMs em camadas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> integradas com células solares de perovskitas, onde o C<sub>60</sub>-SAM foi depositado sobre o TiO<sub>2</sub> e isso fez com que houvesse uma forte separação de cargas com a camada transportadora de buraco.

SAMs geralmente causam melhorias nos parâmetros elétricos, que contribuem para o aumento da eficiência como apresentado por Han et al. (2019), Hou et al. (2018), Wang et al. (2017), Yang et al. (2017) e Zuo et al. (2017). Em contrapartida, existem poucos relatos sobre a estabilidade desses dispositivos em condições reais de operação (temperatura e iluminação).

A primeira parte desta tese diz respeito a um estudo sobre os testes de estabilidade de filmes e dispositivos (com estruturas invertidas e não invertidas), com e sem camadas automontadas, a uma temperatura de operação de 75°C sob incidência de luz contínua. SAMs (ácido etil fosfônico – EPA e ácido 4-bromobenzóico – BBA) foram depositados em óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) e óxido de Níquel (NiOx), bem como a influência no desempenho elétrico e na vida útil de dispositivos de células solares foi quantificada. EPA e BBA foram escolhidos por

serem compostos representativos dessa classe de materiais. Mudanças significativas foram observadas na evolução da absorbância dos filmes finos de perovskitas  $\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17}\text{Pb}(\text{I}_{0,87}\text{Br}_{0,13})_3$  (FMC) com o tempo de irradiação devido à introdução de SAMs. Dispositivos com as camadas automontadas apresentaram diferentes mudanças nos parâmetros elétricos ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  e FF) dos dispositivos em termos de sua natureza química e sua combinação com a camada de  $\text{MOx}$ . Finalmente, os SAMs demonstraram afetar significativamente a vida útil dos dispositivos baseados em perovskitas, aumentando em até cinco vezes o  $T_{50\%}$  (tempo decorrido para a eficiência cair a metade de seu valor inicial) do dispositivo em alguns casos.

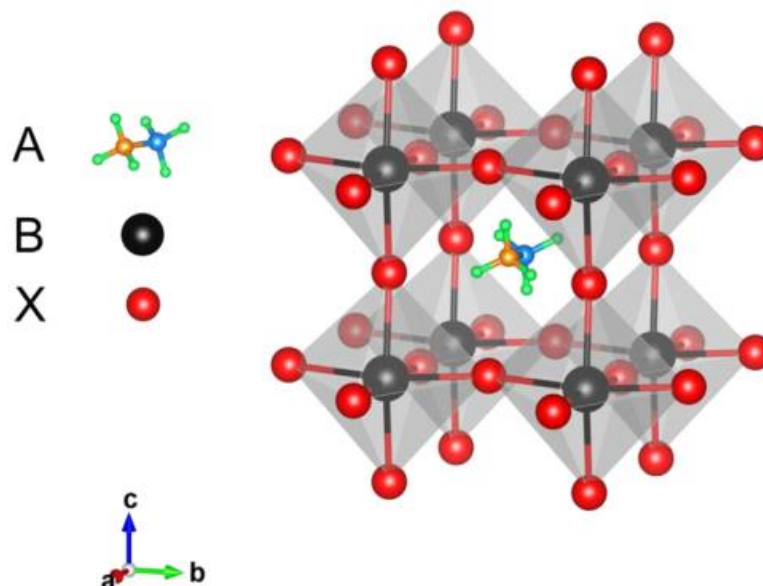
Na segunda parte deste trabalho de tese, o objetivo foi o de determinar um procedimento para obtenção de dispositivos fotovoltaicos à base de perovskita que fosse realizado inteiramente (excetuando-se a última etapa que envolveu a deposição do eletrodo metálico) em atmosfera aberta e em uma umidade relativa em torno de 50%. Também se procurou utilizar a estrutura de dispositivo mais simples possível, visando a menor sequência de etapas de produção para minimizar custos. A umidade relativa do ambiente foi controlada mediante o uso de um aparelho de ar condicionado, e todos os testes foram realizados em atmosfera aberta. Os dispositivos produzidos a partir do melhor procedimento sugerido pelos resultados destes testes apresentaram eficiências e estabilidade razoáveis, e as deficiências que limitaram o desempenho dos dispositivos foram identificadas, demonstrando a eficácia do método proposto e as possibilidades de aprimoramento para a produção em atmosfera ambiente e úmida de dispositivos fotovoltaicos à base de perovskita eficientes e duráveis.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Perovskitas são minerais que foram descobertos nas montanhas da Rússia por Gustav Rose no século XIX e nomeados em homenagem ao mineralogista Lev Perovski (1792 – 1856) (PARK, 2015, p. 65). O termo “perovskita” é utilizado para descrever um grupo de compostos cuja estrutura cristalina é semelhante ao óxido de titânio de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), e genericamente representada pela fórmula  $\text{ABX}_3$ . Cohen (1992), por exemplo, estudou perovskitas que possuíam propriedades ferroelétricas, como os compostos de Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) e Titanato de Chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ), pertencentes à família dos óxidos de perovskitas. Rao, C. N. R. et al. (1987) estudaram um derivado de perovskita que tinha como característica a supercondutividade – o composto de pesquisa em questão era o  $\text{Y}_{(3-x)}\text{Ba}_{(3+x)}\text{Cu}_6\text{O}_{14}$ . Perceberam que em diferentes concentrações, o material apresentava o fenômeno de supercondutividade a uma temperatura de 120 K, além também de apresentar resistência elétrica praticamente nula em 87 K.

Mais recentemente, compostos que contêm mistura de materiais orgânico e inorgânico, e que se cristalizam na forma de perovskita após um tratamento térmico adequado, apresentaram propriedades optoeletrônicas bastante interessantes para aplicações tecnológicas. Nestes compostos com propriedades optoeletrônicas, a parte A, localizada no centro da estrutura, diz respeito a um cátion orgânico, e B são cátions metálicos que estão posicionados no centro do octaedro. Por fim, X são ânions haleto (grupo dos halogênios na tabela periódica), e estão situados nos vértices do octaedro (Wang et al., 2016, p.256). A figura 6 apresenta a arquitetura genérica destes compostos, denominados halogenetos orgânico-inorgânico.

**Figura 6** – Estrutura cristalina da perovskita. A representa cátions orgânicos, B cátions metálicos e X ânions haleto.



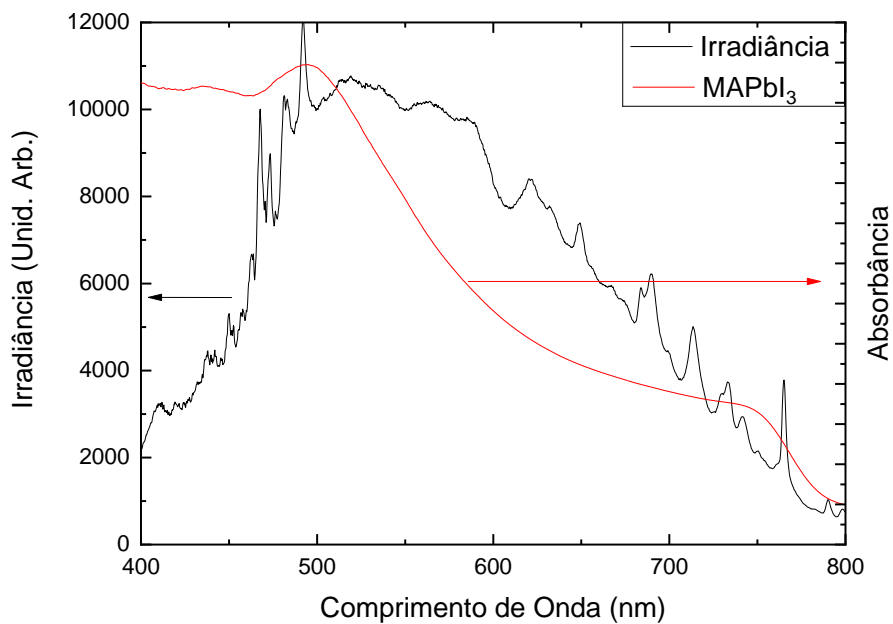
**Fonte:** Wang et al. (2016, p. 256).

Entre os compostos que mais têm atraído a atenção da comunidade científica, estão os que contêm o iodeto de metilamônio, cuja fórmula química é  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (ou abreviadamente MAI), empregado na parte orgânica. Bons resultados também foram obtidos com o uso do formamidínio (FAI), como feito no trabalho de Yang et al., (2016), ou da mistura de MAI com FAI, com reportado por Saliba et al. (2016). Já na parte inorgânica utiliza-se o chumbo (Pb) como cátion metálico; no entanto, devido ao elemento apresentar alta toxicidade e contaminação ao meio ambiente, há a possibilidade de se utilizar o estanho (Sn) ou bismuto (Bi) (Zhu et al. (2016)), porém os compostos com Pb ainda apresentam propriedades largamente superiores. E por fim, os ânions do grupo dos halogênicos, onde são empregados iodo (I), cloro (Cl), bromo (Br) ou uma mistura deles (Yu et al., 2014).

Perovskitas são excelentes absorvedoras da luz solar. A Figura 7 mostra a curva de absorvância de um filme fino de perovskita feita com iodo (linha em vermelho) comparada com a curva do padrão AM 1.5 G. Como pode ser observado na figura 7, o espectro se estende de forma ampla: seu início está na região do ultravioleta e se expande até próximo do infravermelho (comprimentos de

onda maiores que  $750 \text{ nm}$ ), e se configura em uma das razões pelas quais os dispositivos fotovoltaicos baseados em perovskitas apresentam eficiências tão altas.

**Figura 7** – Comparação entre o espectro de absorbância de um filme de MAPbI<sub>3</sub> (em vermelho) e a curva de emissão do simulador solar (Newport Oriel Sol1A Classe ABB – em preto).



**Fonte:** o próprio autor.

A figura 8 demonstra a relação dos coeficientes de massa de ar, do inglês *Air Mass* (AM), cuja definição se dá para uma densidade de potência luminosa incidente de  $1000 \text{ W/m}^2$ , medida padrão para testes de degradação, e também chamado de “1 sol” (PAGLIARO; PALMISANO, 2008). Este parâmetro é obtido se considerarmos uma camada de ar com espessura  $l_0$ , e o comprimento do percurso  $l$  que a radiação do sol incidente em um ângulo  $\theta$  com relação à normal da superfície da Terra. A razão é denominada AM e está representada pela equação 1 Nelson (2003):

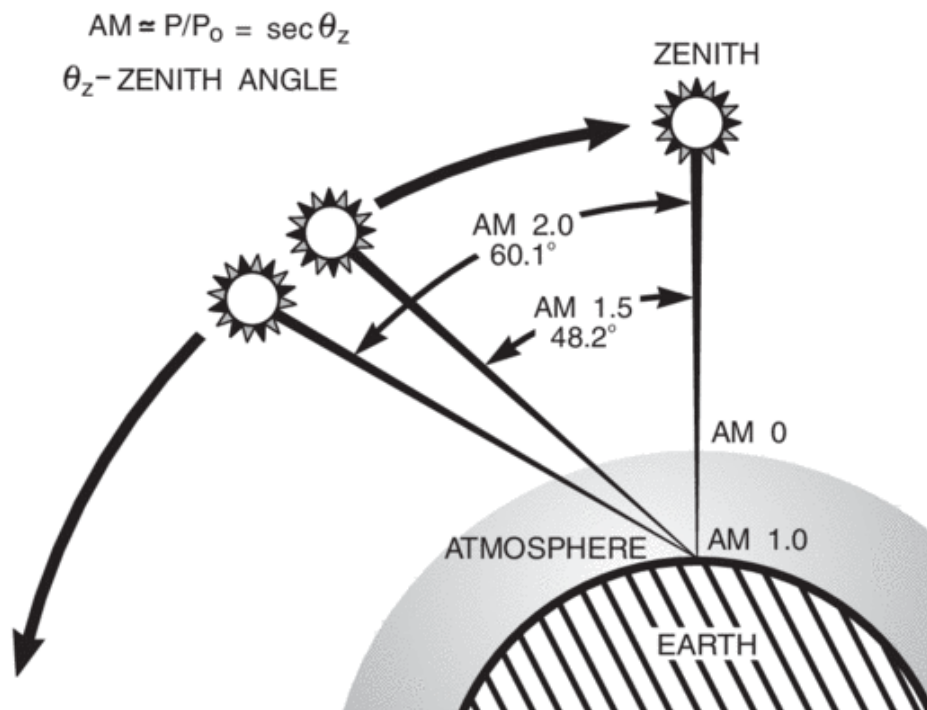
$$AM = \frac{l}{l_0} \quad (1)$$

O espectro fora da atmosfera é denominado de AM 0, e aquele com incidência normal à superfície terrestre de AM 1. Quando o ângulo de incidência corresponder a 48,2° com relação à zênite, este é chamado de AM 1.5 e o seu cálculo pode ser aproximado pela equação 2 Nelson (2003).

$$AM = \frac{l}{\cos(\theta_z)} \quad (2)$$

Já o AM 1.5 G (*Air Mass Global*), é obtido quanto o ângulo com relação a normal é de 37°.

**Figura 8** – Comparação entre os coeficientes de *Air Mass*.



Fonte: Newport (2013).

## 2.1 TRABALHOS ANTERIORES

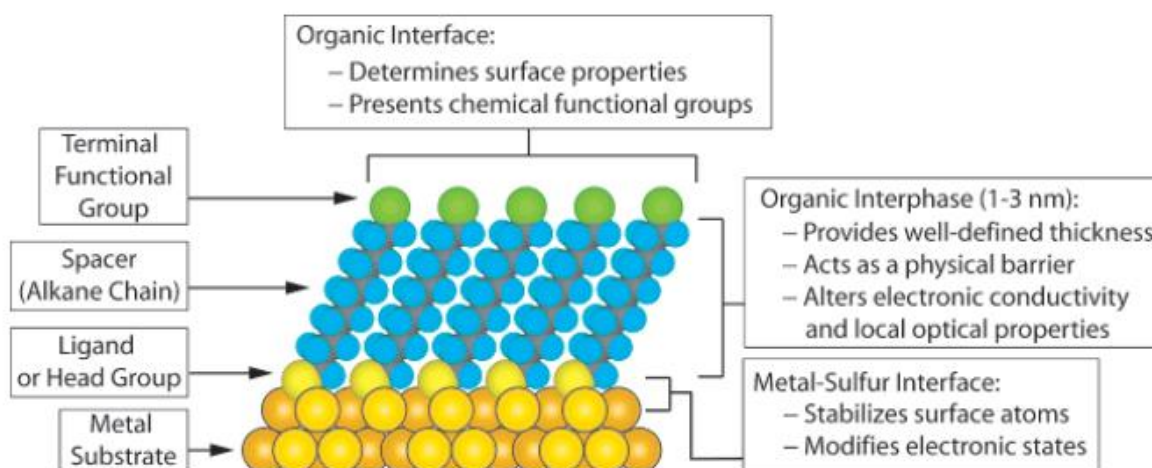
### 2.1.1 Trabalhos com Camadas Automontadas

Monocamadas automontadas (SAMs) fornecem um sistema conveniente, flexível e simples para adaptar as propriedades interfaciais de metais, óxidos metálicos e semicondutores. SAMs são conjuntos orgânicos formados pela adsorção de constituintes moleculares da solução ou da fase gasosa na superfície de sólidos ou em arranjos regulares na superfície de líquidos Love et al. (2005).

Os materiais que são adsorvidos organizam-se espontaneamente em estruturas cristalinas ou semicristalinas. As moléculas ou ligantes que formam SAMs têm uma funcionalidade química, ou “grupo principal”, com afinidade específica para um substrato; em muitos casos, o grupo principal também tem alta afinidade com a superfície Love et al. (2005).

SAMs têm uma estrutura grupo principal-espaçador-terminal, onde o grupo principal (ou de ancoragem) se liga ao substrato, enquanto o grupo terminal (ou funcional) reconfigura a superfície do substrato para a deposição da camada subsequente, vide figura 9.

**Figura 9** - Diagrama esquemático de um SAM monocristalino ideal de alcanotiolatos apoiado em uma superfície de ouro. A anatomia e as características do SAM são destacadas.

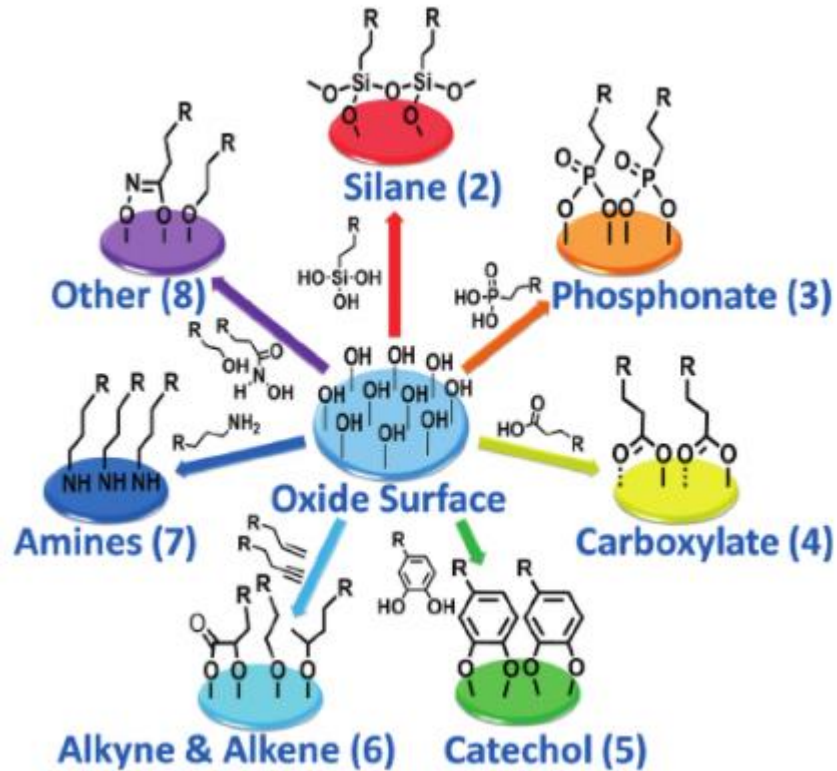


**Fonte:** Love et al. (2005).

Existem diferentes formas de como uma camada automontada pode aderir à superfície do óxido metálico ou de perovskita, e isso depende do grupo

ligante que o SAM possui. A figura 10 resume alguns desses diferentes métodos de fixação e as superfícies de óxido modificadas resultantes.

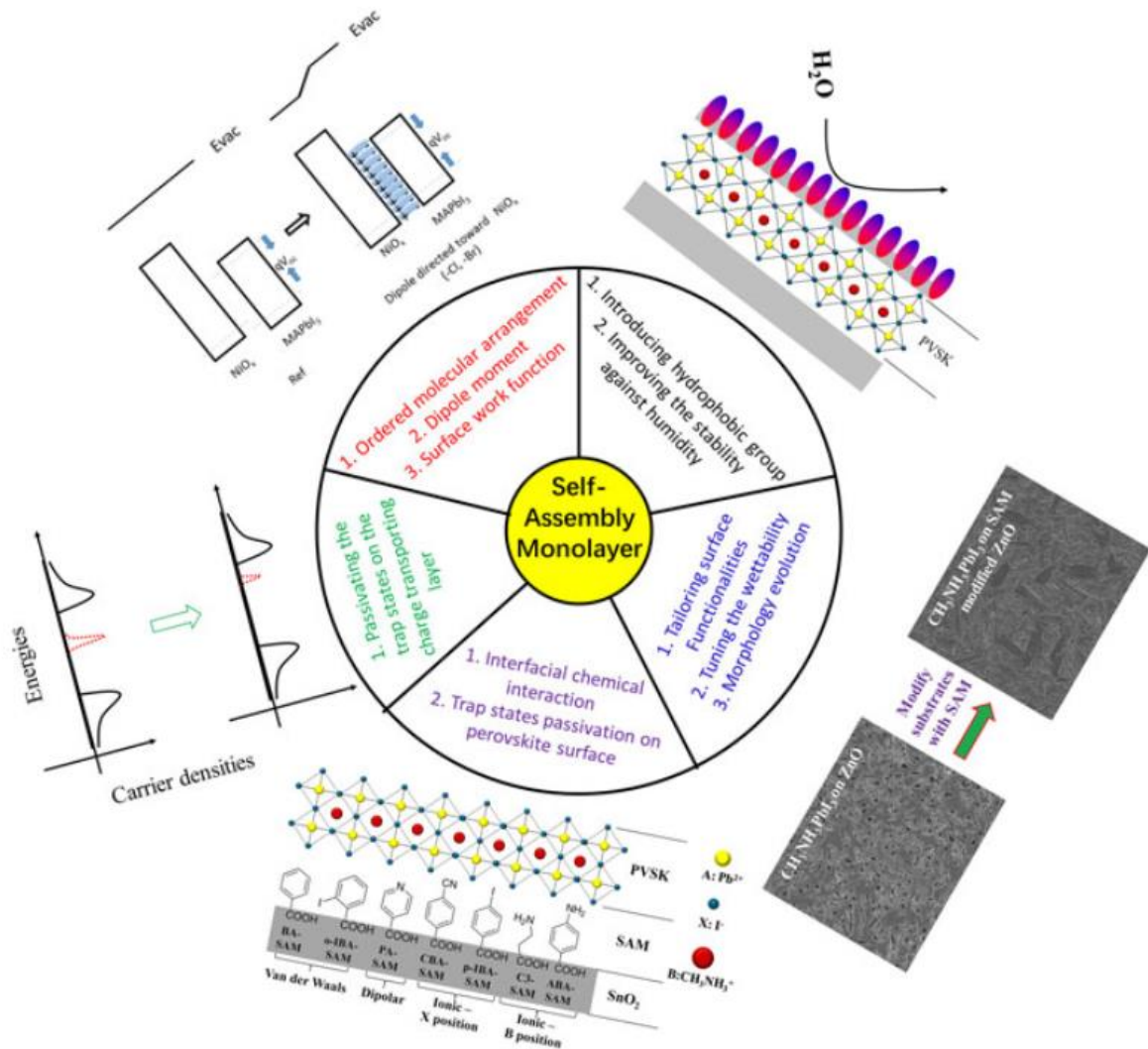
**Figura 10** - Métodos de fixação e as superfícies de óxido modificadas resultantes.



Fonte: Pujari et al. (2014)

SAMs geralmente causam melhorias não apenas nos parâmetros elétricos, mas também fotofísicos. A figura 11 demonstra as possíveis melhorias da deposição de camadas automontadas sobre filmes de perovskitas.

**Figura 11** - Mecanismos de melhor desempenho para filmes e dispositivos de células solares de perovskita com deposição de SAM



Fonte: Qiao; Zuo (2018)

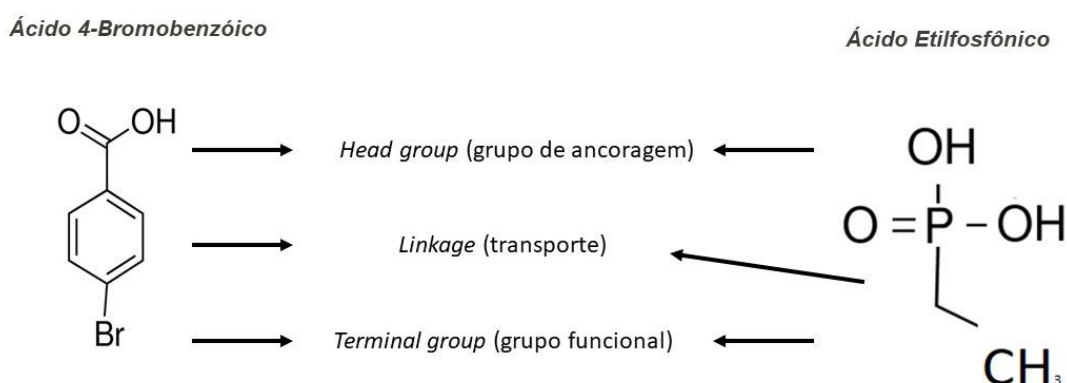
Segundo Qiao; Zuo (2018), a inserção das camadas automontadas pode trazer benefícios fotofísicos e elétricos para filmes e dispositivos à base de perovskitas, respectivamente. Com a inserção de grupos hidrofílicos, há a possibilidade de melhorar a robustez do filme em relação à umidade. A molhabilidade da superfície e a cristalinidade do filme depositado também podem ser aprimoradas ao utilizar SAM. Há a possibilidade de melhorar os níveis de energia entre as interfaces, assim como na passivação de estados de defeitos, o

que pode gerar um aumento na densidade de corrente e tensão de circuito aberto levando ao aumento na eficiência em dispositivos fotovoltaicos.

Essas melhorias estão reportadas na literatura por Han et al., 2019; Hou et al., 2018; Wang et al., 2017; Yang et al., 2017 e Zuo et al., 2015. No entanto, existem poucos relatos sobre a estabilidade desses dispositivos em condições realistas de operação (temperatura acompanhada pela incidência de luz). Neste trabalho, foi realizado um estudo baseado em testes de estabilidade de filmes e dispositivos (com estruturas invertidas e não invertidas), com e sem camadas automontadas, a uma temperatura de operação de 75 °C e incidência de luz contínua. Embora SAMs (EPA e BBA) tenham sido relatados antes, este estudo/pesquisa investiga sua estabilidade em muito mais detalhes e leva em consideração como as mudanças de estabilidade são impactadas pelas aplicações dos SAMs em configuração invertida ou não invertida.

Os grupos principais de SAMs podem ser silanos, amins, fosfonatos, carboxilatos, entre outros (Guan et al., 2019; Qiao e Zuo, 2018). Os compostos usados como SAMs neste trabalho, etilfosfônico ácido (EPA) e ácido 4-bromobenzóico (BBA), foram escolhidos porque são representativos desta classe de materiais. A figura 12 apresenta a estrutura dos SAMs.

**Figura 12** - Diagrama esquemático das camadas automontadas utilizadas neste trabalho.



**Fonte:** Próprio autor.

### 2.1.2 Trabalho em Atmosfera Aberta

A evolução dos valores de eficiência das tecnologias fotovoltaicas ocorre de forma vertiginosa, conforme visto na figura 3. Células solares de perovskitas apresentaram uma rápida evolução em um curto período de tempo, sendo que hoje competem com tecnologias já consolidadas em seu nicho mercadológico. No entanto, para que essa tecnologia efetivamente se torne uma realidade industrialmente viável, algumas demandas ainda precisam ser alcançadas, tal como a construção de módulos associados com uma boa longevidade e eficiência.

A compreensão dos processos fotofísicos que tornam as perovskitas tão eficientes na coleta e geração de portadores de carga elétrica evoluiu muito nas últimas décadas. O controle da morfologia dos filmes e dos procedimentos de produção, que proporcionaram uma minimização da densidade dos defeitos estruturais, foram avanços fundamentais para o aumento da eficiência dos dispositivos. No entanto, é necessário observar a arquitetura do dispositivo como um todo, bem como compreender e controlar todos os mecanismos que regem seu funcionamento, a fim de otimizar seu desempenho.

Geralmente, a estrutura de um dispositivo fotovoltaico à base de perovskita é composta, além da camada ativa de perovskita, por camadas transportadoras de cargas fotogeradas e eletrodos para a coleta de cargas. A estrutura pode ser invertida ou direta; no primeiro caso a camada de transporte de buraco (HTL – *hole transport layer*) é depositada antes da camada ativa, Sun et al. (2010), Xu et al. (2019), Zhang et al. (2019) e Zheng et al. (2020). Vários estudos apontam as vantagens da estrutura invertida, em especial aquela tendo o óxido de níquel ( $\text{NiO}_x$ ) como HTL. Os autores Habisreutinger et al. (2018), Liu et al. (2019) e Zhao et al. (2019) relatam uma histerese muito menor comumente observada em dispositivos com esta estrutura, quando comparada com dispositivos de estrutura direta, especialmente aqueles que contêm camada mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  como transportadora de elétrons (ETL – *electron transport layer*) e uma maior estabilidade do dispositivo. A estabilidade, mais especificamente a durabilidade ou vida útil do dispositivo, é um fator crucial para a sua consolidação tecnológica.

Dispositivos baseados em perovskitas são particularmente sensíveis à ação de agentes externos, como oxigênio, umidade relativa (RH), radiação ultravioleta e temperatura. Os materiais transportadores HTL e ETL e as perovskitas têm sido desenvolvidos ao longo dos últimos anos e se tornado mais robustos em relação a esses estressores como relata os trabalhos de Chi; Banerjee (2021), Kung et al. (2018) e Wang et al. (2017), bem como o uso de tratamentos interfaciais Anizelli et al. (2020), Uddin et al. (2019), Wang et al. (2021), Wu et al. (2019) e Zhang et al. (2018), de bloqueadores superficiais segundo os trabalhos de Anizelli et al. (2017) e Li et al. (2021), como encapsulantes ou camadas protetoras Alexandre et al. (2019), Karunakaran et al. (2021) e Zhang et al. (2021), para promover maior estabilidade a esses dispositivos. No entanto, devido à alta suscetibilidade de compostos de perovskitas à atmosfera ambiente (especialmente em altos valores de RH), os procedimentos para fabricação dos dispositivos são geralmente realizados em ambiente com atmosfera estritamente controlada, como *dry-box* ou *glovebox*. Embora tecnicamente viáveis, essas operações em ambientes controlados implicam altos custos de produção, o que as torna comercialmente pouco competitivas.

Neste sentido, vários trabalhos recentes têm proposto investigar formas de obter dispositivos eficientes e robustos a partir de um processo de fabricação que é realizado inteiramente – ou pelos menos parcialmente – em atmosfera ambiente, como demonstrado nos trabalhos de Angmo et al. (2021), Huang et al. (2016), Shi et al. (2019) e Zhou et al. (2019). Com essa perspectiva, também é necessário considerar os valores de umidade relativa que sejam compatíveis com um ambiente de trabalho saudável. Especialistas indicam que os níveis apropriados de RH para humanos estão entre 40 – 60%. Assim, um procedimento de fabricação de RH abaixo de 30% não seria aconselhável para uma linha de produção de atmosfera aberta. Além disso, Contreras-Bernal et. al. (2020) chamou a atenção para o fato de que o fator predominante na produção de filmes perovskita em ambiente aberto é a quantidade (por massa) de vapor de água no ambiente, tanto na elaboração de soluções precursoras quanto durante os processos de deposição e formação de filmes perovskita.

O objetivo do presente trabalho foi o de determinar um procedimento para a obtenção de dispositivos fotovoltaicos eficientes e robustos, baseados em perovskita, que fosse realizado inteiramente (a menos da última etapa envolvendo a

deposição do eletrodo metálico) em atmosfera aberta à temperatura ambiente e em umidade relativa de cerca de 50 %. Os dispositivos produzidos a partir desse procedimento mostraram eficiência e estabilidade razoáveis, demonstrando a eficácia do método proposto. Também foram identificadas as deficiências que limitaram o desempenho dos dispositivos, indicando as possibilidades de melhoria da produção, em ambiente aberto e úmido, de dispositivos fotovoltaicos eficientes e duráveis baseados em filmes finos da perovskita MAPbI<sub>3</sub>.

### 3 TRABALHO COM CAMADAS AUTOMONTADAS

#### 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e os métodos aplicados para a análise de fotodegradação do filme de estudo, o FMC, assim como a estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos.

##### 3.1.1 MATERIAIS

Iodeto de Césio (CsI), Brometo de Chumbo(II), Hexa-hidrato de nitrato de níquel(II), Batocuproína (BCP), Ácido 4-Bromobenzoíco (BBA) e Ácido Etilfosfônico (EPA) foram adquiridos da Sigma Andrich.

Iodeto de Metilamônio (MAI), Iodeto de Formamidínio (FAI), Iodeto de Chumbo (PbI<sub>2</sub>) e spiro-MeOTAD foram adquiridos da Lumtec.

Solução de óxido de estanho (IV), SnO<sub>2</sub>, 15% em dispersão coloidal em água foi adquirido da Alfa Easer e PC<sub>61</sub>BM foi obtido da Nano-C.

##### 3.1.2 MÉTODOS

###### 3.1.2.1 Procedimentos Para Limpeza Dos Substratos

Os substratos usados para a deposição dos filmes de perovskita foram lâminas de quartzo, assim como os vidros recobertos com filme de óxido de estanho e índio (ITO – área ativa de 0,07 cm<sup>2</sup>). Tais substratos foram limpos com água deionizada, acetona e álcool isopropílico (IPA), 5 minutos cada, em ultrassom e secados com fluxo de nitrogênio. Em seguida, foram colocados em um plasma de oxigênio durante 5 minutos. Os filmes foram depositados na *glovebox*, que proporcionou concentrações de H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> menores que 0,1 partes por milhão.

### 3.1.2.2 Procedimentos Para Produção Dos Filmes De SnO<sub>2</sub> E NiO<sub>x</sub>

1 mililitro da solução coloidal de dióxido de estanho foi reservado em um flaconete e agitado por um período de 24 horas antes de sua deposição.

182 miligramas de hexa-hidrato de nitrato de níquel(II) foram dissolvidos em 1 mililitro de etileno glicol e 60 microlitros de etilenodiamina em um flaconete e então agitado magneticamente por 3 horas a 70 °C antes de sua deposição.

### 3.1.2.3 Procedimentos Para Produção Dos Filmes De Camada Automontada

Ambas camadas automontadas foram preparadas sob a mesma condição experimental, ou seja, soluções dissolvidas em metanol com concentração de 0,5 mg.ml<sup>-1</sup>. Soluções foram agitadas então por um período de 24 horas antes de sua deposição.

### 3.1.2.4 Procedimentos Para Produção Dos Filmes De Cs<sub>0.1</sub>FA<sub>0.7</sub>MA<sub>0.2</sub>Pb(I<sub>5/6</sub>Br<sub>1/6</sub>)<sub>3</sub> – FMC

O nome FMC deriva de uma classe de perovskitas que utilizam uma mistura tripla de cátions, tais como: Césio (Cs), Metilamônio (MA) e Formamidínio (FA). Segundo os autores Saliba, Matisui e Seo, a adição de Cs nas misturas de MA/FA, contribuí para uma melhor cristalização, redução de impurezas e também de defeitos. Além disso, são mais robustas a sutis variações durante o processo de fabricação, permitindo assim, um avanço nos termos de reprodutibilidade (Saliba; Matsui; Seo, J. Y.; et al. (2016)).

A solução de perovskita foi preparada utilizando 26 miligramas de CsI, 32 miligramas de MAI, 92 miligramas de PbBr<sub>2</sub>, 121 miligramas de FAI e 346 miligramas de PbI<sub>2</sub>, todos solutos foram dissolvidos em 1 mililitro de N,N-dimetilformamida (DMF). A solução então foi transferida para *glovebox* onde foi agitada magneticamente sobre uma superfície pré-aquecida a 70 °C por 24 horas e então filtrada por um filtro de 0,45 micron antes de sua deposição.

### 3.1.2.5 Procedimentos Para Produção Dos Filmes De Spiro-OMeTAD E PC<sub>61</sub>BM/BCP

A solução de spiro-OMeTAD foi preparada da seguinte forma: em um flaconete foram aferidos 73 miligramas de spiro-OmeTAD dissolvidos em 1 mililitro de clorobenzeno. Em um segundo recipiente, foram mensurados 520 miligramas de sal de lítio bis-(trifluormetano) sulfonimida – LiFTSi, dissolvido em 1 mililitro de acetonitrila. E, por fim, foi reservado 1 mililitro de Tributílfosfina – TBP em outro frasco.

No flaconete que continha a solução de spiro-OmeTAD foram adicionados 18 microlitros da solução de LiFTSi acompanhado de 29 microlitros de TBP e então a solução foi agitada magneticamente por 24 horas.

20 miligramas de PC<sub>61</sub>BM foram dissolvidos em 1 mililitro de clorobenzeno em um flaconete, e 0,5 miligramas de BCP foram dissolvidos em 1 mililitro de etanol anidro. Ambas soluções foram agitadas por um período de 24 horas. A solução de PC<sub>61</sub>BM foi filtrada por um filtro de 0,45 micron antes de sua deposição.

### 3.1.3 Técnica De Deposição

#### 3.1.3.1 Deposição da Camada de SnO<sub>2</sub> E NiO<sub>x</sub>

Para a deposição da camada transportadora de elétrons, SnO<sub>2</sub>, 70 microlitros da solução foram dispersos sobre a superfície dos substratos e então feito o *spin coating* nas seguintes condições: 4000 rpm, 1000 rpm.s<sup>-1</sup> por 40 segundos. As amostras foram então levadas a uma placa aquecedora a 150 °C por 30 minutos. Após este procedimento foi dado um banho de plasma de oxigênio por 1 minuto.

A camada transportadora de buracos, NiO<sub>x</sub>, foi depositado também pela técnica de *spin coating* nas seguintes condições: 70 microlitros da solução foram despejados sobre a superfícies dos substratos e então rotacionados a 2000 rpm, 1000 rpm.s<sup>-1</sup> por 90 segundos. Amostras então foram levadas a uma placa aquecedora a 300 °C por 60 minutos.

Ambas deposições foram feitas em condições de atmosfera ambiente. 3.1.3.2 Deposição Das Camadas Automontadas

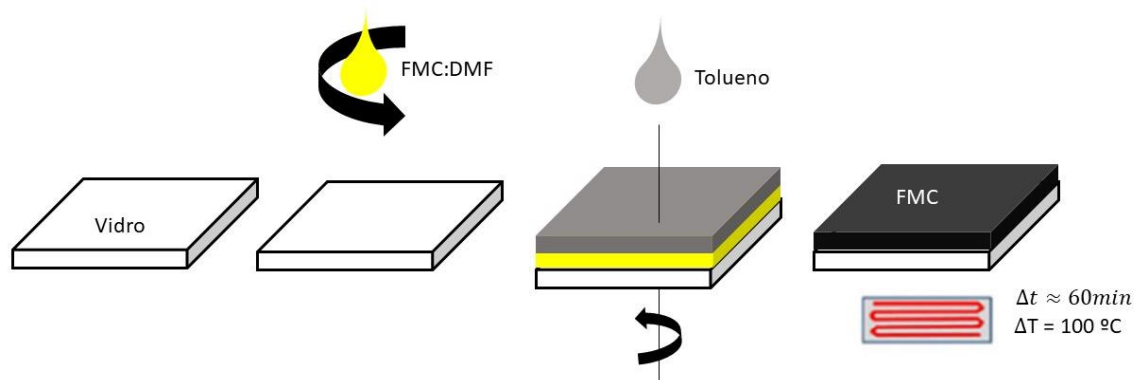
Ambas as camadas automontadas foram depositadas por *spin coating*, onde 90 microlitros de solução foram depositados sobre as camadas de SnO<sub>2</sub> e NiO<sub>x</sub>, cujo tempo de espera foi de 60 segundos e então rotacionados a 3000 rpm, 1500 rpm.s<sup>-1</sup> por 30 segundos. Amostras então foram levadas à placa aquecedora a uma temperatura de 120 °C por 15 minutos e então lavadas com metanol para remover as moléculas fisicamente não adsorvidas à superfície.

Os substratos foram então transferidos para a *glovebox* para a deposição da perovskita – FMC.

### 3.1.3.3 Deposição dos Filmes de FMC – Camada Ativa

A figura 13 demonstra a técnica de deposição via método antissolvente, que foi utilizada neste trabalho.

**Figura 13** – Técnica de deposição antissolvente.



**Fonte:** o próprio autor.

Este procedimento consiste em depositar a solução de perovskita sobre o vidro ou ITO. Através da técnica de *spin coating* foi depositado 80 microlitros de solução e então rotacionado com 4000 rpm, 2000 rpm.s<sup>-1</sup> por 20 segundos, e então, nos 5 segundos finais foram dispersos 90 microlitros de Tolueno sobre a solução de FMC:DMF. Na sequência, os substratos foram levados a uma placa

aquecedora a 100 °C por 60 minutos.

Após o annealing, substratos apenas com vidros estão preparados para ser, ou não, encapsulados. E os com ITO para a deposição da camada transportadora de elétron ou buraco dependendo da configuração do dispositivo.

Tal técnica oferece uma vantagem em relação às demais devido à facilidade para se obter o filme de perovskita, além do mesmo cobrir todo o substrato de uma forma mais uniforme e com uma cristalinidade melhor.

#### 3.1.3.4 Deposição da Camada Transportador de Buracos – Spiro-OmeTAD

A solução de Spiro-OmeTAD foi depositada pela técnica de *spin-coating*. Primeiramente a solução foi filtrada por um filtro de 0,45 micron e então, 80 microlitros foram depositados sobre o FMC e rotacionado por 30 segundos a 3000 rpm, 1500 rpm.s<sup>-1</sup>.

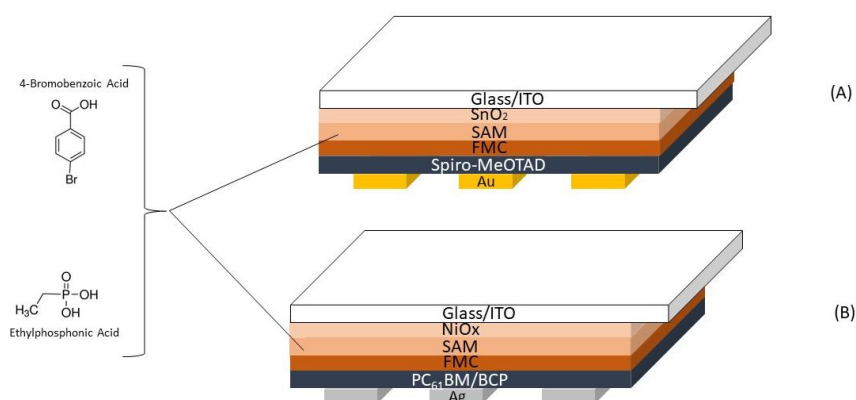
#### 3.1.3.5 Deposição da Camada Transportador de Elétrons – PC<sub>61</sub>BM/BCP

A solução de PC<sub>61</sub>BM foi depositada pela técnica de *spin-coating*. Primeiramente a solução foi filtrada por um filtro de 0,45 micron e então, 80 microlitros foram depositados sobre o FMC e rotacionado por 3000 rpm, 1500 rpm.s<sup>-1</sup> por 30 segundos.

Para a deposição da camada de BCP foi utilizado a mesma técnica como citado anteriormente, no entanto, substrato foi rotacionado por 6000 rpm, 3000 rpm.s<sup>-1</sup> por 15 segundos.

Substratos foram então transferidos para uma evaporadora onde 100 nm de ouro ou prata foram depositados dependendo da estrutura do dispositivo, de acordo com a figura 14.

**Figura 14** – Arquitetura dos dispositivos fotovoltaicos.



**Fonte:** o próprio autor.

### 3.1.4 Técnicas Experimentais

#### 3.1.4.1 Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com auxílio do software ImageJ.

#### 3.1.4.2 Medida de Difração de Raio-X

As medidas de difração de Raio-X foram coletadas com o difratômetro da marca *Panalytical Empyrean Powder* equipado com o detector *X'Celerator* usando a radiação Cu K<sub>α</sub> ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) operado em 30 kV e 20 mA.

#### 3.1.4.3 Absorbância

As medidas de absorbância UV-Vis foram realizadas com o espectrômetro USB-4000 da Ocean Optics, usando como fonte uma lâmpada de enxofre cuja intensidade era de  $100 \frac{mW}{cm^2}$ , calibrada utilizando uma célula de silício adquirida da RERA, Holanda. As medidas foram realizadas em temperatura de 75 °C e pressão ambiente.

Para os testes de estabilidade, os filmes foram submetidos à exposição da radiação da lâmpada de enxofre, e medidas de dose absorvidas foram feitas ao longo do tempo.

Para a degradação dos dispositivos, primeiramente foram caracterizados utilizando um simulador solar da Newport cuja intensidade era de  $100 \frac{mW}{cm^2}$ , calibrada com a mesma célula de silício citada anteriormente, e então levados para a *glovebox* e inseridos em uma câmara hermética com janela óptica preenchida com nitrogênio, após isso levados para degradar sob a irradiação da lâmpada de enxofre, quando medidas de curva IxV foram tomadas ao longo do tempo de irradiação.

#### 3.1.4.4 Estado de Degradação da Absorção – *Absorption Degradation State*

Para quantificar e avaliar a degradação das propriedades de absorção óptica dos filmes de perovskita, foi feito o cálculo do estado de degradação da absorção, do inglês *Absorption Degradation State* (ADS), que representa a razão entre o número de fótons do espectro solar (AM 1.5 G) pelo de fótons absorvidos pela amostra, como proposto por Misra et al. (2015). Tal cálculo é efetuado através da equação 1.

$$N_{Total}^t = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} N_0(\lambda)(1 - 10^{-A_t(\lambda)}) \quad (1)$$

Nesta equação,  $N_{Total}^t$  fornece o número total de fótons solares absorvidos;  $N_0(\lambda)$  é o fluxo de fótons incidentes no comprimento de onda  $\lambda$ ; e  $A_t(\lambda)$  é a medida da absorbância em função do comprimento de onda  $\lambda$ , em um determinado tempo  $t$ . Os índices na somatória  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  representam o intervalo das medidas, que no caso foram escolhidos como 400 nm e 900 nm, respectivamente. Através da equação 1, é possível obter a medida de ADS, ou seja, a razão entre  $N_{Total}^t$  por  $N_{Total}^0$  para fornecer a relação indicada como estado de degradação por absorção.

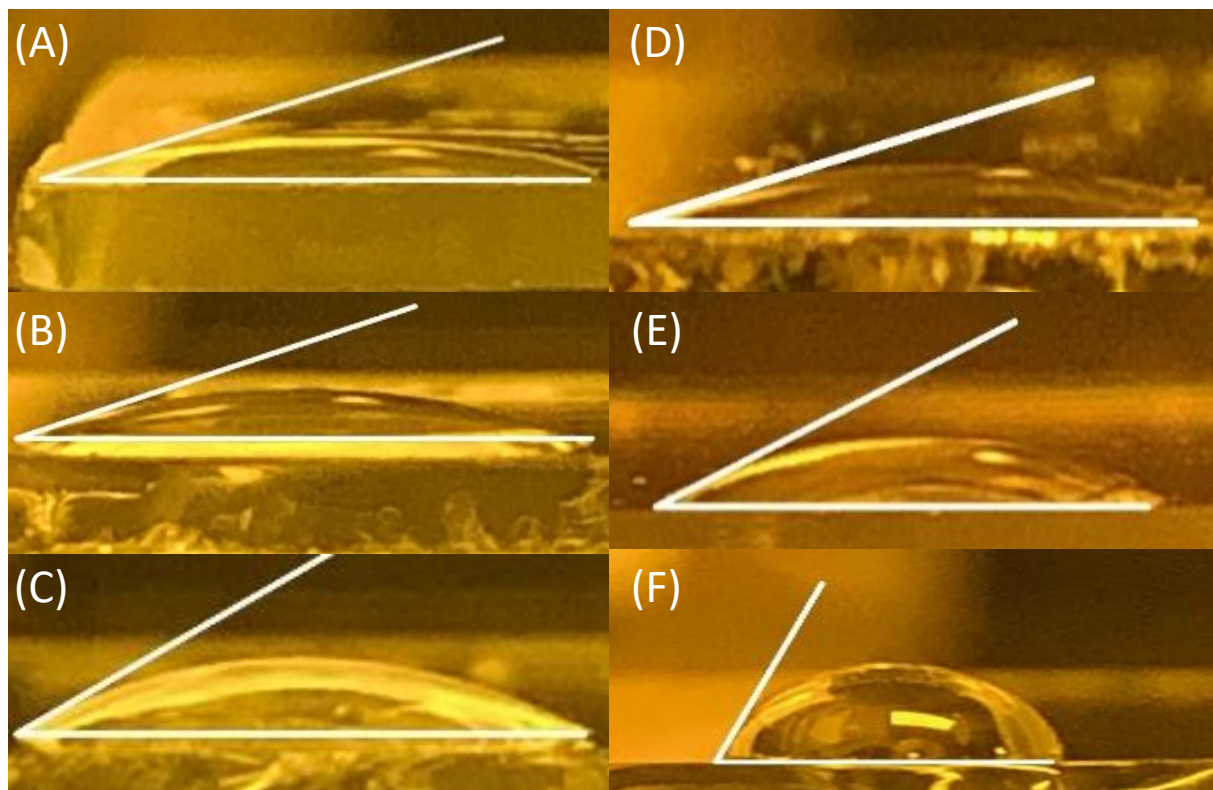
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através das técnicas citadas no capítulo anterior, bem como uma discussão a respeito desses resultados, visando à investigação dos processos que levam à fotodegradação dos filmes e dispositivos baseados na perovskita FMC e a influência das camadas automontadas sobre esses processos.

### 4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ao considerar a estrutura química do grupo principal-espaçador-terminal nos compostos das camadas automontadas, espera-se que uma forte ligação química entra a superfície de MOx e o grupo principal seja formada (Bauer et al. (2013)). No entanto, é o grupo terminal que pode alterar as propriedades da superfície. Medidas de ângulo de contato foram empregadas para avaliar as mudanças na superfície de MOx devido à deposição de SAMs. Os resultados dessas medições são mostrados na figura 15 e na tabela 1.

**Figura 15** – Ângulos de contato sobre as superfícies. (A) SnO<sub>2</sub>. (B) SnO<sub>2</sub>/Ácido Etilfosfônico, (C) SnO<sub>2</sub>/Ácido 4-Bromobenzóico, (D) NiO<sub>x</sub>, (E) NiO<sub>x</sub>/Ácido Etilfosfônico e (F) NiO<sub>x</sub>/Ácido 4-Bromobenzóico.



**Fonte:** o próprio autor.

**Tabela 1** – Ângulo de contato da gota d'água em superfícies de óxidos metálicos não funcionalizados e funcionalizados.

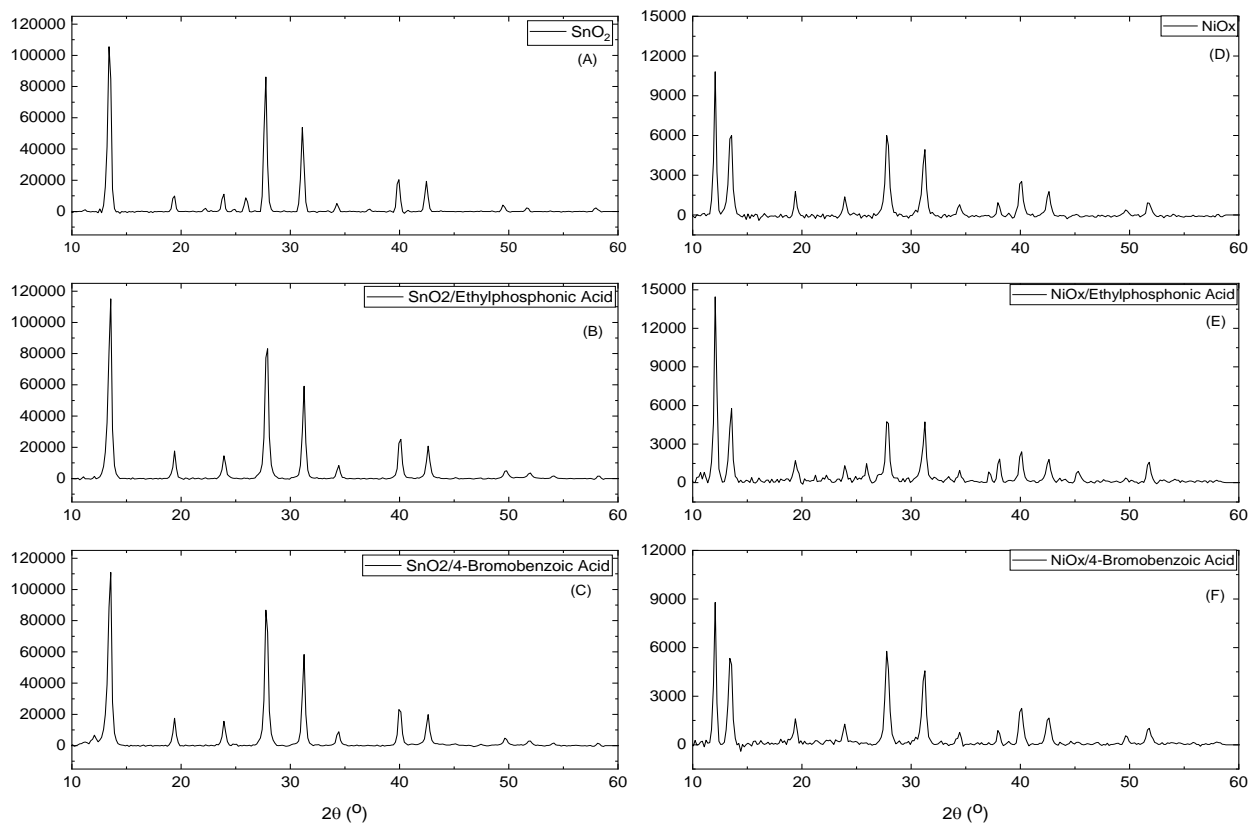
Dispositivo não invertido	Ângulo (°)	Dispositivos Invertido	Ângulo (°)
SnO <sub>2</sub>	17	NiO <sub>x</sub>	14
SnO <sub>2</sub> /Ácido Etilfosfônico (EPA)	19	NiO <sub>x</sub> / Ácido Etilfosfônico (EPA)	27
SnO <sub>2</sub> /4-Ácido Bromobenzóico (BBA)	30	NiO <sub>x</sub> /4-Ácido Bromobenzóico (BBA)	68

**Fonte:** o próprio autor.

As mudanças mais significativas no ângulo de contato ocorreram com a deposição de BBA, que cria um aumento de aproximadamente 2 e 5 vezes no ângulo de contato para filmes de SnO<sub>2</sub> e NiOx tratados com BBA, respectivamente.

Os filmes de perovskita (FMC) foram depositados sobre MOx sem e com camadas automontadas. As difratometrias de raios-X foram realizadas nesses filmes logo após serem depositados. Os difratogramas são mostrados na figura 15. A posição  $2\theta$  dos principais picos observados nesses difratogramas são as posições relatadas na literatura para a estrutura cristalina do FMC (Shukla et al. (2017)). Da figura 15 (a) – (c), é evidente que com a inclusão das SAMs sobre a superfície de SnO<sub>2</sub>, houve um aumento na intensidade do pico relacionado ao FMC (14,7°), o que é indicativo de melhor cristalização da perovskita quando depositados em superfícies de MOx funcionalizadas. No entanto, o mesmo não foi observado para filmes de FMC depositados em NiOx (figura 2 (d) – (f)). Nestes casos, um pico é posicionado a 12,6°, o que é uma característica do composto de Pbl<sub>2</sub> residual. Isso indica que há uma segregação desse constituinte nos filmes de FMC depositado sobre NiOx, levando à formação de agregados de Pbl<sub>2</sub> além da mistura homogênea de FMC. Em adição, a FWHM dos picos de FMC depositados em NiOx é ligeiramente maior do que aqueles depositados em SnO<sub>2</sub>, indicando que os cristais de perovskitas são menores no NiOx (Islam et al. (2017)).

**Figura 16** – Difratomogramas de filmes de FMC depositados em superfícies MOx não funcionalizadas e funcionalizadas. (A) SnO<sub>2</sub>. (B) SnO<sub>2</sub>/Ácido Etilfosfônico, (C) SnO<sub>2</sub>/Ácido 4-Bromobenzóico, (D) NiOx, (E) NiOx/Ácido Etilfosfônico e (F) NiOx/Ácido 4-Bromobenzóico.



**Fonte:** o próprio autor.

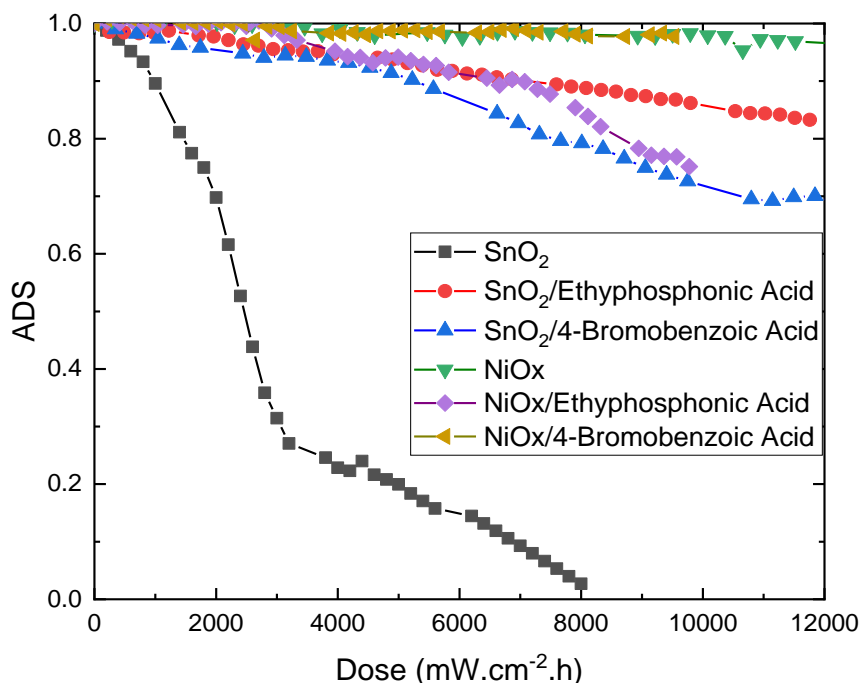
Os estudos iniciais foram conduzidos para verificar como a absorção muda em função do tempo durante a imersão na luz. Portanto, filmes foram depositados e expostos a intensidade solar de 1 Sol de irradiação sob uma lâmpada de plasma de enxofre, a fim de estudar a evolução de sua absorbância óptica em função do tempo de fotoirradiação.

Essas medições foram realizadas em atmosfera ambiente. A temperatura medida da superfície da amostra durante os testes foi de 75 °C. A partir dessas medições, um parâmetro denominado Estado de Degradação de Absorção (ADS) foi calculado, conforme discutido no capítulo anterior (Misra et al. (2015)). O ADS em função do tempo de irradiação representa a cinética de degradação das propriedades ópticas dos filmes.

A figura 17 mostra as mudanças dos ADS dos filmes em função da dose de fotoirradiação acumulada. Com base nos dados desta figura, fica evidente que os filmes de FMC depositados em NiOx são mais estáveis, embora a funcionalização com SAMs não altere significativamente esse comportamento. A razão para esta estabilidade melhorada de filmes de FMC depositados em NiOx pode estar relacionada à presença de cristais de  $\text{PbI}_2$  encontrados por medições de DRX. Melvin et al. (2018) relatou recentemente que esses cristais de  $\text{PbI}_2$  podem atuar como um filtro para radiação UV em filmes de perovskitas (Liu et al. (2019) e Melvin et al. (2018)). Portanto, é provável que o  $\text{PbI}_2$  esteja contribuindo para a menor incidência de radiação UV em filmes depositados sobre NiOx, reduzindo assim a degradação.

Em contraste com os filmes depositados sobre NiOx, os filmes depositados sobre  $\text{SnO}_2$  exibem uma perda relativamente rápida de suas propriedades de absorção de luz. No entanto, ao funcionalizar a superfície com SAM, a estabilidade é muito melhorada; EPA sendo o mais eficaz dos dois SAMs, neste caso. Esses resultados indicam que a incorporação de SAMs na interface MOx/perovskita pode ser benéfica para a longevidade de dispositivos com FMC como camada ativa.

**Figura 17** - ADS dos filmes FMC em função da dose acumulada de irradiação da lâmpada de enxofre.

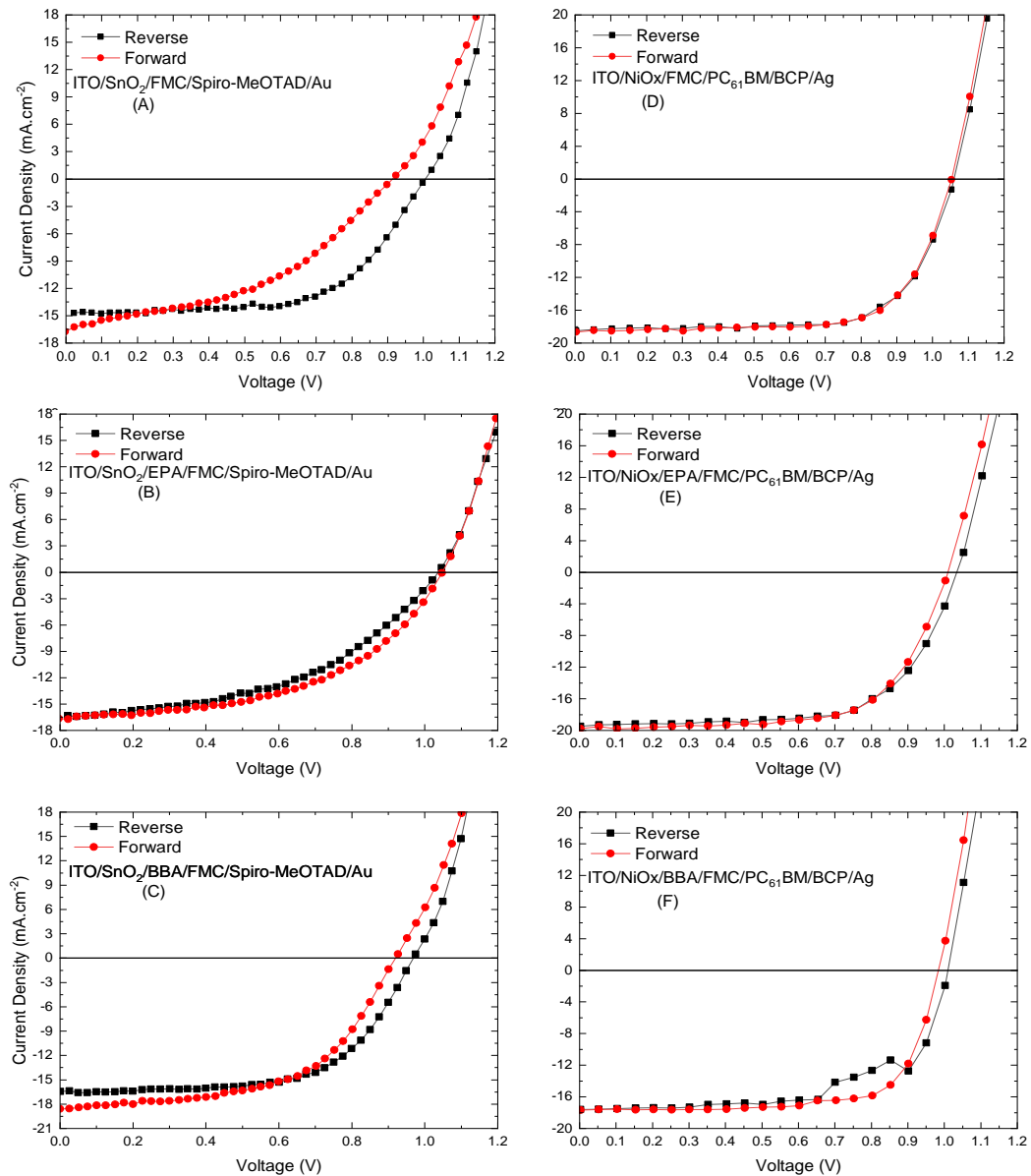


**Fonte:** o próprio autor.

Célula solares com configuração não invertida (com SnO<sub>2</sub> como ETL) e invertida (com NiOx como HTL) foram fabricadas para testar o desempenho e estabilidade do dispositivo e a influência da funcionalização com SAMs. A figura 18 mostra as curvas JxV características desses dispositivos. É evidente que existe uma histerese mais forte para dispositivos com SnO<sub>2</sub> e que a funcionalização com SAMs levou a uma diminuição significativa deste efeito. Tal histerese não ocorre em dispositivos de estrutura invertida que empregaram NiOx como HTL, o que concorda com publicações anteriores (Wang et al. (2017)). Assim, fica comprovado que o uso de SAMs em dispositivos planares tendo SnO<sub>2</sub> como ETL é um mecanismo eficaz para minimizar a histerese, algo comum entre os dispositivos fotovoltaicos à base de perovskitas uma vez que apresentam grande mobilidade iônica e há várias causas para tal efeito, tais como: uma grande densidade de defeitos próximo às interfaces com camadas adjacentes, polarização lenta do material devido ao movimento ou mudanças na configuração dos domínios e migração auxiliada por vacância de íons através do filme. (Snaith et al. (2014), Yang et al. (2015) e Richardson et al. (2016)).

A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros elétricos extraídos das curvas  $J \times V$  mostradas na figura 18. Para as estruturas não invertidas, o EPA leva uma melhoria no Voc, enquanto o BBA produziu melhor fator de preenchimento e eficiência quando comparado ao dispositivo com EPA. Em contrapartida, pode-se observar uma ligeira melhora nos valores de densidade de corrente com a funcionalização do EPA no dispositivo de estrutura invertida. Apesar dessas mudanças, pode-se observar que, tanto na estrutura não invertida quanto na invertida, a funcionalização da superfície de MOx não levou a valores substancialmente melhores de PCE nos dispositivos. No entanto, um efeito significativamente benéfico na estabilidade do dispositivo pode ser observado, como será mostrado a seguir.

**Figura 18** - Curva JV para dispositivo com configuração planar não invertida e invertida. (A) SnO<sub>2</sub>/FMC, (B) SnO<sub>2</sub>/Ácido Etilfosfônico/FMC, (C) SnO<sub>2</sub>/Ácido 4-Bromobenzóico/FMC, (D) NiO<sub>x</sub>/FMC, (E) NiO<sub>x</sub>/Ácido Etilfosfônico/FMC, (F) NiO<sub>x</sub>/Ácido 4- Bromobenzoico.



Fonte: o próprio autor.

**Tabela 2** - Parâmetros elétricos extraídos das curvas JxV dos dispositivos, nas direções de varredura invertida e direta, conforme Figura 17. Dispositivo campeão dentre os 5 testados.

SnO <sub>2</sub> (estrutura não invertida)						
	Sem SAM		Ácido Etilfosfônico		4-Ácido Bromobenzoico	
	Invertida	Direta	Invertida	Direta	Invertida	Direta
Voc (V)	0.99	0.91	1.03	1.06	0.96	0.91
Jsc (mA.cm <sup>-2</sup> )	14.7	16.7	16.7	16.5	16.4	18.6
FF (%)	61	42	46	50	63	55
PCE (%)	10.3	6.4	7.9	8.7	9.9	9.3

NiO <sub>x</sub> (estrutura invertida)						
	Sem SAM		Ácido Etilfosfônico		4-Ácido Bromobenzoico	
	Invertido	Direito	Invertido	Direito	Invertido	Direito
Voc (V)	1.06	1.05	1.03	1.01	1.01	0.99
Jsc (mA.cm <sup>-2</sup> )	18.5	18.5	19.5	19.8	17.6	17.7
FF (%)	67	70	65	64	66	72
PCE (%)	13.1	13.6	13.0	12.9	11.8	12.6

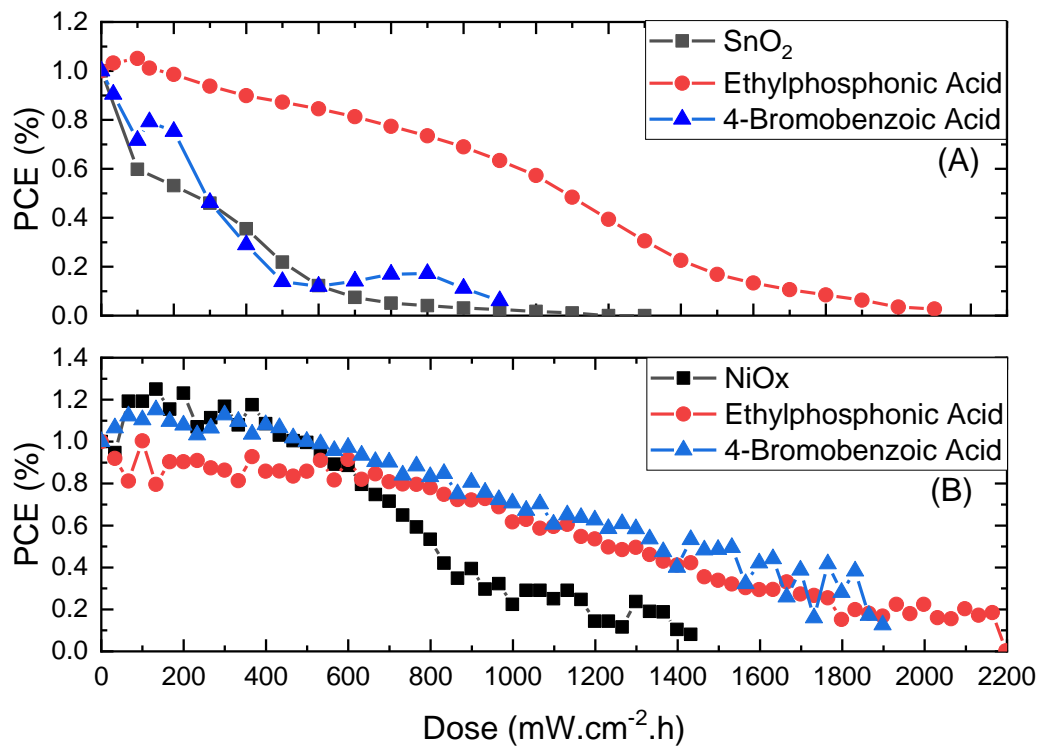
**Fonte:** o próprio autor.

Após a caracterização elétrica, a estabilidade foi estudada de acordo com o protocolo ISOS-L-2 (David et al. (2019), Khenkin et al. (2020)) em uma câmara de atmosfera inerte com irradiação de plasma de enxofre. Curvas J-V foram coletadas periodicamente ao longo do tempo de exposição à luz, a fim de acompanhar a evolução dos parâmetros elétricos dos dispositivos. A evolução da eficiência dos dispositivos em função da dose de fotoirradiação é apresentada na figura 19. Pode-se observar claramente que o uso de SAMs leva a uma melhor estabilidade, principalmente em dispositivos não invertidos utilizando SnO<sub>2</sub> como ETL e EPA como SAM. A figura 20 mostra a dependência dos parâmetros Voc, Jsc e FF em função da dose de irradiação. É evidente que a diminuição da eficiência foi predominantemente determinada pelo decréscimo da densidade de corrente com o tempo de fotoirradiação.

Com base nos dados da medição do ângulo de contato, a funcionalização da superfície do filme de SnO<sub>2</sub> com EPA teve muito pouco efeito, vide tabela 1. No entanto, os estudos de estabilidade mostram que a inclusão de EPA na interface SnO<sub>2</sub>/FMC tem um efeito positivo significativo sobre a estabilidade. Para NiOx, o maior ângulo de contato foi observado após a funcionalização com a camada BBA, e o dispositivo invertido com esta interface funcionalizada apresentou melhor estabilidade em comparação com o dispositivo de interface não funcionalizada. Tais resultados mostram que a estabilidade do filme de perovskita e do dispositivo não parece estar correlacionada com o grau de hidrofobicidade da superfície de MOx.

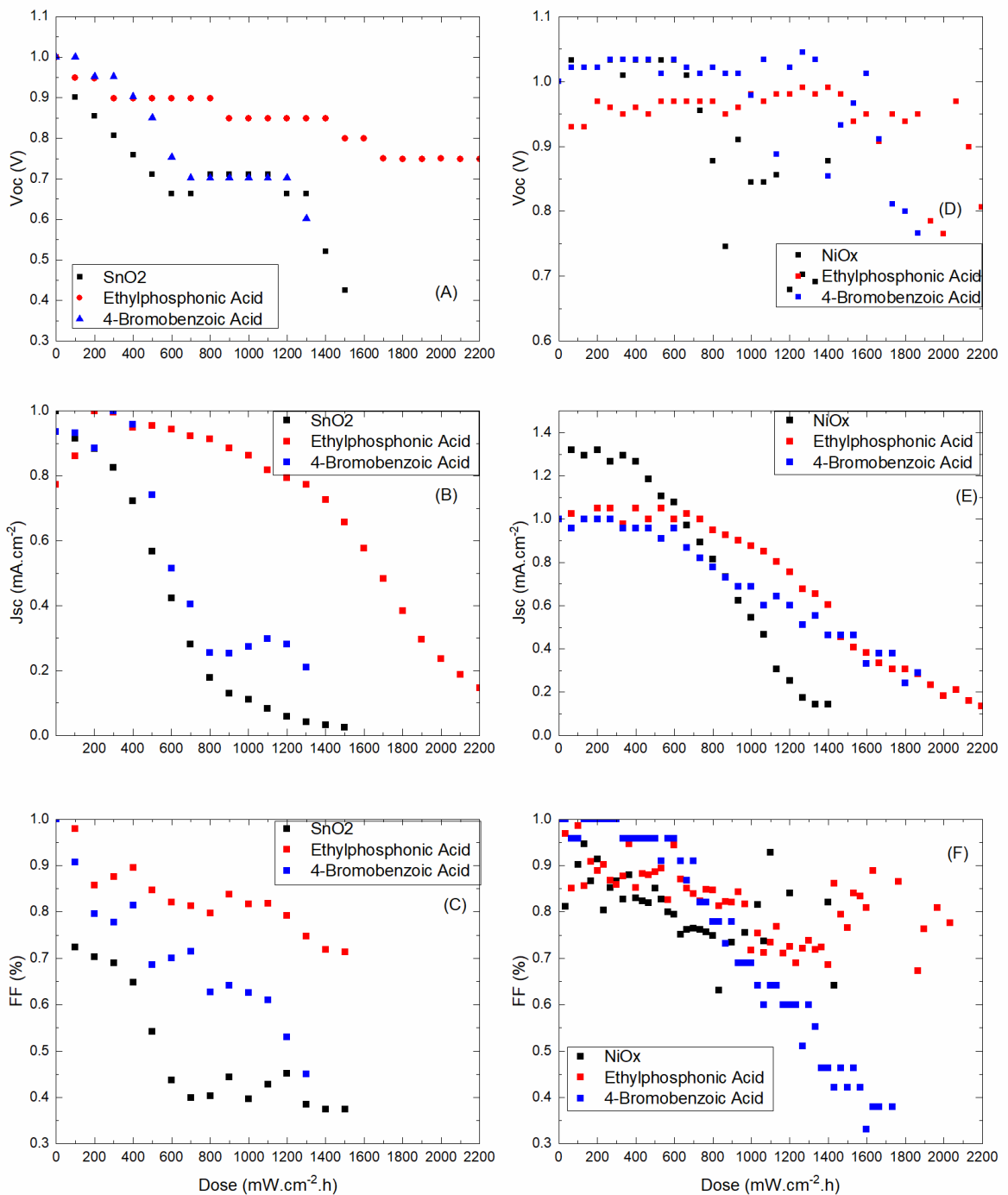
Wang et al. (2017) também observaram que os dispositivos com BBA apresentaram melhora moderada na estabilidade dos dispositivos de estrutura invertida quando testados no escuro. Em outro trabalho, o uso de ácidos fosfônicos como SAM em dispositivos que empregam SnO<sub>2</sub> como ETL proporcionou uma diminuição da histerese e um aumento significativo na longevidade do dispositivo como relatado por Weerasinghe et al. (2015), em concordância com os resultados obtidos no presente trabalho, como mostra a figura 19. Relatos recentes mostram que vários efeitos podem surgir da interação entre os filmes de perovskitas e diferentes grupos funcionais de SAMs sobre os quais os filmes são depositados. Esses efeitos incluem cristalização de filme aprimorada (Hou et al. (2018)), passivação de defeitos (Guan et al. (2019)), aumento das propriedades de transporte de carga através da interface (Zuo et al. (2017)) e melhor alinhamento entre os níveis de energia dos materiais MOx e perovskita (Wu et al. (2019)).

**Figura 19** - Comparação entre as eficiências normalizadas dos dispositivos em função do tempo de irradiação. (A) quadrados: SnO<sub>2</sub>/FMC, círculos: SnO<sub>2</sub>/Ácido Etilfosfônico/FMC e triângulos: SnO<sub>2</sub>/4-Ácido Bromobenzoico/FMC (B) quadrados: NiOx/FMC, círculos: NiOx/Ácido Etilfosfônico/FMC e triângulos: NiOx/Ácido 4-Bromobenzoico/FMC.



Fonte: o próprio autor.

**Figura 20** – Dependência dos fatores de Voc, Jsc e FF em função da dose de irradiação. (A) Voc – quadrados: SnO<sub>2</sub>/FMC círculos: SnO<sub>2</sub>/Ácido Etilfosfônico/FMC e triângulos: SnO<sub>2</sub>/Ácido 4-Bromobenzoico/FMC (B) Jsc SnO<sub>2</sub>/FMC, círculos: SnO<sub>2</sub>/Ácido Etilfosfônico e triângulos: SnO<sub>2</sub>/Ácido 4-Bromobenzoico. (C) FF – quadrados: SnO<sub>2</sub>/FMC, círculos: SnO<sub>2</sub>/Ácido Etilfosfônico e triângulos: SnO<sub>2</sub>/Ácido 4-Bromobenzoico. (D) Voc – quadrados: NiOx/FMC, círculos: NiOx/Ácido Etilfosfônico/FMC e triângulos: NiOx/Ácido 4-Bromobenzoico/FMC, (E) Jsc – quadrados: NiOx/FMC, círculos: NiOx/Ácido Etilfosfônico/FMC e triângulos: NiOx/Ácido 4-Bromobenzoico/FMC, (F) FF – quadrados: NiOx/FMC, círculos: NiOx/Ácido Etilfosfônico/FMC e triângulos: NiOx/Ácido 4-Bromobenzoico/FMC.



Fonte: o próprio autor.

A tabela 3 contém os valores de T80% e T50% dos dispositivos obtidos a partir dos dados da figura 19. Com base nos dados da tabela, a eficácia do emprego dos SAMs é bastante aparente. No entanto, os valores de T50% foram limitados a cerca de 13 horas nos melhores casos, que são relativamente baixos em comparação ao valores relatados anteriormente por Islam et al. (2017). Entretanto, nesta análise é necessário considerar que os testes de estabilidade foram realizados sob iluminação de plasma de enxofre e postos em uma câmara selada com atmosfera de nitrogênio simulando uma encapsulação. Tal lâmpada é especificada para Classe A, portanto, possui luz ultravioleta. Além disso, a temperatura da amostra era cerca de 75 °C. Nessas condições, as camadas orgânicas (Spiro-meOTAD no caso da estrutura não invertida, PCBM/BCP no caso da estrutura invertida), em contato com os eletrodos metálicos, podem sofrer degradação rápida de suas propriedades eletrônicas, como visto por Brinkmann et al. (2017), Mesquita et al. (2019) e Weerasinghe et al. (2015), afetando irreversivelmente os parâmetros elétricos dos dispositivos.

**Tabela 3** - Fatores T80% e T50% para os dispositivos analisados neste trabalho.

	SnO <sub>2</sub>			NiO <sub>x</sub>		
	Sem SAM	Ácido Etilfosfônico	4-Ácido Bromobenzoico	Sem SAM	Ácido Etilfosfônico	4-Ácido Bromobenzoico
T <sub>80%</sub>	0.4	7.0	2	6.3	7.1	8.3
T <sub>50%</sub>	2.5	13.0	3.5	8.0	12.3	13.2

**Fonte:** o próprio autor

Como se mostra que a inclusão de SAMs aumenta a estabilidade dos filmes de FMC contra os efeitos da fotoirradiação, há uma clara correlação entre a estabilidade e a estrutura molecular do SAM aplicado. O filme de FMC depositado sobre o SnO<sub>2</sub> funcionalizado com EPA teve a sua absorvância preservada por um maior tempo de irradiação quando comparado com o filme depositado sobre SnO<sub>2</sub> não funcionalizado. Ao mesmo tempo, o dispositivo que possui SnO<sub>2</sub> funcionalizado com EPA como ETL teve maior longevidade quando

comparado ao dispositivo que utilizou SnO<sub>2</sub> não funcionalizado. Da mesma forma, tanto o filme quanto o dispositivo que utilizou NiOx funcionalizado com BBA foram os mais estáveis entre aqueles com NiOx com HTL. Assim, pode-se dizer que uma correspondência adequada entre o grupo de ancoragem e a superfície MOx, por um lado, e entre o grupo funcional e a camada de perovskita, por outro lado, é uma estratégia de engenharia interfacial valiosa que produzirá melhorias significativas no desempenho de dispositivos fotovoltaicos.

Pode-se notar, a partir dos valores de T80% e T50% relatados na tabela 3, que os efeitos benéficos na durabilidade fornecidos pelo SAMs na interface de MO/Perovskita mostraram-se ser limitados. Isso provavelmente está relacionado à deterioração das camadas orgânicas empregadas na outra interface, ou seja, aquelas em contato com o eletrodo metálico. O estresse térmico a que os dispositivos foram submetidos durante o teste de estabilidade, combinado com a incidência da radiação UV, pode ter levado a esta deterioração relativamente rápida. Danos irreversíveis às propriedades dessas camadas, como a desdopagem da camada de Spiro-meOTAD (para dispositivos de estrutura direta) e a difusão de Ag na camada de PCBM/BCP (no caso de dispositivos de estrutura invertida) foram relatado para dispositivos contendo essas camadas orgânicas quando expostas à radiação UV e submetidos a altas temperaturas como visto por Farooq et al. (2018) e Wang et al. (2017). Assim, pode-se inferir que, para tempos de irradiação menores que 13 horas, a durabilidades dos dispositivos avaliados no presente trabalho foi limitada pela deterioração da interface envolvendo os filmes de MO. Porém, para tempos superiores a 13 horas, o fator limitante para a longevidade do dispositivo foi a degradação das camadas orgânicas utilizadas como HTL (Spiro-meOTAD) e ETL (PCBM/BCP) em estruturas diretas e invertidas, respectivamente. Essa degradação foi acelerada devido às condições (altas temperaturas combinadas com os efeitos deletérios da radiação ultravioleta emitida pela lâmpada de enxofre) a que os dispositivos foram submetidos durante os testes de estabilidade.

## **5 MATERIAIS E MÉTODOS – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS DISPOSITIVOS BASEADOS NOS FILMES DE MAPbI<sub>3</sub> DEPOSITADOS EM ATMOSFERA AMBIENTE**

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e os métodos aplicados para a análise de fotodegradação do filme de estudo, o MAPbI<sub>3</sub>, assim como a estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos.

### **5.1. MATERIAIS**

Tetra-Hidrato de Acetato de Níquel (II), Iodeto de Metilamônio, Iodeto de Chumbo(II) foram adquiridos da Sigma Aldrich. PC<sub>71</sub>BM foi adquirido da Lumtec.

#### **5.1.2 MÉTODOS**

##### **5.1.2.1 Procedimentos Para Limpeza Dos Substratos**

Os substratos usados para a deposição dos filmes de MAPbI<sub>3</sub> foram lâminas de quartzo, assim como os vidros recobertos com óxido de estanho e índio (ITO) para a fabricação dos dispositivos, foram limpos com água deionizada, acetona e álcool isopropílico (IPA), 5 minutos cada, em ultrassom e secados com fluxo de nitrogênio. Em seguida, foram colocados em um banho de UV durante 30 minutos.

##### **5.1.2.2 Procedimentos Para Produção Dos Filmes De NiO<sub>x</sub>**

55 mg de Acetato De Níquel (II) Tetahidrato foram dissolvidos na proporção de 1 ml para 12 µl de 2-Metoxietanol: Etanolamina, reservados em um flaconete e agitados por um período de 24 horas antes de sua deposição.

##### **5.1.2.3 Procedimentos Para Produção Dos Filmes De MAPbI<sub>3</sub>**

A solução de perovskita foi preparada utilizando 576 mg de Iodeto

de Chumbo (II) e 199 mg de Iodeto de Metilamônio, dissolvidos em uma proporção de volume de 0,8 ml de DMF para 0,2 ml de DMSO. A solução foi agitada durante um período de 24 horas a 70 °C.

#### 5.1.2.4 Procedimentos Para Produção Dos Filmes PC<sub>71</sub>BM

20 mg de PC<sub>71</sub>BM foram dissolvidas em 1 ml de clorobenzeno em um flaconete, e agitadas por um período de 24 horas.

#### 5.1.3 Técnica De Deposição

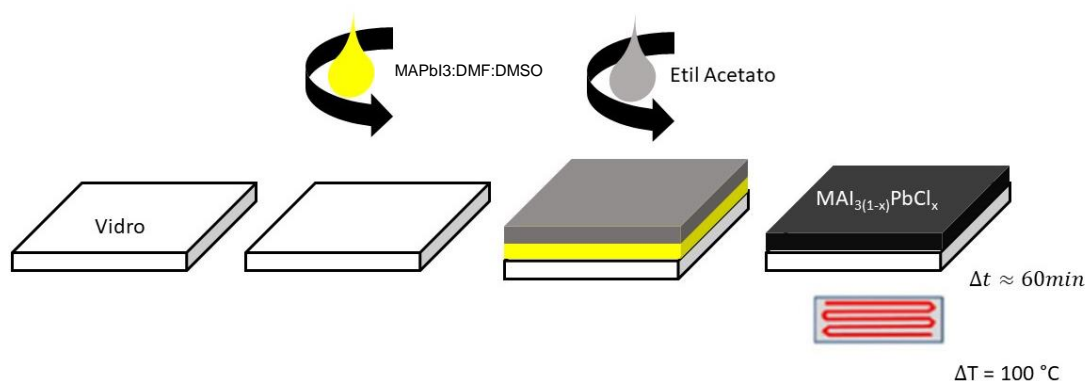
##### 5.1.3.1 Deposição da Camada de NiO<sub>x</sub>

A camada transportadora de buracos, NiO<sub>x</sub>, foi depositado também pela técnica de *spin coating* nas seguintes condições: 70 microlitros da solução foram despejados sobre a superfície dos substratos e então rotacionados a 3500 rpm, 2000 rpm.s<sup>-1</sup> por 30 segundos, em atmosfera aberta. Amostras então foram levadas à uma placa aquecedora a 250 °C por 60 minutos e então resfriada a temperatura ambiente antes da deposição do filme de perovskita.

##### 5.1.3.2 Deposição dos Filmes de MAPbI<sub>3</sub> – Camada Ativa

A figura 21 demonstra a técnica de deposição via método anti-solvente, que foi utilizada neste trabalho.

**Figura 21** – Técnica de deposição antissolvente.



**Fonte:** o próprio autor.

Este procedimento consiste em depositar a solução de perovskita sobre o vidro ou ITO. Através da técnica de *spin coating* foi depositado 70 microlitros de solução e então rotacionado por 4000 rpm, 2000 rpm.s<sup>-1</sup> por 20 segundos, sendo que nos 5 segundos iniciais foram dispersos 320 microlitros de Acetato de Etila sobre o substrato em rotação. Depois os substratos foram levados à uma placa aquecedora a 100 °C para a evaporação do solvente por 10 minutos.

#### 5.1.3.3 Deposição da Camada Transportador de Elétrons – PC<sub>71</sub>BM

A solução de PC<sub>71</sub>BM foi depositada pela técnica de *spin-coating*. 80 microlitros foram depositados sobre o filme de Perovskita rotacionado por 2000 rpm, 1000 rpm.s<sup>-1</sup> por 30 segundos.

#### 5.1.4 Técnicas Experimentais

##### 5.1.4.1 Medida de Difração de Raios-X

As medidas de difração de Raios X foram realizadas no laboratório de análise por técnica de Raios X (LARX que pertence aos laboratórios multiusuário da UEL) e coletadas com auxílio do difratômetro da marca *Panalytical X'Pert MPD PRO Powder diffractometer* equipado com o detector *X'Celerator* usando a radiação Cu Kα (λ = 1,5405 Å) operado por 40 kV e 30 mA.

#### 5.1.4.2 Absorbância

As medidas de absorbância UV-Vis foram realizadas com o espectrômetro USB-4000 da *Ocean Optics*, usando uma lâmpada de Deutério-Halogênio DT-Mini-2-GS como fonte de luz.

#### 5.1.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura Philips - FEI Quanta 200, com energia de feixe de 28 KeV em modo eletrônico secundário.

#### 5.1.4.4 Caracterizações Elétricas

Caracterizações elétricas foram realizadas através do uso da fonte-medidor Keithley 4200, com os dispositivos sendo iluminados com um simulador solar calibrado com AM 1.5G da Abet Technologies, modelo 10500.

Todas as medidas de caracterização foram realizadas em atmosfera ambiente.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através das técnicas citadas no capítulo anterior, bem como uma discussão a respeito desses resultados, visando à investigação dos processos que levam à fotodegradação dos filmes e dispositivos de perovskita.

### 6.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 6.1.1 Procedimento Para Deposição Dos Filmes De $\text{MAPbI}_3$ Em Atmosfera Ambiente

A formação de filmes de perovskita com baixa densidade de defeitos é essencial para o bom funcionamento de dispositivos fotovoltaicos que empregam esses filmes como camada ativa. É bastante conhecido da literatura que a presença de oxigênio e umidade atmosférica são fatores que interferem sensivelmente o processo de formação de filmes de perovskita. Assim, uma grande parcela dos relatos científicos sobre fabricação de dispositivos diz respeito à produção em atmosfera controlada, com os procedimentos sendo realizados dentro de glovebox.

No entanto, o processo de fabricação de dispositivos em atmosfera ambiente é crucial para a comercialização em larga escala desta tecnologia fotovoltaica, como apontado por Huang et al. (2016). Portanto, diversas publicações recentes procuram formas e procedimentos de deposição que produzam filmes de boa qualidade mesmo em atmosfera aberta e na presença de umidade do ar relativamente alta segundo os trabalhos de Angmo et al. (2021), Zhou et al. (2019) e Shi et al. (2019). Para este fim, o método *one-step* com uso de antissolvente parece ser o mais adequado. Neste método, os precursores da perovskita são previamente misturados e agitados para dissolução adequada em um solvente comum a estes compostos, e, durante o processo de deposição (por exemplo, ao longo do tempo de rotação do spinner na deposição por *spin-coating*), sobre a solução precursora já dispersada no substrato, é despejada uma certa quantidade de algum líquido que

não dissolve o composto de perovskita (daí o termo antissolvente), mas que afeta de alguma forma o processo de formação do filme.

Diversos destes antissolventes já foram utilizados com relativo sucesso, como Ghosh et al. (2020) utilizou dietil éter, Li et al. (2019) clorobenzeno, Prochowicz et al. (2018) isopropanol, Yang et al. (2018) acetato de metila e por fim, acetato de etila por Troughton et al. (2017). Particularmente, os acetatos parecem ser bastante adequados neste processo, devido à sua habilidade em capturar moléculas de água presentes no ambiente e/ou impregnadas na solução precursora. Entretanto, apesar da influência da natureza e das propriedades do antissolvente, percebe-se também que há um compromisso entre as condições de umidade atmosférica durante a deposição e o instante em que o antissolvente deve ser despejado sobre a solução precursora no substrato em rotação Wang et al. (2019).

No presente trabalho, foram realizados diversos testes utilizando acetato de etila como antissolvente no processo de deposição de filmes perovskita. Como resultado, foi possível observar que não apenas a quantidade de antissolvente utilizada no teste foi decisiva para a fabricação do filme perovskita, mas também no momento em que seu gotejamento ocorreu. Não obstante, a alíquota do anti-solvente depende da quantidade de solução precursora depositada no revestimento, que está diretamente relacionada com as dimensões do próprio substrato.

A Tabela I mostra os melhores valores para a deposição por *spin-coating* pelo método *one-step* para a fabricação de filmes de MAPbI<sub>3</sub>, usando acetato de etila como antissolvente. Com tais valores, foi possível obter filmes com aparência brilhante e coloração marrom-escuro, adequados para serem empregados como camadas ativas de dispositivos fotovoltaicos. Vale ressaltar, porém, que o valor da umidade relativa também foi um parâmetro determinante para a formação de filmes com os aspectos visuais descritos acima. Assim, testes realizados em ambiente aberto com umidade relativa abaixo de 40% ou acima de 60% resultaram em filmes exibindo uma aparência nebulosa. Dispositivos feitos com tais filmes apresentaram resposta fotovoltaica muito baixa.

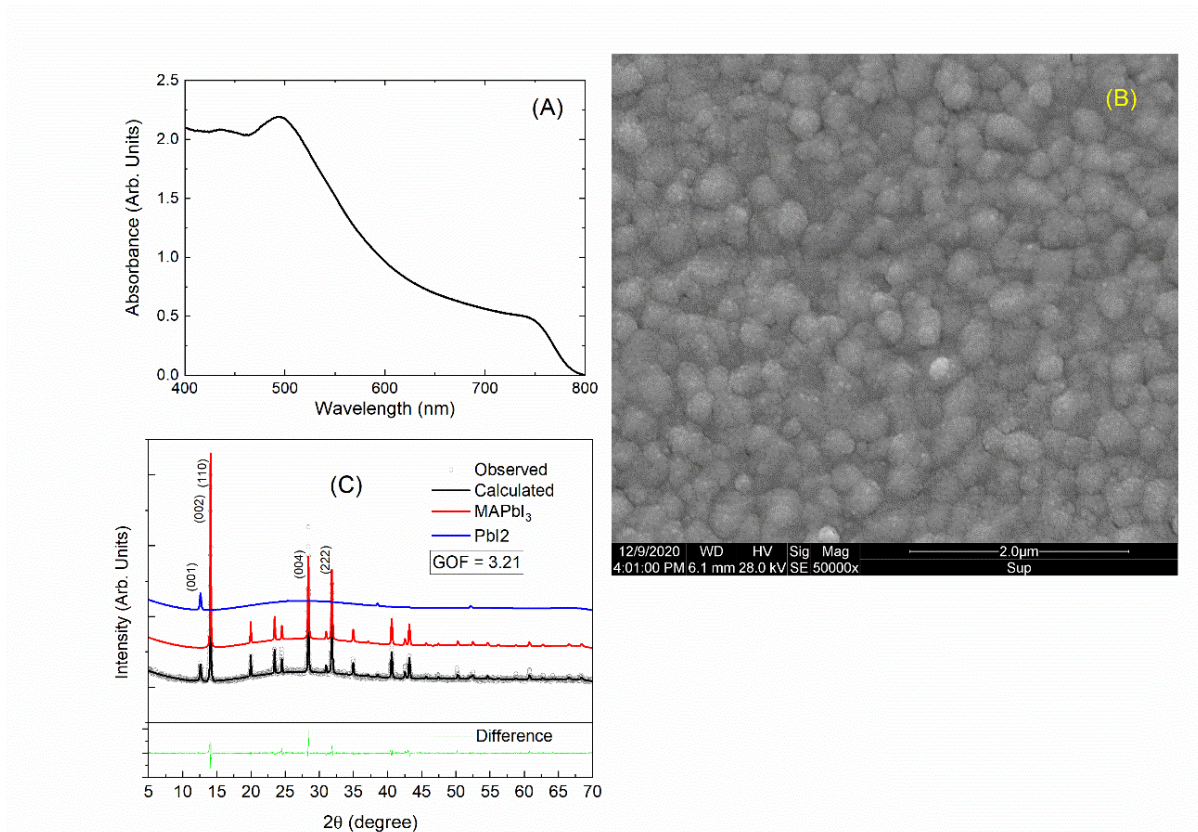
**Tabela 4** – Melhores valores dos parâmetros para deposição de filmes de perovskita  $\text{MAPbI}_3$  sobre substratos com dimensões de 1,5x1 cm, pelo método *one-step* com acetato de etila como antissolvente (atmosfera ambiente, temperatura entre 18 e 20 °C, RH de 50 ±5 %). Os substratos de vidro/ITO já estavam recobertos com um filme de  $\text{NiO}_x$  de espessura em torno de 40 nm.

Quantidade de solução precursora	70 ml
Quantidade de antissolvente	320 ml
Rotação/aceleração do spinner	4000 rpm/2000 rpm.s <sup>-1</sup>
Tempo para despejo do antissolvente	5 s após início da rotação

**Fonte:** o próprio autor.

Na Figura 22 são mostrados gráficos contendo (a) absorvância, (b) imagem por microscopia eletrônica de varredura (SEM) de um filme de  $\text{MAPbI}_3$  e (c) difratometria de raios-X obtido através do procedimento descrito acima. Os filmes  $\text{MAPbI}_3$  geralmente apresentam alta absorvância, com uma borda de absorção em torno de 780 nm, como pode ser visto no espectro eletromagnético. A análise SEM, por sua vez, mostra que o filme é compacto e livre de buracos (*pinholes*). Além disso, a difração de raios-X exibe picos característicos, associados aos planos cristalinos do filme (confirmando sua boa cristalinidade). Frações de peso obtidas via refinamento Rietveld revelaram que o filme é composto de 99,5 % de  $\text{MAPbI}_3$  e 0,5% de  $\text{PbI}_2$ , com um índice de concordância (*goodness of fit*) de 3,21 entre valores experimentais e previstos. A fase  $\text{MAPbI}_3$  apresenta um sistema cristalino tetragonal (4/mmm), cujos parâmetros de rede são  $a = b = 8,881 \text{ \AA}$  e  $c = 12,557 \text{ \AA}$ . Enquanto a fase do  $\text{PbI}_2$  apresenta uma orientação preferencial na direção [001], a fase  $\text{MAPbI}_3$  parece ser isotrópica, apresentando um tamanho cristalizado de aproximadamente 300 nm e um nível de defeito apenas 0,1% maior que o valor de referência das células solares de silício policristalino (micro cepa). A Figura 1 também destaca os índices Miler dos principais picos do  $\text{MAPbI}_3$  e do  $\text{PbI}_2$ . O halo amorfo, centrado em 27°, refere-se ao substrato de vidro.

**Figura 22** – Caracterização das propriedades de MAPbI<sub>3</sub> filmes produzidos com os parâmetros da tabela 4. (a) Absorbância, (b) SEM imagem, e (c) difratogramas de raios-X: círculo aberto, linha preta e linha verde são as curvas observadas, calculadas e de diferença, respectivamente; as linhas azul e vermelha são os perfis individuais calculados, respectivamente para PbI<sub>2</sub> e MAPbI<sub>3</sub> fases, convertidas em varreduras.

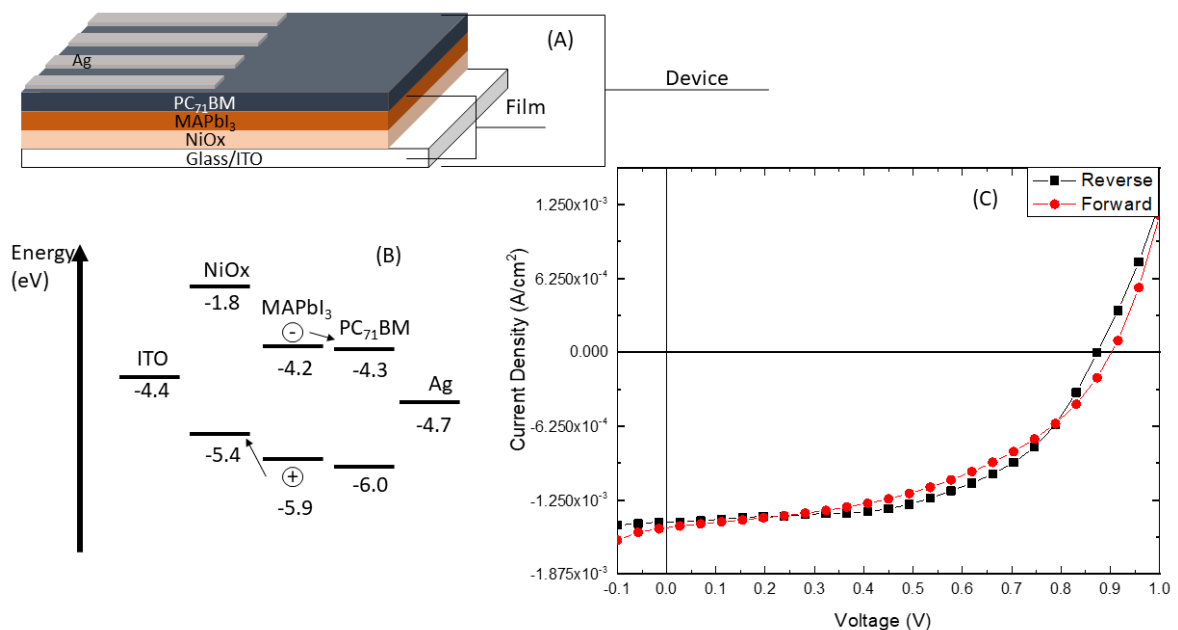


**Fonte:** o próprio autor.

### 6.1.2 Produção E Caracterização Elétrica Dos Dispositivos Baseados Nos Filmes De MAPbI<sub>3</sub> Depositados Em Atmosfera Ambiente

A Figura 23 traz um esquema do dispositivo fotovoltaico produzido, empregando NiO<sub>x</sub> como camada transportadora de buracos (HTL), o filme de MaPbI<sub>3</sub> como camada ativa, e PC<sub>71</sub>BM como camada transportadora de elétrons (ETL). Um filme de Ag com aproximadamente 100 nm de espessura constituiu o eletrodo metálico dos dispositivos. O diagrama de energia do dispositivo também é mostrado nesta figura. Foram então obtidas as curvas características JxV destes dispositivos sob iluminação AM 1.5G (com intensidade de 100 mW/cm<sup>2</sup>). Na Figura 22-c são mostradas as curvas, tanto em varredura direta e reversa, para o dispositivo que apresentou o melhor desempenho dentre todos os que foram testados. Percebe-se que a histerese apresentada entre os dois sentidos da varredura de corrente é baixa, uma propriedade importante que atesta a boa qualidade do dispositivo (Kang; Park (2019)).

**Figura 23** – (a) Esquema estrutural e (b) diagrama de energia para os dispositivos produzidos neste trabalho. As curvas JxV (varredura reversa em quadrados pretos, varredura para a frente em quadrados vermelhos), é mostrada em (c).



Fonte: o próprio autor.

A tabela 5 traz os valores médios dos parâmetros elétricos extraídos das curvas JxV para todos os dispositivos avaliados, juntamente com os valores do dispositivo “campeão”.

**Tabela 5** – Parâmetros extraídos das curvas JxV dos dispositivos ITO/NiOx/MAPbI<sub>3</sub>/PC<sub>71</sub>BM/Ag produzidos neste trabalho. Os valores são a média de oito dispositivos em duas amostras produzidas sob condições idênticas (os valores entre parêntesis se referem ao dispositivo “campeão”, cujas curvas JxV foram mostradas na figura 22-c).

Parâmetros/ Direção de Varredura	Reverso	Direto
J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	13.2 ± 1.7 (14.5)	13.8 ± 1.4 (14.9)
V <sub>oc</sub> (V)	0.86 ± 0.04 (0.88)	0.90 ± 0.01 (0.91)
FF (%)	57 ± 6 (54.0)	46 ± 4 (46)
η (eficiência) (%)	6.4 ± 0.5 (6.9)	5.7 ± 0.4 (6.3)

**Fonte:** o próprio autor.

Esses valores são compatíveis com os reportados em estudos já publicados utilizando dispositivos com estrutura invertida. Troughton et. al obtiveram valores significativamente maiores, porém a camada de PCBM foi depositada em *glovebox*, e o efeito da oxidação do PCBM depositado em atmosfera ambiente é conhecido segundo os autores Troughton et al. (2017), Wang et al. (2019), Kang; Park (2019) e Perthué et al. (2018), o qual influencia negativamente no processo de extração de cargas do dispositivo.

Além disso, Troughton et. al utilizaram uma camada adicional de BCP em conjunto com o PCBM para formar a ETL de seus dispositivos, sendo, portanto, uma configuração de ETL mais elaborada (e de maior custo) que a empregada no presente trabalho. Lee et. al obtiveram dispositivos de estrutura invertida com 10.6% de eficiência usando PEDOT: PSS como HTL, porém todo o dispositivo foi fabricado dentro de *glovebox* (Lee et al. (2019)). Também empregando PEDOT:PSS como HTL, Motoya et. al obtiveram dispositivos com 7.2% de eficiência quando produzidos em atmosfera ambiente com umidade relativa do ar de 60%, um nível de umidade bastante próximo do empregado no presente trabalho (Montoya et al. (2019)).

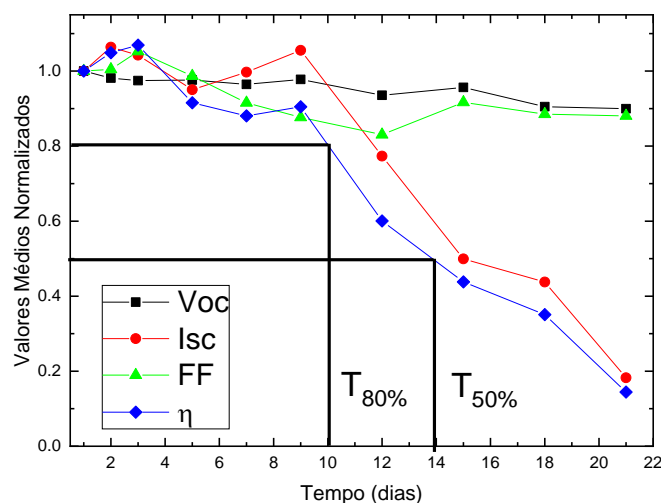
Os valores de  $V_{oc}$  reportados por Montoya et. al ( $V_{oc} = 1.02$  V) são significativamente maiores que os obtidos no presente trabalho (veja tabela 5), o que pode estar relacionado com os compostos diferentes (PEDOT:PSS ou  $NiO_x$ ) que foram usados como HTL, os quais geram diferenças no diagrama de energia e, por conseguinte, nos valores de  $V_{oc}$  como reportado por Kirchartz et al. (2018).

### 6.1.3 Estudo Da Durabilidade Dos Dispositivos Fabricados Em Atmosfera Ambiente

Os dispositivos avaliados no presente trabalho foram submetidos a um teste de durabilidade, sendo seus parâmetros elétricos monitorados em função do tempo através da extração periódica da curva JxV sob iluminação. No período entre as medidas, as amostras ficaram armazenadas no escuro e submetidas à atmosfera ambiente, sendo que, ao longo de todo o período de testes, a umidade relativa do ar variou entre 55 e 65%. Esses testes seguiram o padrão ISOS-D-1 Reese et al. (2011).

A figura 24 traz o comportamento médio dos parâmetros  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF e  $\eta$  (normalizados com relação aos seus valores iniciais) em função do tempo de armazenamento dos dispositivos.

**Figura 24** – Variação dos parâmetros elétricos dos dispositivos em função do armazenamento de tempo. Os valores  $T_{80}$  e  $T_{50}$  são indicados no gráfico.



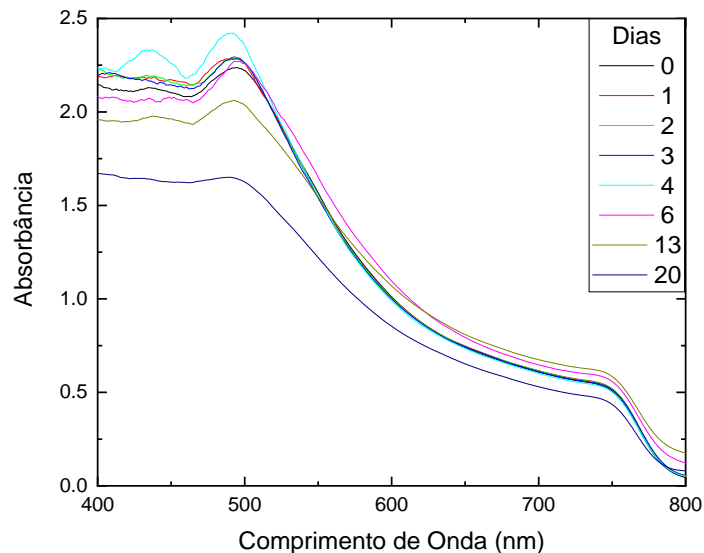
**Fonte:** o próprio autor.

Pode-se observar que tanto  $V_{oc}$  quanto FF são praticamente estáveis dentro do intervalo de tempo considerado, porém a corrente  $I_{sc}$  sofre um decréscimo

acentuado, principalmente a partir do nono dia de armazenamento, e é o fator determinante para a queda de eficiência dos dispositivos ao longo do período de testes. Os parâmetros  $T_{80}$  e  $T_{50}$  (ou seja, o intervalo de tempo no qual a eficiência cai a 80% e 50%, respectivamente, do seu valor inicial) são também indicados na figura, sendo  $T_{80} = 250$  h e  $T_{50} = 340$  h, 10 e 14 dias respectivamente. Esses valores são, de fato, relativamente baixos, e demonstram a relativamente rápida degradação e perda de desempenho dos dispositivos, vale ressaltar, porém, que a deterioração da camada ativa MAPbI<sub>3</sub> não foi notavelmente rápida, como pode ser visto na figura 25.

Uma inspeção das amostras após o período de armazenamento avaliado neste trabalho pode trazer informações sobre as causas dessa degradação. A figura 25 mostra curvas de absorvância tomadas em momentos diferentes após a deposição do filme MAPbI<sub>3</sub>. No intervalo entre as medições, o filme foi armazenado no escuro em uma atmosfera ambiente. Veja que a deterioração da absorvância não é suficiente para explicar a queda na eficiência dos dispositivos conforme mostrado na figura 24 acima.

**Figura 25** – Evolução da degradação da absorvância dos filmes de MAPbI<sub>3</sub> em diferentes intervalos de tempo.

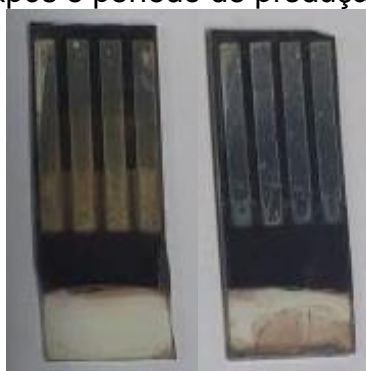


**Fonte:** o próprio autor.

Na figura 26 é mostrada uma fotografia de uma das amostras monitoradas pelo teste de degradação descrito acima e armazenada no escuro em contato com a

umidade relativa do ar. Ao lado, para efeitos de comparação, mostra-se a fotografia de uma amostra produzida em condições idênticas que também foi armazenada no escuro, porém esta amostra não foi submetida aos testes elétricos, ficando embalada e protegida do contato com a umidade relativa do ambiente. A diferença no aspecto dos eletrodos metálicos é evidente: enquanto as trilhas de Ag estão praticamente intactas na amostra que ficou embalada, percebe-se que, na amostra submetida à umidade do ar, as trilhas metálicas adquiriram um tom amarelado. Além disso, pode-se também observar que a região da camada ativa dos dispositivos sofreu uma ligeira descoloração na região da camada ativa iluminada durante as medidas de caracterização elétrica. Trabalhos anteriores já demonstraram que o ingresso de umidade nos filmes de  $\text{MAPbI}_3$  levam à formação de produtos de degradação da perovskita (MAI e HI) que podem atravessar a camada de PCBM e reagir com a prata, gerando AgI e corroendo o eletrodo metálico segundo (Kato et al. (2015) e Li et al. (2017)). As características visuais da amostra degradada na Figura 26 parecem indicar que essas reações são as responsáveis pela queda de desempenho dos dispositivos avaliados neste trabalho.

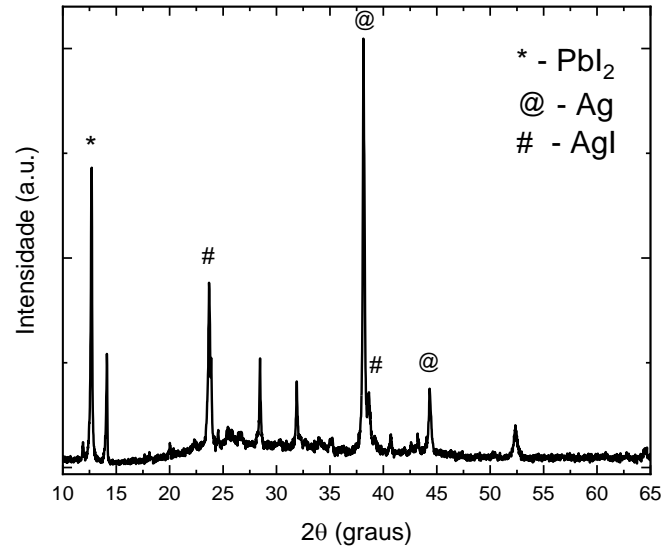
**Figura 26** – Lado esquerdo: fotografia de uma amostra degradada que foi iluminada durante a caracterização elétrica e armazenada no escuro em ar úmido. Lado direito: fotografia de uma amostra que não foi iluminada e foi armazenada em uma embalagem que a protegia do contato com a umidade do ar. As fotografias foram feitas 21 dias após o período de produção das amostras



**Fonte:** o próprio autor.

Difratometria de raios-X nos dispositivos degradados confirmaram a presença do composto AgI em sua estrutura, conforme mostrado na Figura 27.

**Figura 27** - Difratoograma do dispositivo degradado. Os picos relacionados ao composto AgI são decorrentes da reação dos produtos de degradação do filme de perovskita com o eletrodo de Ag.



**Fonte:** o próprio autor.

## 7 CONCLUSÃO

O aumento da estabilidade e durabilidade é uma necessidade premente para a comercialização de dispositivos fotovoltaicos baseados em perovskitas. Na primeira parte deste trabalho, mostramos que a engenharia de interface com o uso de SAMs é um método promissor para aumentar a estabilidade. Nosso trabalho mostra que a funcionalização não leva necessariamente a uma melhoria na eficiência, porém a estabilidade é muito melhorada e a histerese dos filmes é reduzida. As superfícies dos filmes de SnO<sub>2</sub> e NiOx, depositadas por solução, foram funcionalizadas por ácido Etilfosfônico e ácido 4-Bromobenzóico. Ambos os filmes e dispositivos à base de Cs<sub>0.05</sub>FA<sub>0.83</sub>MA<sub>0.17</sub>Pb(I<sub>0.87</sub>Br<sub>0.13</sub>)<sub>3</sub> foram fabricados e usados para testes de estabilidade em imersão de luz. É claro que as interfaces desempenham um papel significativo na degradação das células solares de perovskitas. Ao adotar o uso de SAMs, a estabilidade de longo prazo sob condições reais de aplicação dos dispositivos pode ser aprimorada, e isso fornece um passo adicional no caminho para tornar essa tecnologia uma realidade comercial.

Na segunda parte do trabalho foram apresentados os resultados de uma investigação que determinou as melhores condições de deposição e formação de filmes de MAPbI<sub>3</sub> para serem aplicados em dispositivos inteiramente fabricados em atmosfera aberta com umidade relativa do ar de 50% e temperatura 20 °C. Tanto a eficiência quanto a durabilidade média dos dispositivos apresentaram limitações causadas pela camada transportadora de elétrons, no caso, um filme de PC<sub>71</sub>BM, através do qual o ingresso de umidade e a formação de produtos de degradação da perovskita levaram à corrosão do eletrodo metálico, diminuindo a densidade de corrente elétrica produzida pelo dispositivo e causando perda de sua eficiência ao longo do tempo. Isso demonstra que o procedimento adotado no trabalho produziu dispositivos com desempenho satisfatório, mas será necessário buscar compostos mais robustos para compor a camada transportadora de elétrons e, desta forma, além de promover uma maior durabilidade para os dispositivos, contribuir para o incremento nos parâmetros elétricos que levem a uma maior eficiência de conversão de energia solar em elétrica. Adicionalmente, a adaptação dos procedimentos de produção em atmosfera aberta para métodos de deposição mais compatíveis com a

escala industrial, como técnicas *roll-to-roll* ou *doctor blade*, e o aumento da área ativa dos dispositivos, são ações que precisam ser encaminhadas para tornar a tecnologia fotovoltaica baseada em perovskitas uma realidade comercial. É importante ressaltar que as condições favoráveis à boa formação dos filmes de MAPbI<sub>3</sub> reportadas neste trabalho podem ainda ser otimizadas através de um ajuste fino das condições de temperatura e umidade relativa do ar no ambiente de produção, uma vez que pequenas alterações combinadas nestes dois parâmetros podem alterar significativamente o conteúdo de vapor de água na atmosfera, o qual se mostra como um fator determinante para a qualidade dos filmes de perovskita. Tal procedimento de otimização pode ter impacto positivo tanto na eficiência quanto sobre o tempo de vida útil dos dispositivos.

## REFERÊNCIAS

- ALEXANDRE, M.; CHAPA, M.; HAQUE, S.; et al. Optimum Luminescent Down-Shifting Properties for High Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 4, p. 2930–2938, 2019. American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00271>>. Acesso em 05 jul. 2021.: . .
- ANGMO, D.; DELUCA, G.; SCULLY, A. D.; et al. A Lab-to-Fab Study toward Roll-to-Roll Fabrication of Reproducible Perovskite Solar Cells under Ambient Room Conditions. **Cell Reports Physical Science**, v. 2, n. 1, p. 100293, 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666386420303192>>. Acesso em 06 abr. 2021. . .
- ANIZELLI, H.; DAVID, T. W.; TYAGI, P.; LAURETO, E.; KETTLE, J. Enhancing the stability of perovskite solar cells through functionalisation of metal oxide transport layers with self-assembled monolayers. **Solar Energy**, v. 203, p. 157–163, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X20304102>>. .
- ANIZELLI, H. S.; STOICHKOV, V.; FERNANDES, R. V.; et al. Application of luminescence downshifting materials for enhanced stability of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>(1-x)Cl<sub>3x</sub> perovskite photovoltaic devices. **Organic Electronics**, v. 49, p. 129–134, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119917303130>>. .
- BAUER, T.; SCHMALTZ, T.; LENZ, T.; et al. Phosphonate- and Carboxylate-Based Self-Assembled Monolayers for Organic Devices: A Theoretical Study of Surface Binding on Aluminum Oxide with Experimental Support. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 13, p. 6073–6080, 2013. American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/am4008374>>. .
- BRINKMANN, K. O.; ZHAO, J.; POURDAVOUD, N.; et al. Suppressed decomposition of organometal halide perovskites by impermeable electron-extraction layers in inverted solar cells. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 13938, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ncomms13938>>. .
- CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [3]. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 5, p. 676–677, 1954.
- CHEN, T.-P.; LIN, C.-W.; LI, S.-S.; et al. Self-Assembly Atomic Stacking Transport Layer of 2D Layered Titania for Perovskite Solar Cells with Extended UV Stability. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 2, p. 1701722, 2018. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/aenm.201701722>>. .
- CHI, W.; BANERJEE, S. K. Stability Improvement of Perovskite Solar Cells by Compositional and Interfacial Engineering. **Chemistry of Materials**, v. 33, n. 5, p.

1540–1570, 2021. American Chemical Society. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04931>>. .

COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. **Nature**, v. 358, n. 6382, p. 136–138, 1992. Disponível em:  
<<http://www.nature.com/doi/10.1038/358136a0>>. .

DAS, S.; MANDAL, K. C.; BHATTACHARYA, R. N. Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells. **Springer Series in Materials Science**, v. 218, p. 25–74, 2016. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84942021428&partnerID=tZOtx3y1>>. .

DAVID, T. W.; ANIZELLI, H.; TYAGI, P.; et al. Using Large Datasets of Organic Photovoltaic Performance Data to Elucidate Trends in Reliability Between 2009 and 2019. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 9, n. 6, p. 1768–1773, 2019. E-Textiles 2016-2026: Technologies, Markets, Players: IDTechEx. .

FAROOQ, A.; HOSSAIN, I. M.; MOGHADAMZADEH, S.; et al. Spectral Dependence of Degradation under Ultraviolet Light in Perovskite Solar Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 26, p. 21985–21990, 2018. American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.8b03024>>. .

GHOSH, S.; MISHRA, S.; SINGH, T. Antisolvents in Perovskite Solar Cells: Importance, Issues, and Alternatives. **Advanced Materials Interfaces**, v. 7, n. 18, p. 2000950, 2020. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1002/admi.202000950>>. .

GUAN, L.; JIAO, N.; GUO, Y. Trap-State Passivation by Nonvolatile Small Molecules with Carboxylic Acid Groups for Efficient Planar Perovskite Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 23, p. 14223–14228, 2019. American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02621>>. .

HABISREUTINGER, S. N.; NOEL, N. K.; SNAITH, H. J. Hysteresis Index: A Figure without Merit for Quantifying Hysteresis in Perovskite Solar Cells. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 10, p. 2472–2476, 2018. American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01627>>. .

HAN, F.; HAO, G.; WAN, Z.; et al. Bifunctional electron transporting layer/perovskite interface linker for highly efficient perovskite solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 296, p. 75–81, 2019. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468618323703>>. .

HOU, M.; ZHANG, H.; WANG, Z.; et al. Enhancing Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells via a Self-Assembled Dopamine Interfacial Layer. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 36, p. 30607–30613, 2018. American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.8b10332>>. .

HUANG, W.; MANSER, J. S.; KAMAT, P. V.; PTASINSKA, S. Evolution of Chemical Composition, Morphology, and Photovoltaic Efficiency of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite under Ambient Conditions. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 1, p. 303–311, 2016.

American Chemical Society. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04122>>. .

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**, v. 3, n. 10, p. 4088, 2011. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21897986>>. .

ISLAM, M. B.; YANAGIDA, M.; SHIRAI, Y.; NABETANI, Y.; MIYANO, K. NiOx Hole Transport Layer for Perovskite Solar Cells with Improved Stability and Reproducibility. **ACS Omega**, v. 2, n. 5, p. 2291–2299, 2017. American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00538>>. .

KANG, D.-H.; PARK, N.-G. On the Current–Voltage Hysteresis in Perovskite Solar Cells: Dependence on Perovskite Composition and Methods to Remove Hysteresis. **Advanced Materials**, v. 31, n. 34, p. 1805214, 2019. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201805214>>. .

KARUNAKARAN, S. K.; ARUMUGAM, G. M.; YANG, W.; et al. Research Progress on the Application of Lanthanide-Ion-Doped Phosphor Materials in Perovskite Solar Cells. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 3, p. 1035–1060, 2021. American Chemical Society. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07319>>. .

KATO, Y.; ONO, L. K.; LEE, M. V; et al. Silver Iodide Formation in Methyl Ammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Silver Top Electrodes. **Advanced Materials Interfaces**, v. 2, n. 13, p. 1500195, 2015. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1002/admi.201500195>>. .

KHENKIN, M. V; KATZ, E. A.; ABATE, A.; et al. Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures. **Nature Energy**, v. 5, n. 1, p. 35–49, 2020. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1038/s41560-019-0529-5>>. .

KIM, H.-S.; LEE, C.-R.; IM, J.-H.; et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. **Scientific reports**, v. 2, n. 7436, p. 591, 2012. Disponível em:  
<<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3423636&tool=pmcentrez&rendertype=abstract%5Cnhttp://www.nature.com/doi/10.1038/nature11826%5Cnhttp://www.nature.com/articles/srep00591>>. .

KIM, M.; MOTTI, S. G.; SORRENTINO, R.; PETROZZA, A. Enhanced solar cell stability by hygroscopic polymer passivation of metal halide perovskite thin film. **Energy Environ. Sci.**, v. 11, n. 9, p. 2609–2619, 2018. The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8EE01101J>>. .

KIRCHARTZ, T.; KRÜCKEMEIER, L.; UNGER, E. L. Research Update: Recombination and open-circuit voltage in lead-halide perovskites. **APL Materials**, v. 6, n. 10, p. 100702, 2018. American Institute of Physics. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1063/1.5052164>>. .

KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009.

KREBS, F. C. **Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells**. First ed. John Wiley & Sons Ltd, 2012.

KUNG, P.-K.; LI, M.-H.; LIN, P.-Y.; et al. A Review of Inorganic Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 22, p. 1800882, 2018. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/admi.201800882>>. .

LEE, H.; LEE, C.; SONG, H.-J. Influence of Electrical Traps on the Current Density Degradation of Inverted Perovskite Solar Cells. **Materials (Basel, Switzerland)**, v. 12, n. 10, 2019.

LEO, K. Perovskite photovoltaics: Signs of stability. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 7, p. 574–575, 2015. Nature Publishing Group. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/nnano.2015.139>>. .

LI, H.; XIA, Y.; WANG, C.; et al. High-Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells Prepared Using Chlorobenzene/Acetonitrile Antisolvent. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 38, p. 34989–34996, 2019. American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.9b12323>>. .

LI, J.; DONG, Q.; LI, N.; WANG, L. Direct Evidence of Ion Diffusion for the Silver-Electrode-Induced Thermal Degradation of Inverted Perovskite Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 14, p. 1602922, 2017. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/aenm.201602922>>. .

LI, J.; XIA, R.; QI, W.; et al. Encapsulation of perovskite solar cells for enhanced stability: Structures, materials and characterization. **Journal of Power Sources**, v. 485, p. 229313, 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775320316013>>. .

LIU, P.; WANG, W.; LIU, S.; YANG, H.; SHAO, Z. Fundamental Understanding of Photocurrent Hysteresis in Perovskite Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 13, p. 1803017, 2019. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/aenm.201803017>>. .

LIU, W.-W.; WU, T.-H.; LIU, M.-C.; NIU, W.-J.; CHUEH, Y.-L. Recent Challenges in Perovskite Solar Cells Toward Enhanced Stability, Less Toxicity, and Large-Area Mass Production. **Advanced Materials Interfaces**, v. 6, n. 9, p. 1801758, 2019. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/admi.201801758>>. .

LOVE, J. C.; ESTROFF, L. A.; KRIEBEL, J. K.; NUZZO, R. G.; WHITESIDES, G. M. **Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology**. 2005.

Matriz Energética. **Banco Interamericano de Desarrollo**, 2016. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 12/7/2021.

MELVIN, A. A.; STOICHKOV, V. D.; KETTLE, J.; et al. Lead iodide as a buffer layer in UV-induced degradation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films. **Solar Energy**, v. 159, p. 794–799, 2018. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X17310472>>. .

MESQUITA, I.; ANDRADE, L.; MENDES, A. Temperature Impact on Perovskite Solar Cells Under Operation. **ChemSusChem**, v. 12, n. 10, p. 2186–2194, 2019. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cssc.201802899>>. .

MINGORANCE, A.; XIE, H.; KIM, H.-S.; et al. Interfacial Engineering of Metal Oxides for Highly Stable Halide Perovskite Solar Cells. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 22, p. 1800367, 2018. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1002/admi.201800367>>. .

MISRA, R. K.; AHARON, S.; LI, B.; et al. Temperature- and component-dependent degradation of perovskite photovoltaic materials under concentrated sunlight.

**Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 3, p. 326–330, 2015.

MONTOYA, M. P.; SIDHIK, S.; ESPARZA, D.; et al. Study of inverted planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells fabricated under environmental conditions. **Solar Energy**, v. 180, p. 594–600, 2019. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X19300799>>. .

NELSON, J. The Physics of solar cells df. , 2003.

NEWPORT. Introduction to Solar Radiation. , 2013. Disponível em:

<<http://www.newport.com/Introduction-to-Solar-Radiation/411919/1033/content.aspx>>. .

NOH, J. H.; IM, S. H.; HEO, J. H.; MANDAL, T. N.; SEOK, S. IL. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. **Nano Letters**, v. 13, n. 4, p. 1764–1769, 2013.

American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl400349b>>. .

**Offices: Temperature and humidity - what are the “rules”? - OHS Reps. .**

ONO, L. K.; QI, Y.; LIU, S. (FRANK). Progress toward Stable Lead Halide Perovskite Solar Cells. **Joule**, v. 2, n. 10, p. 1961–1990, 2018. Elsevier. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.007>>. .

PAGLIARO, M.; PALMISANO, G. **Flexible Solar Cells**. 2008.

PARK, N. G. Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology. **Materials Today**, v. 18, n. 2, p. 65–72, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007>>. .

Perovskite Photovoltaics 2016-2026\_ Technologies, Markets, Players\_ IDTechEx. .

PERTHUE, A.; GORISSE, T.; SILVA, H. S.; et al. New insights into polymer solar cells stability: The crucial role of PCBM oxidation. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 13, p. 1868–1878, 2018. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1557/jmr.2018.141>>. .

PROCHOWICZ, D.; TAVAKOLI, M. M.; SOLANKI, A.; et al. Understanding the effect of chlorobenzene and isopropanol anti-solvent treatments on the recombination and interfacial charge accumulation in efficient planar perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 29, p. 14307–14314, 2018. The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8TA03782E>>. .

PUJARI, S. P.; SCHERES, L.; MARCELIS, A. T. M.; ZUILHOF, H. Covalent surface modification of oxide surfaces. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 25, p. 6322–6356, 2014.

QIAO, R.; ZUO, L. Self-assembly monolayers boosting organic-inorganic halide perovskite solar cell performance. **Journal of Materials Research**, 2018a.  
 QIAO, R.; ZUO, L. Self-assembly monolayers boosting organic–inorganic halide perovskite solar cell performance. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 4, p. 387–400, 2018b. Cambridge University Press. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core/article/selfassembly-monolayers-boosting-organicinorganic-halide-perovskite-solar-cell-performance/4A3B643D688DB19AEC287FD0D8DF0122>>. Acesso em: 23/1/2020.

RAO, C. N. R., GANGULY, P., RAYCHAUDHURI, A. K., MOHAM RAM, R. A., SREEDHAR, K. Nature Lett. 326 (1987) 856).pdf. , 1987.  
 REESE, M. O.; GEVORGYAN, S. A.; J??RGENSEN, M.; et al. Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 5, p. 1253–1267, 2011.

RICHARDSON, G.; O'KANE, S. E. J.; NIEMANN, R. G.; et al. Can slow-moving ions explain hysteresis in the current-voltage curves of perovskite solar cells? **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 4, p. 1476–1485, 2016. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5EE02740C>>. .

RONG, Y.; HU, Y.; MEI, A.; et al. Challenges for commercializing perovskite solar cells. **Science**, v. 361, n. 6408, p. eaat8235, 2018. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/361/6408/eaat8235.abstract>>. .

SALIBA, M.; MATSUI, T.; SEO, J.-Y.; et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. **Energy Environ. Sci.**, v. 9, n. 6, p. 1989–1997, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5EE03874J%5Cnhttp://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE03874J>>

..

SALIBA, M.; MATSUI, T.; SEO, J. Y.; et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 6, p. 1989–1997, 2016. Royal Society of Chemistry.  
 SHI, L.; HAO, H.; DONG, J.; et al. Solvent Engineering for Intermediates Phase, All-Ambient-Air-Processed in Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells. **Nanomaterials** , 2019.

SHIN, S. S.; LEE, S. J.; SEOK, S. IL. Metal Oxide Charge Transport Layers for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 29,

n. 47, p. 1900455, 2019. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adfm.201900455>>. .

SHUKLA, SHASHWAT; SHUKLA, SUDHANSHU; HAUR, L. J.; et al. Effect of Formamidinium/Cesium Substitution and PbI<sub>2</sub> on the Long-Term Stability of Triple-Cation Perovskites. **ChemSusChem**, v. 10, n. 19, p. 3804–3809, 2017. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cssc.201701203>>. .

SNAITH, H. J.; ABATE, A.; BALL, J. M.; et al. Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 9, p. 1511–1515, 2014. American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jz500113x>>. .

SUN, N.; FANG, G.; QIN, P.; et al. Bulk heterojunction solar cells with NiO hole transporting layer based on AZO anode. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 12, p. 2328–2331, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024810004587>>. .

TROUGHTON, J.; HOOPER, K.; WATSON, T. M. Humidity resistant fabrication of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells and modules. **Nano Energy**, v. 39, p. 60–68, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285517303932>>. .

UDDIN, A.; UPAMA, M. B.; YI, H.; DUAN, L. Encapsulation of Organic and Perovskite Solar Cells: A Review. **Coatings**, 2019.

WANG, D.; WRIGHT, M.; ELUMALAI, N. K.; UDDIN, A. Stability of perovskite solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 147, p. 255–275, 2016. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.025>>. .

WANG, F.; ZHANG, T.; WANG, Y.; et al. Steering the crystallization of perovskites for high-performance solar cells in ambient air. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 19, p. 12166–12175, 2019. The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9TA02566A>>. .

WANG, F.; ZHANG, Y.; YANG, M.; et al. Interface Dipole Induced Field-Effect Passivation for Achieving 21.7% Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 5, p. 2008052, 2021. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adfm.202008052>>. .

WANG, Q.; CHUEH, C.-C.; ZHAO, T.; et al. Effects of Self-Assembled Monolayer Modification of Nickel Oxide Nanoparticles Layer on the Performance and Application of Inverted Perovskite Solar Cells. **ChemSusChem**, v. 10, n. 19, p. 3794–3803, 2017. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cssc.201701262>>. .

WEERASINGHE, H. C.; WATKINS, S. E.; DUFFY, N.; JONES, D. J.; SCULLY, A. D. Influence of moisture out-gassing from encapsulant materials on the lifetime of organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 132, p. 485–491, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024814005121>>. .

WU, Z.; LIU, Z.; HU, Z.; et al. Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells via Modification of Energy Levels at the Perovskite/Carbon Electrode Interface. **Advanced Materials**, v. 31, n. 11, p. 1804284, 2019. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201804284>>. .

XU, L.; CHEN, X.; JIN, J.; et al. Inverted perovskite solar cells employing doped NiO hole transport layers: A review. **Nano Energy**, v. 63, p. 103860, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285519305609>>. .

YANG, F.; KAPIL, G.; ZHANG, P.; et al. Dependence of Acetate-Based Antisolvents for High Humidity Fabrication of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Devices in Ambient Atmosphere. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 19, p. 16482–16489, 2018. American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.8b02554>>. .

YANG, T. Y.; GREGORI, G.; PELLET, N.; GRÄTZEL, M.; MAIER, J. The Significance of Ion Conduction in a Hybrid Organic-Inorganic Lead-Iodide-Based Perovskite Photosensitizer. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 27, p. 7905–7910, 2015.

YANG, W. S.; NOH, J. H.; JEON, N. J.; et al. Research | reports. , , n. 111.  
 YANG, Z.; CHUEH, C.-C.; LIANG, P.-W.; et al. Effects of formamidinium and bromide ion substitution in methylammonium lead triiodide toward high-performance perovskite solar cells. **Nano Energy**, v. 22, p. 328–337, 2016. Elsevier BV.  
 YU, H.; WANG, F.; XIE, F.; et al. The role of chlorine in the formation process of “CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>” perovskite. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 45, p. 7102–7108, 2014.  
 ZHANG, H.; REN, X.; CHEN, X.; et al. Improving the stability and performance of perovskite solar cells via off-the-shelf post-device ligand treatment. **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 8, p. 2253–2262, 2018. The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8EE00580J>>. .

ZHANG, M.; CHEN, Q.; XUE, R.; et al. Reconfiguration of interfacial energy band structure for high-performance inverted structure perovskite solar cells. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 4593, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-019-12613-8>>. .

ZHANG, Y.; KIRS, A.; AMBROZ, F.; et al. Ambient Fabrication of Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells. **Small Methods**, v. 5, n. 1, p. 2000744, 2021. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/smt.202000744>>. .  
 ZHAO, Q.; WU, R.; ZHANG, Z.; et al. Achieving efficient inverted planar perovskite solar cells with nondoped PTAA as a hole transport layer. **Organic Electronics**, v. 71, p. 106–112, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119919302472>>. .

ZHENG, X.; SONG, Z.; CHEN, Z.; et al. Interface modification of sputtered NiO<sub>x</sub> as the hole-transporting layer for efficient inverted planar perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 6, p. 1972–1980, 2020. The Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9TC05759E>>. .

ZHOU, X.; XIN, C.; HOU, F.; et al. Role of Moisture in the Preparation of Efficient Planar Perovskite Solar Cells. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 21, p. 17691–17696, 2019. American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03913>>. .

ZHU, H. X.; LIU, J.-M.; KAZIM, S.; et al. Electronic structure of organometal halide perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>BiI<sub>3</sub> and optical absorption extending to infrared region. **Scientific Reports, Published online: 18 November 2016; | doi:10.1038/srep37425**, v. 6, n. November, p. 2812–2824, 2016. Nature Publishing Group. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/srep37425>>. .

ZUO, L.; CHEN, Q.; DE MARCO, N.; et al. Tailoring the Interfacial Chemical Interaction for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. **Nano Letters**, v. 17, n. 1, p. 269–275, 2017. American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04015>>. .

ZUO, L.; GU, Z.; YE, T.; et al. Enhanced Photovoltaic Performance of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells through Interfacial Engineering Using Self-Assembling Monolayer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 7, p. 2674–2679, 2015. American Chemical Society. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja512518r>>. .

## APÊNDICE

## TRABALHOS PUBLICADOS

Journal of Luminescence 199 (2018) 348–351



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jlumin](http://www.elsevier.com/locate/jlumin)

## Effect of pressure on the remixing process in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ perovskite thin films



Helder Scapin Anizelli, Ricardo Vignoto Fernandes, Jair Scarmínio,  
Paulo Rogério Catarini da Silva, José Leonil Duarte, Edson Laureto\*

Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, 86051-990 Londrina, PR, Brazil




## ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Perovskite films  
Photoluminescence  
Pressure  
Halide segregation

## ABSTRACT

Segregation is an effect observed when  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  mixed perovskites are illuminated with photon energy greater than their band gap. It is concerned to the formation of low band-gap I-rich domains that constitute attractive centers for the recombination of photogenerated electron-hole pairs, causing a significant red-shift of photoluminescence of the material with consequences for the operation of optoelectronic devices, such as light emitting diodes and photovoltaic cells. This effect is commonly observed as reversible, with a spontaneous remixing of the halogens occurring when the material is left in the dark. While the segregation process is already relatively well documented in the literature, much less attention has been paid to the causes and understanding of the remixing process. In this work are presented results that demonstrate the strong dependence of the remixing with the pressure to which the material is submitted. When the perovskite film is subjected to low pressure, it is noticed that the maximum displacement of PL during the dark time is significantly lower than in the case of the film at ambient pressure, indicating that under low pressure the remixing process is hampered. The dependence of the remixing process with the pressure can be used in new hybrid perovskite applications, such as in photoinscription to memory storage.

# Using Large Datasets of Organic Photovoltaic Performance Data to Elucidate Trends in Reliability Between 2009 and 2019

Tudur Wyn David , Helder Anizelli , Priyanka Tyagi, Cameron Gray, William Teahan, and Jeff Kettle 

**Abstract**—The application of data analytical approaches to understand long-term stability trends of organic photovoltaics (OPVs) is presented. Nearly 1900 OPV data points have been catalogued, and multivariate analysis has been applied in order to identify patterns, produce models that quantitatively compare different internal and external stress factors, and subsequently enable predictions of OPV stability to be achieved. Analysis of the weights associated with the acquired predictive model shows that for light stability (ISOS-L) testing, the most significant factor for increasing the time taken to reach 80% of the initial performance ( $T_{80}$ ) is the substrate and top electrode selection, and the best light stability is achieved with a small molecule active layer. The weights for damp-heat (ISOS-D) testing shows that the type of encapsulation is the primary factor affecting the degradation to  $T_{80}$ . The use of data analytics and potentially machine learning can provide researchers in this area new insights into degradation patterns and emerging trends.

**Index Terms**—Organic solar cells, photovoltaics, reliability.

Solar Energy 203 (2020) 157–163



Contents lists available at ScienceDirect

Solar Energy

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/solener](http://www.elsevier.com/locate/solener)



## Enhancing the stability of perovskite solar cells through functionalisation of metal oxide transport layers with self-assembled monolayers



Helder Anizelli<sup>a</sup>, Tudur Wyn David<sup>b</sup>, Priyanka Tyagi<sup>b</sup>, Edson Laureto<sup>a,\*</sup>, Jeff Kettle<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, 86051-990, Londrina, PR, Brazil

<sup>b</sup> School of Electronic Engineering, Bangor University, Dean St., Bangor, Gwynedd LL57 1UT, Wales, UK

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Self-assembly monolayer  
Degradation study  
Perovskite film  
Perovskites device  
Light induced degradation  
Temperature induced degradation

### ABSTRACT

A systematic study of the application of self-assembly monolayers (SAMs) onto electron and hole transporting layers for perovskite solar cells (PSCs) stability is reported.  $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.87}\text{Br}_{0.13})_3$  (FMC) perovskite films were deposited onto tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) and nickel oxide (NiOx) layers that were functionalized with ethylphosphonic acid (EPA) and 4-bromobenzoic acid (BBA) SAMs. X-ray diffractometry measurements were performed on these films shortly after they were deposited. The diffractograms agree with the positions reported in the literature for the crystal structure of the FMC. The results show that the deposition of SAMs on the metal oxide layers yields positive improvements in the FMC film stability and in the device stability when using FMC as the active layer. The work shows that by adopting SAMs, the long-term stability of PSCs cells under accelerated test conditions can be enhanced, and this provides one step on the way to making this technology a commercial reality.

# Outdoor performance of organic photovoltaics at two different locations: A comparison of degradation and the effect of condensation

Cite as: *J. Renewable Sustainable Energy* **12**, 063502 (2020); doi: [10.1063/5.0025622](https://doi.org/10.1063/5.0025622)

Submitted: 17 August 2020 · Accepted: 26 October 2020 ·

Published Online: 17 November 2020



C. A. Soares,<sup>1</sup> T. W. David,<sup>2</sup> H. Anizelli,<sup>3</sup> B. Miranda,<sup>1</sup> J. Rodrigues,<sup>1</sup> P. Lopes,<sup>1</sup> J. Martins,<sup>1</sup> T. Cunha,<sup>1</sup> R. Vilaça,<sup>1</sup> J. Kettle,<sup>2,4</sup> and D. Bagnis<sup>1</sup>

## AFFILIATIONS

<sup>1</sup>Centro de Inovações CSEM Brasil R. Sete, 2000 Belo Horizonte, Brazil

<sup>2</sup>School of Electronic Engineering, Bangor University, Dean St, Bangor, Gwynedd, Wales

<sup>3</sup>Universidade Estadual de Londrina, Rodovia Celso Garcia Cid, PR-445, Km 380 Londrina, Brazil

<sup>4</sup>James Watt School of Engineering, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, Scotland

## ABSTRACT

Tests on organic photovoltaics (OPV) mini modules, fabricated through a R2R process, in air and without hazardous solvents have been conducted in order to compare their outdoor performance, in Belo Horizonte, Brazil, and Bangor, North Wales, and assess the impact of the latitude and climate of the installation on the power generation and modules' lifetime. The test showed different profiles of degradation for each region and formulation, with a surprisingly faster degradation in Bangor. One of the possible sources of the increased degradation is the greater levels of condensation observed in Bangor. To verify the impact of condensation on the module stability, indoor tests have been conducted to relate the dew point depression to module degradation times. The results show that condensation is a significant stress factor in OPV and should be considered more prominently in reliability studies.

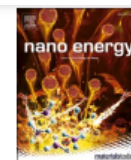
Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0025622>



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Nano Energy

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/nanoen>



## Enhancing the stability of organic photovoltaics through machine learning

Tudur Wyn David<sup>a,\*</sup>, Helder Anizelli<sup>a</sup>, T. Jesper Jacobsson<sup>b</sup>, Cameron Gray<sup>a</sup>, William Teahan<sup>a</sup>, Jeff Kettle<sup>a</sup>

<sup>a</sup> School of Computer Science and Electronic Engineering, Bangor University, Dean St, Bangor, Gwynedd, Wales, LL57 1UT, UK

<sup>b</sup> Young Investigator Group Hybrid Materials Formation and Scaling, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Albert-Einstein Strasse 16, 12489, Berlin, Germany

## ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Organic photovoltaics  
Data-analytics  
Machine learning  
Stability  
Performance

## ABSTRACT

A machine learning approach for extracting information from organic photovoltaic (OPV) solar cell data is presented. A database consisting of 1850 entries of device characteristics, performance and stability data is utilised and a sequential minimal optimisation regression (SMOreg) model is employed as a means of determining the most influential factors governing the solar cell stability and power conversion efficiency (PCE). This is achieved through the analysis of the acquired SMOreg model in terms of the attribute weights. Significantly, the analysis presented allows for identification of materials which could lead to improvements in stability and PCE for each thin film in the device architecture, as well as highlighting the role of different stress factors in the degradation of OPVs. It is found that, for tests conducted under ISOS-L protocols the choice of light spectrum and the active layer material significantly govern the stability, whilst for tests conducted under ISOS-D protocols, the primary attributes are material and encapsulation dependent. The reported approach affords a rapid and efficient method of applying machine learning to enable material identification that possess the best stability and performance. Ultimately, researchers and industries will be able to obtain invaluable information for developing future OPV technologies so that can be realised in a significantly shorter period by reducing the need for time-consuming experimentation and optimisation.