

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE  
ENGENHARIA  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M

**Síntese de filmes de perovskita organometálica sobre FTO/TiO<sub>2</sub>  
mesoporoso e caracterização de suas propriedades para aplicação  
como células solares**

Anne Esther Ribeiro Targino Pereira de Oliveira

Porto Alegre - RS

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE  
ENGENHARIA  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M

**Síntese de filmes de perovskita organometálica sobre FTO/TiO<sub>2</sub>  
mesoporoso e caracterização de suas propriedades para aplicação  
como células solares**

Anne Esther Ribeiro Targino Pereira de Oliveira  
Engenheira Química

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do  
título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2019

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora.

Orientadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Regina Felisberto (IFRS)

Dr. Fernando Bonatto (PNPD-UFRGS)

Dr. Claudir Gabriel Kaufmann Junior (PNPD-UFRGS)

Prof. Dr. Afonso Reguly  
Coordenador do PPGEM

“O homem não é nada além daquilo que a educação faz dele.”

(Immanuel Kant)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, todo poderoso, criador e sustentador de nossas vidas. Muitas vezes a vitória parece um ideal irrealizável, um sonho distante, entretanto, Deus nos mostra o contrário.

A minha irmã, Rhaquel, que deu significado a minha vida, tornou-me um ser humano melhor e me ensinou uma nova forma de amor.

Aos meus pais, Alba e Paulo, por serem meu porto seguro, minha fortaleza e pelo amor incondicional. Obrigada por me encorajarem e sempre acreditarem em mim.

Aos meus irmãos, Antonio, Paulo, Rajiv, por todo apoio, pelo carinho, paciência e por todas as noites em que dividimos a mesma mesa de estudos com o mesmo objetivo de irmos além.

Ao meu noivo, Hagley, pelo carinho, pela compreensão e por dividir comigo as angústias, sucessos e fracassos, com todo seu apoio contribuiu para que eu chegasse até aqui.

A Professora Dra. Annelise, a quem tenho profunda admiração, pela excelente orientação, pelos valiosos ensinamentos passados no decorrer deste trabalho, pela amizade, paciência e dedicação.

A Allan, Fernando e Gisele, pela amizade e pelo incentivo nos momentos difíceis da dissertação.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em especial ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), pela estrutura e pelos ensaios técnicos realizados.

Aos colegas do LACER que participaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

A Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida.

# SUMÁRIO

1- Introdução .....	1
2-Objetivos.....	4
3 – Revisão Bibliográfica.....	5
<b>3.1 – Células solares</b> .....	5
<b>3.2 – Células solar de perovskita</b> .....	12
3.2.1- Estabilidade da célula solar de perovskita .....	15
3.2.3- Estrutura da célula solar de perovskita.....	15
3.2.4 -Métodos de formação da perovskita .....	17
3.3- Medidas de tensão <i>versus</i> corrente em células solares .....	21
5 - Materiais e métodos .....	23
<b>5.1- Limpeza do substrato</b> .....	23
<b>5.2- Camada de TiO<sub>2</sub></b> .....	24
<b>5.3- Camada de perovskita organometalica de chumbo</b> .....	25
<b>5.4 -Fabricação dos pós de perovskita</b> .....	26
<b>5.5- Camada de ouro</b> .....	26
<b>5.6- Caracterizações</b> .....	27
5.6.1- Difração de Raios X.....	27
5.6.2- Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	27
5.6.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
5.6.4- Espectroscopia UV-Vis.....	28
5.6.5- Caracterização fotovoltaica: Curvas de densidade de corrente (J) por potencial (V).....	28
7- Conclusões .....	48
8- Sugestão para trabalhos futuros .....	50
9- Referências.....	51

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicações de artigos com termo “ <i>perovskite solar cell</i> ” (base de dados <i>Science Direct</i> ) entre os anos de 2009 e 2019.....	2
Figura 2. Gráfico de temperatura global média e concentração de CO <sub>2</sub> por ano. A linha de base do gráfico de barras é definida na temperatura média entre 1901 e 2000 [20]. .....	6
Figura 3. Esquema da junção p-n mostrando a região de depleção, as regiões do tipo p e n, e o campo elétrico originado.....	8
Figura 4. Estrutura de uma célula solar fotovoltaica.....	9
Figura 5. Diagrama com gerações de tecnologias de células fotovoltaicas. ....	10
Figura 6. Eficiência de células solares certificadas pelo NREL, desde 1975 até 2019 [15]. .....	11
Figura 7. Estrutura cristalina de perovskita, imagem da referência [39].....	12
Figura 8. Representação da estrutura: (a) perovskita ABX <sub>3</sub> mostrando o cátion octaédrico BX <sub>6</sub> e A ocupando o sítio cubo-octaédrico. (b) Célula unitária da perovskita CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> cúbica [44, 45]. .....	13
Figura 9. Arquitetura de uma célula solar de perovskita n-i-p, imagem adaptada da referência [66]. .....	16
Figura 10. Sistema de evaporação térmica de dupla fonte para deposição de perovskita; a fonte orgânica foi o iodeto de metilamônio e a fonte inorgânica PbCl <sub>2</sub> , imagem da referência [16]... ..	18
Figura 11. Sistema de deposição assistida por vácuo <i>flash</i> , imagem adaptada da referência [68]. .....	19
Figura 12. Esquema do método de deposição assistida à vapor [70]. .....	19
Figura 13. Método de deposição em uma etapa e duas etapas, utilizando um <i>spin coater</i> para a formação de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> [71].....	20
Figura 14. Curva J-V típica de uma célula solar J <sub>sc</sub> representa a densidade de corrente de curto-circuito e Voc a tensão de circuito aberto [78].....	21
Figura 15. Rota de processo de decapagem ( <i>etching</i> ) do substrato de FTO realizado a partir pó de zinco e ácido clorídrico. ....	24
Figura 16. Rota de confecção dos filmes de perovskita organometálica de chumbo sobre dióxido de titânio utilizando a deposição sequencial. ....	26
Figura 17. Difratoograma de raios X da pasta de dióxido de titânio após queima de 450 °C.....	31
Figura 18. Difratoogramas de raio X das amostras P_2k_10mg, P_2k_20mg e P_2k_30mg. ....	32
Figura 19. Espectros de FTIR das amostras de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> com diferentes concentrações de iodeto de metilamônio. ....	33
Figura 20. Micrografias da superfície do substrato de vidro recoberto com FTO (a) e da camada mesoporosa de dióxido de titânio (b). ....	34
Figura 21. Micrografias da superfície dos filmes finos obtidos com 10 mg de MAI em diferentes velocidades, aumento de 2000x (a-c) e 20000x (d-f).....	35
Figura 23. Micrografias da superfície dos filmes obtidos com 30 mg de MAI em diferentes velocidades, aumento de 2000x (a-c) e 20000x (d-f).....	38
Figura 24. Espectros de UV-Vis dos filmes com 10 mg de MAI sintetizados em diferentes velocidades.....	39
Figura 25. Espectros de UV-Vis dos filmes com 20 mg de MAI sintetizados em diferentes velocidades.....	40
Figura 26. Espectros de UV-Vis dos filmes com 30 mg de MAI sintetizados em diferentes velocidades.....	40
Figura 27. Espectros da função Kubelka-Munk para o pó de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> .....	41
Figura 28. Espectros da função Kubelka-Munk dos filmes de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> com 10 mg de MAI sobre TiO <sub>2</sub> mesoporoso. ....	42

Figura 29. Espectros da função Kubelka-Munk dos filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ com 20 mg de MAI sobre $\text{TiO}_2$ mesoporoso. ....	43
Figura 30. Espectros da função Kubelka-Munk dos filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ com 30 mg de MAI sobre $\text{TiO}_2$ mesoporoso. ....	44
Figura 31. Curva de densidade de corrente pelo potencial aplicado e imagem das células. ....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Materiais e reagentes utilizados e suas especificações.....	23
Tabela 2. Parâmetro utilizados em cada deposição da camada de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .....	27
Tabela 3. Filmes de perovskita formada sobre dióxido de titânio em diferentes condições. ....	30
Tabela 4. Parâmetros fotovoltaicos $J_{sc}$ , $V_{oc}$ , FF e $\eta$ obtidos através da curva de densidade de corrente vs potencial.....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS

BC – Banda de condução  
BV – Banda de valência  
DRX – Difractometria de raios X  
DSSC – Célula solar sensibilizada por corante  
ETL – Camada de transporte de elétrons  
FA – Formamidínio  
FAI – Iodeto de formamidínio  
FF – Fator de forma  
FTIR – Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier  
FTO – Óxido de estanho dopado com flúor  
HTM – Material transportador de buracos  
J<sub>max</sub> – Densidade de corrente máxima  
J<sub>sc</sub> – Densidade de corrente de curto circuito  
MA – Metilamônio  
MAI – Iodeto de metilamônio  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
NREL – Laboratório Nacional de Energia Renovável  
PCE – Eficiências de conversão de energia  
PCS – Perovskitas organometálicas  
P<sub>max</sub> – Potência Máxima  
PV – Dispositivo fotovoltaico  
UPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta  
UV - Vis – Ultravioleta e visível  
V<sub>max</sub> – Tensão máxima  
V<sub>oc</sub> – Tensão de circuito aberto  
 $\eta$  – Eficiência de conversão

## RESUMO

A energia solar vem se destacando como uma forma alternativa para resolver o problema das emissões de gases do efeito estufa geradas por fontes energéticas fósseis. Recentemente, células solares de perovskita organometálicas emergiram em atividades de pesquisa devido à alta performance e eficiência, destacando-se também pelas suas atrativas propriedades ópticas e elétricas. Durante 10 anos desde sua descoberta, as células solares de perovskita alcançaram eficiência de 25,2 %. O baixo custo de fabricação e métodos simples de preparação dessas células as colocam em competição com as células solares de silício. Porém, essa nova tecnologia tem limitações que impedem sua comercialização, sendo uma delas o controle mais preciso da homogeneidade da perovskita que está diretamente ligada à sua eficiência e um maior entendimento da sua estabilidade e degradação. No presente trabalho, foram produzidos filmes de perovskita organometálica de chumbo, por deposição sequencial em uma camada de TiO<sub>2</sub> mesoporo, sobre substratos de vidro dopados com flúor e estanho, visando uma futura aplicação do material em células solares. Foram analisados os efeitos dos parâmetros de deposição tais como velocidade de deposição da solução precursora de iodeto de chumbo (2000, 3000 e 4000 rpm) e concentração da solução precursora de iodeto de metilamônio (0,062, 0,12 e 0,19 M). Foram realizadas caracterizações estruturais, químicas, morfológicas, ópticas e elétricas nos filmes finos produzidos. Na análise estrutural empregando-se a técnica de difração de raios X, notou-se que houve formação de filmes de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>; essa caracterização também revelou que os filmes continham iodeto de chumbo, um indicativo da degradação da perovskita. A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier confirmou a presença dos grupos característicos da perovskita. A caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura revelou que os filmes, a diferentes concentrações de iodeto de metilamônio, apresentaram nano estruturas em formas de cubos, fios e fibras, sendo que os filmes depositados a 4000 rpm apresentaram um aspecto de cobertura mais uniforme e quase que isenta de espaços vazios. As análises das propriedades ópticas revelaram que os filmes confeccionados a maiores concentrações de metilamônio de chumbo estão mais aptos para serem aplicados como camada absorvedora. Na caracterização fotovoltaica, a maior eficiência foi obtida para o filme com concentração de 0,062 M de iodeto de metilamônio e velocidade de deposição de 4000 rpm.

## ABSTRACT

Solar energy has been developing as an alternative way to solve the problem of greenhouse gas emissions from fossil energy sources. Recently, organometallic perovskite solar cells have emerged in research activities due to their high performance and efficiency, also standing out for their attractive optical and electrical properties. Since the 10 years of discovery, perovskite solar cells achieved 25.2 % efficiency. The low manufacturing cost and simple preparation methods of these cells are putting them in competition with silicon solar cells. However, this new technology has limitations that hinder its commercialization, one of which is the more precise control of the homogeneity of perovskite that is directly linked to its efficiency and a greater understanding of its stability and degradation. In the present work, lead organometallic perovskite films were produced by sequential deposition in a mesopore TiO<sub>2</sub> layer on fluorine doped tin glass substrates, aiming at a future application of the material as a solar cell. The effects of deposition parameters such as deposition rate of lead iodide precursor solution (2000, 3000 and 4000 rpm) and concentration of methylammonium iodide precursor solution (0.062, 0.12 and 0.19 M) were investigated. Structural, chemical, morphological, optical and electrical characterizations of the obtained thin films were performed. In the structural analysis using the X-ray diffraction technique, it was noted that there was formation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. This characterization also revealed that the films contained a lead iodide signal, an indicative of perovskite degradation. Fourier-transform infrared spectroscopy analysis confirmed the presence of perovskite characteristic groups. The morphological characterization using scanning electron microscopy revealed that the films, at different concentrations of methylammonium iodide, presented nanostructures in the form of cubes, wires and fibers, and the films deposited at 4000 rpm presented a more homogeneous and almost uniform coverage aspect. Analyzes of optical properties revealed that films made at higher concentrations of lead methylammonium are more suitable to be applied as an absorber layer. Photovoltaic characterization indicates a higher efficiency for the film obtained with concentration of 0.062 M of methylammonium iodide and deposition speed of 4000 rpm.

## 1- Introdução

Os recursos limitados de fontes convencionais de energia não renováveis, como gás, carvão e petróleo, juntamente com a crescente oposição à geração de energia nuclear, motivados por preocupações com questões de segurança e descarte de resíduos radioativos, levaram a uma demanda crescente por fontes renováveis de energia. Sendo assim, o desenvolvimento de fontes de energia sustentáveis tornou-se crítico, já que a maior parte da geração de energia do mundo ainda depende de combustíveis fósseis.

Dentre as energias renováveis, acredita-se que a energia solar seja a fonte mais abundante existente na Terra. A energia da luz solar que incide no nosso planeta durante um ano equivale a 120.000 TW [1], que é mais de uma centena de vezes a energia total das reservas conhecidas de combustíveis fósseis em todo o mundo [2]. Por conseguinte, a energia solar está se tornando uma alternativa atraente neste segmento e isso causou um grande aumento na pesquisa e desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos (PV) mais eficientes e baratos.

O uso de haletos de perovskita orgânico-inorgânicos como uma camada absorvedora em células solares de filme fino começou em 2009, resultando em um dispositivo fotovoltaico com eficiência de 3,1 % [3]. Nos últimos anos, a rápida evolução do dispositivo levou a uma modificação de sua estrutura, com um grande aumento na eficiência, alcançando valores acima de 25,2 % [4]. Este material organometálico tem sido amplamente explorado devido às características singulares, tais como propriedades ópticas e elétricas que são ajustáveis controlando composições químicas [5].

A deposição de filmes finos de perovskita organometálica pode ser realizada por uma variedade de técnicas de deposição, podendo ser elas: deposição em fase de vapor, deposição a vácuo, deposição em uma etapa e deposição sequencial em duas etapas e outras [6,7]. Normalmente, a perovskita é sintetizada pela combinação de dois precursores, um orgânico e outro inorgânico, que podem ser combinados por diferentes rotas de deposição. A maioria dos métodos de deposição baseia-se no mesmo princípio: a combinação de um componente orgânico iodeto metilamônio (MAI), com um componente inorgânico, como iodeto ou cloreto de ou chumbo ( $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ), para produzir uma perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , respectivamente) [8].

Através da base de dados do *Science Direct* é possível quantificar o número de publicações com o termo “*perovskite solar cell*” entre os anos de 2009 e 2019 (até o momento). Esta quantificação está descrita de forma gráfica na Figura 1, onde é possível obter o número de publicações por ano.

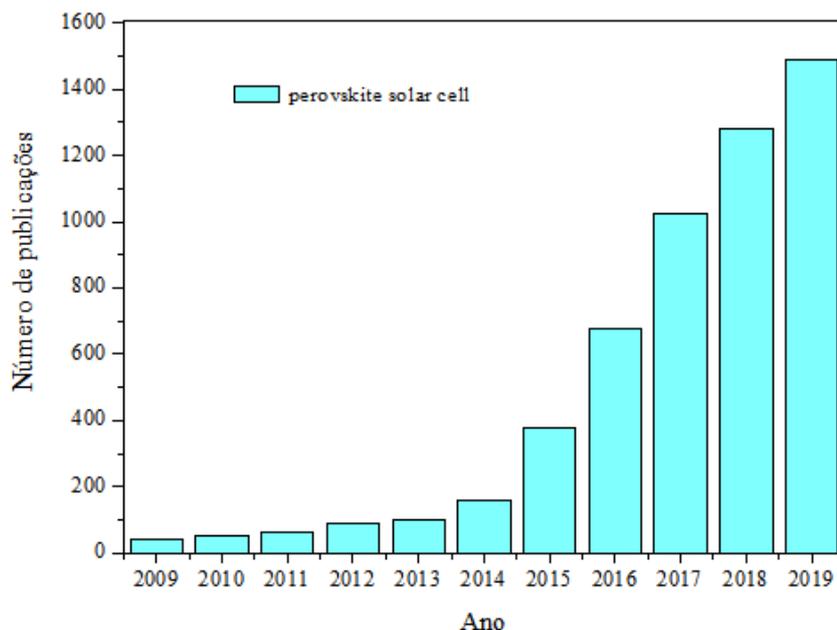


Figura 1. Número de publicações de artigos com termo “*perovskite solar cell*” (base de dados *Science Direct*) entre os anos de 2009 e 2019.

Ao longo de quase uma década destacam-se alguns marcos importantes no progresso nas células solares de perovskita. Sendo a principal, o primeiro dispositivo fotovoltaico relatado por Kojima *et al.* em 2009, que usaram perovskitas com haletos de bromo e iodo que foram empregados como sensibilizadores para fabricar células solares sensibilizadas por corantes [3]. Um grande avanço foi feito em 2012, quando Snaith e Lee perceberam que as perovskitas são estáveis se entrarem em contato com uma camada transportadora de buracos em estado sólido, assim conseguindo uma eficiência de 10,9% [9]. Houve em 2012 também um dos progressos em relação à simplificação no processo de deposição do filme de perovskita, devido a criação da deposição de uma etapa [10].

Nos anos de 2013 a 2014, Burschka *et al.* mostraram que uma técnica de deposição para a arquitetura sensibilizada excede a eficiência de 15 % utilizando um processo de solução de duas etapas [11], enquanto Liu *et al.* observaram que as células solares planares podem ser feitas por evaporação térmica e têm uma eficiência de mais de 15 % [12–14]. Em 2015, os pesquisadores da KRICT atingiram uma eficiência alternativa em

torno de 20,1 %, fabricando fotovoltaicos de alto desempenho com camadas de perovskita fabricadas através de troca intramolecular [15]. Recentemente, novamente pesquisadores da KRICT atingiram um novo recorde de eficiência de 25,2 % em células solares de perovskita. Durante os anos foram descobertas novas arquiteturas das células, como: estrutura mesoscópica, estrutura mesoporosa, heterojunção planar entre outras [9,10, 16].

Esse progresso bem-sucedido estimula um grande interesse nessa tecnologia fotovoltaica emergente, pois o número anual de artigos publicados por ano vem aumentando exponencialmente, e isso se deve a evolução da arquitetura da perovskita e dos novos processos de síntese que vem aumentando a eficiência desses dispositivos.

Neste contexto, este trabalho teve como foco principal utilizar a técnica de deposição sequencial em duas etapas, variando parâmetros de velocidade e concentração das soluções precursoras, para obtenção de filmes de perovskita em condições de pressão e temperatura ambiente. Os filmes foram confeccionados sobre uma camada transportadora de elétrons, um filme mesoporoso de dióxido de titânio, depositado sobre um substrato de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor. Desta maneira foi possível investigar a influência desses fatores nas características dos filmes produzidos.

## 2-Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi a produção e caracterização de filmes de perovskitas organometálicas de chumbo sobre substrato de vidro recoberto com óxido de estranho dopado com flúor e dióxido de titânio mesoporoso.

### 2.1- Objetivos Específicos

- Depositar a camada de transporte de elétrons baseada em uma pasta de dióxido de titânio para a formação de um recobrimento mesoporoso sobre um substrato de vidro recoberto com óxido de estranho dopado com flúor.
- Empregar o método de síntese de deposição sequencial para obtenção dos filmes de perovskita.
- Caracterizar os filmes obtidos quanto as suas propriedades estruturais, químicas, morfológicas, ópticas e elétricas.
- Avaliar os efeitos da variação de parâmetros de síntese e processo (concentração de metilamônio e velocidade de deposição por *spin coating*) nas propriedades dos filmes produzidos.

## 3 – Revisão Bibliográfica

### 3.1 – Células solares

Nos últimos anos, há um grande interesse no desenvolvimento de fontes de energia renovável, devido ao esgotamento dos combustíveis fósseis e à poluição ambiental causada pelos mesmos [17].

Fontes de energia renováveis são energias livres de poluição e contribuem para reduzir o efeito estufa. Das fontes de energia renovável, as mais conhecidas são: solar, eólica, ondas e marés, geotérmica e biomassa, utilizadas para gerar eletricidade [18].

O consumo global de energia está atualmente estimado em torno de 17 TW (2014) e espera-se que aumente, com o crescimento populacional, para 24 TW em 2035 [1]. A maior parte dessa energia provém do uso de combustíveis fósseis (carvão, gás natural e petróleo), que liberam grandes quantidades de dióxido de carbono na atmosfera [17]. Atualmente, alternativas mais ecológicas de fontes de energia renováveis representam apenas 10% do consumo global de energia [19]. A Figura 2 mostra a correlação entre o aumento das concentrações de CO<sub>2</sub> atmosférico e aumento da temperatura global nos últimos 125 anos.

As fontes de energia renováveis têm o potencial de serem neutras, sem emissão de carbono, e em particular, a energia solar vem sendo considerada a fonte de energia alternativa mais importante e mais adequada para satisfazer as necessidades energéticas do mundo, pois é segura; limpa e ainda permite geração de energia elétrica em áreas de difícil acesso[19]. Estima-se que 120.000 TW de luz solar atinjam a terra a cada ano [4]. Capturar apenas uma pequena parte dessa energia disponível poderia substituir a atualmente produzida por combustíveis fósseis, com apenas 28 TW exigidos anualmente para atender a demanda global até 2050.

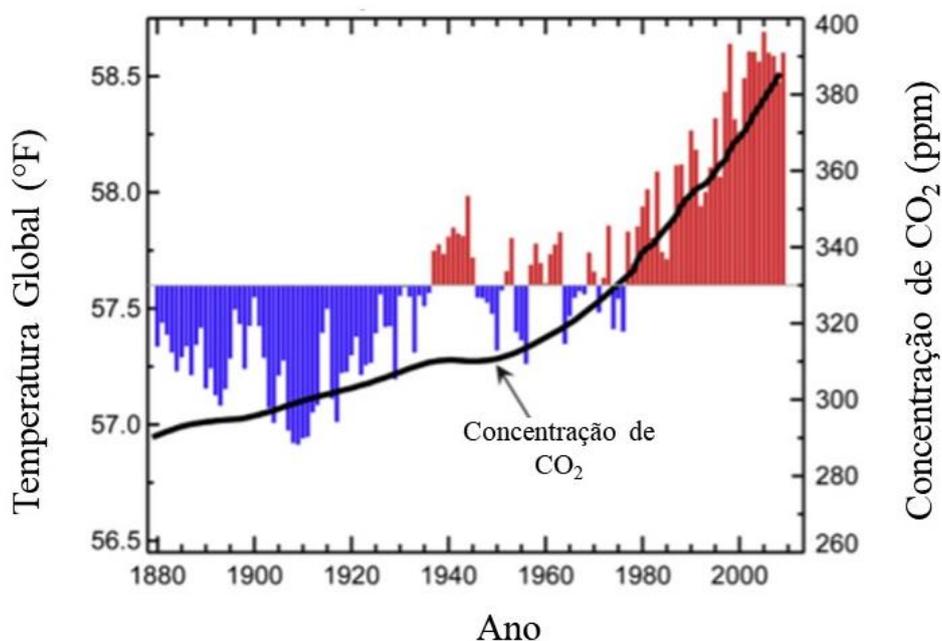


Figura 2. Gráfico de temperatura global média e concentração de CO<sub>2</sub> por ano. A linha de base do gráfico de barras é definida na temperatura média entre 1901 e 2000 [20].

Uma célula solar é um dispositivo que pode converter energia solar diretamente em eletricidade. Essa conversão direta de luz solar para a energia elétrica é chamada de efeito fotovoltaico, em que se baseia o funcionamento de uma célula solar convencional, e foi descrito pela primeira vez por Becquerel em 1839 [21][13]. Becquerel descobriu durante esse experimento que a quantidade de eletricidade gerada aumentou quando eletrodos foram expostos à luz. Após a descoberta de uma junção p-n, naturalmente formada em barras de silício, por Ohl em 1941 [22], e a melhoria do processo de produção, a primeira célula solar de silício “moderna” foi desenvolvida por Chapin, Fuller e Pearson, em 1954, com capacidade de converter 6% da energia solar em energia elétrica [23,24].

Células solares devem ser projetadas para garantir a máxima absorção de fótons provenientes do sol e promover elétrons para estados de alta energia, onde eles são capazes de se mover. Os materiais semicondutores têm sido historicamente vistos como uma opção muito atraente para converter eficientemente a luz solar em eletricidade usando o efeito fotovoltaico

O efeito fotovoltaico em materiais semicondutores é caracterizado por apresentar elétrons com energias distintas na banda de valência (BV) e na banda de condução (BC), e entre as duas existe uma banda proibida de energia ou *band gap* (E<sub>g</sub>) [25].

O *band gap* da célula fotovoltaica corresponde ao *gap* de energia que separa o nível máximo de energia na banda de baixa energia, referido como “banda de valência” (BV), do nível mínimo de energia na banda de alta energia, conhecido como “banda de condução” (BC), para onde os elétrons devem ser promovidos, de modo que haja fluxo de corrente no dispositivo fotovoltaico. O tempo típico durante o qual o elétron é mantido em um estado de alta energia deve ser alto o suficiente para garantir uma extração eficiente dos portadores. Somente fótons com energia maior que  $E_g$  são capazes de levar os elétrons do BV para a BC. O mecanismo de separação de carga, que é necessário para extrair portadores de carga das células fotovoltaicas, envolve o uso de uma "membrana" para separar os diferentes portadores de carga. Essa “membrana” é comumente obtida com um campo elétrico originado da diferença de potencial entre os contatos.

Para entender como uma célula solar converte a luz solar em eletricidade, temos que olhar a construção da célula solar. A fotogeração eficiente de portadores de carga livre é um requisito fundamental nas células fotovoltaicas [26]. No entanto, a coleta separada de buracos e elétrons em um eletrodo, requer um mecanismo adicional para extrair efetivamente esses dois tipos de portadores. Essa separação de carga geralmente é obtida usando um diodo junção p-n, que é constituída por semicondutores [26].

Os semicondutores podem ter suas propriedades elétricas e condutividade alterados quando são adicionadas a sua rede cristalina impurezas, conhecidas como dopantes. O dopante do tipo n adiciona elétrons carregados negativamente para o semicondutor são chamados de doadores porque doam elétrons para o semicondutor, os dopantes do tipo p introduzem algo chamado buracos/lacunas porque roubam elétrons do semicondutor [27]. Como resultado dessas deficiências eletrônicas, a carga negativa total é reduzida e os buracos podem ser considerados como cargas positivas.

O diodo junção p-n é obtido unindo uma camada de semicondutor do tipo p e do tipo n em contato íntimo entre si (sem nenhum material intermediário), a união dos dois materiais favorece a movimentação dos elétrons, que migram para o lado positivo e os buracos para o lado negativo [28]. Na camada do tipo n, os elétrons se movem por difusão em direção a camada do tipo-p (onde sua concentração é ordens de magnitude menor), deixando íons positivamente carregados. Da mesma forma, buracos no lado p tendem a se difundir para o lado n (onde sua concentração é significativamente menor), criando assim íons carregados negativamente [28]. A presença de íons negativos e carregados positivamente em contato próximo, dá origem a um campo elétrico na interface entre as

duas regiões, repelindo elétrons no lado n e buracos no lado p. A região onde o campo elétrico surge é comumente referida como região de depleção, uma vez que é depletada de portadores, conforme apresentado na Figura 3.

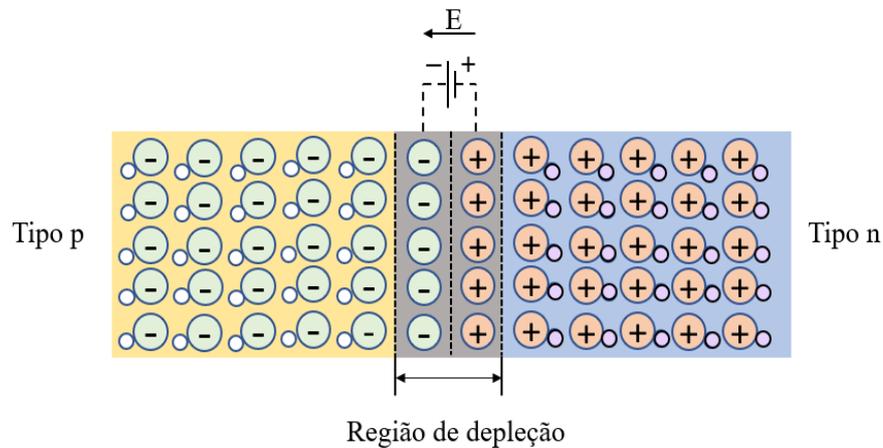


Figura 3. Esquema da junção p-n mostrando a região de depleção, as regiões do tipo p e n, e o campo elétrico originado.

Desta forma, camadas do semiconductor comportam-se como uma bateria, por causa do fluxo de buracos e elétrons, gerando um campo elétrico na superfície, a junção p-n. O campo elétrico faz com que os elétrons se movam no semiconductor, tornando-os disponíveis para a formação de um circuito elétrico. Ao mesmo tempo, as vacâncias migram em direção oposta aguardando os elétrons [29, 30]. No entanto, uma célula fotovoltaica não armazena energia elétrica, apenas mantém um fluxo de elétrons estabelecidos em um circuito elétrico enquanto houver incidência de luz sobre ela. A Figura 4 ilustra o funcionamento de uma célula solar.

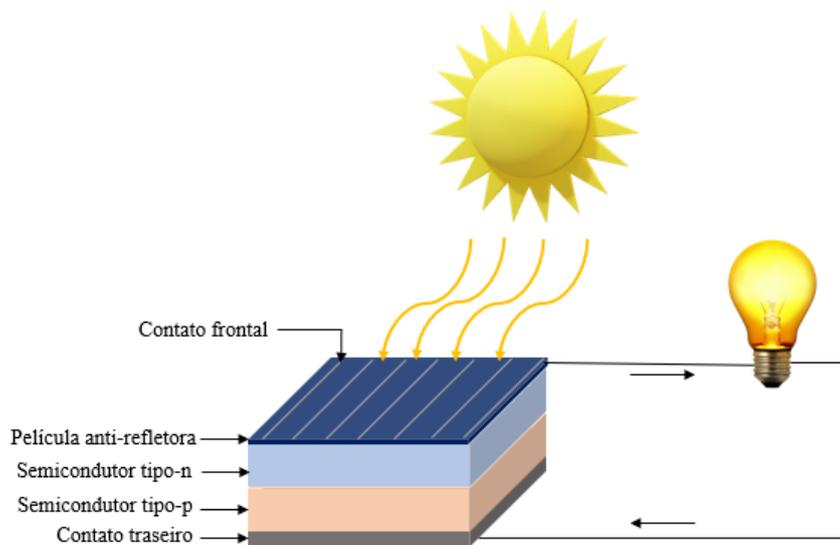


Figura 4. Estrutura de uma célula solar fotovoltaica.

Em 1954, a célula solar de silício foi inventada e tinha uma eficiência de 4% e mais tarde foi aumentada para 11%. No início dos anos 1970, a principal aplicação das células solares de silício era destinada apenas a satélites espaciais [31]. O principal impulsionador do desenvolvimento de energia solar fotovoltaica é o aumento da eficiência, a redução de custos e as necessidades de manutenção que, em última análise, resultam em menor custo de eletricidade e extensão da vida útil do dispositivo. Várias abordagens vêm sendo propostas, testadas e implantadas para melhorar os materiais e facilitar a fabricação das células solares em larga escala. As células solares são geralmente nomeadas pelo material semicondutor de que são feitas. Esses materiais devem ter certas características de absorção de luz a serem usadas para células fotovoltaicas. Geralmente, as tecnologias fotovoltaicas podem ser divididas em três gerações, como ilustrado na Figura 5 [32].

As chamadas células solares de primeira geração são baseadas em *wafers* de silício. Esta tecnologia é agora a mais desenvolvida e ainda domina o mercado fotovoltaico. A maioria das células solares e de módulos vendidos hoje é feita de silício cristalino, tanto *wafers* de silício monocristalino e policristalino com alta pureza. As eficiências para estas células solares são tipicamente próximas a 20% [33], mas elas também sofrem custos relativamente altos para produção em larga escala bem como impactos ambientais negativos devido a condições de processamento rigorosas [34].

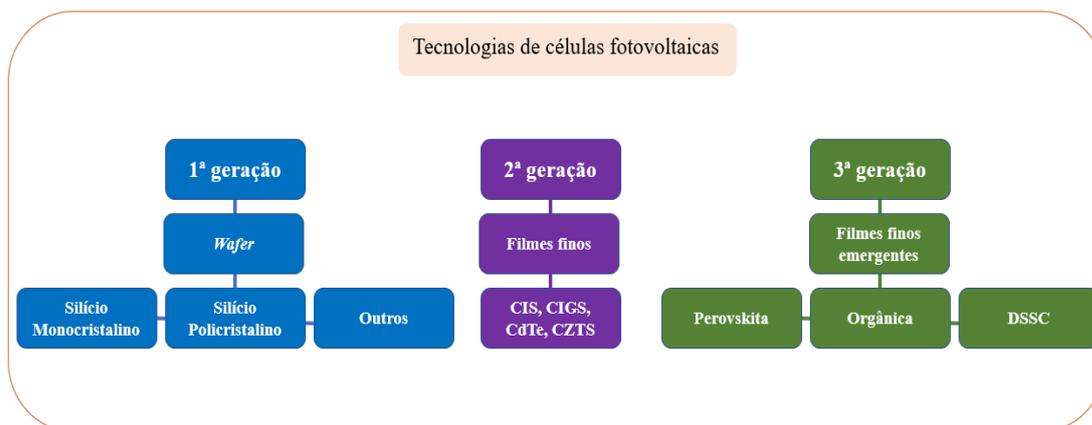


Figura 5. Diagrama com gerações de tecnologias de células fotovoltaicas.

Nessa abordagem, uma fina camada de material fotoativo, por exemplo, telureto de cádmio (CdTe) [35], seleneto de cobre e índio-gálio (CIGS) ou sulfeto de cobre, zinco, estanho (CZTS) [36], é depositada em um substrato, o que não apenas reduz o uso do material ativo e conseqüentemente o custo, mas também torna as células mais flexíveis e mais leves. Esta tecnologia é operacional e a eficiência também pode ser em torno de 20%, mas ainda enfrenta dificuldades na produção em grande escala, incluindo a disponibilidade de fontes Te, In e Ga, bem como a toxicidade de metais pesados, como Cd [33]

A terceira geração de células solares se refere a diferentes tecnologias emergentes que visam produzir células solares com menor custo e maior eficiência. Embora essas tecnologias não sejam desenvolvidas o suficiente para a comercialização industrial, elas ainda são muito promissoras e atraem muito interesse de pesquisa no mundo todo [37].

As tecnologias de terceira geração normalmente incluem células solares orgânicas, células solares de pontos quânticos, células solares sensibilizadas por corantes (DSSC), proposta por Brian O'Regan e Michael Grätzel em 1991 [38], células solares com múltiplas junções e células solares de perovskita. As células solares de perovskita vem se destacando devido ao aumento expressivo de eficiência nos últimos anos desde a primeira utilização em 2009 [3, 4].

O Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) é o mais importante centro de pesquisa e desenvolvimento de energias renováveis e eficiência energética dos Estados Unidos, que mantém atualizado um gráfico com as mais altas eficiências de conversão comprovadas de tecnologias fotovoltaicas, plotadas de 1976 até o presente, Figura 6.



### 3.2 – Células solar de perovskita

A perovskita é um mineral natural de titanato de cálcio com fórmula química de  $\text{CaTiO}_3$ . Este mineral, foi descoberto pela primeira vez pelo mineralogista alemão Gustav Rose em 1839, foi nomeado em homenagem ao mineralogista russo Lev Perovski [39]. Geralmente, os materiais que possuem a mesma estrutura cristalina de  $\text{CaTiO}_3$  são referidos como materiais de perovskita, e normalmente se apresentam com uma estrutura cristalina cúbica ou tetragonal com estequiometria de  $\text{ABX}_3$ , onde tanto A como B são cátions de metal e X é um ânion (Figura 7).

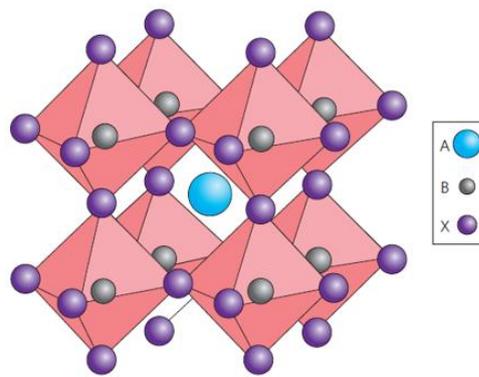


Figura 7. Estrutura cristalina de perovskita, imagem da referência [39].

Cada cátion B é octaedricamente coordenado com os ânions X para formar o bloco de construção básico da estrutura da perovskita. Estes octaedros  $\text{BX}_6$  estão conectados em uma configuração de compartilhamento de canto tridimensional, com o cátion A embutido no espaço formado entre o octaedro  $\text{BX}_6$  adjacente a neutralizar a carga da estrutura [40].

Sua estabilidade cristalográfica e provável estrutura podem ser deduzidas considerando um fator de tolerância  $t$  e um fator octaédrico  $\mu$ , o fator  $t$  é definido como a razão entre a distância A-X para a distância B-X em um de esfera sólida ideal [6, 40], a equação de  $t$  está descrita na equação 1 .

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_A + R_B)} \quad (1)$$

Onde  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_X$  são os raios iônicos dos íons correspondentes (A, B, X), e o fator  $\mu$  é definido como a razão  $R_A/R_X$ . Para a perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = F, Cl, Br,

I), o fator de tolerância está geralmente em  $0,81 < t < 1,11$  e o fator octaédrico  $0,44 < \mu < 0,90$  [40-42]. Se  $t$  estiver na faixa mais estreita de  $0,89-1,0$ , a estrutura cúbica é provável, para valores menores de  $t$  origina-se estruturas menos simétricas, tetragonal ou ortorrômbica. Apesar dessas restrições, as modificações de fase da perovskita organometálica são comuns durante seu aquecimento em tratamentos térmicos, de tal forma em que em temperaturas mais baixas ocorre a fase ortorrômbica, que se transforma em tetragonal e depois em fase cúbica à medida que se aumenta a temperatura [43]. A estrutura da perovskita  $ABX_3$  mostrando o cátion octaédrico  $BX_6$  e sua célula unitária são apresentadas na Figura 8.

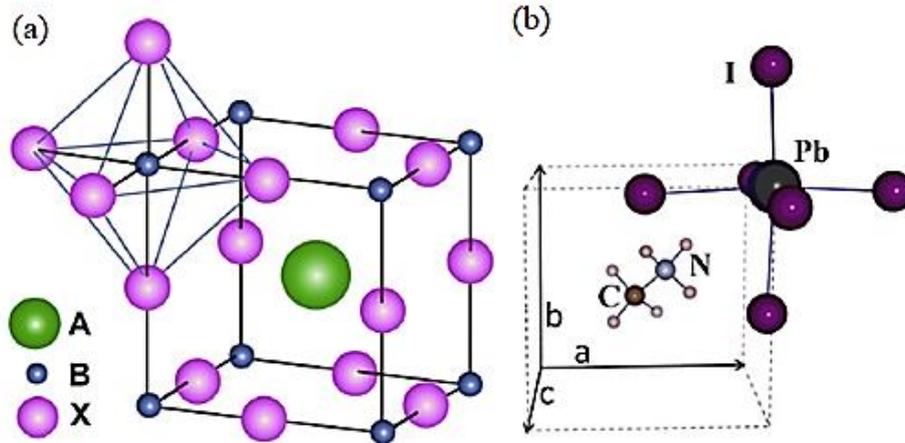


Figura 8. Representação da estrutura: (a) perovskita  $ABX_3$  mostrando o cátion octaédrico  $BX_6$  e A ocupando o sítio cubo-octaédrico. (b) Célula unitária da perovskita  $CH_3NH_3PbI_3$  cúbica [44, 45].

Para as perovskitas organometálicas, o cátion A é orgânico, geralmente o metilamônio (MA),  $(CH_3NH_3^+)$ , de  $R_A = 0,18$  nm [46], embora o etilamônio (EA),  $(CH_3CH_2NH_3^+)$  com  $R_A$  0,23 nm [47] e o formamidínio (FA),  $(NH_2CH = NH_2^+)$  que tem  $R_A$  estimado entre 0,19 e 0,22 nm, também são utilizados [48–51]. Para células eficientes, o cátion B que vem sendo usado universalmente é o chumbo, que tem  $R_B = 0,119$  nm. Outro que vem sendo bastante empregado é Sn, com  $R_B = 0,110$  nm, ele forma compostos semelhantes ao do Pb, porém com *band gaps* inferiores, teoricamente mais ideais, mas geralmente possui menor estabilidade. Essa menor estabilidade é atribuída à facilidade de oxidação do Sn para  $SnI_4$  em perovskitas iodadas, em contrapartida o Pb apresenta uma maior proteção contra a oxidação [22]. O ânion X é halogênio, geralmente o mais usado

é o iodo, com  $R_X = 0,220$  nm, mas o Br ( $R_X = 0,196$  nm), e o Cl (0,186 nm) também são usualmente utilizados em um material halogeneto misto.

Nas últimas décadas, os óxidos de perovskita inorgânicas (por exemplo,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ) e haletois ( $\text{CsSnI}_3$ ,  $\text{CsPbI}_3$ , etc.) têm sido extensivamente estudados devido às suas aplicações versáteis em óptica, magnetismo, eletrônica e supercondutores [52 – 55]. Nos últimos anos, as perovskitas organometálicas, que compreendem um cátion amônio orgânico A ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  ou  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ), um cátion de metal bivalente B ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) e íons halogenados X ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  ou  $\text{I}_2$ ), tem atraído interesses de pesquisa substanciais em dispositivos fotovoltaicos (PV). O primeiro dispositivo PV baseado em perovskitas organometálicas foi relatado por Kojima *et al.* em 2009, com uma eficiência de 3,1 % [3], que usaram iodeto de chumbo metilamônio,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ) e brometo de chumbo metilamônio,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  ( $\text{MAPbBr}_3$ ) como os sensibilizadores para DSSCs com um eletrólito líquido [17].

Em 2012, o eletrólito líquido foi substituído por uma camada de material transportador de buracos (HTM), e a eficiência de conversão de energia (*PCE*) de células solares baseadas em  $\text{MAPbI}_3$  aumentou para 10 % [10, 56]. Essas descobertas revolucionárias abriram uma nova era das células solares de perovskita (*PSCs*) e espalharam a chamada “febre da perovskita” em todo o mundo [41, 57]. Graças aos grandes esforços nos últimos anos, as pesquisas em células solares de perovskitas avançaram rapidamente e atingiram 25,1 % de eficiência [4].

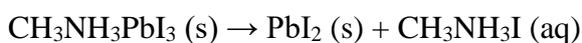
Os desempenhos excepcionalmente notáveis de perovskitas organometálicas são resultantes de suas propriedades características únicas. As perovskitas híbridas exibem uma absorção óptica significativa, um *band gap* modificável, longos comprimentos de difusão, transporte de carga ambipolar, alta mobilidade de portadores de carga e uma alta tolerância a defeitos de pontuais [3, 11, 16]. Utilizando espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (*UPS*) e espectroscopia de refletância difusa, determinou-se que a banda de valência da  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  é igual a -5,43 eV em relação ao vácuo e apresenta um *band gap* óptico entre 1,50 e 1,58 eV [10, 58]. As células fotovoltaicas de  $\text{MAPbI}_3$  são capazes de alcançar a absorção ao longo de todo espectro visível até o infravermelho próximo, isto é, aproximadamente até 800 nm. Isso ocorre com espessuras de camada de perovskita inferiores à 500 nm, diferente das camadas ativas de células solares no mercado em que o filme requer uma espessura de 2  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.1- Estabilidade da célula solar de perovskita

A degradação das perovskitas organometálicas é o principal problema nas células solares, sendo necessário um maior estudo para melhorar a estabilidade desse material a longo prazo. A umidade, oxigênio, temperatura e radiação UV são os principais fatores que afetam a estabilidade das perovskitas organometálicas [59]. Como o material é bastante sensível ao oxigênio e à umidade, a maioria dos processos de fabricação é realizada em uma atmosfera inerte e temperatura controlada, como por exemplo em um *glove-box*.

Degradação significativa ocorre nas células solares durante testes em condições ambientais. Seok *et al.* relataram que a degradação do filme de perovskita começa a ocorrer em uma umidade de 55 %, exibindo uma mudança de cor de marrom escuro para amarelo [58]. Essa degradação limita as células solares de perovskita em aplicações externas, pois há uma diminuição significativa na sua eficiência [60].

Algumas reações químicas causadoras da degradação da perovskita sob diferentes condições já foram relatadas, sendo algumas delas [60, 61]:



Vários estudos vêm sendo realizados atualmente para que seja melhorada a estabilidade das células solares de perovskitas e que não haja restrições para seu uso em aplicações externas [62, 63, 64]. Como é uma tecnologia nova, o processo de estabilização ainda não é totalmente entendido, necessitando de um maior estudo para aplicações práticas dos dispositivos [65].

### 3.2.3- Estrutura da célula solar de perovskita

Em geral, a célula solar formada por uma perovskita organometálica deve consistir em cinco partes, como mostra a Figura 9.

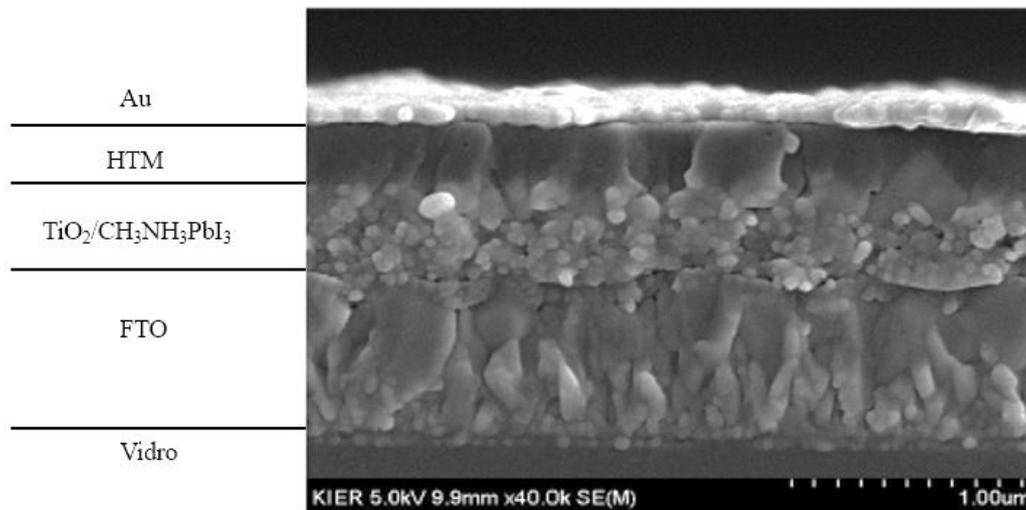


Figura 9. Arquitetura de uma célula solar de perovskita n-i-p, imagem adaptada da referência [66].

1) Substrato com camada condutora: a maioria das células utiliza um substrato de vidro, embora os substratos de PET tenham mostrado resultados promissores para a obtenção de células solares flexíveis. A camada condutora deve ser transparente à radiação UV. Os materiais preferencialmente utilizados para este fim são ITO (óxido de estanho dopado com índio) e FTO (óxido estranho dopado com flúor);

2) Camada de transporte de elétrons (*ETL*): esta camada é um semiconductor de óxido (TiO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que possui um alinhamento de bandas que favorece a transferência de elétrons e, ao mesmo tempo, bloqueia os buracos eletrônicos fotogerados. A camada de transporte de elétrons desempenha uma função vital na extração e transporte de elétrons fotogerados, modificando a interface, alinhando o nível de energia interfacial e minimizando a recombinação de carga nas células solares de perovskita. O *ETL* é depositado na perovskita híbrida, que cria portadores livres que seguem para a absorção de fótons e os buracos portadores da camada perovskita.

3) Perovskita: a perovskita organo-metálica (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>), que tem sido amplamente estudada devido às eficiências de conversão de energia, é o material que gera excítons ou portadores livres que surgem através da absorção de fótons

4) Material transportador de buracos (*HTM*): Pode ser um semiconductor de óxido ou um semiconductor orgânico. O material transportador de buracos se infiltra na estrutura mesoporosa do óxido metálico (camada de transporte de elétrons), garantindo uma

regeneração constante de moléculas de corantes oxidados. Este material mais usado atualmente é o Spiro-OMeTAD, assegurando uma regeneração constante de moléculas de corante oxidadas.

5) Contato do eletrodo: Contra-eletrodo feito de ouro ou prata, para garantir um contato ôhmico.

### 3.2.4 -Métodos de formação da perovskita

A camada de perovskita pode ser preparada usando diferentes rotas de deposição. Diferentes métodos de deposição resultam em filmes de perovskita de diferentes tamanhos de grão, mobilidades de elétrons e buracos, concentração de defeitos no *bulk* e nas interfaces e, finalmente, afetam as eficiências fotovoltaicas.

#### 3.2.4.1- Método de deposição a vácuo

Nos trabalhos precursores, as células solares de perovskita com alto desempenho foram alcançadas pelo método de deposição a vácuo, que também é chamado de evaporação térmica de dupla fonte [6, 16]. A ideia é permitir a mistura de vapores de espécies orgânicas e inorgânicas dentro de uma câmara de alto vácuo, onde os substratos são carregados, a Figura 10 apresenta esse sistema de deposição. Mais especificamente, no trabalho de Liu *et al.*, o  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  e o  $\text{PbCl}_2$  foram evaporados simultaneamente com uma relação molar controlada de 4: 1[16]. O filme de perovskita, de cor marrom-avermelhada escura, é formado imediatamente após a evaporação. A maior desvantagem desse método é que exige alto vácuo, o que envolve alto consumo de energia e dificulta a produção em a reprodução do método em larga escala [67].

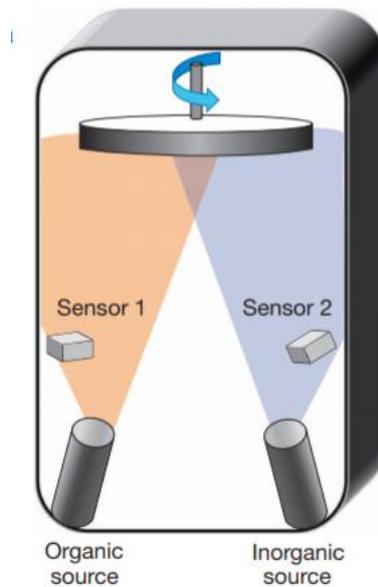


Figura 10. Sistema de evaporação térmica de dupla fonte para deposição de perovskita; a fonte orgânica foi o iodeto de metilamônio e a fonte inorgânica  $\text{PbCl}_2$ , imagem da referência [16].

#### 3.2.4.2- Deposição assistida por vácuo *flash*

Li *et al.* relataram o método de deposição assistida por *flash* vácuo para perovskita  $\text{FA}_{0.81}\text{MA}_{0.15}\text{PbI}_{2.51}\text{Br}_{0.45}$  [68]. O esquema deste método é ilustrado na Figura 11. Resumidamente, a solução precursora de perovskita foi primeiramente revestida por *spin coating* no topo de um filme de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso, e então, foi colocada em uma câmara de baixo vácuo para remover os solventes residuais, o que levou à formação de um filme laranja transparente, uma fase intermediária de perovskita. Finalmente, após recozimento a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos, foi observada a formação de uma camada de perovskita lisa, brilhante e altamente cristalina.

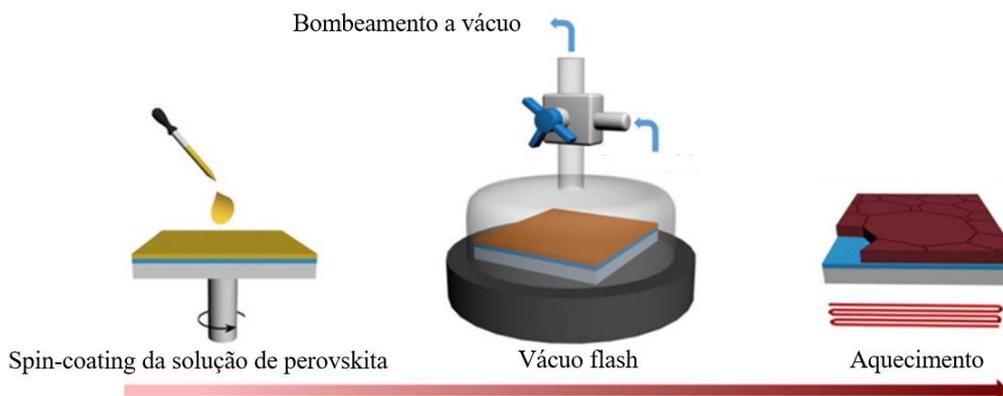


Figura 11. Sistema de deposição assistida por vácuo *flash*, imagem adaptada da referência [68].

### 3.2.4.3- Deposição de solução assistida à vapor

O processo de solução assistida à vapor foi desenvolvido como uma deposição de solução de duas etapas modificada onde o iodeto de metilamonio (MAI) é introduzido por um processo de deposição de vapor. Chen *et al.* introduziram este método para fabricar filmes  $\text{MAPbI}_3$  uniformes e conformados com pureza de fase alta [69]. Depositaram a camada de  $\text{PbI}_2$  por meio de spin-coating, seguido pela exposição ao vapor de MAI, que foi gerado pelo aquecimento do pó de MAI a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , em um ambiente inerte. A Figura 12 apresenta a descreve a rota de deposição assistida à vapor.

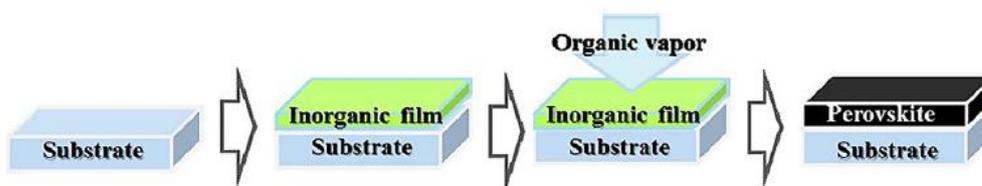


Figura 12. Esquema do metodo de deposição assistida à vapor [70].

### 3.2.4.4- Deposição em etapa única

No processo de deposição de uma etapa, os compostos orgânicos e inorgânicos são co-depositados através de processos de solução ou evaporação térmica. No processo de solução de etapa única, uma mistura de  $\text{BX}_2$  ( $\text{B} = \text{Pb}$  ou  $\text{Sn}$  e  $\text{X} = \text{I}$ ,  $\text{Br}$  e  $\text{Cl}$ ) e iodeto de metilamônio ou iodeto de formamidínio é dissolvida em um solvente orgânico e a

mistura de solução é depositado via spin-coating sobre o substrato de interesse [39, 71 – 73]. O filme assim obtido é recozido a 100-150 °C para produzir a fase perovskita final.

#### 3.2.4.5- Deposição sequencial em duas etapas

No processo de solução em duas etapas, uma camada  $\text{PbI}_2$  dissolvida em dimetilformamida (DMF) é depositada (*spin-coating*) no substrato, em seguida é então mergulhado em um de solução iodeto de metilamônio ou Iodeto de formamidínio (FAI) em isopropanol. Contudo, ao invés do mergulho na solução, pode-se realizar novamente deposição por spin-coating para formar a perovskita organometálica [11, 74]. O processo de duas etapas mostrou ser melhor, já que gera um filme mais uniforme e controlado, tornando-o amplamente utilizado na fabricação de células solares [75, 76].

A Figura 13 apresenta os processos de formação de perovskita sobre um filme de dióxido de titânio, pelas deposições em uma etapa e duas etapas, usando a técnica de *spin coating*, em seguida o filme passa por tratamento térmico.

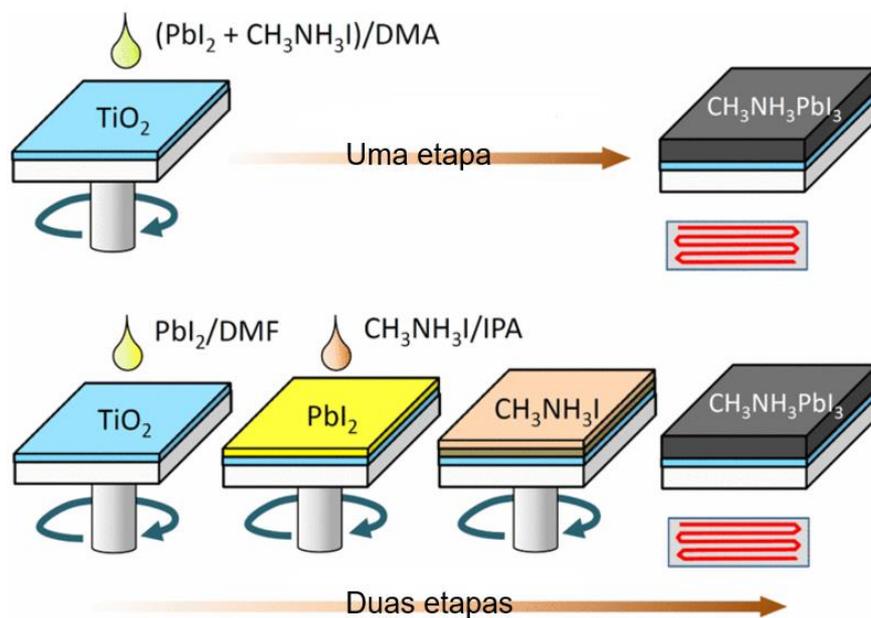


Figura 13. Método de deposição em uma etapa e duas etapas, utilizando um *spin coater* para a formação de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [71].

### 3.3- Medidas de tensão *versus* corrente em células solares

A caracterização de células fotovoltaicas envolve a medição das características elétricas das células para determinar a eficiência da conversão de luz e os parâmetros críticos do circuito equivalente [77]. Existem muitos parâmetros usados para determinar a caracterização de células solares. Os mais importantes destes parâmetros são: densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e fator de forma (FF), com esses parâmetros pode-se obter a eficiência de conversão ( $\eta$ ) da célula solar [18]. Todos esses parâmetros são obtidos através da aquisição da curva densidade de corrente pela tensão (J-V), sob condições de iluminação solar. Esta curva, assim como os parâmetros mencionados, encontra-se apresentados na Figura 14.

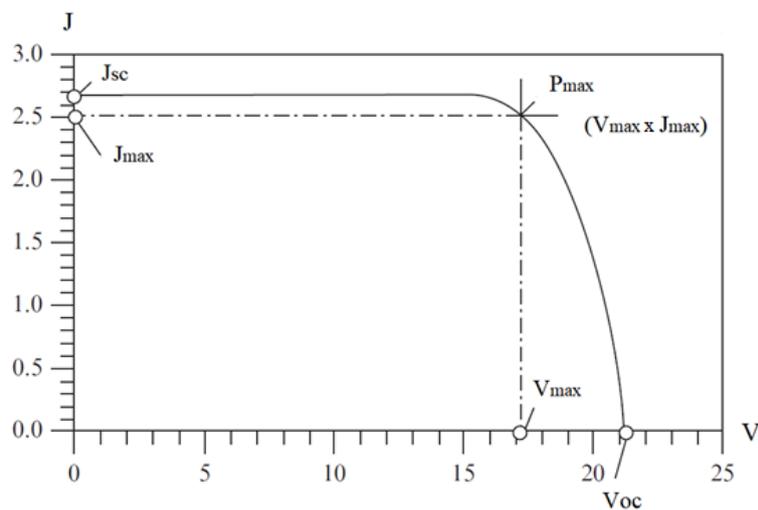


Figura 14. Curva J-V típica de uma célula solar  $J_{sc}$  representa a densidade de corrente de curto-circuito e  $V_{oc}$  a tensão de circuito aberto [78].

A densidade de corrente de curto-circuito corresponde à condição de curto-circuito quando a impedância é baixa e é calculada quando a tensão é igual a 0. A tensão de circuito aberto refere-se ao valor máximo da tensão de saída da célula solar quando a corrente de saída da célula solar é igual a zero [78]. O valor máximo da densidade de corrente ( $J_{max}$ ) e tensão máxima ( $V_{max}$ ) da célula solar está no ponto de operação ideal quando a potência de saída da célula solar é igual a um valor máximo,  $P_{max}$ , onde [31]:

$$P_{max} = J_{max} \times V_{max} \quad (2)$$

O fator de forma (FF) é essencialmente uma medida da qualidade da célula solar [79 –81]. É calculado comparando-se a potência máxima com a potência teórica ( $P_t$ ) que seria gerada tanto na tensão de circuito aberto e na densidade de corrente de curto-circuito. Os valores típicos do FF variam de 0,50 a 0,82, e é frequentemente representado como uma porcentagem [78, 79].

O FF é dado pela equação:

$$FF = \frac{P_{\max}}{P_t} = \frac{J_{\max} \times V_{\max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (3)$$

A eficiência de conversão de energia é a razão entre potência máxima e a em potência da luz solar que incide na célula fotovoltaica ( $P_{in}$ ), representada na equação 4.

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (4)$$

## 5 - Materiais e métodos

Neste trabalho, todas as substâncias foram utilizadas sem prévio tratamento. Na Tabela 1 é descrita as características dos reagentes utilizados.

Tabela 1. Materiais e reagentes utilizados e suas especificações.

Reagente	Marca	Pureza
Acetona	Neon	99,5%
Acido clorídrico	Synth	37%
Acetil acetato	Sigma-Aldrich	P.A.
Alcool isopropílico	Neon	95%
Carboximetilcelulose	Sigma-Aldrich	-
Etanol	Neon	95%
Vidro recoberto com FTO	Sigma-Aldrich	-
Iodeto de chumbo	Sigma-Aldrich	99%
Isopropóxido de titânio	Sigma-Aldrich	97%
Iodeto de Metilamônio	Sigma-Aldrich	98%
Fita Kapton	-	-
<i>N, N</i> -Dimetilformamida	Êxodo	P.A.
Pó de Zinco	Synth	-
TiO <sub>2</sub> -P25	Evonik	-
Terpineol	Sigma-Aldrich	95%

Para todas as deposições realizadas foi utilizado o equipamento *Spin Coater* TC100 (MTI Corporation) com capacidade rotacional de 5000 rpm.

### 5.1- Limpeza do substrato

Como substrato para a deposição dos filmes CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> utilizou-se vidro recoberto com FTO (óxido de estanho dopado com flúor) com medidas de 2,5 cm de comprimento e 1 cm de largura. Para as caracterizações fotovoltaicas os substratos foram cortados com medidas 2 cm de comprimento e 2 cm de largura. As lâminas foram imersas em acetona e colocadas no ultrassom durante 5 minutos para limpeza. Posteriormente, realizou-se uma lavagem com água deionizada e foram então submetidos a uma temperatura de 400 °C durante 30 min para eliminar qualquer traço orgânico presente na superfície.

Os substratos utilizados na caracterização de fotocorrente tiveram a camada de FTO decapada em uma faixa de 3 mm na extremidade. A parte da amostra que não deveria ser decapada foi coberta com fita Kapton. Para decapagem foi utilizado o processo de *etching*, esse procedimento é realizado para maior contato da perovskita. O *etching* é um processo que remove o material de um sólido (por exemplo, semiconductor ou metal), que pode ser físico e / ou químico, úmido ou seco e isotrópico ou anisotrópico [82]. Todas essas variações do processo podem ser usadas durante o processamento de células solares.

A Figura 15 representa a rota utilizada. Todo o processo de deposição do filme foi realizado da mesma forma, com exceção dos filmes usados na análise fotovoltaica, em que a parte decapada foi coberta com fita Kapton até antes da deposição do ouro.

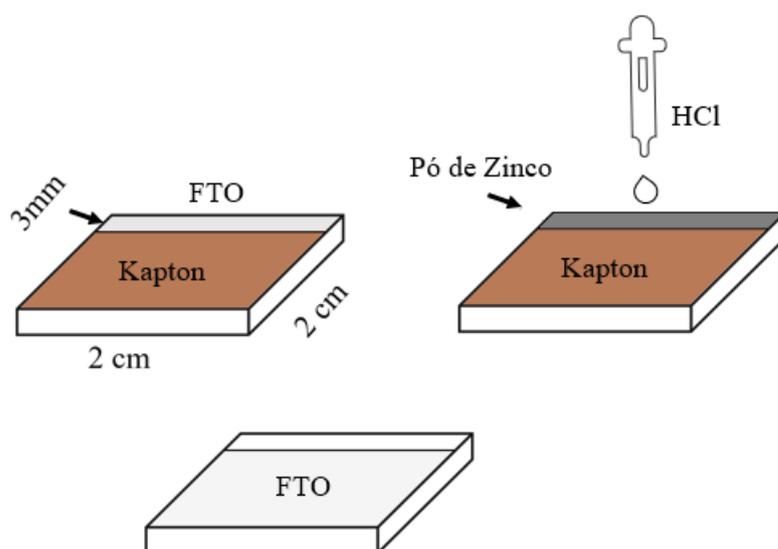


Figura 15. Rota de processo de decapagem (*etching*) do substrato de FTO realizado a partir pó de zinco e ácido clorídrico.

## 5.2- Camada de TiO<sub>2</sub>

Uma pasta de dióxido de titânio foi preparada para ser utilizada em forma de solução na deposição da camada ETL. A pasta foi obtida por moagem de 50 g de TiO<sub>2</sub>-P25, 20 g de isopropóxido de titânio, 2,5 g de carboximetilcelulose, 80 mL de terpineol, 4 mL de acetil acetato (Sigma-Aldrich) e 5 mL de etanol por um período de 12 horas, até que a pasta fosse totalmente homogeneizada. A camada mesoporosa de TiO<sub>2</sub> foi feita a partir de uma dissolução da pasta de TiO<sub>2</sub> em etanol com uma proporção de 2:7. A solução foi depositada a 4000 rpm por 20 segundos. A camada obtida foi seca a 125 °C

durante 10 minutos e depois sinterizada a 450°C durante 30 minutos. Para a análise de fase da pasta, 30 mg do material foi seco à 125 °C por 1 hora para que todo o conteúdo líquido fosse evaporado, em seguida o material foi sinterizado a 450 °C por 30 minutos.

### 5.3- Camada de perovskita organometalica de chumbo

Para a preparação da solução de  $\text{PbI}_2$ , foi feita uma solução 1 M de  $\text{PbI}_2$  dissolvida em em *N, N*-dimetilformamida sob agitação a uma temperatura de 70 °C, utilizando um agitador magnético com chapa de aquecimento. A solução precursora estava pronta para uso quando o sal estava completamente dissolvido e com uma cor amarela ambar. A solução foi depositada sobre o substrato com camada de  $\text{TiO}_2$  por spin-coating, antes da deposição a amostra foi posta numa chapa aquecida à 70 °C. Foram realizadas duas deposições da solução de iodeto de chumbo (20  $\mu\text{L}$  cada deposição), aumentando assim a área de cobertura do filme, sendo posta numa chapa de aquecimento após cada deposição, por 10 minutos e à 70 °C.

Na segunda etapa de deposição utilizou-se uma solução de iodeto de metilamonio (MAI) em álcool isopropílico (IPA) com as seguintes concentrações 0,062 M (10 mg de MAI), 0,12 M (20mg de MAI) e 0,19 M (30mg de MAI), novamente utilizando-se a técnica de spin-coating, seguida por secagem da camada obtida, a 100 °C por 30 minutos. As camadas de perovskita resultantes possuem espessuras de 533 nm, 400 nm e 267 nm, correspondentes as velocidades de 2000; 3000 e 4000 rpm, respectivamente. As espessuras foram determinadas pela aproximação utilizada por Im *et al.*, o qual fez uso do mesmo método de deposição e mesmas quantidades de reagentes de iodeto de chumbo [71]. A concentração da solução de  $\text{PbI}_2$  foi mantida fixa, enquanto a solução de MAI foi variada, parâmetros estes apresentados na Tabela 2. As amostras posteriormente a sua síntese foram mantidas em estufa, a 50 °C, para evitar a degradação da estrutura da perovskita. A Tabela 2 apresenta as condições de confecção cada amostra. Todos os experimentos foram realizados em condições ambientais (temperatura ambiente e ar atmosférico). A rota de confecção dos filmes se encontra apresentado na Figura 16.

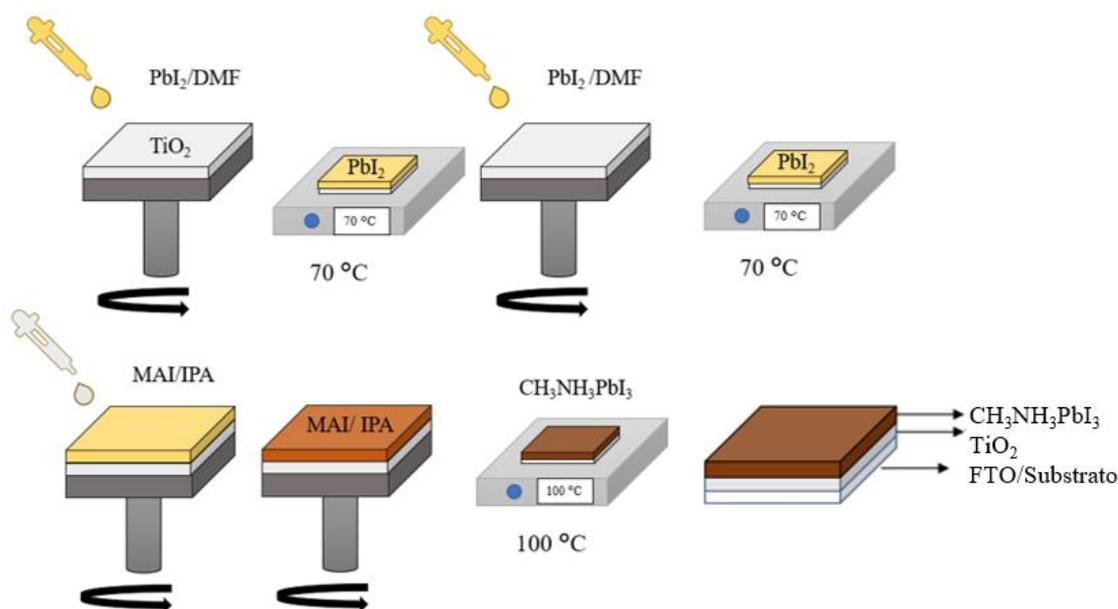


Figura 16. Rota de confecção dos filmes de perovskita organometalica de chumbo sobre dióxido de titânio utilizando a deposição sequencial.

#### 5.4 -Fabricação dos pós de perovskita

Para algumas análises foi necessário o uso do pó de perovskita, que foi confeccionada utilizando 50 mg de iodeto de chumbo e solução de iodeto de metilamônio (MAI) em álcool isopropílico (IPA), com diferentes concentrações (0,062 M, 0,12 M e 0,19 M). O conteúdo utilizado foi posto numa placa de petri e após a homogeneização da uma pasta foi gerada. Em seguida foi feito tratamento térmico à 100 °C durante 30 min, obtendo-se assim a perovskita, que foi macerada para a obtenção do pó.

#### 5.5- Camada de ouro

A camada de 150 nm de ouro foi depositada sobre o filmes  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$  para promover o contato elétrico. Uma evaporadora SCD050 *Sputter Coater* (Baltec) foi utilizada nesse processo. Para tanto, uma máscara de papel foi confeccionada para que o ouro fosse depositado apenas nas partes desejadas.

Ao todo foram confeccionadas doze amostras, das quais nove utilizadas em caracterizações químicas, estruturais e morfológicas. As outras três amostras foram

utilizadas no ensaio de fotocorrente, sendo elas obtidas a partir das melhores características dos filmes de perovskita dentre as nove amostras anteriores.

A Tabela 2 apresenta a nomenclatura das amostras e as condições que as mesmas foram fabricadas.

Tabela 2. Parâmetro utilizados em cada deposição da camada de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

<b>Amostra</b>	<b>Velocidades (rpm)</b>	<b>MAI (mg)</b>
<b>P_2k_10mg</b>	2000	10
<b>P_3k_10mg</b>	3000	10
<b>P_4k_10mg</b>	4000	10
<b>P_2k_20mg</b>	2000	20
<b>P_3k_20mg</b>	3000	20
<b>P_4k_20mg</b>	4000	20
<b>P_2k_30mg</b>	2000	30
<b>P_3k_30mg</b>	3000	30
<b>P_4k_30mg</b>	4000	30

## 5.6- Caracterizações

### 5.6.1- Difração de Raios X

Neste trabalho, para o estudo estrutural das amostras foi utilizado o difratômetro de raios X (DRX) da marca da Philips (modelo X'Pert MPD) com uma fonte de radiação Cu-K $\alpha$  (40 kV, 40 mA), operando intervalo de ângulos  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ . A identificação das fases foi realizada através do *software* "X'Pert HighScore".

### 5.6.2- Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier dos filmes foram realizadas em temperatura ambiente (IRAffinity-1, Shimadzu). A técnica FTIR foi empregada para identificar os picos característicos dos grupos funcionais presentes nos pós de perovskita utilizando a faixa de varredura de  $4000$  a  $900\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.6.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica analisa o material por irradiação de um feixe de elétrons que interage com a amostra e origina uma série de radiações, fornecendo, dessa forma, informação morfológica sobre superfícies do material. A caracterização por MEV (EVO-10A, Zeiss) foi realizada aderindo-se a peça de vidro contendo a perovskita com uma fita dupla face de carbono diretamente ao porta amostras do equipamento. As medidas do tamanho das estruturas foram realizadas através do *software* Image J.

### 5.6.4- Espectroscopia UV-Vis

Para o estudo das propriedades ópticas das amostras foram realizadas medidas de absorvância e reflectância difusa utilizando o equipamento Varian Cary 50 Uv-vis *Spectrophotometer* na faixa de 200 a 900 nm.

As bandas ópticas dos filmes  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  foram determinadas por medidas de reflectância difusa. A medida do coeficiente de absorção óptica ( $\alpha$ ) é calculada usando os dados de reflectância de acordo com a equação Kubelka-Munk, descrita na equação 4, onde R, é correspondente a porcentagem de luz refletida [78, 83, 84].

$$F(R) \sim \alpha = (1-R)^2/2R \quad (5)$$

O cálculo do coeficiente de absorção óptica é descrito em seguida na equação 5.

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (6)$$

Onde B é a constante de absorção,  $E_g$  é o gap de energia e n é o índice de potência que está relacionado à absorção óptica, que neste caso está relacionada a uma transição indireta e tem o valor de 1/2.

### 5.6.5- Caracterização fotovoltaica: Curvas de densidade de corrente (J) por potencial (V)

Para as medidas de J-V foi usado o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm), usando um FotoKit (Metrohm) com irradiação de 100  $\text{mW/cm}^2$ , calibrado com uma célula padrão de silício. Para eliminar qualquer influência

da velocidade de varredura, todas as medidas foram realizadas usando a mesma taxa; 0,5 mV/s, com um *delay* de 0,5 segundos. Os valores de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF e  $\eta$  foram obtidos a partir das curvas J-V utilizando-se as equações 2, 3 e 4.

## 6- Resultados

O aspecto dos filmes obtidos em diferentes concentrações de MAI e velocidades estão apresentados na Tabela 3. As amostras apresentaram coloração mais clara para as velocidade de deposição de 2000 rpm e menores concentrações de MAI utilizadas.

Tabela 3. Filmes de perovskita formada sobre dióxido de titânio em diferentes condições.

	<b>2000 rpm</b>	<b>3000 rpm</b>	<b>4000 rpm</b>
<b>10 mg MAI</b>			
<b>20 mg MAI</b>			
<b>30 mg MAI</b>			

A Figura 17 apresenta o difratograma de raios-X da pasta de dióxido de titânio após ser sinterizada. Os picos presentes são característicos do dióxido de titânio nas fases anatase e rutilo que foram comparadas com as cartas cristalográficas JCPDS de números 71-1166 e 73-1763 e com a literatura [85]. Esse resultado confirmou que os solventes utilizados na confecção da pasta não alteraram as fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$ - P25.

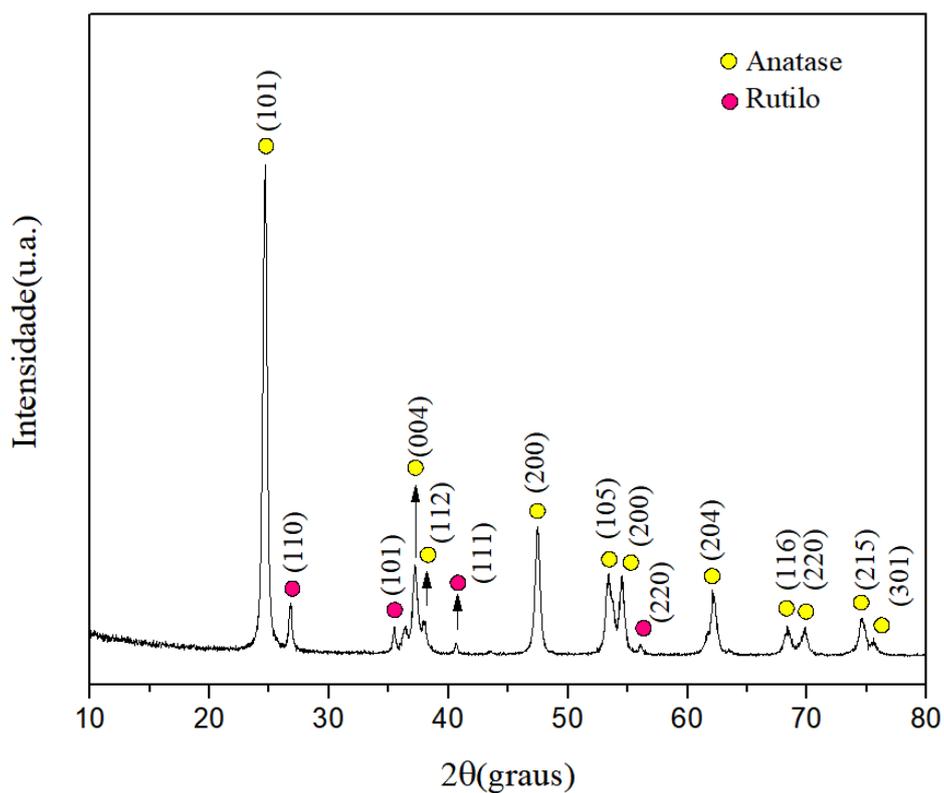


Figura 17. Difratoograma de raios X da pasta de dióxido de titânio após queima de 450 °C.

Foram realizadas análises de DRX das amostras obtidas a 2000 rpm com 10, 20 e 30 mg de iodeto de metilamônio, pois essas amostras possuem a mesma composição química dos demais filmes de diferentes velocidades. Os difratogramas apresentados na Figura 18, apresentam a fase de perovskita para diferentes composições de MAI presente nos filmes. Todos os picos principais da  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  estão nas seguintes posições  $2\theta$ : 13,46°, 19,34°, 22,92°, 27,81°, 31,18°, 33,1°, 40°, 42,11°, 42,61°, 49,71° que correspondem aos planos: (110), (112), (211), (220), (310), (312), (224), (411), (314) e (404) respectivamente, caracterizando sistema cristalino tetragonal [85 – 88].

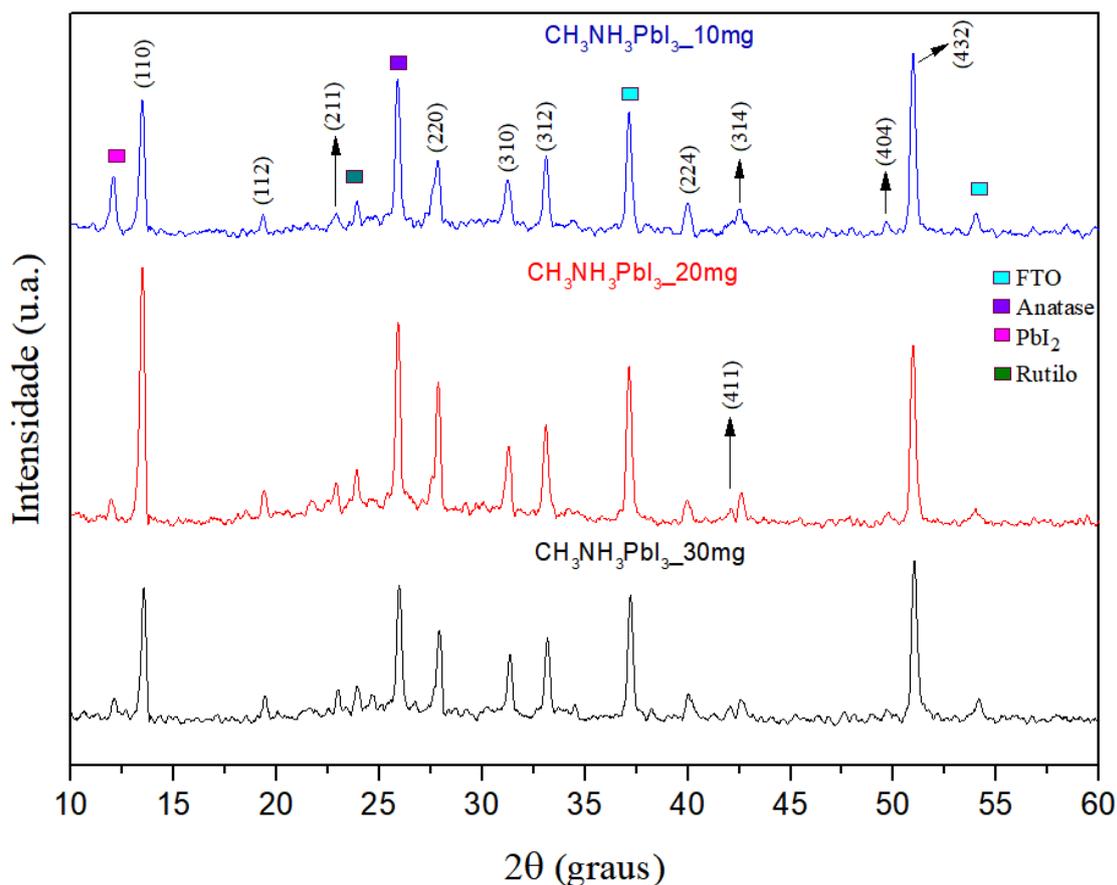


Figura 18. Difratoogramas de raio X das amostras P\_2k\_10mg, P\_2k\_20mg e P\_2k\_30mg.

Os filmes seguem uma formação preferencial na orientação dos planos (110) e (220), como já relatado por Guo *et al.* [89]. O pico em 12,07° pertence a uma parte do  $\text{PbI}_2$  que não foi completamente convertida em  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  depois de ter entrado em contato com o MAI, e/ou os filmes podem ter sofrido degradação devido a exposição a umidade do ambiente [88]. Nota-se que esse pico é mais expressivo para menor concentração de MAI. Nos difratogramas também se observa a presença de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase, provavelmente identificada pela falta de cobertura completa ou pela espessura muito fina da perovskita sobre o filme mesoporoso de  $\text{TiO}_2$  [90, 91].

A Figura 19 apresenta os espectros de FTIR e as bandas vibracionais da perovskita sintetizada para as três concentrações de iodeto de metilamônio: 0,062 M, 0,12 M e 0,19 M. A banda de  $3682\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com vibrações de estiramento O-H, como consequência da realização das medidas em condições ambientes, ou indícios de degradação do material analisado [92]. As banda em torno de  $3356$  e  $3136\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de estiramento do N-H associada ao  $\text{NH}_3^+$ , grupo pertencente ao  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  [89, 93, 94].

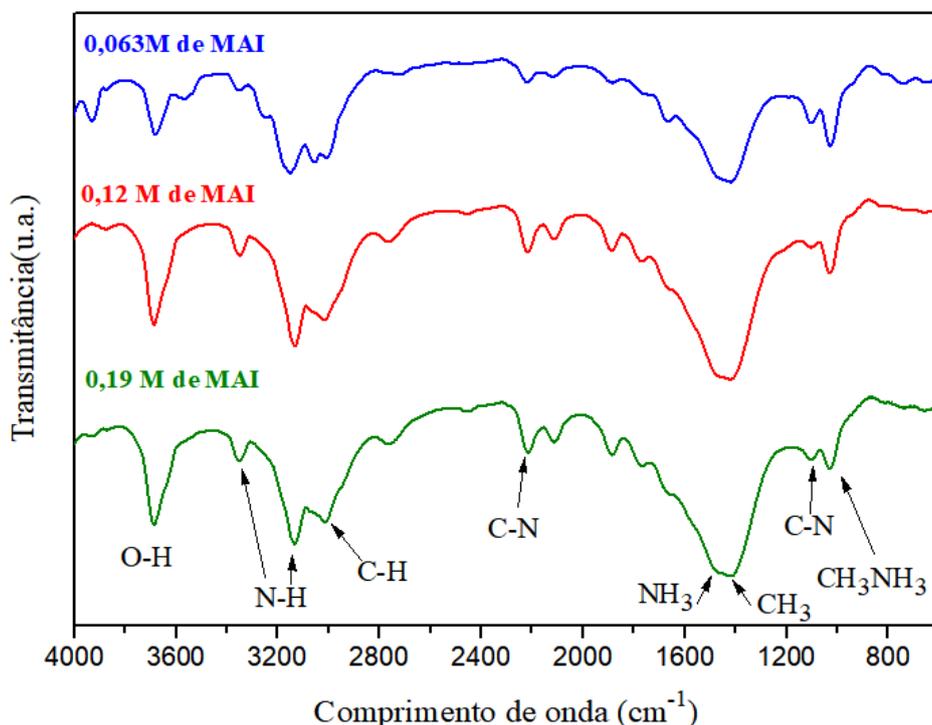


Figura 19. Espectros de FTIR das amostras de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  com diferentes concentrações de iodeto de metilamônio.

Em  $2218$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  tem-se as banda de estiramento de C-N que são tipicamente encontradas no espectro de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [95]. Observa-se que a intensidade relativa destas bandas aumenta com o aumento da quantidade de MAI, o que pode indicar uma maior energia de ligação entre essas moléculas [96, 97].

A banda vibracional de  $1411\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao dobramento angular assimétrico de  $\text{CH}_3$ , em  $3004\text{ cm}^{-1}$  encontra-se o estiramento assimétrico da ligação C-H [96]. O espectro apresentou ainda bandas com um dobramento angular de  $\text{NH}_3^+$  em  $1485\text{ cm}^{-1}$  e em  $1026\text{ cm}^{-1}$  associadas ao  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . Estas bandas se apresentam um pouco deslocadas possivelmente pela presença de oxigênio no momento da análise. Estes dois últimos sinais na análise por FTIR podem ser atribuídos à formação de perovskita [94, 98].

As micrografias da Figura 20 revelam a superfície rugosa da camada de FTO e a camada mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ . Devido a estrutura mesoporosa do  $\text{TiO}_2$ , a perovskita se forma, portanto, não apenas dentro dos poros do  $\text{TiO}_2$ , mas também no topo da camada de  $\text{TiO}_2$  [39]. O desempenho fotovoltaico é fortemente dependente do grau da cobertura de perovskita sobre a camada mesoporosa baseadas em dióxido de titânio [11]. Devido às suas excelentes propriedades físico-químicas, como *band gap*, estabilidade química,

não-toxicidade baixa recombinação de carga e baixo custo [99], o  $\text{TiO}_2$  mesoporoso é o material de transporte de elétrons mais utilizado em dispositivos fotovoltaicos [100–102]. Essa camada atua como o caminho para o transporte de elétrons, por serem altamente porosos, promovem a fácil infiltração da perovskita que subsequentemente preenche os poros do material [103]. O aumento da área superficial específica e da porosidade do filme do dióxido de titânio mesoporoso pode promover uma infiltração mais profunda de perovskitas em filmes de  $\text{TiO}_2$ . Esta infiltração funciona como uma maneira efetiva de diminuir a barreira de contato entre as interfaces  $\text{TiO}_2 / \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , o que pode melhorar o transporte de elétrons nas PSCs [90].

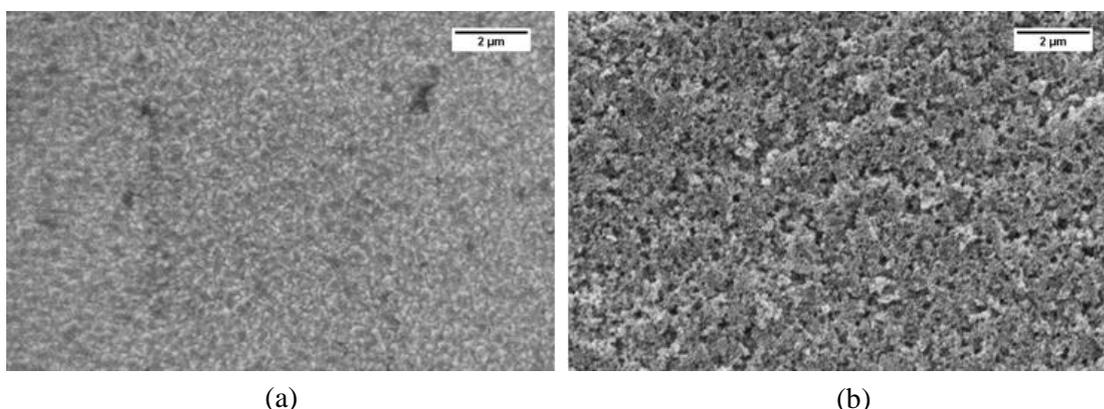


Figura 20. Micrografias da superfície do substrato de vidro recoberto com FTO (a) e da camada mesoporosa de dióxido de titânio (b).

Para análise da morfologia dos filmes de perovskita as micrografias das amostras foram separadas em três grupos, amostras com 10, 20 e 30 mg de MAI, diferenciando-se a velocidade de obtenção do filme por *spin-coating*.

A Figura 21 apresenta as micrografias da superfície dos filmes obtidos utilizando-se 10 mg de MAI. A micrografia da amostra obtida utilizando-se 2000 rpm revela que esta é a amostra com menor recobrimento de cristais de perovskita em comparação com as demais amostras deste grupo. Observa-se uma formação preferencial de cristais em formato de fibras, corroborando os dados de DRX que mostram uma orientação preferencial (110) e (220). A amostra obtida a 3000 rpm apresentou ilhas circulares de cristais de perovskita, que deve ter ocorrido devido à alta força iônica entre  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  e  $\text{PbI}_2$ , e/ou competição entre íons positivos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  e  $\text{Pb}^{2+}$  [69].

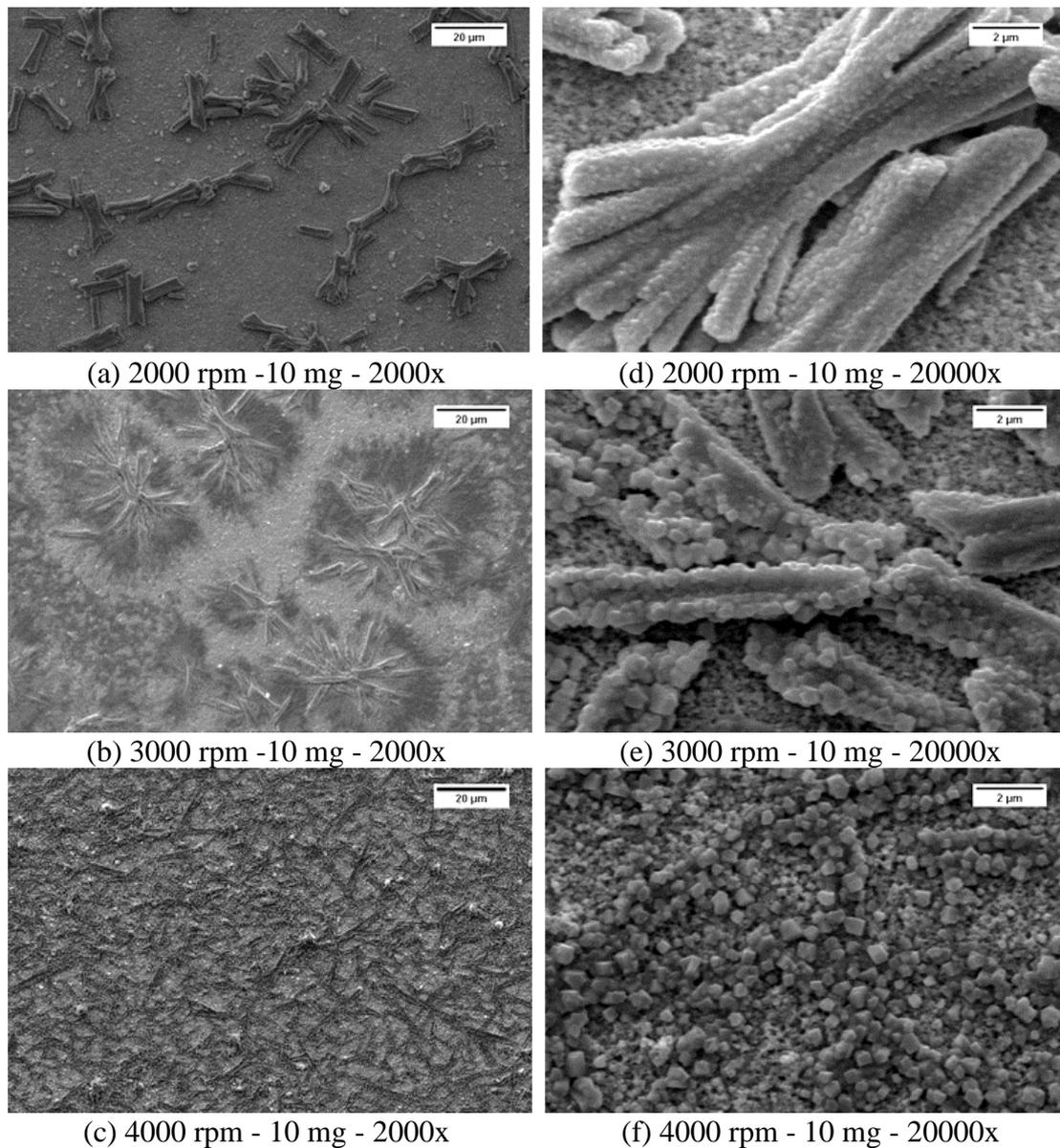


Figura 21. Micrografias da superfície dos filmes finos obtidos com 10 mg de MAI em diferentes velocidades, aumento de 2000x (a-c) e 20000x (d-f).

As amostras obtidas a 2000 e 3000 rpm tiveram uma média de tamanho de seus cristais de 11,36 e 10,17 μm, respectivamente. É possível notar uma maior homogeneidade no filme sintetizado a 4000 rpm com uma cobertura mais homogênea da superfície. Ressalta-se que todas as amostras contendo 10 mg de MAI possuem nanocristais cuboides em sua estrutura. Os tamanhos destas estruturas são da ordem de: 151, 380 e 462 nm para as respectivas velocidades de deposição de 2000, 3000 e 4000 rpm. Evidencia-se assim que a velocidade de deposição afeta a distribuição e o crescimento dos sítios de nucleação dos nanocristais cuboides. Poucos trabalhos

relataram a influência da velocidade de deposição do iodeto de metilamônio. Cohen *et al.* [104] relataram que a velocidade de deposição do  $\text{PbI}_2$  afeta o crescimento de cristais de perovskita, e que a velocidade de deposição afeta diretamente a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, foi utilizada as velocidades de (2000, 4500 e 6500 rpm). Para a menor velocidade o filme se apresentou mais uniforme, porém com menos cristais de perovskita, mas obteve maior eficiência de conversão. Caram *et al.* estudaram a influência da velocidade de deposição via *spin coating*, chegando a conclusão que à velocidade de 2000 rpm a eficiência do dispositivo (8 %) era maior devido ao seu maior recobrimento [105]. Já outros autores [106 –108] relataram maiores eficiências para velocidade de deposição de 4000 rpm, e eficiências em torno de 17%.

As micrografias das amostras contendo 20 mg de MAI, Figura 22, revelaram que para maior concentração de MAI, há maior formação de cristais de perovskita, devido à maior conversão do  $\text{PbI}_2$ . Diferente das amostra de menor velocidade de deposição (2000 e 3000 rpm) que possuem formas de cristais mais tridimensionais, a amostra sintetizada a 4000 rpm possui forma aparentemente mais plana, formando cristais aciculares mais finos e menos irregulares.

Na Figura 23, estão apresentadas as imagens da superfície dos filmes contendo 30 mg de MAI. Observa-se em todas as amostras homogeneidade na distribuição dos cristais aciculares. Esta condição, maior quantidade de MAI, favorece a formação de cristais de perovskita, diminuindo assim a superfície de  $\text{TiO}_2$  não recoberta. Estas regiões não cobertas pela perovskita inibem a transferência de elétrons e também atuam como centros de recombinação, diminuindo a eficiência do dispositivo fotovoltaico [69, 109, 110]. De maneira geral, os filmes cujas velocidades de obtenção foram 3000 e 4000 rpm apresentaram maior cobertura.

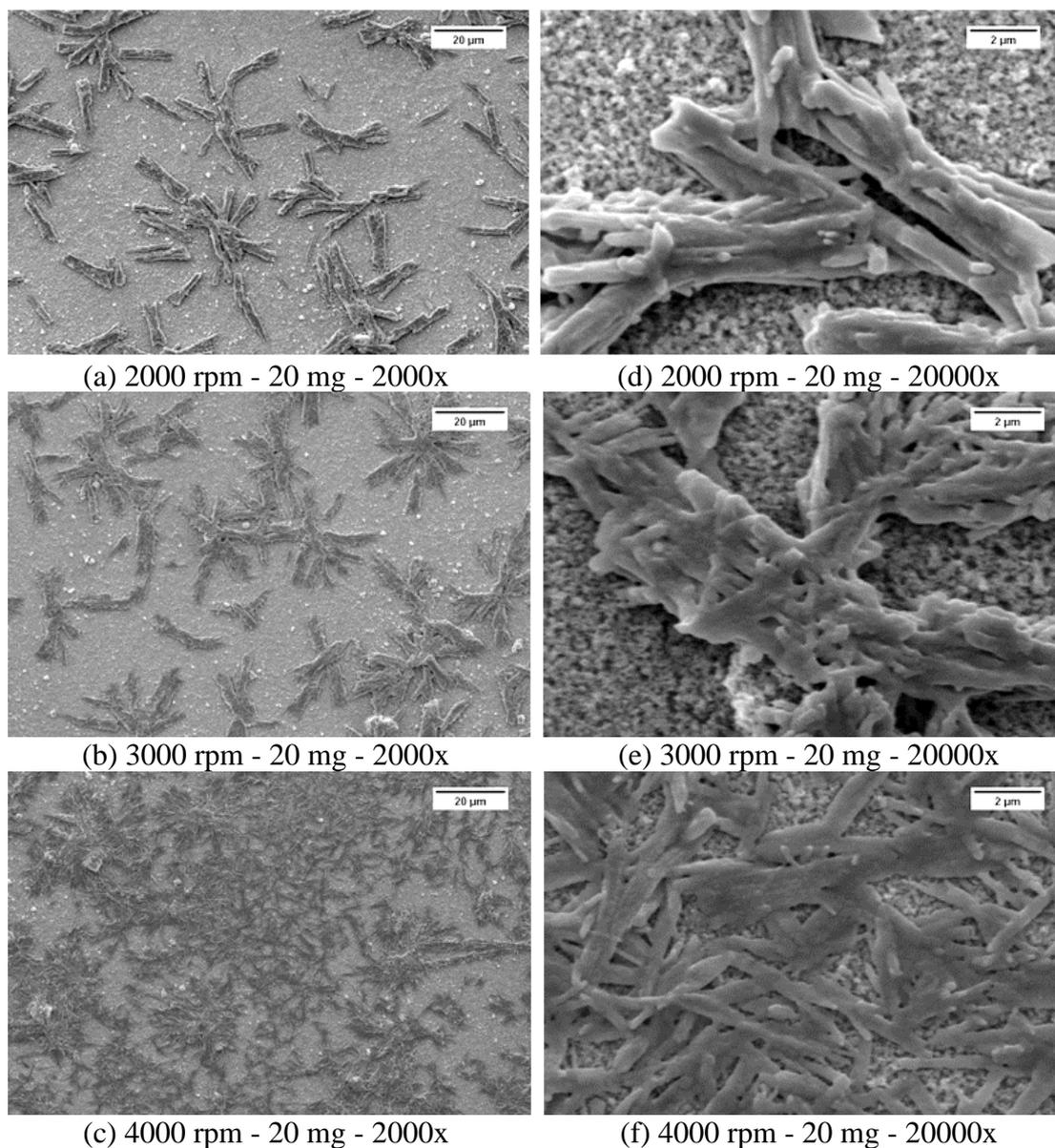


Figura 22. Micrografias da superfície dos filmes finos obtidos com 20 mg de MAI em diferentes velocidades, aumento de 2000x (a-c) e 20000x (d-f).

Um dos prováveis motivos para os filmes de maior velocidade terem maior cobertura, é devido ao rápido espalhamento da solução de iodeto de chumbo sobre a camada mesoporosa de dióxido de titânio, provocando uma maior homogeneidade nos filmes. Outra hipótese, é que a medida que a velocidade de deposição aumenta há um rápido resfriamento da solução de iodeto de chumbo, assim acelerando seu processo de secagem e impedindo o crescimento dos cristais, gerando grande quantidade de cristais menores. Logo, possibilita uma cobertura de maior de perovskita sobre a camada de dióxido de titânio mesoporoso, diminuindo os vazios espaciais do filme.

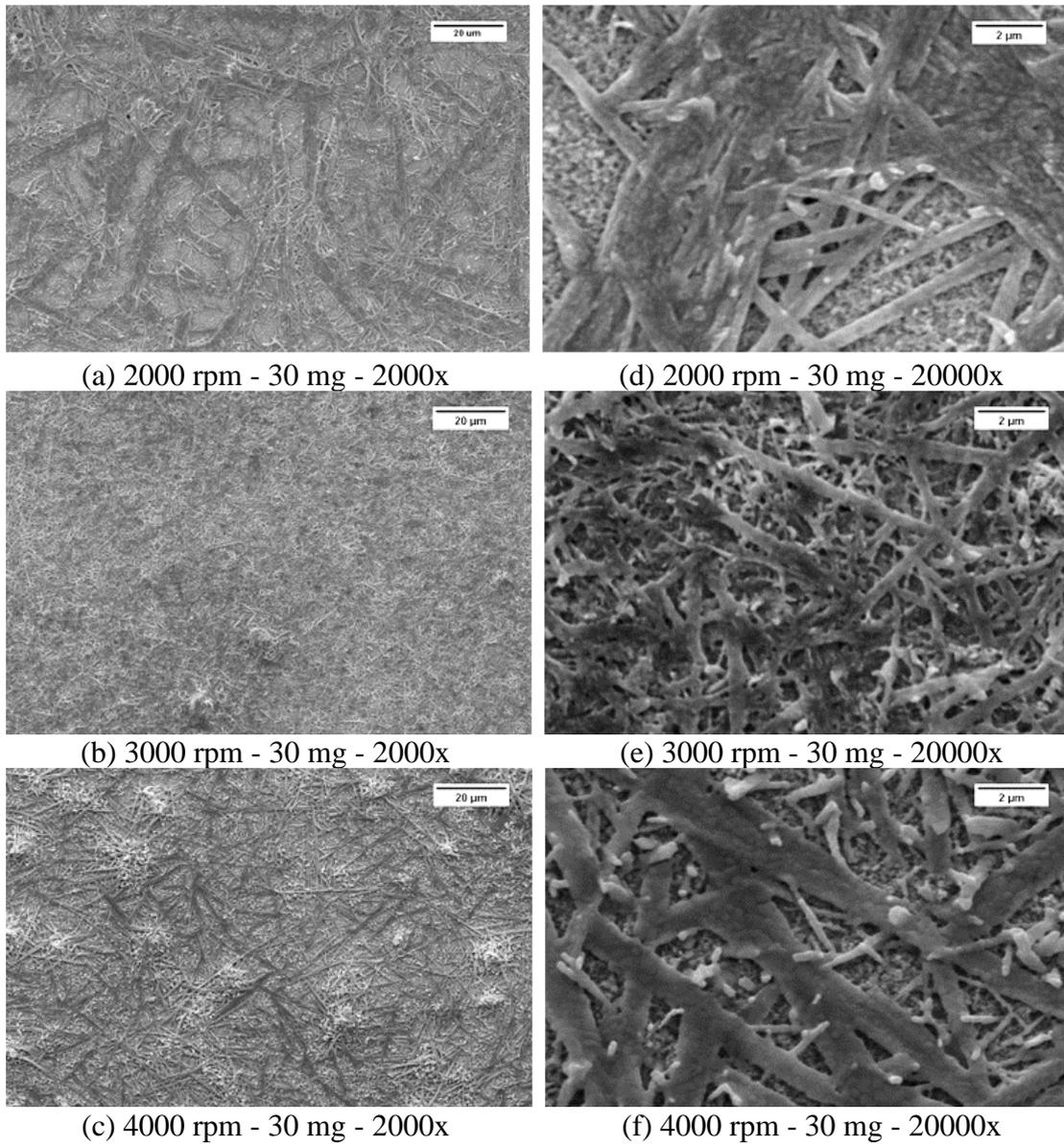


Figura 22. Micrografias da superfície dos filmes obtidos com 30 mg de MAI em diferentes velocidades, aumento de 2000x (a-c) e 20000x (d-f).

A intensidade de absorção de luz da perovskita organometálica está diretamente ligada a cristalinidade, recobrimento uniforme e menor espessura do filme, provocando maior absorção de luz do filme [111, 112]. Os espectros obtidos por espectrofotometria no UV-Vis revelaram, Figuras 24 a 26, que os filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sobre  $\text{TiO}_2$  apresentam maior absorbância para os filmes com velocidade de deposição de 4000 rpm. Mostrando que a intensidade de absorção e o aumento do comprimento de onda, é atribuído a variação de cor do filme [113], no caso dos filmes produzidos, a coloração mais escura ocorreu nas maiores velocidades de deposição. De modo geral as perovskitas possuem absorção em toda a região do visível [3], observando os espectros dos filmes, nota-se que, o maior comprimento de onda está entre 300 e 400 nm, evidenciando a maior presença de  $\text{TiO}_2$  no material, que possui maior absorção no espectro do UV próximo à 400 nm [114, 115]. Este comportamento é típico dos filmes de perovskita depositados sobre uma camada de dióxido de titânio mesoporoso, já foi relatado anteriormente por Suarez *et al.* e Im *et al.* [113, 116].

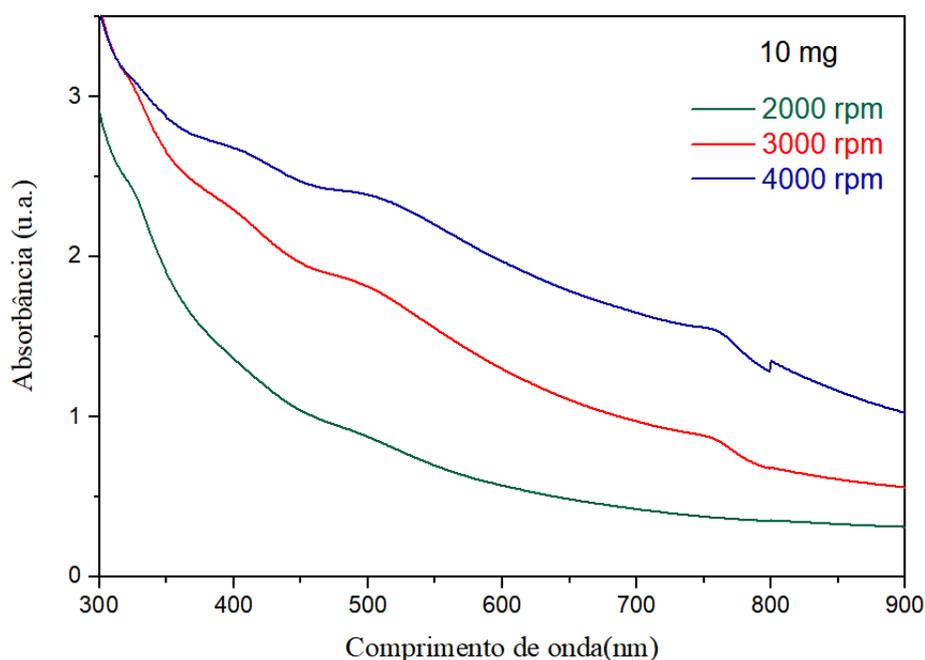


Figura 23. Espectros de UV-Vis dos filmes com 10 mg de MAI sintetizados em diferentes velocidades.

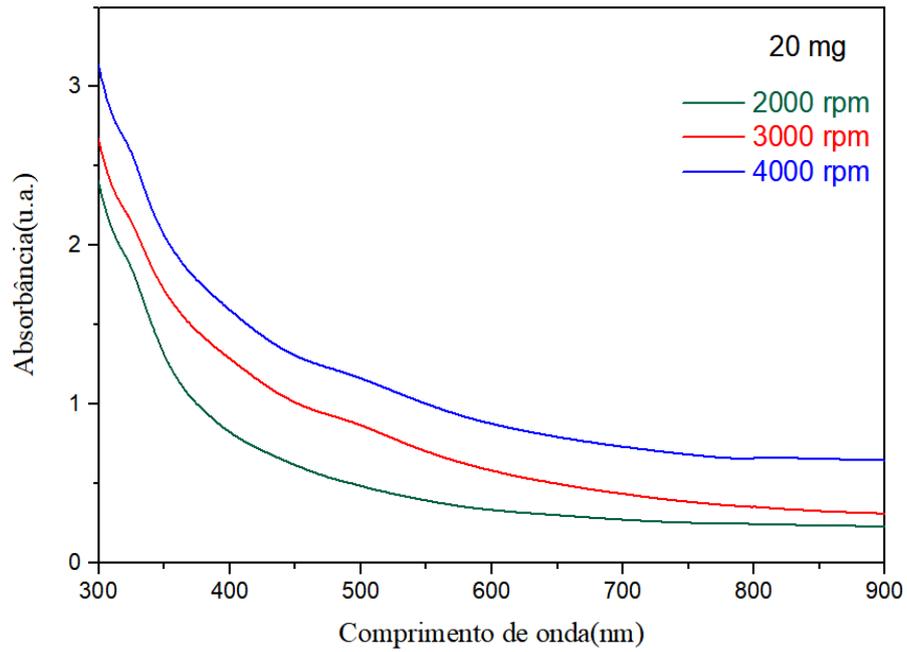


Figura 24. Espectros de UV-Vis dos filmes com 20 mg de MAI sintetizados em diferentes velocidades.

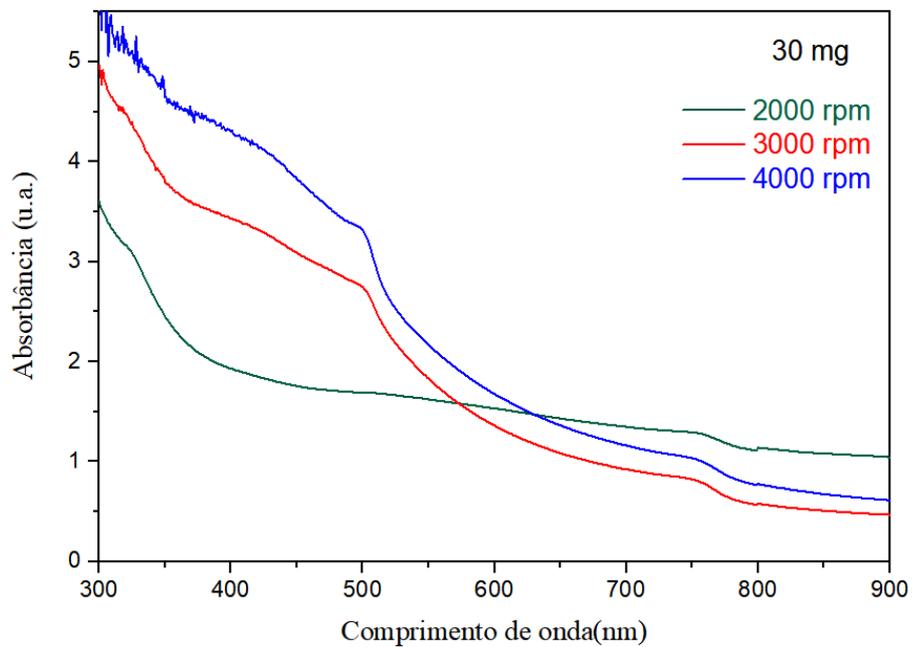


Figura 25. Espectros de UV-Vis dos filmes com 30 mg de MAI sintetizados em diferentes velocidades.

O *band gap* óptico das perovskitas organometálicas de chumbo usadas para células fotovoltaicas se encontra entre 1,50 e 1,58 eV [10, 58]. Os *band gaps* ópticos dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sobre  $\text{TiO}_2$  e do pó  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  foram analisados separadamente. O resultado destas medidas para amostras em pó das perovskitas para diferentes concentrações de MAI são apresentadas na Figura 27.

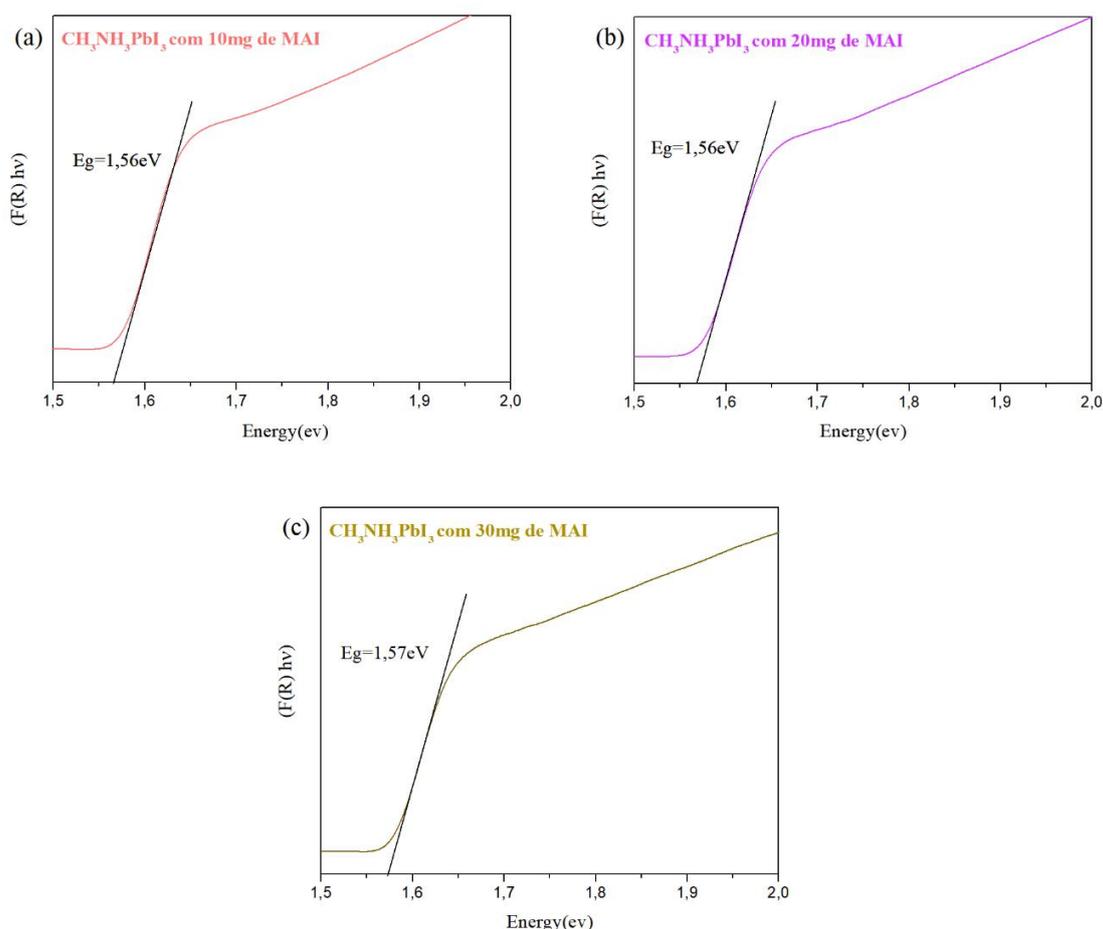


Figura 26. Espectros da função Kubelka-Munk para o pó de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

Nota-se que os valores calculados a partir da regressão linear da função Kubelka-Munk são muito próximos ao se comparar as diferentes adições de MAI, ou seja, o aumento da quantidade de iodeto de metilamônio não interfere significativamente no *band gap* da perovskita formada, e possivelmente, não altera a sua condutividade elétrica.

As Figuras 28 a 30 apresentam os resultados dos cálculos utilizando-se a função Kubelka-Munk para a absorvância dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  com 10, 20 e 30 mg de MAI, respectivamente, sobre  $\text{TiO}_2$  mesoporoso, e seus respectivos valores de *band gap*.

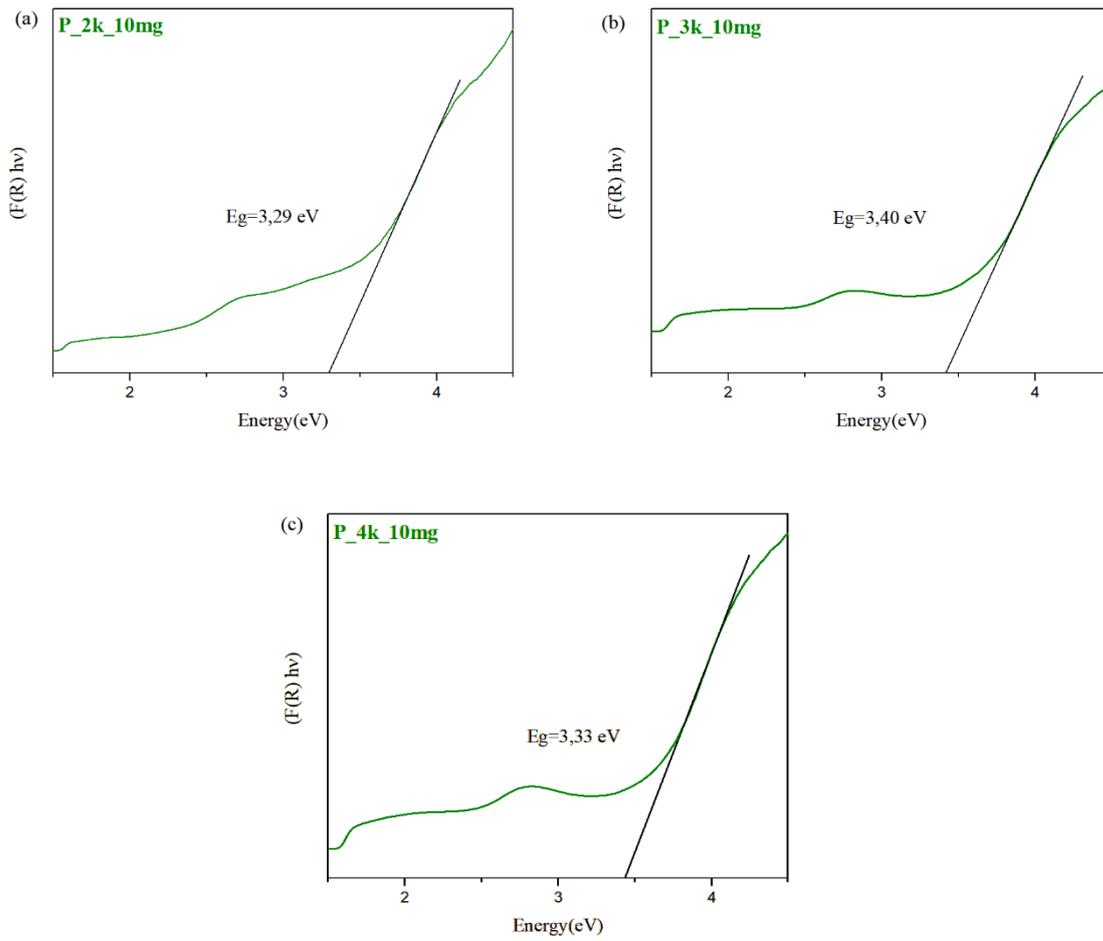


Figura 27. Espectros da função Kubelka-Munk dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  com 10 mg de MAI sobre  $\text{TiO}_2$  mesoporoso.

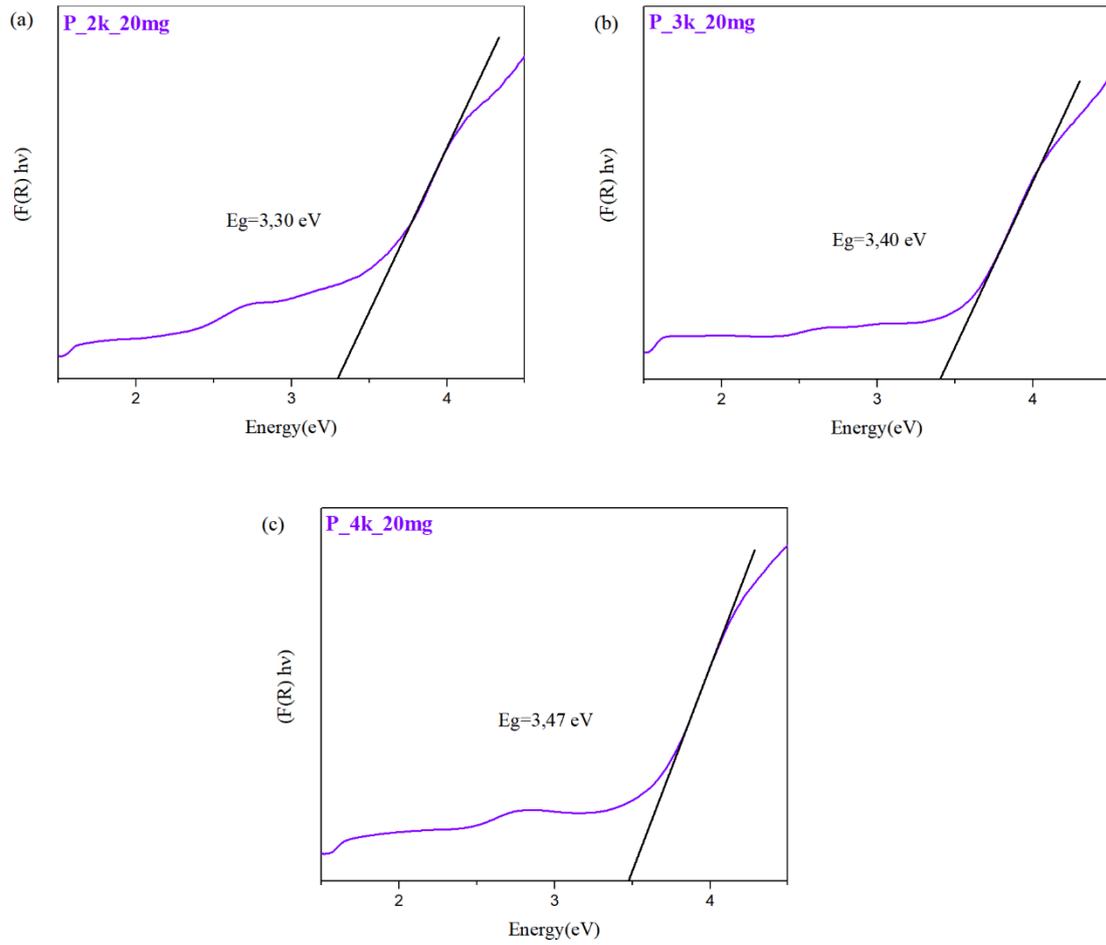


Figura 28. Espectros da função Kubelka-Munk dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  com 20 mg de MAI sobre  $\text{TiO}_2$  mesoporoso.

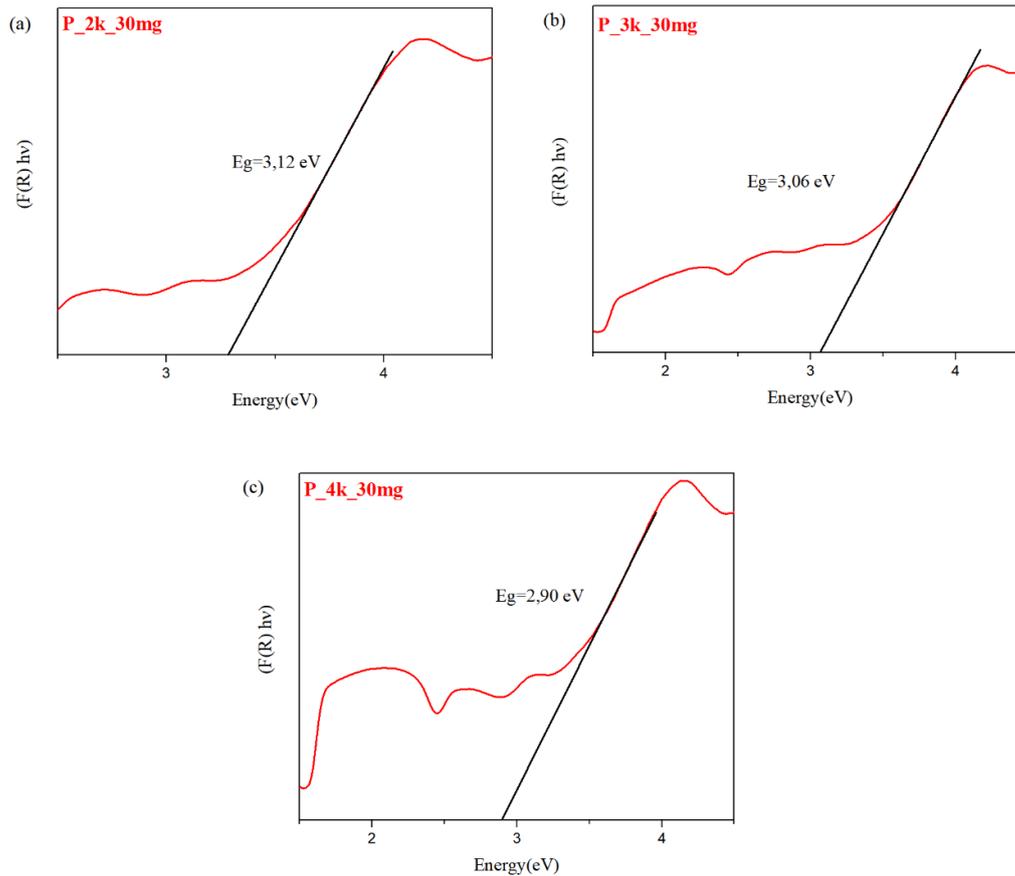
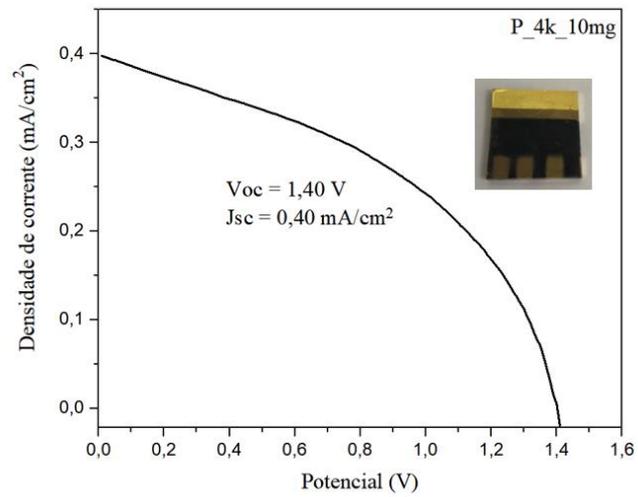


Figura 29. Espectros da função Kubelka-Munk dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  com 30 mg de MAI sobre  $\text{TiO}_2$  mesoporoso.

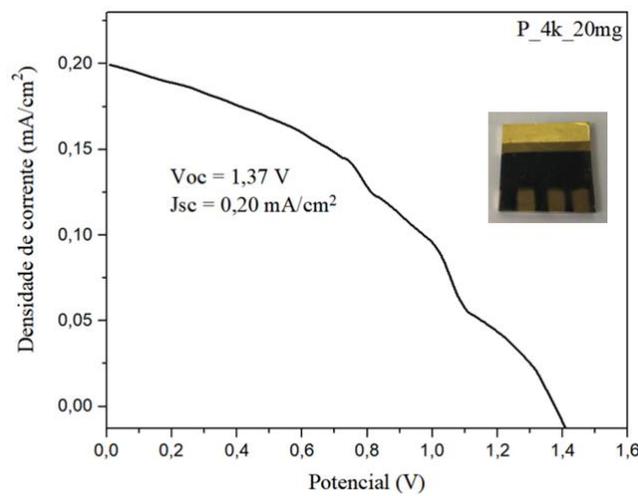
Verifica-se que os filmes com menor quantidade de precursor MAI têm o valor do *band gap* próximo ao do  $\text{TiO}_2$ , considerando uma transição indireta, entre 3,17 e 3,28 eV, devido a maior presença da fase anatase [117], tais valores permitem o fluxo de elétrons na banda de condução do  $\text{TiO}_2$  [3]. Para maior quantidade de MAI onde há maior conversão de perovskita o *band gap* diminui. Este fenômeno pode ocasionar um aumento na condutividade do material, uma vez que os elétrons necessitam menor quantidade de energia para se moverem da banda de valência para a banda de condução. Em relação a velocidade de deposição o filme que possui o menor *band gap* foi o de 4000 rpm com 30 mg de MAI. Infere-se que pela amostra estar homogeneamente distribuída e possuir maior quantidade de perovskita seu *band gap* tenha sido o menor.

Com base nos resultados apresentados anteriormente, amostras contendo 10, 20 e 30 mg de MAI utilizando velocidade de deposição de 4000 rpm foram confeccionadas para a caracterização fotovoltaica por apresentarem uma camada mais uniforme e melhores propriedades ópticas.

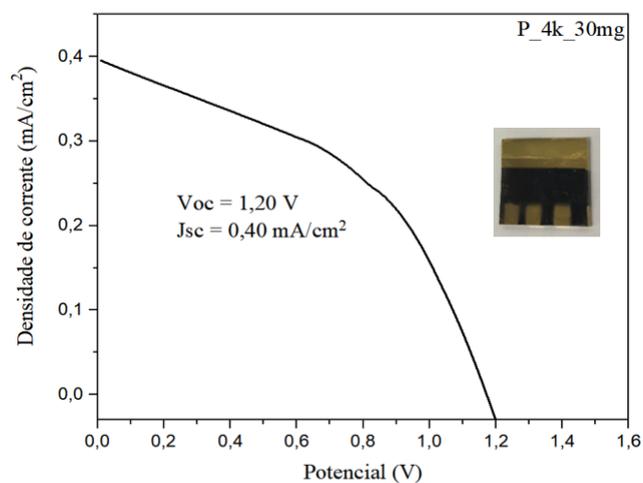
A Figura 31 a, b e c apresenta as curvas de densidade de corrente por potencial aplicado (curva JxV) para as amostras obtidas utilizando-se 4000 rpm de velocidade de deposição e 10, 20 e 30 mg de MAI, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 30. Curva de densidade de corrente pelo potencial aplicado e imagem das células.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros de densidade de corrente curto circuito ( $J_{sc}$ ), tensão circuito aberto ( $V_{oc}$ ), fator de forma (FF) e eficiência de conversão ( $\eta$ ) obtidos através das curvas  $J \times V$ .

Tabela 4. Parâmetros fotovoltaicos  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF e  $\eta$  obtidos através da curva de densidade de corrente vs potencial.

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>4000 rpm - 10 mg</b>	0,40	1,40	43,05	0,241
<b>4000 rpm - 20 mg</b>	0,20	1,37	35,91	0,098
<b>4000 rpm - 30 mg</b>	0,40	1,20	40,79	0,198

As curvas  $J \times V$  para todas as três células, apresentaram comportamento característico do efeito fotovoltaico. As células apresentaram baixo fator de forma, que implica diretamente a uma baixa qualidade da célula, já que esse parâmetro mede a qualidade do dispositivo [26, 79-81], sendo seus valores típicos entre 0,50 a 0,82 [78, 79]. Os dispositivos contendo 10, 20 e 30 mg de MAI produzidos utilizando 4000 rpm de velocidade de deposição geraram eficiências de 0,241, 0,098 e 0,198 %, respectivamente. Verifica-se que há uma baixa densidade de corrente em todas as amostras, o que é justificável através da recombinação de carga que ocorreu provavelmente originada de defeitos na morfologia dos dispositivos. A recombinação influencia diretamente na eficiência da célula solar, e ocorre principalmente por causa de defeitos na morfologia do dispositivo [118]. Esses defeitos podem ser espaços vazios no filme de perovskita, devido ao não recobrimento total da perovskita sobre a camada transportadora de elétrons, que acabam não permitindo o fluxo dos elétrons. Ocorreram defeitos no dispositivo durante o próprio ensaio de fotocorrente, por exemplo, a garra tipo jacaré utilizada nas medidas danificou os dispositivos provocando arranhões e fissuras. Ainda em relação ao ensaio de fotocorrente, os dispositivos apresentaram um comportamento piezoelétrico, provocando defeitos de trincas na camada de perovskita. Essas trincas interromperam a continuidade do filme, afetando a condução elétrica.

Outro fator que pode explicar as baixas eficiências das células é a degradação, que foi provocada devido ao tempo de exposição em ambiente úmido durante o processo de deposição da camada de ouro e durante a realização do ensaio fotovoltaico.

Esses fatos podem justificar os baixos valores de eficiência e fator de forma dos dispositivos caracterizados. Contudo, a amostra contendo 10 mg de MAI é a que

apresentou maior eficiência, provavelmente devido a formação mais homogênea e uniforme das perovskitas em forma de nanocubos.

## 7- Conclusões

Com base nos resultados apresentados e discutidos nesta dissertação pode-se concluir que as condições de velocidade de deposição e a concentração da solução precursora de iodeto de metilamônio influenciam as propriedades estruturais, químicas, morfológicas, e óticas dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  depositados em  $\text{TiO}_2$ .

Os difratogramas de raios X mostraram a presença de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sobre o filme de  $\text{TiO}_2$ , houve um pequeno pico de  $\text{PbI}_2$  que pode ser oriundo de uma pequena parte não convertida ou início de degradação dos filmes. Os filmes apresentaram orientação preferencial de formação em nos planos (110) e (220). A análise de FTIR revelaram a presença dos grupos funcionais característicos da perovskita organometálica, notou-se que houve a presença de hidroxila no material analisado, corroborando com os dados de DRX, podendo-se afirmar que o material havia sofrido degradação no momento da análise.

As análises microscópicas revelaram que foi possível a obtenção de um filme mesoporoso de  $\text{TiO}_2$ . As micrografias também revelaram que as perovskitas possuem um crescimento preferencial, que foi observado na análise cristalográfica. As perovskitas mostraram padrão de formação de nano estruturas cuboides para baixa concentração de iodeto de metilamônio. Os filmes com maior concentração de MAI (0,19 M) obtiveram melhor uniformidade de estrutura e recobrimento de sua superfície. E em todos as concentrações os filmes mais homogêneos são com deposição realizada a uma velocidade de 4000 rpm.

As medidas obtidas dos espectros de absorvância e reflectância difusa demonstraram que o filmes produzido possuem as propriedades óticas necessárias para serem usados em células solares. Destacando-se os filmes com deposição à 4000 rpm que obteve maior valor de absorção de luz, e com maior concentração de MAI que obtiveram menores *band gap* óticos.

Na caracterização fotovoltaica foi verificado que a qualidade dos filmes é de extrema importância para a eficiência de conversão. E que a exposição ao clima úmido diminui a qualidade da célula solar.

Assim, os resultados obtidos deste trabalho demonstraram que é possível obter filmes de perovskita pelo método de deposição em duas etapas sem controle de temperatura e pressão. Porém deve-se atentar que a qualidade dos filmes é de fundamental importância para a obtenção dispositivos fotovoltaicos eficientes, e devido a presença de

degradação observada, é necessário um maior controle de atmosfera durante a deposição dos filmes e durante a realização dos ensaios de caracterização.

## 8- Sugestão para trabalhos futuros

Procedendo o trabalho realizado nesta pesquisa, sugere-se:

- Realizar análise de XPS e UPS para ter um estudo melhor das propriedades das ligações químicas e energia de ligação;
- Adicionar uma camada de óxido de grafeno e/ou nanotubos de carbono e estudar seu efeito na caracterização fotovoltaica.
- Investigar os efeitos da adição de uma camada sólida de  $\text{TiO}_2$  depositada na camada mesoporosa.
- Estudar o efeito da cristalização e crescimento de grãos da perovskita durante os tratamentos térmicos realizados para a evaporação dos solventes.
- Realizar dopagem de outros materiais sobre a perovskita e analisar os pontos quânticos e sua influência nas propriedades ópticas e na preservação das mesmas.
- Estudo dos efeitos da concentração de  $\text{PbI}_2$  na solução precursora sobre as propriedades dos filmes;
- Estudo da degradação dos filmes através de análises de Raman e MEV controladas periodicamente;

## 9- Referências

- [1] LEWIS, N.S.; NOCERA, D. G. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization. **Proc Natl Acad Sci USA**, 103(43) p. 15729-35, 2006.
- [2] International Energy Agency. Key world energy statistics 2016. Paris: IEA; 2016. British. <<https://www.ourenergypolicy.org/wp-content/uploads/2016/09/KeyWorld2016.pdf>> acesso em: Abril 2019.
- [3] KOJIMA, A. et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009.
- [4] NREL <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>, acesso em: Abril de 2019.
- [5] JUNG, H. S.; PARK, N.-G. Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. **Small**, v. 11, n 1, p. 10-25, 2015.
- [6] ZHAO, Y.; ZHU, K. Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 655-89, 2016.
- [7] SALIM, T. et al. Perovskite based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 8946-8969, 2015.
- [8] STRANKS, S. D. et al. Formation of Thin Films of Organic–Inorganic Perovskites for High-Efficiency Solar Cells. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 54, n.11, p. 3240-3248, 2015.
- [9] LEE M. M., et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. **Science**, v. 338, p. 643-647, 2012.
- [10] KIM, H.-S. et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, **Sci. Rep**, v. 2, p. 591, 2012.
- [11] BURSCHKA, J. et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. **Nature**, v. 499, p. 316, 2013.
- [12] FROST J. M., et al. Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells. **Nano Lett**, v. 14, n. 5, p. 2584-2590, 2014.
- [13] BRIVIO, F.; WALKER, A.B.; WALSH, A. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles. **APL Mater**, v. 1, n. 4, 2013.

- [14] UMARI, P.; MOSCONI, E.; DE ANGELIS, F. Relativistic GW calculations on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> perovskites for solar cell applications. **Sci. Rep.**, v. 4, p. 4467, 2014.
- [15] NREL chart <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf>, Acesso: agosto de 2019.
- [16] LIU, M.; JOHNSTON, M. B.; SNAITH, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. **Nature**, v. 501, n. 7467, p. 395-398, 2013.
- [17] ARMAROLI, N.; BALZANI, V. The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 46, n. (1-2), p. 52-66, 2007.
- [18] BALAMURUGAN, M.; SAHOO, K. & SUKCHAI, S. Application of soft computing methods for grid connected PV system: a technological and status review. **Renewable Sustainable Energy Rev.**, v. 75, p. 1493-1508, 2016.
- [19] LONGO, C.; PAOLI, M. A. D. Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 6, p. 889-901, 2003.
- [20] KARL, K. R.; MELILLO J.M.; PETERSON T.C. Global climate change impacts in the United States. New York: Cambridge University Press; 2009.
- [21] BECQUEREL A. E.; Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. 1839, Comptes Rendus L'Academie des Sciences, v. 9, p. 145-149.
- [22] OHL R. S. Light-Sensitive Electric Device. US patent, vol. 2, p. 402- 602, 1941.
- [23] OHL R. S.; KINGSBURRY, E. F. Bell Syst. Tech. J., v. 31, p. 802-814, 1952.
- [24] CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A New Silicon *p-n* Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 5, p. 676-677, 1954.
- [25] AGNALDO, J. S. et al. Células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizadas por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006.
- [26] RIVEROLA, A.; VOSSIER, A.; Chemisan, D. Fundamentals of solar cells. Nanomaterials for Solar Cell Applications. Elsevier, p. 3-33, 2019.
- [27] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. LTC, 8 ed. Rio de Janeiro, RJ, 2012.
- [28] WANG, F.; LIU, X.-K.; GAO, F. Fundamentals of Solar Cells and Light-Emitting Diodes. Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes. Elsevier, p. 1-35, 2019.

- [29] LUKE, A.; HEGEDUS, S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. John Wiley & Sons Ltd, 2 ed., 2011.
- [30] MESSENGER, R. A.; VENTRE, J. Photovoltaic Systems Engineering. CRC Press, 2 ed, 2003.
- [31] HONSBURG C.; BOWDEN, S. Early silicon solar cells. <<http://www.pveducation.org/pvcdrom/manufacturing/early-silicon-solar-cells>> acesso: fevereiro de 2019.
- [32] THOMAS, S.; THANKAPPAN, A. Perovskite Photovoltaics. Basic to Advanced Concepts and Implementation. Academic Press, 2018
- [33] GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (51). Progress in Photovoltaics: Research and Applications, v. 26, n. 1, p. 3–12, 2017.
- [34] KAZIM, S. et al. Perovskite as light harvester: A game changer in photovoltaics. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 11, p. 2812–24, 2014.
- [35] WU, X. High-efficiency polycrystalline cdte thin-film solar cells. **Solar Energy**, v. 77, n. 6, p. 803–814, 2004.
- [36] JACKSON, P. et al. New world record efficiency for Cu (In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, v. 19, n. 7, p. 894– 897, 2011.
- [37] FTHENAKIS, V. Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 13, n. 9, p. 2746–2750, 2009.
- [38] O'REGAN, B.; GRATZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737–740, 1991
- [39] SONG, Z. et al. Pathways toward high performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications. **Journal Photonics Energy**, v. 6, n. 2, p. 022001(1-23), 2016.
- [40] GREEN, M. A; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. **Nature Photonics**, v. 8, n. 7, p. 506–514, 2014.
- [41] WANG, B.; XIAO, X.; CHEN, T. Perovskite photovoltaics: a high-efficiency new come to the solar cell family. **Nanoscale**, v. 6, n. 21, p. 12287-12297, 2014.
- [42] GIORGI, G.; YAMASHITA, K. Organic–inorganic halide perovskites: an ambipolar class of materials with enhanced photovoltaic performances. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 17, p. 8981-8991, 2015.
- [43] LIU, X. et al. Organic-inorganic halide perovskite based solar cells – revolutionary progress in photovoltaics. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 2, n. 4, p. 315-335, 2015.

- [44] GIORGI, G. et al. Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: a density functional analysis. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 4, p. 4213–4216, 2013.
- [45] PARK, N.-G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. **Materials Today**, v. 18, n. 2, 65-72, 2015.
- [46] MCKINNON, N. K.; REEVES, D. C.; AKABAS, M. H. 5-HT<sub>3</sub> receptor ion size selectivity is a property of the transmembrane channel, not the cytoplasmic vestibule portals. **J. Gen. Physiol.**, v. 138, n. 4, p. 453–466, 2011.
- [47] COHEN, B. N. et al. Mutations in M2 alter the selectivity of the mouse nicotinic acetylcholine receptor for organic and alkali metal cations. **J. Gen. Physiol.**, v. 100, p. 373-400, 1992.
- [48] IM, J.-H. et al. Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>) PbI<sub>3</sub>. **Nanoscale Res. Lett.**, v. 7, p. 353, 2012.
- [49] KOH, T. M. et al. Formamidinium-containing metal-halide: an alternative material for near-IR absorption perovskite solar cells. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, n. 30, p. 16458-16462, 2014.
- [50] EPERON, G. E. et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, n. 3, p. 982–988, 2014.
- [51] PANG, S. et al. NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>: An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells. **Chem. Mater**, v. 26, n. 3, p. 1485–1491, 2014.
- [52] SCHWARZ, U. et al. Effect of pressure on the optical absorption edges of CsGeBr<sub>3</sub> and CsGeCl<sub>3</sub>. **Phys. Rev. B: Condens. Matter**, v. 53, p. 12545-12548, 1996.
- [53] VON HELMOLT, R. et al. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>x</sub> ferromagnetic films. **Phys. Rev. Lett.**, v. 71, p. 2331-2333, 1993.
- [54] HAENI, J. H. et al. Room temperature ferroelectricity in strained SrTiO<sub>3</sub>. *Nature*, v. 430, p. 758-761, 2004.
- [55] BEDNORZ, J.G.; MULLER, K.A. Perovskite-type oxides-the new approach to high-superconductivity. **Rev. Mod. Phys.**, v. 60, p. 585-600, 1988.
- [56] SNAITH, H. J. Perovskites: the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 4, p. 3623-3630, 2013.
- [57] MAR L., Perovskite fever. **Nat. Mater**, v. 13, p. 837, 2014.

- [58] NOH, J. H. et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. **Nano Lett**, v. 13, p. 1764-1769, 2013.
- [59] LI, J.; WANG, Q.; ABATE, A. Perovskite solar cells. *Nanomaterials for Solar Cell Applications*. Elsevier, p. 417-446, 2019.
- [60] NIU, G.; GUO, X.; WANG, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. **J. Mater. Chem. A**, v 3, p. 8970, 2015.
- [61] SHAHBAZI, M.; WANG, H. Progress in research on the stability of organometal perovskite solar cells. **Solar Energy**, v 123, p. 74, 2016.
- [62] CHEN, W. et al. Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers, **Science**, v. 350, n. 6263, p. 944-948, 2015.
- [63] CAO, J. et al. Thiols as interfacial modifiers to enhance the performance and stability of perovskite solar cells. **Nanoscale**, v. 7, n. 21, p. 9443-9447, 2015.
- [64] JIANG, Q. et al. Pseudohalide-induced moisture tolerance in perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(SCN)<sub>2</sub>I thin films. **Angew. Chem**, v. 127, n. 26, p. 7727-7730, 2015.
- [65] SONG, T.-B. et al. Perovskite solar cells: film formation and properties. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 17, p. 9032, 2015.
- [66] HONG, S. A. et al. A facile and low-cost fabrication of TiO<sub>2</sub> compact layer for efficient perovskite solar cells. **Current Applied Physics**, v. 15, n. 5, p 574579, 2015.
- [67] CUI, J. et al. Recent progress in efficient hybrid lead halide perovskite solar cells, **Sci. Technol. Adv. Mater**, v. 16, n. 3, p. 036004, 2015.
- [68] LI, X. et al. A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells. **Science**, v. 353, n. 6294, p 58-62, 2016.
- [69] CHEN, C. W. et al. Efficient and uniform planar-type perovskite solar cells by simple sequential vacuum deposition. **Adv. Mater**, v. 26, n. 38, p. 6647-6652, 2014.
- [70] CHEN, Q. et al. Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. **J. Am. Chem. Soc**, v. 136, n. 2, p. 622-625, 2013.
- [71] IM, J-H.; KIM, H-S.; PARK, N-G.; Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. **APL Materials**, v. 2, n. 8, p. 081510, 2014.
- [72] YOU, J. et al. Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility. **ACS Nano**, v. 8, n. 2, p. 1739-1780, 2014.
- [73] YU, Y. et al. Improving the Performance of formamidinium and cesium lead triiodide perovskite solar cells using lead thiocyanate additives. **ChemSusChem**, v. 9, p. 3288-3297, 2016.

- [74] IM J-H. et al. Growth of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. **Nat Nanotechnol**, v. 9, p. 927–932, 2014.
- [75] YANG, W. S. et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. **Science**, v. 348, p. 1234–1237, 2015.
- [76] JEON, N. J. Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. **Nat Mater**, v. 13, p. 897–903, 2014.
- [77] MASTERS, G. M. Renewable and Efficient Electric Power Systems. John Wiley & Sons, Inc. Chapters 7 and 8, New Jersey, 2004.
- [78] RAMALINGAM, K; INDULKAR, C. Solar Energy and Photovoltaic Technology. **Distributed Generation Systems**, p. 69–147, 2017.
- [79] ANWAR, S. EFSTATHIADIS, H. QAZI, S. Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies. Engineering Science Reference, Vol.1, p. 614.
- [80] HUSSAIN, C. M. Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications. Elsevier, 1st Edition, p. 114.
- [81] TUSHAR, G.; MARK, P. Energy Resources and Systems. Springer, Netherlands, Vol. 2, p. 727, 2011.
- [82] <<https://pv-manufacturing.org/etching/>> acesso em: Março 2019.
- [83] KORTUM, G. F. A. Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications. Springer. Germany, 1969.
- [84] SIMMONS, L. E. Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories. **Applied Optics**, v. 14, n. 6, p. 1380–1386, 1975.
- [85] YIN, S. et al. Preparation of nitrogen-doped titania with high visible light induced photocatalytic activity by mechanochemical reaction of titania and hexamethylenetetramine. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 12, p. 2996-3001, 2003.
- [86] RAJAMANICKAM, N. et al. Stable and durable  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells at ambient conditions. **Nanotechnology**, v. 27, n. 23, p. 235404, 2016 (12pp).
- [87] JEONG, B. Solvent-assisted gel printing for micropatterning thin organic–inorganic hybrid perovskite films. **ACS Nano**, v. 10, n. 9, p. 9026-9035, 2016.
- [88] YU, J. et al. A high-performance self-powered broadband photodetector based on a  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite/ZnO nanorod array heterostructure. **Mater. Chem. C**, v. 4, p. 7302, 2016.
- [89] GUO, X. et al. Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic-inorganic  $\text{MAPbI}_3$  perovskite, **Dalton Trans.** v. 45, p. 3806-3813, 2016.

- [90] SUN X. et al. Influence of the Porosity of the TiO<sub>2</sub> Film on the Performance of the Perovskite Solar Cell. **International Journal of Photoenergy**. Vol. 2017, p. 10, 2017.
- [91] YANG B. et al. Preparation of Bioactive Titanium Metal via Anodic Oxidation Treatment. **Biomaterials**, v. 25, n. 6, p. 1003-1010, 2004.
- [92] MULLER, C. et al. Water Infiltration in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: Fast and Inconspicuous, **Chem. Mater.** v. 27, n. 22, p. 7835–7841, 2015.
- [93] PEREZ-OSORIO, M. A. et al. Vibrational Properties of the Organic–Inorganic Halide Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> from Theory and Experiment: Factor Group Analysis, First-Principles Calculations, and Low-Temperature Infrared Spectra. **Phys. Chem. C**, v. 119, p. 25703–25718, 2015.
- [94] GLASER, T. et al. Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites. **Phys. Chem. Lett**, v. 6, n. 15, p. 2913–2918, 2015.
- [95] Zhou, Z. et al. The fabrication of formamidinium lead iodide perovskite thin films via organic cation exchange. **Chem. Commun**, v. 52, p. 3828-3831, 2016.
- [96] PERSSON, I. et al. Coordination chemistry study of hydrated and solvated lead (II) ions in solution and solid state. **Inorg. Chem**, v. 50, p. 1058–72, 2011.
- [97] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons, USA, 2005.
- [98] IDÍGORAS A. et al. The Interaction Between Hybrid Organic–Inorganic Halide Perovskite and Selective Contacts in Perovskite Solar Cells: An Infrared Spectroscopy Study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, p. 13583-13590, 2016.
- [99] HE, M. et al. High efficiency perovskite solar cells: from complex nanostructure to planar heterojunction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 17, p. 5994–6003, 2014.
- [100] DU, J. et al. Hierarchically ordered macro–mesoporous TiO<sub>2</sub>–graphene composite films: improved mass transfer, reduced charge recombination, and their enhanced photocatalytic activities. **ACS Nano**, v. 5, n. 1, p. 590–596, 2011.
- [101] DIONIGI, C. 3D hierarchical porous TiO<sub>2</sub> films from colloidal composite fluidic deposition. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 22, p. 7130–7135, 2008.
- [102] WANG, S. et al. Credible evidence for the passivation effect of remnant PbI<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films in improving the performance of perovskite solar cells. **Nanoscale**, v. 8, n. 12, p. 6600–6608, 2016.

- [103] LU, H. et al. Efficient perovskite solar cells based on novel three-dimensional TiO<sub>2</sub> network architectures. **Science Bulletin**, v. 61, n. 10, p. 778–786, 2016.
- [104] COHEN, B.-E.; GAMLIEL, S.; ETGAR, L. Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells, **APL Mater**, v. 2, n. 8, 2014.
- [105] CARAM, J.; BUDINI, N.; ARCE, R. Analysis of substrate coverage of hybrid halide perovskite thin films deposited on glass. **Matéria (Rio J.)**, v. 23, n. 2, 2018.
- [106] VIVO, P. et al. Influence of TiO<sub>2</sub> compact layer precursor on the performance of perovskite solar cells. **Organic Electronics**, v. 41, p. 287-293, 2017.
- [107] ZHENG, J. et al. Spin-coating free fabrication for highly efficient perovskite solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 168, p. 165–171, 2017.
- [108] MATSUSHIMA, T. et al. High-coverage organic-inorganic perovskite film fabricated by double spin coating for improved solar power conversion and amplified spontaneous emission. **Chemical Physics Letters**, v. 661, p. 131–135, 2016
- [109] RAGHAV, A. et al. Contents lists available at ScienceDirect Controlling morphology of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite film by dual solvent elimination method. **Nanostructures & Nano-Objects**, v. 12, p. 106-112. 2017.
- [110] KIM, H-S. et al. Park, High efficiency solid-state sensitized solar cell-based on submicrometer rutile TiO<sub>2</sub> nanorod and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite sensitizer, **Nano Lett.** v. 13, n. 6, p. 2412-2417, 2013.
- [111] SUN C. et al. Facile preparation of high-quality perovskites for efficient solar cells via a fast conversion of wet PbI<sub>2</sub> precursor films. **RSC Adv**, v. 7, p. 22492, 2017.
- [112] HOU, X. et al. Constructing Efficient and Stable Perovskite Solar Cells via Interconnecting Perovskite Grains. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 9, n. 40, p. 35200-35208, 2017.
- [113] IM, J.-H. et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. **Nanoscale**, v. 3, n. 10, p. 4088-4093, 2011.
- [114] WIDARYANTI, H. N.; DARMINTO. Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and films and their UV-VIS absorbance. **AIP Conference Proceedings**, v. 1555, n. 1, 2013.
- [115] JAROENWORALUCK, A. et al. Nanocomposite TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> gel for UV absorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 45–55, 2012.
- [116] SUAREZ, B. et al. Recombination Study of Combined Halides (Cl, Br, I) Perovskite Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 10, p. 1628–1635, 2014.

[117] LIN, H. et al. Size dependency of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68, p. 1-11, 2006.

[118] YU, M. et al. The influence of morphology on charge transport/recombination dynamics in planar perovskite solar cells. **Chemical Physics Letters**, v. 662, p. 257–262, 2016.