



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Ricardo Tadeu Lourenço Maia Junior

**Utilização de Nanomateriais para Camada *Downconversion* em Células
Fotovoltaicas de Perovskita**

Recife

2024

Ricardo Tadeu Lourenço Maia Junior

Utilização de Nanomateriais para Camada Downconversion em Células Fotovoltaicas de Perovskita

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para a obtenção de grau de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Severino Alves Junior

Co-orientador: Olavo Dhyhan de Farias Cardozo

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Maia Junior, Ricardo Tadeu Lourenço.

Utilização de nanomateriais para camada downconversion em células fotovoltaicas de Perovskita / Ricardo Tadeu Lourenço Maia Junior. - Recife, 2024.

94f.: il.

Tese (Doutorado)- Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

Orientação: Severino Alves Júnior.

Coorientação: Olavo Dhyhan de Farias Cardozo.

1. Células solares de Perovskita; 2. Nanopartículas; 3. Conversão descendente. I. Alves Júnior, Severino. II. Cardozo, Olavo Dhyhan de Farias. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central


RICARDO TADEU LOURENÇO MAIA JUNIOR

***“UTILIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS PARA CAMADA DOWNCONVERSION
EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE PEROVSKITA”***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.


Aprovada em: 13/12/2024

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **SEVERINO ALVES JUNIOR**
Data: 16/12/2024 08:02:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Severino Alves Junior (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Documento assinado digitalmente
 **MARIANA PAOLA CABRERA**
Data: 13/12/2024 12:53:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof^a. Dr^a. Mariana Paola Cabrera (Examinadora Interna)

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Documento assinado digitalmente
 **EDUARDO PADRON HERNANDEZ**
Data: 13/12/2024 19:56:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Eduardo Padron Hernandez (Examinador Externo)

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Documento assinado digitalmente
 **LUIS ARTURO GOMEZ MALAGON**
Data: 13/12/2024 16:18:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Luis Arturo Gomez Malagon (Examinador Externo)

Universidade de Pernambuco - UPE

Documento assinado digitalmente
 **LEONIS LOURENÇO DA LUZ**
Data: 15/12/2024 21:19:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leonis Lourenço da Luz (Examinador Externo)

Universidade Federal de Pernambuco- UFPE

Agradecimentos

A Deus, pela Sua infinita bondade e sabedoria

À minha família, pelo incondicional apoio durante toda a minha trajetória. À minha mãe, Márcia Helena, os meus sinceros e verdadeiros agradecimentos por sua dedicação e amor. À minha noiva, Kássia, pelo amor, parceria, companheirismo e pela motivação que sempre e proporcionou. Ao meu irmão, Lucas, e aos meus avós, tios, tias, primos e primas.

Aos meus orientadores, Severino Alves Júnior e Gilberto Fernandes de Sá, que sempre confiaram em mim e me incentivaram a trilhar o caminho do aprendizado e da superação. Ao meu co-orientador Olavo Cardozo, pela sua dedicação com o trabalho, parceria, amizade, e pelos ensinamentos necessários ao meu desenvolvimento.

Aos meus amigos do Laboratório de Terras Raras, Leônis Yago, Dominique, Suelen, Carol, Júlia, Sanderson, Magno, Valéria, Stteferson e Jeysyane, pela grande amizade. Agradeço também a todas as pessoas que fizeram parte da minha jornada desde o início da minha graduação e iniciação científica, passando pelo Mestrado, e finalmente, chegando a este momento

Às Instituições e órgãos de fomento: Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Química, FACEPE.

Resumo

A produção de eletricidade através da energia solar destaca-se como uma das fontes de energias renováveis com mais rápido crescimento nos dias atuais. A procura global por energia, associada ao aumento dos níveis de CO₂ na atmosfera, realça a necessidade de desenvolver dispositivos capazes de gerar eletricidade a partir de fontes de energia renováveis. O desafio atual da utilização de células fotovoltaicas para a produção de eletricidade reside na eficiência dos processos de conversão de energia que ocorrem no dispositivo fotovoltaico. A conversão da energia luminosa em calor, ou termalização, é um processo que diminui a eficiência destes dispositivos fotovoltaicos, portanto, diversas pesquisas buscam alternativas para evitar este processo. Uma das maneiras de alcançar este objetivo é através do processo de conversão descendente de energia (*downconversion*) utilizando materiais luminescentes. Nanoestruturas de óxido de zinco (NPs de ZnO) podem ser utilizadas com este objetivo, devido às suas propriedades ópticas favoráveis para obtenção da conversão descendente. As perovskitas orgânica-inorgânicas, tais como a perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio (CH₃NH₃PbI₃), têm mostrado resultados promissores em termos de eficiência de conversão fotovoltaica. O presente trabalho teve como objetivo demonstrar o potencial de nanoestruturas de ZnO para promover um ganho óptico em dispositivos de perovskita, com a adição de nanopartículas no topo das células, e realizar modelamento elétrico, evidenciando o aumento da eficiência de conversão de energia em uma nova curva de tensão versus corrente do dispositivo. Os resultados obtidos demonstraram que as nanopartículas de ZnO (com aproximadamente 45 nm) depositadas sobre substratos de vidro ou ITO podem produzir com sucesso um processo de conversão descendente, levando a uma melhor absorção da luz solar pela camada ativa da célula fotovoltaica e, conseqüentemente, melhorando a eficiência fotovoltaica de uma célula de perovskita em 5.5%.

Palavras-chaves: Células solares de Perovskita. Nanopartículas. Conversão descendente.

Abstract

The production of electricity through solar energy stands out as one of the fastest growing renewable energy sources today. The global demand for energy, coupled with rising CO₂ levels in the atmosphere, highlights the need to develop devices capable of generating electricity from renewable energy sources. The current challenge in using photovoltaic cells to produce electricity lies in the efficiency of the energy conversion processes that take place in the photovoltaic device. The conversion of light energy into heat, or thermalization, is a process that decreases the efficiency of these photovoltaic devices, so several research projects are looking for alternatives to avoid this process. One of the ways to achieve this is through the process of down-conversion of energy (*downconversion*) using luminescent materials. Zinc oxide nanostructures (ZnO NPs) can be used for this purpose, due to their favorable optical properties for achieving down-conversion. Organic-inorganic perovskites, such as lead iodide-methylammonium perovskite (CH₃NH₃PbI₃), have shown promising results in terms of photovoltaic conversion efficiency. This work aimed to demonstrate the potential of ZnO nanostructures to promote an optical gain in perovskite devices, with the addition of nanoparticles on top of the cells, and to carry out electrical modeling, showing the increase in energy conversion efficiency in a new voltage versus current curve of the device. The results obtained showed that ZnO nanoparticles (approximately 45 nm in size) deposited on glass or ITO substrates can successfully produce a down-conversion process, leading to better absorption of sunlight by the active layer of the photovoltaic cell and consequently improving the photovoltaic efficiency of a perovskite cell by 5.5%.

Keywords: Perovskite solar cells. Nanoparticles. Downconversion.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Taça de Licurgo, com a exposição à luz em diferentes direções.	16
Figura 2 – Representação do efeito dicróico devido às nanopartículas de prata e ouro. .	17
Figura 3 – Aplicação dos nanomateriais em diversas áreas do conhecimento.	18
Figura 4 – Estruturas nanométricas de carbono.	19
Figura 5 – Ilustração da formação das bandas dos sólidos.	22
Figura 6 – Classificação dos materiais de acordo com os níveis das bandas de energia. .	23
Figura 7 – Representação da geração de portadores de cargas em materiais semicondutores.	24
Figura 8 – Diagrama dos processos de luminescência.	25
Figura 9 – Semicondutores de silício dopados com a) Semicondutor-n b) Semicondutor-p.	26
Figura 10 – Diagrama de nível de energia para um sistema doador/aceitador.	27
Figura 11 – Estrutura da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	28
Figura 12 – Estrutura cristalina da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em diferentes modos de cristalização.	29
Figura 13 – Espectro de absorção da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	29
Figura 14 – a) Estrutura 3D $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; b) Cadeias 1D de chumbo e iodo, com molécula de $\text{CH}_3\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}^+$; c) 0D com moléculas de PbI_6 isoladas rodeadas por moléculas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30
Figura 15 – Representação de perovskita inorgânica com cátion de Cs^+ , e perovskita híbrida com cátion CH_3NH_3^+	32
Figura 16 – Estrutura do octaedro BX_6 não distorcido, à esquerda. Distorcido à direita. .	32
Figura 17 – Estrutura química do ZnO - Estrutura wurtzita.	34
Figura 18 – a) Espectros de absorção de ZnO; b) Cálculo de <i>bandgap</i> a partir do método de Kubelka-Munk.	34
Figura 19 – Espectro de luminescência de filmes de ZnO após <i>annealing</i> : a) 300 b) 400 c) 500 d) 600 e) 700 f) 800 g) 900 °C.	35
Figura 20 – Estrutura de nanopartículas de ZnO a) 0D b) 1D c) 2D d) 3D - Estrutura wurtzita.	36
Figura 21 – Espectro solar AM 0, AM 1.5 e do corpo negro a 5778K.	38

Figura 22 – Distâncias de percurso da radiação solar na atmosfera, de acordo com <i>Air Mass</i>	39
Figura 23 – Processo de <i>downconversion</i> obtido com materiais luminescentes.	40
Figura 24 – Espectro solar AM 1,5 G (azul), com a seção destacada em verde representando a parte normalmente absorvida por uma camada de perovskita.	41
Figura 25 – Células de primeira deração - Silício monocristalino e policristalino.	42
Figura 26 – Células de silício amorfo.	43
Figura 27 – Células de CdTe, e células fotovoltaicas concentradas.	43
Figura 28 – Estrutura química do polímero PEDOT:PSS.	44
Figura 29 – Estrutura química do polímero PCBM.	45
Figura 30 – Circuito elétrico de célula fotovoltaica.	46
Figura 31 – Curva elétrica de célula fotovoltaica.	46
Figura 32 – Curva no escuro de uma célula fotovoltaica.	48
Figura 33 – Fluxograma de Síntese de NPs de ZnO.	50
Figura 34 – Spin-coater KW-4A.	51
Figura 35 – Estrutura da célula ITO /PEDOT:PSS /PVSKT /PCBM /TiO ₂ /Al.	52
Figura 36 – Estrutura da célula ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PCBM/Au.	52
Figura 37 – Espectrômetro UV-VIS Agilent Cary60.	54
Figura 38 – Porta-amostra do Espectrofotômetro Cary 60 para filmes.	54
Figura 39 – Fluorímetro Jobin-Yvon.	55
Figura 40 – Perovskita sólida a) precipitada e tolueno sem aquecimento; b) precipitada, com aquecimento a 100°C por 20 minutos	56
Figura 41 – Espectro de absorção caracterizado por método de reflectância difusa para perovskita em fase sólida.	57
Figura 42 – Espectros de infravermelho de perovskita (CH ₃ NH ₃ PbI ₃), nas fases amarela e preta. A presença de água está evidenciada na banda intensa em torno de 3500 cm ⁻¹	58
Figura 43 – Solução precursora de perovskita (esquerda) e filme depositado em placa de vidro ITO (direita)	59
Figura 44 – Filme de perovskita depositado utilizando-se clorobenzeno.	60
Figura 45 – Célula fotovoltaica PVSKT	60
Figura 46 – Célula fotovoltaica ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PCBM/Au	61

Figura 47 – Imagens de MEV das nanopartículas de ZnO.	62
Figura 48 – Difratoograma da perovskita sintetizada.	63
Figura 49 – Difratoograma das nanopartículas de ZnO.	64
Figura 50 – Medição da absorbância por espectroscopia UV-VIS de um filme fino de perovskita. Detalhe: Plotagem de Tauc.	65
Figura 51 – Espectro de absorção de filme de PEDOT:PSS/Perovskita utilizando clorobenzeno como anti-solvente.	66
Figura 52 – Absorbância para filme fino de PEDOT:PSS.	67
Figura 53 – Absorbância obtida por espectroscopia UV-VIS de um filme de PCBM. Detalhe: Plotagem de Tauc.	68
Figura 54 – Absorbância obtida por espectroscopia UV-VIS para a pilha PEDOT:PSS/Perovskita/PCBM.	69
Figura 55 – Transmitâncias de placa de vidro comparada com transmitância de NPs de ZnO/vidro.	70
Figura 56 – Diferença na transmitância das placas depositadas com ZnO 0.2mg/mL em etanol.	70
Figura 57 – Espectros de absorbância para o dispositivo de perovskita, e dispositivo de perovskita com nanopartículas de ZnO depositadas no topo.	71
Figura 58 – Espectros de fotoluminescência de excitação e emissão de filmes de PEDOT:PSS.	72
Figura 59 – Espectros de fotoluminescência de excitação e emissão para filme fino de perovskita.	72
Figura 60 – Espectro de emissão para suspensão de ZnO NPs.	73
Figura 61 – Espectros de excitação e emissão de de ZnO NPs.	74
Figura 62 – Irradiância espectral e absorção espectral calculada para os dispositivos ZnO NPs/Vidro/PVSKT e Vidro/PVSKT, utilizando-se concentração de ZnO NPs de 0,025 mg/mL.	75
Figura 63 – Irradiância espectral e absorção espectral calculada para os dispositivos ZnO NPs/Vidro/ITO/PVSKT e Vidro/ITO/PVSKT, utilizando-se concentração de ZnO NPs de 0,025 mg/mL.	76
Figura 64 – Curva <i>J-V</i> da célula solar de perovskita com (vermelho) e sem (preto) nanopartículas de ZnO depositadas, sobre dispositivo fabricado com Vidro.	77

Figura 65 – Curva J - V da célula solar de perovskita com (verde) e sem (preto) nanopartículas de ZnO depositadas, sobre dispositivo fabricado com Vidro/ITO. . . 78

Lista de Abreviaturas e Siglas

CH₃NH₃PbI₃ perovskita tri-iodeto de chumbo e metilamônio.

ETL Camada Condutora de Elétrons.

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital.

HTL Camada Condutora de Buracos.

I_{MP} Corrente de máxima potência.

I_{SC} Corrente de curto circuito.

ITO Óxido de Índio-Estanho.

LUMO Lowest Unccupied Molecular Orbital.

PCBM Methanofullerene Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl-Ester.

PCE Eficiência de Conversão de Energia.

PEDOT:PSS Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com Poli(sulfonato de estireno).

V_{mp} Tensão de máxima potência.

V_{OC} Tensão de circuito aberto.

ZnO NPs Nanopartículas de Óxido de Zinco.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	FUNDAMENTAÇÃO	16
3.1	Nanomateriais	16
3.1.1	História	16
3.1.2	Aplicações	20
3.2	Semicondutores	21
3.3	Perovskita	27
3.3.1	Descoberta	27
3.3.2	Propriedades	30
3.3.3	Utilização em células fotovoltaicas	33
3.4	Óxido de zinco	33
3.4.1	Métodos de síntese	36
3.4.2	Propriedades	37
3.5	Células fotovoltaicas	37
3.5.1	Definição	37
3.5.2	Classificação das células fotovoltaicas	42
3.5.3	Modelamento elétrico de célula fotovoltaica	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	Síntese de Materiais	49
4.2	Construção de Dispositivos	50
4.3	Deposição de Óxido de Zinco	52
4.4	Difração de Raios-X	53
4.5	Caracterização Óptica	53
4.6	Caracterização elétrica de dispositivos fotovoltaicos	55

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	Síntese de perovskita	56
5.2	Construção das Células Fotovoltaicas	58
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	61
5.4	Difração de Raios-X	62
5.5	Caracterização óptica	64
5.6	Fluorescência	71
5.7	Caracterização Elétrica	75
6	CONCLUSÃO	80
7	ATIVIDADES FUTURAS	81
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE A – RESUMO SIMPLIFICADO	92
	ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO	93
	ANEXO B – ARTIGO PUBLICADO	94
	ANEXO C – ARTIGO PUBLICADO	95

1 INTRODUÇÃO

Os níveis de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera vem aumentando ao longo dos anos, devido à alta no consumo de combustíveis de origem fóssil. Este gás é o principal contribuinte para o efeito estufa, e está diretamente ligado ao aquecimento da superfície terrestre, como demonstrado desde o século XIX por Svante Arrhenius (EKWURZEL et al., 2017; ARRHENIUS, 1896). Neste cenário de busca por fontes de energia não poluentes, as células fotovoltaicas tornaram-se uma alternativa para suprir a demanda por energia, e reduzir as emissões de gases do efeito de estufa. As células solares de silício monocristalino e policristalino dominam atualmente o mercado mundial de dispositivos fotovoltaicos, mas o desenvolvimento de novos dispositivos com alta eficiência, baixo custo, processabilidade simplificada e infraestrutura de produção menos complexa já é uma realidade no contexto acadêmico e do mercado (NREL, 2021).

No Brasil, a geração de eletricidade por energia solar vem quebrando recordes nos últimos anos. A participação da energia solar na matriz elétrica brasileira representava 0.1% em 2016, e em 2022 o percentual foi de 4.4%. Em 2023, a energia solar se tornou a segunda maior fonte de geração de eletricidade do país, superando a geração por energia eólica (EDP, 2022)(BRASIL, 2022).

O material mais utilizado para a construção de células fotovoltaicas é o Silício (USHASREE; BORA, 2019), consolidado durante as últimas décadas no mercado mundial de células solares. Outros materiais vêm sendo estudados como alternativa para substituí-lo, e as perovskitas ganharam destaque nas pesquisas sobre o tema. Desde que Kojima et al desenvolveram as primeiras células fotovoltaicas utilizando a perovskita tri-iodeto de chumbo e metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), este material tem sido explorado nas pesquisas sobre energia solar (KOJIMA et al., 2009). A primeira célula criada teve uma Eficiência de Conversão de Energia (PCE) de 3.8%, e os avanços das pesquisas permitiram a obtenção de células solares com eficiências de conversão superiores a 25% (LIU et al., 2025), rivalizando com o desempenho das células de silício.

A longo dos anos, diversos métodos foram propostos para aumentar a eficiência dos dispositivos. O processo de conversão de fótons do sol em energia elétrica, pode gerar a dissipação da energia em forma de calor, quando fótons de energia muito alta são absorvidos pelo material

ativo da célula. Este processo é chamado de termalização, e é prejudicial para o desempenho das células fotovoltaicas (RICHARDS, 2006), diminuindo seu desempenho e representando um grande processo de perda de energia em dispositivos fotovoltaicos. Este processo pode ser evitado com a utilização de materiais luminescentes, como as nanopartículas de óxido de zinco (ZnO NPs) que geram o processo de *downconversion* (conversão descendente de energia), absorvendo fótons de alta energia e convertendo em fótons de menor energia. Desta forma, a eficiência energética do dispositivo pode ser melhorada pela diminuição da incidência de fótons de alta energia no dispositivo (TRUPKE; GREEN; WÜRFEL, 2002).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Utilizar nanomateriais luminescentes como camada *downconversion*, para aumentar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos de perovskita.

2.2 Objetivos Específicos

1. Construir dispositivos fotovoltaicos de perovskita com adição de ZnO NPs.
2. Determinar propriedades ópticas de filmes finos utilizados na construção do dispositivo.
3. Promover um ganho óptico em células fotovoltaicas de perovskita a partir da utilização de nanoestruturas, através do processo de *downconversion*.
4. Modelar a curva característica do dispositivo fotovoltaico, baseado no ganho óptico.

3 FUNDAMENTAÇÃO

3.1 Nanomateriais

3.1.1 História

Nanomateriais são materiais que possuem partículas com dimensões na faixa de 1 a 100 nanômetros. Esta classe de material é formada por nanopartículas metálicas como ouro, prata, platina, óxidos metálicos como óxidos de zinco, titânio, ligas metálicas, nanopartículas magnéticas, entre outros. Embora seja impreciso definir o início da utilização dos nanomateriais pela humanidade, é possível determinar algumas utilizações dos mesmos em diversas áreas. Os egípcios, aproximadamente 4000 anos atrás, utilizavam sulfeto de chumbo (PbS) para modificar a coloração dos cabelos (WALTER et al., 2006; JEEVANANDAM et al., 2018). No Império Romano, a Taça de Licurgo, mostrada na Figura 1, é um objeto que impressiona por suas propriedades ópticas. Ao ser irradiado por luz em uma certa direção, observa-se que o cálice possui uma coloração esverdeada, porém quando irradiada por outra direção, observa-se uma coloração avermelhada (ARVIZO et al., 2012).

Figura 1 – Taça de Licurgo, com a exposição à luz em diferentes direções.

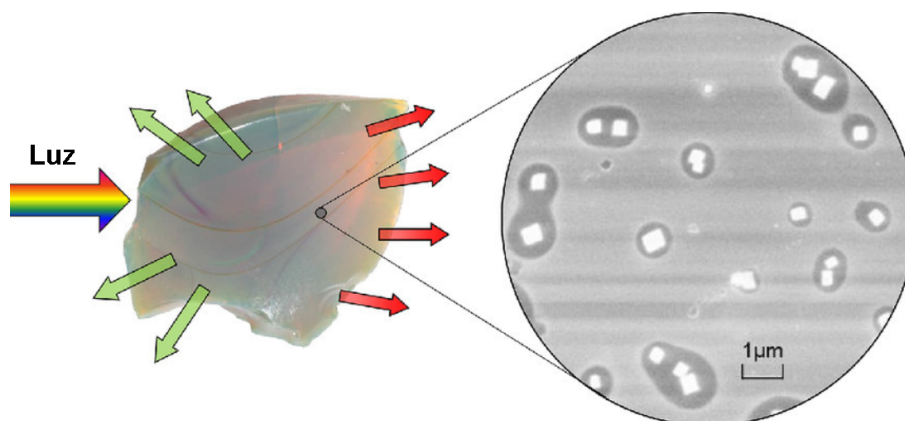


Fonte: Traduzido de ARVIZO et al. (2012).

O fenômeno óptico que ocorre com a Taça de Licurgo é explicado pela presença de nanopartículas de prata (Ag) e ouro (Au), incorporadas no momento de fabricação da taça. A coloração

esverdeada é vista pelo observador devido à reflexão da luz verde, enquanto a luz vermelha é vista na direção de propagação da luz, sendo transmitida pelas nanopartículas presentes na taça. Trata-se de um efeito dicróico, representado na Figura 2 (DROZDOV et al., 2021).

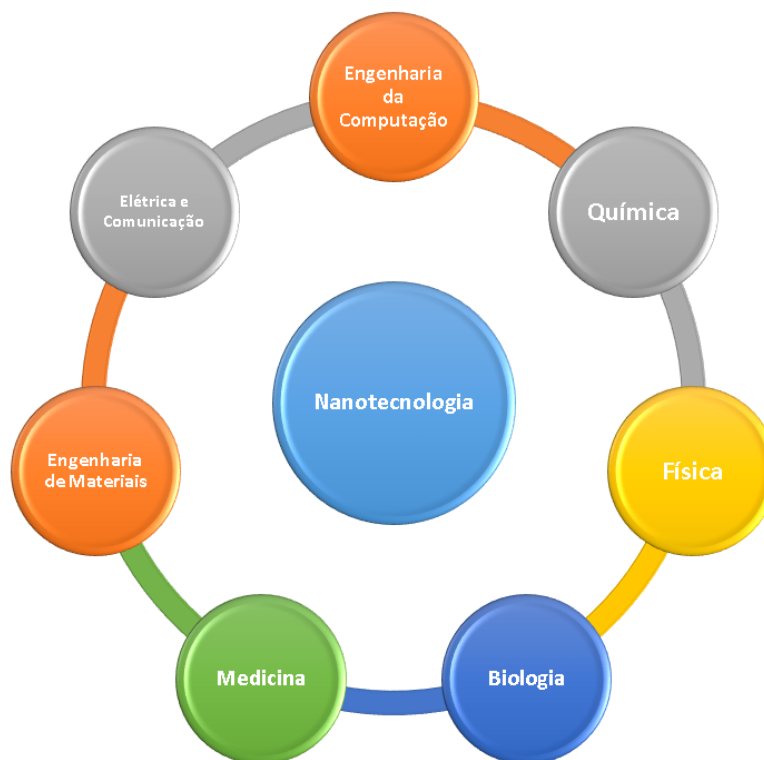
Figura 2 – Representação do efeito dicróico devido às nanopartículas de prata e ouro.



Fonte: Traduzido de DROZDOV et al. (2021).

No século XX, o interesse pela nanotecnologia cresceu devido à possibilidade de síntese e medição das propriedades dos nanomateriais com maior precisão. A invenção de técnicas espectroscópicas foi determinante para a aplicabilidade de síntese e manipulação dos nanomateriais. Com isto, as aplicações destes materiais foram difundidas em diversas áreas, como medicina, engenharia, química, física, entre outras (Figura 3).

Figura 3 – Aplicação dos nanomateriais em diversas áreas do conhecimento.


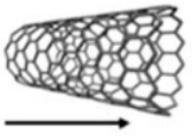
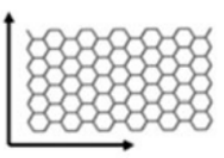
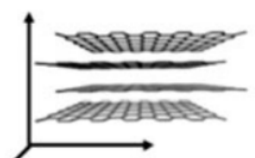


Fonte: Traduzido de DROZDOV et al. (2021).

No campo da física, química e ciências dos materiais, os nanomateriais podem ser utilizados para aplicações nas áreas de fotônica, supercondutividade, magnetismo, energia, aplicações biomédicas e aplicações na física teórica e computacional. Com relação à extensão da rede cristalina, os nanomateriais podem ser classificados em 0D, 1D, 2D e 3D (JOUDEH; LINKE, 2022). A dimensionalidade simboliza a extensão da rede formada pelo material em cada uma das dimensões do espaço.

Os materiais chamados 0D são aqueles nos quais não ocorre a formação de uma extensa rede cristalina, mas sim um aglomerado de átomos ou moléculas. Um exemplo deste modelo são os *quantum dots*, *carbon dots* e fulerenos. Os materiais 1D, 2D e 3D são materiais que possuem uma rede de átomos estendendo-se por uma, duas e três dimensões, respectivamente, como representado na Figura 4. (JOUDEH; LINKE, 2022).

Figura 4 – Estruturas nanométricas de carbono.

0D	1D	2D	3D
			
Fulereno	Nanotubos	Grafeno	Grafite

Fonte: Adaptado de MOUSAVI; JANJANI (2018).

Os pontos quânticos, ou *quantum dots*, são cristais de semicondutores cuja escala de tamanho é de alguns poucos nanômetros, caracterizados como materiais 0D, pois não formam uma rede cristalina estendida nas dimensões do espaço. O tamanho reduzido destes materiais resulta em propriedades distintas de absorção e emissão de luz, uma vez que não há a formação das bandas de orbitais moleculares, de acordo com a teoria das bandas dos sólidos. Este fenômeno ocorre também em nanopartículas em geral. A não formação das bandas mantém os orbitais moleculares em níveis discretos de energia, e assim a transição entre os níveis eletrônicos pode ser explorada. A síntese dos *quantum dots*, modificando os parâmetros experimentais, como solventes e reagentes, leva à formação de grande diversidade de materiais, com propriedades ópticas únicas (LAKOWICZ, 2006).

O processo de obtenção das nanopartículas pode ser realizado pela quebra de partículas grandes em partículas menores, chamados de métodos *top-down*, ou pela junção de átomos e moléculas, provocada por reações químicas e físicas, chamada de métodos *bottom-up* (JOUDEH; LINKE, 2022).

As técnicas mais utilizadas de *top-down* são ablação a laser, litografia, moagem mecânica ou ataque químico. As vantagens dos processos *top-down* é a facilidade de produzir as nanopartículas em larga escala, e não necessitar de muitos processos de purificação. Por outro lado, têm como grande desvantagem o fato de não conseguir realizar o controle preciso do tamanho e geometria das nanoestruturas obtidas, presença de impurezas e defeitos formados nos cristais, além de serem processos complexos e caros (BAIG; KAMMAKAKAM; FALATH, 2021).

Os métodos descritos como *bottom-up* são pirólise, método sol-gel, deposição a vapor, processos biológicos de síntese verde. A vantagem destes métodos é o maior controle na formação das nanopartículas, com relação aos tamanhos e à geometria das nanoestruturas. São métodos mais econômicos, mas tem a desvantagem de precisar muitas vezes de processos de

purificação do material obtido, bem como a dificuldade de realizar a produção em grande escala (BAIG; KAMMAKAKAM; FALATH, 2021).

3.1.2 Aplicações

A aplicação de nanomateriais em transporte de fármacos é importante devido às mudanças da interação dos materiais com o ambiente biológico, comparado com partículas de tamanho maiores que 100 nm. Fármacos insolúveis em água podem ser incorporados em materiais nanométricos, melhorando sua solubilidade e controlando a liberação do mesmo dentro do corpo humano (HALEEM et al., 2023).

A radioterapia é uma técnica que utiliza radiação eletromagnética, como raios-X e raios gama para eliminar células cancerígenas ou reduzir seu crescimento. A aplicação desta técnica no corpo humano gera vários efeitos colaterais indesejados, pois também provoca danos em células saudáveis. A utilização de nanomateriais consegue direcionar melhor a radiação utilizada para o local desejado da aplicação, diminuindo o dano em tecidos adjacentes saudáveis. Os nanomateriais também podem ser funcionalizados com agentes terapêuticos e biomoléculas para diminuir efeitos colaterais da radioterapia (HALEEM et al., 2023).

Os métodos de diagnósticos e monitoramento por bioimagem são vantajosos por serem não-invasivos e utilizarem luz para visualizar processos biológicos em tempo real. O tamanho nanométrico de partículas promove a facilitação de penetração destas nos tecidos biológicos, e materiais biocompatíveis e não-tóxicos são essenciais para esta aplicação. As propriedades ópticas também são de extrema importância, uma vez que a aplicação depende da resposta do material à radiação incidente (HALEEM et al., 2023).

Os nanomateriais são aplicados também na fabricação de dispositivos eletrônicos utilizados na medicina. Os biossensores são dispositivos que podem ser utilizados para monitorar pacientes e acelerar o funcionamento dos fármacos, além de melhorar o tratamento, auxiliando na dosagem dos medicamentos e reduzindo efeitos colaterais (HALEEM et al., 2023).

Na área de energia, podem ser citadas como aplicações dos nanomateriais a utilização desses materiais em células fotovoltaicas, sobretudo em células fotovoltaicas de terceira geração, além da utilização de nanoestruturas em dispositivos armazenadores de energia, como nos supercapacitores (CARDOZO et al., 2024b; ASSIS et al., 2025).

3.2 Semicondutores

Dentre as diversas maneiras de classificar os materiais sólidos, estes podem ser classificados de acordo com a condutividade elétrica dos mesmos. Materiais como prata, cobre e ouro, são condutores porque conduzem corrente elétrica com facilidade, enquanto outros materiais como madeira, vidro e o ar, são classificados como isolantes, pois não conduzem corrente elétrica com facilidade.

No contexto da química do estado sólido, a condutividade pode ser entendida como a relação entre os orbitais moleculares dos materiais. A Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) surgiu como alternativa para explicar ligações químicas e propriedades que não puderam ser explicadas pela teoria da ligação de valência. Segundo a TOM, a ligação química é resultante da combinação de orbitais atômicos, formando os orbitais moleculares. Assim, os orbitais não são mais delimitados para os átomos individualmente, mas sim para a molécula como todo (HOUSECROFT; SHARPE, 2004).

De acordo com a TOM, o número de orbitais moleculares deve ser igual ao número de orbitais atômicos de todos os átomos que formam o sistema. Dois orbitais atômicos se combinam para formar um orbital molecular ligante e um orbital molecular antiligante, e os elétrons provindos dos átomos ocupam os orbitais de acordo com o nível energético dos mesmos. O preenchimento dos orbitais se dá pela ocupação dos orbitais do menor nível de energia, até o de maior nível de energia. Esta teoria descreve bem um modelo para moléculas menores, mas para materiais sólidos com muitos átomos, esta teoria precisa ser complementada.

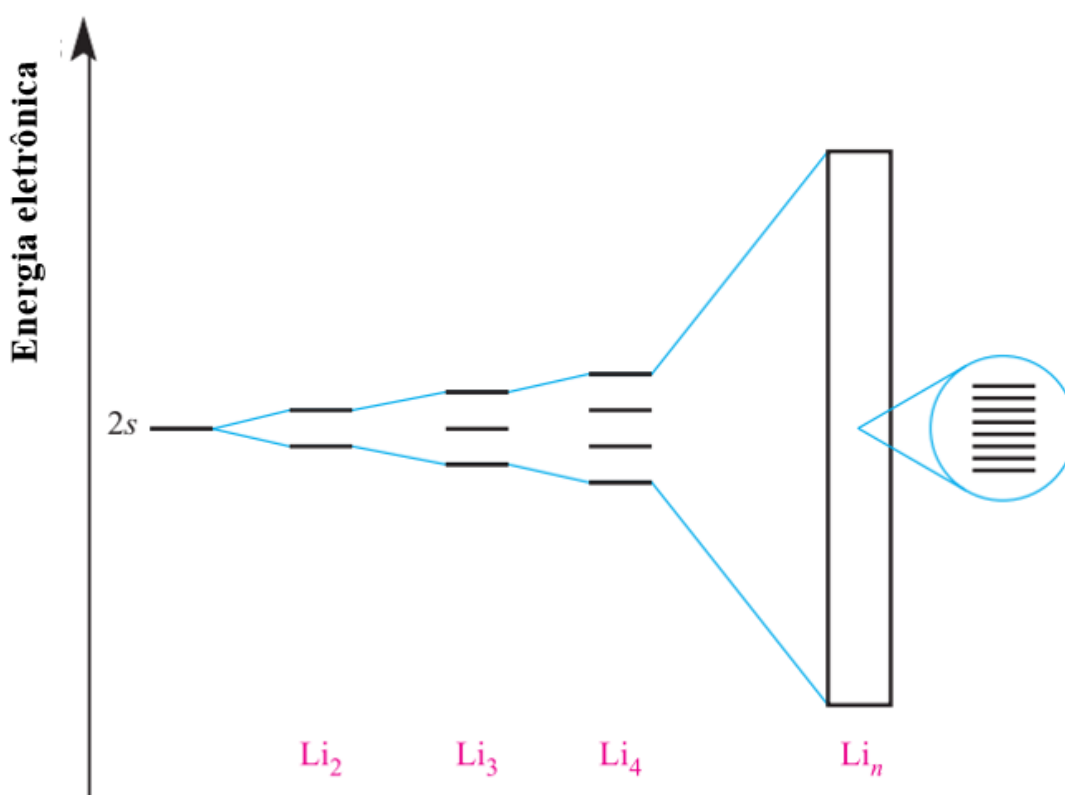
Para explicar as propriedades eletrônicas dos compostos sólidos, a Teoria das Bandas dos Sólidos foi proposta. Nesta, há o entendimento que o sólido é formado por um aglomerado de N átomos, podendo ter a estrutura atômica ordenada periodicamente, chamado de cristal, ou ter a estrutura desordenada, chamado de material amorfo. Na formação de um sólido com um número N de átomos, os níveis energéticos dos orbitais não podem se sobrepor, de acordo o Princípio de Exclusão de Pauli, que determina que em um átomo, não é possível obter a mesma configuração eletrônica para diferentes elétrons (WEST, 2014).

Assim, são formados N orbitais com energias ligeiramente diferentes, tão próximas que se tornam indistinguíveis. Esses orbitais deixam de ter energias discretas e dão origem a regiões contínuas de possíveis níveis energéticos, denominadas bandas. Enquanto os orbitais atômicos e moleculares possuem valores de energia discretos, as bandas, por serem compostas por vários orbitais, apresentam uma faixa de possíveis níveis de energia.

Utilizando a teoria de Bandas dos Sólidos, o conceito de semicondutores pode ser explicado pela descrição dos níveis de energia ocupados pelos elétrons de cada material, como mostrado na Figura 5. A banda de mais alta energia ocupada pelos elétrons é chamada de banda de valência, ou Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO). A banda de menor energia não ocupada pelos elétrons é chamada de banda de condução, ou Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO). A Figura 6 mostra a organização dos níveis de energia das bandas, e a diferença de energia entre as bandas HOMO e LUMO é chamada de *bandgap* de energia. A condução elétrica, em um material semicondutor, ocorre quando um elétron absorve energia, sendo promovido da banda de valência (HOMO) para a banda de condução (LUMO) (WEST, 2014).

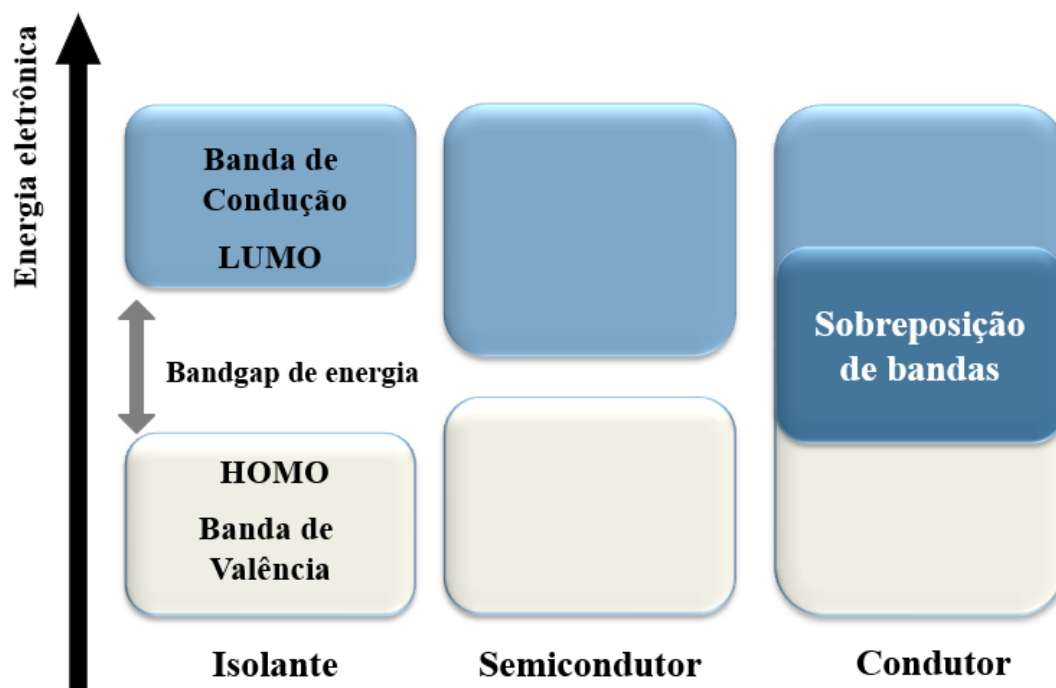
Um material que não possui uma boa condutividade elétrica é aquele que possui um *bandgap* de energia muito elevado, dificultando a promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução. Em materiais condutores, não há distinção entre os níveis energéticos do HOMO e LUMO, por isto a promoção dos elétrons do HOMO para o LUMO é frequente e a condução elétrica ocorre a todo momento (HOUSECROFT; SHARPE, 2004).

Figura 5 – Ilustração da formação das bandas dos sólidos.



Fonte: Adaptado de HOUSECROFT; SHARPE (2004).

Figura 6 – Classificação dos materiais de acordo com os níveis das bandas de energia.

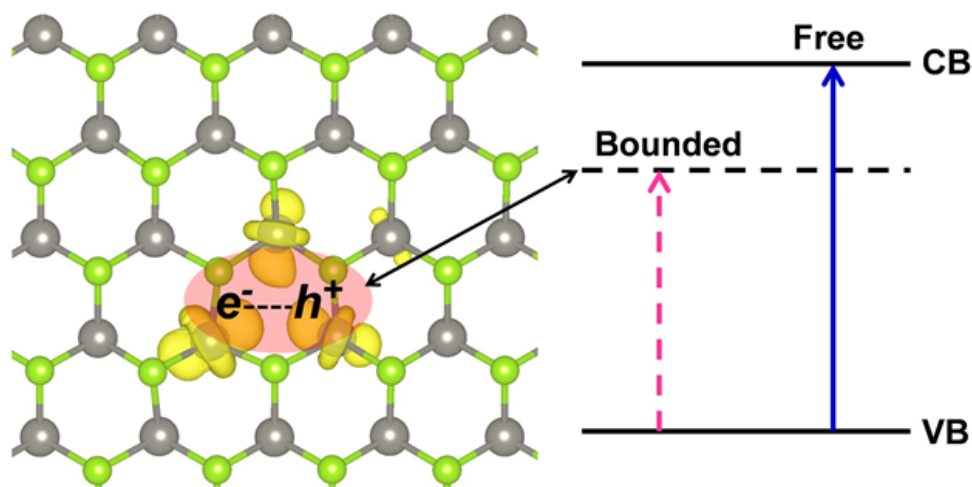


Fonte: Pertence ao autor.

Os semicondutores são materiais que possuem bandas de valência e de condução menos espaçadas que os materiais isolantes, porém não tão próximas como os materiais condutores, como evidenciado na Figura 6. Por isto, conduzem eletricidade apenas quando os elétrons recebem energia suficiente para serem promovidos para a banda de condução. Esta promoção pode ocorrer devido à interação com a radiação eletromagnética, calor ou reações químicas. Considerando os níveis de energia medidos em unidades de elétron-volt (eV), os semicondutores possuem um *bandgap*, tipicamente, entre 1,5 e 4 eV. Os semicondutores também possuem a característica de ter sua condutividade ajustável através do processo de dopagem, como é o caso do silício, que, uma vez dopado, tem sua condutividade elevada (HOUSECROFT; SHARPE, 2004).

O processo de excitação eletrônica, e a promoção do elétron para um nível superior de energia, deixa um espaço carregado positivamente no nível energético deixado pelo elétron. Isto leva a formação de uma quasi-partícula de carga neutra, representado na Figura 7. A princípio, o elétron e o buraco permanecem ligados entre si (excíton), mas a separação do par pode ocorrer pelo processo de dissociação, formando cargas livres positiva e negativa no material. O outro processo que pode ocorrer é a recombinação de elétrons e buracos, emitindo energia quando o elétron retorna para o nível fundamental.

Figura 7 – Representação da geração de portadores de cargas em materiais semicondutores.



Fonte: Adaptado de LIU; LAZZARONI; VALENTIN (2018).

As excitações energéticas causadas por luz ou ondas eletromagnéticas podem ser estudadas via técnicas espectroscópicas que utilizam diversos tipos de ondas eletromagnéticas, como a radiação no infravermelho, ultravioleta e a radiação visível. De acordo com o espectro eletromagnético, estas ondas são classificadas conforme o comprimento de onda das mesmas. Também é comum a classificação destas de acordo com seus respectivos número de ondas, ou a energia que possuem.

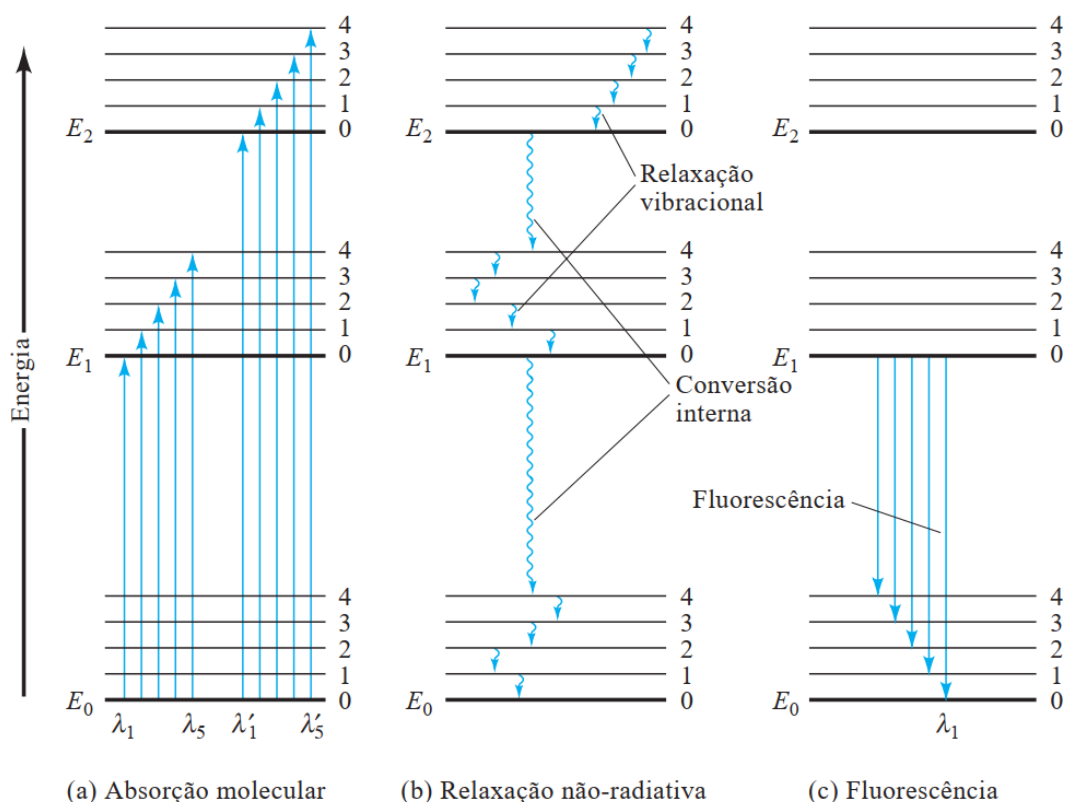
A classificação das ondas segundo o comprimento de onda é uma forma conveniente de estudar a interação da matéria com as ondas eletromagnéticas. A região do espectro cujo comprimento de onda varia entre 400 a 700 nanômetros é chamada de Luz Visível, pois esta região do espectro pode ser detectada pelo olho humano. e é usualmente dividida em 7 cores. São estas: Violeta, Anil, Azul, Verde, Amarelo, Laranja e Vermelho, dentre as quais a luz violeta é a mais energética e a vermelha, menos energética. As ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda acima de 700 nanômetros até aproximadamente 4000 nanômetros pertencem à região chamada de infravermelho, pois estas radiações têm menor energia que a luz vermelha. As ondas que possuem energia mais alta que a luz violeta são denominadas radiação ultravioleta, e têm seus comprimentos de onda delimitados entre 400 e 100 nm (LAKOWICZ, 2006).

A luminescência é um fenômeno em que um sistema, após ser excitado a um estado eletrônico superior por um mecanismo físico, mecânico ou químico, emite luz ao retornar ao seu estado fundamental. A luminescência gerada pela absorção de luz ultravioleta ou visível é denominada fotoluminescência, a qual se divide em fluorescência e fosforescência, sendo que a distinção

entre esses fenômenos baseia-se na configuração eletrônica do estado excitado e no tempo de emissão da energia absorvida (LAKOWICZ, 2006; SKOOG, 2012).

A Figura 8 ilustra os diagramas de níveis de energia e os processos associados à fotoluminescência. O processo de fluorescência ocorre com a excitação da espécie química por um fóton incidente, e os elétrons alcançam um nível excitado singlete. Em seguida, ocorre a relaxação vibracional, na qual a espécie excitada perde energia até atingir um estado de menor energia vibracional. Finalmente, ocorre a emissão de energia e o retorno do elétron ao seu estado fundamental, em um intervalo de aproximadamente 10^{-9} segundos. Este decaimento de energia ocorre de um estado excitado singlete para o nível fundamental.

Figura 8 – Diagrama dos processos de luminescência.

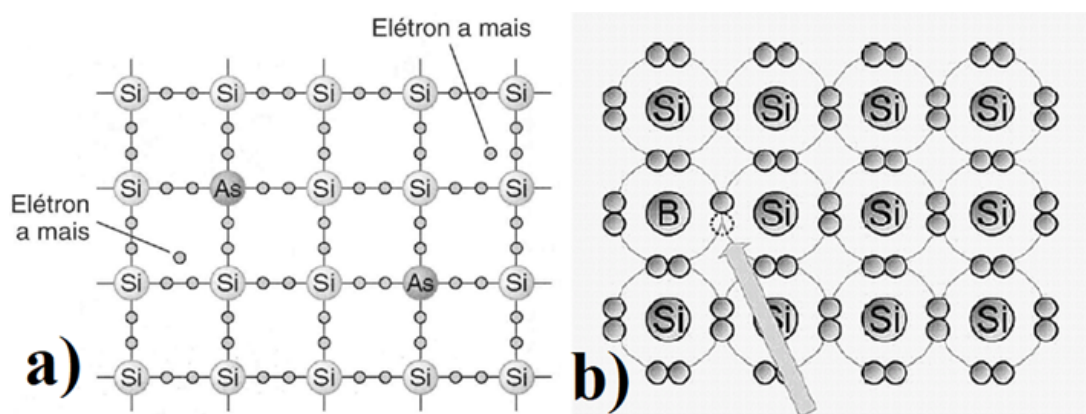


Fonte: Traduzido de SKOOG (2012).

O processo de fosforescência ocorre similarmente à fluorescência, porém, antes de ocorrer a emissão de luz e o decaimento de energia, os elétrons decaem para um nível excitado tripleto intermediário, e então ocorre o decaimento de um nível excitado tripleto para o nível fundamental. Este processo tem duração maior, da ordem de grandeza de 10^{-5} ou até em intervalos maiores.

Os semicondutores são classificados como intrínsecos e extrínsecos, sendo estes subdivididos entre tipo-p e tipo-n como demonstrado na Figura 9. Os semicondutores intrínsecos, chamados de puros, não possuem elementos dopantes em sua constituição, por isto possuem o mesmo número de elétrons e buracos, sem excesso de nenhum destes. Os semicondutores tipo-p são materiais dopados com átomos com valência menor do que os átomos formadores da estrutura, resultado em um excesso de vacâncias no material. Como as vacâncias são falta de elétrons, a carga formal do material fica positiva. Os semicondutores tipo-n são materiais dopados com átomos de valência maior do que os átomos formadores do cristal, resultando em uma estrutura com excesso de elétrons (GRUNDMANN, 2016).

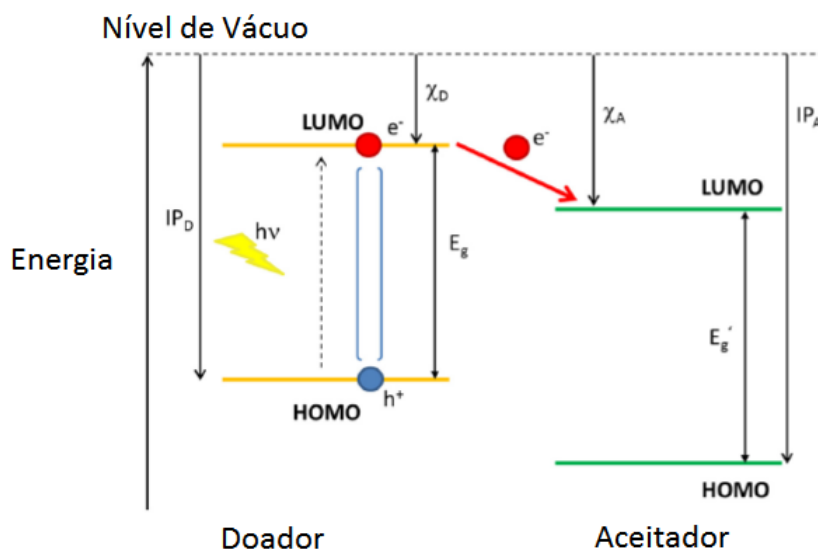
Figura 9 – Semicondutores de silício dopados com a) Semicondutor-n b) Semicondutor-p.



Fonte: Adaptado de MERTENS (2018).

A absorção de um fóton na camada ativa de um dispositivo fotovoltaico pode ser entendida através da Figura 10.

Figura 10 – Diagrama de nível de energia para um sistema doador/aceitador.



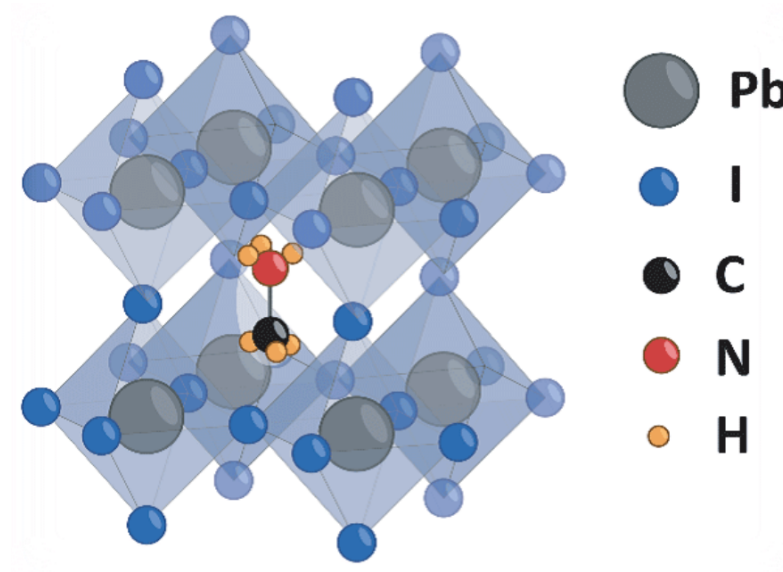
Fonte: Adaptado de SCHARBER; SARICIFTCI (2013).

Onde, IP representa o potencial de ionização, E_g representa a energia do *bandgap*. A seta entre os níveis LUMO indica a transferência fotoinduzida do elétron. Tal transferência é o primeiro passo para a geração de portadores livres.

3.3 Perovskita

3.3.1 Descoberta

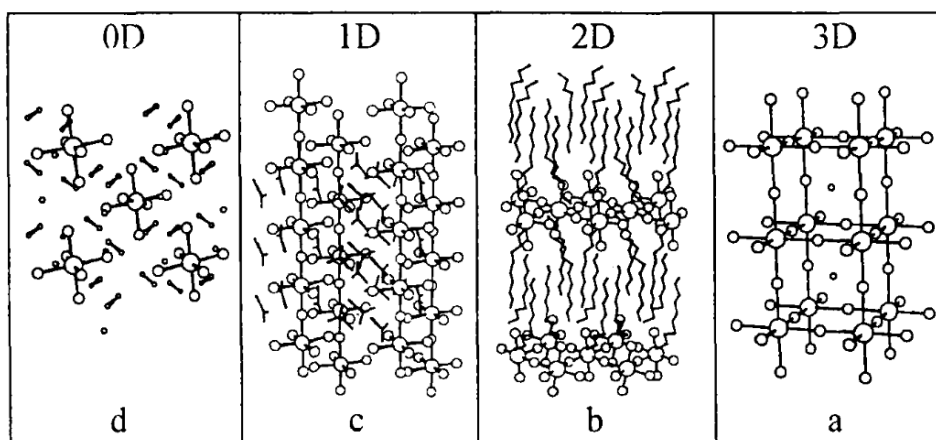
Descoberto na Rússia em 1839, o composto Titanato de Cálcio, de fórmula molecular CaTiO_3 , recebeu inicialmente o nome perovskita, em homenagem ao mineralogista russo Lev Alexevich von Perovski (WEBMINERAL, 2015). Posteriormente, originou-se a denominação “Estrutura Perovskita”, a qual pode ser designada a um composto que tenha a composição ABX_3 , em que “A” representa um cátion, “B” um metal pesado, geralmente de transição, e “X” um ânion (JOHNSSON; LEMMENS, 2005). Após a descoberta deste material, novos materiais com estrutura semelhantes foram sintetizados, como SrTiO_3 , KTaO_3 , BaSnO_3 , e várias pesquisas foram conduzidas para determinar estruturas atômicas e suas propriedades (KAY; BAILEY, 1957).

Figura 11 – Estrutura da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Fonte: NREL (2015).

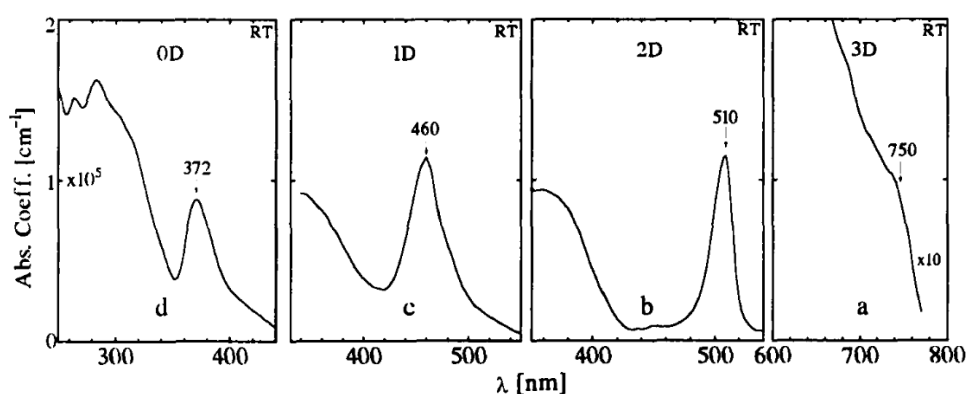
Perovskitas sintetizadas utilizando cátions orgânicos em sua estrutura foram reportadas desde a década de 1970 (MISCHGOFSKY, 1978). A perovskita orgânica-inorgânica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foi sintetizada em 1978, cuja estrutura cúbica está representada na Figura 11 (WEBER, 1978), e as propriedades ópticas e eletrônicas foram determinadas a partir da década de 1990 por diversas pesquisas (PAPAVASSILIOU, 1996; TANAKA et al., 2003; YAMADA et al., 1990). É possível observar que as diferentes estruturas cristalinas formadas por esta perovskitas apresentam diferentes propriedades de absorção da luz visível e infravermelho. A mudança da estrutura cristalina, causada principalmente pela presença de moléculas de água, leva a uma redução da dimensionalidade da rede, e consequentemente muda a absorção de luz visível, aumentando o *bandgap* do material, como visto na Figuras 12 e 13. A quebra da continuidade da rede formada por Pb e I leva a absorções discretas de energia, enquanto a rede tridimensional tende a absorver diversos comprimentos de onda.

Figura 12 – Estrutura cristalina da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em diferentes modos de cristalização.



Fonte: PAPAVALASSILIOU (1996).

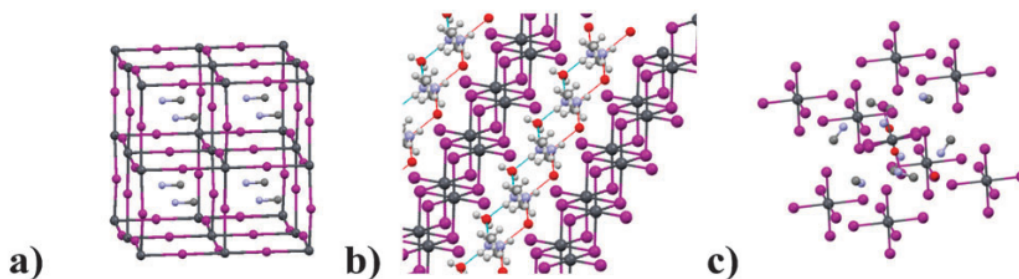
Figura 13 – Espectro de absorção da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.



Fonte: PAPAVALASSILIOU (1996).

O trabalho publicado por Imler, representado na Figura 14, mostra os cristais obtidos de acordo com o número de moléculas de água na estrutura da perovskita (IMLER et al., 2015). A estrutura 3D da perovskita, simbolizada pela cadeia de átomos de chumbo e iodo, é desestabilizada, e fases diferentes são formadas. Uma vez que as propriedades ópticas mudam de maneira evidente, é possível estabelecer uma correlação entre a coloração do material e a formação da fase correspondente.

Figura 14 – a) Estrutura 3D $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; b) Cadeias 1D de chumbo e iodo, com molécula de $\text{CH}_3\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}^+$; c) 0D com moléculas de PbI_6 isoladas rodeadas por moléculas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: IMLER et al. (2015).

3.3.2 Propriedades

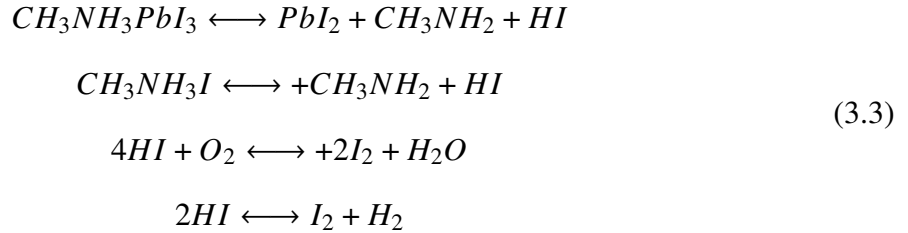
A estabilidade da estrutura cristalina das perovskitas foi investigada primeiramente por Megaw, relacionando o tamanho dos cátions A com o tamanho do átomo B da estrutura. A fórmula para o cálculo do fator t , representado pela equação 3.1, foi proposta por Goldschmidt, correlaciona os tamanhos dos átomos r_A , r_B e r_X , determinando um valor ótimo $t=1$ para a formação de uma perovskita de simetria cúbica. Em geral, se o valor de t for próximo de 1 resulta na formação da fase cubica de perovskita, enquanto valores menores que 1 podem indicar a formação da fase tetragonal (MEGAW, 1946; GOLDSCHMIDT, 1926).

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (3.1)$$

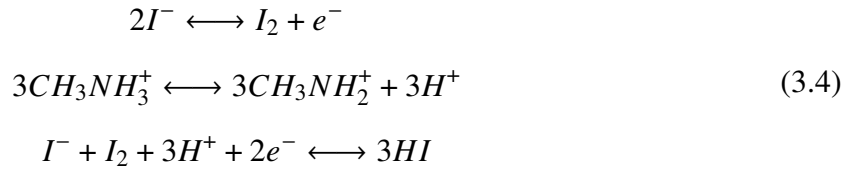
O fator de estabilidade do octaedro formado por BX_6 também é um fator importante para indicar a estabilidade das perovskitas. Este pode ser definido pela Equação 3.2, e correlaciona os raios dos átomos B e C. Os valores calculados para a tolerância de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ indicam $t = 0.91$ e $mi = 0.56$, indicando que o material deve cristalizar na fase tetragonal. Isto ocorre por seu cátion ter raio iônico pequeno, com parado com o tamanho dos átomos B e C, causando um desequilíbrio na estrutura. Isto pode ser comprovado pelo fato desta perovskita poder ser apresentada na fase cúbica, mas não ter longa estabilidade nesta fase. A obtenção de uma estrutura com simetria ainda menor que tetragonal, como ortorrômbica, hexagonal, também é reportada na literatura (THIND et al., 2017).

$$mi = \frac{r_B}{r_X} \quad (3.2)$$

A estabilidade térmica das perovskitas orgânicas-inorgânicas foram determinadas, a fim de entender o processo de decomposição dos cations orgânicos. O aquecimento do material sólido, ou pela aplicação de *annealing* em filmes sintetizados, pode acarretar a decomposição do cátion e também no processo de evaporação do mesmo, desestabilizando a estrutura da perovskita.

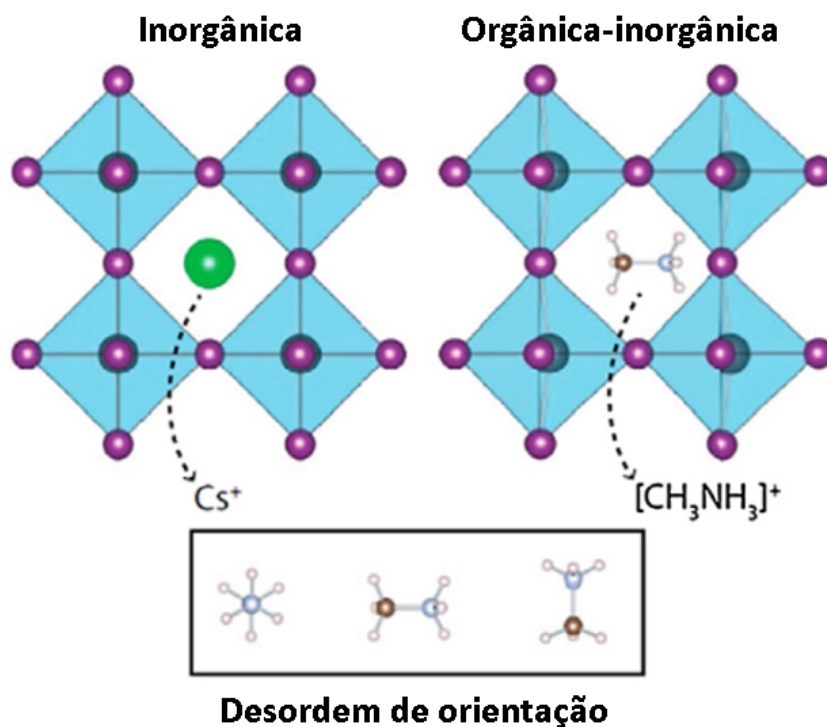


A reação química representada em 3.3 representa a degradação da estrutura da perovskita na presença de oxigênio e umidade, enquanto a 3.4 representa a degradação da estrutura na presença de radiação ultravioleta (UV) (KHATOON et al., 2023)



A estrutura das perovskitas orgânica-inorgânicas é mostradas na Figura 15. A presença de uma molécula orgânica dentro do espaço gerados pelos octaedros vizinhos leva a uma desordem de simetria.

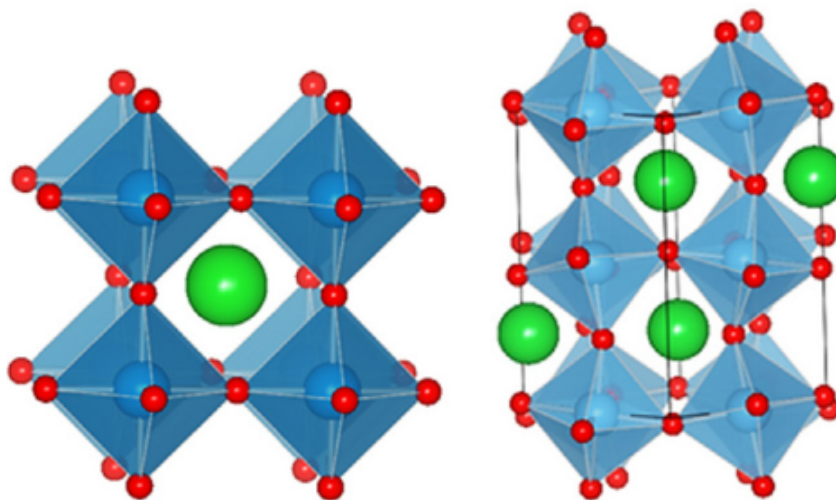
Figura 15 – Representação de perovskita inorgânica com cátion de Cs^+ , e perovskita híbrida com cátion CH_3NH_3^+ .



Fonte: Adaptado de CHEN et al. (2015).

A simetria dos cátions orgânicos não é o único fator de estabilidade das perovskitas. As estruturas, segundo os fatores de Goldschmidt e fator octaédrico, são menos estáveis que a perovskitas inorgânicas. A Figura 16 demonstra a quebra de simetria de perovskitas, causadas pela diferença dos raios iônicos dos seus constituintes (CHEN et al., 2015).

Figura 16 – Estrutura do octaedro BX_6 não distorcido, à esquerda. Distorcido à direita.



Fonte: CHEN et al. (2015).

3.3.3 Utilização em células fotovoltaicas

As propriedades descritas das perovskitas comprovam que estas podem ser utilizadas na fabricação de células fotovoltaicas. As células solares de perovskita são fortes candidatas para a próxima geração de células fotovoltaicas que serão amplamente utilizadas no mercado de energia solar. A alta eficiência em combinação com o baixo custo de materiais e processos são os pontos fortes desta célula em relação ao silício comercial. As características dos materiais de perovskita podem permitir um maior avanço da eficiência do dispositivo além daqueles proporcionados pelas células solares de silício, em direção ao limite de Shockley-Queisser. A eficiência de células de perovskita, assim como as células orgânicas, estão entre as que mais cresceram nos últimos anos, ultrapassando a eficiência de conversão de 25% (NREL, 2021).

O primeiro trabalho utilizando a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ com esta finalidade foi publicado em 2009 (KOJIMA et al., 2009), baseado em estudos anteriores de propriedades ópticas, elétricas e de excítons, reportadas por (PAPAVASSILIOU, 1996), (TANAKA et al., 2003) e (YAMADA et al., 1990), respectivamente. O primeiro estudo da aplicação desta perovskita em células fotovoltaicas obteve PCE de 3.9%, seguido por vários estudos posteriores reportando maiores valores de PCE, como 5.5% (ETGAR et al., 2012), 16.6% (YE et al., 2015), 25% (KIM et al., 2020).

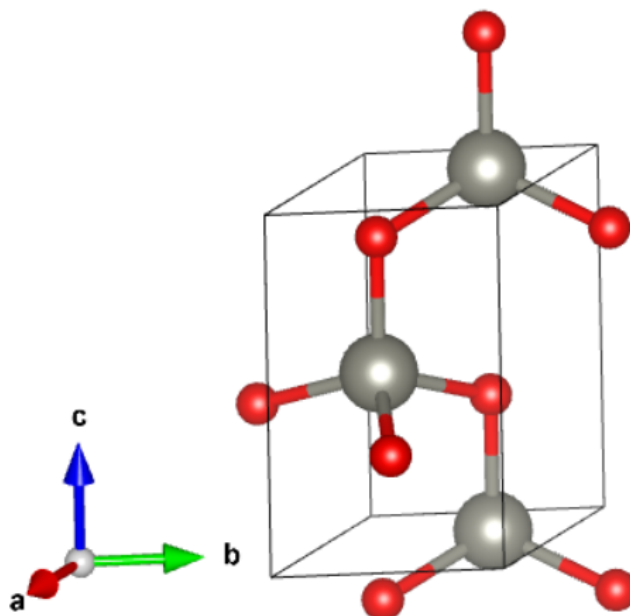
3.4 Óxido de zinco

O material óxido de zinco (ZnO), um dos semicondutores compostos binários do grupo II-VI e com *bandgap* direto, tem sido utilizado para aplicações em células solares devido à sua estabilidade, alta condutividade, alta afinidade eletrônica e excelente mobilidade de elétrons. São semicondutores de banda larga com um *bandgap* entre 3,1 e 3,3 eV que absorvem luz apenas na região UV (WIBOWO et al., 2020).

Entre as fases mais comuns para este material, destacam-se a wurtzita, blenda de Zinco e *rocksalt*. A fase wurtzita, de simetria hexagonal e grupo espacial $P 6_3 mc$, é termodinamicamente mais estável que as outras duas (CHEN et al., 2008). Os altos valores de mobilidade eletrônica e de coeficiente de difusão indicam que este material pode ser aplicado como camada condutora de elétrons nos dispositivos fotovoltaicos (NOACK; WELLER; EYCHMÜLLER, 2002). A Figura 17 demonstra a estrutura wurtzita do ZnO, mostrando os átomos de zinco coordenados com 4 átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio coordenado com 4 átomos de

zinco.

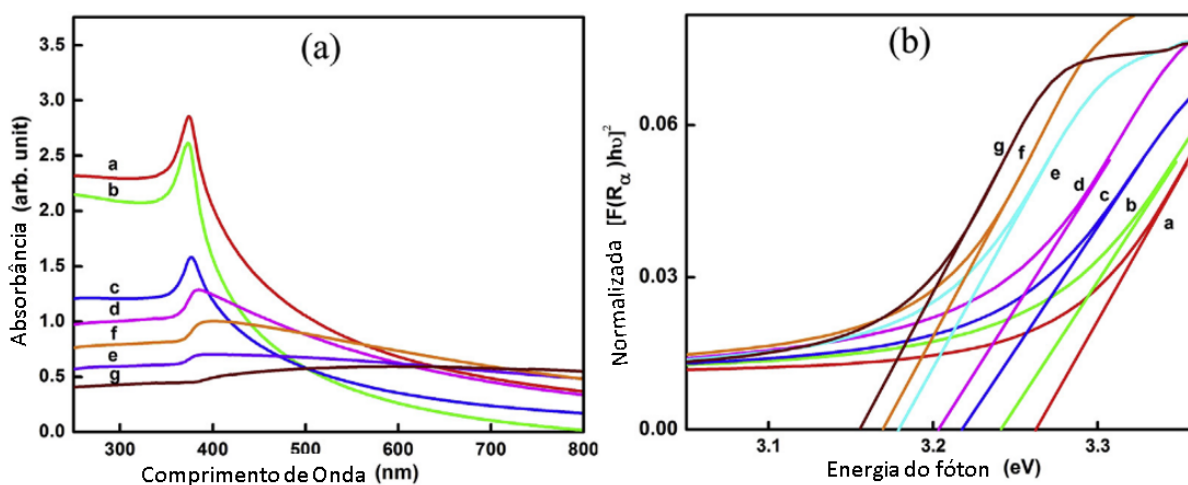
Figura 17 – Estrutura química do ZnO - Estrutura wurtzita.



Fonte: Pertence ao autor.

O óxido de Zinco possui absorção apenas na região do ultravioleta, representado pelos espectros de absorção (RAJI; GOPCHANDRAN, 2017). O cálculo do bandgap do materiais utilizando o método de Kubelka-Munk é utilizado em dados obtidos pela espectrofotometria de absorção por reflectância difusa, mostrado na Figura 18

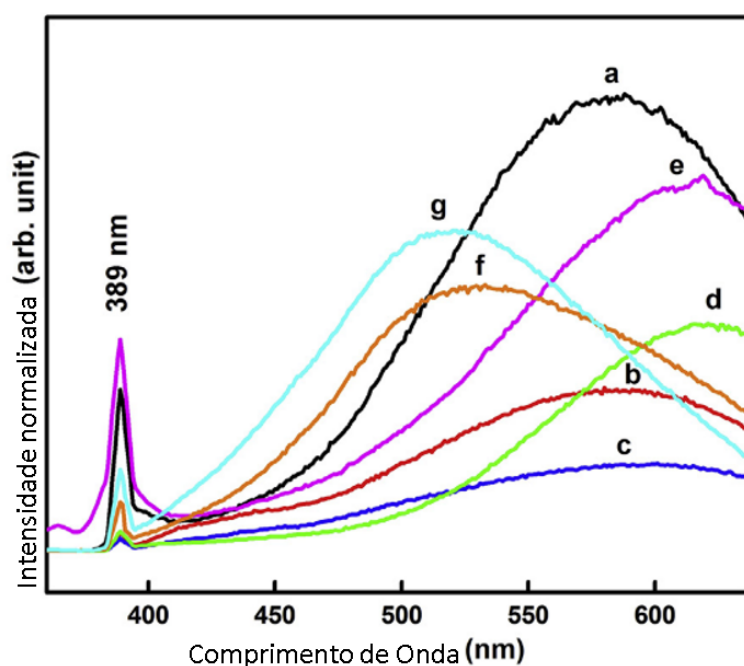
Figura 18 – a) Espectros de absorção de ZnO; b) Cálculo de *bandgap* a partir do método de Kubelka-Munk.



Fonte: Traduzido de RAJI; GOPCHANDRAN (2017).

As propriedades de emissão do ZnO são mostrados na Figura 19, de acordo com a temperatura de *annealing* de filmes confeccionados. A transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução resulta em uma emissão de energia conhecida como NBE (Near Band Edge), correspondente à transição em 389 nm. Outras emissões observadas são geralmente associadas a defeitos estruturais, amplamente discutidos na literatura. A luminescência nas regiões violeta e azul costuma ser atribuída à presença de átomos de zinco intersticiais na rede wurtzita (ZENG et al., 2010). Já a emissão na faixa do verde permanece controversa, sendo relacionada por diferentes autores a vacâncias de oxigênio (V_O) (VANHEUSDEN et al., 1996; SHAN et al., 2005), vacâncias de zinco (KOHAN et al., 2000; ZHAO et al., 2005), bem como à presença de oxigênio ou zinco em posições intersticiais (O_i , Zn_i) (LIU; KITAI; MASCHER, 1992). Por sua vez, a emissão na região amarela também é objeto de debate: enquanto alguns trabalhos a conectam ao oxigênio intersticial, outros a descrevem como resultado de vacâncias de oxigênio simples-ionizadas (PENG et al., 2006; ZANG et al., 2015).

Figura 19 – Espectro de luminescência de filmes de ZnO após *annealing*: a) 300 b) 400 c) 500 d) 600 e) 700 f) 800 g) 900 °C.



Fonte: Traduzido de RAJI; GOPCHANDRAN (2017).

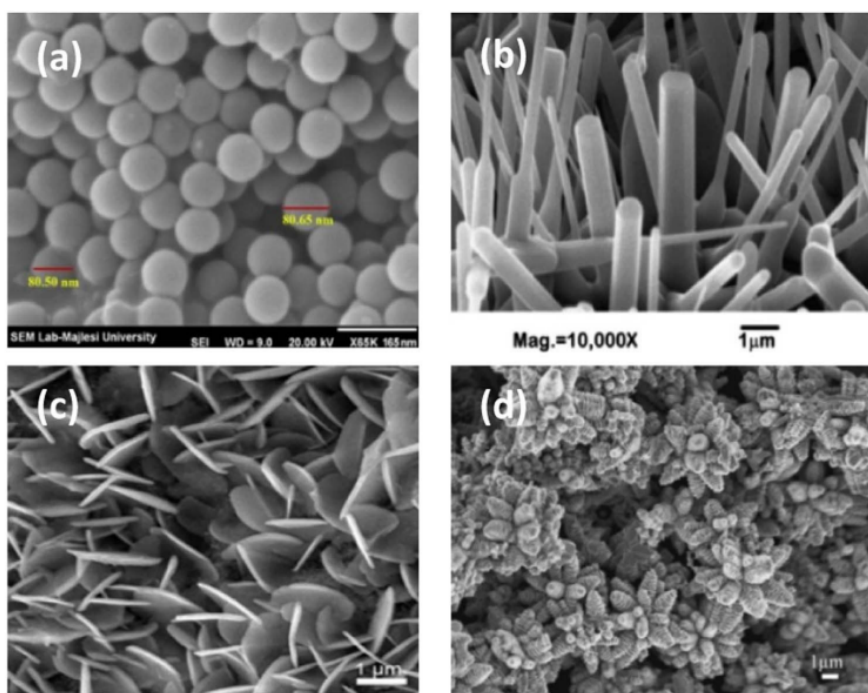
As emissões observadas a partir de 400 nanômetros são consequências de defeitos na estrutura cristalino do ZnO. A presença de Zinco intersticiais em sítios octaédricos ou tetraédricos, e são responsáveis pela emissão em 440-450 nm. A influencia da emissão provocada pela vacância

de oxigênio nos sítios da rede ainda é bastante discutida, sendo atribuída para a emissão no verde e no azul, entre 490-530 nanômetros. A emissão na região do amarelo em 539 nm, é atribuída a presença de oxigênios intersticiais na estrutura (RAI; PRASHANT; KONDAL, 2022)

3.4.1 Métodos de síntese

Os métodos de síntese de NPs de ZnO pode ser por meio de fase líquidos ou fase de vapor. Os métodos de soluções são mais simples e demandam menos recursos até de influenciarem na forma das estruturas obtidas, como nanoesferas, nanofios, bastões, nanotubos e nanoestruturas 3D. Os métodos hidrotermal, sol-gel, precipitação microemulsão e solvothermal são os métodos utilizados para sintetizar as nanoestruturas por fase líquida. Uma das formas mais atrativas é o método sol-gel, sendo foco de pesquisas para modificar o método e utilizar água como solvente único na síntese. A Figura 20 demonstra a formação de materiais nanométricos de ZnO em 0D, 1D, 2D e 3D (CICILIATI et al., 2015).

Figura 20 – Estrutura de nanopartículas de ZnO a) 0D b) 1D c) 2D d) 3D - Estrutura wurtzita.



Fonte: Adaptado de ONG; NG; MOHAMMAD (2018).

A síntese de nanopartículas utilizando micro-organismos e plantas é chamada de bio síntese. É um método rentável, biocompatível e sem utilização de materiais poluentes, além de permitirem larga escala de produção de NPs de ZnO (AGARWAL; KUMAR; RAJESHKUMAR,

2017).

Além dos métodos utilizando plantas, existem métodos utilizando outros componentes, como o soro de leite. O método de síntese VERDEQUANT é um processo que substitui o componente fóssil etilenoglicol (EG) por soro de leite (não fóssil), como agente reticulante no processo de síntese de nanopartículas de NPs de ZnO, utilizando menores quantidades e com boa relação de custo/benefício, tendo se mostrado eficiente em substituição aos métodos sol-gel tradicionais de fabricação de nanopartículas de ZnO e TiO₂ (STINGL et al., 2021).

3.4.2 Propriedades

A primeira utilização de ZnO nanoparticulado na camada de extração de elétrons para substituir o PCBM em uma célula de perovskita, e alcançou uma melhora no desempenho de 16,1% (YOU et al., 2016). Nas células solares de perovskita, várias nanoestruturas de ZnO, como nanobastões, matrizes de nanofios, nano-paredes e nanobastões de ZnO dopados com alumínio vêm sendo utilizados como camada buffer de elétrons (LUO, 2020). Makenali et al., 2021, utilizou em seu estudo nanobastões de ZnO como Camada Condutora de Elétrons (ETL) para fabricar células de perovskita com alta eficiência de conversão (MAKENALI et al., 2021).

Outros estudos demonstram que as nanopartículas de ZnO podem ser utilizadas como camada ativa de células fotovoltaicas. Chapel mostrou a utilização de nanoestruturas de ZnO para compor uma blenda com o material P3HT, atuando como material aceitador de elétrons (CHAPEL et al., 2016). O trabalho de Shao evidenciou a utilização de deste composto para compor a camada ativa de uma célula híbrida enquanto aceitador de elétrons (SHAO et al., 2013). Neupane, por sua vez, utilizou nanopartículas de ZnO dopadas com ferro, depositada sobre uma célula fotovoltaica convencional de Si, obtendo um aumento de eficiência de 30%. Isto ocorreu devido ao aumento na densidade de corrente de curto-circuito (J_{cc}) e ao aumento no fator de forma (FF) do dispositivo (NEUPANE; KAPHLE; HARI, 2019).

3.5 Células fotovoltaicas

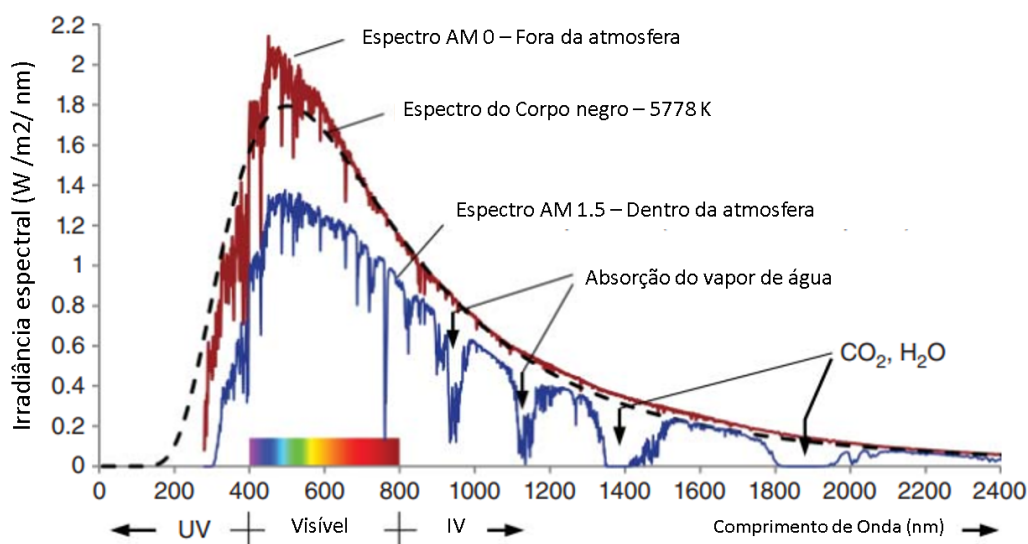
3.5.1 Definição

Uma célula fotovoltaica é um dispositivo capaz de converter a radiação eletromagnética proveniente do sol em energia elétrica. Este processo de conversão começou a ser estudado por Edmond Becquerel em 1839, ao observar pela primeira vez o efeito fotovoltaico (ANDER-

SON; CHAI, 1976; BECQUEREL, 1839). Os painéis solares fabricados com silício tiveram sua primeira aplicação com a construção de um dispositivo em 1954 (CHAPIN; FULLER; PEARSON, 1954). A área da energia solar vem ganhando destaque devido à necessidade de suprir a demanda energética mundial, porém, reduzindo os impactos ambientais causados pela produção energética utilizando combustíveis fósseis, como petróleo, gás e carvão. A aplicação dos nanomateriais na fabricação dos dispositivos fotovoltaicos vem demonstrando resultados promissores na geração de energia.

O processo de conversão fotovoltaica é obtido utilizando-se dois materiais semicondutores, p e n, capazes de absorver radiação eletromagnética e promover uma diferença de potencial entre as extremidades dos materiais. Para uma melhor absorção de energia, e consequente aumento da eficiência da célula, é preciso levar em consideração os *bandgaps* dos materiais, e sua correlação com a irradiância espectral solar. Dispositivos com baixo *bandgap* podem absorver fótons de menor energia, e desta forma, é possível conseguir um melhor aproveitamento do espectro solar, uma vez que mais da metade da radiação solar se encontra na região do infravermelho e na região do visível, como mostrado na Figura 21 (NUNZI, 2002).

Figura 21 – Espectro solar AM 0, AM 1.5 e do corpo negro a 5778K.

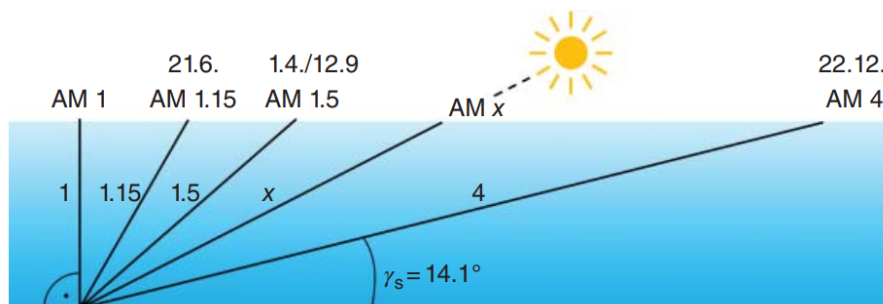


Fonte: Adaptado de MERTENS (2018).

A irradiância solar espectral é modificada de acordo com o caminho percorrido pela radiação. A Figura 22 representa a massa de ar no percurso dos raios solares na atmosfera da terra. O espectro AM 0 representa a irradiância solar antes de penetrar a atmosfera terrestre, enquanto o espectro AM 1 denota o percurso dos raios solares de forma perpendicular a superfície da localidade. O Espectro AM 1.5 denota o percurso de 1.5 vezes mais longo do que percurso

perpendicular dos raios. É possível verificar que no espectro AM 1.5, é mostrada a influência da interação com moléculas orgânicas como dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) (MERTENS, 2018).

Figura 22 – Distâncias de percurso da radiação solar na atmosfera, de acordo com *Air Mass*.

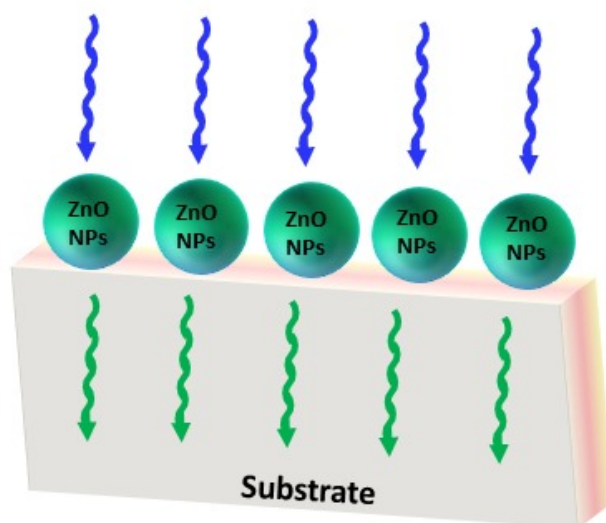


Fonte: Adaptado de MERTENS (2018).

A camada ativa da célula fotovoltaica absorve radiação eletromagnética com energia suficiente para promover os elétrons da sua banda de valência para a banda de condução, ultrapassando o *bandgap* do material, produzindo o par portador elétron-buraco, e assim transmitir energia elétrica através de um circuito externo. A absorção de fótons de energia muito superior ao *bandgap* do material da camada ativa pode levar ao processo de termalização, em que o excesso de energia absorvida é convertido em energia térmica e não é utilizado para gerar eletricidade, diminuindo a eficiência da célula solar (RICHARDS, 2006).

Pesquisadores têm buscado maneiras de evitar este processo, e uma das formas é evitar a absorção de fótons de energia na região ultravioleta (UV), que podem levar ao processo de termalização devido ao excesso de energia (HEIDARZADEH; ROSTAMI; DOLATYARI, 2020; LUO et al., 2020; MELIANAS et al., 2015; RICHTER et al., 2017). O processo de *downconversion* realizado por materiais luminescentes, mostrado na Figura 23, pode ser usado para absorver fótons de alta energia e emitir fótons de energia menor, levando a uma melhor eficiência na conversão de radiação em energia elétrica pelo dispositivo fotovoltaico.

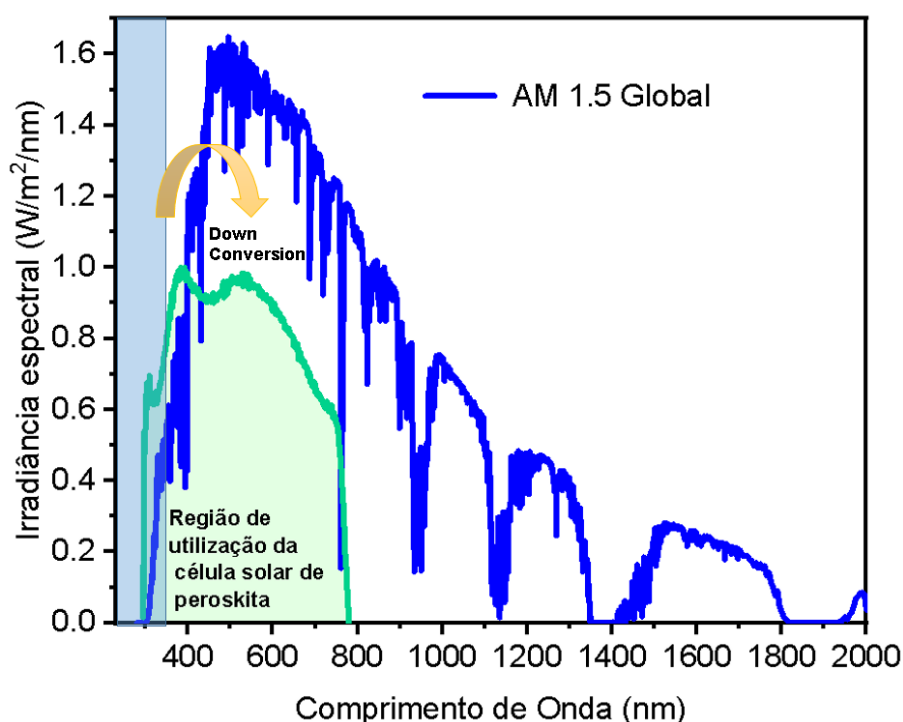
Figura 23 – Processo de *downconversion* obtido com materiais luminescentes.



Fonte: Pertence ao autor.

O mecanismo de *downconversion* ocorre quando um material absorve fótons de energia mais alta (no caso das NPs de ZnO, na região UV) e emite fótons com energia mais baixa do que os fótons absorvidos. Por meio desse mecanismo, é possível aumentar a eficiência óptica do dispositivo e, consequentemente, a eficiência da conversão fotovoltaica. A Figura 24 mostra o espectro solar AM 1,5 representado pela curva azul e os espectros de absorção da perovskita em verde, destacando a possibilidade de melhorar a eficiência óptica do dispositivo por meio do mecanismo de *downconversion* (CARDOZO et al., 2024b).

Figura 24 – Espectro solar AM 1,5 G (azul), com a seção destacada em verde representando a parte normalmente absorvida por uma camada de perovskita.



Fonte: CARDOZO et al. (2024b).

No trabalho de Trupke et al (TRUPKE; GREEN; WÜRFEL, 2002) foi investigada a possibilidade de utilizar um material luminescente para realizar o processo de downconversion de fótons de alta energia para células fotovoltaicas. As NPs de ZnO têm sido estudadas para aplicação em células solares devido às suas propriedades de espalhamento de luz (CARDOZO et al., 2022), e também como um material luminescente capaz de realizar o processo de downconversion como proposto por Nayfe (NAYFE, 2013), bem como o processo de down-shifting como avaliado por (ZNAJDEK et al., 2017). O objetivo deste trabalho é fabricar uma célula fotovoltaica de perovskita e avaliar a influência do processo de downconversion promovido por nanopartículas de ZnO nas propriedades ópticas e elétricas do dispositivo de perovskita.

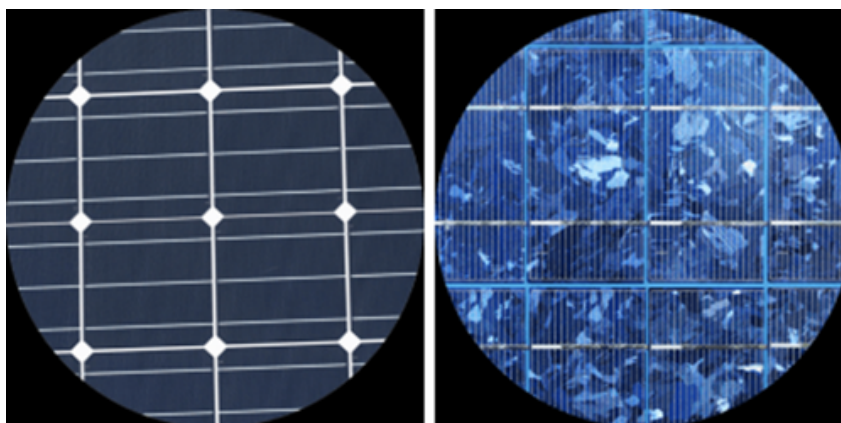
Uma célula solar contém uma junção de um material semicondutor tipo-n com um material tipo-p, denominada “junção p-n”, na qual o tipo-n é depositado sobre o tipo-p. Os elétrons fluem da região de alta concentração destes (tipo n) para a região de baixa concentração (tipo p), de maneira similar ao fluxo de vacâncias. No entanto, os elétrons que deixam a região n criam uma camada de excesso de cargas positivas não neutralizadas. Da mesma forma, as vacâncias fluindo da região com excesso desses portadores em direção à região n geram um excesso de cargas elétricas negativas. Essas cargas expostas, não neutralizadas, criam um campo elétrico

direcionado da região n para a região p, opondo-se ao processo de difusão de cargas descrito. Dessa forma, atinge-se uma situação de equilíbrio. Consequentemente, há a geração de um campo elétrico, e de uma diferença de potencial elétrico, gerado na interface dos materiais p e n (GREEN, 1982).

3.5.2 Classificação das células fotovoltaicas

As células fotovoltaicas são classificadas em células de primeira, segunda e terceira geração, baseadas no tipo de material dos quais são constituídas e na eficiência de conversão energética das mesmas. As células de primeira geração foram produzidas por silício monocristalino ou policristalino. O primeiro modelo (Mono-Si) é o de maior pureza, caracterizado pela coloração negra uniforme e com bordas arredondadas, mostrado na Figura 25. A pureza do material utilizado leva a uma das maiores eficiências de conversão de energia encontradas na literatura, chegando aos 20% em publicações recentes. As células de silício policristalino são produzidas a partir do derretimento de silício puro, sendo mais barato e mais rápido de ser produzido que a célula de monocristalino. Este dispositivo possui eficiência em torno de 15% e tem menor durabilidade que o Mono-Si, no entanto a potência das duas células não é tão divergente.

Figura 25 – Células de primeira geração - Silício monocristalino e policristalino.



Fonte: GREENMATCH (2018).

As células de segunda geração são produzidas por filmes finos de composições variáveis. Embora possuam menor rendimento que as de Primeira Geração, estes materiais apresentam a vantagem de serem flexíveis e poderem ser prensados em vidro (Figura 8). São uma boa opção quando se dispõe de grande espaço físico. Um exemplo de Célula de Segunda Geração é a Célula de Silício Amorfo (A-Si) – Uma célula de 1 micrômetro de espessura, com 7% de eficiência, de baixo custo comparada às duas anteriores.

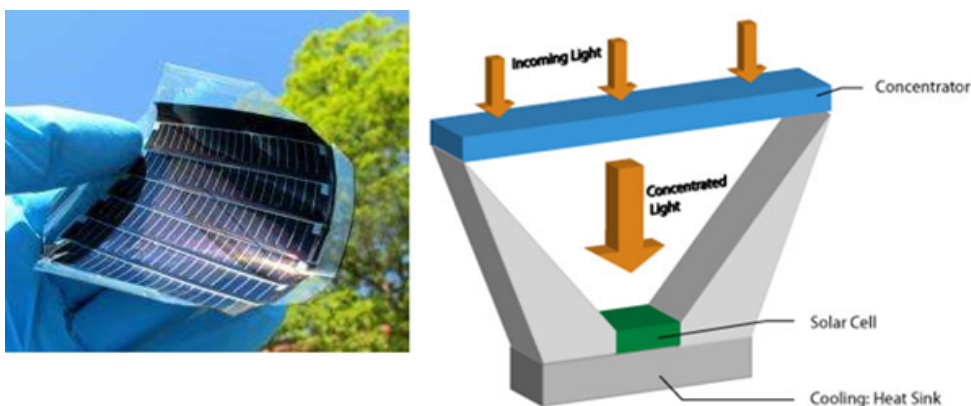
Figura 26 – Células de silício amorfo.



Fonte: GREENMATCH (2018).

As células de terceira geração são formadas por multijunção, sensibilizadas por corantes e células orgânicas ou poliméricas. Resultados indicam que tenham maior eficiência e sejam mais baratas que as de Primeira e Segunda Geração. A Célula de telureto de cádmio (CdTe) fazem parte desta classificação. A produção destas é de baixo custo e curto tempo de retorno de investimento. Nas células Fotovoltaicas concentradas são utilizados espelhos curvos, lentes e até sistema de refrigeração para agrupar os raios solares e aumentar a eficiência (Figura 9). A eficiência reportada neste sistema ultrapassa os 40%, sendo a maior eficiência entre todos os sistemas fotovoltaicos (GREENMATCH, 2018).

Figura 27 – Células de CdTe, e células fotovoltaicas concentradas.

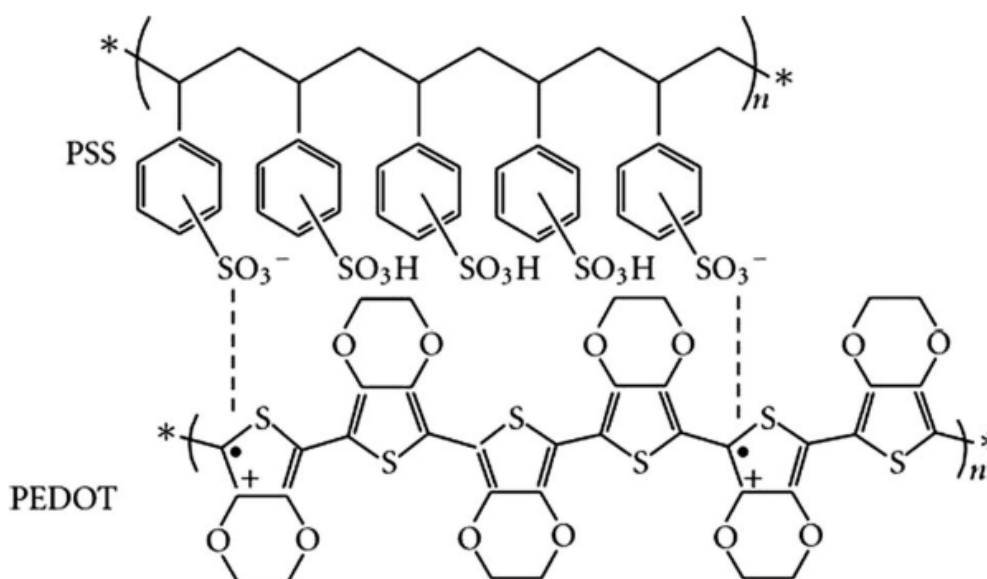


Fonte: ENPA (2011), ENERGY (2016).

O princípio de funcionamento das células fotovoltaicas pode ser explicado em 4 etapas. Absorção de luz pelo material semicondutor, o qual deve ter propriedade ópticas que permite absorver a radiação visível, aproveitando os comprimentos de onda mais intensos do espectro solar. A promoção do elétron para um nível eletrônico de maior energia, gerando o par elétron-buraco, chamado de excíton. A separação das cargas elétricas pela quebra da interação do excíton, gerando cargas livres, o elétron e a vacância. A extração de corrente, conduzida pelos eletrodos (KRISHNA; GHOSH; TIWARI, 2023).

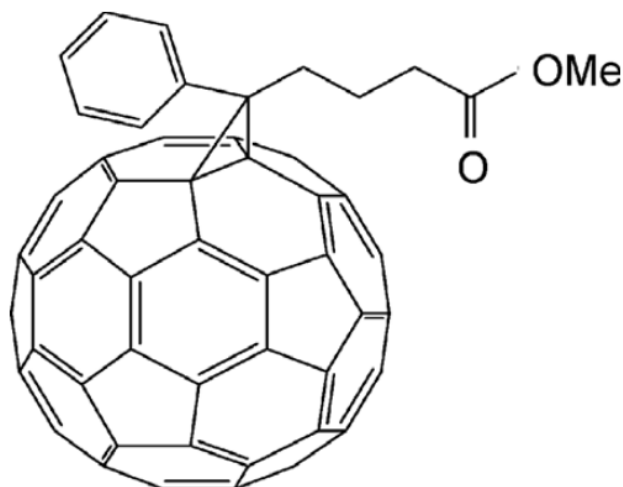
A condução das cargas produzidas pela camada ativa da célula para os eletrodos é realizada pelos materiais Camada Condutora de Buracos (HTL) e ETL. Utilizando polímeros como Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com Poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS), apresentado na Figura 28, como camada condutora de buracos (XIA; SUN; OUYANG, 2012), e Methanofullerene Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl-Ester (PCBM), Figura 29, como camada condutora de elétrons (COOK et al., 2007). O polímero PCBM é um derivado de fulereno, que é miscível com outros polímeros, como o PH3T, e ser utilizado em células fotovoltaicas devido às suas propriedades de condução de elétrons (KIM et al., 2006), (REYES-REYES; KIM; CARROLL, 2005), (SHAHEEN et al., 2001). O espectro de absorção deste material foi descrito por Savenije, no qual evidencia uma alta banda de absorção na região do ultravioleta, e um baixo coeficiente de absorção na região do visível (LIU et al., 2006; SAVENIJE et al., 2004).

Figura 28 – Estrutura química do polímero PEDOT:PSS.



Fonte: XIA; SUN; OUYANG (2012).

Figura 29 – Estrutura química do polímero PCBM.



Fonte: COOK et al. (2007).

3.5.3 Modelamento elétrico de célula fotovoltaica

O modelo utilizado para descrever o circuito de uma célula fotovoltaica pode ser visto na Figura 30. A Equação de Shockley, Eq. 3.5, é utilizada para relacionar corrente e a tensão gerada no dispositivo:

$$I = I_{pv} - I_0 \left(\exp\left(\frac{V + IR_s}{aV_T}\right) - 1 \right) - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (3.5)$$

Na Equação 3.5, I_{pv} é a corrente fotogerada, I_0 é a corrente reversa de saturação do diodo e o termo I_D , representa a corrente que passa pelo diodo. O último termo representa a corrente que passa pelo resistor shunt, que idealmente deve ter resistência muito alta. R_s representa a resistência série, R_{sh} , a resistência paralelo, “a” o fator de idealidade do diodo, e V_T a tensão térmica, dada por:

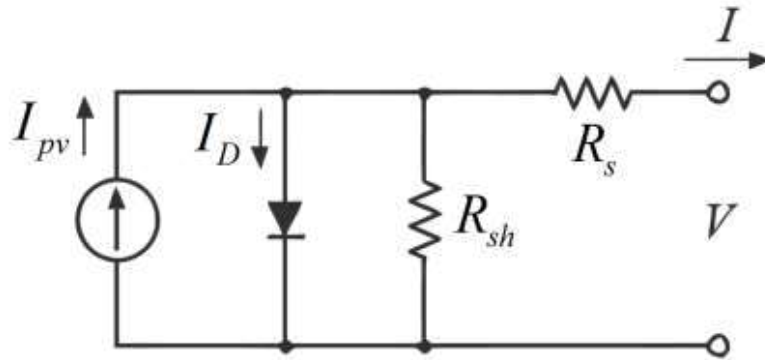
$$V_t = n \frac{k \cdot T}{q} \quad (3.6)$$

onde, n representa o número de células em série do módulo, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, e q a carga do elétron.

A curva elétrica característica da célula fotovoltaica representada na Figura 31 é formada pela leitura da tensão e corrente de saída do circuito, variando o valor da carga conectada à sua saída. A Tensão de circuito aberto (V_{OC}) corresponde à tensão máxima que a célula pode produzir, e pode ser definida pela Equação 3.7. A Corrente de curto circuito (I_{SC}), é a corrente

obtida quando a tensão nos terminais é nula, e é a máxima corrente que pode ser obtida pelo dispositivo. A eficiência de uma célula fotovoltaica pode ser calculada pela equação 3.8, na qual FF é o fator de forma, definido na Equação 3.9, A_c representa a área da célula, e I_{col} é intensidade da radiação solar coletada.

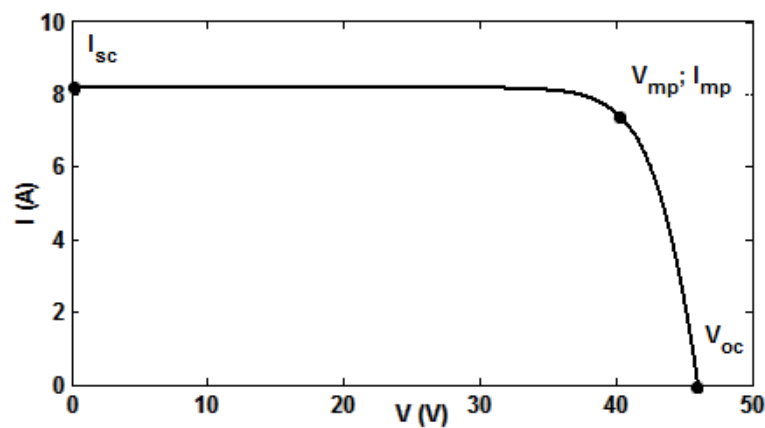
Figura 30 – Circuito elétrico de célula fotovoltaica.



Fonte: CARDOZO (2023).

A Tensão de máxima potência (V_{mp}), e a Corrente de máxima potência (I_{MP}), são os valores de tensão e corrente quando a célula está no ponto de máxima potência gerada. A relação entre V_{mp} , I_{MP} , V_{OC} e I_{SC} é chamada de fator de forma, ou fator de preenchimento (*Fill Factor*) e pode ser descrito pela Equação 3.9.

Figura 31 – Curva elétrica de célula fotovoltaica.



Fonte: CARDOZO (2023).

$$V_{OC} = \frac{k.T}{q} \cdot \ln\left(\frac{I_{pv}}{I_0} + 1\right) \quad (3.7)$$

$$\eta = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{I_{COL} \cdot A_C} \quad (3.8)$$

$$FF = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (3.9)$$

$$I_D = I_0 \left(\exp\left(\frac{V + IR_S}{aV_T}\right) - 1 \right) \quad (3.10)$$

Modelamentos para o dispositivo com e sem as NPs de ZnO podem ser abordados utilizando o circuito equivalente para uma célula fotovoltaica. Com a análise das curvas J-V para o dispositivo com e sem as nanoestruturas, é possível indicar quais parâmetros do circuito equivalente para uma célula fotovoltaica serão afetados com a inserção das NPs de ZnO.

A Irradiância Espectral Absorvida pelo dispositivo (ASI) pode ser entendida como:

$$ASI = E_\lambda(\lambda) \cdot E_s(\lambda), \quad (3.11)$$

onde $E_\lambda(\lambda)$ é a irradiância espectral solar ASTM International G173 com massa de ar 1,5, e $E_s(\lambda)$ é a absorbância do dispositivo. Além disso, a eficiência de absorção do dispositivo (AE) é definida como:

$$AE = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} ASI d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} E_\lambda d\lambda}, \quad (3.12)$$

onde os limites de integração λ_{min} e λ_{max} são o intervalo de comprimento de onda de absorção para o dispositivo. Ao avaliar a contribuição das NPs de ZnO para o dispositivo, definimos o aumento da eficiência de absorção (AE_{enh}) como:

$$AE_{enh} = \frac{AE_{NP} - AE_{film}}{AE_{film}} \times 100, \quad (3.13)$$

onde AE_{film} representa a eficiência de absorção do dispositivo fotovoltaico (sem NPs), e AE_{NP} é a eficiência de absorção do dispositivo com as NPs de ZnO como camada *downconversion*.

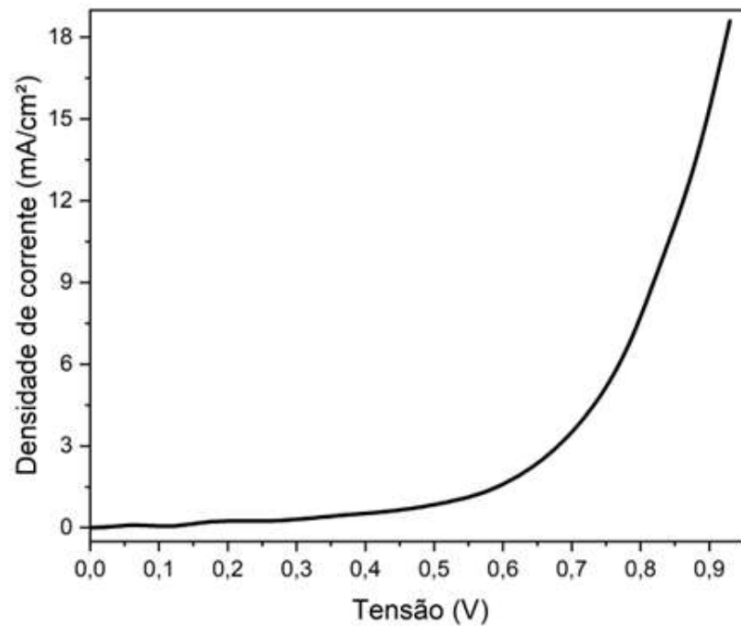
O aumento na eficiência de absorção de um dispositivo deve levar a uma melhoria na eficiência energética do dispositivo. Tal aumento deve ser observado, entre outros fatores, pelo aumento na densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}). Considerando que todos os portadores de carga foto-gerados contribuem para a fotocorrente do dispositivo, J_{sc} pode ser descrita pela Equação 3.14.

$$J_{sc} = q \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \frac{(ASI.\lambda)d\lambda}{h.c}, \quad (3.14)$$

onde q é a carga eletrônica, ASI é a irradiância espectral absorvida, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz no espaço livre.

A partir da curva característica é possível extrair a curva no escuro, tomando o valor da densidade de corrente máxima e subtraindo cada ponto de densidade de corrente do gráfico deste valor, de modo que obtêm-se a curva no escuro apresentada na Figura 23. Sabendo-se que a curva J-V pode ser considerada a curva no escuro, extraída da curva experimental do dispositivo (obtida para condições de teste padrão, nível de radiação de 1000 W/m² e temperatura do módulo de 25 °C e AM 1,5) sem NPs depositadas, mais uma fonte de corrente, é possível obter a curva do dispositivo com as NPs ZnO depositadas no topo modificando a intensidade da fonte de corrente (CARDOZO, 2023).

Figura 32 – Curva no escuro de uma célula fotovoltaica.



Fonte: CARDOZO (2023).

4 Materiais e Métodos

4.1 Síntese de Materiais

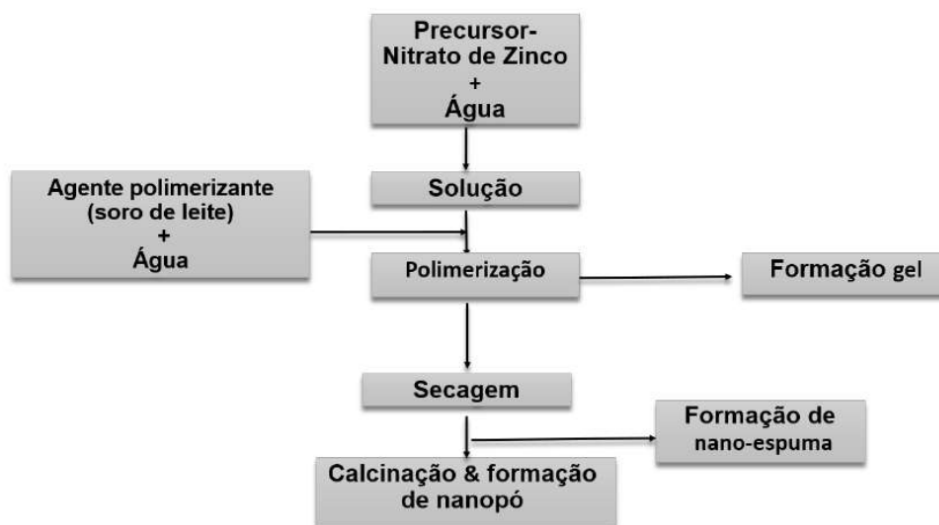
Foram adquiridas placas de vidro dopadas com Óxido de Índio-Estanho (ITO) (10 Ohm/sq), e os reagentes PEDOT:PSS CLEVIOUS1000, PCBM, Iodeto de Metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, 99%, Sigma-Aldrich), Iodeto de Chumbo(II) (PbI_2 , 99%, Sigma-Aldrich),

Foi sintetizada uma solução precursora de perovskita de acordo com métodos descritos na literatura (TORRES-MARTÍNEZ et al., 2020; CHAUDHARY; GUPTA; NEGI, 2020). Neste processo, 461 mg de Iodeto de Chumbo(II) (PbI_2 , 99%, Sigma-Aldrich) e 158 mg de Iodeto de Metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, 99%, Sigma-Aldrich), foram dissolvidos em 1 mL de Dimetilformamida (DMF), fazendo uma solução 1 mol/L, com razão molar de 1: 1 para os precursores $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ e PbI_2 . A mistura foi mantida num agitador para homogeneização à temperatura ambiente durante 12 horas.

As nanopartículas de óxido de zinco (NPs de ZnO) foram sintetizadas através do método sol-gel VERDEQUANT (PHORNANO... , 2020; STINGL et al., 2021; RODRIGUES et al., 2019), representado na Figura 33. No processo de síntese, a gelatinização foi obtida aplicando soro de leite, ou um polímero vegetal biocompatível, como agente de polimerização, resultando numa resina estável (xerogel), que foi posteriormente calcinada a uma temperatura de 200 °C para obter as nanopartículas de ZnO. Esta via de síntese elimina a necessidade de etilenoglicol fóssil e reduz significativamente as emissões de gases com efeito de estufa (GEE). O tamanho de partícula das NPs de ZnO foi determinado por microscopia eletrônica de Transmissão (STEM) utilizando um microscópio eletrônico JEM F200 (JEOL) a 200 kV, calculando a média \pm desvio padrão de um mínimo de 10 partículas através do processamento de imagens com o software ImageJ (NIH, Bethesda, MD, EUA) e medição manual (WOLFGRUBER et al., 2023).

Foram preparadas soluções de PEDOT:PSS e diluídas em 50% (V/V com água destilada, em seguida sonicada por 20 minutos e filtrada com filtro PTFE de 45 micrômetros. Uma solução do polímero PCBM foi preparada dissolvendo 20 mg do produto em 1 mL de Clorobenzeno.

Figura 33 – Fluxograma de Síntese de NPs de ZnO.



Fonte: Adaptado de CARDOZO (2023).

4.2 Construção de Dispositivos

Um substrato de Vidro/óxido de índio e estanho (ITO) (10 Ohm/sq) foi cortado numa forma quadrada com 2,5 cm x 2,5 cm. Posteriormente, no processo de modelação, a placa foi banhada em ácido clorídrico (HCl) para remover a camada de ITO de algumas zonas do substrato, cobrindo com uma tira de kapton a parte da placa onde se pretendia proteger o ITO da reação. Após este processo, a placa foi lavada com água destilada.

A placa de Vidro/ITO foi limpa por sonicação durante três etapas de 20 minutos. Na primeira fase, foi utilizado detergente misturado com água destilada, depois acetona na segunda fase e, na terceira fase, foi utilizado álcool isopropílico para limpar o substrato.

As deposições dos filmes foram realizadas pelo método de spin-coating, utilizando o spin-coater KW-4A de duas etapas mostrado na Figura 34. Sobre a camada de ITO, 500 μL de solução de PEDOT:PSS foram depositados a 1250 rpm durante 45 segundos, seguido de um processo de recozimento a 122 °C durante 15 minutos. A solução precursora de perovskita foi então aplicada à camada de PEDOT:PSS, utilizando 100 μL da solução, e revestida por centrifugação a 2000 rpm durante 17 segundos. O substrato foi submetido a um *annealing* durante 20 minutos a 110 °C. A solução de PCBM foi depositada em duas etapas via spin-coating, com velocidade de rotação de 1250 rpm por 18 segundos, seguida de 2000 rpm por 15 segundos. É de salientar que não foi efetuado qualquer passo de *annealing* pós-deposição nesta fase. Após a camada de PCBM, a camada de TiO_2 foi depositada com a aplicação de 150 μL a 5000 rpm por 30

segundos.

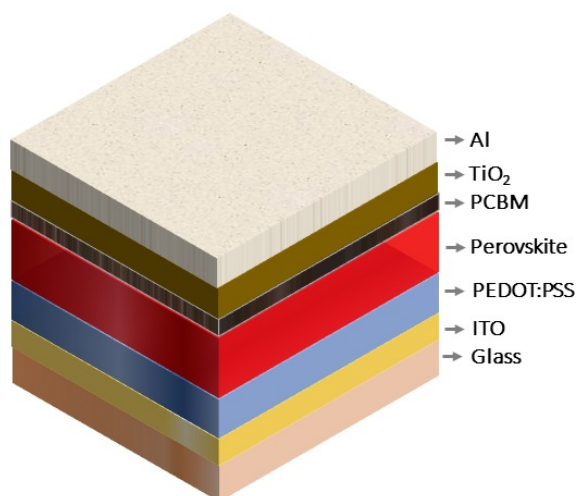
Figura 34 – Spin-coater KW-4A.



Fonte: Pertence ao autor.

O processo de vaporização do metal de alumínio foi efetuado em condições de alto vácuo ($p < 10^{-5}$ mbar = 10^{-3} Pa). O alumínio foi aquecido até ao seu ponto de ebulição em recipiente adequado. Todo o procedimento foi efetuado dentro de uma glovebox, utilizando máscaras sobre as células fotovoltaicas para depositar com precisão a camada de alumínio na célula. O dispositivo fabricado tem uma arquitetura p-i-n invertida com a seguinte estrutura: ITO /PEDOT:PSS /PVSKT /PCBM /TiO₂ /Al, como se mostra na Figura 35.

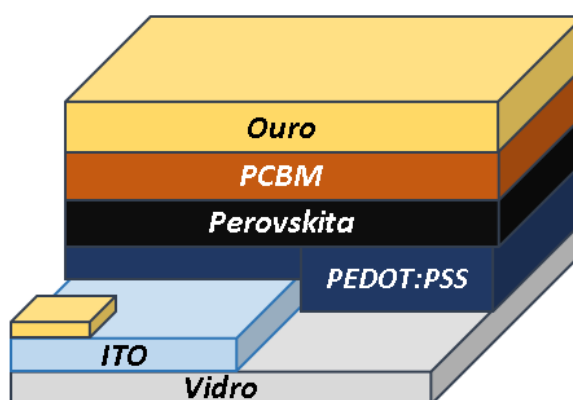
Figura 35 – Estrutura da célula ITO /PEDOT:PSS /PVSKT /PCBM /TiO₂ /Al.



Fonte: Pertence ao autor.

Foi construído um dispositivo baseado na Figura 36. Uma camada de perovskita foi utilizada como camada ativa, utilizando PEDOT:PSS e PCBM como camadas condutoras de portadores de carga. O eletrodo utilizado foi uma camada de ouro, depositado por metalização sobre a camada de PCBM e uma parte sobre o ITO, a fim de possibilitar a medição de corrente gerada pelo dispositivo.

Figura 36 – Estrutura da célula ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PCBM/Au.



Fonte: Pertence ao autor.

4.3 Deposição de Óxido de Zinco

Foi preparada uma dispersão de NPs de ZnO em etanol a uma concentração de 0,025 mg/mL. As camadas foram depositadas sobre a camada de vidro, resultando em substratos de ZnO NPs/Vidro. A deposição foi efetuada utilizando spin-coating a 2000 rpm durante 45 segundos.

Posteriormente, o dispositivo foi submetido a um processo de *annealing*, aumentando 15°C por minuto até atingir 250°C, permanecendo durante 20 minutos. Depois, as placas foram resfriadas sob mesma velocidade até atingir a temperatura ambiente. Foram preparadas dispersões de ZnO em etanol, nas concentrações 0,2, 0,1, 0,05, 0,025 e 0,01 mg/mL, a fim de comparar a influência da concentração das dispersões nos resultados de transmitância dos filmes. As dispersões foram depositadas em substrato de ITO, formando o sistema ZnO NPs/Vidro/ITO.

4.4 Difração de Raios-X

Foram realizadas análises para a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. O padrão de difração destes compostos foram comparados com o padrão obtido por (BAIKIE et al., 2013). Os padrões de difração foram medidos em um difratômetro de raios-x da Bruker, modelo D8 Advance, com fonte de cobre ($K \alpha = 1,54 \text{ \AA}$), com passo de $0,01^\circ$, tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular (2θ) de $5-50^\circ$.

4.5 Caracterização Óptica

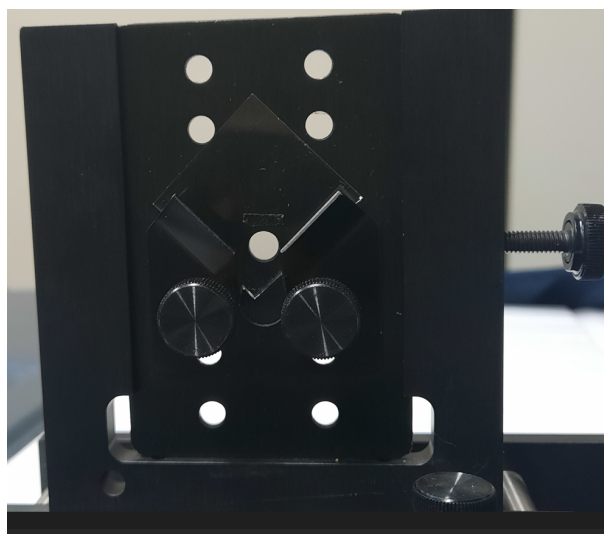
As medições de absorção foram realizadas com o espectrofotômetro Agilent Cary 60 (Figura 37). As medidas foram realizadas utilizando porta-amostra específico, evidenciado na Figura 38. Para as placas depositadas com NPs de ZnO, foram efetuadas medições de transmitância utilizando um substrato de Vidro/ITO com e sem NPs de ZnO. Nestas experiências, os dispositivos foram posicionados de forma a expor a radiação primeiro às nanopartículas de ZnO e depois ao vidro, realçando o efeito de conversão descendente proporcionado pelas nanopartículas.

Figura 37 – Espectrômetro UV-VIS Agilent Cary60.



Fonte: Pertence ao autor.

Figura 38 – Porta-amostra do Espectrofotômetro Cary 60 para filmes.



Fonte: Pertence ao autor.

As medições de excitação e emissão foram efetuadas com um espectrofluorímetro Jobin-Yvon, mostrado na Figura 39, equipado com uma lâmpada de deutério. O espectro de emissão foi obtido excitando a amostra com radiação de 330 nm e o espectro de excitação foi obtido monitorizando a emissão a 400 nm. Para amostras líquidas, as medições foram efetuadas utilizando uma cuvete de quartzo, enquanto as películas depositadas foram avaliadas utilizando um suporte de amostras sólidas.

Figura 39 – Fluorímetro Jobin-Yvon.



Fonte: Pertence ao autor.

A análise utilizando Espectroscopia de Infravermelho para a perovskita sólida foi realizada em um espectrofotômetro de IR Transformada de Fourier Shimadzu IR-Tracer 100. O espectro abrangeu a faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . As amostras foram preparadas misturando o composto a ser analisados com Brometo de Potássio (KBr) e prensados por 30 minutos para formar uma pastilha.

4.6 Caracterização elétrica de dispositivos fotovoltaicos

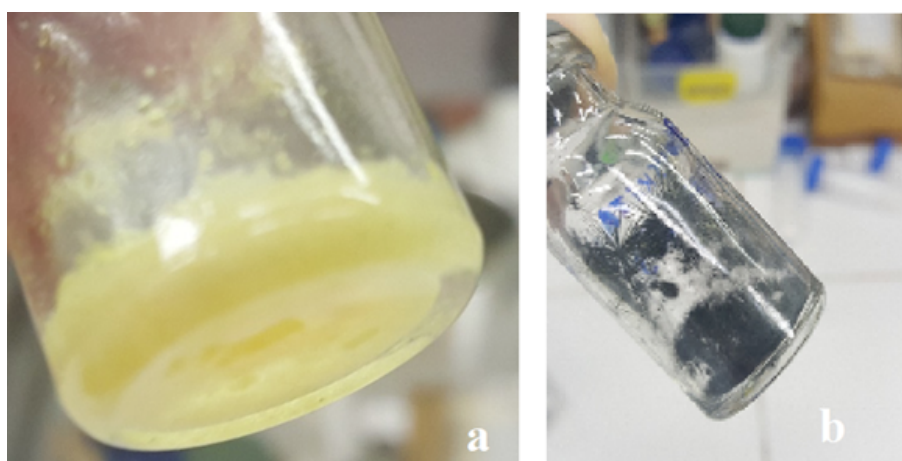
A avaliação experimental das células de perovskita foi efetuada utilizando um simulador solar Keithley 2400 SMU dentro de uma caixa de luvas. A avaliação do dispositivo foi efetuada através de curvas de densidade de corrente versus tensão, a partir das quais foram extraídos parâmetros adicionais como a tensão de circuito aberto (V_{oc}), a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), o fator de preenchimento (FF) e a eficiência (η).

5 Resultados e Discussão

5.1 Síntese de perovskita

A síntese da solução precursora de perovskita resultou em uma solução amarelada que, quando gotejada em solvente (tolueno), forma um sólido de coloração amarela. Após a remoção do solvente, e aquecimento a 100°C por 20 minutos, ocorre uma modificação na coloração para uma coloração preta, indicando a formação da fase desejada da perovskita, como pode ser observado na Figura 40.

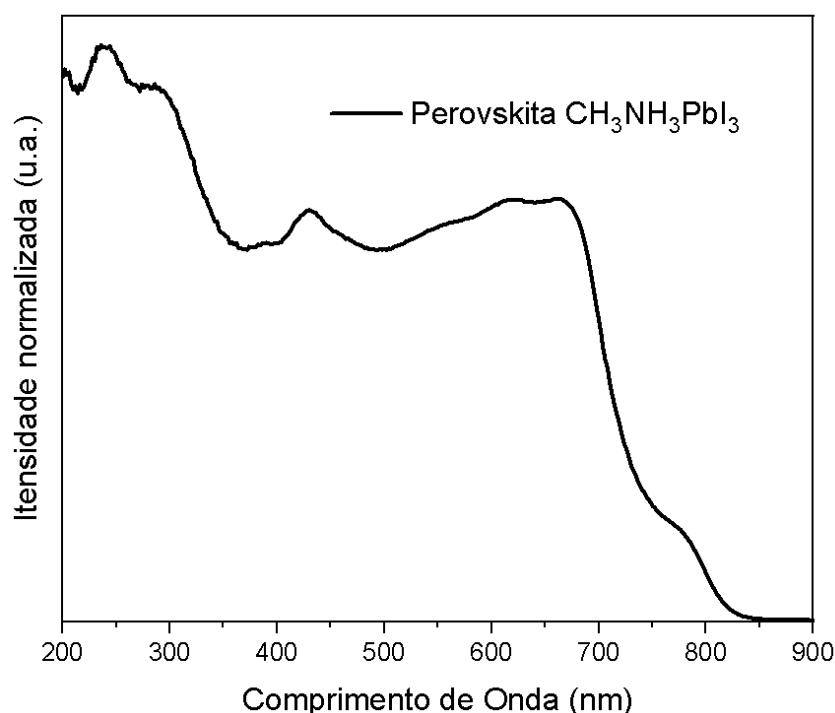
Figura 40 – Perovskita solida a) precipitada e tolúeno sem aquecimento; b) precipitada, com aquecimento a 100°C por 20 minutos



Fonte: Pertence ao autor.

Na Figura 41, pode-se observar a caracterização de espectroscopia de absorção, utilizando-se o método de espectroscopia por reflectância difusa. Para a realização de tal experimento, foram utilizados perovskita sólida e KBr (brometo de potássio) para obtenção de uma pastilha sólida que foi posteriormente colocada no porta-amostra do espectrômetro, que foi utilizado com uma esfera de integração para a obtenção do espectro de absorção para a perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) em fase sólida.

Figura 41 – Espectro de absorção caracterizado por método de reflectância difusa para perovskita em fase sólida.



Fonte: Pertence ao autor.

Na caracterização por reflectância difusa demonstrada no gráfico da Figura 41, uma vez que a amostra era sólida, não há transmitância de sinal e a absorbância mais a reflectância somadas serão igual a um. A absorbância do sistema é calculada através da Equação 5.1.

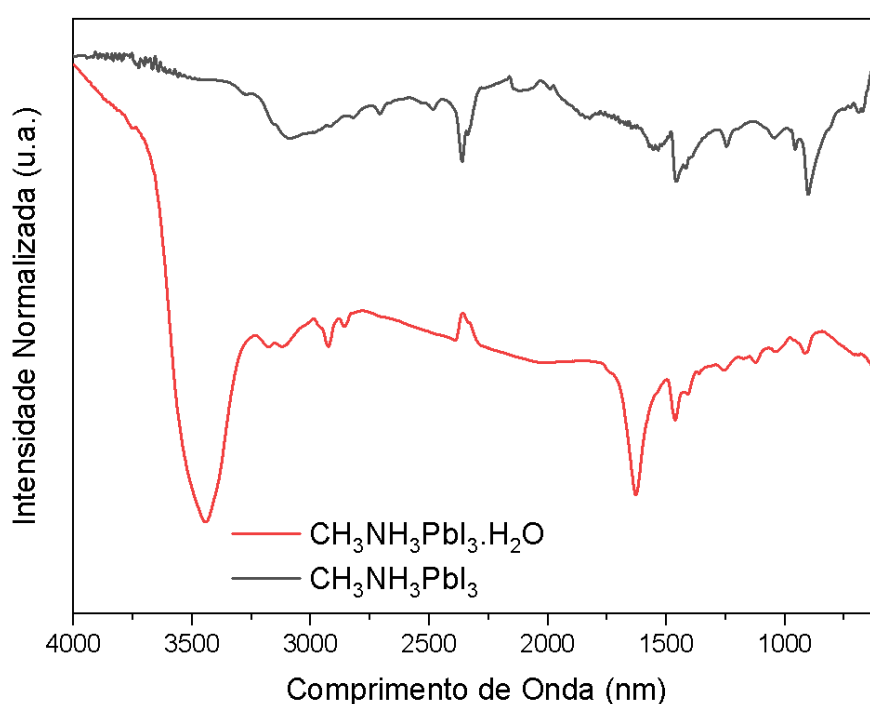
$$A = 1 - R - T \quad (5.1)$$

Desta forma a absorbância "espelha" a reflectância. Podemos notar no gráfico da Figura 41, uma elevação próxima à região de 780 nm de comprimento de onda que está associada ao *bandgap* do material, que é em torno de 1,6 eV.

Com os resultados de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foi possível identificar as bandas de absorção da perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) pura. A deformação assimétrica da ligação $\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$, é observada em 905 cm^{-1} ; deformação axial da ligação C-N em 960 cm^{-1} ; banda de CH_3 (deformação angular simétrica, e assimétrica) em 1385 e 1423 cm^{-1} , respectivamente. Em 1460 e 1575 cm^{-1} , identificam-se as bandas de deformação angular simétrica e assimétrica de NH_3^+ , respectivamente; as deformações axial simétrica e assimétrica de CH_3^+ são identificadas em 2915 e 2955 cm^{-1} . A banda de absorção em 3090 cm^{-1} pode representar a deformação axial simétrica de NH_3^+ , apesar de os valores na literatura indicarem

tal banda em 3132 cm^{-1} , aproximadamente. O mesmo vale para a banda em 3160 cm^{-1} , que pode indicar a deformação axial assimétrica do NH_3^+ . O resultado da espectroscopia aplicada a fase amarela da perovskita sólida indica, a banda larga e intensa em 3444 cm^{-1} que é atribuída a vibrações dos grupos OH^- , indicando a presença de moléculas de água na estrutura. A ausência desta banda em outras análises da mesma amostra evidencia que houve absorção de umidade pela perovskita (GLASER et al., 2015).

Figura 42 – Espectros de infravermelho de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), nas fases amarela e preta. A presença de água está evidenciada na banda intensa em torno de 3500 cm^{-1} .



Fonte: Pertence ao autor.

5.2 Construção das Células Fotovoltaicas

Quando a solução precursora de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) é depositada sobre o vidro dopado com ITO ou sobre a camada de PEDOT:PSS, forma-se uma camada uniforme de coloração preta e semitransparente, como pode ser visto na Figura 43.

Figura 43 – Solução precursora de perovskita (esquerda) e filme depositado em placa de vidro ITO (direita)

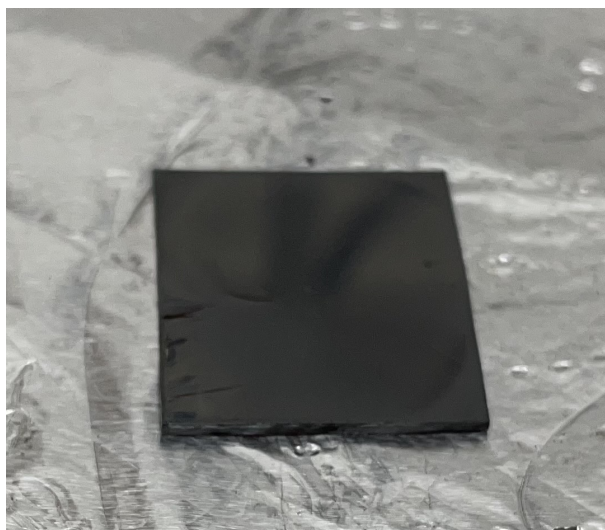


Fonte: Pertence ao autor.

A deposição por *spin coating* precisa ser feita de forma rápida para evitar a formação de grãos, prejudicando a uniformidade do filme. A deposição do filme de perovskita foi realizada na capela com exaustão, pois o material contém chumbo, que é tóxico, e além disso, precisa-se evitar a incorporação de água na estrutura cristalina da perovskita. Uma vez que os procedimentos foram realizados em temperatura e umidade ambientes, garantir a formação de um filme uniforme de perovskita é essencial para garantir a correta deposição do filme de PCBM, que será depositado sobre o filme de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, além de garantir uma boa condutividade eletrônica no material.

Foi também realizada a deposição do filme de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), gotejando-se 100 μL , de forma rápida (não mais que 3 segundos) de clorobenzeno, durante a rotação no *spin coater*. O filme de perovskita obtido com o gotejamento de clorobenzeno é mostrado na Figura 44.

Figura 44 – Filme de perovskita depositado utilizando-se clorobenzeno.

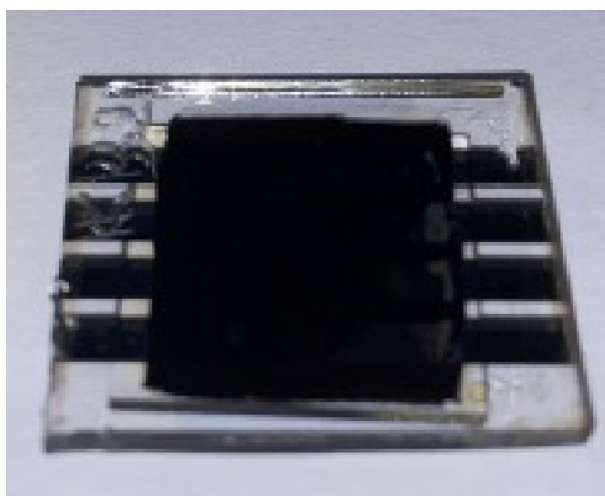


Fonte: Pertence ao autor.

Com a utilização do clorobenzeno como um anti-solvente, obteve-se um filme de coloração preta mais intensa e com melhor absorção da luz no espectro do visível, como pode-se observar na caracterização por espectroscopia UV-VIS na Figura 51.

A deposição de todas as camadas célula de perovskita de arquitetura invertida (Vidro/ ITO/ PEDOT:PSS/ PVSKT/ PCBM/ Al), resultou em uma célula fotovoltaica mostrada na Figura 45 , utilizou-se uma máscara para realizar a deposição do eletrodo superior do dispositivo com o auxílio de uma evaporadora a vácuo.

Figura 45 – Célula fotovoltaica PVSKT



Fonte: CARDOZO 2023

A célula fotovoltaica construída com a deposição de ouro como eletrodo superior por meta-

lização através de técnica de *sputtering* pode ser vista na Figura 46. O *patterning* desta célula foi realizado com ajuda de uma fita adesiva kapton. Tal fita também foi utilizada na deposição do eletrodo superior, atuando como uma máscara e recobrindo a área onde o eletrodo não seria depositado.

Figura 46 – Célula fotovoltaica ITO/PEDOT:PSS/Perovskita/PCBM/Au

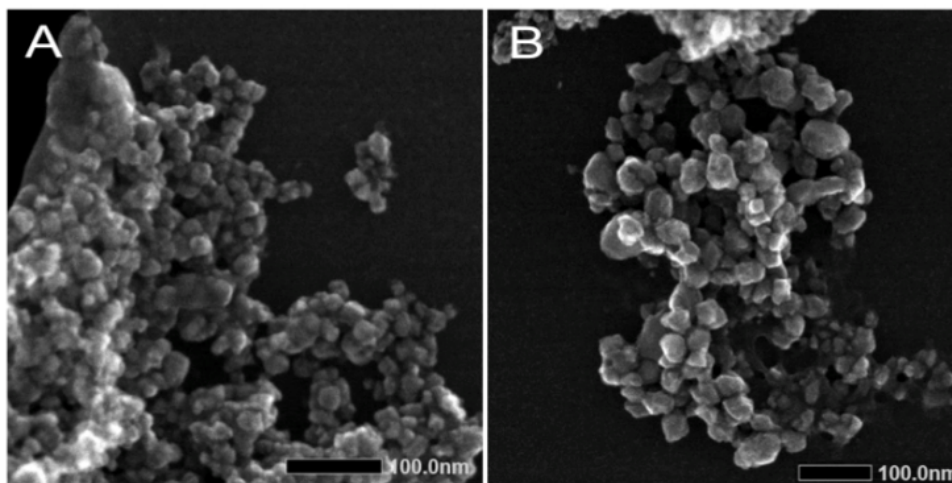


Fonte: Pertence ao autor.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostram Nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO NPs), sintetizadas pelo método VERDEQUANT, com forma esférica e tamanho médio de partícula de 45 nm, como demonstrado em (WOLFGRUBER et al., 2023). O tamanho das partículas foi determinado através do cálculo da média, considerando o desvio padrão, de no mínimo 10 partículas via processamento de imagem com o software ImageJ (NIH, Bethesda, MD, EUA) e medição manual. Observou-se que as nanopartículas de ZnO formam aglomerados em suspensão.

Figura 47 – Imagens de MEV das nanopartículas de ZnO.

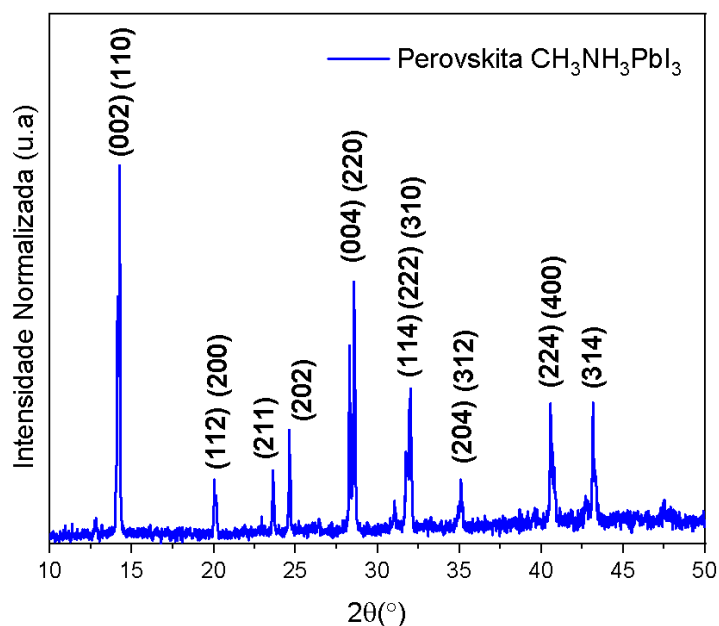


Fonte: Adaptado de WOLFGRUBER et al. (2023)

5.4 Difração de Raios-X

A Figura 48 mostra a caracterização por difração de raios X (XRD) da perovskita sintetizada. O padrão revela picos de difração semelhantes à célula unitária de simetria tetragonal, conforme explicado em (BAIKIE et al., 2013), com grupo espacial $I4/mcm$. Os planos cristalográficos podem ser indexados como: (002), (110), (112), (200), (211), (202), (004), (220), (114), (222), (310), (204), (312), (224), (400), (314), correspondente aos ângulos (2θ): $13,97^\circ$, $14,10^\circ$, $19,91^\circ$, $20,00^\circ$, $23,48^\circ$, $24,48^\circ$, $28,16^\circ$, $28,43^\circ$, $31,63^\circ$, $31,81^\circ$, $31,87^\circ$, $34,79^\circ$, $34,96^\circ$, $40,45^\circ$, $40,65^\circ$, $43,05^\circ$, resultando nestes parâmetros de rede: $a = b = 8,87 \text{ \AA}$, $c = 12,66 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

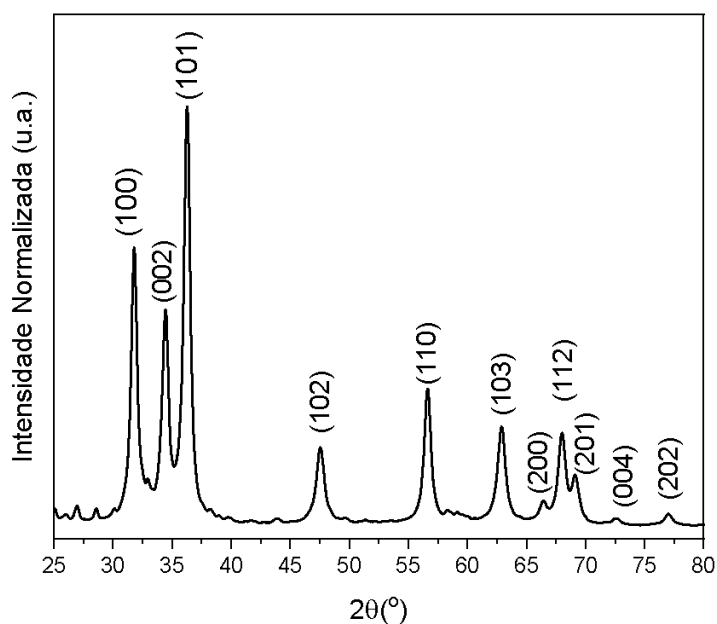
Figura 48 – Difratoograma da perovskita sintetizada.



Fonte: Pertence ao autor.

A análise da estrutura das NPs de ZnO esta representada na Figura 49. A estrutura obtida tem os planos cristalográficos correspondentes à estrutura da fase wurtzita, com os planos (100), (002) (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), correspondentes aos ângulos 31.79° , 34.42° , 36.27° , 47.53° , 56.59° , 62.81° , 66.36° , 67.92° , 69.06° , 72.49° , 76.92° , respectivamente. A célula unitária do material tem simetria hexagonal, pertencente ao grupo espacial $P63mc$, com parâmetros de rede $a = b = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 5.21 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$.

Figura 49 – Difratoograma das nanopartículas de ZnO.

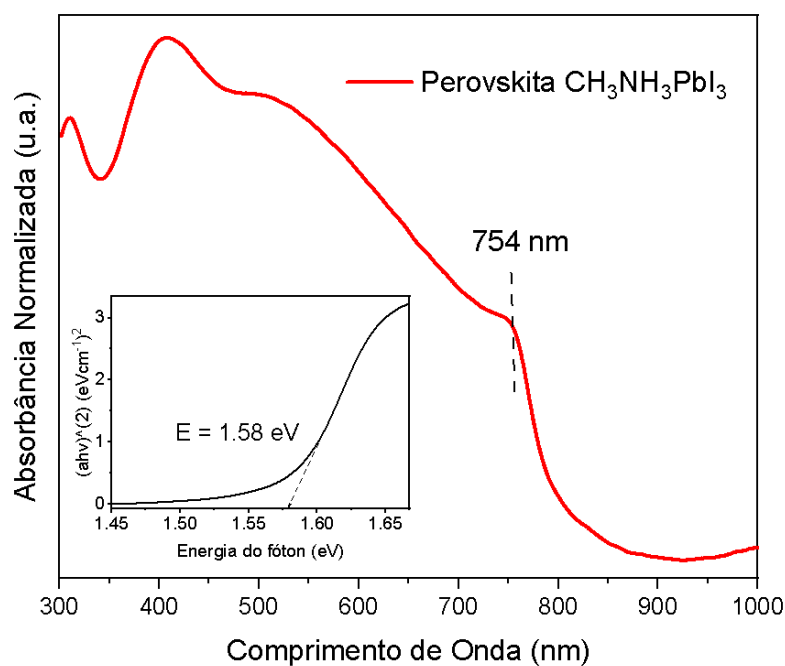


Fonte: Pertence ao autor.

5.5 Caracterização óptica

O espectro de absorção de um filme fino de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) é apresentado na Figura 50. Pode ser observado pelo gráfico da Figura 50 que a camada de perovskita consegue absorver energia de todo o espectro visível, como amplamente referido na literatura, resultando em um filme de cor negra. O comportamento é correspondente às propriedades ópticas descritas por (PAPAVASSILIOU, 1996). A parte interna da Figura 50 (*inset*) mostra o cálculo do *bandgap* do material aplicando-se o método proposto por Tauc (TAUC, 1968).

Figura 50 – Medição da absorbância por espectroscopia UV-VIS de um filme fino de perovskita. Detalhe: Plotagem de Tauc.

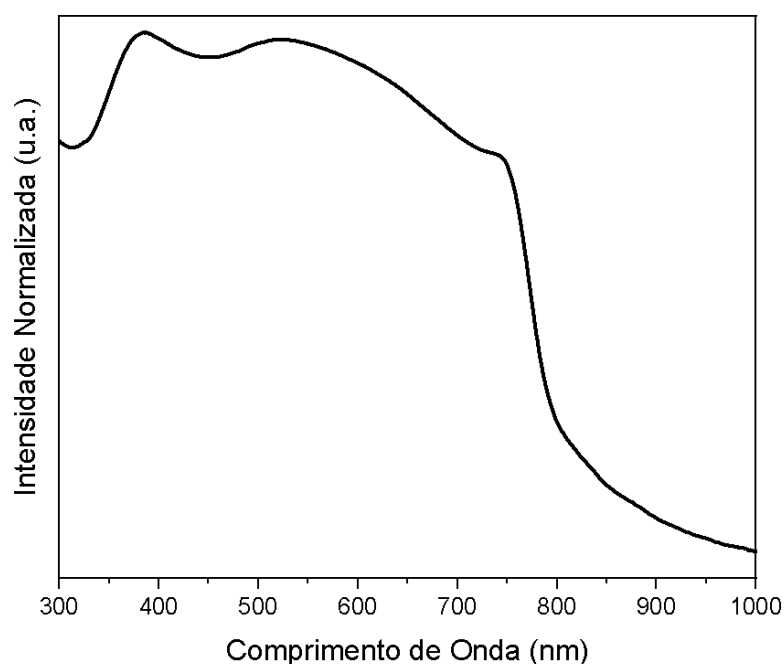


Fonte: Pertence ao autor.

É possível observar que o material apresenta *bandgap* de tipo direto, com valor de 1,58 eV. Tal resultado está de acordo com trabalhos publicados sobre este material (YANG; RAJAGOPAL; JEN, 2017).

A Figura 51 mostra a caracterização por espectroscopia UV-VIS para deposição ITO/ PE-DOT:PSS/ Perovskita, quando utilizou-se clorobenzeno como um anti-solvente, durante a deposição do filme de perovskita.

Figura 51 – Espectro de absorção de filme de PEDOT:PSS/Perovskita utilizando clorobenzeno como anti-solvente.

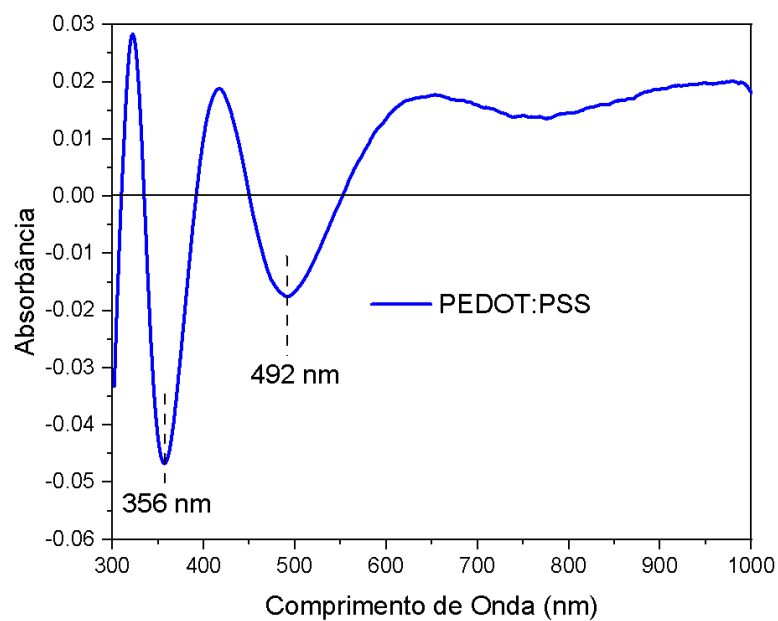


Fonte: Pertence ao autor.

Pode ser observado na Figura 51 uma melhor absorção para comprimentos de onda na região do visível para o filme de perovskita depositado com clorobenzeno como anti-solvente. Tal aumento na absorção na região do visível corrobora o aspecto mais escuro do filme, como mostrado na Figura 44.

A absorbância obtida através de espectroscopia UV-VIS do filme fino de PEDOT:PSS é mostrada na Figura 52, com valores não-normalizados de absorbância, para evidenciar os eventos em 365 e 492 nanômetros. A baixa absorção deste composto resulta em um espectro com valores muito pequenos de absorbância, comportamento devido ao baixo coeficiente de absorção do material. Além disso podemos observar que o gráfico apresenta valores negativos, que foram observados em repetidas caracterizações para o filme fino de PEDOT:PSS. Tal comportamento (parte negativa no gráfico) suscita a possibilidade de eventos de emissão de radiação pelo filme fino de PEDOT:PSS, como pode ser observado na Figura 58.

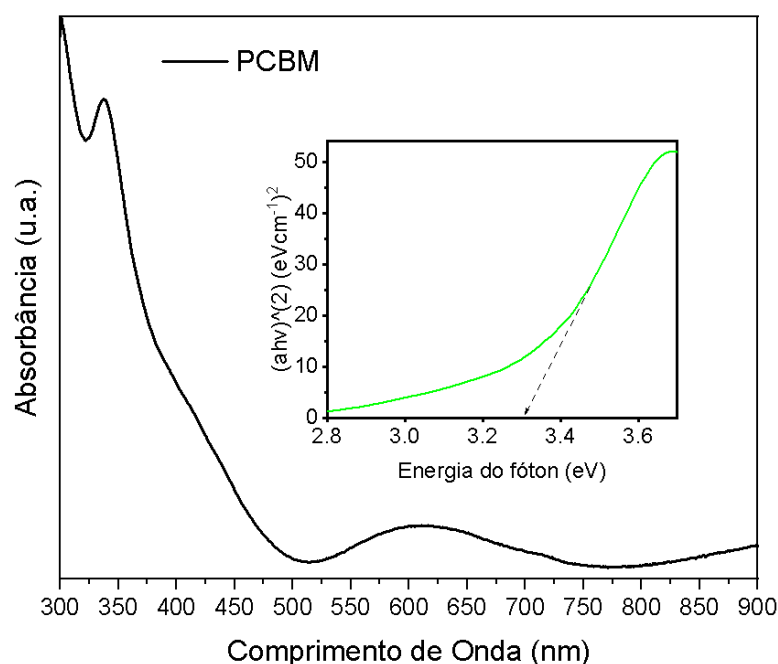
Figura 52 – Absorbância para filme fino de PEDOT:PSS.



Fonte: Pertence ao autor.

A Figura 53 mostra o espectro de absorção do filme fino de PCBM mostrando a baixa absorção do filme para comprimentos de onda no visível, e com maior absorção na região do ultravioleta. O cálculo do *bandgap* (gráfico no *inset*) deste material indica um valor de *bandgap* de 3.3 eV.

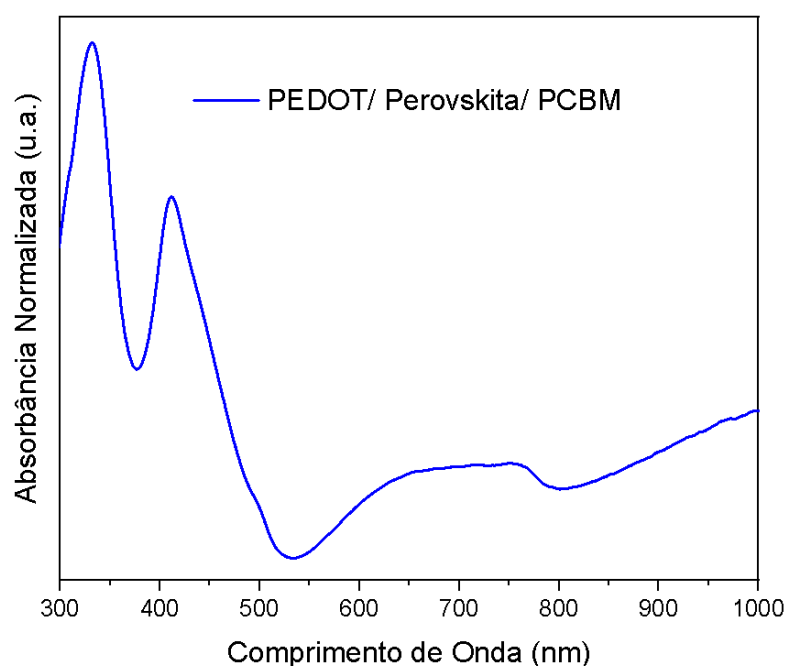
Figura 53 – Absorbância obtida por espectroscopia UV-VIS de um filme de PCBM. Detalhe: Plotagem de Tauc.



Fonte: Pertence ao autor.

O espectro de absorção obtido para a pilha PEDOT:PSS/Perovskita/PCBM demonstra um comportamento de absorção de comprimentos de onda em toda a região do visível. Observa-se o evento de absorção descrito que caracteriza o filme de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em aproximadamente 760 nm. Também é possível observar a alta absorção de energia na região do ultravioleta, provavelmente devido à camada de PCBM depositada. Uma vez que a camada de PEDOT:PSS tem coeficiente de absorção de baixa intensidade, não foi possível determinar a contribuição desta camada no espectro de absorção do dispositivo.

Figura 54 – Absorbância obtida por espectroscopia UV-VIS para a pilha PEDOT:PSS/ Perovskita/ PCBM.



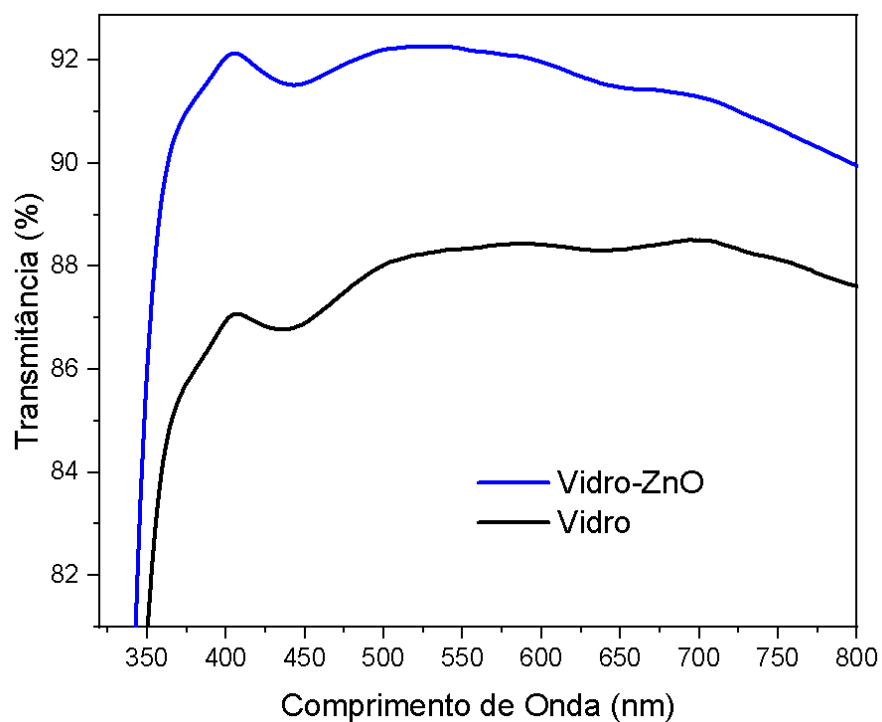
Fonte: Pertence ao autor.

Foram realizadas medições de transmitância para vidro/ITO e para ZnO NPs/vidro/ITO (Figura 55). Os resultados revelam um aumento na transmitância para ambos os dispositivos quando comparados com a amostra de vidro/ITO puro. Na região de 400 nm, há um pico de maior transmitância para ambas as amostras, indicando uma potencial emissão das NPs de ZnO e mostrando que o processo de *downconversion* está presente. Este processo aumenta a eficiência do dispositivo fotovoltaico, devido à transferência de fótons do ultravioleta para o espectro visível, promovendo maior absorção da energia da radiação solar pela camada ativa da célula fotovoltaica.

Este espectro de transmitância foi utilizado para obter uma nova curva de absorção, tendo em conta um aumento de transmitância proporcionado pelas NPs de ZnO. Como se pode ver na Figura 55, estas nanopartículas depositadas no topo de uma placa de vidro podem aumentar a transmitância da luz na região visível do espectro. Este aumento foi utilizado para calcular uma nova curva de absorbância apresentada na Figura 57.

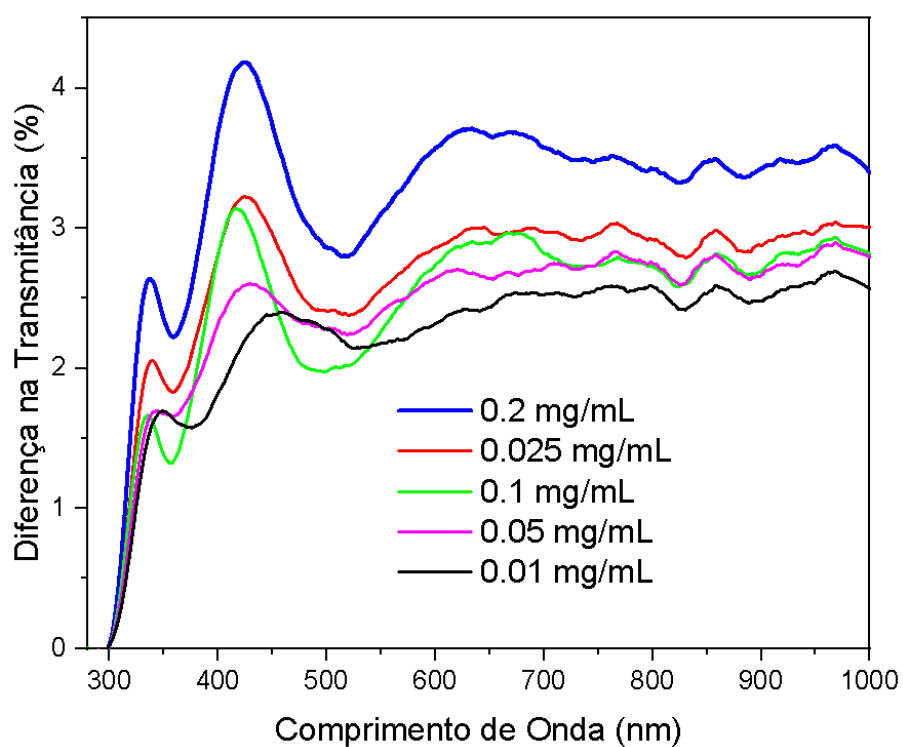
A Figura 56, mostra a diferença na transmitância entre as placas de NPs de ZnO/Vidro/ ITO e a placa de Vidro/ITO. Como se pode notar há uma diferença positiva com picos nas regiões de 400 nm e 650 nm.

Figura 55 – Transmitâncias de placa de vidro comparada com transmitância de NPs de ZnO/vidro.



Fonte: Pertence ao autor.

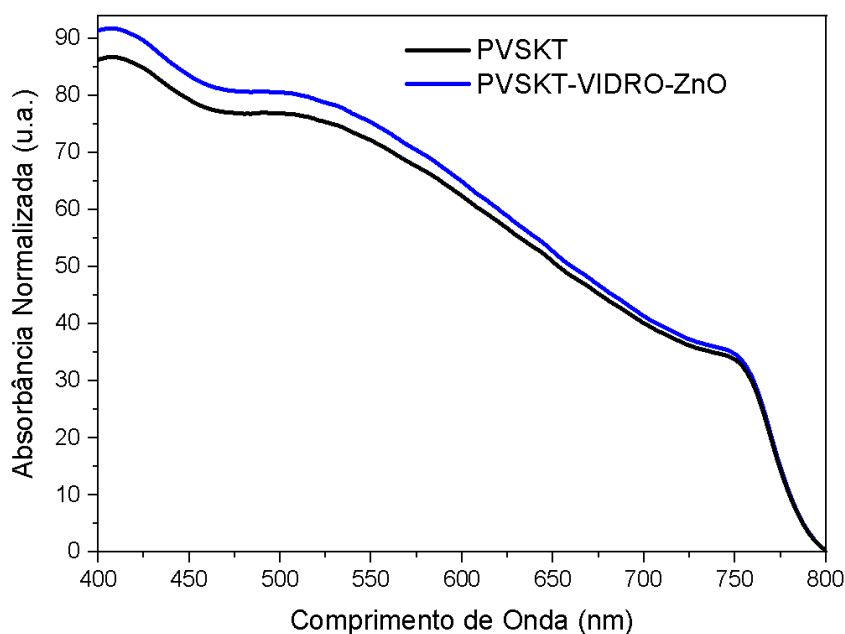
Figura 56 – Diferença na transmitância das placas depositadas com ZnO 0.2mg/mL em etanol.



Fonte: Pertence ao autor.

A Figura 57 mostra a diferença na absorbância da perovskita, considerando-se o incremento de transmitância obtido com a deposição das nanoestruturas de ZnO sobre o dispositivo.

Figura 57 – Espectros de absorbância para o dispositivo de perovskita, e dispositivo de perovskita com nanopartículas de ZnO depositadas no topo.

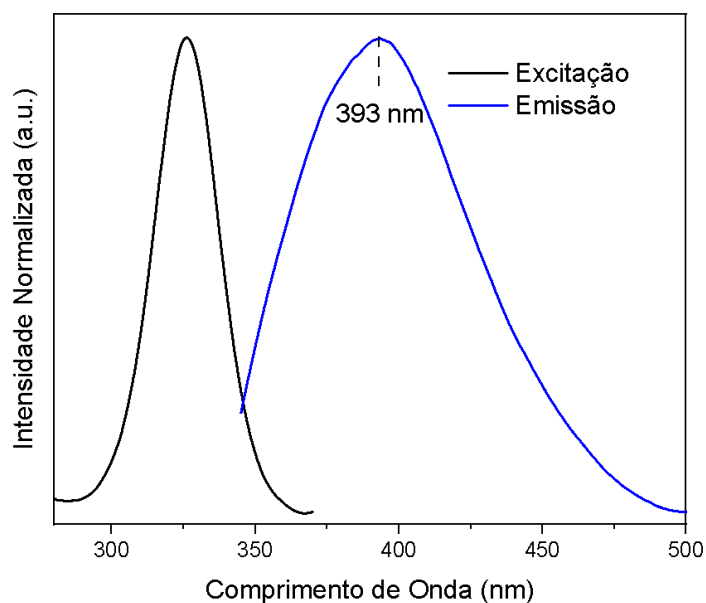


Fonte: Pertence ao autor.

5.6 Fluorescência

Os resultados de espectroscopia de fluorescência do filme de PEDOT:PSS evidenciam um máximo de emissão de energia em 393 nm. Este resultado pode ser corroborado com os resultados de (GURUDEVI; VENKATESWARI; SIVAKUMAR, 2022), no quais uma camada de PEDOT:PSS tem dois eventos de emissão em 360 e 430 nm.

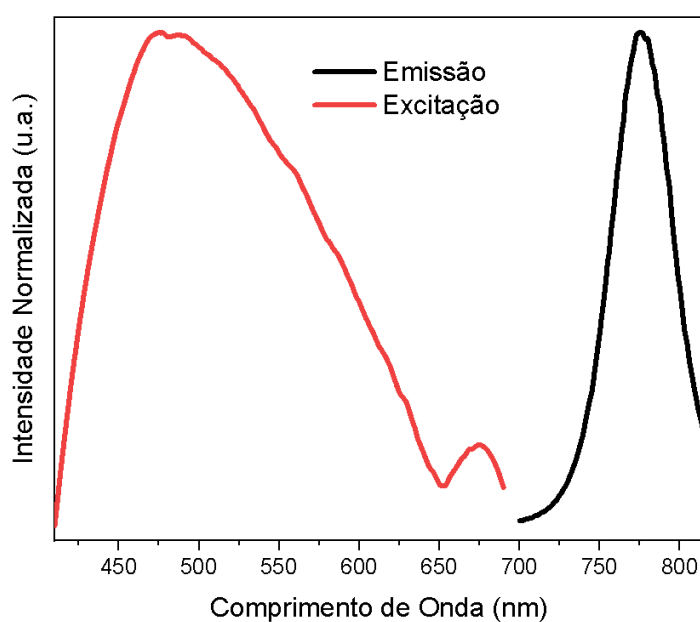
Figura 58 – Espectros de fotoluminescência de excitação e emissão de filmes de PEDOT:PSS.



Fonte: Pertence ao autor.

A Figura 59 mostra o espectro de fotoluminescência obtido para um filme fino de perovskita, demonstrando um único evento de emissão a 775 nm, com um máximo de excitação a 475 nm. O evento de emissão única é correspondente a uma transição de energia de *bandgap* próxima a 1,59 eV, corroborando o resultado obtido por espectroscopia de absorção UV-VIS.

Figura 59 – Espectros de fotoluminescência de excitação e emissão para filme fino de perovskita.

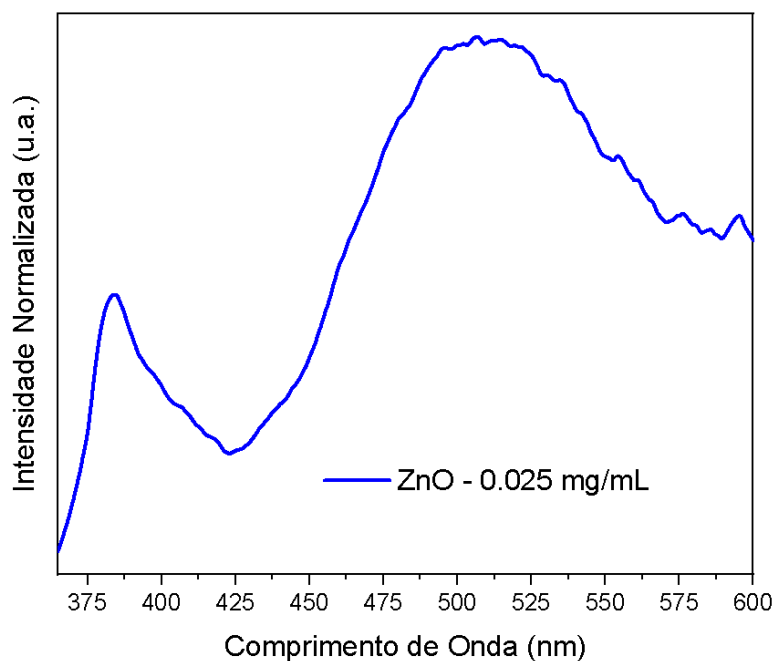


Fonte: Pertence ao autor.

A Figura 61 mostra o espectro de emissão para uma suspensão de ZnO NPs dispersas em etanol a uma concentração de 0,025 mg/mL, mostrando eventos de emissão de luz em 380 nm e uma emissão de banda larga com máximo em 510 nm. A emissão em 380 nm é atribuída a uma emissão de borda de banda próxima devido à recombinação de excitons livres (OZGUR, 2005; REYNOLDS; LOOK; JOGAI, 2001), enquanto a emissão de banda larga é uma convolução de picos que representam eventos distintos de emissão (RAJI; GOPCHANDRAN, 2017).

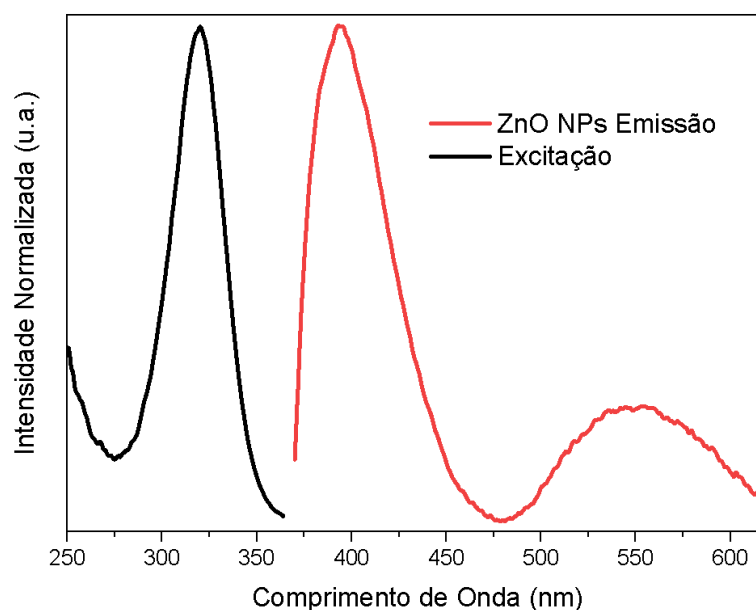
O espectro de excitação, obtido monitorando-se a emissão em 380 nm revela um máximo de excitação em 330 nm. Para os substratos ZnO/Vidro, a fotoluminescência é mostrada na Figura 61. O comportamento mostrado nos espectros de emissão é semelhante às propriedades de emissão e excitação das nanopartículas dispersas. Os eventos de emissão são observados a 400 e 550 nm, com excitação máxima em 330 nm quando a emissão em 400 nm é monitorada.

Figura 60 – Espectro de emissão para suspensão de ZnO NPs.



Fonte: Pertence ao autor.

Figura 61 – Espectros de excitação e emissão de de ZnO NPs.



Fonte: Pertence ao autor.

Na dispersão de nanopartículas (suspensão), o evento de emissão em 380 nm apresenta uma intensidade significativamente mais baixa do que a emissão em 500 nm. Por outro lado, para as medições em substratos, a emissão em 400 nm apresenta maior intensidade, como mostra a Figura 61. Este comportamento pode ser entendido como um processo de reabsorção da energia emitida pelas nanopartículas em suspensão. No experimento realizado para a dispersão, a emissão percorre um caminho óptico maior na cuvete de análise, fixado em 1 cm, em comparação com os filmes finos depositados no vidro, levando a uma reabsorção dos fótons emitidos de alta energia em 380 nm.

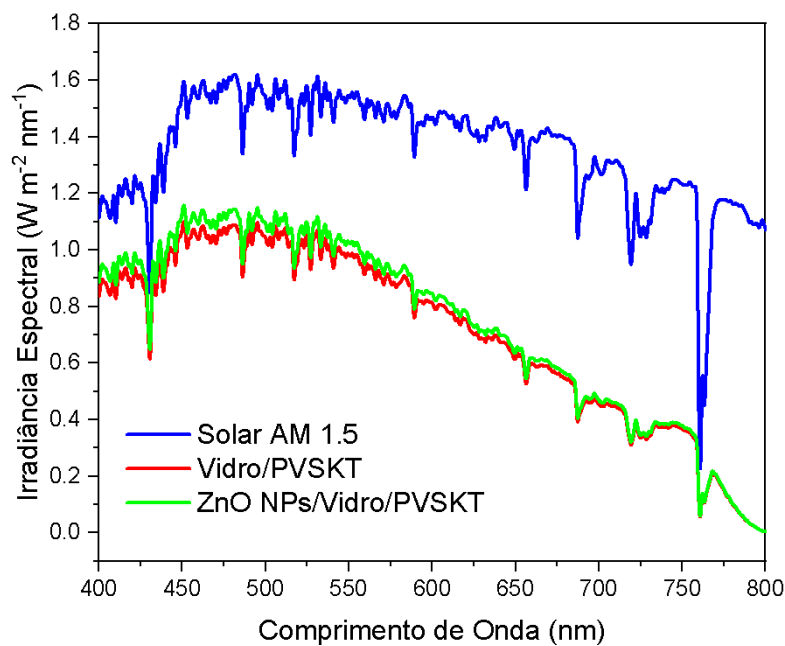
O processo de *downconversion* ocorre através da combinação da energia absorvida em comprimentos de onda mais curtos, especificamente a 330 nm, e da emissão do material em comprimentos de onda mais longos, especificamente na região do visível a 400 e 550 nm. Este processo observado para as nanopartículas de ZnO evidencia que a aplicação de NPs de ZnO pode levar a um aumento da eficiência das células fotovoltaicas devido à conversão de energia da região ultravioleta para a região visível do espectro. Este processo pode aumentar a eficiência do dispositivo através da engenharia de fótons, em que os fótons, que de outra forma seriam absorvidos pelas camadas de vidro/ITO, serão agora absorvidos na camada ativa do dispositivo, contribuindo assim para a geração de portadores de carga. Este processo pode também reduzir a ocorrência do processo de termalização, uma vez que há menos fótons com energia muito

superior à do intervalo de banda do material (HEIDARZADEH; ROSTAMI; DOLATYARI, 2020).

5.7 Caracterização Elétrica

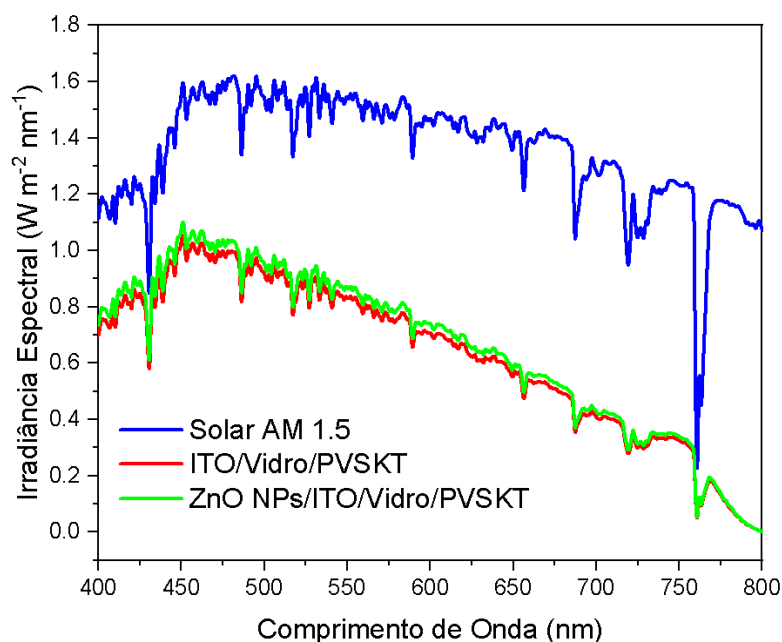
Como apresentado anteriormente, o ganho óptico obtido com a deposição das nanoestruturas de ZnO foi de 4,4% para o dispositivo construído. As Figuras 62 e 63 representam a irradiância solar AM 1.5, em azul, comparada com a absorção espectral calculada para os dispositivos com e sem as NPs de ZnO sobre sua superfície.

Figura 62 – Irradiância espectral e absorção espectral calculada para os dispositivos ZnO NPs/Vidro/PVSKT e Vidro/PVSKT, utilizando-se concentração de ZnO NPs de 0,025 mg/mL.



Fonte: Pertence ao autor.

Figura 63 – Irradiância espectral e absorção espectral calculada para os dispositivos ZnO NPs/Vidro/ITO/PVSKT e Vidro/ITO/PVSKT, utilizando-se concentração de ZnO NPs de 0,025 mg/mL.

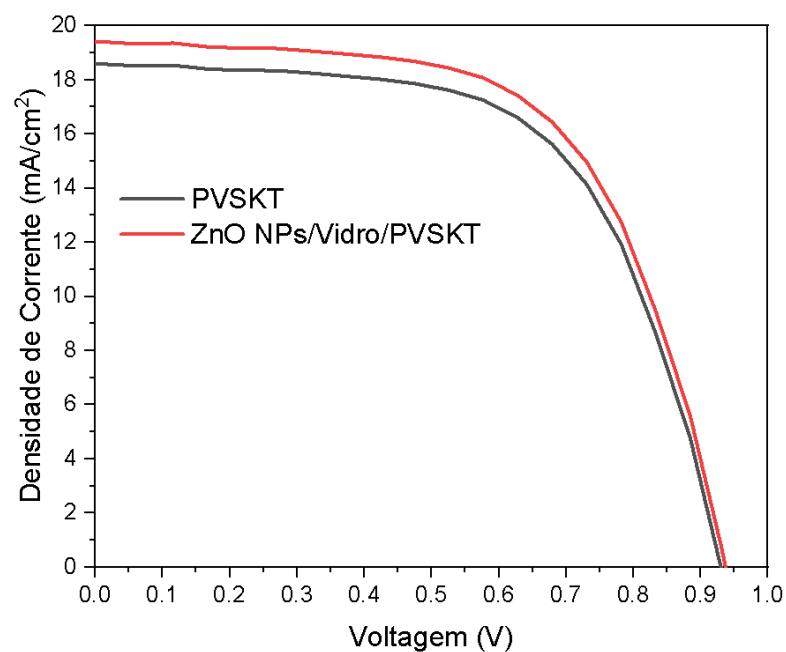


Fonte: Pertence ao autor.

Para converter um ganho óptico em um ganho elétrico do dispositivo fotovoltaico, foi utilizado o circuito elétrico equivalente para uma célula solar (CUBAS; PINDADO; MANUEL, 2014). A curva J - V de um dispositivo pode ser utilizada para obter uma curva no escuro (curva de um diodo); é possível traçar uma nova curva J - V modificando a intensidade da fonte de corrente (Figura 30), convertendo-se o ganho óptico obtido num aumento proporcional da corrente fotogerada. Esta hipótese pode ser utilizada quando o livre caminho médio dos portadores na região ativa é superior às dimensões dessa região (TRESS; TRESS, 2014).

A Figura 64 demonstra as curvas de tensão versus corrente para o dispositivo com e sem as NPs de ZnO depositadas sobre sua superfície, baseando-se no ganho óptico obtido para a deposição sobre um substrato de vidro das NPs de ZnO.

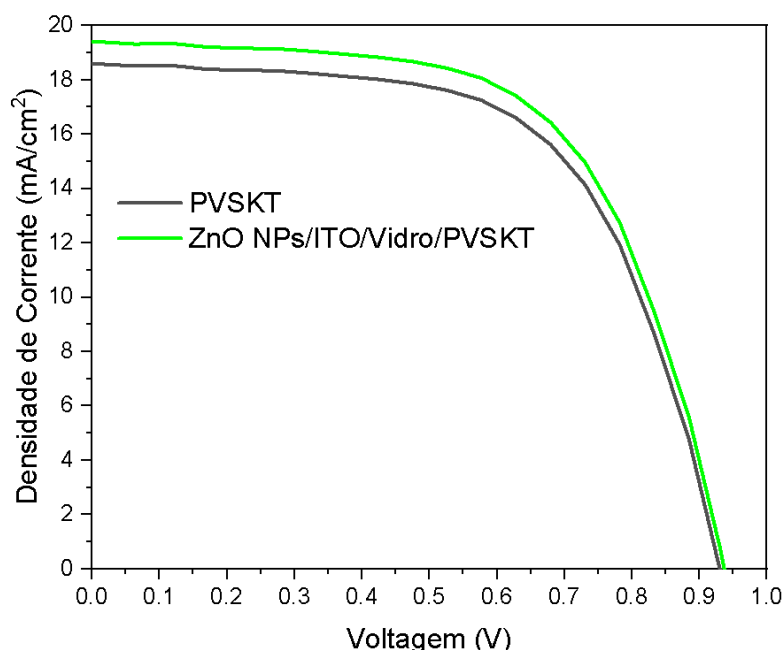
Figura 64 – Curva J - V da célula solar de perovskita com (vermelho) e sem (preto) nanopartículas de ZnO depositadas, sobre dispositivo fabricado com Vidro.



Fonte: Pertence ao autor.

A Figura 65 demonstra as curvas de tensão versus corrente para o dispositivo com e sem as NPs de ZnO depositadas sobre sua superfície, baseando-se no ganho óptico obtido para a deposição sobre um substrato de vidro/ITO das NPs de ZnO.

Figura 65 – Curva J - V da célula solar de perovskita com (verde) e sem (preto) nanopartículas de ZnO depositadas, sobre dispositivo fabricado com Vidro/ITO.



Fonte: Pertence ao autor.

A Figura 64 demonstra o resultado do modelo calculado para a célula ZnO NPs/Vidro/PVSKT, comparada com a célula PVSKT (sem as NPs de ZnO). A curva vermelha apresenta o resultado da curva estimada para um novo dispositivo de PVSKT com NPs de ZnO depositadas no topo. Com a nova curva é possível obter parâmetros como a tensão de circuito aberto, a densidade de corrente de curto circuito, o fator de preenchimento e a eficiência do dispositivo. A Figura 65 demonstra a nova curva J - V do dispositivo ZnO NPs/ITO/Vidro/PVSKT, com valores superiores de J - V e V_{oc} comparado com o dispositivo PVSKT (sem as NPs de ZnO). Para obter os valores de V_{oc} dos modelos construídos, foi realizado um ajuste linear polinomial de sexto grau, para as curvas ZnO NPs/Vidro/PVSKT e ZnO NPs/Vidro/ITO/PVSKT.

Com os ajustes, foi possível obter V_{oc} de 0,937 para as duas curvas, como pode ser observado na Tabela 1. Os valores de J_{sc} para as duas curvas mostram-se maiores que os valores de J_{sc} para o dispositivo sem as nanoestruturas (PVSKT na tabela). Tal resultado era esperado devido ao melhoramento das propriedades ópticas determinadas previamente. Utilizando células de mesma dimensão, com os parâmetros obtidos, foi possível calcular a eficiência das células. Os dois dispositivos mostraram melhor eficiência que o dispositivo sem as nanoestruturas como camada *downconversion*, sendo, desta forma, viável a aplicação do método como forma de aumentar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos de perovskita utilizando-se nanoestruturas

luminescentes de ZnO.

Tabela 1 – Parâmetros dos dispositivos extraídos das curvas de tensão versus corrente.

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{mp} (V)	J_{mp} (mA/cm ²)	A_c (cm ²)	FF (%)	η (%)
PVSKT (sem ZnO NPs)	0.93	18.6	0.679	15.62	11.687	61.3	10.6
ZnO NPs/Vidro/PVSKT	0.937	19.42	0.68	16.46	11.687	61.5	11.19
ZnO NPs/Vidro/ITO/PVSKT	0.937	19.41	0.68	16.43	11.687	61.4	11.17

Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

Tabela 2 – Resumo do desempenho fotovoltaico de dispositivos de perovskita selecionados que utilizam óxidos metálicos e materiais de *downconversion*.

Material	Função do Material	Camada ativa	η (%)	Ref.
Nanopartículas de ZnO	Camada Transportadora de Elétrons	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	7	(DEHGHAN; BEHJAT, 2019)
Nanopartículas de ZnO	Camada Transportadora de Elétrons	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	20,2	(CHEN et al., 2019)
Nanopartículas de ZnO	Espalhamento de Luz	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	13,1	(CARDOZO et al., 2024a)
Nanobastões de ZnO	Camada Transportadora de Elétrons	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	9,1	(XU et al., 2016)
YVO ₄ :Eu ³⁺ nanopartículas	Camada Transportadora de Elétrons	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	7,93	(CHANDER et al., 2014)
Sr ₂ CeO ₄ :Eu ³⁺ nanopartículas	<i>Downconversion</i>	(CsFAMA)Pb(BrI) ₃	18,95	(RAHMAN et al., 2019)
TiO ₂ :EuW ₁₀ camada mesoporosa	<i>Downconversion</i>	(5-AVA) (MA)PbI ₃	11,73	(TAO et al., 2020)
ZnGa ₂ O ₄ :Eu ³⁺ nanopartículas	<i>Downconversion</i>	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	11,90	(HOU et al., 2016)
Nanopartículas de ZnO	<i>Downconversion</i>	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	11,19	Este trabalho

O dispositivo com camada de *downconversion* de nanopartículas de ZnO apresentou uma eficiência de 11,19%. Esses valores são consistentes com os relatados na literatura (como pode ser visto na Tabela 2, particularmente para dispositivos encapsulados produzidos em atmosfera ambiente. A Tabela 2 representa um resumo do desempenho fotovoltaico de dispositivos de perovskita selecionados utilizando nanopartículas de óxidos metálicos e materiais de conversão descendente.

6 Conclusão

Neste trabalho foi possível realizar a construção de um dispositivo fotovoltaico, tendo como base diversos métodos empregados na literatura de síntese de cada um dos filmes necessários para a construção de uma célula fotovoltaica. As medidas de absorbância para o dispositivo corroboram as propriedades ópticas de cada um dos filmes preparados. A deposição de nanopartículas de óxido de zinco com tamanho médio de 45 nm, obtidas através de síntese “verde”, apresentou resultados promissores para aplicações em células fotovoltaicas, devido às propriedades de absorção e emissão de energia, e ao processo de *downconversion* promovido por estas nanoestruturas. A caracterização por espectroscopia de fotoluminescência demonstrou o mecanismo de *downconversion* promovido pelas NPs de ZnO depositadas sobre substrato de vidro com absorção no ultravioleta e emissão na região do visível, semelhante aos resultados obtidos para as nanopartículas dispersas em etanol.

O filme fino de perovskita demonstrou o evento característico de fotoluminescência em 775 nm, e energia de *bandgap* de 1,58 eV. Os resultados obtidos por fotoluminescência das NPs de ZnO e de transmitância das NPs de ZnO/vidro foram utilizados para determinar o aumento da eficiência de um dispositivo fotovoltaico de perovskita, de arquitetura invertida, fabricado. Com auxílio de modelamento elétrico, foram obtidas novas curvas elétricas, considerando-se o ganho de absorção de luz na região do visível, promovido pelo efeito de *downconversion*, desta forma foi possível simular o ganho de eficiência de conversão fotovoltaica, com a deposição de nanopartículas de ZnO sobre o dispositivo. Com o resultado obtido para um novo dispositivo de perovskita, com as nanoestruturas de ZnO depositadas sobre o dispositivo, demonstrou um aumento de 5,5% na eficiência de conversão fotovoltaica, em comparação ao dispositivo sem a utilização das NPs.

7 Atividades Futuras

- As atividades previstas após a conclusão deste trabalho consistem em aperfeiçoar o processo para construção da célula fotovoltaica de perovskita e também de outros materiais como P3HT:PCBM, utilizando o método de serigrafia para realizar a deposição do eletrodo superior. Com o auxílio de uma máscara construída, será possível determinar a área ativa da célula e realizar a deposição de maneira a permitir boa eficiência aos dispositivos fabricados;
- A influência da deposição dos filmes de NPs de ZnO no topo das células serão melhor elucidadas e aprimoradas, a fim de obter melhor entendimento do processo e melhora da eficiência dos dispositivos construídos utilizando este método;
- Serão utilizados diferentes materiais luminescentes para obter o efeito de downconversion. Os novos dispositivos construídos serão comparados com o resultado deste trabalho, avaliando a influência de diferentes propriedades de emissão de luz com o ganho óptico obtido;
- Pretende-se estender a fabricação dos dispositivos de células para módulos, compostos por muitas células em série e em paralelo de forma a possibilitar a utilização dos dispositivos em aplicações práticas de média potência e laboratoriais, tal como utilizar a energia elétrica gerada para a produção de combustíveis como hidrogênio verde, por exemplo;
- Promover a colaboração com universidades e institutos de pesquisa para aprimorar o processo de construção de dispositivos fotovoltaicos de terceira geração, bem como desenvolver novos materiais a serem utilizados em tais dispositivos de forma a melhorar a eficiência energética e o tempo de vida dos dispositivos.

Referências

- AGARWAL, H.; KUMAR, S. V.; RAJESHKUMAR, S. A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – an eco-friendly approach. **Resource-Efficient Technologies**, National Research Tomsk Polytechnic University, v. 3, n. 4, p. 406–413, dez. 2017. ISSN 2405-6537. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.reffit.2017.03.002>>.
- ANDERSON, W.; CHAI, Y. Becquerel effect solar cell. **Energy Conversion**, Elsevier, v. 15, n. 3-4, p. 85–94, 1976.
- ARRHENIUS, S. Xxi. on the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, Taylor & Francis, v. 41, n. 251, p. 237–276, 1896.
- ARVIZO, R. R.; BHATTACHARYYA, S.; KUDGUS, R. A.; GIRI, K.; BHATTACHARYA, R.; MUKHERJEE, P. Intrinsic therapeutic applications of noble metal nanoparticles: past, present and future. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 41, n. 7, p. 2943, 2012. ISSN 1460-4744. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c2cs15355f>>.
- ASSIS, D.; CARDOZO, O.; JR, R. M.; JR, S. A.; MELO, C. P. de; JUSTINO, R.; STINGL, A.; FARIAS, P. M. Enhanced physical, electrical, and structural properties of chitosan thin films doped with ag@ zno nanoparticles for energy storage applications. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 329, p. 130003, 2025.
- BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 2, n. 6, p. 1821–1871, 2021. ISSN 2633-5409. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/d0ma00807a>>.
- BAIKIE, T.; FANG, Y.; KADRO, J. M.; SCHREYER, M.; WEI, F.; MHAISALKAR, S. G.; GRAETZEL, M.; WHITE, T. J. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 18, p. 5628–5641, 2013. ISSN 20507496.
- BECQUEREL, M. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. **Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences**, v. 9, p. 561–567, 1839.
- BRASIL. **Brasil bate recorde de expansão da energia solar em 2023**. 2022. <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/brasil-bate-recorde-de-expansao-da-energia-solar-em-2023>>. [Acesso em: 01 maio 2024].
- CARDOZO, O.; FAROOQ, S.; FARIAS, P. M.; FRAIDENRAICH, N.; STINGL, A.; ARAUJO, R. E. d. Zinc oxide nanodiffusers to enhance p3ht: pcbm organic solar cells performance. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 33, n. 6, p. 3225–3236, 2022.
- CARDOZO, O.; FAROOQ, S.; KIYMAZ, A.; FARIAS, P.; FRAIDENRAICH, N.; STINGL, A.; MAIA-JUNIOR, R.; ALVES-JÚNIOR, S.; ARAUJO, R. E. de. Diffusion-enhanced efficiency of perovskite solar cells. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 35, n. 12, p. 1–12, 2024.

CARDOZO, O.; MAIA-JUNIOR, R.; DIAS, D.; FAROOQ, S.; STINGL, A.; FARIAS, P. M.; SÁ, G.; ALVES-JUNIOR, S. Increasing efficiency in perovskite solar cells through energy downconversion using nanoparticles. **Optical Materials**, Elsevier, v. 156, p. 115915, 2024.

CARDOZO, O. D. de F. **AVALIAÇÃO DO USO DE NANODIFUSORES DE ÓXIDO DE ZINCO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE TERCEIRA GERAÇÃO**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2023.

CHANDER, N.; KHAN, A.; CHANDRASEKHAR, P.; THOUTI, E.; SWAMI, S. K.; DUTTA, V.; KOMARALA, V. K. Reduced ultraviolet light induced degradation and enhanced light harvesting using Yb^{3+} : Eu^{3+} down-shifting nano-phosphor layer in organometal halide perovskite solar cells. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 105, n. 3, 2014.

CHAPEL, A.; DKHIL, S. B.; THERIAS, S.; GARDETTE, J.-L.; HANNANI, D.; POIZE, G.; GACEUR, M.; SHAH, S. M.; WONG-WAH-CHUNG, P.; VIDELLOT-ACKERMANN, C.; MARGEAT, O.; RIVATON, A.; ACKERMANN, J. Effect of zno nanoparticles on the photochemical and electronic stability of p3ht used in polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier BV, v. 155, p. 79–87, out. 2016. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.052>>.

CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. **Solar energy converting apparatus (US2780765A)**. 1954.

CHAUDHARY, S.; GUPTA, S. K.; NEGI, C. M. S. Enhanced performance of perovskite photodetectors fabricated by two-step spin coating approach. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Elsevier, v. 109, p. 104916, 2020.

CHEN, Q.; MARCO, N. D.; YANG, Y. M.; SONG, T.-B.; CHEN, C.-C.; ZHAO, H.; HONG, Z.; ZHOU, H.; YANG, Y. Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. **Nano Today**, Elsevier BV, v. 10, n. 3, p. 355–396, jun. 2015. ISSN 1748-0132. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>>.

CHEN, X.; QI, L.; MA, M.; JING, Q.; LI, G.; WANG, W.; LIU, R. Theoretical investigations of the electronic and optical properties of wurtzite and metastable rock-salt zno. **Solid State Communications**, Elsevier BV, v. 145, n. 5–6, p. 267–270, fev. 2008. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.11.016>>.

CHEN, Y.; HU, Y.; MENG, Q.; YAN, H.; SHUAI, W.; ZHANG, Z. Natively textured surface of ga-doped zno films electron transporting layer for perovskite solar cells: further performance analysis from device simulation. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 30, p. 4726–4736, 2019.

CICILIATI, M. A.; SILVA, M. F.; FERNANDES, D. M.; MELO, M. A. de; HECHENLEITNER, A. A. W.; PINEDA, E. A. Fe-doped zno nanoparticles: Synthesis by a modified sol–gel method and characterization. **Materials Letters**, Elsevier BV, v. 159, p. 84–86, nov. 2015. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.023>>.

COOK, S.; OHKITA, H.; KIM, Y.; BENSON-SMITH, J. J.; BRADLEY, D. D.; DURRANT, J. R. A photophysical study of pcbm thin films. **Chemical Physics Letters**, Elsevier BV, v. 445, n. 4–6, p. 276–280, set. 2007. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2007.08.005>>.

CUBAS, J.; PINDADO, S.; MANUEL, C. D. Explicit expressions for solar panel equivalent circuit parameters based on analytical formulation and the lambert w-function. **Energies**, MDPI, v. 7, n. 7, p. 4098–4115, 2014.

DEHGHAN, M.; BEHJAT, A. Deposition of zinc oxide as an electron transport layer in planar perovskite solar cells by spray and silar methods comparable with spin coating. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 36, p. 20917–20924, 2019.

DROZDOV, A.; ANDREEV, M.; KOZLOV, M.; PETUKHOV, D.; KLIMONSKY, S.; PETTINARI, C. Lycurgus cup: the nature of dichroism in a replica glass having similar composition. **Journal of Cultural Heritage**, Elsevier BV, v. 51, p. 71–78, set. 2021. ISSN 1296-2074. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2021.07.002>>.

EDP. **Energia solar no Brasil: histórico, cenário atual e previsões**. 2022. <<https://solucoes.edp.com.br/blog/energia-solar-no-brasil/>>. [Acesso em: 01 maio 2024].

EKWURZEL, B.; BONEHAM, J.; DALTON, M. W.; HEEDE, R.; MERA, R. J.; ALLEN, M. R.; FRUMHOFF, P. C. The rise in global atmospheric co₂, surface temperature, and sea level from emissions traced to major carbon producers. **Climatic Change**, Springer, v. 144, n. 4, p. 579–590, 2017.

ENERGY, G. R. **Concentrating Photovoltaics (CPV)**. 2016. <https://www.greenrhinoenergy.com/solar/technologies/pv_concentration.php>. [Acesso em: 12 maio 2024].

ENPA. **Efficiency record for flexible CdTe solar cell due to novel polyimide film**. 2011. <<https://phys.org/news/2011-06-efficiency-flexible-cdte-solar-cell.html>>. [Acesso em: 12 maio 2024].

ETGAR, L.; GAO, P.; XUE, Z.; PENG, Q.; CHANDIRAN, A. K.; LIU, B.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Mesoscopic ch₃nh₃pb₃i₃/tio₂heterojunction solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 134, n. 42, p. 17396–17399, out. 2012. ISSN 1520-5126. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja307789s>>.

GLASER, T.; MÜLLER, C.; SENDNER, M.; KREKELER, C.; SEMONIN, O. E.; HULL, T. D.; YAFFE, O.; OWEN, J. S.; KOWALSKY, W.; PUCCI, A.; LOVRINČIĆ, R. Infrared spectroscopic study of vibrational modes in methylammonium lead halide perovskites. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 15, p. 2913–2918, jul. 2015. ISSN 1948-7185. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01309>>.

GOLDSCHMIDT, V. M. Die gesetze der krystallochemie. **Naturwissenschaften**, Springer, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926.

GREEN, M. A. Solar cells: operating principles, technology, and system applications. **Englewood Cliffs**, 1982.

GREENMATCH. **7 Different Types of Solar Panels Explained**. 2018. <<https://www.greenmatch.co.uk/blog/2015/09/types-of-solar-panels>>. [Acesso em: 10 maio 2024].

GRUNDMANN, M. **The physics of semiconductors**. 3. ed. Basel, Switzerland: Springer International Publishing, 2016. (Graduate Texts in Physics).

GURUDEVI, P.; VENKATESWARI, P.; SIVAKUMAR, T. Design and fabrication of moo_3 nanoparticles incorporated pedot: Pss hybrid thin films for ito-free organic solar cells. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 33, n. 14, p. 11342–11353, 2022.

HALEEM, A.; JAVAID, M.; SINGH, R. P.; RAB, S.; SUMAN, R. Applications of nanotechnology in medical field: a brief review. **Global Health Journal**, Elsevier BV, v. 7, n. 2, p. 70–77, jun. 2023. ISSN 2414-6447. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.glohj.2023.02.008>>.

HEIDARZADEH, H.; ROSTAMI, A.; DOLATYARI, M. Management of losses (thermalization-transmission) in the si-qds inside 3c–sic to design an ultra-high-efficiency solar cell. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Elsevier, v. 109, p. 104936, 2020.

HOU, X.; XUAN, T.; SUN, H.; CHEN, X.; LI, H.; PAN, L. High-performance perovskite solar cells by incorporating a $\text{zn}_{0.4}\text{ga}_{0.6}\text{o}_4$: Eu^{3+} nanophosphor in the mesoporous tio_2 layer. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 149, p. 121–127, 2016.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry**. 2. ed. Philadelphia, PA: Prentice Hall, 2004.

IMLER, G. H.; LI, X.; XU, B.; DOBEREINER, G. E.; DAI, H.-L.; RAO, Y.; WAYLAND, B. B. Solid state transformation of the crystalline monohydrate $(\text{ch}_3\text{nh}_3)\text{pbi}_3(\text{h}_2\text{o})$ to the $(\text{ch}_3\text{nh}_3)\text{pbi}_3$ perovskite. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 51, n. 56, p. 11290–11292, 2015. ISSN 1364-548X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c5cc03741g>>.

JEEVANANDAM, J.; BARHOUM, A.; CHAN, Y. S.; DUFRESNE, A.; DANQUAH, M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, Beilstein Institut, v. 9, p. 1050–1074, abr. 2018. ISSN 2190-4286. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.9.98>>.

JOHNSSON, M.; LEMMENS, P. **Crystallography and Chemistry of Perovskites**. 2005.

JOUDEH, N.; LINKE, D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. **Journal of Nanobiotechnology**, Springer Science and Business Media LLC, v. 20, n. 1, jun. 2022. ISSN 1477-3155. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>>.

KAY, H. F.; BAILEY, P. C. Structure and properties of catio_3 . **Acta Crystallographica**, International Union of Crystallography (IUCr), v. 10, n. 3, p. 219–226, mar. 1957. ISSN 0365-110X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X57000675>>.

KHATOON, S.; YADAV, S. K.; CHAKRAVORTY, V.; SINGH, J.; SINGH, R. B.; HASNAIN, M. S.; HASNAIN, S. M. Perovskite solar cell's efficiency, stability and scalability: A review. **Materials Science for Energy Technologies**, Elsevier BV, v. 6, p. 437–459, 2023. ISSN 2589-2991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mset.2023.04.007>>.

KIM, J. Y.; LEE, J.-W.; JUNG, H. S.; SHIN, H.; PARK, N.-G. High-efficiency perovskite solar cells. **Chemical Reviews**, American Chemical Society (ACS), v. 120, n. 15, p. 7867–7918, jul. 2020. ISSN 1520-6890. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00107>>.

KIM, Y.; COOK, S.; TULADHAR, S. M.; CHOULIS, S. A.; NELSON, J.; DURRANT, J. R.; BRADLEY, D. D.; GILES, M.; MCCULLOCH, I.; HA, C.-S. et al. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells. **nature materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 3, p. 197–203, 2006.

KOHAN, A. F.; CEDER, G.; MORGAN, D.; WALLE, C. G. Van de. First-principles study of native point defects in zno. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 61, n. 22, p. 15019–15027, jun. 2000. ISSN 1095-3795. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.15019>>.

KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the american chemical society**, ACS Publications, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009.

KRISHNA, B. G.; GHOSH, D. S.; TIWARI, S. Hole and electron transport materials: A review on recent progress in organic charge transport materials for efficient, stable, and scalable perovskite solar cells. **Chemistry of Inorganic Materials**, Elsevier BV, v. 1, p. 100026, dez. 2023. ISSN 2949-7469. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cinorg.2023.100026>>.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3. ed. New York, NY: Springer, 2006.

LIU, H.; LAZZARONI, P.; VALENTIN, C. D. Nature of excitons in bidimensional wse2 by hybrid density functional theory calculations. **Nanomaterials**, MDPI AG, v. 8, n. 7, p. 481, jun. 2018. ISSN 2079-4991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/nano8070481>>.

LIU, M.; KITAI, A.; MASCHER, P. Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 54, n. 1, p. 35–42, ago. 1992. ISSN 0022-2313. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(92\)90047-D](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(92)90047-D)>.

LIU, X.; ZHANG, J.; WANG, B.; TONG, G.; YANG, J.; SHI, Y.; CHEN, Z.; ONO, L. K.; JIANG, Y.; QI, Y. Perovskite solar modules with high efficiency exceeding 20Joule, Elsevier BV, v. 9, n. 9, p. 102056, set. 2025. ISSN 2542-4351. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.joule.2025.102056>>.

LIU, Y.-X.; SUMMERS, M. A.; SCULLY, S. R.; MCGEHEE, M. D. Resonance energy transfer from organic chromophores to fullerene molecules. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 99, n. 9, 2006.

LUO, D.; SU, R.; ZHANG, W.; GONG, Q.; ZHU, R. Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 1, p. 44–60, 2020.

LUO, Q. Applications in photovoltaics. In: **Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 109–140.

MAKENALI, M.; KAZEMINEZHAD, I.; ROGHABADI, F. A.; AHMADI, V. Efficiency improvement of perovskite solar cells by charge transport balancing using length tunable zno nanorods and optimized perovskite morphology. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 230, p. 111206, 2021.

- MEGAW, H. D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. **Proceedings of the Physical Society**, IOP Publishing, v. 58, n. 2, p. 133–152, mar. 1946. ISSN 0959-5309. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0959-5309/58/2/301>>.
- MELIANAS, A.; ETZOLD, F.; SAVENIJE, T. J.; LAQUAI, F.; INGANÄS, O.; KEMERINK, M. Photo-generated carriers lose energy during extraction from polymer-fullerene solar cells. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 1, p. 8778, 2015.
- MERTENS, K. **Photovoltaics**. 2. ed. Nashville, TN: John Wiley & Sons, 2018.
- MISCHGOFSKY, F. Face stability and growth rate variations of the layer perovskite (c3h7nh3)2cucl4. **Journal of Crystal Growth**, Elsevier BV, v. 44, n. 2, p. 223–234, set. 1978. ISSN 0022-0248. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(78\)90196-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(78)90196-3)>.
- MOUSAVI, S. A.; JANJANI, H. Antibiotics adsorption from aqueous solutions using carbon nanotubes: a systematic review. **Toxin Reviews**, Informa UK Limited, v. 39, n. 2, p. 87–98, jul. 2018. ISSN 1556-9551. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/15569543.2018.1483405>>.
- NAYFE, M. **Luminescent silicon nanoparticle-polymer composites, composite wavelength converter and white led**. 2013. United States Patent No: US 2009/0308441 A1.
- NEUPANE, G. R.; KAPHLE, A.; HARI, P. Microwave-assisted fe-doped zno nanoparticles for enhancement of silicon solar cell efficiency. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier BV, v. 201, p. 110073, out. 2019. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110073>>.
- NOACK, V.; WELLER, H.; EYCHMÜLLER, A. Electron transport in particulate zno electrodes: a simple approach. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 106, n. 34, p. 8514–8523, 2002.
- NREL. **Perovskite Solar Cells**. 2015. <<https://www.nrel.gov/pv/perovskite-solar-cells.html>>. [Acesso em: 01 maio 2024].
- _____. **Best Research Cell Efficiencies**. 2021. <<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>>. [Acesso em: 01 out. 2021].
- NUNZI, J.-M. Organic photovoltaic materials and devices. **Comptes Rendus Physique**, Elsevier, v. 3, n. 4, p. 523–542, 2002.
- ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of zno nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier BV, v. 81, p. 536–551, jan. 2018. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>>.
- OZGUR, U. A comprehensive review of zno materials and devices. **J. Appl. Phys.**, v. 98, n. 41301, p. 1–103, 2005.
- PAPAVASSILIOU, G. C. Synthetic three-and lower-dimensional semiconductors based on inorganic units. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals**, Taylor & Francis, v. 286, n. 1, p. 231–238, 1996.

PENG, W.; QU, S.; CONG, G.; WANG, Z. Structure and visible luminescence of zno nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Elsevier BV, v. 9, n. 1–3, p. 156–159, fev. 2006. ISSN 1369-8001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2006.01.038>>.

PHORNANO, Verdequant, Zinc Oxide. 2020. Disponível em: <<https://www.phornano.com/verdequant>>. Acesso em: 15 out. 2020.

RAHMAN, N. U.; KHAN, W. U.; KHAN, S.; CHEN, X.; KHAN, J.; ZHAO, J.; YANG, Z.; WU, M.; CHI, Z. A promising europium-based down conversion material: organic–inorganic perovskite solar cells with high photovoltaic performance and uv-light stability. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 11, p. 6467–6474, 2019.

RAI, H.; PRASHANT; KONDAL, N. A review on defect related emissions in undoped zno nanostructures. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier BV, v. 48, p. 1320–1324, 2022. ISSN 2214-7853. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.343>>.

RAJI, R.; GOPCHANDRAN, K. Zno nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, Elsevier, v. 2, n. 1, p. 51–58, 2017.

REYES-REYES, M.; KIM, K.; CARROLL, D. L. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly (3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6, 6) c61 blends. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 87, n. 8, 2005.

REYNOLDS, D.; LOOK, D. C.; JOGAI, B. Fine structure on the green band in zno. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 89, n. 11, p. 6189–6191, 2001.

RICHARDS, B. S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. **Solar energy materials and solar cells**, Elsevier, v. 90, n. 9, p. 1189–1207, 2006.

RICHTER, J. M.; BRANCHI, F.; CAMARGO, F. Valduga de A.; ZHAO, B.; FRIEND, R. H.; CERULLO, G.; DESCHLER, F. Ultrafast carrier thermalization in lead iodide perovskite probed with two-dimensional electronic spectroscopy. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 1, p. 376, 2017.

RODRIGUES, E.; SILVA, M.; AZEVEDO, W.; FEITOSA, S.; STINGL, A.; FARIAS, P. Zno nanoparticles with tunable bandgap obtained by modified pechini method. **Applied Physics A**, Springer, v. 125, n. 8, p. 504, 2019.

SAVENIJE, T. J.; KROEZE, J. E.; WIENK, M. M.; KROON, J. M.; WARMAN, J. M. Mobility and decay kinetics of charge carriers in photoexcited pcbm/ppv blends. **Physical Review B**, APS, v. 69, n. 15, p. 155205, 2004.

SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. **Progress in polymer science**, Elsevier, v. 38, n. 12, p. 1929–1940, 2013.

SHAHEEN, S. E.; BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; PADINGER, F.; FROMHERZ, T.; HUMMELEN, J. C. 2.5% efficient organic plastic solar cells. **Applied physics letters**, American Institute of Physics, v. 78, n. 6, p. 841–843, 2001.

- SHAN, F. K.; LIU, G. X.; LEE, W. J.; LEE, G. H.; KIM, I. S.; SHIN, B. C. Aging effect and origin of deep-level emission in zno thin film deposited by pulsed laser deposition. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 86, n. 22, maio 2005. ISSN 1077-3118. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1939078>>.
- SHAO, S.; ZHENG, K.; ZIDEK, K.; CHABERA, P.; PULLERITS, T.; ZHANG, F. Optimizing zno nanoparticle surface for bulk heterojunction hybrid solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier BV, v. 118, p. 43–47, nov. 2013. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2013.07.046>>.
- SKOOG, D. A. **Fundamentals of analytical chemistry**. 9th ed. ed. [S.l.]: Cengage - Brooks/Cole, 2012. ISBN 978-0-495-55828-6.
- STINGL, A.; SILVA, M.; ALVES, V.; AYALA, C.; RODRIGUES, E. **Method of producing a metal or metal oxide nanoparticle (WO2021046586)**. 2021.
- TANAKA, K.; TAKAHASHI, T.; BAN, T.; KONDO, T.; UCHIDA, K.; MIURA, N. Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pbbr}_3$ $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pbi}_3$. **Solid state communications**, Elsevier, v. 127, n. 9-10, p. 619–623, 2003.
- TAO, R.; FANG, W.; LI, F.; SUN, Z.; XU, L. Lanthanide-containing polyoxometalate as luminescent down-conversion material for improved printable perovskite solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 823, p. 153738, 2020.
- TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous ge and si. **Materials research bulletin**, Elsevier, v. 3, n. 1, p. 37–46, 1968.
- THIND, A. S.; HUANG, X.; SUN, J.; MISHRA, R. First-principles prediction of a stable hexagonal phase of $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pbi}_3$. **Chemistry of Materials**, American Chemical Society (ACS), v. 29, n. 14, p. 6003–6011, jun. 2017. ISSN 1520-5002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01781>>.
- TORRES-MARTÍNEZ, D.; MILLÁN, M.; AGUILAR, B.; NAVARRO, O. Synthesis and characterization of $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pbi}_3$ perovskite thin films obtained in one step. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 585, p. 412081, 2020.
- TRESS, W.; TRESS, W. **Organic solar cells**. [S.l.]: Springer, 2014.
- TRUPKE, T.; GREEN, M.; WÜRFEL, P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. **Journal of applied physics**, American Institute of Physics, v. 92, n. 3, p. 1668–1674, 2002.
- USHASREE, P. M.; BORA, B. Silicon solar cells. In: _____. **Solar Energy Capture Materials**. The Royal Society of Chemistry, 2019. p. 1–55. ISBN 9781788013512. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/9781788013512-00001>>.
- VANHEUSDEN, K.; WARREN, W. L.; SEAGER, C. H.; TALLANT, D. R.; VOIGT, J. A.; GNADE, B. E. Mechanisms behind green photoluminescence in zno phosphor powders. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 79, n. 10, p. 7983–7990, maio 1996. ISSN 1089-7550. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.362349>>.

WALTER, P.; WELCOMME, E.; HALLÉGOT, P.; ZALUZEC, N. J.; DEEB, C.; CASTAING, J.; VEYSSIÈRE, P.; BRÉNIAUX, R.; LÉVÊQUE, J.-L.; TSOUCARIS, G. Early use of pbs nanotechnology for an ancient hair dyeing formula. **Nano Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 10, p. 2215–2219, set. 2006. ISSN 1530-6992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl061493u>>.

WEBER, D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein pb (ii)-system mit kubischer perowskitstruktur/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a pb (ii)-system with cubic perovskite structure. **Zeitschrift für Naturforschung B**, Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, v. 33, n. 12, p. 1443–1445, 1978.

WEBMINERAL. **Perovskite Mineral Data**. 2015. <<https://webmineral.com/data/Perovskite.shtml>>. [Acesso em: 01 maio 2024].

WEST, A. R. **Solid State Chemistry and its Applications**. 2. ed. Nashville, TN: John Wiley & Sons, 2014.

WIBOWO, A.; MARSUDI, M. A.; AMAL, M. I.; ANANDA, M. B.; STEPHANIE, R.; ARDY, H.; DIGUNA, L. J. ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 70, p. 42838–42859, 2020.

WOLFGRUBER, S.; RIEGER, J.; CARDOZO, O.; PUNZ, B.; HIMLY, M.; STINGL, A.; FARIAS, P. M.; ABUJA, P. M.; ZATLOUKAL, K. Antiviral activity of zinc oxide nanoparticles against sars-cov-2. **International Journal of Molecular Sciences**, MDPI, v. 24, n. 9, p. 8425, 2023.

XIA, Y.; SUN, K.; OUYANG, J. Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices. **Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 24, n. 18, p. 2436–2440, 2012.

XU, Y.; LIU, T.; LI, Z.; FENG, B.; LI, S.; DUAN, J.; YE, C.; ZHANG, J.; WANG, H. Preparation and photovoltaic properties of perovskite solar cell based on ZnO nanorod arrays. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 388, p. 89–96, 2016.

YAMADA, K.; KAWAGUCHI, H.; MATSUI, T.; OKUDA, T.; ICHIBA, S. Structural phase transition and electrical conductivity of the perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, The Chemical Society of Japan, v. 63, n. 9, p. 2521–2525, 1990.

YANG, Z.; RAJAGOPAL, A.; JEN, A. K.-Y. Ideal bandgap organic–inorganic hybrid perovskite solar cells. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 29, n. 47, p. 1704418, 2017.

YE, S.; SUN, W.; LI, Y.; YAN, W.; PENG, H.; BIAN, Z.; LIU, Z.; HUANG, C. CsSnI₃-based inverted planar perovskite solar cell with an average pce of 15.6%. **Nano Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 15, n. 6, p. 3723–3728, maio 2015. ISSN 1530-6992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00116>>.

YOU, J.; MENG, L.; SONG, T.-B.; GUO, T.-F.; YANG, Y.; CHANG, W.-H.; HONG, Z.; CHEN, H.; ZHOU, H.; CHEN, Q. et al. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 75–81, 2016.

ZANG, Z.; WEN, M.; CHEN, W.; ZENG, Y.; ZU, Z.; ZENG, X.; TANG, X. Strong yellow emission of zno hollow nanospheres fabricated using polystyrene spheres as templates. **Materials & Design**, Elsevier BV, v. 84, p. 418–421, nov. 2015. ISSN 0264-1275. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.141>>.

ZENG, H.; DUAN, G.; LI, Y.; YANG, S.; XU, X.; CAI, W. Blue luminescence of zno nanoparticles based on non-equilibrium processes: Defect origins and emission controls. **Advanced Functional Materials**, Wiley, v. 20, n. 4, p. 561–572, fev. 2010. ISSN 1616-3028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200901884>>.

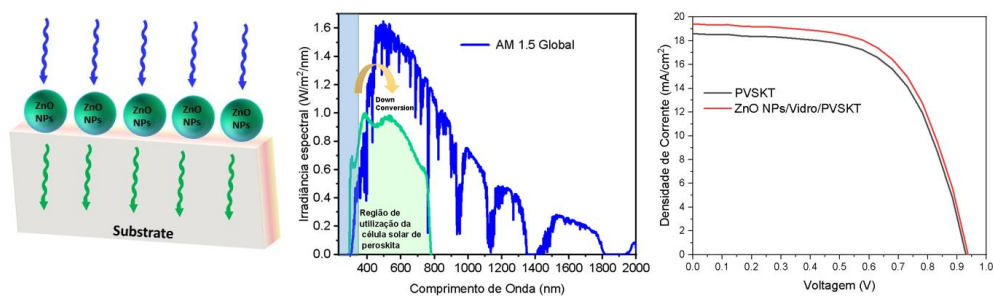
ZHAO, Q. X.; KLASON, P.; WILLANDER, M.; ZHONG, H. M.; LU, W.; YANG, J. H. Deep-level emissions influenced by o and zn implantations in zno. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 87, n. 21, nov. 2005. ISSN 1077-3118. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2135880>>.

ZNAJDEK, K.; SIBIŃSKI, M.; LISIK, Z.; APOSTOLUK, A.; ZHU, Y.; MASENELLI, B.; SĘDZICKI, P. Zinc oxide nanoparticles for improvement of thin film photovoltaic structures' efficiency through down shifting conversion. **Opto-Electronics Review**, Elsevier, v. 25, n. 2, p. 99–102, 2017.

APÊNDICE A – Resumo Simplificado

Resumo Simplificado Estilo Nota de Imprensa

O trabalho a seguir foi apresentado como a Tese de Doutorado do aluno Ricardo Tadeu Lourenco Maia Junior, orientado pelo Prof. Dr. Severino Alves Junior, fomentado com bolsa de estudo da FACEPE. O estudo aplicado teve como objetivo buscar o melhoramento da eficiência de células fotovoltaicas de perovskitas, utilizando nanopartículas luminescentes de óxido de zinco. A melhora na eficiência dos dispositivos foi calculada com a aplicação de modelo teórico obtendo uma nova curva elétrica. A importância do trabalho deve-se ao fato da iminente necessidade de utilizar fontes renováveis de energia para suprir a demanda nacional e global de eletricidade, a fim de diminuir a utilização de combustíveis fósseis. As Nanoestruturas de óxido de zinco (NPs de ZnO) podem ser utilizadas para este fim, devido às suas propriedades ópticas favoráveis para obtenção da conversão descendente. As perovskitas orgânica-inorgânicas, tais como a perovskita de iodeto de chumbo e metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), têm mostrado resultados promissores em termos de eficiência de conversão fotovoltaica. Os resultados obtidos demonstraram que as nanopartículas de ZnO (com aproximadamente 45 nm) depositadas sobre substratos de vidro ou ITO podem produzir com sucesso um processo de conversão descendente, levando a uma melhor absorção da luz solar pela camada ativa da célula fotovoltaica e, conseqüentemente, melhorando a eficiência fotovoltaica de uma célula de perovskita em 5.5%.



ANEXO A – Artigo publicado

Optical Materials 156 (2024) 115915



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat

Research article

Increasing efficiency in perovskite solar cells through energy downconversion using nanoparticles

Olavo Cardozo^{a,c}, Ricardo Maia-Junior^c, Dominique Dias^c, Sajid Farooq^d, Andreas Stingl^b, Patrícia M.A. Farias^a, Gilberto Sá^c, Severino Alves-Junior^{a,c,*}^a Post Graduate Program on Material Sciences; CCEN, Federal University of Pernambuco, Recife, Brazil^b Phornano Holding GmbH, Kleineingensdorfer straÙe, Korneuburg, 2100, Austria^c Laboratório de Terras Raras BSTR. Av. Prof. Jor. Anibal Fernandes, 2242 – Cidade Universitária – CEP Recife-PE, Brazil^d College of Mathematical Medicine, Zhejiang Normal University, Jinhua, 321004, PR China

ARTICLE INFO

Keywords:

Perovskite solar cell
Nanoparticles
Downconversion

ABSTRACT

The generation of electricity through solar energy stands out as one of the fastest-growing renewable energy sources worldwide. The global demand for energy, coupled with the rising levels of CO₂ in the atmosphere, highlights the need to develop renewable sources of energy. The current challenge of utilizing photovoltaic cells for electricity production lies in the efficiency of the photovoltaic conversion process occurring within the device. To enhance the efficiency of photovoltaic devices, scientists have been investigating light conversion processes to improve radiation absorption and conversion. The study and application of the downconversion process with luminescent materials have been explored to prevent energy loss in solar devices. Zinc Oxide nanoparticles (ZnO NPs) have been employed for this purpose due to their favorable optical properties for downconversion applications. Organic–inorganic perovskites, such as methylammonium lead iodide perovskite (CH₃NH₃PbI₃), have shown promising results for power conversion efficiency, and the present study aimed to assess the increased efficiency of perovskite devices with the addition of ZnO nanoparticles on top of the device. Such optical improvement in the device can occur because high-energy photons, which would be absorbed by layers such as glass and ITO, which are not semiconductors and do not generate charge carriers, will now be absorbed by the ZnO NPs and emitted at longer wavelengths. These longer wavelengths will be absorbed in the active layer of the device, thus generating charge carriers. The obtained results demonstrated that ZnO nanoparticles with approximately 45 nm diameter can successfully produce a downconversion process, leading to improved light absorption by the active layer of the cell and consequently improving photovoltaic efficiency of a perovskite device by 5.5 %.

1. Introduction

The levels of CO₂ in the atmosphere (the primary contributor to the greenhouse effect and directly linked to the warming of the Earth's surface, as demonstrated since the 19th century by Svante Arrhenius) have been increasing over the years due to the high demand for fossil fuels [1,2]. As a result, photovoltaic cells have become an alternative for supplying energy demand and reducing greenhouse gas emissions. The use of silicon solar cells dominates the global market, but the development of new devices with high efficiency, low cost, and significantly less complex production infrastructure is already a reality in the academic and economic context [3].

Since Kojima et al. [4] developed the first photovoltaic cells using the organic–inorganic perovskite CH₃NH₃PbI₃ as the active layer, these materials have been explored in solar energy research. Perovskites

are a class of material of chemical formula ABX₃, which A represents a cation, B a metal and X an anion. The variety of perovskites compounds leads to different applications of these materials. Ceramic inorganic perovskites like BaTiO₃ have already been used in energy storage application, using doping with metal oxides like zinc oxide (ZnO) and zirconium oxide (ZrO₂) [5–7]. Notably, solar cells with conversion efficiencies exceeding 20% have been achieved [8], rivaling the performance of silicon cells.

The photovoltaic cell's active layer needs to absorb electromagnetic radiation with sufficient energy to promote electrons from its the valence band to the conduction band, overcoming the material's bandgap, producing the electron–hole carrier pair, and thus transmitting electrical energy through an external circuit. The absorption of photons of

* Corresponding author at: Post Graduate Program on Material Sciences; CCEN, Federal University of Pernambuco, Recife, Brazil.
E-mail address: severino.alvesjr@ufpe.br (S. Alves-Junior).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115915>

Received 1 April 2024; Received in revised form 30 July 2024; Accepted 31 July 2024

Available online 3 August 2024

0925-3467/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

ANEXO B – Artigo publicado

J Mater Sci: Mater Electron

(2024) 35:876



Diffusion-enhanced efficiency of perovskite solar cells

Olavo Cardozo^{3,6,*} , Sajid Farooq⁹, Aykut Kıymaz^{2,7}, Patricia M. A. Farias⁸, Naum Fraidenreich⁴, Andreas Stingl^{3,5}, Ricardo Maia-Junior⁶, Severino Alves-Júnior⁶, and Renato E. de Araujo¹

¹ Department of Electronic and Systems, Laboratory of Biomedical Optics and Imaging, Federal University of Pernambuco, Recife, PE 50732-970, Brazil

² Institute of Physical Chemistry and Linz Institute for Organic Solar Cells, Johannes Kepler Universität, 4040 Linz, Austria

³ Phornano Holding GmbH, Kleineingensdorfer straÙe, 2100 Korneuburg, Austria

⁴ Nuclear Energy Department, Federal University of Pernambuco, Recife, PE 50732-970, Brazil

⁵ Phornano Brasil Ltda, Recife, PE 50010-360, Brazil

⁶ Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, Recife, PE 50740-560, Brazil

⁷ Department of Mechanical Engineering, Ege University, 35100 Izmir, Turkey

⁸ Department of Biophysics and Radiobiology, CB, Post Graduate Program on Material Sciences, CCEN, Federal University of Pernambuco, Recife, PE 50670-901, Brazil

⁹ Center for Lasers and Applications, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo 05508-000, Brazil

Received: 11 January 2024

Accepted: 5 April 2024

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature, 2024

ABSTRACT

This study proposes a novel approach to improve the performance of third-generation solar cells, particularly perovskite solar cells (PSCs), by employing zinc oxide (ZnO) nanoparticles (NPs). The ZnO NPs are dispersed on the upper surface of the device, acting as nanodiffusers. This reduces reflection and increases solar radiation absorption in the photovoltaic active layer, enhancing the light pathway within the device. To analyze the impact of ZnO nanodiffusers on solar cell performance, computer simulations using the finite element method (FEM) and experimental analysis were conducted. Green synthesis methods were employed to synthesize ZnO nanoparticles with an average size of 160 nm, which were subsequently characterized. Thin films of ZnO NPs were deposited on the transparent indium tin oxide (ITO) electrode using spin coating, and their optical response was evaluated. This study proposes methodologies for optical and electrical modeling of third-generation photovoltaic cells using ZnO NPs. Optical computational modeling results evidence that ZnO nanospheres with a

Olavo Cardozo, Sajid Farooq, Aykut Kıymaz, Patricia M. A. Farias, Naum Fraidenreich, Andreas Stingl, Ricardo Maia-Junior, Severino Alves-Júnior, and Renato E. de Araujo have contributed to the study conception and design. The first draft of the manuscript was written by Olavo Cardozo and all authors commented on previous versions of the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Address correspondence to E-mail: olavo.cardozo@ufpe.br

E-mail Addresses: sajid.dahar@gmail.com; aykut.kiyamaz@ege.edu.tr; patricia.mafarias@ufpe.br; naumfraiden2@gmail.com; andreas.stingl@phornano.com; ricardo.tadeu@ufpe.br; severino.alvesjr@ufpe.br; renato.e.araujo@ufpe.br

<https://doi.org/10.1007/s10854-024-12628-y>

Published online: 29 April 2024

Springer

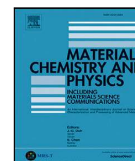
ANEXO C – Artigo publicado

Materials Chemistry and Physics 329 (2025) 130003



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys

Full length article

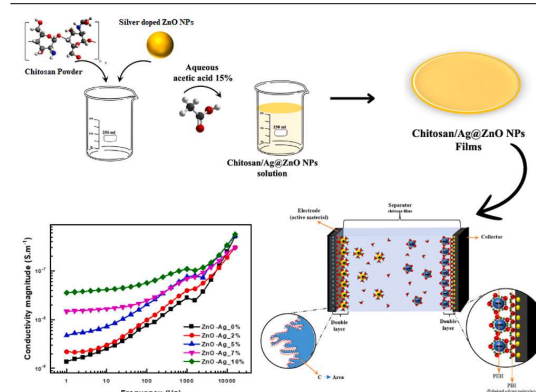
Enhanced physical, electrical, and structural properties of chitosan thin films doped with Ag@ZnO nanoparticles for energy storage applications

Danielle Assis^a, Olavo Cardozo^a, Ricardo Maia Jr.^b, Severino Alves Jr.^{a,b,*}, Celso Pinto de Melo^c, Romário Justino^c, Andreas Stingl^d, Patricia M.A. Farias^{a,e}^a Post Graduate Program on Material Sciences, CEN, Federal University of Pernambuco, University City, Recife, 50.670-901, Pernambuco, Brazil^b Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, University City, Recife, 50.740-560, Pernambuco, Brazil^c Department of Physics, Federal University of Pernambuco, University City, Recife, 50.670-901, Pernambuco, Brazil^d Phormano Holding GmbH, Kleinsiedersdorfer Straße, Korneuburg, 2100, Austria^e Department of Biophysics and Radiobiology, Federal University of Pernambuco, University City, Recife, 50.670-901, Pernambuco, Brazil

HIGHLIGHTS

- Feasibility of Doping Chitosan Films: Doping chitosan films with Ag@ZnO NPs modulates impedance and conductivity without compromising flexibility.
- Enhanced Supercapacitor Performance: Controlling ionic conductivity in the separator improves capacitance, mitigates leakage current, and enhances overall device performance.
- The developed material satisfies crucial criteria for electrolyte separators in supercapacitors, including resistance, porosity, thickness, interfacial contact area, cost-effectiveness, environmental friendliness, flexibility, and stability.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Nanocomposites
Thin films
Chitosan

ABSTRACT

Chitosan thin films doped with varying concentrations (0, 2, 5, 7, and 10 %) of silver-doped zinc oxide (Ag@ZnO) nanoparticles (NPs) were synthesized using the Solution Casting method. Analyses revealed that increased doping enhanced the films' physical, electrical, and structural properties. X-ray diffraction (XRD) confirmed the wurtzite hexagonal structure of Ag@ZnO NPs. Photoluminescence showed charge transfer between chitosan and NPs, with emissions in the blue and violet ranges. UV–VIS spectroscopy indicated improved barrier effects, while Tauc plot analysis showed a decrease in the band gap with higher doping. Fourier-transform infrared (FT-IR) analysis confirmed strong interactions between chitosan and nanoparticles. Impedance testing demonstrated increased conductivity with higher Ag@ZnO NP concentrations. These results suggest that doping chitosan films with Ag@ZnO NPs effectively modulates impedance and conductivity while maintaining flexibility, making them suitable for efficient electrolyte separators in supercapacitors.

* Corresponding author at: Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, University City, Recife, 50.740-560, Pernambuco, Brazil.

E-mail addresses: severino.alvesjr@ufpe.br (S. Alves Jr.), patricia.mafarias@ufpe.br (P.M.A. Farias).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130003>

Received 18 June 2024; Received in revised form 21 August 2024; Accepted 1 October 2024

Available online 15 October 2024

0254-0584/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.