

Células Solares de Perovskita com Camadas
Transportadoras de Elétrons à base de Óxido de
Nióbio e Anodização de Titânio em Meios Contendo
 Li^+

JHON ALEXANDER PEÑAFIEL CASTRO

Defesa de Doutorado

Orientador: Professor Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

Julho 02 de 2018

Agradecimentos

Ao meu orientador prof. Dr. Luís Frederico Dick pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa e aos seus ensinamentos.

Aos colegas do Eletrocorr/UFRGS, em geral, e em especial ao professor Gerard Knörnschild, pelas excelentes discussões científicas.

Aos meus colegas de sala, Sara Manhabosco, Daniel Gerchman, Andressa Maus e Renato de Castro pela colaboração, ajuda permanente e sua amizade.

Aos meus colegas no LNES/UNICAMP, especialmente para a profa. Ana Flávia e para o Rodrigo Szostak.

Aos meus colegas Bianca, Leonardo, Henrique, Coti, pela constante colaboração e sua amizade.

Ao professor Phillipe Allongue, pelas excelentes críticas ao trabalho e pela discussão científica.

À boa disposição do pessoal do laboratório de implantação iônica, em especial ao professor Rogério Maltez e o seu estudante Bruno Hahn.

À minha família, pelo constante apoio na minha formação.

À CAPES, pela apoio da bolsa de doutorado.

Resumo

O preocupante cenário energético atual protagonizado pelas fontes de combustíveis fósseis justifica todas as iniciativas para o desenvolvimento de materiais e processos que possam transformar os recursos renováveis em energia útil. Hoje em dia, as células solares de perovskita (PSCs) estão atraindo muita atenção da comunidade científica. Estes semicondutores híbridos (orgânico-inorgânicos) podem ser processados a partir de soluções químicas e apresentar propriedades ópticas e eletrônicas comparáveis com as dos semicondutores de alta cristalinidade, como o GaAs. Essas vantagens colocam as PSCs no topo dos tópicos mais investigados no campo fotovoltaico. Geralmente, as camadas transportadoras de elétrons (ETL) nestas células solares compreendem um óxido metálico de largo band gap, cujo modelo típico e amplamente usado é o óxido de titânio TiO_2 . Nesta pesquisa são apresentados resultados dos estudos da inclusão em PSCs de novas camadas ETLs baseadas em óxido de nióbio (Nb_2O_5). As camadas de Nb_2O_5 foram obtidas por meio da deposição por sputtering de filmes finos de nióbio sobre vidros condutores e subsequente oxidação térmica (OT). Uma eficiência de conversão de potência (PCE) máxima de 2,8 % em estado estacionário foi obtida usando Nb_2O_5 resultado da OT de um filme de Nb de 90 nm. Este resultado se deve às propriedades intrínsecas da perovskita e a um equilíbrio adequado entre a cobertura superficial e a extração de carga do filme de Nb_2O_5 . Os estudos de espectroscopia de impedância (IS) obtidos suportam e estendem a validade do modelo de circuito equivalente de Bisquert, onde processos dinâmicos em altas frequências descrevem o transporte de carga na perovskita e na ETL e transferência de carga nessa interface. Também são apresentados os estudos da incorporação direta de cátions alcalinos em camadas compactas de TiO_2 formadas por anodização em eletrólito aquoso baseado em ácido fosfórico contendo perclorato de lítio. As medidas usando a técnica de Análise por Detecção de Recuo Elástico (ERDA) mostram que acontece incorporação de íons de lítio durante a anodização, enquanto que os transientes da voltagem de célula permitem evidenciar as diferentes propriedades eletrônicas das camadas de TiO_2 dopadas com Li. Como parte final desta pesquisa é proposto e discutido um mecanismo da incorporação *in situ* do Li durante a obtenção das camadas de TiO_2 anódico.

Sumário

1. Introdução	9
1.1. Células solares	10
1.2. Células Solares Sensibilizadas por Corante	12
1.3. Células Solares de Perovskita Híbrida	15
1.3.1. Visão geral	15
1.3.2. Configurações e arquiteturas	16
1.3.3. Síntese da Perovskita Híbrida	17
1.3.4. Propriedades relevantes	19
1.3.5. Características não usuais de transporte de carga	21
1.3.6. Mecanismo de funcionamento	27
1.4. Óxidos Semicondutores como Transportadores de Carga Elétrica em PSCs	30
1.5. Oxidação térmica para a obtenção de ETLs	31
1.5.1. Filmes de Pentóxido de Nióbio Nb_2O_5	32
1.6. Anodização eletroquímica para obtenção de ETLs	33
1.6.1. Generalidades	33
1.6.2. Filmes de TiO_2	35
1.6.3. Aplicação de TiO_2 anódico em PSCs	36
1.6.4. Filmes de TiO_2 dopados	37
2. Objetivos	41
3. Métodos Experimentais	43
3.1. Materiais	43
3.1.1. Vidro Condutor	43
3.1.2. Materiais Transportadores de Elétrons	43
3.1.3. Material Absorvedor de Luz (Perovskita híbrida)	44
3.1.4. Material condutor de buracos (HTM)	45
3.1.5. Contatos elétricos:	45
3.1.6. Titânio Metálico e TiO_2 anódico	47
3.2. Técnicas de Caracterização	47
3.2.1. Filmes e PSCs	47
3.2.2. TiO_2 Anódico	49
4. Resultados e Discussão: Parte I	57
4.1. Células de Perovskita Planares com Camadas de Nb_2O_5 como Transportadoras de Elétrons	57

5. Resultados e Discussão: Parte II	73
5.1. Anodização de Ti em eletrólitos contendo íons de lítio	73
5.1.1. Transientes de voltagem de célula V_{cel} vs t	73
5.1.2. Análise Mott-Schottky	76
5.1.3. ERDA	79
6. Conclusões	85
Referências	86

Lista de figuras

- 1.1. Lei de Moore no campo fotovoltaico. O gráfico apresenta a capacidade fotovoltaica instalada (TW) no mundo em função do tempo. A linha pontilhada vermelha é um ajuste linear dos dados que representa uma duplicação da capacidade global a cada 2,45 anos desde 1975. 11
- 1.2. a. Representação esquemática de uma célula solar sensibilizada por corante. b. Esquema representativo do mecanismo de operação de uma DSSC. Além dos passos descritos no texto, são apresentados os mecanismos de recombinação do TiO_2 com o eletrólito e com o corante, e os sobrepotenciais requeridos para a injeção do elétron no TiO_2 e a regeneração do corante oxidado. 13
- 1.3. Estrutura cristalina geral das perovskitas ABX_3 15
- 1.4. Diagrama representativo da configuração e arquitetura na tecnologia das PSCs. Na configuração regular o caminho percorrido pelos elétrons é em sentido contrario ao da luz, esquemas **a** – **c**. Na configuração invertida esse caminho percorrido é na mesma direção, esquema **d**. Em termos da arquitetura mesoporosa, em **a** é representada uma DSSC onde o corante sensibilizador é a perovskita e em **b** quando há formação de uma camada *capping* de perovskita, dando origem à PSC mesoporosa. **c** e **d** apresentam as arquiteturas planares. 17
- 1.5. **a**. Diagrama de orbitais ligantes (σ) e antiligantes (σ^*) em MAPbI_3 que mostra as bandas de energia relativas aos orbitais atômicos isolados p e s do I e o Pb. **b**. Esquema representativo da estrutura de bandas de energia de MAPbI_3 . As setas coloridas apontando para cima indicam as transições eletrônicas permitidas. A banda de condução CB inferior (CB1) é a banda spin-orbita (SO), enquanto a CB superior (CB2) é composta dos estados relacionados ao elétron pesado HE e o elétron leve LE. Setas azuis pontilhadas representam transições permitidas por dipolo $\text{VB2} \rightarrow \text{CB1}$ e $\text{VB1} \rightarrow \text{CB2}$ no ponto *R*. **c**. Representação do espectro de absorção mostrando um contínuo de transições eletrônicas entre os vales *R* e *M* levando a uma forte absorção através da região visível. . . 20
- 1.6. Curvas J-V de uma PSC regular/planar medida em varredura direta (0 V \rightarrow 1,1 V) representada em vermelho, e medida em varredura inversa (1,1 V \rightarrow 0 V) em preto usando uma velocidade de varredura de 20 mV/s. A tabela inserida mostra os parâmetros de desempenho de células onde V_{oc} , J_{sc} , FF e η representam a voltagem de circuito aberto, densidade de corrente de curto circuito, fator de preenchimento e PCE, respetivamente. 23

1.7.	a. Representação da curva de densidade de fotocorrente transitória com o potencial aplicado tipo escada ($\Delta V = 0,05$ V). Curva em vermelho medida em varredura direta e em verde medida em inversa. Pontos azuis e laranjas representam a medida com $\Delta t = 0,1$ e $0,05$ s respectivamente e as curvas correspondentes em azul e laranja representam a resposta J-V para as velocidades de varredura de $0,5$ V / s e 1 V / s , respectivamente. b. Ilustração esquemática da fotocorrente como resposta à voltagem tipo escada variada em tempos Δt . A fotocorrente pode ser representada por uma componente em estado estacionário J_0 e uma de estado não estacionário J_n	24
1.8.	a. Representação de uma PSC em configuração lateral. b. Resposta JV de uma PSCs em configuração lateral, antes e depois do processo de <i>poling</i> . c e d representação dos diagramas de bandas da perovskita antes e depois do <i>poling</i> , respectivamente. No último é representada a formação de uma estrutura tipo $p - i - n$ devido à acumulação de íons (ou vacâncias, representadas por V) carregados positivamente na direita da figura induzindo a formação de elétrons de condução para compensação de carga e assim um extremo tipo n . De igual forma, a acumulação de íons (ou vacâncias, representadas por V') negativos na esquerda induz a compensação por buracos, e assim um extremo tipo p	26
1.9.	Diagrama de bandas de energia dos materiais semicondutores TiO_2 / $MAPbI_3$ / Spiro referentes ao nível de vácuo: (a) antes e (b) após junção	29
1.10.	Diagrama esquemático representando os processos que envolvem transporte e reação para a formação do óxido térmico.	31
1.11.	Diagrama representativo dos tipos de camadas de óxido obtidas por anodização eletroquímica e a resposta de corrente para condições de crescimento potencioestáticas.	34
1.12.	Esquema das variáveis elétricas em anodização sob condições galvanostáticas. A corrente I constante aplicada em um $t = 0$ produz uma voltagem V transitória que aumenta com o tempo em função do volume molar e da condutividade elétrica do óxido.	35
3.1.	Diagrama do vidro condutor e imagem de MEV-FEG para indicar a rugosidade superficial do FTO	44
3.2.	Esquema geral representando a formação do Nb_2O_5 através da oxidação térmica dos filmes de Nb depositados sobre o sistema vidro/FTO	45
3.3.	Esquema geral dos passos de construção das PSCs com ETL a base de Nb_2O_5 (ver Tabela 3.1, para a descrição de cada etapa/passos)	46
3.4.	Curva J-V representativa de uma células solar no escuro e iluminada. A curva em verde representa a potência por unidade de área fornecida pelo dispositivo.	48
3.5.	Diagrama de bandas de um semiconductor tipo n a antes e b depois da junção semiconductor-solução	51
3.6.	Esquema representativo da geometria utilizada na configuração experimental de ERDA.	54

4.1.	(A) DRX de baixo ângulo do filme de Nb_2O_5 resultante da oxidação térmica do filme de Nb com uma espessura de 70 nm. (B) DRX do filme de perovskita MAPbI_3 depositado sobre o substrato de FTO.	58
4.2.	Resultados das medidas das propriedades óticas dos filmes. (A) Espectros de transmissão ótica dos ETLs sobre o substrato de FTO. Fotos inseridas: filme de Nb metálico com espessura de 90 nm (esquerda) e Nb_2O_5 após oxidação (direita) sobre FTO. (B) extinção total de luz para vidro/FTO, FTO/ Nb_2O_5 e FTO/ Nb_2O_5 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Fotografia do FTO/ Nb_2O_5 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	58
4.3.	Imagens de MEV de vista superior: (A) FTO, (B) - (E) filmes correspondentes a Nb_2O_5 após oxidação térmica de películas de Nb com espessuras de 50, 70, 90 e 110 nm, respectivamente. (F) Perovskita MAPbI_3 crescida sobre um filme de Nb_2O_5	60
4.4.	(A) Curvas J-V, varredura linear direta (0 V \rightarrow 1,1 V) e inversa (1,1 V \rightarrow 0 V) correspondem às linhas pontilhada e sólida, respectivamente. (B) PCE em função do tempo para células solares na voltagem de máxima potência (ver Figura 3.4). (C) Dependência da PCE com a espessura do filme Nb.	61
4.5.	(A) Resposta J-t com passo no sentido de potenciais crescentes (varredura direta) e (B) decrescentes (em inversa). O valor do passo e tempo foi 50 mV e 10 s, respectivamente. (C) Fotocorrente de estado não estacionário (J_n) a partir da varredura direta e (D) inversa.	63
4.6.	Ilustração esquemática dos níveis de energia relativos dos materiais TiO_2 , Nb_2O_5 e perovskita. $\Delta E_2 > \Delta E_1$, onde ΔE_1 é a diferença de energia entre a banda de condução de TiO_2 e perovskita, e ΔE_2 é a diferença entre a de Nb_2O_5 e a perovskita	65
4.7.	Exemplo da resposta de impedância das PSCs (e do ajuste) medido a 1 sol e condições de circuito aberto para a amostra correspondente a Nb de 110 nm. Os pontos e a linha correspondem aos dados experimentais e ao ajuste, respectivamente. (B) Modelo de circuito equivalente usado para ajustar os dados de IS.	65
4.8.	Gráficos do espectro de impedância obtidos sob iluminação (1 sol) e para diferentes voltagens de células (0 V, 0,3 V, 0,85 V e V_{oc}) para PSCs contendo Nb_2O_5 obtidos de filmes de Nb com espessura de 50 nm (A), 70 nm (B), 90 nm (C) e 110 nm (D).	67
4.9.	Gráfico de impedância complexa para PSCs medidas a 1 sol de intensidade de luz em condições de curto-circuito para diferentes espessuras de Nb_2O_5	68
4.10.	Capacitância (parte real) em função da frequência para PSC com Nb_2O_5 obtido a partir de Nb 90 nm, medida a 1 sol em diferentes voltagens de polarização	70
5.1.	Transiente de voltagem de célula para a anodização galvanostática (6,3 mA/cm^2) de Ti em 1M de H_3PO_4 , e diferentes concentrações de LiClO_4	74
5.2.	Transientes de voltagem de célula para a anodização galvanostática (6,3 mA/cm^2) de Ti em H_3PO_4 1 M, e diferentes concentrações de LiNO_3	75

5.3.	Transientes de voltagem de célula para a anodização galvanostática (6,3 mA/cm ²) de Ti em H ₃ PO ₄ 1 M, e quantidades de 0,1 M e 1 M de KClO ₄ .	75
5.4.	Diagramas de Bode (magnitude e ângulo de fase) dos espectros de impedância medidos em uma amostra compacta de TiO ₂ anódico em diferentes potenciais de polarização.	76
5.5.	Capacitância de eletrodo vs frequência em diferentes potenciais para a amostra de TiO ₂ anódico.	77
5.6.	Gráficos de Mott-Schottky para camadas de TiO ₂ anódico obtido em H ₃ PO ₄ 1 M e diferentes concentrações de LiClO ₄ . Dados obtidos em uma frequência de 1 Hz, em configuração de 3 eletrodos, com Pt como contraeletrodo e Ag/AgCl (KCl 1 M) como referência, eletrólito de Na ₂ SO ₄ 0,2 M e varredura de potencial na direção de 0,5 V para -0,5 V.	78
5.7.	Espectros ERDA obtidos para o recuo de H e Li das amostras anodizadas na presença de diferentes concentrações de perclorato de Li indicadas na figura.	80
5.8.	Perfil em profundidade de hidrogênio calculado a partir de ERDA de TiO ₂ anódico crescido em H ₃ PO ₄ 1 M + 0,5 M LiClO ₄ . A camada superficial (≈ 100 nm) com menor concentração de H corresponde ao óxido anódico. A Fig. 5.9 da medição de RBS mostra que a camada de TiO ₂ tem aproximadamente essa espessura	80
5.9.	Espectro RBS realizado utilizando um feixe iônico de 1,2 MeV de He ²⁺ . Junto com o espectro RBS medido, a linha vermelha apresenta uma simulação RBS realizada pelo código RUMP. A simulação foi obtida usando como entrada o modelo de amostra mostrado no inserto da figura. O modelo proposto se ajusta bem ao espectro experimental de RBS, o que significa que a espessura e a composição média da camada anodizada são 97 nm e Ti _{0,86} O _{2,3} H _{0,72} , respectivamente.	81
5.10.	Perfil de profundidade de Li nas diferentes amostras anodizadas em diferentes condições, como indicado na legenda. O inserto corresponde a uma magnificação para ver em detalhe os baixos teores de Li das amostras anodizadas com adições de perclorato de Li.	82
5.11.	Representação esquemática das etapas elementares envolvidas durante o crescimento anódico do óxido e da distribuição de voltagem correspondente na interface: Etapa (1) - dissociação heterolítica de uma molécula de água; Etapa (2) - migração para fora dos cátions Ti ⁴⁺ ; Etapa (3) - incorporação de O ²⁻ e OH ⁻ assistida por campo elétrico; Etapa (4) - geração e migração de vacâncias de Ti, V ^{'''} _{Ti} ; e Etapa (5) - adsorção de Li ⁺ (5a) e difusão interna de Li (5b) com uma vacância de Ti, V ^{'''} _{Ti} . . .	83

Lista de tabelas

3.1. Explicação dos passos no esquema (da Figura 3.3) para a obtenção das PSCs com camadas Nb_2O_5 como ETL	46
4.1. Parâmetros externos de desempenho das células solares. Valores medidos em varredura direta D e inversa I , med. indica o valor médio. FF indica o fator de preenchimento (do Inglês, fill factor)	59
4.2. Valores dos elementos de circuito equivalente obtidos após ajustes do circuito elétrico equivalente mostrado na Fig. 4.7B para todos os dados experimentais.	68

Lista de abreviaturas

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 = \text{MAPbI}_3$	Perovskita Híbrida
CB	Banda de Condução
CBM	Mínimo da Banda de Condução
CdTe	Telureto de Cádmio
CIGS	Liga Cobre, Índio, Gálio e Selênio
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSSC	Célula Solar Sensibilizada por Corante
EBIC	Eletron Beam-Induced Current
ETL	Camada Transportadora de Elétrons
$\text{FA}=\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$	Formamidínio
FAI	Iodeto de Formamidínio
FTO	Óxido de Estanho dopado com Flúor
GBL	Gama-butirolactona
HTL	Camada Transportadora de Buracos
IMA	Iodeto de metilamina
$\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	Metilamônio
PCE	Eficiência de Conversão de Potência
PSC	Célula Solar de Perovskita
VB	Banda de Valência
VBM	Máximo da Banda de Valência

Capítulo 1

Introdução

É conhecido que um dos maiores desafios que a humanidade enfrentará neste século é a crise energética. O estilo de vida moderno é altamente dependente da utilização de energia e a tendência para o futuro é que esta dependência aumente. Mais de 85 % da energia que a humanidade utiliza provém de combustíveis fósseis [1], uma fonte não renovável e que além do contraste entre a oferta e a demanda cria enormes problemas. Estes podem ser desde ambientais como o aquecimento global, destruição da biodiversidade, poluição do ar e até sociais, relacionados com políticas internacionais em termos das reservas e o uso dos diferentes recursos energéticos.

Atualmente o consumo mundial de energia é da ordem de 16 TW (medido como velocidade média de consumo por ano), e se espera que dobre até o final do século, principalmente devido ao consumismo excessivo, a industrialização e ao crescimento populacional [2, 3, 4].

Desta maneira, os recursos energéticos têm sido e serão um dos problemas de maior relevância nos diferentes campos da ciência e tecnologia. O maior problema está na obtenção de novas fontes de energia baratas, renováveis, eficientes e que sejam viáveis em escala mundial [5]. Existe uma urgente necessidade de reduzir a dependência de fontes de energia fósseis. Por isso, tem-se intensificado a busca por fontes alternativas de energia limpas e renováveis, como a eólica, de biomassa e a solar [6, 1, 7].

Dentro do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão ELETROCORR/UFRGS, estudam-se e desenvolvem-se materiais para o armazenamento e a conversão de energia. Este trabalho trata sobre a fabricação e caracterização de células solares de perovskita PSC (do inglês *Perovskite Solar Cells*), utilizando camadas compactas de óxido de titânio (TiO_2) e de óxido de nióbio (Nb_2O_5) como transportadoras de elétrons na arquitetura de PSC planar. Além disso, este trabalho relata os principais resultados e implicações da incorporação de cátions Li^+ durante o processo de anodização do titânio.

Este documento aparece dividido em seis capítulos. O capítulo primeiro apresenta em forma de introdução a motivação da pesquisa referente ao desenvolvimento de materiais úteis para a conversão fotovoltaica, em particular camadas de Nb_2O_5 como ETLs para PSCs. São introduzidos conceitos técnicos relacionados às células solares, a perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, a oxidação térmica e finalmente a anodização eletroquímica para a obtenção de TiO_2 com incorporação simultânea de cátions Li como possível dopante. O capítulo segundo descreve os objetivos da pesquisa desenvolvida durante este trabalho. A metodologia experimental será apresentada no capítulo terceiro. Os capítulos quarto

e quinto estão dedicados a apresentar os resultados relacionados com as PSCs que usam Nb_2O_5 como ETL (caraterizações morfológicas, óticas e elétricas) e o crescimento de TiO_2 por anodização em diferentes banhos eletrólito a base de sais de Li. Por fim, o último capítulo trata as principais conclusões dos estudos aqui desenvolvidos e os trabalhos futuros que se podem suportar a partir das evidências relevantes da presente pesquisa.

1.1. Células solares

Continuamente o sol abastece o planeta com uma energia da ordem de $1,2 \times 10^5$ TW [8], quantidade superior às outras fontes de energia, renováveis e não renováveis. Uma das soluções mais utilizadas para aproveitar a energia solar é o dispositivo conhecido como célula solar, que converte diretamente energia luminosa à energia elétrica. Em termos gerais, nestes dispositivos são utilizados materiais semicondutores (tipicamente silício) dopados intencionalmente para a obtenção de uma estrutura de junção p-n, que permite a criação de um campo elétrico interno. A radiação solar cria pares elétron-buraco no material, que são separados pelo campo elétrico, permitindo que sejam convertidos em fotocorrente.

Referente à importância das células fotovoltaicas e fazendo uma adequada analogia, no ano de 1965 o presidente da Intel, Gordon E. Moore, fez uma previsão, na qual o número de transistores dos chips teria um aumento de 100% no mesmo espaço físico, pelo mesmo custo e num período de 18 meses. Essa previsão se tornou realidade e acabou ganhando o nome de Lei de Moore. A Lei de Moore tem sido amplamente utilizada na indústria dos materiais semicondutores para orientar o planejamento a longo prazo e estabelecer metas tecnológicas para pesquisa e desenvolvimento. É possível falar de uma lei de Moore no campo fotovoltaico, como mostram os resultados relacionados com a capacidade fotovoltaica global das células solares. Entre os anos de 1975 e 2010, essa capacidade tem dobrado a cada 2,5 anos, como mostrado na Figura 1.1 [9]. É importante salientar que a energia produzida destes painéis solares instalados passou a marca de 100 GW em 2012.

Na busca de um melhor desempenho das células solares, é necessária a síntese de materiais cristalinos de alta qualidade, que diminuam perdas de recombinação de portadores de carga, principalmente nos defeitos estruturais e impurezas. Os processos envolvidos na obtenção desses materiais têm elevado seu custo (devido principalmente à pureza, qualidade cristalina necessária dos materiais e a tecnologia sofisticada para o processamento deles na fabricação das células, por exemplo: alta temperatura, vácuo etc.), tornando a energia elétrica produzida a partir das células solares uma alternativa que dificilmente poderá competir com a eletricidade gerada usando fontes de combustíveis fósseis. Por esta razão, na produção de eletricidade a partir de energia solar é necessário desenvolver células solares com alta eficiência, estáveis (em termos de durabilidade e funcionamento), com materiais abundantes e disponíveis para uma produção em grande escala e com baixo custo [1, 5].

Em termos dos materiais usados, perto de 90% das células comerciais no mundo utilizam o silício como elemento ativo [10], e o restante é composto de materiais semicondutores inorgânicos do grupo III-V como o arseneto de gálio (GaAs), ligas de

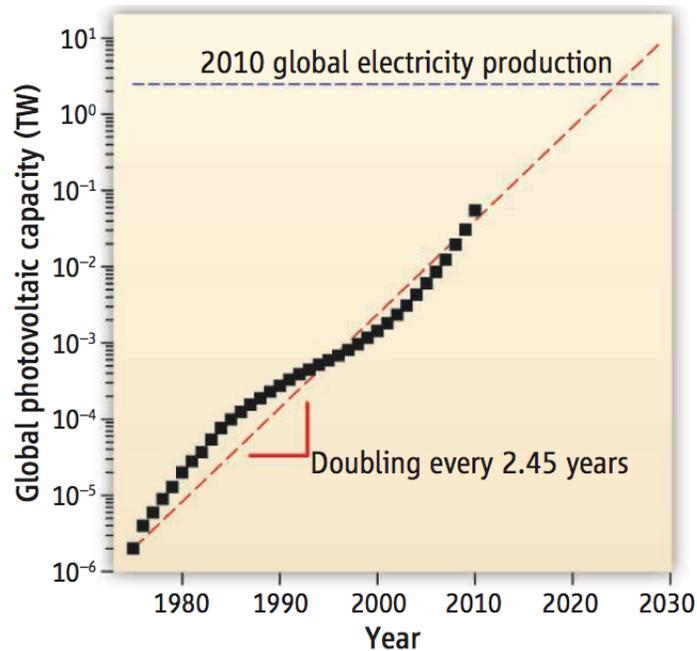


Figura 1.1: Lei de Moore no campo fotovoltaico. O gráfico apresenta a capacidade fotovoltaica instalada (TW) no mundo em função do tempo. A linha pontilhada vermelha é um ajuste linear dos dados que representa uma duplicação da capacidade global a cada 2,45 anos desde 1975.

calcogenetos como telureto de cádmio (CdTe), ou de cobre, índio, gálio e selênio (CIGS), e em menor quantidade alguns semicondutores orgânicos [11].

É de grande importância o processo de separar as cargas fotogeradas, e a solução típica é através de interfaces. Por isso as células solares se baseiam na formação de junções que dão origem a diversas arquiteturas e à classificação dos dispositivos fotovoltaicos. Atualmente há uma grande variedade de tecnologias fotovoltaicas. A primeira forma de classificá-las é em termos do material ativo (o que absorve a luz), dando origem às famílias antes mencionadas. Outra abordagem de categorização das células solares, e que é amplamente usada na literatura, consiste nas conhecidas gerações fotovoltaicas, descritas a seguir.

Primeira geração: Esta tecnologia se baseia na utilização de materiais semicondutores volumosos e de elevada pureza, como por exemplo o silício cristalino. Os materiais usados nesta tecnologia apresentam uma quantidade muito pequena de defeitos estruturais, e em consequência os dispositivos apresentam alta eficiência. No entanto, como mencionado, materiais de alta qualidade requerem processos de produção mais caros, que em geral resultam em elevados custos das células solares por área.

Segunda geração: Diferentemente da primeira geração, esta tecnologia se baseia em células solares de filmes finos, com menor consumo de material na produção, e portanto, dispositivos mais baratos. As células solares de segunda geração são fabricadas usando processos tecnológicos mais baratos e, como consequência, os materiais finais

apresentam uma maior quantidade de defeitos e os dispositivos tem menor eficiência. No entanto, apesar da eficiência dos dispositivos dessa geração ser menor, o preço de fabricação por unidade de potência produzida é consideravelmente menor. Como exemplos representativos se tem Si amorfo, Si nanocristalino, CdTe e CIGS.

Terceira geração: São tecnologias baseadas em conceitos que podem superar o limite de Shockley-Queisser de eficiência para células solares de um único band gap [8]. Esta geração cobre uma vasta gama de ideias inovadoras, que incluem células multicamada (em tandem), células solares de *quantum dots*, de *hot carrier*, células solares de band gap intermediário, camadas absorvedoras que apresentam múltipla geração excitônica e conversão espectral (que incluem materiais para produzir fótons de alta energia a partir de fótons de baixa energia e vice-versa).

Dentro desta tecnologia emergente estão as células solares orgânicas, híbridas e sensibilizadas com corantes (DSSC, *Dye Sensitized Solar Cell*). Com estas, teoricamente pode-se obter alta eficiência com baixo custo. As DSSC são as mais representativas deste grupo e em seu desenvolvimento diversos materiais e conceitos foram estudados. As PSCs, estudadas neste trabalho, se originaram a partir das DSSCs e DSSC de estados sólido (ssDSSC, *solid state DSSC*). Assim, algumas considerações importantes deste tipo de células solares serão tratadas a seguir.

1.2. Células Solares Sensibilizadas por Corante

A primeira célula solar sensibilizada por corante foi desenvolvida por Gratzel e O'Regan em 1991 [12]. A DSSC é construída pela interconexão de diferentes materiais. Na parte inferior, um ânodo transparente feito de dióxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2 : \text{F}$) depositado sobre um vidro (substrato conhecido como FTO por sua sigla em inglês *Fluoride – doped Tin Oxide*) é recoberto com um filme de TiO_2 em estrutura mesoporosa com uma alta área superficial. O filme de TiO_2 é sensibilizado com um corante baseado em um complexo de rutênio. Outro substrato de FTO é coberto com nanopartículas de platina (np-Pt), e colocado na forma de um “sanduíche”, e entre eles, um eletrólito é adicionado, como mostrado na Figura 1.2.a.

O mecanismo de funcionamento das DSSC implica uma interação delicada e complexa de conceitos termodinâmicos e cinéticos [12, 13]. Em resumo, como representado na Figura 1.2.b (Adaptada de [14]), o corante (ancorado à superfície do TiO_2) absorve fótons $h\nu$ que promovem elétrons ao estado excitado do corante. Estes elétrons se movem rapidamente para a banda de condução das nanopartículas de TiO_2 (processo conhecido como injeção), e difundem através das nanopartículas até o eletrodo transparente de FTO, onde são coletados no contato elétrico. Para fechar o circuito, os buracos deixados na molécula do corante (molécula oxidada) são regenerados pelo par iônico presente no eletrólito ($\text{I}^- / \text{I}_3^-$). Este, por fim, é regenerado pelos elétrons que chegam ao contra-eletrodo, na superfície da platina. Embora inicialmente a eficiência dessas células não fosse muito alta, a importância dessa arquitetura consiste na incorporação de conceitos físicos diferentes dos utilizados em células fotovoltaicas de silício convencionais e nas técnicas de produção mais simples, com materiais de baixo custo.

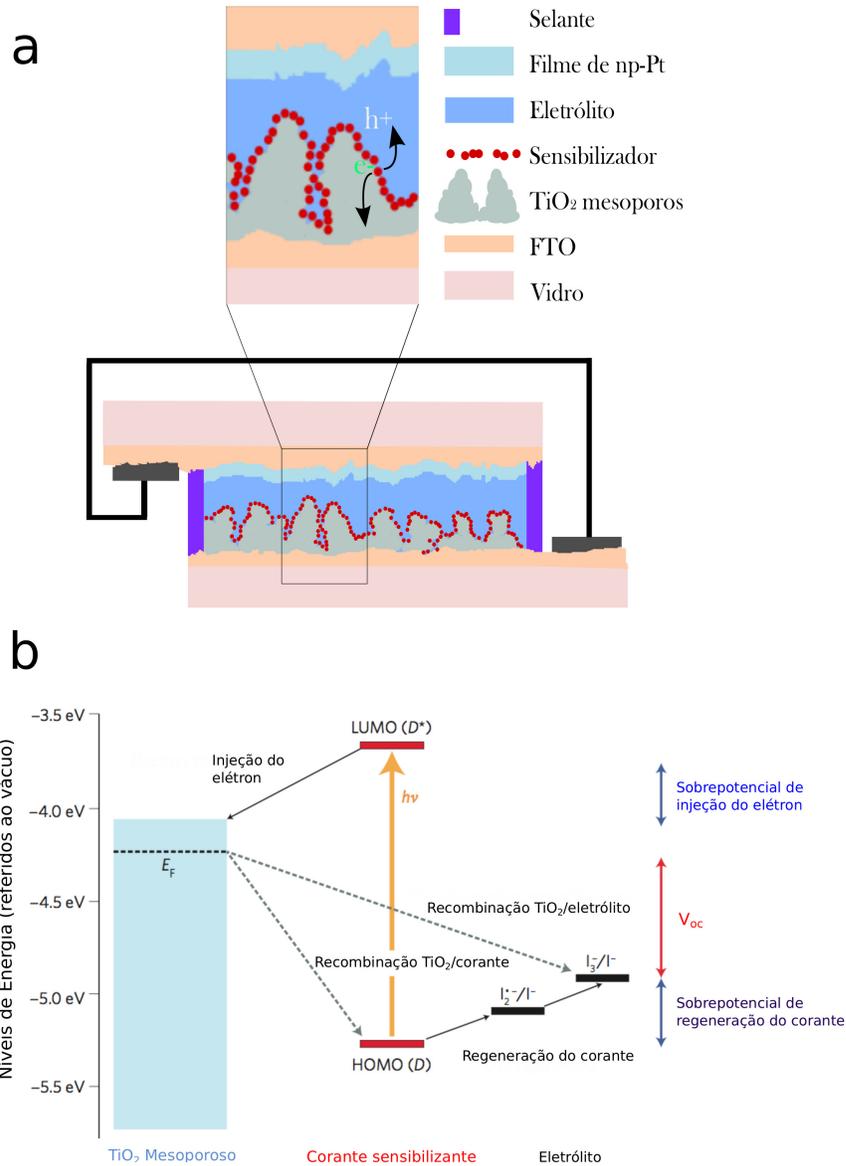


Figura 1.2: a. Representação esquemática de uma célula solar sensibilizada por corante. b. Esquema representativo do mecanismo de operação de uma DSSC. Além dos passos descritos no texto, são apresentados os mecanismos de recombinação do TiO₂ com o eletrólito e com o corante, e os sobrepotenciais requeridos para a injeção do elétron no TiO₂ e a regeneração do corante oxidado.

Em relação aos mecanismos, as células solares baseadas em silício utilizam homojunções (junções semicondutoras com materiais iguais, mas de diferente dopagem) para a criação de campos elétricos nas interfaces, e assim os processos de absorção da luz e de separação da carga elétrica ocorrem na fase sólida. O paradigma nas DSSC consistiu em separar essas funções e, assim, usar diferentes fases na absorção da luz e no transporte da carga.

A possibilidade de combinar diferentes materiais que absorvam luz, transportem carga elétrica, eletrólitos e de entender como todos eles interagem da melhor forma levou ao desenvolvimento e otimização das arquiteturas DSSC, alcançando-se eficiência de conversão maiores que 13% na escala de laboratório e aproximadamente 10% em módulos [15, 16, 17, 18].

Foram muitos os esforços realizados para alcançar tais eficiências, desde a utilização de sensibilizadores orgânicos (baseados em complexos de rutênio), semicondutores inorgânicos, pontos quânticos, absorvedores extremamente finos (*ETA Extremely Thin Absorber*), materiais híbridos, eletrólitos com par redox à base de iodo, líquidos iônicos e condutores de buracos de estado sólido, orgânicos e inorgânicos. Como condutores de elétrons, são normalmente utilizados eletrodos baseados em óxidos semicondutores como TiO_2 , ZnO , SnO_2 e Nb_2O_5 principalmente na forma de camadas mesoporosas, e estruturas unidimensionais como nanofios e nanotubos [19].

Os maiores problemas relacionados com as DSSC, os quais limitam a sua implementação, estão relacionados com o eletrólito, devido à ação corrosiva do par redox iodeto e a evaporação do solvente empregado no eletrólito. Por outro lado, os selantes das DSSC devem garantir a não permeabilidade ao eletrólito e uma grande estabilidade à natureza corrosiva dos íons iodeto. Este último problema torna o processo de vedação das DSSC uma etapa muito mais difícil em comparação com as células convencionais baseadas em silício. Além dos problemas anteriores, a ação corrosiva do eletrólito impede a aplicação a longo prazo de contatos elétricos tradicionais baseados em grades de prata ou ouro. Soluções para substituição do eletrólito que reduzam a evaporação incluem géis poliméricos condutores iônicos [20, 21] e líquidos iônicos [22, 23]. Substituições completas dos sistemas baseados em eletrólitos líquidos foram relatadas por meio do uso de condutores de buracos de estado sólido a base de materiais orgânicos [24, 25, 26] e inorgânicos [27, 28].

O problema da estabilidade das DSSCs foi em parte solucionado com as ssDSSC, porém as primeiras células solares tiveram eficiência baixa, 1,8% usando um simulador solar com uma intensidade de 1/10 do AM1.5 (ver seção 3.2) [25]. Os principais processos responsáveis pela baixa eficiência foram a recombinação de carga nas interfaces do corante e sua baixa mobilidade nos semicondutores orgânicos, comparada ao estado líquido. Depois de anos de pesquisa e de trabalho conjunto de diversos grupos no mundo, em 2011 foi possível atingir valores de eficiência maiores que 7% para sistemas de estado sólido utilizando como condutor de buracos a molécula orgânica spiro-MeOTAD dopada [26]. Naquela época um material híbrido de estrutura do tipo perovskita, com excelentes propriedades fotovoltaicas, fazia suas primeiras incursões no campo das células solares sensibilizadas [29, 30].

1.3. Células Solares de Perovskita Híbrida

1.3.1. Visão geral

O termo perovskita provém do mineral titanato de cálcio CaTiO_3 ; outros materiais que apresentam estrutura cristalina análoga à deste material recebem a mesma denominação. A fórmula química geral para compostos puros tipo perovskita é ABX_3 , onde X é um ânion que interliga os cátions de raios diferentes, A e B (as restrições de tamanho ditam se a perovskita cúbica ideal pode se formar, de acordo com o fator de tolerância de Goldschmidt [31, 32]). As perovskitas formam arranjos de octaedros BX_6 onde B está no centro coordenado por seis átomos X, como aparece na Figura 1.3. Estes octaedros se estendem em uma rede em três dimensões conectando todos os vértices.

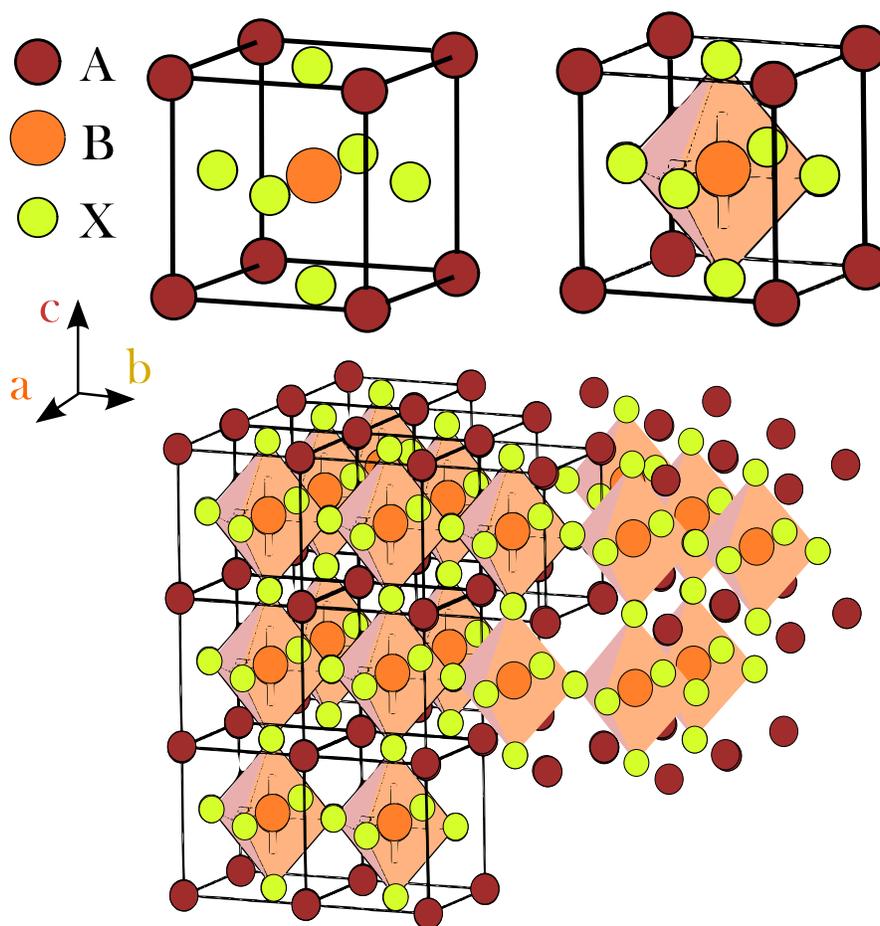


Figura 1.3: Estrutura cristalina geral das perovskitas ABX_3

Não é usual que materiais semicondutores fotovoltaicos processados a partir de soluções químicas tenham excelentes propriedades optoeletrônicas, mas aparentemente as perovskitas híbridas (com A = metilamônio MA, CH_3NH_3^+ , ou formamidínio FA, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ [33, 34, 35], B = Pb ou Sn [36, 37], e X = halogênio Cl, Br, I ou uma com-

biniação deles [38, 39, 40]) são uma exceção. Estes semicondutores absorvem luz na região visível e possuem excelentes propriedades óticas e eletrônicas (intensa absorção do espectro visível e um considerável tempo de vida dos portadores de carga) [31]. Por exemplo, sabe-se que o comprimento de difusão de portadores de carga são de duas a três ordens de grandeza maiores que em materiais orgânicos [41, 42].

Este tipo de materiais híbridos têm sido investigados no campo das células fotovoltaicas desde o ano de 2009, com uma eficiência de 3,81 % [29], e desde então tem evoluído constantemente. Embora o primeiro dispositivo de estado sólido foi relatado apenas em 2012 com uma eficiência de 9,7 % e considerável estabilidade, o desenvolvimento deste tipo de células tem sido tão impressionante que atualmente são publicadas eficiências certificadas de 22,1 % [43].

Como os outros tipos de células solares processados a partir de soluções (células orgânicas, DSSCs e *quantum dots* coloidais), as baseadas em perovskitas organometálicas também mantém a vantagem fundamental da arquitetura DSSC: o baixo custo, acoplado com a sua composição de elementos abundantes e disponíveis. Esses resultados em conjunto com as altas eficiências recentemente relatadas, contribuíram para que a perovskita se tornasse um dos materiais com maior atenção da comunidade fotovoltaica nos últimos anos [44, 45, 46, 47, 48, 49]. As propriedades semicondutoras únicas e cada vez mais promissoras das perovskitas organometálicas têm trazido esses materiais à vanguarda da pesquisa no campo fotovoltaico, e por isso, eles estão entre os mais estudados pela comunidade científica.

Mesmo com uma grande quantidade de trabalhos dedicados a entender as propriedades e mecanismos da perovskita nos dispositivos fotovoltaicos, no estado da arte há uma série de questões abertas relacionadas principalmente com a síntese do material, a resposta fotovoltaica (referente ao fenômeno de histerese) e a estabilidade [50, 51]. Apesar desses problemas serem característicos dos dispositivos baseados na perovskita, é conhecido que não são só devido ao material ativo, mas também às interfaces com os materiais transportadores de carga (MTC). Devido a isso, é de grande importância estudar o funcionamento das PSCs com diferentes materiais transportadores de carga.

1.3.2. Configurações e arquiteturas

Como mencionado, a origem das PSCs se deu a partir das DSSCs quando Kojima et al. empregaram o material perovskita como corante sensibilizador [29]. Otimizando parâmetros de síntese, o grupo de Park com a mesma configuração obteve uma eficiência de 6,54 % [30], mas persistiu o problema de instabilidade, devido principalmente ao caráter solúvel da perovskita em presença de meios líquidos. Com o objetivo de minimizar esse problema, em 2012 o grupo de Snaith [39] e em pesquisa conjunta dos grupos de Gratzel e Park [40], demonstraram que usando a macromolécula spiro-MeOTAD como transportador de buracos (HTL, *Hole Transporting Layer*) a eficiência e o tempo de funcionamento das PSCs melhorou consideravelmente. Com o anterior trabalho do grupo de Snaith [39] e os resultados de Etgar et al. [52], foi demonstrado o caráter ambipolar da perovskita híbrida. Este material além de absorver intensamente na região visível, também transporta de forma eficiente tanto os elétrons quanto os buracos. Em 2013, de novo o grupo de Snaith forneceu resultados de extrema importância na área. Eles demonstraram que PSCs sem a presença de camadas mesoporosas de TiO₂ podiam ainda

proporcionar um alto desempenho, com eficiência aproximada de 15% [45]. Esses resultados deram origem ao termo "PSCs em arquitetura planar", que diferentemente das PSCs mesoporosas são depositadas sobre camadas baseadas em filmes finos, compactos e planos.

O progresso no desempenho da tecnologia fotovoltaica baseada em perovskitas foi um reflexo de avanços nos métodos de síntese [47, 45, 48, 53, 54] como também de progressos estruturais referentes à configuração e à arquitetura [55]. Nessas últimas distinções no campo, as PSCs podem ser preparadas na configuração normal (ou regular) e na configuração invertida. Nas primeiras, a deposição das camadas se dá na seguinte ordem: FTO→ETL→Perovskita→HTL¹. Nesta configuração o caminho do elétron foto-gerado é contrário ao da luz. Alguns autores chamam esta configuração de $n-i-p$, onde a perovskita é um semiconductor intrínseco e a luz entra pela camada tipo n (ou ETL) [56]. Por outro lado, na configuração invertida chamada de $p-i-n$ a luz entra pela camada tipo p (ou HTL). Um resumo da terminologia usada em PSCs relacionada com a disposição física das camadas constituintes é fornecida na Figura 1.4.

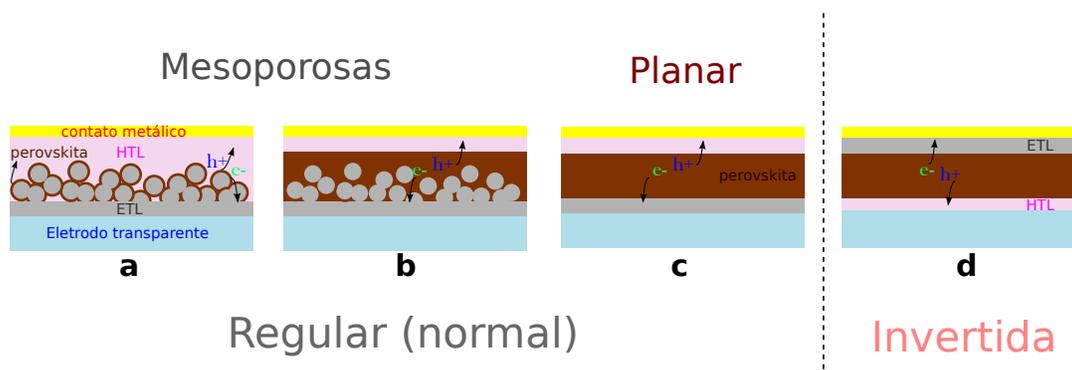


Figura 1.4: Diagrama representativo da configuração e arquitetura na tecnologia das PSCs. Na configuração regular o caminho percorrido pelos elétrons é em sentido contrário ao da luz, esquemas **a** – **c**. Na configuração invertida esse caminho percorrido é na mesma direção, esquema **d**. Em termos da arquitetura mesoporosa, em **a** é representada uma DSSC onde o corante sensibilizador é a perovskita e em **b** quando há formação de uma camada *capping* de perovskita, dando origem à PSC mesoporosa. **c** e **d** apresentam as arquiteturas planares.

1.3.3. Síntese da Perovskita Híbrida

Em geral, é possível dividir os métodos de deposição do material perovskita em duas categorias: deposição por uma etapa e por duas etapas. Esses métodos fornecem diversas estratégias de controle morfológico para as diferentes tecnologias de formação dos filmes de perovskitas.

O método de uma etapa envolve a deposição de uma solução precursora baseada em dois sais, um orgânico, composto de um haleto de metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), e um inorgânico de haleto de chumbo (PbI_2 , PbCl_2 ou PbBr_2) dissolvidos em um solvente polar,

¹ETL faz referência à camada transportadora de elétrons, do inglês *Electron Transporting Layer*.

onde os mais comunmente usados são a dimetilformamida (DMF), o dimetilsulfóxido (DMSO) ou a gama-butirolactona (GBL). Diferentes técnicas de deposição têm sido usadas como *spin-coating* [39] e *spray-coating* [57]. Durante o processo, os cristais de perovskita se formam e crescem pela ação simultânea da evaporação do solvente. Mas para uma melhor remoção de solventes e uma adequada cristalização é necessário um tratamento térmico a aproximadamente 100 °C por um tempo de várias dezenas de minutos até poucas horas. Como resultado final, as células solares obtidas por este método inicialmente atingiram valores de eficiência maiores que 10 % [39, 58], porém foi reconhecido que a precipitação não controlada da perovskita nos filmes finais produzia uma ampla variação de composição e morfologia levando a problemas de baixo desempenho e pouca reprodutibilidade. Por este método, a morfologia e por conseguinte os resultados fotovoltaicos são muito sensíveis a vários fatores que incluem concentração da solução, temperatura e tempo de tratamento térmico e tipo de solvente [59].

Com a ideia de superar essas dificuldades e garantir a formação de camadas densas, com maior tamanho de grãos de perovskita e adequada cobertura superficial dos filmes, o grupo de Seok desenvolveu a tecnologia de engenharia de solventes [48]. Nesta abordagem, um solvente misto dos sais orgânicos e inorgânicos em DMSO-GBL foi utilizado para a deposição inicial. Como passo adicional, um solvente que não dissolve a perovskita mas que é miscível na mistura DMSO-GBL (por exemplo tolueno, clorofórmio ou clorobenzeno) foi gotejado sobre o filme durante o processo de *spin-coating*. Quando o solvente adicional foi introduzido, uma fase intermediária de $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 - 2\text{DMSO}$ [60] foi formada, e que com o tratamento térmico se converteu em perovskita. O mecanismo de conversão de estado sólido previne a aglomeração dos cristais durante o crescimento, produzindo filmes extremamente planos e uniformes [61]. Utilizando este método, inicialmente foram relatadas eficiências de 16,2 % [48] e com algumas mudanças usando uma perovskita mista, Gratzel et al. atingiram valores maiores que 20 % [54, 62].

No método de duas etapas, chamado também método de deposição sequencial, inicialmente é depositado um filme de PbI_2 sobre o substrato (os solventes geralmente usados são DMF ou DMSO). Subsequentemente, o filme é colocado em contato com o sal orgânico. Finalmente por meio de tratamento térmico é possível obter uma cristalização completa. Embora atualmente a eficiência de conversão usando o método de duas etapas modificado tenha chegado a 19,4 % [63], o maior problema desta técnica reside na transformação incompleta do filme de PbI_2 em perovskita. Várias modificações desse método foram testadas com o objetivo de solucionar os problemas de transformação incompleta e controle da morfologia-composição do filme final. Usando DMSO, que tem uma maior capacidade de coordenação para dissolver o PbI_2 (em comparação ao DMF), Wu et al. [64] prepararam os filmes iniciais de PbI_2 com características amorfas. O processo de retardar a cristalização do PbI_2 , permitiu a obtenção de cristais uniformes e uma conversão adequada do material precursor a perovskita. Uma variação deste método é o de interdifusão desenvolvido pelo grupo de Huang [65, 66]. Neste procedimento, deposições sucessivas de PbI_2 (em DMF) e iodeto de metilamina IMA (em 2-propanol) permitem a formação de uma bicamada empilhada, que quando tratada termicamente produz um filme uniforme do material perovskita.

Em um método de duas etapas, o grupo de Seok provou que quando a obtenção da perovskita ocorre a partir da formação previa do complexo $\text{PbI}_2 - \text{DMSO}$, tanto a reprodutibilidade quanto o desempenho fotovoltaico aumentam [53]. Neste trabalho foi

relatado que o filme PbI_2 – DMSO mudou de coloração quando colocado em contato com o sal orgânico. Em 2015, essa metodologia permitiu a síntese de camadas compactas e uniformes (livre de *pinholes*) de perovskita baseada em formamidínio FAPbI_3 , atingindo naquele momento um recorde de eficiência de 20%. O nome deste método, troca intermolecular, faz referência à situação em que quando o complexo é colocado em contato com o sal orgânico de iodeto de formamidínio FAI, ocorre a substituição das moléculas de DMSO pelos cátions FA, formando assim a perovskita. Usando a técnica de troca intermolecular, Li et al. [67] observaram que a perovskita MAPbI_3 se tornou marrom escura apenas depois do tratamento térmico. Comparando-se as observações obtidas no trabalho de Seok e o Li et al., a formação da perovskita ocorre de forma distinta. Esses resultados deixam claro o entendimento parcial do mecanismo de formação pelo método de troca intermolecular.

Por meio de uma série de trabalhos, é reconhecido e aceito que independentemente do método utilizado para a obtenção da perovskita, a presença de água em algum momento do processo de síntese permite obter uma formação mais rápida dos filmes, melhor resposta de fotoluminescência e, assim, dispositivos mais eficientes [68, 69, 70, 71, 72].

1.3.4. Propriedades relevantes

Os materiais de estrutura tipo perovskita têm uma tendência natural de terem transições de fase cristalina. Na faixa de temperatura 310-330 K o material mais estudado na área, MAPbI_3 , adota a estrutura perovskita cúbica simples, Figura 1.3. A transição de fase à temperatura ambiente envolve a rotação coletiva dos octaedros PbI_6 em torno do eixo c [73], o que conduz à fase tetragonal. Já em baixas temperaturas (<163 K), a fase ortorrômbica é a mais estável. Essas transições estão ligadas a mudanças nas propriedades optoeletrônicas. Em contraste com os resultados geralmente esperados para a maioria de semicondutores inorgânicos, onde o *band gap* decresce com o aumento da temperatura, o *band gap* (de absorção e de fotoluminescência) de MAPbI_3 aumenta com a elevação da temperatura [74].

A estrutura de bandas das perovskitas híbridas foi amplamente estudada usando teoria de densidade funcional (DFT) e teoria de aproximação GW [75, 76, 77, 78, 79, 80]. A partir desses estudos foi confirmado que o mínimo da banda de condução CBM se forma a partir dos orbitais $6p$ do chumbo, e o máximo da banda de valência VBM é formado de estados antiligantes resultado da hibridização dos orbitais atômicos $5p$ do iodo e $6s$ do chumbo, Figura 1.5.a adaptada de [73, 81] (resultado similar quando comparado com materiais iônicos, ou seja, materiais onde a banda de valência está dominada pelos estados eletrônicos do ânion, e a banda de condução pelos estados dos cátions). A Figura 1.5.b apresenta uma representação da estrutura eletrônica para MAPbI_3 calculada à temperatura ambiente no ponto de maior simetria R (em contraste com semicondutores que experimentam hibridização sp^3 , onde o VBM e o CBM ocorrem no ponto Γ), associado com a absorção banda - banda. A perovskita MAPbI_3 é um semicondutor de *gap* direito (o VBM e o CBM ocorrem no mesmo ponto na zona de Brillouin), resultado de extrema importância já que reflete a eficiente geração de portadores de carga sem a assistência de fônons.

Como mostrado na Figura 1.5.c, transições ópticamente permitidas de elétrons do VBM ao CBM no ponto R correspondem ao *band gap*, resultando no intenso início

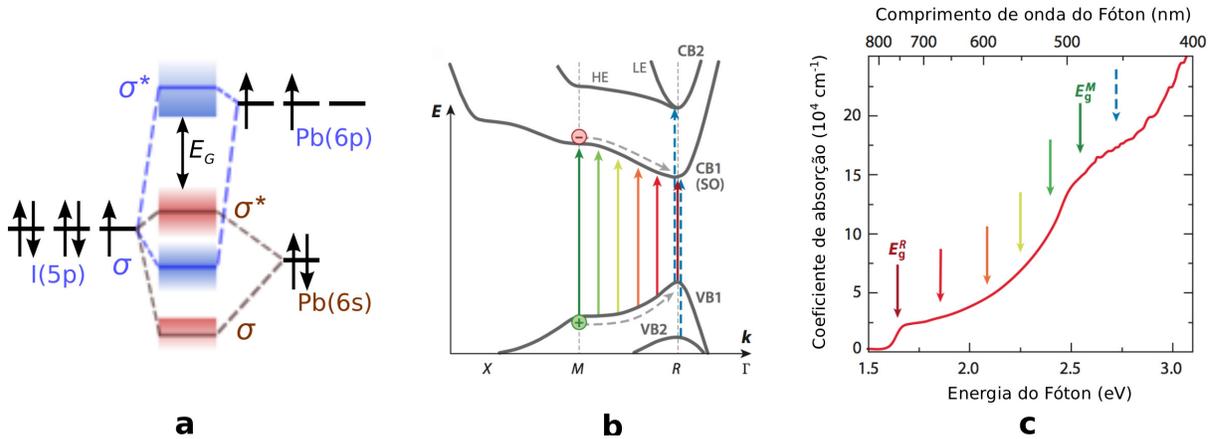


Figura 1.5: **a.** Diagrama de orbitais ligantes (σ) e antiligantes (σ^*) em MAPbI_3 que mostra as bandas de energia relativas aos orbitais atômicos isolados p e s do I e o Pb. **b.** Esquema representativo da estrutura de bandas de energia de MAPbI_3 . As setas coloridas apontando para cima indicam as transições eletrônicas permitidas. A banda de condução CB inferior (CB1) é a banda spin-orbita (SO), enquanto a CB superior (CB2) é composta dos estados relacionados ao elétron pesado HE e o elétron leve LE. Setas azuis pontilhadas representam transições permitidas por dipolo $\text{VB2} \rightarrow \text{CB1}$ e $\text{VB1} \rightarrow \text{CB2}$ no ponto R . **c.** Representação do espectro de absorção mostrando um contínuo de transições eletrônicas entre os vales R e M levando a uma forte absorção através da região visível.

de absorção em 1,6 eV. Também de bastante relevância é o fato que MAPbI_3 sendo um semiconductor de *gap* direito com um elevado coeficiente de absorção, garante que camadas ativas desse material em PSCs podem ser mais finas do que o comprimento de difusão de cargas. Assim, para a região visível com um coeficiente de absorção próximo a 10^5 cm^{-1} , espessuras de material de $\sim 300 \text{ nm}$ permitem a coleta de 100% dos fótons nesse espectro de luz.

Em primeira instância a estrutura eletrônica de bandas é dominada pelos estados dos elementos da rede inorgânica, ou seja, do Pb e do I. Em outras palavras, a contribuição eletrônica do cátion A aparece de forma indireta. Na perovskita MAPbI_3 a presença do MA^+ preenchendo os espaços entre os octaedros PbI_6 , modifica a densidade de carga e a ligação Pb-I por meio de interação fraca [82]. Desta forma, pela substituição do cátion A foi encontrado experimentalmente um deslocamento da absorção a menores energias quando o tamanho do cátion aumentava [35]. Assim, o decréscimo do tamanho atômico na ordem $\text{FA}^+ \rightarrow \text{MA}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ (com raios aproximados de 2,79, 2,70 e 1,81 Å respectivamente [83]) conduz ao aumento do *band gap* na linha 1,5 \rightarrow 1,6 \rightarrow 1,7 eV [73]. Da mesma forma, a partir de estudos teóricos se sabe que a substituição na ordem de tamanho atômico $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ no tipo de haleto X na perovskita MAPbX_3 produz um decréscimo no *band gap* na ordem 2,8 \rightarrow 2,0 \rightarrow 1,6 eV [31]. Finalmente, quando o cátion de chumbo é substituído pelo estanho o início de absorção se desloca para valores de menor energia, sendo então o *band gap* do MASnI_3 de $\sim 1,2 \text{ eV}$ [37].

Em relação às características dos portadores de carga fotoexcitados, nas DSSC e as células solares orgânicas o caráter excitônico é dominante, já nas PSCs diferentes trabal-

hos sugerem que as espécies primárias fotogeradas são portadores livre [84, 85]. Assim, a energia de ligação excitônica é estimada de dezenas em meV [86, 87, 88], resultado que reflete a eficiente separação do par elétron-buraco fotoexcitado nas perovskitas.

Para finalizar, a partir da revisão feita pelo grupo de Hodes e Cahen [31], em relação as propriedades de transporte de carga tem-se que:

1. Devido a massa efetiva ser inversamente proporcional à curvatura das bandas de interesse, e a partir da estrutura eletrônica MAPbX₃ mencionada (Figura 1.5), é possível observar uma curvatura pronunciada da banda de valência e da banda de condução, apresentando baixos valores das massas efetivas do buraco e o elétron, respectivamente. Valores calculados de (0,1-0,15) m_0 [89], com m_0 sendo a massa do elétron livre, são próximos às massas efetivas de semicondutores amplamente usados na indústria optoeletrônica como o GaAs.
2. Apesar das baixas massas efetivas, os valores da mobilidade μ , e assim do coeficiente de difusão D são moderados, em comparação com outros semicondutores como GaAs e Si. Como dados comparativos, para filmes policristalinos de perovskita $\mu \sim 1-10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, enquanto para o Si e GaAs as mobilidades eletrônicas são de 1450 e 8000 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente.
3. Consideráveis valores do comprimento de difusão L (uma medida da eficiência na coleta de portadores de carga) são relatados para MAPbX₃, resultado de longos tempos de vida dos portadores de carga τ ($L = \sqrt{D\tau}$). Como referência, para o GaAs valores de $L = 7 \mu\text{m}$ têm sido relatados [90], entretanto para a perovskita valores de $1\mu\text{m}$ para amostras policristalinas e de $8\mu\text{m}$ em monocristais, comumente aparecem na literatura [91, 41, 92, 42, 93].
4. Devido à baixa densidade de *traps* [94, 95] e os longos comprimentos de difusão, é aceito que o mecanismo responsável pelos baixos valores de μ não pode ser por centros de espalhamento produto das impurezas ionizadas. Portanto, o mecanismo mais provável para descrever tal fenômeno é o espalhamento via vibrações de rede [96, 97].

Como um conjunto, as propriedades fotovoltaicas sobressalentes da perovskita híbrida podem ser resumidas em dois grandes grupos: 1. Óticas: O elevado coeficiente de absorção permite a construção de dispositivos PV a partir de filmes finos do material ativo. 2. Eletrônicas-Estruturais: O *band gap* pode ser ajustado na faixa apropriada para o espectro solar e os defeitos (do tipo *shallow*) produzem um mínimo de recombinação de portadores fotogerados, o que se reflete nos altos valores de voltagem de circuito aberto (Voc), fazendo referência à perovskita híbrida como um material que apresenta propriedades de transporte “tolerante a defeitos” [81].

1.3.5. Caraterísticas não usuais de transporte de carga

Diferente dos semicondutores inorgânicos de *band gap* direto, como o GaAs, a perovskita híbrida apresenta caraterísticas pouco comuns relacionadas com o transporte

de carga. Essas características vão da histerese nas medidas de corrente-potencial, resposta fotovoltaica comutável até fenômenos induzidos por luz como a constante dielétrica gigante (de baixas frequências), a lenta resposta fotocondutiva e degradação da fotocorrente ativada por luz.

Histerese: A resposta fotovoltaica, apresentada na área em termos da densidade de fotocorrente vs. voltagem (J-V), permite avaliar parâmetros relacionados com a eficiência de conversão de potência e as perdas presentes nas células solares. É de vital importância ter um alto grau de certeza na avaliação dos dispositivos PV em função das características J-V. Nas PSCs é bem conhecido que a resposta J-V depende de uma série de parâmetros como configuração/arquitetura da célula solar, sentido, velocidade e faixa da voltagem aplicada, assim como do histórico da amostra (precondicionamento na tensão e iluminação- poling-) [98, 99, 100, 101, 102, 103]. A histerese na resposta J-V das PSCs se reflete como uma dependência da curva no sentido e/ou na velocidade da varredura de voltagem aplicada.

Além de ser um fenômeno desafiador para a determinação precisa da eficiência de conversão de potência (PCE) das células solares de perovskitas, a histerese e seus estudos permitem entender os mecanismos de trabalho deste tipo de célula solar. As possíveis razões para entender a histerese são a ferroeletricidade, a migração iônica e os estados de energia resultantes de defeitos superficiais (ou presentes nas interfaces com os contatos ETL e HTL) que permitem encher e esvaziar os traps dependendo da direção da varredura [98]. Apesar da ampla informação relacionada com os processos físico-químicos que acontecem sob diferentes condições de funcionamento, o mecanismo da histerese permanece como um campo aberto e de intensa pesquisa. Embora os processos antes mencionados possam explicar certas respostas ligadas à histerese, o consenso na literatura recente suporta a migração de íons (assistida por vacâncias ou mesmo intersticiais) como a causa mais provável [31].

Uma consequência direta da migração iônica (com subsequente acumulação nas interfaces) e dos mecanismos de polarização da perovskita é o efeito capacitivo amplamente relatado nas PSCs [104, 105, 106, 107]. Desta forma, o fenômeno de histerese pode ser interpretado como uma carga e descarga de um capacitor quando aplicadas varreduras de voltagem em diferentes sentidos. Em geral, fenômenos capacitivos em células solares afetam o tempo necessário para atingir uma condição em estado estacionário, o que leva à histerese J-V.

Como exemplo representativo do fenômeno de histerese, na Figura 1.6 é apresentada a curva da resposta J-V de uma PSC regular/planar com estrutura FTO/TiO₂/MAPbI₃/Spiro/Au fabricada no LNES.

No campo dos dispositivos fotovoltaicos, o parâmetro mais relevante é a potência máxima de saída no estado estacionário sob iluminação contínua [108] (grandeza diretamente relacionada com a eficiência em estado estacionário da célula solar, que, estritamente falando, é o único valor que tem significado real). Da Figura 1.6 fica claro que os parâmetros fotovoltaicos de desempenho (ver tabela inserida) são diferentes, tanto extraídos da varredura direta quanto da inversa. Esses resultados refletem o quão desafiante é o problema da histerese para a avaliação das PSCs.

Uma maneira simples de compreender o problema é pelo entendimento dos passos levados para obter as curvas J-V. A caracterização de células solares por meio das curvas

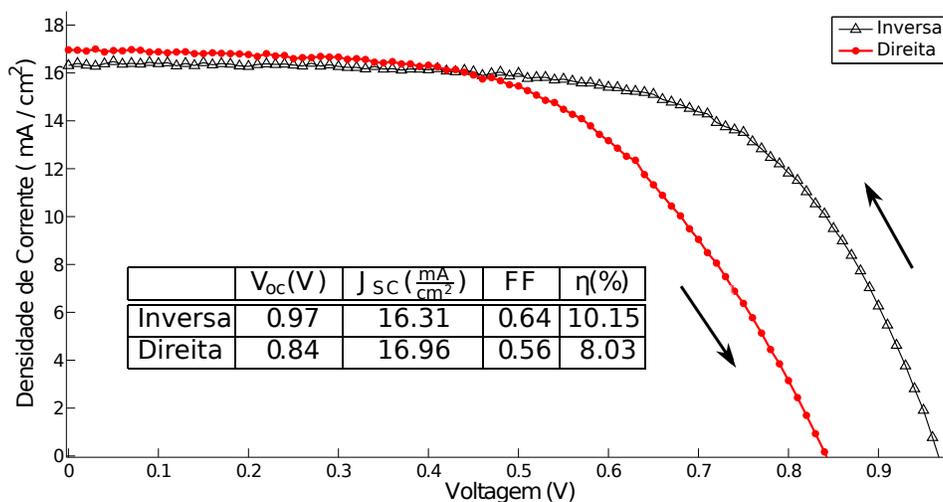


Figura 1.6: Curvas J-V de uma PSC regular/planar medida em varredura direta ($0\text{ V} \rightarrow 1,1\text{ V}$) representada em vermelho, e medida em varredura inversa ($1,1\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$) em preto usando uma velocidade de varredura de 20 mV/s . A tabela inserida mostra os parâmetros de desempenho de células onde V_{oc} , J_{sc} , FF e η representam a voltagem de circuito aberto, densidade de corrente de curto circuito, fator de preenchimento e PCE, respectivamente.

J-V é geralmente feita por meio da aplicação de uma varredura de voltagem entre os contatos da célula, onde simultaneamente é medida a fotocorrente gerada. Quando a velocidade da varredura do potencial aplicado é maior do que o tempo de resposta do dispositivo fotovoltaico, como é o caso do aparecimento da histerese nas PSCs, o resultado obtido não representa um verdadeiro valor em estado estacionário, levando a uma superestimação ou subestimação da PCE.

Como procedimento experimental para estudar o efeito da histerese, o grupo de Park propôs a técnica de medir a fotocorrente vs tempo, quando a varredura de potencial é realizada por etapas [103]. Neste procedimento, a tensão através da célula solar é mantida constante por um tempo Δt , e o comportamento da fotocorrente é registrado como função do tempo. Uma vez terminado o tempo Δt a voltagem é levada a um outro valor maior ou menor ΔV (dependendo do sentido da varredura, maior para a direita, e menor para inversa), com a constante medição da corrente. Na Figura 1.7 é representado o comportamento geral do tipo de curva descrito anteriormente, para os dois sentidos de polarização e diferentes Δt .

Observando-se a Figura 1.7.a com relação à medida em varredura direta, após a aplicação de cada potencial a fotocorrente reduz de maneira instantânea e no comportamento transiente tende a aumentar para o valor em estado estacionário. Em células solares que têm histerese, a fotocorrente pode ser dividida em duas partes (Figura 1.7.b): a fotocorrente de estado estacionário J_0 que é função do potencial aplicado, e representa a dinâmica característica da célula solar relacionada com a extração e recombinação dos portadores de carga fotogerados, e a fotocorrente do estado não estacionário J_n intimamente relacionada com o fenômeno de histerese.

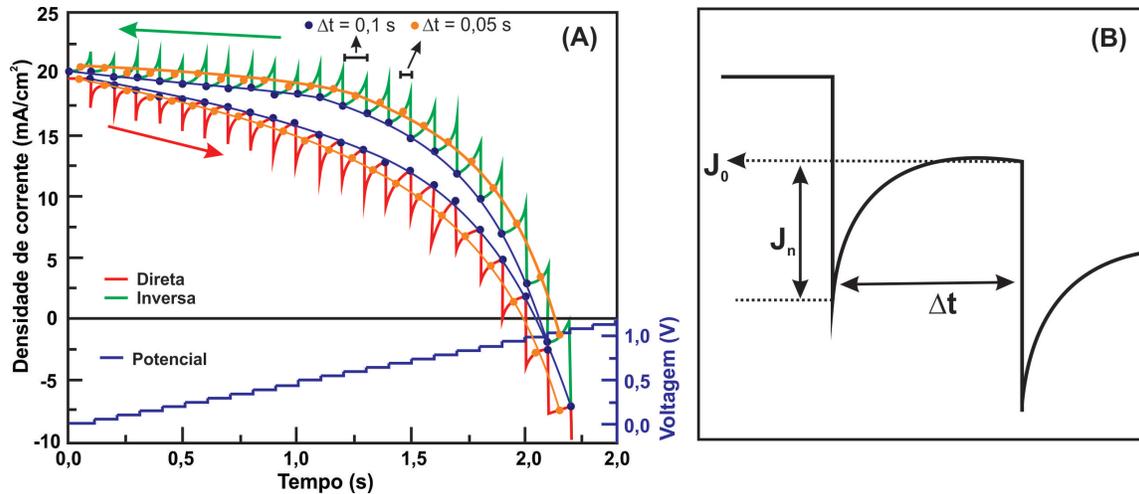


Figura 1.7: a. Representação da curva de densidade de fotocorrente transitória com o potencial aplicado tipo escada ($\Delta V = 0,05$ V). Curva em vermelho medida em varredura direta e em verde medida em inversa. Pontos azuis e laranjas representam a medida com $\Delta t = 0,1$ e $0,05$ s respectivamente e as curvas correspondentes em azul e laranja representam a resposta J-V para as velocidades de varredura de $0,5$ V / s e 1 V / s , respectivamente. b. Ilustração esquemática da fotocorrente como resposta à voltagem tipo escada variada em tempos Δt . A fotocorrente pode ser representada por uma componente em estado estacionário J_0 e uma de estado não estacionário J_n .

Também é claro que quanto maior é a velocidade da varredura de voltagem, maior é a fotocorrente do estado não estacionário J_n , e mais pronunciadas são as diferenças entre varreduras em diferentes direções. Por exemplo, sob as condições $\Delta V = 0,05$ V e $\Delta t = 0,1$ s que equivale a uma velocidade de varredura de $0,5$ V/s (pontos azuis), existe uma diferença menor entre as varreduras em direta e inversa, quando comparadas com uma varredura de 1 V/s (pontos laranjas, resultado de um $\Delta V = 0,05$ V e um $\Delta t = 0,05$ s).

Embora recentes estudos [109, 110] apresentem fortes evidências teóricas e experimentais sugerindo o lento movimento iônico como origem da histerese, o trabalho de Miyano et al. [101] argumenta que PSCs livres de histerese não são necessariamente livres de migração de íons. Até aqui surge a pergunta de como a migração dá origem à histereses (ou a outras características das células). A migração iônica nos filmes perovskita produz um acúmulo de cargas iônicas nas interfaces, já que a princípio os contatos são só condutores de elétrons/buracos, e portanto, bloqueiam a passagem de íons. O resultado direto é a formação de um campo elétrico produzido pelo acúmulo dessas cargas, que pode suprimir tanto o campo de interconstrução (*built-in* [111]) quanto o campo externo aplicado (potencial [112]). Como primeira consequência, o campo criado pelos íons nas interfaces pode ajudar ou reprimir a extração das cargas fotogeradas, durante a resposta J-V, dependendo do sentido de varredura. Como segundo efeito, o acúmulo de íons pode mudar localmente as posições das bandas eletrônicas da perovskita (devido à compensação de carga), que termina alterando a velocidade de extração de portadores, o que claramente afeta o desempenho das células solares.

Recentemente o grupo de Huang [113] relatou resultados de extrema importância

referentes à migração iônica nas perovskitas híbridas. Procurando conhecer o canal preferencial no processo de migração iônica, eles provaram que em filmes policristalinos de perovskita os íons predominantemente migram pelas fronteiras de grão, resultados também verificados por Jae et al. [114]. Com esta descoberta, talvez o significado de livre de histerese verdadeiramente faz referência a uma máxima redução (ou eliminação) da migração iônica através dos contornos de grão. O último pode explicar razoavelmente os trabalhos onde é relatado que através de passivação superficial (por meio de modificadores químicos [115, 116], fulerenos [117, 118], PbI_2 [119, 120, 121]) e do incremento do tamanho de grão nos filmes perovskita [122] é possível minimizar ou eliminar a histerese.

A partir de modelos teóricos (mecânico-quânticos) se encontrou que a entalpia de formação das vacâncias de iodo, chumbo e metilamina na perovskita MAPbI_3 é da ordem de 140 meV, o que leva a uma considerável concentração desses defeitos à temperatura ambiente: $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [123] (equivalente a uma concentração de vacâncias em equilíbrio de 0,4%). Por outro lado, as energias de ativação para a migração iônica em MAPbI_3 são relativamente baixas. Por exemplo, para íons de iodo uma energia de ativação de 0,58 eV revela uma fácil migração assistida por vacâncias [124].

Em temperaturas normais de operação das PSCs, termodinamicamente tanto a formação de vacâncias quanto a migração correspondente são favorecidas. Uma vez atingidos esses valores, a histerese pode ser interpretada como um fenômeno de origem cinética (representado pela migração iônica), o qual, conseqüentemente, produz mudanças termodinâmicas, refletindo-se por alterações locais das posições das bandas. Além das bandas nas interfaces, há indícios de modificações termodinâmicas relacionadas com reações eletroquímicas que podem acontecer nas fronteiras perovskita/eletrodos [99, 125, 126, 127, 128].

Mas até este ponto surge uma questão; na ausência de migração não aconteceria histerese? Especulando em referência à discussão anterior, talvez só aconteceriam em menor proporção interações químicas, e quiçá o problema da histerese seria completamente resolvido, pelo menos isso sugerem os resultados de Zhao et al. [129]. A discussão continua aberta e é por isso fundamental estudar as PSCs usando diferentes interfaces e técnicas de caracterização, como por exemplo $\text{MAPbI}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e espectroscopia de impedância, respectivamente.

Resposta fotovoltaica comutável: Uma consequência direta da migração iônica nas perovskitas híbridas é o efeito fotovoltaico comutável.

Em geral, nos dispositivos semicondutores (incluindo células solares de junção $p-n$), a distribuição de dopantes do tipo n e p - e assim a direção do campo elétrico interno - é determinada na etapa de fabricação [130, 90, 131]. Desta forma, por exemplo, em um diodo de junção $p-n$ a carga elétrica só pode fluir numa única direção, em resposta a um potencial positivo - lado p a um maior potencial elétrico do que o lado n -. O resultado é um fluxo de elétrons do lado n para o lado p (convencionalmente falando, uma corrente elétrica do lado p para o lado n). Para potenciais negativos (exceto em operação de ruptura) não haverá corrente.

Da mesma maneira, nas células solares as cargas fotogeradas sob operação podem produzir uma fotocorrente em uma única direção. Nas PSCs esta regra não é rigorosamente aplicada. Neste tipo de células a distribuição de dopantes na camada perovskita

pode ser alterada após a fabricação do dispositivo, por meio do potencial externo, resultado que conduz a um efeito fotovoltaico comutável pelo campo elétrico, com consideráveis valores de fotocorrente ($\sim 20 \text{ mA/cm}^2$) [132].

Para explicar o efeito fotovoltaico comutável Xiao et al. [132] fabricaram PSCs de estrutura lateral com a configuração Au/MAPbI₃/Au, como mostrada na Figura 1.8.a adaptada da ref. [130]. Na ausência de *poling* (polarização entre os terminais de Au usada intencionalmente para orientar as cargas dentro da perovskita, gerando uma polaridade total), e devido à configuração simétrica, não existe campo elétrico interno e como consequência não há efeito fotovoltaico (curva laranja Figura 1.8.b) adaptada da ref. [132]. Porém, após a aplicação inicial de uma polarização externa (*poling*) foram registrados sob iluminação (com uma intensidade de 0,25 AM1.5G) um V_{oc} e uma J_{sc} de 0,5 V e 0,075 mA/cm², respectivamente [132] (curva verde e rosa Figura. b).

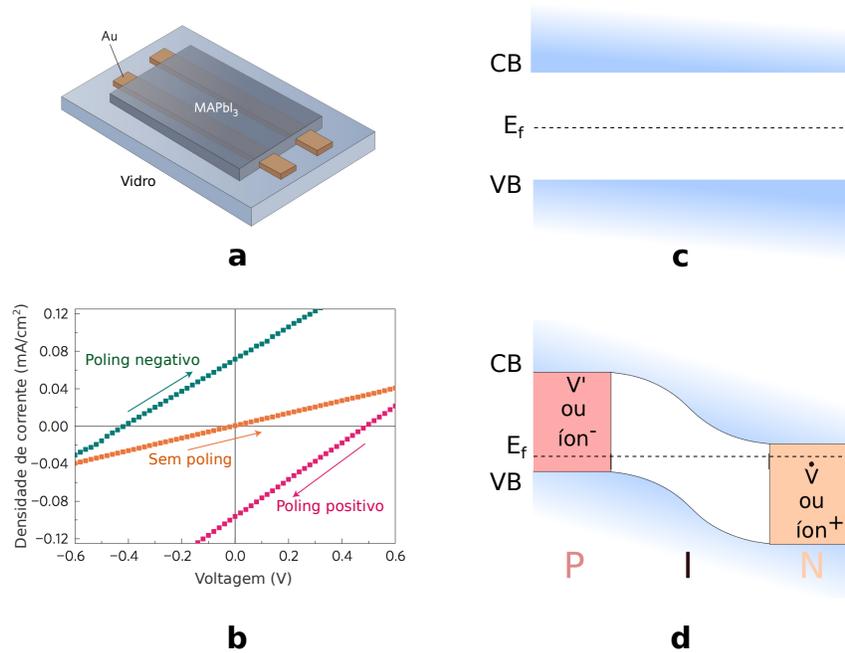


Figura 1.8: a. Representação de uma PSC em configuração lateral. b. Resposta JV de uma PSCs em configuração lateral, antes e depois do processo de *poling*. c e d representação dos diagramas de bandas da perovskita antes e depois do *poling*, respectivamente. No último é representada a formação de uma estrutura tipo $p-i-n$ devido à acumulação de íons (ou vacâncias, representadas por \dot{V}) carregados positivamente na direita da figura induzindo a formação de elétrons de condução para compensação de carga e assim um extremo tipo n . De igual forma, a acumulação de íons (ou vacâncias, representadas por V') negativos na esquerda induz a compensação por buracos, e assim um extremo tipo p .

Para entender o mecanismo de inversão da resposta PV, é razoável considerar a mudança das bandas de energia da perovskita antes e depois do *poling*. Sem *poling*, inicialmente o diagrama de bandas reflete o comportamento típico de um semicondutor com uma distribuição uniforme de carga (neutro), Figura 1.8.c. Após o *poling*, íons/vacâncias dentro da perovskita podem migrar em direção ao campo elétrico quando

carregados positivamente (MA^+ , Pb^{2+} e \dot{V}_I) ou em direção contrária quando possuem carga negativa (I^- , V'_{MA} e V''_{Pb}). A migração e acúmulo de íons/vacâncias podem induzir dopagem (que compensa a carga iônica com uma eletrônica) de polaridade diferente na proximidade dos dois eletrodos. Como consequência, uma estrutura de bandas típica de uma homojunção $p-i-n$ se forma na camada inicialmente neutra, Figura 1.8.d. Assim, por meio de trocas do *poling*, positivo para negativo e vice versa, os íons/vacâncias se movem em direções contrárias e é possível inverter a estrutura $p-i-n$ para uma $n-i-p$, que permite explicar a resposta fotovoltaica comutável das células solares de perovskitas híbridas.

Fenômenos induzidos por luz: Na área de caracterização de dispositivos optoeletrônicos, um dos paradigmas é a estabilidade do material ativo sob diferentes condições de iluminação (tempos prolongados e níveis de intensidades). Atualmente é conhecido que algumas das propriedades da perovskita híbrida experimentam mudanças fotoinduzidas. Essas alterações variam desde transformações estruturais, propriedades optoeletrônicas até parâmetros físicos. Uma recente revisão deste tópico foi realizada por Gottesman et al. [133].

Entre as diversas propriedades nas PSCs que são função da iluminação, e de interesse neste trabalho, a resposta dielétrica gigante a baixas frequências (relacionada com a resposta capacitiva) representa um fenômeno sem precedentes, onde a constante dielétrica pode aumentar até 3 ordens de grandeza sob iluminação de 1 sol em comparação com o valor no escuro [134]. As primeiras hipóteses tentando explicar este comportamento se baseavam em mudanças estruturais [133, 134] e polarização de eletrodo resultado da migração iônica [104, 99, 105]. Fundamentados em estudos detalhados da resposta capacitiva em função de níveis de iluminação, espessura de camada e polarização, Zarazua et al. [106] recentemente relataram que os elevados valores de capacitância de baixas frequências são o resultado de uma camada de acumulação eletrônica na interface perovskita / ETL (baseado em óxido metálico).

A interpretação da resposta dielétrica gigante fotoinduzida baseada em acumulação eletrônica na interface surge como resultado da interação de efeitos iônicos e eletrônicos. Esta explicação sugere um particular mecanismo de operação fotovoltaico nas PSCs, onde a cinética da acumulação de elétrons é controlada por defeitos iônicos da perovskita. Em geral, as mudanças físicas são de extrema importância para entender os princípios de trabalho das PSCs, e por isso é relevante estudar a resposta capacitiva (relacionada diretamente com a impedância) quando a perovskita está em contato com materiais diferentes aos tipicamente utilizados como ETL.

1.3.6. Mecanismo de funcionamento

Conhecer os mecanismos de funcionamento durante a operação das PSCs é de considerável importância, já que além de permitir o entendimento da dinâmica ou princípio de trabalho, uma descrição precisa dos processos internos ajudará nas etapas de otimização desse tipo de células solares.

Embora atualmente existe uma variedade de famílias e formas de classificação das células solares (como comentado na seção 1.1), em geral, nos dispositivos fotovoltaicos acontece uma série de eventos que permitem a conversão de energia solar em energia

elétrica da seguinte maneira: 1. absorção da luz solar pelo material ativo levando a formação de pares elétron-buraco; 2. separação de portadores de carga móveis promovida por forças impulsoras resultantes das interfaces; 3. transporte seletivo de portadores em materiais apropriados (ex. semicondutor tipo n para transportar os elétrons); 4. coleta das cargas nos contatos elétricos. O resultado de realizar esses processos de forma eficiente é um alto desempenho final das células solares ($\eta_{\text{tot}} = \eta_{\text{abs}} \cdot \eta_{\text{sep}} \cdot \eta_{\text{trans}} \cdot \eta_{\text{col}}$).

Questões relevantes às características das espécies primárias fotogeradas, separação dos portadores de carga, mecanismo básico de transporte (difusão ou deriva), e em geral, como se ocorre detalhadamente a sequência dos 4 eventos mencionados são características de diferentes tipos de células solares.

Quando a perovskita é usada como sensibilizador [29, 30] em DSSCs e na configuração de camada extrafina [39], os mecanismos são idênticos aos já explicados na seção 1.2 (Figura 1.2). Nesse tipo de células solares para garantir um elevado desempenho, os processos desejáveis como a fotoexcitação e injeção de portadores devem ser mais rápidos do que os processos indesejáveis como recombinação dentro da camada ativa ou mesmo nas interfaces [32, 135]. Por outro lado, para camadas ativas de maior espessura, além dos processos mencionados, o transporte dos portadores fotogerados dentro da perovskita é de vital importância. Como já foi comentado, elevados valores do comprimento de difusão permitem o uso de camadas de perovskita de aproximadamente 600 nm [136] para PSCs de elevada eficiência. Uma consequência direta dos elevados valores de L é a considerável figura de mérito que resulta da diferença em energia entre o *band gap* ótico da perovskita e o V_{oc} das PSCs gerado sob iluminação. Por exemplo, nas DSSCs e células solares orgânicas essa diferença é $\sim 0,7$ eV, para células inorgânicas baseadas em GaAs é $\sim 0,29$ eV, enquanto para PSCs foram obtidos valores de $\sim 0,45$ eV [39]. A questão que surge imediatamente é como operam as PSCs?

Estudos desenvolvidos por Edri et al. [137] utilizando a técnica EBIC (*electron beam – induced current*) aplicada à seção transversal das PSCs permitiu revelar várias características do mecanismo de trabalho: 1. geração predominante dos portadores de carga perto ao HTL e o ETL, com posterior transporte ambipolar; 2. a eficiência de extração de elétrons é maior que a de buracos, com valores de comprimento de difusão maiores que 1 micrometro (para ambos portadores de carga); 3. o modo de operação das PSCs é o de uma célula solar do tipo $p - i - n$, com uma camada ativa baseada em um material de baixa dopagem (quase intrínseca) de alta qualidade cristalina; 4. o elevado V_{oc} , é o resultado das PSCs terem duas heterojunções que permitem maximizar a fotocorrente e minimizar a corrente no escuro.

Uma ferramenta importante para descrever os mecanismos de funcionamento dos dispositivos semicondutores é a construção do diagrama de bandas de energia. De fato, as características anteriores podem ser interpretadas através de um diagrama de bandas de energia em equilíbrio, como mostrado na Figura 1.9.

Todos os níveis de energia são referidos ao vácuo. Embora existam medidas e cálculos da posição das bandas do MAPbI₃, não aparece na literatura um valor universal tanto para a energia de ionização EI (energia necessária para mover um elétron do máximo da banda de valência VB e levá-lo ao nível de vácuo com energia cinética zero) quanto para a afinidade eletrônica AE (energia ganha se um elétron é trazido do nível de vácuo ao mínimo da banda de condução). O fato de não existir um consenso para os valores de EI e AE se deve a que técnicas de síntese da perovskita e substratos diferentes produzem

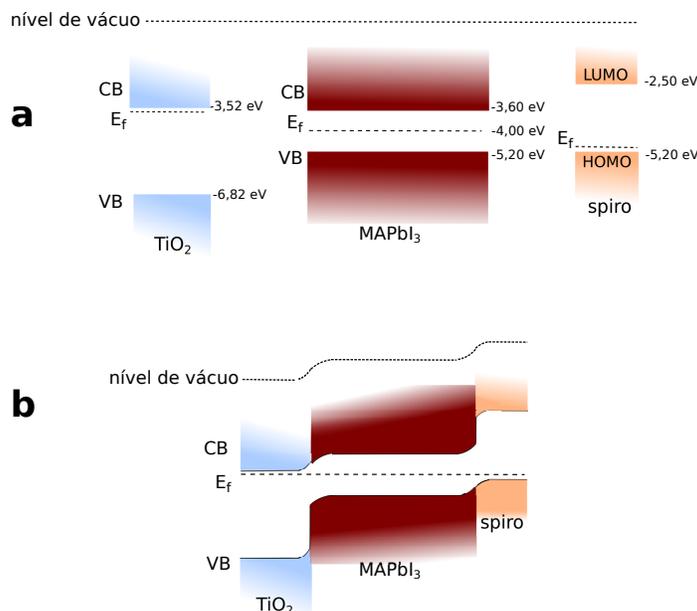


Figura 1.9: Diagrama de bandas de energia dos materiais semicondutores TiO_2 / MAPbI_3 / Spiro referentes ao nível de vácuo: (a) antes e (b) após junção

perovskitas com propriedades diferentes.

Os valores de EI e IA usados no diagrama da Figura 1.9 correspondem aos resultados de estudos teórico-experimentais recentemente publicados para os valores da EI e a AE da perovskita [138]. Outra pesquisa recente mostra que a posição do mínimo da CB do TiO_2 está acima do correspondente valor para o MAPbI_3 (com uma diferença de energia de $0,08 \text{ eV}$). Os valores do HOMO e LUMO do spiro-OMeTAD foram usados segundo a referência [139].

Quando dois materiais são colocados em contato, ocorre transferência de carga nas interfaces devido às diferenças de potenciais eletroquímicos. Essa transferência ocorre até o sistema total atingir o equilíbrio térmico, que se verifica quando os níveis de Fermi dos materiais se igualam. Em outras palavras, um nível de Fermi comum prevalece através da célula solar em condições de equilíbrio térmico.

Basicamente, a regra da afinidade eletrônica ou regra de Anderson permite estimar o alinhamento durante a junção de materiais semicondutores [90]. A regra afirma que quando se constrói um diagrama de bandas de energia, o nível de vácuo (sendo a referência) deve ser contínuo através das interfaces dos materiais. Esse alinhamento relativo dos mínimos das CBs através das interfaces depende das diferenças das afinidades eletrônicas dos materiais. Assim, os ΔCB e ΔVB devem prevalecer após a junção, como aparece na Figura 1.9.

A inclinação das bordas das bandas dá informação do campo elétrico local. Como pode se ver da Figura 1.9, dentro da perovskita a intensidade do campo elétrico é maior perto dos materiais ETL e HTL. Assim, quando a perovskita absorve luz e gera os pares elétron-buraco, as regiões onde o campo elétrico é mais intenso permitem uma adequada separação e posterior transferência de carga nas interfaces, como foi discutido a partir dos resultados de EBIC. Para PSCs de alta eficiência (camadas ativas da ordem de 600

nm) os intensos campos elétricos perto dos materiais de transporte são independentes, o que pode explicar a diferenças de eficiência de extração de carga.

Finalmente a partir do diagrama na Figura 1.9, a PSC em conjunto, pode ser descrita como uma célula solar de duas heterojunções em configuração tipo $p-i-n$. O mecanismo deste tipo de células pode se entender como uma junção pn com a vantagem de ter uma região ativa fixa. Assim, a luz deve ser absorvida na região ativa da célula solar (toda a camada perovskita) para garantir que os elétrons e os buracos sejam separados nos campos elétricos e contribuam para a fotocorrente.

1.4. Óxidos Semicondutores como Transportadores de Carga Elétrica em PSCs

Como comentado, elevadas eficiências das PSCs são decorrem das excelentes propriedades ópticas e eletrônicas da camada ativa e a uma vasta gama de possibilidades para sintonizar as diferentes camadas de interface com o material perovskita. Os mecanismos de produção e operacionais das ETLs são consideravelmente importantes na PSCs, como recentemente revisado por Yang et al. [140]. A utilização de alguns destes materiais pode ajudar a otimizar o desempenho, revelar a dinâmica de operação e contribuir na interpretação da resposta destas células solares a técnicas de caracterização, tais como a espectroscopia de impedância.

O material normalmente usado para o transporte de elétrons nas PSCs é uma camada de óxido mesoporoso composta por uma rede de nanopartículas de óxido de titânio, usadas principalmente pelas propriedades do material (químicas e eletrônicas) e a elevada área superficial (espessuras de camada e diâmetros de nanopartículas são da ordem de 200-500 nm e de 10-30 nm, respectivamente). Depois da excitação e transporte dentro da perovskita, uma vez injetado o elétron dentro das nanopartículas de TiO_2 , esta carga percorre um caminho aleatório (não direcional) até chegar ao contato elétrico. Esse caminho aleatório junto com os estados traps superficiais próprios deste tipo de estrutura mesoporosa, podem limitar consideravelmente o transporte de carga e de alguma maneira aumentar a recombinação na interface. Em geral, as funções fundamentais das ETLs são a extração da carga na interface com a perovskita, o transporte desses portadores e um efetivo bloqueio dos buracos para prevenir a recombinação.

Das possíveis arquiteturas, as PSCs planares são os dispositivos mais simples para projetar e construir, e no estado da arte, PCEs próximas a 21 % têm sido relatadas [141]. Uma vantagem adicional é que, a partir de camadas finas de ETLs, o transporte dos portadores é mais direcional. A principal desvantagem em comparação com as camadas mesoporosas está na menor área de contato com a perovskita, que pode, de certa maneira, limitar a extração de carga. Por isso, técnicas de sínteses de ETLs planares devem garantir um apropriado balanço entre a cobertura superficial e a espessura adequada, de tal forma que as funções das ETLs descritas anteriormente sejam realizadas de modo eficiente.

As ETLs baseadas em TiO_2 para as arquiteturas planares são geralmente obtidas a partir de precursores de isopropóxido de titânio [142, 143]. A deposição dessas camadas usando técnicas como spin-coating produz espessura de camada altamente irregular sob a superfície do FTO, resultando numa alta densidade de *pin holes* e, conseqüentemente

em lugares de contato direto da perovskita e o FTO, e assim, sítios preferenciais de recombinação. Algumas técnicas alternativas para a obtenção dessas camadas planares são *atomic layer deposition* (ALD), spray pirolises, sputtering, oxidação térmica e anodização eletroquímica. As três primeiras têm sido amplamente relatadas na literatura [144, 145, 146]. Enquanto a técnica de oxidação térmica foi usada para preparar a camada compacta de TiO_2 na função de camada bloqueadora numa PSC mesoporosa [147], a anodização eletroquímica tem sido usada principalmente para o desenvolvimento de estruturas de nanotubos de TiO_2 na sua incorporação em PSCs [148, 149, 150, 151]. Apesar do crescente número de publicações referentes às PSCs, existe um amplo espaço para desenvolver pesquisa relacionadas com a obtenção de novas ETLs usando as técnicas de oxidação térmica e anodização eletroquímica.

1.5. Oxidação térmica para a obtenção de ETLs

Grande parte dos materiais metálicos formam compostos na sua superfície quando são expostos ao ar, ainda a temperatura ambiente. A composição química desses compostos depende diretamente da composição do ar, mas a oxidação é geralmente o produto resultante quando o metal é exposto a altas temperaturas [152, 153]. Em outras palavras, a reação predominante quando metais (ou ligas metálicas) são aquecidos sob atmosferas altamente oxidantes (por exemplo: oxigênio ou ar) é de oxidação.

De uma forma geral, a reação de oxidação entre um metal M e oxigênio gasoso pode se representar como:



Embora a reação anterior pareça simples, ocorrem diversos processos durante a formação do óxido. Uma representação esquemática da situação que descreve a reação anterior é mostrada na figura 1.10.

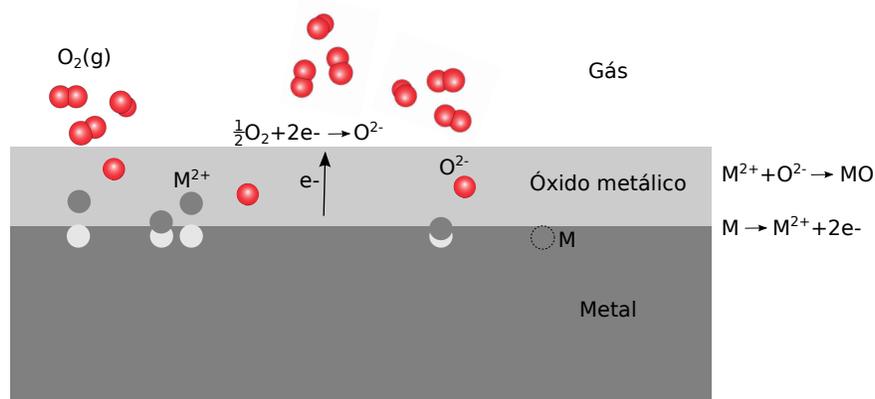


Figura 1.10: Diagrama esquemático representando os processos que envolvem transporte e reação para a formação do óxido térmico.

Em geral, a sequência de eventos no processo de oxidação pode ser resumido como: 1. adsorção de moléculas de oxigênio a partir da atmosfera; 2. formação de núcleos

do óxido; 3. crescimento lateral dos núcleos formando uma camada fina do óxido; 4. crescimento em espessura do óxido (perpendicular à superfície).

Versões mais detalhadas dos passos da oxidação podem envolver a ionização do metal ($M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$) e do gás ($1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$) e a passagem de elétrons, cátions metálicos e ânions oxigênio através do óxido, sendo a ocorrência dessas etapas relacionada às condições de oxidação (reatividade metal/gás, tipo de óxido, pressão, temperatura, tempo).

Os óxidos metálicos são substâncias iônicas com uma distribuição uniforme de íons metálicos e de oxigênio através de toda a rede cristalina. Com os passos do crescimento do óxido, geralmente essa rede cristalina vai apresentando sítios vazios - vacâncias (em geral apresenta diferentes tipos de defeitos pontuais [154]). Para manter o processo de crescimento, os íons metálicos do substrato ou íons oxigênio da atmosfera (ou ambos) devem passar através da camada de óxido, sendo que tal difusão em estado sólido é permitida (ou assistida) predominantemente pela presença das vacâncias. A formação desses óxidos pode suportar a difusão aniônica, onde o crescimento da película se dá na interface de separação metal-óxido, ou difusão catiônica, onde a camada cresce na superfície óxido-ar. Menos frequentemente o crescimento acontece por difusão simultânea, onde os íons se encontram dentro da película de óxido.

Os defeitos pontuais podem ser ou não estequiométricos. Exemplos dos primeiros são os defeitos tipo Schottky (criação simultânea de vacâncias catiônicas e aniônicas), ou Frenkel (o deslocamento de um átomo da sua posição de rede para um sítio intersticial, criando simultaneamente uma vacância e um interstício). Referente aos defeitos não estequiométricos, quando o óxido possui um excesso de íons metálicos em posições intersticiais, ou de vacâncias de oxigênio, a rede cristalina deve compensar essa carga para manter a neutralidade elétrica, e isso ocorre através da presença de elétrons na banda de condução; em tais casos o óxido é considerado um semicondutor tipo n. Exemplos de óxidos com excesso metálico são o TiO_2 , Fe_2O_3 e ZnO [152]. Exemplos dos óxidos com vacâncias de oxigênio são o Nb_2O_5 e Ta_2O_5 [153]. Por outro lado, é possível ter a situação de excesso de íons oxigênio ou vacâncias metálicas. Seguindo a mesma análise anterior, esses óxidos são conhecidos como semicondutores tipo p. Exemplos de óxidos deficientes em metal são o CuO , FeO , NiO e CoO ; e ricos em oxigênio UO_{2+x} [153, 155].

A possibilidade de ter diferentes tipos de óxidos semicondutores permite seu uso em diversas aplicações. Em alguns casos (fotocatálise, eletrocromismo, spintrônica e células solares) a oxidação térmica tem se mostrado ser uma técnica adequada *ex situ* para a obtenção de filmes de óxidos metálicos. A obtenção de camadas finas de óxidos metálicos a partir da oxidação térmica de filmes metálicos (depositados por exemplo sobre substratos transparentes) tem diferentes vantagens, por exemplo a simplicidade, o grande controle da espessura e a obtenção de materiais altamente cristalinos.

1.5.1. Filmes de Pentóxido de Nióbio Nb_2O_5

Como um óxido semicondutor tipo n, com um largo band gap e propriedades semelhantes as do TiO_2 , óxido de zinco (ZnO) e óxido de estanho (SnO_2), o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) foi aplicado como fotoânodo em DSSCs [156, 157, 158, 159, 160]. Em termos das suas propriedades, o Nb_2O_5 é estável ao ar, insolúvel em água e al-

tamente resistente à corrosão. Apresenta uma estrutura cristalina complexa devido à presença de polimorfismo [161], sendo a fase mais estável até 500 °C a pseudo-hexagonal ($\text{H-Nb}_2\text{O}_5$). Mudanças de fase ocorrem entre 700 °C – 800 °C, com estrutura ortorrômbica ($\text{O-Nb}_2\text{O}_5$), em aproximadamente 1000 °C é tetragonal e a temperaturas maiores que 1100 °C é monoclinica ($\text{M-Nb}_2\text{O}_5$) [162].

Em relação às propriedades eletrônicas, a banda de condução é composta dos orbitais 4d do Nb^{5+} e seu mínimo está localizado entre 0,2 e 0,4 eV, acima do de óxido de titânio [163]. Esta informação é de extrema importância, pois a maioria dos sistemas fotoeletroquímicos que fazem uso da sensibilização aproveitam a localização das bordas das bandas de valência e de condução do TiO_2 . Assim, materiais alternativos como por exemplo o óxido de nióbio, encontram-se em desenvolvimento contínuo para aplicação em sistemas de conversão de energia.

Até o momento, estudos utilizando Nb_2O_5 em PCS são poucos e limitados ao papel da camada barreira para os buracos [164], estudos teóricos [165], e ETLs sintetizados por técnicas dispendiosas, como ALD [166, 146]. Assim, é muito importante desenvolver métodos simples para a obtenção de ETLs baseadas em Nb_2O_5 . Atualmente, existem diferentes técnicas para sintetizar óxido de nióbio. Rani et al. [161], em recente revisão, apresentam detalhes e referências relacionadas, principalmente, com métodos hidrotérmicos, solvotérmicos, eletroquímicos, sol-gel e de oxidação térmica.

Como trabalho inédito na área das PSCs planares, segundo o nosso conhecimento, espera-se que camadas finas de Nb_2O_5 sintetizadas pela oxidação térmica de filmes de Nb depositadas por sputtering possam ser aplicadas como materiais transportadores de elétrons nesta família fotovoltaica. Além disso, é de considerável interesse estudar a interface Nb_2O_5 /perovskita, já que de alguma maneira, este estudo pode revelar características básicas de fenômenos como a histerese na resposta fotovoltaica [98, 100, 167, 103], [168, 169, 170] e também o princípio de trabalho das PSCs.

1.6. Anodização eletroquímica para obtenção de ETLs

1.6.1. Generalidades

Como mencionado, em atmosfera e temperatura ambiente a superfície de muitos metais rapidamente se torna revestida por uma camada de óxido nativo compacto. Quando esses óxidos apresentam considerável resistência à corrosão, essa camada desempenha a função protetora, que previne deterioração adicional. Devido ao fato que os óxidos nativos têm espessuras limitadas a poucos nanômetros, uma série de técnicas foram desenvolvidas para aumentar o controle no crescimento de óxidos sobre superfícies metálicas, sendo que entre as mais importantes está a técnica de anodização eletroquímica (ou oxidação anódica). De forma tradicional, a anodização eletroquímica tem sido usada para a obtenção de revestimentos resistentes à corrosão e/ou decorativos.

Tipicamente, a configuração experimental para a oxidação anódica se dá numa célula eletroquímica que contém um eletrólito apropriado, o metal de interesse ou ânodo (como eletrodo de trabalho) e um condutor inerte como contraeletrodo ou cátodo (normalmente platina ou carbono). Então, por meio de uma fonte (de voltagem ou corrente) externa, metais expostos a potenciais suficientemente anódicos experimentam uma

reação de oxidação: $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$.

Como foi mencionado, no processo de anodização é usada uma fonte externa que força uma corrente do cátodo para o ânodo. O controle da variável usada na fonte externa define o tipo de condição de anodização: potenciostática (voltagem constante), galvanostática (corrente constante) e potenciodinâmica (voltagem variável). Assim, as variáveis medidas durante o processo de anodização, fornecem informação relevante do crescimento e algumas propriedades do óxido, como, por exemplo, a corrente registrada em condições potenciostáticas. Como aparece na Figura 1.11, o formato da curva corrente vs tempo permite diferenciar entre a anodização barreira e porosa.

Dependendo de vários fatores, com uma predominância da natureza do eletrólito, geralmente os filmes de óxido anódico se formam com dois tipos de morfologias. Quando o óxido formado é insolúvel no eletrólito, o filme final é compacto e chamado de óxido tipo barreira. Em eletrólitos onde o óxido é parcialmente solúvel, o óxido resultante apresenta morfologia porosa. Na Figura 1.11 são representados os dois tipos de morfologias resultantes para os óxidos anódicos.

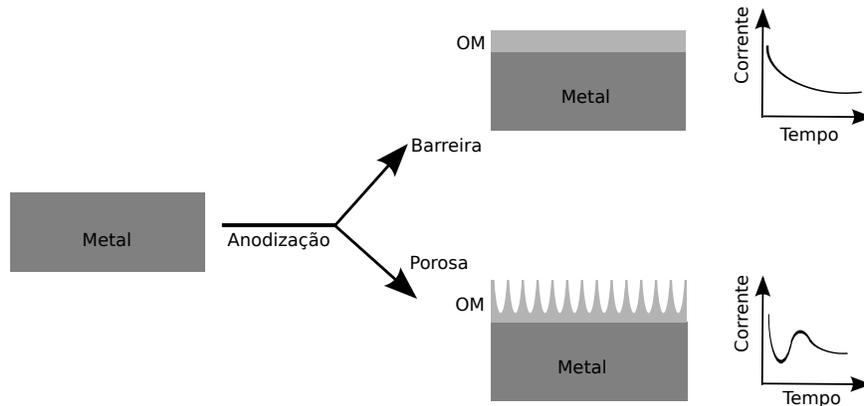


Figura 1.11: Diagrama representativo dos tipos de camadas de óxido obtidas por anodização eletroquímica e a resposta de corrente para condições de crescimento potenciostáticas.

As diferentes cinéticas de crescimento são responsáveis pelos dois tipos de óxido formado por anodização eletroquímica (tipo barreira e tipo poroso). Por exemplo, em condições de crescimento potenciostáticas a corrente para a formação de óxido tipo barreira decresce exponencialmente com o tempo. Como consequência, a velocidade de crescimento também decresce de forma exponencial, limitando a espessura da camada para este tipo de óxidos. Numa primeira aproximação, além da temperatura e o eletrólito, a espessura dos filmes tipo barreira é controlada unicamente pelo potencial aplicado. De forma empírica, sabe-se que a espessura desses óxidos é proporcional ao potencial aplicado, com razões de anodização aproximadas de 13, 16, 20 e 22 Å/V para o alumínio, tântalo, titânio e nióbio, respectivamente.

Em relação aos óxidos porosos, sob condições potenciostáticas, dentro de uma faixa de valores, a densidade de corrente permanece relativamente constante durante o processo de anodização, devido principalmente à espessura constante da camada barreira no fundo dos poros (Figura 1.11). Assim, sob essas condições de estado estacionário a espessura da camada de óxido poroso é proporcional à quantidade de carga (em outras

palavras ao tempo de anodização) no processo de oxidação anódica.

No caso ideal (quando unicamente se tem reação de oxidação sem transformação estrutural), ou seja total eficiência de crescimento, sob condições galvanostáticas, o filme anódico cresce com uma velocidade constante e proporcional à corrente usada, em relação à lei de Faraday. Nessas condições é necessário um gradiente de potencial (campo elétrico) constante ao longo do filme. O resultado direto desse campo constante é uma voltagem de célula crescendo de forma proporcional com a espessura do filme de óxido anódico. Da mesma forma que em condições potencioestáticas, a corrente transitória fornece informação relevante do processo de anodização, é direto mostrar que o formato da voltagem transitória para condições galvanostáticas ideais leva consigo dados importantes do óxido anódico. Em geral, o coeficiente angular da curva V vs t (ou $\frac{dV}{dt}$) é proporcional ao volume molar (v_m) do óxido e inversamente proporcional à sua condutividade elétrica (σ), assim $\frac{dV}{dt} \propto \frac{v_m}{\sigma}$. Os conceitos anteriores são mostrados na Figura 1.12.

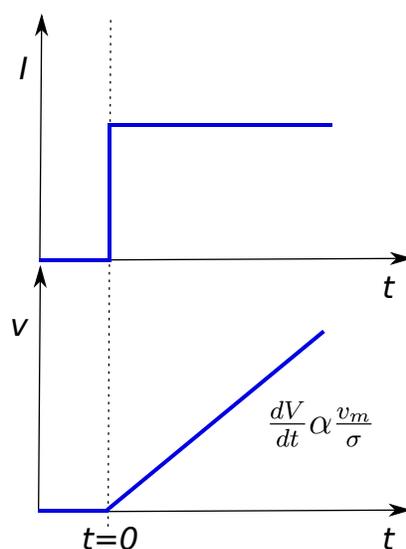
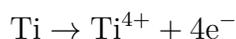


Figura 1.12: Esquema das variáveis elétricas em anodização sob condições galvanostáticas. A corrente I constante aplicada em um $t = 0$ produz uma voltagem V transitória que aumenta com o tempo em função do volume molar e da condutividade elétrica do óxido.

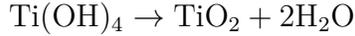
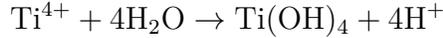
1.6.2. Filmes de TiO_2

Sob condições de anodização potencioestática, o processo de crescimento do óxido pode ser acompanhado pela corrente transiente, Figura 1.11. Para o caso da anodização barreira, como mencionado, uma camada compacta se forma na superfície do Ti. As principais etapas que acontecem no esquema de anodização barreira de TiO_2 podem ser descritas pelas reações [171]:

Oxidação do titânio



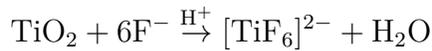
Reações com O^{2-} (pela deprotonação de H_2O ou OH^-)



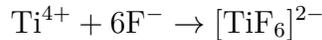
Essas reações são acompanhadas pela migração iônica no regime de campo alto, e dependendo da velocidade de migração (dos íons Ti^{4+} e O^{2-} dentro da rede TiO_2) o crescimento do óxido procede nas duas interfaces metal-óxido e óxido-eletrólito [172]. Segundo estudos do grupo de Schmuki et al., a camada que cresce na interface metal-óxido consiste de um óxido denso e estável, enquanto na interface óxido-eletrólito apresenta um comportamento menos denso devido à formação de hidróxidos [171].

Quando o óxido anódico é parcialmente solúvel no eletrólito, para o caso do TiO_2 e eletrólito a base de F, Cl, N; a formação de óxidos porosos pode ser racionalizada pelas reações:

Dissolução química do óxido



E complexação dos cátions



O crescimento da camada porosa ordenada de TiO_2 (nanotubular, ou TNT referido a nanotubos de óxido de titânio) é sustentada por uma interação delicada e complexa de dois processos: crescimento de película de óxido e sua subsequente dissolução por espécies (por exemplo flúor) no eletrólito.

1.6.3. Aplicação de TiO_2 anódico em PSCs

Até a presente data, são seis os trabalhos onde é relatado o uso de camadas de TiO_2 obtidas por anodização e aplicadas em PSCs. Gao et al. [148] utilizaram o método *freestanding*. Nesta técnica, após a obtenção do filme de nanotubos de TiO_2 sobre uma folha de titânio, o filme é liberado do substrato, transferido e aderido sobre a superfície de um vidro condutor FTO. O sistema final FTO/TNT foi usado como substrato para a construção de uma DSSC com a perovskita como o material ativo e um eletrólito baseado em iodeto para regenerar a perovskita desde o seu estado excitado. Como resultado, este grupo relatou eficiências de conversão de 6,52%, indicando que os nanotubos de TiO_2 podem ser promissores anfitriões das perovskitas para aumentar a absorção de luz e incrementar a eficiência de conversão.

Wang et al. [150] apresentaram resultados da anodização de titânio para a obtenção do contato elétrico e o transportador de elétrons Ti/TNT respectivamente. Posteriormente foram depositadas camadas sucessivas de perovskita e spiro-OMeTAD + nanotubos de carbono. Esta última camada realizava a função de transportador de buracos e de eletrodo transparente, devido a necessidade imposta pelo uso do titânio metálico.

Os autores conseguiram eficiências de 8,3%, e ressaltaram que seus resultados estão entre os maiores obtidos usando células solares flexíveis baseadas em TNT.

O grupo de Schmuki [151] apresentou a otimização do processo de deposição da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em eletrodos que consistem em camadas de nanotubos de TiO_2 . Usando espessuras de camadas nanotubulares de 0,4 μm e o método de deposição direta da perovskita, atingiram valores de eficiência de 5%.

Utilizando a deposição por duas etapas da perovskita e a configuração FTO/TNT/Perovskita/Spiro/Au, Qin et al. obtiveram J_{sc} maiores (22,6 mA/cm^2) para PSCs usando a mesma configuração de célula, mas com camadas mesoporosas de TiO_2 (com $J_{sc} = 21,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Os autores explicaram esses resultados em função do caráter direcional no transporte que os elétrons experimentam na camada nanotubular de TiO_2 .

Choi et al. [173] relataram a importância da geometria das ETLs nas PSCs para maximizar o desempenho. ETLs obtidas pela otimização dos passos de anodização de filmes de Ti apresentaram melhores propriedades óticas (transmitância), estruturais (caráter monocristalino) e físicas (espessura, área efetiva e contato físico livre de *pinholes*) quando comparadas com as ETLs obtidas a partir de precursores de isopropóxido de titânio.

Finalmente, Du et al. [174] usando eletrólitos livres de flúor, e assim, camadas barreira compactas de TiO_2 , mostraram que as condições de anodização referentes ao eletrólito (à base de etileno glicol), e o potencial (30 V) permitem a obtenção de ETLs livres de *pinholes* e de espessura controlada.

A partir das pesquisas anteriores referentes à anodização eletroquímica, é possível concluir que: 1. a técnica permite obter camadas de TiO_2 com propriedades mais adequadas (físicas, óticas e estruturais) para as funções de ETL em comparação às técnicas baseadas em soluções químicas; 2. a simplicidade da técnica possibilita a rápida obtenção de camadas de TiO_2 a partir da oxidação anódica de filmes metálicos; 3. é possível ter um elevado controle morfológico dos filmes finais a partir dos parâmetros de anodização.

Embora esses trabalhos representem um grande avanço na aplicação de camadas obtidas por oxidação anódica nas PSCs, existe espaço de pesquisa relacionado ao efeito produzido por modificações dos filmes de TiO_2 (dopagem) durante o processo de anodização.

Referente à dopagem do TiO_2 , em PSCs recentemente foi relatado um aumento das propriedades eletrônicas de eletrodos mesoporosos de TiO_2 pós-tratados com sal de lítio [175]. O lítio na estrutura anatase foi provado induzir uma redução parcial do Ti^{4+} a Ti^{3+} na rede, passivando os estados de defeitos eletrônicos que produzem recombinação no eletrodo.

1.6.4. Filmes de TiO_2 dopados

O processo de introduzir impurezas controladamente em materiais semicondutores, também chamado de dopagem intencional, permite ajustar as propriedades eletrônicas do material. De forma geral, a incorporação de dopantes em um material semicondutor introduz estados de energia eletrônicos dentro do seu band gap, se esses estados estão perto da banda de condução, a impureza é doadora e o semicondutor se chama de tipo n. Se o nível de energia que introduz a impureza está perto da banda de valência esta

se chama de aceptora e o semicondutor é tipo p.

Nos óxidos semicondutores, além dos defeitos de rede que produzem dopagem não intencional [176, 177] (como mencionado na seção 1.5), a incorporação de impurezas doadoras, no TiO_2 por exemplo, é uma técnica conhecida no campo das DSSCs para aumentar o transporte de carga [178, 179]. Como fato particular, resultados de pesquisas utilizando o processo de intercalação de lítio indicaram a diminuição da borda da banda de condução, facilitando a injeção e transporte em camadas mesoporosas de TiO_2 [180, 181].

Por meio de estudos de fotocorrente e IPCE, Meekins et al. [182] indiretamente demonstraram que a inserção de Li e H em camadas de nanotubos de TiO_2 , obtidas por anodização, passiva os estados *traps* aumentando o tempo de vida dos elétrons. Recentemente Tsui et al. [183] relataram o aumento na resposta fotoeletroquímica do mesmo material por meio de modificações similares às de Meekins et al. Utilizando espectroscopia de impedância, eles determinaram diretamente o nível de energia e a densidade dos estados de defeitos, concluindo assim que a melhor resposta obtida depois da dopagem com Li e H é o resultado da passivação de estados *traps*, que limita a recombinação e aumenta o tempo de vida dos elétrons.

No caso de anodização para a obtenção de TiO_2 , há evidências que impurezas de ânions metálicos que contêm oxigênio presentes no eletrólito são incorporadas na rede durante o processo de crescimento do óxido e melhoram a resposta fotoeletroquímica [184]. Também por meio de anodização por pulsos, foi relatado que espécies adsorvidas ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) podem se incorporar na estrutura do TiO_2 e modificar o crescimento e as propriedades eletrônicas, como por exemplo no caso de camadas nanotubulares [185]. Segundo o nosso conhecimento, não existem resultados de crescimento de TiO_2 por anodização e simultaneamente dopagem com impurezas de lítio. De modo geral, devido à polarização positiva aplicada ao metal (para o nosso caso o Ti), um resultado esperado do processo de anodização amplamente relatado na literatura é a incorporação no óxido de espécies aniônicas presentes no eletrólito. Contraintuitivo seria esperar que espécies catiônicas presentes no eletrólito se incorporassem no filme anódico durante o seu crescimento.

A incorporação de cátions pequenos (por exemplo, Li^+ , H^+) em TiO_2 e/ou suas misturas com outros óxidos tem sido de suma importância para expandir a aplicação tecnológica desses materiais [186, 187, 172]. A incorporação de átomos dopantes em pequenas quantidades modifica as propriedades eletrônicas e a resposta espectral, processo chamado engenharia de band gap. A dopagem do TiO_2 com Li^+ e H^+ foi realizada através de processos eletroquímicos ou impregnação salina, que melhoraram a eficiência de conversão de energia solar - elétrica das células solares sensibilizadas por corante [188, 182] e células solares de perovskita [175] (onde uma camada de TiO_2 é usada como camada de transporte de elétrons), e o desempenho fotocatalítico [182, 189]. Entre outros processos utilizados, os mais relatados na literatura envolvem tratamentos termoquímicos [190], implantação de íons de V e N [191, 192, 193], e dopagem com átomos Ag por implantação de íons de plasma de metal.

Como mencionado, a formação dos óxidos anódicos envolve uma série de etapas elementares (para uma revisão geral, ver referências [194] e [195]), incluindo transporte iônico (metal-cátion, O_2^-) e eletrônico. Recentemente, e utilizando técnicas de alta resolução (estrutura fina de absorção de raios X -NEXAFS-) foi relatada a presença de

íons alcalinos incorporados em superfícies nanotubulares de TiO_2 crescidas a partir de eletrólitos de HF com adição de razões KF ou NaF. Mas isso é provavelmente o resultado da adsorção espontânea porque os cátions alcalinos são conhecidos se absorverem no TiO_2 .

A presença de cátions metálicos (por exemplo, Cr^{3+} , Mo^{3+} e W^{6+}) também foi relatada em TiO_2 anódico por Habazaki et al., [196], os dados de Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) demonstraram que esses resultados foram devido a decomposição assistida por campo elétrico de espécies aniônicas difusoras (por exemplo, MO_4^{2-}). Além disso, foi mostrado que eles migram para o exterior. Wood et al. [197] modelaram as concentrações volumétricas das respectivas espécies.

Assim, Habazaki *et. al* [196] encontraram que após a anodização de Ti, espécies catiônicas de diferentes raios iônicos (de diferentes banhos eletrólitos), como boro, molibdênio e tungstênio, estavam presentes na camada anódica final. No nosso grupo foram observadas evidências da incorporação catiônica (NbO^{3+}) como resultado da anodização de aço na presença de oxalatos e molibdatos [198]. Mais recentemente, observou-se a incorporação de metais alcalinos como Na^+ e K^+ após tratamento anódico do Ti para a formação de camadas porosas [199]. Segundo o nosso conhecimento, na literatura não há relatos de crescimento de TiO_2 e incorporação simultânea de cátions lítio durante o processo de anodização. Talvez uma explicação para a ausência de esses estudos se deve principalmente à dificuldade de detecção de elementos leves (H, He e Li) por técnicas convencionais como RBS, espectroscopia fotoeletrônica e Auger. Essa informação levou os nossos interesses de pesquisa a coletar evidências experimentais da possível dopagem *in situ* durante a anodização de Ti na presença de íons Li no eletrólito.

Capítulo 2

Objetivos

Os objetivos principais desta pesquisa consistiram na obtenção de novas camadas ETL baseadas em Nb_2O_5 e a sua incorporação em células solares de perovskita PSCs, assim como no estudo da incorporação de espécies catiônicas durante a formação de filmes anódicos, no caso particular de Li em TiO_2 . Neste contexto, os objetivos secundários propostos foram:

1. Obtenção e caracterização de camadas finas de Nb_2O_5 pela oxidação térmica de filmes de nióbio depositados por sputtering sobre vidros condutores.
2. Síntese e deposição da perovskita usando o método de troca intramolecular.
3. Caracterização morfológica e ótica dos filmes de perovskita.
4. Construção final dos dispositivos, através da deposição da camada transportadora de buracos e os contatos elétricos.
5. Caracterização ótica, morfológica e elétrica dos dispositivos finais.
6. Estudo detalhado da resposta de espectroscopia de impedância das PSCs com configuração FTO/ Nb_2O_5 /MAPbI₃/spiro/Au.
7. Estudo da voltagem transiente para o Ti anodizado de forma galvanostática em diferentes banhos eletrolíticos contendo sais de Li.
8. Caracterização das propriedades eletrônicas dos filmes anódicos por meio da análise Mott-Schottky.
9. Detecção de Li dos filmes anódicos de TiO_2 pela técnica ERDA.

Capítulo 3

Métodos Experimentais

Este trabalho, inserido na área de ciência e tecnologia dos materiais, está focado na síntese, estudo e aplicação de camadas transportadoras de elétrons baseadas em novos materiais para as células solares de perovskita híbrida. Como mencionado, dentro dos objetivos desta pesquisa está a inclusão sistemática de camadas de pentóxido de nióbio Nb_2O_5 como materiais transportadores de elétrons na arquitetura planar das PSCs e o estudo da incorporação *in situ* de espécies catiônicas durante a anodização de Ti, no caso particular para a obtenção do material $TiO_2 : Li$.

Em relação às PSCs, este capítulo descreve os materiais usados para a construção e as técnicas de caracterização dos filmes (e dispositivos) usados como também a preparação do Ti metálico e o referente aos seus testes de caracterização.

3.1. Materiais

3.1.1. Vidro Condutor

Como eletrodos condutores transparentes foram usados vidros comerciais revestidos com óxido de estanho dopado com flúor FTO, Sigma Aldrich. As dimensões originais destes vidros são de 300 mm x 300 mm x 2 mm com uma resistência superficial de $7\Omega/sq$. Uma imagem representativa do vidro condutor junto com uma microscopia de topo para indicar a rugosidade superficial é apresentada na Figura 3.1.

Os vidros são cortados em peças menores geralmente de 1,2 cm x 1,8 cm. Posteriormente são lavados com água-detergente, seguido de limpezas sucessivas no ultrassom com acetona e álcool isopropílico e secados com gás nitrogênio. Finalmente, com a ideia de remover qualquer componente orgânico ainda presente, os vidros são tratados em um sistema de luz UV e ozônio por 30 minutos na temperatura ambiente [200].

3.1.2. Materiais Transportadores de Elétrons

Camadas de Óxido de Nb:

Partindo dos vidros condutores adequados, foram depositados por D.C. sputtering filmes de nióbio, usando um alvo de Nb (AJA international pureza= 99,95%), em um equipamento disponibilizado no Laboratório de Conformação Nanométrica LCN do

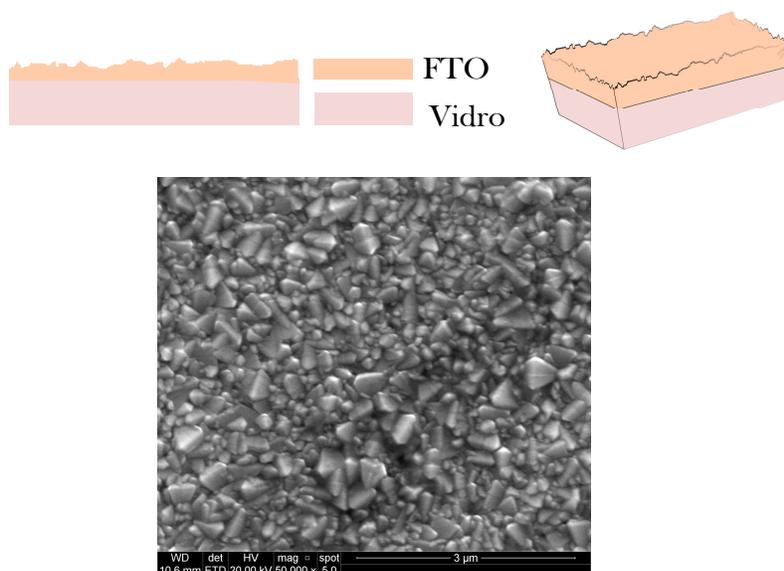


Figura 3.1: Diagrama do vidro condutor e imagem de MEV-FEG para indicar a rugosidade superficial do FTO

Instituto de Física da UFRGS. Os filmes foram depositados a temperatura ambiente. A pressão antes da deposição foi de $3,7 \times 10^{-8}$ Torr (pressão base) e durante a deposição foi mantida a 2,0 mTorr (pressão de trabalho) usando um fluxo de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ de Ar. Outros parâmetros usados foram potência = 450W, $V_{\text{dc}} = 429 \text{ V}$, velocidade de rotação = 40 rpm, taxa de deposição = $2,75 \text{ \AA}/\text{s}$ e tempos de 182, 255, 327 e 400 s o que produziu espessuras de $\sim 50, 70, 90$ e 110 nm , respetivamente. Por meio de oxidação térmica, a 500°C por 1 h ao ar com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, o Nb foi transformado em pentóxido de nióbio. Em resumo, os passos para a obtenção destes filmes estão ilustrados na Figura 3.2.

3.1.3. Material Absorvedor de Luz (Perovskita híbrida)

Síntese do IMA: A síntese foi realizada por meio da reação de metilamina (CH_3NH_2) (40 % m/m em H_2O) com ácido iodídrico (HI) (57 % m/m em H_2O). Foram misturadas quantidades equimolares dos reagentes e a solução foi agitada por 2 h à temperatura de 0°C . A remoção do solvente foi realizada por meio de evaporação a pressão reduzida, na temperatura de 50°C . Após a remoção do solvente, o sólido foi deixado resfriar à temperatura ambiente para que ocorresse a completa cristalização do sal. O sal foi posteriormente lavado com uma mistura de 1:1 de dietil-éter e etanol por 3 vezes. Finalmente, o material lavado foi seco numa estufa a vácuo por 24h a uma temperatura de 60°C .

Deposição dos filmes de perovskita: A preparação dos filmes de perovskita foi realizada utilizando spin-coating com quatro passos pelo método de troca intramolecular. Preparam-se filmes de PbI_2 (DMSO) utilizando uma solução de PbI_2 (Aldrich 99 %), dissolvida em dimetilformamida anidra (DMF, Aldrich 99,9 %) com 10,6 % de dimetilsulfóxido anidro (DMSO, Aldrich 99,8 %). Inicialmente, $30 \mu\text{L}$ da solução PbI_2

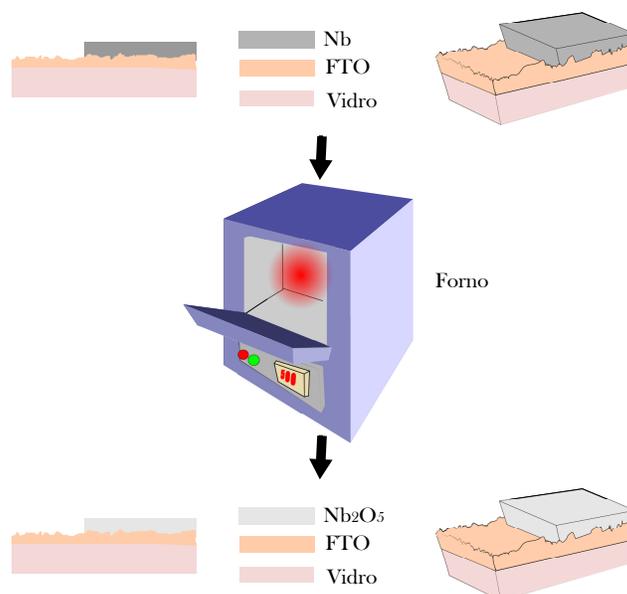


Figura 3.2: Esquema geral representando a formação do Nb₂O₅ através da oxidação térmica dos filmes de Nb depositados sobre o sistema vidro/FTO

:DMF:DMSO aquecida a 70 °C foram inseridos sobre o substrato FTO/ETL preaquecido a 45 °C. Na primeira etapa do processo de spin coating se define a formação do filme de PbI₂ :DMSO, este passo foi realizado em 4000 rpm por 20 s. O excesso de solvente foi evaporado numa segunda etapa a 6000 rpm durante 60 s. Em seguida, gotejou-se uma solução de IMA em álcool isopropílico 30 mg/mL sobre o substrato FTO / ETL / PbI₂:DMSO a 5000 rpm durante 60 s. No último passo, evaporou-se o solvente remanescente a 4000 rpm durante 10 s. O filme de perovskita foi tratado termicamente a 100 °C durante 90 min em ambiente com 50-60 % de umidade.

3.1.4. Material condutor de buracos (HTM)

Acima dos filmes de perovskita, foi depositada uma camada do condutor de buracos (2,2',7,7'-tetraquis (N,N'-di-p-metoxifenilamina) -9,9'-spirobifluoreno) spiro-OMeTAD, a partir de uma solução contendo 72,3 mg de spiro-OMeTAD, 28,8 µL de 4-tert-butilpiridina (TBP), 17,5 µL de uma solução de bis (trifluorometilsulfonil) imida de lítio (LiTFSI) 520 mg/mL⁻¹ em acetonitrila, em 1 mL de clorobenzeno, a 3000 rpm durante 45 s.

3.1.5. Contatos elétricos:

Como procedimento final para completar as camadas, são depositados eletrodos de ouro de 80 nm de espessura, por evaporação térmica sob vácuo de 5×10^{-6} mbar, a uma taxa de 0,1 nm/s.

Resumindo, um diagrama de preparação das PSCs com a configuração descrita para as células solares baseadas em óxido de nióbio (FTO/Nb₂O₅/MAPbI₃/Spiro/Au) é apresentado na Figura 3.3 e explicada na Tabela 3.1 onde as etapas são esclarecidas.

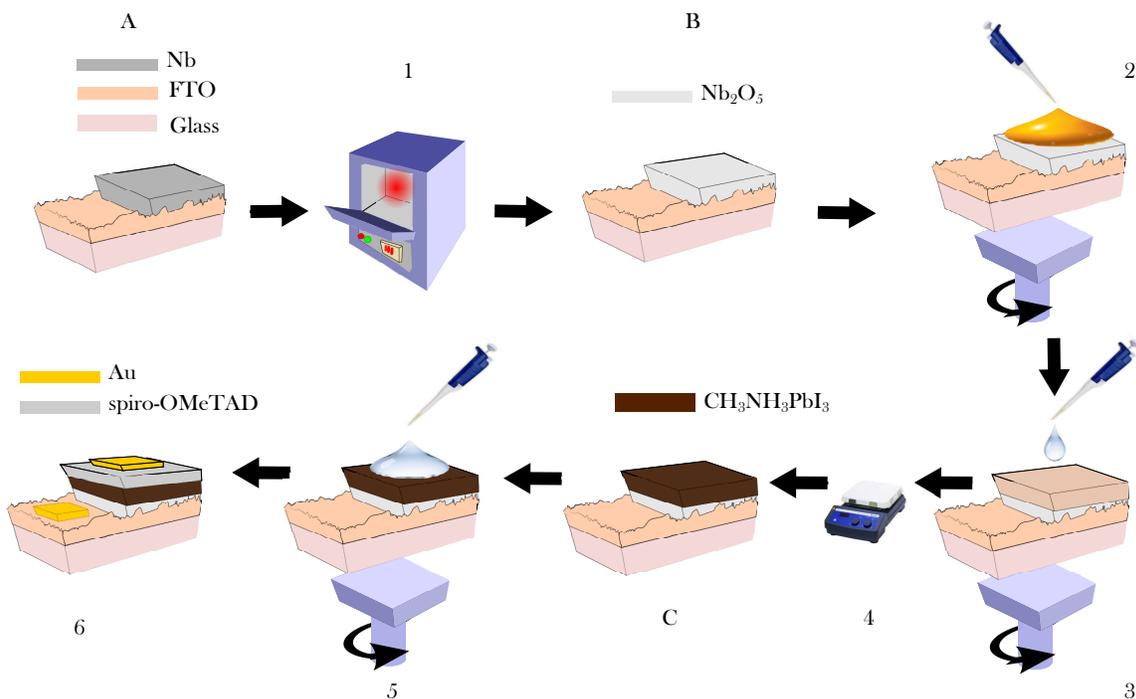


Figura 3.3: Esquema geral dos passos de construção das PSCs com ETL a base de Nb_2O_5 (ver Tabela 3.1, para a descrição de cada etapa/passos)

Tabela 3.1: Explicação dos passos no esquema (da Figura 3.3) para a obtenção das PSCs com camadas Nb_2O_5 como ETL

Etapa/passos	Descrição
A	Filme de Nb metálico depositado sobre FTO
1	Tratamento térmico
B	Filme de Nb_2O_5 sobre FTO
2	Deposição por spin-coating da solução de PbI_2 -DMSO-DMF
3	Gotejamento do IMA em isopropanol
4	Tratamento térmico para converter a fase intermediária em perovskita
C	Filme perovskita cristalizado sobre o FTO/ Nb_2O_5
5	Deposição do HTM
6	Evaporação do contato de Au e obtenção do dispositivo final

3.1.6. Titânio Metálico e TiO₂ anódico

Substrato e preparação As amostras utilizadas em forma retangular foram obtidas de uma chapa de titânio Goodfellow com uma pureza de 99,99%. As amostra foram cortadas de forma tal que na sua região central fosse possível anodizar uma seção circular de 1 cm de diâmetro. Para garantir uma amostra completamente especular, os corpos de prova foram lixados até uma granulometria de 4000. Em seguida a isso, tratamentos consecutivos de polimento mecânico (pasta de diamante de 1 μm) e ataque químico (solução Kroll -10 mL HF e 5 mL HNO₃ diluídos em 85 mL de H₂O - por 3 s).

Os substratos preparados foram limpos via ultrassom em água - sabão, água, álcool isopropílico e água para finalizar. Posteriormente estes substratos foram pressionados contra uma folha de Cu para fazer o contato elétrico e isolados de maneira a restringir a região anodizada com uma área de 0,785 cm² decorrente pela forma da célula eletroquímica.

Anodização No processo de anodização se utilizou a condição galvanostática. Foi utilizada uma fonte de alta tensão marca Gossen com faixa de voltagem e corrente de 0-300 V e 0-2 A, respectivamente, e o acompanhamento dos dados foi realizado por meio de uma placa de aquisição *National Instruments* NI USB 6211 ligada ao computador e controlado pelo software *NI Signal Express* 2013. Para todos experimentos foi utilizada platina como contraeletrodo e o Ti substrato como eletrodo de trabalho exposto a uma densidade de corrente de 6,36 mA cm⁻². Como amplamente relatado na literatura, um eletrólito clássico para conseguir anodização tipo barreira para o Ti, é o ácido fosfórico H₃PO₄ em solução aquosa. Para todos os experimentos uma concentração de 1 M de H₃PO₄ para a formação do TiO₂ branco e diferentes concentrações de um sal de lítio foi utilizada. Particularmente foi utilizado perclorato de lítio LiClO₄ em concentrações de 0,1 M, 0,5 M e 1 M; para propósitos de comparação foram utilizados também outros sais de um metal alcalino, perclorato de potássio KClO₄ e nitrato de lítio LiNO₃. Finalmente, uma vez concluído o processo de anodização, as amostras foram lavadas em água e secadas com ar.

Para fins de comparação, foi preparada uma amostra por carregamento eletroquímico de Li. Uma camada de TiO₂ anódico com espessura de aprox. 60 nm (crescida em H₃PO₄ 1 M até 30 V) foi exposta a um eletrólito LiClO₄ 1 M e polarizada a um potencial de -1,5 V (vs. Ag/AgCl) durante 180 s em uma célula eletroquímica de 3 braços [182]. Uma peça de Pt foi usada como um contra-eletrodo.

3.2. Técnicas de Caracterização

3.2.1. Filmes e PSCs

Caraterização morfológica: A caraterização morfológica foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com feixe de emissão de campo Quanta 650 FEG.

Caraterização estrutural: A estrutura cristalina dos principais materiais e camadas como PbI₂, IMA e perovskita foi obtida com um difratômetro de raios X Shimadzu,

modelo XRD7000, em configuração $\theta/2\theta$ e radiação $\text{Cu } K\alpha$. Como as camadas de Nb_2O_5 utilizadas neste trabalho são muito finas, para determinar sua estrutura, utilizou-se um ângulo para a radiação incidente de 5° e o detector foi varrido de 20° a 80° . Todos os filmes caracterizados por difração de raios X foram obtidos sobre substrato FTO.

Caraterização ótica: Os espectros de absorção dos diferentes filmes foram medidos com um espectrofotômetro de absorção UV-Vis marca Agilent, modelo 8453.

Caraterização fotovoltaica: A obtenção de curvas corrente-vtagem é o procedimento típico para determinar o desempenho das células solares. Através destas medidas é possível encontrar os principais parâmetros para caracterizar um dispositivo fotovoltaico: densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), voltagem de circuito aberto (V_{oc}), potência de pico (P_{max}) e fator de preenchimento (FF), como aparece na Figura 3.4. A partir desses parâmetros se pode encontrar a eficiência de conversão (η).

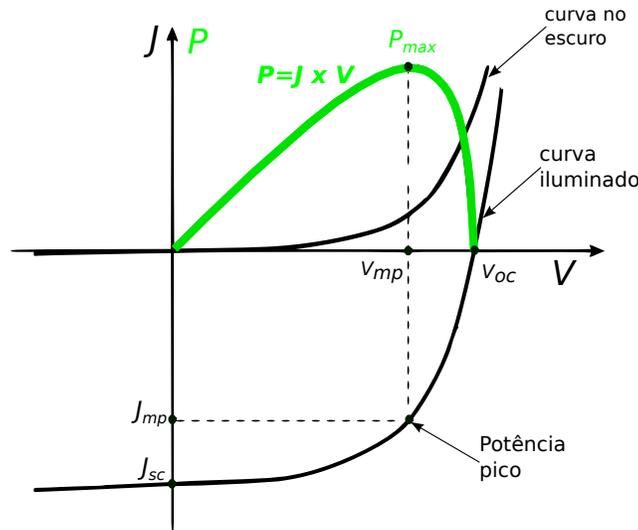


Figura 3.4: Curva J-V representativa de uma células solar no escuro e iluminada. A curva em verde representa a potência por unidade de área fornecida pelo dispositivo.

A voltagem de circuito aberto representa a voltagem da célula solar quando não há corrente fluindo entre seus terminais. A densidade de corrente de curto circuito fornece informação da corrente que pode fluir por unidade de área quando os terminais da célula solar em estão em curto circuito. O valor de J_{sc} depende da densidade de fluxo fotônico incidente sobre o dispositivo fotovoltaico, e este depende do espectro da luz incidente. Como padrão de medida é usado o espectro solar AM1.5, que define a forma da densidade espectral de potência e a irradiância total ($1000 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} = 100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$) da luz solar que chega à superfície da terra em um ângulo Zenith de $48,2^\circ$. O fator de preenchimento é definido como a razão entre a potência máxima $P_{max} = J_{mp} V_{mp}$ que pode gerar a célula solar (quando iluminada com um espectro AM1.5) e o produto de J_{sc} e V_{oc} . Finalmente, a eficiência de conversão η , representa a razão entre a máxima potência gerada P_{max} e a potência incidente. O valor da potência incidente P_{in} corresponde à irradiância do espectro AM1.5 que é igual a $100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$. Assim, com o conhecimento dos parâmetros anteriores se tem:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_{\text{mp}} V_{\text{mp}}}{P_{\text{in}}} = \frac{FF J_{\text{sc}} V_{\text{oc}}}{P_{\text{in}}}$$

As curvas características J-V foram medidas com passos de 10 mV e tempo de espera de 0,5 s, resultando na velocidade de 20 mV/s. As varreduras foram realizadas de 0 a 1,2 V (varredura em direta) e de 1,2 a 0 V (varredura inversa), para estudar o efeito de histerese comum neste tipo de célula solar. Foi usado um eletrômetro Fonte/Medidor Keithley Instruments serie 2400 sob iluminação solar simulada AM1.5 ($100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$) gerada por um simulador Sciencetech classe AAA. A resposta espectral foi calibrada com uma célula de referência de silício com um filtro KG3 (marca NREL).

IPCE: Outra medição fundamental do desempenho de uma célula solar é a eficiência quântica externa EQE, conhecida também como eficiência de conversão de fóton incidente a corrente (IPCE do inglês Incident Photon to Current Conversion Efficiency). Em outras palavras, a IPCE é a fração dos fótons incidentes sobre a célula solar que criam pares elétron-buraco na camada ativa e que são coletados nos contatos elétricos. Esta eficiência é função do comprimento de onda e, para a sua determinação, a montagem experimental consiste em iluminar a célula com luz monocromática λ e medir a fotocorrente produzida no dispositivo em disposição de curto circuito.

As medições de IPCE foram obtidas usando uma lâmpada de xenônio (Oriol 150 W) como fonte de luz acoplada a um monocromador (Newport Oriol 74001). A fotocorrente e a fotovoltagem foram medidas usando um eletrômetro (Fonte/Medidor Keithley Instruments serie 2400). Todas as amostras foram iluminadas através do substrato de vidro condutor FTO. A intensidade da luz foi calibrada utilizando um radiômetro (Newport Optical Power Meter 1830-C) para a condição de $100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ previamente à execução das medidas.

Espectroscopia de Impedância EI: As medidas de EI foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT 10 com módulo FRA. Os dispositivos foram conectados em configuração de dois eletrodos, da mesma maneira usada para a construção da curva J vs. V. As curvas de EI foram obtidas aplicando-se um sinal senoidal de 10 mV pico a pico sobre diferentes voltagens de polarização (desde circuito aberto a curto circuito) na faixa de frequências de 100 mHz a 100 kHz, com as células sob iluminação de $100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$.

3.2.2. TiO₂ Anódico

Curvas de Voltagem vs t: Como foi comentado, em condições galvanostáticas a voltagem de célula transiente (curva V vs t) fornece informação importante sobre o óxido anódico em formação. As camadas compactas de TiO₂ foram obtidas em condições galvanostáticas com uma densidade de corrente de $6,4 \text{ mA/cm}^{-2}$ usando uma fonte de voltagem/corrente marca Gossen. As curvas V vs t são registradas com a placa *National Instruments* NI USB 6211 e o software de aquisição, com a ideia de comparar as amostras de TiO₂ obtidas sob diferentes condições do tipo e concentração de eletrólito.

Análise de Mott-Schottky M-S: Em geral, as propriedades óticas e eletrônicas dos semicondutores estão diretamente relacionadas com um parâmetro fundamental do

material, conhecido como a densidade de portadores de carga. Atualmente, existem várias técnicas de caracterização de materiais semicondutores que permitem encontrar direta ou indiretamente o valor da densidade de portadores de carga, sendo que as mais usadas se baseiam em medidas elétricas por meio de efeito Hall e a análise de junção com um outro material (de maior condutividade elétrica), como a técnica de Mott-Schottky.

Visto que a análises de Mott-Schottky será usada neste trabalho, a seguir, e sem entrar em muitos detalhes, serão apresentados os conceitos e ideias básicas nos quais se baseia esta técnica.

Em termos da propriedades elétricas, mesmo para semicondutores dopados, a condutividade neste tipo de materias é geralmente menor em comparação aos valores da condutividade dos eletrólitos. A situação é similar quando se compara os materiais semicondutores em geral com os metais. Assim, por exemplo, quando um semicondutor é contactado com um eletrólito e depois disso polarizado esse eletrodo, praticamente toda a queda de potencial ocorre no semicondutor, especificamente na região perto da interface com a solução.

Quando um semicondutor é colocado em contato com um material de maior condutividade elétrica (ex. numa junção semicondutor-metal ou semicondutor-eletrólito), existe transferência de carga na interface devido à diferença dos potenciais eletroquímicos, levando a uma região de carga não móbil dentro do semicondutor e localizada na sua interface, conhecida com o nome de região de carga espacial (*space charge*). A aplicação de uma polarização externa permite modular a largura desta região, que consequentemente altera a capacitância da carga espacial. Portanto, medidas dessa capacitância diferencial como função da voltagem de polarização permitem a construção das curvas M-S.

No seu desenvolvimento histórico, a análise M-S inicialmente foi utilizada nos anos 50 para junções de estado sólido, sendo entre outros, os trabalhos pioneiros os de um dos ganhadores do prêmio Nobel de física (1956) Brattain [201, 202]. Logo depois, nos anos 60 foi publicado o artigo clássico de Dewald [203] e outro de Brattain [204] que validaram a análise M-S para o caso de junções solido-líquido.

Seja um semicondutor tipo n antes e depois do contato com um eletrólito líquido, onde a situação pode ser explicada por meio de uma diagrama de banda de energia como na Figura 3.5. Na Figura 3.5.a representa-se o caso dos materiais isolados antes do contato, onde o perfil de portadores de carga e bandas de energia são uniformes ao longo do semicondutor, assim apresentando uma completa neutralidade no material. Por simplicidade, representa-se o potencial eletroquímico do eletrólito com um único valor ao longo de todo o material, sendo neste caso mais positivo do que o nível de Fermi do semicondutor. Após a junção, e como foi mencionado, para atingir uma condição de equilíbrio eletroquímico, acontece uma transferência de carga, neste caso elétrons do semicondutor são injetados nas espécies aceptoras na solução. Essa transferência se dá até que os potenciais eletroquímicos dos materiais sejam igualados, Figura 3.5.b.

Consequência do equilíbrio, ocorre a formação da zona depleção (região de carga espacial, onde não há portadores de carga móveis) no semicondutor, que leva a uma distribuição de carga não uniforme no semicondutor. Evoluindo, um excesso de cargas positivas na largura da zona depleção W , e na solução um excesso de cargas negativas. Resultado destes fenômenos, ocorre a formação de um gradiente de potencial elétrico V_{bi} (que em magnitude é igual ao potencial de banda plana V_{fb} e tem um campo elétrico

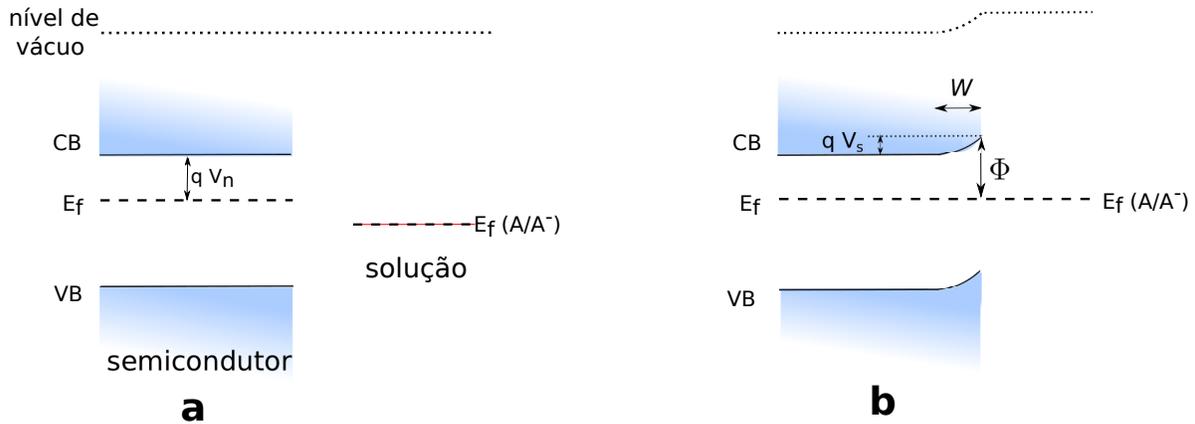


Figura 3.5: Diagrama de bandas de um semicondutor tipo n **a** antes e **b** depois da junção semicondutor-solução

interno associado E_{bi}) se refletindo em um entortamento das bandas (*band bending*) no semicondutor.

Entre outros parâmetros importantes e destacados na figura estão a diferença de energia entre a banda de condução e o nível de Fermi, $CB - E_f = qV_n$, a altura de barreira de junção, $\Phi = qV_n + qV_s$ e a barreira na interface na ausência e presença de polarização externa, $V_s = V_{bi}$ e $V_s = V_{bi} + E_{ext}$, respectivamente. É claro que essa barreira superficial pode ser modulada pela voltagem de polarização externa, mudando assim a largura da região de carga espacial e a capacitância diferencial relacionada.

A expressão analítica que relaciona a capacitância diferencial com a voltagem de polarização dada por:

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{qA^2\epsilon_s\epsilon_0 n} \right) \left(E_{ext} - V_{fb} - \frac{kT}{q} \right)$$

onde n é a densidade de portadores de carga (elétrons neste caso, e dado que é um semicondutor tipo n, $n = N_d$ onde N_d é a concentração de doadores), A a área superficial, ϵ_s denota a constante dielétrica do semicondutor, ϵ_0 a permissividade do espaço livre. As grandezas q , k e T representam a carga do elétron, a constante de Boltzmann e a temperatura em K, respectivamente.

Deve ser mencionado que experimentalmente, numa configuração típica que utiliza 3 eletrodos, e por meio de uma perturbação sinusoidal (idêntica à utilizada em IS), é possível encontrar os valores de capacitância relacionada com o eletrodo de trabalho. Essa capacitância tem contribuições fundamentalmente da dupla camada de Helmholtz C_H e da região de carga espacial C_{sc} , como capacitores em serie:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H}$$

Como a largura da região de carga espacial se estende sobre distâncias maiores em comparação à dupla camada, usualmente acontece que $C_H \gg C_{sc}$; então, verdadeiramente, medindo-se a capacitância de eletrodo tem-se uma boa aproximação da capacitância de carga espacial.

Para as nossas medições foram utilizados Pt, Ag/AgCl (1 M KCl), Na₂SO₄ (0,2 M) e as amostras de TiO₂ como contraeletrodo, eletrodo de referência, eletrólito e eletrodo de trabalho, respectivamente. A análise M-S foi realizada utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 302N com modulo FRA 32M. Primeiramente, em diferentes potenciais foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância, com um sinal sinusoidal de 10 mV pico a pico numa faixa de frequências de 1 Hz - 100 kHz, com o intuito de determinar as frequências que verdadeiramente forneceram uma resposta capacitiva, e assim usar estas na análise M-S.

Implantação da Amostra de Referência: Com o objetivo de ter uma amostra de referência (com uma concentração de Li conhecida), optou-se por anodizar uma amostra de Ti em 1M de H₃PO₄. Devido a que a razão de anodização de Ti é ~ 2 nm/V, decidiu-se limitar a voltagem da fonte em um valor de 70 V para se obter um filme compacto de TiO₂ com uma espessura aproximada de 140 nm. Posteriormente essa amostra foi levada para implantação iônica de Li sob uma dose conhecida.

Em geral, a expressão mais simples para representar um perfil de implantação é uma função Gaussiana, como aparece na equação 3.1.

$$N(x) = N_m \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2} \right] \quad (3.1)$$

$$N_m = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p}$$

Os parâmetros R_p e ΔR_p são fornecidos pelo software SRIM e representam o valor da profundidade média atingida pelos íons e o desvio padrão (que expressa o grau de dispersão, assim, a concentração numa profundidade $R_p \pm \Delta R_p$ é aproximadamente a do pico), respectivamente. Na última expressão N_m representa o concentração de pico e é função da fluência (dose) de implantação de átomos de lítio Φ .

O Li foi implantado usando um implantador de 500 kV (*High Voltage Engineering Europa*) à temperatura ambiente com um feixe de energia $i < 0,5 \mu A$, no laboratório de Implantação Iônica do Instituto de física da UFRGS. Os parâmetros utilizados para a obtenção da amostra de referência foram: energia de implantação = 20 keV, com amostra inclinada em 60° (para fazer a implantação mais superficial); $\Phi = 2,3 \cdot 10^{16} \frac{\text{at. Li}}{\text{cm}^2}$. Devido a que a amostra foi inclinada, a fluência efetiva de implantação é menor: $\Phi_{real} = \Phi(\cos 60^\circ)^2 = 5,75 \cdot 10^{15} \frac{\text{at. Li}}{\text{cm}^2}$.

Os resultados previstos pelo programa de simulação de implantações SRIM mostraram, utilizando uma densidade para o TiO₂ de $3,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [205]: $R_p = 83$ nm, $\Delta R_p = 45$ nm. Com esses valores é possível conhecer a concentração de Li no pico utilizando a expressão $C_p = \frac{\Phi_{real}}{2,5 \cdot \Delta R_p}$. Visto que a fluência é a integral do perfil gaussiano ao longo da profundidade, a concentração máxima calculada é, portanto, $C_p = 6,7 \cdot 10^{20} \frac{\text{at. Li}}{\text{cm}^3}$. Para a densidade de TiO₂ assumida de $3,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ e sem considerar o retroespalhamento, a concentração máxima estimada de Li corresponde a 0,72 % atômico de Li. No entanto, a simulação SRIM indica que, em um ângulo de incidência de 60°, 19% do total de íons Li⁺ direcionados à superfície são retroespalhados e, portanto, um valor de 0,6 % at. é finalmente calculado para o teor de pico do Li da amostra de referência. Observando que a implantação iônica é uma técnica precisa e SRIM é um código de simulação

bem estabelecido, a principal fonte de erro da concentração de pico estimada reside presumivelmente na suposição de densidade para a camada de TiO_2 .

Análise por Detecção de Recuo Elástico ERDA: Na área de caracterização de materiais, especialmente de filmes finos, as técnicas de análise por feixe de íons de alta energia permitem determinar de forma quantitativa a composição elementar com resoluções em profundidade da ordem dos nanômetros.

As interações entre íons (feixe) e átomos (amostra) são controladas por diferentes parâmetros. Dentre eles, os mais importantes estão relacionados com a energia dos íons, bem como números e massas atômicas das partículas que interagem.

Em geral, os princípios físicos em que se baseiam a maioria das técnicas que utilizam a interação íon-átomo são: emissão de fótons induzidos por partículas (por exemplo, a técnica PIXE - *Particle-induced X-ray emission*), reações nucleares e espalhamento elástico.

Dentre as técnicas que se baseiam no espalhamento elástico de íons de alta energia, a técnica de RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) se tornou uma ferramenta usual de caracterização e é largamente difundida e bem relatada na literatura. Nesta técnica, são analisados os projéteis espalhados por ângulos maiores que $\phi = 90^\circ$ (ver Figura 3.6). Quando são utilizados projéteis leves (ex. prótons e íons de He) da massa m_1 , a interação destes com alvos de massa m_2 , com $m_2 > m_1$, é produzido apenas o sinal de espalhamento dos projéteis. Este sinal faz sua vez de fornecer informação composicional (em profundidade) do alvo. Para alvos com átomos pesados, em geral, os projéteis são retro-espalhados com altas energias e apresentam maiores seções de choque de retroespalhamento. Assim, RBS seja uma técnica adequada para a análise de elementos-alvo pesados, de forma que seja insensível na identificação de elementos muito leves (ex. H, He e Li).

Outra técnica recorrente de análise de feixe de íons é ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*), que possui similaridades com RBS. Em ERDA são analisados os átomos presentes no alvo que são arrancados (átomos recuados elasticamente, daí o nome da técnica) por projéteis mais pesados e de alta energia (da ordem de MeV). Portanto ERDA é uma técnica capaz de detectar átomos da amostra que são mais leves que os projéteis. Por isso, em geral, ERDA é considerada uma técnica complementar à RBS uma vez que permite a detecção de íons leves como H, He e Li que não é possível em geral por técnicas convencionais como a espectroscopia fotoeletrônica e Auger.

Em um experimento típico de ERDA, como ilustrado na Figura 3.6 e aplicado ao nosso caso de medida de Li em TiO_2 , um feixe de oxigênio (O^{4+}) produzido por um acelerador Tandatron de 3 MV (*High Voltage Engineering Europa*) incide em um ângulo muito raze, $\theta = 75^\circ$ em relação à normal, com o objetivo de aumentar a seção de choque de espalhamento para o recuo dos átomos leves presentes na amostra na direção de um detector em um ângulo de $\phi = 31^\circ$ desde a direção do feixe. Dado a que na amostra também estão presentes átomos mais pesados que o projétil no caso Ti, no mesmo ângulo de detecção vai acontecer o retroespalhamento do projétil pelo Ti (RBS). Assim, após a interação íon-amostra, possivelmente ocorre a sobreposição dos níveis de energia dos átomos removidos e dos íons retro-espalhados, produzindo um espectro complexo que, por si só, inviabilizaria a identificação de partículas. Em outras palavras, uma vez que um detector não pode distinguir que tipo de íons chegam com

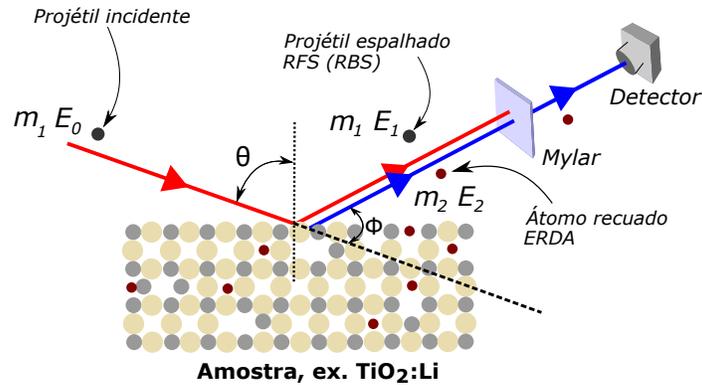


Figura 3.6: Esquema representativo da geometria utilizada na configuração experimental de ERDA.

uma mesma energia, deve ser utilizado um filtro de parada (geralmente uma folha de Mylar -tereftalato de polietileno, PET- ou uma folha metálica de alumínio ou níquel). Além da função anterior, a folha impede a danificação do detector pelos projéteis pesados.

No presente caso se empregou uma folha de Mylar de $8 \mu\text{m}$ em frente ao detector, como ilustrado na Figura 3.6. O detector é normalmente um detector de barreira de superfície (SBD) de silício. O detector, um amplificador e um analisador multicanal, conta e discrimina as energias das partículas coletadas, gerando assim um espectro de contagem versus energia. Depois de cálculos numéricos com um código *self-written* (ver ref. [206] para o algoritmo) e com a ajuda do programa de simulação SRIM, é possível converter a contagem versus espectro de energia em um perfil de concentração versus profundidade. Uma amostra de referência com uma quantidade conhecida de Li foi usada para calibrar a escala de concentração de volume em % atômico. As medições de RBS foram realizadas usando um feixe de íons de $1,2 \text{ MeV He}^{2+}$.

O sistema anterior é amplamente utilizado na medição de perfis de hidrogênio com projéteis baseados em íons leves de baixa energia (ex. O a 12 MeV). A espessura da folha deve ser adequada para que os íons H (Li no nosso caso) sejam transmitidos através dela, enquanto os projéteis retro-espalhados bem como os átomos recuados (arrancados) mais pesados sejam detidos dentro da folha.

Os conceitos físicos em que se baseia tanto RBS quanto ERDA são [207]:

1. O fator de parada $\frac{dE}{dX}$ (*stopping power*) que relaciona as perdas médias de energia (dos projéteis e átomos recuados quando eles atravessam a amostra) com a profundidade.
2. O fator cinemático K que é a razão das energias das partículas espalhadas e recuadas numa colisão elástica de dois corpos pela energia do projétil incidente.
3. A secção de choque de espalhamento $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ que fornece a probabilidade de detecção de um elemento (em termos da relação do número de partículas espalhadas por ângulo sólido Ω de detecção e número total de partículas incidentes no alvo).

Esses conceitos básicos aplicados em um espectro de energia de recuo permitem, a partir da energia detectada, a obtenção da profundidade de onde o recuo se origina. E

como foi mencionado, a partir das intensidades das contagens das partículas detectadas, a obtenção das concentrações relativas dos elementos que compõem a amostra. Em outras palavras, os espectros de energia de recuo são convertidos diretamente em perfis quantitativos concentração-profundidade.

Entretanto, diferente da técnica de RBS onde expressões analíticas podem ser utilizadas para a conversão de um espectro RBS em concentração profundidade, no ERDA é necessário um método numérico. Dado a que no ERDA são usados feixes incidentes de íons pesados que, portanto, apresentam uma grande variação do fator de freiamento ao penetrar no material, este deve ser computado numericamente. Além disso, uma grande variação na energia do projétil, durante a sua penetração, também afeta a secção de choque de espalhamento $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, o que altera a probabilidade de colisão. Isto faz com que haja uma alteração nas contagens conforme a profundidade, que precisa ser considerada na conversão da altura dos espectros em composição, e assim, como foi comentado, precisa-se de cálculo numérico. Maiores detalhes sobre a rotina numérica podem ser vistas na referência [208].

Capítulo 4

Resultados e Discussão: Parte I

Este capítulo descreve os resultados da pesquisa para a obtenção de células solares de perovskita planares usando Nb_2O_5 como ETL. O foco principal deste está na apresentação das características morfológicas e óticas dos filmes necessários para as PSCs. Também se estuda o comportamento fotovoltaico das PSCs em termos dos seus parâmetros de célula. Finalmente se fornece uma análise aprofundada da resposta de espectroscopia de impedância dessas PSCs caracterizadas pela estrutura FTO/ Nb_2O_5 /MAPbI₃/spiro/Au. Alguns dos resultados apresentados neste capítulo relacionados com a técnica de deposição dos filmes de perovskitas aparecem na publicação [209].

4.1. Células de Perovskita Planares com Camadas de Nb_2O_5 como Transportadoras de Elétrons

O pentóxido de nióbio foi preparado a partir da oxidação térmica de filmes de nióbio metálico depositados por sputtering. A formação de Nb_2O_5 foi confirmada por difração de raios X (DRX) de baixo ângulo. O difratograma de Nb_2O_5 resultante da oxidação térmica de um filme de Nb de 70 nm é mostrado na Figura 4.1(A), que apresenta picos nas posições $2\theta = 22,60^\circ$ (001), $28,60^\circ$ (100), $36,71^\circ$ (101) e $46,20^\circ$ (002), correspondente à fase hexagonal de Nb_2O_5 .

Para testar a eficácia do método usado para a deposição da perovskita, a formação dos filmes foi analisada por DRX (para esses testes, os filmes foram depositados diretamente sobre o FTO). Na Figura 4.1(B) são mostrados os picos de difração em $2\theta = 14,24^\circ$, $20,14^\circ$, $23,64^\circ$, $24,62^\circ$, $28,58^\circ$, $32,00^\circ$, $35,08^\circ$, $40,58^\circ$, $43,30^\circ$ e $51,62^\circ$ que podem ser atribuídos, respectivamente, aos planos cristalinos (110), (200), (211), (202), (220), (222), (312), (224), (314) e (325) da perovskita tetragonal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ com simetria I4 / mcm [210]. Claramente, a conversão dos precursores iniciais PbI_2 (DMSO) em $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foi bem sucedida devido à ausência de picos de difração do PbI_2 .

Na configuração regular das PSCs, a luz deve passar através da camada condutora de elétrons. Assim, as propriedades óticas dos filmes de Nb_2O_5 foram avaliadas por espectroscopia na região do UV-Vis, e os resultados são apresentados na Figura 4.2. Todos os filmes mostram uma transmitância de aproximadamente 80 % na região visível. A partir desses resultados é esperado que a luz que chega à perovskita seja praticamente

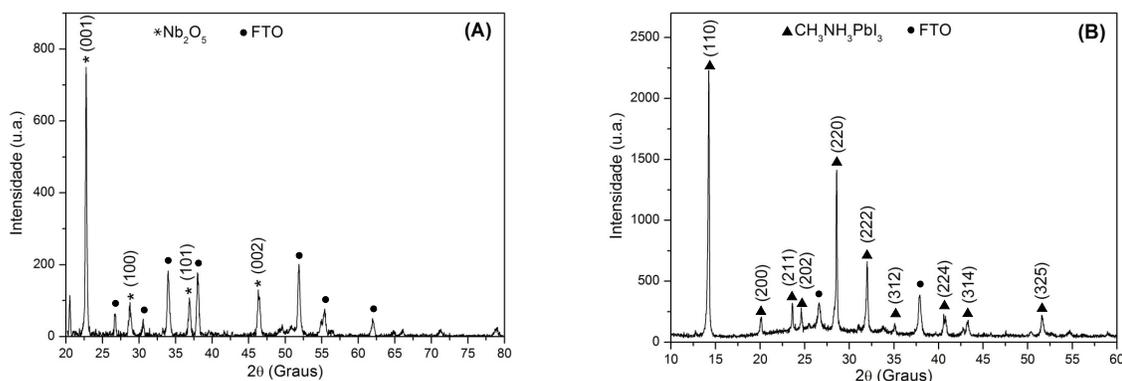


Figura 4.1: (A) DRX de baixo ângulo do filme de Nb_2O_5 resultante da oxidação térmica do filme de Nb com uma espessura de 70 nm. (B) DRX do filme de perovskita MAPbI_3 depositado sobre o substrato de FTO.

a mesma em todos os experimentos, e que mudanças na J_{sc} seriam produzidas por outros efeitos. A foto inserida na Figura 4.2(A) mostra o filme de Nb de espessura 90 nm sobre o FTO e a mesma amostra após oxidação térmica convertida em Nb_2O_5 , apresentando uma transparência menor (foto da direita) comparada com o FTO.

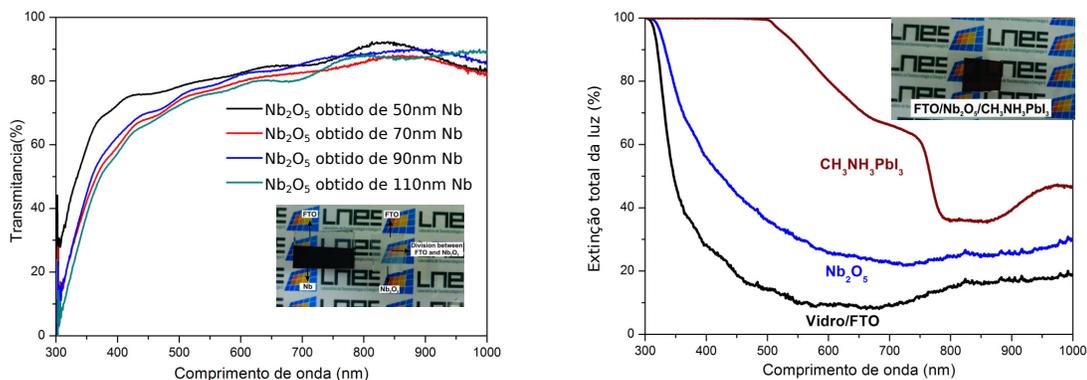


Figura 4.2: Resultados das medidas das propriedades óticas dos filmes. (A) Espectros de transmissão ótica dos ETLs sobre o substrato de FTO. Fotos inseridas: filme de Nb metálico com espessura de 90 nm (esquerda) e Nb_2O_5 após oxidação (direita) sobre FTO. (B) extinção total de luz para vidro/FTO, FTO/ Nb_2O_5 e FTO/ Nb_2O_5 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Fotografia do FTO/ Nb_2O_5 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

A Figura 4.2.(B) compara a extinção total de luz (absorção + reflexão) do FTO, do FTO/ Nb_2O_5 (obtido do filme de Nb de 90 nm) e desde após a deposição da camada ativa de perovskita FTO/ Nb_2O_5 / MAPbI_3 . Aproximadamente 15% da luz é absorvida/refletida pelo FTO na região espectral 400-1000 nm, e com o Nb_2O_5 esta se incrementa a 20%; valor que concorda com aproximadamente 80% da transmitância

dos filmes Nb₂O₅. Essa luz não é convertida em fotocorrente, limitando os valores de corrente máxima gerada na célula solar [211]. A extinção total de luz da perovskita começa em cerca de 800 nm com 70 % e aumenta na região do UV a 100 %. Desta forma, é esperado que aumentando a espessura do filme perovskita para aproximadamente 100 % da extinção luz, a fotocorrente dos dispositivos aumente, e conseqüentemente a PCE também.

Com o objetivo de avaliar a morfologia dos filmes de Nb₂O₅, foram obtidas imagens de MEV. A Figura 4.3(A) mostra uma imagem de FTO, e suas características morfológicas são típicas de cristais de óxido de estanho com terminações agudas e uma distribuição de tamanhos de grão entre 200-400 nm. Como mostrado na Figura 4.3(B)-(E), é claro que todos os filmes de óxido de nióbio mantêm a morfologia superficial rugosa do FTO. À medida que a espessura das películas de óxido aumenta, as terminações dos cristais FTO se tornam mais suaves, e, como esse comportamento foi observado em todas as imagens, concluímos que, em geral, a espessura das camadas de Nb₂O₅ obtidas por oxidação térmica são altamente uniformes.

A partir da vista de topo, Figura 4.3(F), observou-se que a superfície da perovskita mostra uma morfologia de grãos densos e uniforme e uma quantidade mínima de *pinholes*. A morfologia de todo o filme é típica de uma camada policristalina com tamanho de grão na faixa de 200-700 nm. Estes resultados permitem destacar que o método de deposição da perovskita é apropriado para as aplicações fotovoltaicas requeridas neste trabalho, onde o material ativo efetivamente separa a ETL e a HTL.

Na Figura 4.4(A) são mostradas as curvas J-V das PSCs medidas sob iluminação AM1,5 e os parâmetros fotovoltaicos são apresentados na Tabela 4.1. Também na Figura 4.4(B) e (C) é apresentada as PCEs em função do tempo no ponto da voltagem de máxima potência e a dependência das PCEs com a espessura dos filmes de Nb₂O₅, respectivamente.

Tabela 4.1: Parâmetros externos de desempenho das células solares. Valores medidos em varredura direta **D** e inversa **I**, med. indica o valor médio. FF indica o fator de preenchimento (do Inglês, fill factor)

Espessura(nm)	$J_{sc}(\frac{mA}{cm^2})$		$V_{oc}(V)$		FF		PCE(%)		
	D	I	D	I	D	I	D	I	med.
50	2,31	2,50	0,92	0,95	0,38	0,45	0,81	1,08	0,95
70	4,59	5,54	0,95	1,01	0,26	0,41	1,14	2,32	1,73
90	7,35	8,16	0,92	1,01	0,32	0,40	2,22	3,34	2,78
110	5,12	5,59	0,96	1,01	0,32	0,37	1,57	2,14	1,86

A partir dos resultados resumidos na Tabela 4.1, é possível realizar algumas considerações gerais. A voltagem de circuito aberto, V_{oc} , não muda consideravelmente com o aumento da espessura do filme de Nb₂O₅. O V_{oc} na varredura em sentido inverso é maior do que na direta devido ao efeito de histerese e atinge 1,01 V para as espessuras de 70, 90 e 110 nm.

Embora, na varredura direta, o FF não apresente um comportamento simples, os valores medidos em varredura inversa (como geralmente são discutidos na literatura) mostram um comportamento típico: quanto mais espesso é o ETL, menor é o FF. Em

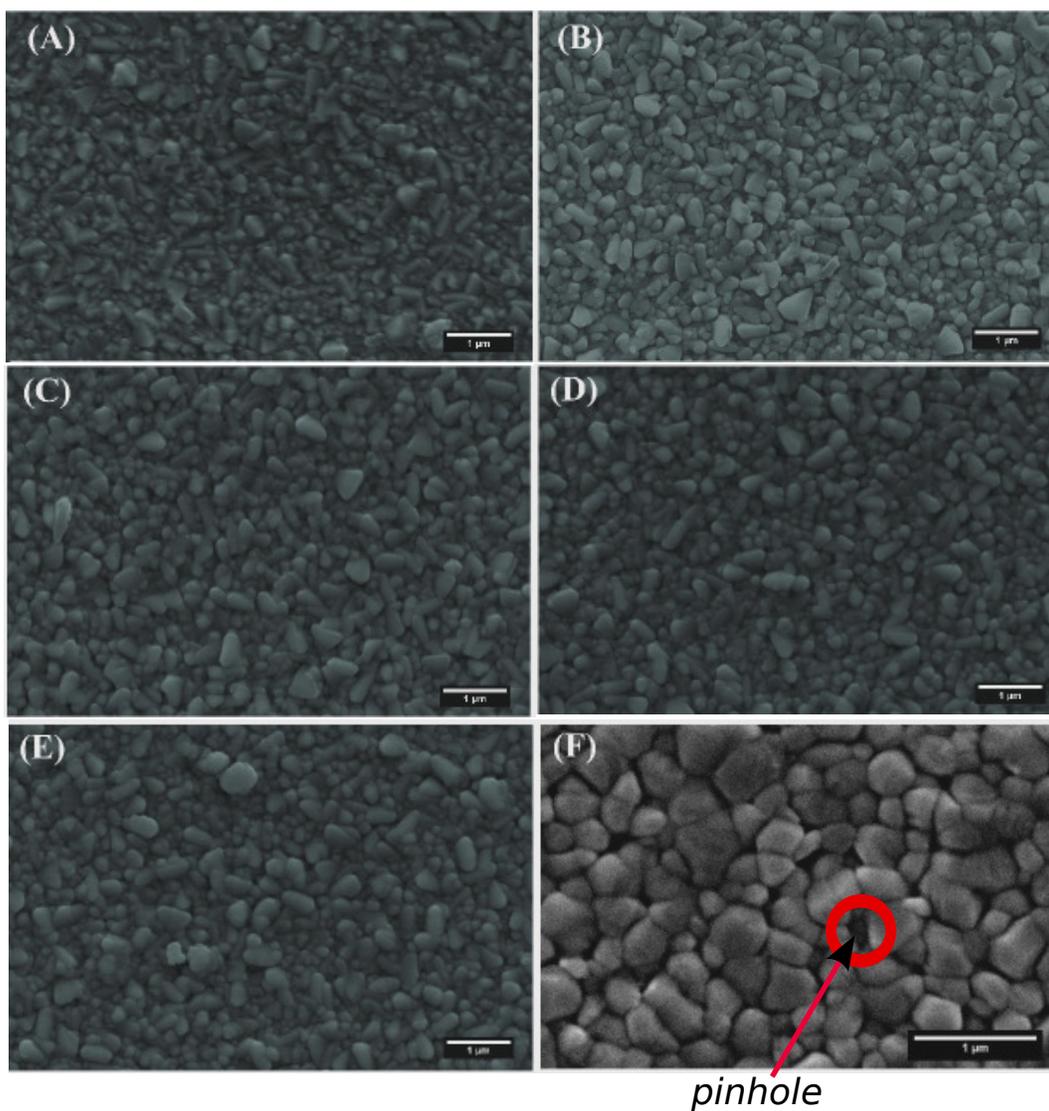


Figura 4.3: Imagens de MEV de vista superior: (A) FTO, (B) - (E) filmes correspondentes a Nb_2O_5 após oxidação térmica de películas de Nb com espessuras de 50, 70, 90 e 110 nm, respectivamente. (F) Perovskita MAPbI_3 crescida sobre um filme de Nb_2O_5 .

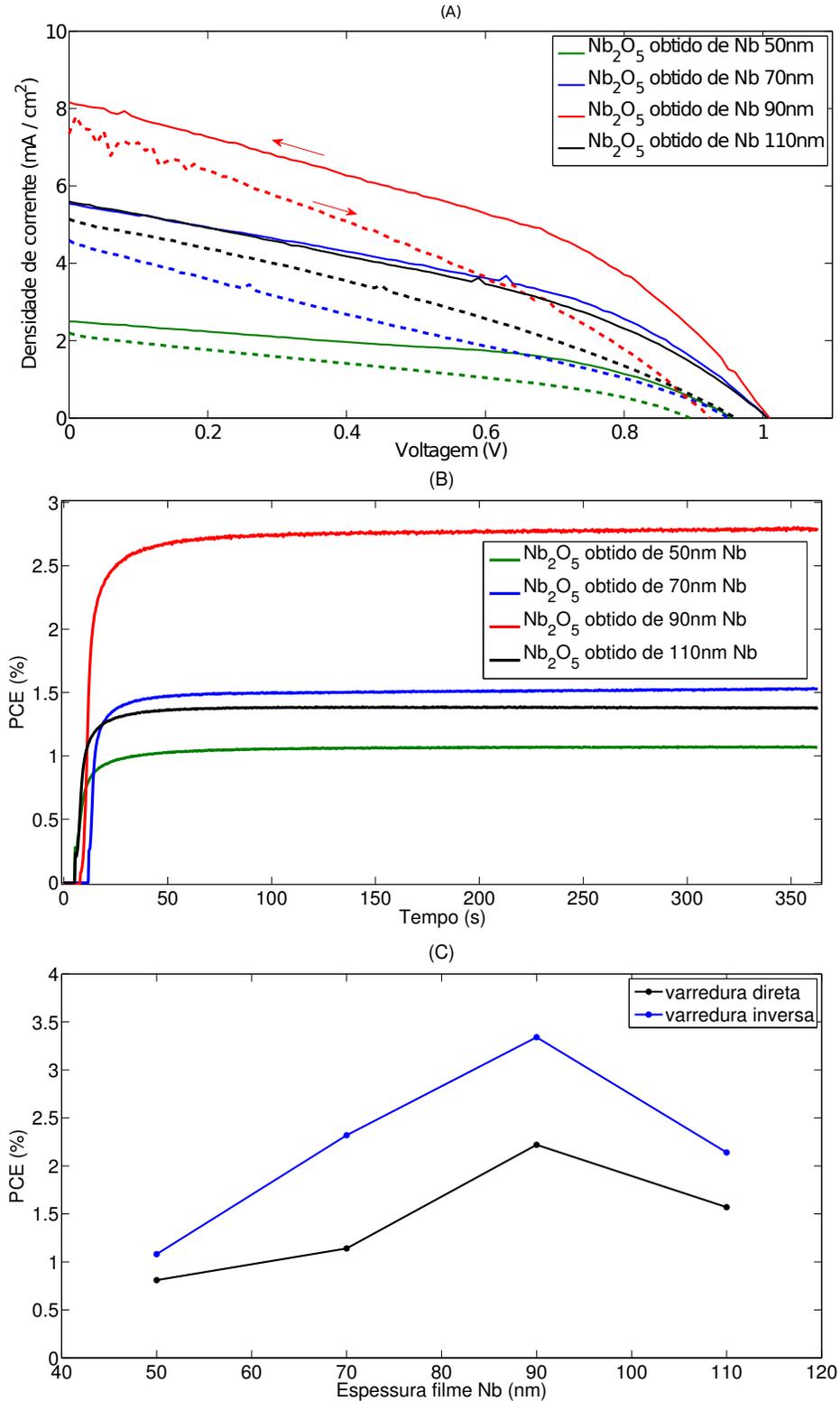


Figura 4.4: (A) Curvas J-V, varredura linear direta (0 V \rightarrow 1,1 V) e inversa (1,1 V \rightarrow 0 V) correspondem às linhas pontilhada e sólida, respectivamente. (B) PCE em função do tempo para células solares na voltagem de máxima potência (ver Figura 3.4). (C) Dependência da PCE com a espessura do filme Nb.

termos gerais, o aumento da espessura da ETL, leva a um aumento na resistência de transporte e, conseqüentemente, a resistência em série total do dispositivo, explicando a tendência para o FF.

Por outro lado, o comportamento da corrente de curto-circuito, J_{sc} , em função da espessura do Nb_2O_5 é bastante claro: J_{sc} aumenta com a espessura e atinge um máximo para um valor de filme de Nb de 90 nm, depois decai rapidamente. Racionalizando estes resultados em termos de espessura do ETL, para filmes com menor espessura, pode haver contato direto entre a perovskita e o FTO. Isso diminui a separação adequada da carga, aumentando a recombinação, e conseqüentemente, diminuindo a J_{sc} . Para filmes muito espessos, pode ser feita uma análise semelhante à feita para o FF. Estes produzem uma alta resistência de transporte e, finalmente, uma J_{sc} baixa.

Para os filmes de 90 nm de Nb, a PCE aumenta até um valor de 2,22% e 3,34% na varredura direta e inversa, respectivamente; depois disso, diminui para espessuras maiores. Para monitorar a potência de saída estabilizada, as células solares foram mantidas na voltagem de máxima potência, valor extraído da varredura inversa. A PCE estabilizada mostrou a mesma tendência que a extraída da curva J-V, com uma PCE máxima de 2,79% para Nb_2O_5 obtido do filme de Nb de 90 nm. Esse valor está em concordância com a média das medidas em varredura direta e inversa mostradas na Tabela 4.1.

Resumindo, nos testes experimentais foi encontrado que camadas de Nb_2O_5 obtidas a partir de filmes de Nb de 90 nm proporcionam o melhor desempenho fotovoltaico, resultado da cobertura superficial adequada do ETL e da espessura mínima para obter consideráveis processos de injeção e extração de carga. Em outras palavras, de um modo geral, existe um compromisso entre ETLs muito finos e muito espessos. Os primeiros contribuem, em parte devido à presença de *pinholes* (e assim, baixa resistência shunt-resistência associada a trajetórias alternativas da corrente fotogerada, representando correntes de fuga por curto circuito entre os contatos elétricos.), uma J_{sc} baixa e um valor pequeno da PCE. Por outro lado, os filmes grossos, em resposta à resistência da camada (alta resistência em série), reduzem o FF e J_{sc} , resultando na diminuição da eficiência.

A histerese, que é a dependência da resposta J-V do sentido e velocidade da varredura, é um dos maiores problemas para determinar a PCE e compreender o mecanismo de trabalho das PSCs. Para um melhor entendimento das causas e possível identificação do mecanismo da histerese das PSCs preparadas, foram realizadas medidas de densidade de fotocorrente vs tempo e vs voltagem (ver seção 1.3.5). As curvas J-t para a varredura direta (Figura 4.5(A)) mostraram um declínio abrupto na corrente após cada passo de voltagem, que aumentou para uma corrente estabilizada (J_0). A diferença entre o valor pico e J_0 é J_n . A J_0 é devido à resposta característica de diodo de extração e recombinação de fotocorrente, e J_n é atribuído à corrente capacitiva. Na varredura inversa, J_n mostra o comportamento contrário. Os detalhes são explicados por Zhu et al. [105].

A J_n em varredura direta (Figura 4.5(C)) se mantém constante a 0,8 V e aumenta ao dobro após 1,10 V. Este comportamento é diferente de Nb_2O_5 obtido de Nb de 110 nm, que fica constante com o potencial. Na varredura inversa (Figura 4.5(D)), J_n começa com um valor semelhante à medida final da varredura direta e diminui ligeiramente em potenciais pequenos. Esses resultados contrastam com PSCs baseados em TiO_2 , onde a J_n mostra um máximo entre 0,6-0,8 V [105].

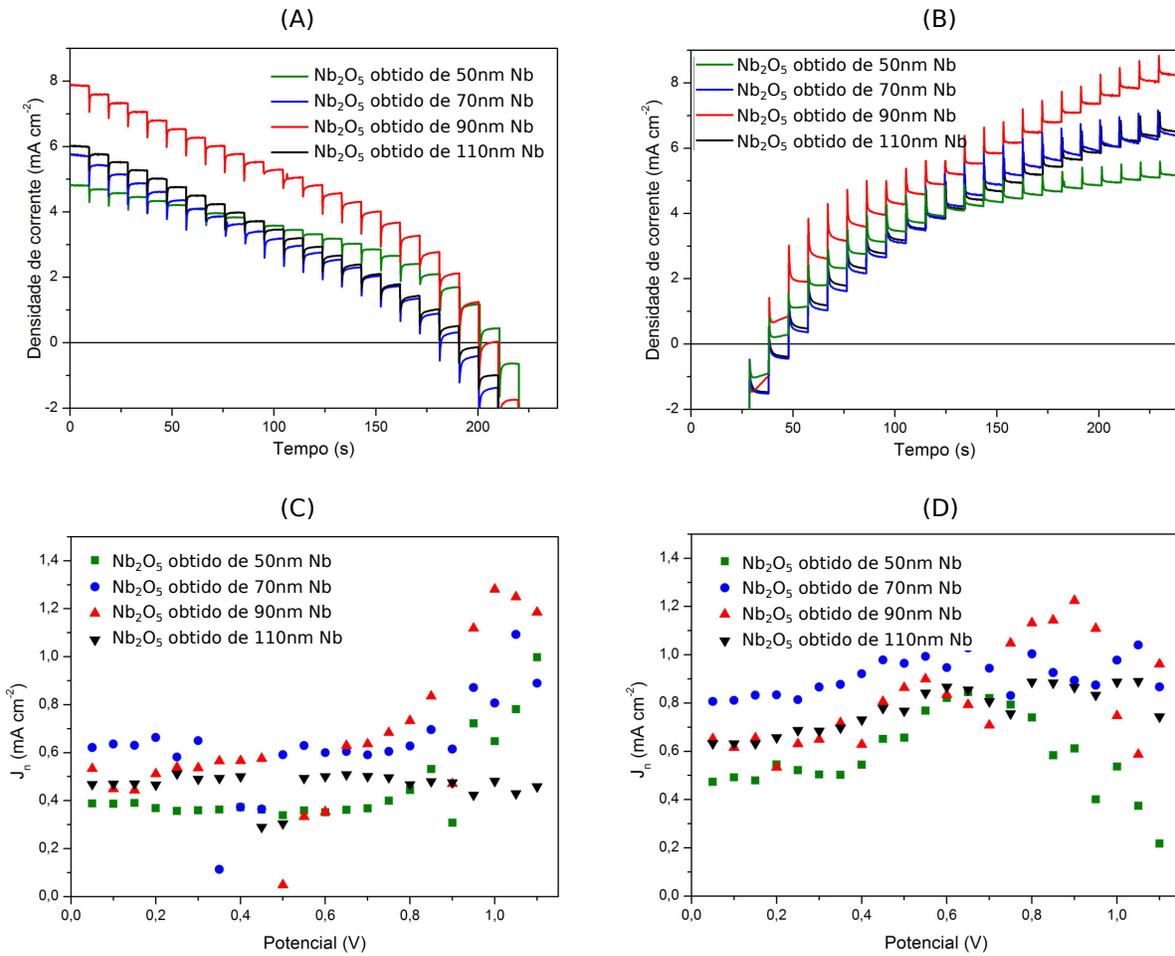


Figura 4.5: (A) Resposta $J-t$ com passo no sentido de potenciais crescentes (varredura direta) e (B) decrescentes (em inversa). O valor do passo e tempo foi 50 mV e 10 s, respectivamente. (C) Fotocorrente de estado não estacionário (J_n) a partir da varredura direta e (D) inversa.

Para que a transferência de carga nas PSCs planares seja eficiente é necessário o alinhamento das bandas de energia da perovskita com as das suas interfaces. Em outras palavras, a banda de valência VB (ou o nível de energia do HOMO, no caso de semicondutores orgânicos) do HTL deve ficar acima da VB da perovskita, e a banda de condução CB do ETL deve estar abaixo da CB da perovskita. No caso da molécula spiro, a primeira condição é garantida. Por meio de técnicas espectroscópicas foi relatado que existe uma barreira para a injeção de carga na interface $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$ [212], resultante da CB do TiO_2 estar acima da CB da perovskita [146]. Essas condições energéticas na interface produzem acúmulo dos elétrons fotogerados. A existência de uma barreira interfacial deve impedir a transferência de carga e resultar num baixo desempenho das células solares, porém há pesquisas que demonstram elevados valores da J_{sc} (maiores que 20 mA/cm^2) comparáveis com as das PSCs mesoporosas [213].

Os modelos que tentam explicar o fato que PSCs planares com TiO_2 como ETL possam ter um considerável desempenho se baseiam em possíveis mudanças locais das bandas. Guerrero et al. [214] demonstraram que as bandas da perovskita mudam ao longo do filme e que o dobramento das bandas depende da espessura da perovskita. Outra consideração importante é a condução iônica da camada ativa. Sob polarização, existe migração dentro da perovskita e conseqüente acúmulo de carga iônica nas interfaces [215, 124]. Essa carga iônica muda as posições locais das bandas nas interfaces, resultados que complicam os modelos de energia das PSCs.

Especificamente, não se entende por completo por que e como mudam os níveis de energia na interface $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$ sob polarização, mas é bem conhecido que existe transferência de carga mesmo na presença de uma barreira de energia [146]. Durante as medidas J-V, em algum ponto do potencial é possível que a mudança das bandas na interface seja tal que a acumulação de elétrons não seja favorecida. Essa análise pode explicar o fato que a corrente capacitiva nas PSCs baseadas em TiO_2 alcance um valor máximo.

Neste trabalho, para as PSCs baseadas em Nb_2O_5 , a J_n não mostrou um máximo. A corrente capacitiva continuou aumentando com o potencial, como mostrado na Figura 4.5(C) e (D). A possível explicação surge de considerações energéticas. Devido ao fato de ser a CB do Nb_2O_5 maior do que a do TiO_2 , as modificações das bandas sob polarização não são suficientes para que o nível da CB da perovskita supere o do Nb_2O_5 , levando a corrente capacitiva a não apresentar um máximo. Estes resultados são consistentes com as medidas da resposta capacitiva a serem consideradas na discussão abaixo.

Para ilustrar a análise anterior, a Figura 4.6 mostra que o Nb_2O_5 tem um nível da CB acima da CB do TiO_2 ($\Delta E_2 > \Delta E_1$). A CB da perovskita está ainda num nível de energia menor do que a CB do Nb_2O_5 . Portanto, a transferência de carga entre a perovskita e o Nb_2O_5 não é favorecida e o acúmulo de cargas na interface Nb_2O_5 / perovskita é considerável.

Para investigar as propriedades elétricas e os processos dinâmicos internos das PSCs, foram feitas medidas de espectroscopia de impedância. A Figura 4.7(A) (em pontos) mostra a resposta de impedância característica (diagrama de Nyquist) das PSCs usando Nb_2O_5 como ETL, obtido de um filme de Nb de 110 nm, medida sob 1 sol e condições de circuito aberto ($V = V_{oc}$). A curva ajustada dos dados (linha contínua) foi obtida usando o circuito elétrico equivalente mostrado na 4.7(B), como proposto recentemente pelo grupo de Bisquert e Hagfeldt [166].

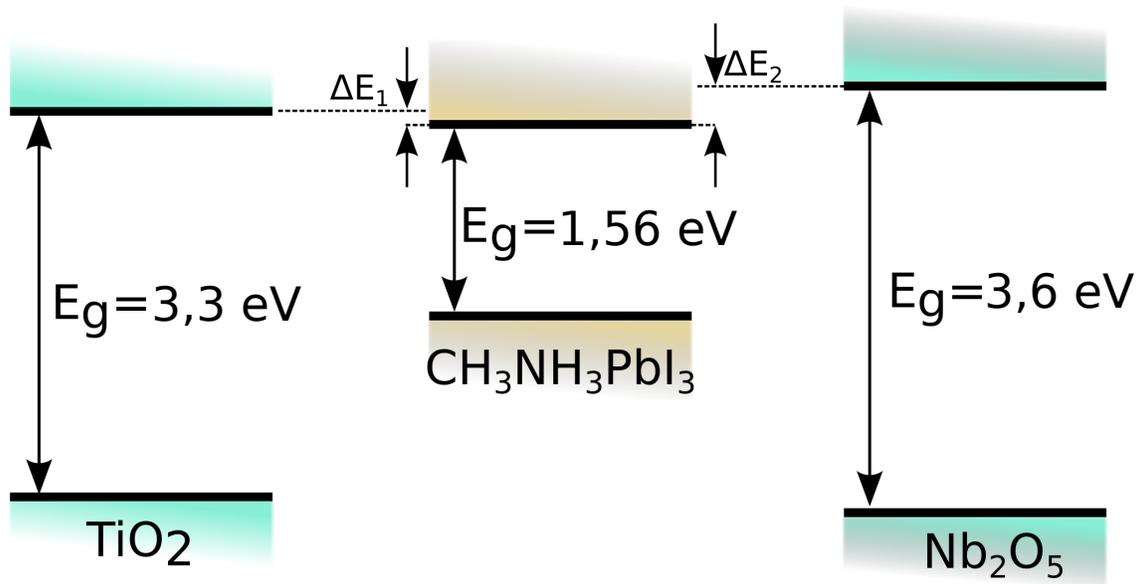


Figura 4.6: Ilustração esquemática dos níveis de energia relativos dos materiais TiO_2 , Nb_2O_5 e perovskita. $\Delta E_2 > \Delta E_1$, onde ΔE_1 é a diferença de energia entre a banda de condução de TiO_2 e perovskita, e ΔE_2 é a diferença entre a de Nb_2O_5 e a perovskita

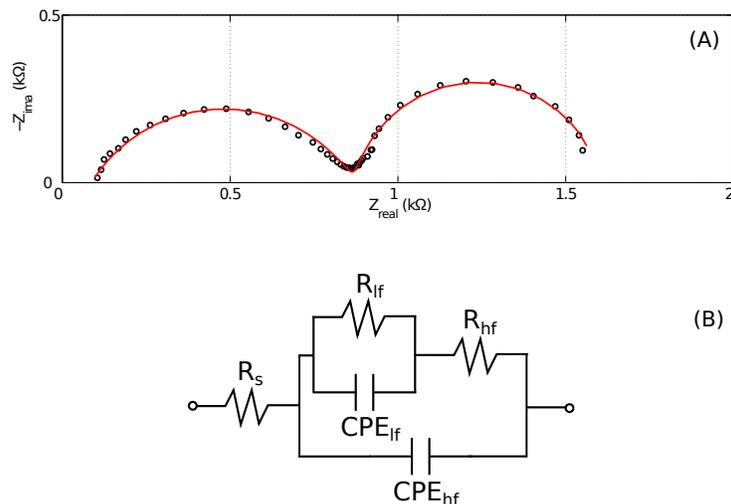


Figura 4.7: Exemplo da resposta de impedância das PSCs (e do ajuste) medido a 1 sol e condições de circuito aberto para a amostra correspondente a Nb de 110 nm. Os pontos e a linha correspondem aos dados experimentais e ao ajuste, respectivamente. (B) Modelo de circuito equivalente usado para ajustar os dados de IS.

Anteriormente, a técnica de espectroscopia de impedância tem sido utilizada por diferentes autores como uma ferramenta para elucidar os mecanismos de funcionamento das PSCs baseadas em ETLs com TiO_2 [105, 216, 217, 166, 218] ou ZrO_2 [217]. A partir de estudos IS variando diferentes parâmetros experimentais (espessuras de perovskita e camadas transportadoras de carga, intensidade de luz incidente, voltagem de célula, etc.), é agora aceito que a resposta capacitiva de altas frequências está relacionada com as propriedades bulk da camada perovskita, que são atribuídas a seus mecanismos de polarização dielétrica.

A resposta capacitiva de baixas frequências, contudo, está associada à polarização do eletrodo, que no escuro envolve a migração iônica dentro da perovskita em direção aos contatos (interfaces ETL e HTL) e a respectiva compensação de carga nestas interfaces. Sob iluminação, esta resposta é associada principalmente à acumulação eletrônica da carga na interface, e é referida geralmente como a capacitância gigante de baixas frequências [106].

Os processos resistivos em geral têm sido mais elusivos. Recentemente foi sugerido que a resistência de altas frequências está relacionada ao transporte eletrônico nas camadas perovskita e ETL [219, 166], enquanto em baixas frequências, a componente resistiva estaria relacionada a processos de recombinação de portadores de carga na interface ETL / perovskita [218].

As características gerais dos espectros de impedância adquiridos (Figuras 4.7-4.9 e Tabela 4.2) podem ser resumidas como segue: 1) As PSCs apresentam dois processos capacitivos bem separados nas regiões de altas e baixas frequências (semicírculos da esquerda e da direita, respectivamente). 2) Uma resistência em série representada por R_s é observada com um valor médio de $3 \Omega\text{cm}^2$, praticamente independente da espessura ETL e da voltagem de célula, que se deve a condutividade do substrato FTO e dos fios. 3) Na representação de Nyquist, os semicírculos capacitivos de altas e baixas frequências são consideravelmente deprimidos. Assim, os processos de altas e baixas frequências, associados aos fenômenos de bulk e interfaciais, respectivamente, mostram dispersão em frequência das constantes de tempo associadas. Isto indica uma dispersão de superfície e de bulk (2D e 3D) de propriedades capacitivas e condutoras. Outra explicação possível, poderia ser devido à existência de constantes de tempo adicionais associadas a propriedades bulk do ETL e o HTL. 4) Para as diferentes espessuras de Nb_2O_5 estudadas, a constante de tempo relativa aos processos de baixa frequência mostra um comportamento não-estacionário em baixas voltagens de célula (0 V e 0,3 V) (fig. 4.8), indicando que altas correntes fluindo através das PSCs podem modificar a sua resposta durante a aquisição dos espectros de impedância. Este comportamento não estacionário está provavelmente associado a processos lentos de transporte de carga, como a migração iônica na camada de perovskita e pode levar com o tempo a acúmulo de carga nas duas interfaces da camada perovskita.

Pelas razões mencionadas, os elementos associados aos processos capacitivos foram ajustados usando um CPE em vez de capacitores puros [220, 221], de forma similar ao procedimento adotado para PSCs com ETLs de TiO_2 [222]. Os parâmetros de ajuste resultantes são listados na Tabela 4.2.

A partir dos resultados da Tabela 4.2, em relação aos processos capacitivos de baixa frequência (CPE_{lf} , R_{lf}), observa-se uma clara distinção em função da voltagem de célula: quanto maior a voltagem da célula, maior o valor de Q do CPE_{lf} . O termo exponencial

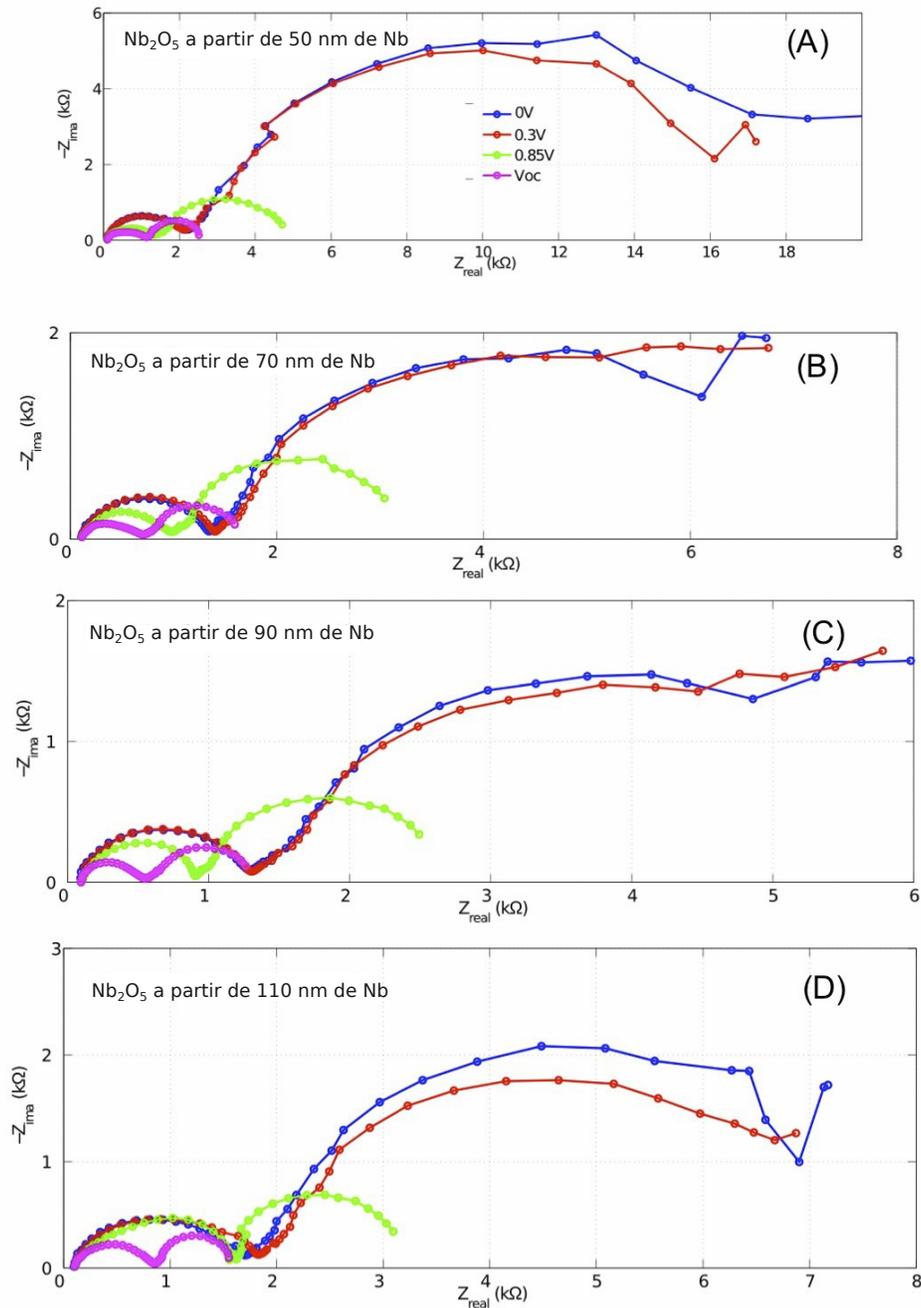


Figura 4.8: Gráficos do espectro de impedância obtidos sob iluminação (1 sol) e para diferentes voltagens de células (0 V, 0,3 V, 0,85 V e V_{oc}) para PSCs contendo Nb_2O_5 obtidos de filmes de Nb com espessura de 50 nm (A), 70 nm (B), 90 nm (C) e 110 nm (D).

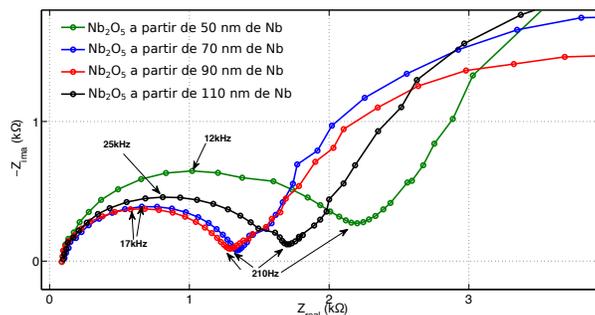


Figura 4.9: Gráfico de impedância complexa para PSCs medidas a 1 sol de intensidade de luz em condições de curto-circuito para diferentes espessuras de Nb_2O_5

Tabela 4.2: Valores dos elementos de circuito equivalente obtidos após ajustes do circuito elétrico equivalente mostrado na Fig. 4.7B para todos os dados experimentais.

Potencial (V)	Espessura de ETL (nm)	R_s (Ωcm^2)	R_{hf} (Ωcm^2)	CPE_{hf}		R_{lf} (Ωcm^2)	CPE_{lf}	
				$Q1^*$	n		$Q2^{**}$	n
0	50	2,1	64,3	6,0	0,7	574,7	2,5	0,6
	70	2,2	36,5	2,8	0,7	216,7	8,6	0,6
	90	2,0	34,5	4,3	0,7	201,0	9,0	0,5
	110	2,3	48,3	6,0	0,7	200,2	5,6	0,6
0,3	50	2,0	63,4	7,0	0,7	505,2	2,5	0,6
	70	2,7	38,6	4,0	0,7	222,8	9,6	0,6
	90	2,3	36,9	7,3	0,7	185,7	10,3	0,6
	110	2,9	40,6	21	0,6	168,9	7,0	0,7
0,85	50	2,4	37,1	29	0,7	118,7	10,3	0,6
	70	2,7	26,7	11	0,7	78,5	19,6	0,6
	90	3,0	24,0	3,6	0,8	57,6	24,3	0,7
	110	2,9	45,8	19	0,7	51,7	30,0	0,7
Voc	50	2,1	32,0	86	0,6	45,0	25,3	0,7
	70	2,6	18,5	56	0,6	34,9	43,3	0,6
	90	2,4	13,2	18	0,7	26,1	46,6	0,6
	110	2,6	23,6	30	0,7	22,1	56,6	0,8

* unidades em $\mu\text{Fcm}^2\text{s}^{n-1}$, ** unidades em $\text{mFcm}^2\text{s}^{n-1}$

do CPE utilizado para o ajuste tem um valor constante de aproximadamente 0,6. Como será discutido adiante, a dependência de CPE_{lf} com a voltagem aplicada está associada aos transientes de corrente observados nos testes de passos de potencial (Figura 4.5). Em relação aos componentes resistivos, a resistência associada aos fenômenos de baixa frequência, R_{lf}, mostra uma tendência clara em função da espessura do ETL e da voltagem de célula: para maiores voltagens e espessuras de ETL, observam-se valores de R_{lf} menores. Recentemente, como relatado por Zarazua et al. [218], R_{lf} representa a resistência de recombinação superficial dos portadores de carga.

A parte de altas frequências do espectro de impedância pode ser vista na Figura 4.9, que compara espectros para diferentes espessuras de Nb₂O₅ sob condições de curto circuito. O CPE_{hf} associado ao processos de baixa constante de tempo, e representando as propriedades dielétricas da perovskita, não apresenta uma clara relação com a espessura do ETL. O termo exponencial do CPE (n) utilizado para este elemento tem um valor relativamente constante de 0,7, independentemente da espessura do ETL e da voltagem de célula aplicada. O valor numérico está entre 2 e 80 μF cm⁻² sⁿ⁻¹, que é comparável com valores recentemente relatados para camadas de perovskita em PSCs que usam TiO₂ como ETL [218]. No entanto, como observado na tabela 4.2, o valor do Q do CPE aumentam com o potencial aplicado até V_{oc} para as diferentes espessuras do Nb₂O₅. No que se refere à influência da voltagem aplicada na pseudocapacitância de alta frequência, não foi observada antes.

De acordo com Tabela 4.2 não há relação evidente entre o valor da resistência associada aos processos de alta frequência, R_{hf}, e a espessura do ETL Nb₂O₅. Esses resultados contrastam com os de Bisquert [166], onde se relata que R_{hf} aumenta com ambos espessuras, a da camada de perovskita e do ETL. Uma consequência direta desses resultados é que a resistência associada R_{hf} com os processos de alta frequência é diretamente relacionada com o transporte de carga no ETL e na perovskita. Quantitativamente, usando o modelo de circuito e o processo de ajuste, os valores encontrados para R_{hf} foram: 64,5, 36,5, 34,5 e 48,3 Ω cm² para PSCs com espessuras de ETL de 50, 70, 90 e 110 nm, respetivamente. É claro que o R_{hf} mais baixo foi obtido a partir da correspondente camada de 90 nm, que coincide com o maior J_{sc} da célula solar. O dispositivo baseado em Nb₂O₅ de 90 nm, que tem a menor resistência R_{hf}, tem também os valores mais altos de corrente de curto-circuito. Assim, R_{hf} possivelmente inclui a resistência de transferência de carga na interface perovskita / Nb₂O₅.

O mínimo observado do valor de R_{hf} em função da espessura de ETL indica a existência de efeitos concorrentes. Estes efeitos são atribuídos aqui a um aumento na resistência de transporte na camada de Nb₂O₅ e a uma diminuição na resistência de transferência de carga através da interface ETL-perovskita devido a uma menor densidade de *pinholes* nesta interface para camadas de Nb₂O₅ mais espessas.

Uma maneira ilustrativa de entender a associação de R_{hf} é considerar os processos de transporte e transferência como resistências em série. A resistência resultante será, em grande aproximação, igual à de valor maior. Quando o contato é eficiente, R_{hf} é determinado pelo transporte, e a resistência de transferência de carga é a mais baixa. Por outro lado, quando a resistência à transferência de carga é alta, como no caso da perovskita / Nb₂O₅, a R_{hf} é dominada pela interface e os valores mínimos do arco relacionado podem ser dimensionados com o desempenho do dispositivo. Nesta pesquisa, em todos os potenciais de polarização explorados, o raio desse arco foi sempre menor

para as PSCs procedentes de Nb de 90 nm. Este resultado é totalmente coerente com relatos recentes que mostram que a recombinação ocorrendo na interface é vital para explicar a redução da corrente fotogerada [223].

O gráfico capacitância-frequência é frequentemente usado para analisar a ocorrência de processos capacitivos com diferentes constantes de tempo dependendo da frequência aplicada. Para isso, a capacitância equivalente da célula é calculada de acordo com a equação 4.1, como explicado em [224]:

$$C = \frac{1}{j\omega Z} = C_{real} - jC_{ima} \quad (4.1)$$

O gráfico resultante de capacitância-frequência, isto é, a parte real da capacitância da célula solar, $C_{real} = \frac{Z_{ima}}{\omega|Z|^2}$, é mostrado na Figura 4.10 para diferentes voltagens aplicadas sob iluminação (1 sol) para a PSC utilizando Nb₂O₅ obtido a partir do filme de Nb com 90 nm. Pode-se observar dois patamares de C: um em baixas frequências para frequências inferiores a ~1 Hz e outro de altas frequências para valores superiores a 0,4 kHz. Normalmente, o patamar de altas frequências é mais definido, como observado para TiO₂, Nb₂O₅ e SnO₂ em condições de curto-circuito [166], caracterizando uma dispersão de frequência menos intensa dessa constante de tempo normalmente atribuída aos processos no bulk da perovskita. No nosso caso, a capacitância equivalente de alta frequência não mostra um largo patamar. O patamar de alta frequência mal definido está de acordo com o baixo valor do termo exponencial do CPE, n, o que poderia ser explicado pela existência de uma constante de tempo adicional em frequências próximas ao limite superior do intervalo de frequência estudado. Este termo adicional poderia ser a impedância interfacial ETL / perovskita, como comentado.

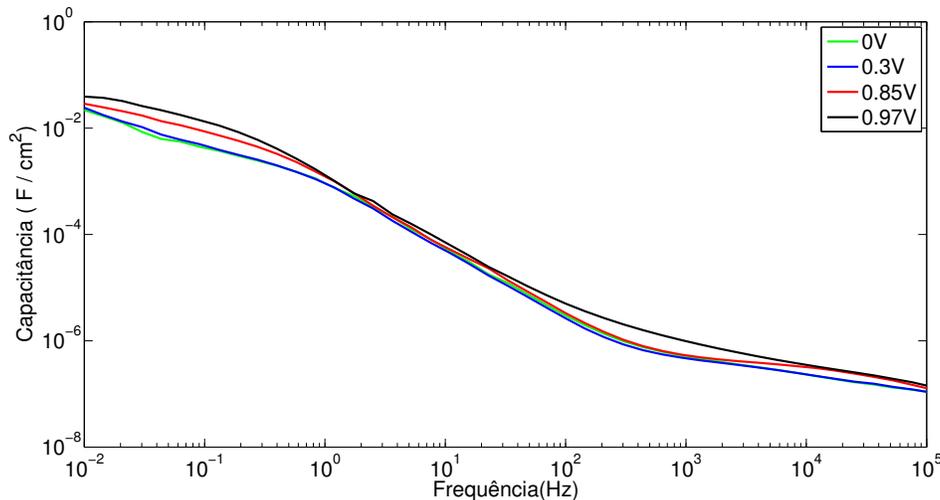


Figura 4.10: Capacitância (parte real) em função da frequência para PSC com Nb₂O₅ obtido a partir de Nb 90 nm, medida a 1 sol em diferentes voltagens de polarização

O efeito capacitivo observado nos transientes de densidade de corrente para passos de potencial nas direções de polarização direta e inversa (Figura 4.5A, B), tem sido relacionado à capacitância de baixa frequência [105]. A curva capacitância-frequência

(Figura 4.10) evidencia que a capacitância de baixa frequência aumenta com o aumento da voltagem para valores entre 0,3 e 0,85 V. Consequentemente, a corrente capacitiva transitória (J_n) aumenta em voltagens superiores a $\sim 0,6$ V durante a varredura direta (fig. 4.5C) e respectivamente, superiores a $\sim 0,3$ V durante a varredura inversa (fig. 4.5D). Um comportamento semelhante de correntes capacitivas proporcionais à capacitância de baixa frequência foi observado para PSCs baseadas em ETLs de TiO_2 [105].

Os altos valores de J_n nas baixas frequências e perto dos potenciais V_{oc} são normalmente atribuídos à migração iônica "lenta" dentro da perovskita acoplada ao acúmulo de carga interfacial. A histerese do V_{oc} observada para PSCs baseadas em Nb_2O_5 é altamente amplificada pela grande barreira de potencial na interface ETL / perovskita, como sugerido pelo grupo de Snaith para PSCs baseadas em TiO_2 [225] e é maior do que normalmente observado para outros PSCs regulares [107], o que significa que a capacidade de acúmulo de carga da interface Nb_2O_5 / perovskita é maior do que a da TiO_2 / perovskita.

Uma consideração importante neste trabalho está relacionada com a forma como as camadas de óxido de nióbio usadas como ETLs em PSCs poderiam ser capazes de produzir maiores densidades de fotocorrentes e, portanto, melhores PCEs. A posição da borda da banda de condução do Nb_2O_5 , que produz um alinhamento de banda pobre com a perovskita MAPbI_3 , além de amplificar a histerese [225], como mostrado neste trabalho, impede PCEs elevadas. Uma maneira possível de otimizar o processo de injeção e melhorar os resultados das PSCs usando Nb_2O_5 como material ETL é ajustando as bandas de condução e valência da perovskita, o que é possível, por exemplo, pela substituição parcial de MA^+ pelo formamidínio, do cátion inorgânico Pb^{2+} por Sn^{2+} , ou do ânion haleto I^- por Cl^- ou Br^- [226].

Capítulo 5

Resultados e Discussão: Parte II

Este capítulo apresenta os principais resultados relacionados com a anodização do Ti na presença de eletrólitos contendo Li. São mostradas e analisadas as curvas de transientes de voltagem de célula resultante da anodização galvanostática, caracterização semicondutora dos filmes anódicos utilizando a técnica de Mott-Schottky e, finalmente, as evidências da presença de Li nos filmes pela técnica ERDA. Alguns dos resultados apresentados neste capítulo fazem parte da publicação [227].

5.1. Anodização de Ti em eletrólitos contendo íons de lítio

5.1.1. Transientes de voltagem de célula V_{cel} vs t

Como foi comentado na seção experimental, todos os experimentos de anodização de Ti desenvolvidos neste trabalho foram realizados utilizando condições galvanostáticas, e para cada um deles o transiente de voltagem de célula V_{cel} foi medido. Neste ponto é importante salientar que essa evolução da voltagem medida não é 100% a diferença de potencial através do óxido Φ_{ox} , e o principal desvio pode existir devido às pequenas quedas de potencial nas interfaces metal/óxido e óxido/eletrólito. Experimentalmente foi demonstrado que para vários metais (Fe, Cr, Ni, Ta e W), essas quedas de potencial nas interfaces mencionadas são inferiores a 0,1 V e ficam constantes sob condições de anodização galvanostáticas [228, 229]. Assim a voltagem de célula realmente, é um parâmetro fundamental para obter informação dos fenômenos que acontecem no óxido anódico em formação.

Como resultado da anodização de Ti em 1 M de H_3PO_4 com diferentes concentrações do sal perclorato de Li, a Figura 5.1 mostra as curvas V_{cel} vs t (em duplicata, para testar a reprodutibilidade experimental) observadas em condições galvanostáticas.

Na literatura é bem relatada a estabilidade química do TiO_2 em 1 M de H_3PO_4 , assim é esperado que o resultado de anodização de Ti na presença deste único componente seja uma camada compacta (barreira). Como é evidente da curva (em azul Figura 5.1) a voltagem de célula aumenta continuamente, e devido a que não foi utilizado um limite na voltagem da fonte, perto de 80 V foram observadas oscilações na resposta de V_{cel} vs t que são o resultado da ruptura do dielétrico do filme TiO_2 ou fenômeno

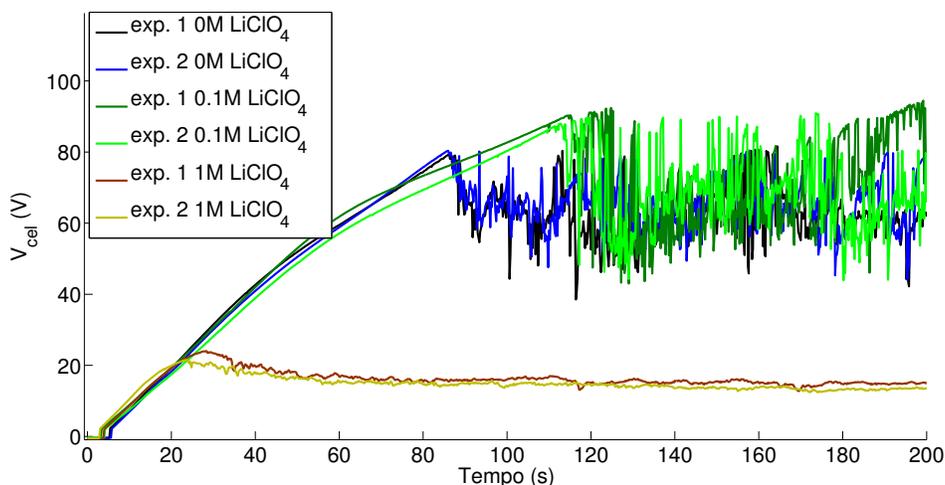


Figura 5.1: Transiente de tensão de célula para a anodização galvanostática ($6,3 \text{ mA/cm}^2$) de Ti em 1 M de H_3PO_4 , e diferentes concentrações de LiClO_4 .

de *sparking*. Quando foi adicionada uma concentração de $0,1 \text{ M}$ de LiClO_4 (em verde Figura 5.1), em geral foi obtida a mesma resposta característica de anodização barreira obtida só para 1 M de H_3PO_4 . As únicas discrepâncias quando adicionado o sal de Li nessas concentrações se refletem no fato que o tempo e tensão de ruptura dielétrica são maiores em comparação com o caso de ácido fosfórico. Foi relatado na literatura que a tensão de *sparking* é função da condutividade do eletrólito [230].

Transições observadas na evolução da resposta de tensão V_{cel} vs t de um comportamento linear para um patamar de V_{cel} , em geral, podem ser interpretadas de duas formas. Na primeira, podem estar relacionada com a transição do crescimento de um filme compacto (anodização tipo barreira) para o crescimento de filmes porosos [231], ou pode se dever ao fato do filme anódico ficar mais condutor com o tempo do processo.

O comportamento de crescimento linear seguido de um patamar de tensão foi observado na presença de uma quantidade considerável (1 M) do sal perclorato na resposta transitória da tensão (amarelo e laranja Figura 5.1). É notável o fato que a coloração dos filmes utilizando a última concentração corresponde a um azul intenso, talvez resultado da incorporação de Li no TiO_2 . Tal coloração é amplamente relatada na literatura [182, 188, 189] após o processo de intercalação de Li em TiO_2 . Resultados similares do transiente de tensão foram observados quando foi adicionado o sal nitrato de lítio (LiNO_3) no banho de anodização (H_3PO_4 1 M), como aparece na Figura 5.2. Uma inspeção cuidadosa dos estágios iniciais da anodização mostra que a inclinação $\frac{dV_{\text{cel}}}{dt}$ diminui com o aumento de $[\text{Li}^+]$, o que significa que a condutividade do óxido aumenta com o aumento de $[\text{Li}^+]$.

Seguindo a metodologia de comparar diferentes sais adicionais no eletrólito, foram testadas as mesmas concentrações anteriormente utilizadas, agora com o sal perclorato de potássio KClO_4 . Os resultados das concentrações testadas produziram, segundo a resposta transiente da V_{cel} (Figura 5.3), camadas compactas, independente da baixa ou alta concentração do KClO_4 . O conjunto de experimentos com adições de diferentes concentrações de sais contendo diferentes cátions (Li^+ e K^+) e diferentes ânions (ClO_4^-

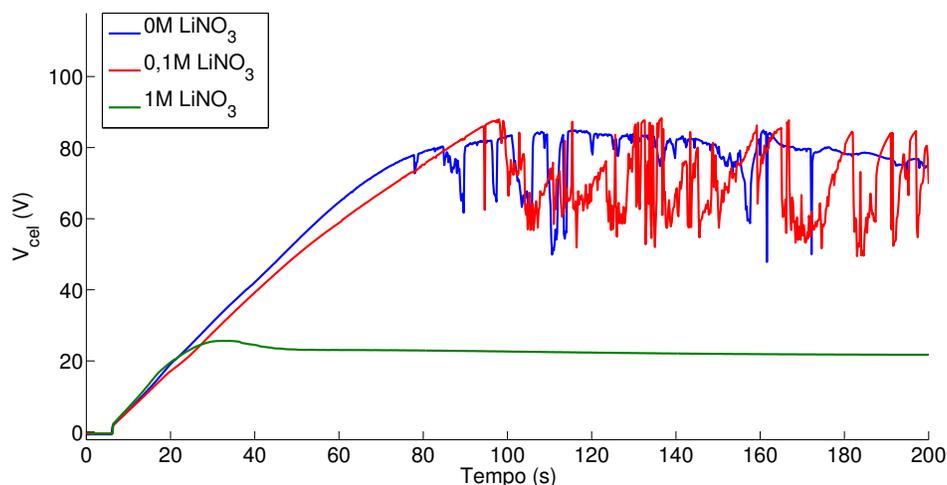


Figura 5.2: Transientes de tensão de célula para a anodização galvanostática ($6,3 \text{ mA/cm}^2$) de Ti em H_3PO_4 1 M, e diferentes concentrações de LiNO_3 .

e NO_3^-) permite interpretar que a presença de cátions pequenos, ex. Li^+ , no banho eletrolítico de anodização pode produzir de alguma maneira mudanças da resposta da tensão transitória, explicando-se o anterior pela possível incorporação de quantidades adsorvidas destes cátions durante o processo de crescimento anódico. Até este ponto, a conclusão é que a condutividade do TiO_2 formado aumenta apenas se o Li^+ estiver presente em concentração suficiente no eletrólito.

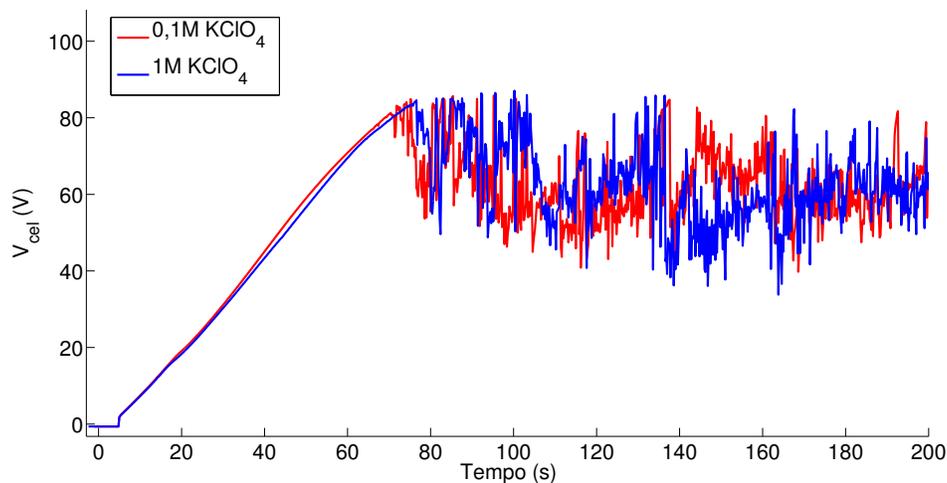


Figura 5.3: Transientes de tensão de célula para a anodização galvanostática ($6,3 \text{ mA/cm}^2$) de Ti em H_3PO_4 1 M, e quantidades de 0,1 M e 1 M de KClO_4 .

5.1.2. Análise Mott-Schottky

A teoria de junções Mott-Schottky permite por meio da modulação da carga espacial (e assim da capacitância correspondente) com uma polarização externa de voltagem obter informação relevante das propriedades semicondutoras, ou seja, a densidade de portadores de carga de filmes de TiO_2 anódicos.

Existem dois parâmetros fundamentais de medida na análise M-T para garantir um comportamento capacitivo do eletrodo de trabalho, a frequência do sinal e faixa de voltagem usada. Para determinar esses parâmetros, o grupo de Di Quarto fez medições de impedância em diferentes potenciais [232]. Seguindo esse procedimento, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância em potenciais de -0,4 , 0 e 0,4 V; em uma faixa de frequências de 100 mHz – 100 kHz. Os gráficos de impedância, representados pelo diagrama de Bode, para uma amostra de TiO_2 anódico obtido em H_3PO_4 1 M (com um limite na fonte de voltagem de 30 V) aparecem na Figura 5.4.

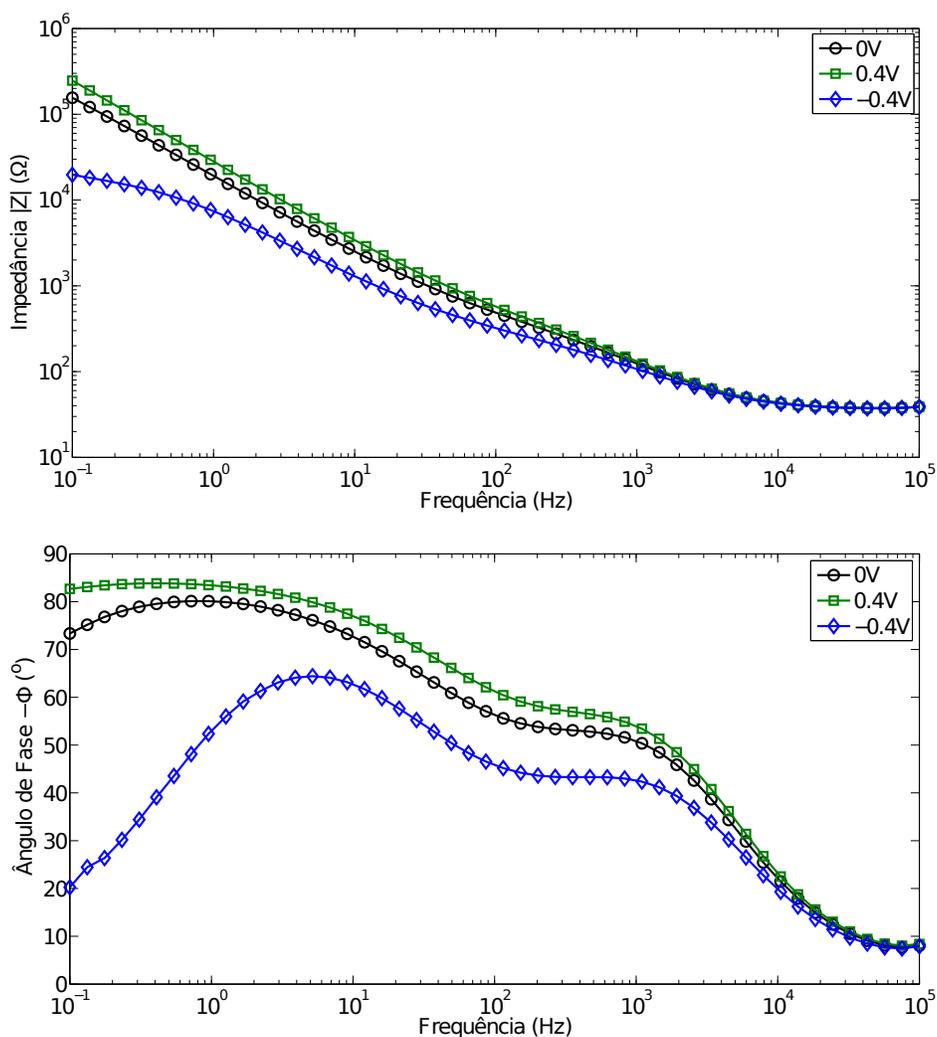


Figura 5.4: Diagramas de Bode (magnitude e ângulo de fase) dos espectros de impedância medidos em uma amostra compacta de TiO_2 anódico em diferentes potenciais de polarização.

Em geral para todas as amostras, os espectros de impedância mostraram que próximo a 1 Hz e em potenciais próximos a 0 V e positivos um ângulo de fase próximo a -90° (Figura 5.4 ângulo de fase), indicando um comportamento quase capacitivo nessa região de frequências. Já quando a voltagem usada foi -0,4 V, perto de 1 Hz, o ângulo de fase se desvia levemente, devido talvez, a reações laterais com altas resistência de transferência de carga [232].

Para uma correta análise Mott-Schottky em TiO_2 anódico (tanto poroso quanto compacto), Muñoz [233] mostrou previamente que uma forma de evitar interferência da resposta de dupla camada de Helmholtz e simultaneamente estimular a resposta das impurezas doadoras (que produzem a região de carga de espacial) é utilizar frequências suficientemente baixas. No caso desse estudo, Muñoz utilizou uma frequência de 3 Hz. Outros autores também realizaram sua análise M-S em frequências da ordem de uns poucos Hz [234, 235].

Outro argumento para a seleção da frequência na análise M-S pode se obter a partir das curvas capacitância de eletrodo vs frequência. Como representado na Figura 5.5, para a mesma amostra (TiO_2 obtido utilizando ácido fosfórico 1 M e voltagem de 30 V), só a capacitância de baixas frequências verdadeiramente é função do potencial aplicado. Como é esperado quando atingidas as diferentes condições de operação em função do potencial: 1. Condição de Inversão para potenciais positivos, implicando uma grande zona desértica (*depletion layer*), e portanto baixa capacitância; 2. condição de acumulação para potenciais negativos, implicando uma zona de depleção fina e grandes valores de capacitância. Isso é verificado no gráfico C vs f para a região de baixas frequências.

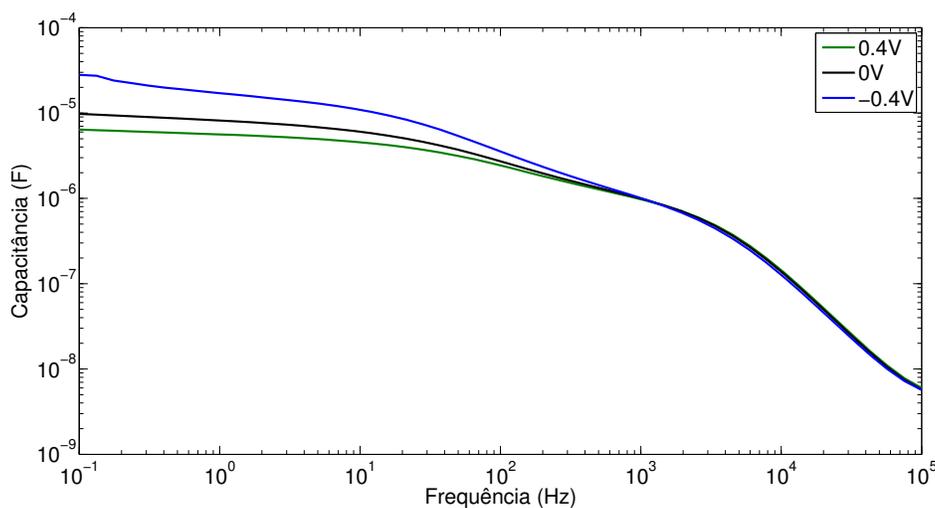


Figura 5.5: Capacitância de eletrodo vs frequência em diferentes potenciais para a amostra de TiO_2 anódico.

Os argumentos anteriores permitiram escolher uma frequência de 1 Hz para a análise M-S e uma faixa de potencial entre -0,5 e 0,5 V. Os gráficos Mott-Schottky para amostras preparadas em diferentes condições eletrólitos (adições controladas de perclorato de Li) são mostrados na Figura 5.6.

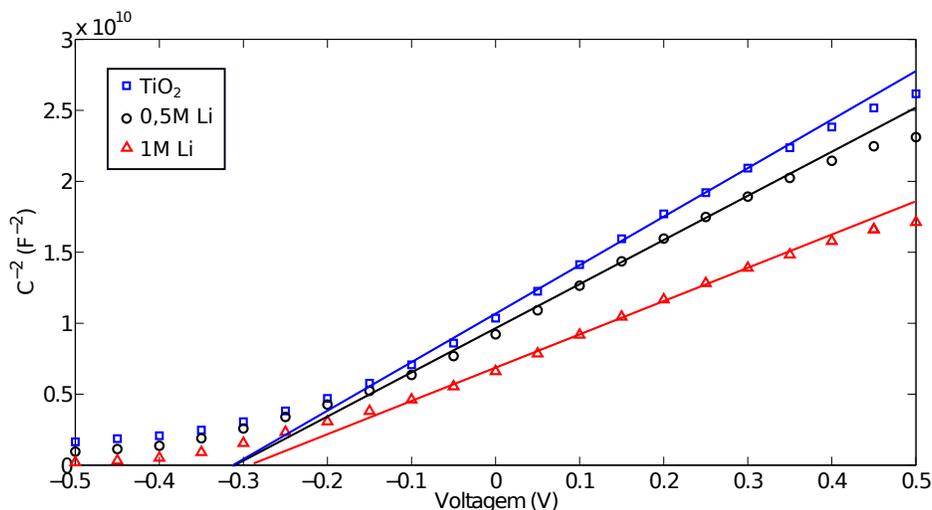


Figura 5.6: Gráficos de Mott-Schottky para camadas de TiO_2 anódico obtido em H_3PO_4 1 M e diferentes concentrações de LiClO_4 . Dados obtidos em uma frequência de 1 Hz, em configuração de 3 eletrodos, com Pt como contraeletrodo e Ag/AgCl (KCl 1 M) como referência, eletrólito de Na_2SO_4 0,2 M e varredura de potencial na direção de 0,5 V para -0,5 V.

Qualitativamente, da região linear dos gráficos de Mott-Schottky podemos obter o conhecimento de 3 parâmetros que descrevem algumas propriedades do semiconductor. O primeiro trata do tipo de dopagem, que está relacionado com a inclinação, negativa para semicondutores tipo p e positiva para semicondutores tipo n, como o nosso caso para o TiO_2 . O segundo descreve a densidade de portadores de carga (portadores majoritários, que para o TiO_2 são os elétrons) que está relacionado com o valor da magnitude da inclinação, menor inclinação maior densidade de portadores majoritários. E o terceiro fornece informação do potencial de banda plana (quantidade de *band bending* no momento de fazer a junção), que pode se obter a partir do intercepto no eixo horizontal da extrapolação da região linear. Estritamente falando, esse valor de voltagem no intercepto daria $V_{fb} - \frac{kT}{q}$ mas devido que a temperatura ambiente a quantidade $\frac{kT}{q}$ é próxima de 26 mV, em termos práticos só se considera o V_{fp} como o intercepto. Assim, a primeira vista, incrementos na concentração do sal perclorato na solução eletrólito de anodização produzem uma menor inclinação na região linear do gráfico M-S, indicando camadas semicondutoras com maior densidade de portadores (doadores). O valor de V_{fp} muda só levemente para grandes concentrações do sal.

Também, de forma geral, é possível enxergar que para frequências fixas a capacitância cai quando o potencial aumenta, e para potenciais fixos de novo a capacitância cai quando a frequência cresce (Figuras 5.5 e 5.6), indicando o comportamento típico de um semiconductor.

Em termos quantitativos, depois de ajustar a região linear nos gráficos M-S e usando como valores $\epsilon_s = 60$ [235], $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \frac{\text{F}}{\text{cm}}$, $q = 1,62 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, os valores da densidade de portadores foram $1,20 \cdot 10^{20}$; $1,24 \cdot 10^{20}$ e $1,80 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para as amostras de TiO_2 sem adição do sal de Li e com adições de 0,5 e 1 M, respectivamente.

Dependendo das condições nas quais se obteve o TiO_2 anódico, os valores de concen-

tração de doadores relatadas na literatura tipicamente são da ordem de 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} [236, 233]. Como pode se observar dos resultados anteriores os valores de densidade de doadores obtidos estão em correspondência com os valores típicos experimentais que aparecem na literatura para o TiO_2 anódico.

Como é esperado, em maiores concentrações de espécies iônicas no banho eletrólito de anodização, maior é a quantidade dessas espécies incorporadas. No caso do Li, como será comentado adiante, na análise por ERDA da concentração do Li nos filmes, existe uma relação entre o teor de Li no eletrólito e no filme anódico final. Assim, a incorporação de altas quantidades de Li^+ implica uma inerente alta densidade de defeitos eletrônicos (espécies doadoras) que refletem o aumento da condutividade dos filmes, como mencionado na seção anterior.

Resultados similares da densidade de doadores foram encontrados na análise M-S utilizando um valor de frequência de 3 Hz. As únicas diferenças foram leves variações para potenciais de banda plana com valores mais positivos. Possível dispersão em frequência dos gráficos M-S pode ser atribuída a estados eletrônicos superficiais com tempos característicos diferentes (tempos de enchimento e esvaziamento desses estados).

5.1.3. ERDA

Para avaliar os perfis de concentração atômica de Li vs profundidade presente em diferentes amostras anodizadas foi utilizada a análise por detecção de recuo elástico ERDA. Para realizar o estudo por ERDA e RBS se deve garantir a formação de camadas compactas. Para satisfazer a condição anterior, a anodização foi interrompida assim que a voltagem atingiu 30 V, ou seja, antes que ocorresse a ruptura do óxido em qualquer um dos eletrólitos mencionados acima. A eficiência elétrica foi verificada (isto é, a razão entre a carga usada para formar o óxido e a carga elétrica total) e foi encontrado que está próxima da unidade usando valores aceitos para a densidade de óxido ($3,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) e a taxa de anodização ($2,8 \frac{\text{nm}}{\text{V}}$) [237] e a espessura derivada de RBS e ERDA (ver abaixo).

Os espectros de energia dos átomos leves recuados, para o nosso caso hidrogênio e lítio, das amostras anodizadas (em diferentes concentrações de LiClO_4) e medido pelo detector de ERDA são mostrados na Figura 5.7.

Devido aos diferentes fatores cinemáticos, é possível enxergar em diferentes regiões de canal as respostas relacionadas ao hidrogênio e ao lítio. O pico perto da região de canal de valor 35 corresponde aos átomos recuados de H, com a seção marcada em cinza como a parte do espectro do hidrogênio no óxido de titânio. Como aparece sinalizado, a região em valores de maior número de canal corresponde à superfície do óxido. A parte restante dessa região corresponde a um intenso e esperado pico de hidrogênio presente no titânio metálico. De fato, na sua composição química o Ti pode ter pequenas quantidades de H, e devido aos processos que ocorrem durante a formação do óxido é sabido que a parte mais superficial dos filmes anódicos obtidos a partir de soluções aquosas corresponde a um hidróxido. A escala de canal dos espectros ERDA medidos (<35) foi convertida em uma escala de profundidade (Figura 5.8) através da implementação de um algoritmo numérico [238]. Foi então comparado com uma espessura de óxido de cerca de 95 nm, determinada usando RBS (Figura 5.9, a linha vermelha apresenta uma simulação RBS realizada pelo código RUMP [238]).

Na região de canal em torno de 45-75 aparece a parte do espectro que corresponde

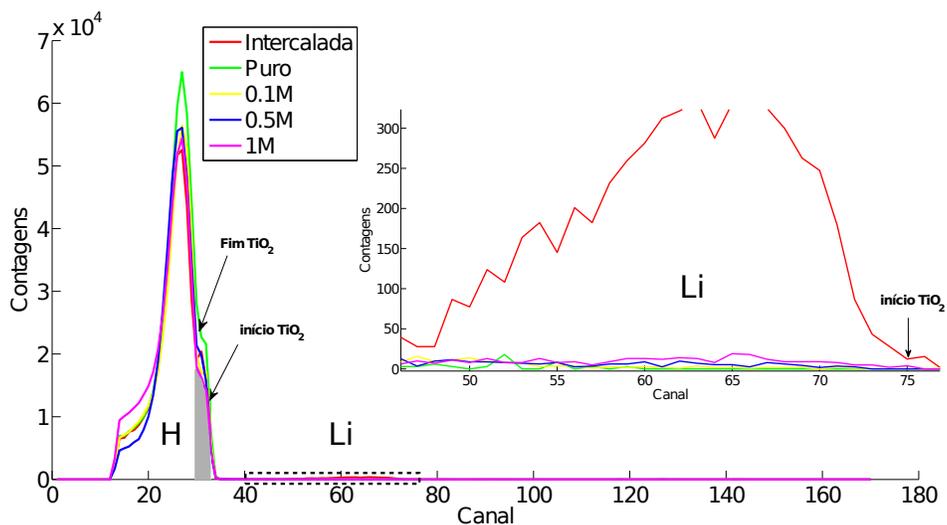


Figura 5.7: Espectros ERDA obtidos para o recuo de H e Li das amostras anodizadas na presença de diferentes concentrações de perclorato de Li indicadas na figura.

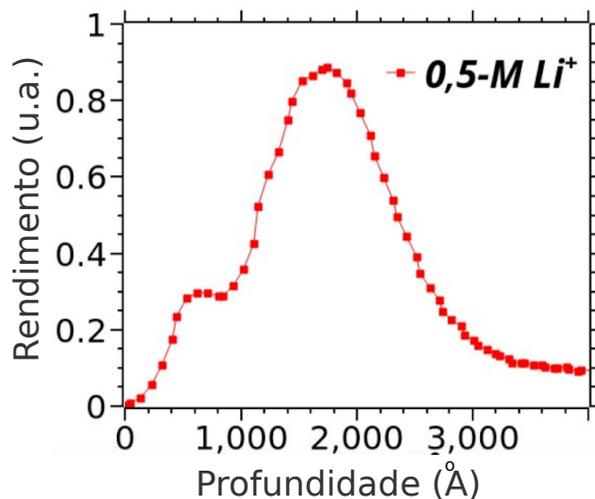


Figura 5.8: Perfil em profundidade de hidrogênio calculado a partir de ERDA de TiO₂ anódico crescido em H₃PO₄ 1 M + 0,5 M LiClO₄. A camada superficial (\approx 100 nm) com menor concentração de H corresponde ao óxido anódico. A Fig. 5.9 da medição de RBS mostra que a camada de TiO₂ tem aproximadamente essa espessura

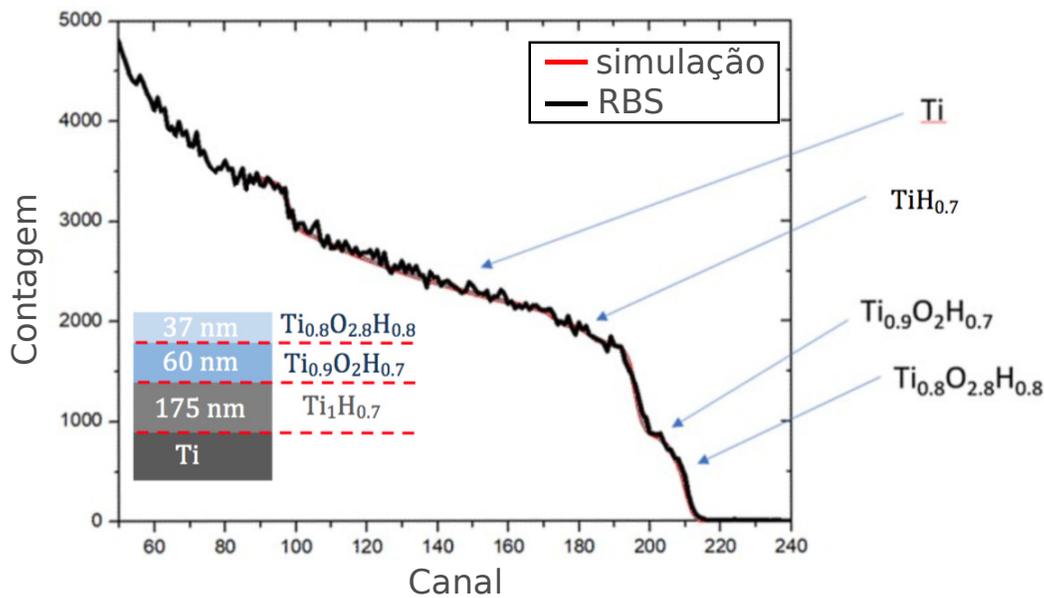


Figura 5.9: Espectro RBS realizado utilizando um feixe iônico de 1,2 MeV de He^{2+} . Junto com o espectro RBS medido, a linha vermelha apresenta uma simulação RBS realizada pelo código RUMP. A simulação foi obtida usando como entrada o modelo de amostra mostrado no inserto da figura. O modelo proposto se ajusta bem ao espectro experimental de RBS, o que significa que a espessura e a composição média da camada anodizada são 97 nm e $\text{Ti}_{0,86}\text{O}_{2,3}\text{H}_{0,72}$, respectivamente.

aos átomos recuados de lítio (região sinalizada com o retângulo pontilhado, cuja magnificação aparece no *inset*). Da mesma forma que para o H, regiões de maior valor de canal estão relacionadas com a resposta da superfície do óxido, como indicado no gráfico. Esse intervalo do canal 45-75 cai na faixa de energia correspondente aos átomos de Li, como indicado pela linha vermelha que corresponde à camada de TiO_2 carregada de forma eletroquímica com Li. A escala em canal foi novamente convertida em uma escala de profundidade (Figura 5.10), que se ajusta com a espessura do óxido. Pode-se notar que a espessura estimada de aproximadamente 95 nm está dentro da faixa esperada (40-100 nm) para uma voltagem de anodização de 30 V [194].

A conversão da escala de contagem da Figura 5.7 em porcentagens atômicas de Li foi realizada utilizando a amostra de referência implantada, que contém um teor de pico de 0,6 % at. Li. Na Figura 5.10 comparam-se os perfis de profundidade de concentração de Li das amostras mencionadas. Li pode ser detectado dentro de todo o filme de óxido, da mesma forma que na amostra de referência implantada com Li. Por comparação, o perfil de Li mostra um máximo marcado após o carregamento catódico (Figura 5.10). Além disso, os dados indicam que o teor médio de Li aumenta quase linearmente com a concentração de Li^+ na solução de anodização, de 0,012 % at. (0,1 M Li^+ , linha azul escura) a 0,07 % at. (1 M Li^+ , linha azul clara). O maior teor de Li medida após a anodização no eletrólito que contém Li é pequena, pois permanece perto de uma ordem de grandeza menor do que o encontrado na amostra de referência implantada em Li (0,6 % at.).

Portanto, todas as nossas observações estão relacionadas à incorporação significativa

de Li no bulk do óxido durante o processo de anodização. Além disso, o perfil de teor de Li é notavelmente quase plano em toda a espessura do filme (Figura 5.10).

Esta inserção enquanto a camada de óxido cresce é acompanhada por uma condutividade aumentada como deduzida das inclinações na Figura 5.1 e também pela ausência de *sparkling*. Além disso, notavelmente, os filmes de TiO_2 formados em eletrólitos contendo Li^+ 1 M apresentam uma cor azul intensa, que é geralmente observada após a intercalação catódica eletroquímica de Li [182].

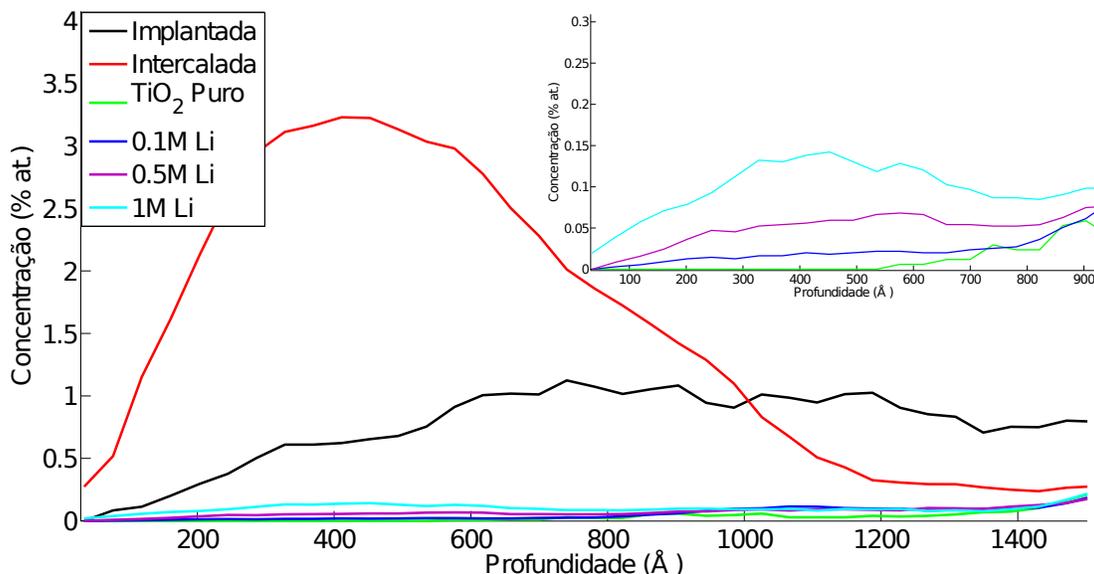


Figura 5.10: Perfil de profundidade de Li nas diferentes amostras anodizadas em diferentes condições, como indicado na legenda. O inserto corresponde a uma magnificação para ver em detalhe os baixos teores de Li das amostras anodizadas com adições de perclorato de Li.

A questão é como a inserção de espécies Li^+ sob polarização anódica (ou seja, durante o crescimento do óxido) pode ser explicada dentro do esquema aceito mostrado na Figura 5.11, que resume os principais passos elementares do crescimento anódico do TiO_2 e a distribuição de potencial através da interface.

Os passos (1a e 1b) consideram, de forma esquemática, a dissociação heterolítica de moléculas de água na interface óxido/eletrólito [195], que é seguida pela migração interna de OH^- e O^{2-} . O passo (2) é responsável pela difusão externa dos cátions Ti^{4+} metálicos [195]. A migração dos grupos hidroxila (passo 3) explicaria, pelo menos em parte, a presença de hidrogênio atômico na camada de óxido (Figura 5.7). A Figura 5.11 também descreve a formação e migração de vacâncias de cátions, $V_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}$ (usando a notação de Kröger e Vink [239]). Estes defeitos químicos correspondem a um átomo de Ti ausente na posição da rede. Eles são gerados na interface óxido/solução e migram em direção ao substrato metálico. As $V_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}$ estão envolvidas na oxidação térmica do titânio [240] e também se acredita podem desempenhar um papel fundamental na quebra da água na superfície do TiO_2 [241]. As vacâncias de cátions também foram postuladas no modelo de defeitos pontuais. A presença de $V_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}$ na superfície é suportada por um estudo detalhado de RBS, que sugere que a superfície externa do TiO_2 em crescimento é rica em oxigênio, mesmo se considerarmos a hidratação parcial do óxido externo [237].

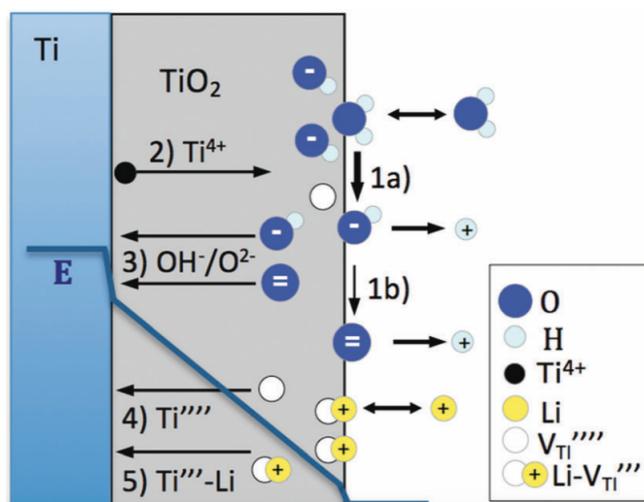


Figura 5.11: Representação esquemática das etapas elementares envolvidas durante o crescimento anódico do óxido e da distribuição de voltagem correspondente na interface: Etapa (1) - dissociação heterolítica de uma molécula de água; Etapa (2) - migração para fora dos cátions Ti^{4+} ; Etapa (3) - incorporação de O^{2-} e OH^- assistida por campo elétrico; Etapa (4) - geração e migração de vacâncias de Ti, V_{Ti}'''' ; e Etapa (5) - adsorção de Li^+ (5a) e difusão interna de Li (5b) com uma vacância de Ti, V_{Ti}'''' .

Em primeira aproximação, a inserção de Li sob polarização anódica não é esperada por causa do campo elétrico para fora dentro do filme de óxido. Para discutir este fenômeno contra-intuitivo, a inserção de Li deve obviamente ser precedida pelo estágio de adsorção Li^+ (etapa 5a) na superfície do óxido e este passo pode ser favorecido pelo enriquecimento superficial dos ânions hidroxila adsorvidos ($OHad^-$) se o passo 1a for mais rápido que o passo 1b, que é de fato, uma suposição plausível. Experimentalmente, é necessária uma concentração crítica de Li^+ na solução para alcançar uma concentração superficial de Li^+ suficiente [242], que esteja de acordo com as presentes observações.

Com relação ao mecanismo de inserção e migração do Li, pode-se excluir que o Li seja inserido como contaminante, adsorvido na superfície após o crescimento do óxido nos estágios finais da anodização. Se fosse esse o caso, Li provavelmente estaria presente apenas na parte externa do filme de óxido, em contraste com os dados mostrados na Figura 5.10, onde o Li aparece distribuído uniformemente ao longo de toda a espessura do óxido. Um mecanismo plausível envolve V_{Ti}'''' porque esses defeitos carregados negativamente são propensos a hospedar pequenos cátions como o Li^+ para reduzir o excesso de carga local. No passo (5b), a migração de Li é, portanto, tentativamente descrita pela migração de um complexo negativamente carregado, $[V_{Ti}'''' - Li]$. Esta descrição tentativa levaria em conta o perfil experimental da concentração de Li e o nível de energia associado ao V_{Ti}'''' também poderia explicar a cor azul do substrato.

Dentro dessa hipótese, a inserção de H^+ e K^+ também deve seguir um mecanismo similar. O fato que a adição de K^+ não tem impacto (Figura 5.2) pode ser atribuído à adsorção menos eficiente de K^+ sobre o TiO_2 [242]. Em relação ao H^+ , é provável que se ligue mais covalentemente a átomos de oxigênio na superfície e no bulk e portanto migra mais lentamente. Resta, no entanto, explicar por que a condutividade iônica do

óxido é melhorada apenas com Li (Figura 5.1).

Em resumo, o conjunto de experimentos permitem inequivocamente demonstrar que o lítio é incorporado a partir da solução de anodização, durante a formação de uma camada compacta de óxido. O perfil de concentração de Li é quase plano ao longo da espessura do óxido e seu nível é proporcional à concentração de Li^+ na solução. Mais trabalho é necessário para descrever com precisão um mecanismo capaz de explicar a difusão de Li da superfície do óxido para a interface Ti/TiO₂. Uma análise detalhada do perfil de concentração de H pode ajudar na descrição do mecanismo exato.

Capítulo 6

Conclusões

Resultados de PSCs

Na pesquisa desenvolvida foi empregada uma metodologia simples e eficiente para obter camadas de Nb_2O_5 com diferentes espessuras, camadas que foram aplicadas como ETLs em PSCs. Os dispositivos consistem na estrutura $\text{FTO} / \text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{MAPbI}_3 / \text{Spiro-OMeTAD} / \text{Au}$, onde as camadas ETL e perovskita foram obtidas com sucesso pela oxidação térmica de filmes de Nb e troca intramolecular, respectivamente.

Para a estrutura de PSC desenvolvida neste trabalho, nós demonstramos que os melhores desempenhos foram obtidos a partir de uma interação delicada e complexa entre a cobertura de superfície e a eficiente extração/transporte de carga dentro da ETL baseada em Nb_2O_5 . Camada finas de Nb_2O_5 produzem contato direto da perovskita e o FTO, aumentando a recombinação de carga. Camadas espessas de Nb_2O_5 aumentam a resistência de transporte nesse material levando a um aumento da resistência em série total. Os dois efeitos produzem um baixo desempenho das PSCs.

Similar aos resultados obtidos recentemente para o TiO_2 como ETL em PSCs [105], a partir dos resultados da corrente transiente foi possível evidenciar uma relação direta entre a corrente capacitiva e a capacitância em baixas frequências. Esses resultados permitiram correlacionar o fenômeno de histerese com os efeitos de migração e acúmulo de carga nas interfaces (corrente capacitiva).

Adicionalmente, como fato de considerável interesse, a análise da impedância fornecida por este trabalho proporciona uma interpretação estendida do modelo de circuito elétrico equivalente proposto por Bisquert et al. [166]. Assim, a impedância em alta frequência das PSCs planares-regulares pode ser analisada como uma combinação de mecanismos relacionados ao transporte e à transferência de carga na interface ETL/perovskita, dependendo se o contato com a perovskita é eficiente ou não.

Segundo o nosso conhecimento, na literatura não há relatos dos efeitos da voltagem de célula na capacitância de alta frequência. Embora o baixo valor n da capacitância gigante de baixa frequência possa ser explicado pelos pares elétron-buraco fotogerados a diferentes distâncias das interfaces à medida que a luz cruza o filme, resultando em possível dispersão de frequência. Os valores do expoentes n_{hf} da capacitância de alta frequência observados geralmente e atribuída as propriedades dielétricas da perovskita são difíceis de explicar. A possível dispersão de frequência pode surgir da morfologia da superfície, da qualidade do contato ou pelo fato que os fenômenos nas altas frequências

não são restritos apenas aos efeitos bulk da perovskita e, provavelmente, sim a alguns outros efeitos na interface.

A posição da borda da banda de condução do Nb_2O_5 , que produz um pobre alinhamento de bandas com a perovskita MAPbI_3 , além de amplificar a histerese [225], como mostrado neste trabalho, impede a obtenção de altas PCEs. Uma forma de potencializar os resultados de célula solar usando camadas Nb_2O_5 como ETL é por meio do ajuste das bandas de condução e de valência da perovskita, que é possível utilizando um cátion orgânico como o formamidínio, ou uma mistura de componentes do cátion inorgânico (Pb e Sn) mesmo ou do ânion haleto [226].

Resultados de anodização de Ti em presença de lítio

Após diferentes modificações da configuração experimental usada, é importante salientar que os testes feitos relacionados com a anodização para a incorporação de Li apresentam um alto grau de reprodutibilidade em termos dos transientes de voltagem de célula e aparência dos filmes. Essa aparência dos filmes para grandes concentrações do sal perclorato de lítio é similar à relatada para filmes anódico posteriormente polarizados catodicamente para fins de inserção de Li.

Os testes utilizando a teórica de junção Mott-Schottky revelaram que os filmes anódicos de TiO_2 obtidos em eletrólitos com concentrações controladas do sal perclorato de lítio, apresentam diferentes propriedades eletrônicas relacionadas principalmente com a densidade de doadores. Em termos quantitativos $N_d = 1,20 \cdot 10^{20}$; $1,24 \cdot 10^{20}$ e $1,80 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para amostras de TiO_2 sem adição de Li e com adições de 0,5 M e 1 M, respectivamente.

Os testes de análise por detecção de recuo elástico ERDA permitiram, sem dúvida, revelar a presença de Li na camada de TiO_2 obtido por anodização. Assim, é possível afirmar que, cátions, sem importar o campo elétrico repulsivo produzido pela fonte de polarização, uma vez adsorvidos durante o processo de crescimento anódico, se incorporam na rede do óxido resultante.

Os experimentos em conjunto permitem concluir interessantemente que a incorporação de Li durante o processo de anodização para a obtenção de TiO_2 , claramente tem efeitos relevantes nas propriedades eletrônicas, suportado pela aparência dos filmes, os transientes de voltagem e a análise de Mott-Schottky.

Para as amostras preparadas com diferentes concentrações do sal perclorato de Li, o perfil de concentração de Li é relativamente plano ao longo da espessura do óxido e seu valor é proporcional à concentração de Li^+ na solução. Um possível mecanismo que permita entender esta incorporação envolve defeitos carregados negativamente como as vacâncias de Ti, V_{Ti}''' , que têm sido demonstradas serem propensas a hospedar cátions pequenos como o Li^+ . Assim, a incorporação de Li é tentativamente explicada pela migração de um complexo negativamente carregado, $[V_{\text{Ti}}''' - \text{Li}]$. Com esta descrição, é possível explicar os perfis experimentais da concentração de Li proporcionais à concentração de Li^+ na solução.

Referências

- [1] Chu, S. & Majumdar, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* **488**, 294–303 (2012). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature11475>.
- [2] Smalley, R. E. Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge. *MRS Bulletin* **30**, 412–417 (2005). URL http://journals.cambridge.org/article_S0883769400013014.
- [3] Reddy, K. G. *et al.* On global energy scenario, dye-sensitized solar cells and the promise of nanotechnology. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 6838 (2014). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp55448a>.
- [4] Lewis, N. S. Powering the Planet. *MRS Bulletin* **32**, 808–820 (2007). URL http://journals.cambridge.org/article_S0883769400008320.
- [5] Hamann, T. Perovskites take lead in solar hydrogen race. *Science* **345**, 1566–1567 (2014). URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1260051>.
- [6] Schiermeier, Q., Tollefson, J., Scully, T., Witze, A. & Morton, O. Energy alternatives: Electricity without carbon. *Nature News* **454**, 816–823 (2008). URL <http://www.nature.com/news/2008/080813/full/454816a.html>.
- [7] Lewis, N. S. Toward Cost-Effective Solar Energy Use. *Science* **315**, 798–801 (2007). URL <http://www.sciencemag.org/content/315/5813/798>.
- [8] Crabtree, G. W. & Lewis, N. S. Solar energy conversion. *Physics Today* **60**, 37–42 (2007). URL <http://scitation.aip.org/content/aip/magazine/physicstoday/article/60/3/10.1063/1.2718755>.
- [9] Norris, D. J. & Aydil, E. S. Getting Moore from Solar Cells. *Science* **338**, 625–626 (2012). URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1230283>.
- [10] Jean, J., Brown, P. R., Jaffe, R. L., Buonassisi, T. & Bulović, V. Pathways for solar photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1200–1219 (2015). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE04073B>.
- [11] Hodes, G. Perovskite-Based Solar Cells. *Science* **342**, 317–318 (2013). URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1245473>.

- [12] O'Regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737–740 (1991). URL <http://www.nature.com/nature/journal/v353/n6346/abs/353737a0.html>.
- [13] Grätzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **414**, 338–344 (2001). URL <http://www.nature.com/articles/35104607>.
- [14] Hardin, B. E., Snaith, H. J. & McGehee, M. D. The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nature Photonics* **6**, 162–169 (2012). URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nphoton.2012.22>.
- [15] Fakharuddin, A., Jose, R., Brown, T. M., Fabregat-Santiago, F. & Bisquert, J. A perspective on the production of dye-sensitized solar modules. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3952–3981 (2014). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01724B>.
- [16] Mathew, S. *et al.* Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry* **6**, 242–247 (2014). URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nchem.1861>.
- [17] Ahmad, S., Guillén, E., Kavan, L., Grätzel, M. & Nazeeruddin, M. K. Metal free sensitizer and catalyst for dye sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science* **6**, 3439–3466 (2013). URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ee/c3ee41888j>.
- [18] Yella, A. *et al.* Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science* **334**, 629–634 (2011). URL <http://www.sciencemag.org/content/334/6056/629>.
- [19] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **110**, 6595–6663 (2010). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr900356p>.
- [20] Wu, J. *et al.* Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **115**, 2136–2173 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr400675m>.
- [21] Nogueira, A. F. *et al.* Electron Transfer Dynamics in Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Using a Polymer Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 7517–7524 (2001). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp010420q>.
- [22] Brennan, L. J., Barwich, S. T., Satti, A., Faure, A. & Gun'ko, Y. K. Graphene–ionic liquid electrolytes for dye sensitised solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 8379–8384 (2013). URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ta/c3ta11609c>.
- [23] Abate, A. *et al.* Protic Ionic Liquids as p-Dopant for Organic Hole Transporting Materials and Their Application in High Efficiency Hybrid Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 13538–13548 (2013). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja406230f>.

- [24] Zhang, W., Zhu, R., Li, F., Wang, Q. & Liu, B. High-Performance Solid-State Organic Dye Sensitized Solar Cells with P3ht as Hole Transporter. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 7038–7043 (2011). URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp1118597>.
- [25] Bach, U. *et al.* Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature* **395**, 583–585 (1998). URL <http://www.nature.com/nature/journal/v395/n6702/abs/395583a0.html>.
- [26] Burschka, J. *et al.* Tris(2-(1h-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-Type Dopant for Organic Semiconductors and Its Application in Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 18042–18045 (2011). URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja207367t>.
- [27] Chung, I., Lee, B., He, J., Chang, R. P. H. & Kanatzidis, M. G. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature* **485**, 486–489 (2012). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature11067>.
- [28] O'Regan, B., Schwartz, D. T., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. Electrodeposited Nanocomposite n–p Heterojunctions for Solid-State Dye-Sensitized Photovoltaics. *Advanced Materials* **12**, 1263–1267 (2000). URL [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-4095\(200009\)12:17<1263::AID-ADMA1263>3.0.CO;2-T/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-4095(200009)12:17<1263::AID-ADMA1263>3.0.CO;2-T/abstract).
- [29] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 6050–6051 (2009). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja809598r>.
- [30] Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W. & Park, N.-G. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale* **3**, 4088 (2011). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1nr10867k>.
- [31] Brenner, T. M., Egger, D. A., Kronik, L., Hodes, G. & Cahen, D. Hybrid organic–inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties. *Nature Reviews Materials* **1**, 15007 (2016). URL <http://www.nature.com/articles/natrevmats20157>.
- [32] Green, M. A., Ho-Baillie, A. & Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* **8**, 506–514 (2014). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphoton.2014.134>.
- [33] Eperon, G. E. *et al.* Efficient, Semitransparent Neutral-Colored Solar Cells Based on Microstructured Formamidinium Lead Trihalide Perovskite. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 129–138 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz502367k>.
- [34] Koh, T. M. *et al.* Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical*

- Chemistry C* **118**, 16458–16462 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp411112k>.
- [35] Eperon, G. E. *et al.* Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science* **7**, 982 (2014). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ee43822h>.
- [36] Noel, N. K. *et al.* Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy & Environmental Science* **7**, 3061 (2014). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01076K>.
- [37] Hao, F., Stoumpos, C. C., Cao, D. H., Chang, R. P. H. & Kanatzidis, M. G. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nature Photonics* **8**, 489–494 (2014). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphoton.2014.82>.
- [38] Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N. & Seok, S. I. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Letters* 130321112645008 (2013). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl400349b>.
- [39] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **338**, 643–647 (2012). URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1228604>.
- [40] Kim, H.-S. *et al.* Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports* **2** (2012). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/srep00591>.
- [41] Stranks, S. D. *et al.* Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **342**, 341–344 (2013). URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1243982>.
- [42] Xing, G. *et al.* Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃nh₃pb₃. *Science* **342**, 344–347 (2013). URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1243167>.
- [43] NREL: National Center for Photovoltaics Home Page. URL http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- [44] Koren, E., Lortscher, E., Rawlings, C., Knoll, A. W. & Duerig, U. Adhesion and friction in mesoscopic graphite contacts. *Science* **348**, 679–683 (2015). URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.aaa4157>.
- [45] Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* **501**, 395–398 (2013). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature12509>.

- [46] Zhou, H. *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science* **345**, 542–546 (2014). URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1254050>.
- [47] Burschka, J. *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **499**, 316–319 (2013). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature12340>.
- [48] Jeon, N. J. *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Materials* **13**, 897–903 (2014). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat4014>.
- [49] Ryu, S. *et al.* Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor. *Energy & Environmental Science* **7**, 2614 (2014). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE00762J>.
- [50] Egger, D. A., Edri, E., Cahen, D. & Hodes, G. Perovskite Solar Cells: Do We Know What We Do Not Know? *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 279–282 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz502726b>.
- [51] Zhu, K., Miyasaka, T., Kim, J. Y. & Mora-Seró, I. Trend of Perovskite Solar Cells: Dig Deeper to Build Higher. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 2315–2317 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.5b01033>.
- [52] Etgar, L. *et al.* Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **134**, 17396–17399 (2012). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja307789s>.
- [53] Yang, W. S. *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science* **348**, 1234–1237 (2015). URL <http://www.sciencemag.org/content/348/6240/1234>.
- [54] Bi, D. *et al.* Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites. *Science Advances* **2**, e1501170–e1501170 (2016). URL <http://advances.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/sciadv.1501170>.
- [55] Kim, H.-S., Im, S. H. & Park, N.-G. Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 5615–5625 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp409025w>.
- [56] Nazeeruddin, M. K. & Saith, H. Methylammonium lead triiodide perovskite solar cells: A new paradigm in photovoltaics. *MRS Bulletin* **40**, 641–645 (2015). URL http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0883769415001694.
- [57] Barrows, A. T. *et al.* Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition. *Energy & Environmental Science* **7**, 2944 (2014). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01546K>.

- [58] Heo, J. H. *et al.* Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature Photonics* **7**, 486–491 (2013). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphoton.2013.80>.
- [59] Zheng, L. *et al.* Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells. *Dalton Trans.* **44**, 10582–10593 (2015). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4DT03869J>.
- [60] Rong, Y. *et al.* Solvent engineering towards controlled grain growth in perovskite planar heterojunction solar cells. *Nanoscale* **7**, 10595–10599 (2015). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NR02866C>.
- [61] Zhao, Y. & Zhu, K. Solution Chemistry Engineering toward High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 4175–4186 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz501983v>.
- [62] Saliba, M. *et al.* A molecularly engineered hole-transporting material for efficient perovskite solar cells. *Nature Energy* **1**, 15017 (2016). URL <http://www.nature.com/articles/nenergy201517>.
- [63] Shao, Y., Yuan, Y. & Huang, J. Correlation of energy disorder and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells. *Nature Energy* **1**, 15001 (2016). URL <http://www.nature.com/articles/nenergy20151>.
- [64] Wu, Y. *et al.* Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition. *Energy & Environmental Science* **7**, 2934 (2014). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01624F>.
- [65] Bi, C. *et al.* Understanding the formation and evolution of interdiffusion grown organolead halide perovskite thin films by thermal annealing. *J. Mater. Chem. A* **2**, 18508–18514 (2014). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA04007D>.
- [66] Xiao, Z. *et al.* Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers. *Energy & Environmental Science* **7**, 2619 (2014). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01138D>.
- [67] Li, W., Fan, J., Li, J., Mai, Y. & Wang, L. Controllable Grain Morphology of Perovskite Absorber Film by Molecular Self-Assembly toward Efficient Solar Cell Exceeding 17%. *Journal of the American Chemical Society* **137**, 10399–10405 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.5b06444>.
- [68] Pathak, S. *et al.* Atmospheric Influence upon Crystallization and Electronic Disorder and Its Impact on the Photophysical Properties of Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* 150306154648000 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn506465n>.
- [69] Patel, J. B., Milot, R. L., Wright, A. D., Herz, L. M. & Johnston, M. B. Formation Dynamics of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Following Two-Step Layer Deposition.

- The Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 96–102 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.5b02495>.
- [70] Raga, S. R. *et al.* Influence of Air Annealing on High Efficiency Planar Structure Perovskite Solar Cells. *Chemistry of Materials* 150213083959004 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm5041997>.
- [71] You, J. *et al.* Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells. *Applied Physics Letters* **105**, 183902 (2014). URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/105/18/10.1063/1.4901510>.
- [72] Eperon, G. E. *et al.* The Importance of Moisture in Hybrid Lead Halide Perovskite Thin Film Fabrication. *ACS Nano* 150806144801005 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.5b03626>.
- [73] Herz, L. M. Charge-Carrier Dynamics in Organic-Inorganic Metal Halide Perovskites. *Annual Review of Physical Chemistry* **67**, 65–89 (2016). URL <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-physchem-040215-112222>.
- [74] Singh, S. *et al.* Effect of Thermal and Structural Disorder on the Electronic Structure of Hybrid Perovskite Semiconductor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3014–3021 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.6b01207>.
- [75] Umeybayashi, T., Asai, K., Kondo, T. & Nakao, A. Electronic structures of lead iodide based low-dimensional crystals. *Physical Review B* **67** (2003). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.155405>.
- [76] Mosconi, E., Amat, A., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. & De Angelis, F. First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 13902–13913 (2013). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp4048659>.
- [77] Filip, M. R. & Giustino, F. G W quasiparticle band gap of the hybrid organic-inorganic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: Effect of spin-orbit interaction, semicore electrons, and self-consistency. *Physical Review B* **90** (2014). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.245145>.
- [78] Umari, P., Mosconi, E. & De Angelis, F. Relativistic GW calculations on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Perovskites for Solar Cell Applications. *Scientific Reports* **4** (2014). URL <http://www.nature.com/articles/srep04467>.
- [79] Brivio, F., Butler, K. T., Walsh, A. & van Schilfhaarde, M. Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers. *Physical Review B* **89** (2014). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.155204>.
- [80] Brivio, F., Walker, A. B. & Walsh, A. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles.

- APL Materials* **1**, 042111 (2013). URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/aplmater/1/4/10.1063/1.4824147>.
- [81] Brandt, R. E., Stevanović, V., Ginley, D. S. & Buonassisi, T. Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites. *MRS Communications* **5**, 265–275 (2015). URL http://www.journals.cambridge.org/abstract_S2159685915000269.
- [82] Geng, W., Zhang, L., Zhang, Y.-N., Lau, W.-M. & Liu, L.-M. First-Principles Study of Lead Iodide Perovskite Tetragonal and Orthorhombic Phases for Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 19565–19571 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp504951h>.
- [83] Amat, A. *et al.* Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin–Orbit Coupling and Octahedra Tilting. *Nano Letters* **14**, 3608–3616 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl5012992>.
- [84] Ponseca, C. S. *et al.* Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 5189–5192 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja412583t>.
- [85] Yamada, Y., Nakamura, T., Endo, M., Wakamiya, A. & Kanemitsu, Y. Photocarrier Recombination Dynamics in Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for Solar Cell Applications. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 11610–11613 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja506624n>.
- [86] Saba, M. *et al.* Correlated electron–hole plasma in organometal perovskites. *Nature Communications* **5**, 5049 (2014). URL <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/ncomms6049>.
- [87] Miyata, A. *et al.* Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics* (2015). URL <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/nphys3357>.
- [88] D’Innocenzo, V. *et al.* Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nature Communications* **5** (2014). URL <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/ncomms4586>.
- [89] Johnston, M. B. & Herz, L. M. Hybrid Perovskites for Photovoltaics: Charge-Carrier Recombination, Diffusion, and Radiative Efficiencies. *Accounts of Chemical Research* (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.accounts.5b00411>.
- [90] Wiley: Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition - Simon M. Sze, Kwok K. Ng. URL <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471143235.html>.

- [91] Dong, Q. *et al.* Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals. *Science (New York, NY)* (2015). URL http://www.researchgate.net/profile/Jie_Qiu8/publication/271648618_Electron-hole_diffusion_lengths_175_m_in_solution_grown_CH3NH3PbI3_single_crystals/links/54d8c0ce0cf25013d03f10ac.pdf.
- [92] Saidaminov, M. I. *et al.* High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. *Nature Communications* **6**, 7586 (2015). URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ncomms8586>.
- [93] Shi, D. *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science* **347**, 519–522 (2015). URL <http://www.sciencemag.org/content/347/6221/519>.
- [94] Samiee, M. *et al.* Defect density and dielectric constant in perovskite solar cells. *Applied Physics Letters* **105**, 153502 (2014). URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/105/15/10.1063/1.4897329>.
- [95] Baumann, A. *et al.* Identification of Trap States in Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 2350–2354 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.5b00953>.
- [96] Wright, A. D. *et al.* Electron–phonon coupling in hybrid lead halide perovskites. *Nature Communications* **7** (2016). URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ncomms11755>.
- [97] Chen, Y. *et al.* Extended carrier lifetimes and diffusion in hybrid perovskites revealed by Hall effect and photoconductivity measurements. *Nature Communications* **7**, 12253 (2016). URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ncomms12253>.
- [98] Snaith, H. J. *et al.* Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 1511–1515 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz500113x>.
- [99] Kim, H.-S. *et al.* Control of $I - V$ Hysteresis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 4633–4639 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.5b02273>.
- [100] Unger, E. L. *et al.* Hysteresis and transient behavior in current–voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3690–3698 (2014). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE02465F>.
- [101] Miyano, K., Yanagida, M., Tripathi, N. & Shirai, Y. Hysteresis, Stability, and Ion Migration in Lead Halide Perovskite Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 2240–2245 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.6b00579>.

- [102] Chen, B., Yang, M., Priya, S. & Zhu, K. Origin of J-V Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 905–917 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.6b00215>.
- [103] Kim, H.-S. & Park, N.-G. Parameters Affecting $I - V$ Hysteresis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells: Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous TiO_2 Layer. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 2927–2934 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz501392m>.
- [104] Almora, O. *et al.* Capacitive Dark Currents, Hysteresis, and Electrode Polarization in Lead Halide Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 1645–1652 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.5b00480>.
- [105] Chen, B. *et al.* Impact of Capacitive Effect and Ion Migration on the Hysteretic Behavior of Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4693–4700 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.5b02229>.
- [106] Zarazua, I., Bisquert, J. & Garcia-Belmonte, G. Light-Induced Space-Charge Accumulation Zone as Photovoltaic Mechanism in Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 525–528 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.5b02810>.
- [107] Almora, O., Aranda, C., Zarazua, I., Guerrero, A. & Garcia-Belmonte, G. Non-capacitive Hysteresis in Perovskite Solar Cells at Room Temperature. *ACS Energy Letters* **1**, 209–215 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsenergylett.6b00116>.
- [108] Christians, J. A., Manser, J. S. & Kamat, P. V. Best Practices in Perovskite Solar Cell Efficiency Measurements. Avoiding the Error of *Making Bad Cells Look Good*. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 852–857 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.5b00289>.
- [109] Richardson, G. *et al.* Can slow-moving ions explain hysteresis in the current–voltage curves of perovskite solar cells? *Energy Environ. Sci.* (2016). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE02740C>.
- [110] Wu, Y. *et al.* On the Origin of Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials* (2016). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201602231>.
- [111] Tress, W. *et al.* Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field. *Energy Environ. Sci.* **8**, 995–1004 (2015). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE03664F>.
- [112] Li, X. *et al.* The effect of external electric field on the performance of perovskite solar cells. *Organic Electronics* **18**, 107–112 (2015). URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S156611991500035X>.

- [113] Shao, Y. *et al.* Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic–inorganic halide perovskite films. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1752–1759 (2016). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EE00413J>.
- [114] Yun, J. S. *et al.* Critical Role of Grain Boundaries for Ion Migration in Formamidinium and Methylammonium Lead Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **6**, 1600330 (2016). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201600330>.
- [115] Noel, N. K. *et al.* Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites. *ACS Nano* **8**, 9815–9821 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn5036476>.
- [116] Abate, A. *et al.* Supramolecular Halogen Bond Passivation of Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters* **14**, 3247–3254 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl500627x>.
- [117] Shao, Y., Xiao, Z., Bi, C., Yuan, Y. & Huang, J. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells. *Nature Communications* **5**, 5784 (2014). URL <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/ncomms6784>.
- [118] Xu, J. *et al.* Perovskite–fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes. *Nature Communications* **6**, 7081 (2015). URL <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/ncomms8081>.
- [119] Chen, Q. *et al.* Controllable Self-Induced Passivation of Hybrid Lead Iodide Perovskites toward High Performance Solar Cells. *Nano Letters* **14**, 4158–4163 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl501838y>.
- [120] Mosconi, E. *et al.* Enhanced TiO₂/MAPbI₃ Electronic Coupling by Interface Modification with PbI₂. *Chemistry of Materials* **28**, 3612–3615 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemmater.6b00779>.
- [121] Jacobsson, T. J. *et al.* Unreacted PbI₂ as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **138**, 10331–10343 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.6b06320>.
- [122] Nie, W. *et al.* High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science* **347**, 522–525 (2015). URL <http://www.sciencemag.org/content/347/6221/522>.
- [123] Walsh, A., Scanlon, D. O., Chen, S., Gong, X. G. & Wei, S.-H. Self-Regulation Mechanism for Charged Point Defects in Hybrid Halide Perovskites. *Angewandte Chemie* **127**, 1811–1814 (2015). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.201409740>.

- [124] Eames, C. *et al.* Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature Communications* **6**, 7497 (2015). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms8497>.
- [125] Zohar, A. *et al.* Impedance Spectroscopic Indication for Solid State Electrochemical Reaction in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ Films. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 191–197 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcclett.5b02618>.
- [126] Guerrero, A. *et al.* Interfacial Degradation of Planar Lead Halide Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* **10**, 218–224 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.5b03687>.
- [127] Carrillo, J. *et al.* Ionic Reactivity at Contacts and Aging of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* n/a–n/a (2016). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201502246>.
- [128] Domanski, K. *et al.* Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* **10**, 6306–6314 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.6b02613>.
- [129] Zhao, Y. *et al.* Correlations between Immobilizing Ions and Suppressing Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters* **1**, 266–272 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acseenergylett.6b00060>.
- [130] Park, N.-G. Perovskite solar cells: Switchable photovoltaics. *Nature materials* (2014). URL <http://www.nature.com/nmat/journal/vaop/ncurrent/full/nmat4177.html>.
- [131] Wiley: Semiconductor Devices: Physics and Technology, 3rd Edition - Simon M. Sze, Ming-Kwei Lee. URL <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-EHEP001825.html>.
- [132] Xiao, Z. *et al.* Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices. *Nature Materials* (2014). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat4150>.
- [133] Gottesman, R. & Zaban, A. Perovskites for Photovoltaics in the Spotlight: Photoinduced Physical Changes and Their Implications. *Accounts of Chemical Research* (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.accounts.5b00446>.
- [134] Juarez-Perez, E. J. *et al.* Photoinduced Giant Dielectric Constant in Lead Halide Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 2390–2394 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz5011169>.
- [135] Marchioro, A. *et al.* Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells. *Nature Photonics* **8**, 250–255 (2014). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphoton.2013.374>.

- [136] Saliba, M. *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.* (2016). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE03874J>.
- [137] Edri, E. *et al.* Elucidating the charge carrier separation and working mechanism of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite solar cells. *Nature Communications* **5** (2014). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms4461>.
- [138] Endres, J. *et al.* Valence and Conduction Band Densities of States of Metal Halide Perovskites: A Combined Experimental–Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 2722–2729 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.6b00946>.
- [139] Song, J. *et al.* Low-temperature SnO_2 -based electron selective contact for efficient and stable perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 10837–10844 (2015). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA01207D>.
- [140] Yang, G., Tao, H., Qin, P., Ke, W. & Fang, G. Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **4**, 3970–3990 (2016). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA09011C>.
- [141] Anaraki, E. H. *et al.* Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide. *Energy Environ. Sci.* **9**, 3128–3134 (2016). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EE02390H>.
- [142] Eperon, G. E., Burlakov, V. M., Docampo, P., Goriely, A. & Snaith, H. J. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **24**, 151–157 (2014). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201302090>.
- [143] Docampo, P. *et al.* Solution Deposition-Conversion for Planar Heterojunction Mixed Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **4**, n/a–n/a (2014). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201400355>.
- [144] Gao, Q. *et al.* An Effective TiO_2 Blocking Layer for Perovskite Solar Cells with Enhanced Performance. *Chemistry Letters* **44**, 624–626 (2015). URL <http://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/cl.150049>.
- [145] Wu, Y. *et al.* Highly compact TiO_2 layer for efficient hole-blocking in perovskite solar cells. *Applied Physics Express* **7**, 052301 (2014). URL <http://stacks.iop.org/1882-0786/7/i=5/a=052301?key=crossref.4f35ca7a71ff3f220288c372570165e2>.
- [146] Correa Baena, J. P. *et al.* Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering. *Energy Environ. Sci.* **8**, 2928–2934 (2015). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE02608C>.
- [147] Ke, W. *et al.* Perovskite Solar Cell with an Efficient TiO_2 Compact Film. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 15959–15965 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am503728d>.

- [148] Gao, X. *et al.* Enhanced photovoltaic performance of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solar cells with freestanding TiO_2 nanotube array films. *Chemical Communications* **50**, 6368 (2014). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c4cc01864h>.
- [149] Qin, P. *et al.* Stable and Efficient Perovskite Solar Cells Based on Titania Nanotube Arrays. *Small* **11**, 5533–5539 (2015). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/smll.201501460>.
- [150] Wang, X. *et al.* TiO_2 nanotube arrays based flexible perovskite solar cells with transparent carbon nanotube electrode. *Nano Energy* **11**, 728–735 (2015). URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285514203107>.
- [151] Salazar, R. *et al.* Use of Anodic TiO_2 Nanotube Layers as Mesoporous Scaffolds for Fabricating $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite-Based Solid-State Solar Cells. *ChemElectroChem* n/a–n/a (2015). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/celec.201500031>.
- [152] Gentil, V. *Corrosão* (LTC, Rio de Janeiro, 2011), 6. ed edn. OCLC: 838873318.
- [153] Khanna, A. S. *Introduction to high temperature oxidation and corrosion* (ASM International, Materials Park, OH, 2002). OCLC: ocm50076322.
- [154] Young, D. J. *High temperature oxidation and corrosion of metals*. No. v. 1 in Elsevier corrosion series (Elsevier, Amsterdam ; Boston ; London, 2008), 1st ed edn. OCLC: ocn212894774.
- [155] Sørensen, O. T. Thermodynamics and Defect Structure of Nonstoichiometric Oxides. In *Nonstoichiometric Oxides*, 1–59 (Elsevier, 1981). URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780126552805500067>.
- [156] Le Viet, A., Jose, R., Reddy, M. V., Chowdari, B. V. R. & Ramakrishna, S. Nb_2O_5 Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells: Choice of the Polymorph. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 21795–21800 (2010). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp106515k>.
- [157] Ghosh, R. *et al.* Nanoforest Nb_2O_5 Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells by Pulsed Laser Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces* **3**, 3929–3935 (2011). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am200805x>.
- [158] Ou, J. Z. *et al.* Elevated Temperature Anodized Nb_2O_5 : A Photoanode Material with Exceptionally Large Photoconversion Efficiencies. *ACS Nano* **6**, 4045–4053 (2012). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn300408p>.
- [159] Abdul Rani, R., Zoolfakar, A. S., Subbiah, J., Ou, J. Z. & Kalantar-zadeh, K. Highly ordered anodized Nb_2O_5 nanochannels for dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications* **40**, 20–23 (2014). URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138824811300475X>.
- [160] Jin, X., Liu, C., Xu, J., Wang, Q. & Chen, D. Size-controlled synthesis of mesoporous Nb_2O_5 microspheres for dye sensitized solar cells. *RSC Advances* **4**, 35546 (2014). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA06101B>.

- [161] Rani, R. A., Zoolfakar, A. S., O'Mullane, A. P., Austin, M. W. & Kalantar-Zadeh, K. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *J. Mater. Chem. A* **2**, 15683–15703 (2014). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA02561J>.
- [162] Kodama, R., Terada, Y., Nakai, I., Komaba, S. & Kumagai, N. Electrochemical and In Situ XAFS-XRD Investigation of Nb₂O₅ for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **153**, A583 (2006). URL <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2163788>.
- [163] Luo, H. *et al.* A Sensitized Nb₂O₅ Photoanode for Hydrogen Production in a Dye-Sensitized Photoelectrosynthesis Cell. *Chemistry of Materials* **25**, 122–131 (2013). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm3027972>.
- [164] Kogo, A., Numata, Y., Ikegami, M. & Miyasaka, T. Nb₂O₅ Blocking Layer for High Open-circuit Voltage Perovskite Solar Cells. *Chemistry Letters* **44**, 829–830 (2015). URL https://www.jstage.jst.go.jp/article/cl/44/6/44_150167/_article.
- [165] Phillips, L. J. *et al.* Maximizing the optical performance of planar CH₃NH₃PbI₃ hybrid perovskite heterojunction stacks. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2015). URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024815005188>.
- [166] Guerrero, A. *et al.* Properties of Contact and Bulk Impedances in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cells Including Inductive Loop Elements. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 8023–8032 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.6b01728>.
- [167] Heo, J. H., Han, H. J., Kim, D., Ahn, T. K. & Im, S. H. Hysteresis-less inverted CH₃NH₃PbI₃ planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1602–1608 (2015). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE00120J>.
- [168] Ye, H.-Y., Zhang, Y., Fu, D.-W. & Xiong, R.-G. An Above-Room-Temperature Ferroelectric Organo-Metal Halide Perovskite: (3-Pyrrolinium)(CdCl₃). *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 11242–11247 (2014). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201406810>.
- [169] Chen, H.-W., Sakai, N., Ikegami, M. & Miyasaka, T. Emergence of Hysteresis and Transient Ferroelectric Response in Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 164–169 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz502429u>.
- [170] Liu, S. *et al.* Ferroelectric Domain Wall Induced Band Gap Reduction and Charge Separation in Organometal Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 693–699 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz502666j>.

- [171] Roy, P., Berger, S. & Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 2904–2939 (2011). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201001374>.
- [172] Lee, K., Mazare, A. & Schmuki, P. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chemical Reviews* **114**, 9385–9454 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr500061m>.
- [173] Choi, J., Song, S., Hörantner, M. T., Snaith, H. J. & Park, T. Well-Defined Nanostructured, Single-Crystalline TiO₂ Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* **10**, 6029–6036 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.6b01575>.
- [174] Du, Y. *et al.* Novel Combination of Efficient Perovskite Solar Cells with Low Temperature Processed Compact TiO₂ Layer via Anodic Oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 12836–12842 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.6b02706>.
- [175] Giordano, F. *et al.* Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells. *Nature Communications* **7**, 10379 (2016). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms10379>.
- [176] Nowotny, J. *et al.* Defect chemistry and defect engineering of TiO₂-based semiconductors for solar energy conversion. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 8424–8442 (2015). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CS00469H>.
- [177] Nowotny, J. Titanium dioxide-based semiconductors for solar-driven environmentally friendly applications: impact of point defects on performance. *Energy & Environmental Science* **1**, 565 (2008). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=b809111k>.
- [178] Lee, S. *et al.* Nb-Doped TiO₂: A New Compact Layer Material for TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 6878–6882 (2009). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9002017>.
- [179] Duan, Y. *et al.* Sn-Doped TiO₂ Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 8888–8893 (2012). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp212517k>.
- [180] Olson, C. L., Nelson, J. & Islam, M. S. Defect Chemistry, Surface Structures, and Lithium Insertion in Anatase TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 9995–10001 (2006). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0572611>.
- [181] Kopidakis, N., Benkstein, K. D., van de Lagemaat, J. & Frank, A. J. Transport-Limited Recombination of Photocarriers in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 11307–11315 (2003). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0304475>.

- [182] Meekins, B. H. & Kamat, P. V. Got TiO₂ Nanotubes? Lithium Ion Intercalation Can Boost Their Photoelectrochemical Performance. *ACS Nano* **3**, 3437–3446 (2009). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nm900897r>.
- [183] Tsui, L.-k., Saito, M., Homma, T. & Zangari, G. Trap-state passivation of titania nanotubes by electrochemical doping for enhanced photoelectrochemical performance. *J. Mater. Chem. A* **3**, 360–367 (2015). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA05620E>.
- [184] Hahn, R., Stark, M., Killian, M. S. & Schmuki, P. Photocatalytic properties of in situ doped TiO₂-nanotubes grown by rapid breakdown anodization. *Catalysis Science & Technology* **3**, 1765 (2013). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cy00021d>.
- [185] Chanmanee, W. *et al.* Formation and Characterization of Self-Organized TiO₂ Nanotube Arrays by Pulse Anodization. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 965–974 (2008). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja076092a>.
- [186] Nah, Y.-C., Paramasivam, I. & Schmuki, P. Doped TiO₂ and TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *ChemPhysChem* **11**, 2698–2713 (2010). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/cphc.201000276>.
- [187] Paramasivam, I., Jha, H., Liu, N. & Schmuki, P. A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. *Small* **8**, 3073–3103 (2012). URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml1.201200564/full>.
- [188] Fabregat-Santiago, F. *et al.* High Carrier Density and Capacitance in TiO₂ Nanotube Arrays Induced by Electrochemical Doping. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 11312–11316 (2008). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja710899q>.
- [189] Tsui, L.-k., Saito, M., Homma, T. & Zangari, G. Trap-state passivation of titania nanotubes by electrochemical doping for enhanced photoelectrochemical performance. *J. Mater. Chem. A* **3**, 360–367 (2015). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA05620E>.
- [190] Kyeremateng, N. A. *et al.* Sulfidated TiO₂ nanotubes: A potential 3d cathode material for Li-ion micro batteries. *Chem. Commun.* **49**, 4205–4207 (2013). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2CC36857A>.
- [191] Ghicov, A. *et al.* TiO₂ nanotube layers: Dose effects during nitrogen doping by ion implantation. *Chemical Physics Letters* **419**, 426–429 (2006). URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261405017963>.
- [192] Hou, X.-G. *et al.* Modification of TiO₂ photocatalytic films by V⁺ ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **243**, 99–102 (2006). URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X05014084>.

- [193] Chang, Y.-Y., Shieh, Y.-N. & Kao, H.-Y. Optical properties of TiO₂ thin films after Ag ion implantation. *Thin Solid Films* **519**, 6935–6939 (2011). URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609011002628>.
- [194] Schultze, J. W. & Lohrengel, M. M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. *Electrochimica Acta* **45**, 2499–2513 (2000).
- [195] Lee, W. & Park, S.-J. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chemical Reviews* **114**, 7487–7556 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr500002z>.
- [196] Habazaki, H. *et al.* Ionic Mobilities in Amorphous Anodic Titania. *Journal of The Electrochemical Society* **149**, B70 (2002). URL <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1445171>.
- [197] Wood, G. C., Skeldon, P., Thompson, G. E. & Shimizu, K. A model for the incorporation of electrolyte species into anodic alumina. *Journal of the Electrochemical Society* **143**, 74–83 (1996).
- [198] Taveira, L., Frank, G., Strunk, H. & Dick, L. The influence of surface treatments in hot acid solutions on the corrosion resistance and oxide structure of stainless steels. *Corrosion Science* **47**, 757–769 (2005). URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X04001799>.
- [199] Richter, C. & Menon, L. Impact of adsorbed alkali ions on photoelectrochemical hydrogen production by titania nanotubes. *Energy & Environmental Science* **3**, 427 (2010). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=b921131b>.
- [200] Ke, W. *et al.* Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film solar cells. *Nature Communications* **6**, 6700 (2015). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms7700>.
- [201] Garrett, C. & Brattain, W. H. Physical theory of semiconductor surfaces. *Physical Review* **99**, 376 (1955). URL <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.99.376>.
- [202] Bardeen, J. Surface states and rectification at a metal semiconductor contact. *Physical Review* **71**, 717 (1947). URL <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.71.717>.
- [203] Dewald, J. F. The charge distribution at the zinc oxide-electrolyte interface. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **14**, 155–161 (1960). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369760902237>.
- [204] Boddy, P. J. & Brattain, W. H. The distribution of potential at the germanium aqueous electrolyte interface. *Journal of The Electrochemical Society* **110**, 570–576 (1963). URL <http://jes.ecsdl.org/content/110/6/570.short>.

- [205] Dyer, C. K. & Leach, J. S. L. Breakdown and efficiency of anodic oxide growth on titanium. *Journal of the Electrochemical Society* **125**, 1032–1038 (1978). URL <http://jes.ecsdl.org/content/125/7/1032.short>.
- [206] Tesmer, J. R. & Nastasi, M. A. *Handbook of modern ion beam materials analysis* (Materials Research Society, 1995).
- [207] Chu, W.-K., Mayer, J. W. & Nicolet, M.-A. *Backscattering spectrometry* (Academic Press, New York, 1978).
- [208] Wang, Y. & Nastasi, M. A. *Handbook of modern ion beam materials analysis* (Materials Research Society, Warrendale, Pa., 2009). OCLC: 672203193.
- [209] Szostak, R., Castro, J. A. P., Marques, A. S. & Nogueira, A. F. Understanding perovskite formation through the intramolecular exchange method in ambient conditions. *Journal of Photonics for Energy* **7**, 022002 (2017). URL <http://photonicsforenergy.spiedigitallibrary.org/article.aspx?doi=10.1117/1.JPE.7.022002>.
- [210] Baikie, T. *et al.* Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 5628 (2013). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ta10518k>.
- [211] Ball, J. M., Lee, M. M., Hey, A. & Snaith, H. J. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* **6**, 1739 (2013). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ee40810h>.
- [212] Xing, G. *et al.* Interfacial Electron Transfer Barrier at Compact $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Heterojunction. *Small* **11**, 3606–3613 (2015). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/sml1.201403719>.
- [213] Tao, C. *et al.* 17.6% stabilized efficiency in low-temperature processed planar perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **8**, 2365–2370 (2015). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE01720C>.
- [214] Guerrero, A., Juarez-Perez, E. J., Bisquert, J., Mora-Sero, I. & Garcia-Belmonte, G. Electrical field profile and doping in planar lead halide perovskite solar cells. *Applied Physics Letters* **105**, 133902 (2014). URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/105/13/10.1063/1.4896779>.
- [215] Meloni, S. *et al.* Ionic polarization-induced current–voltage hysteresis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ perovskite solar cells. *Nature Communications* **7**, 10334 (2016). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms10334>.
- [216] Pascoe, A. R., Duffy, N. W., Scully, A. D., Huang, F. & Cheng, Y.-B. Insights into Planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells Using Impedance Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 4444–4453 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp509896u>.

- [217] Kim, H.-S. *et al.* Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells. *Nature Communications* **4** (2013). URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms3242>.
- [218] Zarazua, I. *et al.* Surface Recombination and Collection Efficiency in Perovskite Solar Cells from Impedance Analysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 5105–5113 (2016). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.6b02193>.
- [219] Anaya, M. *et al.* Electron injection and scaffold effects in perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. C* **5**, 634–644 (2017). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TC04639H>.
- [220] Orazem, M. E. & Tribollet, B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. The Electrochemical Society series (Wiley, Hoboken, N.J, 2008). OCLC: ocn144517368.
- [221] Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. (eds.) *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications* (Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2005), 2nd ed edn.
- [222] Pockett, A. *et al.* Characterization of Planar Lead Halide Perovskite Solar Cells by Impedance Spectroscopy, Open-Circuit Photovoltage Decay, and Intensity-Modulated Photovoltage/Photocurrent Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 3456–3465 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp510837q>.
- [223] Majhi, K. *et al.* Co₃O₄ Based All-Oxide PV: A Numerical Simulation Analyzed Combinatorial Material Science Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 9053–9060 (2016). URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01164>.
- [224] Bisquert, J., Bertoluzzi, L., Mora-Sero, I. & Garcia-Belmonte, G. Theory of Impedance and Capacitance Spectroscopy of Solar Cells with Dielectric Relaxation, Drift-Diffusion Transport, and Recombination. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 18983–18991 (2014). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp5062144>.
- [225] van Reenen, S., Kemerink, M. & Snaith, H. J. Modeling Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 3808–3814 (2015). URL <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.5b01645>.
- [226] Jesper Jacobsson, T. *et al.* Exploration of the compositional space for mixed lead halogen perovskites for high efficiency solar cells. *Energy Environ. Sci.* (2016). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EE00030D>.
- [227] Peñafiel-Castro, J. A. *et al.* Direct Li⁺ incorporation during the anodic formation of compact TiO₂ layers. *Chemical Communications* **54**, 3251–3254 (2018). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8CC00829A>.
- [228] Siejka, J., Nadai, J. P. & Amsel, G. A Study of the Oxygen Growth Laws of Anodic Oxide Films on Aluminum and Tantalum Using Nuclear Microanalysis of

- O16 and O18. *Journal of The Electrochemical Society* **118**, 727–737 (1971). URL <http://jes.ecsdl.org/content/118/5/727.short>.
- [229] Davenport, A. J. & Burstein, G. T. Concerning the distribution of the overpotential during anodic oxide film growth. *Journal of the Electrochemical Society* **137**, 1496–1501 (1990). URL <http://jes.ecsdl.org/content/137/5/1496.short>.
- [230] Wood, G. C. & Pearson, C. Dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metals. *Corrosion Science* **7**, 119–125 (1967). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X67801094>.
- [231] O’Sullivan, J. P. & Wood, G. C. The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **317**, 511–543 (1970). URL <http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1970.0129>.
- [232] La Mantia, F., Habazaki, H., Santamaria, M. & Di Quarto, F. A critical assessment of the Mott-Schottky analysis for the characterisation of passive film-electrolyte junctions. *Russian Journal of Electrochemistry* **46**, 1306–1322 (2010). URL <http://link.springer.com/10.1134/S102319351011011X>.
- [233] Muñoz, A. Semiconducting properties of self-organized TiO₂ nanotubes. *Electrochimica Acta* **52**, 4167–4176 (2007). URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468606012370>.
- [234] Kyeremateng, N. A., Hornebecq, V., Martinez, H., Knauth, P. & Djenizian, T. Electrochemical Fabrication and Properties of Highly Ordered Fe-Doped TiO₂ Nanotubes. *ChemPhysChem* **13**, 3707–3713 (2012). URL <http://doi.wiley.com/10.1002/cphc.201200406>.
- [235] Taveira, L. V., Sagüés, A. A., Macak, J. M. & Schmuki, P. Impedance Behavior of TiO₂ Nanotubes Formed by Anodization in NaF Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **155**, C293 (2008). URL <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2898503>.
- [236] Simons, W., Pauwels, L. & Hubin, A. Impedance spectroscopy to characterise an anodised titanium substrate in contact with silver complexing agents: elements for an optimal parameter estimation. *Electrochimica Acta* **47**, 2169–2175 (2002). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468602000932>.
- [237] Serruys, Y., Sakout, T. & Gorse, D. Anodic oxidation of titanium in 1m H₂so₄, studied by Rutherford backscattering. *Surface science* **282**, 279–287 (1993).
- [238] Doolittle, L. R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **15**, 227–231 (1986).
- [239] Kröger, F. A. *The chemistry of imperfect crystals. 3: Applications of imperfection chemistry, solid state reactions and electrochemistry* (North-Holland Publ. Co. [u. a.], Amsterdam, 1974), 2. rev. ed edn. OCLC: 310470530.

-
- [240] Nowotny, M. K., Sheppard, L. R., Bak, T. & Nowotny, J. Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO₂-Based Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 5275–5300 (2008). URL <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp077275m>.
- [241] Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M. K. & Sheppard, L. R. TiO₂ Surface Active Sites for Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 18492–18495 (2006). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp063699p>.
- [242] Pelet, S., Moser, J.-E. & Grätzel, M. Cooperative Effect of Adsorbed Cations and Iodide on the Interception of Back Electron Transfer in the Dye Sensitization of Nanocrystalline TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 1791–1795 (2000). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9934477>.