



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

HELDER SCAPIN ANIZELLI

**TESTES DE ESTABILIDADE DE FILMES DE MAIPbCl₂ SOB
A LUZ SOLAR:
EFEITOS DE ENCAPSULAÇÃO, FILTROS ÓPTICOS E
MATERIAL PARA “LUMINESCENCE DOWN-SHIFTING”**

HELDER SCAPIN ANIZELLI

**TESTES DE ESTABILIDADE DE FILMES DE MAIPbCl₂ SOB
A LUZ SOLAR:
EFEITOS DE ENCAPSULAÇÃO, FILTROS ÓPTICOS E
MATERIAL PARA “*LUMINESCENCE DOWN-SHIFTING*”**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Edson Laureto

Londrina
2017

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

Scapin Anizelli, Helder.

Testes de estabilidade de filmes de MAIPbCl₂ sob a luz solar: efeitos de encapsulação, filtros ópticos e material para "*Luminescence Down-Shifting*" / Helder Scapin Anizelli. - Londrina, 2017.
76 f. : il.

Orientador: Edson Laureto.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.
Inclui bibliografia.

1. Perovskita - Tese. 2. Degradação - Tese. 3. Filtros Ópticos - Tese. 4. LDS - Tese. I. Laureto, Edson. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

HELDER SCAPIN ANIZELLI

**TESTES DE ESTABILIDADE DE FILMES DE MAIPbCl₂ SOB
A LUZ SOLAR:**

EFEITOS DE ENCAPSULAÇÃO, FILTROS ÓPTICOS E
MATERIAL PARA “*LUMINESCENCE DOWN-SHIFTING*”

Dissertação de Mestrado apresentado ao
Departamento de Física da Universidade
Estadual de Londrina, como requisito à
obtenção do título de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Profa. Dra. Clarissa de Almeida Olivati
Universidade Estadual Paulista - UNESP

Londrina, 21 de fevereiro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Edson Laureto, por acreditar na minha competência com relação à pesquisa, por possibilitar que eu fosse à Universidade de Bangor e então realizar esta pesquisa de pós-graduação. Agradeço também pela amizade construída durante os anos de graduação e pós-graduação, pela troca de experiências e as constantes orientações durante estes anos.

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

Agradeço aos meus pais Sérgio Roberto Anizelli e Célia Regina Scapin Anizelli por todo apoio emocional e financeiro durante todo o período de pós-graduação, por acreditarem em mim e na educação dada.

Ao meu irmão Jader Scapin Anizelli, pelo apoio emocional e também pela troca de experiências durante esse trajeto de pós-graduação.

A minha melhor amiga, parceira e companheira Lahís Moreno Gibelato, por contribuir com as trocas de experiências e principalmente por estar ao meu lado nos momentos difíceis que passei nestes dois últimos anos. Sua presença e seu incentivo foram fundamentais para que eu continuasse a batalhar e então concluir este trabalho.

Aos amigos e parceiros de laboratórios Ricardo Vignoto Fernandes e Bruno Rostirolla por me auxiliarem no período em que estive fora do Brasil. Assim como pelas trocas de experiência e momentos de descontração. A ajuda de ambos foi imprescindível para que eu pudesse realizar este trabalho.

Ao amigo Vasil Stoichkov por ter auxiliado e ensinado os procedimentos necessários de laboratório e das técnicas instrumentais. Sua ajuda e as constantes trocas de experiências facilitaram o andamento deste trabalho. Cheers!

Ao casal de amigos Mauricio Abdala Marins e Tássia Schuartz Saragosa, por compartilharem bons momentos e ajudar nas distrações necessárias. Assim como compreenderem os momentos em que estive ausente e também por estarem presente nas etapas mais difíceis durante estes dois últimos anos.

Aos professores da banca deste de Mestrado: Dr. Sidney Alves

Lourenço, Dra. Clarissa Olivati, Dr. José Leonil Duarte e Dr. Henrique de Santana. Agradeço por terem aceito a proposta de fazer parte deste momento importante, não só da minha vida, mas da carreira que pretendo seguir. Muito obrigado e sei que suas contribuições serão fundamentais para que este trabalho se torne ainda melhor.

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

"This flame that burns inside of me
I'm here in secret harmonies
It's a kind of magic"

Queen

ANIZELLI, Helder Scapin. **Testes de estabilidade de filmes de MAIPbCl₂ sob a luz solar**: efeitos de encapsulação, filtros ópticos e material para “*Luminescence Down-Shifting*”. 2017. 76 f. Dissertação de Mestrado em Física – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

Neste trabalho foram realizados testes de estabilidade de filmes de perovskita produzidos pelo método two-step utilizando os precursores PbCl₂ e CH₃NH₃I. O estado de degradação dos filmes foi mensurado levando em conta a variação da absorvância do filme com o tempo de irradiação solar. Foi verificado que a ação de um filtro que barra o espectro visível não modifica a cinética de degradação de filmes não-encapsulados, mas uma encapsulação simples com vidro é capaz de prolongar significativamente a capacidade de absorção óptica dos filmes. Porém, tanto a utilização de um filtro UV, quanto a aplicação de uma camada de um material luminescente (*Kremer Blue*) disperso em matriz inerte (PMMA), contribuem ainda mais efetivamente para a manutenção das propriedades ópticas dos filmes de perovskita. A intenção é tirar proveito do efeito *Luminescence Down-Shifting* (LDS) a partir da emissão desta camada. A aplicação desta camada sobre um dispositivo fotovoltaico a base de perovskita resultou em um ganho expressivo no tempo de vida do mesmo. No entanto, os dados indicam que a própria camada de LDS sofre os efeitos deletérios causados pela ação combinada de luz com oxigênio e umidade do ar.

Palavras-chave: Perovskita. MAIPbCl₂. Degradação. Filtros Ópticos. LDS.

ANIZELLI, Helder Scapin. **Stability tests of MAIPbCl₂ thin films under sunlight: effects of encapsulation, optical filters and “Luminescence Down-Shifting” materials.** 2017. 76 p. Masters Degrees Dissertation in Physics – State University of Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

In this work, we carried out stability tests on perovskite films produced by the two-step deposition method using PbCl₂ and CH₃NH₃I as precursors. The state of degradation of the films was measured taking into account its absorbance variation as a function of time of exposure to solar radiation. It has been found that the action of a band-pass filter, which blocks the visible spectrum, does not modify the kinetics of degradation of non-encapsulated film. Encapsulation with glass is able to retard significantly the photo-bleaching process of the films, but even better results were obtained by using or an UV filter or a layer composed by a luminescent material (Kremer Blue) dispersed in PMMA. The intention is to take advantage of the luminescence downshifting (LDS) effect from the emission of this layer to improve the efficiency of devices based on perovskite films. The application of this LDS layer in a perovskite-based photovoltaic device produced an expressive gain in the lifetime of the device. However, the data indicated that the LDS layer itself undergoes the deleterious effects caused by the combination of light and oxygen and moisture in the air, which must be an important factor to take into account when using LDS layers in photovoltaic devices.

Key words: Perovskite. MAIPbCl₂. Degradation. Optical Filters. LDS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Desenvolvimento da eficiência das diferentes tecnologias fotovoltaicas com o decorrer das décadas.....	15
Figura 2 – Diferentes tecnologias fotovoltaicas e suas gerações.....	16
Figura 3 – Evolução da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos da segunda e terceira geração no decorrer das últimas décadas	19
Figura 4 – Estrutura cristalina da perovskita. A representa cátions orgânicos, B cátions metálicos e X ânions haletos.....	23
Figura 5 – Comparação entre o espectro de absorbância de um filme MAIPb ₂ Cl (em vermelho) e a curva de emissão do simulador solar (em preto).....	24
Figura 6 – Comparação entre os coeficientes de <i>Air Mass</i>	25
Figura 7 – Rota de degradação do filme de CH ₃ NH ₃ IPbI ₂	26
Figura 8 – Espectros de absorção UV-Vis de degradação de filmes finos de CH ₃ NH ₃ IPbI ₂ . (a) Filme de TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ IPbI ₃ , (b) Filme de TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ IPbI ₃ /Al ₂ O ₃	27
Figura 9 – Absorção UV-Vis dos filmes finos de MAIPbI ₂ (a) puro (b) no 7º dia (c) no 14º dia e (d) película de PbI ₂ apenas	28
Figura 10 – Imagens de microscopia eletrônica de filmes de perovskita depositados em TiO ₂ , em uma escala de 10 μm. A) temperatura do substrato 70 °C (1:1 MAI:PbI ₂), mostrando cristais isolados. B) MAPbI _{3-x} Cl _x (3:1 MAI:PbCl ₂) depositado a uma temperatura de 20 °C. C) MAPbI _{3-x} Cl _x (3:1 MAI:PbCl ₂) depositado a 70 °C e <i>annealing</i> a 120 °C durante 45 min	30
Figura 11 – Possíveis reações químicas envolvidas para o processo de formação de perovskita.....	32
Figura 12 – Espectros UV-Vis, adquiridos a intervalos de 15 minutos, de filmes CH ₃ NH ₃ IPbI ₃ /HTL exposto a uma umidade relativa de 98 ± 2%. (a) Spiro-OMeTAD, (b) PTAA e (c) P3HT	33
Figura 13 – Difração dos Raios X em pó para amostra de CH ₃ NH ₃ IPbI ₃ , linha em azul amostra não hidratada, linha verde após a hidratação. Padrões de pó para CH ₃ NH ₃ IPbI ₃ linha em vermelha, (CH ₃ NH ₃) ₄ PbI ₆ .2H ₂ O linha em preto e PbI ₂ em amarelo para comparação.....	34
Figura 14 – Técnica de deposição sequencial.....	39
Figura 15 – Configuração para a encapsulação. (A) amostra não encapsulada, (B) amostra encapsulada	41

Figura 16 – Diagrama experimental da técnica de absorção	42
Figura 17 – (A) Diagrama experimental da técnica de EQE. (B) Célula solar a base de perovskita	43
Figura 18 – (A) Dispositivo fotovoltaico a base de perovskita. (B) Diagrama experimental mostrando os dispositivos sob iluminação de 100 mW/cm ² do simulador solar AM 1.5 G. A cada 10 minutos de fotoirradiação, era adquirida uma curva IxV de cada dispositivo	45
Figura 19 – Evolução da absorbância do filme de MAIPbCl ₂ não encapsulado durante 240 minutos de irradiação a uma temperatura de 60 °C.	47
Figura 20 – Variação da absorbância do filme de MAIPbCl ₂ encapsulado durante 1440 minutos de irradiação a uma temperatura de 60 °C.	49
Figura 21 – (A) Representação esquemática da encapsulação proposto por Weerasinghe et al. (2015); (B) Fotografias de transmissão óptica que mostram a perda de película de Ca (parte escura) “parcialmente encapsulada” em função do tempo do tempo de armazenamento em condições ambientais	50
Figura 22 – Variação do ADS em função do tempo para: (A) comparação entra a amostra não encapsulada e a encapsulada durante 240 minutos de irradiação; (B) amostra encapsulada durante 1440 minutos de irradiação	51
Figura 23 – Transmissão do filtro UV e do filtro de banda larga e vidro em função do comprimento de onda.....	53
Figura 24 – Evolução da absorbância de filmes de MAIPbCl ₂ com a fotoirradiação. Amostras não encapsuladas: (A) com filtro UV, (B) com filtro passa-banda, ambas durante 240 minutos de irradiação a uma temperatura de 60 °C.	54
Figura 25 – Variação do ADS em função do tempo de irradiação para as amostras não encapsuladas com filtros	55
Figura 26 – Evolução da absorbância do filme de perovskita com encapsulação e com o filtro UV, ao longo de 1440 min de irradiação.....	56
Figura 27 – Variação do ADS em função do tempo de irradiação para as amostras encapsuladas e com filtro UV	57
Figura 28 – (A) Espectro de absorção (em preto) e emissão (em azul) do <i>Kremer Blue</i> em comparação com a eficiência quântica externa de uma célula de MAIPbCl ₂ (em vermelho), (B) representação do dispositivo para a medida da EQE	58
Figura 29 – Curvas de absorbância de filmes de MAIPbCl ₂ : (A) Amostra com <i>Kremer Blue</i> não encapsulada durante 240 minutos de irradiação; (B) Amostra com <i>Kremer</i>	

<i>Blue</i> encapsulada durante 1440 minutos de irradiação, ambos a uma temperatura de 60 °C	60
Figura 30 – Variação do ADS em função do tempo para: (A) comparação entre as amostras não encapsulada e encapsulada com <i>Kremer Blue</i> , durante 240 minutos de irradiação; (B) amostra encapsulada com <i>Kremer Blue</i>	61
Figura 31 – Espectros de ADS em função do tempo para: (A) amostras não encapsuladas; (B) amostras encapsuladas.....	62
Figura 32 – Curvas corrente em função da tensão no instante inicial do teste de estabilidade	64
Figura 33 – Evolução dos fatores de: (A) tensão de circuito aberto; (B) corrente de curto circuito; (C) fator de preenchimento e (D) PCE em função do tempo para dispositivos (i) sem nenhum filtro, (ii) com o filtro UV e (iii) com a camada do corante <i>Kremer Blue</i> disperso em PMMA. Os dados apresentados são resultado de uma média sobre três dispositivos	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização foto-eletrólítica de células solares de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	31
Tabela 2 – Figuras de Mérito para filme de PMMA: <i>Kremer Blue</i> . RO: sobreposição radiativa; ASM: correspondência espectral de absorção; ESM: correspondência espectral de emissão; PA: absorção parasítica; PLQY: <i>photoluminescence quantum yield</i>	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADS	<i>Absorption Degradation State</i>
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
AM	<i>Air Mass</i>
a-Si:H	Silício Amorfo Hidrogenado
BaTiO ₃	Titanato de Bário
Bi	Bismuto
BP	<i>British Petroleum</i>
Br	Bromo
Ca	Cálcio
CdTe	Telureto de Cádmio
CH ₃ NH ₃ IPbI ₂	Triodeto de Metilamônio de Chumbo
CH ₃ NH ₃ PbCl ₂	Cloreto de Chumbo de Metilamônio
Cl	Cloro
CIGS	di-Seleneto de Cobre-Índio-Gálio
c-Si	Silício Cristalino
DMSO	Dimetil sulfóxido
DSSC	<i>Dye Sensitized Solar Cell</i>
EQE	Eficiência Quântica Externa
EVA	Acetato de Etilvinila
FAPbI ₃	Formamidínio Trihalogeneto de Chumbo
GaAs	Arseneto de Gálio
HTL	<i>Hole Transport Layer</i>
I	Iodo
IEA	<i>Internation Energy Agency</i>
IPA	Isopropanol
LDS	<i>Luminescence Down-Shifting</i>
MAI	Iodeto de Metilamonio
MAPbI ₃	Triodeto de Metilamônio De Chumbo
MAPbBr ₃	Brometo de Chumbo De Metilamônio
MAIPbCl ₂	Cloreto de Chumbo De Metilamônio
OPV	<i>Organic Photovoltaic</i>
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diyl)

Pb	Chumbo
PbCl ₂	Cloreto de Chumbo II
PbTiO ₃	Titanato de Chumbo
PLQY	<i>Photoluminescence Quantum Yield</i>
PTAA	Poli (triarilamina)
QD	<i>Quantum Dots</i>
QE	Eficiência Quântica
SEM	Scanning Electron Microscope
Sn	Estanho
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UV-VIS	Ultravioleta-Visível
XRD	Difratometria de Raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	TRABALHOS ANTERIORES	25
2.1.1	Perovskitas com Iodo	25
2.1.1.1	Rota de Degradação de Perovskitas Feitas com Iodo	26
2.1.2	Perovskitas com Bromo	29
2.1.3	Perovskitas com Cloro	29
2.1.3.1	Rota de <i>Annealing</i>	31
2.1.3.2	Rota de Degradação	33
2.2	MATERIAIS PARA <i>LUMINESCENCE DOWN-SHIFTING</i>	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	MATERIAIS	38
3.2	MÉTODOS	38
3.2.1	Procedimentos para Limpeza dos Substratos.....	38
3.2.2	Procedimentos para Produção dos Filmes de MAIPbCl ₂	39
3.3	TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO	39
3.3.1	Deposição Sequencial.....	39
3.3.2	Procedimento para Deposição do Material de LDS.....	40
3.3.3	Encapsulação.....	40
3.4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	41
3.4.1	Absorbância	41
3.4.2	Eficiência Quântica Externa – EQE	42
3.4.3	Fabricação e Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos	44
3.4.4	Estado de Degradação da Absorção – <i>Absorption Degradation State</i>	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS PARA FILME NÃO ENCAPSULADO	47
4.2	ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS PARA FILME ENCAPSULADO.....	48
4.3	AVALIAÇÃO DO ESTADO DE DEGRADAÇÃO DA ABSORÇÃO	51
4.4	ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DOS FILMES NÃO ENCAPSULADO,	

	ENCAPSULADO E ESTADO DE DEGRADAÇÃO DA ABSORÇÃO COM FILTROS ÓPTICOS.....	53
4.5	ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS FILMES NÃO ENCAPSULADO, ENCAPSULADO E ESTADO DE DEGRADAÇÃO DA ABSORÇÃO COM O CORANTE <i>KREMER BLUE</i>	58
4.6	CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS: EFEITO DO FILTRO UV E DA CAMADA LDS DE <i>KREMER BLUE</i> PARA CÉLULAS NÃO ENCAPSULADAS	64
5	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

Devido ao avanço da industrialização e ao desenvolvimento tecnológico sem precedentes, nossa sociedade atual vem criando condições para um estilo de vida bem mais confortável do que o de décadas atrás. Isso, no entanto, requer um consumo cada vez maior de energia elétrica, cuja fonte tem sido primariamente um resultado do uso de combustíveis fósseis. Mesmo no Brasil, onde a forma principal de obtenção de energia é a hidrelétrica, graças à abundância privilegiada dos recursos hídricos existentes na grande maioria do território nacional, ainda existem diversas usinas termoelétricas (recentemente bastante utilizadas devido à crise hídrica de 2015) que têm seu funcionamento baseado na queima de óleo ou carvão. Segundo a empresa *British Petroleum* - BP, o consumo mundial de petróleo no ano de 2015 no foi de 3839 milhões de toneladas de petróleo. Somente no Brasil, o consumo foi próximo de 18 milhões de toneladas (BP GLOBAL, 2016). Entretanto, com os danos ambientais já detectados, a emissão de poluentes na atmosfera e a reserva finita destes tipos de combustíveis, existe a necessidade de se desenvolver alternativas para suprir a demanda energética. A solução desse problema pode estar nos dispositivos mais economicamente viáveis e que tenham como fonte energia limpa, cujo aproveitamento deve ser o maior possível em relação à potência energética de recursos naturais, como energia solar, eólica, geotérmica, entre outras (DIAS; SILVA, 2012, p. 100).

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

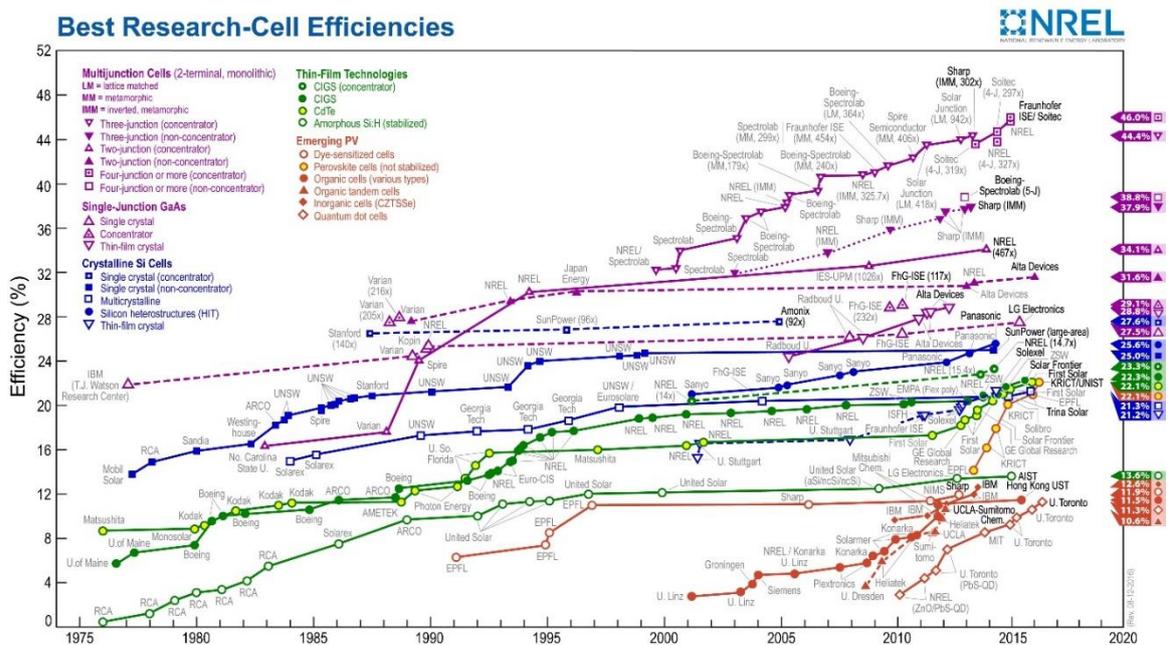
Segundo Espinosa et al. (2012), em 2008 a energia hidrelétrica era responsável por 85% da eletricidade proveniente de fontes renováveis, enquanto que a soma das outras fontes correspondiam a 2%. No entanto, com o avanço tecnológico de dispositivos fotovoltaicos e políticas governamentais de incentivo, essa pequena parcela foi multiplicada por um fator de 27, crescendo a uma taxa próxima de 40% desde a virada do século (ESPINOSA et al., 2012, p. 5118).

Atualmente há sistemas capazes de converter a energia solar em elétrica com uma eficiência acima de 40%, o que demonstra claramente o potencial

dos dispositivos fotovoltaicos. Nas próximas décadas, de acordo com uma projeção feita pela Agência Internacional de Energia (IEA – *International Energy Agency*), espera-se que geradores solares possam produzir a maioria da energia elétrica mundial (ESPINOSA et al., 2012, p. 5118).

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

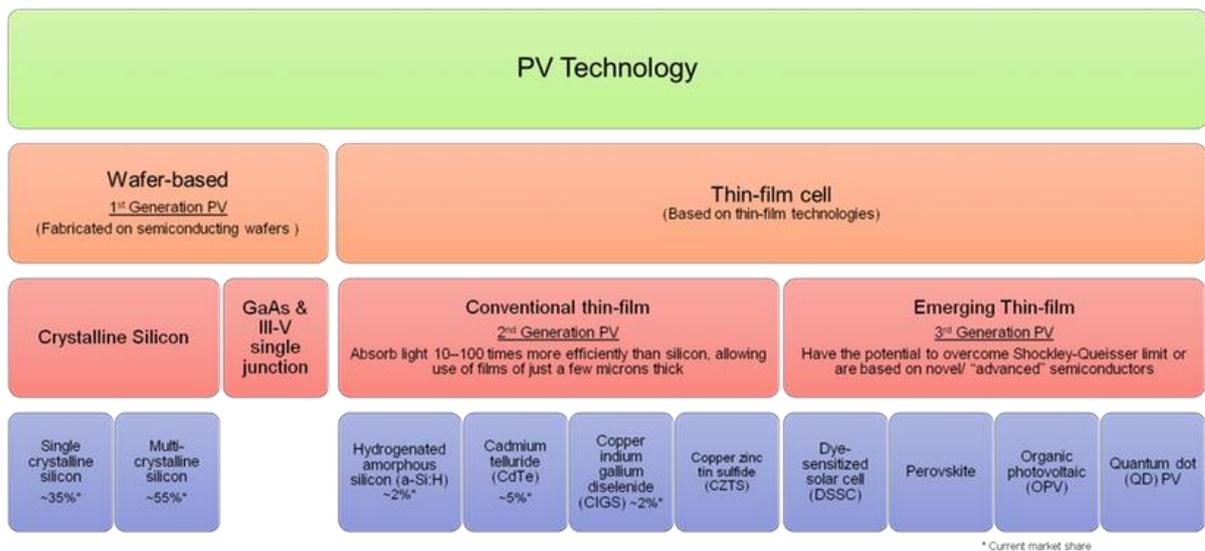
Figura 1 – Desenvolvimento da eficiência das diferentes tecnologias fotovoltaicas com o decorrer das décadas.



Fonte: Best Research-Cell Efficiencies. In: **National Renewable Energy Laboratory**. Disponível em: <http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg>. Acesso em: 11 nov. 2016.

Como representado na figura acima, diversas tecnologias surgiram e foram desenvolvidas, ao mesmo tempo em que suas eficiências foram sendo aprimoradas. Esse progresso dos dispositivos fotovoltaicos é basicamente separado em duas gerações, de acordo com o esquema da figura 2.

Figura 2 – Diferentes tecnologias fotovoltaicas e suas gerações.



Fonte: Tecnologias Fotovoltaicas. Disponível em:

<<http://www.idtechex.com/research/reports/perovskite-photovoltaics-2016-2026-technologies-markets-players-000493.asp>>. Acesso em: 11 nov. 2016.

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

Chapin, Fuller e Pearson, (1954) (CHAPIN; FULLER; PEARSON, 1954) desenvolveram o primeiro dispositivo a base de silício na década de 50. Sua eficiência estava próxima dos 6%, e com o passar dos anos o desenvolvimento tecnológico proporcionou melhorias ao ponto que estes dispositivos a base de silício policristalino se encontram atualmente com um rendimento próximo de 25%, conforme observado na figura 1.

Células de silício têm a capacidade de operar por longos períodos de tempo por conta de sua alta estabilidade química e térmica. Sua aplicação é bastante difundida, inclusive na exploração espacial, onde painéis solares são empregados para fornecer energia para o funcionamento de satélites. Porém, na implementação *outdoor*, os painéis ficam susceptíveis à fissuração mecânica e à corrosão de eletrodos e conexões. Para isso, há a possibilidade de encapsular os dispositivos com um polímero termoplástico, tal como o acetato de etilvinila (EVA), cuja finalidade é prevenir a penetração de umidade e água, estendendo o tempo de vida das células para além de 20 anos (KREBS, 2012, p. 5).

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

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

Com respeito aos dispositivos a base de a-Si, estas tecnologias

oferecem algumas vantagens com relação à de Silício da 1ª geração, tais como baixo custo, menor consumo de material e um número menor de passos de processamento em sua produção. Tal dispositivo conta com uma película fina de silício amorfo, cerca de 300 vezes menor do que a convencional, absorve a luz mais eficientemente, além de sua eficácia e estabilidade serem elevadas. Tal condição só foi possível devido ao desenvolvimento, a partir de 1997, de módulos com junção tripla, os quais proporcionaram esse avanço tecnológico. Em condições ambientais reais, as tecnologias de silício amorfo de junção tripla apresentaram degradação menor do que 1% em um período de 4,5 anos, o que é aproximadamente o mesmo em relação aos painéis solares de silício cristalino (PAGLIARO; PALMISANO, 2008, p.62-65).

Pesquisas com dispositivos a base de CIGS começaram por volta de 1970. Películas a base de desses materiais apresentam um melhor desempenho em relação a outras tecnologias, e atingiram uma eficiência maior do que 20%, como pode ser observado na figura 2. Filmes finos de CIGS pertencem aos compostos de Cu-calcopirita, cujo *band gap* pode ser modificado pela variação dos cátions de Índio (In), Gálio (Ga) e Alumínio (Al), ou seja, a vantagem de se utilizar um dispositivo a base de CIGS está na versatilidade dos materiais (PAGLIARO; PALMISANO, 2008, p.67-70), apesar dos elementos não serem tão abundantes na natureza como o silício, por exemplo. A deposição destes materiais é a mesma que utilizada para a tecnologia a-Si, ou seja, através de evaporação em baixas temperaturas. A desvantagem de se utilizar esta tecnologia é justamente a questão da estabilidade, uma vez que o processo de degradação é elevado para estes dispositivos, principalmente em exposições prolongadas ao calor e umidade. No entanto, sua resistência à radiação é o que torna a célula mais adequada para aplicação espacial, segundo Krebs (KREBS, 2012, p. 5).

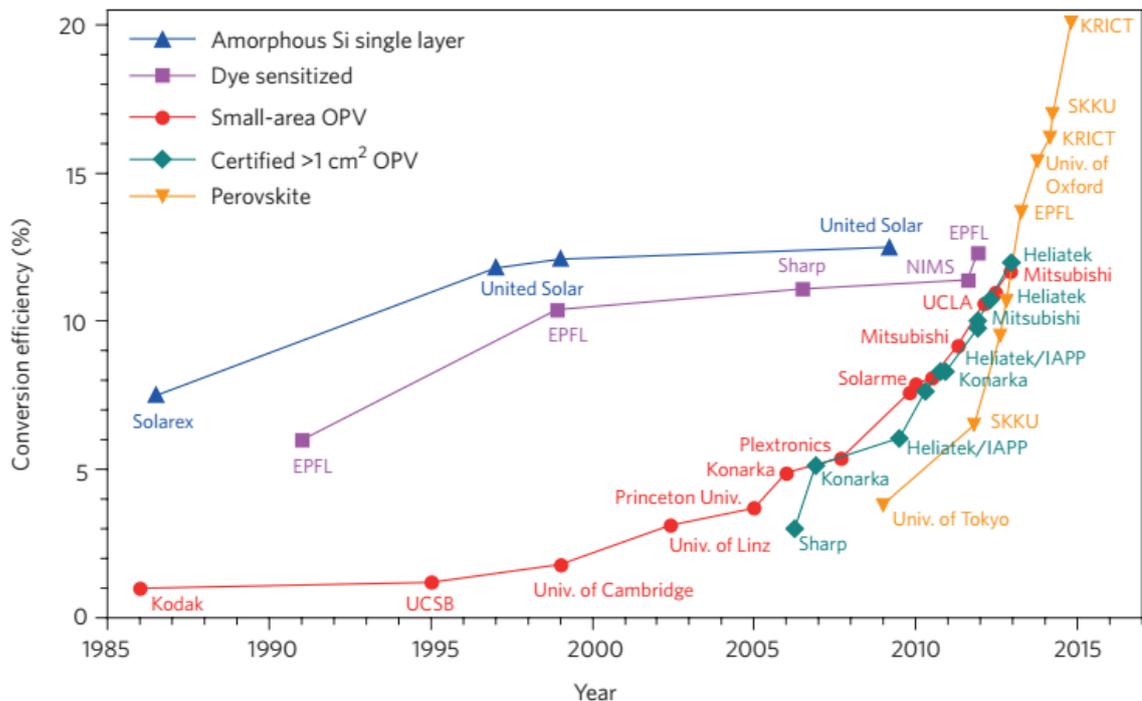
A terceira geração, ou geração emergente, se refere às tecnologias voltadas para células solares a base de corantes (*dye sensitized solar cell* – DSSC), materiais orgânicos (organic photovoltaic – OPV), *quantum dots* (QD) e Perovskitas, esta última do interesse desta dissertação.

Células solares sensibilizadas por corante (DSSC) surgiram em 1991 com o trabalho de O'Regan e Grätzel, com eficiência comparável aos dispositivos fotovoltaicos de silício policristalino e amorfo. Como possível de se observar na figura 1, as eficiências dos dispositivos são bem próximas, porém o problema destes dispositivos se encontra no estado da matéria: eletrólitos de estado sólido seriam a

solução para a questão estrutural, porém são os eletrólitos em fase líquida que operam de maneira mais eficiente (KREBS, 2012, p. 10-11).

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

Figura 3 – Evolução da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos da segunda e terceira geração no decorrer das últimas décadas.



Fonte: LEO (2015, p.575).

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

Os primeiros dispositivos com perovskitas surgiram em 2009, quando Kojima et al. (2009) estudaram células fotovoltaicas do tipo DSSC impregnando filmes mesoporosos de TiO_2 com os compostos triiodeto de chumbo de metilamônio (MAPbI_3) e brometo de chumbo de metilamônio (MAPbBr_3) como foto-sensibilizadores. Os dispositivos contendo Iodo alcançaram uma eficiência próxima dos 4%, enquanto aqueles contendo Bromo apresentaram uma eficiência de cerca de 3%. Em 2011, Im et al. (2011) atingiu uma eficiência próxima de 6,5% ao utilizar nanopartículas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{IPb}_2$ criando assim uma arquitetura semelhante a de DSSCs. Tais trabalhos não tiveram grande repercussão, contudo, quando Kim et al. (2012) utilizou spiro-MeOTAD como camada transportadora de buracos e como camada ativa uma mistura de perovskitas com dióxido de titânio (TiO_2), obtiveram uma eficiência próxima de 10%, e a partir de então, tais materiais despertaram o interesse da comunidade científica, e grandes esforços têm sido realizados por diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo para que tal célula solar baseada em filme fino de perovskita alcance uma alta eficiência, concorrendo assim com as demais tecnologias disponíveis no mercado. A máxima eficiência até então foi obtida no ano de 2015 quando Yang et al. (2015) utilizaram formamidínio (FAPbI_3) como perovskita ao invés das convencionais, atingindo uma eficiência maior do que 20%. Segundo o autor, tal explicação se deve ao fato de que há uma melhor interação entre a parte orgânica com a inorgânica, de tal forma que a absorção é mais ampla no espectro solar, contribuindo assim para um melhor desempenho em relação a conversão de energia.

Eficiência não é o único fator que determina a aplicação de uma determinada tecnologia fotovoltaica. A estabilidade operacional, ou o tempo de vida é um item essencial que precisa ser levado em conta. Materiais a base de perovskita apresentam um grande problema com relação a sua durabilidade, uma vez que são extremamente sensíveis aos efeitos de calor e umidade. Atualmente, esforços estão sendo realizados com o objetivo de prolongar a estabilidade desses dispositivos. Compreender os processos de degradação fotoinduzida, ou térmica, é um dos

caminhos para que esta tecnologia possa vir a ser aplicada à sociedade, assuntos este que serão discutidos nas próximas seções desta dissertação.

Esta pesquisa de mestrado se concentra, especificamente, no estudo da fotodegradação de filmes não encapsulados e encapsulados a base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2$ (ou MAIPbCl_2), ambos sob iluminação de 1 sol, em diferentes condições experimentais. O objetivo é contribuir para o entendimento dos processos que causam a instabilidade dos filmes de perovskita quando susceptíveis à atmosfera ambiente.

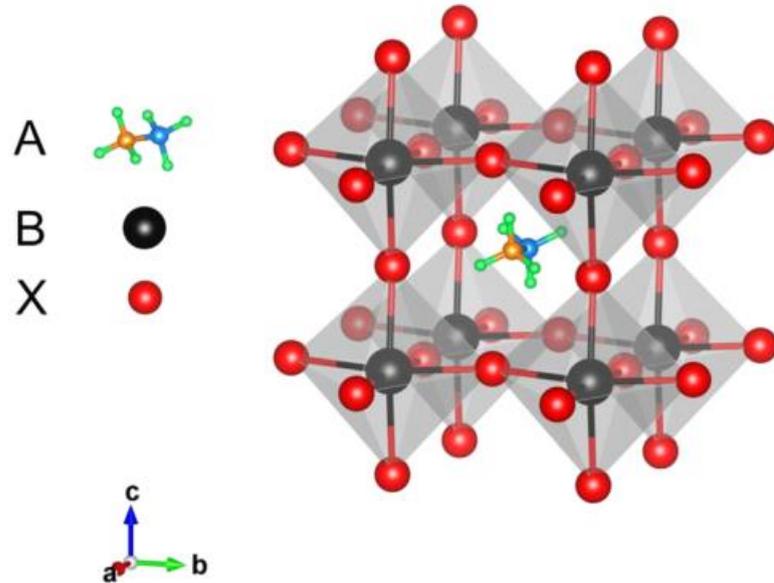
Este trabalho de mestrado está segmentado em três capítulos: o primeiro contém uma revisão teórica onde serão apresentados a origem da perovskita, sua estrutura, competências no mercado atual, tipos de perovskitas, e apontamentos relativos à questão da estabilidade de dispositivos fotovoltaicos. No segundo capítulo há a apresentação dos materiais utilizados neste trabalho, assim como a especificação dos filtros ópticos e materiais de *luminescence down-shifting* (LDS). É detalhado, também, os métodos utilizados para a aquisição dos dados, encapsulação e processos para avaliar a degradação dos filmes finos feitos de perovskitas. Por fim no último capítulo são mostrados os resultados obtidos e as discussões pertinentes, finalizando o trabalho com a seção de conclusões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Perovskitas são minerais que foram descobertos nas montanhas da Rússia por Gustav Rose no século 19 e nomeados em homenagem ao mineralogista Lev Perovski (1792 – 1856) (PARK, 2015, p. 65). O termo “perovskita” é utilizado para descrever um grupo de compostos cuja estrutura cristalina é semelhante ao óxido de titânio de cálcio (CaTiO_3), e genericamente representada pela fórmula ABX_3 . Por exemplo, Cohen (1992) estudou perovskitas que tinham propriedades ferroelétricas, como os compostos de Titanato de Bário (BaTiO_3) e Titanato de Chumbo (PbTiO_3), que pertencem à família dos óxidos de perovskitas. Rao, C. N. R. et al. (1987) estudaram um derivado de perovskita que tinha como característica a supercondutividade, o composto de pesquisa em questão era o $\text{Y}_{(3-x)}\text{Ba}_{(3+x)}\text{Cu}_6\text{O}_{14}$. Perceberam que em diferentes concentrações, o material apresentava o fenômeno de supercondutividade a uma temperatura de 120 K, além também de apresentar resistência praticamente nula em 87 K.

Mais recentemente, compostos que contêm mistura de materiais orgânico e inorgânico, e que se cristalizam na forma de perovskita após um tratamento térmico adequado, apresentaram propriedades optoeletrônicas bastante interessantes para aplicações tecnológicas. Nestes compostos com propriedades optoeletrônicas, a parte A, localizada no centro da estrutura, diz respeito a um cátion orgânico, e B são cátions metálicos que estão posicionados no centro do octaedro. Por fim, X são ânions haletos (grupo dos halogênios na tabela periódica), e estão situados nos vértices do octaedro (Wang et al., 2016, p.2 56). A figura 4 apresenta a arquitetura genérica destes compostos, denominados halogenetos orgânico-inorgânico.

Figura 4 – Estrutura cristalina da perovskita. A representa cátions orgânicos, B cátions metálicos e X ânions haleto.



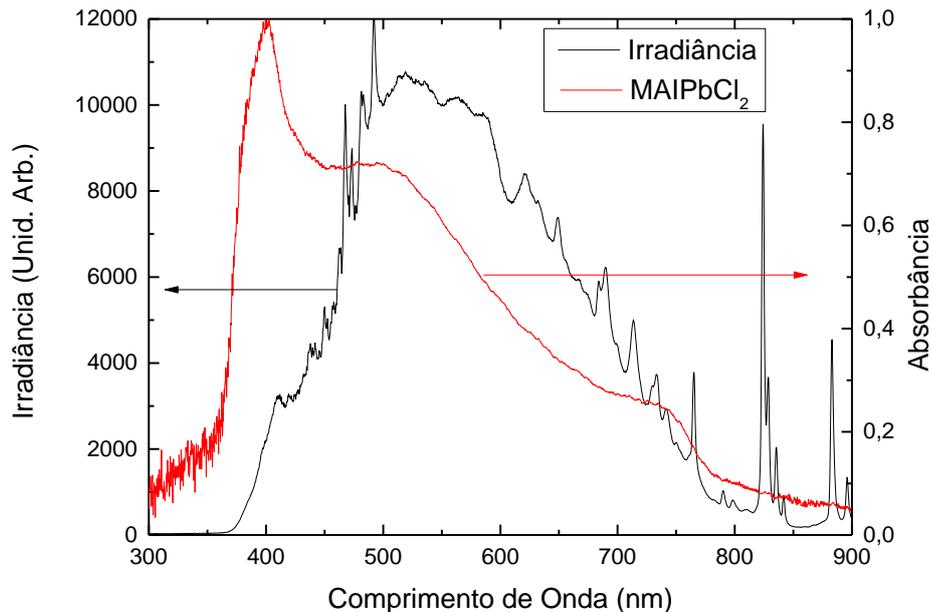
Fonte: Wang et al. (2016, p. 256).

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

Perovskitas são excelentes absorvedoras da luz solar. A Figura 5 mostra a curva de absorvância de um filme fino de perovskita feita com cloro (linha em vermelho) – que é o objeto de estudo dessa dissertação – comparada com a curva do padrão AM 1.5 G. Como pode ser observado na figura, o espectro se estende de forma ampla: seu início está na região do ultravioleta e se expande até próximo do infravermelho (comprimentos de onda maiores que 750 nm), e se configura em uma

das razões pelas quais os dispositivos fotovoltaicos baseados em perovskitas apresentam eficiências tão altas.

Figura 5 – Comparação entre o espectro de absorbância de um filme de MAIPb₂Cl (em vermelho) e a curva de emissão do simulador solar (em preto).



Fonte: o próprio autor.

A figura 6 demonstra a relação dos coeficientes de Massa de ar, também conhecido como *Air Mass* (AM), cuja definição se dá para uma densidade de potência luminosa incidente de $1000 \frac{W}{m^2}$, medida padrão para testes de degradação, e também chamado de “1 sol” (PAGLIARO; PALMISANO, 2008). Este parâmetro é obtido se considerarmos uma camada de ar com espessura l_0 , e o comprimento do percurso l que a radiação do sol incidente em um ângulo θ com relação à normal da superfície da Terra. A razão é denominada AM e está representada pela equação 1 (NELSON, 2003):

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

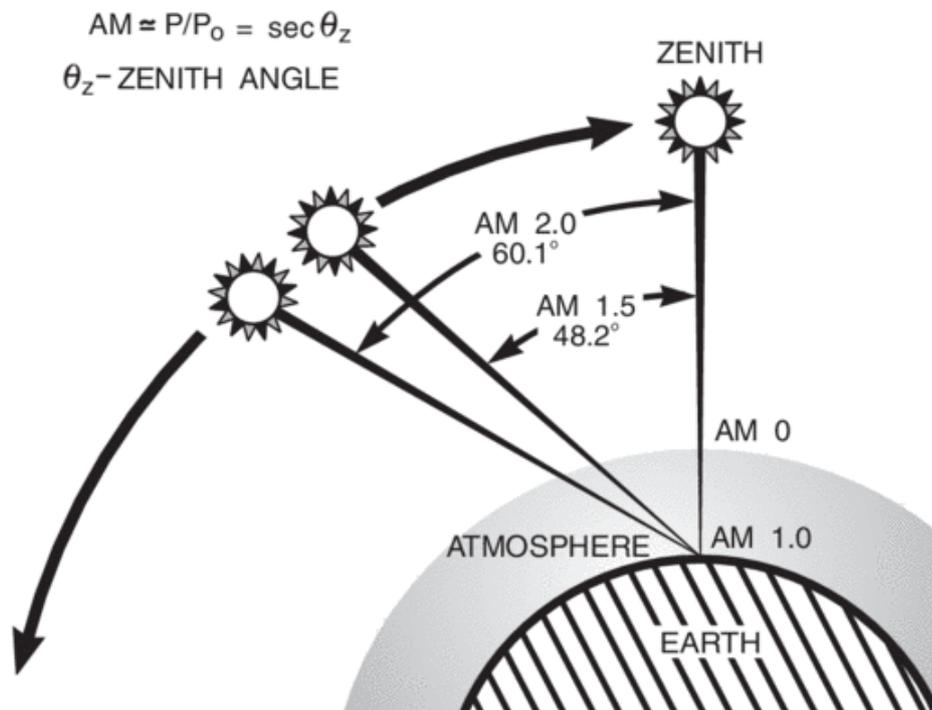
O espectro fora da atmosfera é denominado de AM 0, e aquele com incidência normal à superfície terrestre de AM 1. Quando o ângulo de incidência

corresponder a $48,2^\circ$ com relação à zênite, este é chamado de AM 1.5 e o seu cálculo pode ser aproximado pela equação 2 (NELSON, 2003).

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

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

Figura 6 – Comparação entre os coeficientes de *Air Mass*.



Fonte: (NEWPORT, 2013).

2.1 TRABALHOS ANTERIORES

2.1.1 Perovskitas Com Iodo

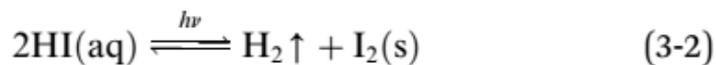
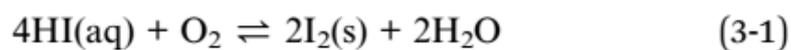
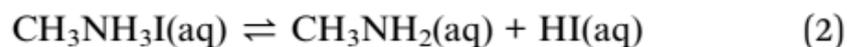
O Iodo é o halogênio mais empregado pela comunidade científica no processo de fabricação de filmes finos de perovskitas e também em dispositivos fotovoltaicos baseados nessa tecnologia. Porém, esse material apresenta uma rápida degradação de suas propriedades optoeletrônicas quando em contato com a

atmosfera ambiente. A ação combinada de luz e oxigênio atmosférico, além da umidade relativa do ar, provoca efeitos danosos e irreversíveis sobre o desempenho dos dispositivos. Há atualmente um grande volume de comunicações científicas dedicadas a esse tema. A seguir, será feito um relato de alguns dos trabalhos mais relevantes nesta área, estendendo a discussão para compostos a base de Bromo e de Cloro.

2.1.1.1 Rota De Degradação De Perovskitas Feitas Com Iodo

Niu et al. (2014) observou a degradação de filmes finos feitos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Seu estudo revelou que este tipo de perovskita é sensível a luz solar e umidade, uma vez que, de acordo com os espectros de absorção UV-Vis e os resultados de difratometria de Raios X (XRD), foram revelados comportamentos que permitiram estruturar uma rota de degradação, como exposto na figura 7.

Figura 7 – Rota de degradação do filme de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$.



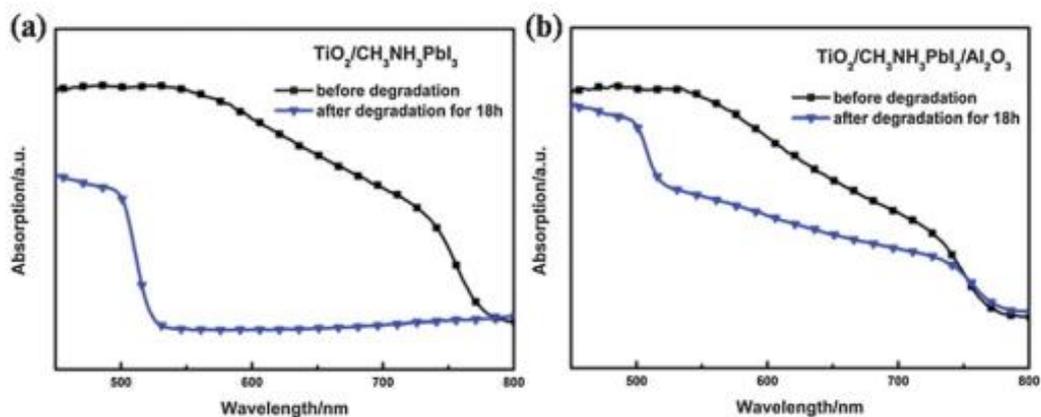
Fonte: NIU et al. (2014, p. 707).

No processo (1), na presença de H_2O a molécula $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ é decomposta em $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ na forma de solução e PbI_2 . O primeiro pode se decompor em dois outros novos produtos, CH_3NH_2 e HI , como visto pela reação (2). A partir desse processo, há duas possibilidades para que o HI possa reagir: a primeira é representada por (3-1), a qual descreve uma reação de redução, onde o produto final é I_2 e H_2O . Na reação (3-2), sob ação da luz, HI se decompõe em H_2 e I_2 . Estes dois últimos processos são produtos finais de degradação, além do resíduo de PbI_2

presente na primeira reação. Segundo o autor, durante todo o processo foi observado que a umidade é essencial para que a degradação ocorra.

Afim de prevenir e/ou retardar o processo de deterioração, foi introduzido no dispositivo o óxido de alumínio (Al_2O_3), com o pressuposto de que este material pudesse proteger os filmes finos de MAIPbI_2 sensibilizados pela luz solar e umidade, além de servir como barreira de isolamento entre as camadas de TiO_2 e a camada transportadora de buracos (HTL – *Hole Transport Layer*) para que assim retarde o processo de recombinação de elétrons. Niu et al. (2014) aferiu os espectros de absorção dos filmes finos de perovskitas com e sem Al_2O_3 , figura 8. Na figura 8 (a) não há a camada protetora do óxido de alumínio, e foi observado que após as 18 horas de irradiação sob luz solar (com intensidade de 100 mW/cm^2), praticamente toda a película de MAIPbI_2 foi deteriorada, uma vez que as bandas de absorção foram praticamente reduzidas a zero. No entanto, pela figura 8 (b), após o período de foto irradiação, as bandas de absorção dos filmes que continham Al_2O_3 permaneceram aproximadamente inalteradas, de onde constata-se que esses filmes foram mais estáveis. Particularmente, o estudo com a camada de Al_2O_3 abriu novos horizontes para o desenvolvimento de camadas protetoras de células solares com o objetivo de prolongar o tempo de vida dos dispositivos fotovoltaicos (Niu et al., 2014, p. 709).

Figura 8 – Espectros de absorção UV-Vis de degradação de filmes finos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$. (a) Filme de $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, (b) Filme de $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.



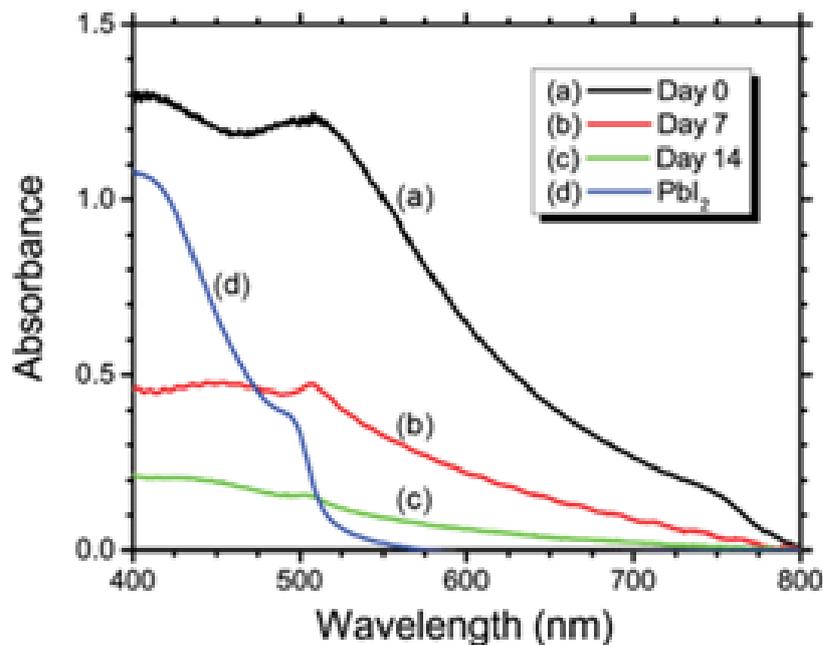
Fonte: NIU et al. (2014, p. 707).

Christians; Miranda Herrera e Kamat (2015) também propuseram que

a umidade desempenha papel importante no quesito de estabilidade dos filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Em seu trabalho foram investigadas as transformações sofridas pelos filmes de perovskitas em exposição à umidade, através da mudança da absorção óptica, morfologia, estrutura cristalina e dinâmica dos estados excitados quando o filme foi exposto a diferentes condições atmosféricas no escuro.

Para os testes de estabilidade, as amostras foram armazenadas no escuro com umidade relativa de 90% durante um período de 14 dias. Durante este intervalo de tempo, foi observado que houve uma descoloração das películas, a qual foi associada com a degradação do filme. Medidas de absorbância foram feitas com intervalos de sete dias, e por fim comparado com um filme fino puro de PbI_2 , figura 9 (A). É possível observar que houve o decréscimo da intensidade de absorbância dos filmes finos de perovskita, e ao comparar com o filme fino feito somente de PbI_2 , figura 9 (D), foi possível detectar o produto gerado da degradação do filme, uma vez que a coloração de ambos os filmes era muito semelhante. Isso também está de acordo com o trabalho de Niu et al. (2014), pois ao comparar com a figura 7, nota-se que o produto final da degradação é também PbI_2 .

Figura 9 – Absorção UV-Vis dos filmes finos de MAIPbI_2 (a) puro (b) no 7º dia (c) no 14º dia e (d) película de PbI_2 apenas.



Fonte: CHRISTIANS; MIRANDA HERRERA; KAMAT, (2015, p.1532).

2.1.2 Perovskitas Com Bromo

Os registros da literatura indicam que células de perovskita que contém Bromo são mais estáveis que aquelas baseada no Iodo. Por exemplo, Noh et al. (2013), ao misturar bromo em células de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, observou que houve uma redução na taxa de recombinação de carga, o que melhorou o tempo de vida do dispositivo. Misra et al. (2015), ao concentrar uma quantidade de 100 sóis em 60 minutos de irradiação em perovskitas a base de Iodo e Bromo, notou que para a primeira houve a decomposição do material, enquanto que para a segunda, nenhum sinal de *photobleaching* e deterioração foi observado. Segundo o autor, isso se deve ao fato de que a ligação química entre o chumbo e o bromo é mais forte do que a com Iodo, e para que haja a degradação é necessário quebrar essa ligação, o que aumenta a resistência à degradação do filme de perovskita com Bromo. Além disso, há um aumento da força de ligação entre hidrogênio e bromo devido a sua eletronegatividade ser maior, o que também pode contribuir para sua maior estabilidade.

Zheng et al. (2016) afirmou em seu trabalho que perovskitas feitas de bromo são mais resistentes à degradação por temperatura e umidade, uma vez que o autor expos filmes finos de MAIPbBr_3 em condições relativas de umidade maior que 70% por um período de 5 meses e observou que não houve nenhuma mudança morfológica.

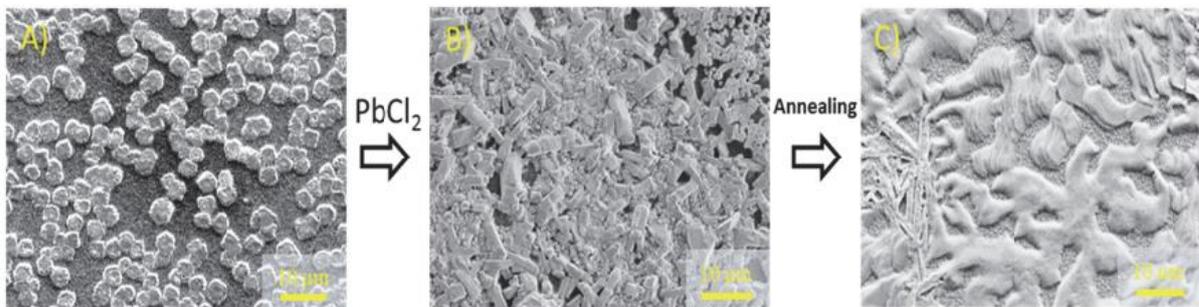
2.1.3 Perovskitas Com Cloro

Estudos de filmes de perovskita contendo cloro são bem mais escassos se comparado com compostos envolvendo Iodo e Bromo, porém alguns resultados são bastante promissores. Contudo, ainda não se sabe qual o real papel desempenhado pelo Cloro e nem o porquê de sua influência aparentemente positiva sobre o desempenho dos dispositivos opto-eletrônicos. Assim, faz-se necessário o desenvolvimento de estudos mais aprofundados em filmes finos e dispositivos baseados em perovskitas contendo cloro.

Grancini et al. (2014) investigou a relação entre as propriedades estruturais e ópticas no processo final de conversão dos filmes finos de perovskita. Foi observado que, quando o material continha uma mistura de cloro em seu processo de formação, este não estava presente na célula unitária, mas de qualquer forma havia uma melhora na cristalização. Em seu trabalho, Tidhar et al. (2014) examinou a

cristalização de materiais a base de perovskitas feitas com Iodo e Bromo. Segundo ele, com a adição de PbCl_2 nas soluções destes materiais houve um efeito notável no produto final a diminuição considerável do tamanho dos cristais do filme, o que proporcionou uma melhor cobertura superficial do substrato através do aumento da quantidade de material depositado. Por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM - *scanning electron microscope*), os autores observaram que os nanocristais de PbCl_2 atuam como sítios de nucleação durante a formação da perovskita, conforme mostrado na figura 10.

Figura 10 – Imagens de microscopia eletrônica de filmes de perovskita depositados em TiO_2 , em um escala de $10\ \mu\text{m}$. A) temperatura do substrato $70\ ^\circ\text{C}$ (1:1 MAI: PbI_2), mostrando cristais isolados. B) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (3:1 MAI: PbCl_2) depositado a uma temperatura de $20\ ^\circ\text{C}$. C) $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (3:1 MAI: PbCl_2) depositado a $70\ ^\circ\text{C}$ e com *annealing* a $120\ ^\circ\text{C}$ durante 45 min.



Fonte: TIDHAR et al. (2014, p. 6).

Colella et al. (2013) investigou as propriedades estruturais de perovskitas misturadas com cloro, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, com a intenção de verificar seu desempenho fotovoltaico. Foi observado que em baixos níveis de concentração do cloro (abaixo de 3-4%) na mistura, a energia de *gap* permaneceu inalterada, mas a mistura produziu uma melhoria no transporte de carga, o que pode estar relacionado com o bom desempenho das células solares produzidas a partir desse composto.

Antoniadou et al. (2014) fez o estudo de estabilidade nas células solares de perovskita a base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, e observou que a inserção de Cl na rede de MAIPbI_2 fornece uma estrutura mais estável e com melhor cristalinidade, melhorando assim os valores da tensão de circuito aberto e do fator de

preenchimento, conforme mostra a tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização foto-eletróquímica de células solares de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (Volts)	FF	$n\%$
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 1st day	6.94	0.52	0.45	1.64
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 4th day	4.14	0.83	0.65	2.26
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 30st day	1.58	0.89	0.67	0.94
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 1st day	18.21	0.77	0.40	5.43

Fonte: ANTONIADOU et al. (2014, p. 4)

Na tabela acima é possível observar que a eficiência da perovskita de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ melhorou quase 70% quatro dias após sua preparação, e se manteve a pelo menos 60% de seu valor inicial após 30 dias de sua preparação (segundo o autor, todos os dispositivos foram mantidos sob atmosfera ambiente durante os testes).

2.1.3.1 Rota De *Annealing*

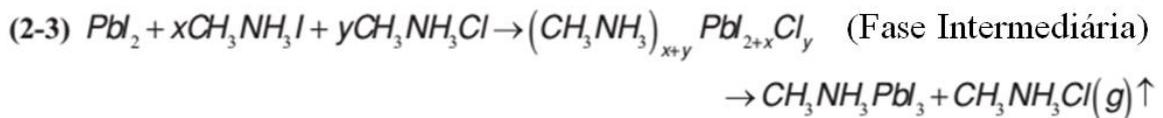
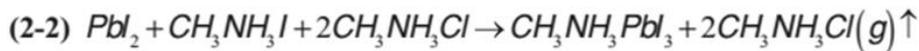
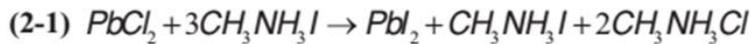
Yu et al. (2014) observou que os picos característicos de difração de raios-X são semelhantes, tanto para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ quanto para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, o que levantou a questão sobre qual a função do elemento Cl no processo de formação do filme de perovskita (YU et al., 2014, p. 7102). Buscando essa resposta, o autor realizou um estudo detalhado combinando técnicas de análise química, morfológica, estrutural e térmica para traçar as possíveis rotas de formação da perovskita, conforme mostrado na figura 11.

Figura 11 – Possíveis reações químicas envolvidas para o processo de formação de perovskita.

Reação (1):



Reação (2):



Fonte: YU et al. (2014, p. 7104).

Segundo o autor, durante o processo de formação dos filmes de perovskita, apresentado pela reação (1), podem ocorrer diversas etapas intermediárias, que estão indicadas nas reações (2-1), (2-2) e (2-3).

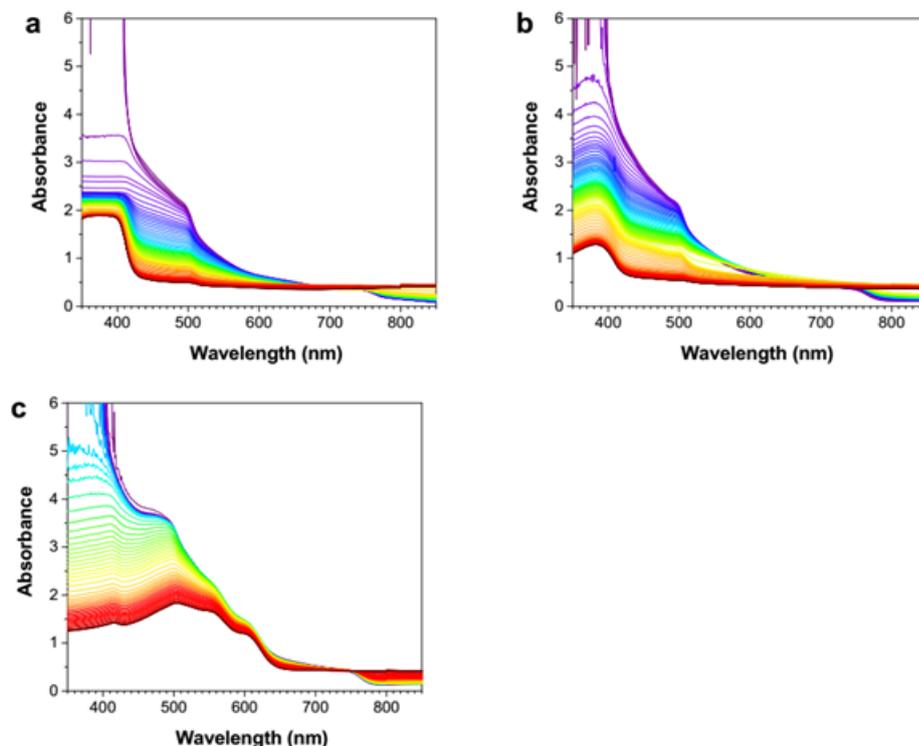
Como observado na reação (1), a quantidade de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ é três vezes maior do que PbCl_2 , então no processo (2-1) é proposto que parte de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ reage com PbCl_2 formando um produto final de PbI_2 . Foi notado que no final da conversão o filme apresentava a coloração amarelo-clara característica deste composto.

Durante o tratamento térmico (*annealing*), dois processos podem ocorrer, como proposto pela reação (2-2) e (2-3). No primeiro, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ pode reagir com PbI_2 formando como o filme de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAIPbI_2), com a pigmentação de marrom escuro, onde o excesso de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ é sublimado ou decomposto em forma gasosa contendo a mistura de cloro. No segundo, reação (2-3), é sugerido uma fase intermediária para a formação do filme. Tal fase ocorreria durante o processo de *spin-coating* ou de *annealing*, onde os cristais de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crescem e, após isso, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}$ é liberado na forma gasosa. De toda maneira, o composto final formando o filme de perovskita não conteria cloro, o que justificaria os resultados experimentais de difração de raios-X.

2.1.3.2 Rota De Degradação

YANG et al. (2015) investigou os processos de degradação de perovskitas controlando a umidade relativa do ambiente e fazendo medidas de absorção *in situ*. Através dos difratogramas de raios-X, observaram fenômenos que levaram a questões relativas a estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos, bem como elementos capazes de evitar a degradação (YANG et al., 2015, p. 1955). Estes autores expuseram filmes finos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ recobertos com camadas transportadoras de buracos (Spiro-OMeTAD, Poli (triarilamina) – PTAA e também Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) – P3HT) a uma umidade relativa próxima de 100% e acompanharam a evolução da degradação em função do tempo. Os resultados estão contidos na figura 12.

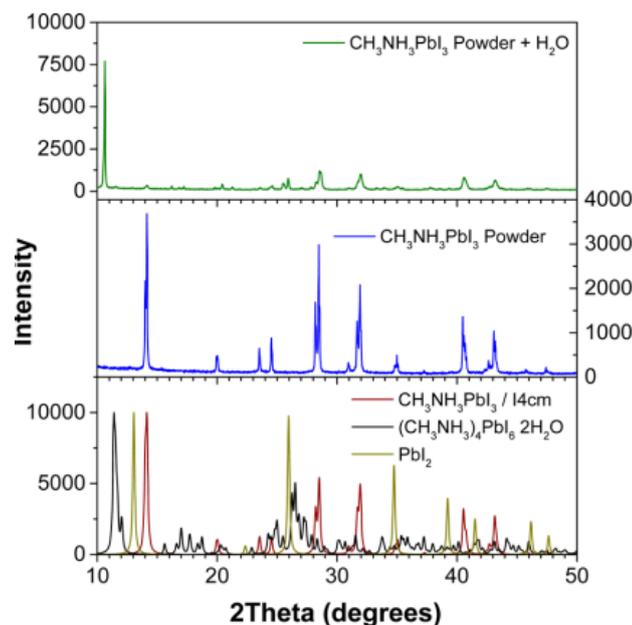
Figura 12 – Espectros UV-Vis, adquiridos a intervalos de 15 minutos, de filmes $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{HTL}$ exposto a uma umidade relativa de $98 \pm 2\%$. (a) Spiro-OMeTAD, (b) PTAA e (c) P3HT.



Fonte: YANG et al. (2015, p. S5).

Segundo os autores, a presença da camada de Spiro-OMeTAD parece acelerar o processo de degradação do filme, enquanto que PTAA e P3HT agem como barreiras de proteção à umidade, uma vez que o tempo de meia-vida para o primeiro foi de $\tau_{1/2} = 1 h$ enquanto que para o PTAA $\tau_{1/2} = 7 h$ e para o P3HT de $\tau_{1/2} = 25 h$ (YANG et al., 2015, p. 1957). Isso leva à conclusão de que a camada de P3HT retarda a permeação de água através do polímero, ou seja, o material é semipermeável à água, enquanto que os materiais Spiro-OMeTAD e PTAA não seriam viáveis como barreira para a umidade, pois conforme ocorre a inserção do vapor de água, há reação com o filme de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ e este pode vir a degradar. No entanto, para analisar a decomposição destas películas, e assim rastrear uma possível cinética de degradação, foram feitas análises de difração de raios-X para identificar quais eram os produtos gerados após a decomposição do filme de perovskita. Os difratogramas são mostrados na figura 13 (YANG et al., 2015, p. 1958-1959).

Figura 13 – Difração dos Raios X em pó para amostra de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, linha em azul amostra não hidratada, linha verde após a hidratação. Padrões de pó para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ linha em vermelha, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ linha em preto e PbI_2 em amarelo para comparação.



Fonte: YANG et al. (2015, p. 1960).

Yang et al. (2015) apontou que o padrão de difração de raios-X do pó de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (linha vermelha no gráfico acima) não apresentava PbI_2 em sua composição. Ao invés disso, a amostra continha uma mistura de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mais uma pequena parte residual da sua própria composição, ou seja, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Logo, foi assumido que, além de vapor de água, há adsorção de água líquida pelo pó. Além disso, a fase hidratada se mostrou instável em atmosfera ambiente, e foi verificado que após um longo período a amostra voltava a ser $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Com isso, foi possível propor uma rota de degradação, de acordo com a equação 3, levando em conta a umidade, uma vez que não há resíduos voláteis expelidos na reação (YANG et al., 2015, p. 1960-1961):



Desta forma, concluiu-se que camadas HTL influenciam na questão da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, assim como na própria estabilidade do filme fino de perovskita (YANG et al., 2015, p. 1961). Por fim, a umidade exerce influência de diversas formas, tanto no processo de fabricação quanto sobre a durabilidade do dispositivo.

Hu et al. (2015) realizou um estudo da interação de perovskitas a base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ com diferentes valores de umidade relativa. A pesquisa teve como objetivo verificar a influência da umidade desde o processo de fabricação até os testes de estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos. Para Hu et al. (2015), os resultados de Yang et al. (2015) e de Leguy et al. (2015) são contraditórios, uma vez que para o primeiro autor, o estudo de degradação mostrou que há formação $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o que poderia ser o precursor do processo de degradação para filmes feitos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, enquanto que para o segundo autor a hidratação em tempos de exposição mais longos do mesmo material leva à formação reversível de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Assim, Hu et al. (2015) buscou demonstrar que medidas de resistência elétrica dos dispositivos em função do tempo, acompanhadas de medidas de difração de Raios X fornecendo a evolução da morfologia e fase do composto, é um método efetivo para investigar como os filmes finos de perovskitas reagem na presença de umidade (HU et al., 2015, p. 25113-25114). Ele verificou que, dependendo da duração do tempo de exposição à umidade, a mudança na resistência

elétrica do filme de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ tornou-se irreversível devido à formação do produto PbI_2 (HU et al., 2015, p. 25118), o que está coerente com os outros resultados da literatura relatados acima. Os autores também chamaram a atenção para o impacto da umidade sobre a estabilidade térmica dos filmes de perovskita submetidos a altas temperaturas.

2.2 MATERIAIS PARA *LUMINESCENCE DOWN-SHIFTING*

Materiais fluorescentes que usam o efeito *luminescent down-shifting* (LDS) têm sido amplamente usados em dispositivos fotovoltaicos a fim de melhorar sua eficiência quântica (QE), ou seja, é uma maneira de aumentar a eficiência com que o dispositivo converte a luz incidente em energia elétrica em um determinado comprimento de onda. Estes materiais têm a capacidade de absorver fótons com comprimentos de onda onde os dispositivos fotovoltaicos respondem fracamente, principalmente para a região onde $\lambda < 400 \text{ nm}$, e reemitem fótons com maiores comprimentos de onda, em que o espectro de resposta elétrica do dispositivo é maior, segundo os autores Klampaftis et al. (2009) e Rothemund (2014).

O material utilizado na camada LDS deve satisfazer requisitos específicos, a fim de maximizar os benefícios de sua aplicação, como por exemplo, alto coeficiente de absorção, principalmente na região onde a eficiência quântica externa (EQE) da célula é baixa, uma estreita banda de emissão coincidente com a EQE da célula e, também, ser de baixo custo.

Dentre as características citadas acima, (ALONSO-ÁLVAREZ; ROSS; RICHARDS, 2012) descrevem uma maneira de avaliar teoricamente a eficácia desses materiais na melhoria dos parâmetros elétricos de células solares. Por exemplo, a *photoluminescence quantum yield* (PLQY) é o fator que representa a fração de fótons absorvida pelo material luminescente e que são reemitidos em maiores comprimentos de onda; portanto, se todos os fótons absorvidos forem reemitidos, a PLQY será igual a 1. No entanto, caso esse valor seja menor que 1, significa que pode haver processos não-radiativos que competem com tal fenômeno, o que pode inviabilizar a utilização do material para o efeito LDS (ALONSO-ÁLVAREZ; ROSS; RICHARDS, 2012, p. 10).

Outro parâmetro importante é a sobreposição radiativa, que é a região onde os espectros de absorção e emissão se sobrepõem. Para um material luminescente ideal, ambos os espectros devem estar bem separados e definidos.

Regiões onde há essa sobreposição podem ocasionar processos de reabsorção, ou seja, há uma diminuição na PLQY; ou ainda o fóton que é emitido pode sofrer reflexão interna total e ser ejetado pela superfície, gerando o efeito denominado “*escape cone loss*” (ALONSO-ÁLVAREZ; ROSS; RICHARDS, 2012, p. 10).

Um fator adicional que pode indicar que o material não será um bom candidato para o efeito LDS é a absorção parasítica. Este fator diz respeito à sobreposição da região da absorção do material luminescente com a curva de eficiência (EQE) da célula solar: se essa sobreposição é grande, ou se o máximo de absorção do material coincide com a região de máximo EQE da célula, ocorrerão as mesmas perdas como citado para o fenômeno de sobreposição radiativa (ALONSO-ÁLVAREZ; ROSS; RICHARDS, 2012, p. 10).

Por fim, para verificar se o LDS mostrará um bom desempenho é necessário comparar os espectros de absorção e emissão do material com a curva de eficiência quântica externa (EQE) do dispositivo. O primeiro deve estar em uma região onde a absorção óptica da célula seja desprezível, e o segundo em uma faixa onde a emissão do LDS coincida com a região de máxima EQE do dispositivo. Assim, mais fótons poderão ser coletados e aproveitados pela camada ativa da célula, aumentando a geração de foto corrente e, por conseguinte, sua eficiência (ALONSO-ÁLVAREZ; ROSS; RICHARDS, 2012, p. 10).

Pode-se concluir que, para uma célula fotovoltaica tirar proveito do efeito LDS, o material luminescente deve ter como característica um valor de PLQY o mais próximo possível da unidade, apresentar um espectro de absorção óptica fora da região de EQE da célula, e ao mesmo tempo ter sua emissão próxima ao máximo do EQE da célula. Com isso, os fenômenos de sobreposição radiativa e absorção parasítica serão minimizados, e o dispositivo poderá ter um ganho em termos de eficiência de conversão.

Vários materiais têm sido investigados como LDS, e eles podem ser separados nas seguintes categorias: *quantum dots*, corantes orgânicos e terras raras, como reportado por (ALONSO-ÁLVAREZ; ROSS; RICHARDS, 2012, p.10). Particularmente, materiais poliméricos como os corantes orgânicos, além de serem de fácil processamento, apresentam resistência a umidade e ao calor, resistência mecânica elevada, alto coeficiente de absorção e relativamente alta PLQY, além de serem de fácil processamento (RICHARD; SHALAV, 2005; SEYBOLD; WAGENBLAST, 1989; SPIELER, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e os métodos aplicados para a análise de fotodegradação do filme de estudo, o MAIPbCl₂.

3.1 MATERIAIS

Iodeto de Metilamonio – MAI (código 14965-49-2) foi adquirido da Lumtec (Taiwan), assim como Cloreto de Chumbo II – PbCl₂ (código 7758-95-4). Já os solventes, Dimetil sulfóxido – DMSO (código 67-68-5) e Isopropanol – IPA (código 67-63-0), foram ambos adquiridos da Sigma Aldrich (EUA).

O filtro UV foi adquirido pela empresa Solaronix (Suíça). Este filtro é um filme adesivo e fornece uma maneira conveniente de minimizar a penetração de luz UV em células solares. Tal material pode bloquear cerca de 99,5% da radiação UV recebida enquanto preservando uma alta transmissão de luz em todo o espectro visível.

Filtro Passa Banda foi adquirido pela empresa Thorlabs (código FGB25S). Sua transmissão é de quase 90% entre os comprimentos de onda de 200 a 500 nm, e maior que 60 % entre 700 a 1100 nm, sendo praticamente nula na região entre 500 e 700 nm.

O material de LDS usado neste trabalho, *Kremer Blue*, foi preparado em mistura com PMMA, poli (metacrilato de metilo), dissolvido em anisol (#495 A8) fornecido por Microchem, a uma concentração de 8% em massa. A mistura foi então deixada durante a noite em um agitador magnético, aquecido a uma temperatura de 60 °C.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Procedimentos para Limpeza dos Substratos

Os substratos usados para a deposição dos filmes foram lâminas de vidro. Estes foram limpos com água deionizada, acetona e álcool isopropílico (IPA), 5 minutos cada, em ultrassom e secados com fluxo de nitrogênio. Em seguida as lâminas foram colocadas em um plasma de oxigênio, da marca *Diener Eletronics*,

durante 5 minutos. Os filmes foram depositados na *glovebox* (*Glovebox Technologies Ltd.*), que proporcionou concentrações de H_2O e O_2 menores que 0,1 partes por milhão.

3.2.2 Procedimentos para Produção dos Filmes de MAIPbCl_2

Foram preparadas duas blendas com seus respectivos solventes: a primeira feita de MAI:IPA, dissolvida numa proporção de 30 mg/ml, agitada termicamente a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente 15 minutos, a fim de garantir que não houvessem mais resíduos sólidos na solução. A segunda, PbCl_2 :DMSO, em uma proporção de 300 mg/ml, foi agitada termicamente a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos de modo que toda a solução ficasse dissolvida.

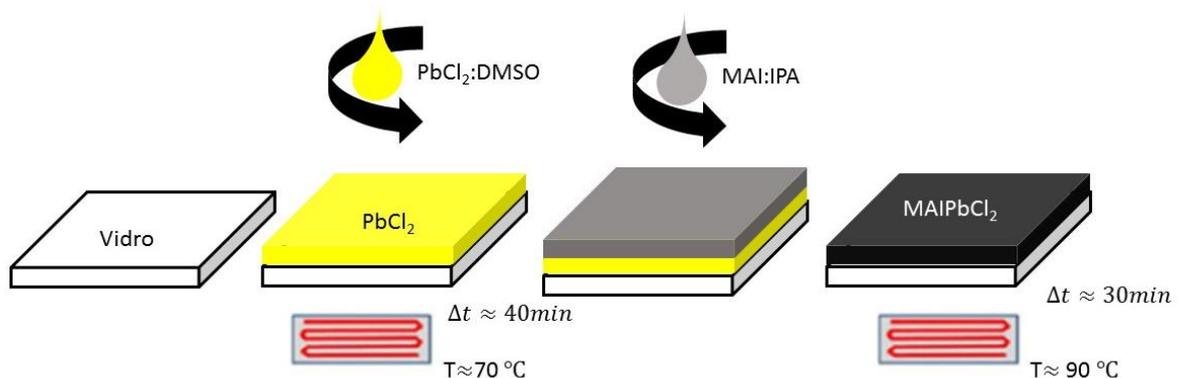
Para a deposição de PbCl_2 :DMSO sobre os substratos, a solução foi, primeiramente, colocada sobre uma superfície pré-aquecida a $70\text{ }^\circ\text{C}$ e agitada magneticamente, para manter a solução livre de resquícios sólidos.

3.3 TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO

3.3.1 Deposição Sequencial

A figura 14 descreve a técnica de deposição sequencial, também conhecida como *two-step deposition*, que foi utilizada neste trabalho.

Figura 14 – Técnica de deposição sequencial.



Fonte: o próprio autor.

Este procedimento consiste em depositar os produtos separadamente. Primeiramente foi feita a deposição de PbCl_2 :DMSO por *spin coating*, nas seguintes condições: 6000 rpm à uma aceleração de $2500 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1}$ por 40 segundos. Após isso, os substratos foram colocados em descanso por aproximadamente 40 minutos a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para garantir que o solvente evaporasse. Na segunda etapa, a deposição da solução MAI:IPA foi realizada por *spin coating* nas seguintes circunstâncias: 600 rpm com aceleração de $2500 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1}$ por 30 segundos. A amostra, em seguida, foi levada a *hotplate* a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente 30 minutos, em que observou-se o pigmento sobre o substrato tornar-se marrom escuro, o que indica a difusão entre os solutos, resultando numa proporção de MAI: PbCl_2 , 3:1 respectivamente. Após o *annealing* a amostra se encontra preparada para ser, ou não, encapsulada.

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

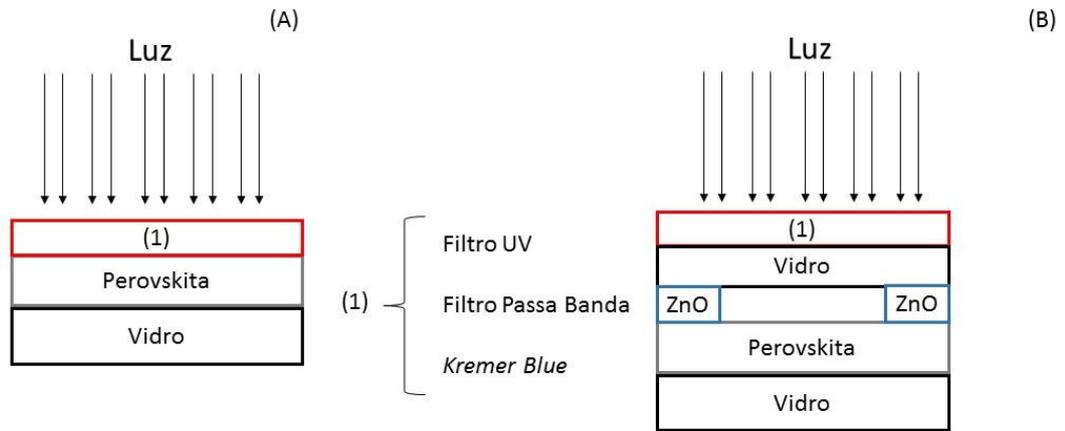
3.3.2 Procedimento para Deposição do Material de LDS

Kremer Blue disperso em PMMA foi depositado pela técnica de *spin-coating*, nas seguintes condições: 600 rpm à uma aceleração de $1000 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 10 segundos e feito o *annealing* por 15 minutos a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Os filmes foram depositados sobre substratos de sílica fundida (Spectrosil®) fornecidos por UQG Optics Ltd., Cambridge, UK. Este vidro tem 92% de transmissão de 300 nm a 2000 nm.

3.3.3 Encapsulação

A encapsulação está representada no diagrama da figura 15.

Figura 15 – Configuração para a encapsulação. (A) amostra não encapsulada, (B) amostra encapsulada.



Fonte: o próprio autor.

Na parte (A) é mostrado o filme não encapsulado, onde, após a deposição da perovskita, são colocados sobre o filme os filtros UV, Passa Banda e a camada com o material luminescente Kremer Blue, respectivamente. Já em (B), amostra encapsulada, os filtros são posicionados sobre o filme de Perovskita como citado anteriormente, porém entre eles é colocado uma lamínula de vidro que contém em suas bordas uma pasta de óxido de zinco (ZnO), cuja finalidade é conduzir calor. Isso garante que toda a encapsulação estará à uma temperatura de 60 °C.

3.4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

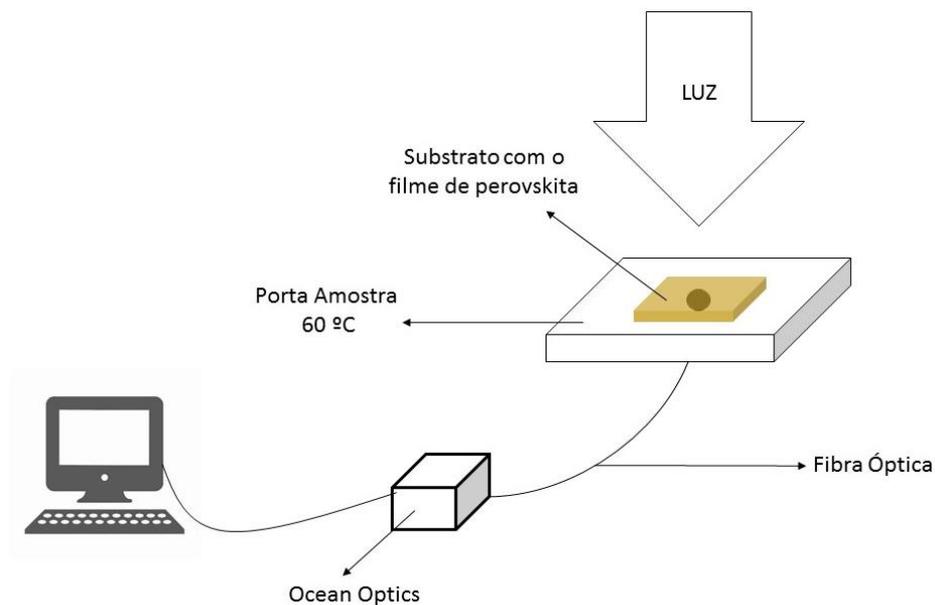
3.4.1 Absorbância

As medidas de absorbância UV-Vis foram realizadas com o espectrômetro USB-4000 da *Ocean Optics*, usando como fonte um simulador solar da Newport cuja intensidade é de $100 \frac{mW}{cm^2}$, com o padrão AM 1.5 G. As medidas foram realizadas em temperatura de 60 °C e pressão ambiente, seguindo o protocolo ISOS-L2, de acordo com REESE et al., 2011. Esse protocolo foi estabelecido com base no consenso alcançado pela série de conferências internacionais sobre estabilidade de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (ISOS). Tal procedimento é realizado para testar

dispositivos e módulos de células solares em relação à sua estabilidade e tempo de vida.

Para os testes de estabilidade, os filmes foram submetidos à exposição da radiação do simulador solar, e medidas de absorção foram feitas a cada 10 minutos. A montagem experimental está diagramada na figura 16.

Figura 16 – Diagrama experimental da técnica de absorção.



Fonte: o próprio autor.

3.4.2 Eficiência Quântica Externa - EQE

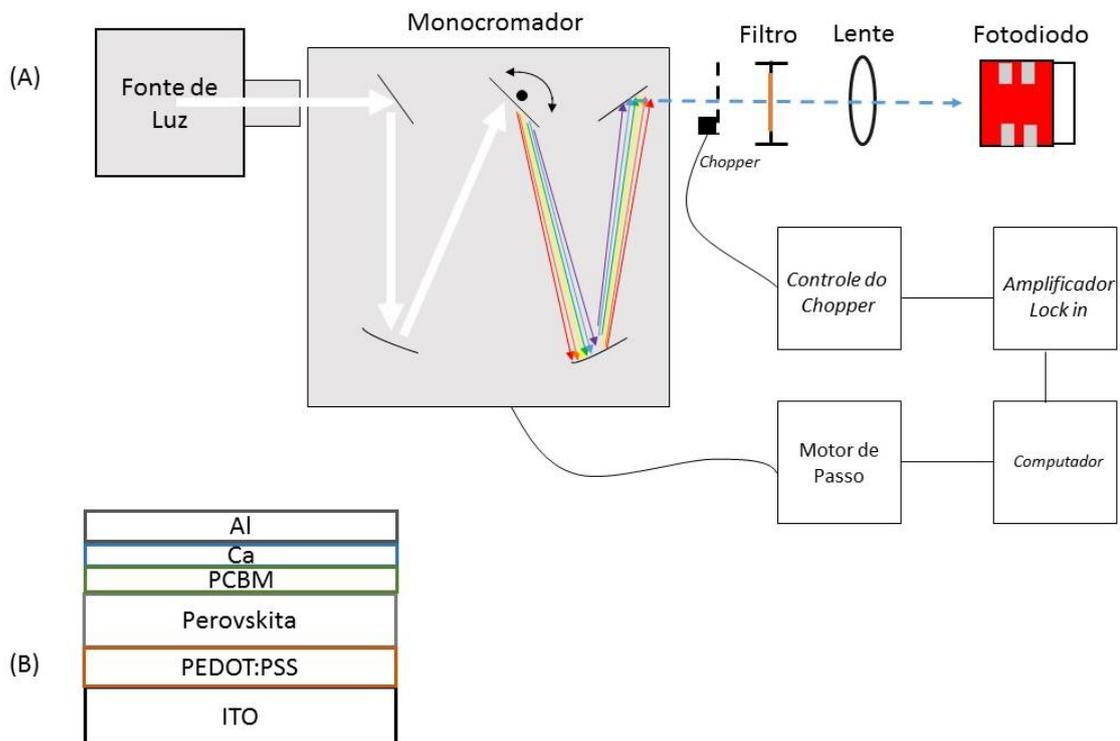
Eficiência quântica externa é definida como a razão entre os números de portadores de cargas geradas no dispositivo pelo número total de fótons incidentes em um dado comprimento de onda, de acordo com a equação 4 (KREBS, 2012). Uma célula solar ideal demonstraria 100% de EQE, ou seja, todos os fótons incidentes na amostra seriam convertidos em corrente elétrica, o que efetivamente não ocorre porquê sempre haverá perdas, como por exemplo reflexão, recombinação de portadores, e/ou por degradação da camada ativa.

$$EQE = \frac{\text{número de cargas geradas}}{\text{número de fótons incidentes}} \quad (4)$$

O princípio da medição da EQE consiste em iluminar a amostra com uma luz monocromática e medir a corrente elétrica do dispositivo. Varia-se a frequência da luz, e então toda a curva de corrente elétrica foto gerada em função do comprimento de onda pode ser estabelecida. A área sob a curva irá então representar o número total de portadores criados pelo dispositivo sob iluminação de luz branca de espectro completo. Em outras palavras, a integração da curva dará a densidade de corrente elétrica.

A configuração experimental para medidas da EQE, assim como a estrutura da célula de perovskita, estão ilustradas na figura 17.

Figura 17 – (A) Diagrama experimental da técnica de EQE. (B) Célula solar a base de perovskita.



Fonte: o próprio autor.

A figura 17 (A) mostra o diagrama experimental para medidas da eficiência quântica externa. Tal montagem consiste em uma fonte de luz composta por uma lâmpada de tungstênio-halogênio acoplada a um monocromador. A luz

proveniente da fonte passa por uma rede de difração, a qual realiza a seleção de um determinado comprimento de onda. Na saída de luz do monocromador há um *chopper* óptico, cuja finalidade é interromper o feixe de luz periodicamente e desta forma é possível modular a intensidade do feixe de luz antes de ser focalizada sobre a superfície da amostra. O *chopper* foi sincronizado com um amplificador *lock in* para melhorar a relação de sinal/ruído da fotocorrente medida.

Inicialmente, é utilizado um fotodiodo para a medida da intensidade luminosa, relacionada com o número de fótons incidentes, em função do comprimento de onda da luz. Em seguida, substitui-se o componente pela célula fotovoltaica, onde é feita a medida da foto-corrente gerada em função do comprimento de onda. Por fim, é calculada a eficiência pela razão entre as duas medidas, em termos do comprimento de onda da luz incidente.

3.4.3 Fabricação e Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos

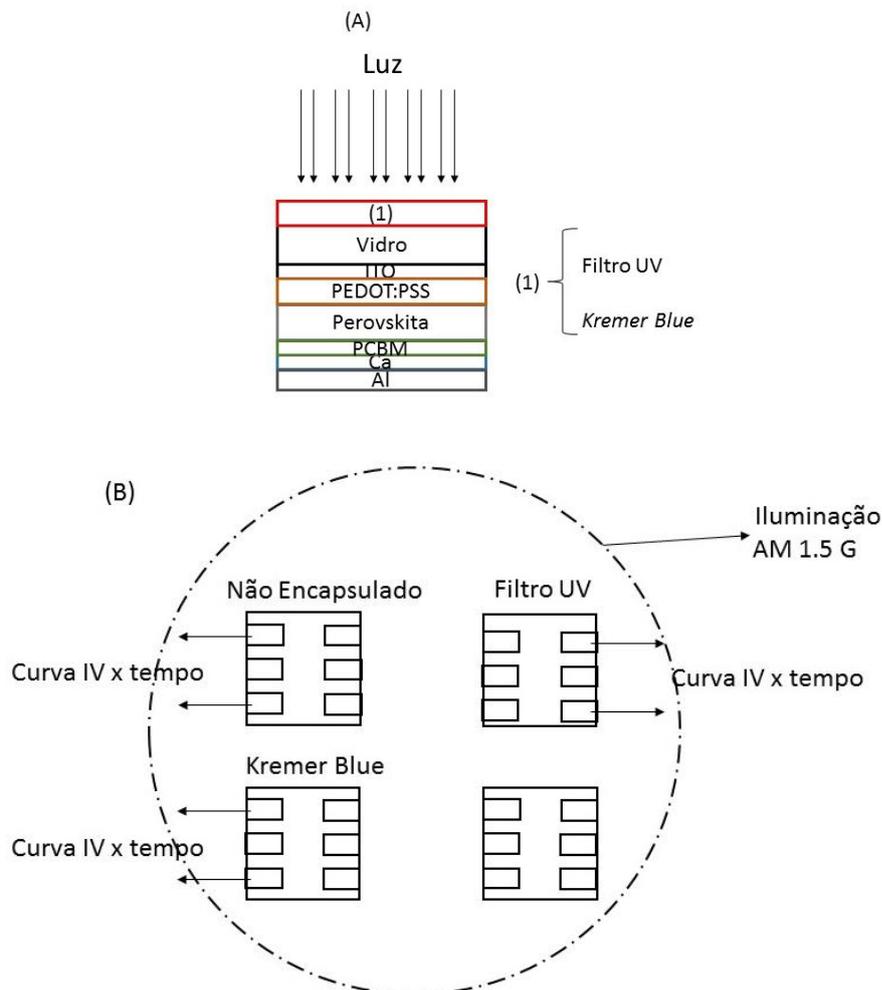
Os dispositivos a base de perovskitas foram preparados em lâminas de vidro de óxido de estanho-índio (ITO) pré-padronizado, com uma resistividade de superfície de 16Ω por quadrado. Os substratos foram limpos utilizando água desionizada, acetona e álcool isopropílico (IPA), 5 min cada em ultrassons, e secos com fluxo de nitrogênio. As lâminas foram então colocadas num plasma de oxigênio durante 5 min. Sobre o substrato foi depositada uma camada de óxido de zinco (ZnO) por centrifugação (no ar) a 2000 rpm durante 60 s, e então mantida a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante uma hora numa placa de aquecimento para remover qualquer solvente residual.

Os dispositivos foram fabricados em uma *glovebox*, que manteve concentrações de H_2O e O_2 para tipicamente menos de 0,1 parte por milhão. PEDOT:PSS (Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) -poli (estirenosulfonato)), adquirida pela empresa Sigma Aldrich (código 655201) foi depositado por *spin-coating* a uma concentração de 4% em água. Essa camada funciona com transportador de buracos. Em seguida, foi depositada a camada ativa de perovskita, seguindo o mesmo procedimento descrito acima. Uma camada de PCBM dissolvido em clorobenzeno, que serve como transportadora de elétrons foi depositada por *spin-coating* a uma concentração de 50 mg/ml a uma rotação de 1500 rpm durante 4 segundos, após isso, é feita uma segunda deposição a 500 rpm por 35 segundos, ambos a uma aceleração $500 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1}$. Por fim, foi feito o *annealing* a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os eletrodos, fornecidos pela K-Tech Ltd, UK, foram depositados por evaporação térmica, consistindo de 10nm de cálcio e 150 nm de alumínio (Al). Um esquema do dispositivo é mostrado na figura 18 (A), onde também são indicados os filtros utilizados.

Para testes de estabilidade, os dispositivos foram mantidos em circuito aberto entre as medições das curvas I-V, e estas foram adquiridas a cada 10 min, usando irradiação com simulador solar classe ABB da Newport, com intensidade de 100 mW.cm^{-2} (AM1.5 G). A figura 18 (B) demonstra o diagrama experimental da técnica utilizada.

Figura 18 – (A) Dispositivo fotovoltaico a base de perovskita. (B) Diagrama experimental mostrando os dispositivos sob iluminação de 100 mW/cm^2 do simulador solar AM 1.5 G. A cada 10 minutos de fotoirradiação, era adquirida uma curva IxV de cada dispositivo.



Fonte: o próprio autor.

3.4.4 Estado de Degradação da Absorção – *Absorption Degradation State*

Para quantificar e avaliar a degradação das propriedades de absorção óptica dos filmes de perovskita, foi feito o cálculo do estado de degradação da absorção, do inglês *Absorption Degradation State* (ADS), como proposto por (MISRA et al., 2015). Para isso, foi monitorado os números de fótons absorvidos N_{Total}^t pelo filme em função do tempo de exposição. Para cada comprimento de onda entre 400 nm e 900 nm, a porcentagem de fótons absorvidos foi tomada a partir das medidas de absorbância, e multiplicada pelo número de fótons incidentes. O resultado então foi somado ao longo de deste intervalo de comprimentos de onda, proporcionando assim o número total de fótons solares absorvidos, através do emprego da equação 5.

$$N_{Total}^t = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} N_0(\lambda)(1 - 10^{-A_t(\lambda)}) \quad (5)$$

Nesta equação, N_{Total}^t representa o número de fótons que chega até a amostra em um determinado tempo t ; $N_0(\lambda)$ é o fluxo de fótons incidentes no comprimento de onda λ ; e $A_t(\lambda)$ é a medida da absorbância em função do comprimento de onda λ , em um determinado tempo t . Os índices na somatória λ_1 e λ_2 representam o intervalo das medidas, que no caso foram escolhidos como 400 nm a 900 nm, respectivamente. Através da equação 5, é possível obter a medida de ADS em relação ao tempo de irradiação das amostras, através do acompanhamento da variação de sua absorbância.

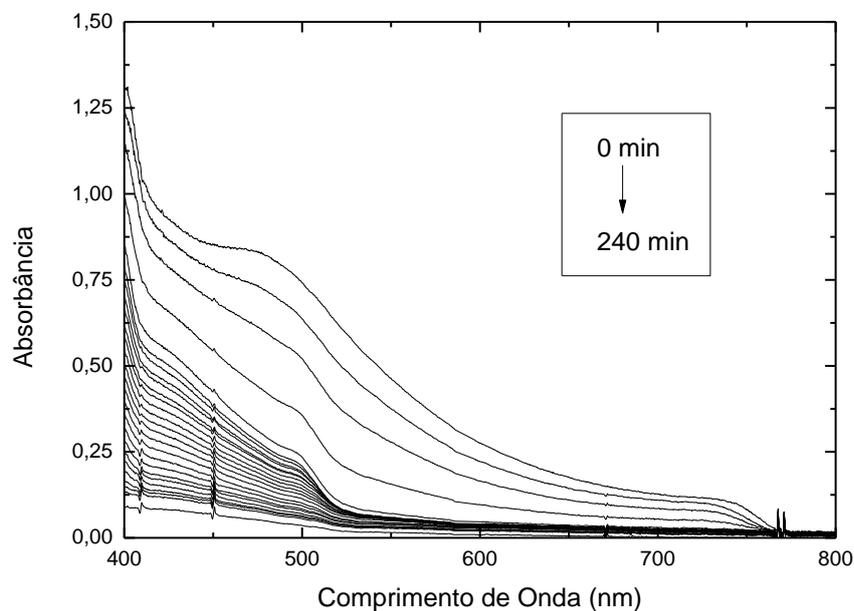
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através das técnicas citadas no capítulo anterior, bem como uma discussão a respeito desses resultados, visando à investigação dos processos que levam à fotodegradação dos filmes de MAIPbCl₂, e à elaboração de métodos para mitigar seus efeitos sobre as propriedades óticas destes filmes.

4.1 ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS PARA FILME NÃO ENCAPSULADO

A figura 19 apresenta a variação do espectro de absorbância da amostra de MAIPbCl₂ não encapsulada ao longo de 240 minutos de irradiação, durante o qual o filme foi mantido a uma temperatura de 60 °C.

Figura 19 – Evolução da absorbância do filme de MAIPbCl₂ não encapsulado durante 240 minutos de irradiação a uma temperatura de 60 °C.



Fonte: o próprio autor.

Ao avaliar as mudanças estruturais nas células de perovskita dopada com cloro durante o processo de *annealing*, Nenon et al. (2016), observou que

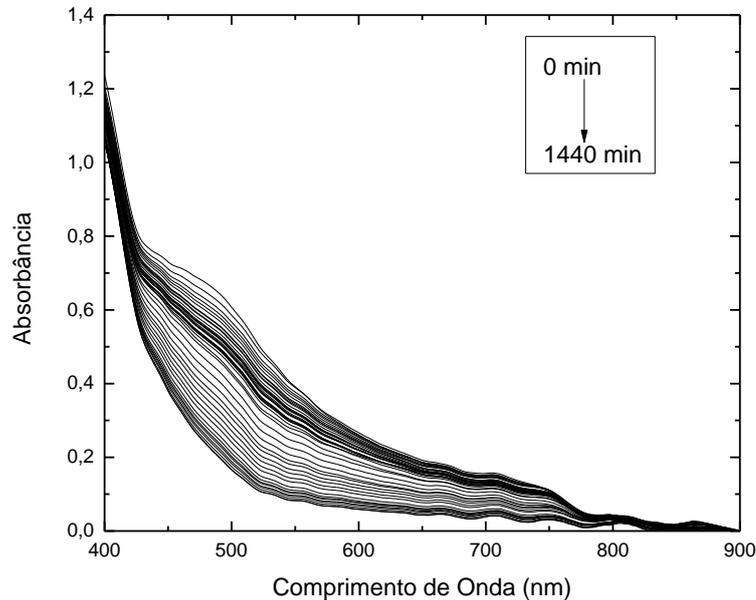
próximo a temperatura de 100 °C há uma perda gradual de MAI e MAI, ou seja, degradação pelo efeito da temperatura, e concluiu que tal perda de massa é acelerada quando se eleva a temperatura para 180 °C. Sendo assim, não serão levados em conta os efeitos de degradação térmica na avaliação do conjunto de dados deste trabalho, uma vez que as amostras foram mantidas a 60 °C durante todo o processo de irradiação.

Em relação aos dados apresentados na figura 18, o comportamento é equivalente ao encontrado em outras publicações científicas, como em Misra et al. (2015), uma vez que a degradação ocorre sob a influência de luz e oxigênio. Verificase que a intensidade de todas as bandas de absorção do filme de MAIPbCl₂ decaem com o decorrer do tempo. Assim, com o intuito de estender o seu tempo de vida, foi feito uma encapsulação dos filmes de MAIPbCl₂, cuja intenção é impedir o contato da amostra com o oxigênio atmosférico e a umidade do ar, e com isso tentar inibir o processo de degradação.

4.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS PARA FILME ENCAPSULADO

A figura 20 apresenta a evolução da curva de absorbância para o filme de MAIPbCl₂ encapsulado, ao longo de 24 horas de irradiação.

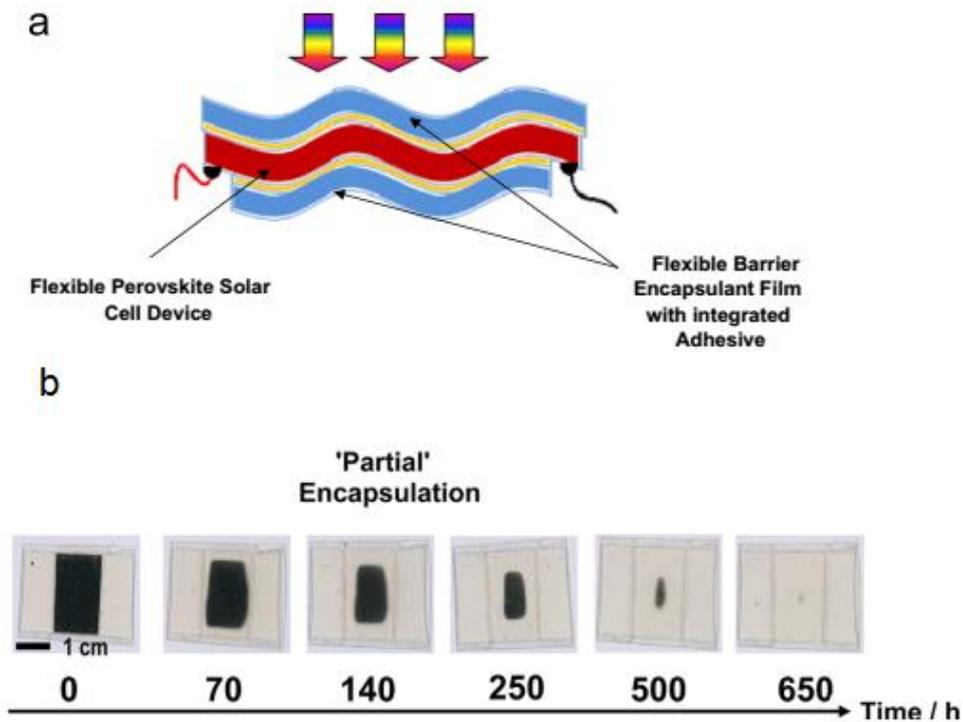
Figura 20 – Variação da absorbância do filme de MAIPbCl₂ encapsulado durante 1440 minutos de irradiação a uma temperatura de 60 °C.



Fonte: o próprio autor.

Weerasinghe et al. (2015) investigou em seu trabalho a aplicação de materiais flexíveis para serem usados na encapsulação de dispositivos fotovoltaicos. Tais barreiras tem como finalidade inibir o ingresso de umidade e oxigênio, e prolongar o tempo de vida útil do dispositivo fotovoltaico. Segundo o autor, o tempo de vida útil dos dispositivos foi aumentado consideravelmente, aproximadamente 500 horas sob condições ambientais, através da encapsulação representada na figura 21 (A). Além do mais, filmes finos de cálcio metálico foram depositados nos substratos afim de identificar os possíveis caminhos de entrada do oxigênio/umidade nos sistemas encapsulados, figura 21 (B) (WEERASINGHE et al., 2015, p. 119).

Figura 21 – (A) Representação esquemática da encapsulação proposto por Weerasinghe et al. (2015); (B) Fotografias de transmissão óptica que mostram a perda de película de Ca (parte escura) “parcialmente encapsulada” em função do tempo de armazenamento em condições ambientais.



Fonte: Weerasinghe et al. (2015, p. 120/122).

Weerasinghe et al. (2015) observou que, para dispositivos não encapsulados submetidos à temperatura e umidade ambiente sob exposição luminosa de AM 1.5 G, o tempo de vida se reduziu a 100 horas, após isso sua eficácia tornava-se desprezível. Ao fazer a encapsulação, como mostra a figura 21 (A), notou que a capacidade de conversão de energia da célula, após 400 horas de operação, ainda apresentava 80% do seu valor; porém, a partir desse ponto houve um rápido decréscimo, o qual foi atribuído ao ingresso de umidade e oxigênio pelas laterais do dispositivo, figura 21 (B) (WEERASINGHE et al., 2015, p. 120-121). Essa queda da eficácia está relacionada com a combinação de oxigênio, umidade e luz, o que levou à degradação das propriedades elétricas da célula fotovoltaica.

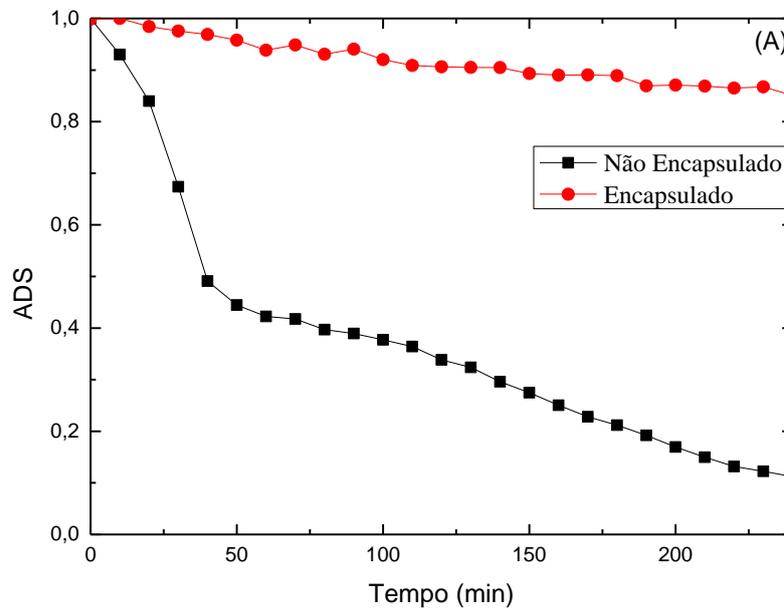
A encapsulação feita no presente trabalho é semelhante ao empregado por Weerasinghe et al. (2015), então, é possível que a queda da intensidade do espectro de absorção apresentado na figura 20 seja devido a esta

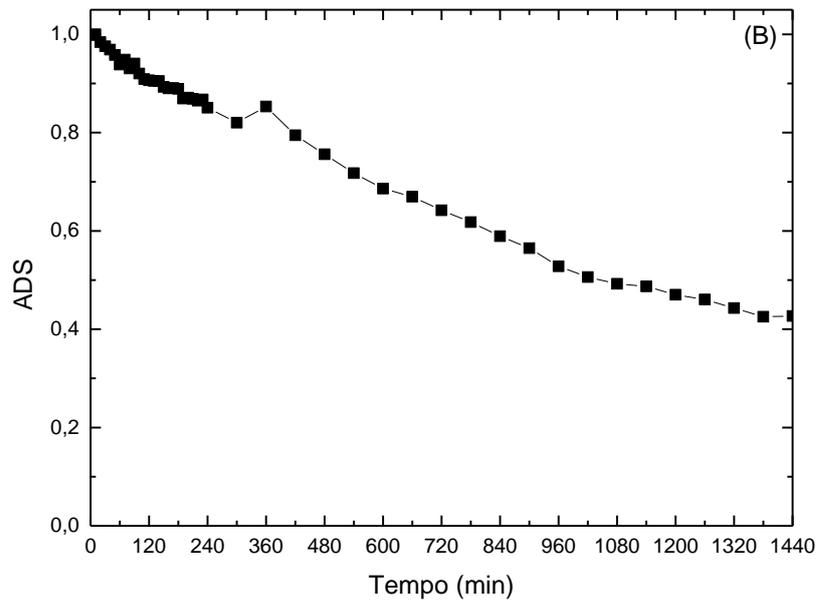
inserção de oxigênio e umidade pelas laterais do filme.

4.3 AVALIAÇÃO DO ESTADO DE DEGRADAÇÃO DA ABSORÇÃO

A figura 22 apresenta a comparação entre o ADS das amostras não encapsulada e encapsulada em função do tempo de irradiação.

Figura 22 – Variação do ADS em função do tempo para: (A) comparação entre a amostra não encapsulada e a encapsulada durante 240 minutos de irradiação; (B) amostra encapsulada durante 1440 minutos de irradiação.





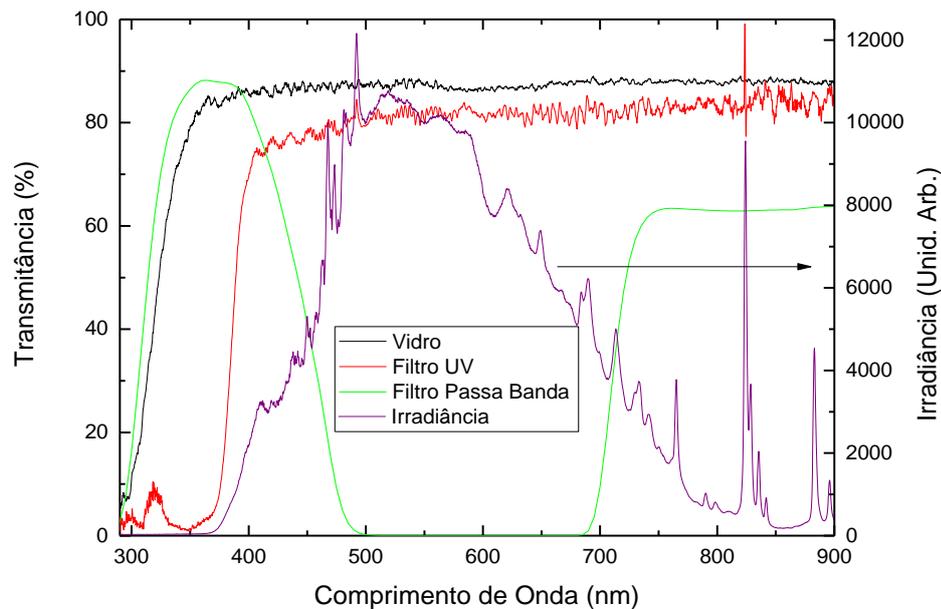
Fonte: o próprio autor.

Observa-se que, para a amostra não encapsulada, figura 22 (A), a intensidade se reduziu drasticamente durante as 4 primeiras horas de exposição à luz. No entanto, quando encapsulado, o efeito da degradação é reduzido consideravelmente, ao passo que, no final dos 240 minutos de exposição, o ADS variou apenas 20% com relação ao seu valor inicial. Isso indica que é necessário fazer a encapsulação dos filmes, quando o intuito é prolongar o tempo de vida útil desse material. Com relação ao comportamento da curva na Figura 22 (B), após um dia de irradiação, foi observada uma variação do ADS de aproximadamente 60%, o que mostra que mesmo com a encapsulação, o filme ainda sofre um processo de degradação fotoinduzida. Desta maneira, o próximo recurso empregado para tentar prevenir essa degradação foi a utilização de filtros ópticos. Com este intuito, foi realizado um estudo para averiguar o estado de degradação dos filmes quando protegidos com filtros ultravioleta e passa banda.

4.4 ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DOS FILMES NÃO ENCAPSULADO, ENCAPSULADO E ESTADO DE DEGRADAÇÃO DA ABSORÇÃO COM FILTROS ÓPTICOS

A fim de avaliar como a distribuição espectral da radiação incidente influencia o processo de degradação dos filmes, foram empregados filtros ópticos que barram a região do ultravioleta (filtro UV) e a região do visível (filtro passa banda), colocando esses filtros sobre os filmes para então expô-los à irradiação solar. As curvas de transmitância desses filtros estão contidas na Figura 23.

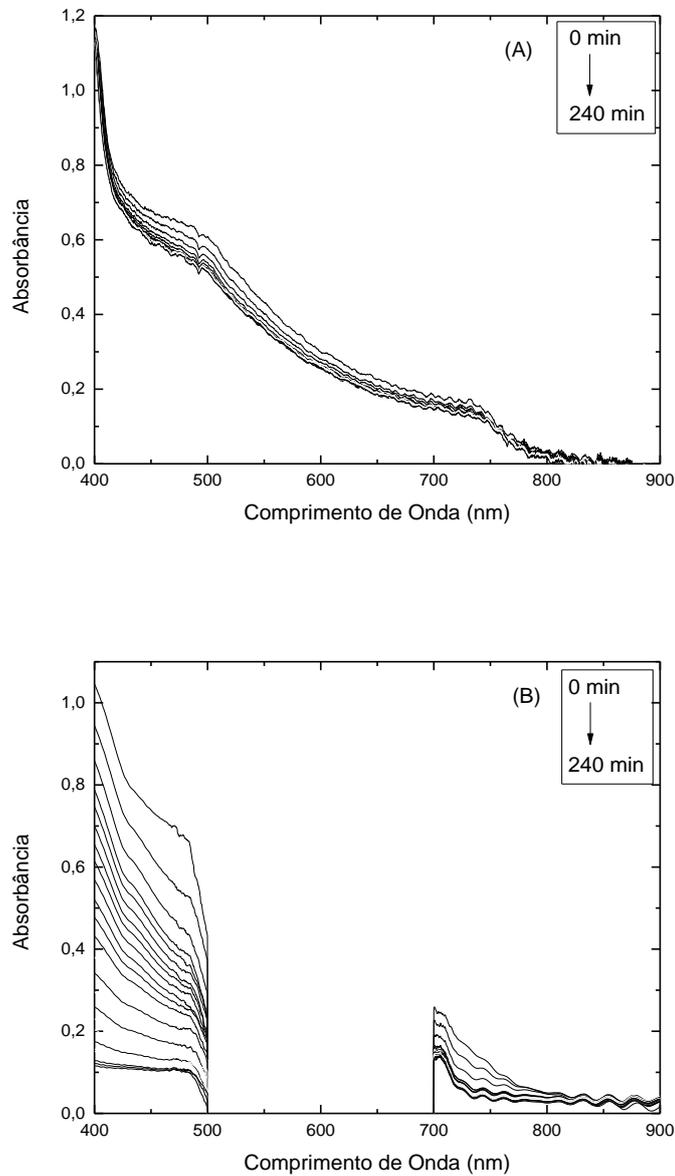
Figura 23 – Transmissão do filtro UV e do filtro de banda larga e vidro em função do comprimento de onda.



Fonte: o próprio autor.

O filtro passa banda inibe a luz entre 445 nm e 715 nm, região da luz visível. Já o filtro UV impede a passagem dos fótons mais energéticos, ou seja, com comprimentos de onda menores que 400 nm. Foi então realizado o monitoramento da absorbância de filmes de MAIPbCl_2 protegidos por tais filtros. A figura 24 apresenta os espectros de absorção com ambos os filtros para amostras não encapsuladas.

Figura 24 – Evolução da absorbância de filmes de MAIPbCl₂ com a fotoirradiação. Amostras não encapsuladas: (A) com filtro UV, (B) com filtro passa-banda, ambas durante 240 minutos de irradiação a uma temperatura de 60 °C.

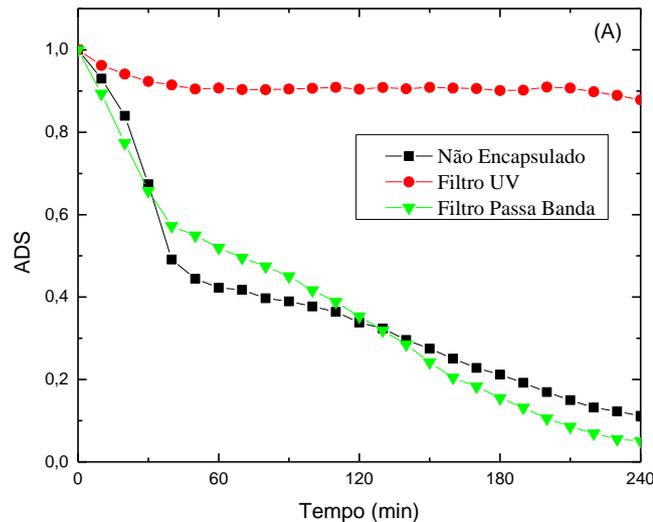


Fonte: o próprio autor.

Observa-se que para a amostra não encapsulada, figura 24 (A), o filtro UV estende o tempo de vida útil do filme, uma vez que ao final dos 240 minutos de irradiação, houve uma queda de somente cerca de 10% do seu valor inicial. Já com o filtro passa banda (figura 24 (B)), o tempo de meia vida foi de apenas 60 minutos, e ao final das 4 horas o valor da intensidade diminuiu para algo em torno de 10% do seu

valor inicial. Baseado nas curvas de absorvância, foram calculados os valores de ADS para cada amostra, os quais são mostrados na Figura 25.

Figura 25 – Variação do ADS em função do tempo de irradiação para as amostras não encapsuladas com filtros.

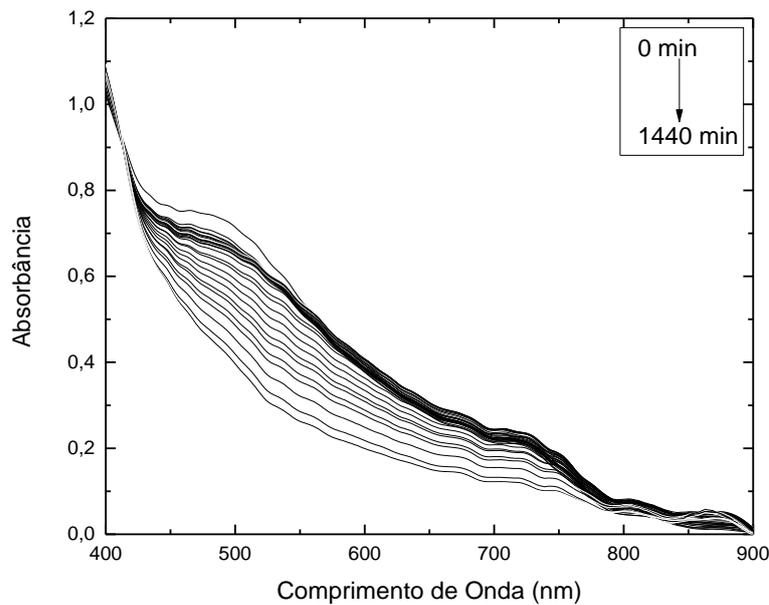


Fonte: o próprio autor.

Pela análise da figura 25, pode-se perceber que o filtro passa banda praticamente não altera a variação do ADS do filme, quando comparado com o filme não encapsulado. Isso porque este filtro só absorve a radiação visível, logo a incidência de luz deste intervalo de comprimentos de onda não exerce influência de maneira significativa sobre a degradação do filme. Além disso, o filtro passa banda pode diminuir o contato direto do filme com o oxigênio e umidade atmosférica, do que pode ser concluído que esses agentes, isoladamente, têm um efeito secundário sobre o processo de deterioração das propriedades ópticas do filme de perovskita, como observado em trabalhos anteriores, tais como Manshor et al. (2016), Matsumoto et al. (2015) e Weerasinghe et al. (2015). Por outro lado, o filtro UV promove uma sobrevida bem mais longa das propriedades ópticas da perovskita. Tais observações sugerem que a porção UV da radiação solar é a mais efetiva para a fotodegradação do filme. Uma vez que o filtro passa banda não forneceu nenhuma proteção ao filme, sua utilização foi descartada nos demais testes realizados neste trabalho.

A figura 26 mostra as curvas de absorbância para o filme de perovskita com encapsulação, sobre o qual foi posto o filtro UV, no decorrer de 24 h de irradiação solar.

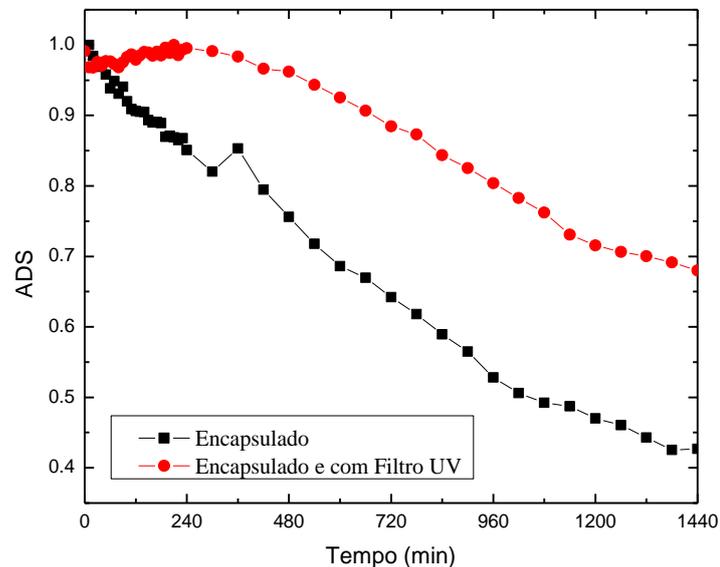
Figura 26 – Evolução da absorbância do filme de perovskita com encapsulação e com o filtro UV, ao longo de 1440 min de irradiação.



Fonte: o próprio autor.

Pode-se perceber claramente o efeito da degradação do filme através da queda de intensidade da absorbância. A figura 27 mostra a variação do ADS do filme de perovskita encapsulado e daquele sobre o qual foi também utilizado o filtro UV.

Figura 27 – Variação do ADS em função do tempo de irradiação para as amostras encapsuladas e com filtro UV.



Fonte: o próprio autor.

O emprego do filtro UV manteve o ADS do filme encapsulado em torno de 0,7 após 1440 min de irradiação solar, ao passo que o filme somente com a encapsulação, sem o filtro, teve seu ADS evoluído para cerca de 0,4. Esse resultado reforça a conclusão dada anteriormente de que a porção UV da radiação solar é a mais danosa para as propriedades ópticas dos filmes de perovskita analisados neste trabalho.

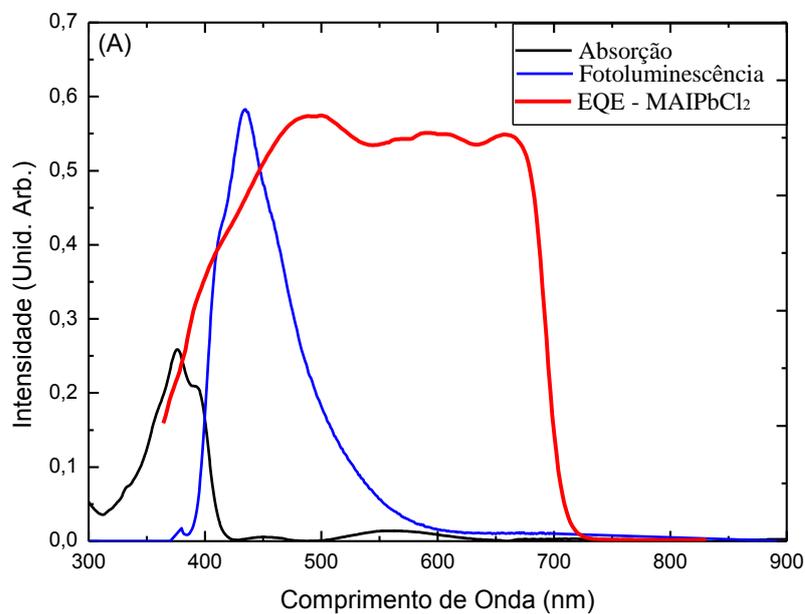
Ainda com a intenção de estender o tempo de vida útil dos filmes de perovskita, foi utilizado, sobre estes, uma camada de um corante orgânico disperso em uma matriz de PMMA. O corante utilizado foi o denominado *Kremer Blue*. O uso desse composto teve dois propósitos: (i) devido à sua absorbância se encontrar na região do UV (ver Figura 28(A)), ele pode ser um filtro efetivo para radiações deste intervalo de comprimentos de onda; (ii) ele pode levar a um acréscimo na eficiência de dispositivos a base de perovskitas, através do efeito *luminescence down-shifting* (LDS).

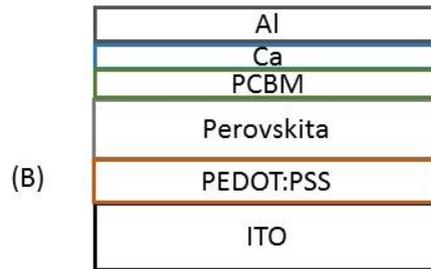
4.5 ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS FILMES NÃO ENCAPSULADO, ENCAPSULADO E ESTADO DE DEGRADAÇÃO DA ABSORÇÃO COM O CORANTE *KREMER BLUE*

Kremer Blue é um corante que apresenta banda de absorção na região do ultravioleta, distribuído de 330 nm até 410 nm, com seu máximo em 375 nm e um ombro próximo de 395 nm, aproximadamente. Já a sua emissão, está na região do visível com o seu máximo próximo à 435 nm, o que enfatiza a escolha desse material como filtro, uma vez que fótons mais energéticos são absorvidos, e serão emitidos na região do visível.

A Figura 28 apresenta os espectros de absorção e fotoluminescência deste corante, juntamente com a curva de eficiência quântica externa de uma célula fotovoltaica baseada no composto MAIPbCl₂.

Figura 28 – (A) Espectro de absorção (em preto) e emissão (em azul) do *Kremer Blue* em comparação com a eficiência quântica externa de uma célula de MAIPbCl₂ (em vermelho), (B) representação do dispositivo para a medida da EQE.





Fonte: o próprio autor.

A escolha para utilizar o corante *Kremer Blue* foi determinada pelos valores das figuras de mérito listadas na tabela 2.

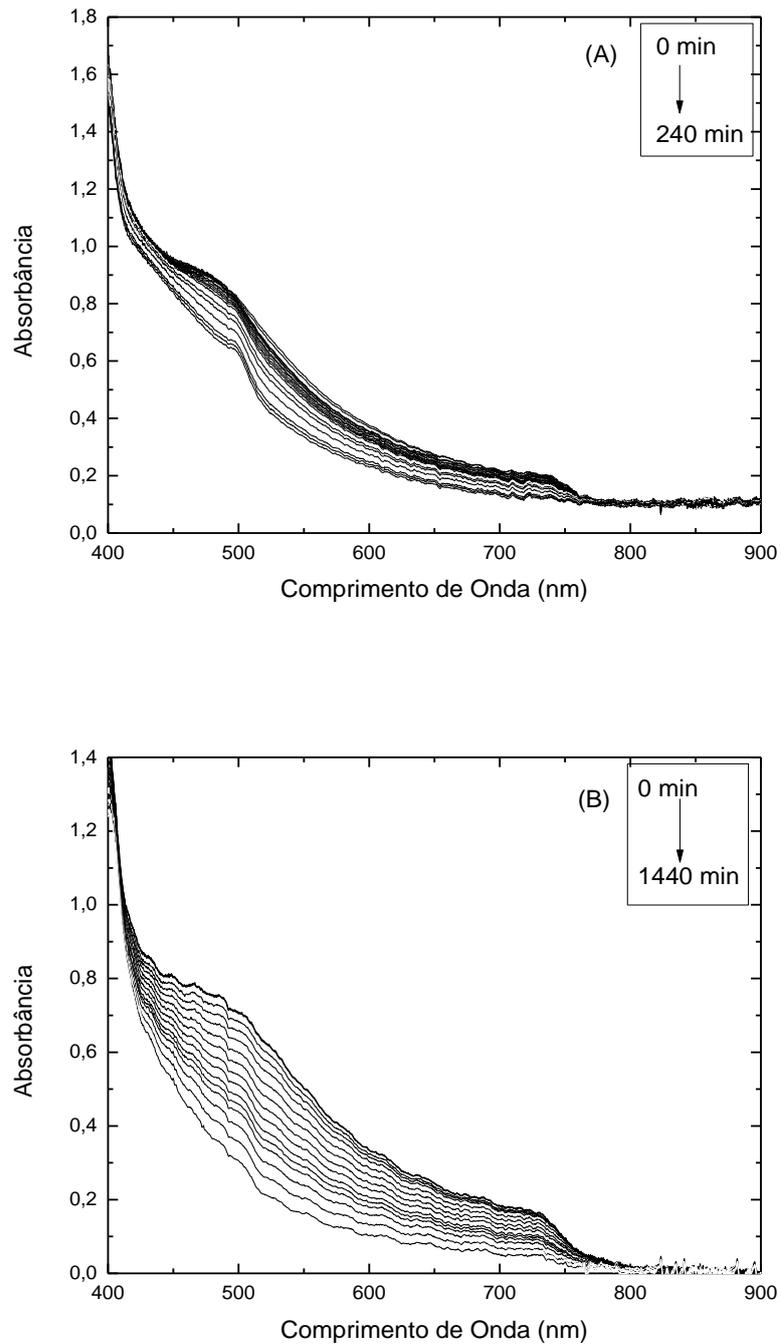
Tabela 2 – Figuras de Mérito para filme de PMMA: *Kremer Blue*. RO: sobreposição radiativa; ASM: correspondência espectral de absorção; ESM: correspondência espectral de emissão; PA: absorção parasítica; PLQY: *photoluminescence quantum yield*.

	Kremer Blue
RO	9.2%
ASM	40%
ESM	78.2%
PA	8.7%
PLQY	5.7%

Fonte: o próprio autor.

Como possível de se observar na tabela acima, o *Kremer Blue* apresenta boa correspondência espectral para absorção e emissão. Além disso, os fatores que podem contribuir para que o material não possa ser um bom LDS, como por exemplo, a sobreposição radiativa e a absorção parasítica, são menores que 10%. Então a evolução da absorbância para o filme de MAIPbCl₂, com e sem encapsulação e sob a camada do corante *Kremer Blue* disperso em PMMA, é apresentada na figura 29. O tempo de irradiação solar foi de 240 e 1440 minutos para o filme não encapsulado e encapsulado, respectivamente. Nos dois casos, os filmes foram mantidos a uma temperatura de 60 °C.

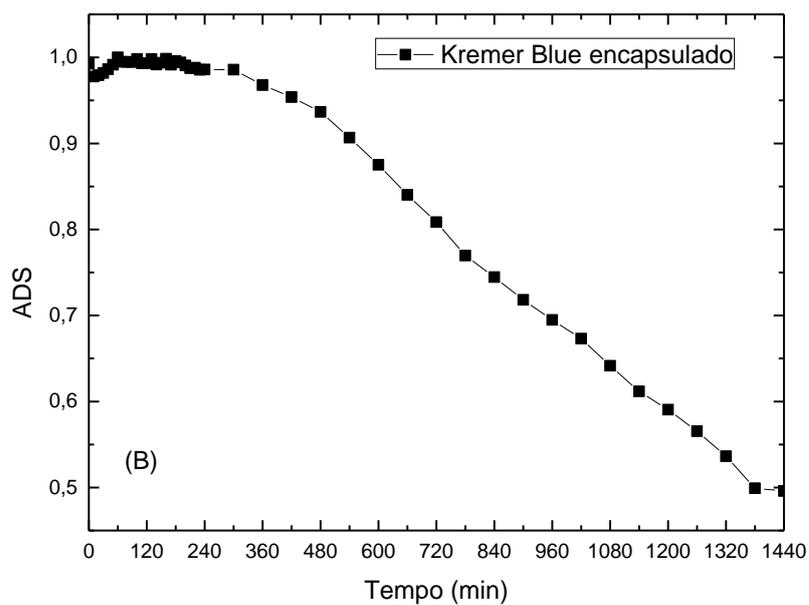
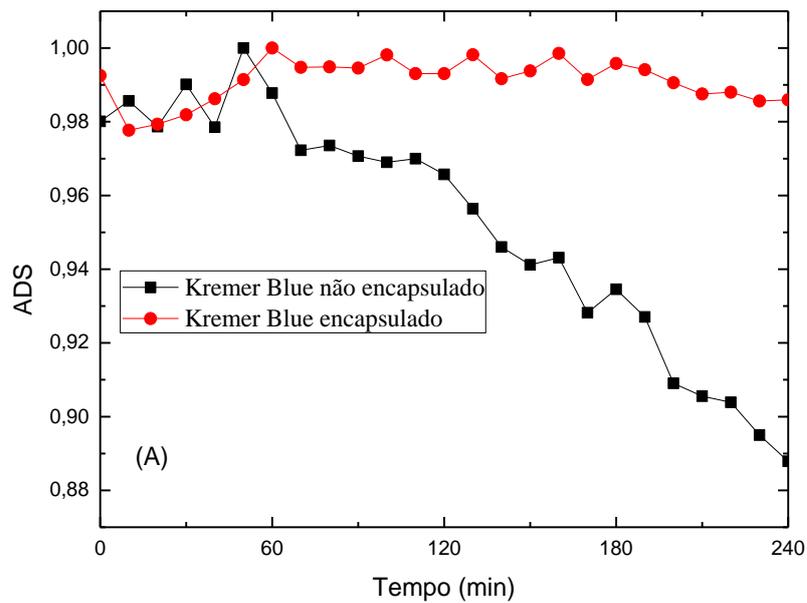
Figura 29 – Curvas de absorvância de filmes de MAIPbCl₂: (A) Amostra com *Kremer Blue* não encapsulada durante 240 minutos de irradiação; (B) Amostra com *Kremer Blue* encapsulada durante 1440 minutos de irradiação, ambos a uma temperatura de 60 °C.



Fonte: o próprio autor.

A partir das variações de absorvância, os valores de ADS foram extraídos e são apresentados na figura 30.

Figura 30 – Variação do ADS em função do tempo para: (A) comparação entre as amostras não encapsulada e encapsulada com *Kremer Blue*, durante 240 minutos de irradiação; (B) amostra encapsulada com *Kremer Blue*.



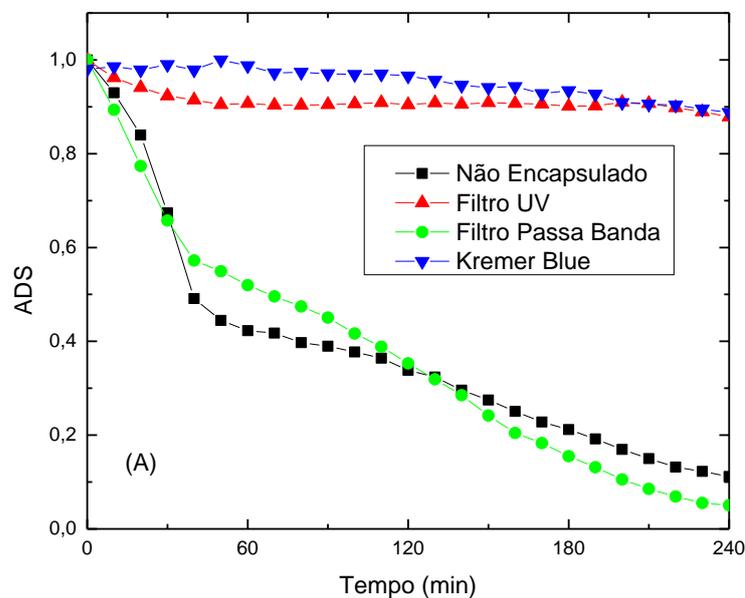
Fonte: o próprio autor.

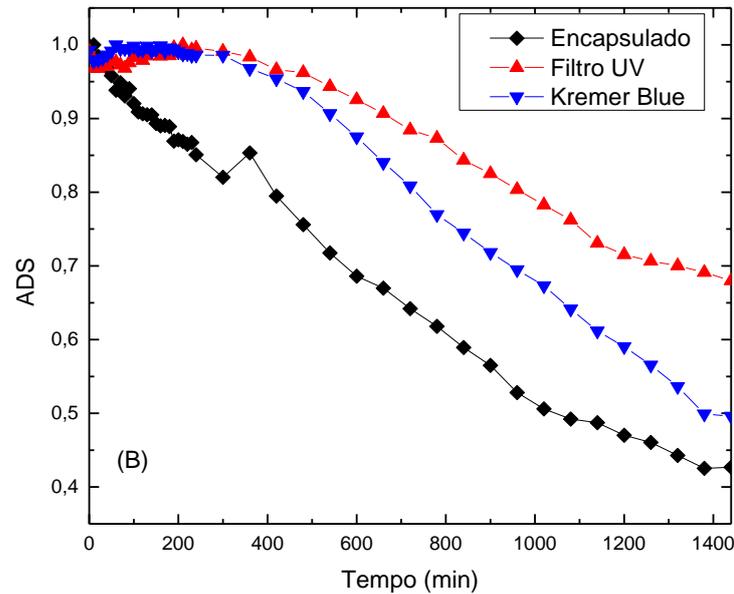
Para a amostra não encapsulada com a camada que contém o *Kremer Blue*, nota-se que, após 240 minutos de irradiação, a intensidade da amostra decaiu apenas 10% do valor inicial, enquanto que para amostra encapsulada o decaimento foi de apenas 5%, como apresentado na figura 30 (A). No entanto, ao final de 24 horas de irradiação sobre o filme encapsulado e com a camada do corante, o ADS atingiu 50% do valor inicial, como indica a figura 30 (B).

Essas análises ressaltam a importância da encapsulação para filmes de perovskita. Outro fator que deve ser levado em conta é a utilização da camada LDS com o corante orgânico, que auxiliou o prolongamento do tempo de vida útil do filme, o que mostra que esse material pode ser utilizado como filtro UV.

Com o intuito de comparar os filmes não encapsulados e encapsulados com seus respectivos filtros, a figura 31 exibe um resumo dos resultados apresentados neste capítulo.

Figura 31 – Espectros de ADS em função do tempo para: (A) amostras não encapsuladas; (B) amostras encapsuladas.





Fonte: o próprio autor.

A utilização do filtro UV e do LDS é benéfica tanto quando os filmes estão encapsulados, quanto quando não são encapsulados, como mostra a Figura 31. O emprego de filtros de radiação UV pode ser um recurso bastante eficaz para promover o prolongamento da vida útil de dispositivos encapsulados. No entanto, como observado por Kettle et al. (2016), filtros UV comerciais são compostos por óxidos inorgânicos de alto índice de refração. O descasamento entre os índices de refração do filtro e do substrato do dispositivo fotovoltaico podem levar a perdas significativas (de até 20 %) na eficiência do dispositivo.

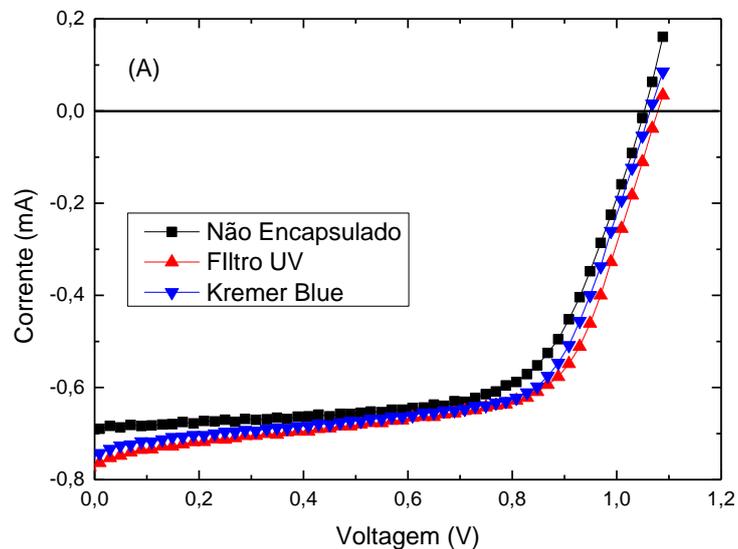
Camadas de LDS já provaram ser filtros UV eficientes para dispositivos fotovoltaicos de diversas tecnologias e, ao invés de acarretarem perdas, acabam contribuindo para aumentar a eficiência do dispositivo, como observado por Bella et al. (2015), Sheng et al. (2013) e Uekert et al. (2016). Pode-se perceber, pelos dados da figura 31 (B), que até 400 min de exposição à luz solar, o uso de materiais LDS provoca os mesmos efeitos que o filtro UV sobre o ADS do filme, o que mostra sua eficiência na proteção do filme de perovskita contra os efeitos da radiação UV. No entanto, a partir dos 400 min de foto-irradiação, a camada LDS começa a perder sua eficácia na proteção do filme contra a degradação fotoinduzida. Ao final dos 1440 minutos de irradiação solar, o ADS do filme, neste caso, fica muito próximo daquele

do filme sem filtro. Esse comportamento pode estar relacionado ao processo de fotodegradação do próprio material luminescente da camada LDS, uma vez que o *Kremer Blue* é um composto orgânico igualmente susceptível aos efeitos deletérios da irradiação solar combinada com o oxigênio e a umidade do ar (Ayad; Aissat, (2016)).

4.6 CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS: EFEITO DO FILTRO UV E DA CAMADA LDS DE *KREMER BLUE* PARA CÉLULAS NÃO ENCAPSULADAS

A figura 32 apresenta as curvas corrente em função da tensão no instante inicial do teste de estabilidade. Pode-se perceber que houve um ligeiro aumento na tensão de circuito aberto e no valor da corrente de curto circuito dos dispositivos com os filtros UV e *Kremer Blue* em relação ao dispositivo não encapsulado.

Figura 32 – Curvas corrente em função da tensão no instante inicial do teste de estabilidade.

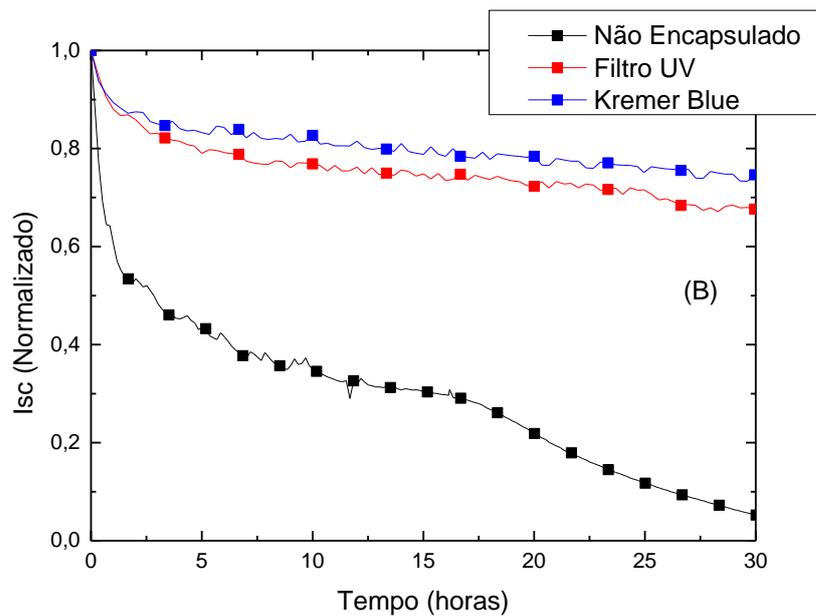
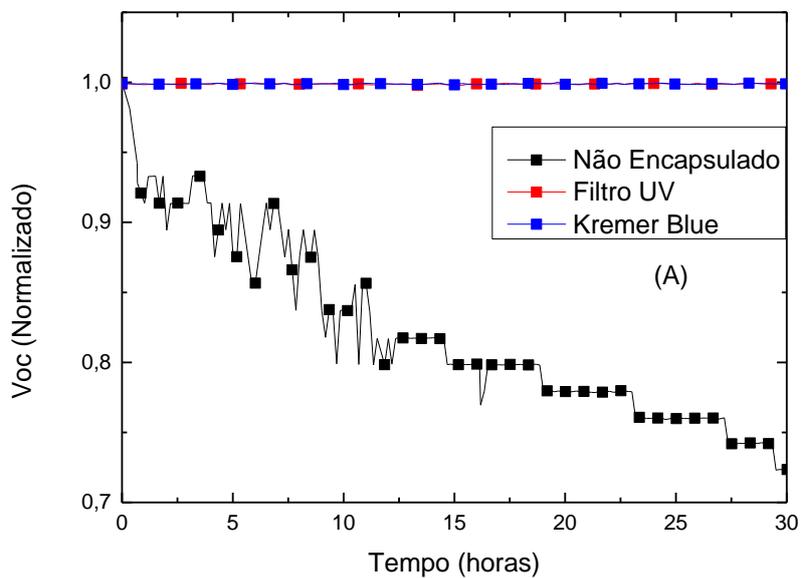


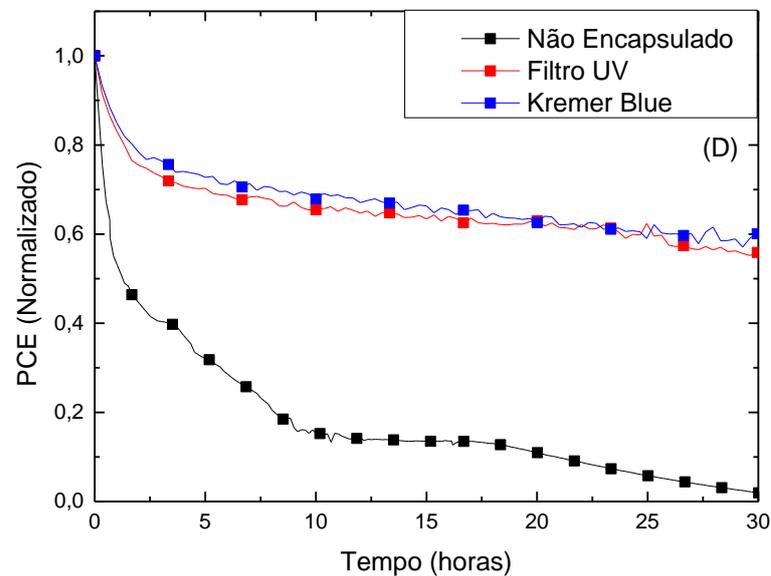
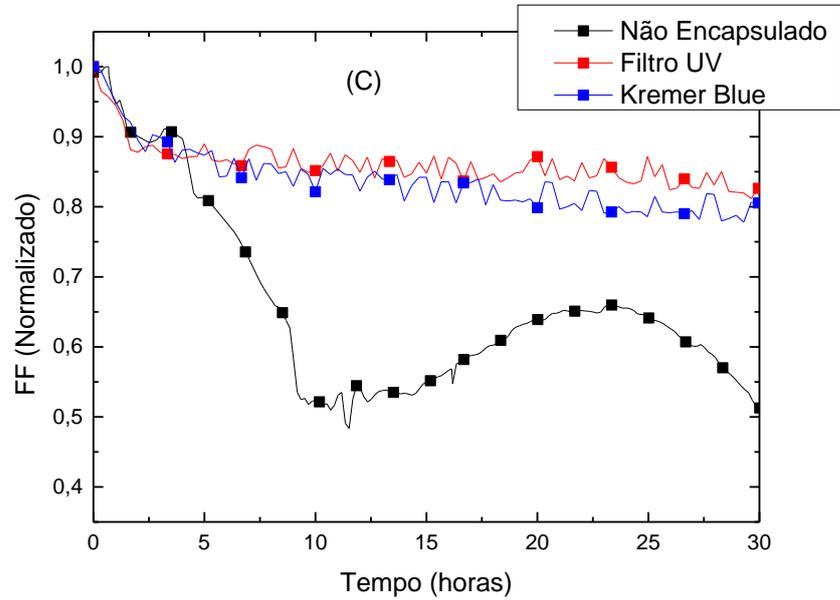
Fonte: o próprio autor.

A figura 33 mostra a evolução dos fatores de: (A) tensão de circuito aberto; (B) corrente de curto circuito; (C) fator de preenchimento e (D) PCE em função do tempo para dispositivos (i) sem nenhum filtro, (ii) com o filtro UV e (iii) com a

camada do corante Kremer Blue disperso em PMMA. Nenhuma das células testadas foi encapsulada.

Figura 33 – Evolução dos fatores de: (A) tensão de circuito aberto; (B) corrente de curto circuito; (C) fator de preenchimento e (D) PCE em função do tempo para dispositivos (i) sem nenhum filtro, (ii) com o filtro UV e (iii) com a camada do corante Kremer Blue disperso em PMMA. Os dados apresentados são resultado de uma média sobre três dispositivos.





Fonte: o próprio autor.

Com relação à estabilidade do dispositivo fotovoltaico feito de perovskita, é possível notar que para as células não encapsuladas suas propriedades elétricas são severamente afetadas com o tempo de exposição ao simulador solar.

Nota-se que para os espectros (A), (B) e (D) da figura acima, ao final de 30 horas de exposição seus valores foram reduzidos a zero, isso porque em contato direto com luz e atmosfera ambiente, há uma rápida deterioração dos materiais constituintes da célula, afetando severamente as propriedades elétricas do dispositivo.

No entanto, para os dispositivos sobre os quais foram aplicados o filtro UV e a camada de PMMA:*Kremer Blue*, após essa mesma dose de irradiação, os dispositivos ainda apresentavam suas propriedades elétricas. Como visto pelo espectro (D), ainda há cerca de 60% da capacidade de gerar energia elétrica. Este resultado corrobora os dados observados no estudo anterior realizado com os filmes de MAIPbCl₂, e demonstra os efeitos benéficos dos filtros empregados neste trabalho sobre as propriedades de células fotovoltaicas a base de perovskitas, visando à proteção da camada ativa contra os efeitos deletérios do oxigênio e umidade da atmosfera ambiente, e à extensão do tempo de vida do dispositivo.

Era de se esperar uma melhoria na PCE da célula com o uso da camada LDS. No entanto, é possível que um processo de otimização dos parâmetros óticos desse material, tais como uma densidade ótica mais adequada e um valor maximizado para a sua PLQY, possam conduzir aos efeitos desejados (FERNANDES et al., 2016).

5 CONCLUSÃO

Devido à crescente demanda mundial de energia, e aos efeitos danosos ao meio ambiente relacionados à utilização de combustíveis fósseis para a sua obtenção, faz-se cada vez mais necessária e urgente a busca e desenvolvimento de fontes de energia com base em recursos renováveis e ambientalmente amigáveis. Uma fonte abundante de energia é o Sol, e o aproveitamento desta fonte se dá por meio dos dispositivos que usam o efeito fotovoltaico para conversão de luz em energia elétrica. Dentre esses dispositivos, células solares a base de perovskitas vêm despertando um interesse crescente na comunidade científica, devido às propriedades extraordinárias destes compostos com relação à conversão de energia solar em elétrica. No entanto, um grande desafio para tornar essa tecnologia comercialmente competitiva é a questão do controle da estabilidade da camada ativa, pois os compostos híbridos orgânico-inorgânico de perovskita são muito susceptíveis à degradação pela ação combinada de luz com o oxigênio e a umidade da atmosfera ambiente.

Neste trabalho foi realizado um estudo dos efeitos da irradiação solar sobre filmes de perovskita produzidos pelo método *two-step deposition* utilizando $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ e PbCl_2 . Foram feitos testes de estabilidade de filmes mantidos a $60\text{ }^\circ\text{C}$, não-encapsulados e com encapsulação, e com a proteção por filtros ópticos absorvendo na região do UV e do visível do espectro solar. Durante o processo de foto irradiação das amostras, os espectros de absorbância revelaram comportamentos irreversíveis e característicos de degradação, uma vez que as bandas de absorção óptica dos filmes apresentaram uma diminuição muito rápida em sua intensidade em função do tempo de iluminação. Nota-se então a necessidade de se encapsular o filme, quando a intenção for a de estender o tempo de vida útil do dispositivo. Além disso, foi possível observar claramente que a região do UV é a que mais contribui para a fotodegradação do material. O simples recobrimento dos filmes para prevenir a ação direta do oxigênio e da umidade atmosféricos não garante a eles uma maior estabilidade.

Uma camada de um material luminescente, o corante orgânico *Kremer Blue* disperso em matriz de PMMA, foi usada com o intuito de proteger o filme de perovskita contra os efeitos nocivos resultantes da combinação de luz com atmosfera ambiente. Isso se deve ao seu espectro de absorção óptica, que se concentra na região entre 330 e 410 nm. Esperava-se também que essa camada

pudesse vir a ser utilizada, sobre um dispositivo fotovoltaico a base de perovskita, para tirar proveito do efeito LDS e levar a uma melhoria na eficiência de conversão da célula solar.

Tanto a encapsulação quanto o filtro UV e a camada LDS conseguiram retardar de maneira significativa o processo de degradação fotoinduzida dos filmes de perovskita. Quando aplicados em um dispositivo fotovoltaico tendo como camada ativa um filme de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{IPbCl}_2$, foi observado um significativo prolongamento no tempo de vida do mesmo, uma vez que houve uma manutenção de eficiência quando comparado com o dispositivo sem nenhum filtro. Não houve ganho no valor absoluto da eficiência com a introdução da camada LDS, o que provavelmente possa ser revertido através de um processo de otimização das propriedades óticas dessa camada, como por exemplo de sua densidade ótica e da PLQY. No entanto, os dados sugeriram que o próprio material orgânico luminescente da camada LDS foi sensível aos efeitos deletérios causados pela combinação de luz e atmosfera ambiente. Considerando que, na disposição de encapsulação utilizada neste trabalho, a camada LDS pode ter sofrido um processo de degradação fotoinduzida, seria mais adequado introduzir a camada LDS antes da encapsulação, de maneira que a mesma estivesse também protegida do contato com a atmosfera ambiente. Pode-se desta maneira concluir que, para tirar proveito das propriedades da camada LDS, tanto na proteção de dispositivos contra os efeitos danosos da radiação UV, quanto no possível aumento da eficiência do dispositivo pelo efeito LDS, é indicado que essa camada tenha suas propriedades óticas otimizadas, e que a mesma seja depositada sobre o dispositivo antes do seu processo de encapsulação. Este trabalho pode ser estendido através da procura por outros possíveis materiais que exibam a propriedade de LDS e, assim, possam auxiliar na melhoria da eficiência em dispositivos fotovoltaicos, além de prolongar o tempo de vida do mesmo. Além do mais, outras formas de encapsulação poderão ser testadas de forma a buscar resultados mais eficientes.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, W. G.; DAY, R. E. The Action of Light on Selenium. [Abstract]. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 25, n. ArticleType: research-article / Full publication date: 1876-1877 / Copyright © 1876 The Royal Society, p. 113–117, 1876.
- ALONSO-ÁLVAREZ, D.; ROSS, D.; RICHARDS, B. S. Luminescent down-shifting for CdTe solar cells: A review of dyes and simulation of performance. **Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, p. 9–14, 2012.
- ANTONIADOU, M. et al. Photovoltaic Performance and Stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskites. **Journal of Surfaces and Interfaces of Materials**, v. 2, n. 4, p. 323–327, 2014.
- AYAD, M.; AISSAT, A. Photo-stability of the photons converter applied in the photovoltaic conversion systems. **Solar Energy**, v. 133, p. 221–225, 2016.
- BELLA, F. et al. Performance and stability improvements for dye-sensitized solar cells in the presence of luminescent coatings. **Journal of Power Sources**, v. 283, p. 195–203, 2015.
- BP GLOBAL. **Statistical Review of World Energy | Energy economics | BP GlobalStatistical Review of World Energy**, 2016. Disponível em: <<http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>
- CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [3]. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 5, p. 676–677, 1954.
- CHRISTIANS, J. A.; MIRANDA HERRERA, P. A.; KAMAT, P. V. Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite upon controlled exposure to humidified air. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 4, p. 1530–1538, 2015.
- COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. **Nature**, v. 358, n. 6382, p. 136–138, 1992.
- COLELLA, S. et al. $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 22, p. 4613–4618, 2013.
- DAS, S.; MANDAL, K. C.; BHATTACHARYA, R. N. Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells. **Springer Series in Materials Science**, v. 218, p. 25–74, 2016.
- DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. DA. **Polímeros Semicondutores**. São Paulo: [s.n.].
- E-Textiles 2016-2026: Technologies, Markets, Players: IDTechEx.** , [s.d.].

ESPINOSA, N. et al. Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 5117, 2012.

FERNANDES, R. V. et al. Development of multidyed UV filters for OPVs using luminescent materials. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, 2016.

GRANCINI, G. et al. The impact of the crystallization processes on the structural and optical properties of hybrid perovskite films for photovoltaics. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 21, p. 3836–3842, 2014.

GREEN, M. A. Photovoltaics: Coming of Age. **Photovoltaic Specialists Conference, 1990., Conference Record of the Twenty First IEEE**, v. 1, p. 1–8 vol.1, 1990.

HU, L. et al. Investigation of the Interaction between Perovskite Films with Moisture via in Situ Electrical Resistance Measurement. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 45, p. 25113–25120, 2015.

IM, J.-H. et al. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. **Nanoscale**, v. 3, n. 10, p. 4088, 2011.

KETTLE, J. et al. Printable luminescent down shifter for enhancing efficiency and stability of organic photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 144, p. 481–487, 2016.

KIM, H.-S. et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. **Scientific reports**, v. 2, n. 7436, p. 591, 2012.

KLAMPAFTIS, E. et al. Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 8, p. 1182–1194, 2009.

KOJIMA, A. 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.

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

LEO, K. Perovskite photovoltaics: Signs of stability. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 7, p. 574–575, 2015.

MANSHOR, N. A. et al. Humidity versus photo-stability of metal halide perovskite films in a polymer matrix. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. i, p. 21629–21639, 2016.

MATSUMOTO, F. et al. Photodecomposition and Morphology Evolution of Organometal Halide Perovskite Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 36, p. 150824081113009, 2015.

MISRA, R. K. et al. Temperature- and component-dependent degradation of

perovskite photovoltaic materials under concentrated sunlight. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 3, p. 326–330, 2015.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY.

Efficiency_Chart[Http://Www.Nrel.Gov/Ncpv/Images/Efficiency_Chart.Jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg), 2016.
Disponível em: <http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg>

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

NENON, D. P. et al. Structural and chemical evolution of methylammonium lead halide perovskites during thermal processing from solution. **Energy Environ. Sci.**, v. 9, p. 10.1039/C6EE01047D, 2016.

NEWPORT. **Introduction to Solar Radiation**, 2013. Disponível em:
<<http://www.newport.com/Introduction-to-Solar-Radiation/411919/1033/content.aspx>>

NIU, G. et al. Study on the stability of CH₃NH₃PbI₃ films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 3, p. 705, 2014.

NOH, J. H. et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. **Nano Letters**, v. 13, n. 4, p. 1764–1769, 2013.

PAGLIARO, M.; PALMISANO, G. **Flexible Solar Cells**. [s.l: s.n.].

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

Perovskite Photovoltaics 2016-2026_ Technologies, Markets, Players_ IDTechEx. , [s.d.].

POOL, V. L. et al. Chlorine in PbCl₂-Derived Hybrid-Perovskite Solar Absorbers. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 21, p. 7240–7243, 2015.

RAO, C. N. R., GANGULY, P., RAYCHAUDHURI, A. K., MOHAMMAD, R. A., SREEDHAR, K. **Nature Lett. 326 (1987) 856**.pdf, 1987.

REESE, M. O. et al. Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 5, p. 1253–1267, 2011.

RICHARD, B. S.; SHALAV, A. The role of polymers in the luminescence conversion of sunlight for enhanced solar cell performance. **Synthetic Metals**, v. 154, n. 1–3, p. 61–64, 2005.

ROTHEMUND, R. Optical modelling of the external quantum efficiency of solar cells with luminescent down-shifting layers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 120, n. PART B, p. 616–621, 2014.

SALIBA, M. et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. **Energy Environ. Sci.**, v. 9, n. 6, p. 1989–

1997, 2016.

SEYBOLD, G.; WAGENBLAST, G. New perylene and violanthrone dyestuffs for fluorescent collectors. **Dyes and Pigments**, v. 11, n. 4, p. 303–317, 1989.

SHENG, X. et al. Enhanced ultraviolet responses in thin-film InGaP solar cells by down-shifting. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 47, p. 20434–20437, 2013.

SPIELER, H. Silicon Detectors. 2012.

TIDHAR, Y. et al. Crystallization of methyl ammonium lead halide perovskites: Implications for photovoltaic applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 38, p. 13249–13256, 2014.

UEKERT, T. et al. Nanostructured organosilicon luminophores in highly efficient luminescent down-shifting layers for thin film photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 155, p. 1–8, 2016.

WANG, D. et al. Stability of perovskite solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 147, p. 255–275, 2016.

WEERASINGHE, H. C. et al. **Encapsulation for improving the lifetime of flexible perovskite solar cells**. [s.l.] Elsevier, 2015. v. 18

YANG, J. et al. Investigation of CH₃NH₃PbI₃ Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques. **ACS Nano**, v. 9, n. 2, p. 1955–1963, 2015a.

YANG, W. S. et al. Research reports. n. 111, [s.d.].

YANG, W. S. et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. **Science**, v. 348, n. maio, p. science.aaa9272-, 2015b.

YU, H. et al. The role of chlorine in the formation process of “CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x” perovskite. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 45, p. 7102–7108, 2014.

ZHANG, W. et al. Ultrasoft organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells. **Nat Commun**, v. 6, p. 6142, 2015.

ZHENG, X. et al. The Controlling Mechanism for Potential Loss in CH₃NH₃PbBr₃ Hybrid Solar Cells. **ACS Energy Letters**, p. 424–430, 2016.

ZHU, H. X. et al. Electronic structure of organometal halide perovskite CH₃NH₃BiI₃ and optical absorption extending to infrared region. **Scientific Reports, Published online: 18 November 2016; | doi:10.1038/srep37425**, v. 6, n. novembro, p. 2812–2824, 2016.