

CÉLULA FOTOVOLTAICA DE PEROVSKITA: UMA REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

Gabriela Nascimento Pereira – gabriela.pereira@sengisolar.com.br

Matheus Bisolotti do Carmo

Gabriel Pereira Ugucioni Rocha

Igor Utzig Picco

Carlos Daniel Flecha Sosa

Carlos Victor do Rêgo Brandão

Murilo Bonetto

Sengi Solar, Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento

051. Materiais e tecnologias de células para conversão fotovoltaica

Resumo. Com o aumento da busca por fontes de energias renováveis, a energia fotovoltaica surge como uma alternativa promissora. Atualmente, o silício é o principal material aplicado na fabricação de células solares, no entanto, seus valores de eficiência estão chegando próximo ao seu limite teórico. Células de perovskitas têm sido vistas como uma opção interessante às células de silício por apresentarem altos valores de eficiência, características atraentes para aplicação em fotovoltaicos, além de serem mais baratas. Sua diversidade composicional e estrutural confere a este material a possibilidade de modulação de diferentes propriedades eletrônicas, tornando o seu uso vantajoso. No entanto, células de perovskitas apresentam instabilidade frente a fatores ambientais. Solucionar este problema é uma das chaves para viabilizar a sua aplicação comercial. Deste modo, este trabalho traz uma revisão a respeito de características estruturais de perovskitas, a construção geral de células, os problemas acerca da degradação e aplicação comercial, além do emprego de perovskitas em arquiteturas tandem. As pesquisas de perovskitas existentes no Brasil será outro ponto abordado.

Palavras-chave: Tecnologias fotovoltaicas, Perovskitas, Estabilidade

1. INTRODUÇÃO

Em virtude de problemas acerca da escassez de combustíveis fósseis e preocupações com o meio ambiente, a energia solar vem surgindo como uma alternativa promissora, apresentando vantagens por ser uma fonte limpa, renovável e abundante. Assim, tecnologias fotovoltaicas tem sido um tópico de grande interesse nos últimos anos.

Atualmente, o silício é o material mais empregado na área de fotovoltaicos, por apresentar ótimos valores de eficiência e ser bem estabelecido no mercado devido à abundância na natureza. No entanto, apesar de possuir vantagens, células baseadas em silício apresentam valores de eficiência que estão próximos ao estipulado pelo limite teórico de Shockley-Queisser (SQ) (Shockley e Queisser, 2004) de 29,4% possuindo, assim, uma eficiência de módulo limitada. Ainda, uma de suas maiores desvantagens é o processamento em alta temperatura, ocasionando em um custo alto de produção. Neste sentido, em busca do aumento de eficiência, existem outras tecnologias de células fotovoltaicas consideradas inovadoras, que são alvo de constantes pesquisas, com diferentes materiais, estruturas e técnicas de produção como, por exemplo, as células de filmes finos, a base de corantes, orgânicas, perovskitas e células de multijunção (*tandem*) (Fazal e Rubaiee, 2023).

As perovskitas têm chamado a atenção da comunidade acadêmica e industrial por apresentarem características interessantes para aplicação na área de optoeletrônica. Uma indicação disso foi o seu grande salto de eficiência dentro de poucos anos (NREL Best Research-Cell Efficiency Chart), demonstrando forte aplicação como material constituinte de células solares. Além da aplicação em energia fotovoltaica, as perovskitas também podem ser empregadas em fotodetectores e imagens, LEDs, Lasers e dispositivos neuromórficos, ou seja, inspirados no sistema nervoso humano (Zhang *et al.*, 2023).

Células de perovskitas apresentam qualidades como: alta absorção óptica, espectro amplo, transporte de carga balanceado com longo comprimento de difusão, tolerância a defeitos em sua estrutura cristalina, alta disponibilidade de matéria-prima e fácil processamento. Além disso, sua flexibilidade de composição permite a formação de compostos com diversos elementos da tabela periódica, levando a construção de estruturas com comportamentos ópticos, eletrônicos e magnéticos heterogêneos (Akhil *et al.*, 2021; Mahapatra *et al.*, 2022). Devido a essas características desejáveis, o emprego de materiais de perovskitas em arquiteturas de multijunção (*tandem*) permite a obtenção de células com altos índices de eficiência, podendo atingir valores acima de 30% (NREL Best Research-Cell Efficiency Chart).

Apesar das características atraentes, células de perovskitas exibem problemas em sua estabilidade, sofrendo degradação quando expostas diretamente à luz, umidade, calor e oxigênio, de forma mais intensa do que as células de

silício, por exemplo. Esta condição é um grande obstáculo para o estabelecimento desta tecnologia solar em termos de robustez e confiabilidade, limitando a sua aplicação comercial (Dunfield *et al.*, 2020).

O intuito desta revisão é fornecer um conhecimento geral sobre células de perovskitas, como: suas características estruturais, construtivas, seus obstáculos relacionados a estabilidade do material, suas limitações para a aplicação comercial e a sua utilização para a construção de células de multijunção. Além disso, procura-se trazer alguns indícios da pesquisa de células de perovskitas no Brasil.

2. CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS PEROVSKITAS

Apesar de ser um tópico de intensas pesquisas atuais, a perovskita surgiu em 1839 com a descoberta do composto mineral titanato de cálcio (CaTiO_3). Seu nome foi dado em homenagem ao mineralogista russo Lev Perovski e é utilizado para denominar materiais que possuem a mesma estrutura do CaTiO_3 . No geral, as perovskitas possuem a fórmula estrutural ABX_3 , onde A é dado por um cátion monovalente, como moléculas de metilamônio (CH_3NH_3^+ ou MA^+), formamidínio ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ ou FA^+), cério (Cs^+) e rubídio Rb (Rb^+), B é dado por um cátion metálico bivalente, como chumbo (Pb^{2+}), estanho (Sn^{2+}) e germânio (Ge^{2+}), e X é um haleto, como o iodo (I^-), bromo (Br^-) e cloro (Cl^-). Sua estrutura pode ser visualizada na Fig. 1. Podemos observar, analisando a configuração da perovskita, que os átomos B⁺ estão coordenados com átomos X⁻, formando um octaedro. As espécies A ocupam os espaços entre esses octaedros (Zhang *et al.*, 2023).

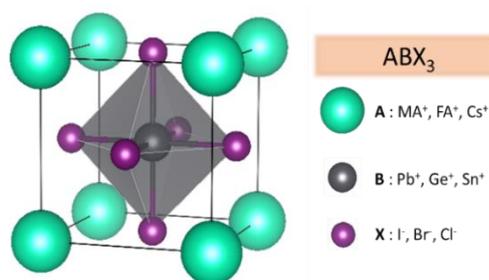


Figura 1 - Estrutura genérica ABX_3 de perovskitas. Fonte: Elaborado pelos autores.

A primeira célula solar criada utilizando perovskita foi apresentada em Kojima (2009) empregando o iodeto de metilamônio e chumbo (MAPbI_3) como um sensibilizador em uma célula solar, sensibilizada por corante, atingindo uma eficiência de 3,8%. A partir de então, vários estudos de células de perovskitas foram surgindo, fazendo com que, um pouco mais de 10 anos depois, essas células ultrapassassem valores de eficiência de 25% (NREL Best Research-Cell Efficiency Chart).

Células solares de perovskitas à base de chumbo são as mais utilizadas atualmente. Estes materiais apresentam um valor de *bandgap* próximo ao valor ótimo determinado pelo limite teórico de Shockley-Queisser (1,34 eV) (Aftab e Ahmad, 2021). Compostos como o MAPbI_3 , FAPbI_3 e CsPbI_3 são materiais mais típicos. O MAPbI_3 é o material mais estudado, por apresentar propriedades vantajosas para aplicação em optoeletrônica, no entanto, ele apresenta instabilidade térmica e em exposição à umidade. O FAPbI_3 apresenta um *bandgap* (1,43 eV) mais próximo do ideal para altas eficiências, de acordo com o limite de SQ, exibindo excelente propriedades semicondutoras. Porém, em temperatura ambiente, pode apresentar mudança de fase, assumindo uma estrutura isolante. O CsPbI_3 possui ótima estabilidade térmica em comparação a perovskitas orgânicas-inorgânicas, as quais possuem componentes orgânicos voláteis. Entretanto, sua fase cúbica, que é a mais adotada dentre as perovskitas inorgânicas por apresentar um gap mais estreito (1,73 eV), é mais difícil de ser produzida na temperatura ambiente, por apresentar mudança de fase, alterando para um sistema ortorrômbico (Zhang *et al.*, 2023).

A possibilidade da formação de uma estrutura de perovskita por elementos A, B e X pode ser prevista pelo fator de tolerância de Goldschmidt (t), demonstrado na Eq. (1),

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_B + r_X)} \quad (1)$$

onde r_A , r_B e r_X são os raios iônicos dos elementos A, B e X, respectivamente. Este fator de tolerância é dado por um índice sem dimensão. Seu valor poderá informar o sistema cristalino que a estrutura irá formar. Em teoria, fatores de tolerância que forem maiores que 1 irão gerar um sistema tetragonal ou hexagonal, entre 0,9 e 1 irão formar sistemas cúbicos, entre 0,71 e 0,9 irão formar sistemas ortorrômbicos ou romboédricos e fatores menores que 0,71 não irão formar perovskita (Dunfield *et al.*, 2020; Aftab e Ahmad, 2021). A natureza da molécula A interfere na estrutura eletrônica da perovskita. A alteração de tamanho do cátion A, por exemplo, promove uma mudança na geometria da perovskitas e em seu *bandgap* (Ali *et al.*, 2021).

As distorções do octaedro, ou seja, alterações da angulação B-X-B, também podem alterar a estabilidade das perovskitas. Segundo o teorema de Jahn-Teller (Jahn, Teller e Donnan, 1937), sendo uma molécula instável, com um estado fundamental eletrônico degenerado e com uma configuração atômica simétrica, sua estrutura é distorcida de

modo que sua degenerescência eletrônica é removida, conferindo maior estabilidade. Na estrutura de uma perovskita, este efeito ocorre no sítio B. Assim, composições contendo elementos que ocupam o subnível d, são mais estáveis quando se apresentam com um octaedro distorcido do que em seu estado sem distorção (Ali *et al.*, 2021).

Outro tipo de distorção da perovskitas é o chamado “*tilting*” do octaedro, o qual ocorre como um efeito de Jahn-Teller de segunda ordem (Lee *et al.*, 2016). O *tilting* do octaedro ocasiona em uma alteração da sobreposição de orbital no extremo da banda, levando a um estreitamento da banda de condução e de valência e, como consequência, um aumento no *bandgap* (Linaburg *et al.*, 2017).

A temperatura é outro fator que interfere na estabilidade da perovskitas, afetando em seu sistema cristalino. Mudanças de temperatura podem levar à transição de fase devido a alteração da configuração dos cátions orgânicos. O MAPbI₃, por exemplo, tem o sistema cristalino ortorrômbico como mais estável em temperaturas abaixo de -113°C. Para temperaturas entre -113°C e 57°C ele se apresenta na fase tetragonal e para temperaturas acima de 57°C, em fase cúbica (Kim, Kim e Park, 2020). Já o CsPbI₃ possui a fase ortorrômbica como mais estável para temperaturas abaixo de 151°C. Entre 151°C e 266°C o sistema cristalino mais estável é o tetragonal e acima de 266°C, o sistema cúbico (Marronnier *et al.*, 2018). No caso do FAPbI₃, para temperaturas abaixo de -143°C, ele se apresenta na fase tetragonal, entre -143°C e 27°C a fase mais estável é a trigonal e para temperaturas acima de 27°C o sistema cristalino mais estável é o cúbico (Kim, Kim e Park, 2020).

As perovskitas podem ser identificadas por diversos tipos. A Fig. 2 apresenta alguns exemplos de diferentes estruturas de perovskitas. Elas podem se apresentar em diferentes dimensões, sistemas cristalinos e composições químicas. Em termos de dimensão, podem exibir três dimensões (3D), duas dimensões (2D), uma dimensão (1D) ou dimensão zero (0D), também conhecida como *quantum dots*. Em relação a sua composição química, podem ser classificadas como híbridas orgânicas-inorgânicas, inteiramente inorgânica e livres de chumbo (Zhang *et al.*, 2023).

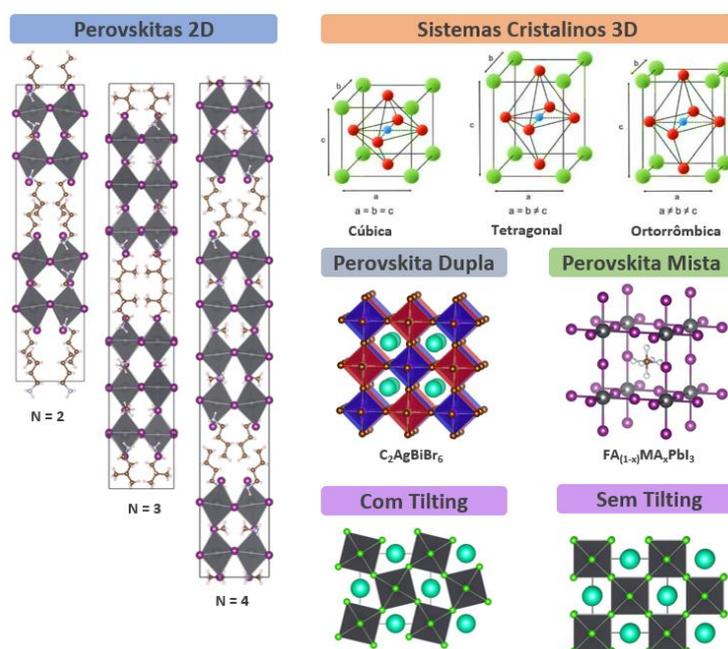


Figura 2 - Exemplos de diferentes estruturas de perovskitas. Fonte: Elaborado pelos autores.

Perovskitas 0D apresentam propriedades únicas de ganho óptico e pouca quantidade de defeitos em sua estrutura, além de possuírem um fácil ajuste da composição do halogênio ou tamanho de partícula, permitindo o ajuste do comprimento de onda, cobrindo, assim, todo o espectro visível. Perovskitas 1D possuem baixa densidade de defeitos estruturais, pequenas taxas de recombinação e podem fornecer canais de alta velocidade de propagação de fótons e transportadores de carga. Comparados a estruturas 1D, as perovskitas 2D podem gerar espessuras mais finas através do controle do tamanho lateral do cristal, oferecendo uma ampla aplicação para aparelhos optoeletrônicos de alta performance (Lou *et al.*, 2023). Ainda, perovskitas 2D apresentam uma maior resistência à umidade em comparação a perovskitas 3D por apresentarem cátions orgânicos maiores e hidrofóbicos, como o feniletilamônio (C₈H₉NH₃⁺ ou PEA⁺). Por outro lado, essas estruturas apresentam um *bandgap* mais amplo, dificultando a exibição de alta performance (Zhang, Kim e Zhu, 2018). As estruturas 3D possuem maior liberdade de formas e tamanhos em comparação a estruturas de menores dimensões, podendo, assim, expandir seu potencial de aplicação, além de demonstrarem alta performance (Lou *et al.*, 2023). A construção de células de perovskitas 3D/2D são uma opção promissora por possibilitar a obtenção de maior performance, juntamente com maior estabilidade (Zhang, Kim e Zhu, 2018). A mistura de células 2D e 3D permite um aumento da resistência a umidade quando comparadas a estruturas 3D puras (Ali *et al.*, 2021).

Diversas composições de perovskitas têm sido testadas na busca de melhor estabilidade e eficiência. A flexibilidade desses materiais em permitir uma infinidade de possibilidades de composições auxilia o seu emprego em

aplicações comerciais em eletrônica e outros dispositivos. Uma pequena alteração em sua composição pode ocasionar em grandes mudanças em suas propriedades químicas e físicas, devido à natureza química dos elementos substituintes, provendo meios de aperfeiçoar a absorção de luz para diferentes tipos de arquitetura de aparelhos (Ali, *et al.*, 2021; Bati, Zhong e Burn, 2023).

Apesar de as células fotovoltaicas de perovskitas a base de chumbo serem as mais aplicadas atualmente, o chumbo possui uma natureza tóxica, dificultando a fabricação em larga escala de células baseadas em chumbo. Alternativas ao chumbo têm sido utilizadas de forma a evitar a toxicidade do material, como, por exemplo, a troca de chumbo por estanho (Sn^{2+}), germânio (Ge^{2+}), cobre (Cu^{2+}) ou manganês (Mg^{2+}). O estanho tem sido visto como a alternativa mais promissora, devido ao fato de apresentar propriedades químicas e optoeletrônicas que são semelhantes ao chumbo. No entanto, não é observado o mesmo histórico próspero em comparação a células de perovskitas baseadas em chumbo. As eficiências reportadas de células a base de estanho são inferiores (Aftab e Ahmad, 2021).

A engenharia de composição possui um papel interessante no desempenho de células de perovskitas, sendo uma ferramenta empregada para melhorar a performance do material, resolver os problemas de toxicidade do chumbo e gerar dispositivos com as características optoeletrônicas desejadas, devido a facilidade de ajuste de suas propriedades. Assim como a troca de cátions B^{2+} , como a substituição do Pb^{2+} , podemos ter a troca de cátions A^+ e X^- ou a combinação de diferentes elementos. Deste modo, é possível a criação de perovskitas mais complexas.

Perovskitas mistas são criadas da mistura de elementos nos diferentes sítios das perovskitas, causando efeitos diferentes nas propriedades optoeletrônicas, na estrutura do cristal e no transporte de carga. A combinação de elementos em perovskitas metálicas podem ajudar a melhorar a instabilidade do material. Misturas no sítio A podem levar a alterações na estrutura do cristal, afetando parâmetros estruturais, e densidade de defeitos. Misturas do sítio B e X podem interferir nas propriedades optoeletrônicas, alterando a construção das bandas de energia (Wei *et al.*, 2023). A combinação de elementos do sítio A levam a construção de perovskitas do tipo $(\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x)\text{BX}_3$, como em $\text{MA}_{0,8}\text{FA}_{0,2}\text{PbI}_3$. Misturas no sítio B originam composições do tipo $\text{A}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{X}_3$, como em $\text{CsPb}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Br}_3$. E a combinação no sítio X nos leva a $\text{AB}(\text{X}'_{1-x}\text{X}''_x)_3$, como observado em $\text{MAPb}(\text{Br}_{0,5}\text{I}_{0,5})_3$. A mistura de elementos de A e X, por exemplo, ocasiona em uma diminuição da distorção da rede, favorecendo a produção de perovskitas mais uniformes (Akhil *et al.*, 2021). Também podemos encontrar misturas de sítios conjuntas, como nas perovskitas $\text{FA}_{0,83}\text{MA}_{0,17}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ ou até a mistura de mais de dois elementos no mesmo sítio, como em $\text{Rb}_{0,05}(\text{Cs}_{0,05}(\text{FA}_{0,17}\text{MA}_{0,83})_{0,95})_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$. Ainda, além da mistura de elementos nos diferentes sítios, há a mistura de perovskitas com diferentes dimensões, como a combinação de perovskitas 2D/3D, 1D/3D ou até 1D/2D/3D (Wei *et al.*, 2023).

Dentre as alternativas para solucionar o problema de toxicidade do chumbo, podem ser citadas as chamadas perovskitas duplas, que possuem a fórmula geral $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{K}_6$, em que cada dois cátions Pb^{2+} são substituídos por um cátion monovalente (B^+) e outro trivalente (B^{3+}). Existem várias combinações de cátions B^+ e B^{3+} que são provados serem estáveis, como Ag^+ , Cu^+ , Na^+ , Bi^{3+} , Sb^{3+} e In^{3+} . (Wu *et al.*, 2021). Sua célula unitária é o dobro das perovskitas de haleto de chumbo, sendo, por este motivo, nomeadas como perovskitas duplas. Este tipo de perovskita tem propriedades eletrônicas e estabilidade consideráveis, devido a características de absorção de luz visível e a sua maior resistência frente a umidade e ao calor. No entanto, este tipo de estrutura possui algumas limitações em relação a aplicação comercial em larga escala, como a necessidade de preparação em alta temperatura, dificuldade de ajuste de sua morfologia e necessidade de um controle preciso das quantidades de materiais adicionados inicialmente em sua formação (Ghosh, Shankar e Kar, 2022).

Deste modo, podemos perceber a versatilidade dos materiais de perovskitas, podendo gerar infinitas composições, diferentes sistemas cristalinos e diferentes propriedades estruturais e optoeletrônicas, permitindo uma gama de possibilidades de aplicação, além da viabilidade do aperfeiçoamento de desempenho de células solares.

3. CONSTRUÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Uma célula solar de perovskita é apresentada como uma heterojunção PIN, onde observa-se a presença de uma camada intrínseca entre uma camada com dopagem p e outra camada com dopagem n. Em geral, temos em sua construção uma camada transportadora de elétrons ou *Elétron Transport Layer* (ELT), servindo como um semiconductor do tipo n, uma camada transportadora de buracos ou *Hole Transport Layer* (HTL), servindo como um semiconductor do tipo p e uma camada intrínseca de perovskita. Além disso, um substrato de óxido condutor transparente ou *Transparent Conductive Oxide* (TCO) também compõe a arquitetura da célula (Zhang *et al.*, 2023). Um esboço da construção dessas células está demonstrado na Fig. 3.



Figura 3 - Estrutura de uma célula de perovskita planar n-i-p. Fonte: Adaptado de Zhang, *et al.*, 2023.

Durante o seu funcionamento, o fóton da luz incidente é absorvido pelo filme de perovskita. Perovskitas com *bandgap* mais estreitos promovem uma maior faixa de cobertura do espectro de absorção ocasionando em um maior uso de fótons na fotocorrente. A baixa energia de ligação de éxcitons presente em perovskitas permite com que seja mais fácil a dissociação desses éxcitons em carga livre. Em seguida, após a separação dos éxcitons, a carga é extraída e transportada pela ETL e HTL rumo ao eletrodo. Neste processo pode ocorrer a recombinação de cargas, levando a perdas de fotovoltagem, tendo em vista que estes elétrons não irão participar da geração de corrente. As camadas seletoras de carga desempenham um papel importante na construção da célula por reduzirem a barreira de energia entre a perovskita e os materiais do eletrodo, além de evitarem uma possível recombinação interfacial de carga (Zhang, *et al.*, 2023).

Células solares de perovskitas podem ser divididas em estruturas mesoporosas e estruturas planares. Estruturas mesoporosas possuem, no geral, um substrato de vidro condutor transparente, como FTO e ITO, uma camada transportadora de elétrons (ELT), uma camada mesoporosa, como TiO₂ ou Al₂O₃, uma camada de perovskitas, uma camada transportadora de buracos (HTL) e eletrodos metálicos. A estrutura planar compreende estruturas planares regulares (n-i-p) e estruturas planares invertidas (p-i-n). Elas são parecidas com a estrutura de um “sanduiche”, onde a camada de perovskitas é posta entre o material do tipo n e o material do tipo p. As estruturas mesoporosas possuem maior eficiência de transferência e coleta de carga. Assim, a maioria das células solares de perovskitas com alta eficiência possuem esta estrutura. No entanto, sua aplicação é restringida em relação a aparelhos flexíveis, pois a preparação da camada mesoporosa necessita de um processamento em alta temperatura. Já as estruturas planares são mais adequadas para a aplicação em aparelhos flexíveis de grande área. Porém, sem um material mesoporoso atuando como um suporte central, é mais difícil de se controlar a morfologia da perovskita (Chen *et al.*, 2023).

A camada ETL tem o papel de extrair e transportar os elétrons provenientes do absorvedor. Para que haja uma extração eficiente dos elétrons, a banda de condução da camada transportadora de elétrons deve estar abaixo da banda de condução do absorvedor. Já a banda de valência do condutor deverá estar acima da banda de valência do absorvedor. Um aspecto importante da célula é a interface entre a camada transportadora de elétrons e a perovskitas, pois caso não haja um alinhamento de bandas adequado entre essas duas camadas, o conjunto todo é afetado, impactando, por exemplo, na resistência de recombinação do aparelho. Assim, materiais com alta mobilidade de elétrons, estabilidade térmica, alta transparência e um alinhamento de bandas adequado é desejável para evitar estes problemas e melhorar a performance do material (Akhil *et al.*, 2021). O TiO₂ é o material mais comum utilizado como ETL, possuindo um amplo *bandgap*, produção fácil e de baixo custo e facilidade de ajuste de propriedades eletrônicas (Chen *et al.*, 2023).

A camada HTL fica situada entre a camada de perovskitas e o contra-eletrodo, desempenhando um papel de extração dos buracos fotogerados e barrando os elétrons (Chen *et al.*, 2023). O material transportador de elétron deve possuir o nível da banda de valência acima da banda de valência da perovskitas. Da mesma forma, a banda de condução do HTL deve estar acima da banda de condução da perovskita (Mahapatra *et al.*, 2022). A diferença de energia entre esses dois níveis de energia do HTL e da perovskita garante o transporte de buraco. No entanto, se essa diferença for muito grande, pode levar a perdas de energia. O material HTL mais utilizado é a molécula orgânica Spiro-OMeTAD, por possuir propriedades de transporte de buracos interessantes. No entanto, ele apresenta instabilidade, além do custo elevado. O NiO é outro material empregado como HTL para perovskitas invertidas que tem sido estudado. Ele pode ser preparado em larga escala, utilizando baixa temperatura, assim como para aparelhos flexíveis. Comparado a materiais orgânicos, ele apresenta melhor estabilidade. No entanto, ainda possui problemas em relação a baixa condutividade e incompatibilidade de bandas. A dopagem do material é apontada como uma solução para estes problemas (Chen *et al.*, 2023).

Propriedades de camadas de perovskitas como espessura, rugosidade de superfície, defeitos e tamanho de grãos, além de fatores como técnicas de deposição, composição inicial do material e condições ambiente durante o crescimento do filme interferem na performance do material (Chen *et al.*, 2023; Mahapatra *et al.*, 2022). Alguns métodos de preparação de filmes de perovskitas têm sido desenvolvidos com o intuito de gerar materiais com alta eficiência e estabilidade. A deposição de vapor, *spin coating*, *spray coating*, *blade coating*, impressão de tela e impressão a jato de tinta podem ser citados como alguns dos principais métodos de fabricação desses filmes (Chen *et al.*, 2023).

A técnica de *spin coating* é a técnica mais simples e mais comum para preparar perovskitas de baixo custo e alta eficiência, sendo mais comumente aplicada em laboratório. No geral, quantidades adequadas de BX₂ e AX, em estado sólido, são misturados e dissolvidos em solvente orgânico, formando uma solução precursora. Os solventes mais utilizados são o N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) e o γ -butirolactona (GBL). Esta solução é posta sobre a superfície de um substrato como, por exemplo, o ETL ou HTL (Raphael *et al.*, 2018). Este conjunto é, então, rotacionado para que haja uma evaporação mais rápida do solvente. A espessura do filme pode ser controlada pela velocidade de rotação e concentração de solução. Além disso, o processo de cristalização da perovskitas dependerá da volatilidade dos solventes adicionados. A aplicação desta técnica possui algumas limitações, como a fabricação de células em larga escala, pois com o aumento da área há uma queda de performance em comparação a filmes de pequena área, somados ao desperdício de soluções e solventes e a falta de uniformidade em relação ao centro e suas bordas (Qiu, Ono e Qi, 2018).

O avanço para a aplicação industrial de células de perovskitas necessita da construção de processos de produção que sejam adequados para a produção em massa. Para uma aplicação em larga escala, as técnicas de *slot-die coating*, *spray coating*, *blade coating* e impressão a jato de tinta são mais indicadas. A técnica de *slot-die coating* é amplamente aplicada no meio industrial para a produção de filmes finos (Teixeira *et al.*, 2023).

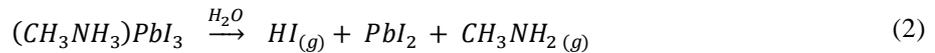
4. DEGRADAÇÃO

Um dos principais desafios para células de perovskitas está relacionada à instabilidade do material. Há uma série de fatores que levam a degradação acelerada da perovskita comparado com as células convencionais de silício cristalino, sendo eles intrínsecos e extrínsecos. A estabilidade de células de perovskitas é comprometida devido a reações químicas que ocorrem entre a perovskita e as camadas ETL/HTL, os eletrodos e, principalmente, a degradação relacionada a questões ambientais. Assim, elas podem reagir com elementos de acordo com duas categorias: reações com fatores ambientais, como umidade, oxigênio e luz e reações com outros materiais presentes no aparelho, como ETL/HTL, eletrodos metálicos, entre outros (Zhuang, Wang e Yan, 2023).

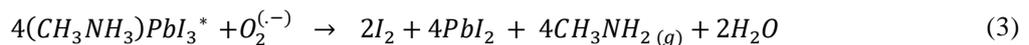
Aspectos externos, como oxigênio, temperatura, umidade e luz promovem uma interação com a perovskita, induzindo mudanças de fase, causada pela alteração do fator de tolerância, ou induzindo reações químicas, que podem levar à degradação do material. A maioria dos mecanismos de degradação, dados por estes fatores, que são encontrados na literatura são tratados para o MAPbI₃. No entanto, estes mecanismos podem ser utilizados para prever os efeitos que alterações de parâmetros de rede podem causar no processo de degradação (Dunfield *et al.*, 2020).

Foi verificado em alguns estudos que o oxigênio e a água presentes no ar podem reagir com as perovskitas por diferentes caminhos de reação. Essas reações podem favorecer o processo de degradação e prejudicar a estabilidade química desses materiais (Zhuang, Wang e Yan, 2023).

A degradação de células de perovskitas na presença de água ocorre devido à natureza higroscópica de cátions orgânicos. Assim, moléculas de água realizam uma ligação fraca de hidrogênio com a estrutura cristalina da perovskitas, levando a quebra de ligações dos materiais que as compõem, removendo o haleto metálico da estrutura (Ali *et al.*, 2021). Uma rápida degradação do material é observada em exposição à umidade. A reação total de degradação do MAPbI₃ em água pode ser expressa pela Equação (2), resultando na decomposição em PbI₂ e nos gases CH₃NH₂ e HI (Zhuang, Wang e Yan, 2023).



A degradação da perovskita induzida por oxigênio envolve a adsorção da molécula de O₂ na superfície da perovskita. Assim, o processo ocorre de forma física, sem o envolvimento de reações químicas. O (CH₃NH₃)PbI₃, na presença de luz carrega elétrons e buracos fotoinduzidos, se transformando em (CH₃NH₃)PbI₃^{*}. Desta forma, o O₂ fixado na superfície forma superóxido (O₂⁻) ao capturar um elétron em excesso, dando início a reação de degradação. O mecanismo de degradação pode ser observado na Equação 3. Assim como a luz, a água é outro fator que pode contribuir no processo de degradação da perovskitas induzida por oxigênio (Zhuang, Wang e Yan, 2023).



A luz UV tem efeito relevante na degradação de células de perovskitas, principalmente quando está combinada com umidade e oxigênio. Ainda, quando combinada com altas temperaturas, pode ocasionar em danos no campo elétrico do aparelho (Ali *et al.*, 2021). No entanto, a luz pode induzir a degradação da perovskitas sem a presença de outros fatores ambientais, diferentemente do oxigênio, que necessita da presença de água ou de luz para ocorrer. A reação de degradação do MAPbI₃ induzida pela radiação UV tem como produto a liberação de PbI₂ e de gases HI e CH₃NH₂ (Zhuang, Wang e Yan, 2023).

A aplicação de encapsulantes auxilia na proteção da célula a fatores externos de degradação. O método vidro-vidro, por exemplo, ajuda a prevenir a entrada de umidade e oxigênio no material, permite uma resistência a degradação térmica e de raios UV, além de possibilitar a transmissão de luz efetiva. No entanto, apresentam uma limitação na aplicação em dispositivos flexíveis, devido a sua rigidez. A utilização de encapsulantes poliméricos pode ser uma boa opção para contornar este problema (Mahapatra *et al.*, 2022).

A estabilidade química das células de perovskitas também pode ser afetada pelas camadas de transporte de carga, como ETL e HTL. Existem vários materiais que podem ser aplicados nessas camadas, consequentemente, há uma variedade de reações interfaciais e defeitos que elas podem causar na estabilidade da célula. Na camada transportadora de elétrons, o TiO₂, por exemplo, é um material que pode servir como um catalisador da degradação na presença de luz. Para o ZnO, é verificada a ocorrência de uma reação ácido-base na interface ZnO/perovskitas, facilitando a decomposição da perovskitas em PbI₂, em condições de umidade (Zhuang, Wang e Yan, 2023). Em relação à camada transportadora de buracos, o NiO_x, por exemplo, pode interagir com o MAPbI₃, promovendo a oxidação do iodo, agindo como ácido de Lewis, ou pode desprotonar o CH₃NH₃⁺, agindo como base de Brønsted. Nesta interação é observado o acúmulo de PbI₂ na interface NiO_x/perovskitas. Esta camada de PbI₂ leva a perda de corrente por bloquear a extração de buracos. Também é observado um aumento de recombinação da interface, causada pela deficiência de sítios A, reduzindo a estabilidade da célula. Para o spiro-OMeTAD, outro material empregado em HTL, a sua interação com o iodo promove a queda da condutividade da camada transportadora de elétrons, apresentando um efeito negativo na estabilidade química da célula. Ocorrem ainda reações com os eletrodos metálicos, podendo gerar a reação dos halogênios da perovskita com o metal, causando redução da performance e deterioração da estabilidade (Zhuang, Wang e Yan, 2023).

Aspectos internos também afetam a estabilidade das perovskitas. Sua baixa energia de formação de rede torna a perovskita instável em sua natureza. Perovskitas à base de iodo apresentam instabilidade devido a uma cadeia de

reações químicas que ocorre entre o vapor de iodo e o dispositivo. Ainda, cristais de qualidade moderada, transições de fase, efeitos de polarização, instabilidade térmica e migração de íon podem contribuir para a sua instabilidade intrínseca (Mahapatra *et al.*, 2022; Meng, You e Yang, 2018)

Entender as reações químicas pode auxiliar na busca de maneiras de prevenção de degradação, além de melhorar a estabilidade. Algumas soluções têm sido sugeridas para aperfeiçoar a estabilidade das células de perovskitas, como, por exemplo, engenharia de composição, ajuste de fator de tolerância, encapsulamento, modificação interfacial, entre outros, além da utilização do conceito 3D/2D (Zhang, Kim e Zhu, 2018; Fazal e Rubaiee, 2023).

5. APLICAÇÃO COMERCIAL

Para que uma tecnologia de célula fotovoltaica seja bem estabelecida e possa ser produzida em larga escala para ser aplicada comercialmente, devem ser considerados alguns fatores como: eficiência, estabilidade, performance, e custo de produção, que irão refletir em sua viabilidade, além de questões ambientais em relação aos materiais constituintes (Fazal e Rubaiee, 2023). A transição do laboratório para a produção em larga escala traz novos desafios de processos, além da adição de materiais (Dunfield *et al.*, 2020)

Células de perovskitas apresentam baixo custo e pouco consumo de energia em sua fabricação em comparação às células disponíveis comercialmente, podendo ser produzidas por métodos de solução sob baixa temperatura e com a utilização de pouco material. Já as células de silício monocristalino que, atualmente, detêm a maior aplicação em fotovoltaicos, possuem um alto custo de fabricação, preparação em alta temperatura, além de um longo tempo de retorno de pagamento (Zhuang, Wang e Yan, 2023), demonstrando, assim, algumas desvantagens em relação às células de perovskitas.

O rápido avanço em eficiência de células de perovskitas dentro de um curto período é um dos fatores que corroboram para a visão deste material como uma tecnologia promissora na aplicação em células solares, além de suas interessantes propriedades optoeletrônicas. Segundo a NREL, foi reportado em 2023 pela University of Science and Technology of China (USTC) a eficiência de 26,1%, um aumento de 12% de eficiência comparado ao valor reportado em 2013 pela EPFL de 14,1% (NREL Best Research-Cell Efficiency Chart).

Apesar das vantagens, existem barreiras encontradas para a sua aplicação comercial. Além dos transtornos relacionados a toxicidade do chumbo, a instabilidade do material é um dos principais fatores que dificultam este processo. Problemas de degradação ocasionam em um curto tempo de vida da célula (Fazal e Rubaiee, 2023). Ainda, a introdução da perovskitas em um módulo abre portas para outros mecanismos de degradação, devido a perturbação da estrutura química e eletrônica causada pela presença de novas camadas e condições fora do equilíbrio. Esses mecanismos são mais específicos da arquitetura e são mais complicados do que os mecanismos observados somente nas camadas ativas, comprometendo a estabilidade do módulo (Dunfield *et al.*, 2020).

Deste modo, o caminho para a industrialização de células de perovskitas, além da busca pelo aumento da eficiência, também passa pela aquisição de materiais e arquitetura estáveis. Apesar de terem sido sugeridas algumas soluções para minimizar as questões de instabilidade, a estabilidade dessas células ainda não atingiu as condições adequadas para a aplicação comercial (Zhuang, Wang e Yan, 2023). Para isto, células de perovskitas necessitam de maior entendimento sobre defeitos de superfície, observando seus impactos no desempenho do material e sua influência nos processos de degradação (Dunfield *et al.*, 2020), além da obtenção de maior entendimento da relação entre características estruturais e propriedades funcionais de cristais de perovskitas (Lou *et al.*, 2023).

Outras utilizações para as células de perovskitas são desejadas como aplicações futuras. Além da aplicação em células tandem, essas células poderão ser utilizadas como bulding-integrated PVs (BIPVs), ou seja, poderão ser empregadas como elemento de substituição de materiais de construção na parte externa de edifícios (telhado, janelas, fachadas, entre outros). Outras opções seriam em aplicações espaciais, baterias fotovoltaicas e supercapacitores (Bati, Zhong e Burn, 2023).

6. CÉLULAS TANDEM DE PEROVSKITA

Células de multi-junção ou células tandem surgiram com o objetivo de minimizar perdas de energia e ultrapassar os limites teóricos de SQ para células de única junção. A arquitetura dessas células permite com que haja uma maior absorção de fótons incidentes, por possuir dois ou mais materiais com diferentes propriedades de *bandgap* configurados em um empilhamento de junções PN, permitindo assim, maior abrangência na utilização do espectro solar. No geral, a camada superior possui o *bandgap* mais amplo, absorvendo maior parte do espectro visível. As camadas mais baixas possuem um *bandgap* menor, permitindo a absorção de radiação na região do infravermelho (Bati, Zhong e Burn, 2023; Fazal e Rubaiee, 2023).

Células tandem perovskitas/Si (PVK/Si) são uma construção interessante, por poderem apresentar as vantagens de ambos os materiais, trazendo um aumento de eficiência. Em 2023 foi reportado no NREL uma eficiência de 33,7%, apresentado pela KAUST (NREL Best Research-Cell Efficiency Chart). A variedade de células solares de silício, como PERC, TOPCon e HJT permite a criação de várias arquiteturas perovskitas/Si, auxiliando nos avanços de eficiência das células. No entanto, ainda é necessário o envolvimento de maiores estudos a respeito da configuração dessa estrutura e melhorias da camada de recombinação entre a célula de perovskitas e a célula de silício (Chi *et al.*, 2023).

As células tandem possuem duas configurações que são mais típicas: células de quatro terminais (4-T) e células de dois terminais (2-T ou monólítica), embora também existam células de três, cinco e seis terminais. Em uma célula de

quatro terminais, as células de topo e de fundo são independentes, sendo eletricamente isoladas uma da outra. Sua construção ocorre com o empilhamento de uma célula frontal semitransparente de *bandgap* amplo sobre uma célula traseira de *bandgap* mais estreito (Fang *et al.*, 2021). Ambas as células são dispositivos completos, possuindo contatos frontais e traseiros, as quais são conectadas externamente, para combinação de suas energias de saída (Lal *et al.*, 2017). Na estrutura de dois terminais, a subcélula frontal/traseira é crescida diretamente sobre a subcélula traseira/frontal, sendo necessário uma compatibilidade de fabricação e correspondência de corrente entre as subcélulas conectadas em série (Fang *et al.*, 2021). A configuração em série é a mais desejada, por permitir uma conexão elétrica mais simples e por não necessitar da presença de eletrodos frontais e traseiros para as células de topo e de fundo, respectivamente. No entanto, além da compatibilidade de corrente entre as suas células, ela possui desafios, como o gerenciamento óptico dentro da configuração tandem e a fabricação de camadas de recombinação com perdas mínimas entre as células (Lal *et al.*, 2017).

Em construções PVK/Si, a célula de fundo de silício tem maior dificuldade em absorver luz, atrapalhando o aumento de performance da célula tandem. Melhorias da arquitetura podem ajudar a aumentar o caminho da luz neste material, permitindo o aumento de eficiência. Estratégias de texturização permite o aprimoramento de caminhos ópticos, promovendo o aumento de corrente e reduzindo perdas de reflexão, trazendo bons resultados a célula, principalmente em estruturas monolíticas. A construção bifacial também é uma boa opção para o aumento da absorção de luz, facilitando a entrada de luz em ambos os lados traseiro e frontal. Para diminuir as perdas de reflexão, o emprego de revestimentos anti-reflexão permite o aumento da transmissão óptica da luz (Akhil *et al.*, 2021).

Além de estruturas PVK/Si, podem ser combinados materiais do tipo: PVK/PVK, PVK/CIGS e PVK/orgânico (Fang *et al.*, 2021). O silício e o CIGS (Cobre-Índio-Gálio-Selênio) são os materiais mais favoráveis para aplicação como célula de fundo, devido ao seu *bandgap* (Li e Zhang, 2020). Assim como as perovskitas, o CIGS também permite a modulação de seu *bandgap*, na região entre 1,0 e 1,70 eV através da variação da proporção de gálio e índio, promovendo, assim, uma grande possibilidade de atingir altos valores de eficiência. Células PVK/PVK (ou *all-perovskite*) possuem a vantagem de exibirem alta eficiência utilizando métodos de processamento em baixa temperatura frente aos materiais de silício e CIGS. Em estruturas PVK/orgânico, os fotovoltaicos orgânicos possuem um processo simples de fabricação em baixa temperatura, além da possibilidade de modulação de *bandgap* e a presença de flexibilidade (Li e Zhang, 2020).

Problemas relacionados a estabilidade em dispositivos *tandem* baseados em perovskitas são atribuídos a degradação de filmes de perovskitas, quando em exposição à luz, umidade, oxigênio e calor (Fang *et al.*, 2021). Melhorar a estabilidade desses materiais se torna um processo importante para a sua aplicação comercial. Assim, como em células de perovskitas de uma única junção, a engenharia de composição pode ser uma solução a este obstáculo. Outra opção seria a construção de células de perovskitas 2D e 3D que auxilia no aumento da estabilidade e eficiência (Akhil *et al.*, 2021).

7. PESQUISA DE PEROVSKITA NO BRASIL

Países como China, Estados Unidos e Japão possuem um alto de nível de produção em pesquisas relacionadas a células solares de perovskitas. Embora de maneira tímida, em comparação aos maiores polos de geração científica, o Brasil também tem investido no estudo destes materiais, possuindo alguns grupos empenhados em sua exploração, os quais estão mais concentrados na região de São Paulo.

O Centro de Inovação em Novas Energias (CINE), localizado em Campinas (SP), apresenta diversos projetos relacionados a células de perovskitas, possuindo um grande peso na pesquisa desses materiais no país. Instituições como UNICAMP, USP, UFSCAR, UNIFESP, UNESP e UFABC participam da integração deste centro, reunindo diversos cientistas. Estudos relacionados propriedades estruturais, propriedades eletrônicas e estabilidade foram divulgados recentemente (dos Santos, *et al.*, 2023; Scalón *et al.*, 2022). Em março deste ano, foi publicado um trabalho de impacto expressivo na área, utilizando a aplicação de técnicas *in situ* combinadas com a luz de síncrotron para o estudo de perovskitas, permitindo avanços no caminho para a sua comercialização (Szostak *et al.*, 2023).

O Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), localizado em São José dos Campos (SP) possui um grupo de pesquisa no departamento de física, o Grupo de Materiais Semicondutores e Nanotecnologia (GMSN), apresentando o estudo de perovskitas como uma de frente de projetos, aplicando metodologias teóricas para o estudo desses materiais. Trabalhos recentes foram publicados para o estudo de perovskitas duplas (Caetano *et al.*, 2022) e ligas de perovskitas (Guedes-Sobrinho *et al.*, 2019).

O Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF), sediado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), no estado de São Paulo, possui pesquisas relacionadas a energia renovável, saúde e sustentabilidade. Nos últimos anos, alguns estudos de perovskitas foram publicados, investigando perovskitas complexas (Rodrigues *et al.*, 2022) e propriedades estruturais e eletrônicas (Mesquita *et al.*, 2021), além de outros.

No Paraná, pesquisadores da UTFPR (Universidade Tecnológica Federal do Paraná) em parceria com outras instituições nacionais, como a Universidade Federal de Lavras (UFLA), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Universidade Estadual de Londrina (UEL), além de algumas instituições internacionais, realizaram um projeto relacionado a tecnologias optoeletrônicas emergentes a base de perovskitas, rendendo na publicação de um capítulo de livro, em 2022 (Pinto *et al.*, 2022). A Universidade Federal do Paraná (UFPR) também possui alguns trabalhos científicos relacionados a perovskitas, investigando propriedades eletrônicas de perovskitas (de Araujo *et al.*, 2023; Octavio de Araujo *et al.*, 2022).

Apesar de não se apresentar de forma tão intensa em comparação aos países de maiores produção, o Brasil possui pesquisadores e pesquisas de qualidade, que podem contribuir significativamente com os avanços dos estudos de perovskitas, tendo em vista a grande variedade de possibilidades de composições e estruturas, os problemas acerca de estabilidade de célula e módulo e limitações da aplicação comercial que ainda necessitam de maiores investigações.

8. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi abordado uma revisão geral sobre aspectos estruturais, construção de célula, métodos de preparação, problemas de estabilidade, aplicação comercial e tecnologias *tandem* de perovskitas. Estes materiais podem se apresentar em diversas composições e sistemas cristalinos, permitindo a obtenção de diferentes propriedades optoeletrônicas. Parâmetros como temperatura, distorções do octaedro, tamanho de átomos constituintes, além dos elementos de sua composição corroboram para a modificação de suas propriedades, transformando a perovskita em um excelente material para aplicação em fotovoltaicos, servido como alternativa ao silício. A utilização desses materiais em arquiteturas de multijunção são uma ótima escolha para a obtenção de células com altos valores de eficiência.

Apesar de possuírem propriedades desejáveis, processos simples de preparação e altos valores de eficiência, foi observado que sua estabilidade é afetada principalmente em exposição a fatores ambientais, como umidade, oxigênio e luz, limitando a sua aplicação comercial. Deste modo, torna-se necessário o entendimento das reações envolvidas em seu processo de degradação para direcionar a solução do problema. O emprego de engenharia de composição, encapsulantes e aditivos de dopagem são opções para evitar a ocorrência dessas reações de degradação.

No Brasil existem instituições empenhadas em investigar estes materiais, apresentando projetos que abordam estudos de propriedades estruturais e eletrônicas, perovskitas complexas, estudo de óxido de perovskitas, entre outros, contribuindo para o avanço do entendimento desses materiais, indicando que o país possui o potencial para a realização de pesquisas em alto nível, podendo fazer a diferença, nas áreas acadêmica e industrial para as perovskitas.

Agradecimentos

Agradecimentos a Sengi Solar pelo suporte, financiamento e incentivo a este trabalho. Agradecimento a equipe de Pesquisa e Desenvolvimento pelo suporte na elaboração do trabalho. Agradecimentos ao programa PADIS pelo incentivo e fomento ao P&D nacional.

REFERÊNCIAS

- Aftab, A. e Ahmad, M. I., 2021. A review of stability and progress in tin halide perovskite solar cell. *Solar Energy*.
- Akhil, S. et al., 2021. Review on perovskite silicon tandem solar cells: Status and prospects 2T, 3T and 4T for real world conditions. *Materials & Design*, p. 110138.
- Ali, N. et al., 2021. A review on perovskite materials with solar cell prospective. *Int J Energy Res*, pp. 19729-19745.
- Bati, A. et al., 2023. Next-generation applications for integrated perovskite solar cells. *Commun Mater* 4, 2.
- Caetano, C. et al., 2022. First-Principles Study of Electronic Properties of Cesium Chloride Double Perovskites Using a DFT-1/2 Approach. *Journal of Physical Chemistry C*.
- Chen, Y. et al., 2023. Recent Progress in Perovskite Solar Cells: Status and Future. *Coatings*.
- Chi, W. et al., 2023. Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: Choice of Bottom Devices and Recombination Layers. *ACS Energy Letters*, pp. 1535-1550.
- de Araujo, L. O. et al., 2023. How cation nature controls the bandgap and bulk Rashba splitting of halide perovskites. *J. Comput. Chem*.
- dos Santos, R. M. et al., 2023. Theoretical investigation of the role of mixed A⁺ -cations in the structure, stability and electronic properties of perovskite alloys. *ACS Applied Energy Materials*.
- Dunfield, S. P. et al., 2020. From Defects to Degradation: A Mechanistic Understanding of Degradation in Perovskite Solar Cell Devices and Modules. *Adv. Energy Mater*.
- Fang, Z. et al., 2021. Perovskite-based tandem solar cells. *Science Bulletin*, pp. 621-636.
- Fazal, M. e Rubaiee, S., 2023. Progress of pv cell technology: Feasibility of building materials, cost, performance, and stability. *Solar Energy*.
- Ghosh, S., Shankar, H. e Kar, P., 2022. Recent developments of lead-free halide double perovskites: a new superstar in the optoelectronic field. *Mater. Adv.*, pp. 3742-3765.
- Guedes-Sobrinho, D. et al., 2019. Thermodynamic Stability and Structural Insights for CH₃NH₃Pb_{1-x}Sn_xI₃, CH₃NH₃Pb_{1-x}GexI₃, and CH₃NH₃Pb_{1-x}Sn_xI₃ Hybrid Perovskite Alloys: A Statistical Approach from First Principles Calculations. *Scientific Reports*.
- Jahn, H. A., Teller, E. e Donnan, F. G., 1937. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*.
- Kim, B., Kim, J. e Park, N., 2020. First-principles identification of the charge-shifting mechanism and ferroelectricity in hybrid halide perovskites. *Sci Rep* 10, 19635.
- Kojima, A. et al., 2009. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*.

- Lal, N. N. et al., 2017. Perovskite Tandem Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*
- Lee, J., Bristowe et al., 2016. Resolving the Physical Origin of Octahedral Tilting in Halide Perovskites. *Chemistry of Materials*, pp. 4259-4266.
- Li, H. e Zhang, W., 2020. Perovskite Tandem Solar Cells: From Fundamentals to Commercial Deployment. *Chemical Reviews*.
- Linaburg, M. R. et al., 2017. Cs_{1-x}RbxPbCl₃ and Cs_{1-x}RbxPbBr₃ Solid Solutions: Understanding Octahedral Tilting in Lead Halide Perovskites. *Chemistry of Materials*.
- Lou, Y. et al., 2023. Perovskite single crystals: Dimensional control, optoelectronic properties, and applications. *Materials Today*, pp. 225-250.
- Mahapatra, A. et al., 2022. Recent progress in perovskite solar cells: challenges from efficiency to stability. *Materials Today Chemistry*, p. 100686.
- Marronnier, A. et al., 2018. Anharmonicity and Disorder in the Black Phases of Cesium Lead Iodide Used for Stable Inorganic Perovskite Solar Cells. *ACS Nano*, pp. 3477-3486.
- Meng, L., You, J. e Yang, Y., 2018. Addressing the stability issue of perovskite solar cells for commercial applications. *Nat Commun* 9.
- Mesquita, W. D. et al., 2021. Barium strontium titanate-based perovskite materials from DFT perspective: assessing the structural, electronic, vibrational, dielectric and energetic properties. *Theoretical Chemistry Accounts*.
- NREL Best Research-Cell Efficiency Chart. (s.d.). Fonte: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Acessado em: 26 de setembro de 2023.
- Octavio de Araujo et al., 2022. Impact of the Polymorphism and Relativistic Effects on the Electronic Properties of Inorganic Metal Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*.
- Pinto, F. et al., 2022. Emerging Metal-Halide Perovskite Materials for Enhanced Solar Cells and Light-Emitting Applications. Em *Research Topics in Bioactivity, Environment and Energy: Experimental and Theoretical Tools*. Springer International Publishing.
- Qiu, L., Ono, L. e Qi, Y., 2018. Advances and challenges to the commercialization of organic–inorganic halide perovskite solar cell technology. *Materials Today Energy*, pp. 169-189.
- Raphael, E. et al., 2018. CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS: UMA NOVA TECNOLOGIA EMERGENTE. *Química Nova*, pp. 61-74.
- Rodrigues, J. E. et al., 2022. Combining Raman spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction to unveil the order types in A₃CaNb₂O₉ (A = Ba, Sr) complex perovskites. *J Raman Spectrosc.*
- Scalon, L. et al., 2022. Improving the stability and efficiency of perovskite solar cells by a bidentate anilinium salt. *Journal of the American Chemical Society* 2.
- Shockley, W. e Queisser, H., 2004. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*.
- Szostak, R. et al., 2023. In Situ and Operando Characterizations of Metal Halide Perovskite and Solar Cells: Insights from Lab-Sized Devices to Upscaling Processes. *Chemical Reviews*, pp. 3160-3236.
- Teixeira, C. et al., 2023. Fabrication of low-cost and flexible perovskite solar cells by slot-die coating for indoor applications. *Mater. Adv.*, pp. 3863-3873.
- Wei, Q. et al., 2023. Metal Halide Perovskite Alloy: Fundamental, Optoelectronic Properties and Applications. *Adv. Photonics Res.*
- Wu, H. et al., 2021. Mixed-Halide Double Perovskite Cs₂AgBiX₆ (X=Br, I) with Tunable Optical Properties via Anion Exchange. *ChemSusChem*, pp. 4507-4515.
- Zhang, F., Kim, D. H. e Zhu, K., 2018. 3D/2D multidimensional perovskites: Balance of high performance and stability for perovskite solar cells. *Current opinion in electrochemistry*, 11, pp. 105-113.
- Zhang, L. et al., 2023. Advances in the Application of Perovskite Materials. *Nano-Micro Letters*.
- Zhuang, J., Wang, J. e Yan, F., 2023. Review on Chemical Stability of Lead Halide Perovskite Solar Cells. *Nano-Micro Lett.* 15, 84.

PEROVSKITE PHOTOVOLTAIC CELL: A REVIEW OF THE STATE OF THE ART

Abstract. *With the increase in the search for renewable energy sources, photovoltaic energy appears as a promising alternative. Currently, silicon is the main material used in the manufacture of solar cells, however, its efficiency values are approaching its theoretical limit. Perovskite cells have been seen as an interesting option to silicon cells as they present high efficiency values, attractive characteristics for application in photovoltaics, in addition to being cheaper. Its compositional and structural diversity gives this material the possibility of modulating different electronic properties, making its use advantageous. However, perovskite cells present instability when exposed to environmental factors. Solving this problem is one of the keys to making your commercial application viable. Thus, this work provides a review of the structural characteristics of perovskites, the general construction of cells, the problems surrounding degradation and commercial application, and the use of perovskites in tandem architectures. Perovskite research in Brazil will be another point covered.*

Keywords: *Photovoltaic Technologies, Perovskites, Stability*