



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



Dissertação de Mestrado

Elaine Teixeira Veiga

## **Desenvolvimento de células solares à base de perovskita**

Orientador: Prof. Dr. André Sarto Polo

Santo André – SP

2018

Universidade Federal do ABC

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Dissertação de Mestrado

Elaine Teixeira Veiga

Desenvolvimento de células solares à base de perovskita

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

Santo André – SP

2018

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

Teixeira Veiga, Elaine

Desenvolvimento de células solares à base de perovskita / Elaine  
Teixeira Veiga. — 2018.

66 fls. : il.

Orientador: André Sarto Polo

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa  
de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo  
André, 2018.

1. Conversão de energia. 2. Células solares. 3. Perovskita. I.  
Sarto Polo, André. II. Programa de Pós-Graduação em  
Nanociências e Materiais Avançados, 2018. III. Título.

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

**Santo André, 30 de janeiro de 2019.**

**Assinatura do autor:** \_\_\_\_\_

*Cláudia Teixeira Teixeira*

**Assinatura do orientador:** \_\_\_\_\_

*André Polo*



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**Fundação Universidade Federal do ABC**  
**Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados**  
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP  
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017  
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

### FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Elaine Teixeira Veiga, realizada em 14 de novembro de 2018:

Prof.(a) Dr.(a) **André Sarto Polo** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Carlos Frederico de Oliveira Graeff** (Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Jose Antonio Souza** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Sydney Ferreira Santos** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Karina Passalacqua Morelli Frin** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

## Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. André Sarto Polo, pela confiança, orientação e amizade.

Aos professores Prof. Dr. Gustavo Martini Dalpian, Prof. Dr. José Antônio Souza e Prof. Dr. Daniel Zanetti de Flório pela participação e sugestões no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Herculano da Silva Martinho, pelo empréstimo de material, Prof. Dr. Adriano Reinaldo Viçoto Benvenho pelas recomendações a respeito da evaporação térmica e empréstimo do cadinho para evaporação e ao Prof. Dr. Flávio Leandro de Souza, por permitir o uso do *spin-coater* e *dip-coater* em seu laboratório.

Ao professor Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff por permitir a realização de estágio pesquisa em seu laboratório na UNESP – Bauru e à Dr. Silvia Letícia Fernandes pelo acompanhamento e dicas em relação à montagem dos dispositivos.

Ao programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados por todo suporte oferecido.

A minha mãe, por todo apoio e incentivo.

Ao meu amigo Balotelli por estar sempre ao meu lado e me fazer sorrir mesmo nas horas mais difíceis.

Aos colegas de laboratório Ms. Andressa, Júlia, Wendel, Mariana, Ms. Luiz, Dr. Márcia, Leonardo, Dr. Lucas, Ms. Naomi, Dr. Rodrigo e a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do laboratório 609-bloco L, Ms. André, Ms. Victória e Dr. Aryane pelo auxílio e paciência durante a realização dos experimentos utilizando o *spin-coater* e *dip-coater*.

Aos membros do grupo de robótica do IEEE – UFABC (RAS) Felipe, Leonardo e Marcel pelo auxílio na montagem de um *dip-coater*.

À Central Multiusuários da UFABC.

À FAPESP (Processo 2016/25900-02; 2016/21993-06), ao CNPq (130347/2017-5) e à UFABC pelo auxílio financeiro para realização deste trabalho.

Finalmente, agradeço a Deus por ter me dado força e saúde para chegar até aqui.

*"A little more persistence, a little more effort, and what seemed hopeless failure may turn to glorious success."*

*Elbert Hubbard*



## RESUMO

Durante os últimos anos, pesquisas em células solares estão se voltando para uma nova tecnologia para a conversão de energia solar em eletricidade. Células Solares à base de Perovskita (CSPs) têm atraído muita atenção uma vez que sua eficiência de conversão de energia aumentou de 4% para mais de 20% em apenas 6 anos. As perovskitas híbridas orgânicas-inorgânicas são as mais comuns nesta aplicação uma vez que apresentam propriedades interessantes como intensa absorção de luz na região visível do espectro e alta mobilidade de elétrons e buracos. Este trabalho insere-se neste contexto, buscando desenvolver a metodologia necessária para iniciar este campo de pesquisa em nosso grupo. Neste trabalho são apresentadas as caracterizações por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, difração de raios X e/ou perfilometria dos filmes condutores bem como do filme de perovskita. Foram inicialmente determinadas as condições ótimas para a deposição do contra-eletrodo de ouro por evaporação térmica. A variação no modo de aumento da corrente elétrica durante a evaporação, da massa de ouro utilizada e da distância entre a fonte e os substratos foram avaliadas de acordo com os resultados dos parâmetros fotoeletroquímicos dos dispositivos. As variações nos parâmetros fotoeletroquímicos dos dispositivos preparados em função do tempo de armazenamento sob condições ambientes também foram investigadas. Foi introduzida a técnica *Layer-by-Layer* para deposição da camada compacta de TiO<sub>2</sub>. O efeito da quantidade de bicamadas de TiO<sub>2</sub> depositadas por este método permitiu determinar a espessura ótima do filme compacto.

**Palavras-chave:** células solares, perovskita, conversão de energia.

## ABSTRACT

During the last few years, solar cells research is turning to a new technology for solar energy conversion into electricity. Perovskite-based solar cells (CSPs) have attracted much attention as their energy conversion efficiency increased from 4% to over 20% in just 6 years. The organic-inorganic hybrid perovskites are the most common in this application since they have interesting properties such as intense light absorption in the visible region of the spectrum and high mobility of electrons and holes. This work is part of this context, seeking to develop the necessary methodology to initiate this research field in our group. In this work the characterization by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, x-ray diffraction and/or profilometry of the conductive films as well as the perovskite film are presented. The optimum conditions were determined for the deposition of the gold electrode by thermal evaporation. The variation in the electric current increase mode during evaporation, the mass of gold used and the distance between the source and the substrates were evaluated according to the results of the photoelectrochemical parameters of the devices. The variations in the photoelectrochemical parameters of the devices prepared as a function of storage time under ambient conditions were also investigated. The Layer-by-Layer technique was introduced for the deposition of the TiO<sub>2</sub> compact layer. The effect of the amount of TiO<sub>2</sub> bilayers deposited by this method allowed determining the optimum thickness of the compact film.

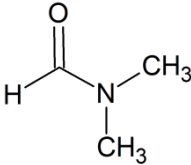
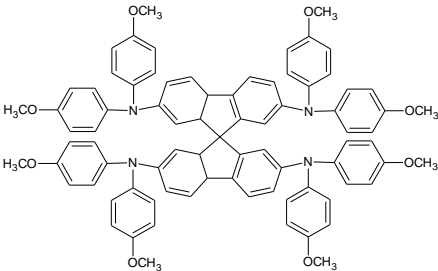
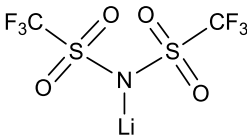
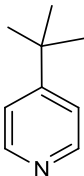
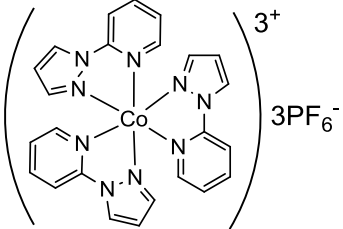
**Keywords:** solar cells, perovskite, energy conversion.

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

A	Coeficiente de absorção
AFM	do inglês, <i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de Força Atômica)
ALD	do inglês, <i>Atomic Layer Deposition</i> (Deposição por camada atômica)
c-TiO <sub>2</sub>	Camada compacta de TiO <sub>2</sub>
CSSCs	Células Solares Sensibilizadas por Corantes
CSPs	Células Solares de Perovskitas
DRX	Difração de Raios X
ETL	do inglês, <i>Electron Transport Layer</i> (Camada de Transporte de Elétrons)
FESEM	do inglês, <i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo)
Ff	do inglês <i>Fill Factor</i> (Fator de preenchimento)
ff <sub>dir</sub>	do inglês <i>Fill Factor</i> (Fator de preenchimento) medido na direção direta
ff <sub>rev</sub>	do inglês <i>Fill Factor</i> (Fator de preenchimento) medido na direção reversa
FTO	do inglês, <i>Fluorine doped Tin Oxide</i> (Óxido de Estanho dopado com Flúor)
h	constante de Planck
h%	índice de histerese
HTL	do inglês, <i>Hole Transport Layer</i> (Camada de Transporte de Elétrons)
ITO	do inglês, <i>Indium doped Tin Oxide</i> (Óxido de Estanho dopado com Índio)

$J_{sc}$	do inglês, <i>Short-Circuit Current Density</i> (Densidade de corrente de curto-circuito)
$J_{scdir}$	do inglês, <i>Short-Circuit Current Density</i> (Densidade de corrente de curto-circuito) medido na direção direta
$J_{screv}$	do inglês, <i>Short-Circuit Current Density</i> (Densidade de corrente de curto-circuito) medido na direção reversa
LbL	do inglês, <i>Layer-by-Layer</i> (camada a camada)
m-TiO <sub>2</sub>	Camada mesoporosa de TiO <sub>2</sub>
$\eta$	Eficiência de conversão de luz em eletricidade
$\eta_{dir}$	Eficiência de conversão de luz em eletricidade medida na direção direta
$\eta_{rev}$	Eficiência de conversão de luz em eletricidade medida na direção reversa
$P_{irr}$	Potência de irradiação luminosa
$P_{m\acute{a}x}$	Potência elétrica máxima
RMS	do inglês <i>Root Mean Square Roughness</i> (rugosidade média)
rpm	rotações por minuto
$\nu$	Frequência
$V_{oc}$	do inglês, <i>Open-Circuit Voltage</i> (Potencial de circuito aberto)
$V_{ocdir}$	do inglês, <i>Open-Circuit Voltage</i> (Potencial de circuito aberto) medido na direção direta
$V_{ocrev}$	do inglês, <i>Open-Circuit Voltage</i> (Potencial de circuito aberto) medido na direção reversa
UV/vis	ultravioleta/visível
$\lambda$	Comprimento de onda

## Lista de compostos

Abreviatura	Nome	Estrutura
DMF	Dimetilformamida	
<i>Spiro</i> -OMeTAD	2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno	
LiTFSI	<i>bis</i> (trifluorometano) sulfonamida de lítio	
tBP	4- <i>terc</i> -butilpiridina	
FK 102	dihexafluorofosfato de <i>tris</i> -(2-(1H-pirazol-1-il)piridina)cobalto(II)	
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> I	iodeto de metilamônio	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_3^+ \quad \text{I}^-$

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	23
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	24
3.1. Materiais e reagentes.....	24
3.2. Métodos .....	24
3.3. Tratamento de dados .....	27
3.4. Montagem dos dispositivos .....	29
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
4.1. Caracterização do filme compacto de TiO <sub>2</sub> .....	35
4.2. Caracterização do filme mesoporoso de TiO <sub>2</sub> .....	40
4.3. Caracterização do filme de perovskita (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ) .....	42
4.4. Caracterização da camada condutora de buracos.....	45
4.5. Medidas fotoeletroquímicas .....	46
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	58
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	59

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial e as preocupações ambientais relacionadas aos efeitos do consumo de combustíveis fósseis têm elevado a necessidade de ampliar a contribuição de fontes renováveis na matriz energética mundial [1]. Entre as fontes consideradas limpas, aquelas que transformam a luz solar em energia elétrica são bastante atrativas devido à sua alta disponibilidade e versatilidade, podendo inclusive ser empregadas em locais remotos. Pesquisas em novos materiais e tecnologias fotovoltaicas são fundamentais para possibilitar maior contribuição desta fonte na matriz energética mundial [1, 2].

Atualmente, a maior parte dos módulos fotovoltaicos comercializados é baseada no silício, constituindo cerca de 90% da produção mundial [3]. Novas tecnologias têm sido desenvolvidas com o objetivo de reduzir os custos de produção. Entre elas se destacam as células solares baseadas em filmes finos, também conhecidas como células solares de segunda geração, como as de telureto de cádmio (CdTe) e células de disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) [2].

Uma nova geração de dispositivos surgiu com o intuito de associar baixo custo de produção e alta eficiência. Nesta proposta, destacam-se as células solares orgânicas e as células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs). As CSSCs são dispositivos que chamaram a atenção desde 1991 quando a viabilidade do processo de conversão foi demonstrada por O'Regan e Grätzel [4]. Estes dispositivos são baseados na sensibilização de um semicondutor nanocristalino e mesoporoso, como o  $\text{TiO}_2$ , por um corante, geralmente um composto polipiridínico de rutênio(II), responsável pela absorção de luz e injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor, um mediador responsável pela regeneração do corante e um contra-eletrodo, Figura 1 [5].

Nas últimas décadas muitos estudos têm sido feitos [5-8] e o entendimento deste tipo de célula solar cresceu consideravelmente sendo a sua maior eficiência certificada de 11,9% [9].

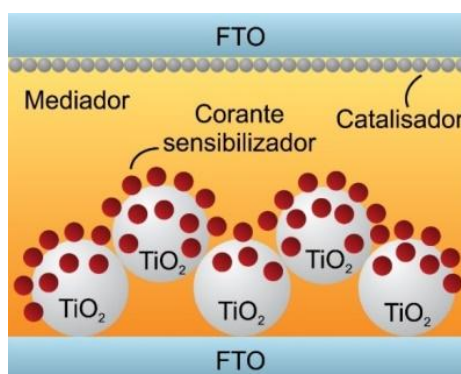


Figura 1. Esquema de uma célula solar sensibilizada por corantes (CSSCs).

Durante a evolução das CSSCs, uma possibilidade que surgiu foi a substituição do corante sensibilizador por perovskita [10]. O primeiro dispositivo utilizando perovskita em células solares foi reportado em 2009 e foi baseado na estrutura de uma CSSC, na qual nanopartículas das perovskitas  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  e  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  substituíram o corante sensibilizador e atingiram eficiências de até 3,8% [10]. Otimizações nos componentes do dispositivo elevaram a eficiência para 6,5% em 2011 [11]. No entanto, estes dispositivos ainda não chamavam a atenção devido à rápida degradação da perovskita no eletrólito líquido. Um grande marco nas pesquisas com células solares de perovskita (CSPs) foi alcançado em 2012 ao substituir o eletrólito líquido por um condutor de buracos sólido, resultando em dispositivos mais estáveis e com eficiência de 9,7% [12].

A contínua melhora no entendimento do dispositivo bem como o estudo e otimização de técnicas de deposição e composição dos filmes contribuíram para o rápido progresso das CSPs, as quais já registram uma eficiência de mais de 23% em 2018, Figura 2 [13].



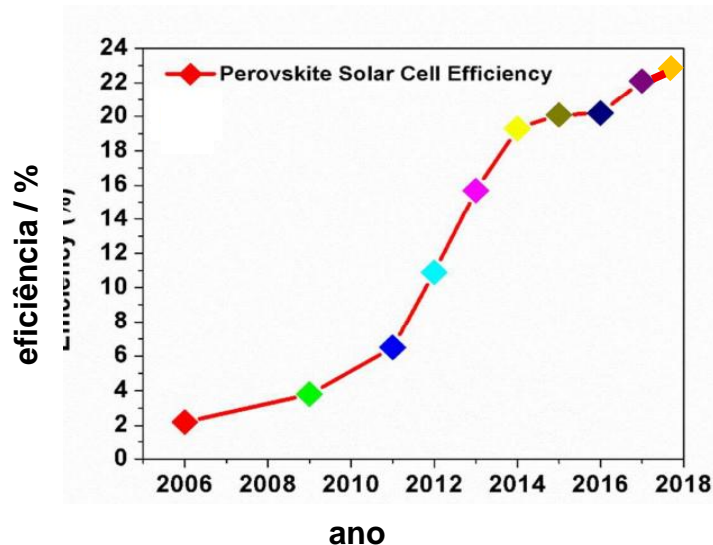


Figura 2. Evolução da eficiência das células solares de perovskita. Adaptado de [14].

Em uma CSP, o filme de perovskita é comumente localizado entre duas camadas de transporte de cargas. A estrutura convencional é composta por um vidro recoberto com óxido condutor, comumente óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês, *Fluorine doped Tin Oxide*). Na superfície do FTO é depositada a camada de transporte de elétrons (ETL, do inglês, *Electron Transport Layer*), a qual pode incluir uma camada compacta e uma camada mesoporosa, geralmente de  $\text{TiO}_2$ . A perovskita é formada no interior dos poros da camada mesoporosa, formando ainda uma fina camada sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$  mesoporoso. Sobre o filme de perovskita é depositada uma camada de transporte de buracos, (HTL, do inglês, *Hole Transport Layer*) e um metal como contra-eletrodo, Figura 3a [15]. Nestes dispositivos, o processo de conversão de energia inicia-se com a absorção da radiação solar pelo filme de perovskita, fazendo com que o elétron seja transferido da sua banda de valência para a banda de condução, portanto gerando pares elétron-buraco. Os elétrons são injetados na banda de condução da ETL, enquanto que os buracos são injetados na banda de valência da HTL. Ao atingirem os eletrodos as cargas geradas percorrem o circuito externo, gerando corrente elétrica, Figura 3b [16].

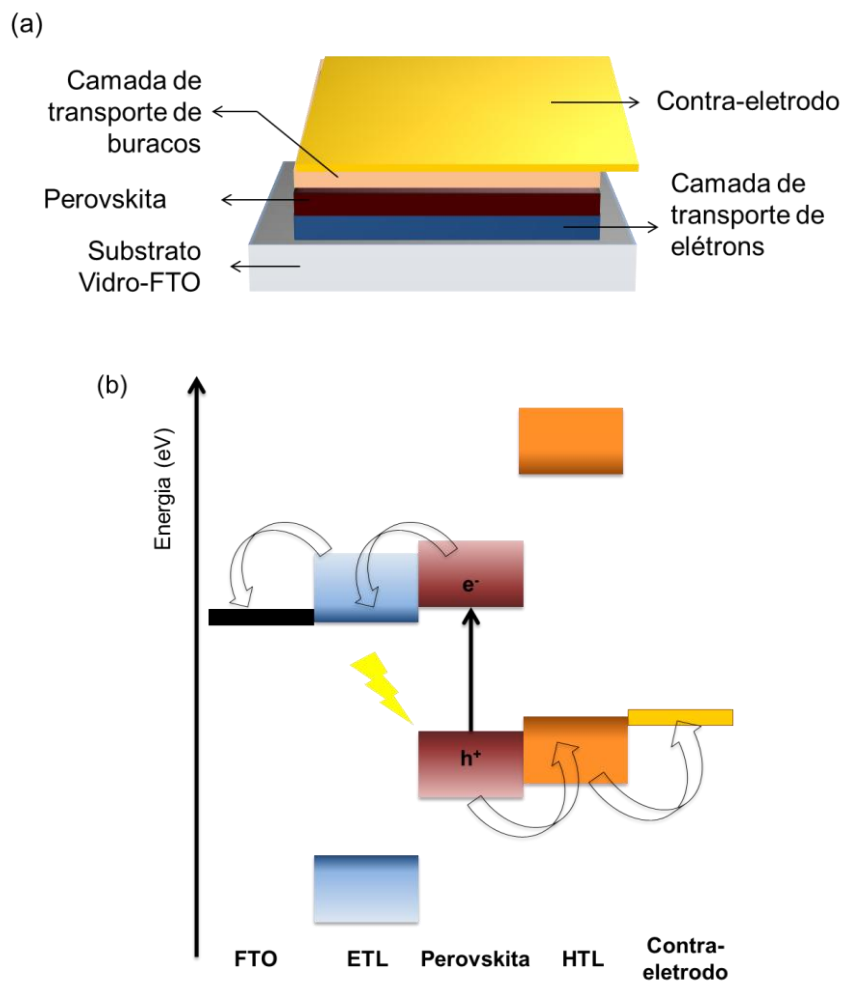


Figura 3. Representação esquemática da (a) estrutura e (b) diagrama qualitativo de energia em uma CSP.

O nome perovskita foi inicialmente dado ao mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), descoberto em 1839, em homenagem ao mineralogista russo Lev Aleksevich Perovski (1792-1856). Atualmente, este termo é utilizado para nomear uma classe de compostos da forma  $\text{ABX}_3$  que possuem a mesma estrutura cristalina do  $\text{CaTiO}_3$ , Figura 4. Nesta estrutura, A e B são cátions, sendo B ligado ao ânion monovalente X, formando octaedros  $\text{BX}_6$ , os quais formam uma rede tridimensional. Os cátions A ocupam o centro das cavidades formadas pela rede octaédrica  $\text{BX}_6$  [17]. Distorções da estrutura cúbica podem ocorrer dependendo da temperatura ou dos elementos que compõe a perovskita. Quando o sítio A é ocupado por um cátion orgânico uma sub-classe de perovskitas híbridas é formada. A primeira estrutura híbrida orgânica-inorgânica foi sintetizada em 1978 por Dieter Weber a qual substituiu o cátion  $\text{Cs}^+$  na estrutura da  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ou  $\text{I}^-$ ) por um cátion metil-

amônio,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . Desde então muitas pesquisas vêm sendo feitas em relação à síntese e aplicação das diferentes classes de perovskita [18-20].

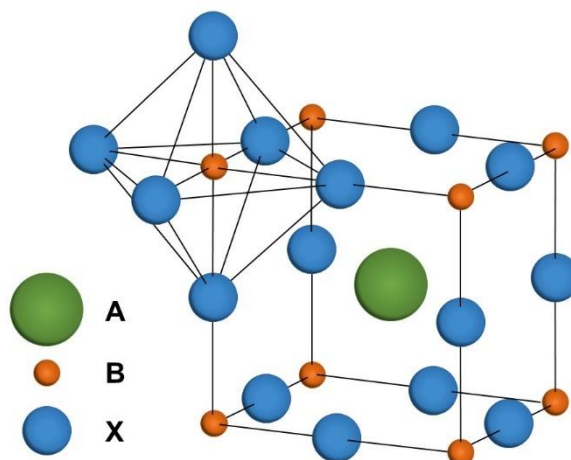


Figura 4. Estrutura cristalina geral de uma perovskita  $\text{ABX}_3$ .

O grande interesse em perovskitas híbridas do tipo  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  e similares está nas suas interessantes propriedades ópticas e eletrônicas. A perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , mais frequentemente aplicada em CSPs, possui elevado coeficiente de absorção ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) e bandgap direto de 1,5 eV ( $\sim 830 \text{ nm}$ ) possibilitando intensa absorção de radiação em uma ampla faixa visível do espectro com o uso de filmes da ordem de nanômetros de espessura ( $\sim 300 \text{ nm}$ ) [12, 21]. Possuem ainda baixa energia de ligação do par elétron-buraco ( $\sim 30\text{-}50 \text{ meV}$ ) resultando em uma separação quase instantânea das cargas formadas, as quais possuem alta mobilidade ( $\sim 10\text{-}25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [22, 23] e grandes distâncias de difusão ( $\sim 100 \text{ nm}$ ) [24, 25], reduzindo a possibilidade de recombinação [26]. Logo, além de ser responsável pela geração de cargas, a perovskita também pode transportá-las. Suas propriedades podem ainda ser moduladas por meio da substituição dos elementos presentes em sua estrutura [27]. As perovskitas mais estudadas para aplicação em CSPs nos últimos anos possuem espécies orgânicas ( $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2^+$ ) e/ou inorgânicas ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) no sítio A [27-29], haletos  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  ou misturas destes no sítio X e o íon  $\text{Sn}^{2+}$  e/ou  $\text{Pb}^{2+}$  no sítio B [30].

Além da perovskita, os demais materiais que compõe o dispositivo também são objetos de intenso estudo [31-33]. No eletrodo frontal é comum o uso de um vidro recoberto com um óxido transparente condutor como o FTO ou óxido de

estanho dopado com índio (ITO, do inglês, *Indium doped Tin Oxide*), devido a sua boa condutividade e transparência. No contra-eletrodo, uma série de metais como prata, alumínio, cobre, ou compostos de carbono vêm sendo investigada [31]. No entanto, o ouro ainda é o material mais utilizado nesta função devido a sua boa estabilidade, condutividade e função trabalho adequada para a transferência de carga para a HTL [34].

Idealmente, o material empregado na condução de buracos deve possuir boa condutividade, estabilidade e nível de energia da banda de valência favorável à transferência de carga [35]. Um material amplamente utilizado no transporte de buracos em CSPs é o 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno (spiro-OMeTAD), Figura 5a [36-38]. O uso de aditivos no spiro-OMeTAD mostrou-se essencial para a melhora de suas propriedades de transporte [39]. Os principais aditivos utilizados são o composto de lítio LiTFSI e compostos de cobalto como FK102 ou FK209, os quais retiram elétrons do spiro-OMeTAD por meio de reações de transferência de carga criando buracos e melhorando sua condutividade, além da 4-*terc*-butilpiridina (tBP) [39, 40], Figura 5b-e.

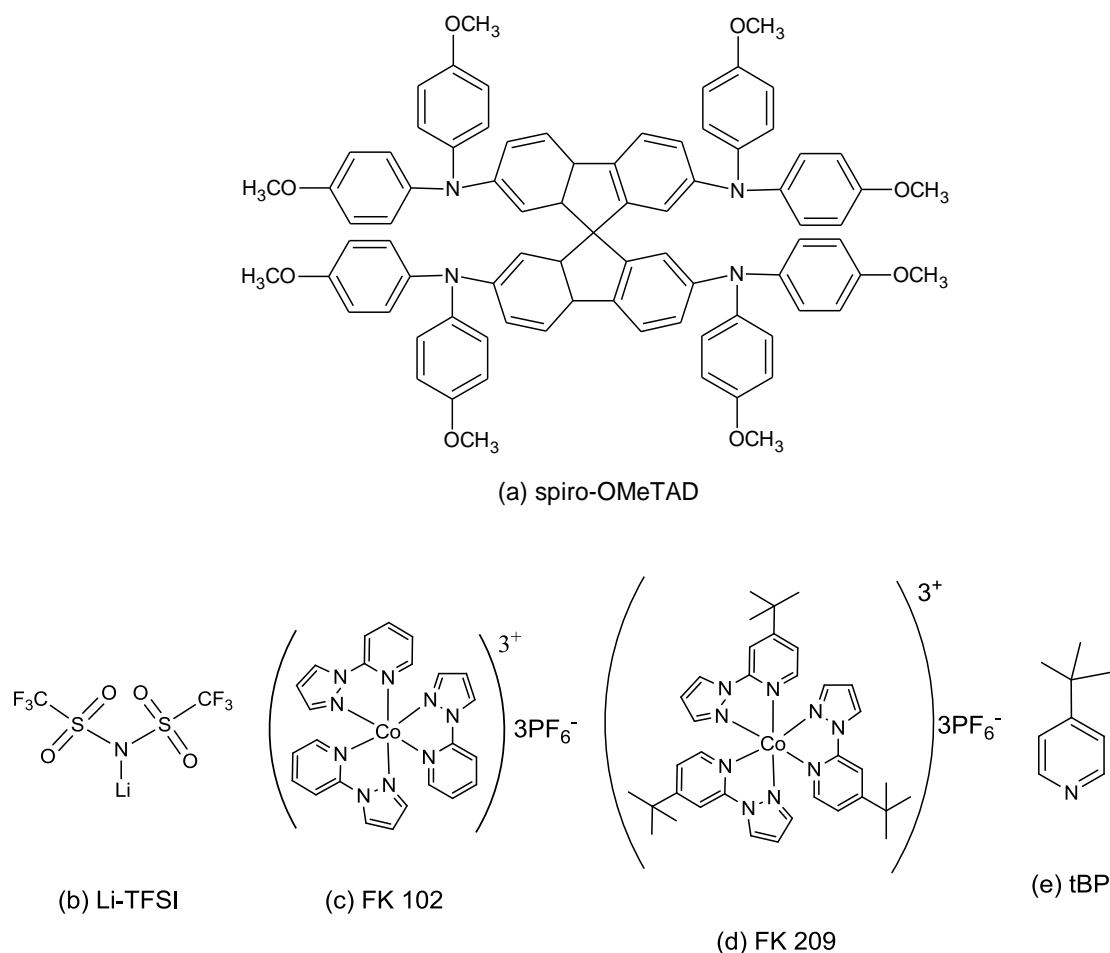


Figura 5. Estruturas do material utilizado como condutor de buracos (a) spiro-OMeTAD e dos aditivos (b) LiTFSI, (c) FK102, (d) FK209 e (e) tBP.

A ETL é composta comumente por um óxido condutor. Para esta aplicação é importante que o material apresente boa condutividade de elétrons, nível de energia da banda de condução compatível para a transferência de cargas, afinidade química com filmes adjacentes e alta transmitância de forma a permitir que a maior parte da radiação incidente atinja o filme de perovskita [41]. O  $\text{TiO}_2$  possui características adequadas para esta função e é o material mais utilizado no transporte de elétrons em CSPs. Alternativas ao  $\text{TiO}_2$  são óxidos como  $\text{ZnO}$  [42] e  $\text{SnO}_2$  [43], por exemplo. Estes óxidos podem ser utilizados como filme mesoporoso atuando na extração e transporte de cargas e/ou em um filme compacto. Apesar do filme mesoporoso não ser fundamental para o transporte de cargas, uma vez que a própria perovskita pode transportá-las, o uso de uma fina camada compacta é essencial para o bloqueio de buracos. Para exercer de forma efetiva esta função o material deve ser depositado formando um filme fino, compacto e recobrir o substrato completamente, prevenindo

assim o contato direto do FTO com os filmes de perovskita e/ou HTL. Desta forma, evita-se que elétrons presentes no FTO se recombinem com buracos na perovskita ou HTL [44].

As condições de deposição dos filmes são de grande importância, uma vez que o tipo de deposição pode influenciar diretamente na morfologia dos filmes e, conseqüentemente, no seu desempenho. A possibilidade de realizar a deposição dos filmes por métodos em solução é bastante atraente uma vez que torna a fabricação compatível com processos em larga escala [45]. Em CSPs, com exceção do contra-eletrodo metálico, o qual é depositado por evaporação térmica, todos os demais filmes podem ser depositados em solução. A técnica mais comumente empregada na deposição dos filmes em CSPs é o *spin-coating*. Nesta técnica, uma solução ou suspensão contendo o material que formará o filme é depositada em um substrato. A rotação do substrato espalha o material pela sua superfície formando um filme uniforme em superfícies planas [46]. Outras técnicas em solução ou a vapor também empregadas na fabricação de CSPs são *dip-coating* [33], deposição por camada atômica, ALD (do inglês, *Atomic Layer Deposition*) [47], *sputtering* [48], deposição eletroquímica [49], oxidação térmica [50], entre outras.

Na formação do filme de perovskita, duas rotas de síntese são possíveis, a deposição em uma etapa e a deposição em duas etapas, podendo ser realizadas em solução ou a vapor, Figura 6. A síntese em uma etapa consiste na deposição direta de uma mistura dos precursores orgânicos e inorgânicos da perovskita. No caso da síntese da perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , por exemplo, os precursores  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  e  $\text{PbI}_2$  são previamente misturados em uma solução utilizada para deposição, Figura 6a [21]. Na deposição em duas etapas (também denominada de deposição sequencial), o precursor inorgânico  $\text{PbI}_2$  é depositado e, em uma segunda etapa, é depositado o precursor orgânico ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ), o qual reagirá com o precursor já depositado previamente e formará a perovskita, Figura 6b [51]. As deposições a vapor podem ser realizadas também em uma etapa, Figura 6c ou duas etapas, Figura 6d [52, 53]. Outra possibilidade é a realização da deposição em duas etapas, sendo a primeira em solução e a segunda etapa a vapor, Figura 6e [54]. Os filmes depositados por técnicas a vapor, em geral, apresentam excelentes resultados, no entanto estas técnicas demandam maior gasto energético em relação aos processos em solução.

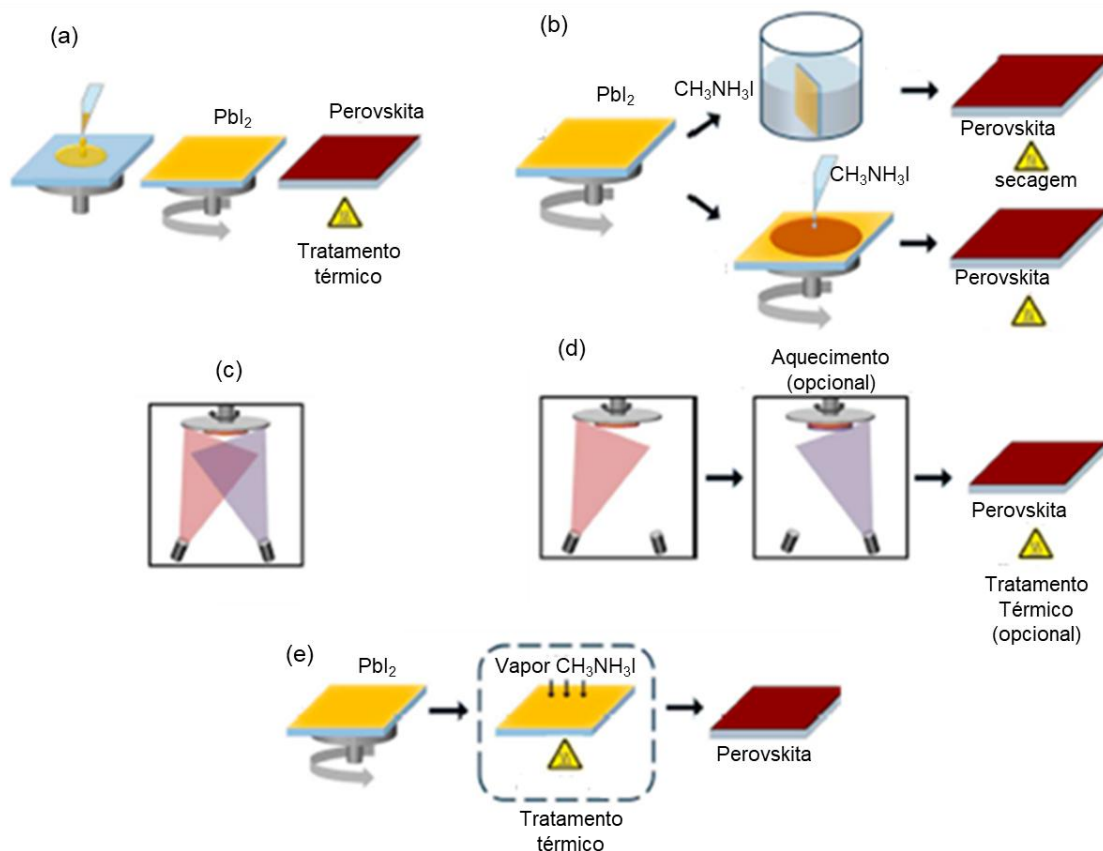


Figura 6. Representações dos diferentes métodos de deposição do filme de perovskita (a) deposição em uma etapa em solução, (b) deposição em duas etapas em solução, (c) deposição em uma etapa a vapor ou co-evaporação, (d) deposição em duas etapas a vapor e (e) deposição em duas etapas assistida por vapor. Adaptado de [55].

Para a deposição da camada compacta as técnicas de spray pirólise [56] e *spin-coating* [57] são as mais utilizadas, embora bons resultados também tenham sido reportados utilizando ALD e *dip-coating* [58]. Na técnica de spray pirólise são formadas gotículas da solução precursora as quais são transportadas até o substrato pré-aquecido por um gás de arraste [59]. Esta técnica resulta normalmente em filmes uniformes e livres de defeitos. No entanto, este processo é realizado em altas temperaturas, o que o torna menos interessante por aumentar o custo do processo. Por outro lado, a deposição por *spin-coating* é realizada em temperatura ambiente, porém resulta em filmes menos uniformes e com maior quantidade de defeitos [60]. A técnica de *dip-coating* apresenta as vantagens de ser facilmente automatizada, processável em solução e realizada em condições ambientes. Estudos têm mostrado melhores resultados na deposição da camada compacta por

*dip-coating* quando comparada a filmes depositados por *spin-coating* devido ao melhor recobrimento do substrato [33].

Uma possível abordagem empregando a deposição por *dip-coating* é a deposição *Layer-by-Layer (LbL)*. Nesta técnica é possível realizar a deposição de filmes muito finos por meio da deposição de bicamadas do material de interesse. É um método simples e de baixo custo, facilmente automatizado e fornece excelente controle na espessura do filme podendo ser otimizado variando parâmetros como a concentração das suspensões ou velocidade de remoção do substrato [61, 62]. Neste sentido, a técnica *LbL* torna-se interessante para a deposição do filme compacto uma vez que associa as vantagens da deposição por *dip-coating* com o controle fino da formação do filme camada a camada proporcionada pela deposição *LbL*.

Este trabalho insere-se neste contexto, buscando adquirir o *know-how* de montagem de CSPs de forma a possibilitar trabalhos futuros do grupo nesta área. Como primeira contribuição do grupo nesta área, também é apresentado neste trabalho o emprego da técnica *Layer-by-Layer* para a deposição da camada compacta de  $\text{TiO}_2$  bem como a análise da influência da quantidade de bicamadas nos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos.



## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral o desenvolvimento de células solares à base de perovskita na arquitetura convencional mesoporosa: vidro FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/spiro-OMeTAD/Au.

O objetivo inicial foi adquirir o *know-how* para a montagem de células solares à base de perovskita em condições ambientes com bom desempenho e reprodutibilidade. Foi também objetivo deste trabalho, avaliar a introdução da técnica *Layer-by-Layer* para deposição da camada compacta de TiO<sub>2</sub>. Para isso, diferentes quantidades de bicamadas foram depositadas e seu efeito foi analisado nos parâmetros fotoeletroquímicos dos dispositivos.

Uma vez que os dispositivos foram preparados em condições ambientes, também foi interesse do trabalho investigar a evolução do desempenho do dispositivo em função do tempo de armazenamento.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Materiais e reagentes

Titânio(IV)-*bis*(acetilacetonato) diisopropóxido  $[(CH_3)_2CHO]_2Ti(C_5H_7O_2)_2$ , 75% em isopropanol, (Aldrich); isopropóxido de titânio ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ , Aldrich), pasta de  $TiO_2$  (Dyesol, DSL 18NR-T, 20 nm), iodeto de chumbo ( $PbI_2$ , 99% - Aldrich), iodeto de metilamônio ( $CH_3NH_3I$ , - Aldrich), 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno (spiro-MeOTAD,  $C_{81}H_{68}N_4H_8$ , 99%, HPLC - Aldrich), 4-*terc*-butilpiridina ( $C_9H_{13}N$ , 96% - Aldrich), *bis*(trifluorometano) sulfonamida de lítio (LiTFSI,  $CF_3SO_2NLiSO_2CF_3$ , 99,95% - Aldrich), diexafluorofosfato de *tris*-(2-(1H-pirazol-1-il)piridina)cobalto(II) (FK 102 Co(II)  $PF_6$  - Aldrich), zinco em pó (Synth), fio de ouro (0,5 mm de diâmetro - Platlab), etanol ( $C_2H_6O$ , Merck), 2-propanol ( $C_3H_8O$ , 99,5%, anidro - Aldrich), 1-butanol ( $C_4H_{10}O$ , 99,8%, anidro - Aldrich), clorobenzeno ( $C_6H_5Cl$ , 99,6%, grau ACS - Aldrich), dimetilformamida ( $(CH_3)_2NCOH$ , Vetec), acetona ( $C_3H_6O$ , Synth), acetonitrila ( $C_2H_3N$ , Merck), ácido clorídrico (HCl, 37% - Synth), ácido nítrico ( $HNO_3$ , Synth), hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ , Synth), lâmina de vidro revestida com FTO com 3,2 cm de espessura (8 ohm/sq, Aldrich), fita Kapton, detergente Extran. Os materiais foram usados como recebidos.

#### 3.2. Métodos

##### 3.2.1. Spin-coating

As deposições foram realizadas em um *spin-coater* Laurell WS 650 Light. O equipamento realiza rotações de até 12000 rpm e acomoda substratos de 5 mm até 127 mm de diâmetro.

##### 3.2.2. Layer-by-Layer

As deposições da camada compacta de  $TiO_2$  pelo método *LbL* foram realizadas em um *dip-coater* Biolin Scientific. Um *dip-coater* de fabricação própria foi desenvolvido com apoio do RAS-IEEE da UFABC, podendo acomodar até 4 banhos

e até 4 substratos, Figura A1. No entanto, não houve tempo hábil para o uso deste equipamento na execução deste trabalho.

### 3.2.3. Espectroscopia de absorção UV-vis

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

### 3.2.4. Difração de raios X

Os difratogramas foram registrados em um difratômetro de raios-X D8 Focus, Bruker AXS em operação na Central Experimental Multiusuários da UFABC (CEM). As medidas foram realizadas utilizando radiação de cobre  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,54^{\circ}$ ) com filtro de níquel. As tensões e correntes máximas foram de 40 kV e 40 mA, respectivamente. O detector utilizado é o *silicon strip* linear LynxEye 1D. O intervalo medido foi de 5 - 60°, com tempo por passo de 3 segundos.

### 3.2.5. Perfilometria

As espessuras dos filmes de  $TiO_2$  preparados foram avaliadas com um perfilômetro da KLA Tencor – modelo P7. Este equipamento é capaz de realizar medidas de espessura da ordem de nanômetros até décimos de milímetros.

### 3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens dos filmes foram registradas em um Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (FESEM, do inglês, *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) JMS 6701F, JEOL em operação na Central Experimental Multiusuários da UFABC (CEM). O contato elétrico entre o filme e o porta amostra foi

feito com fita de carbono. A tensão utilizada foi de 1 kV e a distância de trabalho de 6 mm.

### 3.2.7. Microscopia de força atômica e tunelamento

As imagens dos filmes foram registradas em um Microscópio de Força Atômica e Tunelamento AFM/SPM 5500 (Agilent) em operação na Central Experimental Multiusuários da UFABC (CEM). Para as imagens foi utilizado o modo não contato. As imagens foram tratadas utilizando o software *Gwyddion*, no qual foi também possível extrair os valores de rugosidade média RMS (do inglês, *root mean square roughness*).

### 3.2.8. Evaporadora de metais

A evaporação do contra-eletródo foi realizada em uma evaporadora Prest Vácuo PV-0450 em operação na Central Experimental Multiusuários da UFABC (CEM). O equipamento realiza evaporação por efeito térmico ou por *sputtering*. Para as deposições dos filmes do contra-eletródo foi utilizado o modo por efeito térmico. As evaporações foram realizadas a  $2,5 \times 10^{-5}$  mBar.

### 3.2.9. Curvas de densidade de corrente versus potencial

O desempenho das CSPs foi avaliado por meio dos parâmetros: densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ , do inglês, *Short-Circuit Current Density*), potencial de circuito aberto ( $V_{OC}$ , do inglês, *Open-Circuit Potential*) e eficiência global ( $\eta$ ), que são determinados pelas curvas de densidade de corrente *versus* potencial frente à irradiação solar simulada. Para a realização deste experimento foi utilizado como fonte de luz um simulador solar da Newport – modelo 96000 com um filtro adequado para simular a luz solar com espectro AM 1,5G. A intensidade de luz na amostra foi ajustada para ficar próximo a  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ . A intensidade de radiação luminosa foi determinada a cada medida com um *powermeter* da Newport modelo 842-PE acoplado a um detector de intensidade luminosa 818-P-001-12. As curvas de densidade de corrente *versus* potencial foram determinadas pela aplicação de

potencial do zero até 1,05 V e pela leitura da corrente elétrica correspondente a cada potencial elétrico aplicado usando uma fonte de potência da Keithley, modelo 2410, e software desenvolvido para esta finalidade. A velocidade de varredura foi mantida constante e igual a  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  em todas as medidas realizadas. A curva para verificação de histerese foi medida no sentido contrário, ou seja, de 1,05 V até o potencial elétrico aplicado ser zero.

### 3.3. Tratamento de dados

#### 3.3.1. Curvas de densidade de corrente versus potencial

Pela análise dos perfis de corrente-potencial, os valores  $J_{SC}$  e  $V_{OC}$ , foram determinados nos pontos onde a curva intercepta os eixos de corrente e potencial elétricos, respectivamente, Figura 7. A potência elétrica máxima ( $P_{max}$ ) foi determinada pelo valor máximo do produto entre corrente e potencial elétrico ao longo da curva [63].

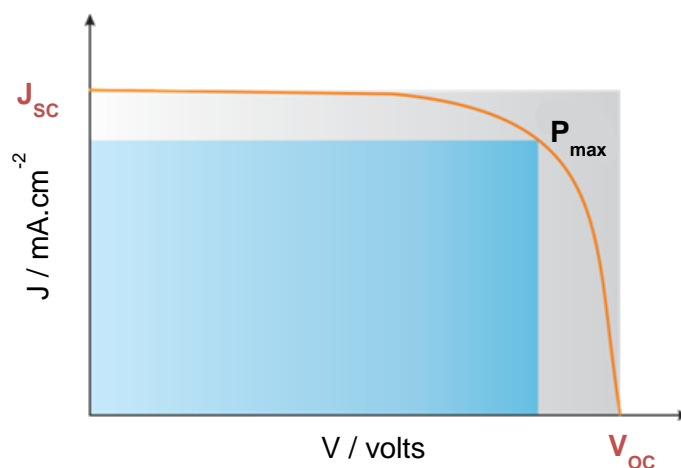


Figura 7. Representação de uma curva de corrente versus potencial.

O fator de preenchimento ( $ff$ , do inglês, *fill factor*) foi determinado pela Equação 1.

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

A eficiência global das células,  $\eta$ , foi determinada por meio da Equação 2, em que  $P_{irr}$  é a potência luminosa irradiada nas células solares durante os experimentos realizados.

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

O índice de histerese ( $h\%$ ) foi calculado a partir da diferença entre as eficiências medidas na direção direta, ou seja, da tensão aplicada do zero até o 1,05 V ( $\eta_{dir}$ ) e na direção reversa, ou seja, de 1,05 V até a tensão nula ( $\eta_{rev}$ ), Equação 3 [64].

$$h(\%) = \left( \frac{\eta_{rev} - \eta_{dir}}{\eta_{rev}} \right) \times 100 \quad (3)$$

### 3.3.2. Tratamento de dados fotoeletroquímicos

Os dados fotoeletroquímicos  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $ff$  e  $\eta\%$  para, no mínimo 6 dispositivos, foram avaliados utilizando a média e desvio padrão dos resultados para análise da reprodutibilidade. Foram realizadas medidas nas direções direta e reversa, entretanto, na etapa de otimização da deposição do contra-eletrodo somente foram utilizadas as curvas na direção direta.

### 3.3.3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura

O tamanho médio de grão do filme de perovskita foi determinado com o programa *ImageJ* utilizando diferentes regiões das imagens de microscopia

eletrônica de varredura. Para a análise de cada imagem utilizou-se, no mínimo, 100 grãos.

#### 3.3.4. Determinação do bandgap

O bandgap óptico da perovskita foi determinado a partir do seu espectro de absorção no UV-vis utilizando o método gráfico de Tauc. Para isso foi feita a extrapolação no gráfico de  $hv \times (\alpha hv)^2$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção da perovskita,  $h$  a constante de Planck e  $\nu$  a frequência (calculada pela razão entre a velocidade da luz no vácuo e o comprimento de onda). Para o cálculo dos valores do eixo y foi utilizado o valor de coeficiente de absorção  $\alpha = 1,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  em 550 nm [11] para estimar o valor da espessura do filme, D, conforme a equação  $\alpha = A/D$ , no qual A é o valor da absorção. A partir do valor de D utilizou-se novamente a equação acima para determinação dos valores de  $\alpha$  em cada comprimento de onda [65].

### 3.4. Montagem dos dispositivos

Os dispositivos foram montados com adaptações na metodologia descrita na literatura [66].

#### 3.4.1. Preparo dos substratos

Os substratos de vidro-FTO foram cortados na dimensão 20 x 20 mm. Uma parte do substrato foi protegida com fita Kapton para realizar o processo de decapagem de maneira a obter uma região de aproximadamente 12 x 20 mm do FTO, Figura 8. Para remoção do FTO das laterais do substrato foram depositados sobre o vidro zinco em pó, e em seguida, ácido clorídrico  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ , e a reação foi mantida por alguns segundos. Em seguida, lavou-se o substrato com água deionizada e a fita Kapton foi removida. Os substratos foram limpos em diferentes banhos de ultrassom. Inicialmente, os substratos foram colocados em banho com solução de detergente extran por 30 minutos, seguiu-se com banho de água por 20

minutos, isopropanol (20 minutos) e acetona (20 minutos). Os filmes foram secos com fluxo de argônio.

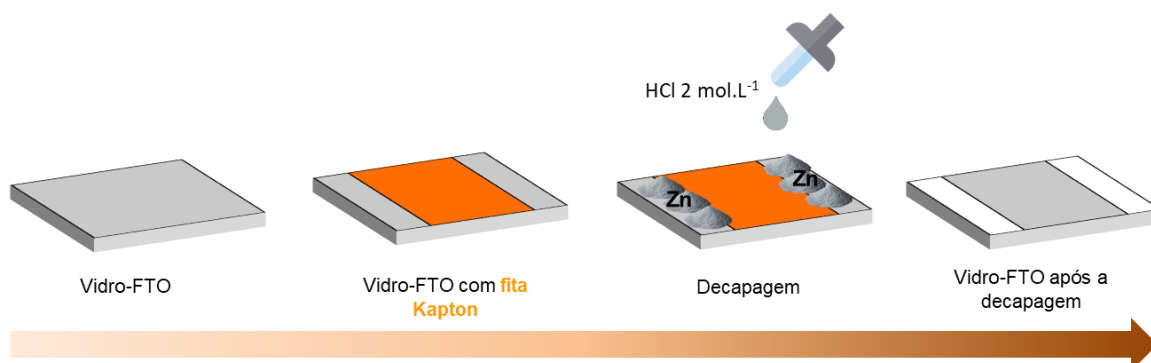


Figura 8. Ilustração esquemática do preparo do substrato de vidro-FTO.

### 3.4.2. Deposição da camada compacta de $TiO_2$ por *spin-coating*

A camada compacta utilizada como padrão foi depositada por *spin-coating* (700 rpm por 12 s, 1000 rpm por 10 s, e 2000 rpm por 30 s) a partir de uma solução  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  de titânio(IV)-*bis*(acetilacetonato) diisopropóxido em 1-butanol (mantida sob agitação por cerca de 24 horas antes da deposição), seguido pela secagem por 10 minutos sobre uma placa de aquecimento a  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.4.3. Deposição da camada compacta de $TiO_2$ por *LbL*

#### 3.4.3.1. Preparo das suspensões

A síntese das nanopartículas de  $TiO_2$  foi realizada conforme descrito na literatura [61]. Foram adicionados 24 mL de isopropóxido de titânio gota a gota em 140 mL de uma solução aquosa de  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . O sistema foi aquecido até  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e mantido sob agitação por 8 h, resultando em uma suspensão com pH 2. A concentração da suspensão foi verificada pelo método gravimétrico e a suspensão foi diluída para  $25 \text{ mg.mL}^{-1}$  com solução aquosa de  $HNO_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Para o preparo da suspensão básica, 24 mL de isopropóxido de titânio foram adicionados gota a gota em 140 mL de uma solução aquosa de  $NH_4OH$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . O sistema foi aquecido até  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e mantido sob agitação por 8 h. A suspensão foi filtrada para



remoção de partículas maiores e utilizada conforme preparada (pH ~ 9 e concentração  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) [67].

### 3.4.3.2. Deposição dos filmes de $\text{TiO}_2$

A deposição dos filmes de  $\text{TiO}_2$  pelo método *LbL* foi adaptada da literatura [61]. Os substratos de FTO foram previamente preparados como descrito na seção 3.4.1. Em seguida, os substratos foram tratados em uma solução etanólica de HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em ultrassom por 20 minutos e secos com fluxo de argônio. As laterais do substrato e a parte traseira do vidro foram recobertas com fita kapton para evitar a deposição do  $\text{TiO}_2$  nestas regiões. Para a deposição, os substratos foram submergidos sequencialmente nas suspensões de  $\text{TiO}_2$  ácida, água deionizada, suspensão de  $\text{TiO}_2$  básica e água deionizada, permanecendo imerso durante 5 minutos nas suspensões de  $\text{TiO}_2$  e 2 minutos na água, Figura 9. Os substratos foram secos ao ar por 5 minutos após cada ciclo de lavagem. A velocidade de remoção dos substratos das suspensões de  $\text{TiO}_2$  foi de  $10 \text{ cm.min}^{-1}$ . Cada ciclo corresponde a deposição de uma bicamada. Foram depositados filmes com 5, 10, 15, 20 e 30 bicamadas.

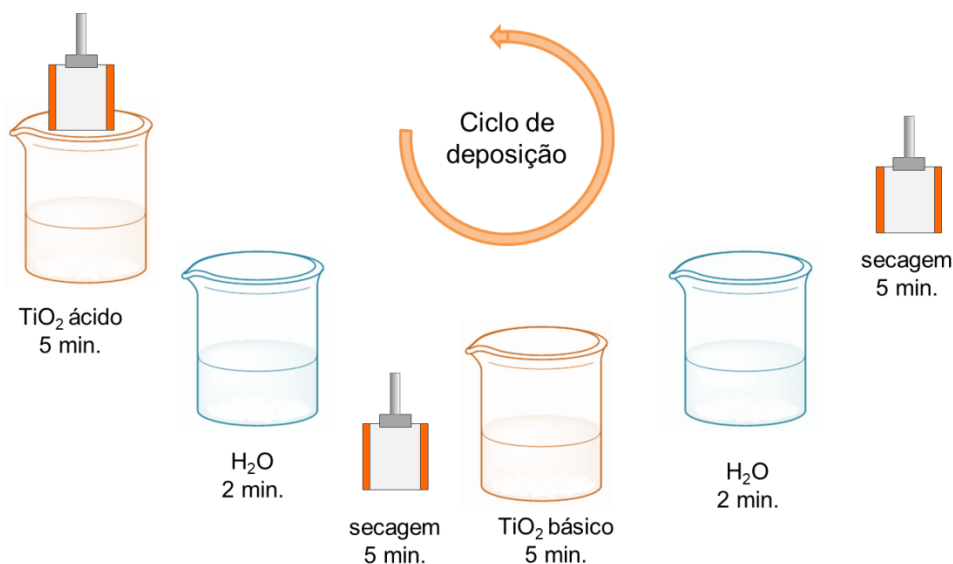


Figura 9. Esquema representativo de um ciclo de deposição da camada compacta de  $\text{TiO}_2$  pelo método *LbL*.

Os filmes foram sinterizados a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos ao fim das deposições.

#### 3.4.4. Preparo da camada mesoporosa de $\text{TiO}_2$

Os substratos com as camadas compactas preparadas conforme descrito no item 3.4.2. e 3.4.3.2. foram usados para depositar a camada mesoporosa por *spin-coating* (2000 rpm por 10 s) a partir de uma suspensão  $0,14 \text{ g.mL}^{-1}$  de pasta de  $\text{TiO}_2$  diluída em etanol, mantida sob agitação por cerca de 24 horas antes da deposição. Os filmes foram secos por 5 minutos sobre uma chapa de aquecimento a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e sinterizados a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora.

#### 3.4.5. Deposição da perovskita

Os filmes de perovskita foram preparados *in situ* pelo processo de duas etapas (deposição sequencial). As soluções de  $\text{PbI}_2$  foram preparadas dissolvendo 184 mg ( $4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ) ou 461 mg ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) de  $\text{PbI}_2$  em *N,N*-dimetilformamida (DMF) para que fossem obtidas concentrações de  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , respectivamente. A solução foi aquecida a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  mantendo-a sob agitação, por pelo menos 2 horas. Um substrato previamente aquecido a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  em chapa de aquecimento foi colocado no *spin-coater* e  $50 \text{ } \mu\text{L}$  da solução ainda quente foram depositados sobre o substrato ( $5000 \text{ rpm}$  por  $20 \text{ s}$ ). O substrato foi seco a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 minutos e posteriormente, aumentou-se a temperatura para  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , que foi mantida por 5 minutos. Sobre o filme de  $\text{PbI}_2$  foi depositado, também por *spin-coating*,  $150 \text{ } \mu\text{L}$  de uma solução  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  em isopropanol anidro, seguidos de uma nova alíquota de  $150 \text{ } \mu\text{L}$ , totalizando assim  $300 \text{ } \mu\text{L}$  de solução depositados. Após a deposição da solução de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  sobre o substrato aguardou-se 20 segundos e iniciou-se a rotação do *spin-coater* ( $2000 \text{ rpm}$  por  $20 \text{ s}$ ). Ao final, os filmes foram secos a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 minutos. Durante a deposição deste filme a umidade relativa do ar registrada no ambiente variou de 40-70%. Para proteger a perovskita da umidade durante sua formação, o processo de secagem foi realizado com um fluxo de argônio seco sobre os filmes.

#### 3.4.6. Preparo da camada condutora de buracos

O preparo das soluções constituintes da camada condutora de buracos foi realizado em atmosfera seca e inerte. Foram preparadas uma solução  $1,8 \text{ mol.L}^{-1}$  de LiTFSI e uma solução  $0,38 \text{ mol.L}^{-1}$  de FK102 Co(II)  $\text{PF}_6$ , ambas em acetonitrila. A

solução da camada condutora de buracos foi preparada a partir de 72,3 mg de *spiro-OMeTAD* em 1 mL de clorobenzeno e adicionou-se 29  $\mu\text{L}$  de 4-*terc*-butilpiridina, 17,5  $\mu\text{L}$  da solução estoque de LiTFSI e 15,4  $\mu\text{L}$  da solução estoque de  $\text{FK102Co(II)PF}_6$ . Esta solução foi depositada por *spin-coating* (5000 rpm por 30 s) sobre o filme de perovskita. Os filmes foram secos em dessecador sob pressão reduzida *overnight*.

### 3.4.7. Deposição do contra-eletrodo

O contra-eletrodo foi depositado por evaporação térmica de ouro metálico, utilizando uma máscara metálica para delimitação da área a ser depositada, Figura 10a. Dessa forma foi possível delimitar 4 regiões em cada substrato correspondendo a 4 células solares independentes com área ativa de 20  $\text{mm}^2$  cada, Figura 10b.

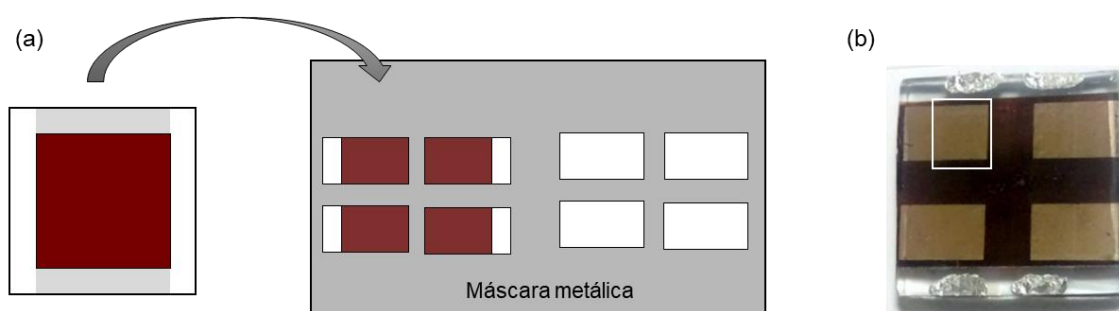


Figura 10. (a) Ilustração do arranjo dos dispositivos na máscara de evaporação e (b) foto do dispositivo final com um total de 4 células solares. A região marcada com um retângulo representa a área ativa de uma célula solar.

A otimização da deposição foi feita por meio da variação da quantidade de ouro depositado, da distância entre a fonte e o substrato (d), Figura 11, e da velocidade de aumento da corrente elétrica durante a evaporação.

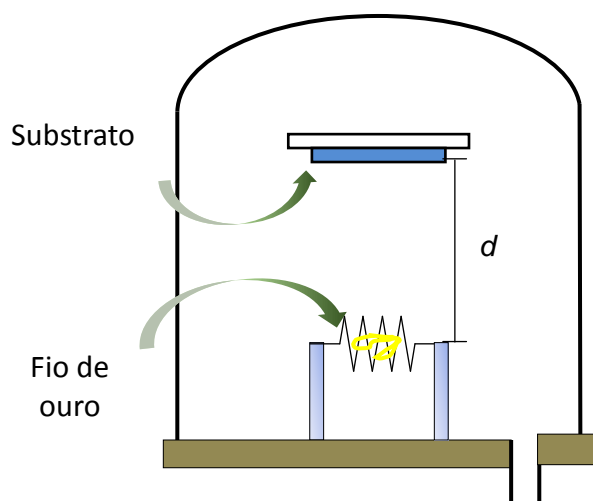


Figura 11. Representação esquemática da evaporadora de metais.

A quantidade de ouro variou entre 112 e 332 mg. Menores quantidades de material resultaram em filmes muito finos de acordo com inspeção visual. Nos primeiros experimentos, a corrente elétrica fornecida para o aquecimento do cadinho de tungstênio, que permite a evaporação do metal, foi aumentada gradualmente até a observação do fim da evaporação (corrente elétrica  $\sim 50$  A), mas sem que tivesse qualquer cuidado com a velocidade deste aumento. Esta condição foi denominada velocidade rápida. Posteriormente, a velocidade de evaporação foi controlada de maneira que o aumento da corrente elétrica fosse de  $5 \text{ A}\cdot\text{min}^{-1}$ , que é mais lento que a condição inicialmente utilizada, e observou-se que ao atingir 40 A todo o fio de ouro já tinha evaporado. Devido a limitações do equipamento, a taxa de evaporação e a espessura do filme não foram controladas. Foram utilizadas distâncias de 15 cm e 20 cm entre a fonte de ouro e os substratos. Desta forma foram testadas cinco condições diferentes conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de evaporação utilizadas na preparação do contra-eletrodo de ouro.

Condição	massa <sub>Au</sub> (mg)	d <sub>fonte-subst.</sub> (cm)	velocidade
a	116	20	Rápida
b	112	20	$5 \text{ A}\cdot\text{min}^{-1}$
c	226	20	$5 \text{ A}\cdot\text{min}^{-1}$
d	332	20	$5 \text{ A}\cdot\text{min}^{-1}$
e	227	15	$5 \text{ A}\cdot\text{min}^{-1}$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do filme compacto de TiO<sub>2</sub>

O filme compacto de TiO<sub>2</sub> tem a função de evitar a recombinação entre elétrons injetados no óxido condutor, FTO, e buracos presentes nos demais filmes de maneira a favorecer o transporte de elétrons para o circuito externo. Para cumprir de forma eficiente esta função o filme deve ser fino, uniforme e livre de defeitos [36]. O método de deposição *LbL* é uma excelente forma de deposição para a camada compacta, permitindo o controle sobre a espessura do filme formado de acordo com os parâmetros adotados [68]. Filmes de TiO<sub>2</sub> com diferentes espessuras foram depositados por esta técnica com o propósito de avaliar o efeito da sua espessura no desempenho dos dispositivos. Neste estudo foram depositadas 5, 10, 15, 20 e 30 bicamadas, sendo que cada bicamada corresponde a um ciclo de deposição no qual o substrato é imerso em suspensão de TiO<sub>2</sub> ácida e, posteriormente, básica, conforme descrito na seção 3.4.3.2. As espessuras dos filmes foram estimadas por perfilometria, apresentando valores na ordem de 9, 18, 31, 40 e 58 nm, respectivamente. Uma vez que o FTO apresenta alta rugosidade, RMS (do inglês, *root mean square*) ~40 nm, não é possível medir a espessura exata de filmes muito finos em sua superfície por esta técnica. Assim, os valores de espessura apresentados representam uma média das alturas medidas no filme em comparação a média das alturas do FTO, Figura A2. O aumento do número de camadas nos filmes também foi acompanhado de uma pequena redução na sua transmitância na região do ultravioleta, sendo observada pouca variação com filmes com mais de 15 bicamadas, Figura 12.

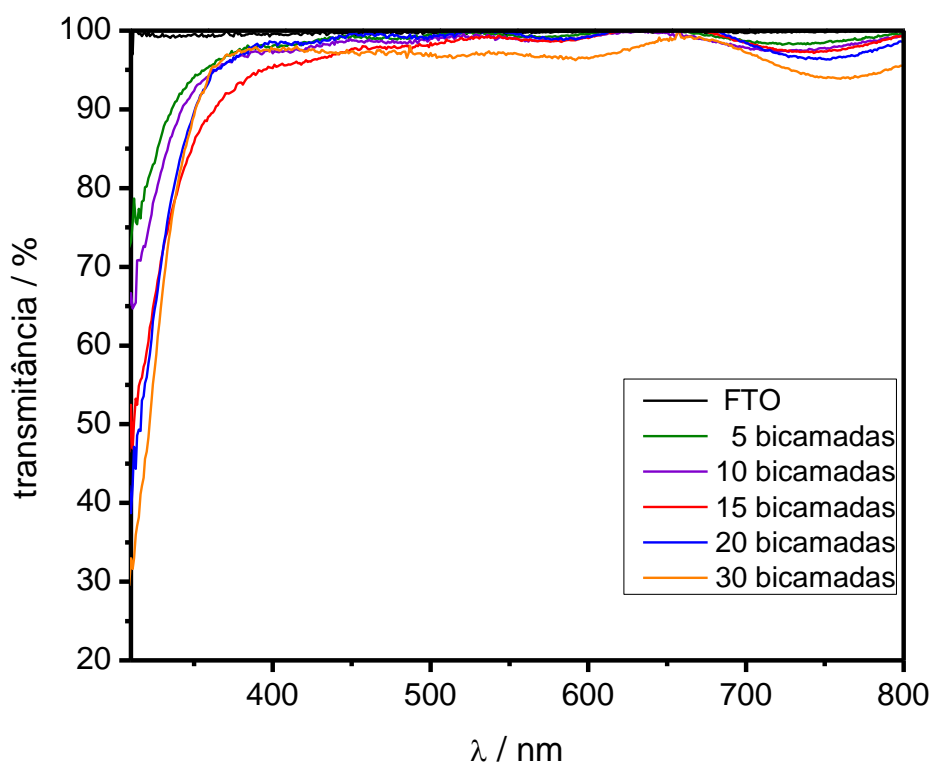


Figura 12. Espectro de transmissância dos substratos de FTO com filmes compactos de  $\text{TiO}_2$  com diferentes números de bicamadas depositadas pelo método LbL.

Uma vez que a luz incide no dispositivo pelo lado do vidro condutor é importante que os filmes condutores de elétrons, os quais estão antepostos a perovskita apresentem alta transmissância na região visível do espectro [69]. A redução da transmissância observada com o aumento da espessura dos filmes compactos ocorre principalmente na região do ultravioleta do espectro mantendo mais de 95% de transmissância na região visível. O filme com 30 bicamadas apresentou redução da transmissância na região do espectro visível em comparação aos demais filmes, o que resulta em uma pequena redução na quantidade de luz que atinge o filme de perovskita. Assim, o uso de filmes com uma quantidade maior de bicamadas acarretaria em menor quantidade de luz que atinge o filme de perovskita por redução da transmissância da camada compacta e, conseqüentemente, em dispositivos menos eficientes.

Não foi possível analisar a fase do filme compacto de  $\text{TiO}_2$  por difração de raios X mesmo realizando a medida com ângulo rasante. Isso se deve provavelmente à formação de filmes muito finos de  $\text{TiO}_2$  sobre a superfície rugosa

do FTO. Em todas as tentativas de medida somente foram observadas reflexões de Bragg características apenas do FTO.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes após a sinterização permitem observar a formação do filme de  $\text{TiO}_2$  sobre a superfície do FTO, Figura 13.

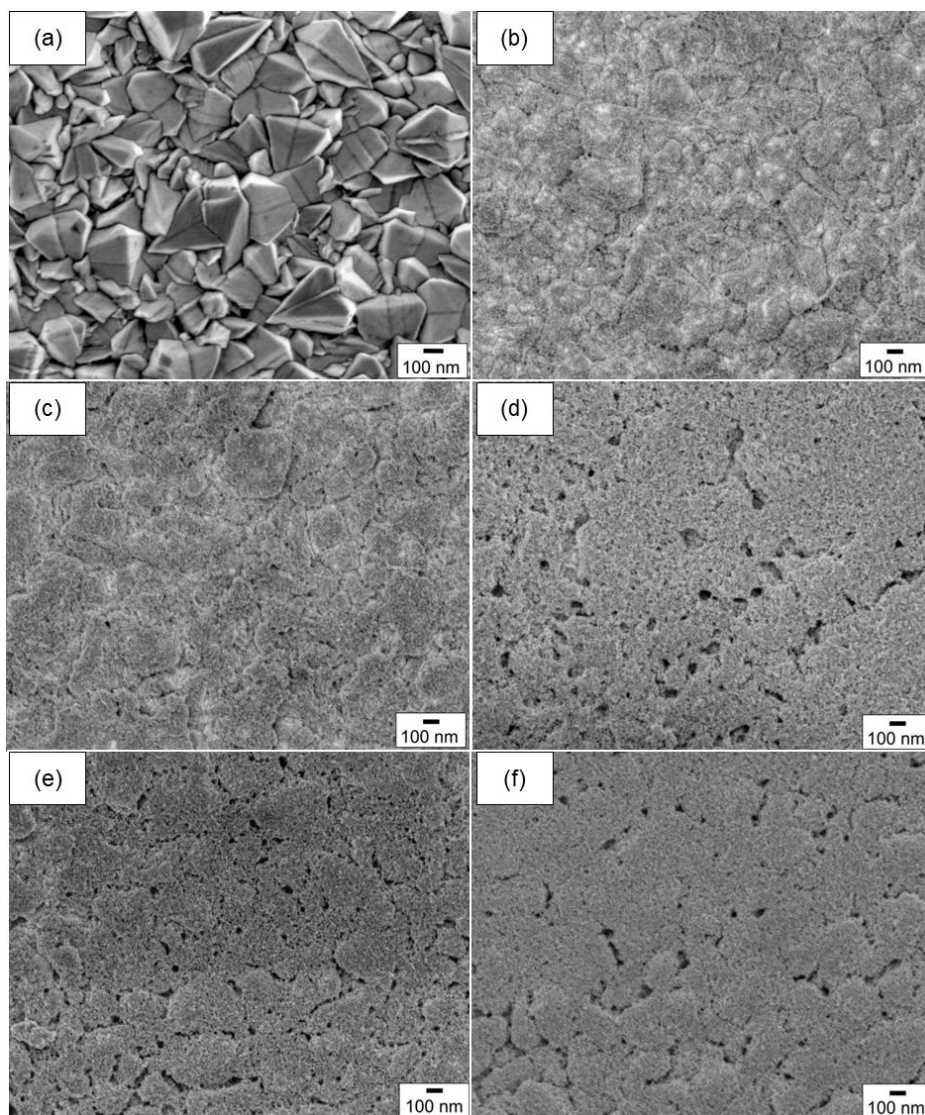


Figura 13. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do (a) FTO e da camada compacta de  $\text{TiO}_2$  depositada pelo método *LbL* com (b) 5, (c) 10 (d) 15, (e) 20 e (f) 30 bicamadas.

As primeiras camadas depositadas (até 10 bicamadas) formam um filme denso e uniforme sobre a superfície do FTO, enquanto que o aumento na quantidade de camadas parece formar filmes com maior quantidade de defeitos.

O RMS dos filmes preparados foi também determinado por microscopia de força atômica e tunelamento, Figura 14.

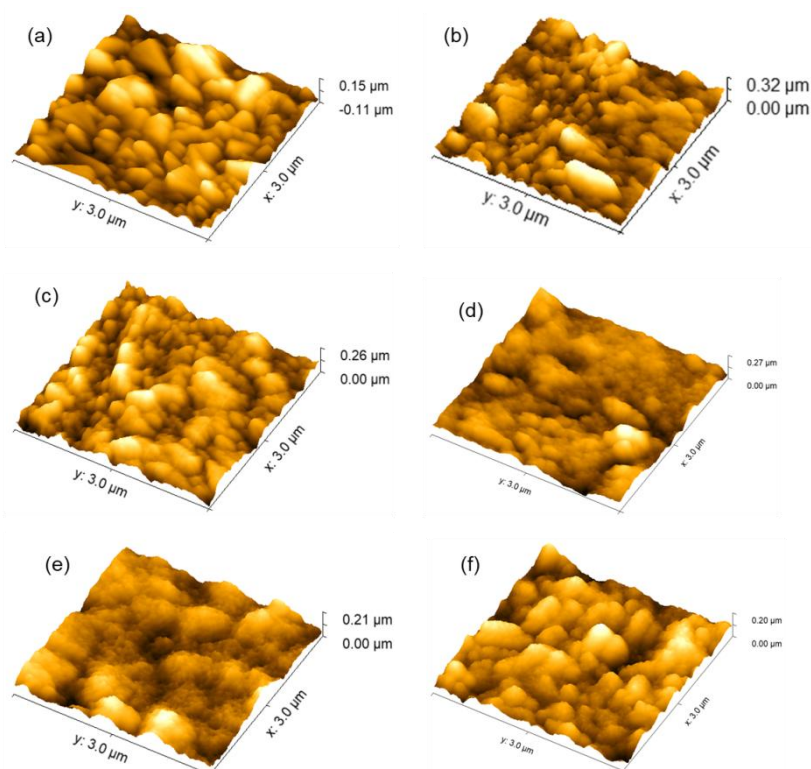


Figura 14. Imagens de microscopia de força atômica e tunelamento do (a) FTO e da camada compacta de  $\text{TiO}_2$  depositada pelo método *LbL* com (b) 5, (c) 10 (d) 15, (e) 20 e (f) 30 bicamadas.

Os filmes com 5 e 10 bicamadas apresentaram RMS de 40 nm, equivalente a do FTO sem nenhum filme depositado, Tabela 2. Isso indica que o filme de  $\text{TiO}_2$  forma as primeiras camadas seguindo a topologia do filme de FTO. Os filmes com mais de 10 bicamadas apresentaram redução da rugosidade para menos que 33 nm como resultado do recobrimento do FTO e formação de uma camada de  $\text{TiO}_2$  mais espessa na sua superfície.



Tabela 2. Valores de RMS determinados por AFM para o FTO e para os filmes de TiO<sub>2</sub> depositados pelo método *LbL*.

número de camadas	espessura (nm)	RMS (nm)
0 (FTO)	0	40
5	9	40
10	18	39
15	31	33
20	40	31
30	58	32

Nos filmes compactos de TiO<sub>2</sub> depositados por *spin-coating* é possível observar o formato dos grãos de FTO sugerindo a formação de um filme fino sobre sua superfície, Figura 15. No entanto, não foi possível determinar a espessura dos filmes depositados por *spin-coating* por perfilometria, dificultando a comparação direta dos resultados. Em todas as tentativas de medidas da espessura destes filmes os perfis apresentaram alta irregularidade e curvatura do substrato, impedindo as medidas.

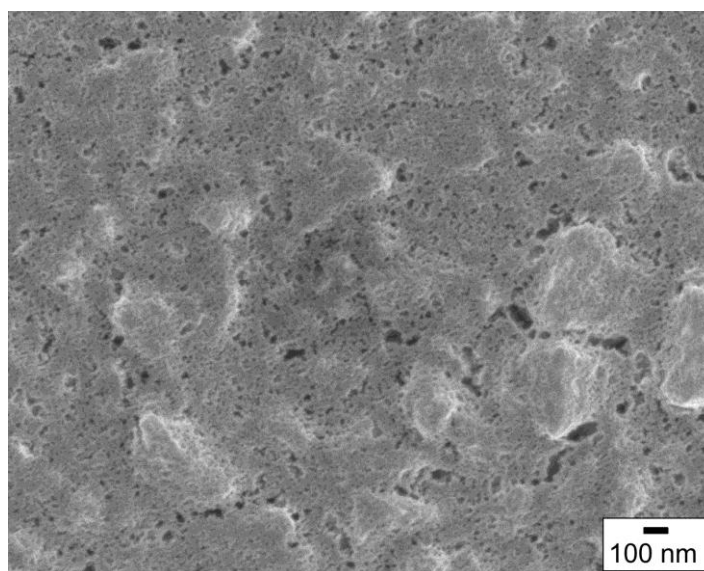


Figura 15. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do filme de TiO<sub>2</sub> depositado por *spin-coating*. Tensão de aceleração 1 kV.

A deposição de filmes muito finos por *spin-coating* resulta frequentemente em grandes quantidades de *pin-holes*, ou seja, regiões de FTO não recobertas pelo

filme compacto [60, 70]. Nestas regiões o FTO pode entrar em contato direto com outros filmes o que pode provocar a recombinação de elétrons com buracos presentes em outros filmes [70]. A deposição pelo método *LbL* resultou em filmes com boa qualidade quando poucas camadas foram depositadas nas condições de deposição empregadas. A otimização das condições de deposição pode resultar em filmes com menor quantidade de defeitos.

#### 4.2. Caracterização do filme mesoporoso de $\text{TiO}_2$

O filme mesoporoso de  $\text{TiO}_2$  atua tanto no transporte de elétrons para o eletrodo como no suporte para a formação da perovskita, além de contribuir para a prevenção da degradação da perovskita pela umidade [41, 71].

Sobre a camada compacta foi depositado um filme de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso, Figura 16.

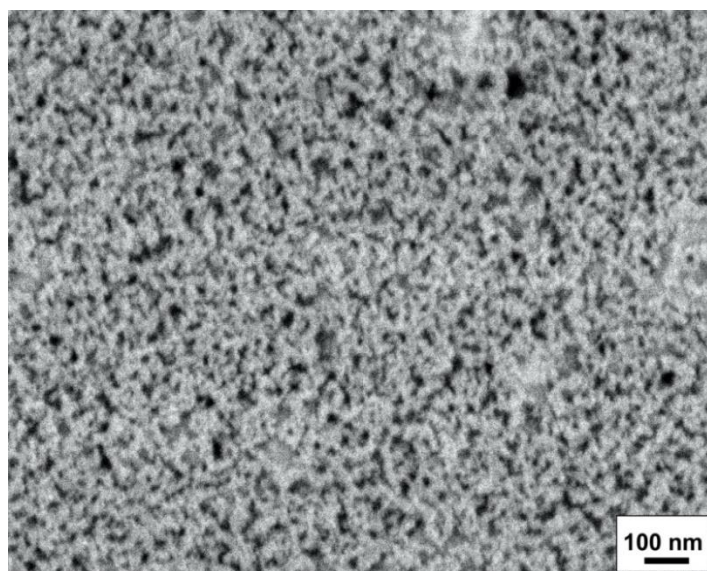


Figura 16. Imagem de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo do filme de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso depositado sobre um substrato de vidro-FTO/c- $\text{TiO}_2$ . Tensão de aceleração 1 kV.

A estrutura mesoporosa permite a penetração dos precursores da perovskita e sua formação no interior dos poros. A maior área superficial para reação possibilita

que a formação da perovskita ocorra em apenas alguns segundos [51]. Esta estrutura porosa fornece um aumento na estabilidade do dispositivo em relação àqueles sem o filme mesoporoso devido à maior proteção da perovskita à presença de umidade [71].

O  $\text{TiO}_2$  pode formar diferentes fases dependendo do tratamento térmico a que é submetido. A difração de raios X do filme de  $\text{TiO}_2$  foi realizada para a análise da fase de  $\text{TiO}_2$  formada, Figura 17. Para isso, um filme foi depositado por *screen-printing* diretamente da pasta de  $\text{TiO}_2$  em um substrato de vidro-FTO. Esta técnica permitiu a obtenção de um filme mais espesso do que aquele depositado por *spin-coating*, possibilitando a obtenção das reflexões características do  $\text{TiO}_2$ .

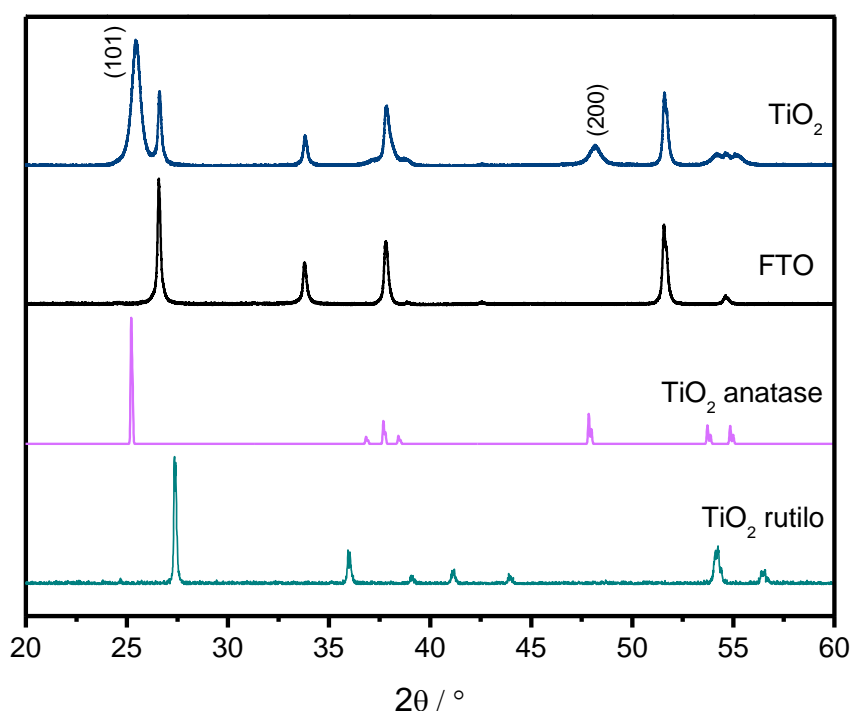


Figura 17. Difratoograma de raios X do  $\text{TiO}_2$  depositado sobre vidro-FTO e difratogramas do FTO,  $\text{TiO}_2$  nas fases anatase e rutilo para comparação das reflexões características.

As reflexões de Bragg em  $25^\circ$  (101) e  $48^\circ$  (200) confirmam a formação do  $\text{TiO}_2$  na fase anatase (ICSD 9852) [72]. A fase rutilo apresenta reflexões intensas em  $27^\circ$  e  $36^\circ$  (ICSD 62677), as quais não são observadas no difratograma. Também são

observadas reflexões referentes ao FTO, o qual possui alta cristalinidade gerando reflexões intensas de difração.

#### 4.3. Caracterização do filme de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )

O filme da perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  foi sintetizado seguindo a técnica de deposição em duas etapas (deposição sequencial) [51]. Para isso, inicialmente foi depositado um filme de  $\text{PbI}_2$  sobre o filme de  $\text{TiO}_2$ . Em sequência foi depositada uma solução de iodeto de metilamônio sobre o filme de  $\text{PbI}_2$ , formando a perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  em pouco segundos de reação. O espectro de absorção do filme foi registrado sobre um substrato de vidro-FTO/c- $\text{TiO}_2$ /m- $\text{TiO}_2$ , *inset* da Figura 18.

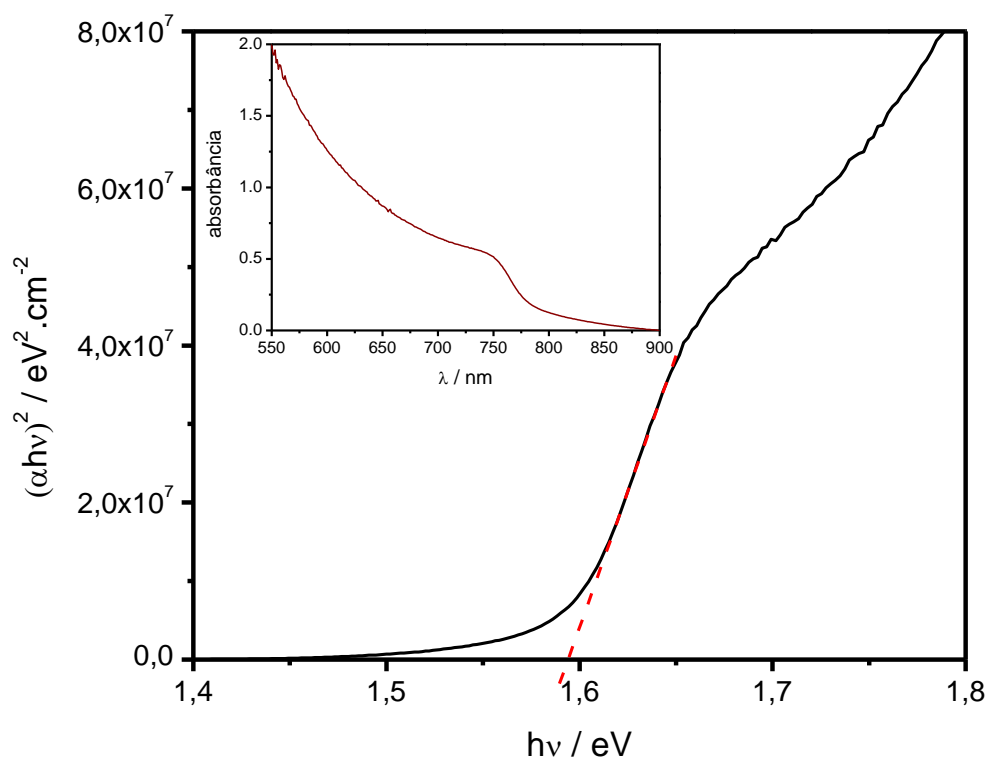


Figura 18. Curva de  $(\alpha h\nu)^2$  em função da energia do fóton utilizado para a determinação do bandgap óptico da perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  pela extrapolação da tangente a curva utilizando o método gráfico de Tauc. *Inset*. Espectro de absorção do filme de perovskita sobre substrato de vidro-FTO/ $\text{TiO}_2$ .

O filme de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  apresenta intensa e ampla absorção de luz visível e seu espectro possui um ombro característico em torno de 760 nm [73], atribuído à transição de *bandgap* direto. O *bandgap* óptico do filme de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  foi determinado por extrapolação da reta no gráfico de  $h\nu$  (energia do fóton) por  $(\alpha h\nu)^2$ , sendo  $\alpha$  o coeficiente de absorção da perovskita,  $h$  a constante de Planck e  $\nu$  a frequência. O valor determinado foi de 1,59 eV, o qual está de acordo com valores descritos na literatura de 1,5 – 1,6 eV [12, 74].

Os difratogramas de raios X dos filmes de  $\text{PbI}_2$  e perovskita foram registrados sobre um substrato de FTO/ $\text{TiO}_2$ , Figura 19. A reflexão de Bragg em  $2\theta = 12,6^\circ$  é atribuído ao plano (001) do  $\text{PbI}_2$  [75] e as reflexões em  $2\theta = 14,22^\circ$ ,  $28,60^\circ$ ,  $31,90^\circ$  e  $43,13^\circ$  podem ser atribuídas aos planos (110), (220), (310) e (330) da fase tetragonal da perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [38].

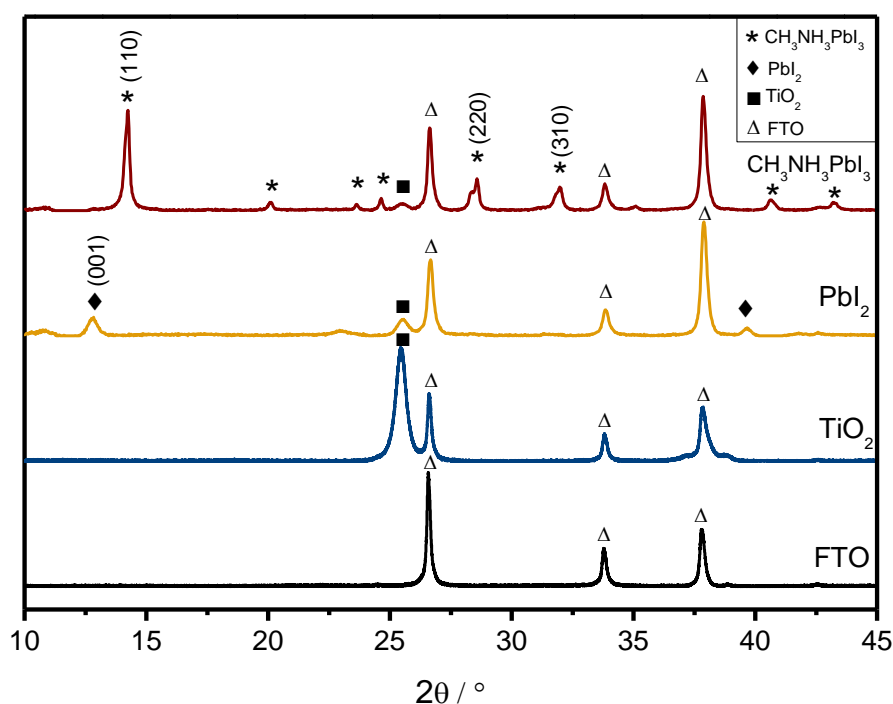


Figura 19. Difratogramas do substrato de vidro/FTO e dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , iodeto de chumbo ( $\text{PbI}_2$ ) e perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) depositados sobre um substrato de FTO/ $\text{TiO}_2$ .

Ainda é possível observar que ocorreu a completa conversão do  $\text{PbI}_2$  em  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  uma vez que não há o reflexão típica deste composto em  $2\theta = 12,6^\circ$  no difratograma do filme da perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . O efeito da presença de  $\text{PbI}_2$

residual ainda é controverso. O  $\text{PbI}_2$  presente nos contornos de grãos e interfaces é reportado como tendo um efeito de passivação, reduzindo a recombinação de cargas e assim contribuindo para um melhor desempenho dos dispositivos [76]. Por outro lado, a presença de  $\text{PbI}_2$  também é reportada como um efeito negativo no desempenho dos dispositivos [77]. Apesar do melhor desempenho apresentado por alguns dispositivos contendo  $\text{PbI}_2$  remanescente, sua presença contribui para a instabilidade e histerese nos dispositivos [65].

A morfologia dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sobre um substrato de  $\text{FTO}/\text{TiO}_2$  foi investigada por microscopia eletrônica de varredura, Figura 20. O aumento da concentração da solução do precursor da perovskita,  $\text{PbI}_2$ , de  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  para  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  resultou na formação de um filme mais compacto e com melhor recobrimento do filme de  $\text{TiO}_2$ . O completo recobrimento da superfície de  $\text{TiO}_2$  por uma camada de perovskita é reportado como um fator importante para evitar o contato direto entre os filmes condutores de elétrons e buracos, o que resulta em maior taxa de recombinação e reduz a eficiência do dispositivo [37].

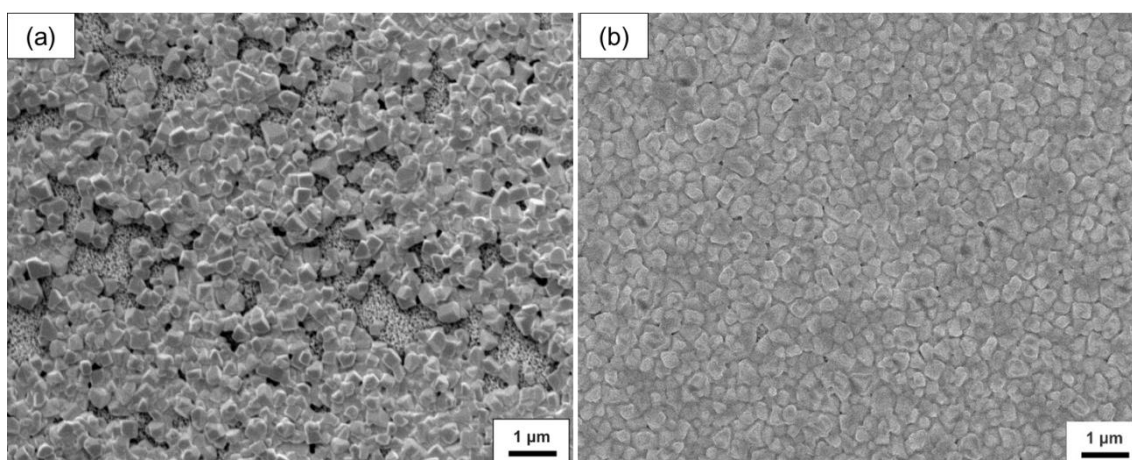


Figura 20. Imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) do filme de perovskita sintetizado pelo método de deposição em duas etapas a partir de uma solução de  $\text{PbI}_2$  (a)  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e (b)  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Os filmes sintetizados com  $\text{PbI}_2$   $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  apresentaram tamanho médio de grão de  $(3,0 \pm 0,7) \times 10^2 \text{ nm}$  e  $(3,5 \pm 0,7) \times 10^2 \text{ nm}$ , respectivamente, Figura 21.

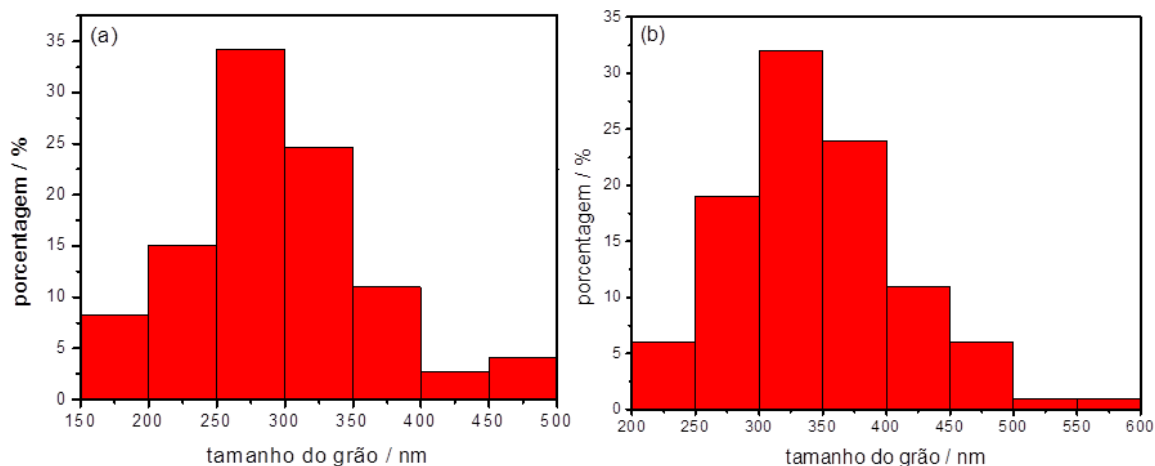


Figura 21. Distribuição relativa do tamanho de grão de perovskita sintetizado pelo método de deposição em duas etapas a partir de uma solução de PbI<sub>2</sub> (a) 0,4 mol.L<sup>-1</sup> e (b) 1,0 mol.L<sup>-1</sup>.

Além do melhor recobrimento da superfície do TiO<sub>2</sub> quando utilizada uma solução de PbI<sub>2</sub> 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, também pode ser observado um aumento no tamanho médio dos grãos de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. No entanto, estes valores ainda se encontram dentro dos valores reportados na literatura [78]. Logo, a concentração da solução precursora de PbI<sub>2</sub> tem impacto direto no filme de perovskita formado podendo influenciar diretamente no desempenho dos dispositivos.

#### 4.4. Caracterização da camada condutora de buracos

A camada condutora de buracos além de possuir a função de transportar buracos da perovskita para o contra-eletrodo, também é responsável pela prevenção do contato direto destes dois filmes [35]. A HTL foi avaliada por meio da imagem de microscopia eletrônica de varredura da sessão transversal de uma CSP, Figura 22.

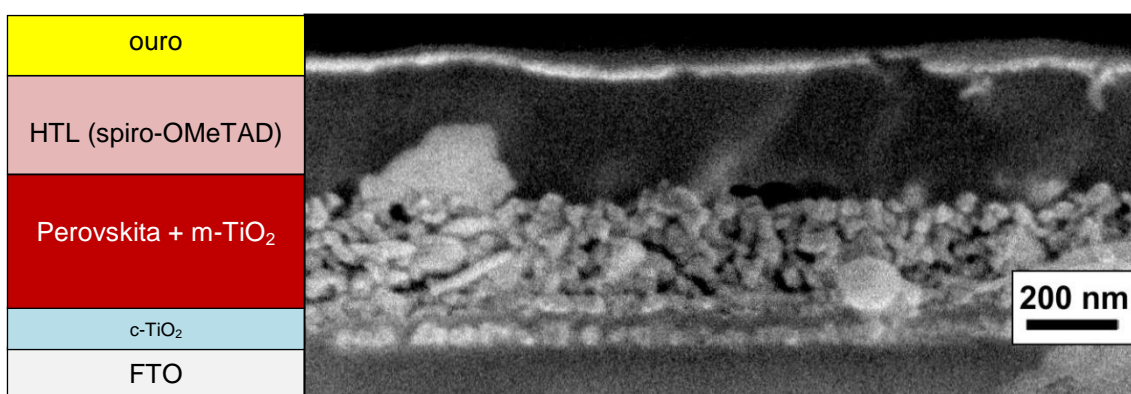


Figura 22. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da sessão transversal de uma CSP. Tensão de aceleração 1 kV.

Por meio da imagem da sessão transversal é possível estimar que a espessura da HTL seja de aproximadamente 300 nm, sendo assim suficiente para recobrir completamente o filme de perovskita e evitar seu contato direto com o contra-eletrodo. Na literatura são descritos valores de espessura para este filme entre 100 – 300 nm [79]. Assim como os demais filmes, a espessura da HTL é um fator importante a ser controlado, uma vez que interfere diretamente no desempenho e estabilidade do dispositivo. O filme deve ser espesso o suficiente para evitar o contato direto entre a perovskita e o metal depositado sobre o HTL, o que poderia ocasionar a aceleração da degradação do dispositivo. Entretanto, o filme também não pode ser muito espesso de forma a evitar resistências [80].

#### 4.5. Medidas fotoeletroquímicas

##### 4.5.1. Otimização da deposição do contra-eletrodo

A primeira etapa do trabalho foi dedicada a definir condições adequadas para o preparo de dispositivos, buscando alta reprodutibilidade. Esta é uma etapa importante, uma vez que a fabricação de CSPs ainda não é reprodutível em diferentes laboratórios de pesquisa, mesmo empregando as mesmas condições de montagem [81]. Em especial, foi necessária a investigação das condições ideais de



deposição do contra-eletrodo, uma vez que, devido a limitações iniciais do equipamento, não foi possível seguir as condições descritas na literatura. Portanto, as condições de deposição foram analisadas de acordo com os resultados de desempenho medidos para um conjunto de dispositivos preparados em um mesmo experimento.

Na literatura, a evaporação do filme de ouro é descrita com uma baixa taxa de deposição, na ordem de  $10 \text{ \AA/s}$  [66]. Uma vez que não foi possível medir a taxa de deposição adotou-se um método de aumento da corrente de forma que houvesse maior controle e reprodutibilidade. Para isso, a velocidade de aumento da corrente para a evaporação do ouro foi fixada em  $5 \text{ A.min}^{-1}$ .

Nesta condição, os valores registrados de  $V_{OC}$  ( $0,96 \pm 0,01 \text{ V}$ ) foram mais próximos daqueles reportados na literatura para dispositivos similares,  $0,9 - 1,0 \text{ V}$  [66, 82] em comparação aos obtidos pelo modo de deposição rápida ( $V_{OC} = 0,85 \pm 0,06 \text{ V}$ ). Não foi observada diferença na reprodutibilidade dos demais parâmetros fotoeletroquímicos.

Uma vez que a quantidade de material evaporado e a distância até o substrato também influenciam na quantidade de material depositado, estes fatores também foram analisados. Mantendo-se o método de aumento da corrente para deposição do contra-eletrodo a  $5 \text{ A.min}^{-1}$ , analisou-se a influência da quantidade de ouro utilizada na reprodutibilidade dos parâmetros fotoeletroquímicos. Para isso foram realizadas deposições empregando 112, 226 e 332 mg de ouro, Tabela 3.

Tabela 3. Efeito da massa de ouro utilizada e da distância fonte-substrato na evaporação térmica nos parâmetros fotoeletroquímicos.

massa de Au (mg)	d fonte-substrato (cm)	$J_{SC}$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )	$V_{OC}$ (V)	ff	$\eta$ (%)
112	20	$8 \pm 3$	$0,96 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,1$	$3 \pm 1$
226	20	$16 \pm 2$	$0,92 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,03$	$8 \pm 1$
332	20	$16 \pm 1$	$0,94 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,07$	$9 \pm 1$
227	15	$20 \pm 2$	$0,95 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,03$	$9 \pm 1$

O aumento na massa de ouro utilizada na evaporação resultou em um incremento significativo em  $J_{SC}$ ,  $ff$  e eficiência tanto no uso de 226 mg quanto de 332 mg. Uma vez que os resultados foram semelhantes nestas condições, optou-se por utilizar 226 mg de ouro para minimizar o uso de material. A distância entre a fonte e o substrato foi reduzida para 15 cm com a finalidade de avaliar se haveria melhora no desempenho dos dispositivos.

Observa-se que ao empregar 15 cm de distância, os valores de  $ff$  foram ligeiramente menores,  $0,49 \pm 0,06$ . Enquanto isso, as eficiências apresentadas pelos dispositivos são iguais dentro do erro, logo, independem do uso de quantidades de ouro acima de 226 mg ou da distância fonte-substrato utilizada. O uso de 10 cm de distância entre a fonte e o substrato durante a evaporação resultaram em dispositivos com eficiências menores que 1,0% e demais parâmetros fotoeletroquímicos baixos. Assim, a condição adotada para a evaporação térmica do ouro foi por meio do uso de cerca de 226 mg de ouro a uma distância de 20 cm do substrato e aumento de corrente de  $5 \text{ A}\cdot\text{min}^{-1}$ . Durante todos os experimentos a pressão da câmara de evaporação foi mantida constante e igual a  $2,5 \times 10^{-5}$  mbar.

Os dispositivos foram caracterizados por meio das curvas de densidade de corrente-potencial somente na direção direta, uma vez que as curvas na ordem reversa apresentaram muitos desvios do formato de uma curva IV impedindo a medida dos parâmetros. Uma curva corrente-potencial representativa de cada uma das condições de evaporação a  $5 \text{ A}\cdot\text{min}^{-1}$  é apresentada na Figura 23.

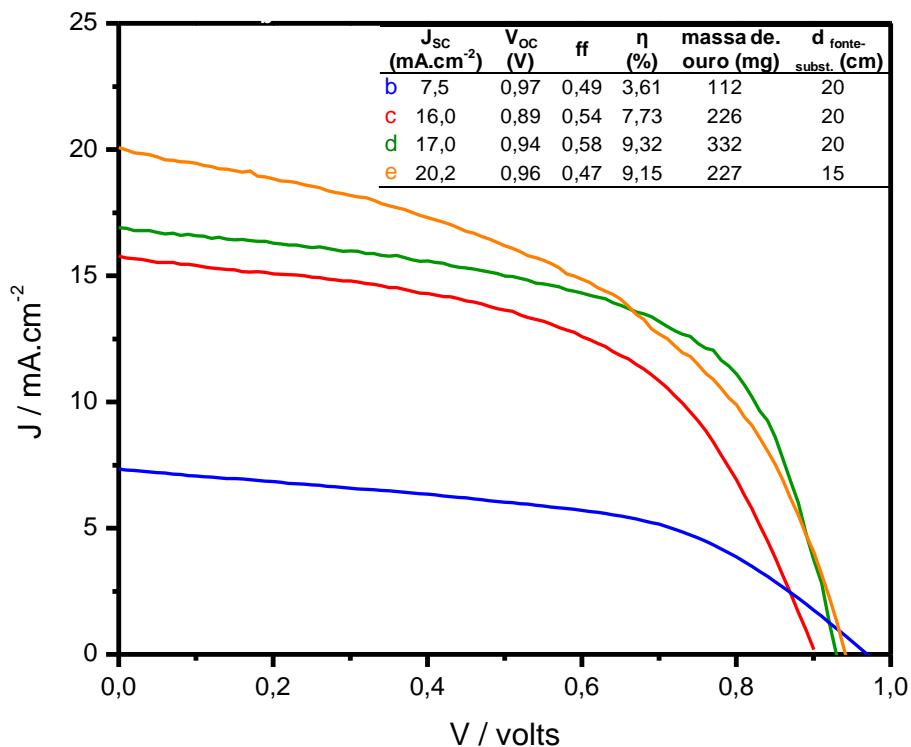


Figura 23. Curvas corrente-potencial dos dispositivos preparados em diferentes condições de evaporação térmica do ouro com velocidade de  $5 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ .  $P_{irr} = 100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Os valores de  $V_{oc}$  para os dispositivos preparados com deposição usando as condições **b**, **c**, **d** e **e** não variou significativamente, sendo que os valores medidos são semelhantes aos descritos na literatura para dispositivos e condições de preparo similares 0,9-1,0 V [66, 82]. Os valores de  $J_{sc}$  sofreram variações significativas com as condições de deposição dos filmes. Supõe-se que a deposição mais eficaz dos filmes de ouro quando foi utilizada a condição **e** resultou em maior eficiência na coleta de cargas e, conseqüentemente, o aumento de  $J_{sc}$ , no entanto, resultou também no decréscimo de ff.

#### 4.5.2. Outras otimizações

Estabelecidas às condições de deposição do filme de ouro, outras modificações foram fundamentais para melhorar a reprodutibilidade dos parâmetros dos dispositivos preparados. Para isso foi necessário aprimorar a deposição do filme

de perovskita de forma a promover a formação de um filme compacto e com melhor recobrimento do  $\text{TiO}_2$ . Isso foi possível com o uso de uma solução de  $\text{PbI}_2$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . O uso de um fluxo de argônio seco sobre o filme de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  durante a sua formação foi introduzido na metodologia de forma a conter a absorção de água pelo filme. O preparo da camada condutora de buracos em atmosfera seca e inerte também foi essencial uma vez que o aditivo de LiTFSI adicionado ao spiro-OMeTAD é altamente higroscópico. Quando aplicadas em conjunto essas modificações resultaram em dispositivos com eficiências de  $\eta_{\text{dir}} = (9 \pm 1) \%$  e  $\eta_{\text{rev}} = (10 \pm 1) \%$ . Os valores de  $V_{\text{OC}}$  aumentaram para  $V_{\text{OCdir}} = (1,00 \pm 0,03) \text{ V}$  e  $V_{\text{OCrev}} = (1,01 \pm 0,03) \text{ V}$ , provavelmente devido a melhor qualidade do filme condutor de buracos preparado em atmosfera com umidade reduzida. Essa metodologia também possibilitou a medida das curvas IV na direção reversa, permitindo apresentar de forma mais fiel os resultados. Na Figura 24 é apresentada a curva IV do dispositivo com desempenho recorde.

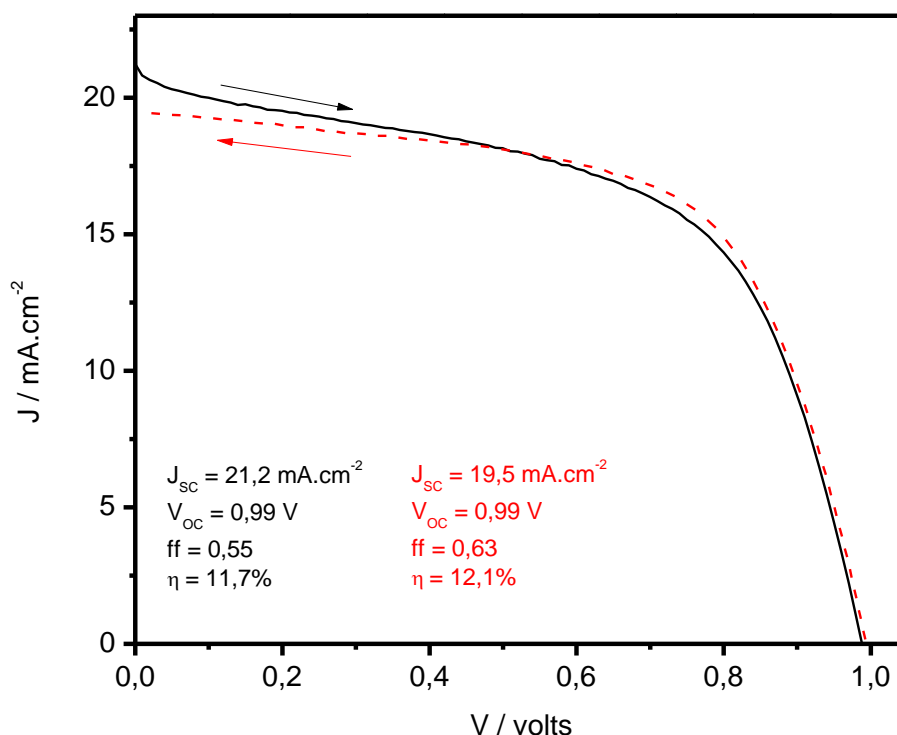


Figura 24. Curva IV do dispositivo com desempenho recorde. A linha tracejada se refere a curva medida na direção reversa.  $P_{\text{irr}} = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

#### *4.5.3. Estabilidade dos dispositivos*

A estabilidade dos dispositivos foi investigada a partir da medida da variação dos seus parâmetros fotoeletroquímicos em função do tempo, Figura 25. Para isso os dispositivos foram armazenados em condições ambientes sem encapsulamento (umidade relativa do ar: 40 ~ 60%) e no escuro.

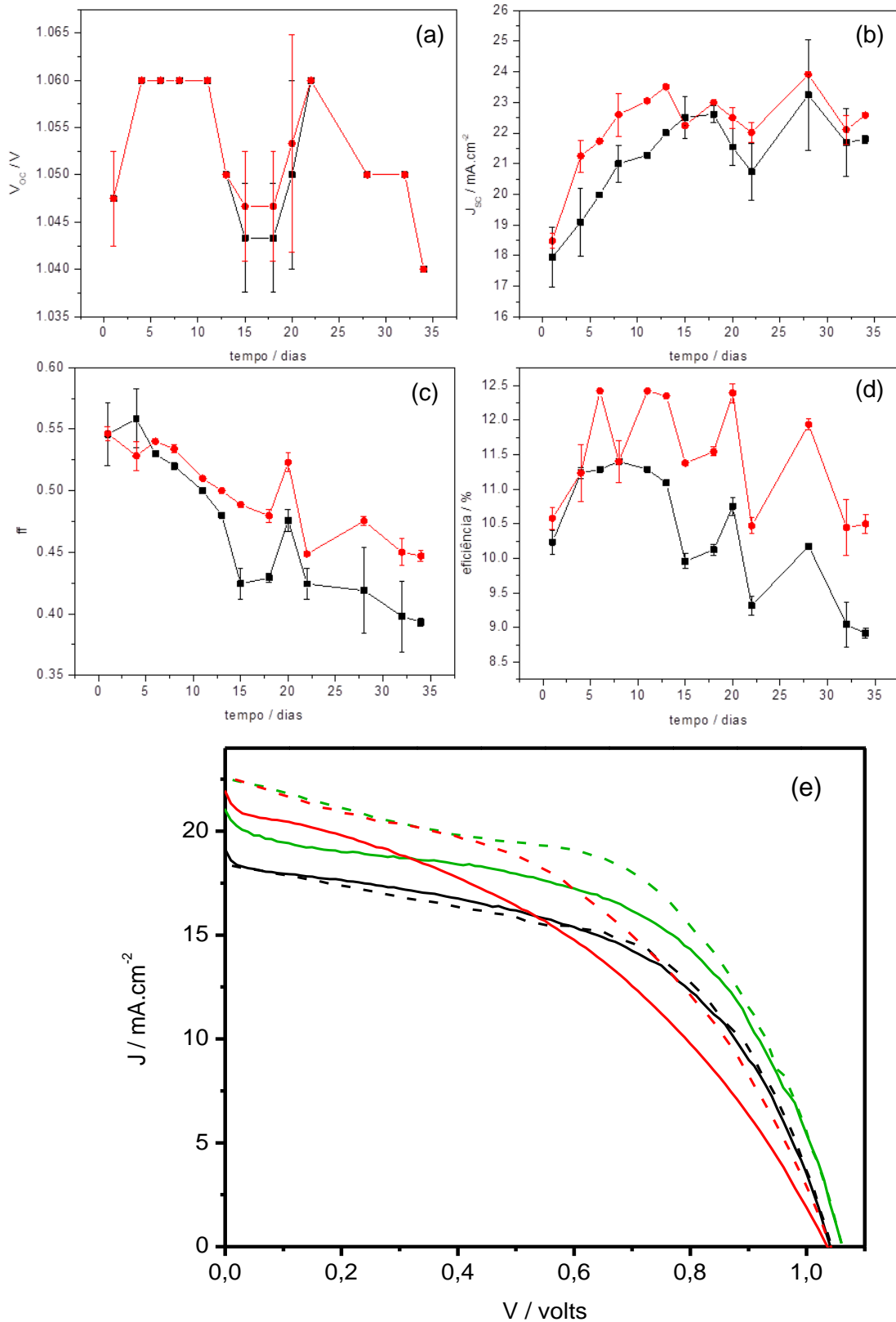


Figura 25. Variação dos parâmetros fotoeletroquímicos de uma CSP armazenada em condições ambientes em função do tempo: (a) tensão, (b) densidade de corrente, (c) *fill factor*, (d) eficiência nas direções (—■—) direta e (—●—) reversa. (e) Curvas IV de uma CSP armazenada em condições ambientes e no escuro em função do tempo: (—) 1 dia, (—) 8 dias e (—) 34 dias. Linhas tracejadas se referem à medida na direção reversa.  $P_{irr} = 100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

O aumento de eficiência observado nos 8 primeiros dias pode ser relacionado ao aumento da densidade de corrente visto que o  $V_{OC}$  não sofreu aumento significativo e  $ff$  reduziu. O aumento na densidade de corrente pode ser resultado da oxidação do spiro-OMeTAD. A espécie oxidada do spiro-OMeTAD é responsável pela melhora nas suas propriedades de transporte de buracos, facilitando a transferência de cargas para o eletrodo [69, 83]. Para investigar uma possível oxidação do spiro-OMeTAD foi preparado um filme que foi armazenado em condições ambientes e o espectro de absorção foi monitorado em função do tempo, Figura 26 (*inset*).

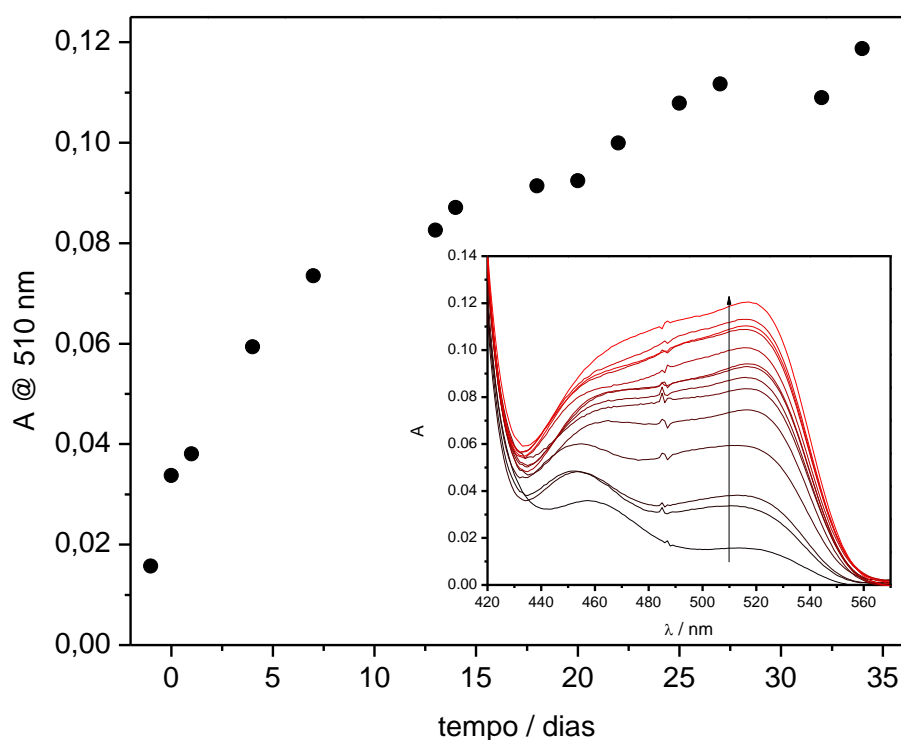


Figura 26. Variação da absorção em 510 nm do filme de spiro-OMeTAD armazenado em condições ambientes em função do tempo (o tempo = -1 corresponde ao dia em que foi realizada a deposição do filme). *Inset*. Variação da absorção nos espectros do filme de spiro-OMeTAD em função do tempo.

A espécie oxidada do spiro-OMeTAD apresenta banda de absorção em 510 nm [39], e a variação da absorção nesta região foi monitorada em função do tempo, Figura 26. O período marcado como  $t = -1$  corresponde ao dia em que a camada de transporte de buracos é depositada no dispositivo. Depois de depositado, o filme foi

mantido em dessecador *overnight* assim como é feito no preparo dos dispositivos. Neste período, a oxidação do spiro-OMeTAD ocorre em consequência dos aditivos adicionados. No período de  $t = 0$  a  $t = 34$  dias, o filme foi armazenado ao ar, e, neste caso, a presença de oxigênio também contribui para a oxidação do spiro-OMeTAD [84].

Embora o aumento da absorção da espécie oxidada tenha sido observado durante os 34 dias, a mesma tendência não foi observada na densidade de corrente elétrica. A queda na densidade de corrente elétrica após 15 dias de armazenamento do dispositivo sugere que uma possível degradação do dispositivo. Pelo mesmo motivo pode-se atribuir a gradativa queda no valor de  $ff$  durante o período observado de  $ff = 0,55$  para  $ff_{dir} = 0,39$  e  $ff_{rev} = 0,45$  e conseqüentemente na queda observada na eficiência do dispositivo.

#### 4.5.4. Dispositivos fabricados com camada compacta de $TiO_2$ depositada pelo método *LbL*

O efeito da quantidade de camadas de  $TiO_2$  depositadas pelo método *LbL* no desempenho dos dispositivos foi também investigado. Foi observado que os dispositivos com até 15 bicamadas apresentaram maiores eficiências, enquanto que o uso de uma quantidade maior de bicamadas resultou em um significativo decréscimo no desempenho dos dispositivos, Figura 27.



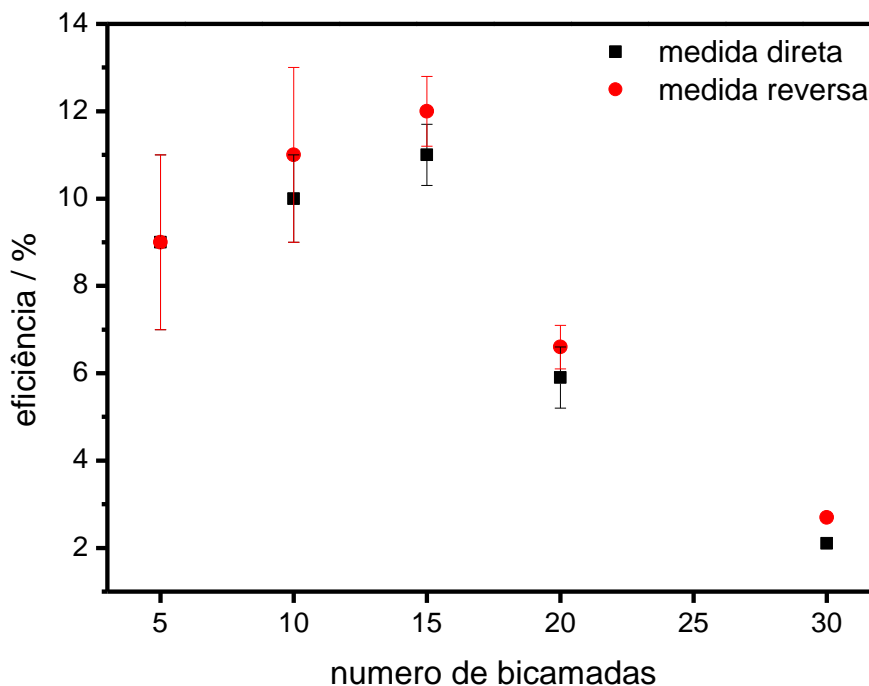


Figura 27. Variação da eficiência de CSPs fabricadas com camadas compactas de  $\text{TiO}_2$  depositadas pelo método LbL com 5, 10, 15, 20 e 30 bicamadas nas direções (—) direta e (—) reversa.

Os melhores resultados foram alcançados com o uso de 10 bicamadas ( $\eta_{\text{dir}} = 10 \pm 1 \%$  e  $\eta_{\text{rev}} = 11 \pm 2 \%$ ) e 15 bicamadas ( $\eta_{\text{dir}} = 11,0 \pm 0,7 \%$  e  $\eta_{\text{rev}} = 12,0 \pm 0,8 \%$ ). Dispositivos com mais de 15 bicamadas tiveram uma queda expressiva em seu desempenho. A redução da eficiência foi influenciada principalmente pelo decréscimo da densidade de corrente elétrica dos dispositivos com 20 e 30 bicamadas, conforme pode ser observado nas curvas  $I/V$ , Figura 28.

Os valores de  $V_{\text{OC}}$  tiveram pouca variação e seguiram a mesma tendência da eficiência, enquanto que o fator de preenchimento manteve-se em torno de 0,60 para todos os dispositivos avaliados.

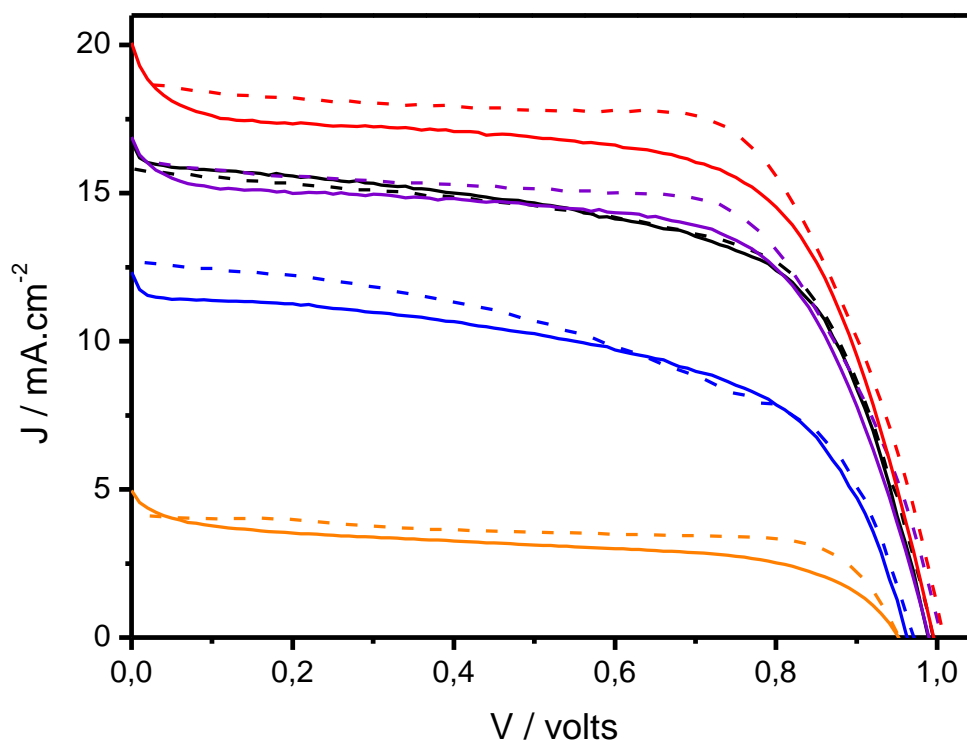


Figura 28. Curvas corrente-potencial dos dispositivos fabricados com camadas compactas de  $\text{TiO}_2$  depositadas pelo método *LbL* com (—) 5, (—) 10, (—) 15, (—) 20 e (—) 30 bicamadas nas direções (—) direta e (- - -) reversa.

Uma vez que não há grandes variações na transmitância dos filmes compactos de  $\text{TiO}_2$  e os demais filmes foram depositados seguindo a mesma metodologia, a redução de densidade de corrente elétrica sugere uma maior resistência ao transporte de cargas e processos de recombinação nos dispositivos. A camada compacta deve ser fina o suficiente para impedir a resistência à passagem de elétrons, mas também deve recobrir totalmente a superfície do FTO de forma a evitar pontos de recombinação. Assim, 15 bicamadas foi o limite máximo para a espessura do filme de  $\text{TiO}_2$  depositado por *LbL* sem prejudicar o desempenho do dispositivo. Filmes com espessuras próximas a medida para o filme de 15 bicamadas são reportados na literatura como valor ótimo utilizando outras técnicas de deposição [58].

Também foi analisado o efeito da espessura da camada compacta na histerese dos dispositivos, Figura 29.

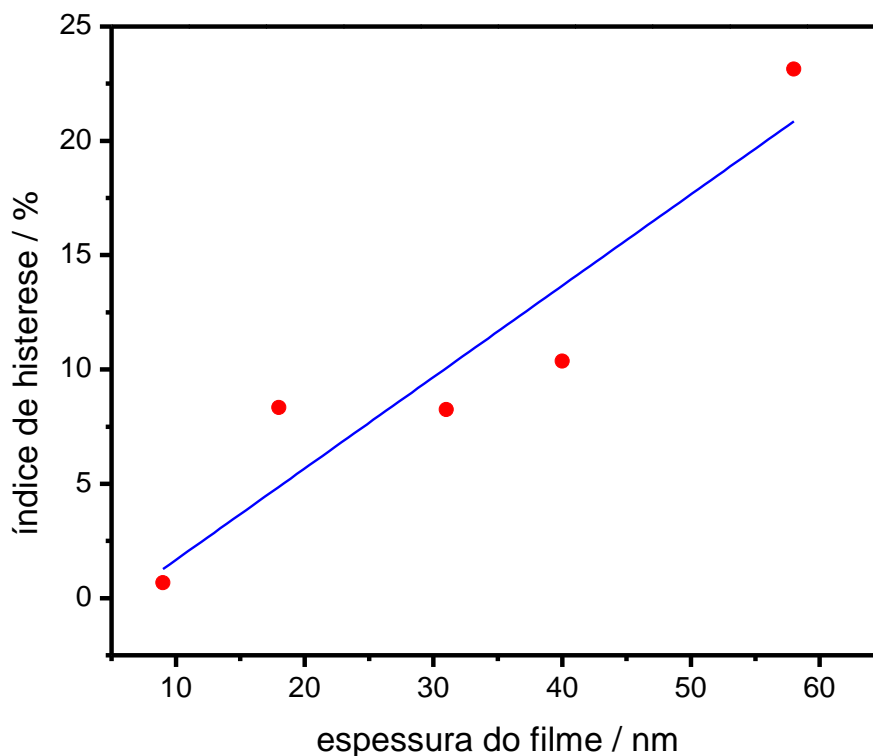


Figura 29. Variação da histerese dos dispositivos com a espessura da camada compacta de  $\text{TiO}_2$  depositada pelo método *LbL*.

A histerese se caracteriza pela diferença nas curvas IV dependendo da direção de varredura, o que resulta também em eficiências diferentes. Este é um dos problemas ainda enfrentados pelas CSPs e, embora ainda não haja um consenso a respeito de suas causas, alguns possíveis fatores apontados são geralmente associados ao filme de perovskita. Alguns trabalhos verificaram que a histerese também pode ser causada pela camada compacta, por acúmulo ou aprisionamento de cargas [85]. Neste trabalho, como os dispositivos foram preparados da mesma forma, com exceção da camada compacta, os efeitos observados devem ser atribuídos a essa variação. A menor histerese foi observada nos dispositivos com menor espessura o que pode estar associada ao melhor contato com o filme mesoporoso e perovskita possibilitando melhor extração e transporte de cargas [86]. O aumento da espessura pode ter introduzido defeitos responsáveis pelo aprisionamento de cargas e aumento da histerese, como é descrito na literatura para casos similares. [87].

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi possível construir CSP com boa eficiência e reprodutibilidade em condições ambientes. Para isso foi necessária a otimização da preparação dos seus componentes e principalmente da deposição do contra-eletrodo de ouro, cujos parâmetros ótimos foram observados utilizando uma velocidade de aumento da corrente durante a evaporação de  $5 \text{ A}\cdot\text{min}^{-1}$ , cerca de 220 mg de ouro e uma distância da fonte de ouro ao substrato de 20 cm. Uma melhor reprodutibilidade dos dispositivos em experimentos realizados em dias diferentes foi alcançada ao utilizar uma solução do precursor de  $\text{PbI}_2$   $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  o qual contribuiu para a formação de um filme de perovskita compacto impedindo a recombinação entre cargas presentes no  $\text{TiO}_2$  e HTL. O uso de um fluxo de argônio seco sobre o filme de perovskita durante a sua síntese e o preparo da solução de spiro-OMeTAD e seus aditivos em *glovebag* com atmosfera de argônio seco contribuiu para a montagem de dispositivos de até 10% de eficiência de forma reprodutível.

A introdução da técnica LbL para deposição do filme compacto foi aplicada com êxito. Foi observado que, para esta técnica de deposição, os melhores resultados são obtidos quando são utilizadas de 10 a 15 bicamadas, chegando a eficiências de até 12,0%. Além disso, o aumento do número de bicamadas é acompanhado do aumento da histerese o que sugere que regiões onde ocorre acúmulo/aprisionamento de cargas podem estar sendo geradas a cada bicamada depositada.

A investigação da estabilidade de uma CSP armazenada em condições ambientes e no escuro revelou que variações na eficiência do dispositivo podem ocorrer devido à contínua oxidação do spiro-OMeTAD. Também foi observado um progressivo decréscimo no ff possivelmente devido a degradação do dispositivo. Nestas condições, o dispositivo manteve 87 % de sua eficiência inicial depois de 34 dias de armazenamento.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] Armstrong, R.C., Wolfram, C., de Jong, K.P., Gross, R., Lewis, N.S., Boardman, B., Ragauskas, A.J., Ehrhardt-Martinez, K., Crabtree, G., Ramana, M.V.; *Nat. Energy*, **2016**, 1, 15020.
- [2] Jean, J., Brown, P.R., Jaffe, R.L., Buonassisi, T., Bulovic, V.; *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 4, 1200-1219.
- [3] Wang, H.-H., Chen, Q., Zhou, H., Song, L., Louis, Z.S., Marco, N.D., Fang, Y., Sun, P., Song, T.-B., Chen, H., Yang, Y.; *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 17, 9108-9115.
- [4] O'Regan, B., Grätzel, M.; *Nature*, **1991**, 353, 737.
- [5] Müller, A.V., Ramos, L.D., Frin, K.P.M., de Oliveira, K.T., Polo, A.S.; *RCS Adv.*, **2016**, 6, 52, 46487-46494.
- [6] Carvalho, F., Liandra-Salvador, E., Bettanin, F., Souza, J.S., Homem-de-Mello, P., Polo, A.S.; *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, 414, 145-152.
- [7] Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B.F.E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M.; *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 242.
- [8] Sampaio, R.N., Müller, A.V., Polo, A.S., Meyer, G.J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 39, 33446-33454.
- [9] Green, M.A., Hishikawa, Y., Dunlop, E.D., Levi, D.H., Hohl-Ebinger, J., Ho-Baillie, A.W.Y.; *Prog. Photovoltaics*, **2018**, 26, 7, 427-436.
- [10] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17, 6050-6051.
- [11] Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W., Park, N.-G.; *Nanoscale*, **2011**, 3, 10, 4088-4093.
- [12] Kim, H.-S., Lee, C.-R., Im, J.-H., Lee, K.-B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Yum, J.-H., Moser, J.E., Grätzel, M., Park, N.-G.; *Sci. Rep.*, **2012**, 2, 591.
- [13] National Renewable Energy Laboratory (NREL), Best research-cell efficiencies., 17-07-2018.
- [14] Dubey, A., Adhikari, N., Mabrouk, S., Wu, F., Chen, K., Yang, S., Qiao, Q.; *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 6, 2406-2431.
- [15] Grätzel, M.; *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50, 3, 487-491.
- [16] Zhou, D., Zhou, T., Tian, Y., Zhu, X., Tu, Y.; *J. Nanomat.*, **2018**, 2018, 15.
- [17] Mitzi, D.B.; Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials, *Prog. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc., **1999**, 1-121.
- [18] Akbarian-Tefaghi, S., Teixeira Veiga, E., Amand, G., Wiley, J.B.; *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 4, 1604-1612.

- [19] Zhang, W., Eperon, G.E., Snaith, H.J.; *Nat. Energy*, **2016**, 1, 16048.
- [20] Naresh, G., Mandal, T.K.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 23, 21000-21010.
- [21] Jeon, N.J., Noh, J.H., Kim, Y.C., Yang, W.S., Ryu, S., Seok, S.I.; *Nat. Mater.*, **2014**, 13, 897.
- [22] Wehrenfennig, C., Eperon, G.E., Johnston, M.B., Snaith, H.J., Herz, L.M.; *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 10, 1584-1589.
- [23] Ponseca, C.S., Savenije, T.J., Abdellah, M., Zheng, K., Yartsev, A., Pascher, T., Harlang, T., Chabera, P., Pullerits, T., Stepanov, A., Wolf, J.-P., Sundström, V.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 14, 5189-5192.
- [24] Xing, G., Mathews, N., Sun, S., Lim, S.S., Lam, Y.M., Grätzel, M., Mhaisalkar, S., Sum, T.C.; *Science*, **2013**, 342, 6156, 344-347.
- [25] Stranks, S.D., Eperon, G.E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M.J.P., Leijtens, T., Herz, L.M., Petrozza, A., Snaith, H.J.; *Science*, **2013**, 342, 6156, 341.
- [26] D'Innocenzo, V., Grancini, G., Alcocer, M.J.P., Kandada, A.R.S., Stranks, S.D., Lee, M.M., Lanzani, G., Snaith, H.J., Petrozza, A.; *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 3586.
- [27] Pellet, N., Gao, P., Gregori, G., Yang, T.-Y., Nazeeruddin, M.K., Maier, J., Grätzel, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 12, 3151-3157.
- [28] Eperon, G.E., Paternò, G.M., Sutton, R.J., Zampetti, A., Haghighirad, A.A., Cacialli, F., Snaith, H.J.; *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 39, 19688-19695.
- [29] Saliba, M., Matsui, T., Domanski, K., Seo, J.-Y., Ummadisingu, A., Zakeeruddin, S.M., Correa-Baena, J.-P., Tress, W.R., Abate, A., Hagfeldt, A., Grätzel, M.; *Science*, **2016**, 354, 6309, 206.
- [30] Lee, S., Ha, T.-J., Kang, D.-W.; *Mater. Lett.*, **2018**, 227, 311-314.
- [31] Bastos, J.P., Manghooli, S., Jaysankar, M., Tait, J.G., Qiu, W., Gehlhaar, R., De Volder, M., Uytterhoeven, G., Poortmans, J., Paetzold, U.W.; *Appl. Phys. Lett.*, **2017**, 110, 23, 233902.
- [32] Hawash, Z., Ono, L.K., Qi, Y.; *adv. mater. interfaces*, **2016**, 3, 13, 1600117.
- [33] Hong, S., Han, A., Lee, E.C., Ko, K.-W., Park, J.-H., Song, H.-J., Han, M.-H., Han, C.-H.; *curr. appl. phys.*, **2015**, 15, 5, 574-579.
- [34] Behrouznejad, F., Shahbazi, S., Taghavinia, N., Wu, H.-P., Wei-Guang Diao, E.; *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 35, 13488-13498.
- [35] Calió, L., Kazim, S., Grätzel, M., Ahmad, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 47, 14522-14545.
- [36] Yongzhen, W., Xudong, Y., Han, C., Kun, Z., Chuanjiang, Q., Jian, L., Wenqin, P., Ashraful, I., Enbing, B., Fei, Y., Maoshu, Y., Peng, Z., Liyuan, H.; *Appl. Phys. Express*, **2014**, 7, 5, 052301.
- [37] Bi, D., El-Zohry, A.M., Hagfeldt, A., Boschloo, G.; *ACS Photonics*, **2015**, 2, 5, 589-594.

- [38] Yao Z, Wang W., Shen H., Zhang Y., Luo Q., Yin X., Dai X., Li J., Lin H.; *Sci Technol Adv Mater*, **2017**, 18, 1, 253-262.
- [39] Noh, J.H., Jeon, N.J., Choi, Y.C., Nazeeruddin, M.K., Gratzel, M., Seok, S.I.; *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 38, 11842-11847.
- [40] Xi, H., Tang, S., Ma, X., Chang, J., Chen, D., Lin, Z., Zhong, P., Wang, H., Zhang, C.; *ACS Omega*, **2017**, 2, 1, 326-336.
- [41] Yang, G., Tao, H., Qin, P., Ke, W., Fang, G.; *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 11, 3970-3990.
- [42] Xiaojun, Q., Zhiguo, Z., Yidan, W., Junbo, W., Qi, J., Jingbi, Y.; *J. Semicond.*, **2017**, 38, 1, 011002.
- [43] Huang, L., Sun, X., Li, C., Xu, J., Xu, R., Du, Y., Ni, J., Cai, H., Li, J., Hu, Z., Zhang, J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 26, 21909-21920.
- [44] Hu, H., Dong, B., Hu, H., Chen, F., Kong, M., Zhang, Q., Luo, T., Zhao, L., Guo, Z., Li, J., Xu, Z., Wang, S., Eder, D., Wan, L.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 28, 17999-18007.
- [45] Berry, J.J., van de Lagemaat, J., Al-Jassim, M.M., Kurtz, S., Yan, Y., Zhu, K.; *ACS Energy Lett.*, **2017**, 2, 11, 2540-2544.
- [46] Birnie D.P. (2004) Spin Coating Technique. In: Aegerter M.A., Boston, MA, **2004**
- [47] Shalan, A.E., Narra, S., Oshikiri, T., Ueno, K., Shi, X., Wu, H.-P., Elshanawany, M., Wei-Guang Diao, E., Misawa, H.; *Sust. Energy Fuels*, **2017**, 1, 7, 1533-1540.
- [48] Fernandes, S.L., Véron, A.C., Neto, N.F.A., Nüesch, F.A., Dias da Silva, J.H., Zaghete, M.A., Graeff, C.F.d.O.; *Mater. Lett.*, **2016**, 181, 103-107.
- [49] Kavan, L., Tétreault, N., Moehl, T., Grätzel, M.; *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 30, 16408-16418.
- [50] Ke, W., Fang, G., Wang, J., Qin, P., Tao, H., Lei, H., Liu, Q., Dai, X., Zhao, X.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 18, 15959-15965.
- [51] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K., Gratzel, M.; *Nature*, **2013**, 499, 7458, 316-319.
- [52] Liu, M., Johnston, M.B., Snaith, H.J.; *Nature*, **2013**, 501, 395.
- [53] Abbas, H.A., Kottokkaran, R., Ganapathy, B., Samiee, M., Zhang, L., Kitahara, A., Noack, M., Dalal, V.L.; *APL Materials*, **2015**, 3, 1, 016105.
- [54] Chen, Q., Zhou, H., Hong, Z., Luo, S., Duan, H.-S., Wang, H.-H., Liu, Y., Li, G., Yang, Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 2, 622-625.
- [55] Djurišić, A.B., Liu, F.Z., Tam, H.W., Wong, M.K., Ng, A., Surya, C., Chen, W., He, Z.B.; *Progress Quant. Electron.*, **2017**, 53, 1-37.
- [56] Grancini, G., Roldán-Carmona, C., Zimmermann, I., Mosconi, E., Lee, X., Martineau, D., Nabey, S., Oswald, F., De Angelis, F., Graetzel, M., Nazeeruddin, M.K.; *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 15684.

- [57] Vivo, P., Ojanperä, A., Smått, J.-H., Sandén, S., Hashmi, S.G., Kaunisto, K., Ihalainen, P., Masood, M.T., Österbacka, R., Lund, P.D., Lemmetyinen, H.; *Org. Electron.*, **2017**, 41, 287-293.
- [58] Masood, M.T., Weinberger, C., Sarfraz, J., Rosqvist, E., Sandén, S., Sandberg, O.J., Vivo, P., Hashmi, G., Lund, P.D., Österbacka, R., Smått, J.-H.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 21, 17906-17913.
- [59] Mooney, J.B., Radding, S.B.; *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1982**, 12, 1, 81-101.
- [60] Moehl, T., Im, J.H., Lee, Y.H., Domanski, K., Giordano, F., Zakeeruddin, S.M., Dar, M.I., Heiniger, L.-P., Nazeeruddin, M.K., Park, N.-G., Grätzel, M.; *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, 21, 3931-3936.
- [61] Coppo, R.L., Farnum, B.H., Sherman, B.D., Murakami Iha, N.Y., Meyer, T.J.; *Sust. Energy Fuels*, **2017**, 1, 1, 112-118.
- [62] Richardson, J.J., Cui, J., Björnmalm, M., Braunger, J.A., Ejima, H., Caruso, F.; *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 23, 14828-14867.
- [63] de Souza, J.d.S., de Andrade, L.O.M., Müller, A.V., Polo, A.S.; Springer International Publishing, **2018**, 69-106.
- [64] Li, M., Huan, Y., Yan, X., Kang, Z., Guo, Y., Li, Y., Liao, X., Zhang, R., Zhang, Y.; *ChemSusChem*, **2018**, 11, 1, 171-177.
- [65] Gujar, T.P., Unger, T., Schönleber, A., Fried, M., Panzer, F., van Smaalen, S., Köhler, A., Thelakkat, M.; *PCCP*, **2018**, 20, 1, 605-614.
- [66] Huang, W., Manser, J.S., Kamat, P.V., Ptasinska, S.; *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 1, 303-311.
- [67] A. O. T. Patrocínio, A. S. El-Bachá, E. B. Paniago, R. M. Paniago, and N. Y. Murakami Iha; *Int. J. Photoenergy*, **2012**, 2012, 7.
- [68] Richardson, J.J., Björnmalm, M., Caruso, F.; *Science*, **2015**, 348, 6233.
- [69] Marinova, N., Valero, S., Delgado, J.L.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 488, 373-389.
- [70] Jeong, I., Park, Y.H., Bae, S., Park, M., Jeong, H., Lee, P., Ko, M.J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 42, 36865-36874.
- [71] Yin, J., Cao, J., He, X., Yuan, S., Sun, S., Li, J., Zheng, N., Lin, L.; *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 32, 16860-16866.
- [72] Wang, L., Liu, F., Liu, T., Cai, X., Wang, G., Ma, T., Jiang, C.; *Electrochim. Acta*, **2017**, 235, 640-645.
- [73] Das, T., Rocquefelte, X., Laskowski, R., Lajaunie, L., Jobic, S., Blaha, P., Schwarz, K.; *Chem. Mater.*, **2017**, 29, 8, 3380-3386.
- [74] Saidi, W.A., Poncé, S., Monserrat, B.; *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7, 24, 5247-5252.
- [75] Wu, Y., Islam, A., Yang, X., Qin, C., Liu, J., Zhang, K., Peng, W., Han, L.; *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 9, 2934-2938.



- [76] Shi, B., Yao, X., Hou, F., Guo, S., Li, Y., Wei, C., Ding, Y., Li, Y., Zhao, Y., Zhang, X.; *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 37, 21269-21276.
- [77] Thakur, U., Kwon, U., Hasan, M.M., Yin, W., Kim, D., Ha, N.Y., Lee, S., Ahn, T.K., Park, H.J.; *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 35994.
- [78] Wang, M., Feng, Y., Bian, J., Liu, H., Shi, Y.; *Chem. Phys. Lett.*, **2018**, 692, 44-49.
- [79] Seo, J., Noh, J.H., Seok, S.I.; *Acc. Chem. Res.*, **2016**, 49, 3, 562-572.
- [80] Kim, G.-W., Shinde, D.V., Park, T.; *RCS Adv.*, **2015**, 5, 120, 99356-99360.
- [81] Bi, D., Luo, J., Zhang, F., Magrez, A., Athanasopoulou, E.N., Hagfeldt, A., Grätzel, M.; *ChemSusChem*, **2017**, 10, 7, 1624-1630.
- [82] Ko, H.-S., Lee, J.-W., Park, N.-G.; *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 16, 8808-8815.
- [83] Ren, Z., Ng, A., Shen, Q., Gokkaya, H.C., Wang, J., Yang, L., Yiu, W.-K., Bai, G., Djurišić, A.B., Leung, W.W.-f., Hao, J., Chan, W.K., Surya, C.; *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 6752.
- [84] Cappel, U.B., Daeneke, T., Bach, U.; *Nano Lett.*, **2012**, 12, 9, 4925-4931.
- [85] Kim, H.-S., Jang, I.-H., Ahn, N., Choi, M., Guerrero, A., Bisquert, J., Park, N.-G.; *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 22, 4633-4639.
- [86] Wu, B., Fu, K., Yantara, N., Xing, G., Sun, S., Sum, T.C., Mathews, N.; *Adv. Energy Mater.*, **2015**, 5, 19, 1500829.
- [87] Peng, B., Jungmann, G., Jäger, C., Haarer, D., Schmidt, H.-W., Thelakkat, M.; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 13, 1479-1489.

## ANEXOS

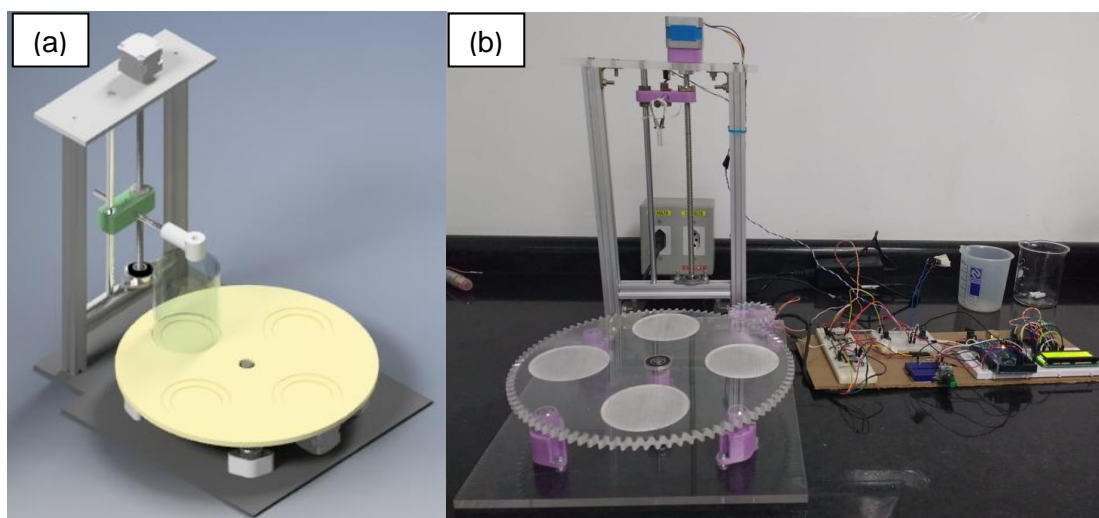


Figura A1. (a) projeto e (b) produto final de um sistema de *dip-coating* de fabricação própria.

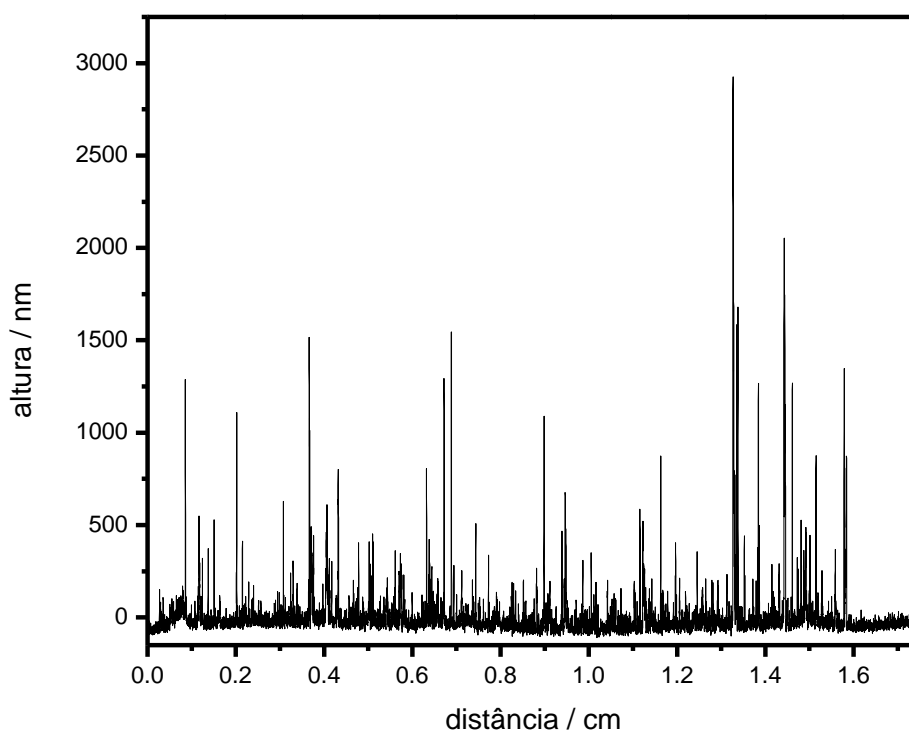


Figura A2. Perfil do filme compacto de TiO<sub>2</sub> depositado pelo método *LbL* com 20 bicamadas medido com o perfilômetro.

## Súmula Curricular

ELAINE TEIXEIRA VEIGA

[elaine.veiga@aluno.ufabc.edu.br](mailto:elaine.veiga@aluno.ufabc.edu.br)

Nascimento: 31/10/1990; Mauá – SP.

### EDUCAÇÃO

**Bacharel em Química** – Universidade Federal do ABC, Santo André – SP, 2017.  
Bolsista do programa Ciência sem Fronteiras (CAPES): *University of New Orleans*, New Orleans – LA, Estados Unidos, 2014-2015.

**Bacharel em Ciência e Tecnologia** – Universidade Federal do ABC, Santo André – SP, 2015.

### PUBLICAÇÕES

1. **“Interrelationship between the ancillary ligand structure, acid-base properties and TiO<sub>2</sub> surface coverage of Ru(II) dyes”**

Elaine Teixeira Veiga, Andressa Vidal Müller, Luiz Duarte Ramos, Karina Passalacqua Morelli Frin, Andre Sarto Polo. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 2018 (23), pp 2680-2688.

2. **“Rapid Topochemical Modification of Layered Perovskites via Microwave Reactions”**

Sara Akbarian-Tefaghi, Elaine Teixeira Veiga, Guillaume Amand, e John B. Wiley. *Inorg. Chem.*, 2016, 55 (4), pp 1604–1612.

**RESUMOS EM CONGRESSOS E EVENTOS CIENTÍFICOS**

- 1. “Effect of the thickness of TiO<sub>2</sub> compact layer deposited by LbL technique on Perovskite Solar Cells performance”**  
Elaine Teixeira Veiga; André Sarto Polo. BMIC. Fortaleza – CE, 2018.
- 2. “Influence of TiO<sub>2</sub> mesoporous layer on the performance of perovskite solar cells”.**  
Elaine Teixeira Veiga; André Sarto Polo. XVI Brazil MRS Meeting. Gramado – RS, 2017.
- 3. “Influence of TiO<sub>2</sub> mesoporous layer on the performance of perovskite solar cells”**  
Elaine Teixeira Veiga; André Sarto Polo. *V simpósio em Nanociências e Materiais Avançados*, Santo André – SP, 2017.
- 4. “Gold thin film deposition on perovskite solar cells”**  
Elaine Teixeira Veiga; André Sarto Polo. *Encontro Regional das Centrais Experimentais Multiusuário*. Universidade Federal do ABC. Santo André – SP, 2017.
- 5. “Inorganic-organic hybrids: Rapid microwave synthesis of grafted layered perovskites and exfoliated nanosheets”**  
Sara Akbarian-Tefaghi, Elaine Teixeira Veiga, Guillaume Amand, e John B. Wiley. *72nd Annual Southwest Regional ACS Meeting*, Galveston, TX, 2016.
- 6. “Influência dos grupos R no pK<sub>a</sub> de compostos do tipo *cis*-[Ru(R<sub>2</sub>-phen)(dcbH<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>], R = H ou Me”**  
Elaine Teixeira Veiga; Fabrício Carvalho; André Sarto Polo. *36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Águas de Lindóia - SP, 2013.