

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

FERNANDA ALVES GUIMARÃES

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE DIFERENTES MATERIAIS PARA  
UTILIZAÇÃO NA CAMADA HTL (HOLE TRANSPORT LAYER) EM CÉLULAS  
SOLARES HÍBRIDAS DE PEROVSKITA**

BELO HORIZONTE

2022

FERNANDA ALVES GUIMARÃES

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE DIFERENTES MATERIAIS PARA  
UTILIZAÇÃO NA CAMADA HTL (HOLE TRANSPORT LAYER) EM CÉLULAS  
SOLARES HÍBRIDAS DE PEROVSKITA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. André Guimarães Ferreira  
Coorientador: Dr. Adriano dos Santos Marques

BELO HORIZONTE

2022

FERNANDA ALVES GUIMARÃES

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE DIFERENTES MATERIAIS PARA  
UTILIZAÇÃO NA CAMADA HTL (HOLE TRANSPORT LAYER) EM CÉLULAS  
SOLARES HÍBRIDAS DE PEROVSKITA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
no Curso de Graduação em Engenharia de  
Materiais do Centro Federal de Educação  
Tecnológica de Minas Gerais como requisito  
para obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia de Materiais

Aprovado em: 12/07/2022

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. André Guimarães Ferreira – Orientador

---

Dr. Adriano dos Santos Marques - Coorientador

---

Dr. Diego Bagnis

---

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

## RESUMO

As células solares de perovskita têm ganhado destaque na última década em razão de seu notável desempenho. Esses dispositivos são constituídos por uma estrutura em camadas com funções específicas para a conversão de energia solar em elétrica. A camada transportadora de buracos (HTL, do inglês *Hole Transport Layer*) possui grande importância para o bom desempenho da célula, o que justifica a seleção de materiais adequados para essa função. Neste trabalho, foram avaliados dois materiais para atuarem como HTL: as nanopartículas de óxido de níquel ( $\text{NiO}_x$ ), que já vêm sendo largamente utilizados para essa função; e um material ainda pouco explorado na literatura, o [2-(3,6-dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid (MeO-2PACz), o qual forma uma monocamada auto-organizada sobre o substrato e é comumente chamado de SAM (do inglês *Self Assembled Monolayer*). Foram consideradas as condições de HTL com o  $\text{NiO}_x$  em três diluições (1:2,5, 1:5 e 1:10), o SAM e a junção entre o  $\text{NiO}_x$  nessas diluições e o SAM. Os dispositivos foram construídos por meio da técnica de *blade coating* e, posteriormente, foram avaliados quanto ao seu desempenho elétrico num simulador solar. Os filmes de HTL foram caracterizados por espectroscopia UV visível, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e ângulo de contato. A análise morfológica dos filmes apenas de  $\text{NiO}_x$  indicou que uma maior diluição da solução (1:10) provoca um menor recobrimento dos substratos, embora tenha resultado em uma alta performance elétrica. A condição intermediária de diluição (1:5), por sua vez, uniu bom recobrimento e bom desempenho fotovoltaico. O SAM se mostrou um material promissor, mas apresentou defeitos visuais que podem prejudicar o produto. Assim, a junção  $\text{NiO}_x$ /SAM foi benéfica, permitindo filmes completamente homogêneos e um ganho nos resultados de parâmetros elétricos. Finalmente, as análises de estabilidade também apontam que a união  $\text{NiO}_x$ /SAM é uma condição intermediária possivelmente mais interessante para a vida útil das células, visto que não traz quedas tão acentuadas de desempenho em alguns dos parâmetros avaliados.

Palavras-chave: Célula solar. Perovskita. HTL. SAM. Nanopartículas de óxido de níquel. Energia renovável.

## ABSTRACT

Perovskite solar cells have gained prominence in the last decade due to their remarkable performance. These devices consist of a layered structure with specific functions for converting solar energy into electricity. The Hole Transport Layer (HTL) is important to a good performance of the cell, which justifies the selection of suitable materials for this function. In this work, two materials for HTL were evaluated: nickel oxide nanoparticles ( $\text{NiO}_x$ ), which is already been widely used for this function; and a material that has not been greatly explored in literature, the [2-(3,6-dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid (MeO-2PACz) (MeO-2PACz), which forms a self-organized monolayer on the substrate and is commonly known as SAM (Self Assembled Monolayer). HTL conditions with  $\text{NiO}_x$  at three dilutions (1:2.5, 1:5, and 1:10), SAM, and the junction between  $\text{NiO}_x$  at these dilutions and SAM were considered. The devices were constructed using the blade coating technique and were subsequently evaluated for their electrical performance in a solar simulator. The HTL films were characterized by UV-visible spectroscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy and contact angle. Morphological analysis of the  $\text{NiO}_x$  films indicated that a higher dilution of the solution (1:10) causes a lower coating of the substrates, although it resulted in a high electrical performance. The intermediate dilution condition (1:5), on the other hand, presents good coverage and good photovoltaic performance. SAM proved to be a promising material, but presented defects that can be harmful to the device. Thus, the  $\text{NiO}_x$ /SAM condition was beneficial, allowing completely homogeneous films and an improvement in the results of electrical parameters. Finally, the stability analyses also point out that the  $\text{NiO}_x$ /SAM junction is an intermediate condition possibly more interesting for the lifetime of the cells, since it does not bring performance drops in some of the evaluated parameters.

Keywords: Solar cell. Perovskite. HTL. SAM. Nickel oxide nanoparticles. Renewable energy.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha mãe, Sandra, e a minha irmã, Flávia, pelo amor, cuidado e força que me dão para que eu possa seguir meus objetivos e ir sempre mais longe. Obrigada por acreditarem em mim e por me proporcionarem as condições necessárias para chegar até aqui!

Agradeço ao meu cunhado, Alexandre, pelo apoio e troca de conhecimentos. Ao meu namorado, Higor, pelo amor, paciência, incentivo e por estar sempre ao meu lado.

Agradeço a todos os meus amigos que, estando longe ou perto, seguem na torcida pelas minhas vitórias e tornam minha vida mais leve.

Agradeço ao meu orientador, André, por se dispor a me auxiliar na construção deste trabalho, sempre solícito, atencioso e disponível para me ensinar. Aos professores e funcionários do CEFET e do Departamento de Engenharia de Materiais, que durante todos esses anos de curso tanto contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional.

Agradeço ao meu coorientador, Adriano, por aceitar o meu convite e por não medir esforços para me ajudar com esta pesquisa. Muito obrigada pelos conselhos, pelas discussões e ensinamentos proporcionados até aqui.

Agradeço à Oninn, por me propiciar todo suporte e estrutura necessários para realização deste trabalho. A minha supervisora de estágio, Luiza, pela motivação e apoio constantes. A toda equipe dos laboratórios, pela amizade, colaboração e ensinamentos diários.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da Perovskita .....	18
Figura 2 - Funcionamento de uma PSC .....	21
Figura 3 - Diferentes arquiteturas das células solares de perovskita .....	22
Figura 4 - Grupos funcionais das moléculas de SAM .....	27
Figura 5 - Estrutura química do MeO-2PACz.....	28
Figura 6 - Fabricação de dispositivos por Blade Coating .....	30
Figura 7 - Curva IxV característica das células solares .....	32
Figura 8 - Substratos de vidro padrão .....	34
Figura 9 - Fluxograma de desenvolvimento dos dispositivos .....	36
Figura 10 – Equipamentos utilizados na preparação de formulações.....	37
Figura 11 - Tratamento superficial dos substratos no UV Ozônio .....	38
Figura 12 - Blade coating utilizado.....	39
Figura 13 – Tratamento da camada de NiO <sub>x</sub> na lâmpada infravermelho.....	40
Figura 14 - Tratamento térmico da camada de SAM.....	41
Figura 15 - Sistema de fluxo de nitrogênio utilizado.....	43
Figura 16 - Tratamento térmico da camada de perovskita.....	44
Figura 17 - Simulador solar para caracterização elétrica das amostras .....	45
Figura 18 - Ângulo de contato entre os substratos e as soluções de NiO <sub>x</sub> e SAM .....	47
Figura 19 - Ângulo de contato entre o HTL e os solventes de perovskita .....	48
Figura 20 - Gráfico de transmitância das camadas HTL.....	50
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM-FEG) dos filmes de óxido de níquel .....	51
Figura 22 - Imagens de topografia das superfícies de NiO <sub>x</sub> obtidas por AFM.....	52
Figura 23 - Imagens de topografia das superfícies de ITO, NiO <sub>x</sub> e SAM.....	53
Figura 24 - Imagens da vista frontal e traseira das amostras obtidas .....	54
Figura 25 - Manchas observadas nos filmes com SAM.....	55
Figura 26 - Gráficos de densidade de corrente em função da tensão de circuito aberto para os dispositivos obtidos com diversas diluições do óxido de níquel .....	56
Figura 27 - Parâmetros elétricos das amostras com HTL de NiO e SAM .....	58
Figura 28 - Efeito do light soaking na eficiência de conversão de energia.....	60
Figura 29 - Ângulo de contato entre o HTL e os solventes de perovskita .....	61
Figura 30 - Imagens de contraste de fase das amostras de NiO <sub>x</sub> e NiO <sub>x</sub> /SAM obtidas por AFM.....	62

Figura 31 - Amostras com óxido de níquel e SAM combinados.....	65
Figura 32 - Microscopia óptica dos filmes de HTL.....	65
Figura 33 - Absorbância das amostras obtidas .....	67
Figura 34 - Gráficos de densidade de corrente em função da tensão de circuito aberto para os filmes obtidos com a junção NiOx/SAM.....	68
Figura 35 - Parâmetros elétricos das amostras com NiOx – SAM.....	69
Figura 36 - Efeito do light soaking nas amostras de NiOx/SAM.....	71
Figura 37 - Encapsulamento dos dispositivos para testes de estabilidade .....	72
Figura 38 - Parâmetros elétricos antes e após a laminação dos dispositivos .....	72
Figura 39 - Estabilidade à luz dos dispositivos .....	74
Figura 40 - Estabilidade térmica dos dispositivos .....	76
Figura 41 - Imagens de SEM-FEG em magnificação de 120.000x.....	88
Figura 42 - Imagens de SEM-FEG em magnificação de 250.000x.....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais utilizados para fabricação dos dispositivos fotovoltaicos (continua) .....	35
Tabela 2 - Parâmetros utilizados na deposição do óxido de níquel.....	40
Tabela 3 - Parâmetros utilizados na deposição do material SAM - MeO-2PACz .....	41
Tabela 4 - Parâmetros de deposição da camada ativa de Perovskita MAPI .....	42
Tabela 5 - Rugosidade média quadrática dos filmes .....	54

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HTL	Hole Transport Layer
AL	Active Layer
ETL	Electron Transport Layer
UV	Ultra violeta
DSSC	Dye-Sensitized Solar Cells
QDSSC	Quantum Dot-Sensitized Solar Cell
PSC	Perovskite Solar Cell
NREL	Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos
PCE	Power Conversion Efficiency
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
HTM	Hole Transport Materials
ETM	Electron Transport Materials
PTAA	Poly-bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine
Spiro-OMeTAD	2,2,7,7-Tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)9,9-spirobifluorene
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate
P3HT	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
Poly-TPD	[N, N'-bis(4-butylphenyl)-N, N'-bis(phenyl) benzidine]
SAM	Self Assembled Monolayer
PC61BM	[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester),
ICBA	Indene C60 Bis-Adduct
PC71BM	[6,6]-Phenyl-C71-butyric acid methyl ester
CVD	Chemical Vapour Deposition
AM	Coeficiente de massa de ar
$I_{sc}$	Corrente de curto-circuito
$J_{sc}$	Densidade da corrente
$V_{oc}$	Tensão de circuito aberto
FF	Fator de preenchimento
$P_{máx}$	Potência máxima
$P_T$	Potência teórica
$P_{in}$	Potência de entrada
$V_{MP}$	Tensão Máxima no ponto de Potência Máxima

$I_{MP}$

Corrente Máxima no ponto de Potência Máxima

HBL

Hole Blocking Layer

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	15
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	15
<b>2.2. Objetivos específicos</b> .....	15
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
<b>3.1 Histórico da Energia Fotovoltaica</b> .....	16
<b>3.2 Células solares de perovskita</b> .....	18
<b>3.3 Princípio de funcionamento</b> .....	20
<b>3.4 Arquitetura das células solares de perovskita</b> .....	21
<b>3.5 Materiais que compõem as intercamadas das células solares híbridas de perovskita</b> .....	23
<b>3.5.1 ETM: materiais transportadores de elétrons</b> .....	23
<b>3.5.2 HTMs: materiais transportadores de buracos</b> .....	24
<b>3.5.2.1 Nanopartículas de óxido de níquel (<math>NiO_x</math>)</b> .....	25
<b>3.5.2.2 Self Assembled Monolayer (SAM)</b> .....	26
<b>3.6 Técnicas de deposição dos filmes</b> .....	28
<b>3.7 Desempenho elétrico</b> .....	31
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	34
<b>4.1 Materiais</b> .....	34
<b>4.2 Métodos</b> .....	35
<b>4.2.1 Preparo das formulações</b> .....	36
<b>4.2.2 Limpeza dos substratos revestidos com ITO</b> .....	37
<b>4.2.3 Análise do ângulo de contato entre as soluções de <math>NiO_x</math> e SAM e o substrato</b> .....	38
<b>4.2.4 Tratamento superficial no UV Ozônio</b> .....	38
<b>4.2.5 Deposição por solução da camada HTL</b> .....	39

4.2.5.1 NiO <sub>x</sub> .....	39
4.2.5.2 SAM.....	41
<b>4.2.6 Análise do ângulo de contato entre a solução de perovskita e os filmes da camada HTL.....</b>	<b>42</b>
<b>4.2.7 Caracterizações dos filmes de HTL .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2.8 Deposição por solução da camada de perovskita .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2.9 Deposição a vapor da camada de ETL e do eletrodo metálico .....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.10 Análise do desempenho elétrico dos dispositivos .....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.11 Caracterizações dos dispositivos .....</b>	<b>46</b>
<b>4.2.12 Encapsulamento e análises de estabilidade .....</b>	<b>46</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>47</b>
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>78</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>80</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A busca por novas formas de obtenção de energia é uma questão global urgente, tendo em vista a progressiva escassez de recursos não-renováveis, largamente utilizados como fontes energéticas. Algumas alternativas para a resolução desse problema são as fontes renováveis, que utilizam recursos inesgotáveis, como é o caso da energia eólica, solar ou biomassa. Parte delas é também considerada como energia limpa, pelo fato de não afetar o meio ambiente durante sua conversão (MITRASINOVIC, 2021). A energia solar, nesse sentido, destaca-se como fonte limpa, renovável, segura, sem geração de ruídos e que permite a obtenção de energia elétrica ainda que em áreas remotas (RAPHAEL *et al.*, 2018).

No Brasil, essa alternativa apresenta grande potencial de desenvolvimento, principalmente em razão da ampla faixa territorial e localização geográfica favorável do país, quando se trata de incidência solar. Segundo o Atlas Brasileiro de Energia Solar (PEREIRA *et al.*, 2017), o território brasileiro apresenta índices de irradiação solar máxima de 6,5 kWh/m<sup>2</sup> ao dia, valor que ultrapassa o de outros países que desenvolvem projetos fotovoltaicos com mais frequência, como a Alemanha (MICHA *et al.*, 2018; GONÇALVES *et al.*, 2018). Os dados da Agência Internacional de Energias Renováveis (IRENA) de 2021 mostraram que o Brasil ocupava a 14<sup>o</sup> posição, com 10 GW, no ranking mundial de capacidade solar instalada, que representa a potência apta que o país possui de gerar energia. Isso demonstra o grande crescimento ao longo dos anos apresentado por essa fonte energética, a qual corresponde atualmente a cerca de 2,53% de toda matriz elétrica do país, segundo dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL).

O estudo de tecnologias inovadoras que impulsionem o crescimento do setor energético fotovoltaico nacional possui grande relevância. Durante a última década, a comunidade científica tem se dedicado ao desenvolvimento de células solares fabricadas com compostos contendo a estrutura do tipo perovskita, que apresentam vantagens frente aos dispositivos de silício normalmente encontrados no mercado, podendo ser citadas a grande eficiência de conversão de energia, baixo custo e facilidade de processamento dos materiais.

As células solares de perovskita apresentam uma estrutura em camadas depositadas sobre um substrato, com funções específicas para a conversão de energia solar em elétrica. De forma geral, atuam nesse fenômeno a camada transportadora de buracos (HTL, do inglês *Hole Transport Layer*), a camada ativa (AL, do inglês *active layer*) - composta de perovskita - e a camada transportadora de elétrons (ETL, do inglês *Electron Transport Layer*).

A HTL pode ser fabricada com materiais orgânicos ou inorgânicos, os quais agregam características distintas ao produto obtido. Filmes com alta qualidade e uniformidade, por exemplo, podem impactar nos parâmetros elétricos do dispositivo, como a alta resistência em série, menor histerese da densidade de corrente e maior eficiência de conversão de energia, além de promoverem a estabilidade a longo prazo do dispositivo (WANG *et al.*, 2019).

Óxidos metálicos inorgânicos do tipo  $MO_x$  vêm sendo largamente explorados como materiais para utilização na camada HTL, sendo um exemplo o óxido de níquel ( $NiO_x$ ). Esse material apresenta vantagens de maior estabilidade térmica e química, abundância na natureza, processamento simples e com custo inferior. Uma abordagem recente para aprimorar as propriedades interfaciais entre a camada HTL e a camada ativa têm sido a utilização de monocamadas auto-organizadas (SAMs) como materiais transportadores de buracos, já que elas podem atuar melhorando a cristalização da perovskita, resultando em células mais estáveis e com maior eficiência de conversão de energia (PCE, do inglês Power Conversion Efficiency) (WANG *et al.*, 2017)

Portanto, este trabalho visa a comparação de três condições para a camada HTL de células solares de perovskita: as nanopartículas de óxido de níquel ( $NiO_x$ ), o [2-(3,6-dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid (MeO-2PAC) (material que se encontra sob a forma de uma monocamada auto-organizada sobre o substrato e que ainda foi pouco explorado na literatura) e a junção dos dois materiais citados previamente, formando uma camada de  $NiO_x/MeO-2PAC$ .

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o desempenho de nanopartículas de óxido de níquel e do MeO-2PACz, isolados ou em conjunto, como materiais transportadores de buracos em células solares de perovskita.

### **2.2. Objetivos específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Desenvolver dispositivos fotovoltaicos híbridos de perovskita.
- Caracterizar os filmes por meio da microscopia óptica, espectroscopia UV Visível, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e ângulo de contato.
- Avaliar o desempenho fotovoltaico dos dispositivos por meio das medições dos parâmetros elétricos no simulador solar.
- Avaliar a estabilidade dos dispositivos construídos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Histórico da Energia Fotovoltaica

A energia solar é obtida a partir da conversão direta da radiação solar em eletricidade, através do efeito fotovoltaico (GOETZBERGER; HEBLING; SCHOCK, 2003). Esse efeito foi observado pela primeira vez em 1839, pelo físico francês Alexandre Edmond Becquerel, sendo posteriormente alvo de estudos de outros cientistas. Komp (2001) descreve que, em seu experimento, Becquerel notou o surgimento de uma corrente elétrica ao submergir duas placas de latão em um eletrólito líquido e, em seguida, expô-las à luz solar.

Em um novo experimento, por volta de 1873, Willoughby Smith observou o efeito fotovoltaico através do selênio. Já em 1883, Charles Fritts construiu a primeira bateria solar feita de folhas desse material que, ao ser exposta à luz solar, gerava, de acordo com ele, uma “corrente contínua, constante e de considerável força eletromotriz”. Embora tenha atingido uma eficiência de apenas 1%, a célula foi um marco importante para a história dos dispositivos fotovoltaicos, por se tratar de uma época em que não havia geração de energia sem a queima de combustíveis (KOMP, 2001).

Os estudos no campo dos dispositivos fotovoltaicos prosseguiram ao longo dos anos e, em 1954, Derryl Chapin e outros cientistas da Bell Labs foram responsáveis pelo desenvolvimento da primeira célula solar à base de silício, que alcançou uma eficiência de cerca de 6%. Porém, apesar dos avanços alcançados por esses pesquisadores, o custo desse tipo de energia ainda era muito alto, tornando-se pouco competitivo diante das fontes convencionais (Komp, 2001). Apenas em 1973, em meio à crise do petróleo, novas fontes de energia substitutas começaram a ser buscadas, o que trouxe o foco dos dispositivos fotovoltaicos para o silício cristalino (RAPHAEL *et al.*, 2018).

O mercado fotovoltaico atual é constituído por uma gama de tecnologias, incluindo dispositivos à base de silício e uma variedade de películas finas (GREEN, 2003). Essas tecnologias podem ser classificadas em três gerações, de acordo com o tipo de material utilizado em sua fabricação.

A primeira geração, da qual a maioria das células solares do mercado atual são parte, corresponde aos dispositivos de silício monocristalino e policristalino (SIMYA; ASHOK, 2018). De acordo com Akinoglu, Tuncel e Badescu (2021), o silício é considerado o material dominante na produção mundial fotovoltaica, possuindo grande abundância. A estrutura das células solares dessa geração consiste em duas camadas de silício dopados, funcionando como

um diodo de junção p-n (KHATIBI; RAZI ASTARAEI; AHMADI, 2019). O funcionamento dessas células ocorre quando as duas camadas de semicondutores (p-n) estão em contato, criando-se um potencial elétrico entre elas. Após a absorção dos fótons de luz incidentes, os elétrons vagueiam através da junção e saltam para o semicondutor tipo p, deixando uma carga estática positiva. Simultaneamente, os buracos saltam para o semicondutor do tipo n, deixando uma carga negativa. Esses elétrons e buracos se unem e desaparecem. Em determinado momento, após um esgotamento na região de junção p-n, onde não existem mais chances de migração dos portadores de cargas, a separação entre as cargas positivas e negativas cria um campo elétrico que fornece a tensão necessária para conduzir a corrente através de um circuito externo (SIMYA; ASHOK 2018).

A segunda geração de células solares, por sua vez, se caracterizou pela utilização de filmes com pequenas espessuras (em nanômetros e dezenas de micrômetros) como alternativa para alcançar boas eficiências, priorizando custos reduzidos. São exemplos as células solares de silício amorfo (a-Si), telureto de cádmio (CdTe) e células solares finas de índio cobre gálio e selênio (CIGS) (SIMYA; ASHOK, 2018; AKINOGLU; TUNCEL; BADESCU, 2021). Essas células solares, por sua vez, são consideradas de heterojunção (com junções do tipo p-i-n e n-i-p) (KHATIBI; RAZI ASTARAEI; AHMADI, 2019). Essa classe possui vantagens sobre as células de silício por permitirem uma maior absorção da luz solar, devido ao maior coeficiente de absorção apresentado pelos filmes finos. Sua arquitetura consiste em camadas do tipo p e tipo n separadas por uma região intrínseca do tipo i. Após a incidência da luz solar, surgem elétrons livres e buracos na região intrínseca separados por um campo elétrico, o que gera uma corrente elétrica (SIMYA; ASHOK, 2018).

A terceira geração de células solares é composta pelas chamadas tecnologias emergentes. Segundo Green (2003), essa nova classe pode ser definida como um “produto fotovoltaico de alto desempenho e baixo custo”. Essa classe une o baixo custo e a flexibilidade de filmes finos orgânicos com a estabilidade de nanoestruturas inorgânicas, de forma a se obter melhores propriedades optoeletrônicas nos dispositivos fotovoltaicos. O novo conceito surgiu para superar alguns desafios trazidos pelas gerações anteriores; como o alto custo das células da primeira geração, a toxicidade, o limitado acesso aos materiais de fabricação das células e as baixas eficiências dos dispositivos de segunda geração. Dentro dessa categoria, encontram-se as células solares sensibilizadas por corantes (DSSC, do inglês *Dye-Sensitized Solar Cells*), as células solares sensibilizadas por pontos quânticos (QDSSC, do inglês *Quantum-Dot Sensitized Solar Cells*), as células solares orgânicas, as células solares híbridas orgânica-

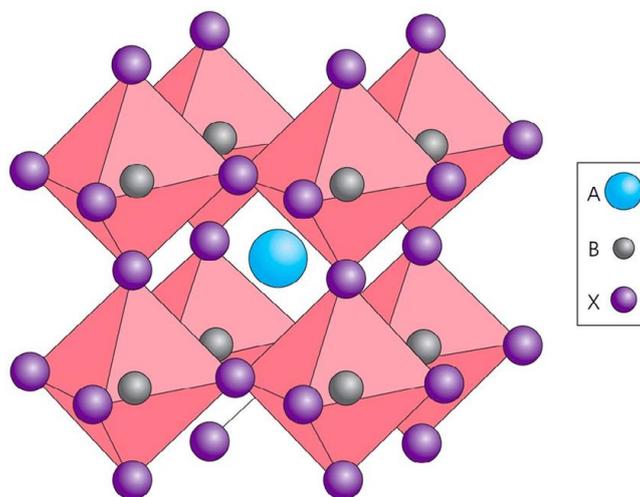
inorgânicas de perovskita e as células de cristal nano-híbridas (OLALERU *et al.*, 2020; ANANTHAKUMAR; KUMAR; BABU, 2019).

Neste trabalho, serão abordadas com mais detalhes as células solares de perovskita.

### 3.2 Células solares de perovskita

A perovskita foi descoberta pelo mineralogista Gustav Rose em 1839, recebendo esse nome em homenagem a um famoso mineralogista russo, o Conde Lev A. Perovski (JENA; KULKARNI; MIYASAKA, 2019). Inicialmente, a denominação perovskita foi dada ao mineral titanato de cálcio  $\text{CaTiO}_3$ , posteriormente englobando também uma família de compostos que possuem a mesma estrutura,  $\text{ABX}_3$ , onde A e B são cátions e X é um ânion. Em uma estrutura cúbica ideal, o cátion B possui número de coordenação 6, envolvido por um octaedro de ânions, e o cátion A tem número de coordenação de 12 e estrutura cubo octaédrica. Os átomos A, que são geralmente maiores que os átomos B, situam-se no centro, com os átomos de B formando um cubo à sua volta, conforme ilustra a Figura 1 (CHILVERY, 2016).

**Figura 1 - Estrutura da Perovskita**



Fonte: CHILVERY, 2016.

Segundo Calió (2016), em perovskitas orgânicas de haleto de chumbo, que são comumente utilizadas em células solares, A é um cátion orgânico monovalente, geralmente o metilamônio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ), formamidínio ( $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$ ),  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{Rb}^+$ ; X é um íon haleto que pode ser  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , ou  $\text{I}^-$ , e B é um cátion metálico ( $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Sn}^{2+}$ ).

As células solares de perovskita (PSCs, do inglês *Perovskite Solar Cells*) tiveram um grande desenvolvimento nos últimos anos, demonstrando grande potencial como uma tecnologia fotovoltaica emergente. Esses materiais começaram a ser estudados como componentes de coleta de luz em 2009, por Tsutomu Miyasaka, na Universidade de Tóquio. Seus estudantes, nesse ano, foram responsáveis por preparar a perovskita de haleto de metilamônio de chumbo (MAPbX<sub>3</sub>) e investigar as suas propriedades optoeletrônicas, o que deu origem ao primeiro artigo publicado sobre o assunto. Além disso, os autores fabricaram as primeiras células solares sensibilizadas por corantes utilizando a MAPbX<sub>3</sub>, obtendo uma eficiência de conversão de energia (PCE, do inglês *Power Conversion Efficiency*) de até 3,8% (KOJIMA *et al.*, 2009).

Segundo o Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos (NREL), as PSCs já atingiram 25,7% de eficiência em 2020. Uma das propriedades que garante o alto desempenho desses dispositivos é o comportamento ambipolar da perovskita, capaz de realizar a condução eficiente de elétrons e buracos (CALIÓ *et al.*, 2016). Além disso, as células solares de perovskita apresentam baixo custo de materiais e técnicas de fabricação, o que as torna interessantes em termos de produção em larga escala. Outra característica interessante é o grande coeficiente de absorção no espectro visível que a perovskita apresenta, permitindo a absorção de fótons por meio de uma camada mais fina de material nos dispositivos. As películas com menor espessura representam caminhos mais curtos para o transporte de cargas, resultando em uma redução das possibilidades de recombinação de cargas, o que reduz as perdas de energia e aumenta a tensão final obtida na conversão de energia (OLALERU *et al.*, 2020).

Existem diferentes composições de perovskitas híbridas que podem ser empregadas em células solares, com diferentes características. Em especial, a perovskita de metilamônio de chumbo (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ou MAPbI<sub>3</sub>), tem sido muito investigada e pode ser vista como um modelo padrão de perovskita. Uma vantagem dessas perovskitas de haleto metálico é a substituição de íons para alcançar melhores propriedades optoeletrônicas. A MAPbI<sub>3</sub>, por exemplo, pode ter o iodo substituído por cloro ou bromo, de forma a se obter a MAPbCl<sub>3</sub> e MAPbBr<sub>3</sub> (CORREA-BAENA *et al.*, 2017).

Raphael *et al.* (2015) chamam a atenção para diversas propriedades interessantes apresentadas pelas perovskitas derivadas de haleto de metilamônio de chumbo:

Perovskitas de haleto de metilamônio de chumbo surgiram como materiais fotovoltaicos promissores devido às suas propriedades, tais como: elevado coeficiente de absorção na região visível do espectro solar; *band gap* direto (devido ao

alinhamento das bandas de valência e condução) e tunelável (em que elétrons podem escapar de regiões cercadas por barreiras de potencial, mesmo quando sua energia cinética é menor que a energia potencial da barreira), com a alteração dos cátions e ânions; transporte ambipolar de carga; alta mobilidade de elétrons e buracos comparados com semicondutores orgânicos; e comprimento de difusão que excede a faixa de micrômetros (RAPHAEL *et al.*, 2018, p.63).

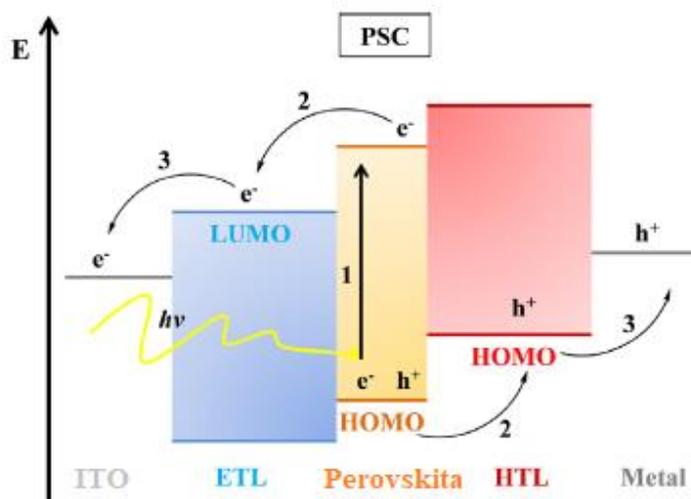
### 3.3 Princípio de funcionamento

As perovskitas organometálicas podem ser aplicadas a tipos de junção semicondutora do tipo p-i-n ou n-i-p, uma vez que elas têm ótimas propriedades de transporte de cargas (JUNG, 2015). Dessa forma, o princípio de funcionamento mais aceito atualmente para esses dispositivos é aquele em que a perovskita atua como absorvedor intrínseco (“i”) entre dois contatos seletivos (“p” e “n”).

Em uma PSC, o material da camada ativa, a perovskita, é colocado entre uma camada transportadora de elétrons e uma camada transportadora de buracos. Uma das camadas, a HTL ou ETL, é depositada sobre um eletrodo condutor, que pode ser um substrato polimérico ou de vidro revestido com um óxido condutor transparente, como o óxido de índio e estanho (ITO, do inglês *indium tin oxide*). Sobre a outra camada é depositado um metal, completando o dispositivo. A ordem dessas camadas define o tipo de arquitetura da célula solar (RAPHAEL *et al.*, 2018).

O primeiro fenômeno físico envolvido na geração de energia fotovoltaica pelas células de perovskita é a absorção de luz. Quando os fótons da luz incidente atingem a célula fotovoltaica, os elétrons localizados no orbital molecular de mais alta energia (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*), os absorvem e são excitados, ganhando energia para atingirem o orbital de maior nível energético, que corresponde ao orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO, do inglês *Lowest Occupied Molecular Orbital*), conforme mostrado na Figura 2. Ao mesmo tempo, um portador de carga positiva permanece no orbital HOMO. Esses portadores de carga são atraídos um pelo outro e ligados pelas forças de Coulomb, criando-se um par de elétrons-buracos, chamado de *exciton* (HÖSEL, 2014).

**Figura 2 - Funcionamento de uma PSC**



Fonte: adaptado de MARINOVA, 2017.

À medida que os elétrons e buracos são foto gerados, estes precisam ser transportados e atingirem os contatos, onde serão extraídos. Assim, os elétrons livres criados perto da interface perovskita/HTL precisam difundir-se por toda a largura da camada absorvente antes de serem extraídos na interface perovskita/ETL, sem haver de recombinação, ocorrendo o mesmo processo com os buracos gerados (MARINOVA; VALERO; DELGADO, 2017). Desta forma, é importante que o material da camada ativa tenha boas propriedades de transporte de cargas e grandes comprimentos de difusão dos portadores de cargas, o que irá garantir uma maior eficiência de conversão de energia (OLALERU *et al.*, 2020). Finalmente, ITO e o eletrodo metálico são ligados e a foto-corrente pode ser aproveitada no circuito externo.

### 3.4 Arquitetura das células solares de perovskita

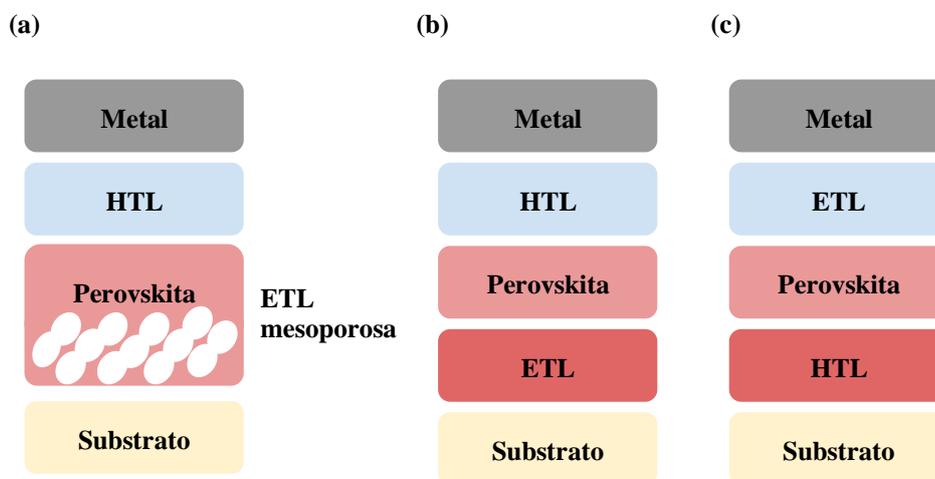
Em geral, as células solares possuem dois tipos de arquiteturas, classificadas como regulares (n-i-p) ou invertidas (p-i-n), dependendo de qual camada transportadora (de elétrons ou buracos) se encontra na parte exposta à luz incidente. Essas duas arquiteturas podem dividir-se ainda em mesoporosas ou planares, sendo que a estrutura mesoporosa incorpora uma camada composta de poros na célula e a estrutura planar se constitui de todas as camadas planares. No caso das células solares de perovskita, três tipos de arquiteturas vêm sendo mais utilizadas, sendo elas: mesoporosa n-i-p, planar n-i-p e planar p-i-n (HUSSAIN *et al.*, 2-18).

A primeira arquitetura das células de perovskita a ser desenvolvida foi a mesoporosa n-i-p (Figura 3a). Nessa configuração, tem-se uma camada de ETL (n) que é depositada sobre um substrato condutor transparente, e funciona como um andaime com poros em nanoescala. Em seguida, a perovskita (i) recobre esse andaime formando uma camada compacta que penetra nos poros e se mistura a eles; a HTL (p) e o eletrodo de topo são depositados em sequência, completando a pilha de dispositivo.

A partir dos avanços iniciais nesse tipo de arquitetura, foram desenvolvidas as configurações planares. A estrutura planar n-i-p (Figura 3b), essencialmente, constitui-se de uma camada ETL (n) depositada sobre um substrato condutor transparente, seguida da deposição da camada de perovskita (i), de uma camada HTL (p) e um eletrodo metálico superior. A maior diferença em relação à estrutura mesoporosa é o uso de uma camada ETL de óxido metálico compacta (SALIM *et al.*, 2015). Mesmo sem a presença de uma camada mesoporosa, é possível obter altos valores de eficiência de conversão de energia através do controle da interface entre as camadas do dispositivo.

A configuração planar invertida p-i-n (Figura 3c) caracteriza-se por ser uma estrutura invertida em relação a configuração n-i-p, onde a camada HTL compacta (p) é depositada sobre o substrato condutor, seguida da camada de perovskita (i) e da camada ETL compacta (n).

**Figura 3 - Diferentes arquiteturas das células solares de perovskita**



- a) Mesoporosa n-i-p  
 b) Planar n-i-p  
 c) Planar p-i-n  
 Fonte: próprio autor.

### 3.5 Materiais que compõem as intercamadas das células solares híbridas de perovskita

#### 3.5.1 ETM: materiais transportadores de elétrons

De acordo com Wu *et al.* (2017), um material transportador de elétrons (ETM, do inglês *Electron Transport Material*) ideal deve permitir que ocorra a injeção dos elétrons provenientes da fotogeração e reduzir as perdas energéticas. Os ETMs utilizados em PSCs podem ser orgânicos ou inorgânicos. De forma geral, os materiais inorgânicos são mais comumente utilizados na arquitetura regular dos dispositivos, enquanto materiais orgânicos são utilizados na arquitetura invertida (HUSSAIN *et al.*, 2018).

Usualmente, óxidos metálicos semicondutores são utilizados como materiais transportadores de elétrons inorgânicos devido às suas propriedades, como boa mobilidade eletrônica e boa transparência. Além disso, exibem níveis de energia da banda de valência e condução inferiores aos da perovskita, o que garante de fato a injeção de elétrons da camada absorvedora de luz até a ETL. A morfologia, espessura e cristalinidade do óxido metálico também são aspectos que possuem papel importante na escolha desse material como um ETM (WU *et al.*, 2017).

O óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) apresenta-se como o ETM inorgânico mais utilizado nas estruturas regulares do tipo n-i-p, majoritariamente devido a fatores históricos. Porém, esse material apresenta uma temperatura de sinterização elevada, o que inviabiliza o uso juntamente de certos materiais sensíveis à temperatura. O óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), em comparação com o  $\text{TiO}_2$ , além de possuir maior mobilidade de elétrons, pode ser obtido em baixas temperaturas de processo, sem a necessidade de aquecimento ou sinterização. Porém, esse óxido é quimicamente instável, o que pode prejudicar a estabilidade à longo prazo dos dispositivos. Algumas alternativas que têm sido alvo de estudos são o óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) e óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), com excelentes propriedades ópticas e eletrônicas (HUSSAIN *et al.*, 2018).

Os ETMs orgânicos do tipo “n” mais comumente utilizados nos dispositivos fotovoltaicos incluem os fulerenos ( $\text{C}_{60}$ ) e seus derivados, como o [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PC<sub>61</sub>BM), indene C<sub>60</sub> bis-adduct (ICBA) e [6,6]- phenyl-C<sub>71</sub>-butyric acid methyl ester (PC<sub>71</sub>BM). A utilização desses materiais em células de estrutura invertida ocorre principalmente devido ao bom alinhamento de *band gap*, à mobilidade eletrônica suficiente e à baixa temperatura do processo de deposição da solução (HUSSAIN *et al.*, 2018).

### 3.5.2 HTMs: materiais transportadores de buracos

A camada HTL possui grande importância para a obtenção de dispositivos de alto desempenho e, por esse motivo, os materiais transportadores de buracos (HTMs, do inglês *Hole Transport Materials*) são amplamente estudados (TONG, 2016). A função principal da HTL é coletar e transportar os buracos injetados e, para que isso ocorra de maneira eficaz, os materiais que compõem essa camada precisam apresentar algumas características específicas. Primeiramente, os HTMs devem possuir níveis compatíveis de energia do orbital HOMO em correspondência com a energia da banda de valência dos materiais da perovskita, garantindo a injeção e transporte de buracos adequados. Além disso, esses materiais também devem possuir alta mobilidade de buracos e estabilidade fotoquímica. Os HTMs estáveis termodinamicamente e com boas propriedades ópticas podem auxiliar na melhoria de estabilidade do dispositivo fotovoltaico em si. Outra característica desejável no processo de fabricação é a solubilidade em solventes orgânicos e a formação adequada dos filmes depositados. A qualidade dos filmes de perovskita depende diretamente da escolha dos HTMs, sobretudo da hidrofobicidade desses materiais, já que as HTM com materiais hidrofóbicos podem ajudar a proteger a perovskita da umidade e assim garantir a formação de um filme com cristais com maior tamanho de grão e menores contornos de grão (ZHAO; WANG, 2018).

Os HTMs podem ser divididos em duas categorias principais: orgânicos e inorgânicos. Dentro da categoria de materiais orgânicos, destacam-se os polímeros e as pequenas moléculas orgânicas, como poly-bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine (PTAA), 2,2,7,7-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)9,9-spirobifluorene (spiro-OMeTAD), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS), e poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) e ([N, N'-bis(4-butylphenyl)-N, N'-bis(phenyl) benzidine]) (poly-TPD). Porém, esses materiais possuem inconvenientes como a baixa estabilidade, custo elevado devido à dificuldade do processo de síntese, baixa cristalinidade, baixa mobilidade e possível degradação quando expostos à umidade, o que pode limitar seu emprego como camada transportadora de buracos (SAJID *et al.*, 2018). Assim, materiais inorgânicos têm cada vez mais se destacado, principalmente devido ao ganho em estabilidade trazido aos dispositivos, ao se comparar com aqueles que utilizam os HTMs orgânicos (XU *et al.*, 2019).

Os materiais inorgânicos têm sido explorados como HTM por solucionarem alguns dos problemas apresentados por HTMs orgânicos aliados ao seu baixo custo de fabricação (CALIÓ, 2016). Porém, como desvantagem, há a necessidade de altas temperaturas de processamento para o alcance de alto desempenho desses dispositivos (ZHAO; WANG, 2018). Vários

materiais têm sido utilizados como HTMs inorgânicos e apresentado alta transparência e alinhamento de energia com a perovskita, como é o caso dos compostos do tipo “p”, que incluem o CuSCN, Cu<sub>2</sub>O, CuS, CuO, CuI, CoO<sub>x</sub>, Cu<sub>2</sub>BaSnS<sub>4</sub>, NiO<sub>x</sub> e outros (XU *et al.*, 2019).

Algumas estratégias têm sido adotadas a fim de prolongar a vida útil de dispositivos fotovoltaicos, e isso inclui a otimização e alteração da camada HTL. Estudos recentes apontam para a funcionalização de camadas HTL compostas de óxidos metálicos inorgânicos, do tipo MO<sub>x</sub>, com o objetivo de prolongar a utilização das células solares. Nesse sentido, as chamadas monocamadas auto-organizadas (SAMs, do inglês *Self-Assembled Monolayers*) possuem uma estrutura molecular para promover um alinhamento de bandas de energia e auxiliar nos defeitos de passivação na superfície do óxido metálico (ANIZELLI *et al.*, 2020).

### 3.5.2.1 Nanopartículas de óxido de níquel (NiO<sub>x</sub>)

Segundo Sajid (2018), HTMs baseados em derivados de óxido de níquel (NiO<sub>x</sub>) têm sido amplamente utilizados nas PSCs, substituindo os transportadores orgânicos já mencionados. Algumas das características que tornam os filmes de NiO<sub>x</sub> candidatos adequados à HTMs são seu *band gap* elevado ( $E_g > 3.50\text{eV}$ ), facilidade de controle da composição, transmitância óptica elevada, condutividade suficiente, além de alinhamento de nível energético com vários tipos de camadas absorvedoras (SAJID *et al.*, 2018; ISLAM *et al.*, 2017). Sobretudo, o óxido de níquel, se comparado à materiais orgânicos, como o spiro-OMeTAD, apresenta estabilidade térmica e química superior, além de ser abundante e requerer um processamento muito mais simples e com custo inferior (YIN *et al.*, 2019).

O NiO puro estequiométrico é um excelente isolante com condutividade elétrica baixa à temperatura ambiente. Mas, devido ao excesso de oxigênio em relação ao níquel, atinge-se um estado não-estequiométrico, em que alguns dos átomos de níquel presentes na rede cristalina terão número de oxidação +3 para compensar a carga dos oxigênios em excesso. Isso torna o óxido de níquel deficiente em elétrons, tornando-se um semicondutor tipo “p”, passando a ser denominado de NiO<sub>x</sub> (YIN *et al.*, 2019).

De maneira geral, melhores propriedades podem ser obtidas com materiais com propriedades morfológicas em nanoescala quando comparados à materiais de maior granulometria, em razão da relação entre a área de superfície e o volume. Dessa forma, nanopartículas de NiO<sub>x</sub> são tecnologias com uma gama de aplicações como semicondutores do tipo “p”, possuindo um *band gap* de energia estável (3.4 - 4.0 eV) (SAJID,2018). As nanopartículas são obtidas por métodos de síntese à baixas temperaturas e, para a produção de

películas finas, podem ser utilizados vários processos, como o sol-gel, a eletrodeposição, a pulverização, ou a deposição a laser pulsada, que podem ser adotados para a produção de PSCs (SHIN; LEE; SEOK, 2019; MINGORANCE, 2018).

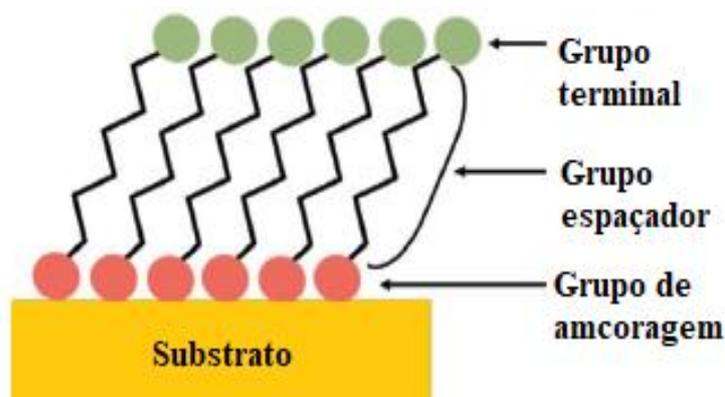
Portanto, os estudos da camada de  $\text{NiO}_x$  como HTL são de grande importância para a construção de dispositivos fotovoltaicos eficientes, já que o funcionamento desse material é fortemente dependente da química da superfície, da orientação cristalográfica e das condições de processamento (YIN *et al.*, 2019).

### 3.5.2.2 Self Assembled Monolayer (SAM)

Segundo Zharnikov (2018), as monocamadas auto-organizadas são “importantes elementos para a nanotecnologia moderna”. As SAMs são nanomateriais de duas dimensões com espessura de uma ou poucas moléculas, sendo a auto-montagem na superfície um processo termodinamicamente favorável, onde as moléculas interagem umas com as outras para formarem estruturas organizadas. Essas moléculas estão alinhadas de forma vertical, formando um ângulo em relação à superfície em que são depositadas (KIM *et al.*, 2020). Para entender melhor a organização dessas monocamadas sobre o substrato, é necessário entender como as moléculas se constituem. Essa classe de materiais, conforme ilustra a Figura 4, possui como particularidade uma estrutura molecular formada por três grupos funcionais, conforme descrito por Kim *et al.* (2020), Anizelli *et al.* (2020) e Al-Ashouri (2019):

1. **Grupo de ancoragem:** se liga covalentemente ao substrato condutor, sendo responsável pela interação entre a molécula e a superfície.
2. **Grupo espaçador:** é a “espinha dorsal” da molécula, conectando o grupo de ancoragem ao grupo terminal. O comprimento desse grupo tem grande importância para se isolar eletricamente um contato de outro, sendo responsável pela interação lateral entre as moléculas durante a auto-organização da camada. Além disso, a estrutura eletrônica desse grupo tem papel importante na atenuação do transporte de cargas.
3. **Grupo terminal:** atua reconfigurando e determinando as propriedades da superfície do substrato antes da deposição da camada seguinte, de perovskita. Logo, é responsável pela interface química com o ar e com a camada ativa, interagindo com os constituintes da perovskita e influenciando a morfologia dessa camada. A escolha do grupo terminal é importante porque ela é quem dita o alinhamento do nível de energia entre o SAM e a perovskita.

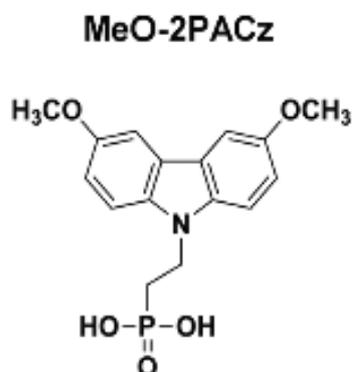
**Figura 4 - Grupos funcionais das moléculas de SAM**



Fonte: Adaptado de Kim, 2020.

Alguns efeitos positivos são encontrados a partir do uso das SAMs na interface das PSCs. Essas camadas, por exemplo, afetam a morfologia e a qualidade do cristal de perovskita, já que a inserção de SAMs permite melhorar a cristalinidade, aumentar o tamanho do grão, e reduzir o grau de defeitos na superfície. Além disso, para o caso de configurações de células do tipo n-i-p, elas podem isolar a camada de perovskita do contato metálico e suprimir a recombinação de cargas, melhorando o desempenho do dispositivo. Finalmente, as SAMs podem ainda ser utilizadas para controlar a acumulação de carga na interface, reduzindo ou eliminando a histerese do dispositivo (Kim *et al.*, 2020).

Alguns novos materiais vêm sendo estudados dentro da classe de SAMs, por apresentarem propriedades interessantes. Um deles é o MeO-2PACz ([2-(3,6-dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid), um derivado carbazólico que tem a estrutura química apresentada na Figura 5. Esse tipo de estrutura foi inicialmente utilizada em dispositivos eletrofotográficos, sendo posteriormente adaptada para diodos orgânicos emissores de luz. Além de apresentar propriedades de transporte de buracos, os ácidos fosfônicos orgânicos (PA) que estão presentes na molécula do MeO-2PACz conseguem formar ligações fortes e estáveis com qualquer superfície de óxidos, sobretudo com as superfícies de ITO. Ligações fortes, como essas, permitem, portanto, estabilidades excepcionais às monocamadas formadas (AL-ASHOURI *et al.*, 2019).

**Figura 5 - Estrutura química do MeO-2PACz**

Fonte: AL-ASHOURI *et al.*, 2019.

Tendo em vista os HTMs orgânicos e inorgânicos discutidos anteriormente, percebe-se que cada tipo de material possui características particulares que contribuem para a obtenção de dispositivos fotovoltaicos com desempenhos diferentes, o que justifica a necessidade de se realizar estudos aprofundados sobre essa classe de materiais.

### 3.6 Técnicas de deposição dos filmes

Para a construção dos dispositivos fotovoltaicos, algumas técnicas de deposição dos filmes têm sido utilizadas, dividindo-se basicamente em dois tipos: métodos de deposição a vapor e métodos de deposição por solução. Os métodos de deposição a vapor utilizam a fase de vapor dos materiais precursores, que são operados a pressões abaixo da atmosfera. São exemplos desse tipo de método a deposição física de vapor, o revestimento por pulverização, a deposição química em fase de vapor (CVD, do inglês chemical vapour deposition), e a deposição de camada atômica (SWARTWOUT; HOERANTNER; BULOVIC, 2019).

Os métodos de deposição por solução podem ser físicos, no caso de nanopartículas ou materiais dispersos; ou químicos, em que ocorre uma reação sobre o substrato gerando o material a ser depositado. A formação dos filmes com material e espessuras desejados ocorre de maneira similar em todos os tipos de técnica dessa categoria. De forma geral, uma película úmida é criada por cada tipo de processo mecânico, é geralmente seca à pressão e temperaturas adequadas; e pode ser recozida termicamente ou curada a temperaturas mais elevadas, de forma a promover a recristalização, remoção de solvente residual ou tensão nos filmes. Portanto, as condições ambientais, a secagem adequada, a química da solução e os processos de reologia

envolvidos são de extrema importância, e podem influenciar a morfologia final do filme (SWARTWOUT; HOERANTNER; BULOVIC, 2019).

O *spin coating* é o método de deposição de filmes finos de perovskita mais utilizado. Nesse processo, uma pequena quantidade de fluido é posicionada no centro de um substrato, que posteriormente é girado a alta velocidade (até 12.000 rpm). Com a força centrífuga, esse fluido é espalhado por toda a borda do substrato, formando uma película na superfície do substrato. Alguns fatores interferem diretamente na espessura final e outras propriedades desse filme, como a velocidade de rotação, a aceleração, a taxa de secagem, a tensão superficial e a concentração da solução precursora (TYONA, 2013). Porém, além do fato de grande parte da solução ser desperdiçada durante a rotação do substrato, o método de *spin coating* não é escalonável, dificultando sua aplicação na produção comercial das células (GUO *et al.*, 2019).

Os métodos escalonáveis de deposição incluem o *slot-die coating*, *spray coating*, *inkjet printing*, *screen printing* e *blade coating*. O *slot-die coating* utiliza um reservatório de tinta, a cabeça de impressão, que possui uma pequena fenda para aplicar a tinta sobre o substrato. Esse método necessita de maiores quantidades de tinta para preencher o volume morto existente na cabeça de impressão e os tubos de abastecimento. Entretanto, em produções em larga escala, como no rolo-a-rolo, este método de deposição apresenta melhor rendimento e reprodutibilidade, possuindo maior potencial de aplicação (Zhen *et al.*, 2018).

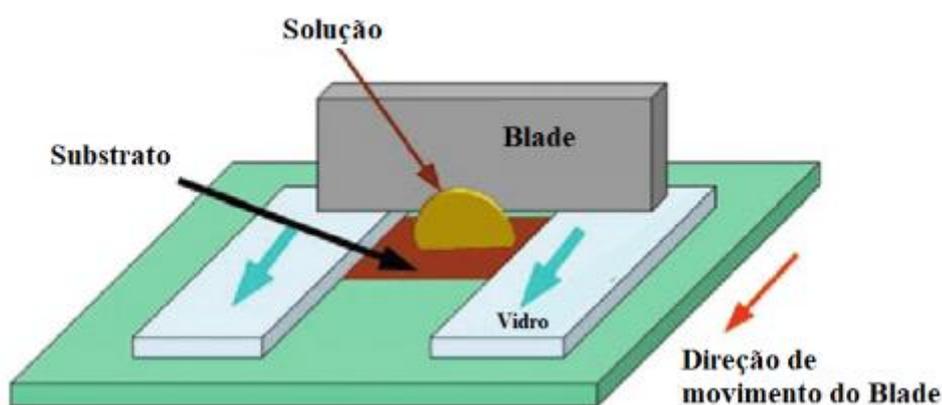
O *spray coating*, por sua vez, utiliza um bocal para dispersar gotas de líquido em substratos. Nesse processo, as gotas precisam se sobrepor para que cubram toda a área do substrato, sendo o tamanho das gotas e a posição aleatórias. Tendo em vista que novas gotículas podem dissolver os materiais já depositados, a complexidade do processo aumenta (Zhen *et al.*, 2018).

Há também métodos de impressão, como o *inkjet printing* e *screen printing*. Na impressão por *inkjet*, pulverizadores são usados para dispersar a solução precursora, controlando-se o tamanho e a trajetória da partícula. Os pulverizadores em miniatura e as curtas distâncias entre estes e o substrato permitem uma resolução lateral ultrafina. Embora esse tipo de impressão permita maiores volumes, módulos solares de perovskita com maior área dependem da velocidade de impressão e da arquitetura do dispositivo (Zhen *et al.*, 2018).

Na impressão por *screen*, há uma tela de malha com padrão definido usada para segurar e transferir a tinta para o substrato, formando a estampa desejada. A espessura dos filmes obtidos é determinada pelo tamanho da malha e pela espessura da camada de emulsão. O método de *screen* é geralmente utilizado para filmes mais espessos (Zhen *et al.*, 2018).

A técnica de *blade coating* é muito atrativa por suas vantagens de facilidade de manuseio e adaptação do processo em laboratório para uma produção industrial. Nesse processo, uma lâmina é utilizada para espalhar a solução precursora ao longo de todo o substrato, formando um filme fino e úmido, conforme ilustra a Figura 6. Esse filme é seco, criando uma película sólida. A espessura do filme pode ser controlada por diversos parâmetros, como a concentração da solução precursora, o gap ou distância entre lâmina e substrato e a velocidade com a qual a lâmina se move. Além disso, as temperaturas de deposição e da solução também podem ser variadas, aumentando a versatilidade da técnica. (GUO *et al.*, 2019).

**Figura 6 - Fabricação de dispositivos por Blade Coating**



Fonte: Adaptado de KAJAL; GHOSH; POWAR, 2018.

Entre todos os métodos de deposição, o *blade* possui o menor custo para um sistema de pequena escala e, na maioria das vezes, é o processo mais ajustável. Esta técnica pode ser adaptada para a fabricação do tipo rolo a rolo, em que a lâmina é estacionária e rolos de substrato flexível estão em movimento. O desperdício de tinta é muito reduzido em comparação a outros métodos (Zhen *et al.*, 2018; SWARTWOUT; HOERANTNER; BULOVIC, 2019).

A deposição dos filmes de perovskita via *blade coating* ocorre geralmente a altas temperaturas ( $>100^{\circ}\text{C}$ ), aproximando-se do ponto de ebulição do solvente utilizado. Como essa etapa causa a evaporação e cristalização simultânea do solvente durante o revestimento do precursor, pode-se obter um baixo rendimento de filmes de perovskita devido à dificuldade no controle da dinâmica de cristalização. De forma geral, há o desafio de se obter, por meio desse processo, camadas de perovskita cristalinas, com controle da morfologia e de alta qualidade, sobretudo de forma escalonável (GUO *et al.*, 2019).

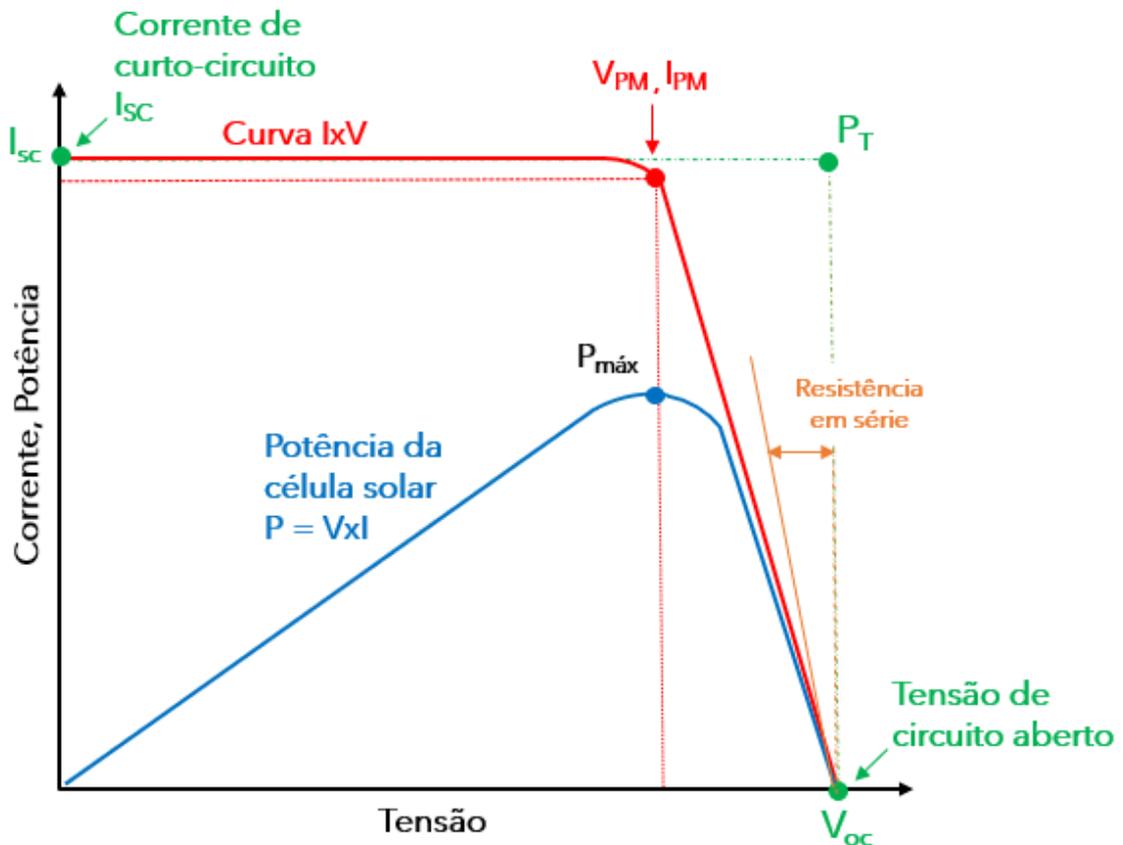
### 3.7 Desempenho elétrico

A curva corrente-tensão (IxV) característica das células solares é um método típico de avaliação do desempenho desses dispositivos. Para a caracterização elétrica das células solares e obtenção desses parâmetros, utiliza-se um equipamento denominado simulador solar. Esse instrumento considera alguns fatores para a padronização das condições de luz solar, como o coeficiente de massa de ar (AM) - comprimento do trajeto óptico direto dos raios solares através da atmosfera terrestre - e o ângulo de zênite ( $\theta$ ) entre a luz solar e a linha do horizonte. Considera-se o espectro solar AM1 quando se tem o sol diretamente sobre a cabeça de um observador; e o espectro solar AM1.5 em uma posição com  $\theta = 48,2^\circ$  em relação à incidência direta, com intensidade de  $1000 \text{ W/m}^2$  ( $1 \text{ kW/m}^2$ , também conhecido como um sol de iluminação). Portanto, passou-se a utilizar o espectro AM1.5G (global) como referência para medição de dispositivos fotovoltaicos em laboratório (WANG *et al.*, 2019).

De forma geral, os simuladores possuem três critérios importantes: a correspondência com espectro solar, a uniformidade de irradiação (isto é, uniformidade espacial sobre a área iluminada) e estabilidade temporal. Esses três aspectos definem a qualidade de um simulador solar e são classificados em três categorias: A, B ou C. Um simulador do tipo AAA, portanto, possui a classificação máxima nos três critérios citados. A fonte de luz comumente utilizada é a lâmpada de Xenônio, que possui um espectro muito próximo do AM1.5G (WANG *et al.*, 2019).

As células expostas ao simulador, sob a iluminação constante de 1 sol, são submetidas a uma varredura de tensões e a corrente elétrica que passa pelo dispositivo é medida. No escuro, a curva IxV corresponde à de um diodo, enquanto ao se iluminar o dispositivo, ela desloca-se para baixo, o que indica que o dispositivo está ativo. Portanto, a curva IxV de uma PSC corresponde à sobreposição dessas curvas, como mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Curva IxV característica das células solares



Fonte: Próprio autor.

Os parâmetros-chave que são utilizados para determinar o desempenho dos dispositivos obtidos a partir da curva IxV são a corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ) ou densidade da corrente ( $J_{sc}$ ), a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), fator de preenchimento (FF, do inglês *fill factor*) e a eficiência de conversão de energia (PCE) (WANG *et al.*, 2019). A corrente  $I_{sc}$  corresponde a uma condição de curto-circuito, obtida quando a tensão sobre o dispositivo é igual a zero. Pode-se dizer que, para uma célula ideal, é a corrente máxima produzida pela absorção dos fótons. A tensão  $V_{oc}$  ocorre quando não há corrente passando pelo dispositivo. Já o ponto de potência máxima ( $P_{máx}$ ) é calculado pela equação 1, sendo  $V_{MP}$  e  $I_{MP}$  a tensão e a corrente correspondentes ao ponto de máxima potência (RAMALINGAM; INDULKAR, 2017).

$$P_{máx} = I_{MP} \times P_{MP} \quad (1)$$

O FF pode ser obtido a partir da comparação entre a potência máxima ( $P_{máx}$ ) e a potência teórica ( $P_T$ , proveniente do produto entre o  $V_{oc}$  e a  $I_{sc}$ ) como mostrado na equação 2. O fator de

preenchimento pode ser interpretado graficamente como a razão entre as áreas retangulares ao ponto de máxima potência e ao ponto de máxima potência teórica. Maiores FF são mais desejáveis para o desempenho eficiente das PSCs, e correspondem a uma curva IxV com aspecto mais quadrado (RAMALINGAM; INDULKAR, 2017).

$$FF = \frac{V_{MP} \times I_{MP}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (2)$$

Finalmente, para o cálculo da eficiência de conversão de energia pode ser feito através da relação entre a potência de saída e de entrada da célula solar (incidente, denominada aqui de  $P_{in}$ ), onde a potência de saída pode ser interpretada como a  $P_{máx}$ , já que o dispositivo pode operar com uma potência máxima de saída a fim de obter máxima eficiência (RAMALINGAM; INDULKAR, 2017). Logo, a equação 3 pode ser obtida, relacionando-se a PCE com os outros parâmetros já discutidos.

$$PCE = \frac{P_{máx}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (3)$$

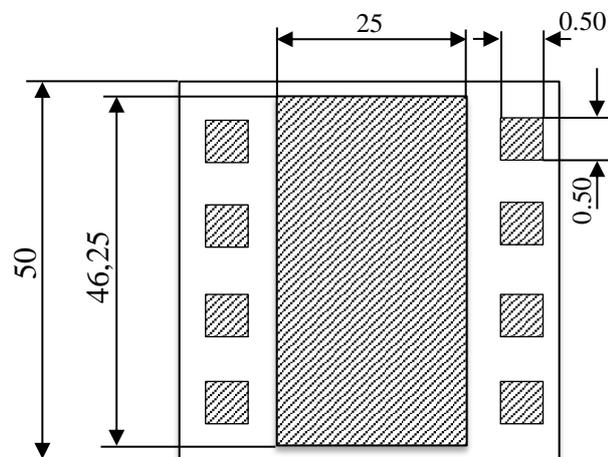
Próximo da tensão de circuito aberto, a curva IxV é fortemente afetada pela resistência em série, ilustrada na Figura 7. Um método simples de estimar a resistência em série de uma célula solar é encontrar a inclinação da curva IxV no ponto de  $V_{OC}$ . O principal impacto da resistência em série é a redução do fator de preenchimento, embora valores excessivamente elevados possam também reduzir a corrente de curto-circuito.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

Para desenvolver os dispositivos fotovoltaicos deste trabalho, foram utilizados substratos de vidro com área de  $50\text{mm}^2 \times 50\text{mm}^2$ , revestidos com óxido condutor e padronizados, conforme mostrado na Figura 8. As áreas hachuradas indicam as regiões condutoras cobertas pelo ITO, sendo possível obter até 8 células diferentes em uma mesma amostra, localizadas na região central de maior tamanho. Os quadrados laterais foram utilizados para a realização dos contatos elétricos entre cada uma das células e o simulador solar, para posterior medição elétrica de cada dispositivo.

**Figura 8 - Substratos de vidro padrão**



Fonte: Próprio autor.

Para a obtenção das camadas do dispositivo foram utilizados os materiais precursores e solventes listados na Tabela 1.

**Tabela 1 - Materiais utilizados para fabricação dos dispositivos fotovoltaicos**

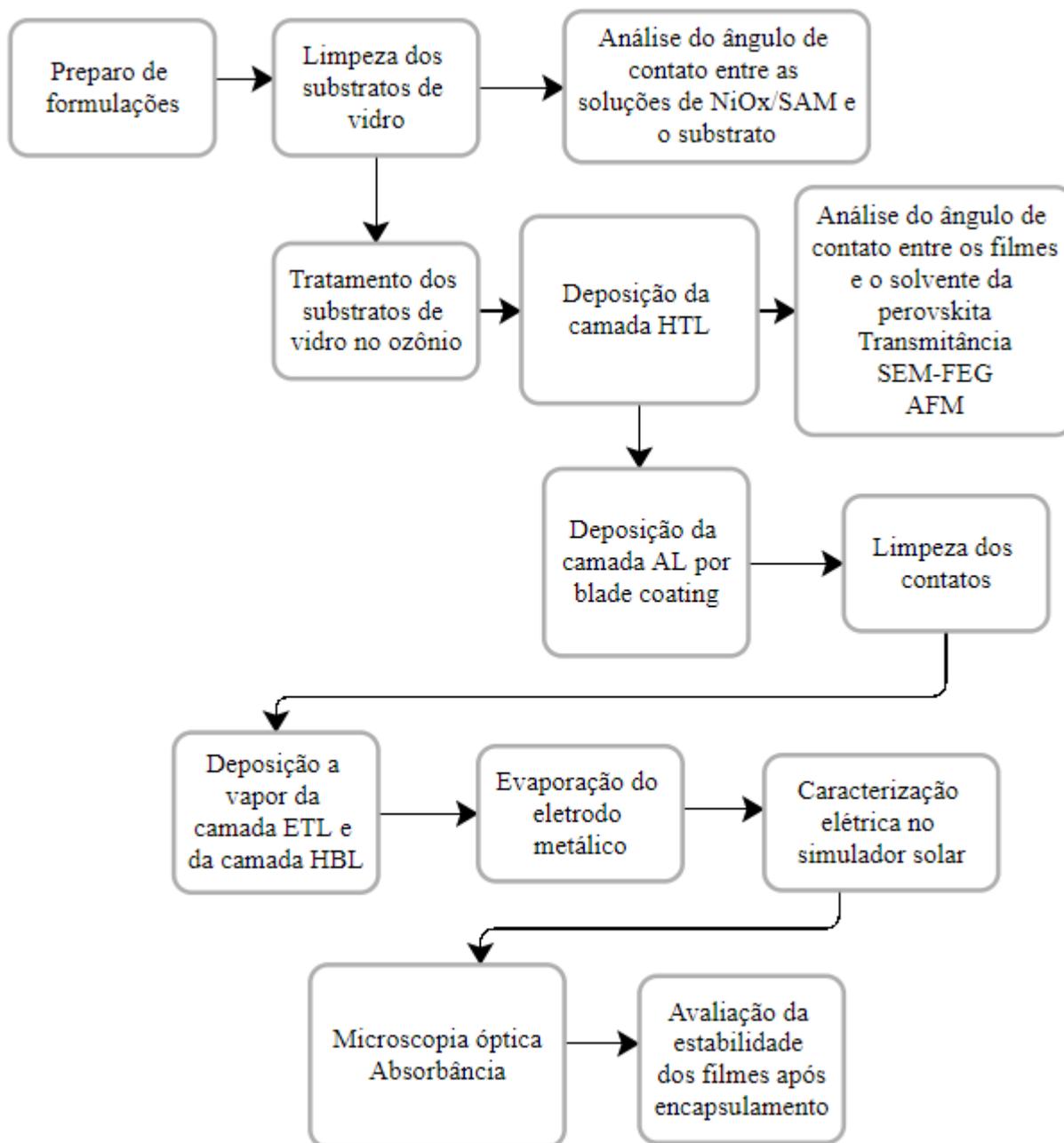
<b>Camada</b>	<b>Material</b>	<b>Precursores</b>	<b>Função</b>
HTL	Óxido de níquel	Nanopartículas de níquel	Precursor
		Etanol	Solvente
	SAM	[2-(3,6-dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid (MeO-2PACz)	Precursor
		Etanol	Solvente
AL	Perovskita MAPI (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> )	Acetato de chumbo Pb(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	Precursor
		Cloreto de chumbo (PbCl <sub>2</sub> )	Precursor
		Iodeto de metilamônio (MAI)	Precursor
		N,N-Dimetilformamida (DMF)	Solvente
ETL	Fulereno (C <sub>60</sub> )	Fulereno (C <sub>60</sub> )	Precursor
HBL	Batocuproína (BCP)	Batocuproína (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)	Precursor
Eletrodo	Prata	Prata metálica (Ag)	Precursor

Fonte: Próprio autor

## 4.2 Métodos

A fabricação das células solares foi realizada nos laboratórios da Oninn. De forma geral, foram seguidas as etapas descritas no fluxograma da Figura 9.

**Figura 9 - Fluxograma de desenvolvimento dos dispositivos**



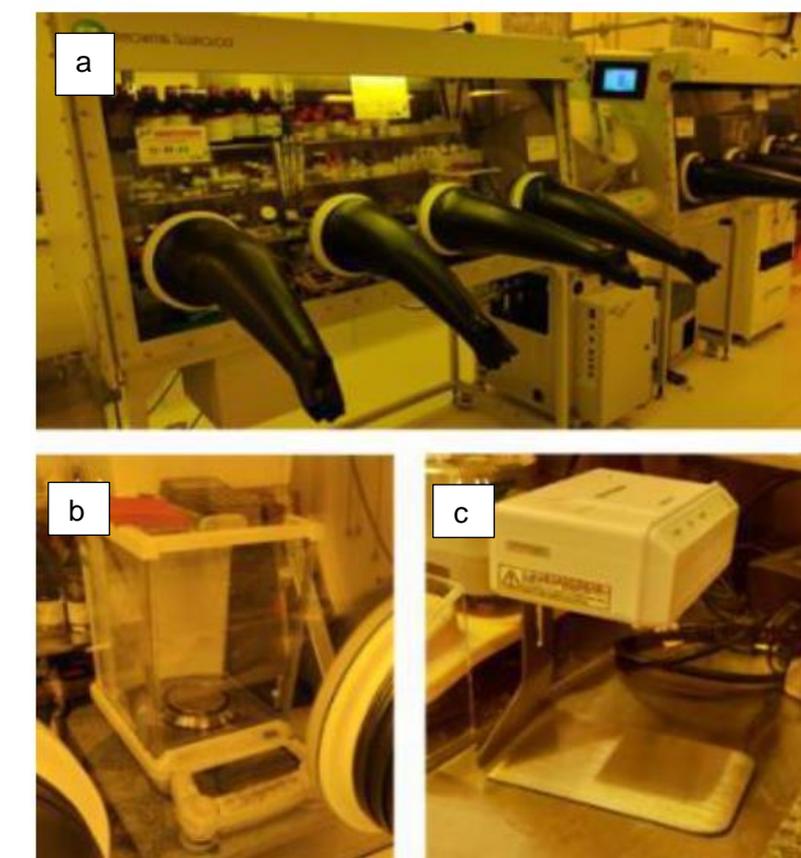
Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.1 Preparo das formulações

As soluções utilizadas para deposição dos filmes foram preparadas em um equipamento denominado *glove box*, mostrada na Figura 10a, que promove um ambiente inerte de alta pureza e com níveis de oxigênio e água mantidos sempre abaixo de 1ppm. Para a pesagem de cada precursor das tintas, foi utilizada uma balança Shimadzu AUX220, mostrada na Figura 10b,

com resolução de 0,1 mg, que se encontra sobre uma mesa de granito para evitar vibrações. Um removedor de eletricidade estática, mostrado na Figura 10c, também foi utilizado para melhorar a precisão das medições.

**Figura 10 – Equipamentos utilizados na preparação de formulações**



- a) Glove box
  - b) Balança para pesagem
  - c) Agitador magnético
- Fonte: Próprio autor.

Cada solvente foi adicionado por meio de micropipetas com diferentes resoluções. Todas as formulações foram preparadas com um dia de antecedência ao experimento, para que ficassem sob agitação durante a noite.

#### ***4.2.2 Limpeza dos substratos revestidos com ITO***

Para utilização nos dispositivos, os substratos passaram por um processo de limpeza em um equipamento ultrassom da fabricante Ultrasonic, onde foram mantidos por 10 minutos em agitação a 40°C. O processo foi realizado com o uso de sabão, água, acetona e isopropanol. Em

seguida, os substratos foram secos com jato de nitrogênio, para eliminar qualquer particulado restante.

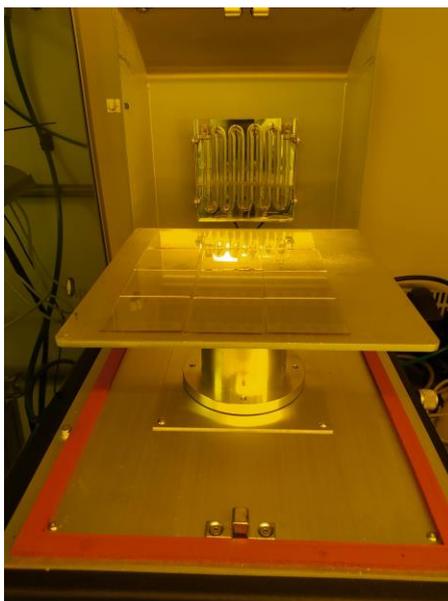
#### ***4.2.3 Análise do ângulo de contato entre as soluções de $NiO_x$ e SAM e o substrato***

Foi primeiramente realizada a medição do ângulo de contato entre as soluções utilizadas para produzir os filmes de HTL e o substrato de vidro. O ângulo de contato, ângulo de molhamento ou ângulo de umectância é aquele que se forma quando a superfície de um líquido entra em contato com um sólido, permitindo-se verificar a molhabilidade dos líquidos testados.

#### ***4.2.4 Tratamento superficial no UV Ozônio***

Foi utilizado um equipamento Digital UV Ozone System da marca Novascan, mostrado na Figura 11, para realizar tratamento superficial de exposição ao ozônio nos substratos de vidro. Esse tratamento permite melhorar a adesão dos filmes a serem depositados posteriormente, já que remove moléculas orgânicas contaminantes, obtendo-se superfícies mais limpas.

**Figura 11 - Tratamento superficial dos substratos no UV Ozônio**



Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.5 Deposição por solução da camada HTL

O equipamento utilizado para a deposição das camadas HTL e AL por solução foi o *blade coating*, ilustrado na Figura 12. Nas seções seguintes foram descritos os processos de deposição de cada um dos materiais testados para atuarem como HTM.

**Figura 12 - *Blade coating* utilizado**



Fonte: Próprio autor.

##### 4.2.5.1 $NiO_x$

Para formação dos filmes de óxido de níquel, foi utilizada uma formulação contendo nanopartículas de óxido níquel com concentração de 2,5% em peso. É importante que essa camada HTL inorgânica apresente espessura suficiente para realizar transporte de cargas sem haver recombinação delas. O estudo realizado por Yin *et al.* (2015) mostrou que a variação de espessura da camada de  $NiO_x$  teve uma influência importante no desempenho do dispositivo obtido, incluindo a PCE, os comportamentos de histerese e a estabilidade. Dessa forma, foram testadas as proporções de diluição de 1:2,5, 1:5 e 1:10 em volume de solução concentrada de  $NiO_x$  em solvente etanol, a fim de verificar o desempenho de cada filme produzido.

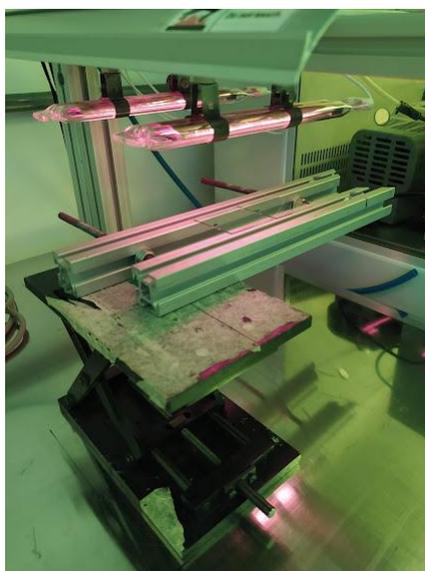
Em seguida, foi necessário realizar o ajuste dos parâmetros de deposição desse material. Os principais parâmetros do processo de deposição são: a temperatura em que se encontra o *blade* no momento da deposição do material, a velocidade com que a lâmina se move, a distância (*gap*) entre a lâmina e o substrato, o volume de solução utilizado para formar cada camada e a temperatura em que a solução precursora deve ser mantida. Os parâmetros da camada de  $NiO_x$  encontram-se descritos na Tabela 2.

**Tabela 2 - Parâmetros utilizados na deposição do óxido de níquel**

<b>Material</b>	<b>Temperatura de deposição (°C)</b>	<b>Temperatura da solução (°C)</b>	<b>Gap (nm)</b>	<b>Volume (µL)</b>	<b>Velocidade de deposição (mm/s)</b>
NiO <sub>x</sub>	40	Ambiente	575	150	5

Fonte: Próprio autor.

Após o ajuste de todos os parâmetros citados, foi realizada a deposição da solução de óxido de níquel sobre os substratos de vidro. Em seguida, os filmes foram tratados em alta temperatura por 2 minutos, para remoção do excesso de solvente e secagem dos filmes. Para esse processo, foram utilizadas duas lâmpadas de infravermelho da fabricante Heraeus, posicionadas sobre a amostra conforme mostrado na Figura 13.

**Figura 13 – Tratamento da camada de NiO<sub>x</sub> na lâmpada infravermelho**

Fonte: Próprio autor.

Essas lâmpadas são emissores infravermelhos de ondas médias, sendo compostas de uma fita de carbono (CIR). O carbono se encontra dentro de um tubo duplo de quartzo de 34x 14mm recoberto com uma camada refletora de ouro para focar sua irradiação. As lâmpadas possuem comprimento total de 265mm e são alimentadas por uma tensão de 40V gerando uma potência máxima de 800W. As amostras são posicionadas entre 5 e 10 cm abaixo das lâmpadas de forma a permitir a rápida evaporação do solvente.

Antes de realizar a deposição da camada seguinte, o filme de óxido de níquel passou por um novo tratamento superficial realizado na lâmpada de UV Ozônio. O tratamento no UV

Ozônio já foi abordado por alguns autores e mostrou-se uma ferramenta eficaz para promover melhor desempenho das camadas intermediárias nos dispositivos (Wang *et al.*, 2014; CHAVHAN *et al.*, 2017).

#### 4.2.5.2 SAM

A solução de MeO-2PACz testada nesse experimento teve concentração de 0,33 mg/mL, em solvente etanol. Os parâmetros do processo de deposição encontram-se descritos na Tabela 3.

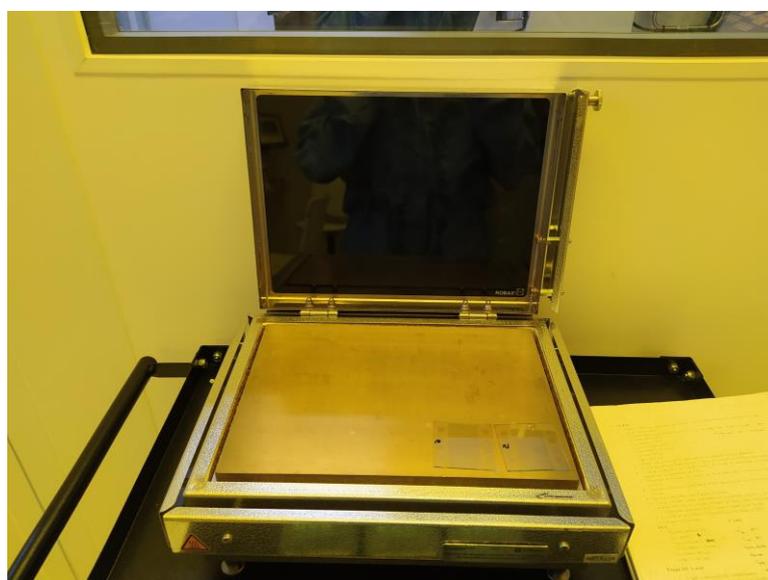
**Tabela 3 - Parâmetros utilizados na deposição do material SAM - MeO-2PACz**

Material	Temperatura de deposição (°C)	Temperatura da solução (°C)	Gap (nm)	Volume (µL)	Velocidade de deposição (mm/s)
SAM	40	Ambiente	225	100	10

Fonte: Próprio autor.

Após o processo de deposição, o material passou por um tratamento térmico para secagem do solvente e formação eficiente da monocamada. Esse tratamento foi realizado por 5 minutos à temperatura de 100°C, no hot plate mostrado na Figura 14. O tratamento do filme de MeO-2PACz foi reportado por Al-ashouri *et al.* (2019), usando as mesmas condições desse experimento.

**Figura 14 - Tratamento térmico da camada de SAM**



Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.6 Análise do ângulo de contato entre a solução de perovskita e os filmes da camada HTL

Foi também realizada a análise do ângulo de contato entre o solvente da solução de perovskita (DMF) e cada camada de HTL testada. A escolha pelo uso do solvente para essa análise é justificada pelo risco que o manuseio da solução de perovskita, com chumbo em sua composição, apresenta.

#### 4.2.7 Caracterizações dos filmes de HTL

A transmitância dos filmes de HTL foi realizada no espectrofotômetro de ultravioleta visível da Shimadzu modelo 2600i, para uma faixa de comprimentos de onda de 300 a 1000 nm, correspondente à parte do espectro ultravioleta, todo espectro visível e parte do espectro infravermelho.

Em seguida, a estrutura superficial das camadas foi verificada através do microscópio eletrônico de varredura (SEM, do inglês Scanning Electron Microscope) Mira3-LM (TESCAN, República Checa), cujo emissor de feixe de elétrons é um FEG (do inglês, Field Emission Gun) de efeito Schottky.

A topografia dos filmes foi analisada através do microscópio de força atômica (AFM – do inglês *Atomic Force Microscope*), e o equipamento utilizado foi o Microscópio de Varredura por Sonda e Nanoidentador - MFP-3D-AS da Asylum Research. Para a caracterização das amostras por essa técnica foi utilizada uma sonda de silício, amplitude livre de 1V e 0.8Hz de velocidade. Foram feitas varreduras em áreas de 2 $\mu$ m x 2 $\mu$ m e 5 $\mu$ m x 5 $\mu$ m.

#### 4.2.8 Deposição por solução da camada de perovskita

A deposição da camada ativa ocorreu de forma similar às camadas anteriores. Os parâmetros de deposição da perovskita encontram-se descritos na Tabela 4.

**Tabela 4 - Parâmetros de deposição da camada ativa de Perovskita MAPI**

Material	Temperatura de deposição (°C)	Temperatura da solução (°C)	Gap (nm)	Volume ( $\mu$ L)	Velocidade de deposição (mm/s)
Perovskita MAPI (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> )	100	80	50	20	30

Fonte: Próprio autor.

Para a formação de filmes de perovskita homogêneos, cristalinos e com alta qualidade, é necessário ter controle da cristalização desse material durante o processo de *coating*. Conforme reportado por Zeng *et al.* (2020), o desempenho fotovoltaico das PSCs depende em grande parte da morfologia cristalina da camada de perovskita, requerendo um filme fino e uniforme, sem presença de buracos. Sem o controle adequado do processo de cristalização, os filmes obtidos apresentam uma cobertura superficial incompleta, prejudicando o desempenho do dispositivo. Dessa forma, algumas estratégias podem ser incorporadas ao processo, como a secagem com fluxo de nitrogênio. Nos experimentos realizados, foi utilizado um sistema de fluxo de nitrogênio acoplado ao blade, com pressão de 10Psi, que permitiu a secagem simultânea à deposição dos filmes, conforme mostrado na Figura 15.

**Figura 15 - Sistema de fluxo de nitrogênio utilizado**



Fonte: Próprio autor.

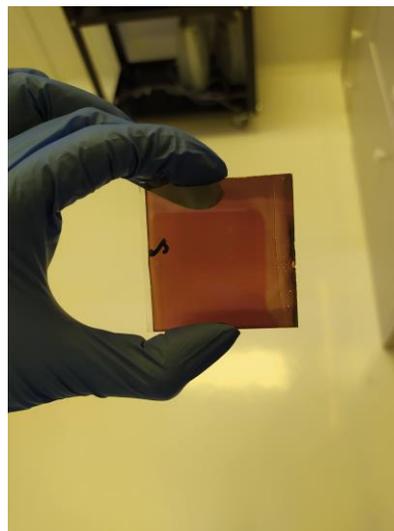
Em seguida, foi realizado um tratamento térmico para evaporação do solvente e finalização da cristalização dos filmes, realizado no hot plate, a 120°C, conforme mostrado na Figura 16.

**Figura 16 - Tratamento térmico da camada de perovskita**

(a)



(b)



a) Tratamento no hot plate

b) Filme obtido

Fonte: Próprio autor

#### **4.2.9 Deposição a vapor da camada de ETL e do eletrodo metálico**

Após realizar a deposição das camadas previamente mencionadas, foi necessário fazer a limpeza dos contatos, para que o eletrodo metálico estivesse em contato direto com o óxido condutor do substrato e fosse possível a geração de corrente elétrica. Em seguida, foi realizada a deposição da camada ETL e do eletrodo metálico pelo método a vapor, utilizando o evaporador Nexdep 400, do fornecedor Angstrom Engineering. Para agilizar o processo, foi utilizada uma máscara metálica que permite que até seis amostras sejam evaporadas juntas.

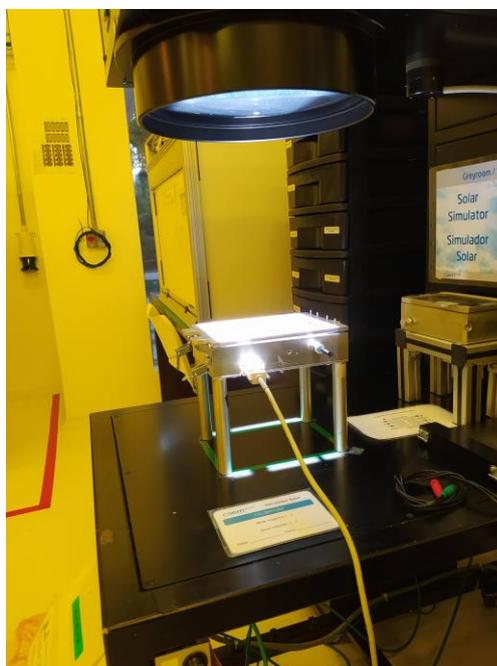
A camada ETL a ser evaporada foi de fulereno (C<sub>60</sub>), e sobre essa camada foi evaporada uma camada intermediária adicional, do tipo HBL (camada bloqueadora de buracos, do inglês *hole blocking layer*), que é responsável por bloquear o transporte de buracos, aumentando a eficiência do transporte de elétrons. Essa camada foi feita da Batocuproína (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina) ou BCP, que é um composto largamente utilizado para essa função. O material escolhido para ser o eletrodo de topo é a prata.

#### **4.2.10 Análise do desempenho elétrico dos dispositivos**

Para realizar a caracterização elétrica dos dispositivos construídos, foi utilizado um gerador e medidor Keithley 2420 e um multímetro Keithley 2000 com placa multiplexadora,

ligados a um simulador solar Wacom com lâmpada de Xe e classificação AAA, conforme mostrado na Figura 17.

**Figura 17 - Simulador solar para caracterização elétrica das amostras**



Fonte: Próprio autor.

Foram realizadas medições com iluminação padrão de AM 1,5G, sob a irradiância de  $1000\text{W/m}^2$  (1 sol), calibrada com uma célula de referência de silício. A varredura de tensões foi feita em 100 pontos, para um intervalo de  $-0.1\text{V}$  a  $1.2\text{V}$ , com tempo de permanência (*dwell*) de 25 milissegundos nas direções reversa (*reverse*) (do circuito aberto ao curto-circuito) e direta (*forward*), para verificação da histerese. Além disso, foi feita uma medição reversa de 2 minutos em *light soaking*, que corresponde a uma exposição contínua a luz solar que promove uma melhoria significativa na fotocorrente de curto-circuito em função do tempo de exposição (TIWANA *et al.*, 2012) .

Os parâmetros de densidade da corrente, tensão de circuito aberto, fator de preenchimento, eficiência de conversão de energia e resistência em série foram obtidos a partir de um programa vinculado ao simulador solar, utilizado para gerar as curvas JxV dos dispositivos.

#### ***4.2.11 Caracterizações dos dispositivos***

O aspecto visual dos filmes foi analisado em um microscópio óptico da marca Leica e modelo DFC295, com ampliação de 100 vezes. Análises de absorção dos dispositivos completos foram também realizadas no espectrofotômetro de ultravioleta visível, para uma faixa de comprimento de onda entre 400 e 900 nm.

#### ***4.2.12 Encapsulamento e análises de estabilidade***

Para proteger o dispositivo fotovoltaico do ambiente externo, principalmente da degradação pela água e oxigênio, os dispositivos passaram por um processo de laminação com adesivo do tipo epóxi da fabricante DELO – LP655. Os busbars foram adicionados para possibilitar o contato das células após a laminação e em seguida cerca de 2mL de adesivo é depositado por cima do dispositivo com auxílio de uma seringa. Um vidro de mesma dimensão do substrato foi colocado sobre amostras, pressionado manualmente de forma a espalhar e homogeneizar a espessura do adesivo. O dispositivo foi, então, exposto a luz UV 395nm por 20s para inicialização da cura e guardado por 24h em temperatura ambiente para finalização do processo.

Posteriormente a laminação dos dispositivos, foram realizados testes de estabilidade térmica e estabilidade à luz, de forma a se comparar os materiais testados e verificar qual deles proporciona maior durabilidade aos dispositivos. Para o teste de estabilidade térmica, foi utilizado um forno a 85°C. As medidas de curva IxV foram realizadas de forma periódica, duas vezes por semana, para acompanhamento da degradação.

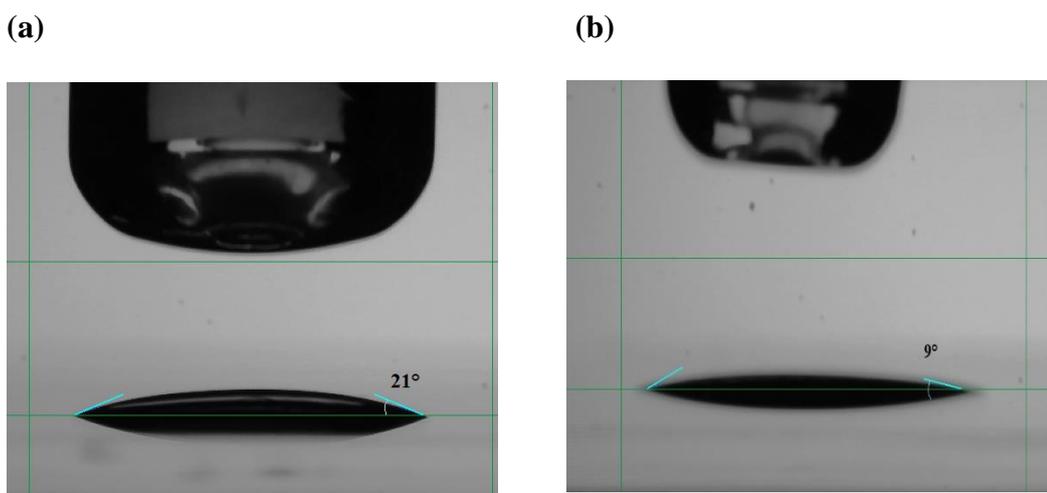
A estabilidade à luz foi realizada sob um sistema de iluminação contínua com uma lâmpada de plasma, com espectro similar ao solar, com irradiância de 1000 W/cm<sup>2</sup> e temperatura de 60~65°C, resultante do aquecimento provocado pela lâmpada. As medidas de curva de densidade de corrente em função da tensão (JxV) foram realizadas de forma automática a cada trinta minutos. Quando em repouso (sem medição), as amostras são mantidas no ponto de máxima potência através da aplicação de uma tensão correspondente a esse ponto, ajustada a cada curva medida. A condição de máxima potência é a condição na qual um painel fotovoltaico opera em um sistema real.

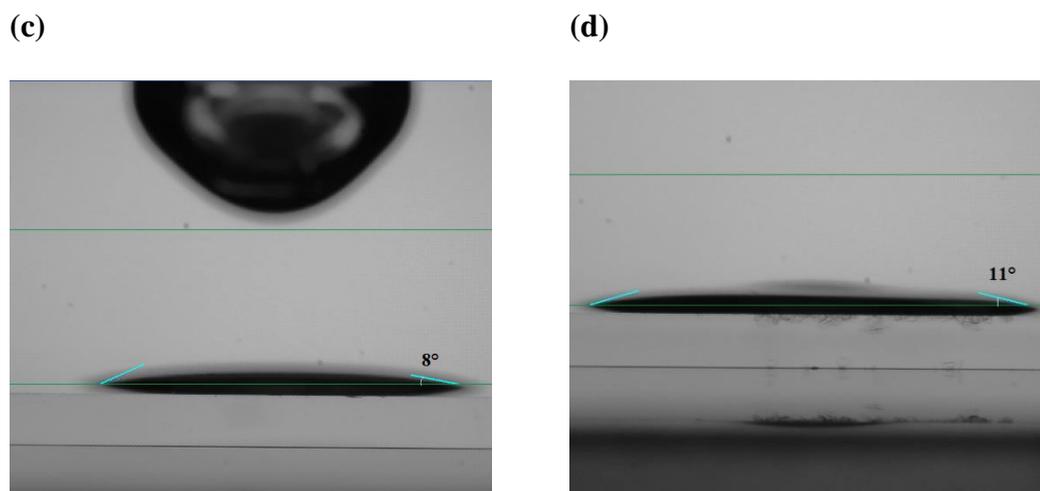
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para verificar se os materiais utilizados como HTL possuem diferenças na molhabilidade do substrato, anteriormente à construção dos dispositivos fotovoltaicos, foi realizada a análise do ângulo de contato entre as soluções de HTL e o substrato de vidro padrão, mostrada na Figura 18. É possível perceber que todos os materiais testados possuem baixo ângulo de contato com a superfície: para o filme com  $\text{NiO}_x$  em diluição 1:2,5, o ângulo foi de  $21^\circ$ ; para 1:5, de  $9^\circ$ ; para 1:10, de  $8^\circ$ , e para o filme de SAM, de  $11^\circ$ . Conforme reportado por Anizzeli (2020), os filmes com  $\text{NiO}_x$  possuem ângulos de contato baixos, de aproximadamente  $14^\circ$ , o que é próximo dos resultados encontrados nesse estudo.

Os resultados indicam que há compatibilidade entre o substrato e as diferentes soluções, facilitando dessa forma o total recobrimento e a formação dos filmes finos. Além disso, percebe-se um aumento da molhabilidade do óxido de níquel, à medida em que ele é mais diluído, o que pode estar relacionado ao fato de que há menos nanopartículas presentes na solução, favorecendo sua interação com a superfície sólida.

**Figura 18 - Ângulo de contato entre os substratos e as soluções de  $\text{NiO}_x$  e SAM**





a) NiO<sub>x</sub> 1:2,5

b) NiO<sub>x</sub> 1:5

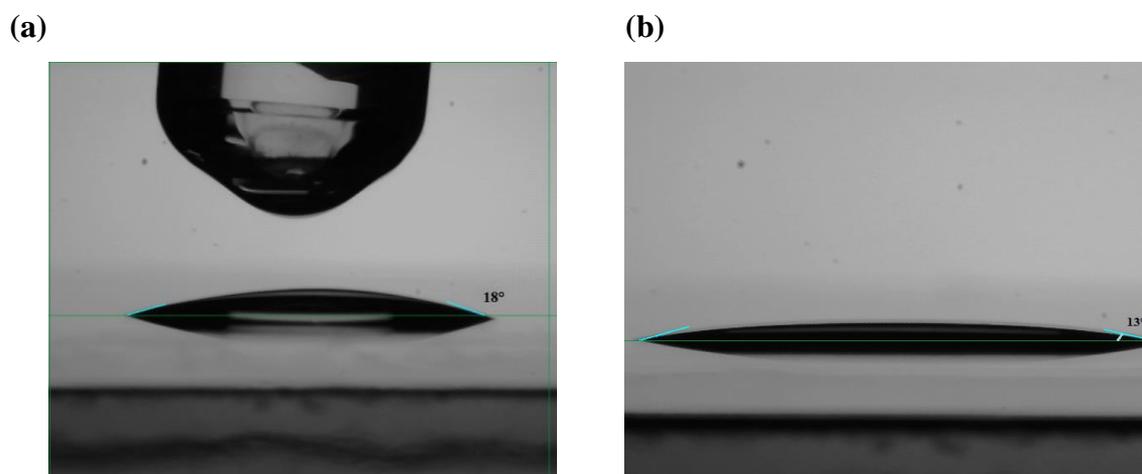
c) NiO<sub>x</sub> 1:10

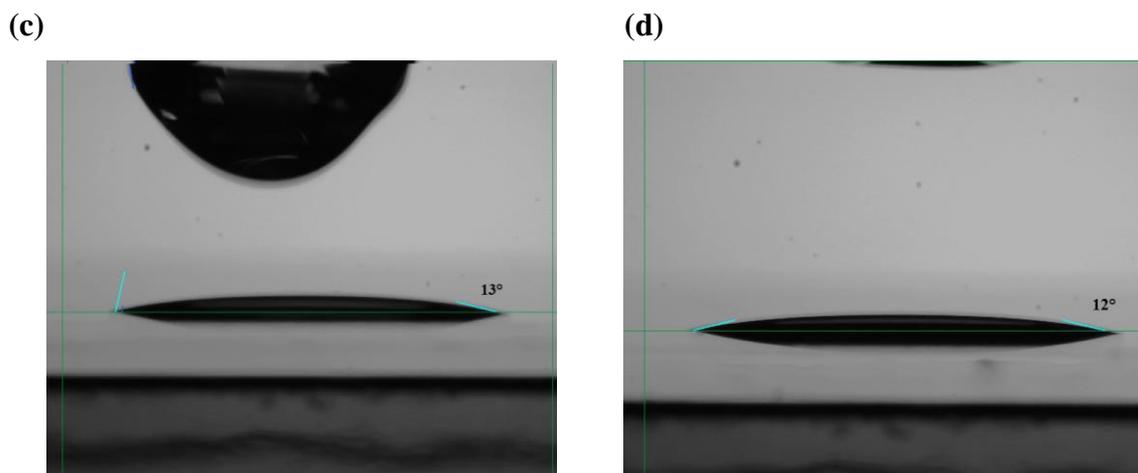
d) SAM

Fonte: Próprio autor.

Também foram medidos os ângulos de contato entre o solvente da perovskita MAPI, o DMF, e os filmes de NiO<sub>x</sub> e SAM. Essa análise foi realizada para comprovar se os filmes de perovskita apresentariam molhabilidade em todos os filmes de HTL e os resultados podem ser vistos na Figura 19. O uso do solvente para realizar esse teste se justifica pelo fato de a solução de perovskita apresentar risco de contaminação por chumbo.

**Figura 19 - Ângulo de contato entre o HTL e os solventes de perovskita**





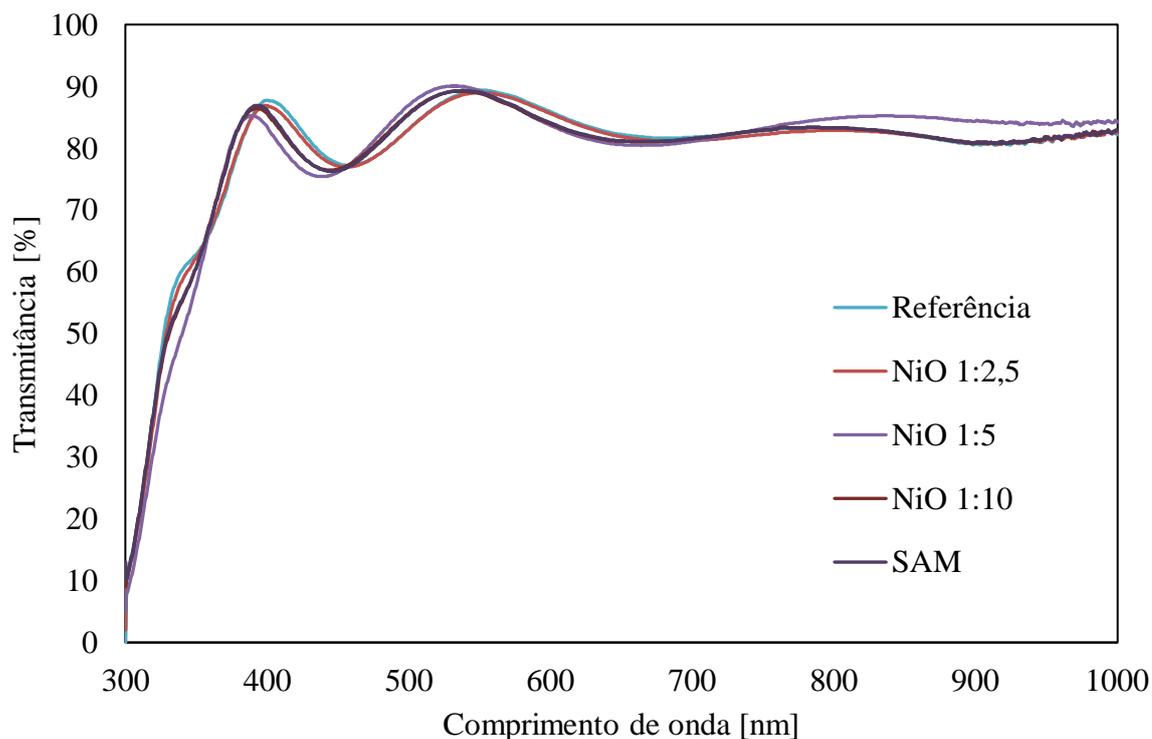
- a) NiO<sub>x</sub> diluição 1:2,5
- b) NiO<sub>x</sub> diluição 1:5
- c) NiO<sub>x</sub> diluição 1:10
- d) SAM

Fonte: Próprio autor.

Foi possível perceber que o ângulo de contato da solução de perovskita com a camada HTL de NiO<sub>x</sub> diminui conforme os filmes são mais diluídos. Para a diluição de NiO<sub>x</sub> 1:2,5, o ângulo encontrado foi de 18°, enquanto nas proporções de diluição 1:5 e 1:10 os ângulos são iguais, de 13°, e muito próximos daquele apresentado pela camada de SAM, de 12°. Como todos os ângulos encontrados foram próximos e baixos, pode-se concluir que a solução de perovskita possui boa molhabilidade sobre os dois HTM testados.

Além da molhabilidade das soluções utilizadas como HTL, é importante que essa camada apresente alta transparência, para que não interfira na absorção de luz pela camada ativa. Na Figura 20 é possível observar a transmitância espectral dos filmes de óxido de níquel e SAM, além de um substrato de vidro padrão - utilizado como referência. Foi realizada a medição na faixa de comprimentos de onda de 300 a 1000 nm, correspondente à parte do espectro ultravioleta, todo espectro visível e parte do espectro infravermelho. Pode-se identificar espectros bem semelhantes e coincidentes, o que indica que a interferência na performance dos dispositivos devido à absorção de luz pelos HTL será mínima.

**Figura 20 - Gráfico de transmitância das camadas HTL**

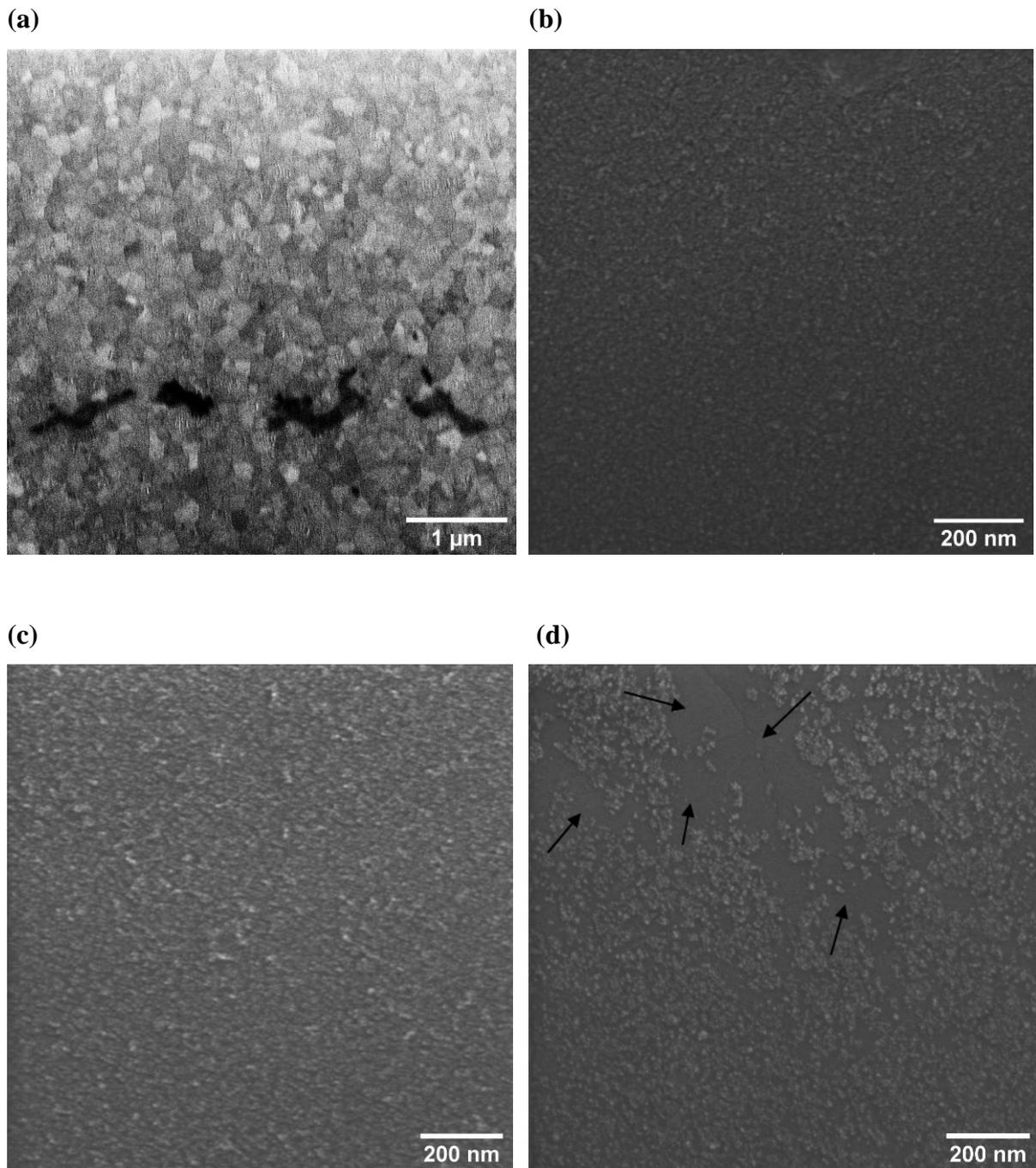


Fonte: Próprio autor.

A morfologia dos filmes de óxido de níquel foi, então, avaliada através da microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 21, há imagens de SEM-FEG de um vidro padrão, analisado na região coberta com ITO (Figura 21a), e dos demais filmes com diferentes diluições do óxido de níquel (Figura 21b-d). Como esperado, o ITO apresenta superfície com grande homogeneidade.

Para os filmes com  $\text{NiO}_x$ , porém, pode ser observada uma variação do recobrimento do substrato pelas nanopartículas conforme é feita a diluição da solução. Ao se analisar a Figura 21b, onde a diluição corresponde a 1:2.5, percebe-se uma grande quantidade de nanopartículas recobrindo o substrato. Da mesma forma, a diluição de 1:5 (Figura 21c) também permite uma cobertura total do vidro, com as nanopartículas se distribuindo de forma homogênea. Porém, na Figura 21d, há regiões, que estão indicadas pelas setas, com visíveis lacunas de revestimento. Isso indica que os filmes menos concentrados possuem mais espaços livres sem recobrimento das nanopartículas de óxido de níquel, o que pode prejudicar a função dessa camada e o desempenho fotovoltaico dos dispositivos. Imagens das condições testadas em magnificações menores são mostradas no Apêndice A, Figura 41 e Figura 42.

**Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM-FEG) dos filmes de óxido de níquel**



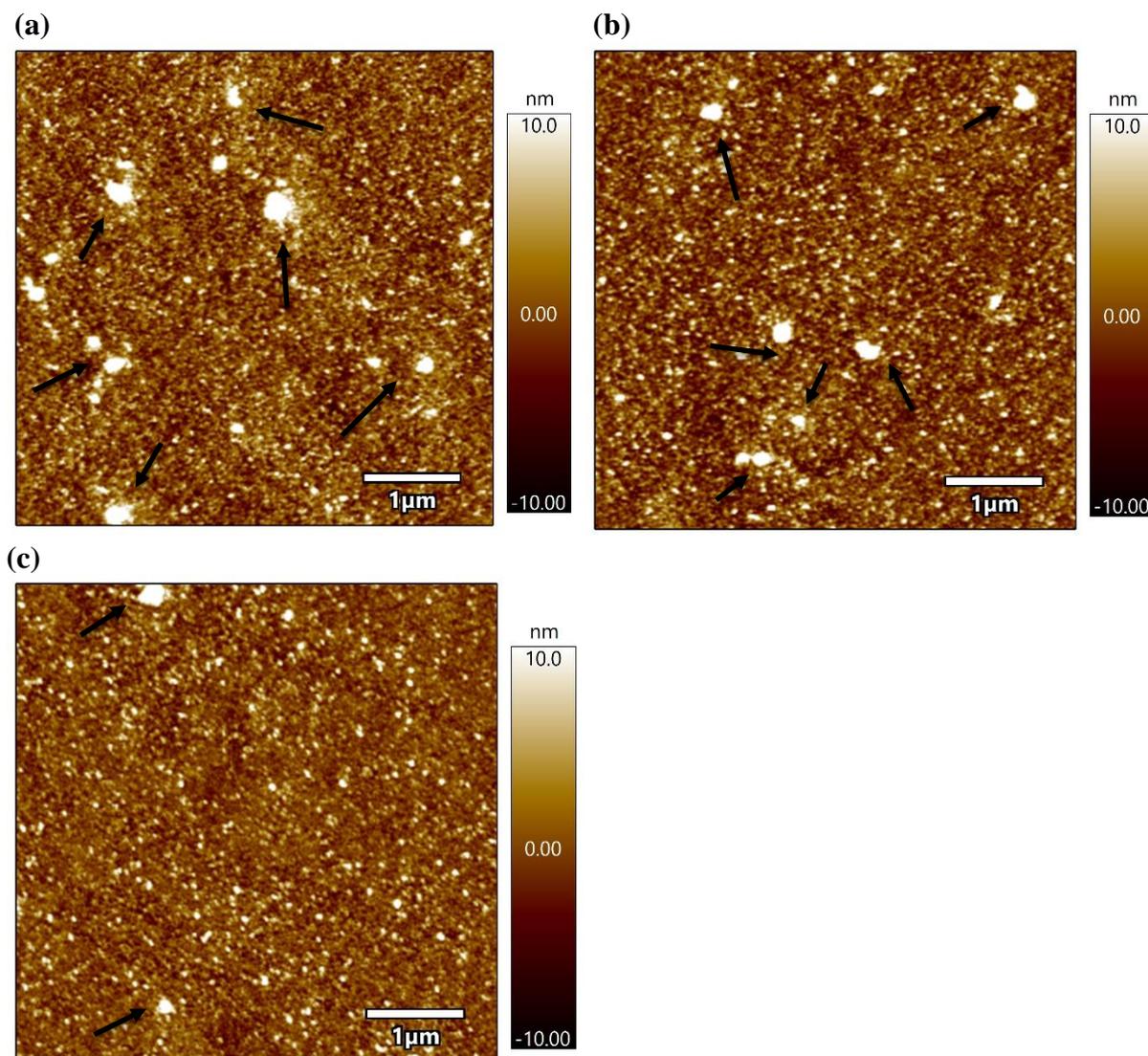
- a) ITO
- b)  $\text{NiO}_x$  1:2,5
- c)  $\text{NiO}_x$  1:5
- d)  $\text{NiO}_x$  1:10

Fonte: Próprio autor.

As imagens de microscopia de força atômica dos filmes de óxido de níquel e de SAM são mostradas na Figura 22(a-c), feitas sobre uma área de varredura de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ . Pelo AFM ficam menos evidentes as diferenças entre as concentrações das soluções de  $\text{NiO}_x$ . Pode-se

perceber, entretanto, que os filmes provenientes das maiores concentrações, 1:2,5 e 1:5, apresentam um aumento no número de aglomerados, conforme indicado pelas setas.

**Figura 22 - Imagens de topografia das superfícies de NiO<sub>x</sub> obtidas por AFM**



a) NiO<sub>x</sub> 1:2,5

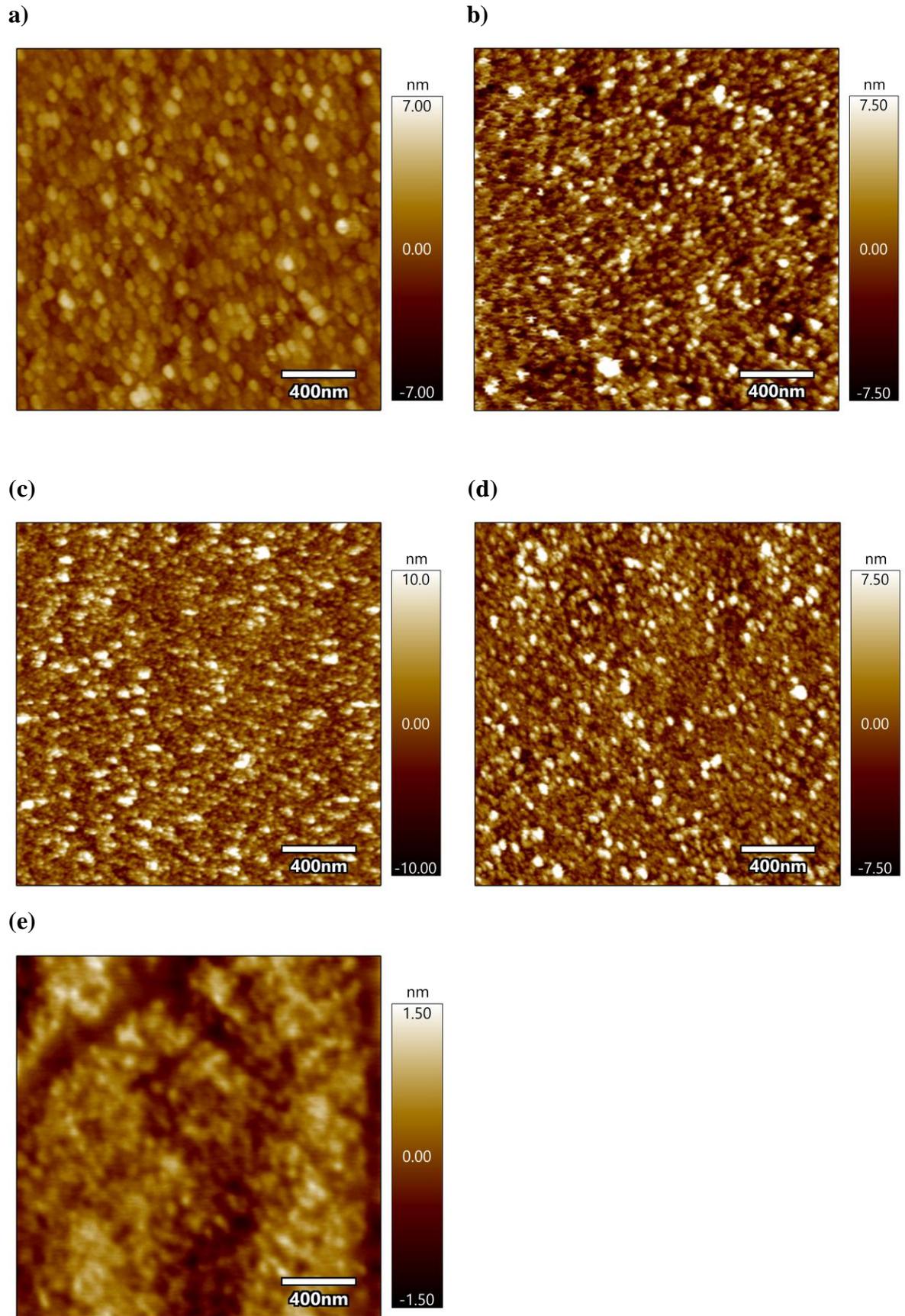
b) NiO<sub>x</sub> 1:5

c) NiO<sub>x</sub> 1:10

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 23, que contém maiores magnificações e considera uma área de varredura de 2μm x 2μm, pode-se observar com mais detalhes as nanopartículas individuais que formam o filme de NiO<sub>x</sub>. Percebe-se que a diluição da solução não provoca nenhuma alteração evidente em seu tamanho ou formato. Nesta magnificação fica evidente a diferença entre o NiO<sub>x</sub> e o de SAM, já que o filme formado no último caso apresenta uma aparência mais lisa e não há a ocorrência de nanopartículas, por se tratar de uma monocamada de uma molécula orgânica.

Figura 23 - Imagens de topografia das superfícies de ITO, NiOx e SAM



a) ITO

b) NiO<sub>x</sub> 1:2,5

c) NiO<sub>x</sub> 1:5

d) NiO<sub>x</sub> 1:10

e) SAM

Fonte: Próprio autor.

A rugosidade das superfícies é mostrada na Tabela 5. Percebe-se uma diminuição da rugosidade dos filmes à medida em que a solução de óxido de níquel se torna mais diluída, o que pode ser atribuído à diminuição da quantidade de aglomerados. Para o filme de SAM, a rugosidade é muito baixa, conforme esperado, já que se trata de uma monocamada. A menor rugosidade dos filmes de HTL é mais indicada para a construção do dispositivo, já que proporciona uma melhor interface com a camada subsequente, de perovskita.

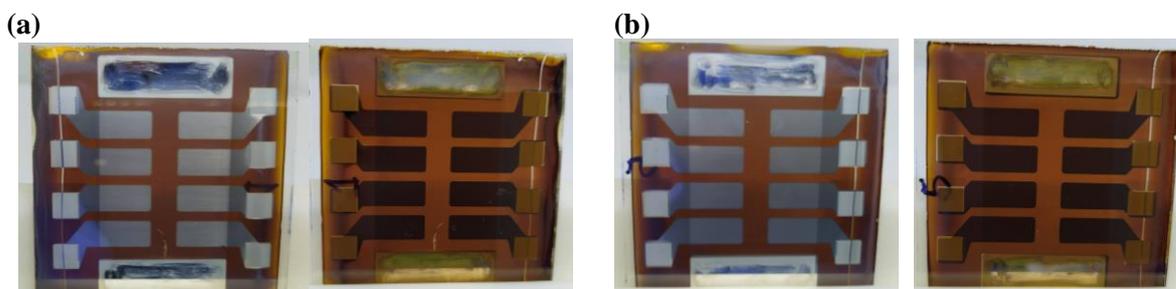
**Tabela 5 - Rugosidade média quadrática das superfícies de ITO, NiO<sub>x</sub> e SAM**

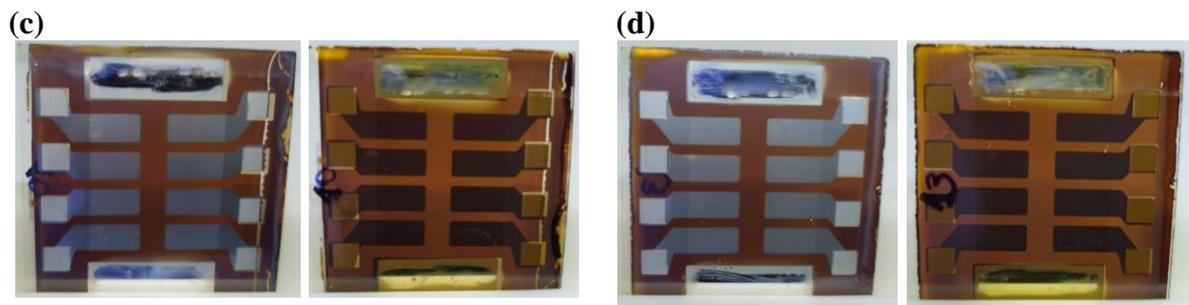
Amostra	Rugosidade quadrática média (nm)	Desvio padrão (nm)
ITO	0,9	0,7
NiO <sub>x</sub> 1:2,5	4,2	2,5
NiO <sub>x</sub> 1:5	3,8	2,4
NiO <sub>x</sub> 1:10	2,9	1,8
SAM	0,6	0,2

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 24 pode-se visualizar as vistas frontais e traseiras de todas as amostras obtidas nesse experimento: dispositivos com a camada de óxido de níquel em três proporções de diluição (1:2,5, 1:5 e 1:10) e apenas com camada SAM.

**Figura 24 - Imagens da vista frontal e traseira das amostras obtidas**





- a) NiOx 1:2,5
- b) NiOx 1: 5
- c) NiOx 1:10
- d) SAM

Fonte: Próprio autor.

Durante o experimento, ao realizar-se a deposição da tinta de perovskita sobre a camada de SAM, foi notado o aparecimento de alguns defeitos que podem ser observados visualmente, conforme mostrado na Figura 25. Esse defeito surgiu de forma aleatória nos filmes testados com esse material, se espalhando por toda a amostra.

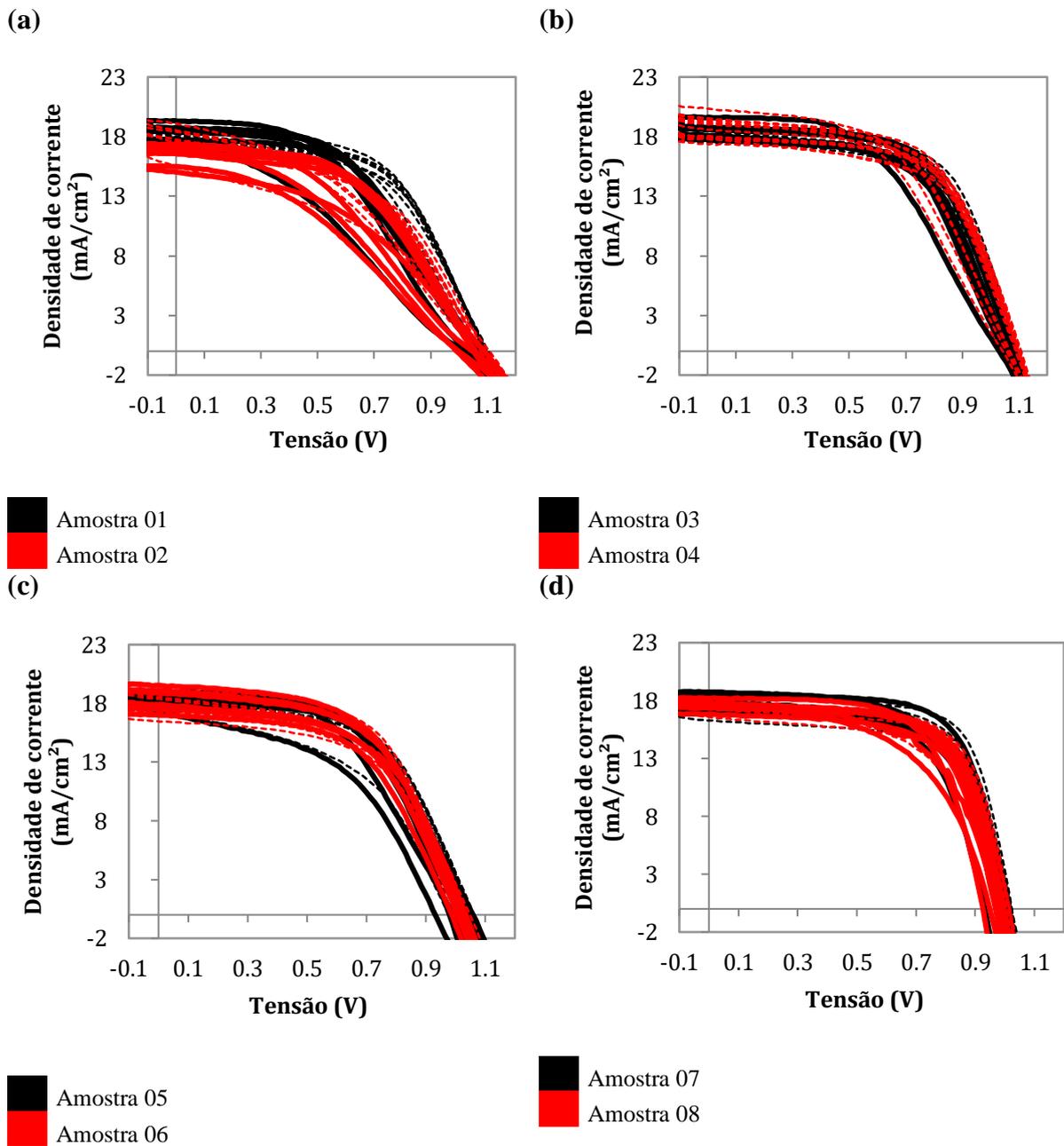
**Figura 25 - Manchas observadas nos filmes com SAM**



Fonte: Próprio autor.

As caracterizações elétricas dos dispositivos completos são abordadas a seguir. Na Figura 26 é possível observar as curvas de densidade de corrente em função da tensão obtidas para cada uma das células dos dispositivos. Para cada condição testada, foram feitos dois dispositivos, diferenciados pelas cores vermelha e preta em cada gráfico. As 8 células de cada dispositivo foram medidas em direção direta (linha tracejada) e reversa (linha cheia). Cada curva individual de  $J \times V$  é plotada em um único gráfico para uma mesma condição, indicando distribuição dos resultados experimentais.

**Figura 26 - Gráficos de densidade de corrente em função da tensão de circuito aberto para os dispositivos obtidos com diversas diluições do óxido de níquel**



a) NiO<sub>x</sub> diluição 1:2,5

b) NiO<sub>x</sub> diluição 1:5

c) NiO<sub>x</sub> diluição 1:10

d) SAM

Fonte: Próprio autor.

Ao se analisar as curvas obtidas para os filmes de NiO<sub>x</sub>, é possível verificar que, aumentando-se a proporção de diluição da solução de 1:2,5 para 1:5, há um ganho em densidade de corrente e uma maior homogeneidade dos resultados. Além disso, o fator de preenchimento também se eleva, já que é possível perceber um aspecto mais quadrado da curva. Ao se diluir a

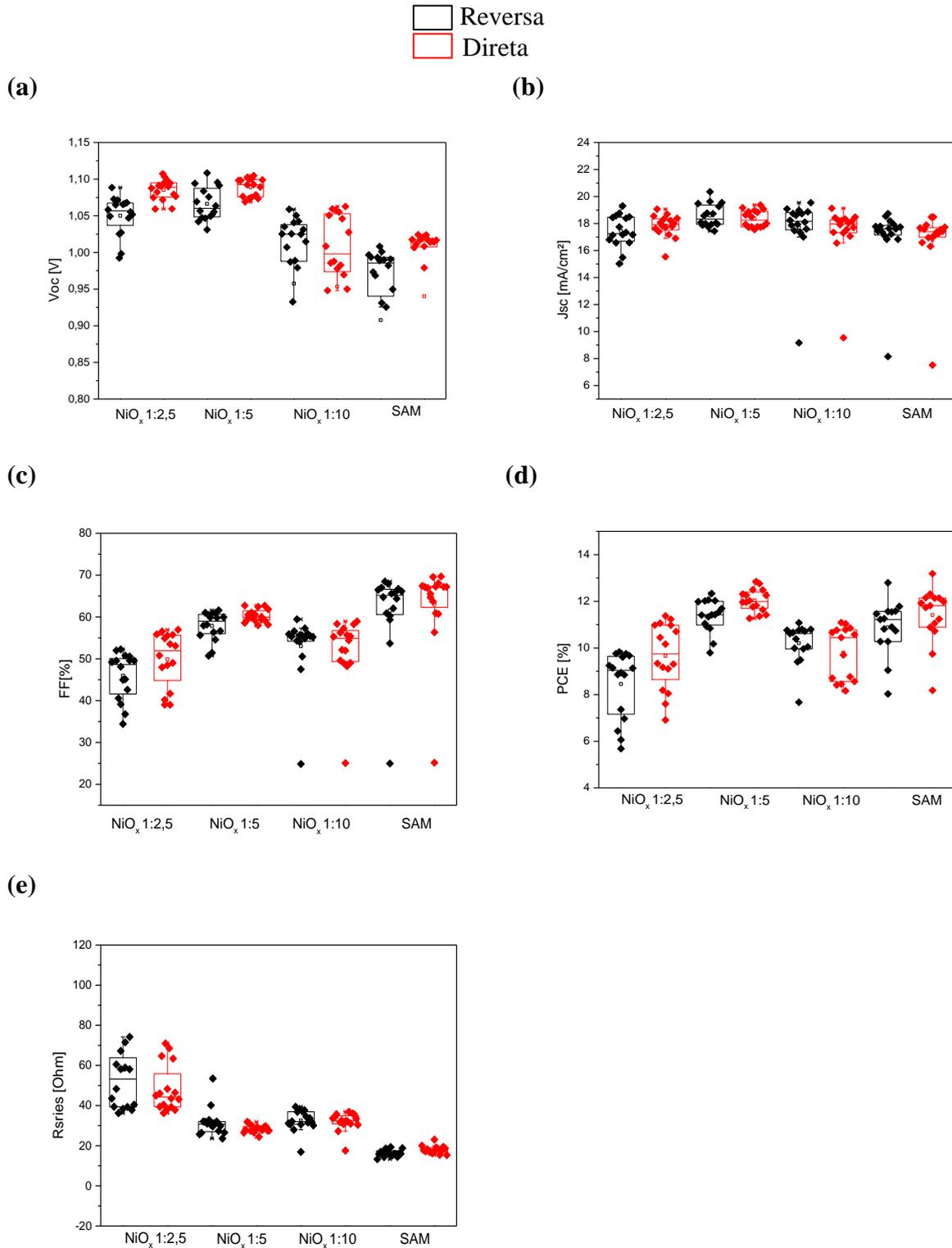
solução ainda mais, para uma proporção de 1:10, as curvas passam a ter um aspecto mais disperso e têm uma leve mudança no fator de preenchimento. Os dispositivos obtidos com SAM, por sua vez, apresentaram boa reprodutibilidade de resultados e fator de preenchimento superior às demais condições.

Na Figura 27 há uma análise estatística através do box-plot dos parâmetros fotovoltaicos obtidos para as amostras, resultados das medições em direção reversa e direta. Na Figura 27a, percebe-se uma queda de tensão mais acentuada ao se comparar as amostras com óxido de níquel diluídas de 1:5 com as de proporção 1:10. Isso pode estar relacionado ao menor recobrimento do substrato pelas partículas de óxido de níquel à medida que se dilui a solução, como observado anteriormente em outras caracterizações. Além disso, há também uma queda de valores de tensão para as amostras com SAM, o que pode estar relacionado aos defeitos visíveis no filme, mostrados anteriormente.

As densidades de corrente, presentes na Figura 27b, se mantiveram quase alinhadas para todos os casos testados, com resultados levemente superior para as amostras de  $\text{NiO}_x$  diluídos em 1:5 e 1:10. Os fatores de preenchimento, mostrados com detalhes na Figura 27c, reafirmam os resultados das curvas fotovoltaicas, sendo superiores para as amostras com  $\text{NiO}_x$  em 1:5 e SAM. Isso se justifica pelo fato de que, conforme a diluição do óxido de níquel aumenta, é esperado que a espessura dos filmes vá diminuir. Como consequência de todos esses fatores, os melhores resultados de eficiência de conversão de energia foram encontrados para essas duas condições, conforme ilustra a Figura 27d.

A resistência em série dos dispositivos, mostrada na Figura 27e, diminui com a diluição do níquel, de 1:2,5 para 1:5, e tem um pequeno aumento nos filmes de 1:10. O menor valor desse parâmetro é encontrado para as amostras de SAM. Esse padrão também pode ser visto nas curvas da Figura 26, já que quanto mais resistivo é o filme, menor é a inclinação da curva IxV.

**Figura 27 - Parâmetros elétricos das amostras com HTL de NiO e SAM**



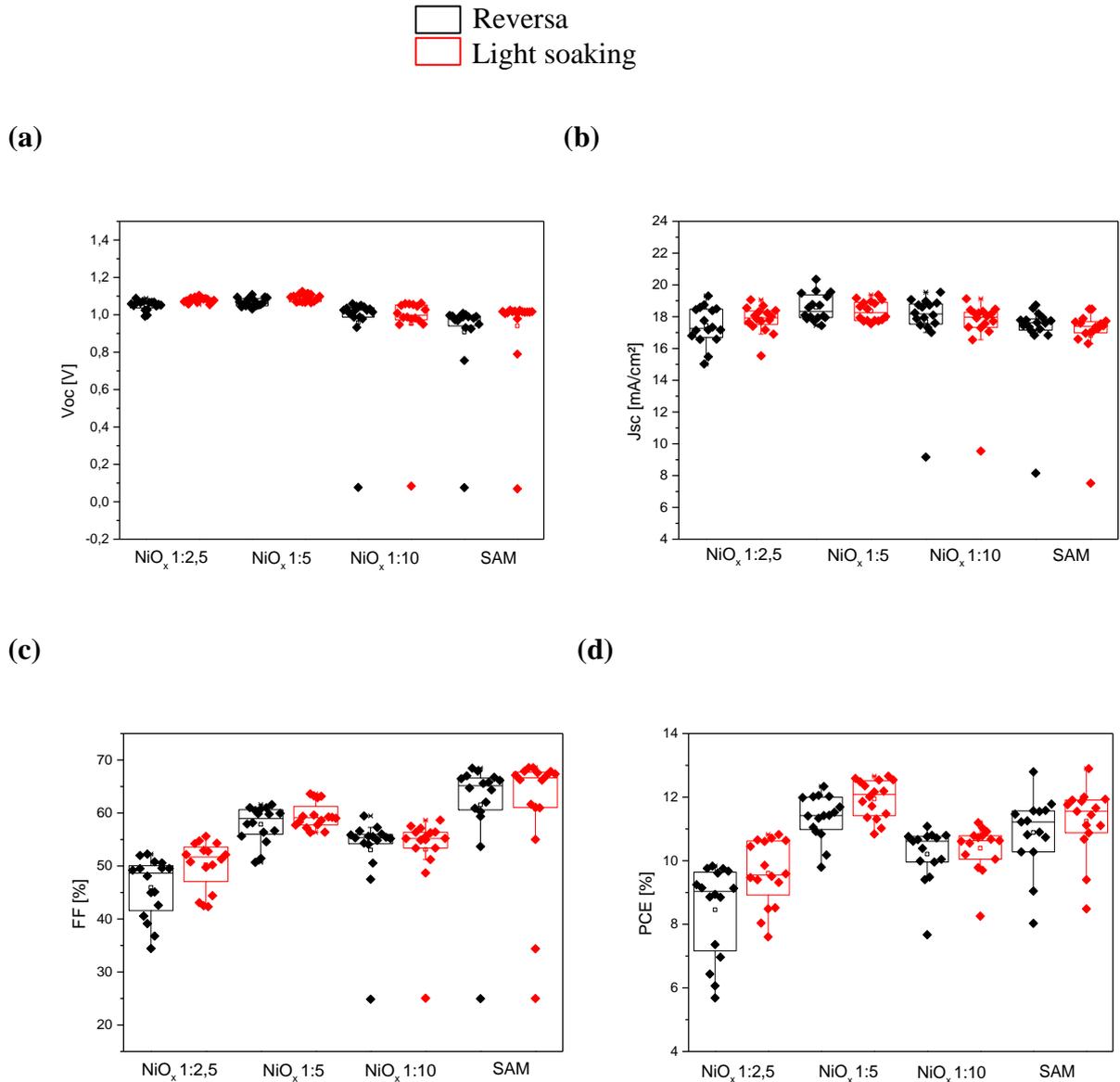
- a) Tensão
  - b) Densidade de corrente
  - c) Fator de preenchimento
  - d) Eficiência
  - e) Resistência em série
- Fonte: Próprio autor.

Na Figura 28 é possível observar os resultados de parâmetros fotovoltaicos para as amostras antes e após o efeito da exposição contínua à luz por 2 minutos, o *light soaking*. A medição foi feita em reverso para os dois casos.

É possível perceber que, ao se analisar a tensão e a densidade de corrente, não há quase nenhum efeito provocado pelo *light soaking* nas amostras. Porém, ao se observar os resultados de fator de preenchimento e eficiência de conversão de energia, há uma melhoria mais acentuada na condição de NiO<sub>x</sub> 1:2,5, em menor diluição. Isso pode estar relacionado ao fato de que esse efeito tende a diminuir a quantidade de defeitos na interface entre essa camada e a perovskita.

Para as condições de NiO<sub>x</sub> 1:5 e SAM, a variação pode ser observada sobretudo na eficiência de conversão de energia, onde há um leve aumento dos resultados obtidos. Já para a condição mais diluída, com NiO<sub>x</sub> 1:10, os valores não são tão afetados pela exposição contínua à luz.

**Figura 28 - Efeito do light soaking na eficiência de conversão de energia**



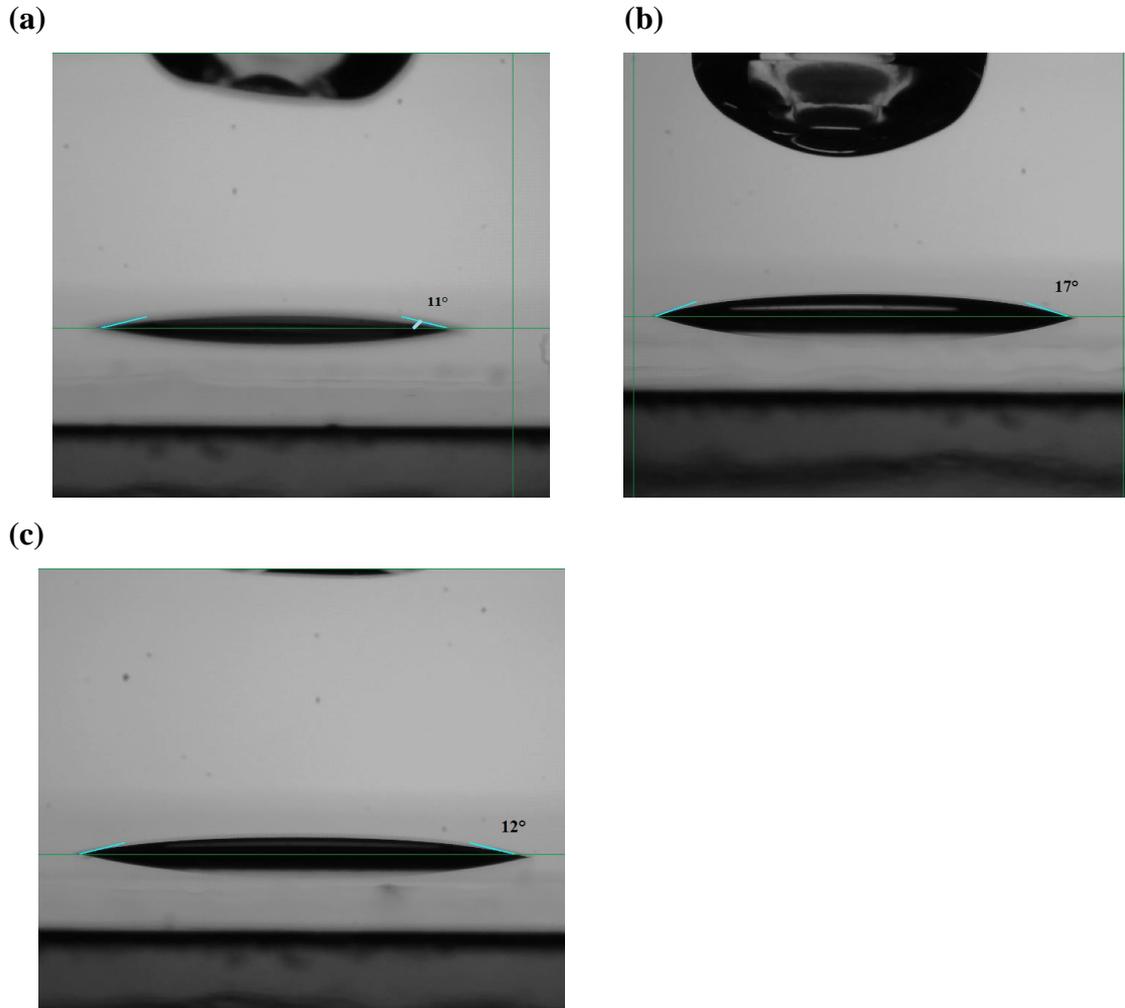
- a) Tensão  
 b) Densidade de corrente  
 c) Fator de preenchimento  
 d) Eficiência

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos até esse ponto do experimento indicaram que os HTL construídos com  $\text{NiO}_x$  e SAM apresentaram bons resultados de parâmetros elétricos, molhabilidade sobre o substrato e homogeneidade do filme de perovskita formado sobre eles. A partir de então, foi feita a análise da junção desses materiais, para entender se ela poderia trazer benefícios quanto aos dispositivos fotovoltaicos, reduzindo os defeitos observados na deposição da camada isolada de SAM e garantindo uma performance máxima sem necessidade de *light soaking*.

Na Figura 29 é possível verificar os resultados de ângulo de contato entre o solvente da perovskita MAPI, o DMF, e os filmes NiO<sub>x</sub>/SAM (considerando as três diluições testadas). Essa análise foi realizada para comprovar se os filmes de perovskita apresentariam molhabilidade nas camadas com os dois materiais em conjunto.

**Figura 29 - Ângulo de contato entre o HTL e os solventes de perovskita**



- a) NiO<sub>x</sub> diluição 1:2.5 / SAM
- b) NiO<sub>x</sub> diluição 1:5 / SAM
- c) NiO<sub>x</sub> diluição 1:10/SAM

Fonte: Próprio autor.

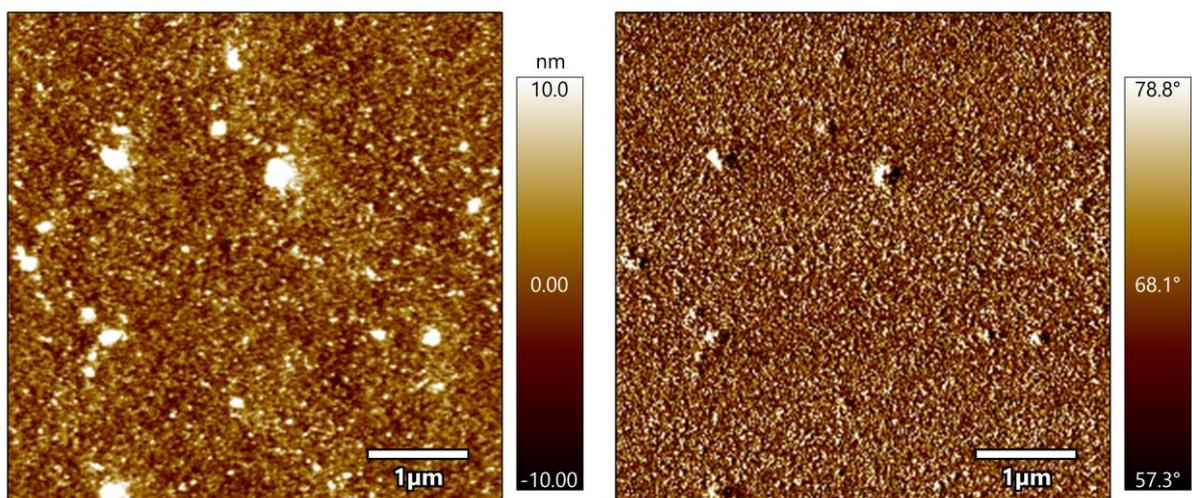
Foi possível perceber que os ângulos de contato encontrados foram baixos, comprovando que a solução de perovskita também possui boa molhabilidade sobre os filmes de HTL com as camadas de óxido de níquel e SAM combinadas.

Na Figura 30(a-f) encontram-se os resultados da comparação entre as imagens de contraste de fase, para uma área de varredura de  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ , dos filmes obtidos com os materiais em conjunto e apenas com o  $\text{NiO}_x$  como HTL. Analisando as imagens de microscopia de força atômica obtidas para as amostras individuais e para os filmes combinados, não é possível observar nenhuma diferença significativa entre os filmes nas duas condições, tanto morfologicamente quanto na imagem de contraste de fase. A ausência de padrões identificáveis nas imagens de contraste de fase é um indicativo que o SAM se encontra depositado de forma homogênea sobre todo o filme de  $\text{NiO}_x$ .

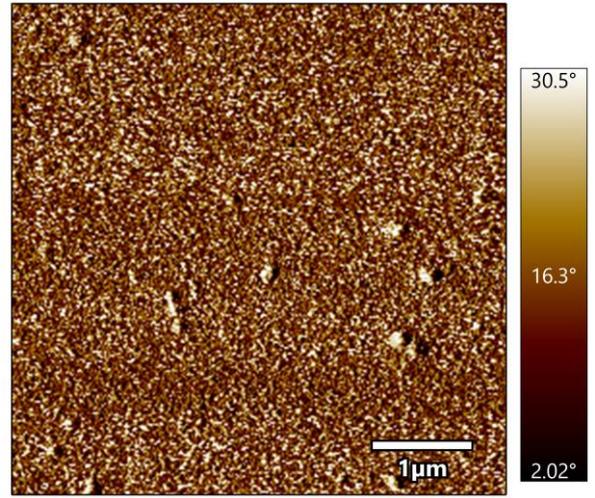
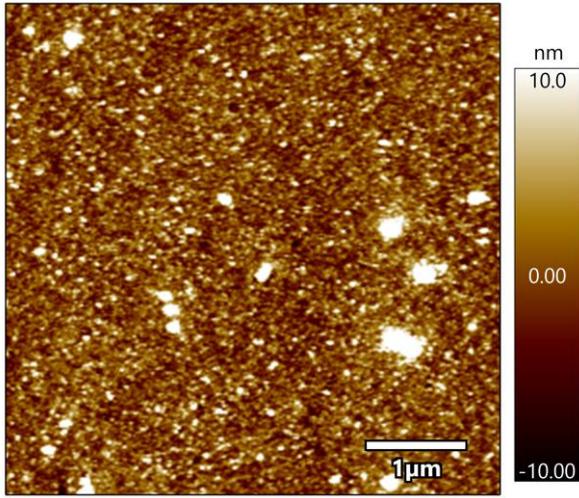
Uma diferença que pode ser observada nas imagens de contraste de fase entre as amostras de  $\text{NiO}_x$  puro e as de  $\text{NiO}_x/\text{SAM}$  é a mudança da escala do ângulo de diferença de fase. Para as amostras de  $\text{NiO}_x$  puro, a escala permanece similar, independente da diluição adotada, já para as amostras contendo SAM há uma redução nos valores do ângulo de diferença de fase obtido, que diminui com o aumento da diluição. Como a alteração na diferença de fase depende de propriedades superficiais da amostra, tais como fricção, adesão e viscoelasticidade, e considerando que não há alteração entre as amostras de  $\text{NiO}_x$  apesar da diluição, isto pode ser um indicativo da presença de SAM na superfície dos filmes de  $\text{NiO}_x$ . (PANG; BABA-KISHI; PATEL, 2020).

**Figura 30 - Imagens de contraste de fase das amostras de  $\text{NiO}_x$  e  $\text{NiO}_x/\text{SAM}$  obtidas por AFM**

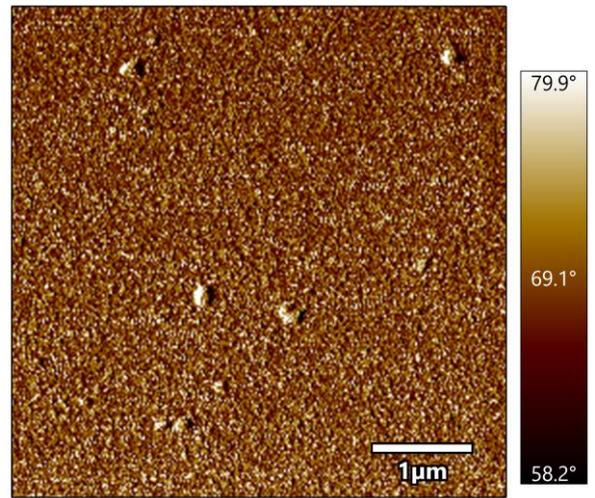
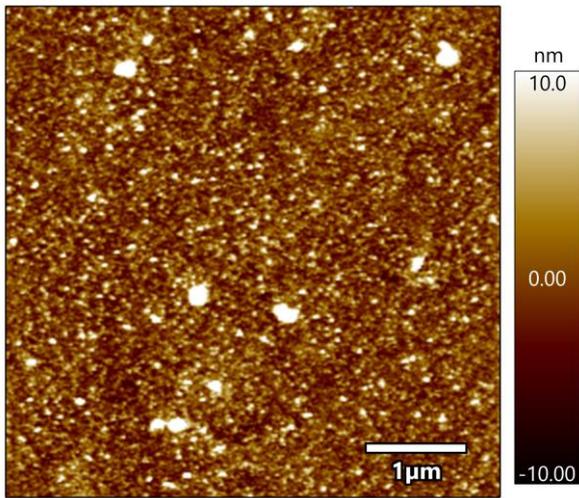
(a)



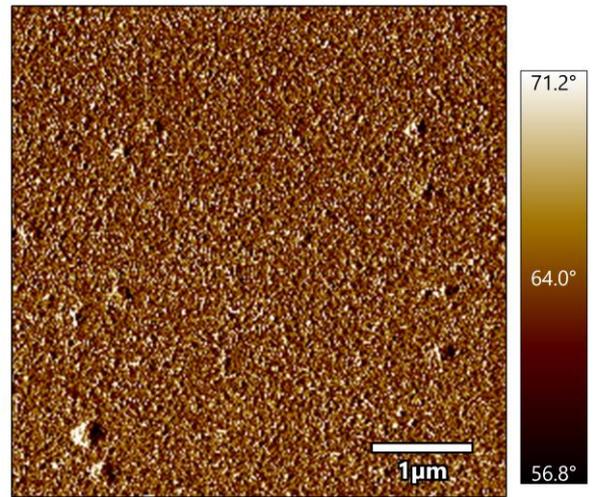
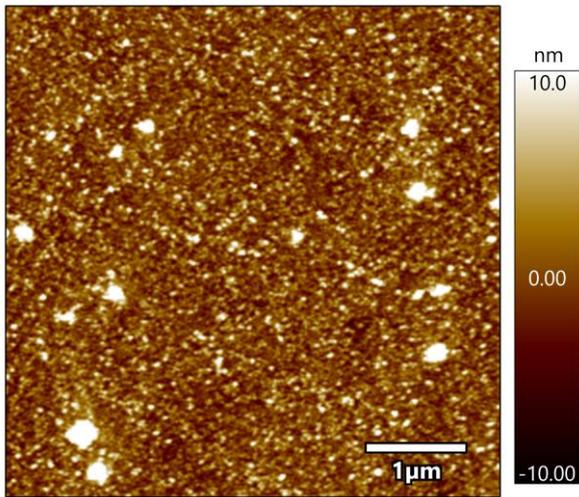
(b)



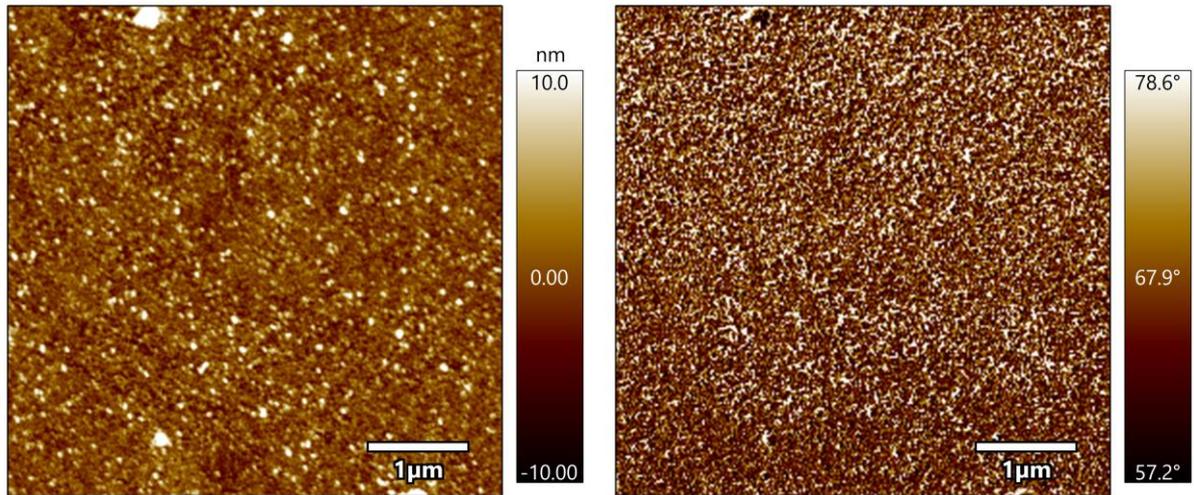
(c)



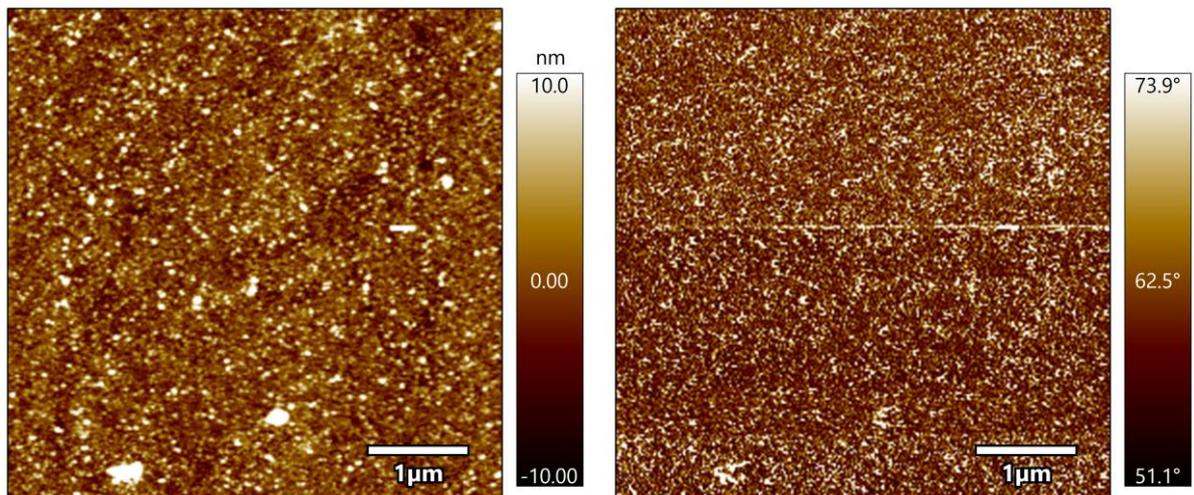
(d)



(e)



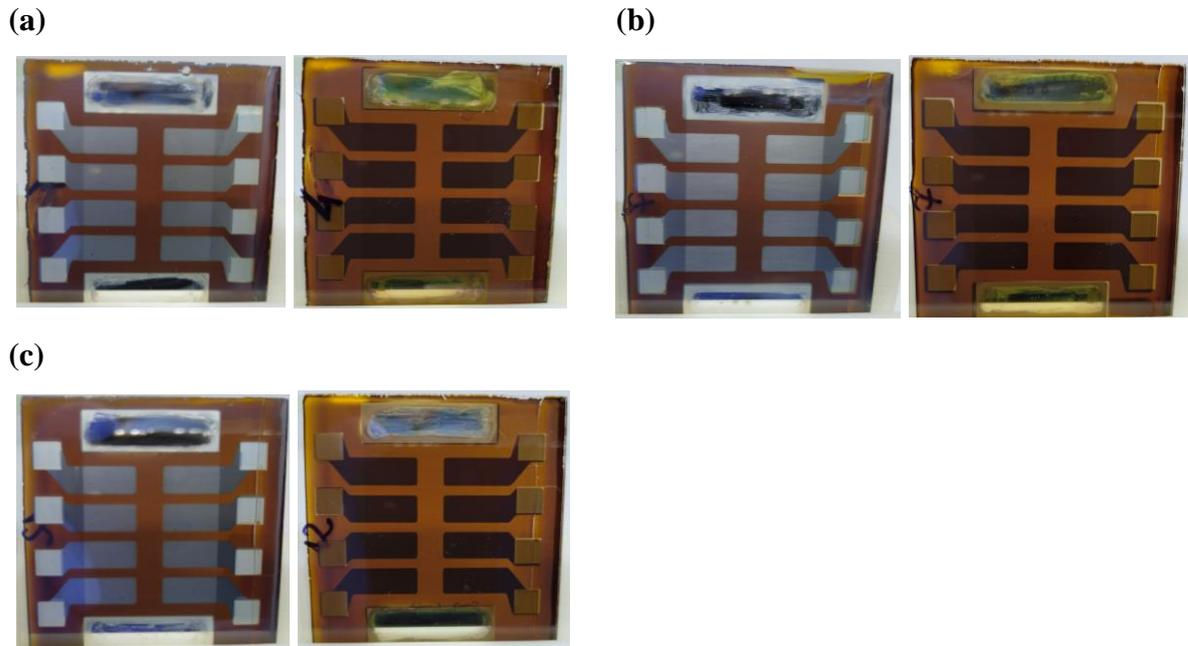
(f)



- a) NiO<sub>x</sub> 1:2,5
  - b) NiO<sub>x</sub> 1:2,5 / SAM
  - c) NiO<sub>x</sub> 1:5
  - d) NiO<sub>x</sub> 1:5/ SAM
  - e) NiO<sub>x</sub> 1:10
  - f) NiO<sub>x</sub> 1:10/SAM
- Fonte: Próprio autor.

As imagens das amostras obtidas com os dois materiais combinados são mostradas na Figura 31. O aspecto visual dos filmes é o mesmo para as três condições, sem nenhum defeito aparente. Diferentemente do ocorrido no caso da perovskita depositada sobre o SAM sozinho, com a utilização do NiO<sub>x</sub> em conjunto formando a camada de NiO<sub>x</sub>/SAM não há a ocorrência dos buracos observados anteriormente.

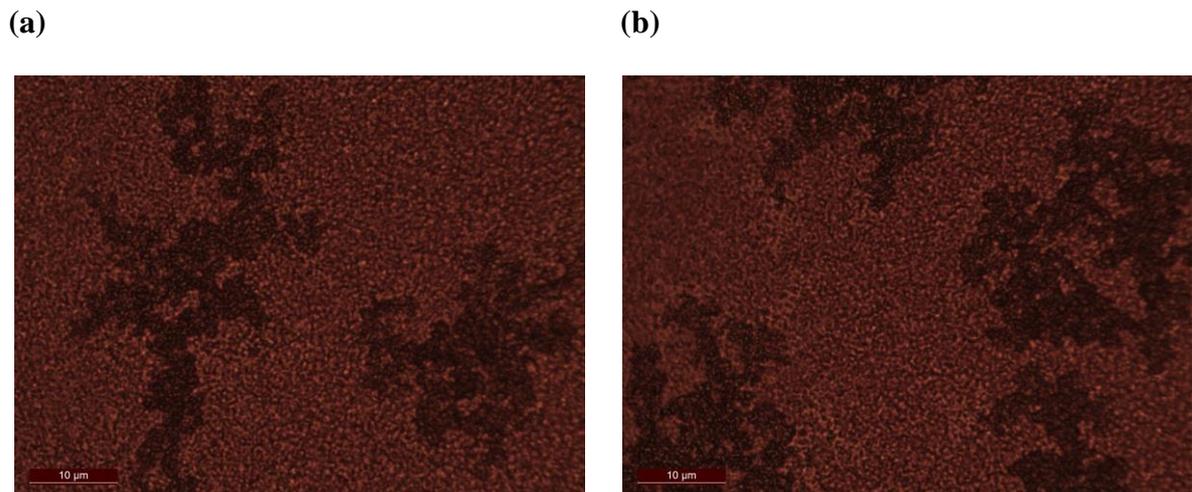
**Figura 31 - Amostras com óxido de níquel e SAM combinados**



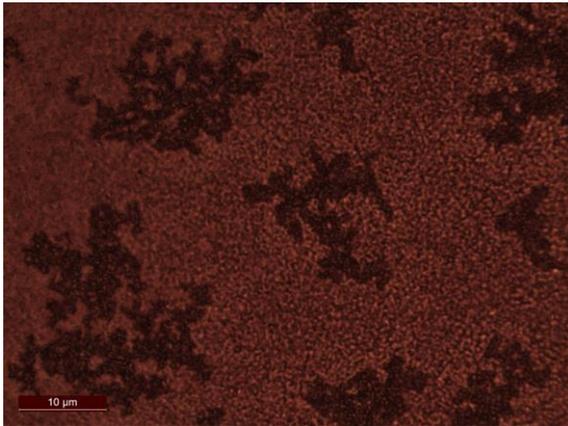
- a) NiOx 1:2,5/SAM  
 b) NiOx 1: 5/SAM  
 c) NiOx 1:10/SAM  
 Fonte: Próprio autor.

As imagens de microscopia óptica da camada de perovskita, depositada sobre os filmes produzidos com os materiais já mencionados são mostradas na Figura 32. Verifica-se um padrão de cristalização da perovskita similar para todas as condições testadas, com filmes homogêneos apresentando grãos pequenos, mesma tonalidade das imagens e algumas regiões mais escuras, que indicam possíveis aglomerados de grãos.

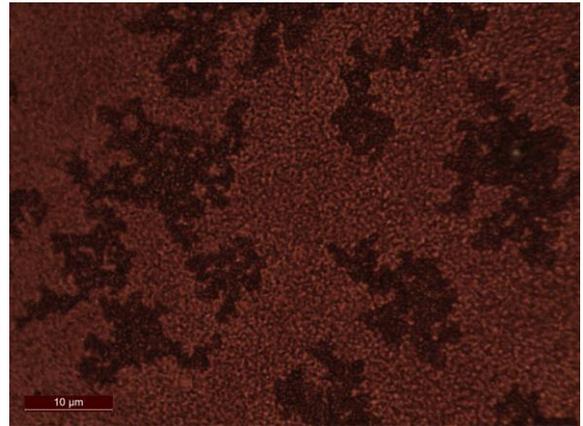
**Figura 32 - Microscopia óptica dos filmes de HTL**



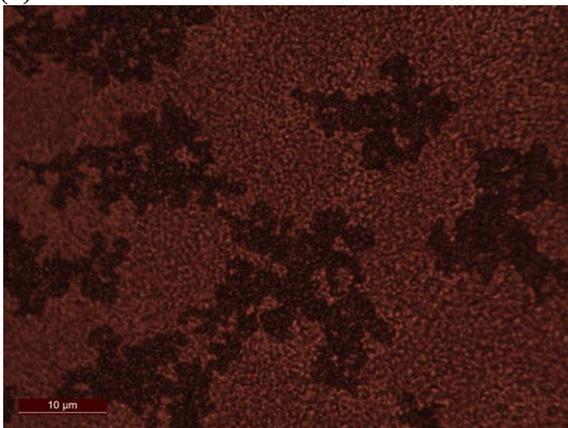
(c)



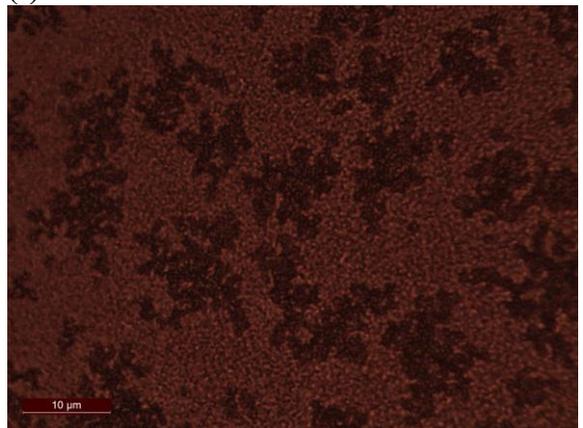
(d)



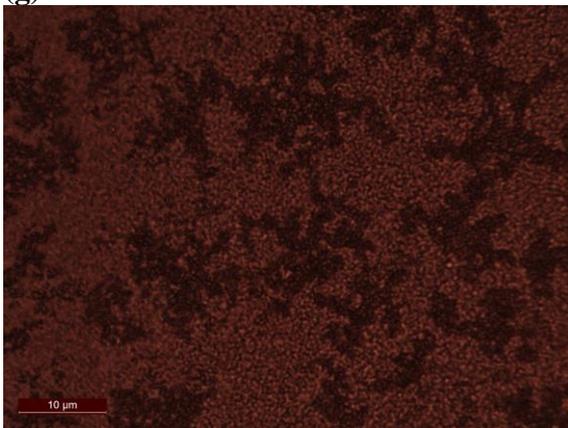
(e)



(f)



(g)

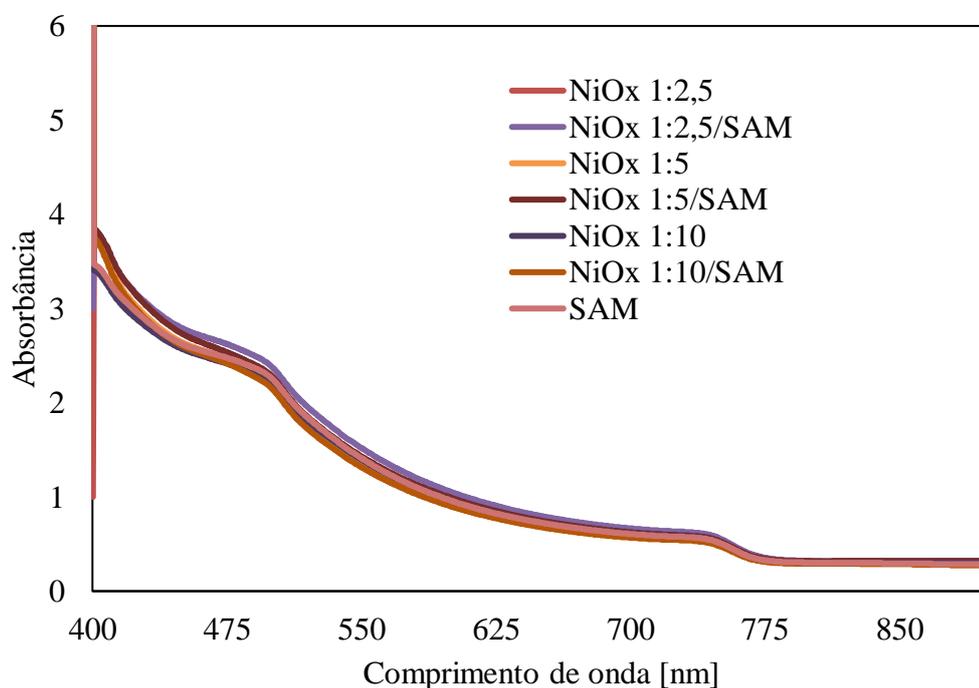


- a) NiOx 1:2,5
- b) NiOx 1:2,5/SAM
- c) NiOx 1:5
- d) NiOx 1:5/SAM
- e) NiOx 1:10
- f) NiOx 1:10/SAM
- g) SAM

Fonte: Próprio autor.

A análise da absorbância dos filmes de perovskita pode ser visualizada na Figura 33. É possível perceber um espectro muito semelhante para todos os materiais HTL testados.

**Figura 33 - Absorbância das amostras obtidas**



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 34 é possível observar os gráficos de densidade de corrente em função da tensão para os filmes com os materiais combinados. Analisando-se a Figura 34a, percebe-se que a combinação de NiO<sub>x</sub> em diluição 1:2,5 e SAM trouxe benefícios, tornando os resultados das curvas mais homogêneos, além de trazer um ganho em fator de preenchimento. Para as diluições de NiO<sub>x</sub> 1:5 e SAM (Figura 34b) e NiO<sub>x</sub> 1:10 e SAM (Figura 34c), as curvas se tornaram muito parecidas e há também uma aparente melhora no fator de preenchimento.

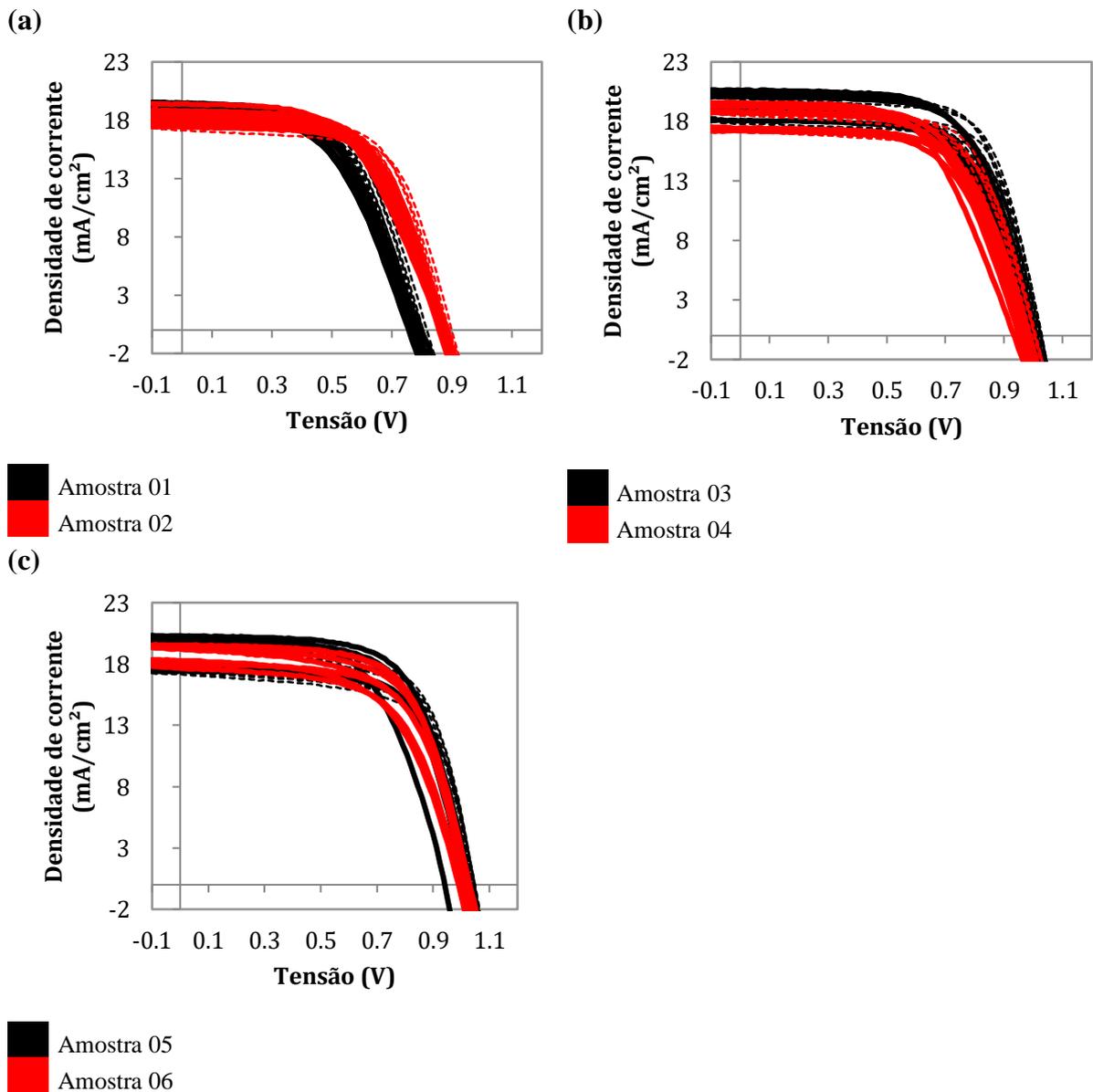
Na Figura 35 há um detalhamento dos parâmetros elétricos. A primeira constatação a partir desses resultados é o efeito que o SAM possui de diminuir a histerese dos resultados dos novos dispositivos. Percebe-se que, principalmente para o NiO<sub>x</sub> em diluição de 1:2,5, a combinação com a monocamada é muito benéfica, trazendo as vantagens de os fatores de preenchimento (que antes atingiram valores máximos próximos de 50%) aumentarem em até 10% e os valores de eficiência de conversão de energia tornarem-se menos variáveis.

As densidades de corrente, de forma geral, se mantiveram próximas do observado anteriormente para os filmes apenas com camada de NiO<sub>x</sub>, não havendo nenhuma queda trazida

pela combinação com o SAM. Já com relação a tensão, observa-se uma pequena queda em todas as condições com os materiais combinados; entretanto, é possível observar que houve também um aumento na homogeneidade dos resultados com a utilização do SAM.

Sobre os resultados de parâmetros da diluição de NiO<sub>x</sub> 1:10 em combinação com o SAM, há um aumento dos fatores de preenchimento e das eficiências de conversão de energia em comparação ao que foi visto para a camada de óxido de níquel isolada. Dessa forma, os resultados dessa combinação passam a ser muito próximos aos de NiO<sub>x</sub> 1:5/SAM, tornando ambas as condições muito promissoras para HTL.

**Figura 34 - Gráficos de densidade de corrente em função da tensão de circuito aberto para os filmes obtidos com a junção NiO<sub>x</sub>/SAM**

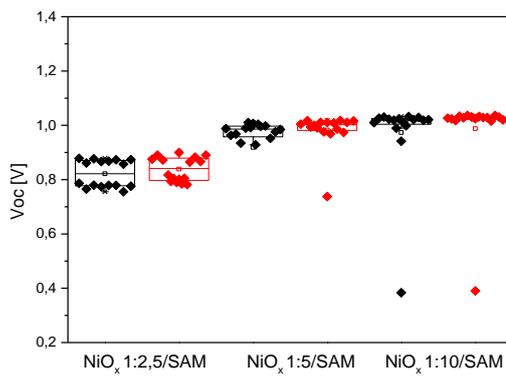


- a) NiO<sub>x</sub> diluição 1:2,5 / SAM  
 b) NiO<sub>x</sub> diluição 1:5 / SAM  
 c) NiO<sub>x</sub> diluição 1:10 / SAM  
 Fonte: Próprio autor.

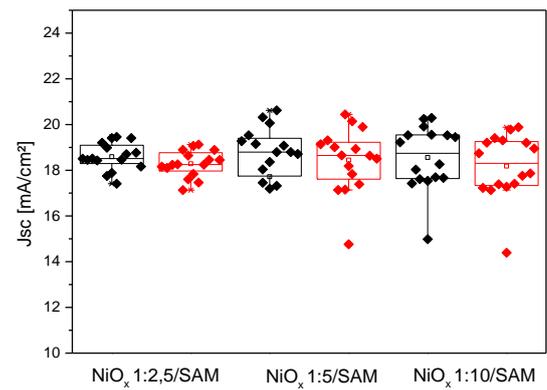
**Figura 35 - Parâmetros elétricos das amostras com NiO<sub>x</sub> – SAM**

□ Reversa  
 □ Direta

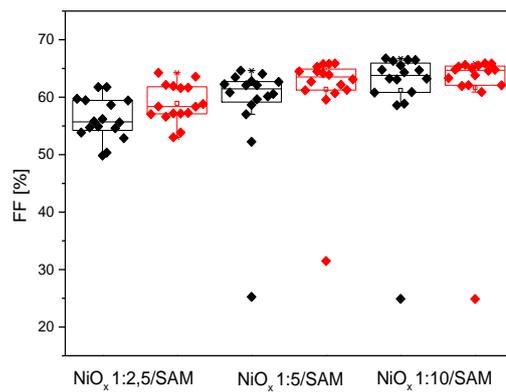
(a)



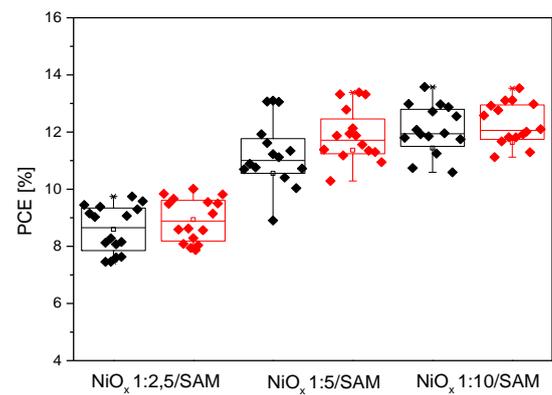
(b)



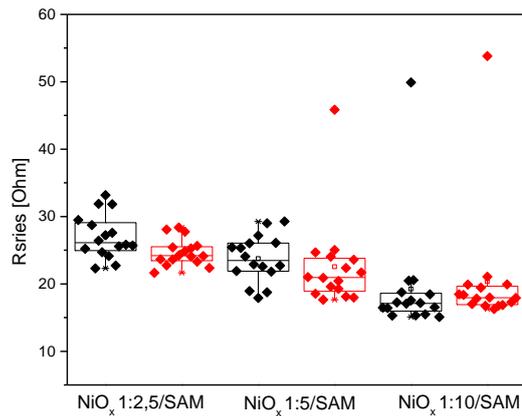
(c)



(d)



(e)

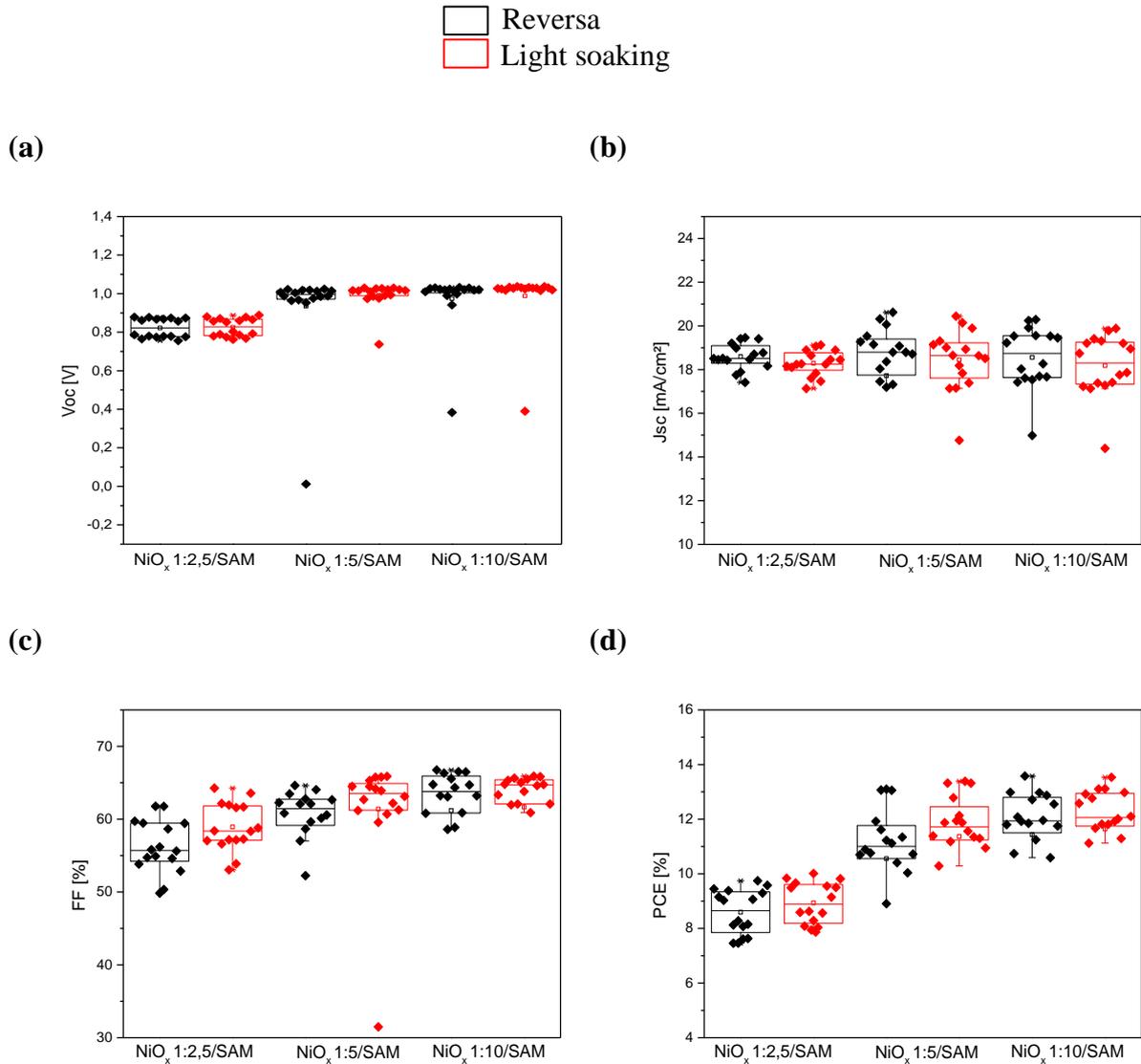


- a) Tensão de circuito aberto
  - b) Densidade de corrente
  - c) Fill factor
  - d) Eficiência
  - e) Resistência em série
- Fonte: Próprio autor.

Finalmente, foi analisado o *light soaking* nas amostras combinadas de  $NiO_x$  e SAM, conforme mostrado na Figura 36. É possível perceber que, para a diluição de 1:2,5, o efeito passa a não trazer uma mudança tão grande nos resultados, ao contrário do que havia sido observado anteriormente, para a camada isolada de  $NiO_x$ . Isso comprova o efeito sinérgico que a união do óxido de níquel e do SAM garante aos dispositivos testados.

Para a diluição de  $NiO_x$  1:5 em combinação com SAM, os valores de eficiência de conversão de energia e fator de preenchimento apresentam um leve aumento após a exposição prolongada à luz. Já a união de  $NiO_x$  1:10 e SAM mantém seus valores muito estáveis antes e após o efeito.

**Figura 36 - Efeito do light soaking nas amostras de NiO<sub>x</sub>/SAM**



- a) Tensão de circuito aberto  
 b) Densidade de corrente  
 c) Fator de preenchimento  
 d) Eficiência  
 Fonte: Próprio autor.

A última etapa de análise dos dispositivos fotovoltaicos construídos correspondeu ao encapsulamento e avaliação da estabilidade térmica e à luz. Os dispositivos encapsulados são mostrados na Figura 37.

Os dispositivos laminados foram avaliados com base na comparação dos parâmetros elétricos antes e após a laminação, resultados mostrados na Figura 38(a-d). Os resultados de medição obtidos após o encapsulamento mostram que há uma tendência de melhores desempenhos em direção direta (*forward*).

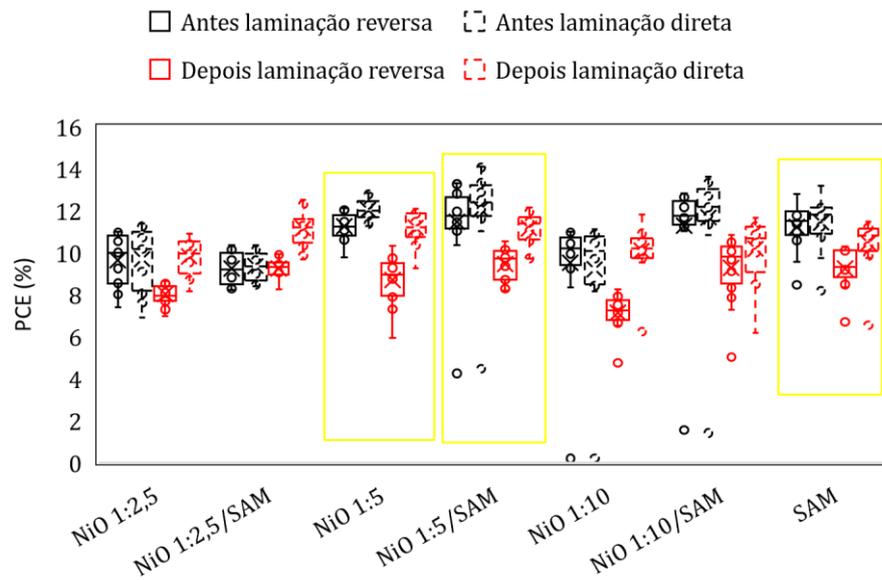
**Figura 37 - Encapsulamento dos dispositivos para testes de estabilidade**



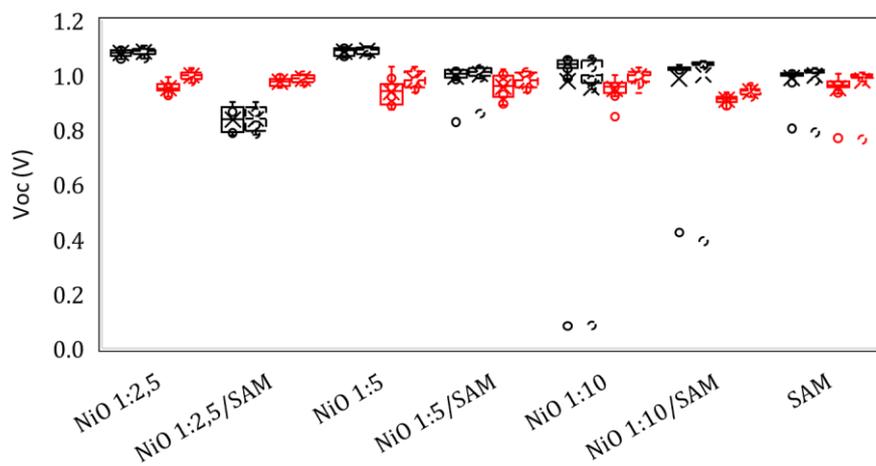
Fonte: Próprio autor.

**Figura 38 - Parâmetros elétricos antes e após a laminação dos dispositivos**

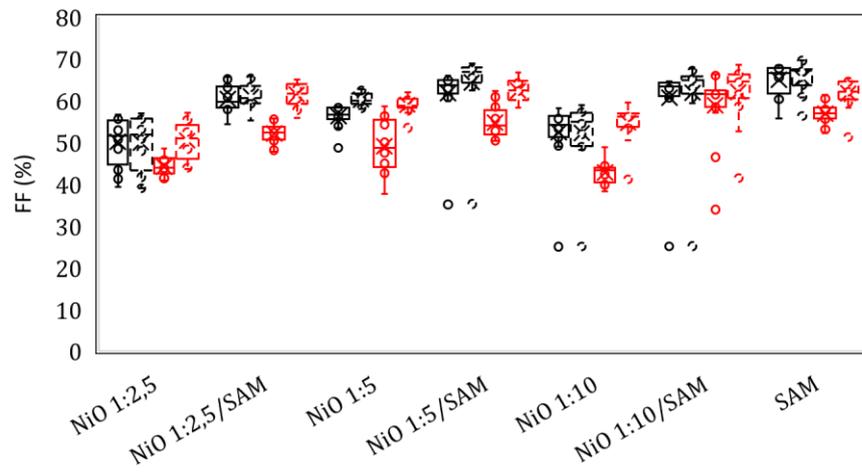
(a)



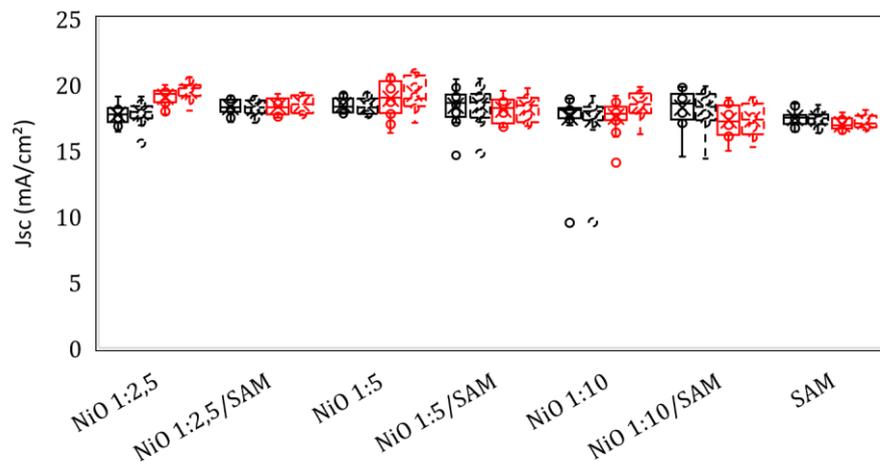
(b)



(c)



(d)



- a) Eficiência
- b) Fator de preenchimento
- c) Tensão
- d) Densidade de corrente

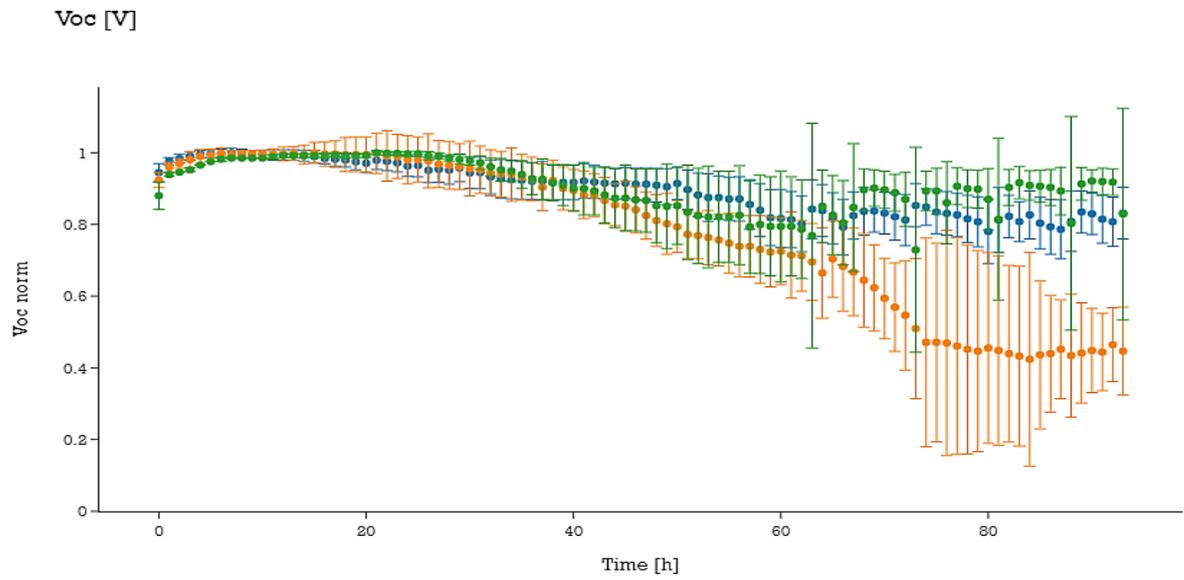
Fonte: próprio autor.

As amostras destacadas Figura 38a foram também encaminhadas para o teste de estabilidade à luz. Os resultados desse teste são mostrados na Figura 39. As curvas mostradas estão normalizadas para os valores máximos, devido a variação de intensidade de luz existente na medição pelo equipamento.

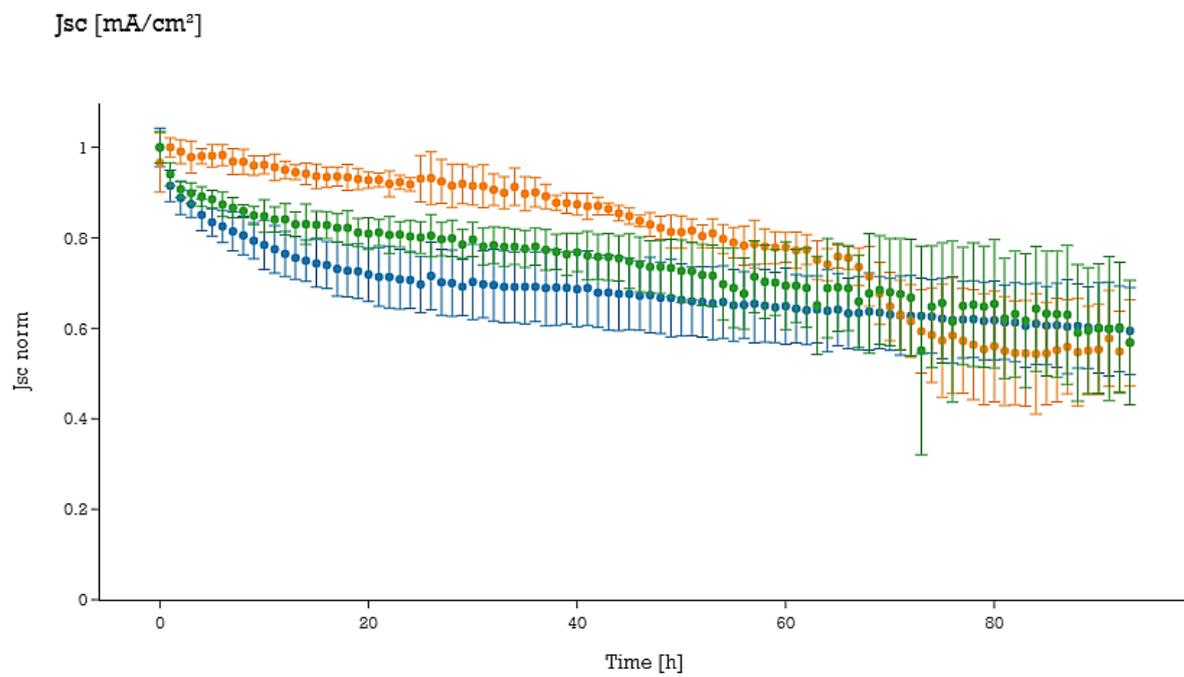
Figura 39 - Estabilidade à luz dos dispositivos

● SAM      ● NiO<sub>x</sub> 1:5      ● NiO<sub>x</sub> 1:5/SAM

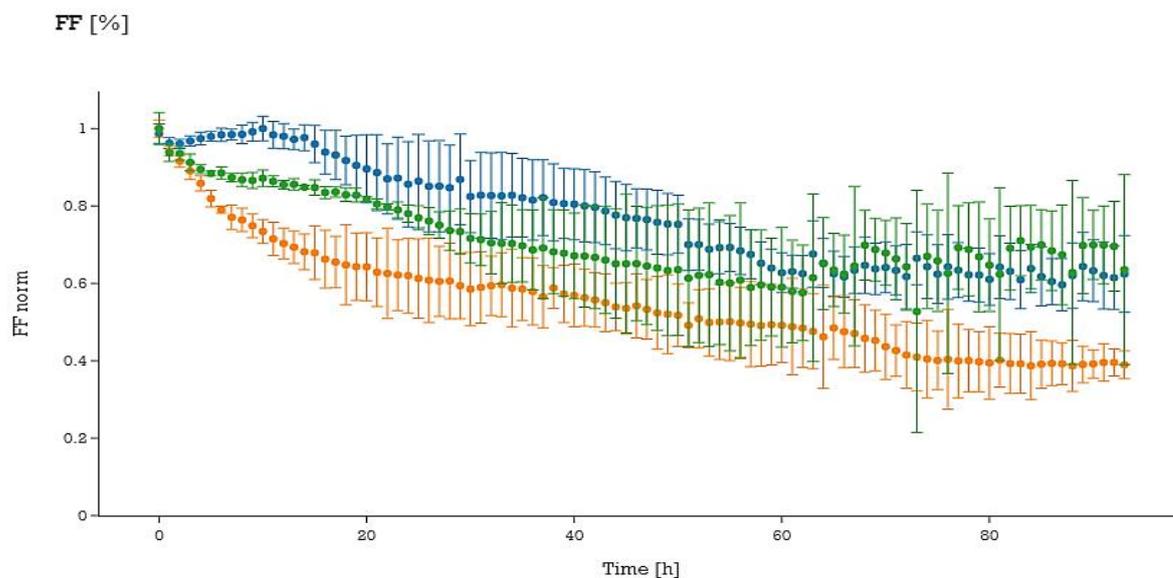
(a)



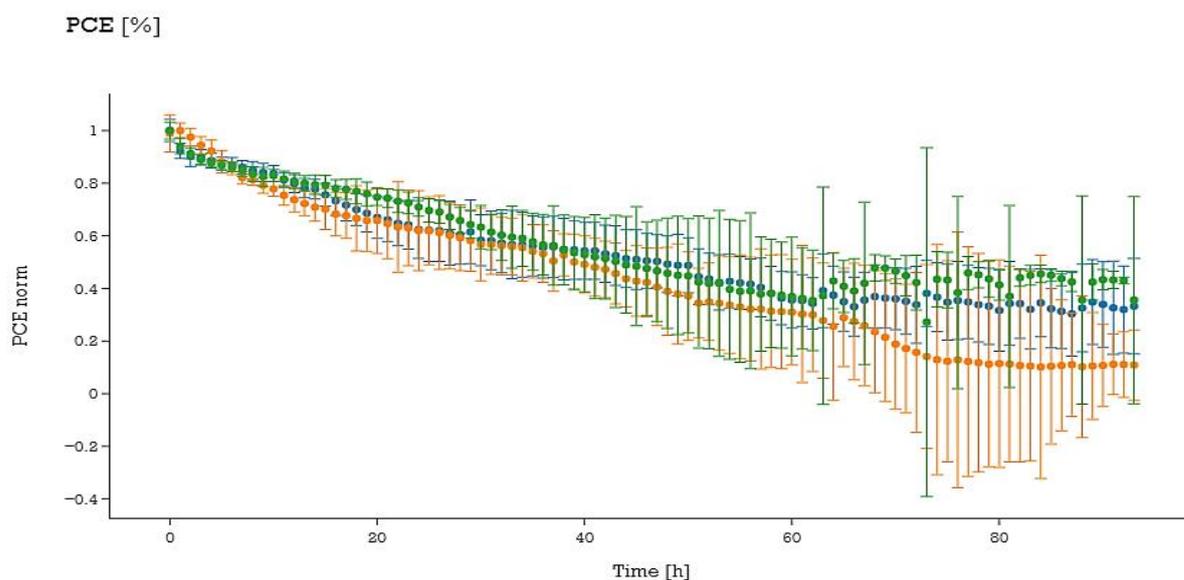
(b)



(c)



(d)



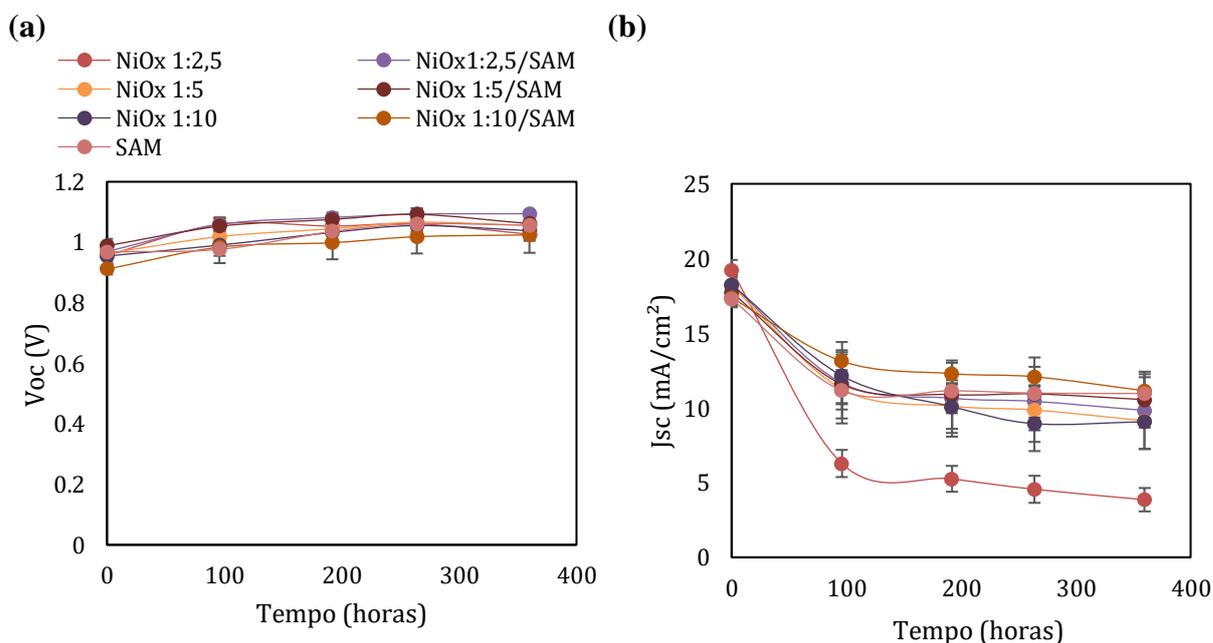
- a) Tensão
  - b) Densidade de corrente
  - b) Fator de preenchimento
  - d) Eficiência
- Fonte: próprio autor.

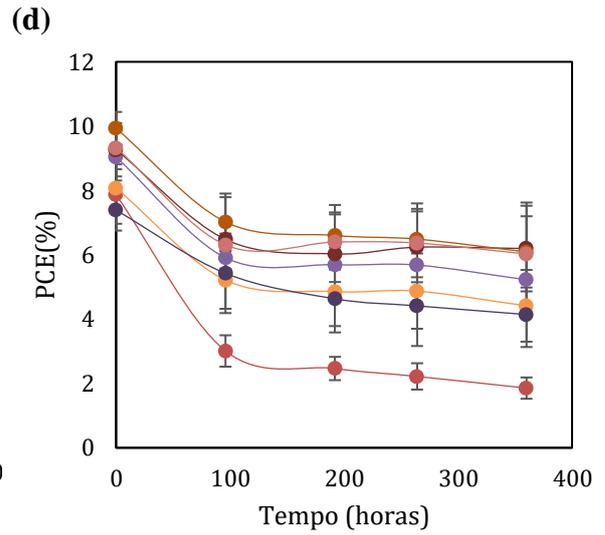
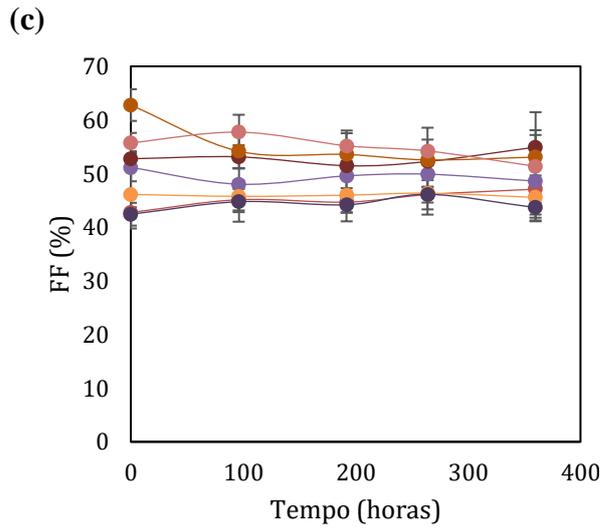
As curvas mostram que a partir de 60 horas de teste, há uma maior variabilidade de resultados principalmente de tensão (Figura 39a) e eficiência (Figura 39d) sobretudo dos filmes de SAM. O comportamento do NiO<sub>x</sub> 1:5 é mais estável ao longo do tempo analisando-se a

densidade de corrente (Figura 39b), mas perde em fator de preenchimento (Figura 39c), que decai ao longo do tempo. Já o SAM tem comportamento contrário, com queda acentuada de corrente e maior estabilidade em fator de preenchimento. O filme com NiO<sub>x</sub> 1:5/SAM, por sua vez, apresenta comportamento intermediário que é mantido ao longo de toda a medição, sobressaindo-se sobre às demais condições após as 60 horas.

Finalmente, são mostrados na Figura 40 os resultados de estabilidade térmica. As condições testadas, de forma geral, apresentaram uma queda mais acentuada nas primeiras 100 horas de teste, mas os dispositivos tenderam a se estabilizar posteriormente. Entretanto, analisando as curvas dos parâmetros, parece haver uma tendência de queda de performance das condições contendo somente a camada de NiO<sub>x</sub> em relação às demais. Além disso, a condição de NiO<sub>x</sub> em diluição 1:2,5 teve comportamento diferente das demais, com uma queda de 70% em corrente e 75% em eficiência.

**Figura 40 - Estabilidade térmica dos dispositivos**





- a) Tensão
  - b) Densidade de corrente
  - b) Fator de preenchimento
  - d) Eficiência
- Fonte: próprio autor.

## 6 CONCLUSÕES

Diante das análises feitas ao longo deste trabalho e dos objetivos traçados, pôde-se concluir que os dois materiais testados, o MeO-2PACz e as nanopartículas de óxido de níquel, se mostraram promissores para serem utilizados na camada HTL, porém apresentando diferenças que impactaram no desempenho e na vida útil dos dispositivos fotovoltaicos.

Os filmes obtidos com o NiO<sub>x</sub> apresentaram boa molhabilidade sobre o substrato de ITO e alta transparência. Porém, as análises morfológicas mostraram que a concentração da solução pode influenciar o recobrimento da superfície pelas nanopartículas e, conseqüentemente, impactar na performance fotovoltaica. Os filmes mais concentrados (1:2,5), embora recubram totalmente o vidro, tendem a ter mais aglomerados de nanopartículas e uma maior rugosidade. Por essas razões, o desempenho desses dispositivos é mais baixo, tendendo a haver uma melhoria dos resultados após a exposição à luz contínua (*light soaking*), onde possivelmente há uma diminuição da quantidade de defeitos na interface com a perovskita. Em comparação, a condição mais diluída (1:10) apresenta bom desempenho fotovoltaico antes e após a exposição à luz contínua, além de um filme com menos aglomerados de nanopartículas e uma menor rugosidade. Entretanto, nota-se que ela não recobre por completo o substrato de vidro. Dessa forma, a condição intermediária (1:5) se apresenta como a mais favorável, já que une boa performance e uniformidade no recobrimento pelas nanopartículas.

O MeO-2PACz se mostrou um material do tipo SAM com bom desempenho fotovoltaico, apresentando maior reprodutibilidade de resultados e se destacando em fator de preenchimento. Além disso, promoveu a formação de uma camada homogênea e menos rugosa. Porém, o surgimento de buracos visíveis no filme de perovskita indica que o uso desse material de forma isolada não é estratégico, uma vez que defeitos na camada ativa devido à ação do HTM também é prejudicial ao dispositivo.

As características negativas observadas para cada um dos materiais quando utilizados individualmente justifica a utilização combinada entre o SAM e as nanopartículas de óxido de níquel. A junção entre o NiO<sub>x</sub> e o SAM como HTL único trouxe algumas vantagens: além de a formação de um filme homogêneo e sem manchas visíveis, os dispositivos tiveram uma diminuição considerável da histerese dos resultados nas medidas em direção direta e reversa, além de um ganho nos parâmetros de fator de preenchimento e eficiência de conversão de energia. Nesses resultados, há maior destaque para as amostras com NiO<sub>x</sub> mais diluído (1:5 e 1:10), que apresentam desempenho similar entre si e superior à condição 1:2,5. Para a maior concentração de NiO<sub>x</sub>, o efeito da exposição à luz contínua se torna muito menos notável

quando em conjunto com o SAM, o que indica a grande sinergia trazida pela união desses materiais.

A aparente presença de mais SAM recobrindo os filmes de NiO<sub>x</sub> pode também estar ligada à concentração dessa solução, já que os resultados morfológicos de AFM para os filmes de NiO<sub>x</sub>/SAM apontam uma diferença de imagens de contraste de fase da solução mais concentrada (1:2,5) em relação às demais (1:5 e 1:10). Nesse sentido, uma hipótese seria de que a diluição da solução de nanopartículas de óxido de níquel pode estar levando a um menor recobrimento pela monocamada de SAM, mas uma investigação mais aprofundada com outras técnicas de caracterização seria necessária.

Finalmente, as análises de estabilidade mostraram um comportamento intermediário das amostras com NiO<sub>x</sub>/SAM em diluição 1:5, o que, em termos de vida útil, é mais uma vantagem desses materiais combinados trazida aos dispositivos fotovoltaicos. Portanto, ainda que os resultados de parâmetros elétricos com NiO<sub>x</sub>/SAM em diluição 1:5 e 1:10 sejam muito próximos, a condição de diluição intermediária parece se destacar em função de suas vantagens nas demais caracterizações realizadas.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros, que poderão dar continuidade ao que foi desenvolvido no presente trabalho, são:

- Outras caracterizações dos materiais utilizados como HTL, como a espectroscopia por energia dispersiva (EDS).
- Investigação de outras nanopartículas de óxido de níquel, contendo outros tipos de ligantes.
- Investigação de outros materiais que sejam monocamadas auto-organizadas para serem utilizados na camada HTL.
- Estudo de dispositivos contendo as camadas testadas combinadas com outros tipos de perovskita.

## REFERÊNCIAS

AKINOGLU, Bulent G.; TUNCEL, Bilge; BADESCU, Viorel. Beyond 3rd generation solar cells and the full spectrum project. Recent advances and new emerging solar cells. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 46, p. 101287, 2021. DOI: 10.1016/j.seta.2021.101287.

AL-ASHOURI, Amran *et al.* Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 11, p. 3356-3369, 2019. DOI: 10.1039/C9EE02268F.

ANANTHAKUMAR, Soosaimanickam; KUMAR, Jeyagopal Ram; BABU, Sridharan Moorthy. Third-Generation Solar Cells: Concept, Materials and Performance-An Overview. **Emerging Nanostructured Materials for Energy and Environmental Science**, p. 305-339, 2019. DOI: 10.1007/978-3-030-04474-9\_7.

ANIZELLI, Helder *et al.* Enhancing the stability of perovskite solar cells through functionalisation of metal oxide transport layers with self-assembled monolayers. **Solar Energy**, v. 203, p. 157-163, 2020. DOI: 10.1016/j.solener.2020.04.035.

CALIÓ, Laura *et al.* Hole-transport materials for perovskite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 55, n. 47, p. 14522-14545, 2016. AL-ASHOURI, Amran *et al.* Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells. **Energy and Environmental Science**, [S. l.], v. 12, n. 11, p. 3356–3369, 2019. DOI: 10.1039/c9ee02268f.

CHAVHAN, Sudam D.; HANSSON, Rickard; ERICSSON, Leif K. E.; BEYER, Paul; HOFMANN, Alexander; BRÜTTING, Wolfgang; OPITZ, Andreas; MOONS, Ellen. Low temperature processed NiOx hole transport layers for efficient polymer solar cells. **Organic Electronics**, [S. l.], v. 44, p. 59–66, 2017. DOI: 10.1016/j.orgel.2017.01.040.

TIWANA, Priti; DOCAMPO, Pablo; JOHNSTON, Michael B.; HERZ, Laura M.; SNAITH, Henry J. The origin of an efficiency improving “light soaking” effect in SnO<sub>2</sub> based solid-state dye-sensitized solar cells. **Energy and Environmental Science**, [S. l.], v. 5, n. 11, p.

9566–9573, 2012. DOI: 10.1039/c2ee22320a.

CHILVERY, Ashwith *et al.* A perspective on the recent progress in solution-processed methods for highly efficient perovskite solar cells. **Science and Technology of advanced MaTerialS**, v. 17, n. 1, p. 650-658, 2016. DOI: 10.1080/14686996.2016.1226120.

CORREA-BAENA, Juan-Pablo *et al.* The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 10, n. 3, p. 710-727, 2017. Distributed Generation Systems. p. 69–147, 2017. DOI: 10.1039/C6EE03397K.

GOETZBERGER, Adolf; HEBLING, Christopher; SCHOCK, Hans-Werner. Photovoltaic materials, history, status and outlook. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 40, n. 1, p. 1-46, 2003. DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00092-X.

GONÇALVES, André Rodrigues *et al.* Cenários de expansão da geração solar e eólica na matriz elétrica brasileira. Em: **VII Congresso Brasileiro de Energia Solar-CBENS 2018**. 2018.

GREEN, M. Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion. 1st ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2003. DOI: 978-3-540-26563-4.

GUO, Fei *et al.* Sequential deposition of high-quality photovoltaic perovskite layers via scalable printing methods. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 24, p. 1900964, 2019. DOI: 10.1002/adfm.201900964.

HÖSEL, Markus. **Large-scale roll-to-roll fabrication of organic solar cells for energy production**. Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark, 2013. DOI: 978-87-92986-15-3.

HUSSAIN, Istiak *et al.* Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell. **Emergent Materials**, v. 1, n. 3, p. 133-154, 2018. DOI: 10.1007/s42247-018-0013-1.

IBN-MOHAMMED, Taofeeq *et al.* Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 1321-1344, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.095.

ISLAM, Md Bodiul *et al.* NiO x hole transport layer for perovskite solar cells with improved stability and reproducibility. **ACS omega**, v. 2, n. 5, p. 2291-2299, 2017. DOI: 10.1021/acsomega.7b00538.

JENA, Ajay Kumar; KULKARNI, Ashish; MIYASAKA, Tsutomu. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects. **Chemical reviews**, v. 119, n. 5, p. 3036-3103, 2019. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00539.

JUNG, Hyun Suk; PARK, Nam-Gyu. Perovskite solar cells: from materials to devices. **small**, v. 11, n. 1, p. 10-25, 2015. DOI: 10.1002/sml.201402767.

KHATIBI, Ali; RAZI ASTARAEI, Fatemeh; AHMADI, Mohammad Hossein. Generation and combination of the solar cells: A current model review. **Energy Science & Engineering**, v. 7, n. 2, p. 305-322, 2019. DOI: 10.1002/ese3.292.

KAJAL, Priyanka; GHOSH, Kunal; POWAR, Satvasheel. Manufacturing techniques of perovskite solar cells. In: **Applications of Solar Energy**. Springer, Singapore, 2018. p. 341-364. DOI: 10.1007/978-981-10-7206-2\_16.

KIM, M. Understanding Organic Photovoltaic Cells: Electrode, Nanostructure, Reliability, and Performance. 2009. 130 p. Tese (Materials Science and Engineering) – The University of Michigan, 2009.

KIM, Seo Yeon *et al.* Self-Assembled Monolayers as Interface Engineering Nanomaterials in Perovskite Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 10, n. 44, p. 2002606, 2020. DOI: 10.1002/aenm.202002606.

KOJIMA, Akihiro *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 17, p. 6050-6051, 2009. DOI: 10.1021/ja809598r.

KOMP, R. J. Practical photovoltaics: electricity from solar cells, 3a. ed, Aatec publications: Ann Arbor, 2001.

LI, Zhen *et al.* Scalable fabrication of perovskite solar cells. **Nature Reviews Materials**, v. 3, n. 4, p. 1-20, 2018. DOI: 10.1038/natrevmats.2018.17

MARINOVA, Nevena; VALERO, Silvia; DELGADO, Juan Luis. Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces. **Journal of colloid and interface science**, v. 488, p. 373-389, 2017. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.11.021.

MICHA, Daniel Neves *et al.* O atual desafio energético-ambiental mundial e a energia solar fotovoltaica. **Revista Tecnologia Cultura**, v. 31, p. 77-86, 2018.

MINGORANCE, Alba *et al.* Interfacial engineering of metal oxides for highly stable halide perovskite solar cells. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 22, p. 1800367, 2018. DOI: 10.1002/admi.201800367.

MITRAŠINOVIĆ, Aleksandar M. Photovoltaics advancements for transition from renewable to clean energy. **Energy**, v. 237, p. 121510, 2021. DOI: 10.1016/j.energy.2021.121510.

OLALERU, S. A. *et al.* Perovskite solar cells: The new epoch in photovoltaics. **Solar Energy**, v. 196, p. 295-309, 2020. DOI: 10.1016/j.solener.2019.12.025

PANG, Geoffrey KH; BABA-KISHI, K. Z.; PATEL, A. Topographic and phase-contrast imaging in atomic force microscopy. **Ultramicroscopy**, v. 81, n. 2, p. 35-40, 2000. DOI: 10.1016/S0304-3991(99)00164-3.

PEREIRA, E. B. *et al.* Atlas Brasileiro de Energia Solar. 2. ed. São José dos Campos: INPE, 2017. 88 p.

RAMALINGAM, Kakkan; INDULKAR, Chandrasen. Solar energy and photovoltaic technology. **Distributed generation systems: design, operation and grid integration**, v. 69, 2017. DOI: 9780128042083.

RAPHAEL, Ellen *et al.* Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. *Química Nova*, v. 41, p. 61-74, 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170127.

ROY, Priyanka *et al.* A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status. **Solar Energy**, v. 198, p. 665-688, 2020. DOI: 10.1016/j.solener.2020.01.080.

SAJID, Sajid *et al.* Breakthroughs in NiO<sub>x</sub>-HTMs towards stable, low-cost and efficient perovskite solar cells. **Nano Energy**, v. 51, p. 408-424, 2018. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.06.082.

SALIM, Teddy *et al.* Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 17, p. 8943-8969, 2015. DOI: 10.1039/C4TA05226A.

SHARMA, Khushboo; SHARMA, Vinay; SHARMA, S. S. Dye-sensitized solar cells: fundamentals and current status. **Nanoscale research letters**, v. 13, n. 1, p. 1-46, 2018. DOI: 10.1186/s11671-018-2760-6.

SHIN, Seong Sik; LEE, Seon Joo; SEOK, Sang Il. Metal oxide charge transport layers for efficient and stable perovskite solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 47, p. 1900455, 2019. DOI: 10.1002/adfm.201900455.

SIMYA, O.K; Radhakrishnan, P; ASHOK, Anuradha. Engineered nanomaterials for industrial application: an overview. **Handbook of nanomaterials for industrial applications**, p. 127-134, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-813351-4.00006-7.

SWARTWOUT, Richard; HOERANTNER, Maximilian T.; BULOVIĆ, V. Scalable deposition methods for large-area production of perovskite thin films. **Energy & Environmental Materials**, v. 2, n. 2, p. 119-145, 2019. DOI: 10.1002/eem2.12043.

TIWANA, Priti; DOCAMPO, Pablo; JOHNSTON, Michael B.; HERZ, Laura M.; SNAITH, Henry J. The origin of an efficiency improving “light soaking” effect in SnO<sub>2</sub> based solid-state dye-sensitized solar cells. **Energy and Environmental Science**, [*S. l.*], v. 5, n. 11, p. 9566–

9573, 2012. DOI: 10.1039/c2ee22320a.

TONG, Xin *et al.* High performance perovskite solar cells. **Advanced Science**, v. 3, n. 5, p. 1500201, 2016. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00107.

TYONA, M. D. A theoretical study on spin coating technique. **Advances in materials Research**, v. 2, n. 4, p. 195, 2013. DOI: 10.12989/amr.2013.2.4.195.

WANG, Rui *et al.* A review of perovskites solar cell stability. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 47, p. 1808843, 2019. DOI: 10.1002/adfm.201808843.

WANG, Q. *et al.* Effects of self-assembling monolayer modification of NiOx nanoparticles layer on the performance of inverted perovskite solar cells and application in high power-per-weight devices. **ChemSusChem**, v. 10, n. 19, p. 3794-3803, 2017. DOI: 10.1002/cssc.201701262.

WANG, Yanbo *et al.* Reliable measurement of perovskite solar cells. **Advanced Materials**, v. 31, n. 47, p. 1803231, 2019. DOI: 10.1002/adma.201803231.

WU, Wu-Qiang *et al.* Recent progress in hybrid perovskite solar cells based on n-type materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 21, p. 10092-10109, 2017. DOI: 10.1039/C7TA02376F.

XU, Lin *et al.* Inverted perovskite solar cells employing doped NiO hole transport layers: a review. **Nano Energy**, v. 63, p. 103860, 2019. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.103860.

YIN, Xingtian *et al.* High efficiency hysteresis-less inverted planar heterojunction perovskite solar cells with a solution-derived NiO x hole contact layer. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 48, p. 24495-24503, 2015. DOI: 10.1039/C5TA08193A.

YIN, Xingtian *et al.* Nickel oxide as efficient hole transport materials for perovskite solar cells. **Solar RRL**, v. 3, n. 5, p. 1900001, 2019. DOI: 10.1002/solr.201900001.

YOSHIKAWA, Kunta *et al.* Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. **Nature energy**, v. 2, n. 5, p. 1-8, 2017. DOI: 10.1038/nenergy.2017.32.

ZENG, Linxiang *et al.* Controlling the crystallization dynamics of photovoltaic perovskite layers on larger-area coatings. *Energy & Environmental Science*, v. 13, n. 12, p. 4666-4690, 2020. DOI: 10.1039/D0EE02575E.

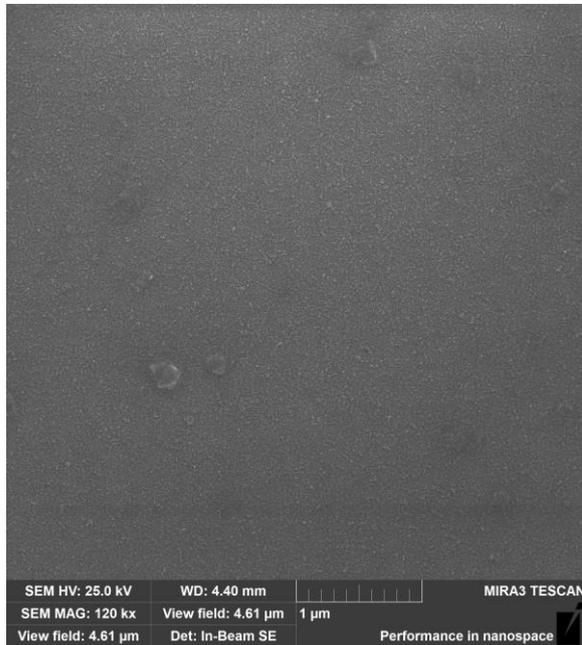
ZHAO, Xiaojuan; WANG, Mingkui. Organic hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells. **Materials today energy**, v. 7, p. 208-220, 2018. DOI: 10.1016/j.mtener.2017.09.011.

ZHARNIKOV, Michael. Ultrathin Metal Films on Top of SAMs. **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**, v.1, p. 375-380, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14169-1.

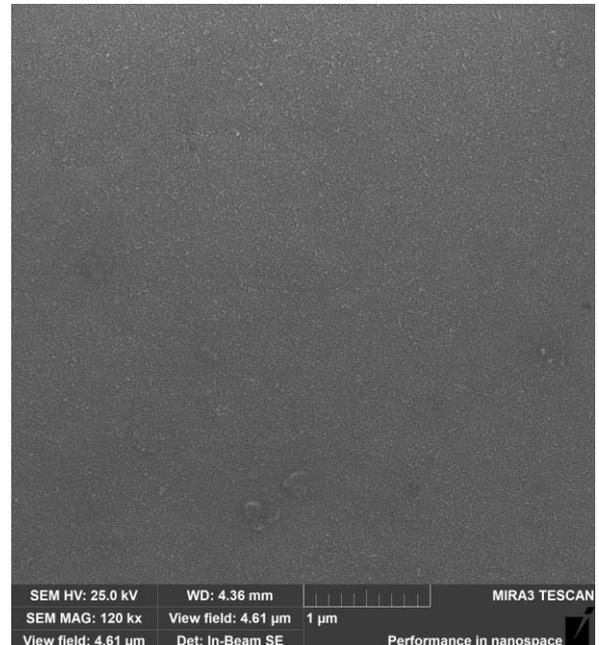
**APÊNDICE A – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA  
(SEM-FEG) DOS FILMES DE ÓXIDO DE NÍQUEL**

**Figura 41 - Imagens de SEM-FEG em magnificação de 120.000x**

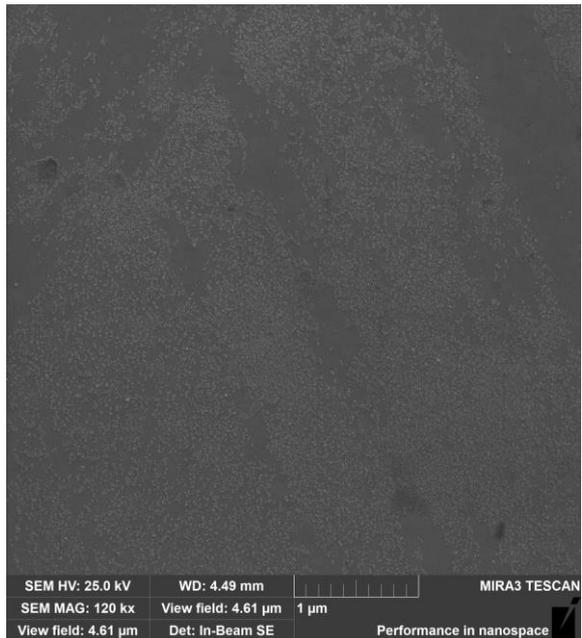
a)



b)



c)

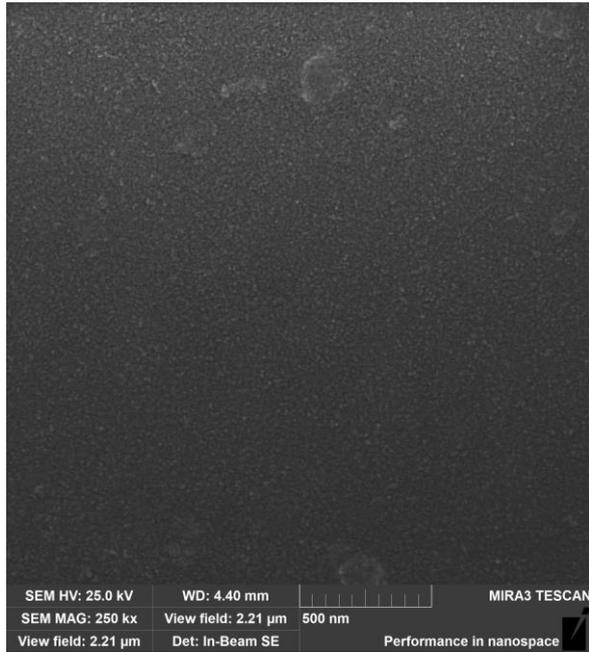
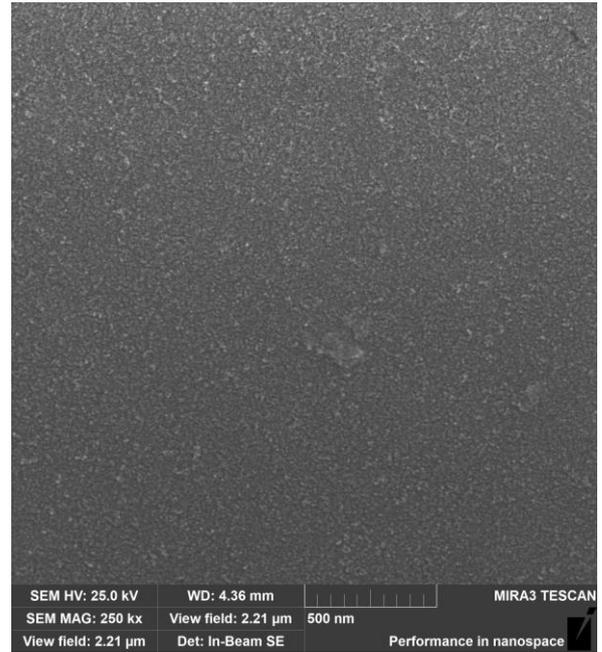
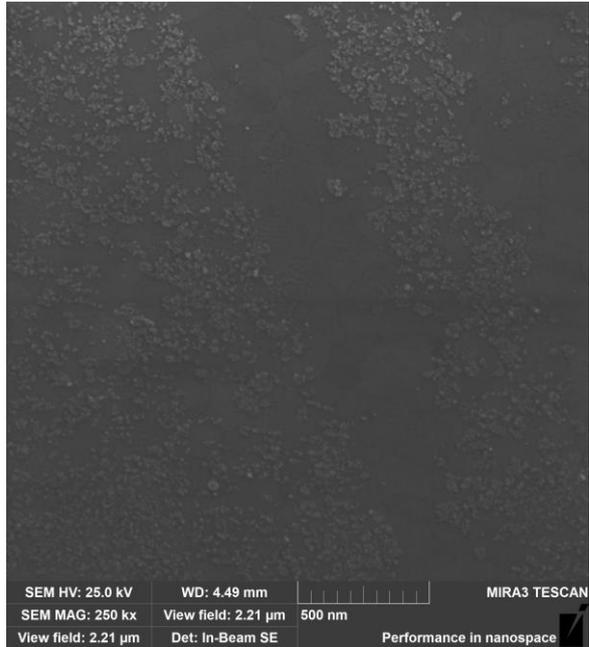


a) NiO<sub>x</sub> 1:2,5

b) NiO<sub>x</sub> 1:5

c) NiO<sub>x</sub> 1:10

Fonte: Próprio autor

**Figura 42 - Imagens de SEM-FEG em magnificação de 250.000x****a)****b)****c)**a) NiO<sub>x</sub> 1:2,5b) NiO<sub>x</sub> 1:5c) NiO<sub>x</sub> 1:10

Fonte: Próprio autor