



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO (CTC)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
(PGMAT)

Andrés David Pardo Perdomo

**Camadas luminescentes orgânicas LDS aplicadas em dispositivos
fotovoltaicos para aumento da densidade de corrente**

Florianópolis
2024

Andrés David Pardo Perdomo

**Camadas luminescentes orgânicas LDS aplicadas em dispositivos
fotovoltaicos para aumento da densidade de corrente**

Tese de doutorado apresentada para o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Cristiani Campos Plá Cid.

Florianópolis
2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Perdomo, Andrés David Pardo

Camadas luminescentes orgânicas LDS aplicadas em dispositivos fotovoltaicos para aumento da densidade de corrente / Andrés David Pardo Perdomo ; orientadora, Cristiani Campos Plá Cid, 2024.

162 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Células solares. 3. Luminescência. 4. Conversão e transferência de energia. 5. Eficiência quântica externa. I. Plá Cid, Cristiani Campos . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Andrés David Pardo Perdomo

**Camadas luminescentes orgânicas LDS aplicadas em dispositivos
fotovoltaicos para aumento da densidade de corrente**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora
composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Gregório Couto Faria
Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo (IFSC/USP)

Prof. Dr. Eduard Westphal
Departamento de Química
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
Programa de Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado
adequado para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Aloisio Nelmo Klein
Pós-Graduação

Cristiani Campos Plá Cid
Orientador

Florianópolis, Dia 24 de Maio de 2024

Ao professor Ever Ortiz Muñoz, meu pai científico, meu pai espiritual, meu grande mestre e meu super-herói.

AGRADECIMENTOS

As agências de fomento CAPES e CNPq por ter financiado meus estudos de doutorado e período sanduíche no exterior e pelo apoio financeiro para a participação em eventos científicos.

Aos meus orientadores, o professor André e a Profe Cris por todos os conhecimentos e ensinamentos transmitidos ao longo destes anos. Por abrir as portas para mim e ter me dado a oportunidade de crescer academicamente e como pessoa. Mas acima de tudo, eternamente grato pela paciência que tiveram comigo.

Especial agradecimento à Profe Cristiani Campos e ao Instituto Hercílio Randon pelo financiamento recebido como parte da minha participação no projeto 2022/0141 da FEESC.

Aos meus amigos do LFFS com quem tenho muitas memórias maravilhosas que vou guardar para o resto da vida. Foram muitas as histórias junto com José, Will, Alex, Helder, Felipe, Manu, Hérica, Maria e Melissa. Os cafés com vocês eram os melhores. Um especial carinho as profes Deise e Cristiani por toda a ajuda e momentos agradáveis que me permitiram desfrutar durante as jornadas de trabalho.

Ao Professor Edson Laureto, que continuo contribuindo ao meu trabalho, mesmo que eu já não era mais aluno da UEL. Por todo seu apoio e ensinamentos sou eternamente grato.

Aos meus amigos do bloco da colina por me acolher e por compartilhar comigo suas alegrias e tristezas. Em cada conversa e em cada situação aprendi com eles coisas maravilhosas que levarei para toda a vida. Obrigado porque com vocês ri muito e me levantei em dias que não me sentia bem.

Aos meus amigos da Uniatlântico que me apoiaram em diferentes circunstâncias ao longo dos meus estudos no Brasil. A aqueles que me deram hospedagem e comida em épocas das vacas magras, minha mais sincera gratidão. Especial agradecimento ao Dr. Rodolfo Capdevilla com quem sempre aprendia uma lição nova a cada dia e foi uma benção para minha vida acadêmica. Eternamente em dívida com ele e sua generosidade. Agradeço também ao Dr. Luis Pinheres e sua esposa Kátia, Daniel Sanchez e Daina Arenas por terem me ajudado durante minha estadia em Londrina. Sem todos vocês todo tivesse sido muito mais complexo, me atrevo a dizer que impossível.

Aos membros do grupo NOA no INL em Portugal pelo acolhimento e os aprendizados durante meu período de doutorado sanduíche. Especial agradecimento a Pedro Salomé e Jennifer Teixeira pelos ensinamentos e por confiarem em mim. Agradecimentos especiais a Diogo

Carvalho e Pedro Conceição pelas risadas e momentos inesquecíveis que com eles passei.

Ao meu irmão que não é de sangue mas que é mais próximo que qualquer outra pessoa neste planeta. A aquele com quem sempre contei e com a única pessoa que tenho a certeza que contarei por sempre, Johan Díaz. É uma honra ter você como amigo e como colega de profissão. Obrigado por tudo!

A mami Jaque e Andrea por toda sua generosidade e por todo carinho e cuidado que recebi por parte delas.

A todas e cada uma das pessoas que me apoiaram durante meus estudos seja com uma palavra de ânimo seja com ajuda física ou material. Sou grato a toda pessoa que me deu um impulso para continuar meu caminho.

Por último e não menos importante, não sei como expressar minha gratidão para as duas pessoas mais importantes no meu processo acadêmico. Sem elas eu não teria chegado até aqui e não sei o que seria da minha vida na atualidade sem esses seres maravilhosos que a vida colocou como anjos protetores. Professor Ever Ortiz Muñoz e Professora Yamira Rodríguez Nuñez, obrigado, obrigado e obrigado por tanto carinho e amor incondicional. Que a vida me permita honrar vocês e retribuir um pouquinho de tudo o que tem feito por mim.

Ao legislador do universo e de todos os multiversos por me permitir ter o privilégio de estar aqui em meio a tantas pessoas queridas e grandiosas que fizeram e fazem da minha vida uma aventura maravilhosa.

RESUMO

No presente trabalho é explorado o uso de materiais luminescentes orgânicos como camadas de deslocamento a baixas energias (LDS) para sua potencial aplicação em células solares de segunda e terceira geração. Camadas LDS baseadas no corante Coumarina 7 (C_7) foram produzidas pela técnica de drop-casting e as propriedades óticas destas camadas foram otimizadas, alimentando as entradas de dados do programa SCAPS-1D e do modelo de Rothemund para a determinação de valores de corrente de curto circuito (J_{sc}) num dispositivo fotovoltaico. No processo de otimização da camada LDS de C_7 , o material luminescente foi dispersado em 3 diferentes polímeros transparentes: poli-metil metacrilato (PMMA), poliuretano (PU) e policarbonato (PC). O efeito das diferentes matrizes poliméricas nas propriedades óticas e estabilidade das camadas foi avaliado mediante caracterizações óticas e análises térmicas. Embora rendimentos quânticos de fotoluminescência de mais de 90 % foram obtidos para os 3 polímeros, as camadas em PMMA se mostraram mais estáveis em condições de temperatura e umidade ambiente e quando expostas a irradiação solar padrão, indicando assim que este é o polímero a ser empregado na produção das camadas luminescentes. Depois de simular o efeito das camadas otimizadas numa célula solar de perovskita, foram fabricados dispositivos para obter a prova de conceito do funcionamento da camada, resultando num incremento relativo de 20,55 % na J_{sc} do dispositivo. O aumento na densidade de corrente levou a uma melhora de 0,6 % absoluto na eficiência do dispositivo. Os testes de degradação mostram um aumento de 1,44 vezes no tempo de meia-vida de dispositivos fotovoltaicos de perovskita $FTO/TiO_2/MAPI/P_3HT/Au$ com o uso da blenda LDS de C_7 : PMMA otimizada, indicando a possibilidade de usar a camada como um filtro de luz. Ao mesmo tempo, foram produzidas camadas LDS baseadas no corante Alq_3 , dispersado em PMMA. Depois de testar diferentes concentrações de PMMA e do corante, o incremento na PLQY do material não foi tão significativo, razão pela qual o material foi misturado com C_7 . Observou-se um aumento significativo (quase 2 vezes, 33 %) no valor de PLQY da blenda $Alq_3:C_7$ em comparação com o material Alq_3 puro, sugerindo uma interação entre os dois corantes. Esta interação foi estudada com espectroscopia UV-vis, PL e TRPL e verificou-se a existência de um processo de transferência de energia Föster entre o Alq_3 (doador) e C_7 (aceitador). O efeito das misturas $Alq_3:C_7$ num dispositivo fotovoltaico de perovskita foi avaliado com cálculos usando o modelo de Rothemund, observando-se que há um aumento de J_{sc} quando a blenda otimizada é usada. No entanto, os testes de estabilidade mostraram uma rápida degradação das camadas LDS de $Alq_3 : C_7$ quando expostas a condições ambientais de

temperatura e umidade e quando expostas a irradiação solar, isto devido à rápida oxidação do Alq_3 .

Por último, visando obter uma alternativa mais estável que o Alq_3 , camadas LDS do corante Kremer Blue (Kb) foram produzidas por *spin-coating* e testadas em dispositivos fotovoltaicos de perovskita e CIGS (Cobre, Índio, Gálio, Selênio). O efeito da espessura das camadas e as concentrações das soluções poliméricas na performance dos dispositivos foi sistematicamente estudado mediante medidas de curvas características corrente-voltagem (I vs V) e eficiência quântica externa (EQE). Embora o uso de algumas camadas LDS de Kb resultam em ganhos na densidade de corrente de curto-circuito dos dispositivos de perovskita, a baixa reprodutibilidade das células produzidas e mudanças associadas à mobilidade iônica dificultam estimar o verdadeiro ganho induzido pelas camadas LDS. No caso das células CIGS, os ganhos obtidos na densidade de corrente são acompanhados por perdas no potencial de circuito aberto e o factor de preenchimento, resultando assim numa pequena diminuição da eficiência dos dispositivos. Simulações com o modelo de Rotheumund revelam que a possível causa desta diminuição na performance dos dispositivos seja devida ao baixo rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) das camadas. Para que as camadas de Kremer blue sejam úteis nos dispositivos, é necessário melhorar a emissão destas camadas LDS.

Palavras-chave: *Efeito de deslocamento a baixas energias (LDS). Eficiência Quântica Externa (EQE). Células solares de Perovskita (PSC). Células solares CIGS. Rendimento Quântico de Fotoluminescência (PLQY). Corrente de curto-circuito (J_{sc}). Modelo de Rothemund. Transferência de energia.*

ABSTRACT

In this work is explored the use of organic luminescent materials as luminescent down-shifting layers (LDS) for their potential application in second and third generation solar cells. LDS layers based on the dye Coumarin 7 (C_7) were produced using the drop-casting technique and the optical properties of these layers were optimized, serving as input data for the SCAPS-1D program and the Rothmund model for determining short-circuit current density (J_{sc}) values of a perovskite photovoltaic device. In the process of optimizing the C_7 LDS layer, the luminescent material was dispersed in 3 different transparent polymers: poly-methyl methacrylate (PMMA), polyurethane (PU) and polycarbonate (PC). The effect of the different polymer matrices on the optical properties and stability of the layers was evaluated through optical characterization and thermal analysis. Although photoluminescence quantum yields of more than 90 % were obtained for the 3 polymers, the PMMA layers proved to be more stable under ambient temperature and humidity conditions and when exposed to standard solar radiation, thus indicating that this is the polymer to be used in the production of the luminescent layers. After simulating the effect of the optimized layers in a perovskite solar cell, devices were fabricated to obtain the experimental proof of concept of the layer's operation, resulting in a relative increase of 20.55 % in the J_{sc} . The increase in the current density led to an improvement of 0.6 % in the device efficiency. The degradation tests reveal an increase of 1,44 times in the half-life time of Perovskite photovoltaic devices with the $FTO/TiO_2/MAPI/P_3HT/Au$ structure using the optimized C_7 :PMMA LDS blend, thus indicating the possibility of using this layer as light filter. At the same time, layers were produced based on the dye Alq_3 , which was dispersed in PMMA. After testing different PMMA and dye concentrations, the increase in the PLQY of the material was not so significant, which is why the material was mixed with C_7 . A significant increase (almost 2 times) in the PLQY of the Alq_3 : C_7 blend was observed compared to the pure Alq_3 material, suggesting an interaction between the two dyes. This interaction was studied with UV-vis, PL and TRPL spectroscopy and the existence of a Föster energy transfer process between Alq_3 (donor) and C_7 (acceptor) was realized. The effect of the Alq_3 : C_7 mixtures on a perovskite photovoltaic device was evaluated with calculations using the Rothmund's model, observing that there is an increase in J_{sc} when the optimized blend is used. However, stability tests showed a rapid degradation of the Alq_3 : C_7 LDS layers when exposed to ambient humidity and temperature conditions and when exposed to solar radiation, due to the rapid oxidation of Alq_3 .

Finally, aiming to obtain a more stable alternative than Alq_3 , LDS layers of the Kremer Blue (Kb) dye were produced by spin-coating and tested in perovskite and CIGS (Copper, Indium, Gallium, Selenide) photovoltaic devices. The effect of layer thickness and polymer solution concentrations on device performance was systematically studied by measuring current-voltage characteristic curves (I vs V) and external quantum efficiency (EQE). Although the use of some Kb LDS layers results in gains in the short-circuit current density of perovskite devices, the low reproducibility of the solar cells and some changes associated to ion mobility make it difficult to estimate the true gain induced by the LDS layers. In the case of CIGS solar cells, the gains in current density obtained are accompanied by losses in open circuit voltage and fill factor, thus resulting in a small decrease in the efficiency of the devices. Simulations with the Rotheumund's model reveal that the possible cause of this decrease in device performance is due to the low photoluminescence quantum yield (PLQY) of the layers. For Kremer blue layers to be useful in photovoltaic devices, it is necessary to improve the emission of these LDS layers.

Keywords:

Luminescent down-shifting effect (LDS). External Quantum Efficiency (EQE). Perovskite solar cells (PSC). CIGS solar cells. Photoluminescence Quantum Yield (PLQY). Short-circuit current density (J_{sc}). Rotheumund's model. Energy transfer.

Lista de Figuras

2.2.1	Formação de bandas de energia a partir de muitos estados discretos juntados entre si [54].	32
2.2.2	Estrutura eletrônica de bandas para um material sólido cristalino [57].	33
2.2.3	Diagrama de bandas de um semicondutor e formação de pares elétron-buraco após transições eletrônicas [58].	33
2.2.4	Formação de silício tipo N e tipo P com dopagem de fósforo e boro [55].	34
2.2.5	Formação da região de depleção na junção p-n [56].	35
2.2.6	Distribuição de campo elétrico e potencial na região de depleção de uma junção p-n [58].	36
2.3.1	Refração da luz ao mudar o meio de propagação [58].	39
2.3.2	Determinação do band gap de um material a partir do Tauc plot [58].	40
2.4.1	Circuito equivalente de uma célula solar [61].	41
2.6.1	Limite de Shockley-Queisser para células fotovoltaicas de junção p-n. Adaptado de [62].	45
2.7.1	Esquema da produção de corrente elétrica em dispositivos fotovoltaicos com separação de cargas na junção. Figura adaptada de [55].	47
2.7.2	Comparação entre a estrutura cristalina da zinc-blenda ZnSe (esquerda) e a calcopirita CuInSe (direita). Os sítios do metal Zn são ocupados alternativamente por átomos de Cu e In na estrutura da calcopirita. Figura adaptada de [80].	50
2.7.3	Estrutura cristalina da perovskita ABX_3 , adaptada de [88].	52
2.7.4	Arquitetura dos dispositivos solares de perovskita. a) Arquitetura direta (n-i-p) e b) arquitetura invertida (p-i-n), conforme apresentado na referência [94].	55
2.7.5	Estrutura e diagrama de energia das diferentes camadas que compõem uma PSC. Extraído de [94].	56
2.7.6	Diagrama de Jablonski com as possíveis transições que acontecem na interação entre a luz e a matéria.	58
2.9.1	Espectro de absorção (azul) e emissão (preto) de um filme LDS de KB:PMMA aplicado numa célula solar de perovskita [99]. A curva em vermelho corresponde à EQE do dispositivo solar (sem filme LDS).	60

3.1.1	Imagem de deposição de camadas LDS de Coumarina 7 por <i>drop-casting</i> [Fonte: autor].	65
3.1.2	Diagrama de deposição de filmes por <i>spin-coating</i> [Figura tomada de https://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=9307].	65
3.1.3	Pasta de titania e solução de TiO_2 usada para a deposição da camada ETL mesoporosa.	67
3.1.4	Solução precursora de MAPI e aspecto visual do filme antes e depois do tratamento térmico.	68
3.1.5	Dispositivos fotovoltaicos de perovskita depois da evaporação térmica dos contatos de ouro.	71
3.2.1	Medida de PLQY usando o método dos 3 passos com a esfera integradora. Figura adaptada de [101].	72
3.2.2	Perfil de fotoluminescência obtido em cada uma das 3 configurações para medir PLQY com esfera integradora. Figura adaptada de [101].	73
3.2.3	Montagem experimental usada no sistema de medidas de decaimento de fluorescência com TCSPC. Figura adaptada de [102].	74
3.2.4	Termograma DSC mostrando o ponto de fusão do índio. A curva mostrada é a média de 5 medidas diferentes [103].	75
3.2.5	Painel de definição da estrutura do dispositivo (superior) e painel de ação onde são escolhidos os parâmetros de entrada e saída das simulações com o software SCAPS-1D.	78
4.2.1	Imagens das camadas LDS de C_7 em DMF e DMSO. a) $C_7:DMF_{(0,4mg/mL)}$, b) $C_7:DMSO_{(0,4mg/mL)}$, c) $C_7:DMF_{(0,6mg/mL)}$ and d) $C_7:DMSO_{0,6mg/mL}$	82
4.2.2	Espectros de absorvância (superior) e fotoluminescência (inferior) de camadas de Coumarina dissolvidas em solventes DMF (preto) e DMSO (azul). Fonte: autor.	83
4.2.3	Espectros de absorvância (esquerda) e fotoluminescência (direita) de camadas de Coumarina dissolvidas em PMMA, PC e PU. As camadas dissolvidas em DMF correspondem às curvas pretas, enquanto as camadas dissolvidas em DMSO são as curvas azuis. Fonte: autor.	85
4.2.4	Espectros de absorvância (superior) e fotoluminescência (inferior) das camadas LDS de C_7 puro e blendas C_7 :polímero. Fonte: autor.	86

4.2.5	EQE do dispositivo $ITO/PEDOT : PSS/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/PC_{71}BM/Ag$ (curva vermelha, EQE_{ref}) e as curvas EQE_{LDS} obtidas a partir do modelo de Rothe-mund utilizando as diferentes camadas LDS de C_7 estudadas no presente tra-balho. EQE_{ref} e EQE_{LDS} para dispositivos revestidos com a) C_7 puro ; b) $C_7:PMMA$; c) $C_7:PC$ e d) $C_7:PU$, respectivamente. Fonte: autor.	88
4.2.6	Comparação da curva característica J vs V para dispositivos PSC, sem camada LDS (curva preta) e com camada LDS (curva vermelha). Fonte: autor.	91
4.2.7	Diagrama de caixas dos parâmetros fotovoltaicos (J_{sc} , V_{oc} , FF e eficiência) para os dispositivos PSC, sem camada LDS (preto) e com camada LDS (vermelho). Fonte: autor.	92
4.2.8	Espectros de absorbância (esquerda) e fotoluminescência (direita) das camadas LDS de a) e b) C_7PM_{f3} , c) e d) C_7PC_{so3} , e) e f) C_7PU_{f3} , no dia da deposição e 1 ano depois de expostas a condições ambientais de umidade e temperatura. Fonte: autor.	94
4.2.9	Curva DSC do corante C_7 . O ponto de fusão foi encontrado em 238 ± 2 °C. Fonte: autor.	95
4.2.10	Medidas DSC dos polímeros PMMA (a), PC (b) e PU (C) em preto e as res-pectivas blendas com C_7 em vermelho. Fonte: autor.	96
4.2.11	Espectros de absorbância das camadas LDS de a) C_7PM_{f3} , b) C_7PC_{so3} e c) C_7PU_{f3} antes e depois do teste de estabilidade térmica. Fonte: autor.	96
4.2.12	Espectros de absorbância das camadas LDS de a) C_7PM_{f3} , b) C_7PC_{so3} e c) C_7PU_{f3} antes e depois do teste de irradiação solar. Fonte: autor.	98
4.2.13	Mudança na intensidade de máxima absorção das camadas LDS de C_7PM_{f3} (azul), C_7PC_{so3} (vermelho) e C_7PU_{f3} (cinza) em função do tempo de exposição à irradiação solar. Fonte: autor.	99
4.2.14	EQE do dispositivo $FTO/TiO_2/MAPI/P_3HT/Au$. A curva obtida foi simulada com o software SCAPS-1D. Fonte: autor.	100
4.2.15	Diagrama de caixas dos parâmetros fotovoltaicos (J_{sc} , V_{oc} , FF e eficiência) para os dispositivos PSC com estrutura $FTO/TiO_2/MAPI/P_3HT/Au$ antes dos testes de degradação sobre iluminação solar. a cor preta representa as medidas feitas sem camada LDS e a cor vermelha as medidas com camada LDS de C_7PM_{f3} . Fonte: autor.	101

- 4.2.16 Mudança dos parâmetros fotovoltaicos do dispositivo FTO/ TiO_2 /MAPI/ P_3HT /Au sobre iluminação solar padrão (AM1.5G). As curvas em preto representam os parâmetros dos dispositivos medidos sem camada LDS enquanto as curvas em vermelho representam os resultados dos dispositivos recobertos com a camada LDS de C_7PM_{f3} . Fonte: autor. 103
- 4.4.1 Espectro de absorção de camadas LDS de Alq_3 . As curvas em preto representam as camadas do corante puro dissolvido em DMF e as curvas em azul representam as camadas misturadas com PMMA. Fonte: autor. 107
- 4.4.2 Espectro de fotoluminescência das camadas LDS de Alq_3 . As curvas em preto representam as camadas do corante puro dissolvido em DMF e as curvas em azul representam as camadas misturadas com PMMA. Fonte: autor. 108
- 4.4.3 Espectro de absorção das blendas LDS de Alq_3 :PMMA. A concentração de PMMA foi fixada (3 % m/m em DMF). Fonte: autor. 109
- 4.4.4 Espectro de fotoluminescência das blendas LDS de Alq_3 :PMMA. A concentração de PMMA foi fixada (3 % m/m em DMF). Fonte: autor. 110
- 4.4.5 Espectros de absorção das blendas LDS de Alq_3 :PMMA em acetona em concentrações de 1 % (curva preta), 2 % (curva vermelha), 3 % (curva verde) e 4 % (curva azul) em m/m. Fonte: autor. 112
- 4.4.6 Espectros de fotoluminescência das blendas LDS de Alq_3 :PMMA em acetona em concentrações de 1 % (curva preta), 2 % (curva vermelha), 3 % (curva verde) e 4 % (curva azul) em m/m. 113
- 4.4.7 Espectros de absorção (curvas contínuas) e fotoluminescência (curvas tracejadas) das camadas LDS de Alq_3 :PMMA (vermelho) e C_7 :PMMA (preto). Fonte: autor. 115
- 4.4.8 Espectros de absorção (superior) e PLE (inferior) das camadas LDS de Alq_3 :PMMA (vermelho), C_7 :PMMA (preto) e a mistura $Alq_3 : C_7$ (1:1). Fonte: autor. 116
- 4.4.9 Espectros de absorção (superior) e fotoluminescência (inferior) das camadas LDS de $Alq_3 : C_7$. A cor preta representa as amostras com 1 % de C_7 , a cor vermelha representa as amostras com 2,5 % de C_7 e a cor verde representa as amostras com 5 % de C_7 . Fonte: autor. 117

- 4.4.10 Espectros de fotoluminescência por resolução temporal (TRPL) das camadas LDS de Alq_3 , C_7 e as misturas 1, 2,5 e 5 %. O gráfico à esquerda representa as curvas de decaimento usando uma fonte de 375 nm, enquanto o gráfico à direita representa as curvas de decaimento obtidas ao usar uma fonte de 440 nm. Fonte: autor. 118
- 4.4.11 EQE do dispositivo $ITO/PEDOT : PSS/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/PC_{71}BM/Ag$ (Ref, curva preta) e as curvas EQE_{LDS} obtidas a partir do modelo de Rothmund utilizando as diferentes camadas LDS de $Alq_3 : C_7$ estudadas no presente trabalho. Fonte: autor. 120
- 4.4.12 Espectros de absorvância (superior) e fotoluminescência (inferior) das camadas LDS de Alq_3 e as blendas $Alq_3 : C_7$, no dia da deposição e 1 mês depois de expostas a condições ambientais de umidade e temperatura. Fonte: autor. . . . 121
- 4.4.13 Mudança na intensidade de máxima absorção (superior) e emissão (inferior) das camadas LDS de Alq_3 e as blendas $Alq_3 : C_7$ em função do tempo de exposição à irradiação solar padrão. Fonte: autor. 122
- 4.4.14 Mudança no valor de PLQY das camadas LDS de Alq_3 e as blendas $Alq_3 : C_7$ em função do tempo de exposição à irradiação solar padrão. Fonte: autor. . . . 123
- 4.4.15 Espectros de absorvância (superior) e fotoluminescência (inferior) da camadas LDS de Kb:PMMA. As soluções poliméricas foram preparadas usando acetona (curva preta), tolueno (curva vermelha), DMF (curva verde) e DMSO (curva azul). Fonte: autor. 125
- 4.4.16 Espectros de absorvância das camadas LDS de Kb:PMMA. As soluções poliméricas foram preparadas usando acetona e os filmes foram depositados a temperatura ambiente (curvas tracejadas, RT) e aquecendo o substrato a 45 °C durante 15 minutos (curvas contínuas). Fonte: autor. 126
- 4.4.17 Espectros de absorvância das camadas LDS de Kb depositadas por *spin-coating* mudando a velocidade de rotação do *spinner*. As curvas em preto representam as camadas sem polímero, enquanto as curvas em vermelho e em azul representam as soluções preparadas com PMMA em acetona com concentrações de 2,5 e 5 mg/mL, respectivamente. Fonte: autor. 128
- 4.4.18 Varredura de perfilometria realizada numa camada de Kb_4 . Fonte: autor. . . . 129

4.4.19	Diagrama de caixas dos parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir das medidas I vs V numa célula solar CIGS, sem e com as camadas LDS de Kb com diferentes espessuras. Fonte: autor.	130
4.4.20	Curva característica I vs V do dispositivo CIGS de referência (preto), recoberto com vidro (vermelho) e com a camada LDS de Kb_6 (azul). Fonte: autor. . . .	132
4.4.21	Curva EQE do dispositivo CIGS de referência (preto), recoberto com vidro (vermelho) e com a camada LDS de Kb_6 (azul). Fonte: autor.	132
4.4.22	Curvas I vs V médias obtidas a partir das medidas elétricas numa célula solar de perovskita triplo catiônica, sem e com as camadas LDS de Kb com diferentes espessuras. Fonte: autor.	133

Lista de Tabelas

4.2.1	Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de camadas de C_7 em DMF e DMSO.	84
4.2.2	Valores de PLQY das camadas de C_7 dispersadas nos polímeros PU (C_7PU_{f1} - C_7PU_{so3}), PMMA (C_7PM_{f1} - C_7PM_{so3}) e PC (C_7PC_{f1} - C_7PC_{so3}).	87
4.2.3	Mudança percentual em J_{sc} do dispositivo PSC de referência revestido com as camadas LDS de C_7 . A cor vermelha indica as amostras com valores de PLQY superiores a 70%.	90
4.2.4	Parâmetros dos dispositivos PSC sem camada LDS e recobertos com a camada LDS de C_7PM_{f3}	91
4.2.5	Valores de PLQY das camadas LDS de C_7 :polímero no dia da deposição e após 1 ano expostas a condições ambientais.	93
4.2.6	Mudança no valor de PLQY das blendas LDS de C_7 :polímero após aquecimento em uma placa quente a $85^\circ C$ por 50 horas.	97
4.2.7	Valores de PLQY das blendas C_7 :polímero após a deposição e após irradiação de luz AM1.5G por 50 horas.	98
4.2.8	Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos FTO/ TiO_2 /MAPI/ P_3HT /Au, sem camada LDS e recobertos com a camada LDS de C_7PM_{f3}	101
4.4.1	Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de camadas de Alq_3 em DMF e blendas Alq_3 :PMMA.	108
4.4.2	Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de blendas LDS de Alq_3 :PMMA. A concentração de PMMA foi fixada em 3 % m/m em DMF.	110
4.4.3	Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de blendas LDS de Alq_3 :PMMA com concentrações de 1, 2, 4 e 8 mg/mL. A concentração de PMMA foi fixada em 3 % m/m em DMF.	111
4.4.4	Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de blendas LDS de Alq_3 :PMMA em acetona, com concentrações de 1, 2, 3 e 4 % m/m. A concentração do corante na solução polimérica foi fixada em 0,4 mg/mL.	113
4.4.5	Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de blendas LDS de Alq_3 :PMMA em acetona, com concentrações de 3 e 4 % m/m. A concentração do corante foi mudada para maximizar o valor de PLQY.	114

4.4.6	Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) das blendas LDS de Alq_3 : C_7 em PMMA	117
4.4.7	Tempos de decaimento e probabilidade de transferência de energia entre Alq_3 , C_7 e suas misturas.	119
4.4.8	Mudança percentual em J_{sc} do dispositivo PSC de referência revestido com as camadas LDS de Alq_3 : C_7	119
4.4.9	Mudança no valor de PLQY das blendas LDS de Alq_3 : C_7 depois de 1 mês expostas a condições de temperatura e umidade ambiente.	122
4.4.10	Espessura das camadas LDS de Kb depositadas por <i>spin-coating</i>	128
4.4.11	Parâmetros fotovoltaicos obtivos a partir das medidas I vs V em dispositivos CIGS, recobertos com camadas LDS de Kb com diferentes espessuras.	131
4.4.12	Parâmetros fotovoltaicos obtivos a partir das medidas I vs V em dispositivos de perovskita triplo catiônica, recobertos com camadas LDS de Kb com diferentes espessuras.	134
A.1.1	Parâmetros das diferentes camadas utilizadas para simulação das curvas EQE_{ref} obtidas através do software SCAPS-1D.	160

Sumário

1	Introdução e objetivos	25
1.1	Introdução	25
1.2	Objetivos geral e específicos	28
2	Referencial Teórico	30
2.1	Materiais luminescentes	30
2.2	Semicondutores	31
2.3	Propriedades elétricas e óticas de materiais	36
2.3.1	Condutividade elétrica e resistividade	36
2.3.2	Efeito da temperatura	37
2.3.3	Resistividade em semicondutores	38
2.3.4	Reflexão, refração, absorção e densidade óptica	38
2.4	Modelagem de uma célula solar	40
2.5	Parâmetros da célula solar	43
2.6	Recombinações e Limite de Shockley-Queisser	44
2.7	Efeito fotovoltaico e células solares	46
2.7.1	Silício cristalino	47
2.7.2	Silício amorfo	48
2.7.3	Telureto de Cádmio (CdTe)	49
2.7.4	Células CIGS	50
2.7.5	Perovskitas halogenadas e células solares de perovskita	51
2.7.6	Fotoluminescência	57
2.7.7	Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY)	58
2.8	Transferência de energia de ressonância por fluorescência (FRET)	59
2.9	Efeito de luminescência com deslocamento para baixas energias	60
2.10	Figuras de mérito	60
2.10.1	Cobertura ultravioleta (UV)	61
2.10.2	Correspondência espectral de absorção (ASM)	61
2.10.3	Absorção parasitária (PA)	61
2.10.4	Correspondência espectral de emissão (ESM)	61
2.10.5	Sobreposição radiativa (RO)	62
2.11	Modelo de Rothemund	62
3	Metodologia	64
3.1	Deposição de camadas e filmes	64
3.1.1	Camadas LDS	64
3.1.2	TiO_2 compacto por <i>spin-coating</i>	65
3.1.3	TiO_2 mesoporoso por <i>spin-coating</i>	66
3.1.4	$CH_3NH_3PbI_3$ por <i>spin-coating</i>	66
3.1.5	Perovskita tripla catiônica	69
3.1.6	Spiro-OMETad, P_3HT , NiO_x e $PC_{71}BM$	69
3.1.7	Camadas de ouro	70
3.2	Técnicas de caracterização	71
3.2.1	Espectroscopia UV-vis	71
3.2.2	Espectroscopia de fotoluminescência (PL)	72
3.2.3	Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY)	72

3.2.4	Espetroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL)	74
3.2.5	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	75
3.2.6	Eficiência quântica externa (EQE) e curva característica I vs V. Simulações com SCAPS-1D e medidas experimentais	76
4	Resultados e discussões	80
4.1	Otimização de camadas LDS de Coumarina 7: introdução	80
4.2	Otimização de camadas LDS de Coumarina 7: resultados e discussão	82
4.3	Estudo de camadas LDS de Alq_3 e Kb	105
4.4	Resultados e discussão	106
5	Conclusão	137
	Referências	139
A	APÊNDICE 1	160
A.1	Cálculos de EQE e J_{sc}	160

Nomenclatura

η	Eficiência
Alq3	Tris-(8-hidroxiquinolina) de Alumínio
C ₇	Coumarina 7
E _g	Band gap
FF	Fator de preenchimento
J _{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito
T ₅₀	Tempo de meia-vida
T _g	Temperatura de transição vítrea
V _{OC}	Voltagem de circuito aberto
<i>a – Si : H</i>	Silício amorfo hidrogenado
ALD	Deposição de camadas atômicas
AM1.5G	Espectro solar padrão
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
<i>c – Si</i>	Silício monocristalino
<i>c</i>	Velocidade da luz no vácuo
CdTe	Telureto de Cádmio
CIGS	Célula solar de cobre-índio-gálio-selênio
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DSSC	Célula solar sensibilizada por corante

EQE Eficiência Quântica Externa

ETL Camada coletora de elétrons

FRET Transferência de energia de ressonância por fluorescência

h Constante de Planck

HOMO Orbital molecular ocupado mais alto

HTL Camada coletora de buracos

Kb Kremer blue

LDS Luminescência de deslocamento à baixas energias

LUMO Orbital molecular não ocupado mais baixo

OPV Célula fotovoltaica orgânica

PC Policarbonato

PCE Eficiência de conversão de fótons

PLQY Rendimento Quântico de Fotoluminescência

PMMA Polimetacrilato de metila

PSC Célula solar de Perovskita

PU Poliuretano

STC Condições de teste padrão

TCO Substrato condutor transparente

TRPL Fotoluminescência resolvida no tempo

1 Introdução e objetivos

1.1 Introdução

Com a crescente demanda energética e a cada vez mais preocupante ameaça ao meio ambiente derivada da queima de combustíveis fósseis, a busca por uma fonte de energia renovável e amigável com o ambiente torna-se cada vez mais urgente e indispensável. A energia solar é a opção mais promissora que tem o potencial de fornecer energia limpa a grande escala. No entanto, os custos associados ao processamento e produção de módulos solares limitam temporariamente a aplicação a grande escala. Para diminuir os custos, diferentes estratégias tem sido investigadas na literatura para otimizar os dispositivos e obter maiores eficiências.

O mês de Julho de 2021 foi o ano mais quente registrado nos últimos 120 anos [1], e em dias posteriores foi reportada uma chuva anômala de 13 horas de duração no topo da Groenlândia, seguida de um gigantesco evento de fusão nos polos [2]. Estes fenômenos nunca tinham sido observados, e deixam claro que é preciso tomar medidas urgentes a curto prazo para minimizar o impacto ambiental devido ao uso de combustíveis fósseis, assim como encontrar novas fontes de energia que sejam menos agressivas com o meio ambiente. Por estes e outros motivos, as energias alternativas têm se convertido num tema de intensa pesquisa nos últimos anos. Entre as diferentes possibilidades extensamente estudadas, as células solares são dispositivos que têm atraído muito a atenção da comunidade científica, pois fornecem energia renovável, ao transformar a energia luminosa em energia elétrica [3].

As células solares tradicionais são feitas de camadas de silício que, apesar de terem uma eficiência alta (maior a 20 %) e boa estabilidade (durabilidade de aproximadamente 30 anos), requerem processos de fabricação muito complexos e de alto custo, os quais limitam sua comercialização em grande escala [4]. Neste contexto, diferentes materiais têm sido estudados com o objetivo de substituir o silício na fabricação dos dispositivos. Como exemplo podemos citar as células de segunda geração ou células de filmes finos. As células de segunda geração são de aproximadamente 2 μm de espessura, até 100 vezes mais finas que as células de silício convencionais. Os materiais mais estudados nesta geração de dispositivos são: telureto de cádmio (CdTe) [5], células de cobre-índio-gálio-selênio (CIGS) [6], e as células baseadas em pontos quânticos semicondutores [7], com eficiências de 17, 23 e 8 %, aproximadamente [8].

Em anos mais recentes começou a ganhar atenção uma nova geração de dispositivos; as células de terceira geração apresentam a vantagem de que além de ser feitas por camadas finas

de materiais semicondutores, apresentam propriedades mecânicas flexíveis, o que diminui ainda mais os custos de fabricação. Neste grupo de dispositivos de terceira geração podemos ressaltar as solares orgânicas (OPV, do inglês Organic Photovoltaic) [9], baseadas principalmente em heterojunções de fulerenos com derivados do tiofeno [10, 11]. O exemplo mais amplamente pesquisado na literatura é a célula solar de $P_3HT : PCBM$ [12], que tem atingido eficiências superiores a 10 % [13]. Outro exemplo é a célula sensibilizada por corante (DSSC, do inglês Dye-Sensitized Solar Cell) [14], que usa o dióxido de titânio e corantes naturais para gerar cargas a partir da luz solar [15], atingindo eficiências de aproximadamente 14 % [16].

Nos últimos anos, outro tipo de dispositivo de terceira geração tem atraído a atenção da comunidade científica devido à simplicidade no processo de fabricação e ao custo relativamente baixo de seus componentes principais. Trata-se das células solares com camada ativa composta por perovskitas halogenadas (PSC, do inglês Perovskite Solar Cell) [17, 18]. No ano de 2009 foi publicado o primeiro artigo relatando o uso deste tipo de materiais, apresentando eficiências iniciais de 3 %. Desde então, as células solares de perovskitas são estudadas, apresentando eficiências comparáveis aquelas já comprovadas com dispositivos de silício [19] e, como mencionado anteriormente, têm um processo de fabricação mais simples e econômico.

Apesar de apresentar uma eficiência de mais de 20 % em relativamente pouco tempo de pesquisa, as células solares de perovskita possuem um problema de estabilidade que limita temporalmente sua aplicação prática [20]. A degradação da camada ativa é um tópico de intensa pesquisa na atualidade [21–24], e ainda existem incógnitas sobre os mecanismos de degradação [25–28]. Alguns estudos mostram que fatores como temperatura [29], umidade [30], radiação de alta energia (UV e azul) [31, 32] e o método de fabricação afetam substancialmente a estabilidade dos dispositivos PSC [33]. Adicionalmente, o uso de camadas coletoras de cargas de natureza orgânica como o Spiro-OMeTAD e PEDOT:PSS contribuem a rápida degradação das PSC [34–36]. Por outro lado, o uso de contatos metálicos, como prata ou alumínio, estão associados a degradação da camada de perovskita devido à migração de íons [37].

A célula solar de perovskita de composição $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = Cl, Br, \text{ ou } I$) é a mais estudada atualmente. Ao misturar os íons halogenetos em diferentes proporções, é possível ajustar o *gap* de energia e as propriedades elétricas da camada ativa, para melhorar a performance final do dispositivo [38]. No entanto, ao misturar os halogenatos acontecem segregações na perovskita que terminam afetando a estabilidade da célula [39]. Além disso, a presença de

chumbo na estrutura da perovskita tem levantado sérias preocupações ambientais, por se tratar de um elemento tóxico para o ambiente no momento de descarte dos dispositivos [40–42]. Visando resolver este problema, nos últimos anos diferentes grupos de pesquisa têm focado a atenção na síntese e caracterização de perovskitas livres de chumbo, usando como substituintes íons metálicos de estanho, cobre, bismuto, prata, entre outros [43–45]. Apesar dos esforços e avanços nesta frente de pesquisa, ainda existem múltiplas questões a serem resolvidas sobre a viabilidade do uso de substituintes metálicos do chumbo, em termos de eficiência e estabilidade dos dispositivos, pois até o momento as células de perovskita com chumbo continuam apresentando os maiores valores de eficiência [46, 47].

Por outro lado, apesar das perovskitas serem suscetíveis a fatores ambientais como temperatura e umidade, o encapsulamento dos dispositivos com camadas ultrafinas de óxidos metálicos depositados pela técnica de crescimento de camadas atômicas (ALD, do inglês Atomic Layer Deposition) ou com polímeros isolantes têm mostrado excelentes resultados na proteção dos dispositivos, e consequente melhora da estabilidade dos mesmos [48, 49]. Porém, o uso de agentes encapsulantes não evita os efeitos danificantes da radiação de alta energia, em especial da radiação UV [50]. Estudos recentes mostram que radiação de menos de 500 nm também afeta a durabilidade do dispositivo [51]. A radiação incidente apresenta um dilema interessante no processo de otimização dos dispositivos PSC: por um lado a radiação com comprimento de onda menor que 500 nm contribui significativamente na geração de portadores de carga, sendo indispensável para ter uma alta eficiência; por outro lado, este tipo de radiação acelera a degradação das camadas ativas de perovskita, ocasionando uma diminuição na estabilidade do dispositivo.

Para evitar a radiação que prejudica a estabilidade da perovskita, podem ser usados filtros de luz comerciais acoplados ao dispositivo, mas a expensas de uma queda de quase 40 % (relativo) na eficiência [52]. Para tentar compensar a perda devido a radiação de alta energia que está sendo absorvida pelo filtro de luz, tem sido sugerido o uso de materiais luminescentes com deslocamento a baixas energias (LDS, do inglês *Luminescent Down Shifting*). Ao reemitir a luz absorvida em comprimentos de onda maiores, é possível "reciclar" os fótons energéticos que estavam danificando o dispositivo. As propriedades óticas dos materiais LDS podem ser ajustadas, de forma que a eficiência final não seja afetada pelo uso da camada protetora, tendo assim uma melhora na estabilidade da perovskita sem prejudicar a performance do dispositivo [52].

O uso de camadas LDS torna-se interessante não só nas células de perovskita, mas em qualquer tipo de célula solar. No caso das células de silício amorfo, o uso de camadas LDS que absorvam no UV pode evitar o efeito Staebler-Wronski, que é a criação de defeitos induzida pela radiação e a posterior diminuição da fotocondutividade do material [53]. Por outro lado, muitos dos dispositivos amplamente estudados na literatura possuem uma baixa eficiência quântica externa em comprimentos de onda menores a 400 nm. Ao absorver radiação menor a 400 nm e re-emitir no azul ou verde (entre 450 e 550 nm), as camadas LDS podem aumentar a probabilidade de geração de pares elétron-buraco, induzindo assim um ganho de densidade de corrente. Desde um ponto de vista prático, seria interessante contar com uma material LDS que pudesse ser aplicado em qualquer tipo de célula solar e que induza ganhos na performance do dispositivo, sem importar a sua estrutura. No presente trabalho é apresentado um estudo sistemático de diferentes materiais luminescentes com o intuito de aplicá-los simultaneamente em células solares de segunda e terceira geração. As otimizações das camadas LDS foram acompanhadas por simulações em diferentes tipos de células solares, visando dar uma abordagem geral e uma aplicação mais abrangente às camadas estudadas.

1.2 Objetivos geral e específicos

Esta tese de doutorado tem os seguintes objetivos:

- **Objetivo geral:** *Desenvolver camadas luminescentes a partir de corantes orgânicos, que absorvam em comprimentos de onda de altas energia e emitam em comprimentos no intervalo da luz visível (LDS), aplicadas em dispositivos fotovoltaicos para o incremento da densidade de corrente.*

Para atingir este objetivo global, diferentes metas foram delimitadas no decorrer da tese e se encontram descritas nos seguintes objetivos específicos.

- **Objetivo específico 1:** *Caracterizar as propriedades óticas de absorbância, emissão e rendimento quântico de fotoluminescência dos corantes luminescentes C₇, Alq₃ e Kb e determinar quais parâmetros de deposição permitem mudar sistematicamente ditas propriedades óticas.*
- **Objetivo específico 2:** *Determinar mediante simulações os valores mínimos de absorbância, emissão e rendimento quântico de fotoluminescência com o objetivo de determinar a es-*

pressão ótima da camada LDS para induzir ganhos na EQE dos dispositivos fotovoltaicos.

- **Objetivo específico 3:** *Produzir as camadas luminescentes com espessura e propriedades ópticas otimizadas para aumentar a EQE dos dispositivos.*
- **Objetivo específico 4:** *Determinar teoricamente os ganhos de J_{sc} nos dispositivos que é produzido ao usar as camadas luminescentes otimizadas, fazendo uso da ferramenta SCAPS-1D e simulações com o modelo de Rothmund.*
- **Objetivo específico 5:** *Realizar a prova de conceito experimental com a camada LDS de Coumarina 7 otimizada num dispositivo fotovoltaico de Perovskita.*

2 Referencial Teórico

A seguir são apresentados brevemente os diferentes conceitos e leis físicas usados no presente trabalho. Esta seção começa com uma introdução aos materiais luminescentes e materiais semicondutores, junções p-n e o efeito fotovoltaico, o princípio físico de funcionamento da célula solar (CS). Logo são descritas as principais tecnologias solares estudadas atualmente: as células solares de silício, células de filmes finos de CdTe e CIGS e as células solares de perovskita. Posteriormente se dá uma introdução ao material de perovskita halogenada, sua estrutura cristalina e principais propriedades optoeletrônicas. A seguir são apresentadas as equações utilizadas para caracterizar um dispositivo solar junto com os parâmetros de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), voltagem de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η), os quais permitem caracterizar a performance de uma CS. Depois é apresentado o circuito equivalente que permite modelar o funcionamento de uma célula solar. Também são apresentadas as propriedades óticas de semicondutores, incluindo os conceitos de absorvância, transmitância, refletância e fotoluminescência. O Tauc plot utilizado no cálculo do Band gap de materiais é explicado em termos do coeficiente de absorção. Por último são introduzidos o fenômeno de luminescência com deslocamento para baixas energias (LDS) e as figuras de mérito que permitem quantificar o efeito de materiais luminescentes acoplados a dispositivos fotovoltaicos e o modelo de Rothemund, útil para estimar os ganhos de eficiência quântica externa (EQE) mediante o uso de camadas luminescentes.

2.1 Materiais luminescentes

Alguns materiais apresentam a capacidade de emitir luz após sofrer uma excitação. Esta propriedade é conhecida como luminescência e está determinada pela estrutura eletrônica ou molecular do material em questão. A depender do tipo de excitação, existem diferentes tipos de luminescência. A termoluminescência é ocasionada por um gradiente de temperatura, enquanto a fotoluminescência é provocada pela absorção de luz de um determinado comprimento de onda. A fluorescência e fosforescência são os dois tipos de luminescência e estão caracterizadas pelo tempo que demoram os elétrons no estado excitado em voltar ao estado base (tempo de decaimento). Os tempos de fluorescência são da ordem de nanossegundos, enquanto os tempos de fosforescência são da ordem de microsegundos a segundos. Os materiais que re-emitem fótons depois de ser excitados pela luz são chamados de fluoróforos.

Os fluoróforos podem ser de natureza orgânica, como é o caso de alguns hidrocarburos aromáticos tais como naftaleno, antraceno, fenano treno, pireno, perileno, fluoresceína, rodaminas, coumarinas, oxazinas, polienos, difenilpolienos, aminoácidos, etc. No caso dos compostos inorgânicos temos os pontos quânticos de cristais semicondutores (ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, GaS, GaP, Al_2O_3) e os materiais cerâmicos dopados com íons de terras raras (Eu, Tb, La) ou espécies organometálicas. Os materiais luminescentes orgânicos podem se classificar em corantes ou pigmentos, sendo a diferença fundamental a solubilidade do material num determinado médio.

2.2 Semicondutores

Os materiais usados para a fotogeração de corrente nas células solares tradicionais de silício são junções semicondutoras p-n. Para entender o que é um material semicondutor, é preciso introduzir o conceito de estrutura eletrônica de bandas. Os elétrons de átomos individuais têm níveis de energia discretos e bem definidos, mas quando dois ou mais átomos se juntam para formar uma molécula, seus orbitais atômicos se sobrepõem. Por causa do princípio de exclusão de Pauli, não é possível que dois elétrons tenham os mesmos números quânticos em uma molécula. Então, se dois átomos idênticos se combinam para formar uma molécula diatômica, cada orbital atômico se divide em dois orbitais moleculares de energia diferente, permitindo que os elétrons nos orbitais atômicos anteriores ocupem a nova estrutura orbital sem que nenhum deles tenha a mesma energia [54]. Na rede cristalina onde o número de elétrons é da mesma ordem de magnitude que o número de Avogadro, o número de orbitais é muito grande e a divisão dos orbitais os torna muito próximos em energia (da ordem de 10^{-22} eV) [54]. A energia dos níveis adjacentes é tão próxima que eles podem ser considerados como um contínuo. Esse contínuo de energia é conhecido como banda de energia. Na Figura 2.2.1 pode-se observar a formação de bandas de energia como resultado da sobreposição de muitos estados de energia de átomos adjacentes.

Em razão do princípio de exclusão de Pauli, não podem existir estados de energia idênticos. A natureza sempre busca o equilíbrio no estado de mínima energia, por isso no zero absoluto (0 K), os elétrons se acumulam nos níveis de energia mais baixos disponíveis e formam uma região de estados energéticos conhecida como mar de Fermi. O nível de Fermi é a superfície limite onde nenhum elétron terá energia suficiente para estar [55]. Portanto, a 0 K o nível de Fermi não está ocupado. Os elétrons, sendo partículas quânticas com spin 1/2, são descritos pela distribuição de Fermi-Dirac:

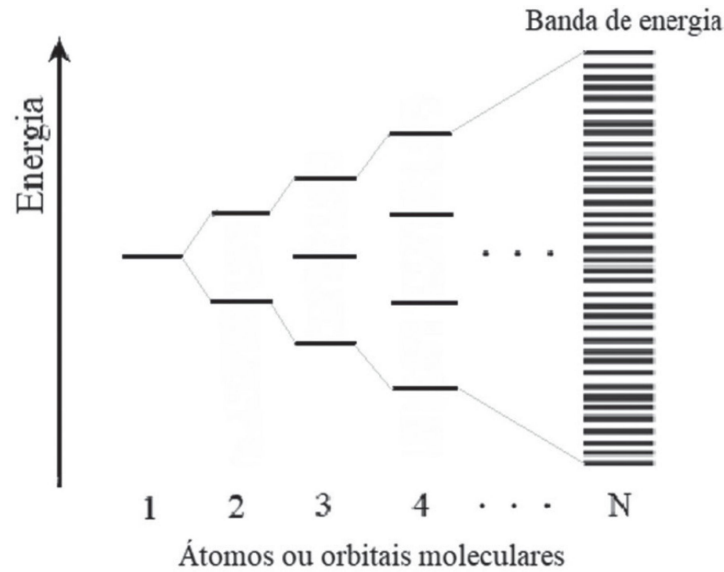


Figura 2.2.1: Formação de bandas de energia a partir de muitos estados discretos juntados entre si [54].

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/KT} + 1}, \quad (2.2.1)$$

onde T é a temperatura absoluta e K é a constante de Boltzmann. ε é um estado de energia ocupado em equilíbrio termodinâmico. μ é o nível de Fermi, que separa os níveis de energia permitidos, que estão ocupados por elétrons, daqueles níveis de energia proibidos que estão desocupados. A banda de condução (BC) é a banda de energia localizada acima do nível de Fermi, enquanto a banda de valência (BV) é a banda de energia localizada abaixo do nível de Fermi. A região entre o nível máximo de energia da banda de valência e o nível mínimo de energia da banda de condução é uma região proibida na qual nenhum elétron pode existir. Essa região proibida é conhecida como band gap ou gap de energia (E_g). O valor dessa barreira energética permite classificar os materiais em isolantes, semicondutores e metais [56]. Quando a energia de gap é maior que 3.3 eV ($E_g > 3.3$ eV), o material é considerado isolante; quando a energia do gap está no intervalo entre 0.5 e 3.3 eV ($0.5 < E_g < 3.3$ eV), o material é considerado semicondutor; no caso dos metais, a banda de valência e a banda de condução estão sobrepostas, e por tanto não existe um gap entre elas ($E_g = 0$). Na Figura 2.2.2 pode-se observar um diagrama que exemplifica como é a distribuição das bandas de condução e de valência, separadas pelo band gap (banda proibida) em materiais isolantes, semicondutores e metais.

Para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução,

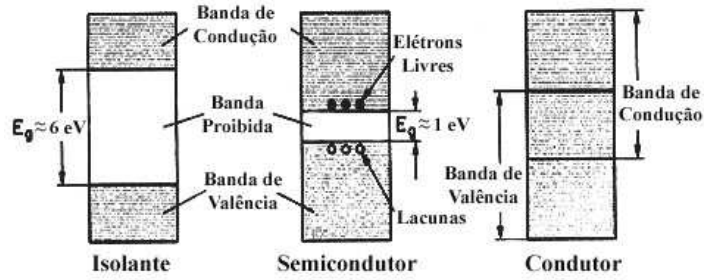


Figura 2.2.2: Estrutura eletrônica de bandas para um material sólido cristalino [57].

a energia fornecida ao elétron deve ser igual ou superior ao gap de energia. Esta energia pode ser dada ao sistema em forma de energia térmica ou energia luminosa. No caso da energia luminosa, esta interação é mediada pelos fótons, que possuem uma energia $E = h\nu$; quando a energia do fóton é menor que o gap de energia $E < E_g$, não acontece nenhuma transição eletrônica e a energia é dissipada em forma de calor. Quando a energia do fóton é maior que o gap de energia ($E > E_g$), o elétron na banda de valência passa a ocupar um estado parcialmente desocupado da banda de condução, deixando por sua vez um estado desocupado na banda de valência. Esse estado desocupado que se forma na banda de valência após a transição $BV \rightarrow BC$ é conhecido como buraco. O par elétron-buraco formado após a transição eletrônica é chamado de éxciton. Na Figura 2.2.3 pode ser observado um diagrama com a estrutura de bandas de um material. Do lado esquerdo pode-se observar que a banda de condução está vazia, enquanto a banda de valência está ocupada por elétrons. Quando acontece uma transição eletrônica, a banda de condução fica parcialmente ocupada por elétrons e buracos são formados na banda de valência, como observado no lado direito da Figura 2.2.3.

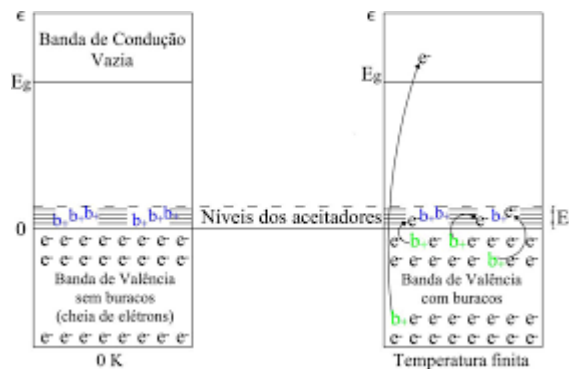


Figura 2.2.3: Diagrama de bandas de um semicondutor e formação de pares elétron-buraco após transições eletrônicas [58].

A corrente no material vai depender do número de portadores de carga, que depende

da natureza do material. Quando temos um semicondutor puro, a quantidade de elétrons excitados (n), promovidos para a banda de condução é igual à quantidade de buracos formados (p) na banda de valência. Nesta situação na que a quantidade de portadores de carga negativa é igual a quantidade de portadores de carga positiva ($n = p$) se diz que o semicondutor é intrínseco. Quando se adicionam impurezas no material (dopagem), a quantidade de portadores de carga é modificada ($n \neq p$) e o material passa a ter um portador de carga majoritário. Neste caso o semicondutor é extrínseco. Quando um átomo doador de elétrons é introduzido na estrutura cristalina do material semicondutor, o semicondutor apresenta portadores majoritários de carga negativa e recebe o nome de semicondutor tipo N; quando o átomo introduzido na estrutura é aceitador de elétrons, o portador de carga majoritário é positivo e o semicondutor é tipo P [54].

Uma junção p-n é um limite ou interface entre um material semicondutor tipo P e um material semicondutor tipo N. O lado P (positivo) contém um excesso de buracos, enquanto o lado N (negativo) contém um excesso de elétrons. Isso permite que a corrente elétrica passe pela junção apenas em uma direção. As junções p-n estão presentes em grande parte dos dispositivos eletrônicos semicondutores, como diodos, transistores, células solares, LEDs e circuitos integrados; são os sítios ativos onde ocorre a ação eletrônica do dispositivo [54]. Para exemplificar como é formada uma junção p-n, pode-se tomar como referência uma junção de silício. O átomo de silício tem a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Como a estabilidade energética se dá para 8 elétrons no nível eletrônico de maior energia, um átomo de silício se liga facilmente com outro átomo de silício para formar um sólido cristalino. Ao dopar com fósforo o cristal de silício, a posição de um átomo de silício na rede é ocupada por um átomo de fósforo, cuja configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Quando as condições de energia favorecem a ligação Si-P, um elétron livre é introduzido no material, como pode ser observado na Figura 2.2.4.

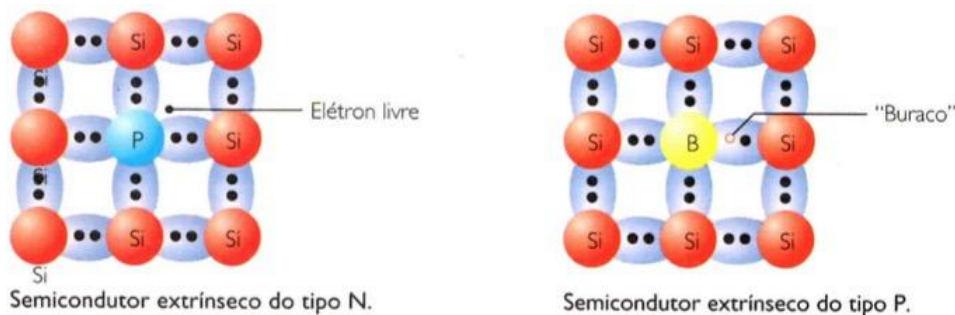


Figura 2.2.4: Formação de silício tipo N e tipo P com dopagem de fósforo e boro [55].

Os elétrons livres fornecidos pela dopagem com fósforo induzem um excesso de portadores de carga negativa no material, resultando num semiconductor tipo N. De maneira similar, quando o cristal de silício é dopado com boro ($1s^2 2s^2 2p^1$), só 7 elétrons ocupam o nível de maior energia (3 do boro e 4 do silício) deixando uma lacuna ou buraco que pode ser ocupado por um elétron livre. Os buracos que estão na rede cristalina devido a dopagem com B fazem com que o portador de carga majoritário do material seja positivo, resultando num semiconductor tipo P (veja Figura 2.2.4). Quando a junção é feita dopando o mesmo material com doadores e aceitadores de elétrons, trata-se de uma homojunção. Quando dois materiais semicondutores de natureza diferente são depositados um sobre outro, trata-se de uma heterojunção (por exemplo uma junção p-n de Cu_2O/TiO_2).

Existe uma condição de equilíbrio na qual se forma uma diferença de potencial através da junção p-n. Em ausência de uma tensão externa aplicada, os elétrons livres que estão na região correspondente ao lado N da junção são atraídos pelos buracos (positivos) que estão no lado P. Esses elétrons se difundem em direção ao lado P da junção e recombina-se com os buracos. De maneira semelhante, os buracos livres que estão no lado P da junção são atraídos pelos elétrons livres no lado N. Os buracos se difundem em direção ao lado N e recombina-se com os elétrons livres (ver Figura 2.2.5).

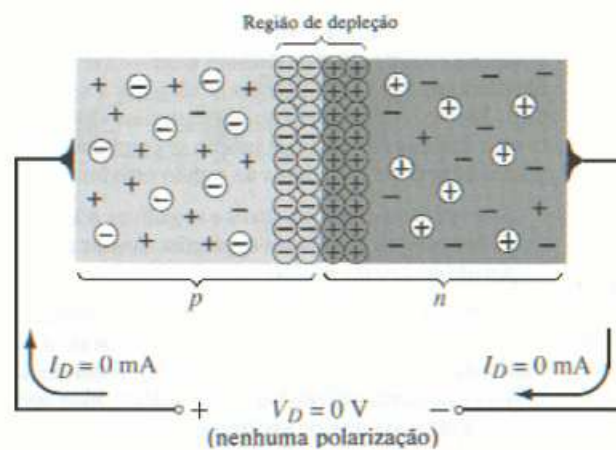


Figura 2.2.5: Formação da região de depleção na junção p-n [56].

Como pode-se observar na Figura 2.2.5, uma região próxima à junção fica carregada positivamente e outra fica carregada negativamente. Estas cargas são fixas pois são conformadas por íons da rede cristalina. Como resultado existe uma região próxima à junção que atua para repelir as cargas móveis para longe da junção através do campo elétrico localmente gerado. As

regiões próximas à interface p-n perdem sua neutralidade e a maioria de suas cargas móveis, formando uma camada de depleção [57]. O campo elétrico criado pela região de depleção opõe-se ao processo de transporte tanto para elétrons quanto para buracos. Fora da região de depleção, a distribuição de cargas é nula e conseqüentemente o campo elétrico também (ver Figura 2.2.6). O campo elétrico atinge seu valor máximo no meio da região de depleção. A distribuição de potencial na junção p-n é mostrada no gráfico da Figura 2.2.6.

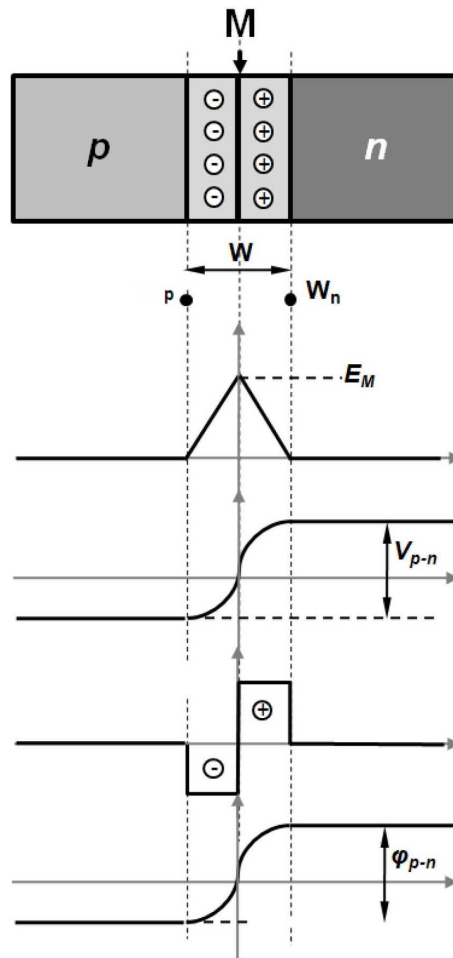


Figura 2.2.6: Distribuição de campo elétrico e potencial na região de depleção de uma junção p-n [58].

2.3 Propriedades elétricas e óticas de materiais

2.3.1 Condutividade elétrica e resistividade

A condutividade elétrica (σ) é uma propriedade fundamental de um material que quantifica a facilidade com que conduz a corrente elétrica. A resistividade (ρ) é o recíproco

da condutividade. Uma baixa resistividade indica que o material é um bom transportador de corrente elétrica. Para materiais ôhmicos, a seção transversal e a composição física são uniformes em toda a amostra, e o campo elétrico e a densidade de corrente são paralelos e constantes em todos os lugares, então a resistividade é dada por [54]:

$$\rho = R \frac{A}{l}, \quad (2.3.1)$$

onde R é a resistência (medida em Ohms, Ω), A a área da seção transversal e l o comprimento do material. Ao ser a condutividade o inverso da resistividade ($\sigma = \frac{1}{\rho}$), sua unidade de medida é o Siemens ou inverso de Ohms [S] = 1/[Ω]. Para casos com geometrias mais complicadas, ou quando a corrente e o campo elétrico variam em diferentes partes do material, é necessário usar uma expressão mais geral em que a resistividade em um determinado ponto é definida como a razão entre a campo elétrico para a densidade da corrente que cria nesse ponto:

$$\rho = \frac{E}{J}, \quad (2.3.2)$$

onde ρ é a resistividade do material ($\Omega.cm$), E é a magnitude do campo elétrico, J é a magnitude da densidade de corrente (ambos dentro do material). A condutividade é o inverso (recíproco) da resistividade:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{J}{E}. \quad (2.3.3)$$

2.3.2 Efeito da temperatura

A resistividade elétrica da maioria dos materiais muda com a temperatura. Se a temperatura T não variar muito, normalmente é usada uma aproximação linear [54]:

$$\rho(T) = \rho_0(1 + \alpha(T - T_0)), \quad (2.3.4)$$

onde α é chamado de coeficiente de resistividade, T_0 é uma temperatura de referência fixa (geralmente temperatura ambiente) e ρ_0 é a resistividade na temperatura T_0 . O parâmetro α é um parâmetro empírico ajustado a partir de dados de medição. Visto que a anterior expressão é uma aproximação linear, a mesma só é válida para um restrito intervalo de temperaturas e os valores de α são diferente para diferentes temperaturas de referência [58].

2.3.3 Resistividade em semicondutores

Em geral, a resistividade de um semicondutor intrínseco diminui com o aumento da temperatura. Os elétrons são empurrados para a banda de energia de condução pela energia térmica, onde fluem livremente e, ao fazê-lo, deixam buracos na banda de valência, os quais também fluem livremente. A resistência elétrica de um semicondutor intrínseco típico (não dopado) diminui exponencialmente com a temperatura [54]:

$$\rho = \rho_0(e^{-aT}). \quad (2.3.5)$$

2.3.4 Reflexão, refração, absorção e densidade óptica

Quando um feixe de luz atinge um objeto, existem 3 caminhos possíveis para o feixe: o feixe pode ser refletido, refratado através do material ou pode ser absorvido. A reflexão da luz é especular (semelhante a um espelho) ou difusa (retendo a energia, mas perdendo a imagem) dependendo da natureza da interface. A conhecida lei de Snell:

$$\theta_i = \theta_r \quad (2.3.6)$$

afirma que o ângulo de incidência (θ_i) é igual ao ângulo de reflexão (θ_r). A refração da luz consiste na mudança de direção da onda quando ela muda o meio de propagação. É quantificado pelo índice de refração:

$$n = \frac{c}{v}, \quad (2.3.7)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e v a velocidade da luz no meio.

Conforme descrito pela segunda lei de Snell,

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad (2.3.8)$$

o índice de refração determina o quanto o caminho da luz é dobrado em um determinado meio. Na equação anterior n_1 representa o índice de refração no meio 1 e n_2 é o índice de refração no meio 2 (ver Figura 2.3.1). θ_1 é o ângulo entre o raio incidente e a normal da superfície de separação, θ_2 é o ângulo entre o raio refratado e a normal.

A transmitância (T) é a fração da potência eletromagnética incidente em relação à intensidade da luz transmitida através da amostra. Matematicamente, é descrito pela equação

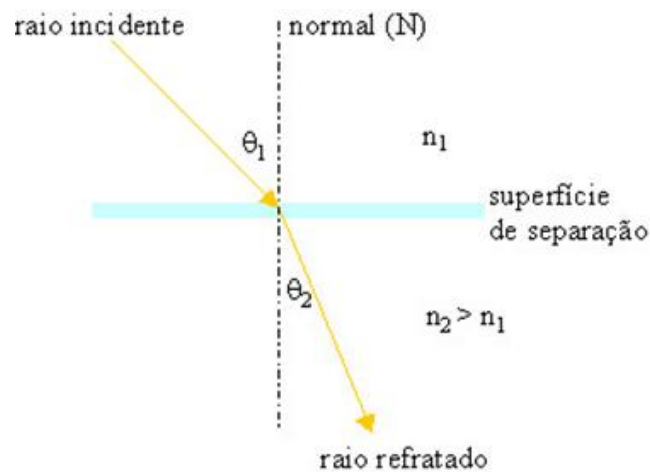


Figura 2.3.1: Refração da luz ao mudar o meio de propagação [58].

[94]:

$$T = \frac{\Phi_e^t}{\Phi_e^i}, \quad (2.3.9)$$

onde Φ_e^t é o fluxo radiante transmitido pela superfície do material e Φ_e^i é o fluxo radiante recebido por essa superfície. Absorbância (A) e transmitância estão relacionadas através da lei de Beer-Lambert [54]:

$$T = \frac{\Phi_e^t}{\Phi_e^i} = e^{-\tau} = 10^{-A}, \quad (2.3.10)$$

onde τ é a densidade óptica e A a absorbância. A absorbância é muitas vezes confundida com a densidade óptica, sendo esta última uma medida da capacidade de um meio refrativo de retardar a transmissão da luz. Esta propriedade mede a velocidade da luz através de uma substância, enquanto a absorbância mede a capacidade de um meio refrativo de absorver a luz. Enquanto a densidade óptica mede a velocidade da luz que passa por um determinado meio, a absorbância mede quanta luz é perdida ao longo da passagem da luz através deste mesmo meio. A densidade óptica também leva em consideração a dispersão ou refração da luz, ao passo que a absorbância não [60].

A partir do espectro de absorbância (A), pode ser estimado o coeficiente de absorção α :

$$\alpha = 2.303 \times \frac{A}{d}, \quad (2.3.11)$$

onde d é a espessura do material. O coeficiente de absorção é medido em cm^{-1} . Lembrando que a energia do fóton é $E = h\nu$ e que os fótons tem velocidade constante $c = \lambda\nu$, convertamos o comprimento de onda em unidades de energia (eV):

$$E = \frac{1240}{\lambda} \quad (2.3.12)$$

O band gap do material pode ser estimado extrapolando a parte linear da curva apresentada no Tauc Plot. O gráfico de Tauc é obtido graficando $(\alpha h\nu)^\gamma$ vs $h\nu$, onde $\gamma = 2$ para transições diretas e $\gamma = 0.5$ para transições indiretas. Na Figura 2.3.2 podemos ver um exemplo de um Tauc plot para um material com transição indireta. A linha preta descontínua é a extrapolação da parte linear da curva. O valor do gap corresponde à interseção desta extrapolação com o eixo horizontal (eixo da energia).

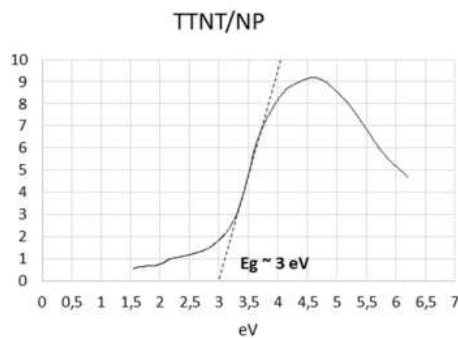


Figura 2.3.2: Determinação do band gap de um material a partir do Tauc plot [58].

2.4 Modelagem de uma célula solar

Para entender o comportamento elétrico de uma célula solar, é útil criar um modelo de circuito equivalente, baseado em componentes elétricos ideais discretos. Uma célula solar ideal pode ser modelada por uma fonte de corrente em paralelo com um diodo; na prática nenhuma célula solar é ideal, então uma resistência de deriva (resistência *shunt*) e um componente de resistência em série são adicionados ao modelo [61]. O circuito equivalente resultante de uma célula solar é mostrado na Figura 2.4.1.

No circuito da figura 2.4.1 I_L representa a fotocorrente gerada pelo dispositivo, I_D é a corrente de diodo, I_{SH} e R_{SH} representam a corrente e resistência de deriva, R_S uma resistência em série e V o potencial fornecido pelo dispositivo. A resistência de deriva ou resistência shunt

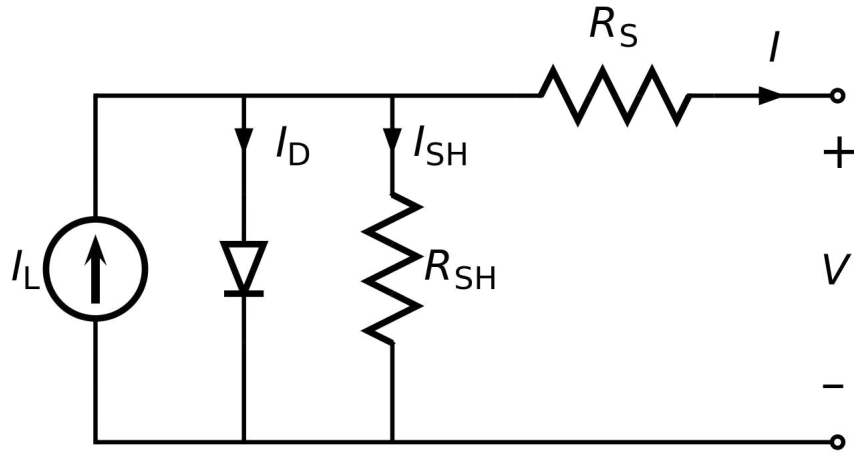


Figura 2.4.1: Circuito equivalente de uma célula solar [61].

(R_{SH}) descreve uma leve diminuição na corrente de saída ocasionada por um curto-circuito indesejado entre os contatos frontal e traseiro da célula solar, geralmente causado por danos na camada ativa [61]. A partir do circuito equivalente, usando a lei dos nós de Kirchhoff, obtemos que a corrente produzida pela célula solar é igual à corrente produzida pela fonte de corrente, menos aquela que flui através do diodo, menos aquela que flui através da resistência de deriva (shunt):

$$I = I_L - I_D - I_{SH}. \quad (2.4.1)$$

A corrente através de cada um desses elementos é governada pela tensão através deles:

$$V_j = V + IR_S, \quad (2.4.2)$$

onde V_j é a tensão através do diodo e do resistor R_{SH} , V é a tensão nos terminais de saída, I é a corrente de saída e R_S é a resistência em série.

Usando a lei de Ohm, a corrente desviada através do resistor *shunt* é:

$$I_{SH} = \frac{V_j}{R_{SH}}, \quad (2.4.3)$$

e usando a equação do diodo Shockley, a corrente desviada através do diodo é:

$$I_D = I_0(\exp^{\frac{V_j}{nV_T}} - 1), \quad (2.4.4)$$

onde I_0 é a corrente de saturação reversa, n é o fator de idealidade do diodo (1 para um diodo

ideal). Sendo q a carga elementar, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, então $V_T = \frac{kT}{q}$ é a tensão térmica (0,0259 volts a 298K). Ao substituir as relações 2.4.2, 2.4.3 e 2.4.4 na equação 2.4.1, obtemos a equação:

$$I = I_L - I_0 \left(\exp \frac{V + IR_S}{nV_T} - 1 \right) - \frac{V + IR_S}{R_{SH}}. \quad (2.4.5)$$

Esta é a equação característica de uma célula solar, que relaciona os parâmetros da célula solar com a corrente e tensão de saída. Como os parâmetros I_0 , n , R_S e R_{SH} não podem ser medidos diretamente, a aplicação mais comum da equação característica é a regressão não linear para extrair os valores desses parâmetros com base no seu efeito combinado na resposta da célula solar. Quando uma carga externa é usada com a célula, sua resistência pode ser adicionada a R_S e definir V como zero para encontrar a corrente. Quando R_{SH} é infinito existe uma solução para V para qualquer I menor que $I_L + I_0$:

$$V = nV_T \ln \left(\frac{I_L - I}{I_0} + 1 \right) - IR_S. \quad (2.4.6)$$

Quando a célula é operada em circuito aberto, $I = 0$, a tensão nos terminais de saída é definida como a tensão de circuito aberto. Assumindo que a resistência de derivação é alta o suficiente para desprezar o termo final da equação característica, a tensão de circuito aberto V_{OC} é:

$$V_{OC} \approx \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right). \quad (2.4.7)$$

Da mesma forma, quando a célula é operada em curto-circuito, $V = 0$ e a corrente I através dos terminais é definida como a corrente de curto-circuito. Para uma célula solar de alta qualidade (baixa R_S e I_0 , e alta R_{SH}) a corrente de curto-circuito I_{SC} é:

$$I_{SC} \approx I_L. \quad (2.4.8)$$

Não é possível extrair energia do dispositivo ao operar em condições de circuito aberto ou curto-circuito.

2.5 Parâmetros da célula solar

Ao estudar a performance das células solares, é muito útil introduzir alguns parâmetros que ajudam a quantificar o desempenho do dispositivo. Os parâmetros mais utilizados são a potência máxima P_{max} , a densidade de corrente de curto-circuito J_{SC} , a tensão de circuito aberto V_{OC} e o fator de preenchimento FF . Com estes parâmetros é possível calcular a eficiência de conversão do dispositivo. A tensão de circuito aberto já foi introduzida na equação 2.4.7. É importante enfatizar que para uma medição confiável dos parâmetros característicos J-V, é vital realizar as medições em condições de teste padrão (STC, do inglês Standard Test Condition). Isto significa que a irradiância total na célula solar deve ser igual a 1000 W/m^2 (igual à irradiância solar na superfície da Terra). Além disso, o espectro deve ser semelhante ao espectro AM1.5G [61], e a temperatura da célula solar deve ser mantida constante em 25°C .

A corrente de curto-circuito J_{SC} é a corrente que flui através do circuito externo quando os eletrodos da célula solar estão em curto-circuito. A corrente de curto-circuito de uma célula solar depende do fluxo de fótons incidente na célula solar, que é determinado pelo espectro da luz incidente. Para medições padrão de células solares, o espectro é padronizado (AM1.5G). J_{SC} depende da área da célula solar e descreve a corrente máxima que a célula solar pode fornecer; este parâmetro depende fortemente das propriedades ópticas da camada ativa. O fator de preenchimento, FF , é a razão entre a potência máxima ($P_{max} = J_{mp}V_{mp}$) gerada por uma célula solar e o produto de V_{OC} com J_{SC} :

$$FF = \frac{J_{mp}V_{mp}}{J_{SC}V_{OC}}, \quad (2.5.1)$$

onde o subíndice mp denota o ponto de potência máxima da célula solar, ou seja, o ponto na curva característica J-V da célula solar, no qual a célula solar tem a potência máxima de saída. Para otimizar a operação dos sistemas fotovoltaicos, é muito importante operar as células solares (ou módulos fotovoltaicos) no ponto de máxima potência. A eficiência de conversão de fótons, ou eficiência de conversão, é calculada como a razão entre a potência máxima gerada e a potência incidente. Como mencionado antes, as células solares são medidas sobre condições padrão (STC), onde a luz incidente é descrita pelo espectro AM1.5G e tem uma irradiância de $I_{in} = 1000 \text{ W/m}^2$,

$$\eta = \frac{P_{max}}{AI_{in}} = \frac{J_{mp}V_{mp}}{I_{in}} = \frac{J_{SC}V_{OC}FF}{I_{in}}. \quad (2.5.2)$$

Os parâmetros típicos de uma célula solar de silício cristalino são; $J_{SC} = 35\text{mA}/\text{cm}^2$, V_{OC} até 0,65V e FF na faixa de 0,75 a 0,80. A eficiência de conversão está na faixa de 17 a 18 % [59].

A eficiência quântica externa (EQE, do inglês External Quantum Efficiency) é um parâmetro que quantifica qual e a proporção de fótons incidindo no dispositivo solar que estão gerando elétrons livres na banda de condução. A EQE é calculada mediante a relação:

$$EQE(\lambda) = \frac{n_e}{n_p}, \quad (2.5.3)$$

onde n_e é o número de portadores de carga que são coletados pela célula solar e n_p é o número de fótons com um determinado valor de energia que estão incidindo na célula, provenientes de uma fonte de luz externa. Devido à reflexão e transmissão da luz, existe uma eficiência quântica interna (IQE, do inglês Internal Quantum Efficiency), a qual é calculada a partir dos fótons absorvidos pela célula. A EQE e IQE estão relacionadas pela fórmula:

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - T - R}, \quad (2.5.4)$$

onde T e R são a transmitância e reflectância da célula solar [61].

2.6 Recombinações e Limite de Shockley-Queisser

A quantidade de portadores de carga que um material pode gerar está determinada pela taxa de geração:

$$G = \alpha N_0 \exp^{\alpha x}, \quad (2.6.1)$$

onde N_0 é o fluxo de fótons na superfície, α é o coeficiente de absorção e x a espessura do material. Assim como existe uma taxa de geração de portadores, existem taxas de recombinações que são inevitáveis e terminam reduzindo a eficiência do dispositivo. Os elétrons e buracos fotogerados podem se recombinar, liberando energia na forma de calor ou luz. Existem 3 tipos de mecanismos de recombinação: recombinação radiativa (banda a banda), recombinação Shockley-Read-Hall (SRH ou RHS), e recombinação Auger. A taxa de recombinação depende do número de portadores minoritários em excesso. Se, por exemplo, não houver excesso de portadores minoritários, então a taxa de recombinação deve ser zero. O tempo de vida do portador minoritário de um material é o tempo médio que um portador pode passar em um estado

excitado antes de se recombinar.

$$\tau_{n,p} = \frac{\Delta n, p}{R}, \quad (2.6.2)$$

onde $\Delta n, p$ representa o excesso de portadores de carga minoritários (negativos e positivos, respetivamente) e R é a taxa de recombinação (número de recombinações por segundo). Considerando todas as possíveis formas de recombinação:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{band}} + \frac{1}{\tau_{auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}}, \quad (2.6.3)$$

com $\tau_{auger} = 1/CN_A^2$, sendo C o coeficiente de Auger e N_A é a concentração de átomos aceitadores.

O comprimento de difusão é dado por:

$$L = \sqrt{D\tau}, \quad (2.6.4)$$

onde D é o coeficiente de difusão e τ o tempo de vida média do portador de carga. As recombinações impõem um limite máximo de eficiência que pode ter uma célula solar. Esse limite não está somente determinado pelas recombinações, tendo também contribuições por efeitos térmicos e pelos fótons não absorvidos pelo material. O limite de Shockley-Queisser ou limite de balanço detalhado é um cálculo teórico baseado na termodinâmica que estabelece qual é a eficiência máxima que pode ser extraída de uma célula solar em função do gap de energia da camada ativa [62]. A Figura 2.6.1 apresenta um gráfico do limite de Shockley-Queisser.

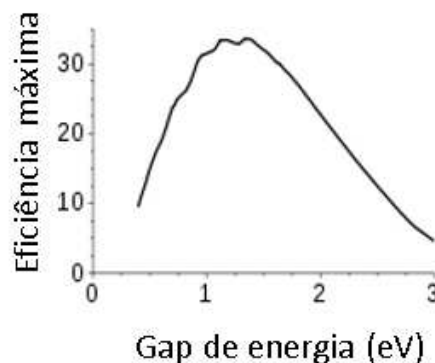


Figura 2.6.1: Limite de Shockley-Queisser para células fotovoltaicas de junção p-n. Adaptado de [62].

2.7 Efeito fotovoltaico e células solares

A célula solar é um dispositivo optoeletrônico que converte a luz em eletricidade. Seu princípio de funcionamento é baseado no efeito fotovoltaico, que consiste na geração de corrente elétrica num material semicondutor quando exposto a radiação luminosa. Embora os dispositivos possam aproveitar toda a energia que provem do sol, na prática os fótons com comprimento de onda no espectro visível (380 a 760 nm) são os que mais contribuem na fotogeração de corrente. Embora o descobrimento do efeito fotovoltaico seja amplamente atribuído a Becquerel, estritamente falando o descobrimento feito por Becquerel foi o efeito fotoeletroquímico, pois os materiais estavam imersos numa solução acuosa. A primeira célula solar reportada na literatura surgiu em 1883 [59]. O dispositivo era chamado de luzometro e consistia numa camada fina de selênio sanduichada entre uma base de ferro e uma camada semitransparente de ouro.

As células solares modernas de junção p-n de silício são atribuídas a Russell Ohl, que patenteou a primeira célula solar de junção p-n em 1946. O efeito fotovoltaico consiste na geração de tensão e corrente elétrica em um material após a exposição à luz. O fluxo de elétrons pode ser originado tanto pela exposição solar direta quanto pelo aquecimento causado pela absorção de luz. O aquecimento leva ao aumento da temperatura do material semicondutor, que é acompanhado por gradientes de temperatura. Esses gradientes térmicos, por sua vez, podem gerar uma tensão através do efeito Seebeck [59]. Quando um fóton atinge a superfície de um material semicondutor, podem acontecer três processos: o fóton pode passar direto pelo material, refletir-se na superfície, ou pode ser absorvido pelo semicondutor, se a energia do fóton for maior do que o *gap* de energia do material. Quando isso acontece, é gerado um par elétron-buraco (excíton) na camada ativa da CS.

Na Figura 2.7.1 pode-se observar um diagrama que exemplifica o efeito fotovoltaico e como acontece o processo de foto-geração de cargas na célula solar. Primeiro, quando o material absorve um fóton, a energia é fornecida a um elétron na banda de valência, que depois sofre uma transição para a banda de condução, onde o elétron fica livre para se mover dentro do semicondutor. A rede de ligações covalentes da qual o elétron fazia parte agora tem um elétron a menos (ou criou um buraco). A ausência de uma ligação covalente permite que os elétrons ligados de átomos vizinhos se movam para o buraco, possibilitando que o buraco fique livre para se mover no semicondutor. Como pode ser observado na Figura 2.7.1, depois da absorção e posterior foto-geração dos pares elétron-buraco, as cargas se difundem e se separam

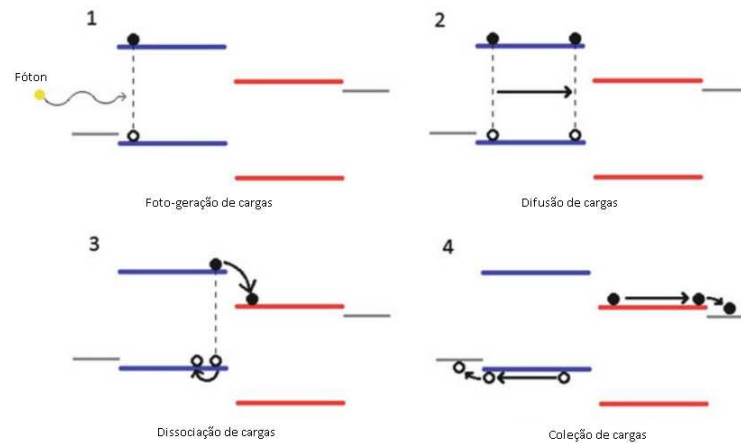


Figura 2.7.1: Esquema da produção de corrente elétrica em dispositivos fotovoltaicos com separação de cargas na junção. Figura adaptada de [55].

na junção p-n. Depois da separação de cargas, o campo elétrico da região de depleção é criado, possibilitando assim o movimento de cargas livres na junção. Finalmente, elétrons e buracos são coletados no respectivo eletrodo. Este ciclo é repetido continuamente após a exposição solar, gerando um fluxo contínuo de corrente.

2.7.1 Silício cristalino

O mercado fotovoltaico atualmente é denominado pelas células solares de silício cristalino. O início das pesquisas em energia fotovoltaica com silício como camada ativa remonta-se a 1941 quando o metalurgista Russel Ohl dos laboratórios Bell descobriu que a cristalização de silício de alta pureza fundido produz uma barreira bem definida (junção) com resposta fotovoltaica. Só alguns anos depois em 1954, devido aos problemas ocasionados pela segunda guerra mundial, foi que o mundo presenciou o surgimento da primeira célula de junção p-n de silício monocristalino (c-Si), atribuída a Chapin et al. [63]. A eficiência da primeira célula comercial era de aproximadamente 6 % com uma espessura da camada activa de aproximadamente $2.5 \mu\text{m}$. Esta tecnologia foi rapidamente melhorada com tratamentos de superfície e começou a ser comercializada por Hoffman Electronics. Um grande número de aplicações no espaço teve lugar, com eficiências superiores a 9 %. Em relativamente pouco tempo as eficiências das células ultrapassaram a barreira dos 10 %. Um grande avanço foi reportado por Lindmeyer e Alisson em 1973 [64] com a chamada célula violeta (violet cell), cuja eficiência foi de 15 % e apresentava uma melhoria significativa na foto-resposta em comprimentos de onda curtos. Posteriormente surgiu a célula preta (black cell) em 1974, na qual as perdas por reflexão no contato

frontal foram reduzidas ao fazer uma corrosão química na superfície do silício [65].

Melhoras significativas na eficiência dos dispositivos c-Si foram introduzidas nos trabalhos de Green et al. [66, 67], onde são introduzidas as junções Metal-isolante-NP (MINP, do inglês metal-insulator-NP junction) e a célula solar de emissor passivado (PESC, do inglês passivated emitter solar cell). Com estes trabalhos, a diferença de potencial fornecida pela célula foi melhorada, ao diminuir as recombinações na superfície da camada activa e na interface entre o silício e o contato metálico. Estes estudos serviram de base para posteriores avanços com as células de emissor e contato traseiro passivados (PERC, do inglês passivated emitter and rear contacts) e as mais recentes PERL (passivated emitter, rear locally diffused) com eficiências próximas ao 25 % [68]. Uma das principais vantagens dos dispositivos c-Si é sua alta estabilidade e durabilidade. As empresas que manufaturam módulos baseados em c-Si garantem funcionamento por mais de 25 anos. Apesar dos numerosos esforços e significativa redução de preços nas últimas décadas, a fabricação de camadas de silício, dopagem e passivação ainda envolvem processos muito complexos de altas temperaturas que temporariamente limitam a ampla adoção de energia solar em diferentes países.

2.7.2 Silício amorfo

Depois da primeira deposição de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) em 1969 [69], começam a surgir novas aplicações com custos de fabricação mais acessíveis, tais como as telas planas, os detectores de raios x, transistors de filmes finos, entre outros. O silício amorfo apresenta algumas vantagens que o tornam um material promissor para a geração de energia solar. Primeiro podemos ressaltar que o retorno econômico que os módulos de silício amorfo dá é mais rápido que o retorno econômico do silício cristalino [70]. O coeficiente de absorção do silício amorfo é uma ordem de magnitude maior que o silício cristalino, o que significa que menos material é necessário para absorver a mesma quantidade de luz. Em termos práticos isto quer dizer que enquanto 1 a 2 μm de espessura são necessários para fabricar uma célula de a-Si:H, para uma célula de c-Si é necessária uma camada de 100 μm de espessura [71]. Por esta razão os módulos de silício amorfo são frequentemente chamados de módulos de filmes finos. A estrutura das células solares de silício amorfo é mais simples que a contraparte cristalina, fazendo uso de vidro, um contato frontal transparente de ZnO ou SnO_2 , a camada ativa de silício e um contato metálico traseiro. Todos estes materiais são abundantes e não apresentam riscos para a saúde humana, além de ser de fácil descarte pois podem ser tratados como vidro

ao finalizar sua vida útil. Atualmente os módulos solares de a-Si:H são a única tecnologia totalmente adaptada para uma transição na escala de TeraWatts.

2.7.3 Telureto de Cádmio (CdTe)

Os primeiros relatos sobre o telureto de Cádmio (CdTe) como camada ativa numa célula solar remontam aos começos da década dos 60 [72, 73], com eficiências de aproximadamente 6 %. Embora os primeiros estudos mostravam a facilidade de crescer cristais de CdTe tipo n, investigações posteriores mostraram a possibilidade de dopagem tipo p no material, abrindo assim a possibilidade de formar homojunções. No entanto, medidas de tempos de vida de portadores minoritários com tempos de menos de 10 ns tanto para elétrons como buracos revelaram uma limitação para produzir dispositivos com mais de 10 % de eficiência [74–76]. Durante os últimos 40 anos a maior parte das pesquisas têm sido voltadas ao desenvolvimento de dispositivos baseados em heterojunções de CdTe. O material usado para formar a heterojunção apresenta alguns desafios. Devido ao elevado coeficiente de absorção do CdTe, é preferível que o semicondutor a ser usado na heterojunção seja altamente transparente e se comporte como uma janela de baixa resistência que não seja responsável pela geração de portadores de carga. A maioria de semicondutores conhecidos que apresentam estas propriedades são semicondutores tipo n, o que faz com que na maioria de dispositivos o CdTe seja crescido com dopagem tipo p.

Por outro lado, é desejável que o material a ser usado na heterojunção tenha parâmetros de rede próximos aos do CdTe para evitar a criação de defeitos e as recombinações na interface. Visando aumentar a estabilidade do dispositivo, outra consideração adicional é evitar a difusão de elementos na interface, pelo que é recomendado usar cátions do grupo II que apresentam baixa difusão no CdTe e otimizam o alinhamento de bandas. Entre os materiais mais estudados na literatura que cumprem com estas características encontra-se o sulfeto de cádmio (CdS), o óxido de zinco (ZnO) e o seleneto de zinco (ZnSe) [77–79]. O recorde de eficiência das células de CdTe é de 21 % e tem a configuração CdS/CdTe. A célula convencional de CdTe apresenta uma configuração de superstrato com a estrutura vidro/TCO/ SnO_2 /CdS/CdTe/contato. Usualmente o material usado como óxido condutor transparente (TCO, do inglês transparent conductive oxide) é o FTO ($SnO_2 : F$).

2.7.4 Células CIGS

Além das células de a-Si:H e CdTe, existe outra tecnologia de filmes finos muito promissora que tem atingido a escala industrial. Trata-se das células de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), que apresentam estrutura de calcopirita I-III-VI₂. As calcopiritas são uma distorção da estrutura cúbica da zincblenda ZnSe (II-VI), na qual os sítios originalmente correspondentes ao átomo de Zn são ocupados alternativamente por átomos de Cu e de In, formando uma fase tetragonal. Como as intensidades das ligações I-VI e III-VI são diferentes, a razão c/a é diferente de 2. A quantidade $2 - c/a$ é usada para estimar a distorção tetragonal nas calcopiritas. Na Figura 2.7.2 são apresentadas as células unitárias da zincblenda ZnSe e a calcopirita CuInSe .

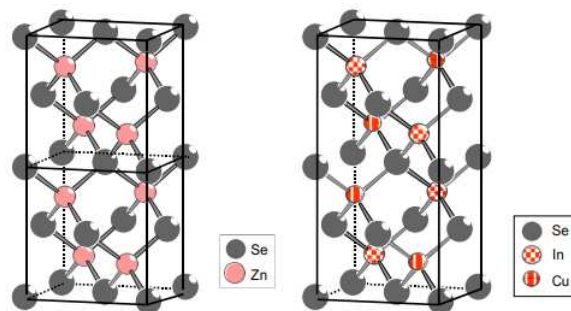


Figura 2.7.2: Comparação entre a estrutura cristalina da zinc-blenda ZnSe (esquerda) e a calcopirita CuInSe (direita). Os sítios do metal Zn são ocupados alternativamente por átomos de Cu e In na estrutura da calcopirita. Figura adaptada de [80].

A liga de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ é formada a partir dos materiais precursores CuInSe_2 e CuGaSe_2 , os quais tem band gap de 1.04 e 2.4 eV, respectivamente. Ao cobrir uma ampla faixa de comprimentos de onda no espectro visível, as propriedades optoeletrônicas das ligas de CIGS podem ser ajustadas controlando a razão In:Ga durante a deposição do filme. Além de controlar o band gap com a razão entre In e Ga, é possível introduzir S nos sítios do Se, tendo assim um controle de defeitos que pode ser utilizado para diminuir as recombinações nas interfaces.

As pesquisas com as células de calcopirita remontam-se aos anos 50, com a primeira síntese do CuInSe_2 [81]. No entanto, só foi em 1974 que foi reportada a primeira prova de conceito com o material monocristalino como camada ativa num dispositivo de 12 % de eficiência [82]. No caso de dispositivos com material policristalino, foi o trabalho de Mickelsen e Chen que permitiu incrementar as eficiências das células, de 5.7 % a mais de 10 % em só 2 anos [83, 84]. Alguns anos depois um recorde de eficiência de 14.1 % foi estabelecido pela

empresa ARCO solar. Esta alta eficiência foi atingida ao realizar uma selenização de camadas empilhadas usando o gas de H_2Se . Apesar da alta eficiência reportada, a falta de reprodutibilidade limitou por muito tempo a produção de módulos solares CIGS. Só foi até o ano de 1998 que os dispositivos CIGS entraram no mercado fotovoltaico, ano em que a Siemens Solar Industries produziu os primeiros dispositivos comerciais. Atualmente a eficiência recorde para um dispositivo CIGS em substrato rígido é de 23,35 % e é atribuída a Solar Frontier (Japão) [85]. Por outro lado, em substratos flexíveis as eficiências recorde são de 20,8 % para substratos poliméricos (EMPA, Suíça) [86] e 19,4 % para aço inox flexível (MiaSole, USA) [87].

2.7.5 Perovskitas halogenadas e células solares de perovskita

A camada ativa dos dispositivos PSC está composta por um material semicondutor de perovskita halogenada. Perovskita é o nome dado ao mineral Titanato de Cálcio $CaTiO_3$. Atualmente o termo perovskita é usado para designar qualquer composto de fórmula: $A^{+2}B^{+4}X_3^{-2}$. O mineral foi descoberto nos Montes Urais da Rússia por Gustav Rose em 1839. O nome é dado em homenagem ao mineralogista Lev Perovski. A perovskita tem uma estrutura cúbica, mas em algumas situações o material pode cristalizar nas fases monoclinica, tetragonal ou ortorrômbica [88]. A fórmula química geral da perovskita é ABX_3 , onde o íon do sítio B encontra-se no centro da rede cristalina, sendo metais de transição 3d, 4d e 5d os elementos mais usados. Os íons do sítio A estão localizados nos vértices da rede cristalina; normalmente esta posição é ocupada por um metal alcalino ou um elemento das terras raras. Os halógenos estão no centro das faces do cubo, formando um octaedro ao redor de íon B. Na figura 2.7.3 é apresentada a estrutura cristalina da perovskita. Os elementos metálicos que podem ser inseridos na estrutura da perovskita podem ser determinados mediante o fator de tolerância de Goldschmidt:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (2.7.1)$$

onde r_A , r_B e r_X são os raios iônicos dos elementos A, B e X, respectivamente. Se t estiver na faixa de 0.9 a 1, a estrutura formada será cúbica. Para $t > 1$, a perovskita pode cristalizar nas fases hexagonal ou tetragonal (A muito grande ou B muito pequeno). Para $0.71 < t < 0.9$ a perovskita tem fase ortorrômbica ou romboédrica [88].

No estudo de PSCs, os íons mais usados na literatura são o metilamônio (CH_3NH_3 , MA), formamidínio ($CH(NH_2)_2^+$, FA) e céσιο (Cs) para o sítio do cátion A; chumbo (Pb), estanho (Sn), cobre (Cu), bismuto (Bi), prata (Ag) para o sítio do cátion B; cloro (Cl), bromo

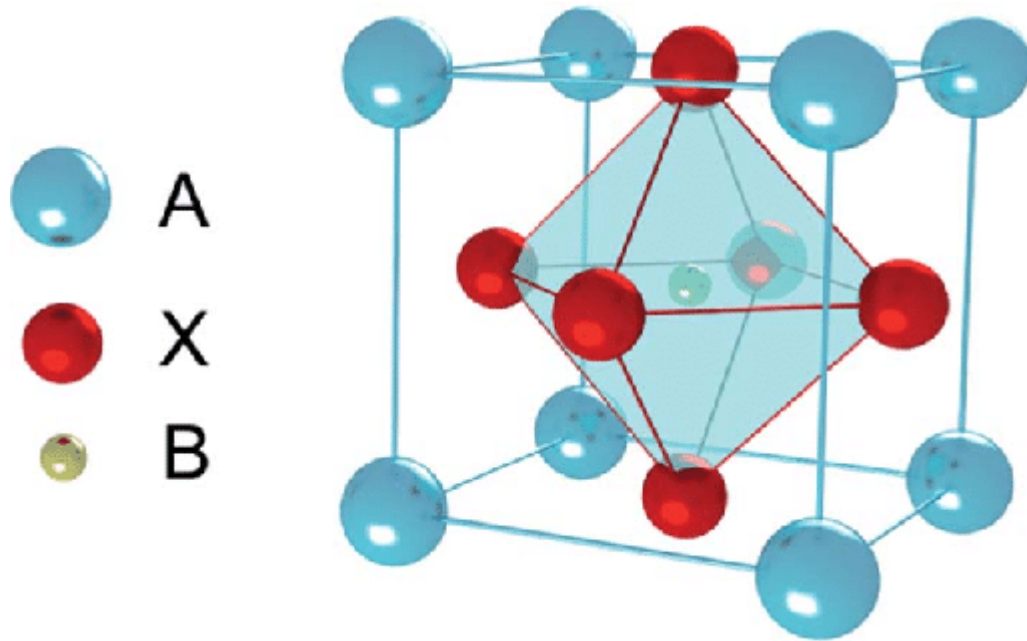


Figura 2.7.3: Estrutura cristalina da perovskita ABX_3 , adaptada de [88].

(Br) e iodo (I) para o sítio do ânion X. As perovskitas halogenadas apresentam propriedades optoeletrônicas que podem ser exploradas para aplicações não só em células solares, mas em transistores, LEDs, fotosensores e detectores [89]. As perovskitas apresentam grandes valores de coeficiente de absorção [90], alta mobilidade e alta densidade de portadores de carga, além dos portadores de carga possuírem elevados comprimentos de difusão. Um dos aspectos mais atrativos das PSCs é o intervalo de valores de *gap* de energia que podem ser obtidos ao misturar íons em diferentes proporções ou fazer uso de diferentes halógenos na composição. As camadas ativas mais usadas na literatura e seus respectivos valores de *band gap* e estrutura cristalina estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Camadas ativas de perovskita e seus respectivos *gap* de energia e estrutura cristalina.

Material	Gap de energia (eV)	Estrutura
$MAPbCl_3$ [91]	2,88	cúbica
$MAPbBr_3$ [92]	2,30	cúbica
$MAPbI_3$ [92]	1,50	cúbica, tetragonal
$FAPbCl_3$ [91]	3,00	cúbica
$FAPbBr_3$ [92]	2,20	cúbica
$FAPbI_3$ [92]	1,40	cúbica, hexagonal
$CsPbCl_3$ [92]	2,70	cúbica
$CsPbBr_3$ [92]	2,40	ortorrômbica, cúbica
$CSPbI_3$ [91]	1,80	ortorrômbica, cúbica
$MASnCl_3$ [91]	3,5	ortorrômbica
$MASnBr_3$ [91]	2,13	cúbica
$MASnI_3$ [91]	1,24	cúbica
$FASnCl_3$ [91]	3,55	desconhecida
$FASnBr_3$ [91]	2,63	cúbica
$FASnI_3$ [91]	1,24	cúbica
$CsSnCl_3$ [91]	2,80	monoclínica, cúbica
$CsSnBr_3$ [91]	1,81	tetragonal, cúbica
$CsSnI_3$ [91]	1,25	ortorrômbica, tetragonal, cúbica

As propriedades morfológicas, estruturais e optoeletrônicas das perovskitas dependem da forma de crescimento dos materiais. Estes compostos podem ser fabricados por diferentes métodos como evaporação lenta, *drop casting*, *spin coating*, *hot injection*, moagem mecanoquímica, evaporação térmica, entre outros [86]. De todas estas técnicas, *drop casting* é a mais usada na literatura, devido a sua simplicidade e baixos custos [87]. Além disso, o uso de precursores em solução permite o uso de impressoras 3D para a fabricação de perovskitas em substratos flexíveis [91]. No entanto, o crescimento de camadas de perovskita por solução

requer o uso de uma *glovebox* com atmosfera controlada, pois a maioria dos sais precursores são higroscópicos e tendem a formar óxidos quando expostos a condições ambiente [90]. Por esta razão novas rotas de crescimento de filmes estão sendo exploradas na atualidade, entre elas se destaca a evaporação térmica que permite ter um controle mais detalhado da espessura final dos filmes e tem a vantagem de ser uma técnica escalável [92].

O problema central das PSC é a camada ativa, pois apesar das excelentes propriedades exibidas pelas perovskitas, os materiais não são estáveis em condições de operação [93]. Como foi mencionado na introdução, a degradação da perovskita é influenciada por múltiplos fatores. Além dos fatores ambientais, a estabilidade intrínseca da perovskita deve ser levada em consideração. As perovskitas são formadas em ambiente controlado, aplicando tratamentos térmicos com diferentes intervalos de tempo. Porém, a maioria destas transições de fase são metaestáveis, e como resultado, quando a perovskita é exposta a um ambiente diferente, o material tende a perder suas propriedades optoeletrônicas. A deteriorização da perovskita pode ser evitada encapsulando os dispositivos, pois desta forma não existe interação com o ar e a umidade. Para complementar o efeito protetor dos agentes encapsulantes, deve-se evitar a radiação que danifica o dispositivo. Diferentes estudos mostram que a radiação de alta energia ($E > 2,75$ eV ou $\lambda < 450$ nm) é a que acelera a degradação das PSCs [50]. Os filtros solares são usados para bloquear esta radiação, mas em consequência a geração de portadores de carga diminui e a eficiência dos dispositivos diminui também. Por este motivo o uso de filmes luminescentes (LDS) se torna importante na estrutura das PSC, pois é a única forma de garantir que a radiação que danifica a perovskita vai ser reutilizada para manter altos valores de eficiência no dispositivo [20].

A célula solar mais conhecida é feita de uma junção p-n de grande área feita de silício. Como o silício do tipo p é colocado em contato próximo com o silício do tipo n, ocorre uma difusão de elétrons da região de alta concentração de elétrons (o lado do tipo n da junção) para a região de baixa concentração de elétrons (lado p da junção). Quando os elétrons se difundem através da junção p-n, eles se recombinam com buracos no lado p. No entanto (na ausência de um circuito externo) essa difusão de portadores não continua indefinidamente porque as cargas se acumulam em ambos os lados da junção e criam um campo elétrico. O campo elétrico promove o fluxo de carga, conhecido como corrente de deriva, que se opõe e eventualmente equilibra a difusão de elétrons e buracos. Essa região onde elétrons e buracos se difundiram através da junção é chamada de região de depleção, porque praticamente não contém portadores

de carga móveis. Também é conhecida como região de carga espacial, embora a carga espacial se estenda um pouco mais em ambas as direções do que a região de depleção [93].

Nas células solares tradicionais a foto-geração e posterior separação de cargas acontece dentro de uma região de carga espacial na junção p-n. No entanto, nas células solares de perovskita o funcionamento é diferente: as PSCs funcionam como células solares n-i-p de estado sólido nas quais a perovskita funciona como um semiconductor intrínseco (i) ensanduichado entre dois contatos seletivos (p e n). Na estrutura n-i-p tradicional, o TiO_2 funciona como o material de transporte de elétrons (semiconductor tipo n), e o spiro-OMeTAD funciona como o material transportador de buracos (semiconductor tipo p) [57]. Por esta razão a estrutura das PSCs é mais complexa que a estrutura das CS de silício. Na Figura 2.7.4 pode-se observar um esquema com duas arquiteturas de PSC. No lado esquerdo está um diagrama de dispositivo com configuração padrão ou direta (n-i-p) e do lado direito vemos um exemplo de PSC em configuração invertida (p-i-n). Na arquitetura direta, os elétrons fluem do cátodo para o ânodo, enquanto na arquitetura invertida o fluxo de elétrons tem a direção inversa.

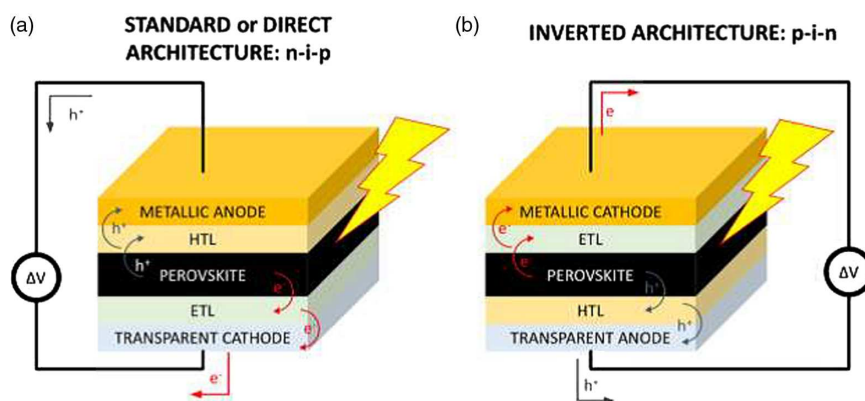


Figura 2.7.4: Arquitetura dos dispositivos solares de perovskita. a) Arquitetura direta (n-i-p) e b) arquitetura invertida (p-i-n), conforme apresentado na referência [94].

A estrutura básica de uma PSC envolve sempre o uso de um substrato condutor transparente (TCO, do inglês Transparent Conductive Oxide), camadas coletoras de elétrons e buracos (ETL/HTL, do inglês Electron/Hole Transport Layer), a camada ativa de perovskita (que sempre vai inserida entre as duas camadas coletoras de cargas) e o contato metálico [57]. Além das camadas mencionadas anteriormente, podem ser usadas camadas protetoras como agentes encapsulantes ou filtros de luz. Os substratos condutores transparentes tem duas funções. Por um lado devem transmitir luz para que a radiação incidente possa interagir com a camada ativa e assim gerar pares elétron-buraco. Por outro lado os TCO devem ter uma condutividade elétrica

alta para facilitar assim a coleção e transporte de cargas. Dependendo da configuração (n-i-p ou p-i-n), os TCO funcionam como o cátodo ou ânodo do dispositivo, respectivamente. Os materiais mais usados como TCO são o ITO (do inglês Indium Tin Oxide), que é uma mistura de óxido de estanho e índio em diferentes proporções, e o substrato de FTO (Fluorine doped Tin Oxide), que é óxido de estanho dopado com flúor. Ambos materiais apresentam resistividades de menos de $30 \Omega/cm$ [57].

As camadas transportadoras ETL e HTL são compostas por materiais semicondutores tipo n e tipo p, respectivamente. Uma das camadas deve possuir grande condutividade de elétrons e uma pequena condutividade de buracos (ETL), enquanto a outra camada deve possuir alta condutividade de buracos e baixa condutividade de elétrons (HTL). Estas camadas devem possuir um *gap* de energia maior que o *gap* da camada ativa, para favorecer o fluxo de cargas fotogeradas e evitar recombinações. A banda de condução da ETL deve estar num nível de energia menor que a banda de condução da camada ativa (para facilitar a mobilidade de elétrons) e a banda de valência da HTL deve estar num nível de energia maior que a banda de valência da camada ativa (para facilitar a mobilidade de buracos) [57]. Na figura 2.7.5 pode ser observado um diagrama de energia das diferentes camadas que compõem uma PSC.

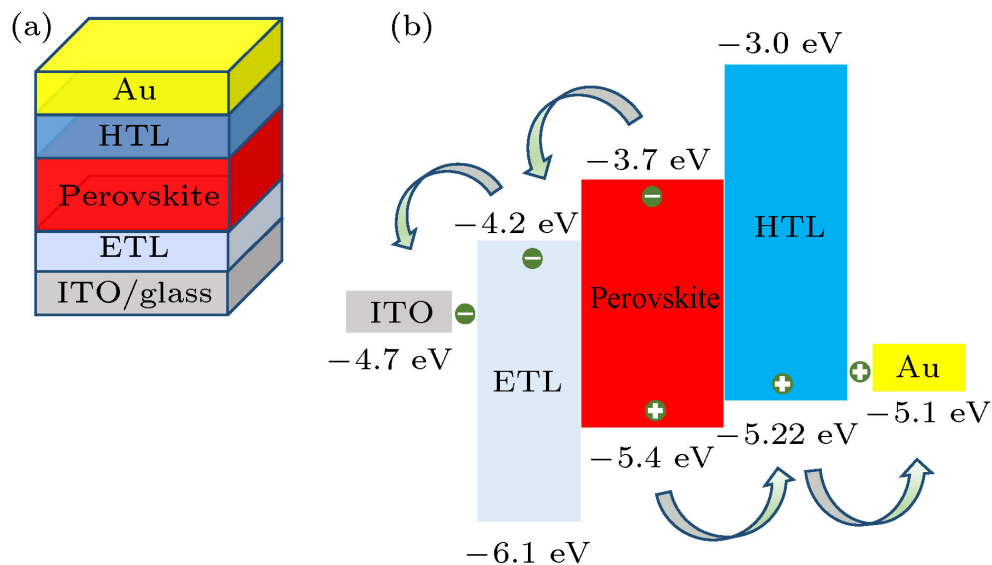


Figura 2.7.5: Estrutura e diagrama de energia das diferentes camadas que compõem uma PSC. Extraído de [94].

Uma das causas da degradação dos dispositivos PSC é a alteração das interfaces ETL/perovskita e HTL/perovskita. Esta degradação é mais evidente quando camadas orgânicas são usadas, devido a baixa estabilidade de materiais orgânicos em condições de temperatura, umi-

dade e exposição a luz solar [95]. As camadas mais usadas na literatura estão listadas na Tabela 2:

Tabela 2: Camadas transportadoras de cargas mais usadas em PSC.

Material	Gap de energia (eV)	Tipo de camada
<i>TiO₂</i> [95]	3,2	ETL
<i>ZnO</i> [95]	3,6	ETL
<i>SnO₂</i> [95]	3,5	ETL
<i>WO₃</i> [95]	3,15	ETL
<i>ZnSnO₄</i> [95]	3,7	ETL
<i>SrTiO₃</i> 1001[95]	3,2	ETL
<i>PCBM</i> [95]	2,4	ETL
<i>CuI</i> [96]	3,1	HTL
<i>CuSCN</i> [96]	3,8	HTL
<i>Cu₂O</i> [96]	2	HTL
<i>CuO</i> [96]	1,3	HTL
<i>CuS</i> [96]	2,2	HTL
<i>MoS₂</i> [96]	1,3	HTL
<i>NiO</i> [96]	3,6	HTL
<i>Spiro – OMeTAD</i> [96]	2,7	HTL
<i>P3HT</i> [96]	1,9	HTL
<i>PEDOT : PSS</i> [96]	2	HTL

2.7.6 Fotoluminescência

Quando um material absorve fótons, são promovidas transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução. Uma vez na banda de condução, os elétrons podem experimentar vários processos de relaxamento. Esses processos de relaxamento podem estar acompanhados pela re-emissão de fótons, indicando decaimentos radiativos [97]. Quando os

processos de relaxamento não envolvem a emissão de fótons, é dito que acontece uma transição não radiativa. As transições eletrônicas que acontecem em um material são representadas em diagramas de Jablonski [97]. Na Figura 2.7.6 podemos observar um exemplo de diagrama de Jablonski. S_0 representa o estado fundamental singlete (estado base), enquanto S_1 e T_1 representam os estados excitados de menor energia singlete e tripleto. As linhas retas representam as transições envolvendo a absorção/emissão de fótons, e as setas verdes onduladas representam transições não radiativas.

Em sistemas moleculares também acontecem transições similares as que acontecem em materiais semicondutores. No caso de moléculas, os elétrons no estado de mínima energia são encontrados no orbital molecular ocupado mais alto (Homo, do inglês Highest Occupied Molecular Orbital), que corresponde ao chamado estado base. Homo é o análogo da banda de valência. Depois da absorção de fótons, os elétrons são promovidos ao orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO, do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital), que corresponde ao estado excitado. LUMO é o equivalente da banda de condução [97].

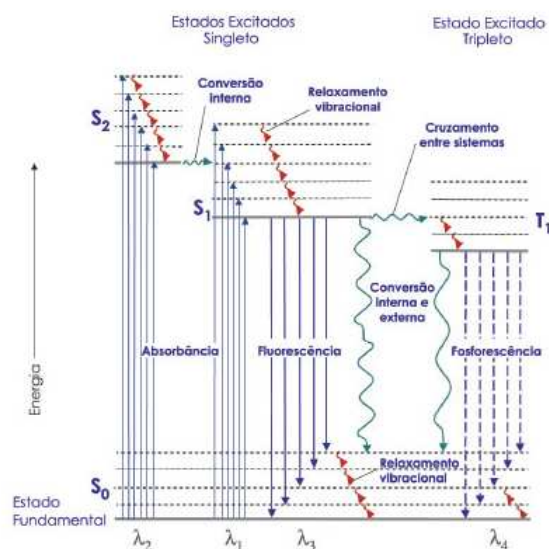


Figura 2.7.6: Diagrama de Jablonski com as possíveis transições que acontecem na interação entre a luz e a matéria.

2.7.7 Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY)

O rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY, do inglês Photoluminescence Quantum Yield) é a razão do número de fótons emitidos (p_e) e o número de fótons absorvidos (p_a) pelo material:

$$PLQY = \frac{P_e}{P_a}. \quad (2.7.2)$$

Este parâmetro é muito importante porque permite quantificar a eficiência de conversão de um material luminescente, além de ser um parâmetro indispensável para determinar a EQE de dispositivos fotovoltaicos que estão acoplados com filmes luminescentes.

2.8 Transferência de energia de ressonância por fluorescência (FRET)

A transferência de energia de ressonância por fluorescência (FRET), também chamada de transferência de energia tipo Förster é um mecanismo que descreve um tipo de interação entre duas moléculas sensitivas à luz. Neste processo um doador no seu estado eletrônico excitado transfere energia a um aceitador mediante transições não radiativas com acoplamento de dipolo-dipolo. A eficiência deste processo é inversamente proporcional à sexta potência da distância entre doador e aceitador, o que torna o mecanismo muito suscetível à pequenas mudanças de distância. A relação entre a eficiência do processo e a distância está dada pela equação:

$$\phi = \frac{1}{1 + (r/R_0)^6}, \quad (2.8.1)$$

onde R_0 é a distância de Förster, que é definida como a distância entre doador e aceitador para a qual a eficiência de transferência de energia é de 50 %.

A distância de Förster depende da integral de sobreposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do aceitador e da orientação molecular mútua, conforme indicado pela equação:

$$R_0^6 = \frac{2.07}{128\pi^5 N_A} \frac{\kappa^2 Q_D}{n^4} \int F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (2.8.2)$$

onde Q_D é o rendimento quântico de fotoluminescência do doador na ausência do aceitador, κ^2 é o factor da orientação do dipolo, n o índice de refração do meio e N_A o número de Avogadro. A eficiência de transferência de energia e o tempo de vida das moléculas doadoras estão relacionados pela equação:

$$\phi = 1 - \frac{\tau'_D}{\tau_D}, \quad (2.8.3)$$

onde τ'_D e τ_D são o tempo de vida da molécula doadora na presença e ausência da

moléculas aceitadora, respectivamente.

2.9 Efeito de luminescência com deslocamento para baixas energias

O efeito de luminescência com deslocamento para baixas energias (LDS, do inglês Luminescent Down-Shifting) consiste na absorção de fótons de energia mais alta e a posterior re-emissão em fótons de energia mais baixa [98]. Esse mecanismo permite a absorção de luz com comprimentos de onda próximos da parte UV do espectro, a qual provoca a rápida degradação da camada ativa nos dispositivos orgânicos e de perovskita. Ao absorver a radiação que danifica o material onde as cargas são foto-geradas, a estabilidade do dispositivo aumenta. Depois da absorção da luz, os fótons são re-emitidos em comprimentos de onda maiores, permitindo assim deslocar a radiação incidente para em uma região do espectro mais próxima do máximo de eficiência quântica externa do dispositivo, gerando um aumento na foto-corrente. A Figura 2.9.1 mostra um esquema do uso de materiais LDS em dispositivos fotovoltaicos.

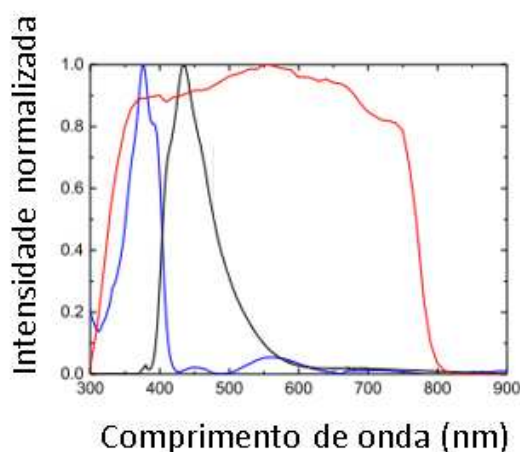


Figura 2.9.1: Espectro de absorção (azul) e emissão (preto) de um filme LDS de KB:PMMA aplicado numa célula solar de perovskita [99]. A curva em vermelho corresponde à EQE do dispositivo solar (sem filme LDS).

2.10 Figuras de mérito

Para quantificar o efeito de materiais LDS em dispositivos fotovoltaicos, algumas figuras de mérito são calculadas. As mais importantes são [100]:

2.10.1 Cobertura ultravioleta (UV)

A cobertura UV é definida como a fração de luz incidente, na região ultravioleta do espectro (300-400nm), que é absorvida pela camada LDS e atenuada de forma a não incidir na camada ativa da célula solar. O cálculo a ser feito é dado pela equação:

$$UV = \frac{\int_{300nm}^{400nm} (1 - T(\lambda)) \Phi(\lambda) d\lambda}{\int_{300nm}^{400nm} \Phi(\lambda) d\lambda}, \quad (2.10.1)$$

onde T é a transmitância da amostra, $\Phi(\lambda) = AM1.5G(\lambda)$.

2.10.2 Correspondência espectral de absorção (ASM)

A correspondência espectral de absorção (ASM, do inglês *Absorption spectral matching*) mede a capacidade da camada LDS de absorver fótons que não são utilizados pela célula solar. É dado pela expressão:

$$ASM = \frac{\int_{300nm}^{\lambda_{max}(EQE)} (1 - T(\lambda)) \phi(\lambda) d\lambda}{\int_{300nm}^{\lambda_{max}(EQE)} \phi(\lambda) d\lambda}, \quad (2.10.2)$$

onde $\phi(\lambda) = AM1.5G(\lambda)[1 - EQE(\lambda)]$, sendo EQE a eficiência quântica externa.

2.10.3 Absorção parasitária (PA)

A absorção parasitária (PA, do inglês *Parasitic absorption*) mede a absorção da camada LDS na região do espectro onde a célula solar tem maior eficiência. Para que a camada LDS não atrapalhe na foto-geração de portadores de carga, PA deve ser minimizada. O cálculo desta figura de mérito é dado pela fórmula:

$$PA = \frac{\int_{300nm}^{900nm} (1 - T(\lambda)) \Theta(\lambda) d\lambda}{\int_{300nm}^{900nm} \Theta(\lambda) d\lambda}, \quad (2.10.3)$$

com $\Theta(\lambda) = AM1.5G(\lambda)EQE(\lambda)$.

2.10.4 Correspondência espectral de emissão (ESM)

A correspondência espectral de emissão (ESM, do inglês *Emission Spectral Matching*) é uma medida da sobreposição da fotoluminescência do material LDS com a EQE da

célula solar. O cálculo desta figura de mérito é feito usando a relação:

$$ESM = \frac{\int_{300nm}^{900nm} PL(\lambda)EQE(\lambda)d\lambda}{\max[EQE(\lambda)] \int_{300nm}^{900nm} PL(\lambda)d\lambda}, \quad (2.10.4)$$

onde PL é o espectro de fotoluminescência do material LDS.

2.10.5 Sobreposição radiativa (RO)

A sobreposição radiativa (RO, do inglês *radiative overlap*) mede a sobreposição entre os espectros de absorção e fotoluminescência do material LDS. Para que o efeito LDS seja eficiente, o ideal é que não exista sobreposição entre a absorção e a emissão do material, portanto esta figura de mérito deve ser minimizada. A sobreposição radiativa é calculada mediante a expressão:

$$RO = \frac{\int_{300nm}^{900nm} (1 - T(\lambda))PL(\lambda)d\lambda}{\int_{300nm}^{900nm} PL(\lambda)d\lambda}. \quad (2.10.5)$$

2.11 Modelo de Rothemund

O efeito de materiais LDS no EQE de um dispositivo fotovoltaico pode ser previsto usando diferentes modelos disponíveis na literatura. Devido a sua simplicidade e alta precisão, o modelo de Rothemund [100] será usado neste projeto para estimar a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}). A equação do modelo é:

$$EQE_{LDS} = EQE_{ref}T(\lambda) + n(1 - T(\lambda)) \times ESM \times PLQY. \quad (2.11.1)$$

EQE_{ref} é a curva EQE medida do dispositivo, sem camada LDS, enquanto EQE_{LDS} é a curva EQE do dispositivo com camada LDS acoplada na arquitetura. T é a transmitância do material LDS, ESM é a correspondência espectral de emissão e PLQY é o rendimento quântico de fotoluminescência. n é conhecido como o fator de perda. Com o cálculo da EQE, pode ser estimada a densidade de corrente de curto circuito:

$$J_{sc} = -q \int_{300nm}^{900nm} \Phi(\lambda)EQE(\lambda). \quad (2.11.2)$$

As equações anteriores são específicas para as células solares de perovskita, nas quais a janela ativa corresponde ao intervalo de 300 a 900 nm. As mesmas expressões são válidas para qualquer tipo de célula solar, o único que deve ser modificado são os limites de integração.

Por exemplo no caso das células CIGS, a janela ativa é de 200 a 1100 nm.

3 Metodologia

Este capítulo é dividido em duas seções. Na primeira seção são fornecidos detalhes sobre o processo de deposição e crescimento das diferentes camadas e filmes que foram depositados ao longo deste estudo. Na segunda seção do capítulo são fornecidas informações sobre as técnicas de caracterização utilizadas para estudar as diferentes propriedades tanto das camadas LDS como dos dispositivos fotovoltaicos.

3.1 Deposição de camadas e filmes

3.1.1 Camadas LDS

Algumas camadas LDS foram depositadas usando a técnica de *drop-casting*. Primeiro, é preparada a solução polimérica, a qual depende da quantidade de polímero que se deseja usar. Neste estudo a concentração da solução polimérica foi estipulada em relação massa a massa (% m/m). Por exemplo, uma solução de PMMA em acetona, em concentração 3% m/m, implica o uso das seguintes quantidades. Para preparar 10 mL de solução, temos que a quantidade de acetona é:

$$\rho = m/v, m = \rho \times v = (0.791\text{g/mL}) \times (10\text{mL}) = 7.91\text{g}. \quad (3.1.1)$$

a massa de acetona corresponde a 97 % da masa final da solução. A quantidade de PMMA a ser adicionada na solução para obter uma concentração final de 3 % m/m é calculada a partir da equação:

$$x = \frac{3 \times 7.91\text{g}}{97} = 0.245\text{g}. \quad (3.1.2)$$

Uma vez misturados o PMMA e o solvente, uma barra magnética é colocada no becker e a solução é agitada por 24 horas. Por último, o material luminescente em forma de pó é adicionado num becker limpo na quantidade desejada. A solução corante/polímero é agitada por 24 horas ou mais para homogeneizar a solução. A solução é gotejada num substrato de vidro ou quartzo usando uma micropipeta perpendicular a superfície do substrato. Posteriormente o substrato é aquecido numa *hot plate* para evaporar o solvente e formar a camada LDS, como pode ser observado na Figura 3.1.1.

A técnica de *spin-coating* também foi usada para depositar camadas LDS. Nesta



Figura 3.1.1: Imagem de deposição de camadas LDS de Coumarina 7 por *drop-casting* [Fonte: autor].

técnica, uma solução química que contém o precursor do material é gotejada sobre um substrato em rotação (*spin-coating* dinâmico). Depois de alguns segundos rotacionando, o substrato é retirado e colocado num forno para evaporar o solvente residual. A Figura 3.1.2 apresenta um esquema de como é feita a deposição de camadas por *spin-coating*. As vezes é possível gotejar a solução quando o substrato não está em movimento (deposição estática). A espessura das camadas depende da concentração da solução precursora e de sua viscosidade, assim como da velocidade de rotação do *spinner*.

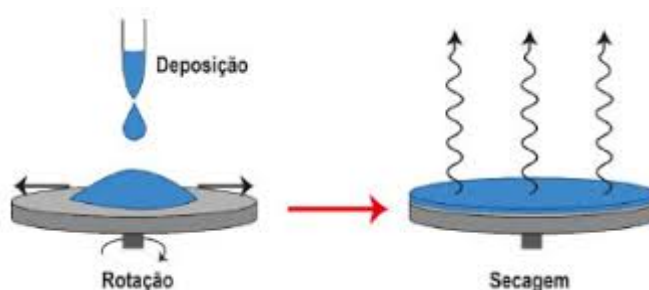


Figura 3.1.2: Diagrama de deposição de filmes por *spin-coating* [Figura tomada de https://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=9307].

3.1.2 TiO_2 compacto por *spin-coating*

As camadas ETL compactas de TiO_2 foram depositadas pelo método de *spin-coating*, usando a metodologia reportada por Calió et al. [93]. A solução precursora de titânio foi preparada utilizando 2 soluções diferentes de isopropanol (IPA). Em uma das soluções foram adicionados 35 μL de HCl a 2,53 mL de IPA e a solução foi deixada sobre agitação vigorosa por aproximadamente 15 min. Em outro recipiente foram diluídos 369 μL de isopropóxido de

titânio em 2,53 mL de IPA e a solução foi deixada sob agitação vigorosa por aproximadamente 15 min. Posteriormente, a solução ácida foi adicionada gota a gota na solução precursora de titânio sob forte agitação. A solução final foi agitada vigorosamente durante 10 min. A quantidade de solução a ser depositada depende das dimensões do substrato. A menos que seja indicado o contrário, na hora de fazer dispositivos 200 μL da solução precursora de TiO_2 foram gotejados nos substratos FTO (2,5 cm x 2,5 cm) e o *spin-coating* foi feito usando uma rotação de 5.000 rpm nos primeiros 15 s, seguidos de 2.000 rpm por mais 15 s, com uma aceleração de 1.000 rpm/s. Os filmes foram então aquecidos a 120 °C por 15 min para evaporar solvente residual e depois foram transferidos para um forno para aquecer a 500 °C por 30 min, visando formar a fase anatase.

3.1.3 TiO_2 mesoporoso por *spin-coating*

Para depositar a camada mesoporosa de TiO_2 foi usada uma pasta comercial (791547 - Sigma Aldrich). Foram dissolvidas 167 mg de pasta em 1,056 mL de etanol puro (99.8 %). A solução é deixada sobre agitação contínua por pelo menos 12 h. A deposição é feita usando uma velocidade de 5000 rpm com aceleração de 2000 rpm/s, durante 10 segundos. Posteriormente o filme é aquecido a 100 °C por 10 minutos e depois é transferido a um forno mufla onde é tratado termicamente a 500 °C por 30 minutos. Na Figura 3.1.3 podem ser observadas a pasta de titania e a solução de TiO_2 mesoporosa.

3.1.4 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por *spin-coating*

As perovskitas halogenadas podem ser depositados por diversas técnicas, sendo *spin-coating* o método mais amplamente usado na literatura. A perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, conhecida como MAPI (do inglês Methyl Ammonium Lead Iodide) pode ser depositada usando a deposição de 1 passo (conhecida como *single step deposition*) ou pela deposição de 2 passos (*two steps deposition*). Neste estudo utilizamos os 2 tipos de deposição com o objetivo de otimizar a camada ativa e obter filmes mais uniformes e livres de buracos.

Na deposição de 1 passo, quantidades equimolares dos reagentes PbI_2 e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ são dissolvidas numa solução contendo uma mistura de DMF e DMSO. Embora diferentes quantidades de material possam ser usadas, no presente estudo usamos 1M de PbI_2 (460 mg) e 1M de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (158,9 mg). Da mesma forma, é bem conhecido na literatura que a proporção dos solvente influencia a deposição do filme de MAPI. Depois de uma série de testes, decidiu-se

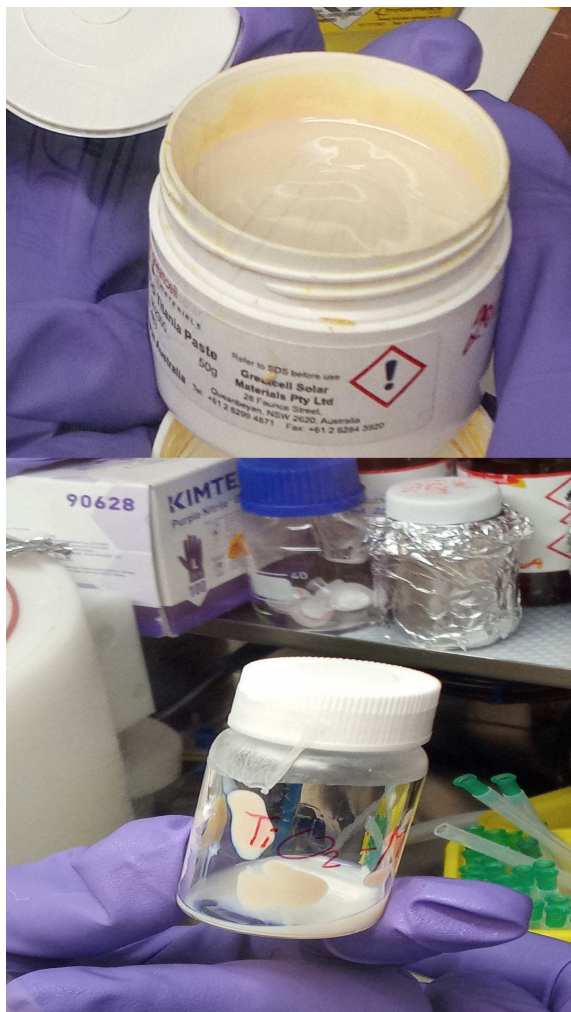


Figura 3.1.3: Pasta de titania e solução de TiO_2 usada para a deposição da camada ETL mesoporosa.

usar a proporção DMF:DMSO 8:2 em volume, ou seja 800 μL de DMF misturados com 200 μL de DMSO para obter 1 mL da solução final. Usando uma chapa quente a solução é deixada sobre agitação contínua a 70 °C por pelo menos 12 horas para garantir completa dissolução dos materiais precursores e para homogeneizar a solução final. O volume da solução precursora usado no spin coater depende das dimensões do substrato.

200 μL de solução de MAPI foram gotejados num substrato de 2,5 cm \times 2,5 cm. Depois de alguns segundos girando, foi adicionado o antisolvente para promover a cristalização. Clorobenzeno e Acetato de etila foram usados como antisolvente neste estudo. O tempo para a adição do antisolvente, o volume de antisolvente e as velocidades de rotação do *spinner* foram alterados ao longo deste estudo com o objetivo de otimizar a morfologia e qualidade do filme de MAPI. Depois da adição do antisolvente, os filmes foram aquecidos a 100-120 °C por 15 mi-

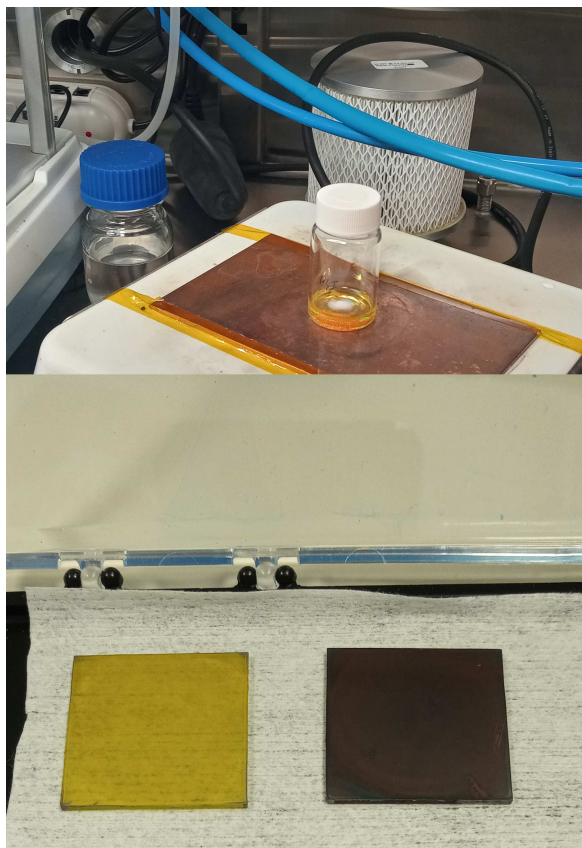


Figura 3.1.4: Solução precursora de MAPI e aspecto visual do filme antes e depois do tratamento térmico.

mentos. A Figura 3.1.4 mostra uma imagem da solução precursora e do filme de MAPI formado depois do tratamento térmico. A solução tem um aspecto amarelo intenso, devido a presença do PbI_2 ; quando o filme é aquecido a temperaturas superiores a $60\text{ }^\circ\text{C}$, este apresenta uma cor preta espelhada, sinal de formação da fase cúbica fotoativa da MAPI.

Na deposição de 2 passos (*2 step deposition*), primeiro é depositada uma camada de PbI_2 . A solução precursora é preparada dissolvendo 462 mg de PbI_2 em 1 mL de DMF. Antes de depositar a solução é agitada na placa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por pelo menos 6 horas. Para um substrato de $2,5\text{ cm} \times 2,5\text{ cm}$ foram utilizados $40\text{ }\mu\text{L}$ de solução, usando uma rotação de 3000 rpm durante 20 segundos no *spinner*. Na sequência o filme de PbI_2 é aquecido a temperaturas entre 70 e $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos. A adição da camada de metil-amônio (CH_3NH_3I , MAI) é realização com uma sequência de *dip coating* e *spin-coating*. A solução de MAI é preparada em IPA (ao longo deste estudo foram usadas concentrações de 6, 8, 10, 12, 15, 30 mg/mL). Depois de espalhar a solução de MAI em toda a superfície do filme de PbI_2 , a solução é deixada a reagir por diferentes intervalos de tempo (de 20 segundos a 2 minutos). O tamanho dos cristais e a

crystalinidade do filme de MAPI vai depender da concentração de MAI e o tempo de reação. Uma rampa de 4000 rpm por 20 segundos é usada no *spinner* depois da reação de MAI com o filme de PbI_2 . Por último, o filme resultante é aquecido a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos para promover a formação da fase cúbica da MAPI.

3.1.5 Perovskita tripla catiônica

A deposição de perovskita tripla catiônica é feita por *spin-coating*. A solução precursora é preparada usando 5 reagentes: Iodeto de Césio (CsI), Iodeto de Formamidínio (FAI), Brometo de Metil-amônio (MABr), Brometo de chumbo ($PbBr_2$) e Iodeto de chumbo (PbI_2). Primeiro é preparada uma solução contendo 761 mg de PbI_2 e 110 mg de $PbBr_2$ numa mistura de $1200\text{ }\mu\text{L}$ de DMF e $300\text{ }\mu\text{L}$ de DMSO. Esta solução é agitada e aquecida a $60\text{ }^\circ\text{C}$ até que a solução fique sem aglomerados (aproximadamente 30 minutos). Posteriormente em outro recipiente são pesados 34 mg de MABr e 258 mg de FAI, aos quais é acrescentada a solução que contem PbI_2 e $PbBr_2$. Esta solução (solução B) é deixada em contínua agitação a temperatura ambiente. Simultaneamente é preparada uma solução contendo 95 mg de CsI em $250\text{ }\mu\text{L}$ de DMSO. Deixar agitar até dissolver completamente. Por último $1700\text{ }\mu\text{L}$ da solução B são misturados com $89\text{ }\mu\text{L}$ da solução de CsI para ter a solução final, a qual é deixada em agitação contínua por pelo menos 12 h. Antes de fazer a deposição por *spin-coating*, é realizado um tratamento de superfície no substrato para melhorar a aderência da solução. O substrato é tratado com UV-O (radiação ultravioleta e ozônio) a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos. No processo de *spin-coating*, $200\text{ }\mu\text{L}$ da solução precursora são espalhados no substrato e são utilizadas uma rampa de 1000 rpm por 10 segundos (aceleração de 200 rpm/s) seguida por uma rampa de 5000 rpm 30 segundos (aceleração 2000 rpm/s). 15 segundos antes de finalizar o processo de *spin-coating* são depositados $100\text{ }\mu\text{L}$ de clorobenzeno (antisolvente) para promover a rápida cristalinização da perovskita. Por último, os filmes são aquecidos a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 40 minutos (dentro da *glove box*). Visualmente a aparência do filme de perovskita tripla catiônica é similar a aparência do filme de MAPI.

3.1.6 Spiro-OMetad, P_3HT , NiO_x e $PC_{71}BM$

A deposição da camada HTL de Spiro-Ometad é feita por *spin-coating*. A solução precursora é preparada dissolvendo 72.3 mg de pó Spiro-Ometad em 1 mL de clorobenzeno. A solução é deixada a agitar vigorosamente a temperatura ambiente até ficar sem aglomerados (2

horas aproximadamente). Para aumentar a condutividade do material e evitar a rápida oxidação são usados aditivos. Os aditivos a serem acrescentados na solução de Spiro são 28,8 μL de 4-tertbtyl piridina (TBP) e 17,5 μL de Li-TFSI. A solução de Li-TFSI é preparada dissolvendo 520 mg do material em 1 mL de acetonitrila. Depois de misturar a solução de Spiro com os aditivos e deixar agitar por aproximadamente 1 hora a temperatura ambiente, 40 μL da solução final são depositados no substrato por *spin-coating*, usando uma rampa de 4000 rpm por 12 segundos (aceleração de 2000 rpm/s). A deposição é dinâmica e a solução é depositada no máximo 2 segundos depois que o substrato começou a girar.

A deposição da camada HTL de P_3HT é feita por *spin-coating*. A solução é preparada dissolvendo 15 mg do material em 1 mL de clorobenzeno. Depois de agitar esta solução por aproximadamente 30 minutos a 60 °C, 80 μL são depositados usando uma rotação de 2000 rpm por 20 segundos (aceleração de 1000 rpm/s).

A deposição da camada HTL de NiO_x é feita por *spin-coating*. A solução precursora foi preparada dissolvendo 0,22 M de acetato de níquel (II) tetra-hidratado em uma mistura de 2-metoxietanol:etanolamina em razão 1:0,012 em volume. 70 μL desta solução foram dispersos no substrato e agitados a 3500 rpm (com uma aceleração de 2000 rpm/s) por 30 segundos. Posteriormente O filme foi aquecido a 250 °C por 60 minutos.

A deposição da camada ETL de $PC_{71}BM$ é feita por *spin-coating*. Para preparar a solução precursora, 20 mg de $PC_{71}BM$ foram dissolvidos em 1 mL de clorobenzeno, e a solução foi deixada em agitação vigorosa a 60 °C durante 30 minutos. Depois, 80 μL desta solução são depositados com o *spinner* a 2000 rpm (aceleração de 1000 rpm/s) por 30 segundos.

3.1.7 Camadas de ouro

A deposição dos contatos metálicos de ouro foi realizada por evaporação térmica. Antes de depositar o ouro, os substratos foram posicionados numa máscara com área retangular para fazer contato ohmico com o FTO e por outro lado tinha 9 contatos equidistantes com área de 0,5 cm^2 cada um. A evaporação foi feita a pressões menores que 10^{-5}Torr , usando uma corrente de 105 A e tensão de 2 V. A espessura típica dos contatos de ouro variou entre 80 e 120 nm. Na Figura 3.1.5 pode ser observado uma imagem de como ficam os dispositivos depois da deposição do contato de ouro.

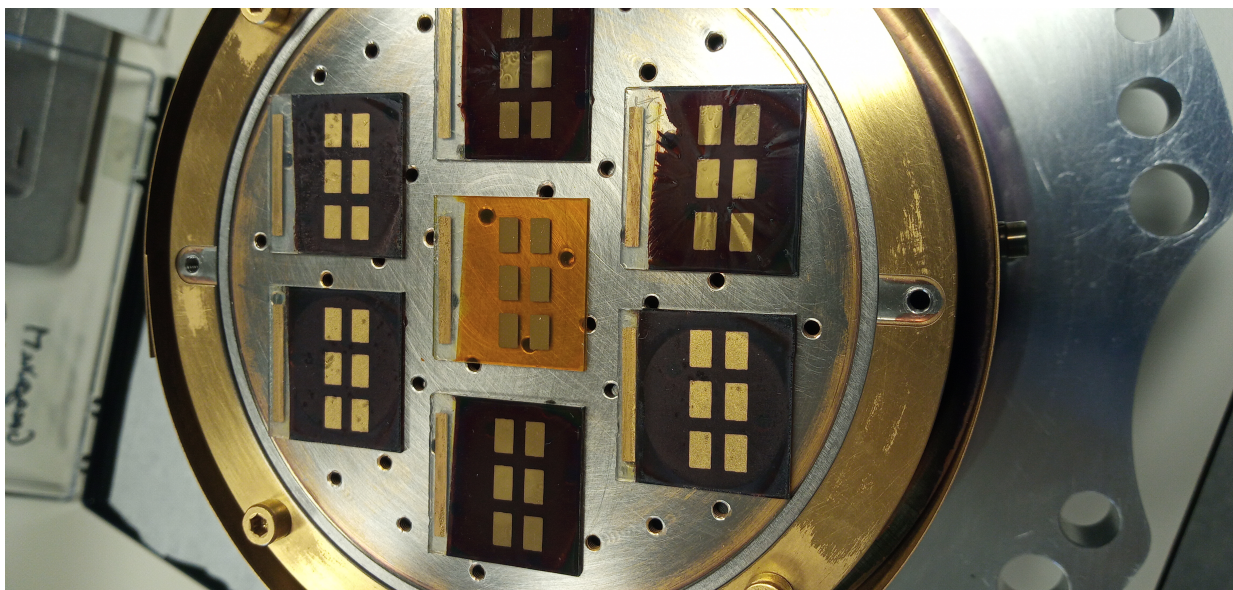


Figura 3.1.5: Dispositivos fotovoltaicos de perovskita depois da evaporação térmica dos contatos de ouro.

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Espectroscopia UV-vis

Os espectros de absorvância, refletância e transmitância das camadas LDS e das diferentes camadas que compõem as células solares fabricadas neste estudos foram medidos com um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 750. Este é um espectrofotômetro de duplo feixe que mede a referência e a amostra simultaneamente, oferecendo assim a vantagem de não ter que subtrair a contribuição do substrato. Uma esfera integradora pode ser acoplada ao dispositivo, possibilitando assim a medida de espectros de refletância em filmes finos. O equipamento possui uma lâmpada de Tungstênio e uma de Deutério e permite fazer as análises no intervalo de 190 a 3300 nm. O princípio de medição é baseado na Lei de Beer-Lambert. O equipamento mede a intensidade do feixe de luz transmitido pela amostra de referência (Φ_e^i) e a intensidade do feixe de luz que passa pela amostra (Φ_e^f). A razão entre estas duas intensidades corresponde ao espectro de transmitância. Estas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Pesquisas Físicas (LAMPEF, UFSC) e no Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnologia (INL).

3.2.2 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

As medidas de fotoluminescência foram realizadas com um fluorímetro Hitachi F-7000. Este equipamento tem uma lâmpada de xenônio de 150 W que emite na faixa de 200 a 750 nm e um monocromador que permite seleccionar um único comprimento de onda de excitação. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina e no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA, UFSC).

3.2.3 Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY)

As medidas de rendimento quântico de fotoluminescência foram feitas usando 2 equipamentos diferentes. Por um lado foi usado o método de 3 passos com a esfera integradora e sem amostra de referência. Nestas medidas foi usado um espectrofotômetro de bancada Ocean Optics USB4000 e um laser de 375 ou 408 nm, dependendo do material a ser estudado. A esfera integradora acoplada a este equipamento era de 12,5 cm de diâmetro. Na Figura 3.2.1 é mostrado um esquema das 3 diferentes medidas a ser realizadas: no experimento a) não há amostra e só é medido o pico relativo a fonte de excitação. No experimento b) a amostra é posicionada sem coincidir com a trajetória do feixe incidente e só a luz difusa que foi espalhada pela esfera integradora incide na superfície do material. No experimento c) a superfície da amostra é perpendicular a direção de incidência do feixe.

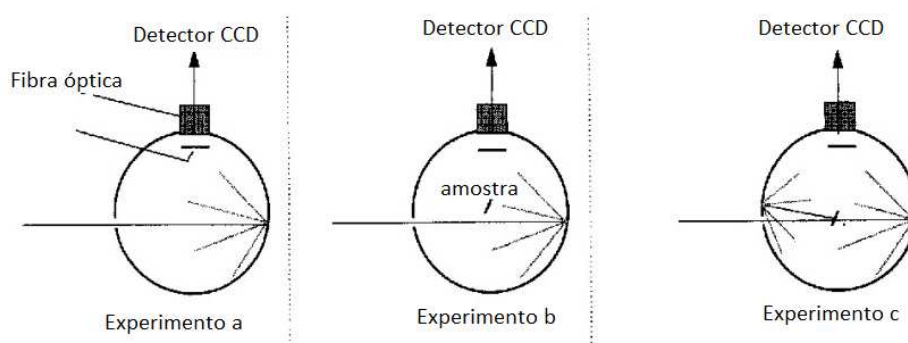


Figura 3.2.1: Medida de PLQY usando o método dos 3 passos com a esfera integradora. Figura adaptada de [101].

Ao medir o espectro de fotoluminescência destes 3 experimentos, haverá um pico correspondente ao comprimento de onda de excitação e o pico correspondente a amostra de interesse. Se L é a área baixo da curva relativa ao pico de excitação do laser e se P é a área

baixo da curva relativa à amostra, o rendimento quântico de fotoluminescência é calculado pela fórmula:

$$PLQY = \frac{P_c - (1-A)P_b}{L_a A}. \quad (3.2.1)$$

Nesta expressão $A = 1 - L_c/L_b$ é o coeficiente de absorção, L_a , L_b e L_c corresponde à área baixo da curva do pico de excitação nos experimentos a, b e c e P_b , P_c são as áreas baixo da curva associadas a amostra de interesse nos experimentos b e c. O perfil do espectro c mostrando só o pico associado a amostra corresponde a curva da PL do material, como medida por um fluorímetro convencional. Na Figura 3.2.2 pode ser observado o espectro de emissão das amostras nos 3 diferentes experimentos necessários para medir PLQY num filme luminescente.

O outro equipamento que foi usado para medir PLQY foi o espectrofotômetro Hamamatsu modelo C9920-02G (Absolute PL quantum yield). A medida é feita usando também uma esfera integradora, com a diferença que são feitas 2 medidas em vez de 3. Primeiramente é feita a medida do branco (vidro para o caso das camadas LDS) e são obtidos os espectros de emissão L_a e dispersão P_a da amostra de referência. Depois é medida a emissão L_c e dispersão P_a da camada luminescente e o rendimento quântico é calculado mediante a expressão:

$$PLQY = \frac{P_c - P_a}{L_a - L_c}. \quad (3.2.2)$$

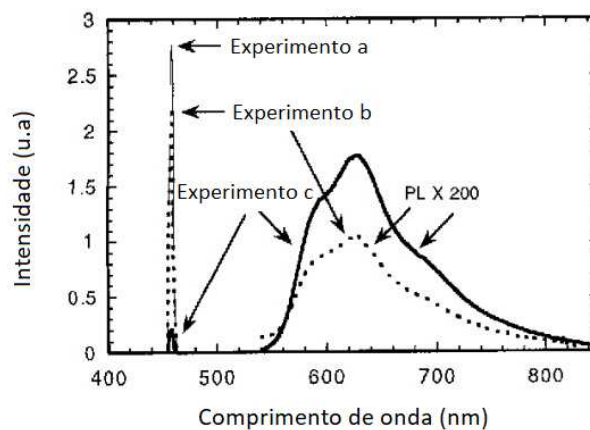


Figura 3.2.2: Perfil de fotoluminescência obtido em cada uma das 3 configurações para medir PLQY com esfera integradora. Figura adaptada de [101].

Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina e no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Ani-

sotrópicos (LOOSA, UFSC).

3.2.4 Espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL)

As medidas de TRPL foram realizadas utilizando o sistema PicoQuant FluoTime 300. A fonte de luz usada foi um laser pulsado de 375 ou 408 nm, dependendo da molécula a ser excitada e um detector de contagem de fóton único correlacionado com o tempo (TCSPC) foi usado para adquirir o espectro de decaimento. Com a técnica de espectroscopia de fluorescência por resolução temporal (TRPL) é possível obter informação sobre a dinâmica das transições radiativas num material luminescente. Esta técnica foi usada para verificar possíveis processos de transferência de energia Förster (FRET) entre moléculas de Alq_3 e C_7 . O tempo de vida de diferentes amostras, com diferentes concentrações massa-massa de corantes, foi medido. A Figura 3.2.3 mostra um esquema da montagem experimental usada num equipamento TRPL.

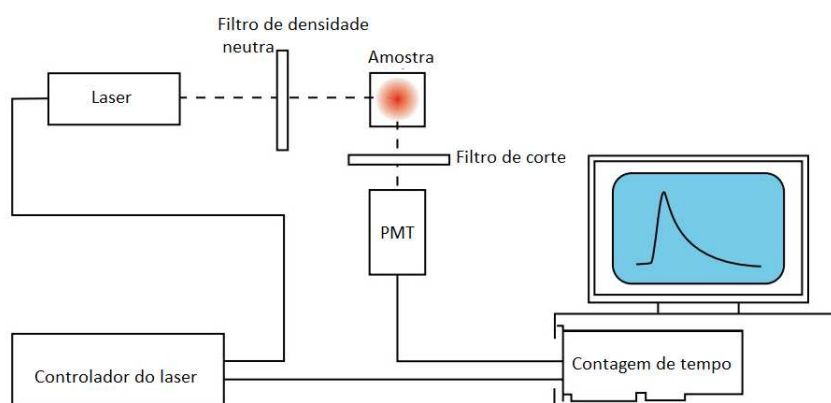


Figura 3.2.3: Montagem experimental usada no sistema de medidas de decaimento de fluorescência com TCSPC. Figura adaptada de [102].

Na técnica de contagem de fóton único o pulso de luz é dividido em dois feixes. Um dos feixes ativa um conversor amplificador de tempo (TAC) e o outro excita a molécula luminescente. A fotoluminescência do material passa através de um filtro passa longa e um monocromador em direção ao tubo fotomultiplicador (PMT). O primeiro fóton emitido pela amostra que é detectado pelo PMT gera uma voltagem que manda um sinal de pare ao amplificador de tempo. A voltagem no TAC é lida e armazenada por um analisador de pulso. O experimento é repetido por diferentes intervalos de tempo a uma razão aproximada de 250000 pulsos por segundo. Os diferentes eventos são colecionados gerando um histograma de contagem de eventos em função do tempo que apresenta uma queda exponencial. Na média um

único fóton é detectado a cada 200 pulsos e é preciso de aproximadamente 10 minutos para ter uma contagem de eventos da ordem de 10^6 .

3.2.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para o estudo da estabilidade térmica das camadas LDS foram realizadas medidas de calorimetria diferencial de varredura usando um equipamento TA Instruments DSC 2920 . A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry) é usada para medir o fluxo de calor em função da temperatura. As mudanças no fluxo de calor de um material revelam informação sobre transições física e químicas. O equipamento mede a diferença de temperatura entre uma amostra de referência e a amostra de estudo. Cada amostra está acoplada a um sensor de temperatura. O fluxo de calor esta relacionado directamente a esta diferença de temperatura entre os dois materiais. As curvas obtidas nas análises térmicas DSC são chamadas de termogramas e no eixo horizontal está usualmente a temperatura ou o tempo e no eixo vertical o fluxo de calor. A Figura 3.2.4 apresenta um termograma DSC numa amostra de índio. O ponto de fusão é indicado pela temperatura de pico. A baixa desviação dos diferentes resultados permitem usar o material como material de calibração.

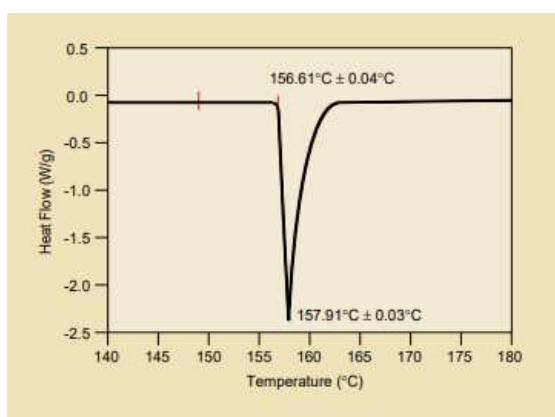


Figura 3.2.4: Termograma DSC mostrando o ponto de fusão do índio. A curva mostrada é a média de 5 medidas diferentes [103].

O equipamento DSC possui uma célula onde são posicionadas tanto a amostra de referência como a amostra de estudo. Dentro desta célula há um disco de alta condutividade térmica, conhecido como disco de Constantan (liga de cobre 55 % e níquel 45 %) que transmite calor controladamente as duas amostras. A temperatura em cada amostra é monitorada por uma termocupla e o fluxo de calor a uma determinada temperatura é obtido mediante a relação:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{\Delta T}{R_d}, \quad (3.2.3)$$

onde ΔT é a diferença de temperatura entre amostra e referência e R_d a resistência térmica do disco de Constantan. Durante os experimentos é possível controlar a velocidade de aquecimento e o fluxo de gas de purga. O experimento pode ser feito em atmosfera inerte ou atmosfera oxidativa.

3.2.6 Eficiência quântica externa (EQE) e curva característica I vs V. Simulações com SCAPS-1D e medidas experimentais

As caracterizações optoeletrônicas dos dispositivos fotovoltaicos foram realizadas com medidas de EQE e medidas elétricas I vs V. Em alguns situações em que não foi possível fabricar experimentalmente os dispositivos e para validar a utilidade de algumas camadas LDS durante o processo de otimização, foram realizadas simulações computacionais para obter as curvas de EQE e I vs V.

Simulações de EQE e curva I vs V com SCAPS-1D

O Simulador de capacitância de célula solar (SCAPS-1D) é um software livre de simulação de células solares unidimensionais desenvolvido no Departamento de Eletrônica e Sistemas de Informação (ELIS) pelos Professores Alex Niemegeers e Marc Burgelman da Universidade de Gent, na Bélgica. A tarefa principal realizada pelo software é resolver a equação de Poisson e as equações básicas de semicondutores em uma dimensão:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = -q [p - n + N_D - N_A + \frac{\rho_{def}}{q}], \quad (3.2.4)$$

$$-\frac{\partial J_n}{\partial x} - U_n + G = \frac{\partial n}{\partial t}, \quad (3.2.5)$$

$$-\frac{\partial J_p}{\partial x} - U_p + G = \frac{\partial p}{\partial t}, \quad (3.2.6)$$

onde as densidade de corrente de portadores de carga positivos e negativos (J_n e J_p) estão dadas pelas expressões:

$$J_n = -\frac{\mu_n n}{q} \frac{\partial E_{fn}}{\partial x} \quad (3.2.7)$$

e

$$J_p = \frac{\mu_p p}{q} \frac{\partial E_{fp}}{\partial x}. \quad (3.2.8)$$

Nas expressões anteriores ϵ_0 representa a permitividade no vácuo, ϵ a permitividade do médio, q a carga elementar, n e p as concentrações de elétrons e buracos, N_D e N_A as densidades de doadores e aceitadores do semiconductor, G a taxa de geração de portadores e U as taxas de recombinação. μ_n e μ_p representam as mobilidades de elétrons e buracos, E_{fn} e E_{fp} os quase-Fermi níveis da banda de condução e da banda de valência, respectivamente. Os parâmetros de entrada usados pelo software, assim como os detalhes das camadas que foram utilizadas neste trabalho encontram-se no apêndice. A modo de ilustração, na Figura 3.2.5 são apresentadas as interfaces onde são definidas as estruturas das células solares e os parâmetros a ser calculados com o software SCAPS-1D.

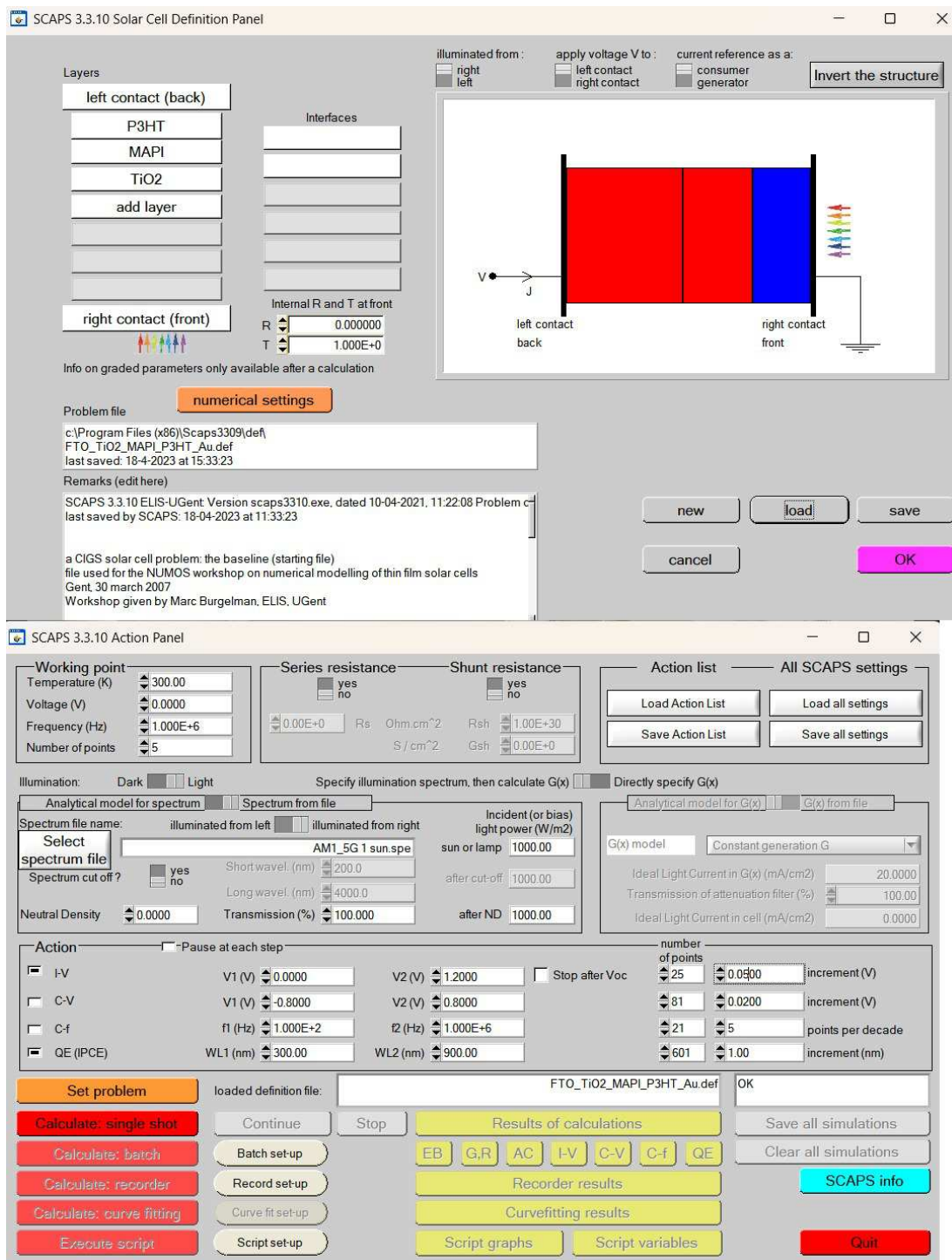


Figura 3.2.5: Painel de definição da estrutura do dispositivo (superior) e painel de ação onde são escolhidos os parâmetros de entrada e saída das simulações com o software SCAPS-1D.

Medidas experimentais de EQE e curva I vs V

As medidas de Eficiência quântica externa (EQE) foram realizadas usando um sistema PV measurements QEX10. Este equipamento usa uma fonte de lâmpada de xenônio, um

monocromador, filtros e óptica reflexiva para fornecer luz monocromática estável. O sistema utiliza um circuito de detecção projetado para maximizar a velocidade e a precisão da medição para o desenvolvimento de células solares.

A caracterização elétrica dos dispositivos foi realizada usando uma fonte Keithley 2420 e um simulador solar Oriel LSH-7320 ABA LED. A fonte é acoplada a um computador e mediante um programa de Labview foram controlados os parâmetros das medidas como passos, sentido de varredura, ponto inicial e ponto final e tempo de medida entre cada ponto, área do dispositivo e número de contactos. O simulador solar é calibrado antes de cada medida com uma célula de silício da Newport (célula de referência).

4 Resultados e discussões

4.1 Otimização de camadas LDS de Coumarina 7: introdução

Apesar das altas eficiências atingidas em poucos anos de pesquisa, as células solares de perovskitas halogenadas não são quimicamente estáveis, o que limita sua aplicação prática. Embora uma multiplicidade de fatores influenciam esta degradação, a evidência experimental demonstra que a radiação de altas energias ($\lambda < 500$ nm) é uma das principais causas da degradação das camadas ativas de perovskita [51]. A radiação de altas energias pode ser bloqueada com filtros de luz, melhorando assim a estabilidade do dispositivo solar [52]. No entanto, ao bloquear a radiação a célula solar gera um número menor de portadores de carga, trazendo como consequência uma perda de eficiência no dispositivo [20]. Para evitar que a filtragem de luz afete a performance do dispositivo, deveria existir um mecanismo que permita "reciclar" os fótons absorvidos. O efeito LDS pode ser utilizado para reutilizar os fótons absorvidos, de forma que esses fótons possam contribuir na geração de portadores de carga e consequentemente sejam úteis para o dispositivo. No estudo de Anizelli et al. [20] foi usada uma camada LDS de Kremer Blue:PMMA para proteger dispositivos fotovoltaicos de $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$. O uso do LDS aumentou em 7 vezes o tempo de vida média dos dispositivos fotovoltaicos, porém ocasionou uma queda relativa de 17 % na eficiência de conversão de fótons (PCE, do inglês Photon Conversion Efficiency).

A queda na eficiência observada neste estudo pode estar relacionada com os baixos valores de PLQY dos filmes de KB:PMMA (5.7 %). Estudos posteriores mostram que é possível ajustar as propriedades óticas dos filmes de KB:PMMA e obter PLQY próximos de 100 % [98, 104], porém é necessário modificar as concentrações do corante na solução ou adicionar outro corante, o que levaria a um aumento de custos. Visando resolver esta questão de usar uma camada LDS com altos valores de PLQY, foram produzidas camadas LDS do corante *Coumarina 7* (C_7). No presente capítulo são apresentados os resultados do processo de otimização das propriedades óticas das camadas LDS de C_7 para aplicações em células solares de Perovskita. O corante C_7 foi escolhido porque absorve luz no UV e azul e reemite na parte verde do espectro ($\lambda > 520$ nm). Também possui uma síntese relativamente fácil, possui excelentes propriedades óticas e fotoestabilidade superior [105–107], o que facilita um ajuste adequado das propriedades para aplicação como camada LDS.

Por outro lado, foi necessário avaliar o efeito de uma matriz polimérica nas proprieda-

des óticas (absorbância, fotoluminescência e PLQY) e na estabilidade das camadas LDS de C_7 . Na literatura se encontram estudos de materias LDS que são dispersos em diferentes matrizes poliméricas, tais como sílica, PMMA, PC, PDMS, cloreto de polivinila (PVC), polietileno (PE), polietileno Tereftalato (PET), Polipropileno (PP), Etileno Propileno Fluorado (FEP), Poliestireno (PS), polivinil butiral (PVB), etileno-acetato de vinil (EVA) [20, 33, 50, 98, 104, 108–119]. Estas matrizes são em sua grande maioria transparentes a fim de evitar perdas por absorção de fótons no espectro visível. O objetivo desta parte do estudo é tentar entender se o uso do polímero hospede é benéfico ou não para a camada LDS e determinar qual é o polímero mais adequado a ser usado.

As aplicações do corante 3-(2-Benzimidazolil)-7-(dietilamino)coumarina (C_7) e outros corantes derivados da Coumarina são diversas; esses corantes têm sido usados como meio de ganho em lasers orgânicos [120–123], pigmentos para pintura e indústria têxtil [124–128], detectores de radiação e sensores [129–136], fotossensibilizadores e fotoiniciadores de reações de polimerização [137–140], diodos emissores de luz (LEDs) [141–144], etc. O uso de corantes de Coumarina em células solares começou em 1989, com os estudos de Michael Grätzel comprovando que a Coumarina 343 promove a injeção de elétrons na banda de condução de filmes de TiO_2 , a partir da reemissão de um fóton com eficiência de conversão de corrente superior a 70 %, na faixa dos 400-500 nm [145]. Estudos posteriores mostraram que pelo desenho molecular da Coumarina e pela mistura com outros luminóforos naturais como a clorofila, conversões de fótons em corrente de até 83% podem ser obtidas [146–148]. Além das propriedades de sensibilização dos corantes de Coumarina para aplicações em dispositivos DSSC, estudos recentes comprovaram a viabilidade do uso destes materiais em outras aplicações optoeletrônicas [149]. Por exemplo, o corante C_7 pode ser usado como aditivo anti-solvente para promover a cristalização da perovskita, resultando em dispositivos mais eficientes com estabilidade melhorada [150] e a Coumarina 343 foi usada como passivador de defeitos nas interfaces da perovskita com camadas de transporte de carga [151].

As camadas de C_7 foram produzidas usando soluções de dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO). Neste estudo as propriedades óticas foram ajustadas usando matrizes poliméricas diferentes. Isto é importante desde o ponto de vista econômico, pois mantendo a quantidade de corante fixa e mudando a quantidade de polímero usado na preparação dos filmes, os custos de fabricação das camadas luminescentes podem ser reduzidos. Os detalhes experimentais sobre a preparação das soluções e deposição das camadas estão apresentados na

seção 3.1.1.

4.2 Otimização de camadas LDS de Coumarina 7: resultados e discussão

As propriedades fotofísicas de C_7 , especificamente os espectros de absorção e emissão dependem fortemente do meio em que o corante é disperso (isto é, polaridade do solvente e índice de refração) [105–107, 123, 124, 141, 152–156]. No estado sólido, a temperatura e a técnica de deposição também afetam as propriedades ópticas das camadas de C_7 . Antes de tentar entender o efeito do polímero hospedeiro nas propriedades ópticas e estabilidade das camadas de C_7 , o material puro foi depositado utilizando os mesmos solventes usados para dissolver os polímeros.

Soluções de C_7 com concentrações de $0,4 \text{ mg/mL}$ e $0,6 \text{ mg/mL}$ foram preparadas em DMF e DMSO. $100 \mu\text{L}$ de cada solução foram gotejados num substrato de vidro e posteriormente aquecidos a 100°C por 1 hora. Na Figura 4.2.1 são apresentadas fotografias das camadas depois da deposição. Como pode ser observado, ocorre aglomeração ao longo do substrato, tendo como resultado a formação de depósitos não homogêneos.

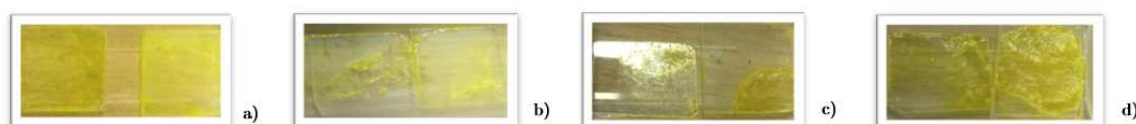


Figura 4.2.1: Imagens das camadas LDS de C_7 em DMF e DMSO. **a)** $C_7:\text{DMF}_{(0,4\text{mg/mL})}$, **b)** $C_7:\text{DMSO}_{(0,4\text{mg/mL})}$, **c)** $C_7:\text{DMF}_{(0,6\text{mg/mL})}$ and **d)** $C_7:\text{DMSO}_{0,6\text{mg/mL}}$.

Resultados semelhantes são obtidos se a temperatura e o tempo de aquecimento é diminuído, indicando a dificuldade de formar uma camada de C_7 conformal e homogênea usando a técnica de *drop-casting*. Se a temperatura de aquecimento é aumentada, a evaporação do solvente ocorre rapidamente e algumas das espécies de coumarina são retiradas do substrato junto com o solvente, resultando em filmes com rachaduras e rugosidade e aparência óptica pioradas. Embora filmes de C_7 com melhores características morfológicas podem ser formados por *spin-coating* (não mostrado aqui), os valores de PLQY das camadas produzidas por *spin-coating* são baixos e como será mostrado mais tarde, para que as camadas de C_7 sejam úteis como material LDS nas células solares, é necessário que os valores de PLQY sejam tão altos como seja possível. Por este motivo, restringimos esta parte do estudo a camadas de C_7 produzidas por

drop-casting. Os espectros normalizados de absorbância e fotoluminescência das camadas de C_7 puras, com o material dissolvido em DMF e DMSO, são apresentados na Figura 4.2.2. Os espectros foram normalizados em relação à curva de máxima intensidade de absorção/emissão.

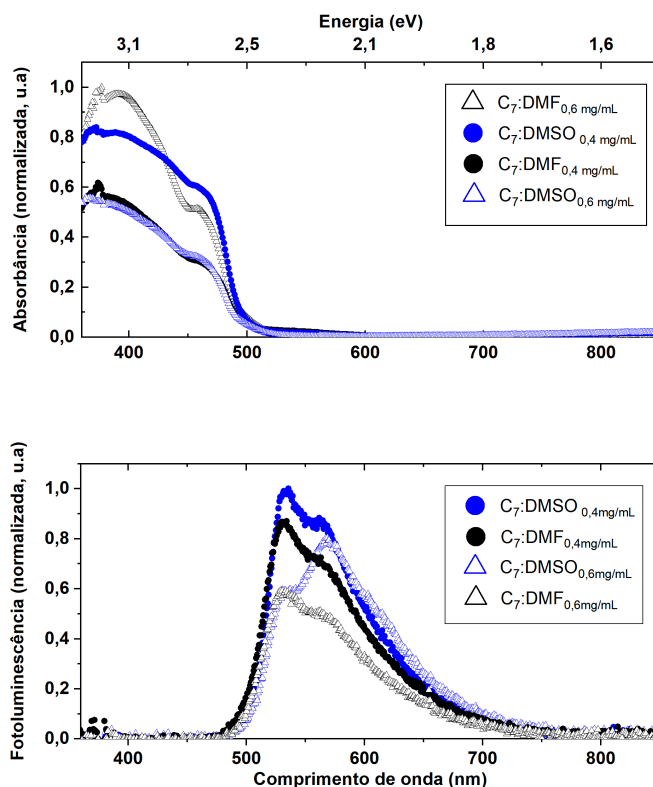


Figura 4.2.2: Espectros de absorbância (superior) e fotoluminescência (inferior) de camadas de Coumarina dissolvidas em solventes DMF (preto) e DMSO (azul). Fonte: autor.

A banda de absorção com máximo entre 370-400 nm observada para as camadas de C_7 corresponde a banda de transferência de carga reportada anteriormente na literatura, a qual depende fortemente da polarizabilidade do solvente [152, 157]. Esta dependência da polarizabilidade pode explicar porque o pico de máxima absorção é deslocado para solventes diferentes. Por outro lado, esta banda relativa à transferência de cargas sofreu um deslocamento para o azul (*blue-shift* ou deslocamento hipsocrômico) em relação à posição da banda de C_7 em solução diluída, o que sugere que as camadas depositadas formaram agregados-H [152, 153, 158]. Quando a concentração do corante aumenta, a intensidade de absorção das camadas depositadas também aumenta para ambos os solventes (DMF e DMSO), como pode ser observado na figura superior (Figura 4.2.2 a). Além disso, o surgimento de um ombro de absorção em torno de 480 nm sugere a formação de agregados nas amostras [158–162]. Os

Tabela 4.2.1: Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de camadas de C_7 em DMF e DMSO.

Amostra	\overline{PLQY}
$C_7 : DMF_{0,4mg/mL}$	13%
$C_7 : DMF_{0,6mg/mL}$	11%
$C_7 : DMSO_{0,4mg/mL}$	19%
$C_7 : DMSO_{0,6mg/mL}$	15%

filmes de C_7 exibem grandes deslocamentos de Stoke (de cerca de 130-160 nm). A formação de agregados é ainda evidenciada nos espectros de fotoluminescência, conforme observado no gráfico inferior da Figura 4.2.2; Além do pico de emissão principal (em torno de 525 nm) em cada amostra, um ombro adicional é observado em todos os espectros na região dos 580-590 nm. Além disso, para o mesmo solvente, a intensidade tanto do pico de emissão principal como da emissão induzida pelo agregado diminui com o aumento da concentração do corante. Os agregados induzidos pela concentração causam um efeito de *quenching* na emissão, o que resulta na diminuição dos valores de PLQY (ver tabela 4.2.1). As medidas de PLQY foram feitas usando um laser com excitação de 375 nm.

Para poder usar satisfatoriamente as camadas LDS de C_7 em dispositivos fotovoltaicos, deposições uniformes com altos valores de PLQY devem ser obtidas. Para fazer isso, o corante C_7 foi misturado com 3 polímeros transparentes: Policarbonato (PC), Polimetacrilato de metila (PMMA) e Poliuretano (PU). Esses polímeros foram primeiramente dissolvidos em DMF e DMSO em 2 concentrações diferentes (1 e 3 % m/m) e o corante foi mantido em uma concentração de 0,4 mg/mL na solução polimérica. Essa concentração foi escolhida porque foi aquela na qual as camadas de C_7 mostraram maiores valores de PLQY. Os espectros de absorção e emissão destas três blendas C_7 :polímero são mostrados na Figura 4.2.3. C_7PU denota as camadas dispersas em Poliuretano, C_7PM denota as camadas dispersas em Poli-metacrilato de metila e C_7PC denota as camadas dispersas em Policarbonato, respectivamente. Os subíndices f1 e f3 representam OS polímeros dissolvidos em DMF (concentração de 1 e 3% m/m, respectivamente), enquanto os subíndices so1 e so3 representam polímeros dissolvidos em DMSO (concentração de 1 e 3% m/m, respectivamente).

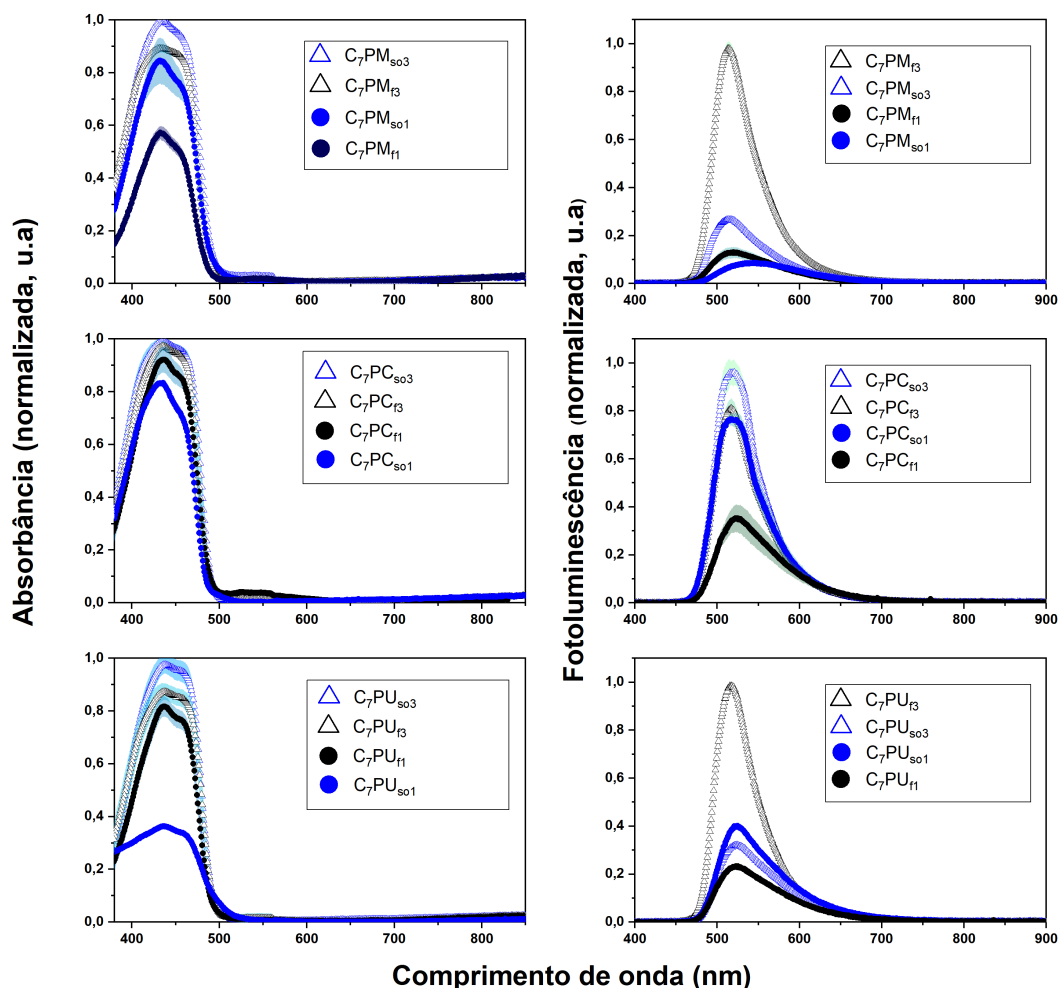


Figura 4.2.3: Espectros de absorvância (esquerda) e fotoluminescência (direita) de camadas de Coumarina dissolvidas em PMMA, PC e PU. As camadas dissolvidas em DMF correspondem às curvas pretas, enquanto as camadas dissolvidas em DMSO são as curvas azuis. Fonte: autor.

Ao comparar os espectros de absorvância da Figura 4.2.3 com os da Figura 4.2.2, fica evidente o deslocamento hipsocrômico (deslocamento para o azul) da banda de transferência de carga das camadas de C_7 puras em relação as blendas C_7 :polímero. O máximo da banda de absorção que anteriormente estava localizado entre 370-400 nm no caso das camadas de C_7 puras está agora localizado entre 430-440 nm quando o corante é incorporado nos polímeros transparentes, o que é uma resposta espectral semelhante à previamente observada do corante C_7 em soluções diluídas [137, 157]. Embora a presença de agregados ainda seja persistente em algumas das blendas LDS de C_7 :polímero, fato que é observado pelo pequeno ombro em torno de 480 nm nos espectros de absorvância, percebeu-se que ajustando a concentração do

polímero no solvente, tanto a absorção como a emissão das camadas LDS melhoram bastante comparado com as amostras sem polímero. Além do deslocamento hipsocrômico da banda de transferência de carga, as camadas de C_7 puras exibem menor absorbância e emissão do que as blendas C_7 :polímero, como pode ser observado na Figura 4.2.4.

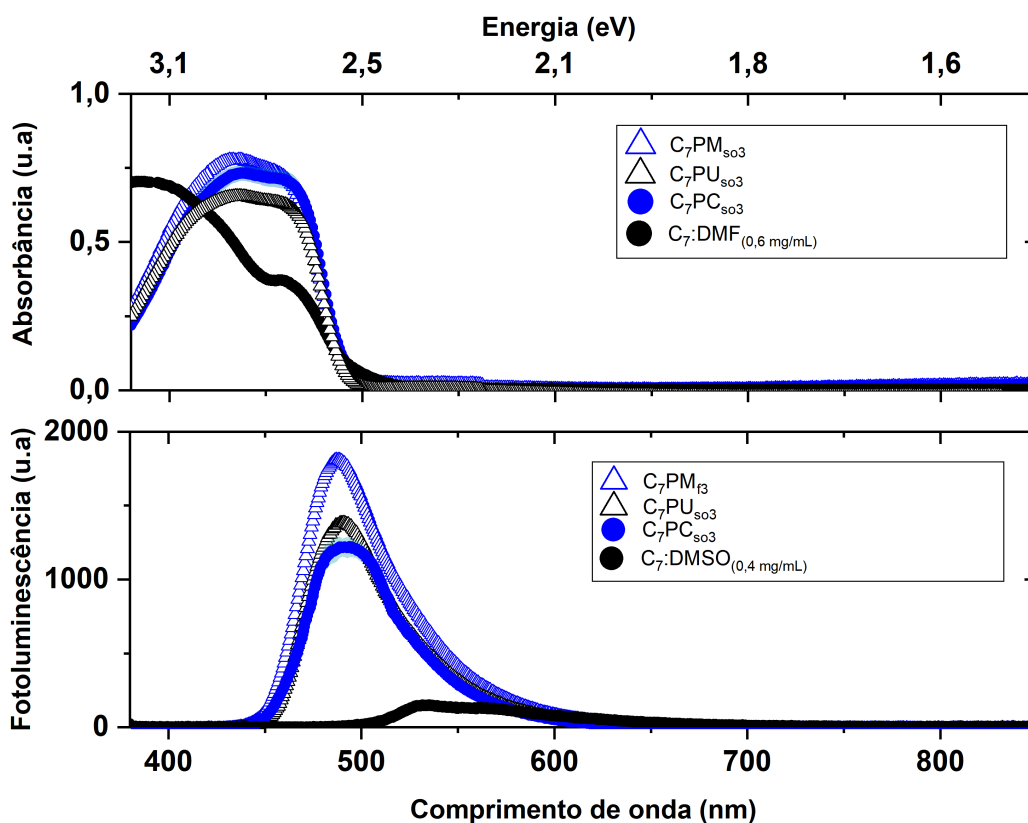


Figura 4.2.4: Espectros de absorbância (superior) e fotoluminescência (inferior) das camadas LDS de C_7 puro e blendas C_7 :polímero. Fonte: autor.

Isto sugere que os polímeros evitam a formação dos agregados-H que foram observados anteriormente a partir dos espectros de absorção das camadas de C_7 puras. O fato de que ao aumentar a concentração do polímero na solução, a absorbância e a emissão das camadas C_7 :polímero também são aumentadas é vantajoso do ponto de vista comercial, uma vez que os polímeros são muito mais baratos que os corantes luminescentes, o que reduz o preço de produção das camadas LDS com propriedades ópticas desejáveis para aplicações fotovoltaicas.

A redução de agregados nas camadas com polímeros é evidenciada pelos espectros de fotoluminescência (gráficos na direita da Figura 4.2.3), onde podemos notar que não surge nenhum ombro adicional na banda de emissão, em contraste com o que foi observado para o caso das camadas de C_7 puras. Além disso, as blendas C_7 :polímero exibem valores de PLQY muito

Tabela 4.2.2: Valores de PLQY das camadas de C_7 dispersadas nos polímeros PU (C_7PU_{f1} - C_7PU_{so3}), PMMA (C_7PM_{f1} - C_7PM_{so3}) e PC (C_7PC_{f1} - C_7PC_{so3}).

Amostra	Concentração do polímero(C)	Solvente(S)	(\overline{PLQY})
C_7PU_{f1}	(-) 1 % m/m	(-) DMF	46,6 ± 0,1 %
C_7PU_{f3}	(+) 3 % m/m	(-) DMF	96,2 ± 0,2 %
C_7PU_{so1}	(-) 1 % m/m	(+) DMSO	50,9 ± 0,1 %
C_7PU_{so3}	(+) 3 % m/m	(+) DMSO	55 ± 0,1 %
C_7PM_{f1}	(-) 1 % m/m	(-) DMF	62,7 ± 0,6 %
C_7PM_{f3}	(+) 3 % m/m	(-) DMF	98,0 ± 1,3 %
C_7PM_{so1}	(-) 1 % m/m	(+) DMSO	37,1 ± 0,6 %
C_7PM_{so3}	(+) 3 % m/m	(+) DMSO	78,7 ± 0,2 %
C_7PC_{f1}	(-) 1 % m/m	(-) DMF	51,5 ± 0,1 %
C_7PC_{f3}	(+) 3 % m/m	(-) DMF	83,5 ± 0,2 %
C_7PC_{so1}	(-) 1 % m/m	(+) DMSO	77,0 ± 0,2 %
C_7PC_{so3}	(+) 3 % m/m	(+) DMSO	92,1 ± 1,2 %

mais altos do que aqueles das camadas puras, como mostrado na Tabela 4.2.2. Os resultados da Tabela 4.2.2 são valores médios e foram obtidos através de um planejamento fatorial 2^2 no design de experimentos (DOE), em que cada nível (- ou +) foi medido duas vezes em 3 camadas diferentes (réplicas de 3 vezes). O sinal "-" indica o nível de menor concentração de polímero (1 % m/m) usado no planejamento fatorial, e no caso do fator solvente o sinal "-" representa o DMF. O "+" indica a maior concentração de polímero (3 % m/m) e o solvente DMSO. As medidas de PLQY nas blendas LDS de C_7 :polímero foram realizadas usando um laser de 440 nm. A partir das medidas de PLQY vemos que ajustando adequadamente a concentração do polímero e escolhendo o solvente adequado, é possível aumentar significativamente a emissão do C_7 , fato muito favorável para poder usar este material como camada LDS em células solares.

Para investigar o efeito das diferentes camadas LDS de C_7 em dispositivos fotovoltaicos de perovskita, a curva EQE de um dispositivo de referência com estrutura $ITO/PEDOT : PSS/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/PC_{71}BM/Ag$ foi calculada usando o software SCAPS-1D. Os detalhes dos parâmetros usados nas simulações podem ser encontrados no apêndice. As curvas EQE foram calculadas após a inclusão das camadas LDS de C_7 mediante o modelo de Rothmund, descrito na seção 2.12.1 [100, 163, 164]. Para calcular a EQE_{LDS} com o modelo de Rothmund foram usadas as medidas experimentais de absorvância, fotoluminescência e PLQY das camadas LDS. A partir destas medidas experimentais foram calculadas a transmitância e a figura de mérito de correspondência espectral de emissão (ESM). Todos estes parâmetros foram usados como dados de entrada no modelo (equação 2.11.1. Esta estrutura específica de dispositivo foi escolhida para estabelecer uma comparação com o estudo de Anizelli et al. [20], em que uma camada LDS de Kremer blue melhorou a estabilidade, mas ocasionou uma queda de cerca de

1 mA/cm^2 na J_{sc} dos dispositivos. A Figura 4.2.5 mostra a EQE do dispositivo de referência $ITO/PEDOT : PSS/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/PC_{71}BM/Ag$ (curva preta) junto com as curvas EQE dos dispositivos revestidos com as diferentes camadas LDS de C_7 estudadas neste trabalho. Como pode ser observado, há uma queda significativa na EQE do dispositivo de referência na faixa de 350-500 nm quando as camadas LDS de C_7 sem polímero são usadas (Fig 4.2.4a)). Por outro lado, foram observadas melhoras significativas na EQE do dispositivo de referência quando as camadas C_7PM_{f3} , C_7PM_{so3} (Fig 3b)), C_7PC_{f3} , C_7PC_{so1} , C_7PC_{so3} (Fig 3c)), e C_7PU_{f3} (Fig 3d)) são usadas.

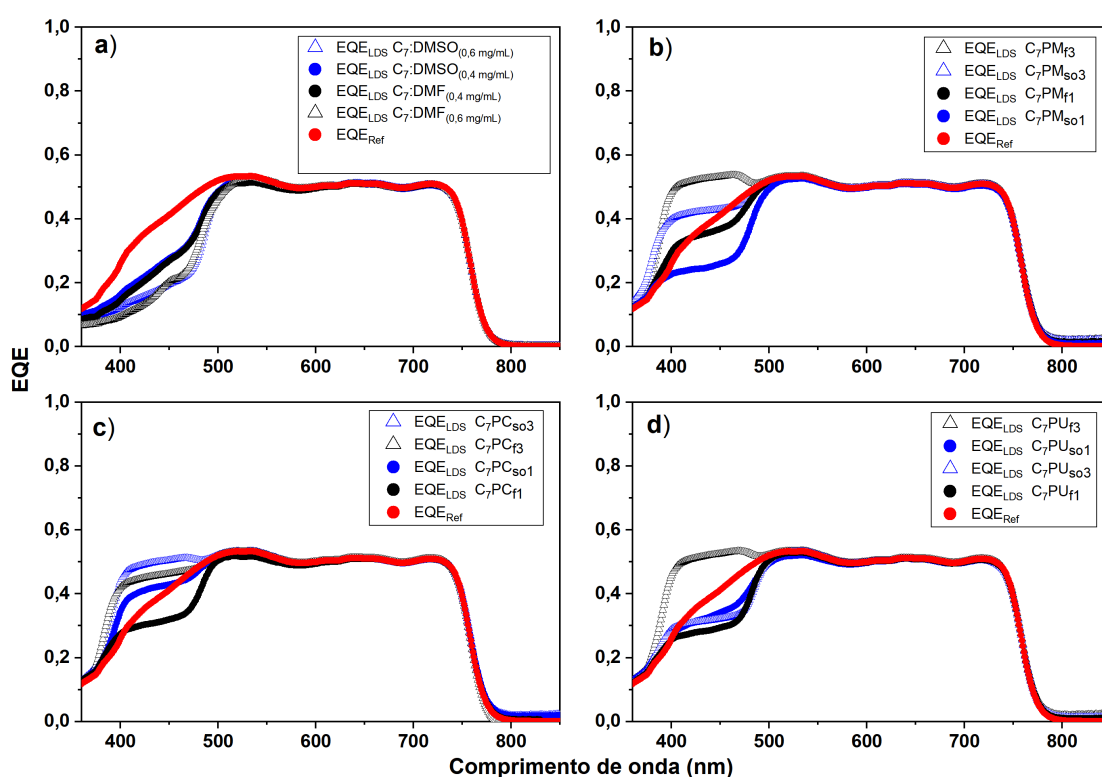


Figura 4.2.5: EQE do dispositivo $ITO/PEDOT : PSS/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/PC_{71}BM/Ag$ (curva vermelha, EQE_{ref}) e as curvas EQE_{LDS} obtidas a partir do modelo de Rothmund utilizando as diferentes camadas LDS de C_7 estudadas no presente trabalho. EQE_{ref} e EQE_{LDS} para dispositivos revestidos com a) C_7 puro ; b) $C_7:PMMA$; c) $C_7:PC$ e d) $C_7:PU$, respectivamente. Fonte: autor.

A queda na EQE originada pelo uso das camadas LDS de C_7 sem polímero é devida principalmente à baixa emissão das camadas luminescentes. Os fótons de frequências nas faixas UV e da cor azul absorvidos pelas camadas de C_7 sem polímero não são convertidas efi-

cientemente em fótons verdes (valores de PLQY inferiores a 20%). Os cálculos e simulações mostram que para alcançar melhoras na EQE do dispositivo de referência, os valores de PLQY das camadas de C_7 sem polímero devem ser superior a 55 %. No entanto, quando o corante C_7 é incorporado nos polímeros transparentes, há uma substancial melhora no efeito LDS. Mesmo que para algumas combinações de C_7 :polímero ainda persiste uma redução na EQE de dispositivo de referência, esta queda não é tão dramática como a observado no caso das camadas LDS de C_7 sem polímero. Apesar de que a banda de absorção das blendas C_7 :polímero apresentam um deslocamento ao vermelho (*red-shift*) em comparação com as camadas de C_7 puras, a EQE do dispositivo de referência tem um aumento significativo na parte UV e azul do espectro com o uso destas camadas.

Os ganhos mais significativos foram obtidos com o uso das blendas C_7 :polímero com valores de PLQY superiores a 70 %. Este aumento na EQE prova que as camadas LDS estão melhorando a forma como a irradiação de luz está sendo convertida no dispositivo. Ao deslocar os fótons para comprimentos de onda mais favoráveis para o dispositivo, a probabilidade de geração de pares elétron-buracos é incrementada. Além disso, ao absorver luz na parte UV e azul do espectro, as camadas LDS de C_7 minimizam o impacto desta radiação com a camada ativa, aumentando desta forma a estabilidade do dispositivo [20, 108, 111]. A correlação entre os valores de PLQY e a variação percentual na densidade de corrente de curto-circuito (ΔJ_{sc}) é mostrada na Tabela 4.2.3. A cor vermelha é usada para ressaltar as camadas LDS com PLQY superior a 70 % para enfatizar que estas são as camadas que aumentam a densidade de corrente de curto-circuito do dispositivo simulado.

Após a caracterização das diferentes blendas LDS de C_7 :polímero e ver que estas apresentam melhores propriedades ópticas para serem usadas como camadas LDS num dispositivo solar de perovskita em comparação com as camadas de C_7 puras, foi realizada uma prova de conceito do efeito *down-shifting* com a camada C_7PM_{f3} como referência. Esta camada foi escolhida porque foi a que apresentou maior valor de PLQY e nas simulações foi a que forneceu melhores resultados na densidade de corrente de corto-circuito no dispositivo de referência de Perovskira. para realizar a prova de conceito experimental, o dispositivo PSC com estrutura $FTO/TiO_2 - c/MAPI/P_3HT/Au$ foi fabricado em atmosfera ambiente. Importante ressaltar que embora a curva EQE deste dispositivo é diferente que a curva EQE usada nas simulações mostradas na Figura 4.2.5 e na tabela 4.2.2, os resultados das simulações com esta nova estrutura também mostram um ganho na J_{sc} do dispositivo ao fazer uso da camada LDS de C_7PM_{f3} .

Tabela 4.2.3: Mudança percentual em J_{sc} do dispositivo PSC de referência revestido com as camadas LDS de C_7 . A cor vermelha indica as amostras com valores de PLQY superiores a 70%.

Amostra	(ΔJ_{sc})
$C_7 : DMF_{0,4mg/mL}$	$-9,2 \pm 0,4 \%$
$C_7 : DMF_{0,6mg/mL}$	$-13,1 \pm 0,7 \%$
$C_7 : DMSO_{0,4mg/mL}$	$-7,7 \pm 0,4 \%$
$C_7 : DMSO_{0,6mg/mL}$	$-12,7 \pm 0,6 \%$
C_7PU_{f1}	$-3,1 \pm 0,2 \%$
C_7PU_{f3}	$15,4 \pm 0,8 \%$
C_7PU_{so1}	$-1,0 \pm 0,1 \%$
C_7PU_{so3}	$-1,1 \pm 0,1 \%$
C_7PM_{f1}	$1,6 \pm 0,1 \%$
C_7PM_{f3}	$17,3 \pm 0,9 \%$
C_7PM_{so1}	$-5,9 \pm 0,3 \%$
C_7PM_{so3}	$8,3 \pm 0,4 \%$
C_7PC_{f1}	$-2,3 \pm 0,1 \%$
C_7PC_{f3}	$6,8 \pm 0,2 \%$
C_7PC_{so1}	$6,5 \pm 0,2 \%$
C_7PC_{so3}	$11,5 \pm 0,3 \%$

Na Figura 4.2.6 é apresentado o resultado da medida J vs V (curva característica) dos dispositivos de perovskita fabricados em atmosfera ambiente. A curva preta representa a média de medidas em dispositivos sem camada LDS, enquanto a curva vermelha representa a média das medidas feitas em dispositivo com a camada LDS de C_7PM_{f3} . De acordo com os cálculos teóricos feitos usando o modelo de Rothmund, o uso do filme C_7PM_{f3} pode induzir a um aumento de 18,5 % na J_{sc} do dispositivo PSC. As medidas elétricas mostram um incremento de 10,41 a 12,55 mA/cm^2 (20,55 %) na J_{sc} do dispositivo PSC ao fazer uso desta camada LDS. O resultado experimental é coerente com os cálculos teóricos, pois ao usar o modelo de Rothmund, erros de até 5 % na J_{sc} são aceitáveis [100].

Na Tabela 4.2.4 são apresentados os parâmetros (J_{sc} , V_{oc} , FF e eficiência) de cada medida para estabelecer uma comparação. Importante ressaltar que as eficiências dos dispositivos são baixas porque os mesmos foram fabricados em atmosfera ambiente e não foram encapsulados. O método de fabricação usado foi desenvolvido pelo Laboratório de Ótica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Este procedimento dispensa o uso de uma *glove box* para fabricar os dispositivos PSC. A expectativa é que num futuro próximo os dispositivos feitos em atmosfera ambiente tenham uma eficiência similar à demonstrada atualmente pelos dispositivo feitos em *glove box*. Na Figura 4.2.7 é apresentado um diagrama de caixas dos parâmetros das células solares. A cor preta representa os dispositivos sem camada LDS e a cor vermelha representa os dispositivos recobertos com a camada LDS de C_7PM_{f3} . Como pode ser

observado, o uso da camada LDS induz um aumento de 0,60 % na eficiência final do dispositivo PSC (incremento de 1,86 a 2,46 %).

Tabela 4.2.4: Parâmetros dos dispositivos PSC sem camada LDS e recobertos com a camada LDS de C_7PM_{f3} .

Dispositivo	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Sem LDS (14 medidas, 4 dispositivos)	$10,41 \pm 4,33$	$0,90 \pm 0,08$	$19,55 \pm 7,75$	$1,86 \% \pm 1,16\%$
Com LDS (14 medidas, 4 dispositivos)	$12,55 \pm 2,20$	$0,90 \pm 0,04$	$25,24 \pm 3,41$	$2,46 \pm 0,33\%$

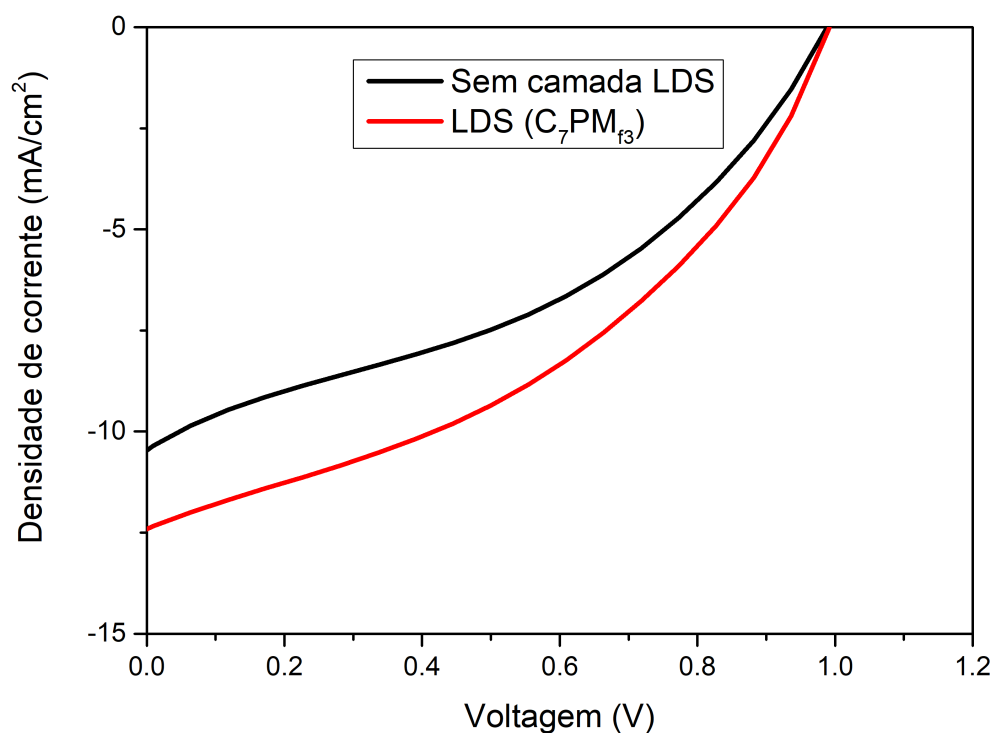


Figura 4.2.6: Comparação da curva característica J vs V para dispositivos PSC, sem camada LDS (curva preta) e com camada LDS (curva vermelha). Fonte: autor.

Os resultados da performance dos dispositivos PSC apresentam uma alta dispersão estatística. Embora o desvio dos dados diminui ao fazer uso das camadas LDS, a diferença entre o valor mínimo e o valor máximo de cada parâmetro fotovoltaico não é desprezível e indica um problema de reprodutibilidade. Esta baixa reprodutibilidade, presumivelmente devida aos dispositivos de Perovskita, não será abordada no presente estudo. Como é bem conhe-

cido na literatura, as discrepâncias nas medidas podem estar relacionadas à rápida degradação das perovskitas. Por outro lado, estas diferenças também poderiam ter uma contribuição da degradação das camadas LDS. Até o momento de realizar o presente estudo existiam poucos estudos na literatura sobre a estabilidade das camadas luminescentes orgânicas. Visto que a estabilidade é um assunto muito relevante no estudo de dispositivos fotovoltaicos orgânicos e de Perovskita, foi realizado um estudo sistemático da estabilidade das camadas LDS de C_7 expostas a diferentes condições de umidade, temperatura e iluminação solar.

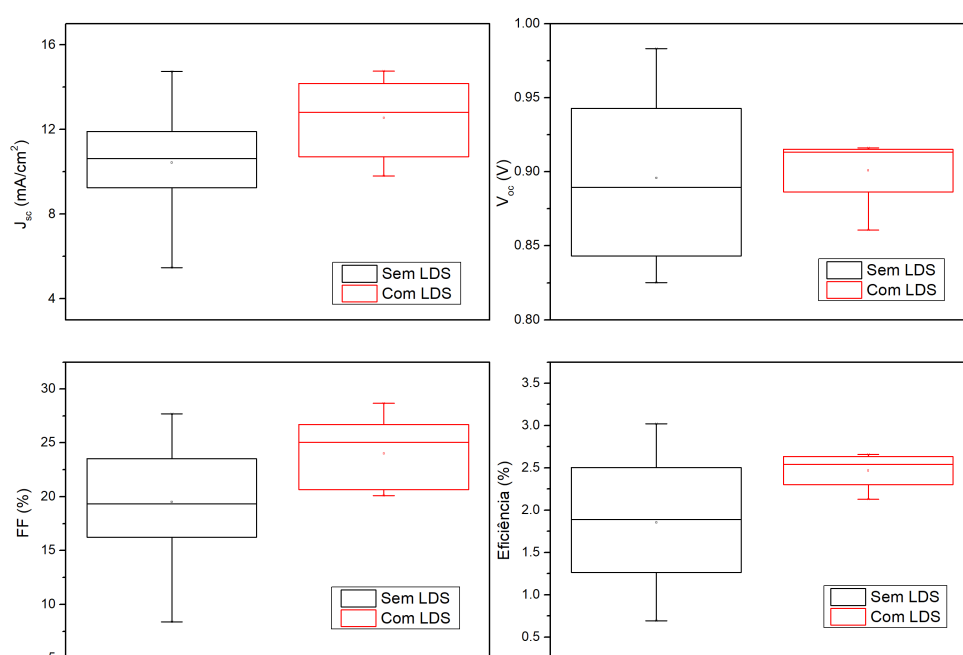


Figura 4.2.7: Diagrama de caixas dos parâmetros fotovoltaicos (J_{sc} , V_{oc} , FF e eficiência) para os dispositivos PSC, sem camada LDS (preto) e com camada LDS (vermelho). Fonte: autor.

Os testes de estabilidade foram realizados nas camadas com os valores de PLQY mais altos, ou seja, nas camadas C_7PU_{f3} , C_7PM_{f3} e C_7PC_{s03} . O primeiro teste de estabilidade foi feito para estudar o efeito das condições ambientais (temperatura ambiente e umidade) nas propriedades ópticas das blendas LDS de C_7 :polímero para aplicações indoor. Este teste é consistente com o protocolo ISOS-D-1 adotado para PSCs [165]. Medidas de absorvância, fotoluminescência e PLQY foram realizadas todos os meses durante um ano. Devido a que a variação dos espectros mês após mês foi muito pequena, na Figura 4.2.8 é apresentada uma

comparação dos espectros de absorção e emissão das camadas LDS após 1 ano de exposição em condições ambientais. Na Figura 4.2.8 pode-se observar que para o caso das camadas LDS de C_7PM_{f3} e C_7PC_{so3} , os espectros de absorbância e fotoluminescência mantêm mais de 80 % de suas intensidades após 1 ano, mas no caso da camada C_7PU_{f3} , é observada uma diminuição substancial na intensidade de ambos espectros. Apesar dos 3 polímeros serem altamente higroscópico [166–169], as blendas LDS de C_7 em PMMA e PC preservam a estabilidade sob condições ambientais, que é indispensável para aplicações fotovoltaicas.

Uma comparação dos valores de PLQY das camadas LDS após 1 ano de exposição em condições ambientais são apresentados na Tabela 4.2.5. Os valores de PLQY das blendas LDS de C_7PM_{f3} e C_7PC_{so3} medidos após 1 ano continuam sendo superiores a 70 %, e os cálculos com o modelo de Rothemund revelam que estas blendas ainda induzem a um incremento na J_{sc} dos dispositivos PSC estudados. Em contraste, o valor de PLQY da blenda C_7PU_{f3} caiu para menos de 50 %, e nenhuma contribuição positiva para a EQE e J_{sc} dos dispositivos é esperada com o uso desta camada.

Tabela 4.2.5: Valores de PLQY das camadas LDS de C_7 :polímero no dia da deposição e após 1 ano expostas a condições ambientais.

Amostra	PLQY - Dia da deposição	PLQY - Depois de 1 ano
C_7PU_{f3}	96 %	48 %
C_7PM_{f3}	98 %	81 %
C_7PC_{so3}	92 %	79 %

Depois de estudar o efeito das condições ambientais na estabilidade das blendas LDS de C_7 :polímero, foi estudado o efeito da temperatura. Primeiro foram realizadas medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC); conforme pode ser observado na Figura 4.2.9, a temperatura de fusão do corante C_7 puro foi determinada a 238 °C, em boa concordância com a literatura [170]. O fato da temperatura de fusão do C_7 ser superior a 100 °C garante a estabilidade térmica do material em condições de operação e o torna adequado para aplicações em células solares. As medidas de DSC em polímeros puros de PMMA, PU e PC e nas blendas LDS de C_7PU_{f3} , C_7PM_{f3} e C_7PC_{so3} foram realizadas visando conhecer a temperatura de transição vítrea dos materiais (quando existentes) e compreender o seu comportamento térmico. Os resultados do segundo ciclo de aquecimento são apresentados na Figura 4.2.10.

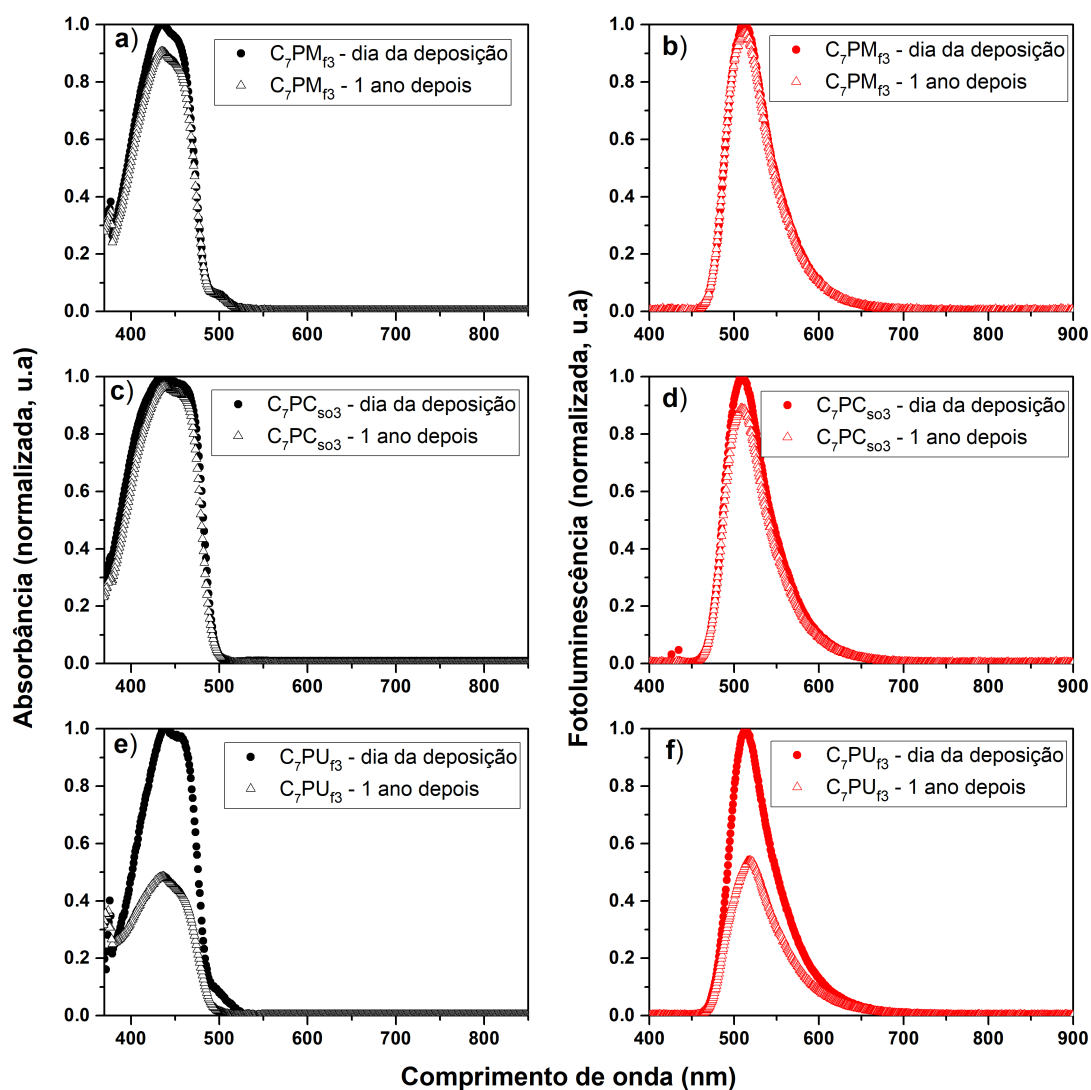


Figura 4.2.8: Espectros de absorvância (esquerda) e fotoluminescência (direita) das camadas LDS de a) e b) C_7PM_{f3} , c) e d) C_7PC_{so3} , e) e f) C_7PU_{f3} , no dia da deposição e 1 ano depois de expostas a condições ambientais de umidade e temperatura. Fonte: autor.

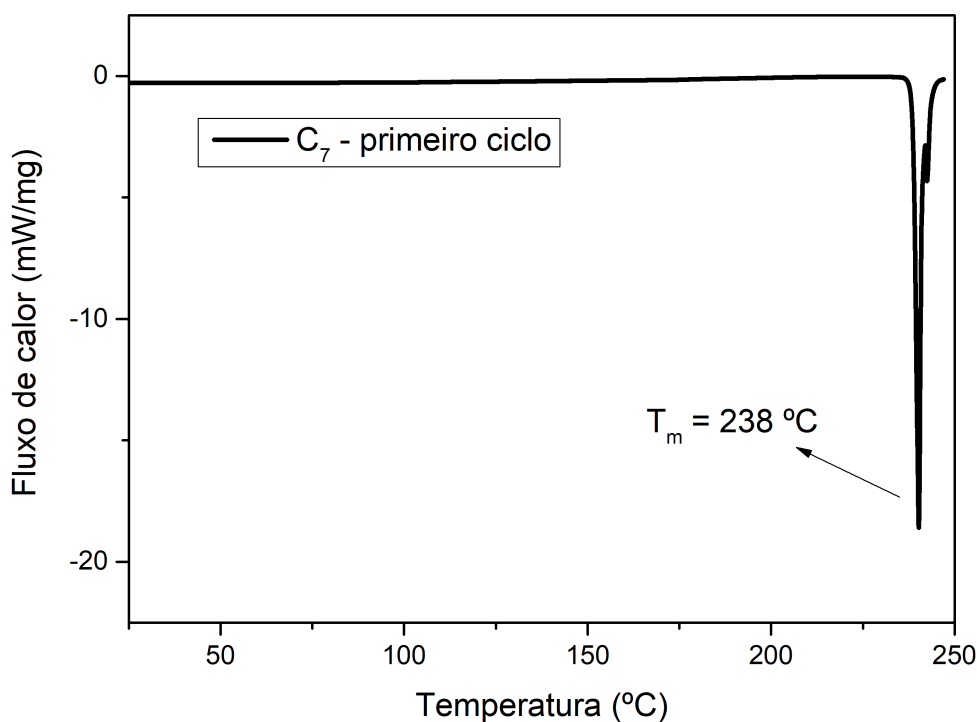


Figura 4.2.9: Curva DSC do corante C₇. O ponto de fusão foi encontrado em 238 ± 2 °C. Fonte: autor.

Apartir do gráfico Figura 4.2.10 a) é possível estabelecer que a temperatura de transição vítrea, T_g , do polímero PMMA é de 105,5 °C, enquanto para a amostra C₇PM_{f3} a temperatura de transição foi de 108,7 °C. No caso do PC, a temperatura de transição vítrea do polímero puro foi de 146,1 °C enquanto que para a blenda C₇PC_{so3} foi de 140,1 °C. Os resultados da temperatura de transição vítrea para ambos polímeros estão em boa concordância com a literatura [171–173]. Da Figura 4.2.10 c) é possível notar que para o caso do PU e a blenda C₇PU_{f3} ocorre um processo de cristalização para ambas amostras em temperaturas superiores a 160 °C. Vale ressaltar que o pico endotérmico associado a temperatura de fusão do corante C₇ é suprimida para as amostras C₇PU_{f3}, C₇PM_{f3} e C₇PC_{so3}. Como não há mudanças significativas nas curvas DSC em temperaturas inferiores a 100 °C para as camadas C₇PM_{f3} e C₇PC_{so3}, presume-se que essas misturas de LDS sejam termicamente estáveis em condições de operação.

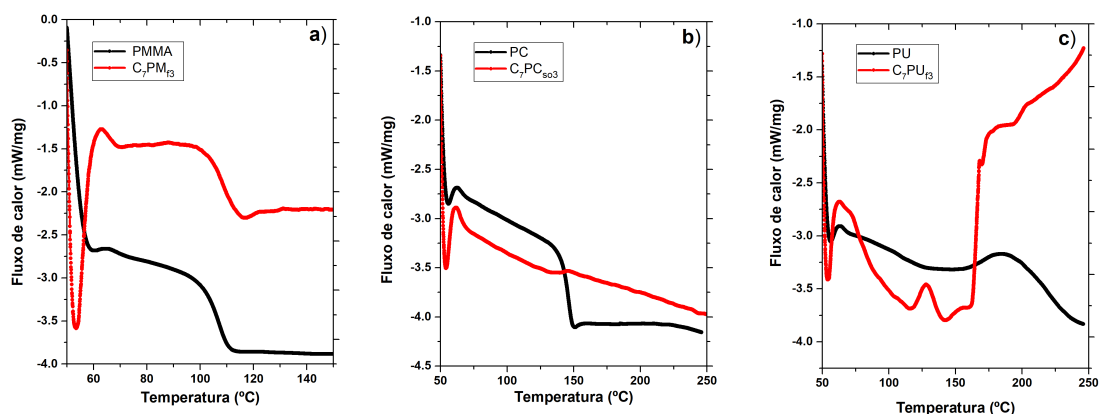


Figura 4.2.10: Medidas DSC dos polímeros PMMA (a), PC (b) e PU (c) em preto e as respectivas blendas com C_7 em vermelho. Fonte: autor.

Para avaliar ainda mais a estabilidade térmica das blendas de C_7 :polímero, as amostras LDS de C_7PU_{f3} , C_7PM_{f3} e C_7PC_{so3} foram aquecidas a 85 °C por 50 horas numa placa quente, teste consistente com o protocolo ISOS-T-1 para células PSCs [165]. As medidas de absorvância foram realizadas a cada 5 horas e os valores de PLQY foram medidos no começo e no final do teste de estabilidade. Os espectros de absorvância das camadas C_7PU_{f3} , C_7PM_{f3} e C_7PC_{so3} , antes e depois do teste de estabilidade, são mostrados na Figura 4.2.11. Como pode ser observado, após o aquecimento, a intensidade de absorção de C_7PU_{f3} , C_7PM_{f3} e C_7PC_{so3} é reduzida em cerca de 20%.

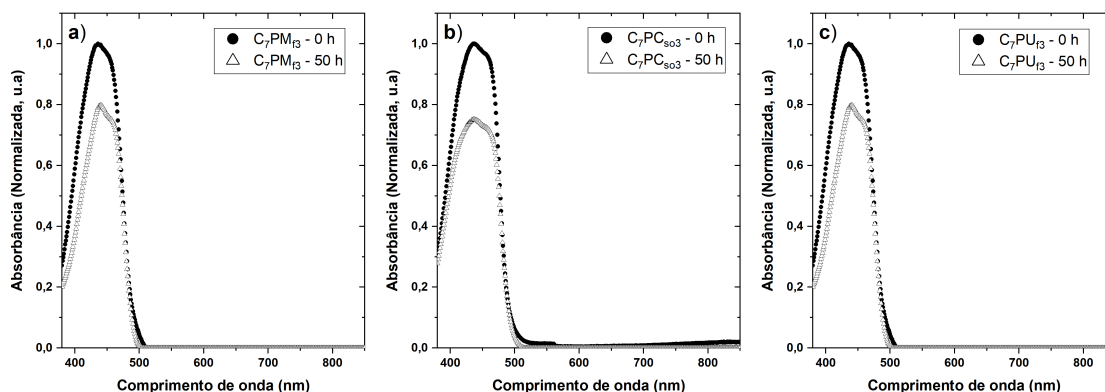


Figura 4.2.11: Espectros de absorvância das camadas LDS de a) C_7PM_{f3} , b) C_7PC_{so3} e c) C_7PU_{f3} antes e depois do teste de estabilidade térmica. Fonte: autor.

Os valores de PLQY das camadas, mostrado na Tabela 4.2.6, também é reduzido, o que é evidência de que a temperatura provoca um efeito de *quenching* na emissão das camadas LDS de C_7 :polímero. Esses fatos estão de acordo com um estudo anterior de Liu et al. [174] em que foi observado que a emissão do C_7 diminui ao ser aumentada a temperatura. Cálculos com o modelo de Rothmund sugerem que após o teste de estabilidade térmica, as amostras C_7PU_{f3} , C_7PM_{f3} e C_7PC_{so3} ainda podem contribuir com o aumento a J_{sc} do dispositivo PSC de referência.

Tabela 4.2.6: Mudança no valor de PLQY das blendas LDS de C_7 :polímero após aquecimento em uma placa quente a $85^\circ C$ por 50 horas.

Amostra	PLQY - após deposição	PLQY - após 50 horas de aquecimento
C_7PU_{f3}	96 %	76 %
C_7PM_{f3}	98 %	78 %
C_7PC_{so3}	92 %	72 %

Um dos fatores que mais afetam a estabilidade dos dispositivos PSCs é a luz UV e azul [51, 175–177]. Para que as camadas LDS sejam adequadas para uso em dispositivos fotovoltaicos e especialmente em PSCs, os materiais luminescentes também devem ser estáveis sobre incidência de luz. Nesta parte do trabalho, a estabilidade à luz das camadas LDS de C_7PU_{f3} , C_7PM_{f3} e C_7PC_{so3} foi avaliada sob iluminação contínua usando um simulador solar padrão (AM1.5G, $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$), durante 50 horas. Medidas de absorvância e PLQY foram realizadas no início e no final do teste de fotoestabilidade. Este teste é consistente com o protocolo ISOS-L-1 para dispositivos PSCs [165]. Os espectros de absorvância das camadas C_7PU_{f3} , C_7PM_{f3} e C_7PC_{so3} , antes e depois do teste de fotoestabilidade, são apresentados na Figura 4.2.12. Para todas as 3 camadas LDS de C_7 :polímero, a intensidade de absorção é significativamente reduzida após o teste de irradiação solar. A absorvância de C_7PM_{f3} segue uma diminuição quase linear atingindo um valor de 60 % após 50 horas de irradiação luminosa enquanto para a camada C_7PC_{so3} a diminuição ocorre mais rapidamente, atingindo um valor de 30 % ao final do teste. Em contrapartida, para o caso da camada de C_7PU_{f3} a diminuição na absorvância é muito pronunciada nas primeiras 20 horas, atingindo um valor desprezível ao final do teste de fotoestabilidade.

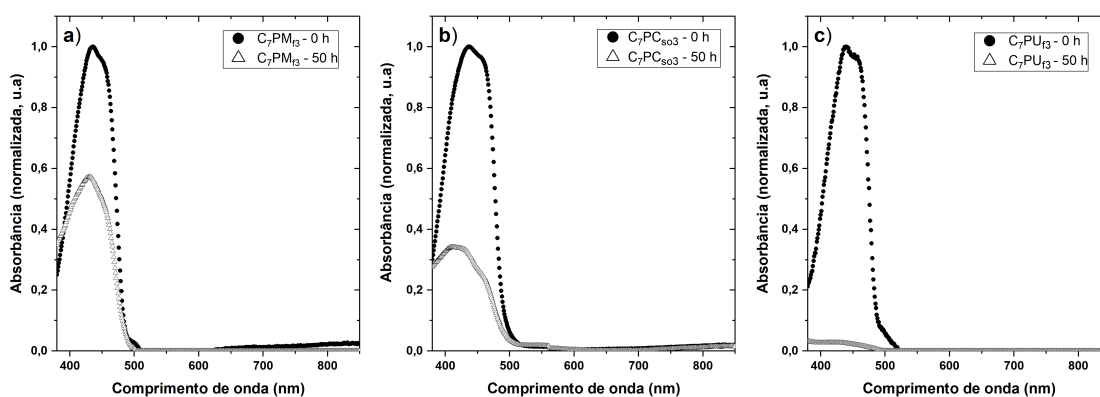


Figura 4.2.12: Espectros de absorvância das camadas LDS de a) C_7PM_{f3} , b) C_7PC_{so3} e c) C_7PU_{f3} antes e depois do teste de irradiação solar. Fonte: autor.

O valor de PLQY das camadas LDS após deposição e após as 50 horas de irradiação luminosa é mostrado na Tabela 4.2.7.

Tabela 4.2.7: Valores de PLQY das blendas C_7 :polímero após a deposição e após irradiação de luz AM1.5G por 50 horas.

Amostra	PLQY - após deposição	PLQY - depois de 50 horas de irradiação luminosa
C_7PU_{f3}	96 %	9 %
C_7PM_{f3}	98 %	51 %
C_7PC_{so3}	92 %	28 %

Para a camada C_7PU_{f3} , a queda no valor de PLQY após o teste de irradiação luminosa é maior, alterando de 96 para 9 %. No caso da camada C_7PC_{so3} , a PLQY decai de 92 para 28 %, enquanto a diminuição na camada C_7PM_{f3} é de 98 para 51 %. Na Figura 4.2.13 é mostrada a redução da intensidade máxima de absorção com o tempo de exposição. A redução na intensidade de absorção é consistente com a diminuição de PLQY observada para as camadas de C_7 :polímero, e ambos parâmetros seguem um comportamento semelhante. A partir dos resultados da Figura 4.2.13 e da Tabela 4.2.7, pode-se notar que as camadas LDS de C_7 misturadas com PMMA apresentam melhor estabilidade do que aquelas misturadas com os polímeros PC ou PU.

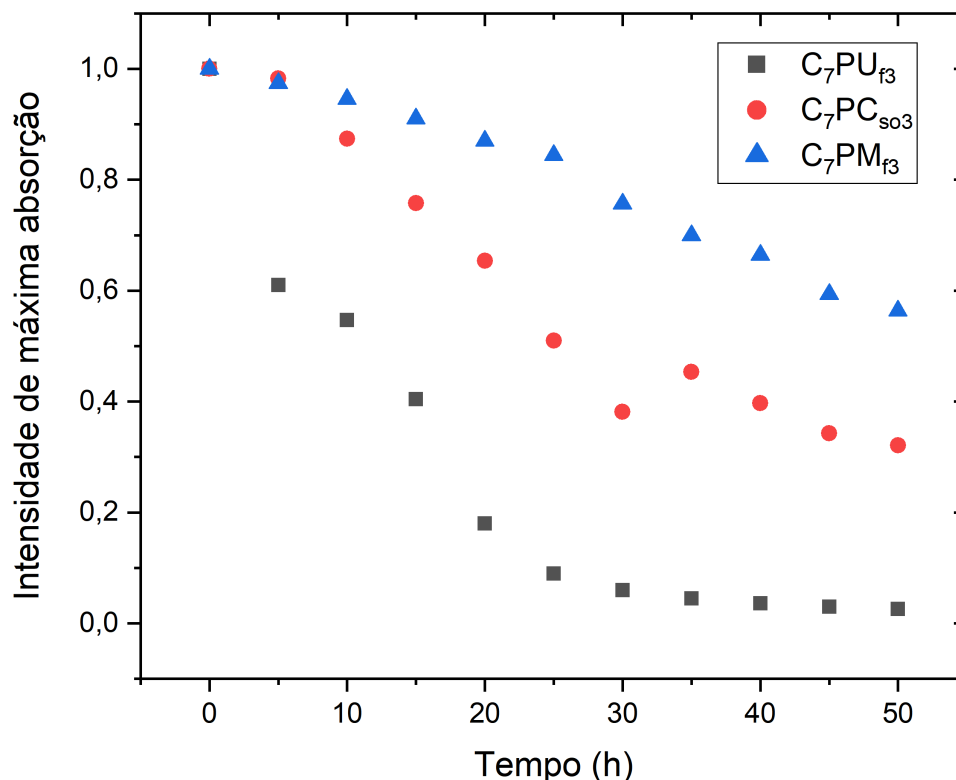


Figura 4.2.13: Mudança na intensidade de máxima absorção das camadas LDS de C_7PM_{f3} (azul), C_7PC_{so3} (vermelho) e C_7PU_{f3} (cinza) em função do tempo de exposição à irradiação solar. Fonte: autor.

Embora o C_7 tenha excelente fotoestabilidade em diferentes soluções e embora os polímeros utilizados no presente trabalho sejam resistentes à radiação UV [105–107, 123, 124, 141, 152–156], a queda nos valores de PLQY e na intensidade de máxima absorção observada para as camadas C_7PU_{f3} , C_7PM_{f3} e C_7PC_{so3} , quando expostas a iluminação, pode indicar que um processo de fotólise está ocorrendo nas amostras. Tal degradação das blendas C_7 :polímero induzida pela irradiação de luz está de acordo com aquela observada por Gayathry et al. [178]: a degradação do corante C_7 puro e do complexo de C_7 e éter sulfobutílico- β -ciclodextrina ($SBE_7\beta CD$) quando esses materiais foram expostos à luz do dia. A degradação induzida pela luz nas camadas de C_7 :polímero também pode estar relacionada a um processo de fotodimerização, que depende da intensidade da energia e do comprimento de onda, conforme reportado anteriormente para outras moléculas de coumarina [179–182].

Depois de ter estudado a estabilidade das blendas LDS de C_7 :polímero e ver que estas

apresentam uma estabilidade razoável, avaliamos o efeito desta camada na estabilidade de um dispositivo fotovoltaico de Perovskita. Dispositivos de estrutura $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{MAPI}/\text{P}_3\text{HT}/\text{Au}$ foram fabricados em atmosfera ambiente e a curva característica I vs V sobre condições de iluminação padrão (AM1.5G) foi medida em diferentes intervalos de tempo, com e sem camada LDS. Esta nova estrutura foi escolhida para fazer o teste de degradação por duas razões: primeiro, a camada ativa de perovskita que contém íons de iodeto e cloreto apresenta problemas de segregação sujeita a luz UV e quando a voltagem é aplicada sobre este filme. A estabilidade deste tipo de dispositivos é difícil de avaliar fazendo medidas I vs V em função do tempo. O segundo motivo foi porque o P_3HT é mais barato que o PEDOT:PSS, e a estrutura admite o uso deste material como camada HTL. A curva EQE do dispositivo $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{MAPI}/\text{P}_3\text{HT}/\text{Au}$ foi simulada com o software SCAPS-1D e o resultado é apresentado na Figura 4.2.14.

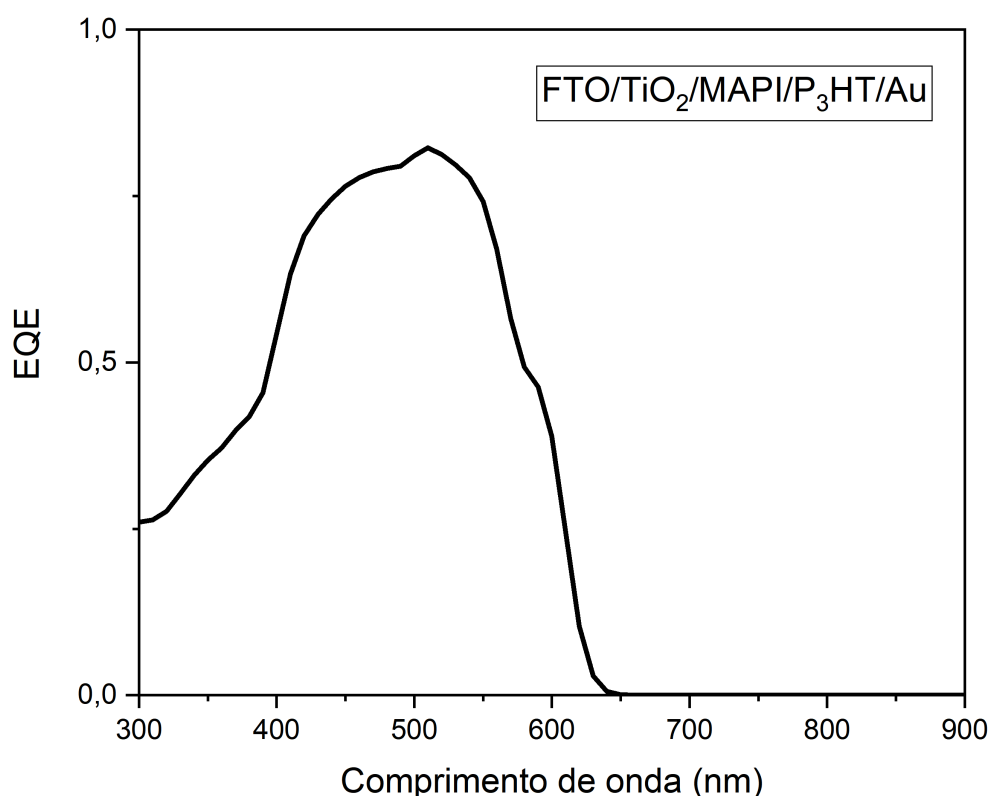


Figura 4.2.14: EQE do dispositivo $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{MAPI}/\text{P}_3\text{HT}/\text{Au}$. A curva obtida foi simulada com o software SCAPS-1D. Fonte: autor.

Os parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos, com e sem camada LDS, são apresentados na tabela 4.2.8. Apesar de que as eficiências destes dispositivos são baixas e embora o

efeito LDS induziu baixos ganhos na J_{sc} dos dispositivos, este teste permitiu avaliar o efeito da radiação azul na estabilidade da célula solar. Na Figura 4.2.15 é apresentado um diagrama de caixas com os parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos medidos antes dos testes de degradação. A cor preta representa os dispositivos sem camada LDS e a cor vermelha representa os dispositivos recobertos com a camada LDS de C_7PM_{f3} .

Tabela 4.2.8: Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos FTO/ TiO_2 /MAPI/ P_3HT /Au, sem camada LDS e recobertos com a camada LDS de C_7PM_{f3} .

Dispositivo	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Sem LDS (6 medidas, 2 dispositivos)	$0,12 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,03$	$49,7 \pm 2,2$	$4,79 \pm 0,40$
Com LDS (6 medidas, 2 dispositivos)	$0,13 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,04$	$76,2 \pm 2,4$	$5,08 \pm 0,50$

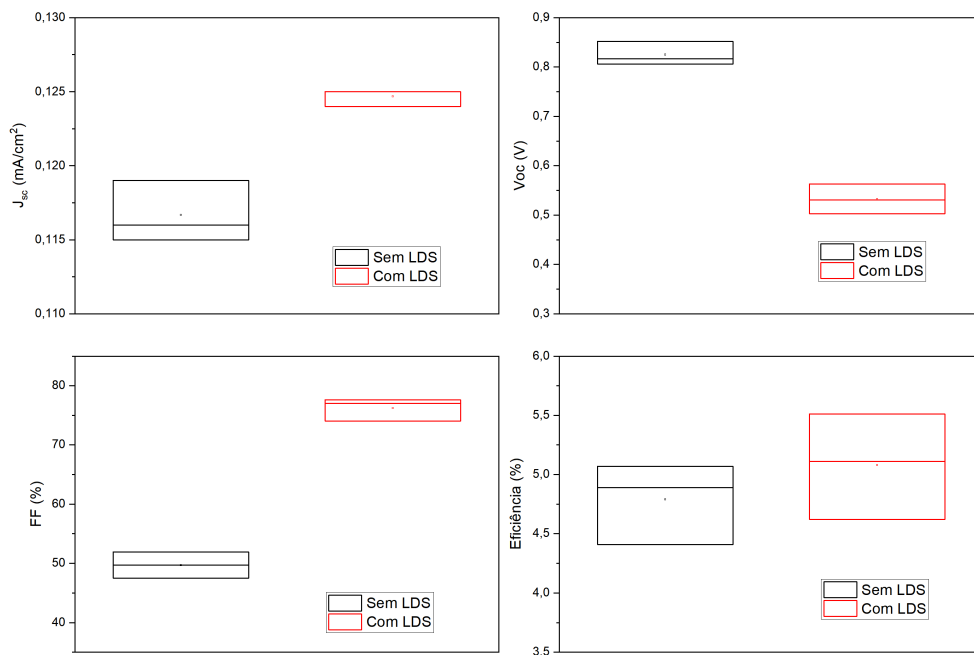


Figura 4.2.15: Diagrama de caixas dos parâmetros fotovoltaicos (J_{sc} , V_{oc} , FF e eficiência) para os dispositivos PSC com estrutura FTO/ TiO_2 /MAPI/ P_3HT /Au antes dos testes de degradação sobre iluminação solar. a cor preta representa as medidas feitas sem camada LDS e a cor vermelha as medidas com camada LDS de C_7PM_{f3} . Fonte: autor.

Os resultados do teste de degradação sobre efeito de iluminação solar padrão (AM1.5G) dos dispositivos FTO/ TiO_2 /MAPI/ P_3HT /Au, com e sem camada LDS, são apresentados na Fi-

gura 4.2.16. Para efeitos de comparação todas as curvas foram normalizadas em relação ao valor inicial em $t = 0$ min. Como pode ser observado, os dispositivos recobertos com a camada LDS de C_7PM_{f3} apresentam uma melhora na estabilidade. Isto fica evidenciado pelo tempo de meia-vida T_{50} , definido como o tempo necessário para que a eficiência do dispositivo diminuía em 50 %. Apartir do gráfico da eficiência (gráfico inferior direito) é possível estabelecer que o tempo de meia-vida do dispositivo sem camada LDS (curva preta) é $T_{50} = 90$ minutos, enquanto o tempo de meia-vida do dispositivo recoberto com a camada LDS de C_7PM_{f3} é $T_{50} = 130$ minutos. Isto representa um incremento de 1,44 vezes na estabilidade do dispositivo. Este aumento na estabilidade é consistente com resultados anteriormente reportados por Farooq et al. [51], onde foi observado que os fótons entre 400 e 450 nm também ocasionam uma diminuição na eficiência dos dispositivos PSCs. Anteriormente era bem conhecido na literatura que a radiação UV acelerava a degradação dos dispositivos PSCs [20, 21, 23, 31, 175], mas as evidências de Farooq et al. [51] e os resultados do presente trabalho parecem indicar que a luz azul (400 - 450 nm) também contribuem para a degradação dos dispositivos PSCs.

A melhora na eficiência dos dispositivos observada na Figura 4.2.16 é devida a absorção da camada LDS de C_7PM_{f3} , a qual atenua a radiação UV e azul que chega na camada ativa da perovskita. Por outro lado é possível observar que o V_{oc} é mais estável nos dispositivos recobertos com a camada luminescente (curva superior esquerda, Figura 4.2.16). A queda no V_{oc} observada para os dispositivos sem camada LDS em aproximadamente 120 min de exposição solar é suprimida para o caso dos dispositivos recobertos com a camada C_7PM_{f3} . Isto pode ser devido a formação de PbI_2 residual; embora a formação de PbI_2 residual acontece em ambos conjuntos de dispositivos, a cinética de reação é mais lenta para o caso dos dispositivos recobertos com a camada LDS de C_7PM_{f3} pois um percentual da energia usada para gerar esta reação está sendo absorvida pela camada luminescente.

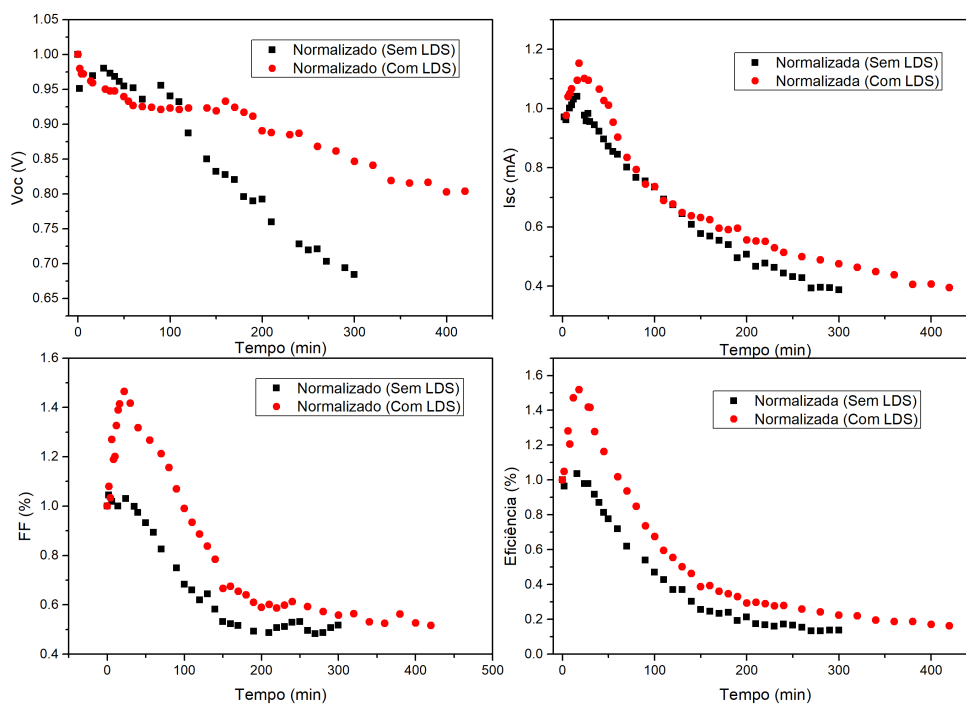


Figura 4.2.16: Mudança dos parâmetros fotovoltaicos do dispositivo $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{MAPI}/\text{P}_3\text{HT}/\text{Au}$ sobre iluminação solar padrão (AM1.5G). As curvas em preto representam os parâmetros dos dispositivos medidos sem camada LDS enquanto as curvas em vermelho representam os resultados dos dispositivos recobertos com a camada LDS de C_7PM_{f3} . Fonte: autor.

No gráfico superior direito da Figura 4.2.16 é possível observar que existe um aumento na corrente de curto-circuito I_{sc} quando a camada LDS de C_7PM_{f3} é usada. Este aumento na I_{sc} dos dispositivos pode estar relacionado com um processo de cura do polímero ou fotoisomerização. No processo de fotoisomerização, a radiação provoca uma reorientação molecular, permitindo assim modificar as propriedades ópticas do material. Fotoisomerização de C_7 e outros corantes orgânicos com PMMA tem sido reportado na literatura [183, 184]. A fotoisomerização da blenda $\text{C}_7:\text{PMMA}$ pode levar a um aumento no valor de PLQY e transmitância da camada nos primeiros 90 minutos de exposição solar. Entre os 90 e 130 minutos de exposição solar pode ser observado que a I_{sc} dos dispositivos com e sem camada LDS diminui de maneira similar, pelo que podemos concluir que o aumento de T_{50} não está relacionado com o aumento inicial de corrente obtido quando a camada LDS é usada. O aumento no FF

observado no gráfico inferior direito está diretamente relacionado com aumento inicial de I_{sc} e à maior estabilidade do V_{oc} induzidos pelo uso da camada LDS de C_7PM_{f3} .

O leve aumento no tempo de meia-vida dos dispositivos é devido ao fato que a radiação que mais afeta a longevidade dos dispositivos se encontra no intervalo UV ($\lambda < 400$ nm). Apesar de absorver uma pequena fração de luz UV, a camada LDS de C_7 não fornece proteção suficiente ao dispositivo e portanto não pode ser usada como filtro. Para ter uma camada LDS que possa ser utilizada simultaneamente como filtro, é desejável manter valores de PLQY maiores a 70 % mas ao mesmo tempo é necessário que a camada tenha máximo de absorção entre 370 e 400 nm [52]. Este assunto é abordado nas seções a seguir.

Conclusões parciais

- As camadas de C_7 puras apresentam um deslocamento hipsocrômico (*blue-shift*) no máximo de absorção, indicando a formação de agregados-H. Tais agregados limitam a emissão e transmitância das camadas para ser aplicadas em células solares.
- Uma melhora significativa nas propriedades ópticas do material LDS é obtida ao misturar o corante C_7 com polímeros hóspedes (PMMA, PC e PU no presente estudo). Estes polímeros evitam a formação de agregados e induzem um aumento no valor de PLQY das camadas LDS.
- A partir de simulações com SCAPS-1D e o modelo de Rothmund, foi possível estabelecer que as blendas C_7 :polímero com valores de PLQY altos (maiores a 70 %) induzem ganhos na J_{sc} de dispositivos PSCs. Estes ganhos foram comprovados experimentalmente mediante medidas I vs V em dispositivos fabricados em atmosfera ambiente.
- As blendas LDS de C_7 :polímero apresentam boa estabilidade em condições de temperatura e umidade ambiente, assim como estabilidade térmica em temperaturas inferiores a 100 °C. Entretanto, após interação com a luz, os valores de PLQY e a intensidade máxima de absorção das blendas LDS de C_7 :polímero diminuiram durante as primeiras horas de irradiação luminosa, indicando um processo de fotólise nas camadas LDS de C_7 .
- Após os diferentes testes de estabilidade, a blenda C_7PM_{f3} foi a camada LDS que apresentou melhor estabilidade, indicando que o PMMA é o polímero mais apropriado para ser usado como matriz hóspede dos corantes luminescentes.

- Testes de degradação de dispositivos PSCs sobre iluminação solar padrão indicam que o uso da camada LDS de C_7PM_{f3} aumenta o tempo de meia-vida dos dispositivos num factor de 1,44 vezes, indicando assim que a luz azul (entre 400 e 450 nm) também afeta a estabilidade das perovskitas.

4.3 Estudo de camadas LDS de Alq_3 e Kb

Na seção anterior foi demonstrada a viabilidade de usar uma matriz polimérica inerte para modificar as propriedades ópticas de camadas luminescentes e potencializar seu uso como camadas conversoras de energia mediante o efeito de deslocamento à baixas energias (LDS) para aplicações em dispositivos PSCs. A partir dos testes de degradação, ficou evidenciado que a luz azul também afeta a estabilidade química e os parâmetros (V_{oc} , J_{sc} , FF e η) dos dispositivos. No entanto, para que a camada LDS forneça proteção e aumente a longevidade do dispositivo significativamente, esta deve absorver luz na região do UV. O desafio consiste agora em produzir uma camada LDS com máximo de absorção entre 370 e 400 nm e que exiba valores de PLQY maiores a 70 %. Diferentes materiais orgânicos com estas características tem sido propostos na literatura; por mencionar alguns exemplos Bella et al. [185] fizeram uso de um polímero curável com luz UV de cloro-trifluoro-etileno vinil éter misturado com o corante orgânico *Lumogen F violet* para atuar como camada LDS e como barreira hidrofóbica contra a umidade. Além do incremento de 6 % na fotocorrente induzida pelo uso desta camada LDS, também proporcionou proteção robusta contra a radiação UV, preservando a estabilidade do dispositivo PSC durante o período de testes acelerados. Porém, a formulação do polímero usado neste trabalho é desconhecida.

Outros materiais como Kremer blue (Kb) e Tris-(8-hidroxiquinolina) de alumínio (Alq_3) tem sido utilizados em dispositivos fotovoltaicos de Perovskita e orgânicos [20, 98, 111, 118] resultando num aumento da estabilidade dos dispositivos sobre iluminação solar, mas melhoras na emissão e PLQY destes materiais são necessárias para obter ganhos significativos na densidade de corrente (J_{sc}). O corante Alq_3 tem sido usado em diversas aplicações optoeletrônicas tais como biofotônica, sensores, LEDs e células solares [186–196]. No entanto, o uso do material como camada LDS para aplicações em dispositivos fotovoltaicos tem sido limitado a poucos estudos [111, 118, 197].

Nesta seção será abordado o processo de otimização de camadas luminescentes de Alq_3 e Kb para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Na primeira parte é estudado o Alq_3 e

diferentes estratégias são abordadas com o objetivo de aumentar o valor de PLQY desta camada. O corante foi misturado com PMMA em diferentes concentrações, e a concentração de PMMA no solvente também foi mudada sistematicamente. Embora foi possível aumentar a emissão da camada LDS, os valores de PLQY continuavam a ser inferiores a 70 %, razão pela qual se procedeu a misturar o corante Alq_3 com o corante C_7 . Posteriormente são mostradas medidas de absorbância no UV-vis, PL estacionária, PL resolvida no tempo e PLQY, as quais mostram um ganho significativo na emissão da blenda $Alq_3 : C_7$ e sugerem a existência de um processo de transferência de energia Förster entre estes materiais. A seguir são apresentados os testes de degradação destas blendas sobre iluminação solar padrão.

Depois dos testes de fotoestabilidade foi observado que tanto o Alq_3 como as blendas $Alq_3 : C_7$ sofrem uma degradação rápida quando expostas a iluminação solar (menos de 5 horas), razão pela qual centramos a atenção ao estudo da camada de Kb em PMMA. As camadas LDS de Kb são mais estáveis em condições de temperatura e umidade ambiente e quando exposta a iluminação solar. Nesta parte do estudo as camadas foram depositadas por *spin-coating*, tentando obter deposições mais uniformes e homogêneas. Na parte final do capítulo é apresentado um estudo da performance de dispositivos fotovoltaicos em função da espessura das camadas LDS de Kb.

4.4 Resultados e discussão

Para começar o estudo das camadas LDS de Alq_3 , foi preparada uma solução do corante em DMF em concentração 0,4 mg/mL e também foi preparada uma solução de PMMA (3 % m/m) em DMF. Estas concentrações foram escolhidas como ponto de partida porque no caso das camadas de C_7 foi uma das concentrações que melhor resultados ópticos apresentou. 100 uL desta soluções foram depositados em substratos de vidro e na Figura 4.4.1 é apresentado o espectro de absorção destas camadas, com tempos de secagem de 30 min (curvas tracejadas) e 1 hora (curvas contínuas). Como pode ser observado, as camadas Alq_3 sem polímero apresentam um deslocamento batocrômico (*red-shift*) da banda de máxima absorção, sugerindo a formação de agregados-J. Similar ao observado previamente no caso do C_7 , as camadas sem polímero são pouco uniformes e não homogêneas, indicando a necessidade de usar uma matriz polimérica hospede para poder depositar camadas com propriedades ópticas apropriadas para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos. A posição da banda de absorção das camadas LDS de Alq_3 :PMMA apresenta o pico de máxima intensidade em 390 nm, coerente com o reportado

anteriormente na literatura [192].

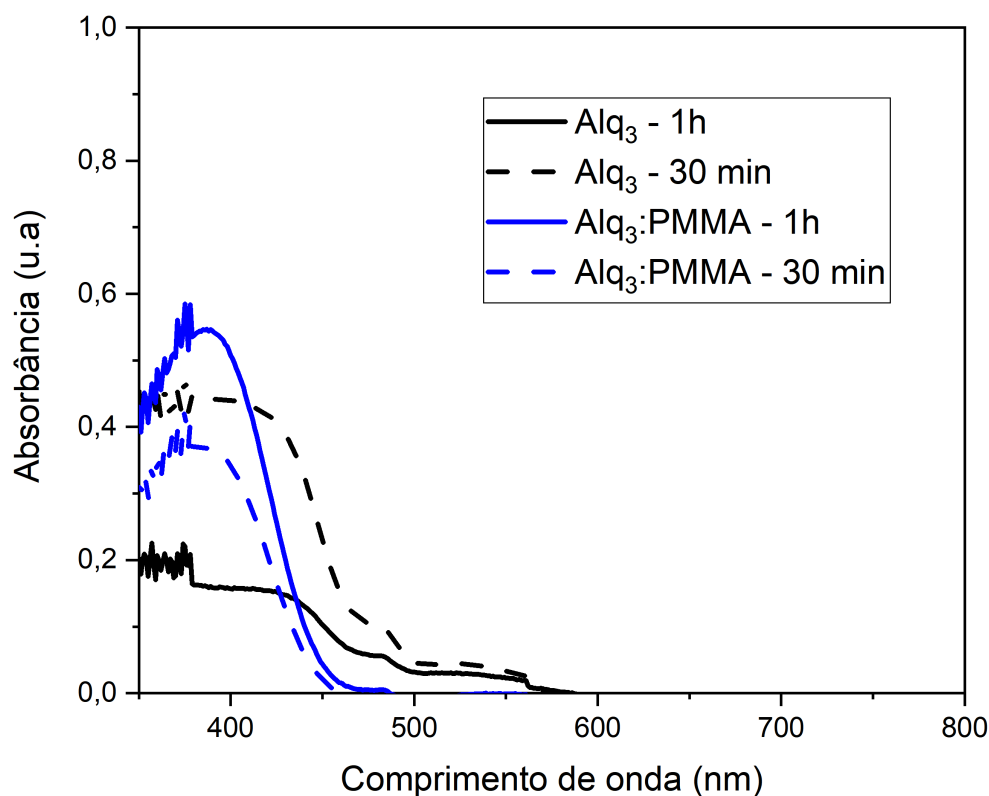


Figura 4.4.1: Espectro de absorção de camadas LDS de Alq_3 . As curvas em preto representam as camadas do corante puro dissolvido em DMF e as curvas em azul representam as camadas misturadas com PMMA. Fonte: autor.

Na Figura 4.4.2 são apresentados os espectros de fotoluminescência das camadas LDS de Alq_3 e das blendas Alq_3 :PMMA. O pico de emissão máxima está localizado entre 520-530 nm, tanto para a camadas LDS de Alq_3 sem polímero como para a blenda Alq_3 :PMMA, em boa concordância com a literatura [189–195]. Pode-se observar que uma banda adicional aparece em torno de 480-490 nm, que pode estar relacionada à formação de agregados nas amostras. As medidas de PLQY, reportadas na Tabela 4.4.1, mostram que as camadas com polímero emitem mais que as camadas sem polímero, em conformidade com o observado na Figura 4.4.2. A menos que se indique algo diferente, as medidas de PLQY das camadas LDS de Alq_3 e Alq_3 :PMMA foram realizadas usando como fonte um laser de 375 nm. A partir dos resultados obtidos, vemos que os valores de PLQY ainda são muito baixos e é necessário aumentar a emissão do material para que possa induzir ganhos de J_{sc} nos dispositivos fotovoltaicos.

Tabela 4.4.1: Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de camadas de Alq_3 em DMF e blendas Alq_3 :PMMA.

Amostra	\overline{PLQY}
Alq_3 :DMF (30 min)	$6,1 \pm 0,2 \%$
Alq_3 :DMF (1 h)	$6,8 \pm 0,3 \%$
Alq_3 :PMMA (30 min)	$12,1 \pm 0,2 \%$
Alq_3 :PMMA (1 h)	$15,3 \pm 0,4 \%$

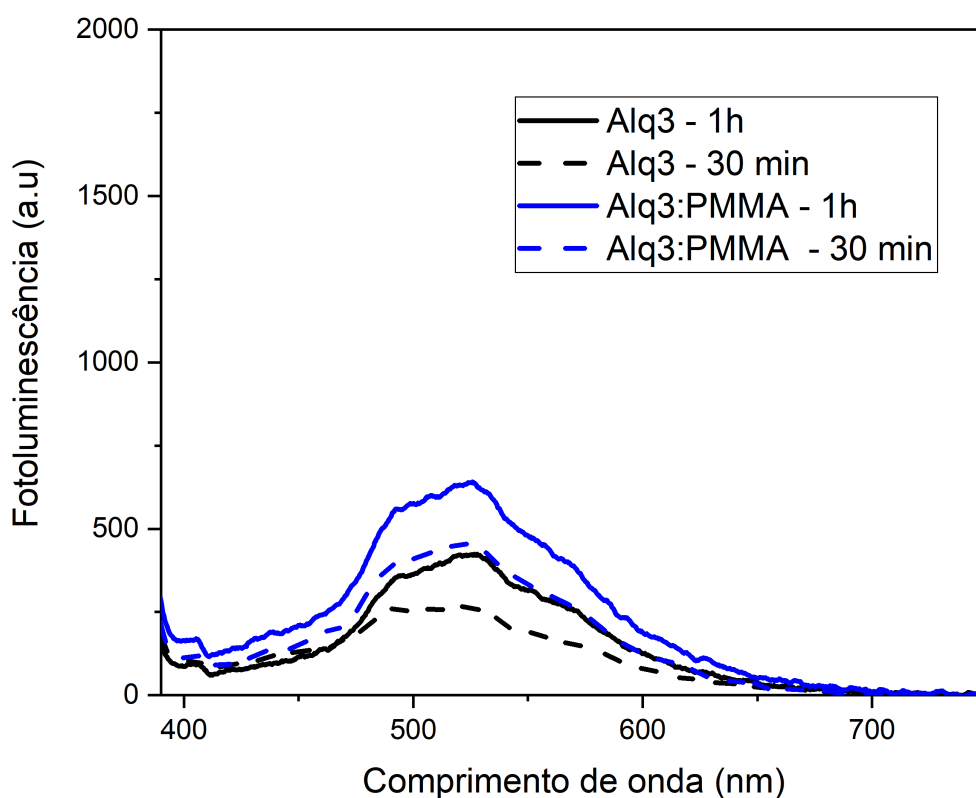


Figura 4.4.2: Espectro de fotoluminescência das camadas LDS de Alq_3 . As curvas em preto representam as camadas do corante puro dissolvido em DMF e as curvas em azul representam as camadas misturadas com PMMA. Fonte: autor.

Visando aumentar a emissão das blendas Alq_3 :PMMA e tornar o material promissor para aplicações em células solares, amostras com diferentes concentrações de corante foram preparadas, mantendo a concentração da solução polimérica fixa (3 % m/m em DMF). Todas as amostras foram aquecidas a 100 °C durante 1 hora. Na Figura 4.4.3 são apresentados os

espectros de absorção das diferentes blendas LDS de Alq_3 :PMMA. Como pode ser observado nesta figura, a absorção das blendas aumenta ao aumentar a concentração do corante na mistura. Também pode ser observado que a amostra 0,4 mg/mL apresenta uma banda ligeiramente mais estreita que as outras amostras, sugerindo a presença de agregados nestas camadas. A possível presença de agregados pode ser a causa dos baixos valores de PLQY destas blendas (ver Tabela 4.4.2).

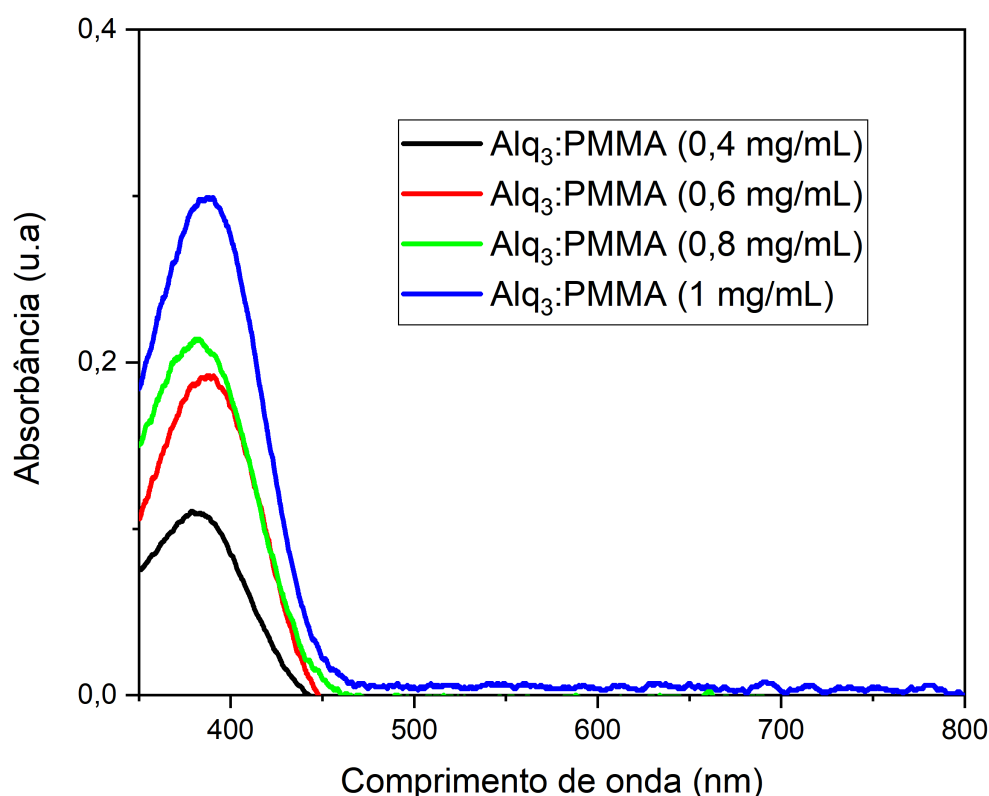


Figura 4.4.3: Espectro de absorção das blendas LDS de Alq_3 :PMMA. A concentração de PMMA foi fixada (3 % m/m em DMF). Fonte: autor.

De acordo com os resultados da Tabela 4.4.2, Os valores de PLQY aumentam com o aumento da concentração do corante, razão pela qual procedimos a preparar novas amostras, desta vez com concentrações de 1, 2, 4 e 8 mg/mL. A concentração da solução de PMMA foi mantida fixa em 3 % m/m em DMF. Os espectros de fotoluminescência são apresentados na Figura 4.4.4. O primeiro aspecto importante a destacar é o estreitamento da banda de emissão e o aumento na intensidade de fotoluminescência destas blendas em comparação com as camadas LDS de Alq_3 sem PMMA (comparar com a Figura 4.4.2). Quando o corante é depositado sem

Tabela 4.4.2: Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de blendas LDS de Alq_3 :PMMA. A concentração de PMMA foi fixada em 3 % m/m em DMF.

Amostra	\overline{PLQY}
Alq_3 :PMMA (0,4 mg/mL)	$14,8 \pm 0,6 \%$
Alq_3 :PMMA (0,6 mg/mL)	$21,1 \pm 1,3 \%$
Alq_3 :PMMA (0,8 mg/mL)	$18,1 \pm 0,3 \%$
Alq_3 :PMMA (1 mg/mL)	$25,9 \pm 1,4 \%$

polímero, a banda de emissão abrange comprimentos de onda entre 400 e 700 nm, aproximadamente. Quando o material é inserido na matriz polimérica, a emissão acontece entre 450 e 700 nm. Por outro lado, pode-se observar que a banda menos intensa no espectro de emissão que aparecia antes entre 480-500 nm (Figura 4.4.2), não aparece mais nas blendas Alq_3 :PMMA com concentrações de 1, 2, 4 e 8 mg/mL. Os valores de PLQY das camadas LDS de Alq_3 :PMMA com concentrações de 1, 2, 4 e 8 mg/mL é apresentado na Tabela 4.4.3.

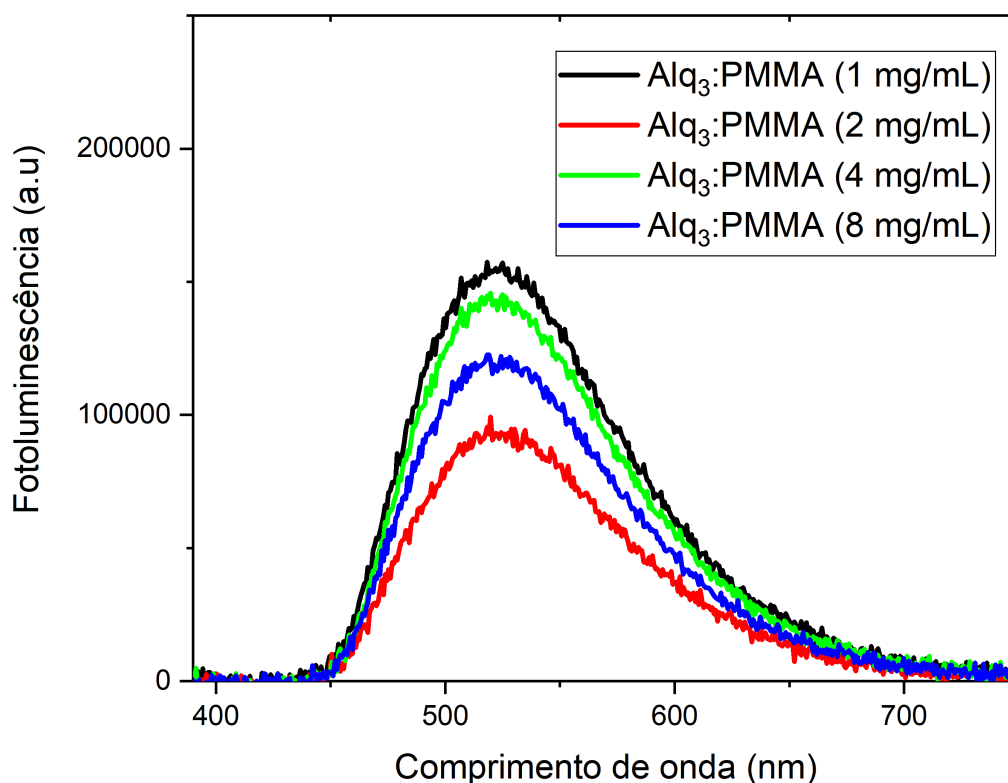


Figura 4.4.4: Espectro de fotoluminescência das blendas LDS de Alq_3 :PMMA. A concentração de PMMA foi fixada (3 % m/m em DMF). Fonte: autor.

Apesar do aumento na intensidade de absorção destas camadas com o aumento da concentração do corante, o rendimento quântico de fotoluminescência não incrementa; Observa-se que os valores de PLQY se mantêm quase constantes, com valores entre 24 e 26 %. Isto pode indicar que a partir de certa concentração (1 mg/mL no presente caso) há um limite de saturação na emissão do material Alq_3 . Outro aspecto importante que podemos ressaltar é a reprodutibilidade dos resultados. No conjunto anterior de amostras (Tabela 4.4.2), a camada LDS de Alq_3 :PMMA com concentração de 1 mg/mL apresentou uma PLQY de $25,9 \pm 1,4$ %, enquanto as amostras com as mesmas concentrações depositadas nesta nova série de experimentos (Tabela 4.4.3) apresentaram uma PLQY de $25,9 \pm 0,6$ %. Embora a dispersão dos dados mudou de um experimento a outro, esta é baixa e o valor médio em ambos os casos é o mesmo. Além da baixa emissão das camadas LDS de Alq_3 e Alq_3 :PMMA observadas anteriormente, existe um assunto adicional de muita relevância que precisa ser abordado: o uso do solvente DMF na preparação das soluções poliméricas. Este é o solvente mais tóxico usado na fabricação das células solares de Perovskita [198], e as legislações atuais impedem o uso deste em escala industrial. Por esta razão, nesta parte do estudo foi substituído o solvente DMF por acetona na preparação das soluções de PMMA.

Tabela 4.4.3: Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de blendas LDS de Alq_3 :PMMA com concentrações de 1, 2, 4 e 8 mg/mL. A concentração de PMMA foi fixada em 3 % m/m em DMF.

Amostra	\overline{PLQY}
Alq_3 :PMMA (1 mg/mL)	$25,9 \pm 0,6$ %
Alq_3 :PMMA (2 mg/mL)	$24,9 \pm 0,4$ %
Alq_3 :PMMA (4 mg/mL)	$24,8 \pm 0,5$ %
Alq_3 :PMMA (8 mg/mL)	$23,9 \pm 0,9$ %

Com o objetivo de determinar qual é a concentração ideal de PMMA dissolvido em acetona, foram preparadas 4 soluções de PMMA em acetona com 4 diferentes concentrações: 1, 2, 3 e 4 % m/m. Depois de ter agitado as soluções de PMMA por 24 horas, se prepararam soluções de Alq_3 com concentração final de 0,4 mg/mL. Na Figura 4.4.5 são apresentados os espectros de absorção das camadas depositadas com estas diferentes soluções. As curvas são a média de 6 medidas feitas em 2 filmes (repetição de 3 medidas por filme). Similar ao observado anteriormente no caso do corante C_7 , ao aumentar a concentração de PMMA em acetona o máximo de intensidade de absorção da camada LDS de Alq_3 : PMMA aumenta proporcional-

mente. Importante Ressaltar que esta é uma vantagem de viabilidade econômica, uma vez que o polímero PMMA é mais barato que o corante. Também é importante ressaltar que há um limite de concentração de PMMA que pode ser usado para preparar as soluções poliméricas. A partir de 5 % m/m de PMMA em acetona, observou-se que a solução fica muito viscosa, impossibilitando inclusive extrair o volume de material com a pipeta, dificultando assim o controle de espessura no momento de deposição da camada.

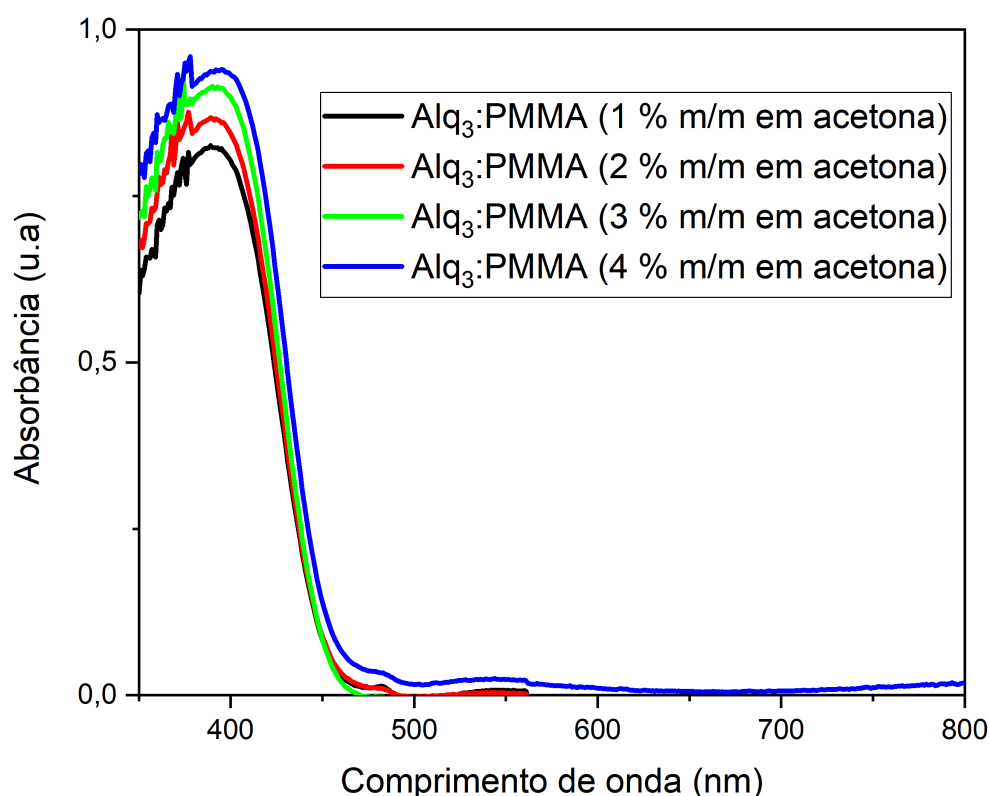


Figura 4.4.5: Espectros de absorção das blendas LDS de Alq_3 :PMMA em acetona em concentrações de 1 % (curva preta), 2 % (curva vermelha), 3 % (curva verde) e 4 % (curva azul) em m/m. Fonte: autor.

Os espectros de fotoluminescência destas amostras Alq_3 :PMMA com polímero dissolvido em acetona são apresentados na Figura 4.4.6. O pico de máxima emissão está localizado em 515 nm para as amostras 1, 3 e 4 % m/m, enquanto a amostra 2 % m/m apresenta um pequeno *red-shift* de 5 nm, com o pico de máxima emissão localizado em 520 nm. Pode-se observar que a emissão das amostras não aumenta proporcionalmente com a concentração, comportamento diferente ao observado previamente com os espectros de absorção. Os valores de PLQY das camadas são reportados na Tabela 4.4.4. As amostras de 3 e 4 % m/m em acetona apresentaram

os valores de PLQY mais altos, porém estes valores ainda são muito baixos para induzir ganhos na J_{sc} dos dispositivos fotovoltaicos de perovskita.

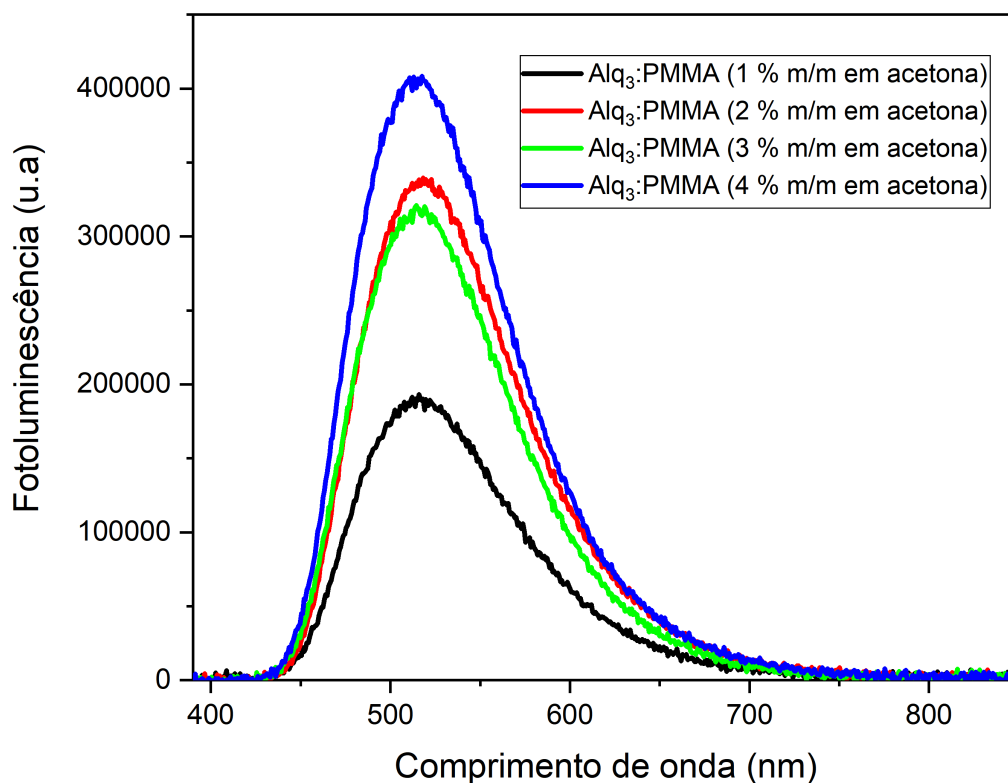


Figura 4.4.6: Espectros de fotoluminescência das blendas LDS de Alq_3 :PMMA em acetona em concentrações de 1 % (curva preta), 2 % (curva vermelha), 3 % (curva verde) e 4 % (curva azul) em m/m.

Tabela 4.4.4: Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de blendas LDS de Alq_3 :PMMA em acetona, com concentrações de 1, 2, 3 e 4 % m/m. A concentração do corante na solução polimérica foi fixada em 0,4 mg/mL.

Amostra	\overline{PLQY}
Alq_3 :PMMA (1 % m/m em acetona)	$19,1 \pm 1,3 \%$
Alq_3 :PMMA (2 % m/m em acetona)	$29,9 \pm 1,1 \%$
Alq_3 :PMMA (3 % m/m em acetona)	$40,9 \pm 0,6 \%$
Alq_3 :PMMA (4 % m/m em acetona)	$37,7 \pm 0,3 \%$

Para tentar maximizar a PLQY das camadas LDS de Alq_3 :PMMA, foram preparadas amostras com diferentes concentrações de corante. As soluções de PMMA usadas foram as de

3 e 4 % m/m em acetona que foram as que exibiram maiores valores de PLQY. Os resultados de esta etapa de otimização de PLQY são apresentados na Tabela 4.4.5.

Tabela 4.4.5: Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de blendas LDS de Alq_3 :PMMA em acetona, com concentrações de 3 e 4 % m/m. A concentração do corante foi mudada para maximizar o valor de PLQY.

Amostra (Concentração de corante)	Concentração de PMMA	\overline{PLQY}
Alq_3 :PMMA (0,08 mg/mL)	3 % m/m em acetona	$7,9 \pm 1,7 \%$
Alq_3 :PMMA (0,1 mg/mL)	3 % m/m em acetona	$17,1 \pm 0,6 \%$
Alq_3 :PMMA (0,2 mg/mL)	3 % m/m em acetona	$21,9 \pm 0,7 \%$
Alq_3 :PMMA (0,8 mg/mL)	3 % m/m em acetona	$32,1 \pm 1,1 \%$
Alq_3 :PMMA (1 mg/mL)	3 % m/m em acetona	$26,8 \pm 2,1 \%$
Alq_3 :PMMA (0,08 mg/mL)	4 % m/m em acetona	$10,5 \pm 0,7 \%$
Alq_3 :PMMA (0,1 mg/mL)	4 % m/m em acetona	$14,2 \pm 1,7 \%$
Alq_3 :PMMA (0,2 mg/mL)	4 % m/m em acetona	$21,5 \pm 1,9 \%$
Alq_3 :PMMA (0,8 mg/mL)	4 % m/m em acetona	$34,2 \pm 1,2 \%$
Alq_3 :PMMA (1 mg/mL)	4 % m/m em acetona	$27,3 \pm 0,9 \%$

Apesar de conseguir incrementar a PLQY das blendas Alq_3 :PMMA mediante o ajuste da concentração polimérica ou ajustando a concentração do corante, os cálculos com o modelo de Rothmund indicam que o valor máximo de PLQY obtido até o momento ($40,9 \pm 0,6 \%$) não induz nenhum ganho na J_{sc} do dispositivo PSC de referência. Para que esta blenda possa melhorar a performance do dispositivo fotovoltaico é necessário que a mesma emita mais. Uma possível alternativa é misturar o Alq_3 com o corante C_7 , já que este último possui uma alta emissão e o espectro de emissão do C_7 se sobrepõe com o espectro de emissão do Alq_3 . Os espectros normalizados de absorção e fotoluminescência das camadas LDS de Alq_3 :PMMA e C_7 :PMMA são apresentados na Figura 4.4.7. Além da sobreposição dos espectros de PL (linhas tracejadas) é possível observar que há uma sobreposição entre a PL da camada de Alq_3 :PMMA e a absorção da camada C_7 :PMMA. Esta sobreposição pode resultar em alguma interação entre os dois corantes que permita melhorar as propriedades ópticas de blenda LDS.

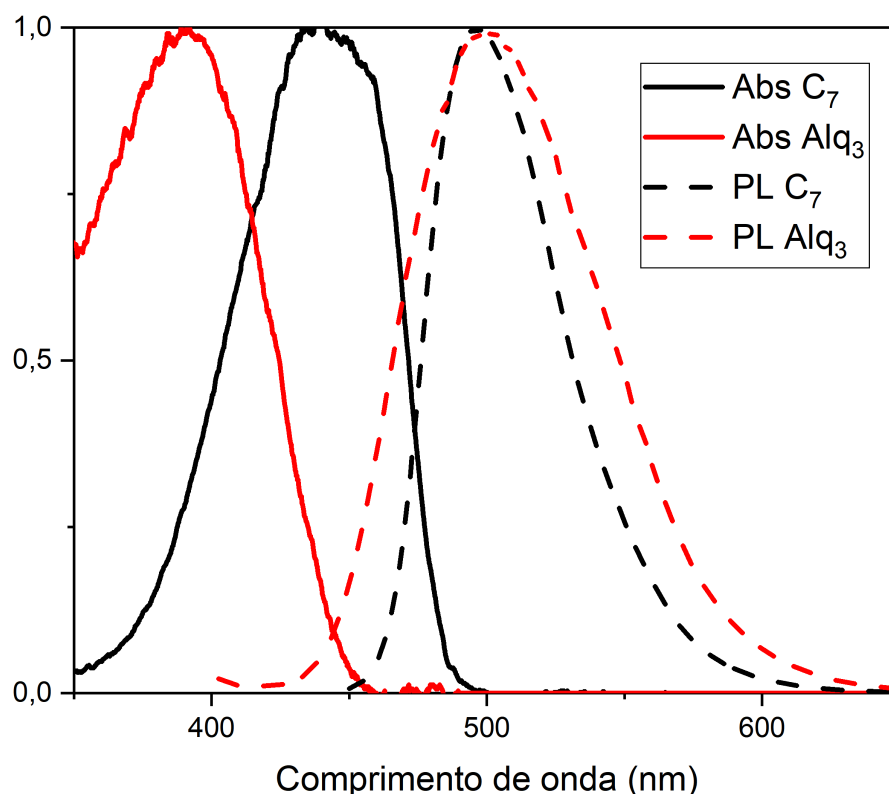


Figura 4.4.7: Espectros de absorção (curvas contínuas) e fotoluminescência (curvas tracejadas) das camadas LDS de Alq_3 :PMMA (vermelho) e C_7 :PMMA (preto). Fonte: autor.

Para determinar se existe algum tipo de interação entre os corantes Alq_3 :PMMA e C_7 :PMMA, foram realizadas medidas de PLE nestas camadas e numa mistura de $Alq_3 : C_7$ com proporção dos corantes de 1:1 em massa. As soluções luminescentes foram preparadas com uma concentração final de 0,4 mg/mL. Os espectros são apresentados na Figura 4.4.8. Pode-se observar que no espectro da mistura $Alq_3 : C_7$ (1:1) aparecem duas bandas, uma em 380 nm que está relacionada à banda CT do Alq_3 , e outra banda larga em aproximadamente 440 nm, correspondente à banda CT do C_7 . Estas bandas na mistura apresentam um *red-shift* de 2 e 5 nm relativo à banda de Alq_3 :PMMA e C_7 :PMMA, respectivamente. Além de apresentar as duas bandas CT de cada corante, a intensidade de absorção da mistura $Alq_3 : C_7$ (1:1) em PMMA apresenta um valor de intensidade intermediário aos valores das camadas originais. Estes fatos sugerem que existe algum tipo de interação molecular entre os dois corantes.

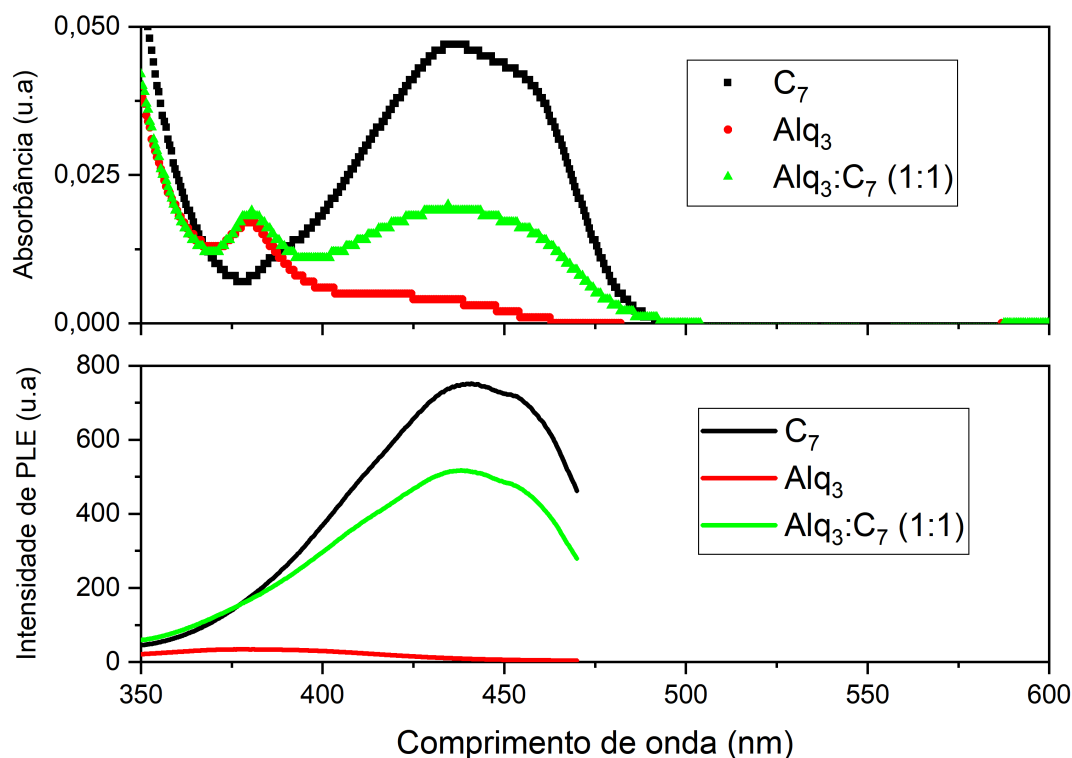


Figura 4.4.8: Espectros de absorção (superior) e PLE (inferior) das camadas LDS de Alq_3 :PMMA (vermelho), C_7 :PMMA (preto) e a mistura $Alq_3 : C_7$ (1:1). Fonte: autor.

Devido a sobreposição do espectro de emissão do Alq_3 :PMMA com o espectro de absorção do C_7 :PMMA, podemos presumir que existe um processo de transferência de energia entre estas moléculas. Para confirmar esta possibilidade, foram preparadas amostras de $Alq_3 : C_7$ em PMMA com diferentes proporções, massa a massa. As amostras preparadas foram $Alq_3 : C_7$ (99:1), $Alq_3 : C_7$ (97.5:2,5) e $Alq_3 : C_7$ (95:5), que serão chamadas de 1 %, 2,5 % e 5 %. Na Figura 4.4.9 são apresentados os espectros de absorção (superior) e fotoluminescência (inferior) das misturas $Alq_3 : C_7$. A primeira característica importante que pode ser mencionada é o deslocamento dos picos de máxima absorção/emissão em relação ao pico de absorção/emissão da camada de Alq_3 :PMMA. O pico de absorção sofre um *red-shift* gradual a medida em que a quantidade de C_7 nas amostras aumenta, enquanto o pico de emissão sofre um *blue-shift* com o aumento da concentração de C_7 na blenda. O pico de emissão do Alq_3 que antes aparecia entre 500-510 nm agora está entre 483-490 nm. Outro aspecto importante sobre a absorção das misturas é a mudança no estreitamento das bandas com o aumento da proporção de C_7 . Além disso, a intensidade de absorção e emissão das camadas aumenta com o aumento da proporção

de C_7 . Os valores de PLQY das misturas $Alq_3 : C_7$ 1 %, 2,5 % e 5 % são reportados na Tabela 4.4.6. Para efeito de comparação, os valores de PLQY das amostras LDS puras de Alq_3 :PMMA e C_7 :PMMA também são apresentados.

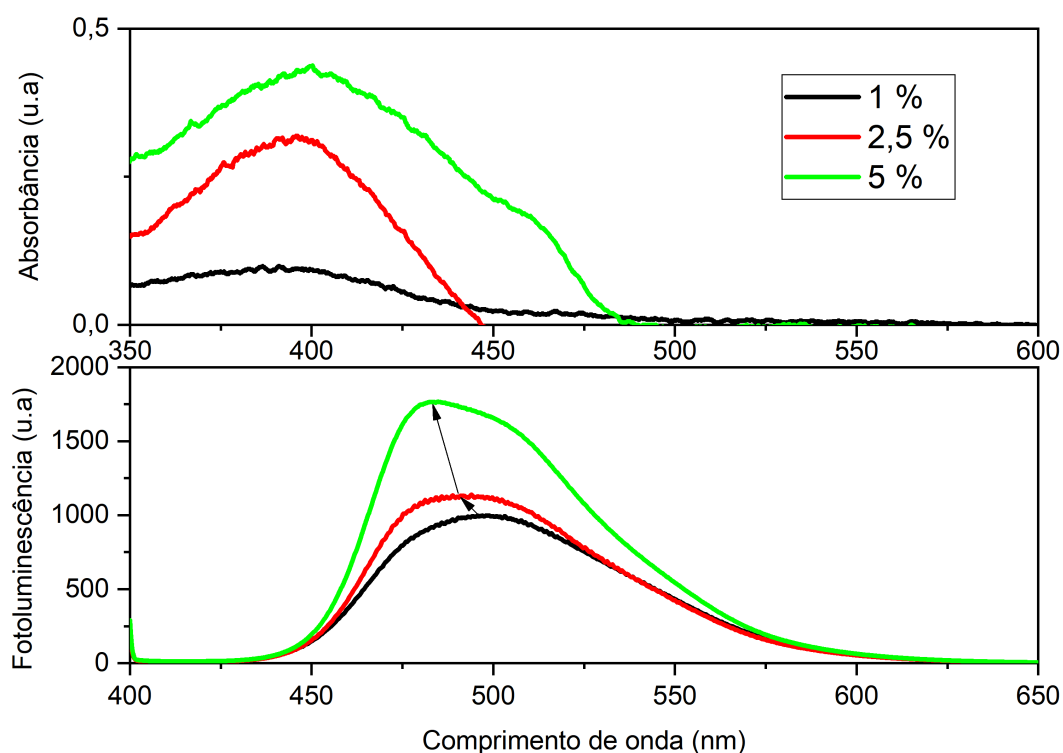


Figura 4.4.9: Espectros de absorção (superior) e fotoluminescência (inferior) das camadas LDS de $Alq_3 : C_7$. A cor preta representa as amostras com 1 % de C_7 , a cor vermelha representa as amostras com 2,5 % de C_7 e a cor verde representa as amostras com 5 % de C_7 . Fonte: autor.

Tabela 4.4.6: Rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) das blendas LDS de $Alq_3 : C_7$ em PMMA

Amostra	\overline{PLQY}
Alq_3 :PMMA	$44,5 \pm 3,4 \%$
$Alq_3 : C_7$ (1 %)	$60,1 \pm 2,4 \%$
$Alq_3 : C_7$ (2,5 %)	$71,9 \pm 1,9 \%$
$Alq_3 : C_7$ (5 %)	$77,8 \pm 3,6 \%$
C_7 :PMMA	$95,8 \pm 1,6 \%$

Os valores de PLQY aumentam significativamente ao misturar os corantes Alq_3 e C_7 , com um incremento de até 33,3 % na PLQY da mistura $Alq_3 : C_7$ (5 %) em relação a

blenda Alq_3 :PMMA. Ao obter rendimentos quânticos superiores a 70 %, as misturas de Alq_3 : C_7 podem induzir ganhos na J_{sc} dos dispositivos fotovoltaicos. Antes de proceder a calcular o efeito destas camadas LDS na EQE dos dispositivos PSCs de referência, foram realizadas medidas de fotoluminescência com resolução temporal (TRPL), visando entender o motivo do aumento de PLQY das misturas Alq_3 : C_7 em relação ao material puro Alq_3 . As amostras foram excitadas usando um laser de 375 nm e outro de 440 nm, para favorecer a absorção do Alq_3 e do C_7 , respectivamente. As curvas de decaimento são apresentadas na Figura 4.4.10

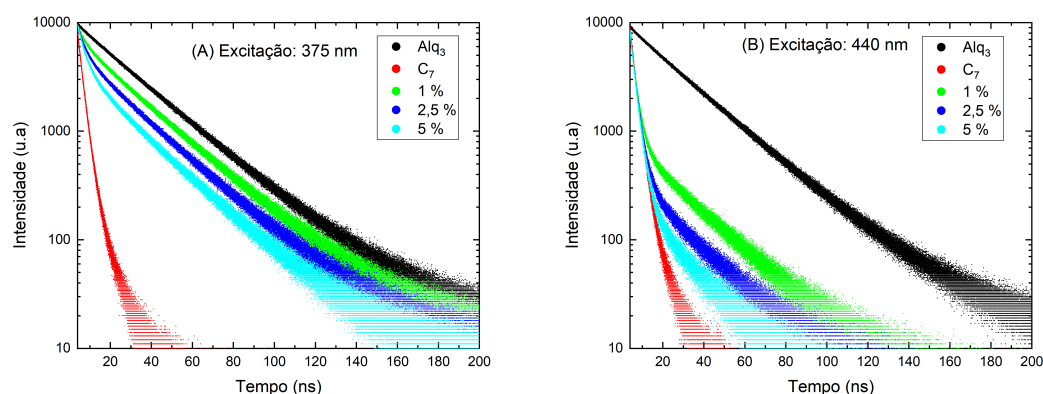


Figura 4.4.10: Espectros de fotoluminescência por resolução temporal (TRPL) das camadas LDS de Alq_3 , C_7 e as misturas 1, 2,5 e 5 %. O gráfico à esquerda representa as curvas de decaimento usando uma fonte de 375 nm, enquanto o gráfico à direita representa as curvas de decaimento obtidas ao usar uma fonte de 440 nm. Fonte: autor.

A partir das curvas de decaimento da Figura 4.4.10 é possível observar que o tempo de decaimento do Alq_3 é muito maior que o tempo de decaimento do C_7 , sem importar qual é o comprimento de onda usado para excitar as moléculas. Por outro lado, ao aumentar a proporção de C_7 nas misturas, o tempo de decaimento diminui tanto para as amostras excitadas a 375 nm (esquerda) como para as amostras excitadas a 440 nm (direita). Isto sugere que o Alq_3 está atuando como um doador e o C_7 está atuando como molécula aceitadora e um processo de transferência de energia tipo Förster acontece nas misturas Alq_3 : C_7 . Esta transferência de energia explica as mudanças observadas nos espectros de absorção e de fotoluminescência das misturas e também explica o aumento substancial no valor da PLQY destas camadas. Os espectros de decaimento de fotoluminescência foram usados para extrair os tempos de decaimento de cada curva, usando um fitting bi-exponencial. A partir destes tempos de decaimento e usando a fórmula 2.8.3 da seção 2.8, foi calculada a probabilidade de transferência de energia para cada

mistura. Os resultados são apresentados na Tabela 4.4.7.

Tabela 4.4.7: Tempos de decaimento e probabilidade de transferência de energia entre Alq_3 , C_7 e suas misturas.

Amostra	τ_1	τ_2	% de transferência de energia
Alq_3 :PMMA	-	26,94 ns	-
$Alq_3 : C_7$ (1 %)	3,69 ns	26,73 ns	0,77
$Alq_3 : C_7$ (2,5 %)	3,31 ns	24,53 ns	8,95
$Alq_3 : C_7$ (5 %)	3,25 ns	23,10 ns	14,25
C_7 :PMMA	2,08 ns	5,89 ns	-

Para avaliar o efeito das camadas LDS de $Alq_3 : C_7$, foi usado o modelo de Rothemund e a curva EQE_{ref} do dispositivo $ITO/PEDOT : PSS/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/PC_{71}BM/Ag$, obtida no capítulo 1 mediante simulações com o software SCAPS-1D. Os resultados são apresentados na Figura 4.4.11. Pode-se observar que a curva EQE diminui quando é usada a camada LDS de Alq_3 :PMMA (curva vermelha). Apesar do incremento no valor de EQE no intervalo de 350 a 400 nm, este diminui no intervalo de 400 a 600 nm, levando a uma diminuição da J_{sc} do dispositivo. No entanto, quando as misturas $Alq_3 : C_7$ de 1, 2,5 e 5 % são usadas, acontece uma melhora substancial na EQE do dispositivo na região de 350 a 500 nm. Esta melhora na performance do dispositivo está diretamente relacionada ao aumento de PLQY das blendas. Na Tabela 4.4.8 são reportadas as variações de J_{sc} ocasionadas pelas camadas LDS de $Alq_3 : C_7$ no dispositivo PSC de referência.

Tabela 4.4.8: Mudança percentual em J_{sc} do dispositivo PSC de referência revestido com as camadas LDS de $Alq_3 : C_7$.

Amostra	(ΔJ_{sc})
Alq_3 :PMMA	-0,36
$Alq_3 : C_7$ (1 %)	0,04
$Alq_3 : C_7$ (2,5 %)	3,43
$Alq_3 : C_7$ (5 %)	5,16

Avaliando os resultados da Tabela 4.4.8, podemos ressaltar dois aspectos importantes: primeiro é o efeito positivo que as blendas $Alq_3 : C_7$ induzem na J_{sc} do dispositivo PSC, indicando que o processo de otimização que foi desenvolvido ao longo do presente estudo tem uma promissora aplicação. Por outro lado, apesar de induzir um aumento na densidade de corrente

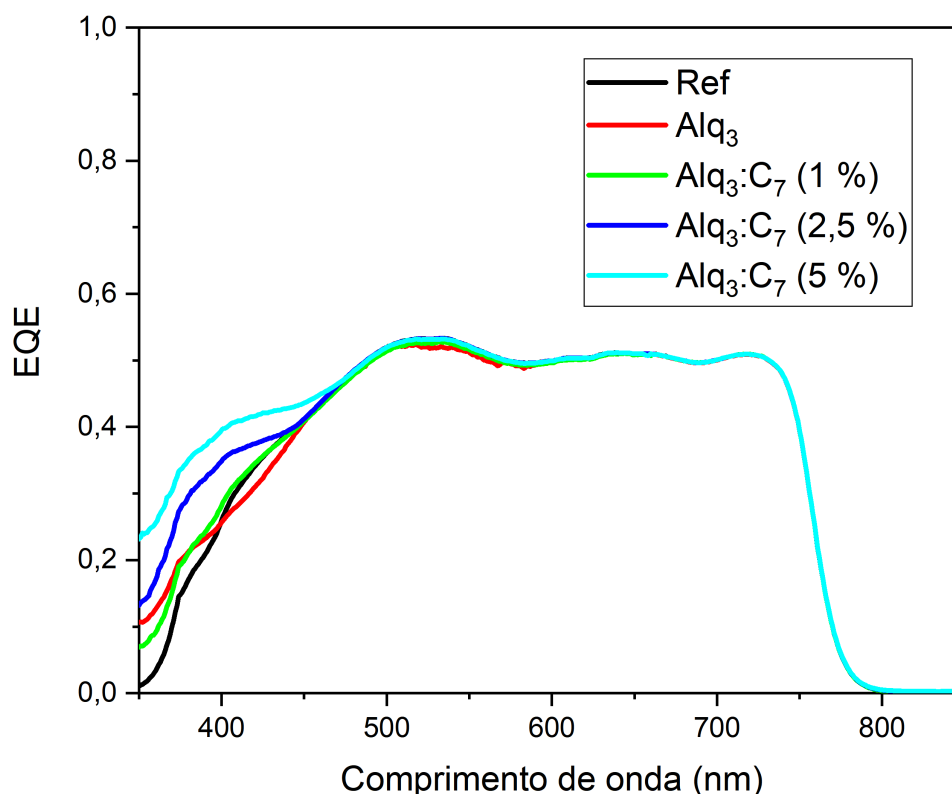


Figura 4.4.11: EQE do dispositivo $ITO/PEDOT : PSS/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/PC_{71}BM/Ag$ (Ref, curva preta) e as curvas EQE_{LDS} obtidas a partir do modelo de Rothmund utilizando as diferentes camadas LDS de $Alq_3 : C_7$ estudadas no presente trabalho. Fonte: autor.

de curto-circuito do dispositivo, os ganhos não são tão altos como os ganhos induzidos pelas camadas LDS de C_7 do capítulo 1. Estes ganhos não são altos porque os valores de PLQY não chegam a ser superiores a 90 %. Mas ao absorver luz UV a camada LDS da mistura $Alq_3 : C_7$ também tem o potencial de atuar como um filtro de luz UV e prolongar assim o tempo de meia-vida dos dispositivos PSCs.

Antes de avaliar a possível aplicação das blendas LDS de $Alq_3 : C_7$ nos dispositivos fotovoltaicos, foram realizados alguns testes de estabilidade para determinar se a camada é resistente em condições de operação. O primeiro teste consistiu em avaliar o efeito da temperatura e umidade ambiente. As amostras foram mantidas em ambiente sem luz e os espectros de absorbância e fotoluminescência, assim como o valor de PLQY, foram obtidos após 1 mês de ter sido depositadas. Na Figura 4.4.12 são apresentados os espectros de absorbância e fotoluminescência das blendas $Alq_3 : C_7$, imediatamente depois de ter sido depositadas e após 1 mês expostas a condições de temperatura e umidade ambiente. Como pode ser observado, os es-

pectros diminuem significativamente para todas as blendas. Esta diminuição na intensidade de absorção/emissão está acompanhada por uma queda abrupta nos valores de PLQY das camadas (Tabela 4.4.9). Dado que o PMMA é estável em condições de temperatura e umidade ambiente, a única explicação plausível para a degradação das camadas LDS deve estar relacionada com o corante Alq_3 . De fato, como tem sido reportado previamente na literatura, o material apresenta problemas de oxidação [199–201]. Mesmo com o uso da camada polimérica inerte, não é possível evitar a oxidação do Alq_3 . Ao apresentar valores de PLQY menores que 50 %, estas blendas LDS não induzem ganhos na J_{sc} do dispositivo de perovskita.

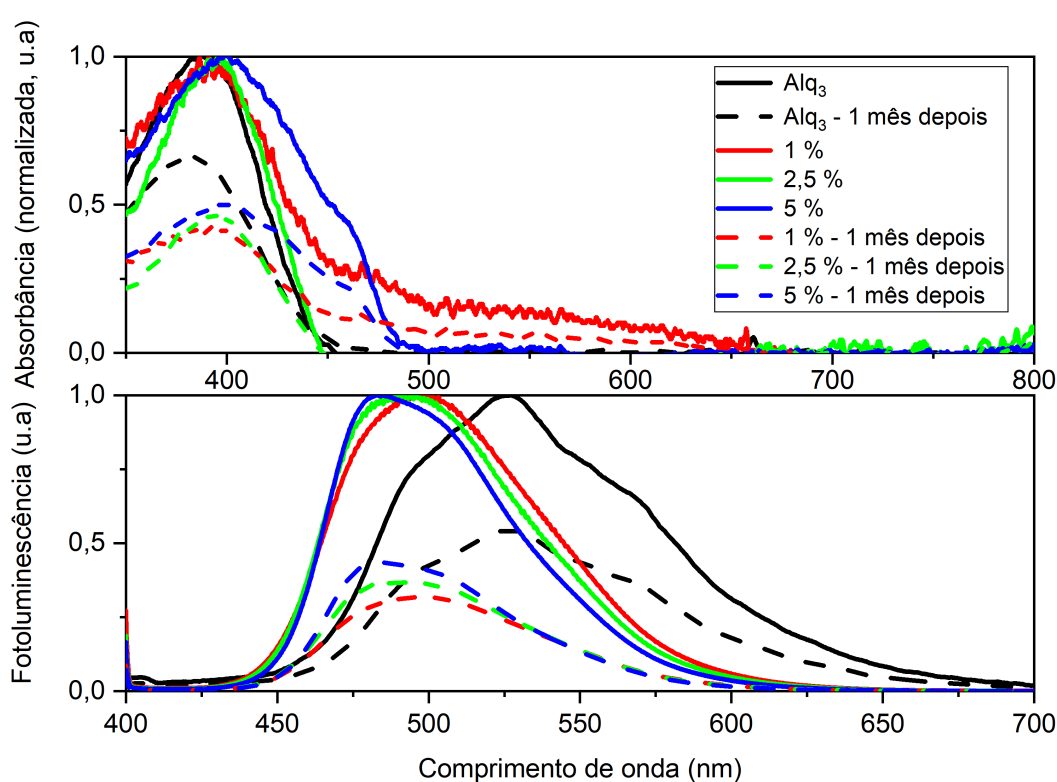
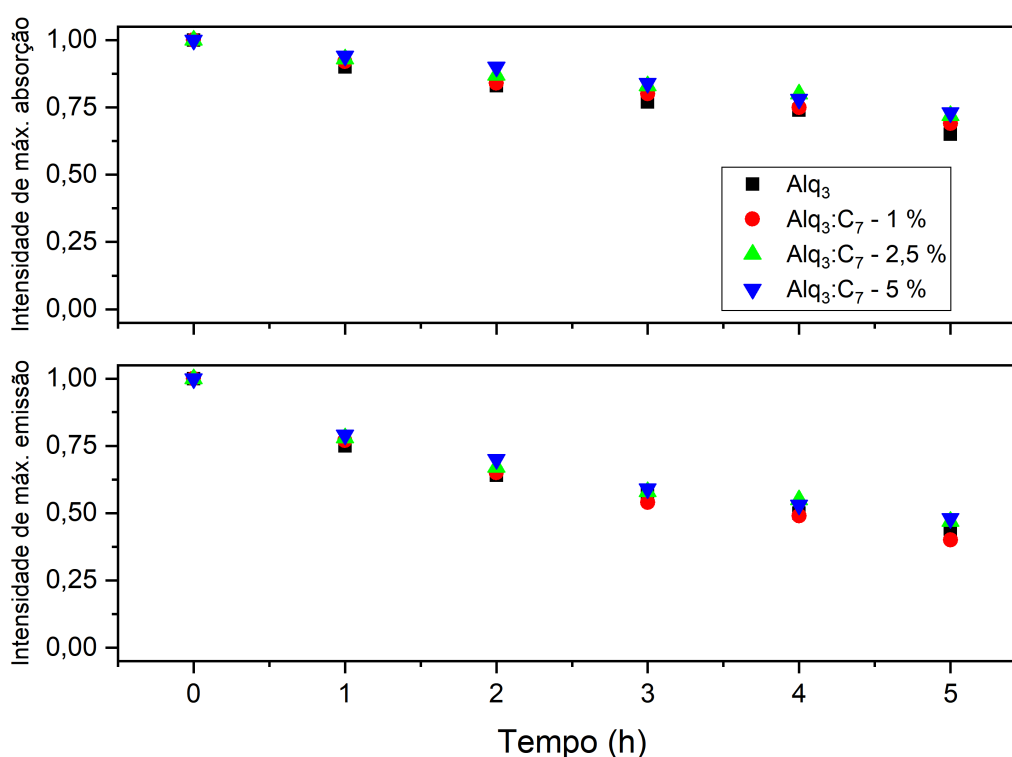


Figura 4.4.12: Espectros de absorbância (superior) e fotoluminescência (inferior) das camadas LDS de Alq_3 e as blendas $Alq_3 : C_7$, no dia da deposição e 1 mês depois de expostas a condições ambientais de umidade e temperatura. Fonte: autor.

Também foi avaliado o efeito da irradiação solar na estabilidade das blendas LDS de $Alq_3 : C_7$. As camadas foram expostas a um simulador solar padrão (calibrado com espectro AM1.5G), e os espectros de absorbância e fotoluminescência foram medidos a cada hora durante um intervalo de 5 horas. Na Figura 4.4.13 são apresentados os valores de intensidade de máxima absorção/emissão em função do tempo de irradiação. Os valores foram normalizados em relação à primeira medida ($t = 0$) para estabelecer uma comparação.

Tabela 4.4.9: Mudança no valor de PLQY das blendas LDS de $Alq_3 : C_7$ depois de 1 mês expostas a condições de temperatura e umidade ambiente.

Amostra	PLQY - dia de deposição	PLQY - 1 mês depois
Alq_3 :PMMA	$43,2 \pm 2,5 \%$	$22,1 \pm 2,6 \%$
$Alq_3 : C_7$ (1 %)	$59,1 \pm 2,8 \%$	$36,3 \pm 1,9 \%$
$Alq_3 : C_7$ (2,5 %)	$70,8 \pm 2,1 \%$	$41,4 \pm 1,1 \%$
$Alq_3 : C_7$ (5 %)	$75,2 \pm 2,4 \%$	$46,9 \pm 1,7 \%$

Figura 4.4.13: Mudança na intensidade de máxima absorção (superior) e emissão (inferior) das camadas LDS de Alq_3 e as blendas $Alq_3 : C_7$ em função do tempo de exposição à irradiação solar padrão. Fonte: autor.

Em todos os casos há um decaimento tanto da absorção como da emissão das blendas LDS, sem importar a proporção entre as massas de Alq_3 e C_7 . As curvas de decaimento seguem o mesmo comportamento que a curva de Alq_3 (cor preta), indicando que é esta molécula a que domina a cinética de degradação nas blendas. Ao comparar as intensidades finais (após 5 horas de exposição), pode-se notar que a queda na emissão é mais pronunciada que a queda na absorção. Este fato pode estar relacionado ao aquecimento local das camadas, que causa um *quenching* na emissão do Alq_3 . Esta fotodegradação observada está relacionada com a

foto-oxidação do Alq_3 , previamente reportada na literatura [200–205]. A foto-oxidação termina influenciando o processo de transferência de energia entre a molécula doadora Alq_3 e a molécula aceitadora C_7 . Como resultado, o PLQY das blendas cai dramaticamente, como pode ser evidenciado na Figura 4.4.14. Inclusive na primeira hora de exposição à irradiação luminosa, o valor de PLQY cai mais de 10 % para todas as amostras. Após 5 horas de exposição à irradiação, todas as blendas LDS de $Alq_3 : C_7$ apresentam valores de PLQY inferiores a 50 %, e os cálculos com o modelo de Rothemund revelam que nessa situação as camadas não contribuem mais no incremento de J_{sc} no dispositivo fotovoltaico de Perovskita.

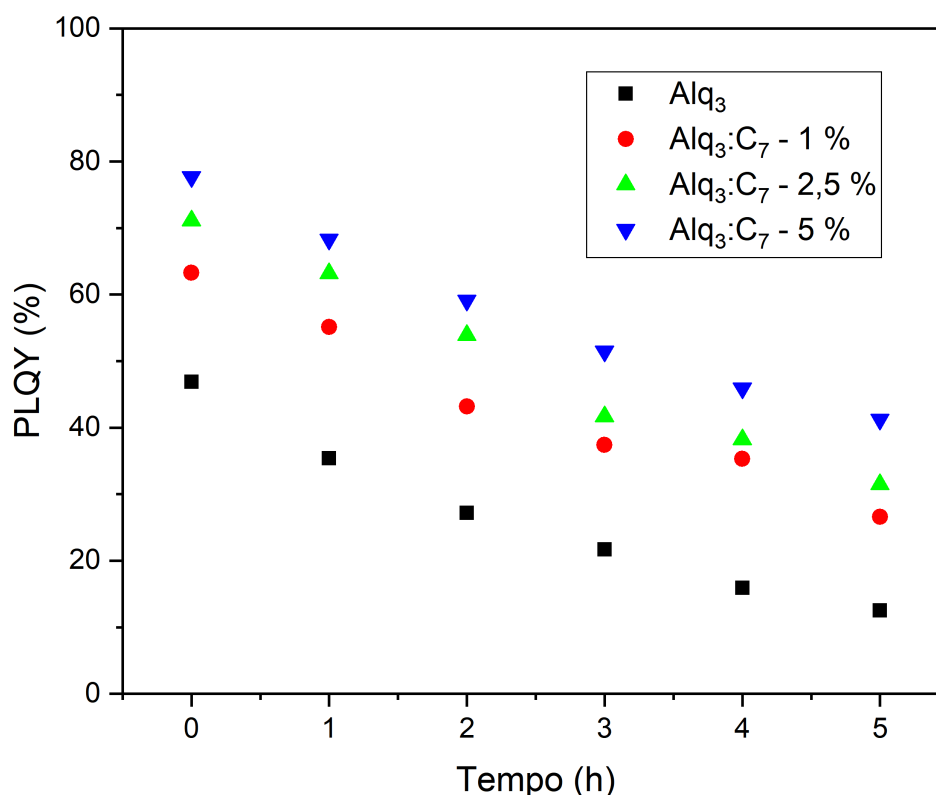


Figura 4.4.14: Mudança no valor de PLQY das camadas LDS de Alq_3 e as blendas $Alq_3 : C_7$ em função do tempo de exposição à irradiação solar padrão. Fonte: autor.

Ao apresentar problemas de estabilidade em condições de temperatura e umidade ambiente e ao ser suscetíveis a degradação quando expostas à irradiação solar, a aplicação das blendas LDS de Alq_3 e $Alq_3 : C_7$ fica limitada até ser encontrado um mecanismo que permita prolongar a estabilidade das mesmas. Embora no presente estudo não foi realizada uma prova de conceito experimental do uso desta camada em células solares PSC, a otimização que foi

realizada nesta investigação apresenta um novo conceito de como melhorar as propriedades ópticas de materiais orgânicos, fazendo uso de processos de transferência de energia. Para atingir o objetivo de ter uma camada LDS orgânica que funcione simultaneamente como filtro de luz UV para células solares PSC, devemos ter um material que seja estável em condições de temperatura e umidade ambiente e que seja estável quando exposto à irradiação solar. Por esta razão procedimos a estudar camadas LDS baseadas no corante Kremer blue (Kb).

O Kb é um corante orgânico derivado da naftalimida. O corante é fornecido pela empresa Kremer Pigmente da Alemanha e existem alguns estudos na literatura sobre suas aplicações como camada LDS em dispositivos fotovoltaicos [20, 98, 99, 104, 111, 118]. A foto-estabilidade de camadas LDS de Kb em PMMA foi testada por Fernandes et al. [98] mediante protocolos ISOS–O-2. Estas camadas foram expostas diretamente a luz solar no período das 10:00 da manhã até as 15:00 da tarde, durante um período de 10 dias, para completar 50 horas de exposição. As extrapolações deste estudo mostram uma durabilidade de mais de 600 horas para as camadas LDS de Kb:PMMA, com valores de PLQY quase constantes durante as 50 horas de irradiação solar (variação de $74,4 \pm 1,5 \%$ a $73,4 \pm 1,6 \%$). Apesar dos bons resultados obtidos mediante a otimização das propriedades ópticas de Kb apresentados por Fernandes et al. [98], estas camadas foram preparadas usando diclorobenzeno como solvente e foram depositadas pela técnica de *drop-casting*. O uso de solventes clorados não é recomendado a escala industrial pela alta toxicidade e riscos à saúde.

Visando obter camadas LDS de Kb em PMMA de espessura controlada, procedimos a depositar as soluções pela técnica de *spin-coating*. Primeiramente dissolvimos o PMMA em 4 solventes diferentes, com o objetivo de encontrar uma alternativa ao diclorobenzeno. As soluções poliméricas foram preparadas usando uma concentração de 1 mg/mL, enquanto a concentração de Kb no polímero foi fixada em 0,2 mg/mL. Na Figura 4.4.15 são apresentados os espectros de absorbância (superior) e fotoluminescência (inferior) de camadas LDS de Kb em PMMA. O polímero foi previamente dissolvido em acetona (curva preta), DMF (curva verde), DMSO (curva azul) e tolueno (curva vermelha). Como pode ser observado nos espectros de absorção, o material apresenta dois picos de absorção na região do UV. Um dos picos está localizado entre 374-380 nm, e o outro pico está localizado entre 392-396 nm. O deslocamento dos picos ao mudar de solvente, assim como a mudança observada na intensidade de absorção deixam evidenciado que as propriedades ópticas das camadas de Kb:PMMA dependem da polarizabilidade do médio no qual a matriz polimérica é preparada.

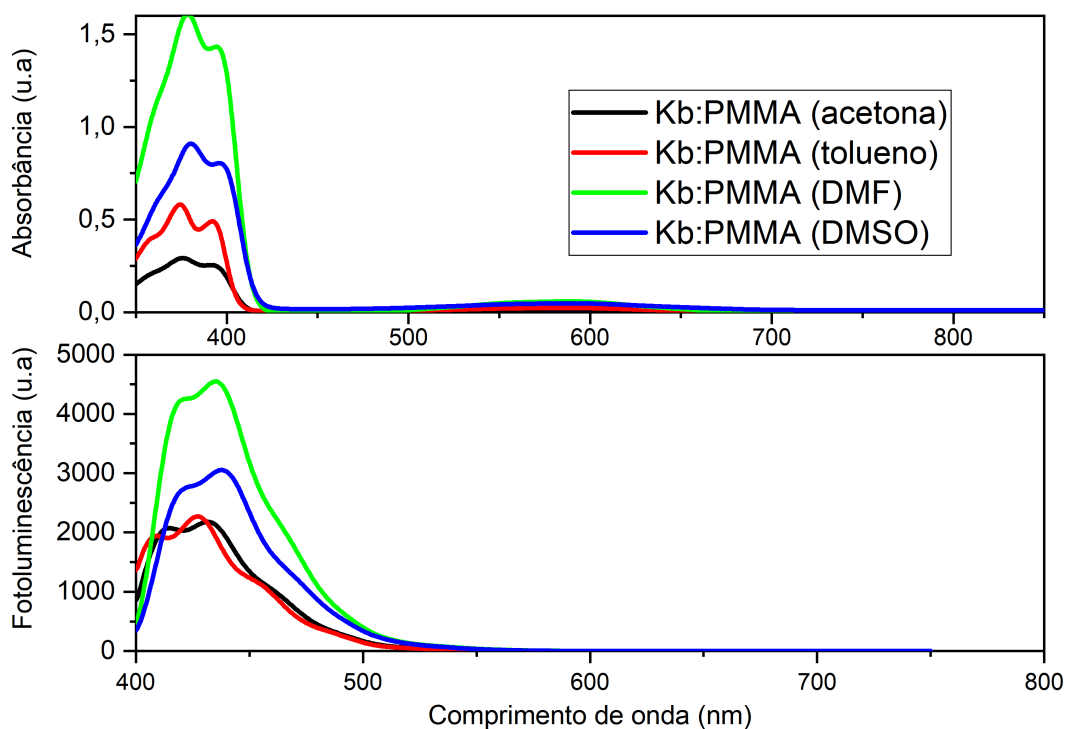


Figura 4.4.15: Espectros de absorbância (superior) e fotoluminescência (inferior) da camadas LDS de Kb:PMMA. As soluções poliméricas foram preparadas usando acetona (curva preta), tolueno (curva vermelha), DMF (curva verde) e DMSO (curva azul). Fonte: autor.

O deslocamento dos picos com o uso de diferentes solventes também fica evidenciado nos espectros de fotoluminescência (parte inferior da Figura 4.4.15), onde é possível notar um *red-shift* nos picos de emissão das camadas dissolvidas em DMF e DMSO em relação à posição dos picos de emissão das camadas dissolvidas em acetona e tolueno. Assim como na absorção, o espectro de emissão apresenta dois picos: o primeiro localizado entre 410-422 nm e o segundo localizado entre 427-438 nm. A largura das bandas também depende do tipo de solvente, indicando a possibilidade da formação de agregados nas camadas LDS de Kb:PMMA. Como temos observado anteriormente nos casos de C_7 :PMMA e Alq_3 :PMMA, a formação de agregados pode ser evitada ajustando tanto a concentração do polímero hospede como a concentração do corante. Entre os 4 solventes usados para preparar as soluções poliméricas, a acetona é a opção menos tóxica, razão pela qual centramos o estudo aqui em diante a soluções de PMMA em acetona.

É importante destacar que a solubilidade do PMMA em acetona é limitada, razão pela qual foi necessário fazer um estudo para escolher quais são as concentrações apropriadas de

polímero para a posterior otimização das camadas LDS de Kb. 4 diferentes soluções de PMMA em acetona com concentrações de 2,5, 5, 10 e 20 mg/mL foram preparadas e a solução luminescente contendo Kb foi preparada mantendo uma concentração fixa de 0,4 mg/mL. As camadas foram posteriormente depositadas a temperatura ambiente e outro conjunto de amostras foram aquecidas a 45 °C durante 15 minutos, para avaliar o efeito da temperatura na deposição das camadas. Os espectros de absorção destas camadas LDS de Kb:PMMA são apresentados na Figura 4.4.16¹. As curvas tracejadas representam os espectros de absorção das camadas depositadas a temperatura ambiente e as curvas contínuas representam os espectros das camadas depositadas aquecendo o substrato a 45 °C durante 15 minutos.

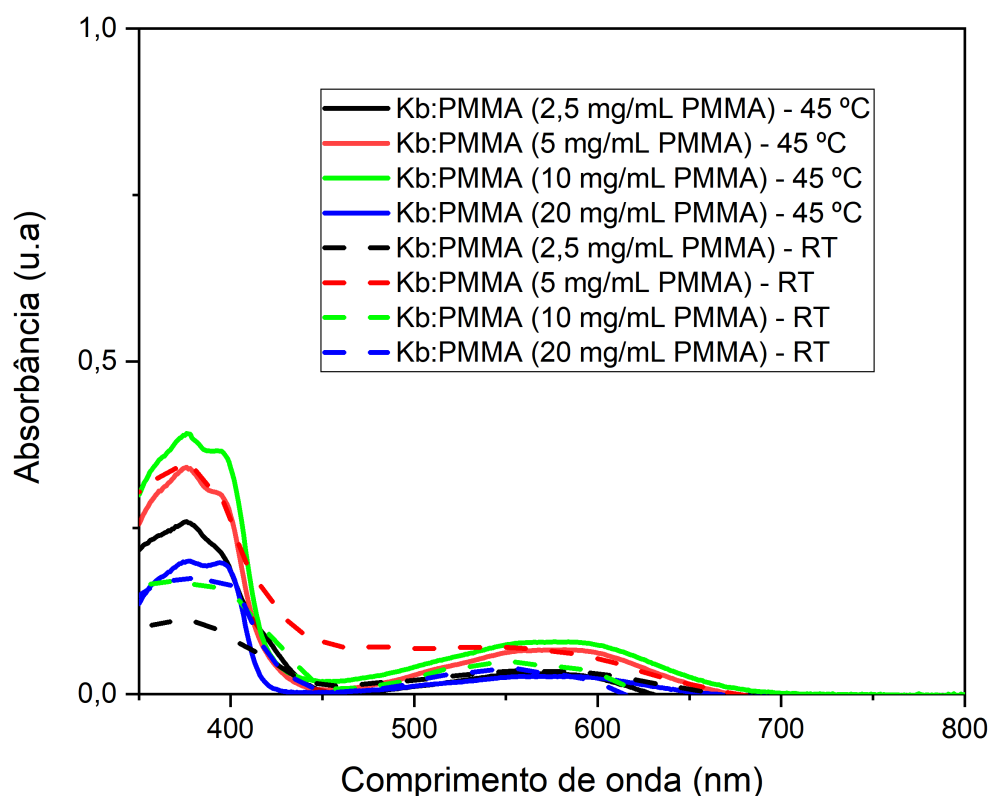


Figura 4.4.16: Espectros de absorbância das camadas LDS de Kb:PMMA. As soluções poliméricas foram preparadas usando acetona e os filmes foram depositados a temperatura ambiente (curvas tracejadas, RT) e aquecendo o substrato a 45 °C durante 15 minutos (curvas contínuas). Fonte: autor.

¹Nesta parte do estudo não foi possível medir os espectros de fotoluminescência das camadas LDS devido a problemas técnicos com o fluorímetro. No modelo de Rothmund, as medidas de fotoluminescência são usadas para determinar a figura de mérito ESM e para calcular os valores de PLQY. Estas 2 figuras de mérito estão indiretamente relacionadas com a espessura da camada, razão pela qual tentamos correlacionar a performance dos dispositivos com a espessura das blendas LDS.

Podemos notar que os espectros das camadas depositadas a temperatura ambiente apresentam um único pico de absorção em torno de 385 nm, enquanto as camadas depositadas aquecendo o substrato a 45 °C apresentam os dois picos de absorção característicos do Kb. Isto indica que agregados são formados quando as camadas são depositadas a temperatura ambiente. O aquecimento, além de ajudar a melhorar a uniformidade da camada, auxilia a evitar a formação de agregados. Por outro lado, é possível observar que a intensidade de absorção aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de PMMA até o valor de 10 mg/mL, mas a partir de 20 mg/mL a intensidade de absorção cai substancialmente, sugerindo que nestas concentrações o polímero só dissolve parcialmente.

Posteriormente foi avaliado o efeito da concentração de PMMA na espessura das camadas LDS produzidas por *spin-coating*. Soluções de PMMA em acetona com concentrações de 2,5 e 5 mg/mL foram preparadas e o corante Kb foi posteriormente dissolvido nestas soluções poliméricas. Para estabelecer uma comparação, também foi preparada uma solução de Kb em acetona (sem polímero). A concentração de Kb nas soluções foi fixada em 1 mg/mL e o volume de solução que foi espalhado no substrato foi de 70 μ L. Por cada solução foram depositados filmes mudando as rotações do *spinner* (2000, 3000 e 4000 rpm, 30 s), e cada deposição foi repetida 2 vezes. As curvas apresentadas na Figura 4.4.17 correspondem aos espectros de absorção das camadas LDS depositadas com estas soluções. Cada curva representa a média dos 2 filmes depositados com cada variação de parâmetros.

As camadas depositadas sem PMMA apresentam uma alta rugosidade e rachaduras ao longo do substrato. Uma única banda é observada na região UV do espectro de absorção (curvas pretas), sinalizando a possível formação de agregados. Por outro lado, vemos que as camadas depositadas usando PMMA como matriz apresentam os 2 picos de absorção característicos do espectro do Kb. A medida que é aumentada a concentração de polímero na solução, a intensidade de absorção das camadas aumenta, indicando um possível aumento de espessura das camadas LDS. Por outro lado, a medida que se aumenta a velocidade de rotação do *spinner*, a intensidade de absorção das camadas diminui progressivamente. Para confirmar se a mudança na intensidade de absorção das camadas LDS de Kb está realmente relacionada com uma mudança de espessura, procedimos a realizar medidas de perfilometria nestes filmes. Os resultados estão reportados na Tabela 4.4.10, junto com os parâmetros de deposição de cada camada.

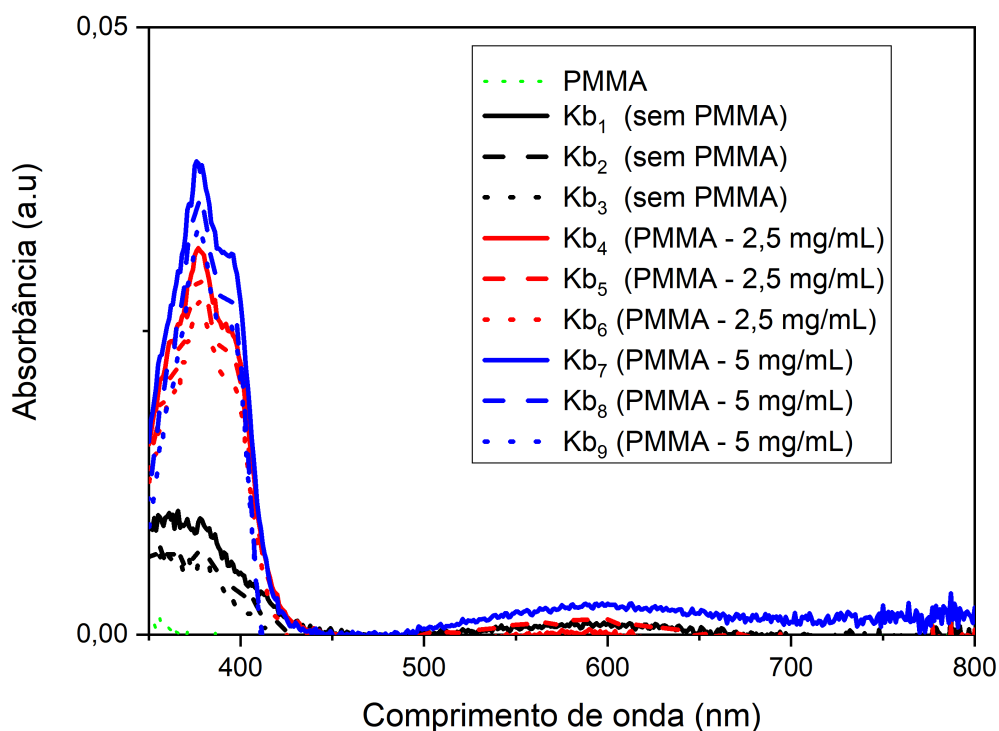


Figura 4.4.17: Espectros de absorvância das camadas LDS de Kb depositadas por *spin-coating* mudando a velocidade de rotação do *spinner*. As curvas em preto representam as camadas sem polímero, enquanto as curvas em vermelho e em azul representam as soluções preparadas com PMMA em acetona com concentrações de 2,5 e 5 mg/mL, respectivamente. Fonte: autor.

Tabela 4.4.10: Espessura das camadas LDS de Kb depositadas por *spin-coating*.

Amostra	Velocidade de rotação (rpm)	Espessura (nm)
Kb_1	2000	–
Kb_2	3000	–
Kb_3	4000	–
Kb_4 (2,5 mg/mL PMMA)	2000	101 ± 15
Kb_5 (2,5 mg/mL PMMA)	3000	89 ± 15
Kb_6 (2,5 mg/mL PMMA)	4000	68 ± 15
Kb_7 (5 mg/mL PMMA)	2000	126 ± 15
Kb_8 (5 mg/mL PMMA)	3000	108 ± 15
Kb_9 (5 mg/mL PMMA)	4000	90 ± 15

Importante ressaltar que os valores de espessura dos filmes depositados sem polímero não são reportados porque as rachaduras dificultaram realizar a medida e provavelmente os filmes são tão finos que a resolução do perfilmetro não é a adequada para tais espessuras. Na

Figura 4.4.18 é apresentada uma imagem com uma varredura de perfilometria feita no filme Kb_4 . Embora seja possível obter filmes mais homogêneos pela técnica de *spin-coating*, a curva de perfilometria mostra claramente que existem algumas regiões da camada que apresentam irregularidades, razão pela qual o erro estatístico das medidas de espessura é tão alto.

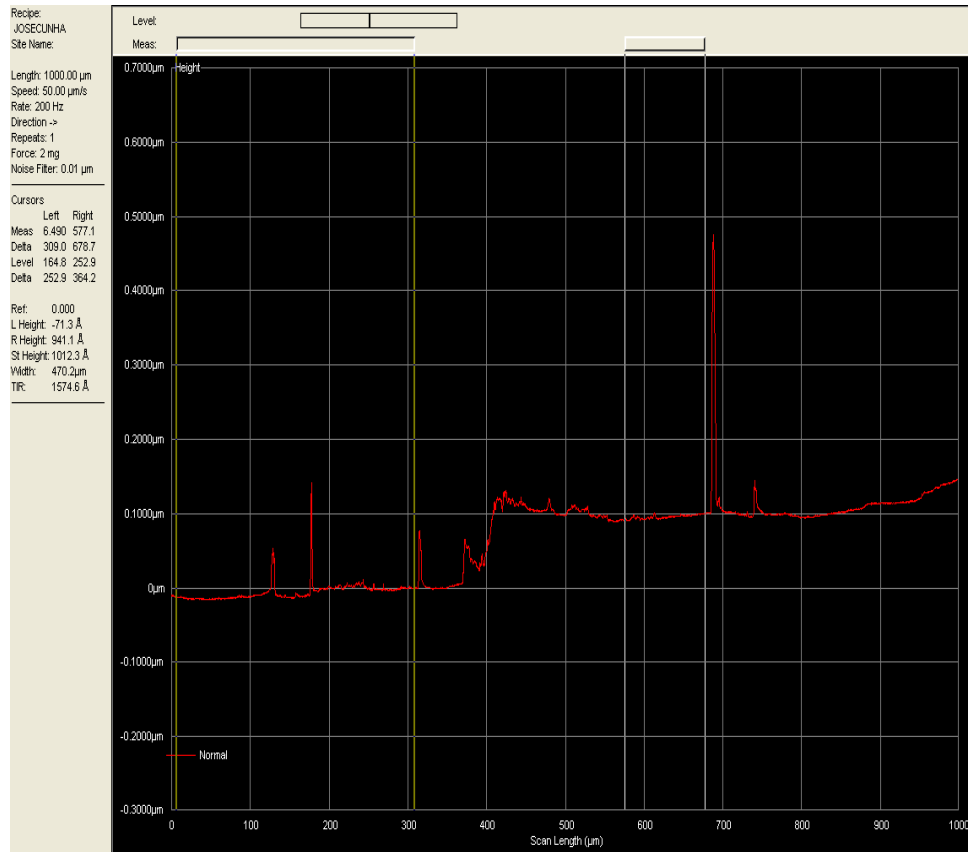


Figura 4.4.18: Varredura de perfilometria realizada numa camada de Kb_4 . Fonte: autor.

Posteriormente foi avaliado o efeito da espessura das camadas LDS de Kb na performance de dispositivos fotovoltaicos. Primeiro foram realizadas medidas I vs V com simulador solar padrão numa célula CIGS, fornecida pelo IMEC (Bélgica). A célula foi submetida a *light-soaking* durante 20 minutos. As medidas foram realizadas em *forward* (começando desde voltagens negativas até voltagens positivas), com uma velocidade de varredura de 10 mV/s. O ponto inicial foi $V_i = -0.2$ V e o ponto final foi $V_f = 0.7$ V. Um fluxo contínuo de água foi usado para esfriar a base do sistema e evitar aquecimento das células. Por cada amostra foram realizadas 3 medidas. Na figura 4.4.19 é apresentado um diagrama de caixas com os parâmetros fotovoltaicos V_{oc} , J_{sc} , FF e η para o dispositivo de referência e para as medidas feitas com as diferentes camadas de Kb .

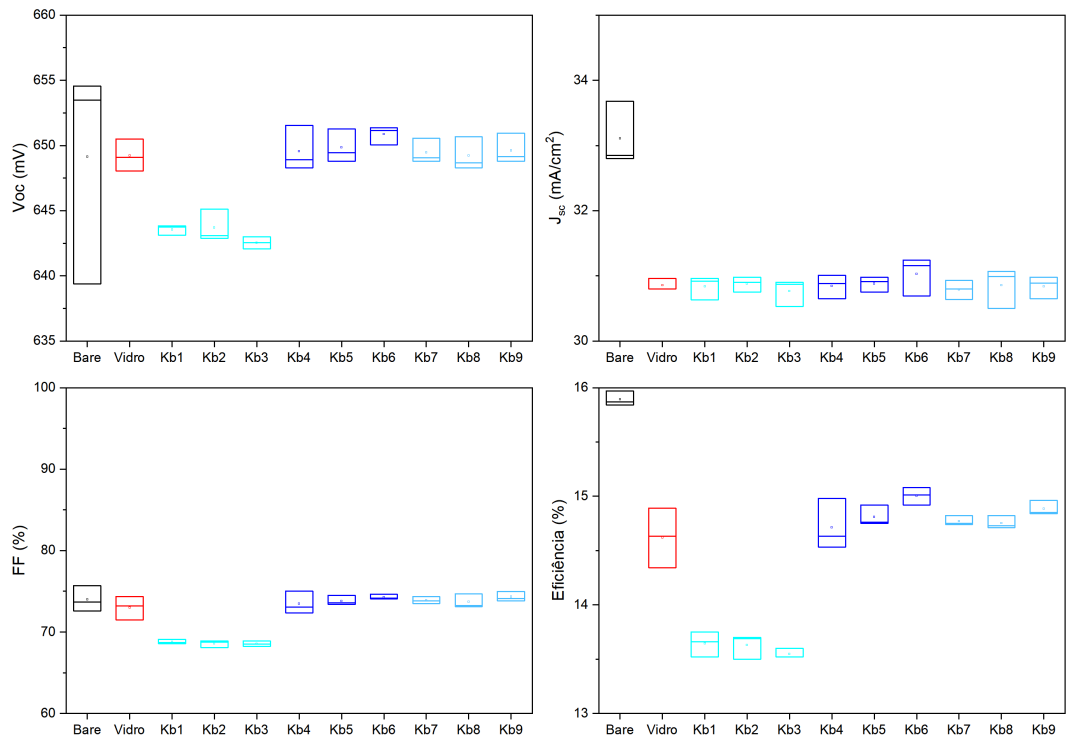


Figura 4.4.19: Diagrama de caixas dos parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir das medidas I vs V numa célula solar CIGS, sem e com as camadas LDS de Kb com diferentes espessuras. Fonte: autor.

A partir dos resultados da Figura 4.4.19 pode-se notar que as camadas de Kb sem polímero induzem perdas significativas na J_{sc} do dispositivo, e conseqüentemente levam a uma diminuição na eficiência da célula. Em contraste, quando as camadas de Kb:PMMA são usadas, as perdas na densidade de corrente não são tão altas. Inclusive, com o uso de algumas destas camadas é possível incrementar a J_{sc} do dispositivo. Este resultado mostra mais uma vez o efeito benéfico da matriz polimérica nas propriedades ópticas das camadas luminescentes, similar ao observado em secções anteriores no caso dos corantes C_7 e Alq_3 . Na tabela 4.4.11 são apresentados os valores médios dos parâmetros fotovoltaicos extraídos a partir das curvas I vs V.

Tabela 4.4.11: Parâmetros fotovoltaicos obtivos a partir das medidas I vs V em dispositivos CIGS, recobertos com camadas LDS de Kb com diferentes espessuras.

Amostra	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Ref	649,10 ± 9,72	33,11 ± 0,56	73,87 ± 1,78	15,88 ± 0,08
Vidro	649,26 ± 1,23	30,85 ± 0,11	73,01 ± 1,58	14,62 ± 0,28
Kb_1	643,54 ± 0,45	30,84 ± 0,22	68,93 ± 0,32	13,64 ± 0,11
Kb_2	643,67 ± 1,44	30,86 ± 0,12	68,46 ± 0,47	13,63 ± 0,13
Kb_3	642,55 ± 0,46	30,77 ± 0,24	68,46 ± 0,53	13,54 ± 0,06
Kb_4	649,59 ± 1,94	30,85 ± 0,19	73,41 ± 1,51	14,71 ± 0,26
Kb_5	649,84 ± 1,35	30,87 ± 0,12	73,80 ± 0,73	14,80 ± 0,12
Kb_6	650,83 ± 0,72	31,02 ± 0,33	74,32 ± 0,33	15,01 ± 0,10
Kb_7	649,47 ± 1,07	30,78 ± 0,13	73,87 ± 0,52	14,77 ± 0,04
Kb_8	649,22 ± 1,44	30,85 ± 0,35	73,67 ± 1,05	14,75 ± 0,07
Kb_9	649,59 ± 1,36	30,84 ± 0,2	74,32 ± 0,73	14,88 ± 0,08

Apesar de que algumas das camadas LDS de Kb não contribuem a melhorar a densidade de corrente do dispositivo CIGS, as quedas não são tão abruptas como aquelas reportados por Anizelli et al. [20] usando o Kb. Enquanto este estudo mostra que as camadas levam a uma diminuição de mais de 20 % na densidade de corrente, no presente caso as perdas correspondem a menos de 10% relativo. Na Figura 4.4.20 são apresentadas as curvas I vs V do dispositivo CIGS, a curva de referência com o dispositivo recoberto por vidro e a curva obtida ao fazer uso da camada LDS de Kb_6 , que forneceu o maior ganho de J_{sc} no dispositivo.

Para verificar se realmente o ganho na J_{sc} do dispositivo CIGS com o uso das camadas LDS de Kb é devido ao efeito de deslocamento a baixas energias, procedimos a medir a curva EQE do dispositivo de referência, recoberto com vidro e com a camada LDS Kb_6 . O resultado é apresentado na Figura 4.4.21. Como podemos notar, um aumento na curva de EQE na região UV no intervalo de 350 a 400 nm é obtido quando a camada LDS de Kb_6 é usada. Este aumento ocorre na mesma região na qual a camada LDS de Kb absorve luz, indicando que o incremento na foto geração de portadores de carga está relacionado a uma conversão eficiente de fótons. Os fótons de comprimento de onda maiores estão sendo reemitidos como fótons de comprimentos de onda menores que são melhor aproveitados pela camada ativa.

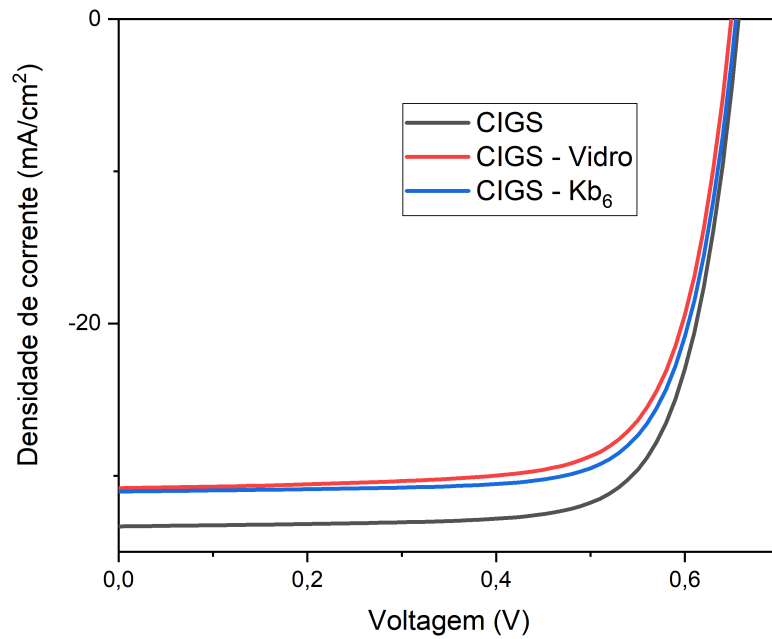


Figura 4.4.20: Curva característica I vs V do dispositivo CIGS de referência (preto), recoberto com vidro (vermelho) e com a camada LDS de Kb_6 (azul). Fonte: autor.

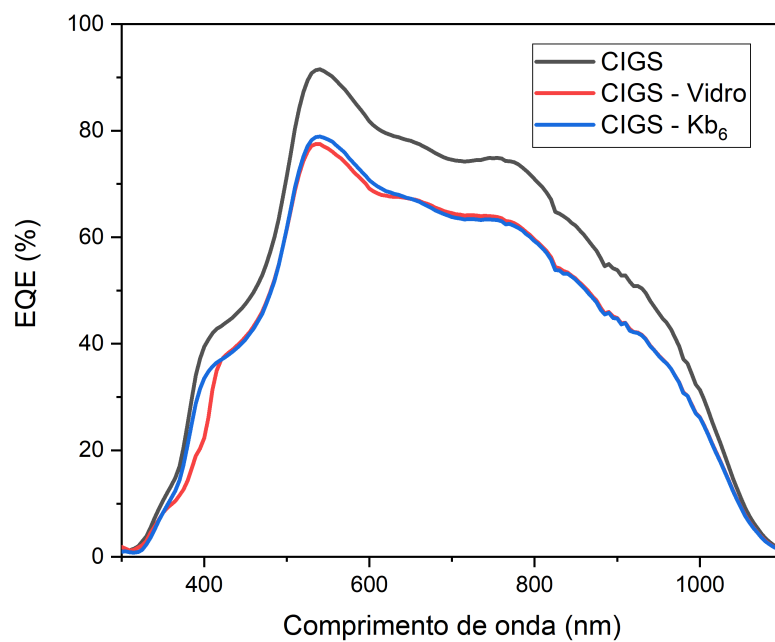


Figura 4.4.21: Curva EQE do dispositivo CIGS de referência (preto), recoberto com vidro (vermelho) e com a camada LDS de Kb_6 (azul). Fonte: autor.

Por último, também foi avaliado o efeito das camadas LDS de Kb com diferentes espessuras num dispositivo fotovoltaico de perovskita triplo catiônica. As medidas foram realizadas em direção *forward*, sem aplicar nenhum condicionamento prévio nos dispositivos. A fabricação dos dispositivos foi realizada seguindo os procedimentos detalhados na secção 3.1.5 da metodologia. O ponto inicial das medidas foi $V_i = -0.1$ V e o ponto final $V_f = 1.1$ V. Na Figura 4.4.22 são apresentadas as curvas características realizadas no dispositivo de perovskita triplo catiônica, usando as camadas LDS de Kb com diferentes espessuras.

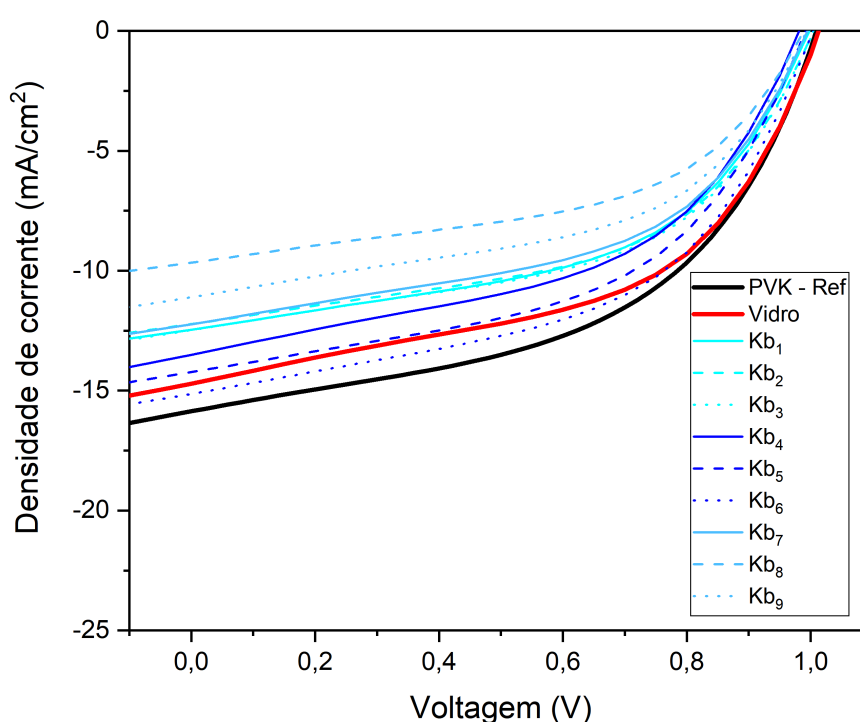


Figura 4.4.22: Curvas I vs V médias obtidas a partir das medidas elétricas numa célula solar de perovskita triplo catiônica, sem e com as camadas LDS de Kb com diferentes espessuras. Fonte: autor.

Na Tabela 4.4.12 são reportados os valores médios dos parâmetros fotovoltaicos extraídos a partir das curvas características. Diferente ao observado anteriormente no caso das células CIGS, as camadas LDS de Kb não induzem um ganho de J_{sc} quando aplicadas sobre células de perovskita triplo catiônica. Embora o valor médio de J_{sc} com o uso da camada Kb_6 ($15,14 \text{ mA/cm}^2$) é maior que o valor médio de J_{sc} da referência com vidro ($14,71 \text{ mA/cm}^2$), o erro de estas medidas é maior que a diferença entre os dois valores, razão pela que o resultado não é estatisticamente significativo. A alta dispersão dos resultados pode estar relacionada a

baixa estabilidade dos dispositivos de perovskita quando expostos a iluminação contínua durante diferentes varreduras de voltagem. Apesar que a emissão do Kb ocorre num intervalo de comprimentos de onda favorável para a célula tripla catiônica, é possível que a espessura das camadas não seja a propícia para realizar uma conversão eficiente. Para que as camadas possam contribuir a melhorar a performance dos dispositivos, deve ser otimizada sua espessura em conjunto com as propriedades óticas de absorbância, PL e PLQY.

Tabela 4.4.12: Parâmetros fotovoltaicos obtivos a partir das medidas I vs V em dispositivos de perovskita tripla catiônica, recobertos com camadas LDS de Kb com diferentes espessuras.

Amostra	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Ref	1009,46 ± 50,47	15,86 ± 2,37	50,48 ± 1,01	8,08 ± 0,64
Vidro	1014,26 ± 50,71	14,71 ± 2,35	51,16 ± 1,27	7,63 ± 0,57
Kb_1	998,26 ± 49,91	12,46 ± 2,11	50,79 ± 1,02	6,31 ± 0,56
Kb_2	1004,90 ± 50,25	12,22 ± 1,96	51,68 ± 0,47	6,34 ± 0,47
Kb_3	1004,69 ± 50,24	12,48 ± 2,24	51,41 ± 1,03	6,44 ± 0,60
Kb_4	982,60 ± 49,13	13,51 ± 1,08	49,01 ± 1,23	6,50 ± 0,31
Kb_5	992,67 ± 49,63	14,22 ± 1,14	50,55 ± 1,01	7,14 ± 0,34
Kb_6	1003,58 ± 50,18	15,14 ± 1,06	50,75 ± 1,02	7,71 ± 0,34
Kb_7	995,66 ± 49,78	12,23 ± 1,21	50,28 ± 1,26	6,12 ± 0,35
Kb_8	990,08 ± 49,50	9,66 ± 1,06	50,37 ± 1,51	4,82 ± 0,30
Kb_9	994,65 ± 59,67	11,10 ± 1,33	50,11 ± 1,25	5,53 ± 0,37

Conclusões parciais

- As camadas de Alq_3 puras apresentam um deslocamento batocrômico (*red-shift*) no máximo de absorção, indicando a formação de agregados-J. Tais agregados limitam a emissão e transmitância das camadas para ser aplicadas em células solares.
- Uma melhora significativa nas propriedades óticas do material LDS é obtida ao misturar o corante Alq_3 com PMMA, efeito similar ao observado anteriormente no caso do corante C_7 . O PMMA permite ter a deposição de camadas mais uniformes e evita a formação de agregados, induzindo aumentos no valor de PLQY das camadas.
- Foi possível substituir o solvente tóxico DMF por acetona na preparação das soluções precursoras das camadas LDS de Alq_3 : PMMA, sem limitar nem a absorção nem a emissão das camadas.

- Apesar das melhoras na emissão das blendas LDS de Alq_3 :PMMA obtidas ao modificar tanto a concentração de corante como a concentração de PMMA, as camadas ainda apresentavam baixos valores de PLQY.
- Ao misturar os corantes Alq_3 e C_7 , foi descoberto um processo de transferência de energia *Föster* no qual o Alq_3 atua como doador e o C_7 atua como molécula aceitadora. Ao mudar a concentração relativa dos corantes, é possível ajustar as propriedades ópticas das blendas LDS. Surpreendentemente, os valores de PLQY das camadas LDS aumentou de 44 a 77 % mediante esta transferência de energia.
- As simulações com o modelo de Rothemund revelam que com a otimização das misturas $Alq_3 : C_7$ é possível induzir ganhos de J_{sc} de até 5 % num dispositivo PSC de referência.
- Ao absorver radiação UV, as blendas LDS de $Alq_3 : C_7$ também têm o potencial de atuar como filtros de luz, e ao bloquear a radiação que danifica os dispositivos de perovskita, estas camadas são promissoras para aumentar a longevidade dos dispositivos. No entanto, a rápida degradação das blendas quando expostas a irradiação solar limita temporariamente sua aplicação como filtros de luz.
- O corante Kb é uma alternativa estável que pode ser usada simultaneamente como camada LDS e como filtro UV em dispositivos fotovoltaicos de perovskita.
- As propriedades ópticas das camadas LDS de Kb dependem da polarizabilidade do médio no qual são preparadas as soluções.
- Camadas homogêneas de Kb podem ser obtidas usando a técnica de *spin-coating*. Ao misturar o corante com a matrix polimérica de PMMA, camadas mais espessas podem ser depositadas.
- O controle de espessura das camadas LDS de Kb pode ser obtido mudando a concentração de PMMA na solução polimérica e mudando a velocidade de rotação do *spinner*.
- O uso de camadas LDS de Kb de perto de 100 nm de espessura induz aumentos na densidade de corrente de curto circuito de dispositivos fotovoltaicos CIGS.
- As camadas LDS de Kb não induzem ganhos na performance de dispositivos de perovskita triplo catiônica, indicando a necessidade de ajustar a espessura e rendimento

quântico de fotoluminescência destas camadas para poder ter uma conversão eficiente de fótons.

5 Conclusão

- Camadas dos corantes orgânicos C_7 , Alq_3 e Kb foram estudadas para seu potencial uso como filmes LDS para aumentar a densidade de corrente em células solares.
- Ao misturar o corante C_7 com uma matrix polimérica inerte, é possível evitar a formação de agregados nas camadas luminescentes, assim como otimizar propriedades ópticas tais como a absorvância, fotoluminescência e PLQY.
- Cálculos com o modelo de Rothemund e o software SCAPS-1D mostram a viabilidade de usar as camadas LDS de C_7 :PMMA para induzir ganhos de J_{sc} num dispositivo fotovoltaico de perovskita.
- A prova de conceito experimental mostra que a camada LDS de C_7 otimizada induz ganhos de densidade de corrente nos dispositivos de perovskita estudados e também leva a um aumento de 1,44 vezes no tempo de meia-vida do dispositivo.
- Testes de estabilidade consistentes com os protocolos ISOS mostram que as camadas LDS otimizadas de C_7 apresentam estabilidade química razoável frente a condições de umidade e temperatura ambiente, porém as camadas sofrem uma fotodegradação quando expostas a radiação solar por mais de 10 horas.
- Similar ao observado no caso do corante C_7 , o uso do polímero PMMA evita a formação de agregados em camadas luminescentes de Alq_3 e permite ajustar propriedades óticas do filme. No entanto, o valor de PLQY do material apresenta limitações intrínsecas que não foi possível superar só com o uso do polímero.
- A partir de medidas de espectroscopia UV-vis, PL e TRPL foi possível provar uma transferência de energia em blendas $Alq_3 : C_7$, com a molécula de Alq_3 sendo a doadora e a molécula de C_7 a aceitadora. Este processo de transferência de energia permitiu incrementar o valor de PLQY da blenda.
- Cálculos com o modelo de Rothemund e o software SCAPS-1D mostram a viabilidade de usar as blendas LDS de $Alq_3 : C_7$ para induzir ganhos de J_{sc} num dispositivo fotovoltaico de perovskita.

- Testes de degradação sobre condições de umidade e temperatura ambiente e com radiação luminosa mostram que tanto o Alq_3 como as blendas $Alq_3 : C_7$ apresentam problemas de estabilidade química, os quais limitam a aplicação destas camadas em células solares.
- Mediante a técnica de *spin-coating* é possível depositar camadas LDS de Kb com menor rugosidade que as camadas depositadas por *drop-casting*. Similar ao observado no caso dos corantes C_7 e Alq_3 , o uso do polímero PMMA evita a formação de agregados nas camadas LDS de Kb.
- Além de permitir ajustar propriedades óticas tais como absorção e PL, a concentração da solução polimérica de PMMA permite ajustar a espessura das camadas LDS de Kb.
- As medidas elétricas I vs V em dispositivos CIGS revelam a importância de controlar a espessura das camadas LDS de Kb para que estas permitam melhorar a performance dos dispositivos solares.
- Em contraste com o observado nas células solares CIGS, as medidas elétricas I vs V com as mesmas camadas LDS de Kb num dispositivo de perovskita triplo catiônica mostram que estes filmes não induzem nenhum ganho estatisticamente significativo na J_{sc} . Desta forma, para cada tipo de dispositivo existe um balanço de propriedades (espessura, absorbância, fotoluminescência, PLQY) que deve ser otimizado para que as camadas possam ser benéficas para os dispositivos solares.
- O uso do PMMA como matrix hóspede parece ser uma estratégia global que permite otimizar as propriedades de qualquer corante orgânico para potenciais aplicações em dispositivos fotovoltaicos.

Referências

- [1] Página web: <https://www.washingtonpost.com/weather/2021/08/19/greenland-melt-august-summit-rain/>, acessado em 24/03/2022.
- [2] Página web: <https://www.nytimes.com/2021/08/09/world/canada/canada-wildfires.html>, acessado em 24/03/2022.
- [3] A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, W. C. Sinke, Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science* 352, aad4424 (2016). doi:10.1126/science.aad4424pmid:27081076.
- [4] P. Kamat, Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 2834-2860. doi: <https://doi.org/10.1021/jp066952u>
- [5] R. S. Hall, D. Lamb, S. J. Curzon Irvine, Back contacts materials used in thin film CdTe solar cells—A review. *Energy Science and Engineering*, Volume 9, Issue 5, May 2021, Pages 606-632. <https://doi.org/10.1002/ese3.843>.
- [6] Marko Jošt et-al, *ACS Energy Letters* 0, 7. DOI: 10.1021/acsenergylett.2c00274.
- [7] J. Yuan et-al, Hybrid Perovskite Quantum Dot/Non-Fullerene Molecule Solar Cells with Efficiency Over 15%. *Advanced Functional Materials*, Volume 31, Issue 27, July 2, 2021, 2101272. <https://doi.org/10.1002/adfm.202101272>.
- [8] P. Cheng, X. Zhan, Stability of organic solar cells: challenges and strategies. *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016), 2544-2582
- [9] M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* 38, 1929–1940 (2013). doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001pmid:24302787
- [10] L. Meng et-al, Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency. *Science* 14 Sep 2018: Vol. 361, Issue 6407, 1094-1098. doi: 10.1126/science.aat2612
- [11] J. Hou et-al, Organic solar cells based on non-fullerene acceptors. *Nat. Mater.* 17, 119–128 (2018). doi:10.1038/nmat5063pmid:29358765

- [12] P. R. Berger, M. Kim, Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 10, 013508 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5012992>
- [13] R. Roesch et-al, Polymer solar cells with enhanced lifetime by improved electrode stability and sealing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 117 (2013), 59-66
- [14] A. F. Nogueira, J. R. Durrant, M. A. De Paolim, Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Employing a Polymer Electrolyte. *Advanced Materials*, Volume 13, Issue 11 June, 2001, Pages 826-830. doi: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200106\)13:11%3C826::AID-ADMA826%3E3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200106)13:11%3C826::AID-ADMA826%3E3.0.CO;2-L).
- [15] S. Sun, T. Buonassisi, J. Correa Baena, State-of-the-Art Electron-Selective Contacts in Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces*, Volume 5, Issue 22, November 23, 2018, 1800408. <https://doi.org/10.1002/admi.201800408>.
- [16] D. Zhang et-al, *Nature Communications*, volume 12, Article number: 1777 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21945-3>.
- [17] Yu An et-al, Structural Stability of Formamidinium- and Cesium-Based Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* 2021, 6, 5, 1942–1969. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00354>.
- [18] R. E. Beal et-al, Structural Origins of Light-Induced Phase Segregation in Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaic Materials. *Matter*, Volume 2, Issue 1, 8 January 2020, Pages 207-219. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.11.001>.
- [19] Jin Young Kim, Jin-Wook Lee, Hyun Suk Jung, Hyunjung Shin, and Nam-Gyu Park, High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chem. Rev.* 2020, 120, 15, 7867–7918. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00107>.
- [20] H. S. Anzelli et-al, Application of luminescence downshifting materials for enhanced stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3(1-x)\text{Cl}_3x$ perovskite photovoltaic devices. *Organic Electronics*, Volume 49, October 2017, 129-134.
- [21] J. Wei et-al, Mechanisms and Suppression of Photoinduced Degradation in Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, Volume 11, Issue 3, January 21, 2021, 2002326. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002326>.

- [22] T. Chen, J. Xie, P. Gao, Ultraviolet Photocatalytic Degradation of Perovskite Solar Cells: Progress, Challenges, and Strategies. *Advanced Energy and Sustainability Research*. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100218>.
- [23] Juan Bisquert e Emilio J. Juarez-Perez, The Causes of Degradation of Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 10, 19, 5889–5891. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b00613>.
- [24] N. Ahn et-al, Trapped charge-driven degradation of perovskite solar cells. *Nature Communications* 7, 13422 (2016). <https://doi.org/10.1038/ncomms13422>.
- [25] F. U. Kosasih, C. Ducati, Characterising degradation of perovskite solar cells through in-situ and operando electron microscopy. *Nano Energy*, Volume 47, May 2018, Pages 243-256. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.055>.
- [26] S. P. Dunfield et-al, From Defects to Degradation: A Mechanistic Understanding of Degradation in Perovskite Solar Cell Devices and Modules. *Advanced Energy Materials*, Volume 10, Issue 26,, July 14, 2020, 1904054. <https://doi.org/10.1002/aenm.201904054>.
- [27] N. Aristidou et-al, Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells. *Nature Communications* volume 8, Article number: 15218 (2017). DOI: 10.1038/ncomms15218.
- [28] G. Niu , X. Guo, L. Wang, Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 8970-8980. <https://doi.org/10.1039/C4TA04994B>.
- [29] G. Divitini et-al, In situ observation of heat-induced degradation of perovskite solar cells. *Nature Energy* volume 1, Article number: 15012 (2016). <http://dx.doi.org/10.1038/nenergy.2015.12>
- [30] J. S. Yun et-al, Humidity-Induced Degradation via Grain Boundaries of HC(NH₂)₂PbI₃ Planar Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, Volume 28, Issue 11, March 14, 2018. <https://doi.org/10.1002/adfm.201705363>
- [31] S-W. Lee et-al, UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells. *Scientific Reports* volume 6, Article number: 38150 (2016). DOI: 10.1038/srep38150.

- [32] Pranav H. Joshi et-al, The physics of photon induced degradation of perovskite solar cells. *AIP Advances* 6, 115114 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4967817>.
- [33] A. Gheno et-al, Stability assessments on luminescent down-shifting molecules for UV-protection of perovskite solar cells, *Optical Materials*, Volume 75, January 2018, Pages 781-786.
- [34] Nam Joong Jeon et-al, o-Methoxy Substituents in Spiro-OMeTAD for Efficient Inorganic–Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 22, 7837–7840. <https://doi.org/10.1021/ja502824c>.
- [35] Zafer Hawash, Luis K. Ono, Yabing Qi, Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces*, Volume 5, Issue 1, January 9, 2018, 1700623. <https://doi.org/10.1002/admi.201700623>.
- [36] Lijun Hu et-al, PEDOT:PSS monolayers to enhance the hole extraction and stability of perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2018,6, 16583-16589. <https://doi.org/10.1039/C8TA05234D>.
- [37] Jiachen Kang et-al, Suppression of Ag migration by low-temperature sol-gel zinc oxide in the Ag nanowires transparent electrode-based flexible perovskite solar cells. *Organic Electronics* Volume 82, July 2020, 105714. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105714>.
- [38] Sneha A. Kulkarni et-al, Band-gap tuning of lead halide perovskites using a sequential deposition process. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 9221-9225. <https://doi.org/10.1039/C4TA00435C>.
- [39] Xiaofeng Tang et-al, Local Observation of Phase Segregation in Mixed-Halide Perovskite. *Nano Lett.* 2018, 18, 3, 2172–2178. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00505>.
- [40] Weijun Ke, Mercouri G. Kanatzidis, Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells. *Nature Communications* volume 10, Article number: 965 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08918-3>.
- [41] Prashant V. Kamat, Juan Bisquert, Jillian Buriak, Lead-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* 2017, 2, 4, 904–905. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00246>.

- [42] Feliciano Giustino, Henry J. Snaith, Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* 2016, 1, 6, 1233–1240. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00499>.
- [43] Filippo De Angelis, The Prospect of Lead-Free Perovskite Photovoltaics. *ACS Energy Lett.* 2021, 6, 4, 1586–1587.
- [44] Yiqi Zhang et-al, Lead-Free Perovskite Photodetectors: Progress, Challenges, and Opportunities. *Advanced Materials*, Volume 33, Issue 26, July 1, 2021, 2006691. <https://doi.org/10.1002/adma.202006691>.
- [45] Shuangyi Zhao et-al, All-Inorganic Lead-Free Perovskite(-Like) Single Crystals: Synthesis, Properties, and Applications. *Small Methods*, Volume 5, Issue 5, May 12, 2021, 2001308. <https://doi.org/10.1002/smt.202001308>.
- [46] M. A. Green et-al, Solar cell efficiency tables (version 52). *Progress in photovoltaics*, Vol. 26, Issue 7, July 2018, Pages 427-436.
- [47] Tsutomu Miyasaka et-al, Perovskite Solar Cells: Can We Go Organic-Free, Lead-Free, and Dopant-Free? *Advanced Energy Materials*, Volume 10, Issue 13, Special Issue: Advances in Perovskite Optoelectronics, April 7, 2020, 1902500. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902500>.
- [48] V. Zardetto et-al, Atomic layer deposition for perovskite solar cells: research status, opportunities and challenges. *Sustainable Energy Fuels*, 2017, 1, 30-55. <https://doi.org/10.1039/C6SE00076B>.
- [49] Jesús Idígoras et-al, Enhancing Moisture and Water Resistance in Perovskite Solar Cells by Encapsulation with Ultrathin Plasma Polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 14, 11587–11594. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17824>.
- [50] Z. Hosseini, T. Ghanbari, Designing an efficient graphene quantum dot-filled luminescent down shifting layer to improve the stability and efficiency of perovskite solar cells by simple optical modeling. *RSC Adv*, Volume 8, 2018, 31502 –31509.
- [51] Amjad Farooq et-al, Photodegradation of Triple-Cation Perovskite Solar Cells: The Role of Spectrum and Bias Conditions. *ACS Appl. Energy Mater.* 2021, 4, 4, 3083–3092. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02813>.

- [52] Miguel Alexandre et-al, Optimum Luminescent Down-Shifting Properties for High Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, 2, 4, 2930–2938. *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, 2, 4, 2930–2938.
- [53] Staebler, I. L., Wronski, C. R. (1977). Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Applied physics letters*, 31(4), 292-294.
- [54] N. Mermin, N. Ashcroft, *Solid State Physics*. Cengage Learning, Inc; 1ª edição, (2 janeiro 1976). ISBN-10 : 0030839939.
- [55] <https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/index.php/AULA2-Eletr%C3%B4nica-Geral1-T%C3%A9cnico>
- [56] <https://blog.bluesol.com.br/celula-fotovoltaica-guia-completo/>
- [57] Tsutomu Miyasaka, *Perovskite Photovoltaics and Optoelectronics, From Fundamentals to Advanced Applications*. 2022 WILEY-VCH GmbH, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, ISBN: 978-3-527-34748-3.
- [58] <http://repositorio.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10017966.pdf>
- [59] Jenny Nelson, *Physics of Solar Cells*. World Scientific Publishing Company; Illustrated edição (9 maio 2003). ISBN-10 : 9781860943492.
- [60] Greg P. Smestad, *Optoelectronics of Solar Cells*. SPIE, The International Society for Optical Engineering, ISBN 0-8194-4440-5.
- [61] Mark Fox, *Optical Properties of Solids*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press 2001. ISBN 978-0-19-850613-3.
- [62] William Shockley and Hans J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* 32, 510 (1961); <https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- [63] Chapin, D. M., Fuller, C. S., Pearson, G. L. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of applied physics*, 25(5), 676-677.

- [64] Lindmayer, J., Allison, J. F. (1990). The violet cell: an improved silicon solar cell. *Solar cells*, 29(2-3), 151-166.
- [65] Haynos, J., Allison, J., Arndt, R., Meulenber, A. (1974, September). The COMSAT nonreflective silicon solar cell: a second generation improved cell. In *Int. Conf. on Photovoltaic Power Generation (Vol. 25)*.
- [66] Green, M. A., Blakers, A. W., Shi, J., Keller, E. M., Wenham, S. R. (1984). High-efficiency silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 31(5), 679-683.
- [67] Green, M. A., Blakers, A. W., Osterwald, C. R. (1985). Characterization of high-efficiency silicon solar cells. *Journal of applied physics*, 58(11), 4402-4408.
- [68] Zhao, J., Wang, A., Green, M. A., Ferrazza, F. (1998). 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Applied physics letters*, 73(14), 1991-1993.
- [69] Chittick, R. C., Alexander, J. H., Sterling, H. F. (1969). The preparation and properties of amorphous silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 116(1), 77.
- [70] Kim, H. C., Fthenakis, V., Gualtero, S., Van Der Meulen, R., Kim, H. C. (2007). Comparative life-cycle analysis of photovoltaics based on nano-materials: a proposed framework. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1041, 1041-R01.
- [71] Hart, P. R. (1987). Crystalline vs. Amorphous Silicon—a Comparison of Their Respective Properties and Their Significance in Photovoltaic Applications. In *Seventh EC Photovoltaic Solar Energy Conference: Proceedings of the International Conference, held at Sevilla, Spain, 27–31 October 1986 (pp. 521-527)*. Springer Netherlands.
- [72] Vodakov, Y. A., Lamakina, G. A., Naumov, G. P., Maslakovets, Y. P. (1960). PROPERTIES OF PN JUNCTIONS IN CADMIUM TELLURIDE PHOTOCELLS. *SOVIET PHYSICS-SOLID STATE*, 2(1), 11-17.
- [73] Naumov, G. P., Nikolaeva, O. V. (1962). The efficiency of transformation of direct solar radiation energy into electric energy using a CdTe photocell. *SOVIET PHYSICS-SOLID STATE*, 3(12), 2718-2718.

- [74] Cusano, D. A. (1963). CdTe solar cells and photovoltaic heterojunctions in II-VI compounds. *Solid-State Electronics*, 6(3), 217-232.
- [75] Cusano, D. A., Lorenz, M. R. (1964). CdTe hole lifetime from the photovoltaic effect. *Solid State Communications*, 2(4), 125-128.
- [76] Bell, R. O., Serreze, H. B., Wald, F. V. (1975, May). A new look at CdTe solar cells. In 11th Photovoltaic Specialists Conference (pp. 497-502).
- [77] Bonnet, D., Rabenhorst, H. (1972). New results on the development of a thin-film p-CdTe-n-CdS heterojunction solar cell. In Photovoltaic Specialists Conference, 9 th, Silver Spring, Md (pp. 129-132).
- [78] Aranovich, J. A., Golmayo, D., Fahrenbruch, A. L., Bube, R. H. (1980). Photovoltaic properties of ZnO/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis. *Journal of Applied Physics*, 51(8), 4260-4268.
- [79] Bube, R. H., Fahrenbruch, A., Aranovich, J., Buch, F., Chu, M., Mitchell, K. (1976). Applied research on II-VI compound materials for heterojunction solar cells. Stanford Univ. Report.
- [80] Archer, M. D., Green, M. A. (Eds.). (2014). Clean electricity from photovoltaics (Vol. 4). World scientific.
- [81] Hahn, H., Frank, G., Klingler, W. (1953). Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyrit-structur. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 271(11), 153-170.
- [82] Wagner, S., Shay, J. L., Migliorato, P., Kasper, H. M. (1974). CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors. *Applied Physics Letters*, 25(8), 434-435.
- [83] Mickelsen, R. A., Chen, W. S. (1980). High photocurrent polycrystalline thin-film CdS/CuInSe₂ solar cell. *Applied Physics Letters*, 36(5), 371-373.
- [84] Mickelsen, R. A., Chen, W. S. (1982). Polycrystalline thin-film CuInSe₂ solar cells', Conf. Record 16th. IEEE Photovoltaic Specialists Conf.
- [85] Nakamura, M., Yamaguchi, K., Kimoto, Y., Yasaki, Y., Kato, T., Sugimoto, H. (2019). Cd-free Cu (In, Ga)(Se, S) 2 thin-film solar cell with record efficiency of 23.35 %. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 9(6), 1863-1867.

- [86] Carron, R., Nishiwaki, S., Feurer, T., Hertwig, R., Avancini, E., Löckinger, J., ... Tiwari, A. N. (2019). Advanced alkali treatments for high-efficiency Cu (In, Ga) Se₂ solar cells on flexible substrates. *Advanced Energy Materials*, 9(24), 1900408.
- [87] Farshchi, R., Hickey, B., Poplavskyy, D. (2017, June). Light-soak and dark-heat induced changes in Cu (In, Ga) Se₂ solar cells: A macroscopic to microscopic study. In 2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) (pp. 1459-1462). IEEE.
- [88] Unni Krishnan et-al, Factors affecting the stability of perovskite solar cells: a comprehensive review.
- [89] Faiza Jan Iftikhar et-al, Structural and optoelectronic properties of hybrid halide perovskites for solar cells. *Organic Electronics* Volume 91, April 2021, 106077.
- [90] Zhaosheng Hu et-al, A Review on Energy Band-Gap Engineering for Perovskite Photovoltaics. *Solar RRL* 2019, 1900304. DOI: 10.1002/solr.201900304.
- [91] Chen Yong-Liang et-al, Progress in perovskite solar cells based on different buffer layer materials. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(13): 138401. doi: 10.7498/aps.69.20200543.
- [92] Taewan Kim, Jongchul Lim, Seulki Song, Recent Progress and Challenges of Electron Transport Layers in Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *Energies* 2020, 13, 5572; doi:10.3390/en13215572.
- [93] Laura Calió, Dr. Samrana Kazim, Prof. Michael Grätzel, Dr. Shahzada Ahmad, Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie*, Volume 55, edição 47, November 14, 2016, Pp 14522-14545. <https://doi.org/10.1002/anie.201601757>.
- [94] Yichuan Chen et-al, Large-area perovskite solar cells – a review of recent progress and issues. *RSC Advances*, 2018, 8, 10489-10508.
- [95] Yinghui Wu et-al, The Impact of Hybrid Compositional Film/Structure on Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *Nanomaterials* 2018, 8(6), 356; <https://doi.org/10.3390/nano8060356>.
- [96] James D. Patterson, Bernard C. Bailey, *Solid-State Physics: Introduction to the Theory*. Springer; 3ª edição (20 fevereiro 2019).

- [97] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. 2001 Wiley-VCH ISBNs: 3-527-29919-X (Hardcover); 3-527-60024-8 (Electronic).
- [98] R. V. Fernandes, N. A. Cordeiro, A. D. P. Perdomo, J. L. Duarte, E. Laureto, Optimizing the optical properties of a dye-based luminescent down-shifter to improve the performance of organic photovoltaic devices. *Dyes and Pigments*, Vol. 169, October 2019, pp. 1-6
- [99] 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”. 2017. 76 f. Dissertação de Mestrado em Física – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.
- [100] R. Rothmund, Optical modelling of the external quantum efficiency of solar cells with luminescent down-shifting layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, volume 120, 2014, 616–621.
- [101] de Mello, J. C., Wittmann, H. F., Friend, R. H. (1997). An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Advanced materials*, 9(3), 230-232.
- [102] Wahl, M. ”Time-Correlated Single Photon Counting - technical note”. Picoquant. <https://www.picoquant.com/images/uploads/page/files/7253/technotetcspc.pdf>
- [103] ”DSC 2920 Differential Scanning Calorimeter”. TA instruments.- https://www.tainstruments.com/pdf/literature/DSC_2920.pdf
- [104] A Pardo Perdomo et-al, Luminescent down-shifting film based on optimized mixture of organic dyes for improving the performance of P3HT:PC61BM. *Journal of Applied Physics*, Volume 128, Edition 3, pp 035502.
- [105] Christie, R. M., Lui, C. H. (1999). Studies of fluorescent dyes: part 1. An investigation of the electronic spectral properties of substituted coumarins. *Dyes and Pigments*, 42(1), 85-93.
- [106] Christie, R. M., Lui, C. H. (2000). Studies of fluorescent dyes: part 2. An investigation of the synthesis and electronic spectral properties of substituted 3-(2'-benzimidazolyl) coumarins. *Dyes and pigments*, 47(1-2), 79-89.

- [107] Wang, X., Yang, F., Xue, Z., Wang, X., Chen, C. (2015). Facile synthesis and fluorescent properties of coumarin-7 and its isomer 4-(2-benzimidazolyl)-7-(diethylamino) coumarin. *Journal of Chemical Research*, 39(4), 213-215.
- [108] Kettle, J., Bristow, N., Gethin, D. T., Tehrani, Z., Moudam, O., Li, B., ... Krebs, F. C. (2016). Printable luminescent down shifter for enhancing efficiency and stability of organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 144, 481-487.
- [109] Moudam, O., Bristow, N., Chang, S. W., Horie, M., Kettle, J. (2015). Application of UV-absorbing silver (I) luminescent down shifter for PTB7 organic solar cells for enhanced efficiency and stability. *RSC Advances*, 5(16), 12397-12402.
- [110] Glenn, A., Mc Loughlin, C., Ahmed, H., Akbari, H., Chandra, S., McCormack, S. (2020, July). The viability of organic dyes in luminescent down-shifting layers for the enhancement of si solar cell efficiency. In *Materials Science Forum* (Vol. 995, pp. 71-76). Trans Tech Publications Ltd.
- [111] Fernandes, R. V., Bristow, N., Stoichkov, V., Anizelli, H. S., Duarte, J. L., Laureto, E., Kettle, J. (2016). Development of multidye UV filters for OPVs using luminescent materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(2), 025103.
- [112] Barros, H. L., Esteves, M. A., Brites, M. J. (2021). Synthesis and photophysical properties of tetraphenylethylene derivatives as luminescent downshifting materials for organic photovoltaic applications. *Dyes and Pigments*, 195, 109724.
- [113] Marchesi, A., Brenna, S., Ardizzioia, G. A. (2019). Synthesis and emissive properties of a series of tetrahydro (imidazo [1, 5-a] pyrid-3-yl) phenols: a new class of large Stokes shift organic dyes. *Dyes and Pigments*, 161, 457-463.
- [114] El-Bashir, S. M., Alwadai, N. M. (2018). Fullerene C 60 doped polymeric nanocomposite coatings: moving solar spectra from ultraviolet to the deep red. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 19652-19662.
- [115] Datt, R., Bishnoi, S., Lee, H. K. H., Arya, S., Gupta, S., Gupta, V., Tsoi, W. C. (2022). Down-conversion materials for organic solar cells: Progress, challenges, and perspectives: Photovoltaics: Special Issue Dedicated to Professor Yongfang Li. *Aggregate*, 3(3), e185.

- [116] Aoki, R. M., dos Santos Torres, E. T., de Jesus, J. P. A., Lourenço, S. A., Fernandes, R. V., Laureto, E., da Silva, M. A. T. (2021). Application of heterostructured CdS/ZnS quantum dots as luminescence down-shifting layer in P3HT: PCBM solar cells. *Journal of Luminescence*, 237, 118178.
- [117] Klampaftis, E., Ross, D., McIntosh, K. R., Richards, B. S. (2009). Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8), 1182-1194.
- [118] Fernandes, R. V., Urbano, A., Duarte, J. L., Bristow, N., Kettle, J., Laureto, E. (2018). Tuning the optical properties of luminescent down shifting layers based on organic dyes to increase the efficiency and lifetime of P3HT: PCBM photovoltaic devices. *Journal of Luminescence*, 203, 165-171.
- [119] Uekert, T., Solodovnyk, A., Ponomarenko, S., Osvet, A., Levchuk, I., Gast, J., ... Brabec, C. J. (2016). Nanostructured organosilicon luminophores in highly efficient luminescent down-shifting layers for thin film photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 155, 1-8.
- [120] Logunov, O. A. E., Startsev, A. V., Stoïlov, Y. Y. (1981). Coumarins in the gaseous phase. II. Investigation of stimulated emission from coumarin vapors in the range 470–540 nm. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 11(6), 780.
- [121] Basov, Y. G., Denisov, L. K., Zuev, V. S., Logunov, O. A. E., Nikitchenko, V. M., Startsev, A. V., Stoïlov, Y. Y. (1981). Coumarins in the gaseous phase. I. Stimulated emission of coumarin vapors in the range 485–520 nm. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 11(6), 779.
- [122] Borisevich, N. A., Tolkachev, V. A. (1982). Laser action in complex molecules in the gas phase. *Soviet Physics Uspekhi*, 25(12), 865.
- [123] Anufrik, S. S., Tarkovsky, V. V. (2010). 3-(2-Benzimidazolyl) coumarin derivatives—highly effective laser media. *Journal of Applied Spectroscopy*, 77(5), 640-647.
- [124] Durlars, A., Schellhammer, C. W., Schroeder, J. (1975). Heterocycles as structural units in new optical brighteners. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 14(10), 665-679.

- [125] Elgemeie, G. H., Ahmed, K. A., Ahmed, E. A., Helal, M. H., Masoud, D. M. (2016). A simple approach for the synthesis of coumarin fluorescent dyes under microwave irradiation and their application in textile printing. *Pigment & Resin Technology*, 45(4), 217-224.
- [126] Gaffer, H., Salem, M., Marzouk, M. (2016). Synthesis of 4-hydroxy coumarin dyes and their applications. *Pigment & Resin Technology*, 45(5), 320-329.
- [127] Ayare, N. N., Ramugade, S. H., Sekar, N. (2019). Photostable coumarin containing azo dyes with multifunctional property. *Dyes and pigments*, 163, 692-699.
- [128] Penthala, R., Son, Y. A. (2021). Synthesis of fluorescent cationic coumarin dyes with rigid molecular structures to improve lightfastness and their related modacrylic dyed fibers. *Dyes and Pigments*, 190, 109294.
- [129] Mir, F. A., Gani, A., Asokan, K. (2016). Gamma irradiation studies of composite thin films of poly vinyl alcohol and coumarin. *RSC advances*, 6(2), 1554-1561.
- [130] Chandrappa, H., Bhajantri, R. F., Mahantesha, B. K., Ravindrachary, V., Chalawadi, S. (2021). Physico-chemical properties of PVA-Nile blue (C₂₀H₂₀ClN₃O) polymer composite structures for γ -ray protection: A comparative γ -ray irradiation studies. *Radiation Physics and Chemistry*, 184, 109481.
- [131] Mir, F. A., Ahmad, P. A., Ullah, F., Naik, M. M., Ghayas, B. (2020). Structural, optical & diode studies of PVA-Coumarin composite. *Optik*, 221, 165344.
- [132] Najar, F. A., Mir, F. A., Vakil, G. B., Dar, S. A., Ghayas, B. (2022). Effect of γ -radiations on the optoelectrical parameters of coumarin-poly vinyl alcohol composite thin films. *Radiation Physics and Chemistry*, 193, 109973.
- [133] Jung, H. S., Kwon, P. S., Lee, J. W., Kim, J. I., Hong, C. S., Kim, J. W., ... Kim, J. S. (2009). Coumarin-derived Cu²⁺-selective fluorescence sensor: synthesis, mechanisms, and applications in living cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(5), 2008-2012.
- [134] El-Mahalawy, A. M., Abdou, M. M., Wassel, A. R. (2022). Physical and optoelectronic characteristics of novel low-cost synthesized coumarin dye-based metal-free thin

- films for light sensing applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 137, 106225.
- [135] Sun, X. Y., Liu, T., Sun, J., Wang, X. J. (2020). Synthesis and application of coumarin fluorescence probes. *RSC advances*, 10(18), 10826-10847.
- [136] Cao, D., Liu, Z., Verwilst, P., Koo, S., Jangjili, P., Kim, J. S., Lin, W. (2019). Coumarin-based small-molecule fluorescent chemosensors. *Chemical reviews*, 119(18), 10403-10519.
- [137] Li, C., Luo, L., Wang, S., Huang, W., Gong, Q., Yang, Y., Feng, S. (2001). Two-photon microstructure-polymerization initiated by a coumarin derivative/iodonium salt system. *Chemical physics letters*, 340(5-6), 444-448.
- [138] Yang, Y., Feng, S., Li, C., Lao, L., Wang, S., Huang, W., Gong, Q. (2002). Two-photon Microstructure-polymerization Initiated By A Coumarin Derivative, Titanocene and N-phenylglycine System. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 15(1), 83-87.
- [139] Biryán, F. (2020). Triazole-coumarin centered star-shaped polymer: Structural characterizations and electrical properties of graphene composites. *Journal of Molecular Structure*, 1222, 128926.
- [140] Dumur, F. (2022). Recent advances on coumarin-based photoinitiators of polymerization. *European Polymer Journal*, 163, 110962.
- [141] Lin, C. P., Tsutsui, T., Saito, S. (1995). Electroluminescence of molecularly-doped polymer films using coumarin derivative as an emissive center. *Journal of Polymer Research*, 2, 133-138.
- [142] Guha, S., Haight, R. A., Bojarczuk, N. A., Kisker, D. W. (1997). Hybrid organic-inorganic semiconductor-based light-emitting diodes. *Journal of applied physics*, 82(8), 4126-4128.
- [143] Zhang, R., Zheng, H., Shen, J. (1999). A new coumarin derivative used as emitting layer in organic light-emitting diodes. *Synthetic metals*, 106(3), 157-160.
- [144] Chen, C. H., Tang, C. W. (2001). Efficient green organic light-emitting diodes with sterically hindered coumarin dopants. *Applied Physics Letters*, 79(22), 3711-3713.

- [145] Enea, O., Moser, J., Grätzel, M. (1989). Achievement of incident photon to electric current conversion yields exceeding 80% in the spectral sensitization of titanium dioxide by coumarin. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 259(1-2), 59-65.
- [146] Kay, A., Graetzel, M. (1993). Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(23), 6272-6277.
- [147] Hara, K., Sato, T., Katoh, R., Furube, A., Ohga, Y., Shinpo, A., ... Arakawa, H. (2003). Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(2), 597-606.
- [148] Wang, Z. S., Cui, Y., Hara, K., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A. (2007). A high-light-harvesting-efficiency coumarin dye for stable dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 19(8), 1138-1141.
- [149] Ebied, M. S., Dongol, M., Ibrahim, M., Nassary, M., Elnobi, S., Abuelwafa, A. A. (2022). Structural and optical properties of nanocrystalline 3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino) coumarin (C6) thin films for optoelectronic application. *Journal of Electronic Materials*, 51(10), 5770-5782.
- [150] Chen, P., Yin, X., Chen, W. H., Song, L., Du, P., Huang, Y., ... Xiong, J. (2021). Perovskite solar cells with PCE over 19% fabricated under air environment by using a dye molecule additive. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(8), 2266-2272.
- [151] Liu, S., Chen, R., Tian, X., Yang, Z., Zhou, J., Ren, F., ... Chen, W. (2022). Boost the efficiency of nickel oxide-based formamidinium-cesium perovskite solar cells to 21% by using coumarin 343 dye as defect passivator. *Nano Energy*, 94, 106935.
- [152] Gong, H., Liu, M. (2001). In Situ Coordination of Coumarin 7 with Ag (I) at the Air/Water Interface: Characterization and Function of the Monolayers and Langmuir Schaefer Films. *Langmuir*, 17(20), 6228-6232.
- [153] Satpati, A., Senthilkumar, S., Kumbhakar, M., Nath, S., Maity, D. K., Pal, H. (2005). Investigations of the Solvent Polarity Effect on the Photophysical Properties of Coumarin-7 Dye. *Photochemistry and photobiology*, 81(2), 270-278.

- [154] Raikar, U. S., Renuka, C. G., Nadaf, Y. F., Mulimani, B. G., Karguppikar, A. M., Sou-dagar, M. K. (2006). Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of cou-marins 6 and 7 molecules: Determination of ground and excited state dipole moment. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65(3-4), 673-677.
- [155] Satpati, A. K., Kumbhakar, M., Nath, S., Pal, H. (2009). Photophysical Properties of Coumarin-7 Dye: Role of Twisted Intramolecular Charge Transfer State in High Polarity Protic Solvents. *Photochemistry and photobiology*, 85(1), 119-129.
- [156] Gautam, R. K., Chatterjee, A., Seth, D. (2019). Photophysics, rotational dynamics and fluorescence lifetime imaging study of coumarin dyes in deep eutectic solvent. *Journal of Molecular Liquids*, 280, 399-409.
- [157] Corrent, S., Hahn, P., Pohlers, G., Connolly, T. J., Scaiano, J. C., Fornés, V., García, H. (1998). Intrazeolite Photochemistry. 22. Acid base properties of Coumarin 6. Characterization in solution, the solid state, and incorporated into supramolecular systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(30), 5852-5858.
- [158] Das, A., Das, S., Biswas, A., Chattopadhyay, N. (2021). Exploration of Self-Aggregation of Coumarin 7 and Coumarin 30 in Water: Role of β -Cyclodextrin as a Modulator. *The Journal of Physical Chemistry B*, 125(49), 13482-13493.
- [159] Ray, K., Dutta, A. K., Misra, T. N. (1997). Spectroscopic properties of 3-(2-benzothiazolyl)-7-octadecyloxy coumarin in Langmuir-Blodgett films. *Journal of luminescence*, 71(2), 123-130.
- [160] Verma, P., Pal, H. (2014). Aggregation studies of dipolar coumarin-153 dye in polar solvents: a photophysical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(34), 6950-6964.
- [161] Verma, P., Pal, H. (2012). Intriguing H-aggregate and H-dimer formation of coumarin-481 dye in aqueous solution as evidenced from photophysical studies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(18), 4473-4484.
- [162] Verma, P., Pal, H. (2013). Unusual H-type aggregation of coumarin-481 dye in polar organic solvents. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(47), 12409-12418.

- [163] Niemegeers, A., Burgelman, M. (1996, May). Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells. In Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1996 (pp. 901-904). IEEE.
- [164] Burgelman, M., Nollet, P., Degrave, S. (2000). Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin solid films*, 361, 527-532.
- [165] Khenkin, M. V., Katz, E. A., Abate, A., Bardizza, G., Berry, J. J., Brabec, C., ... Lira-Cantu, M. (2020). Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures. *Nature Energy*, 5(1), 35-49.
- [166] Matsunaga, K., Nakagawa, K., Sawai, S., Sonoda, O., Tajima, M., Yoshida, Y. (2005). Synthesis and characterization of polyurethane anionomers. *Journal of applied polymer science*, 98(5), 2144-2148.
- [167] García-Martín, M. G., Pérez, R. R., Hernández, E. B., Espartero, J. L., Muñoz-Guerra, S., Galbis, J. A. (2005). Carbohydrate-based polycarbonates. Synthesis, structure, and biodegradation studies. *Macromolecules*, 38(21), 8664-8670.
- [168] Ogura, K., Fujii, A., Shiigi, H., Nakayama, M., Tonosaki, T. (2000). Effect of hygroscopicity of insulating unit of polymer composites on their response to relative humidity. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(3), 1105.
- [169] Ava, T. T., Jeong, H. J., Yu, H. M., Lee, K. N., Abdel-Fattah, T. M., Jeong, M. S., Namkoong, G. (2021). Role of PMMA to make MAPbI₃ grain boundary heat-resistant. *Applied surface science*, 558, 149852.
- [170] Sodeifian, G., Ardestani, N. S., Sajadian, S. A., Panah, H. S. (2019). Experimental measurements and thermodynamic modeling of Coumarin-7 solid solubility in supercritical carbon dioxide: Production of nanoparticles via RESS method. *Fluid Phase Equilibria*, 483, 122-143.
- [171] Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Abe, A., Bloch, D. R. (Eds.). (1999). *Polymer handbook* (Vol. 89). New York: Wiley.
- [172] Teng, H., Koike, K., Zhou, D., Satoh, Z., Koike, Y., Okamoto, Y. (2009). High glass transition temperatures of poly (methyl methacrylate) prepared by free radical initiators. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47(1), 315-317.

- [173] Srithep, Y., Pholharn, D., Dassakorn, A., Morris, J. (2017, June). Effect of chain extenders on mechanical and thermal properties of recycled poly (ethylene terephthalate) and polycarbonate blends. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 213, No. 1, p. 012008). IOP Publishing.
- [174] Liu, J., Yue, X., Wang, Z., Zhang, X., Xu, Y. (2020). Coumarin 7 functionalized europium-based metal-organic-framework luminescent composites for dual-mode optical thermometry. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(38), 13328-13335.
- [175] Leijtens, T., Eperon, G. E., Pathak, S., Abate, A., Lee, M. M., Snaith, H. J. (2013). Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nature communications*, 4(1), 2885.
- [176] Travkin, V. V., Yunin, P. A., Fedoseev, A. N., Okhapkin, A. I., Sachkov, Y. I., Pakhomov, G. L. (2020). Wavelength-selective degradation of perovskite-based solar cells. *Solid State Sciences*, 99, 106051.
- [177] Xiao, W., Yang, J., Xiong, S., Li, D., Li, Y., Tang, J., ... Bao, Q. (2020). Exploring Red, Green, and Blue Light-Activated Degradation of Perovskite Films and Solar Cells for Near Space Applications. *Solar RRL*, 4(3), 1900394.
- [178] Gayathry, T. C., Gaur, M., Mishra, L., Mishra, M., Barooah, N., Bhasikuttan, A. C., Mohanty, J. (2023). Supramolecular assembly of coumarin 7 with sulfobutylether- β -cyclodextrin for biomolecular applications. *Frontiers in Chemistry*, 11.
- [179] Gnanaguru, K., Ramasubbu, N., Venkatesan, K., Ramamurthy, V. (1985). A study on the photochemical dimerization of coumarins in the solid state. *The Journal of Organic Chemistry*, 50(13), 2337-2346.
- [180] Bao, C., Fan, G., Lin, Q., Li, B., Cheng, S., Huang, Q., Zhu, L. (2012). Styryl conjugated coumarin caged alcohol: efficient photorelease by either one-photon long wavelength or two-photon NIR excitation. *Organic letters*, 14(2), 572-575.
- [181] Zhu, C. N., Li, C. Y., Wang, H., Hong, W., Huang, F., Zheng, Q., Wu, Z. L. (2021). Reconstructable gradient structures and reprogrammable 3D deformations of hydrogels with coumarin units as the photolabile crosslinks. *Advanced Materials*, 33(18), 2008057.

- [182] Inacker, S., Fanelli, J., Ivlev, S. I., Hampp, N. A. (2022). Intramolecular Coumarin-Dimer Containing Polyurethanes: Optical Tuning via Single-and Two-Photon Absorption Processes. *Macromolecules*, 55(19), 8461-8471.
- [183] Wu, Y., Cha, J. H., Shim, H. K., Seo, H. J., Kim, S. I. (2017). Determination of photoisomerization parameters for a PMMA thin film doped with disperse orange 3. *Optical Materials*, 73, 680-685.
- [184] Sheng, X., Peng, A., Fu, H., Yao, J., Liu, Y., Wang, Y. (2007). Reversible fluorescence modulation based on photochromic diarylethene and fluorescent coumarin. *Journal of materials research*, 22(6), 1558-1563.
- [185] Bella, F., Griffini, G., Correa-Baena, J. P., Saracco, G., Grätzel, M., Hagfeldt, A., ... Gerbaldi, C. (2016). Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers. *Science*, 354(6309), 203-206
- [186] Chen, C. H., Tang, C. W., Shi, J., Klubek, K. P. (2000). Recent developments in the synthesis of red dopants for Alq₃ hosted electroluminescence. *Thin Solid Films*, 363(1-2), 327-331.
- [187] Kang, H. Y., Kang, G. W., Park, K. M., Yoo, I. S., Lee, C. (2004). Comparison of the electroluminescence of a red fluorescent dye doped into the Alq₃ and Alq₃: rubrene mixed host. *Materials Science and Engineering: C*, 24(1-2), 229-232.
- [188] Kalinowski, J., Cocchi, M., Virgili, D., Di Marco, P., Fattori, V. (2003). Magnetic field effects on emission and current in Alq₃-based electroluminescent diodes. *Chemical Physics Letters*, 380(5-6), 710-715.
- [189] Curioni, A., Boero, M., Andreoni, W. (1998). Alq₃: ab initio calculations of its structural and electronic properties in neutral and charged states. *Chemical Physics Letters*, 294(4-5), 263-271.
- [190] Rajeswaran, M., Blanton, T. N., Tang, C. W., Lenhart, W. C., Switalski, S. C., Giesen, D. J., ... Young, R. H. (2009). Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq₃, tris (quinolin-8-olato) aluminum (III), an electroluminescent material in OLED technology. *Polyhedron*, 28(4), 835-843.

- [191] Lei, Y. L., Zhang, Y., Liu, R., Chen, P., Song, Q. L., Xiong, Z. H. (2009). Driving current and temperature dependent magnetic-field modulated electroluminescence in Alq₃-based organic light emitting diode. *Organic Electronics*, 10(5), 889-894.
- [192] Neghabi, M., Behjat, A. (2012). Electrical and electroluminescence properties of ITO/PEDOT: PSS/TPD: Alq₃: C60/Al organic light emitting diodes. *Current applied physics*, 12(2), 597-601.
- [193] Lee, C. H. (1997). Enhanced efficiency and durability of organic electroluminescent devices by inserting a thin insulating layer at the Alq₃/cathode interface. *Synthetic metals*, 91(1-3), 125-127.
- [194] Mori, T., Miyachi, K., Mizutani, T. (1995). A study of the electroluminescence process of an organic electroluminescence diode with an Alq₃ emission layer using a dye-doping method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(7), 1461.
- [195] Zhao, Y. S., Di, C. A., Yang, W., Yu, G., Liu, Y., Yao, J. (2006). Photoluminescence and electroluminescence from Tris (8-hydroxyquinoline) aluminum nanowires prepared by adsorbent-assisted physical vapor deposition. *Advanced Functional Materials*, 16(15), 1985-1991.
- [196] Kim, M., Kim, J., Ju, S., Kim, H., Jung, I., Jung, J. H., ... Lee, K. T. (2023). Enhanced Photoluminescence of Crystalline Alq₃ Micro-Rods Hybridized with Silver Nanowires. *Nanomaterials*, 13(5), 825.
- [197] Ma, G. F., Xie, H. J., Cheng, P. P., Li, Y. Q., Tang, J. X. (2013). Performance enhancement of polymer solar cells with luminescent down-shifting sensitizer. *Applied Physics Letters*, 103(4).
- [198] Yue, Z., Guo, H., Cheng, Y. (2023). Toxicity of Perovskite Solar Cells. *Energies*, 16(10), 4007.
- [199] Djurišić, A. B., Lau, T. W., Lam, L. S. M., Chan, W. K. (2004). Influence of atmospheric exposure of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃): a photoluminescence and absorption study. *Applied Physics A*, 78, 375-380.

- [200] Mathai, M. K., Higginson, K., Shin, E., Papadimitrakopoulos, F. (2004). Correlating Physical and Chemical Degradation in the Performance of Aluminum tris (8-Hydroxyquinoline)(Alq3)-Based OLEDs. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 41(12), 1425-1435.
- [201] Popovic, Z. D., Aziz, H., Hu, N. X., Hor, A. M., Xu, G. (1999, December). Mechanism of the intrinsic (long-term) degradation in AlQ3-based organic light-emitting devices. In *Organic Light-Emitting Materials and Devices III* (Vol. 3797, pp. 310-315). SPIE.
- [202] Aziz, H., Popovic, Z. D., Hu, N. X., DosAnjos, P., Ioannidis, A. (2001, February). Degradation in tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3)-based organic light-emitting devices (OLEDs). In *Organic Light-Emitting Materials and Devices IV* (Vol. 4105, pp. 251-255). SPIE.
- [203] Popovic, Z. D., Aziz, H., Ioannidis, A., Hu, N. X., dos Anjos, P. N. (2001). Time-resolved fluorescence studies of degradation in tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (AlQ3)-based organic light emitting devices (OLEDs). *Synthetic metals*, 123(1), 179-181.
- [204] Rosselli, F. P., Quirino, W. G., Legnani, C., Calil, V. L., Teixeira, K. C., Leitão, A. A., ... Achete, C. A. (2009). Experimental and theoretical investigation of tris-(8-hydroxyquinolate) aluminum (Alq3) photo degradation. *Organic Electronics*, 10(8), 1417-1423.
- [205] Duvenhage, M. M., Ntwaeaborwa, O. M., Swart, H. C. (2012). UV exposure and photon degradation of Alq3 powders. *Physica B: Condensed Matter*, 407(10), 1521-1524.

Tabela A.1.1: Parâmetros das diferentes camadas utilizadas para simulação das curvas EQE_{ref} obtidas através do software SCAPS-1D.

Parâmetros	TiO_2 (ETL)	PCBM (ETL)	MAPI	MAPICl	P3HT (HTL)	PEDOT:PSS (HTL)
d (nm)	Variável	Variável	Variável	Variável	Variável	Variável
E_g (eV)	3,2	2,1	1,55	1,55	2	2,2
χ (eV)	4	3,9	3,9	3,9	3,2	2,9
ϵ	9	3,9	30	30	4,2	3
CB (cm^{-3})	$2,0 \times 10^{18}$	$2,2 \times 10^{19}$	$2,2 \times 10^{18}$	$2,2 \times 10^{18}$	$2,0 \times 10^{21}$	$2,2 \times 10^{15}$
VB (cm^{-3})	$1,8 \times 10^{19}$	$2,2 \times 10^{19}$	$1,0 \times 10^{18}$	$1,8 \times 10^{19}$	$2,0 \times 10^{21}$	$1,8 \times 10^{18}$
V_e (cm/s)	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7
V_b (cm/s)	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^7
μ_e (cm^2/Vs)	20	$1,0 \times 10^{-3}$	2,2	2	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
μ_h (cm^2/Vs)	10	$2,0 \times 10^{-3}$	2,2	2	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$
N_D (cm)	$9,0 \times 10^{16}$	$4,0 \times 10^{18}$	$9,0 \times 10^{20}$	$1,0 \times 10^{13}$		
N_A (cm)				$1,0 \times 10^{12}$	$1,0 \times 10^{19}$	$1,0 \times 10^{19}$

A APÊNDICE 1

A.1 Cálculos de EQE e J_{sc}

O efeito das camadas luminescentes de deslocamento à baixas energias (LDS) na eficiência Quântica Externa (EQE) dos dispositivos fotovoltaicos foi estimada mediante o modelo de Rothmund:

$$EQE_{LDS} = T \times EQE_{ref} + \eta \times (1 - T) \times ESM \times PLQY. \quad (A.1.1)$$

Na fórmula anterior T é a transmitância das camadas LDS, que foi calculada a partir do espectro de absorvância usando a relação:

$$T = 10^{-A}. \quad (A.1.2)$$

EQE_{ref} geralmente corresponde a EQE experimental do dispositivo fotovoltaico não revestido, mas no presente caso as curvas foram obtidas usando o software SCAPS-1D. Os parâmetros de entrada para as diferentes camadas utilizadas nas simulações são apresentados na Tabela SII.

Para obter as curvas EQE dos dispositivos PSC de referência, foram usados parâmetros encontrados na literatura. Os principais parâmetros usados estão na Tabela A.1.1.

na tabela anterior, cada parâmetro representa o seguinte:

- d é a espessura.

- E_g o bandgap.
- χ a Afinidade eletrônica.
- ϵ Permitividade elétrica.
- CB é a densidade efectiva de estados na banda de condução.
- VB é a densidade efectiva de estados na banda de valência.
- V_e é a velocidade térmica dos elétrons.
- V_b é a velocidade térmica dos buracos.
- μ_e é a mobilidade eletrônica.
- μ_b é a mobilidade de buracos.
- N_D é a densidade de doadores.
- N_A é a densidade de aceitadores.

Referências

- [1] Al-Hattab, M., Khenfouch, M., Bajjou, O., Chrafi, Y., Rahmani, K. (2021). Numerical simulation of a new heterostructure CIGS/GaSe solar cell system using SCAPS-1D software. *solar energy*, 227, 13-22.
- [2] Mandadapu, U., Vedanayakam, S. V., Thyagarajan, K. (2017). Simulation and analysis of lead based perovskite solar cell using SCAPS-1D. *Indian J. Sci. Technol*, 10(11), 65-72.
- [3] Abdelaziz, S., Zekry, A., Shaker, A., Abouelatta, M. (2020). Investigating the performance of formamidinium tin-based perovskite solar cell by SCAPS device simulation. *Optical Materials*, 101, 109738.
- [4] Nalianya, M. A., Awino, C., Barasa, H., Odari, V., Gaitho, F., Omogo, B., Mageto, M. (2021). Numerical study of lead free CsSn0.5Ge0.5I3 perovskite solar cell by SCAPS-1D. *Optik*, 248, 168060.
- [5] Husainat, A., Ali, W., Cofe, P., Attia, J., Fuller, J. (2019). Simulation and analysis of methylammonium lead iodide (CH₃NH₃PbI₃) perovskite solar cell with Au contact using SCAPS 1D simulator. *American Journal of Optics and Photonics*, 7(2), 33.

[6] Isoe, W., Mageto, M., Maghanga, C., Mwamburi, M., Odari, V., Awino, C. (2020). Thickness dependence of window layer on CH₃NH₃PbI₃-XCIX perovskite solar cell. *International Journal of Photoenergy*, 2020, 1-7.

[7] Ravidas, B. K., Roy, M. K., Samajdar, D. P. (2023). Investigation of photovoltaic performance of lead-free CsSnI₃-based perovskite solar cell with different hole transport layers: First Principle Calculations and SCAPS-1D Analysis. *Solar Energy*, 249, 163-173.