

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL – UFMS**  
**INFI – INSTITUTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ESTUDO DA DEPOSIÇÃO E MORFOLOGIA DE FILMES FINOS**  
**DE TiO<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> PARA CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA**

**BRUNO PEREIRA PINTO**

**CAMPO GRANDE**

**2018**

**BRUNO PEREIRA PINTO**

**ESTUDO DA DEPOSIÇÃO E MORFOLOGIA DE FILMES FINOS  
DE TiO<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> PARA CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves e co-orientação do Prof. Dr. Heberton Wender Luiz dos Santos.

**CAMPO GRANDE**

**2018**

*Aos meus pais*

## **Agradecimentos**

Poucas palavras não são capazes de descrever a gratidão que tenho pela oportunidade dada a mim. Pessoas maravilhosas e com muita paciência estão por trás dessa oportunidade. Foi e tem sido muito desafiador fazer parte deste grupo de pesquisa, escolhas difíceis tiveram que ser tomadas no decorrer desta caminhada.

O aprendizado aqui adquirido se deu da melhor forma possível, e não só o aprendizado acadêmico mais sim o pessoal, da vida e tudo se deu pelo grande orientador Professor Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves, a quem eu agradeço grandiosamente pela paciência e confiança, pelas cobranças de postura e comprometimento, pela conquista da bolsa que foi através dessa conquista que tudo começou a mudar, onde pude dar mais atenção ao estudo e ao trabalho a ser desenvolvido, tive muita dificuldade em me adaptar ao mundo da Ciência, a experiência recebida do meu orientador pode facilitar as coisas.

Quero agradecer aos professores, Dr. Além mar Bernardes Goncalves pela atenção, capacidade e vontade de ajudar a resolver os problemas, que muitas vezes achamos que não seria possível; Ao Dr. Diogo Duarte dos Reis pelo apoio no decorrer da construção deste trabalho; Ao meu co-orientador Dr. Heberton Wender Luiz dos Santos que me passou seu amplo conhecimento sobre o tema deste trabalho, ajudou também nas caracterizações das amostras e conseguiu auxílio de colegas de outras instituições como o Dr. Renato Vitalino Gonçalves da USP para tal; Ao Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires do laboratório de fotônica, que nós ajudou também a entender melhor todo o funcionamento de uma célula solar e na caracterização destes dispositivos ao conceder acesso aos equipamentos do seu laboratório; A todos meu sincero respeito.

Meus agradecimentos também que aos colegas de Laboratório (LNNA), Luiz Afonso, Adailton, Bruna, Marcio, Luiz Placa, Luiz Gomes e colegas de sala, Walney, Thiago, Reginaldo, Douglas e a todos aqueles que participaram direta e indiretamente deste trabalho.

Por fim, a UFMS, CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, FUNDECT – Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

As recentes pesquisas têm apontado um aumento significativo na utilização de células solares como fonte de energia limpa e sustentável. Tais dispositivos são capazes de converter a energia proveniente do Sol em energia elétrica. Existem diversos tipos de dispositivos fotovoltaicos, porém os baseados em Perovskita têm chamado a atenção de vários grupos de pesquisa devido a sua rápida evolução, em termos de eficiência energética, nos últimos 10 anos. No entanto, por se tratar de um tipo de célula solar relativamente novo e ser construída através da deposição de filmes finos em camadas que formam junções, diversos parâmetros ainda precisam ser otimizados, tais como: taxa de recombinação das cargas fotogeradas, degradação das junções, morfologia dos filmes e tempo de vida útil. Assim, a implementação deste tipo de célula no mercado ainda é um desafio, o que justifica as diversas pesquisas nessa área. Neste trabalho, estudou-se o processo de deposição e caracterização morfológica dos filmes finos usados para a construção da célula solar de Perovskita, comparando a qualidade dos filmes formados pelos métodos de deposição *spin-coating* e *dipping-coating*. A sequência utilizada para a construção da célula foi: i) camada de  $\text{TiO}_2$  compacto e/ou mesoporoso; ii) camada de  $\text{PbI}_2$  e iii) camada de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ; sendo que as duas últimas são responsáveis pela formação da estrutura da Perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ). Os resultados mostraram que o método *dipping-coating* apresentou melhor formação dos filmes de Perovskita, com morfologia sem buracos, mais uniforme e com um leve ganho de intensidade de absorção em relação ao método *spin-coating*. As propriedades morfológicas e ópticas dos materiais produzidos foram investigadas utilizando, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para verificar a qualidade dos filmes, e a Espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-VIS) para avaliar a faixa de absorção de cada camada depositada.

**Palavras chave:** Células Solares, Filmes Finos, Perovskita,  $\text{TiO}_2$ .

## ABSTRACT

Recent research has pointed to a significant increase in the use of solar cells as a source of clean and sustainable energy. Such devices are capable of converting the energy coming from the Sun into electrical energy. There are several types of photovoltaic devices, but those based in Perovskite have attracted the attention of several research groups due to their rapid evolution in terms of energy efficiency in the last 10 years. However, because it is a relatively new type of solar cell and is constructed by the deposition of thin films in layers that form joints, several parameters still need to be optimized, such as: recombination rate of photogenerated charges, degradation of joints, film morphology and shelf life. Thus, the implementation of this type of cell in the market is still a challenge, which justifies the various researches in this area. In this work, the deposition process and morphological characterization of the thin films used for the Perovskite solar cell construction were studied, comparing the quality of the films formed by spin-coating and dipping-coating methods. The sequence used to construct the cell was: i) compact and/or mesoporous  $\text{TiO}_2$  layer; ii)  $\text{PbI}_2$  layer and iii)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  layer; and the latter two are responsible for the formation of Perovskite structure ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ). The results showed that the dipping-coating method presented a better formation of Perovskite films, with a morphology without holes, more uniform and with a slight gain of absorption intensity in relation to the spin-coating method. The morphological and optical properties of the produced materials were investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM) to verify the quality of the films and the ultraviolet and visible spectroscopy (UV-VIS) to evaluate the absorption range of each deposited layer.

**Keywords:** Solar Cells, Thin Films, Perovskite,  $\text{TiO}_2$ .

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Silício com dopagem tipo-p utilizando boro (esquerda) e tipo-N utilizando fósforo (direita) .....	4
Figura 2 - Junção P-N entre materiais semicondutores dopados, onde os pontos vermelhos são elétrons e pontos amarelos são buracos. ....	5
Figura 3 - Funcionamento básico de Célula Fotovoltaica .....	6
Figura 4 - Evolução da Eficiência energética, ao longo de 42 anos, dos mais diversos tipos de Células Fotovoltaicas.....	7
Figura 5 - Destaque da recente descoberta da célula de Perovskita e seu crescimento exponencial em termos de eficiência.....	8
Figura 6 - Estruturas cristalográficas do TiO <sub>2</sub> .....	9
Figura 7 - Dispositivo fotovoltaico baseado em Perovskita. Substrato (FTO), Camada compacta (cl-TiO <sub>2</sub> ) e Camada mesoporosa (mp-TiO <sub>2</sub> ). ....	10
Figura 8 – Esquema de funcionamento e montagem de uma célula solar de Grätzel (CSSC). 11	
Figura 9 – Estrutura cristalina ABX <sub>3</sub> - Perovskita .....	12
Figura 10 – Estrutura Cúbica. a) Estrutura ABX <sub>3</sub> e b) Estrutura ABX <sub>3</sub> aplicada na Perovskita CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> .....	12
Figura 11 – Exemplo de disposição das camadas de uma Célula solar no formato Perovskita (p-i-n).....	13
Figura 12 - Transferência de elétrons entre a camada PV/TiO <sub>2</sub> e PV/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15
Figura 13 - Arquiteturas possíveis e mais comuns da célula solar de Perovskita. ....	16
Figura 14 – Camada tipo-n Mesoporosa de TiO <sub>2</sub> (a) e Camada tipo-n compacta de TiO <sub>2</sub> (b). 18	
Figura 15 – Representação do Método de deposição de um passo ( <i>One-Step</i> ) para o filme de Perovskita. ....	18
Figura 16 - Esquema dos métodos de deposição sequenciais ( <i>two-step</i> ) para a formação do filme de Perovskita. ....	19
Figura 17 – Deposição do filme de Perovskita pelo método de Engenharia do Solvente.....	20
Figura 18 - Estágios do processo de deposição por <i>spin-coating</i> para formação de filmes finos. ....	21
Figura 19 - Preparação do substrato, retirada de uma faixa do FTO para a construção da célula solar. ....	23
Figura 20 - Preparação da solução de m-TiO <sub>2</sub> . a) solução no ultrassom; b) solução em agitação; c) solução no substrato para deposição por <i>spin-coating</i> . ....	25
Figura 21 - Etapas do método de deposição de dois passos por <i>spin-coating</i> (Formação da Perovskita).....	27
Figura 22 - Método de deposição por <i>dipping-coating</i> (Formação do filme de Perovskita)....	27
Figura 23 – Imagem de MEV do filme compacto 01 de TiO <sub>2</sub> na concentração de 0,1 mol/L. 29	
Figura 24 – Imagem de MEV. a) Filme de c-TiO <sub>2</sub> x10.000 e b) Filme de c-TiO <sub>2</sub> x100 (direita). ....	30
Figura 25 - Imagem de MEV do filme compacto 04 de TiO <sub>2</sub> depositado a 4000 rpm por <i>spin-coating</i> . ....	31

Figura 26 - MEV dos filmes de m-TiO <sub>2</sub> . a) e b) Primeiro filme depositado, c) e d) Filme depositado após alterações na preparação. ....	32
Figura 27 – Imagem MEV do filme de TiO <sub>2</sub> mesoporoso sobre o filme de TiO <sub>2</sub> compacto....	33
Figura 28 - Filme de PbI <sub>2</sub> sobre o FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> . a) e b) Primeiro filme depositado, c) e d) Filme depositado após alterações na preparação e método de deposição. ....	34
Figura 29 - Substratos com a camada de PbI <sub>2</sub> depositada por spin-coating.....	35
Figura 30 - Filme de PbI <sub>2</sub> sobre o FTO/c-TiO <sub>2</sub> /m-TiO <sub>2</sub> . a) Imagem da extremidade do filme de PbI <sub>2</sub> junto a fita de proteção do FTO e b) Imagem da extremidade oposta ao da imagem (a) do filme de PbI <sub>2</sub> . ....	35
Figura 31 - Filmes de Perovskita formados pelo método de 2 passos ( <i>two-step</i> ) por <i>spin-coating</i> . ....	36
Figura 32 – Imagens de MEV dos filmes de Perovskita formados pelo método de Engenharia de solvente. A) Filme de Perovskita formado utilizando o filme de PbI <sub>2</sub> inicial; B) Filme de Perovskita formado utilizando o filme de PbI <sub>2</sub> final. ....	37
Figura 33 – Imagens de MEV dos filmes de Perovskita formados pelo método <i>two-step</i> por <i>dipping-coating</i> . a) Filme de Perovskita formado utilizando o filme de PbI <sub>2</sub> inicial; b) Filme de Perovskita formado utilizando o filme de PbI <sub>2</sub> final.....	38
Figura 34 - Imagem dos substratos com o filme de Perovskita depositado pelos métodos a) <i>spin-coating</i> e b) <i>dipping-coating</i> .....	38
Figura 35 – Absorbância dos filmes de TiO <sub>2</sub> compacto sob o FTO. Comparando as alterações de rotação de deposição.....	39
Figura 36 - Absorbância dos filmes de Perovskita formadas pelo método de <i>spin-coating</i> e <i>dipping-coating</i> . Ambos sob o filme de TiO <sub>2</sub> compacto. ....	40
Figura 37 - Absorbância dos filmes de TiO <sub>2</sub> mesoporoso sobre o compacto. Filmes depositados pelo processo modificado. ....	41
Figura 38 - Absorbância dos filmes de Perovskita formadas pelo método de spin-coating e dipping-coating. Ambos sob o filme de TiO <sub>2</sub> mesoporoso. ....	42
Figura 39 - Imagem do pó de PbI <sub>2</sub> +MAI, antes e após a formação da estrutura CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> .....	43
Figura 40 - Difração de raios-X do pó de Perovskita. Estrutura CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> . ....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais e Reagentes utilizados .....	22
Tabela 2 – Parâmetros de concentração e rotação dos filmes finos de TiO <sub>2</sub> , depositados por spin-coating. ....	24

## LISTA DE ACRÔNIMOS

ABX<sub>3</sub> – Estrutura cristalina da Perovskita

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CdTe – Telureto de Cádmio

CdS – Sulfeto de Cádmio

CSP - Célula Solar de Perovskita

CSSC - Célula Solar Sensibilizada por Corante

DMF – Dimetilformamida

DMSO - Dimetilsulfóxido

DRX - Difractometria de Raios-X

MAI – Iodeto de Metil-amônio

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

OMM – Organização Meteorológica Mundial

PbI<sub>2</sub> – Iodeto de Chumbo

PV – Perovskita

Si – Silício

TiO<sub>2</sub> – Dióxido de Titânio

UV/VIS – Espectroscopia Ultravioleta/Visível

## Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Motivação e Objetivos.....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1.	Célula Fotovoltaica.....	3
2.1.1.	Conversão de energia solar em energia elétrica. ....	5
2.2.	O TiO <sub>2</sub> como um dos principais materiais para Células Solares.....	9
2.3.	Célula Solar Sensibilizada por Corante ou Célula de Grätzel.....	10
2.4.	Célula Solar de Perovskita. ....	11
2.4.1.	Estrutura da Perovskita.....	11
2.4.2.	Célula Solar de Perovskita .....	13
2.4.3.	Evolução das células solares de Perovskita.....	14
2.5.	Formação do filme de Perovskita.....	17
2.5.1.	Deposição em uma etapa (Uma etapa).....	17
2.5.2.	Deposição sequencial (Duas etapas) .....	18
2.5.3.	Engenharia do solvente .....	19
2.6.	Técnica de Deposição por <i>Spin-coating</i> .....	20
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	22
3.1.	Materiais.....	22
3.2.	Preparação do substrato para Célula Solar de Perovskita .....	22
3.3.	Filme fino compacto de TiO <sub>2</sub> (c-TiO <sub>2</sub> ).....	23
3.3.1.	Filme fino mesoporoso de TiO <sub>2</sub> (m-TiO <sub>2</sub> ) .....	24
3.4.	Síntese de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> I .....	25
3.5.	Filmes de Perovskita CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> .....	26
3.6.	Caracterizações.....	27
3.6.1.	MEV – Microscopia eletrônica de Varredura .....	28
3.6.2.	UV-VIS – Absorção na região do ultravioleta e visível.....	28
3.6.3.	DRX – Difração de Raio-X.....	28
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
4.1.	Morfologia dos Filmes .....	29
4.1.1.	Filmes de TiO <sub>2</sub> .....	29
4.1.1.1.	Filme fino de TiO <sub>2</sub> Compacto .....	29

4.1.1.2.	Filme fino de TiO <sub>2</sub> mesoporoso .....	31
4.1.2.	Filmes de Perovskita .....	33
4.1.2.1.	Filme de Iodeto de Chumbo (PbI <sub>2</sub> ).....	33
4.1.2.2.	Filme de Perovskita depositado por <i>Spin-coating</i> .....	35
4.1.2.3.	Filme de Perovskita depositado por <i>Dipping-coating</i> .....	37
4.2.	Absorbância UV-VIS .....	39
4.3.	Difração de Raio-X (DRX) .....	42
5.	CONCLUSÃO.....	44
6.	PERSPECTIVAS .....	45
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	46

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas dos últimos anos têm sido a exploração de recursos naturais para produção de energia através da queima de combustíveis fósseis. Processo acompanhado pela emissão de uma enorme quantidade de dióxido de carbono na atmosfera, que segundo a Organização Meteorológica Mundial (OMM) em 2015 era 400 partes por milhão (ppm), em 2016 foi 403,3 ppm e em 2017 chegou a 410 ppm, acumulando uma alta de 10 partes por milhão em 2 anos. Atualmente, os combustíveis fósseis representam 87% do consumo energético mundial (TOLMASQUIM, 2012; ALVES, J. E. D, 2017). Com isso, a busca por fontes alternativas de energia se tornou ainda mais importante no século XXI, em especial, fontes limpas e renováveis (GAO et al., 2013; KAMAT, 2007). Dentre as fontes de energia renováveis, a energia solar é muito promissora, tendo em vista que o sol irradia na atmosfera terrestre aproximadamente  $1,5 \times 10^{18}$  kWh de energia por ano. Mesmo após espalhamento e absorção pela atmosfera, a intensidade da radiação solar incidente na superfície da terra é de  $1367 \text{ W/m}^2$ , o que excede em 10.000 vezes a demanda de energia mundial em um ano (T.FAUNCE, 2013). Atualmente, vários pesquisadores estão dedicados ao desenvolvimento de células solares cada vez mais eficientes (NIU; GUO; WANG, 2015; ZHENG et al., 2015).

### 1.1. Motivação e Objetivos

Os dispositivos fotovoltaicos estão cada dia mais presentes em nossas vidas. O que se vê atualmente, é que as células de silício são os dispositivos mais utilizados no mercado, porém existem outros tipos de célula solares que tem chamado a atenção. Um destes novos dispositivos é o baseado em Perovskita, que têm conseguido evoluir de forma consistente em um curto espaço de tempo. Em 2009 os primeiros dispositivos apresentavam eficiências de 2,9%, porém eram células instáveis. Em 2017, essa eficiência passou para 18% em dispositivos estáveis e, 22,1% em dispositivos menos estáveis. O que diferencia um dispositivo estável para um menos estável é o tempo de vida útil, que hoje se encontra em torno de 1000 horas. Podemos perceber que as células de Perovskita quando comparadas às células de silício, apresentam potencial para superá-las em termos de eficiência e custo, uma vez que as células de silício apresentam eficiência de 25%, desde 1994 até os dias de hoje, e um custo de fabricação, em torno de 1,20 dólares por W. Apesar dos avanços já alcançados pelas células de Perovskita, diversos fatores

ainda dificultam a implementação deste tipo de célula solar. Por se tratar de uma célula construída em camadas de materiais semicondutores na forma de filmes finos, a morfologia dos filmes finos é um fator de extrema importância e influencia na formação dos cristais de Perovskita. Quando os filmes apresentam buracos e/ou aglomerados, estes não formam uma camada uniforme e assim favorecem uma alta taxa de recombinação das cargas fotogeradas, diminuindo a eficiência da célula. O contato com a umidade é um fator relevante na degradação da camada de Perovskita, que ao degradar também diminui a eficiência da célula e seu tempo de vida útil. O objetivo inicial deste trabalho era desenvolver por completo uma célula solar, conforme a literatura, baseada em Perovskita e testar sua eficiência. Os dispositivos foram criados, porém, os resultados obtidos em termos de eficiência não foram condizentes com os resultados apontados na literatura. Ao analisar as camadas da célula solar criada, foi possível perceber os problemas na formação dos filmes, que fizeram com que a célula não obtivesse uma eficiência relevante. Por esse motivo, o objetivo do trabalho passou a ser o estudo e a caracterização da morfologia dos filmes finos usados na construção de células solares de Perovskita (PV). Os filmes da célula solar de PV foram preparados e depositados por dois métodos já consagrados, utilizando as técnicas de *spin-coating* e *dipping-coating*. O desafio foi desenvolver filmes que estivessem nos padrões morfológicos que as células solares de Perovskita exigem para serem eficientes e estáveis, ou seja, sem buracos, sem aglomerados, uniformes e que estejam absorvendo a luz na faixa do visível.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos sobre o funcionamento básico de uma célula solar, tais como junção p-n e conversão de energia solar em energia elétrica. Além disso, serão abordadas a formação das células de Perovskita, sua estrutura cristalina, as camadas importantes para sua construção e a evolução de sua eficiência.

### 2.1. Célula Fotovoltaica.

A energia obtida através de conversão da luz proveniente do Sol em eletricidade é chamada de energia solar ou fotovoltaica (MURPHY, 2007). Para entender o efeito fotovoltaico, ou seja, o processo que gera uma corrente elétrica, será apresentado o conceito básico de um semicondutor e de uma junção P-N.

Os materiais semicondutores são classificados por intrínseco e extrínseco. O intrínseco tem o mesmo número de elétrons livres e de buracos em sua estrutura cristalina. Em uma célula solar baseada em Perovskita, a camada de material intrínseco é a camada de Perovskita. Os semicondutores extrínsecos, são materiais que apresentam impurezas na sua estrutura. Os chamados de tipo-P, apresentam impurezas que retiram elétrons livres da rede cristalina e, os chamados de tipo-N, impurezas que podem liberar mais elétrons para a rede (REZENDE, 2014).

Um material semicondutor do tipo-P é dopado com átomos de outro material que possua menos elétrons na valência, como exemplo o silício que precisa de 4 elétrons para completar o octeto, é dopado com átomos de boro que têm 3 elétrons na camada de valência, criando um “buraco” na rede cristalina. Já o semicondutor do tipo-N é dopado com átomos de outro elemento que possuam maior número de elétrons na camada de valência, que o semicondutor não dopado, exemplo o silício dopado com átomos de fósforo, que possui 5 elétrons na valência, deixa um elétron livre na rede. Ambos são representados na Figura 1.

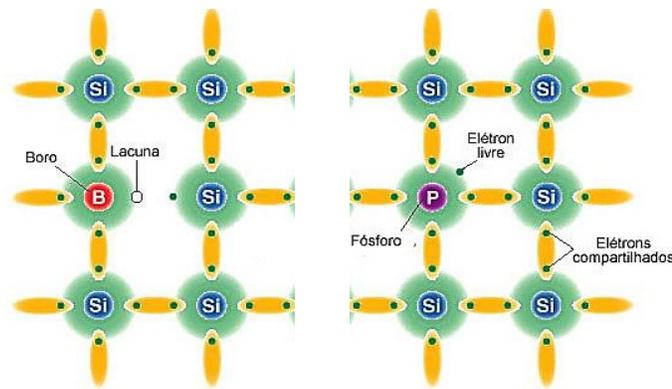


Figura 1 - Silício com dopagem tipo-p utilizando boro (esquerda) e tipo-N utilizando fósforo (direita)  
Fonte: Adaptado de [www.esru.strath.ac.uk/Courseware/Class-16110/](http://www.esru.strath.ac.uk/Courseware/Class-16110/)

Nos dispositivos fotovoltaicos se faz necessário a junção desses dois tipos de materiais P e N, criando uma região de contato para separar o par elétron-buraco e forçar uma diferença de potencial.

Na área de contato entre dois semicondutores dopados, um tipo-P e um tipo-N, forma-se uma região de transição, também conhecida como junção P-N. A junção P-N pode ser observada na Figura 2, que mostra o rearranjo das cargas na região de transição. Na Figura 2 observa-se que, na junção P-N, o material semiconductor tipo-N tem parte de suas cargas realocadas para o lado do semiconductor tipo-P. Tal processo ocorre por difusão, onde os elétrons livres no semiconductor tipo-N são atraídos pelos buracos do semiconductor tipo-P. Conseqüentemente, buracos são criados no lado do semiconductor do tipo-N. Esta redistribuição de cargas positivas (p) e negativas (n) sobre os lados da junção, cria um campo elétrico  $\epsilon$  que se opõe ao movimento natural de cargas causado pela difusão. O campo elétrico ( $\epsilon$ ) é chamado de barreira de potencial, pois acaba impedindo que mais elétrons passem para o lado P, assim a recombinação total de elétrons e buracos é evitada. Importante ressaltar que na região de transição há carga livre e que todo o conjunto envolvido é eletricamente neutro (REZENDE, 2014).

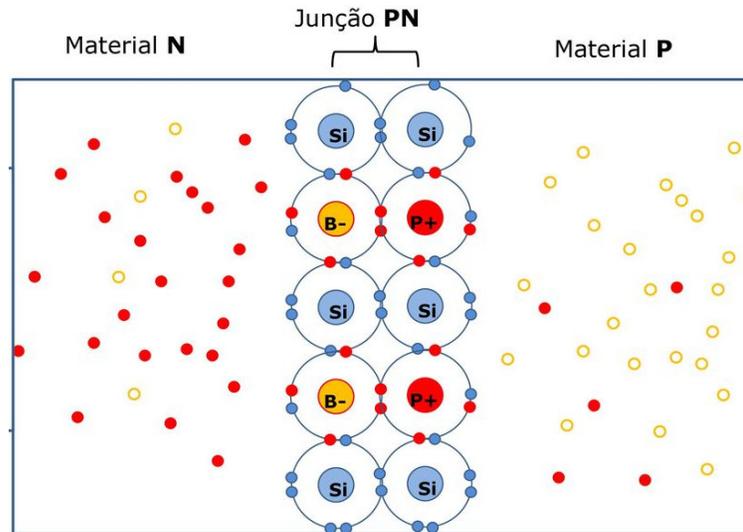


Figura 2 - Junção P-N entre materiais semicondutores dopados, onde os pontos vermelhos são elétrons e pontos amarelos são buracos.

A junção P-N sozinha não gera corrente elétrica. Considere os semicondutores tipo-P e tipo-N ligados por um fio, Figura 2, neste caso nenhuma corrente elétrica será observada no fio, a menos que a luz Solar incida sobre a região de transição. Como discutido anteriormente, materiais semicondutores possuem uma banda de valência e uma banda de condução, se a energia do fóton captado for menor que o band gap, este interage com o semicondutor, mas não promove o elétron para a banda de condução. Se o fóton captado tiver energia igual ou maior a do band gap, este promove o elétron para a banda de condução, criando assim um par elétron-buraco. No momento que o elétron tem energia suficiente para se deslocar para a banda de condução, ele se torna livre, podendo se mover e contribuir para a condução elétrica (GRÄTZEL, 2004; REZENDE, 2014)

### 2.1.1. Conversão de energia solar em energia elétrica.

Quando a luz solar incide sobre a célula fotovoltaica, os fótons interagem com a estrutura na junção P-N, fornecendo energia suficiente para criar um par elétron-buraco. O elétron passa para o lado (tipo-N) que fica carregado negativamente e, conseqüentemente, o lado (tipo-P) carregado positivamente. O valor da corrente depende do número de pares elétron-buraco criados, porém, diversos fatores influenciam nesse processo, um deles deve-se pelo fato de que nem todos pares formados geram corrente elétrica, alguns se recombinam antes de sair da região de transição. A Figura 3 ilustra esse processo em uma célula solar de silício.

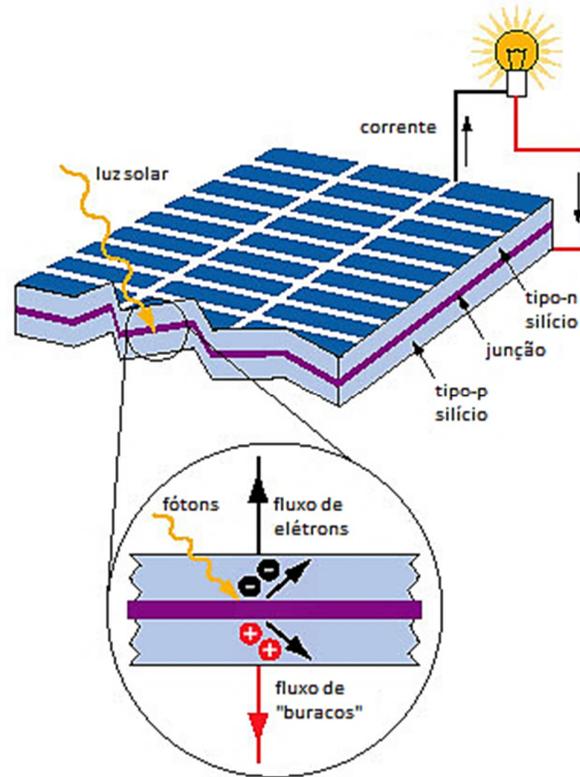


Figura 3 - Funcionamento básico de Célula Fotovoltaica  
Fonte: adaptado de [www.esru.strath.ac.uk/Courseware/Class-16110/](http://www.esru.strath.ac.uk/Courseware/Class-16110/)

Atualmente, os painéis fotovoltaicos mais utilizados comercialmente são os fabricados com o semicondutor de silício. Estes painéis fotovoltaicos podem ser formados por três tipos de silício: silício monocristalino, policristalino e amorfo. A eficiência de conversão de energia obtida por cada tipo de célula depende da cristalinidade, contorno de grão, dentre outros fatores (GREEN et al., 2017). Células solares de silício monocristalino já apresentam eficiência superior a 22%, já as células de silício policristalino apresentam uma eficiência ligeiramente menor, seguidas do silício amorfo com eficiência entre 10% e 12%. (GREEN et al., 2017). Sua evolução pode ser vista na Figura 4 (gráfico azul).

Existem vários tipos de células solares. A evolução das eficiências dessas células solares, ao longo de 42 anos, está apresentado na Figura 4.

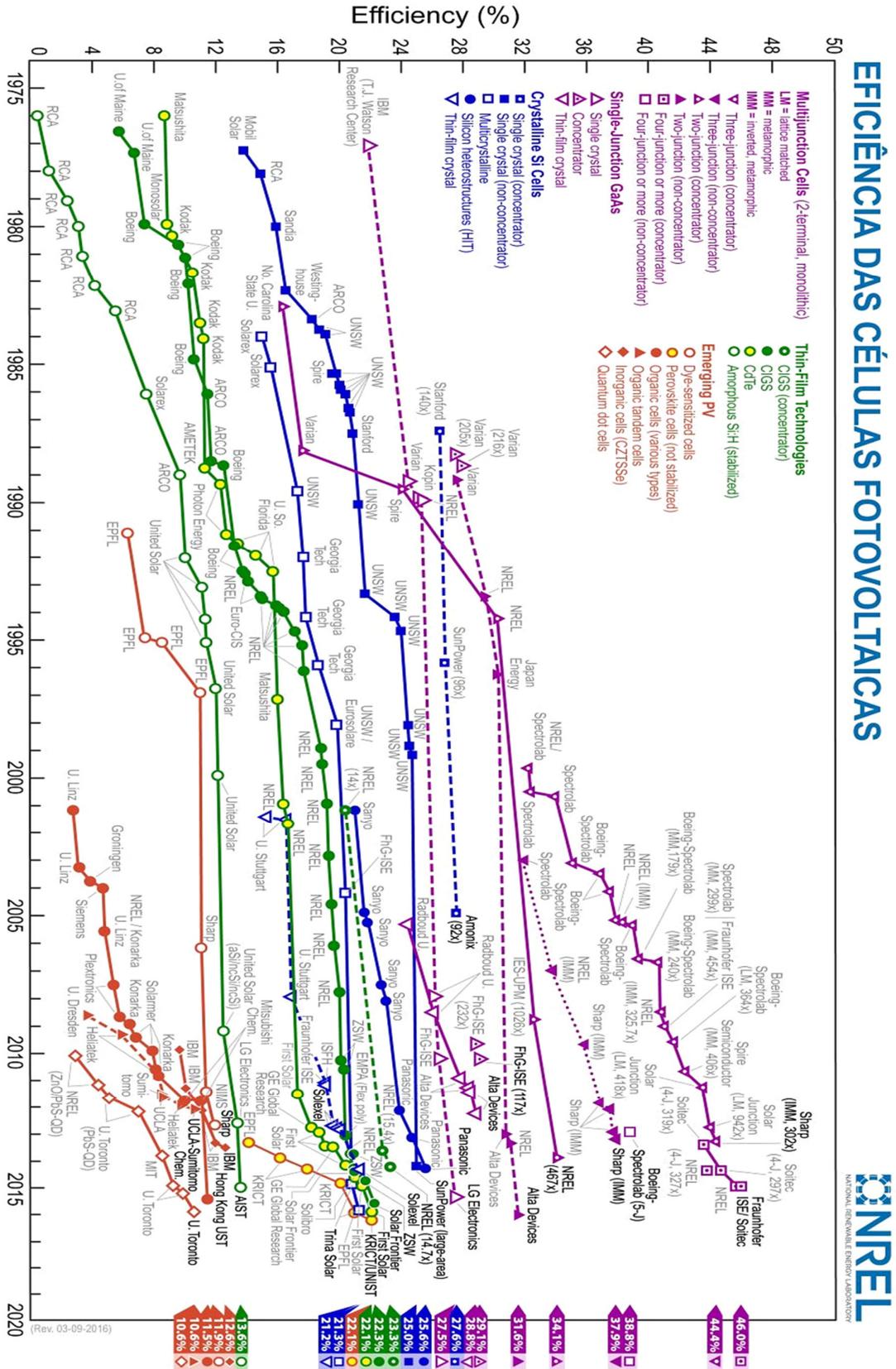


Figura 4 - Evolução da Eficiência energética, ao longo de 42 anos, dos mais diversos tipos de Células Fotovoltaicas.

Fonte: NREL.(bit.ly/2joh8jd)

Em destaque, na Figura 5, também se pode observar a recente descoberta da estrutura baseada em Perovskita (destacada pelas setas), em meados de 2013.

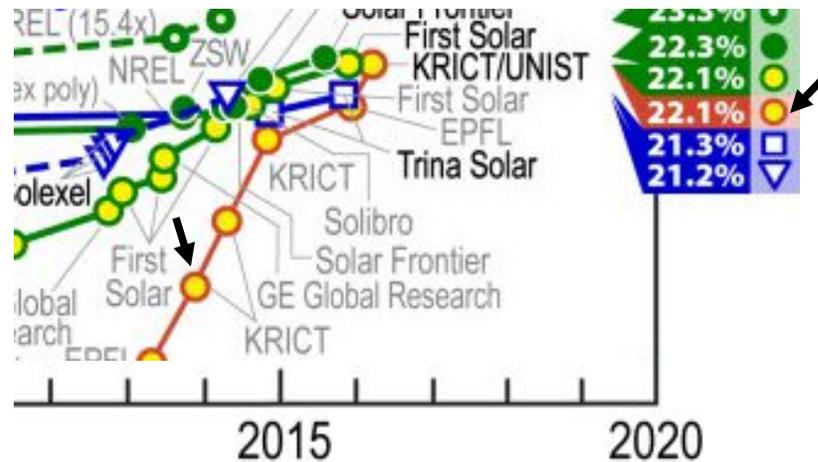


Figura 5 - Destaque da recente descoberta da célula de Perovskita e seu crescimento exponencial em termos de eficiência.

Fonte: Adaptado de NREL. ([bit.ly/2joh8jd](http://bit.ly/2joh8jd))

Observa-se, Fig. 5, que há um crescimento exponencial, em termos de eficiência, da célula solar de Perovskita. Atualmente está se encontra com a mesma eficiência das células solares de CdS/CdTe, 22,1%, dispositivo que também é formado por filmes finos, como a de Perovskita. Porém, as células de CdS/CdTe vem sendo usadas a quase uma década, enquanto as células de Perovskita surgiram em meados de 2010.

Os dispositivos fotovoltaicos apresentados na Figura 4 estão divididos em quatro gerações. A primeira geração é baseada na junção p-n (Silício cristalino). A Segunda geração é baseada em filmes inorgânicos (Ex: Silício Policristalino), em sua maioria com material tóxico. A Terceira geração são dispositivos que combinam material semiconductor, com um corante sensibilizador (Ex: Células de Grätzel) e a quarta geração são células baseadas na estrutura Perovskita. As células solares das gerações 3 e 4 estão descritas nos próximos itens com maiores detalhes. Antes de falar destes tipos de células, definiremos os principais materiais que participaram desta evolução. (GREEN et al., 2017).

## 2.2. O TiO<sub>2</sub> como um dos principais materiais para Células Solares

O Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) é um dos materiais mais estudados e usados para construção das células solares de terceira e quarta geração, pois além de ser um material de custo baixo, é resistente a corrosão e apresenta uma fotoestabilidade alta (GRÄTZEL, 2004). Das três fases cristalinas do TiO<sub>2</sub>, as duas mais utilizadas são: anatase (tetragonal) e rutilo (tetragonal), conforme ilustrado na Figura 6. A fase anatase é termicamente mais estável e tem um maior *band gap* que a fase rutilo (KOJIMA et al., 2009a), por esse motivo, em alguns filmes de TiO<sub>2</sub>, se faz necessário utilizar as duas fases para se conseguir um equilíbrio entre essas propriedades (LUTTRELL et al., 2015). A morfologia do filme fino de TiO<sub>2</sub>, sua espessura, tamanho de grão e porosidade tem relação direta com a eficiência de uma célula fotovoltaica, pois na maioria dos dispositivos esta é a primeira camada que recebe a luz solar (IM; KIM; PARK, 2014; LUTTRELL et al., 2015; WEI; LIU; LIU, 2015).

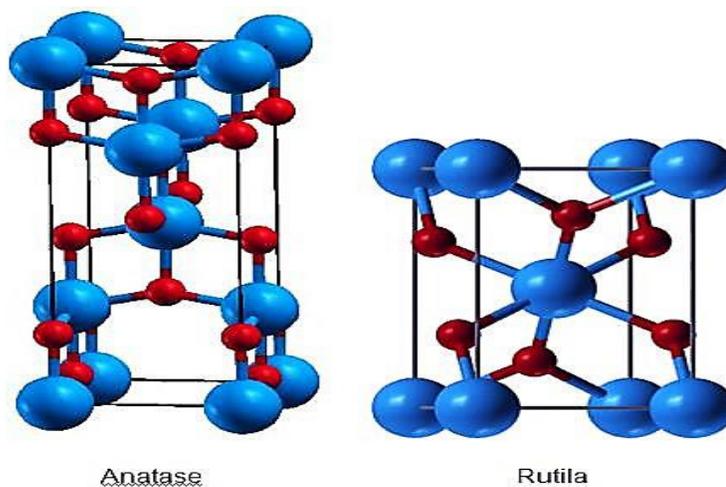


Figura 6 - Estruturas cristalográficas do TiO<sub>2</sub>  
Fonte: (LUTTRELL et al., 2015)

Os filmes de TiO<sub>2</sub> desempenham um papel fundamental nas células solares sensibilizadas por corante e nas fundamentadas em Perovskita (ABX<sub>3</sub>). Esse filme serve como aceitadores de elétrons e como camada de transporte, o que melhora o desempenho das células. A camada de TiO<sub>2</sub>, na maioria dos dispositivos, é depositada diretamente no substrato, conforme mostrado na Figura 7, criando um suporte eficaz para o filme depositado posteriormente, exemplo: Perovskita. O filme de TiO<sub>2</sub>, numa célula fotovoltaica, deve possuir algumas características como alta transmitância de luz e uma grande absorção da camada ativa

(ex: Perovskita). Filmes finos com partículas ultrafinas de  $\text{TiO}_2$  (P25), diâmetro de 25 nm, são mais adequados, pois não criam alta dispersão da luz solar recebida. Por outro lado, caso o filme depositado seja muito espesso, há um elevado índice de recombinação do par elétron-buraco e isso acaba reduzindo a eficiência da célula solar (WEI; LIU; LIU, 2015). A célula de Grätzel é uma das células que utilizam o  $\text{TiO}_2$  como camada transportadora de elétrons, e será apresentada no tópico a seguir.

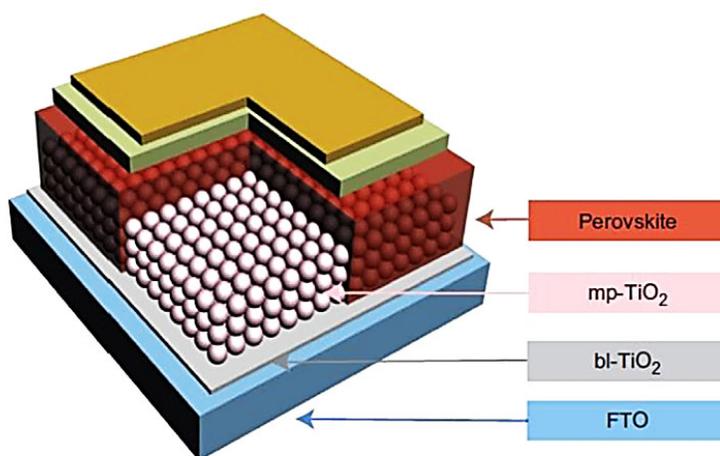


Figura 7 - Dispositivo fotovoltaico baseado em Perovskita. Substrato (FTO), Camada compacta (bl- $\text{TiO}_2$ ) e Camada mesoporosa (mp- $\text{TiO}_2$ ).

Fonte: Adaptado de (WANG et al., 2016)

### 2.3. Célula Solar Sensibilizada por Corante ou Célula de Grätzel.

A célula de Grätzel (CSSC – célula solar sensibilizada por corante) é um dispositivo que se enquadra na terceira geração de células solares. Diferente das anteriores, esta célula contém um corante sensibilizador entre o anodo (camada receptora de elétrons) e o catodo (camada doadora de elétrons). O anodo é constituído por um vidro condutor e uma camada de  $\text{TiO}_2$  (semicondutor), que é sensibilizado pelo corante. O catodo geralmente é formado por uma fina camada de platina, nanotubos de carbono, grafeno ou grafite. As camadas de anodo e catodo são colocadas em contato por meio de um eletrólito não aquoso contendo íons de iodo. Em seguida, a célula é selada para evitar vazamento do eletrólito. Quando a luz solar é absorvida pelo corante, pares elétron-buraco são gerados e os elétrons difundem até o anodo, chegando ao catodo pelo lado externo da célula. Quando o elétron chega no catodo, acontece a redução do eletrólito e a molécula oxidada é reduzida (GRÄTZEL, 2004; GÜNES; SARICIFTCI, 2008). A recombinação dos portadores de carga também estão presentes neste tipo de célula,

principalmente na superfície nanoporosa do  $\text{TiO}_2$  devido a sua rugosidade, isso afeta na eficiência do dispositivo (AGNALDO et al., 2006). A Figura 8 ilustra o processo desta célula.

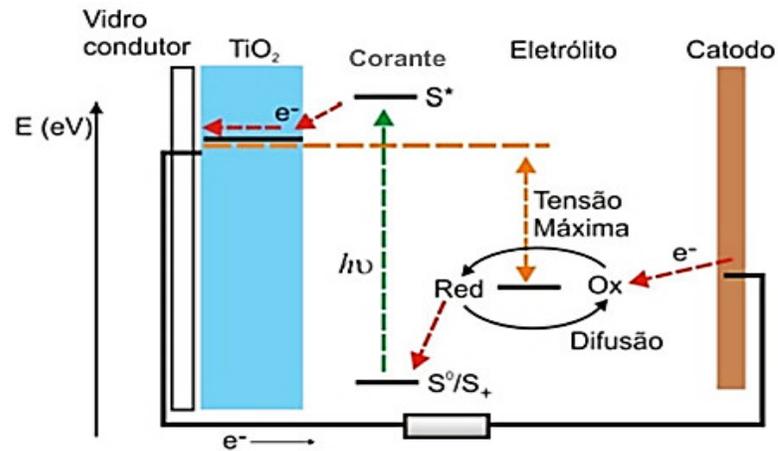


Figura 8 – Esquema de funcionamento e montagem de uma célula solar de Grätzel (CSSC).  
Fonte: Adaptado de (GRATZEL, 2000).

## 2.4. Célula Solar de Perovskita.

### 2.4.1. Estrutura da Perovskita.

O mineral  $\text{CaTiO}_3$  (Titanato de cálcio), que leva o nome de Perovskita, possui uma estrutura do tipo  $\text{ABX}_3$  e foi descoberto em 1839 pelo Russo Lev Perovski (Mineralogista) (WAN, D.D, 2017). A partir desse fato histórico, o mesmo nome é dado ao grupo de materiais que possuem a mesma estrutura cristalina. Os cristais de Perovskita possuem os íons A de menor valência, acomodados no centro do cubo e com coordenação doze, esta coordenação é dada pelo fato deste átomo estar em contato com outros doze átomos vizinhos. Já o cátion B possui maior valência e coordenação seis, localizado no centro de um octaedro formado por seis átomos, conforme ilustrado na Figura 9.

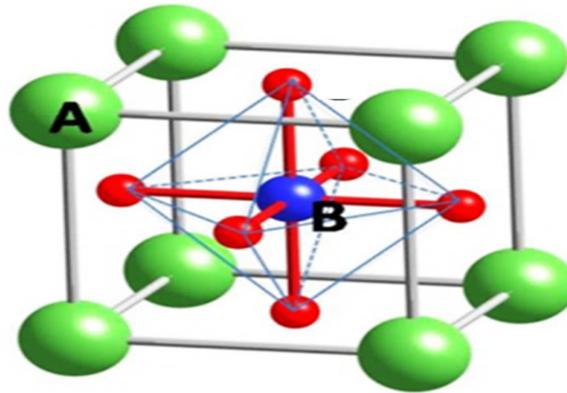


Figura 9 – Estrutura cristalina  $ABX_3$  - Perovskita  
Fonte: Adaptado de (GREEN; HO-BAILLIE; SNAITH, 2014)

Esta geometria cúbica dificilmente é alcançada, uma vez que o tamanho dos átomos que a compõem, pode causar distorções que afetam sua propriedade física, ótica e química. (GIORGI et al., 2013). Na estrutura  $ABX_3$ , o X pode ser representado por uma variedade de elementos, como os que estão localizados nos grupos VIA e VIIA da tabela periódica. Como exemplo; o sítio A é incorporado pelo cátion de metil-amônio  $CH_3NH_3^+$ , no sítio B o chumbo e em X o iodeto, temos então a estrutura  $CH_3NH_3PbI_3$ . A Figura 10 mostra uma das estruturas mais conhecidas e difundidas para células solares de Perovskita (IM; KIM; PARK, 2014; JEON et al., 2014).

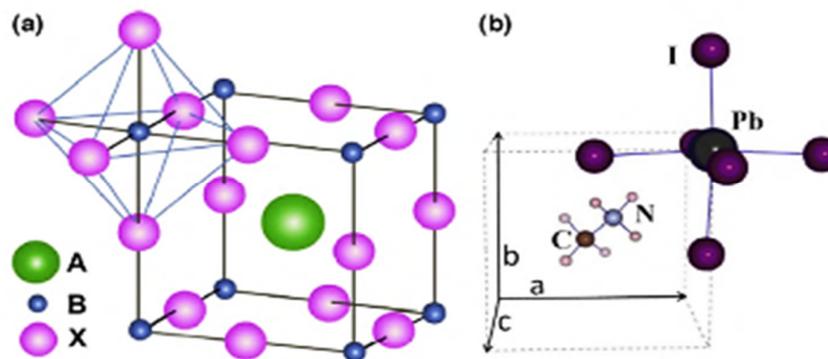


Figura 10 – Estrutura Cúbica. a) Estrutura  $ABX_3$  e b) Estrutura  $ABX_3$  aplicada na Perovskita  $CH_3NH_3PbI_3$   
Fonte: Adaptado de (CHEN et al., 2014).

A Perovskita de estrutura  $CH_3NH_3PbI_3$  é excelente como absorvedor de luz, visto que sua faixa de absorção contempla todo o espectro visível, em comprimentos de onda de 300 a 800 nm. Esta faixa de absorção apresentada pela Perovskita é bem superior à do corante

utilizado nas células de Grätzel (KIM et al., 2012; KOJIMA et al., 2009b; MARCHIORO, 2014). Além disso, a  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  possui band gap direto de 1,5 eV, determinado por espectroscopia de refletância difusa (KIM et al., 2012). Tais características possibilitam a obtenção de um dispositivo com grande potencial em converter energia solar em energia elétrica (MARCHIORO, 2014).

#### 2.4.2. Célula Solar de Perovskita

A célula solar de Perovskita está classificada na quarta geração de células solares. Este tipo de célula é formada por várias camadas, uma delas é orgânica-inorgânica, absorvedora de fótons, e as demais tem o papel de auxílio no processo de transmissão de elétrons e buracos (CHANDRASEKARAN et al., 2011). Pode-se descrever a célula solar de Perovskita, de forma geral, pela disposição de suas camadas. Descrevendo a célula em camadas, de baixo para cima, 1) vidro condutor formado por uma camada superficial de FTO (do inglês *Fluorine-doped Tin Oxide*), 2) camada transportadora de elétrons ou ETM (do inglês *Electron Transport Material*), representada por uma fina camada de  $\text{TiO}_2$  ou outro semiconductor que tenha o mesmo papel, 3) Perovskita, 4) camada transportadora de buraco ou HTM (do acrônimo em inglês “*Hole Transport Material*”) e, 5) camada de um metal condutor, que não necessariamente precisa ser Au (Ouro). A Figura 11 mostra a sequência de camadas de duas células, diferindo apenas na camada 2, onde o ETM foi trocado. Assim como neste exemplo, as camadas ETM e HTM podem ser obtidas de diferentes materiais, alterando as combinações existentes na tentativa de melhorar a eficiência da célula.

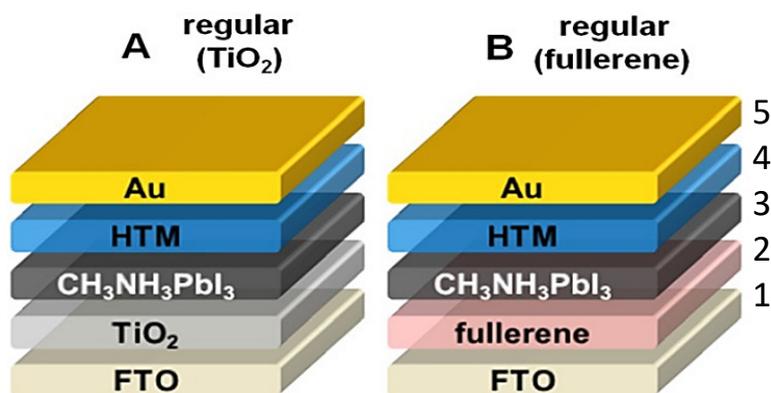


Figura 11 – Exemplo de disposição das camadas de uma Célula solar no formato Perovskita (p-i-n).  
Fonte: (COLLAVINI et al., 2016)

O princípio de funcionamento é o mesmo em todas células solares, em que é preciso a incidência de luz para gerar o par elétron-buraco, que são separados até alcançar as camadas condutoras. Na célula de Perovskita não é diferente, mas ao invés de uma junção P-N, observa-se uma heterojunção p-i-n ou n-i-p, em que a letra i está relacionada à camada intrínseca (sem dopagem), representada pela Perovskita. Ao incidir a luz do sol sobre a camada de Perovskita, é criado o par elétron-buraco, o buraco passa para o HTM e os elétrons passam para a camada ETM. Desta forma, a corrente elétrica surge quando o elétron percorre o circuito externo para recombinar com o buraco. Contudo, existem limitações para esse tipo de célula, tais como degradação da Perovskita devido a presença de umidade, oxigênio e/ou altas temperaturas. A evolução das células de Perovskita está descrita no item 2.4.3.

### 2.4.3. Evolução das células solares de Perovskita

A primeira célula solar de Perovskita foi relatada em 2009 com eficiência de 2,9%, com apenas 3 camadas (/TiO<sub>2</sub>/PV/Au + substrato) e foi de extrema importância para a época, pois demonstrou o funcionamento da estrutura de Heterojunções baseadas em Perovskita (KOJIMA et al., 2009a). A eficiência foi melhorando ao longo do tempo, devido a adição de camadas e pesquisas com materiais, como o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alumina), GO (Óxido de grafeno), C60 (Fulereo), entre outros (NIU; GUO; WANG, 2015). Em meados de 2011/12, publicações como de Chandrasekaran, (CHANDRASEKARAN et al., 2011) e Chung (CHUNG et al., 2012) trouxeram grandes avanços para estes dispositivos, trazendo o CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X = I, Cl, Br) com eficiências acima de 17%.

Em 2013, Shima e grupo (SHIMA et al., 2013) testaram células solares de Perovskita com uma camada mesoporosa, isolante, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre a camada de Perovskita e o ETM compacto. A princípio, a camada isolante com *band gap* de 8,8 eV deveria dificultar o transporte de elétrons gerados na camada de Perovskita, porém ocorreu a transferência para o circuito externo e, isso resultou em uma eficiência de 10,9%. Este resultado foi considerado um marco nas pesquisas, não pela eficiência alcançada, mas por ter demonstrado que a Perovskita por si só era capaz de gerar par elétron-buraco e transportá-los. A Figura 12 ilustra estes processos.

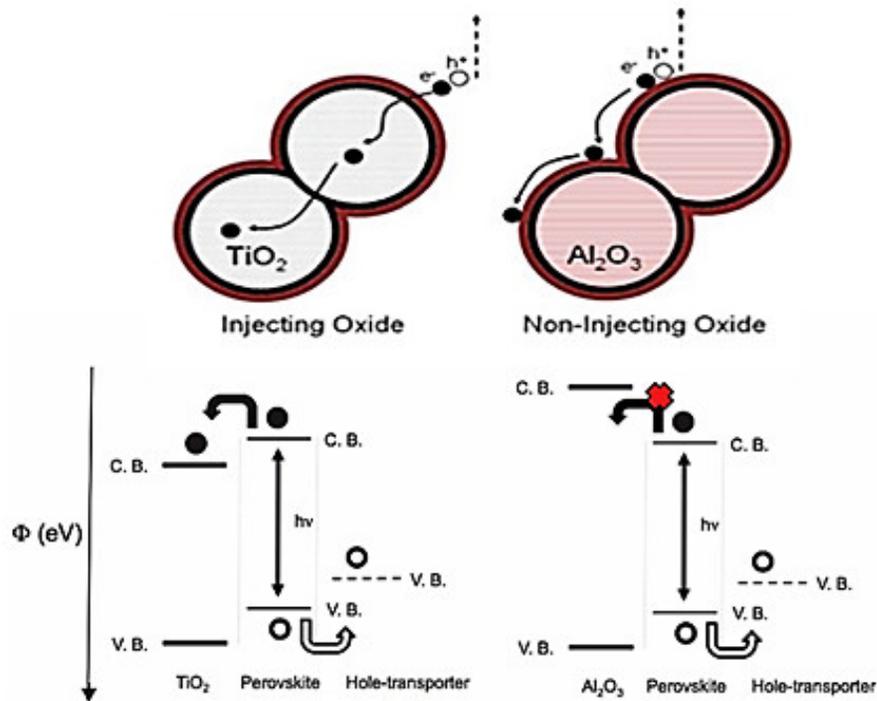


Figura 12 - Transferência de elétrons entre a camada PV/ $\text{TiO}_2$  e PV/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Fonte: adaptado de (SHIMA et al., 2013).

É possível observar no lado esquerdo da Figura 12, que após o surgimento do par elétron buraco na camada ativa (PV), o elétron é transportado através do  $\text{TiO}_2$  (camada ETM) devido ao seu baixo *band gap*, facilitando assim o caminho do elétron para chegar ao contato. Quando temos a camada isolante o elétron passa por fora do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou seja, pela camada de Perovskita. (SNAITH et al., 2014; WEI; LIU; LIU, 2015)

As células de Perovskita foram divididas pelo tipo de arquitetura, classificadas como: dispositivos planares, dispositivos mesoscópicos e super-mesoestrutura, como mostra a Figura 13.

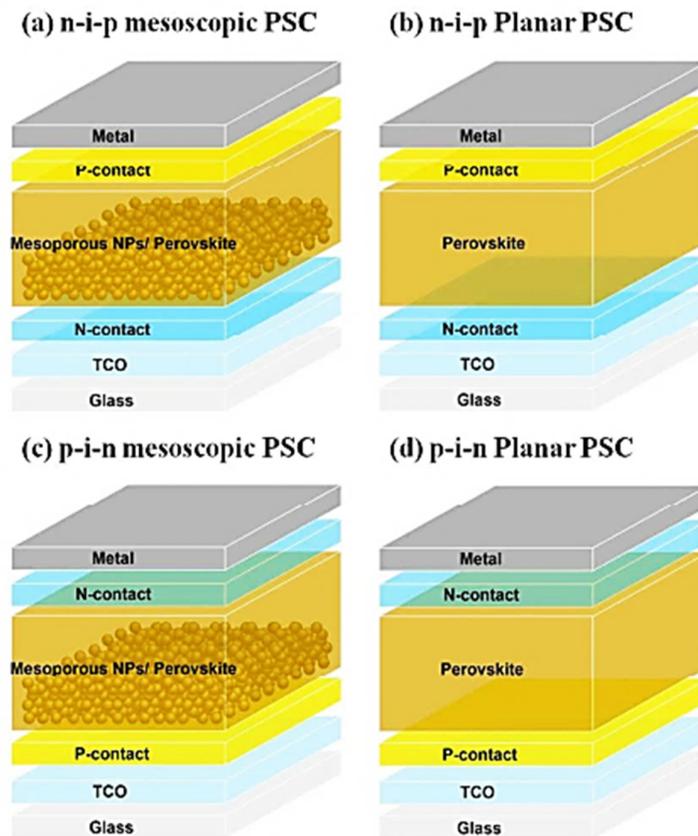


Figura 13 - Arquiteturas possíveis e mais comuns da célula solar de Perovskita.  
Fonte: adaptado de (LI et al., 2015)

Os dispositivos planares contêm um filme plano e compacto de  $\text{TiO}_2$ , bloqueador de buracos, que fica depositado em cima do FTO. O filme de Perovskita é depositado sobre o  $\text{TiO}_2$  e em seguida é depositada a camada transportadora de buracos e o contato elétrico.

Dispositivos mesoscópicos utilizam uma camada mesoporosa sobre a camada compacta de  $\text{TiO}_2$ , isso faz com que a camada de Perovskita depositada logo em seguida tenha uma maior superfície de contato.

Já os dispositivos super-mesoestruturados são construídos com uma camada mesoporosa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre o  $\text{TiO}_2$  e a Perovskita. Esta camada de óxido não é capaz de receber elétrons, servindo apenas para aportar a camada de Perovskita.

Além da construção de arquiteturas convencionais, denominadas heterojunções n-i-p, a célula de Perovskita pode ser construída de forma invertida, denominada de planar ou mesoscópica p-i-n, desta forma a camada HTM fica em contato com o FTO. Já na estrutura n-i-p, a camada ETM é que fica em contato com o FTO.

## 2.5. Formação do filme de Perovskita

A uniformidade e a qualidade dos filmes que constituem uma célula solar de Perovskita são fatores importantes para sua eficiência final (SONG et al., 2015). Desta forma, a compreensão sobre os mecanismos e processos de formação dos filmes de Perovskita, é importante para este trabalho. A Perovskita em si é formada através da combinação de dois precursores, um orgânico e um inorgânico, que podem ser combinados por diferentes rotas de deposição (MATTHEWS; LEWIS; O'BRIEN, 2017). Alguns métodos são consagrados na literatura e usam a combinação de um material orgânico, neste caso o MAI ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  – Iodeto de metilamônio), com um material inorgânico como o iodeto de chumbo ( $\text{PbI}_2$ ) para formar a Perovskita ( $\text{MAPbI}_3$ ) (STRANKS et al., 2015). As três rotas mais importantes são: deposição em uma etapa (*one-step*), deposição sequencial em duas etapas (*two-step*) e engenharia do solvente (GAO et al., 2013; MATTHEWS; LEWIS; O'BRIEN, 2017; MOKHTAR et al., 2017; NIU; GUO; WANG, 2015; SUM; MATHEWS, 2014; THAKUR et al., 2017). Para se obter um filme de qualidade, vários parâmetros precisam ser otimizados, tais como: concentração do precursor, espessura dos filmes, inexistência de buracos nos filmes, temperatura, tempo de tratamento, solvente utilizado, atmosfera com baixa umidade, entre outros. Para se obter uma espessura definida e uma morfologia uniforme, é necessário entender as técnicas de *Spin-coating* e *Dipping-coating*, ambas utilizadas neste trabalho, junto aos métodos de formação da Perovskita e construção da célula solar (IM et al., 2014)

### 2.5.1. Deposição em uma etapa (Uma etapa)

A deposição em uma etapa é uma das técnicas mais utilizadas e populares para formação de filmes de Perovskita, devido a sua simplicidade de preparação. Para o padrão  $\text{ABX}_3$ , normalmente é utilizado uma mistura de  $\text{BX}_2$ , ( $\text{B} = \text{Pb}, \text{Sn}$  e,  $\text{X} = \text{I}_2, \text{Br}_2, \text{Cl}_2$ ) e  $\text{AX}$  ( $\text{A} = \text{MA}$  e  $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ), ambos em pó diluídos em um solvente orgânico, como: N,N-dimetilformamida (DMF) ou dimetilsulfóxido (DMSO). A solução formada  $\text{ABX}_3$  é então depositada por *spin-coating* sobre a camada ETM, seja ela mesoporosa (Figura 14-a) ou apenas compacta (Figura 14-b). Em seguida, o filme formado de  $\text{ABX}_3$  passa por um tratamento térmico que pode variar de  $90^\circ$  a  $110^\circ$  C, gerando a camada de Perovskita (GIORGI et al., 2013). Porém o método ainda possui deficiências em relação a uniformidade do filme formado. A não homogeneidade do filme de Perovskita faz com que a camada não absorva a luz solar de

forma consistente, o que reduz sua eficiência (IM; KIM; PARK, 2014). A Figura 15 ilustra o método “one-step”.

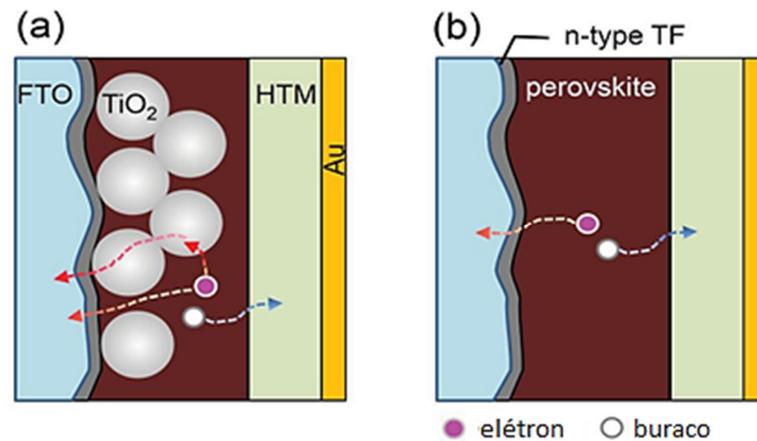


Figura 14 – Camada tipo-n Mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  (a) e Camada tipo-n compacta de  $\text{TiO}_2$  (b)  
Fonte: Adaptado de (JUNG; PARK, 2015)

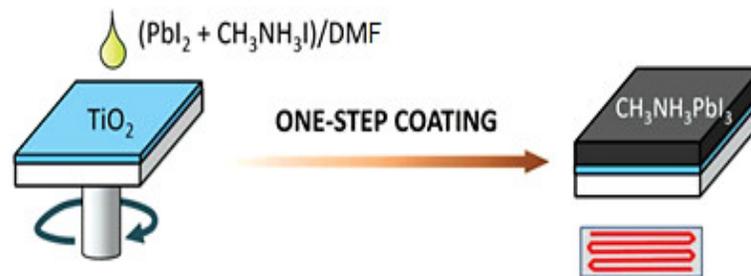


Figura 15 – Representação do Método de deposição de um passo (*One-Step*) para o filme de Perovskita.  
Fonte: Adaptado de (IM; KIM; PARK, 2014)

### 2.5.2. Deposição sequencial (Duas etapas)

Na deposição sequencial (*two-step*), uma camada do material inorgânico  $\text{BX}_2$ , ( $\text{B} = \text{Pb}, \text{Sn}$ ;  $\text{X} = \text{I}_2, \text{Br}_2, \text{Cl}_2$ ), é depositada sobre a camada ETM. O filme de Perovskita é formado quando a camada de  $\text{BX}_2$ , já no substrato, entra em contato com a solução AX ( $\text{A} = \text{MA}$ ;  $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ). A forma como estes dois componentes entram em contato é relevante para a formação do filme. Embora existam vários métodos, apenas serão apresentadas as duas formas utilizadas neste trabalho: *Dipping-coating* (imersão do filme  $\text{BX}_2$  em AX) e *Spin-coating* (deposição da solução AX sobre o filme de  $\text{BX}_2$ ).

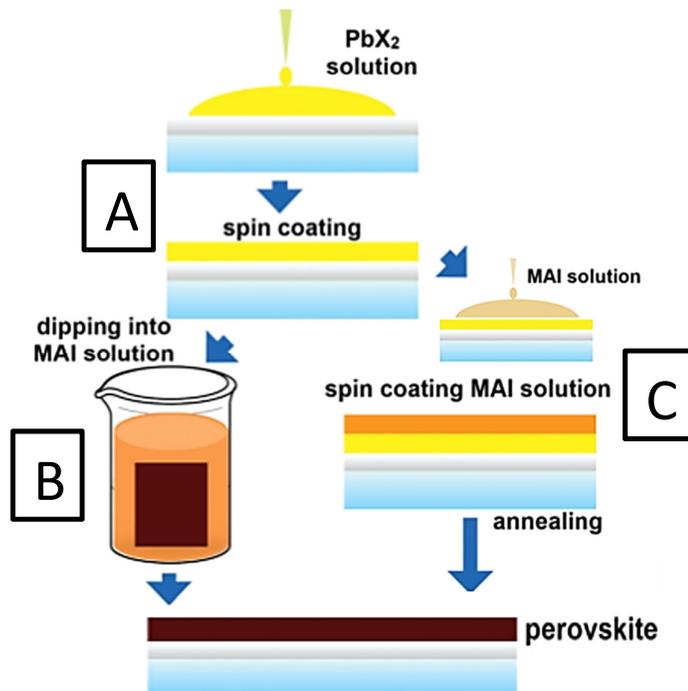


Figura 16 - Esquema dos métodos de deposição sequenciais (*two-step*) para a formação do filme de Perovskita. Fonte: Adaptado de (ZHENG et al., 2015)

A Figura 16 ilustra a formação do filme de Perovskita pelos métodos: *spin-coating* e *dipping-coating*. O processo inicia-se pela deposição, por *spin-coating*, do material inorgânico  $\text{PbI}_2$  (Figura 16 - A). Na segunda etapa do processo, a solução orgânica  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (AX) pode ser depositada por *dipping-coating* (Figura 16 - B), imersão do substrato, já com o filme de  $\text{PbI}_2$ , em AX; ou por *spin-coating* (Figura 16 - C), a solução AX é gotejada sobre o substrato e rotacionada. Ambos formam uma camada intermediária de Perovskita que é posteriormente levada a forno para a completa formação do filme (IM; KIM; PARK, 2014; MATTHEWS; LEWIS; O'BRIEN, 2017; STRANKS et al., 2015).

### 2.5.3. Engenharia do solvente

A deposição do filme de Perovskita usando o processo com a engenharia do solvente, acontece após o uso da solução de  $\text{AX}+\text{BX}_2$  por *spin-coating* sobre a camada ETM, processo idêntico ao de deposição por uma etapa (*one-step*). O diferencial deste processo é o gotejamento de um anti-solvente (Tolueno ou Clorobenzeno) nos 5 segundos finais da rotação da solução de  $\text{AX}+\text{BX}_2$ . Isso faz com que se forme um filme intermediário de  $\text{AX}+\text{BX}_2+\text{Solvente}$ . A formação total da camada em Perovskita se dá após o substrato ser aquecido em forno. O anti-solvente (Tolueno ou Clorobenzeno), que não dissolve a Perovskita, faz com que o precursor

(DMSO ou DMF) seja eliminado de forma mais lenta, o que retarda a formação do filme de Perovskita, formando uma camada mais uniforme e plana. A Figura 17 mostra este processo de deposição. Existe uma grande dificuldade na reprodução deste método, devido ao momento exato de aplicação do solvente. Necessariamente, o Tolueno precisa ser adicionado nos 5 segundos finais de rotação do *spin-coating*. Estudos demonstram que a aplicação do anti-solvente fora desse tempo prejudica a formação do filme. Assim, esse método não tão reprodutivo perante ao processo de duas etapas. (JEON et al., 2014)

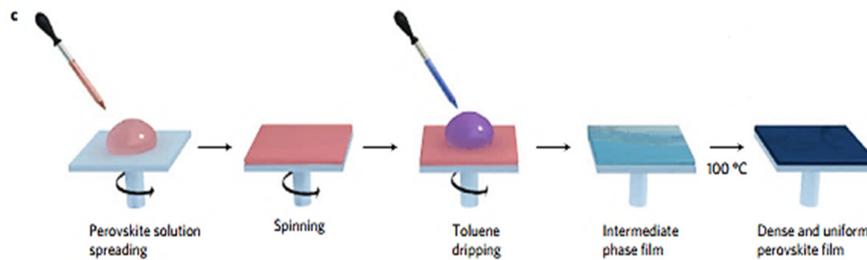


Figura 17 – Deposição do filme de Perovskita pelo método de Engenharia do Solvente  
Fonte: Adaptado de (JEON et al., 2014)

## 2.6. Técnica de Deposição por *Spin-coating*

A deposição por *spin-coating* é uma técnica simples, que pode facilmente ser implementada. Trata-se da deposição do filme por rotação, processo que pode ser ilustrado em quatro etapas, conforme a Figura 18. As etapas estão descritas abaixo:

- A) Deposição da solução: a solução dissolvida em um solvente volátil é depositada por gotejamento no centro do substrato, colado no centro da base em repouso do equipamento.
- B) Início da rotação (Spin-up): Ao iniciar a rotação, o substrato gira e o líquido flui radialmente para as extremidades do substrato. A rotação desejada (Ex: 4000 rpm) pode ser aplicada 100% ou gradativamente até chegar o rpm desejado.
- C) Fim da rotação (Spin-off): O líquido que atinge a borda do substrato é expelido em forma de gotas. A taxa de eliminação do excesso de fluido vai diminuindo, conforme o filme se afina. Este processo também é influenciado

pela resistência ao fluxo. Já a viscosidade aumenta à medida que o solvente evapora.

D) Evaporação: Embora a evaporação ocorra em todos os momentos durante o processo de *spin-coating*, é no final que ela torna-se o principal mecanismo de remoção de solvente e diminuição de espessura do filme.

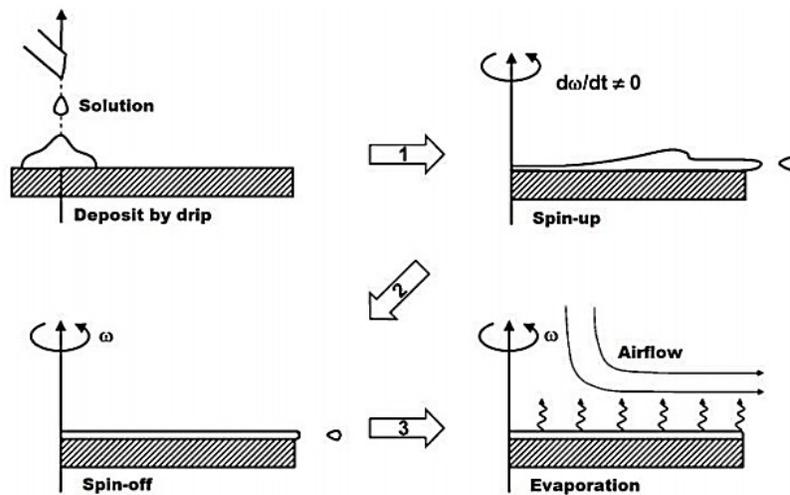


Figura 18 - Estágios do processo de deposição por *spin-coating* para formação de filmes finos.

Fonte: adaptado de (AGUILAR; LÓPEZ, 2011)

O *spin-coating* pode produzir filmes com espessura uniformes se a viscosidade for homogênea em toda a área do substrato, independente da força de deslizamento. Durante o giro a força centrípeta supera a força gravitacional e o soluto é espalhado por todo o substrato, formando um filme. Quando o filme se torna muito fino, a espessura continua a diminuir, porém, agora controlada por evaporação. O substrato em rotação com velocidade constante causa a evaporação uniforme do solvente, logo espera-se que a espessura do filme também se torne uniforme (AGUILAR; LÓPEZ, 2011).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A princípio, iremos apresentar o processo de tratamento e limpeza do substrato, extremamente importante para a montagem de uma célula fotovoltaica, em seguida são apresentados os processos de preparação e deposição dos filmes em ordem cronológica.

#### 3.1. Materiais

Tabela dos materiais e reagentes utilizados.

<b>Materiais</b>	<b>Marca</b>	<b>Características</b>
2-propanol, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	Merck	99,7%
Acetona, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O P.A.	Dinâmica	99,5%
Ácido Clorídrico, 37% (HCl) P.A.	Anidrol	>=25% / <=50%
Ácido Iodrídico (HI)	Sigma-Aldrich	57% em água
Álcool Isopropílico	Dinâmica	99,5%
Clorobenzeno anidro, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	Sigma-Aldrich	99,8%
Dióxido de Titânio P25	Degussa	N/A
Éter Dietílico, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99,9%
Iodeto de Chumbo, PbI <sub>2</sub>	Aldrich	99%
Isopropóxido de Titânio IV	Aldrich	97%
Metilamina (40% em metanol), CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	N/A
N-N dimetilformamida, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	Sigma-Aldrich	99,8%
Zinco granulado, Zn	Nuclear	20 mesh P.A
Substrato de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO)	Pilkington	~ 7 Ω/sq

Tabela 1 - Materiais e Reagentes utilizados

#### 3.2. Preparação do substrato para Célula Solar de Perovskita

Inicialmente, foi utilizado uma lâmina de vidro (2,5 x 1 cm) com uma camada de FTO. Uma estreita faixa desta camada de FTO foi removida, cerca de 0,3 cm de cada substrato utilizado. Para a remoção do FTO, foram utilizados 3 mL de Ácido Clorídrico (HCl) e 5 g de

zinco (Zn) granulado, que foram depositados sobre o FTO não protegido pela fita de Kapton. A reação redox é imediata ao gotejar o HCl sobre o zinco/FTO, Figura 19.

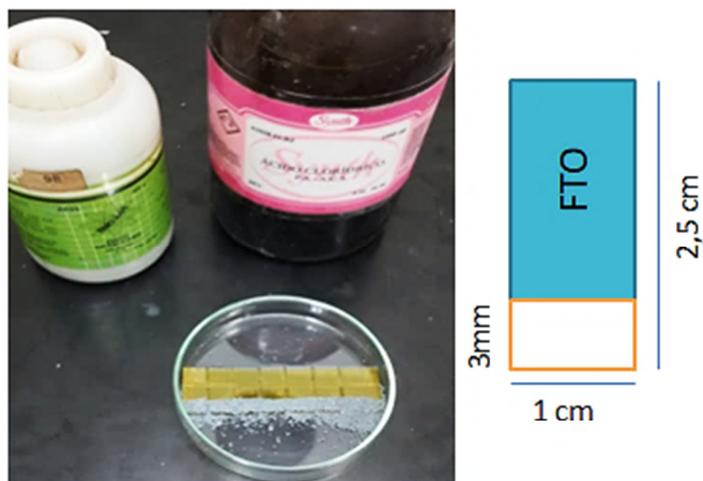


Figura 19 - Preparação do substrato, retirada de uma faixa do FTO para a construção da célula solar.

Retirada a pequena área de FTO, cada substrato passa por três etapas de limpeza, antes da deposição de qualquer filme. A primeira, um banho de ultrassom com sabão, a segunda em acetona e finalmente em álcool isopropílico, todos com duração de 15 minutos. Após a limpeza dos substratos, iniciou-se a deposição do filme de TiO<sub>2</sub> para a estrutura n-i-p (planar e mesoscópica).

### 3.3. Filme fino compacto de TiO<sub>2</sub> (c-TiO<sub>2</sub>)

Para a deposição do filme de c-TiO<sub>2</sub>, foram preparadas soluções, de 0,1 mol/L e 0,2 mol/L de Isopropóxido de Titânio IV, 97%, em Isopropanol. Estas soluções foram depositadas através da técnica de *spin-coating*, a temperatura ambiente, sobre o substrato de vidro/FTO. Algumas rotações foram testadas, Tabela 2, para que se pudesse chegar a uma melhor qualidade do filme.

Filme de TiO <sub>2</sub>	Concentração Isopropóxido de Ti (IV)	RPM Spin-coating
Compacto 01	0,1 mol/L	2000 RPM
Compacto 02	0,2 mol/L	2000 RPM
Compacto 03	0,2 mol/L	3000 RPM
Compacto 04	0,2 mol/L	4000 RPM

Tabela 2 – Parâmetros de concentração e rotação dos filmes finos de TiO<sub>2</sub>, depositados por spin-coating.

Ambas soluções de Isopropóxido de Titânio IV em Isopropanol, foram rotacionadas durante 30 segundos e o filme foi tratado termicamente a 500 °C durante 30 min e retirado do forno no dia seguinte.

Após a deposição do filme compacto, iniciou-se a deposição dos demais filmes. Para os dispositivos com estrutura mesoscópica, primeiro foi depositado o filme mesoporoso de TiO<sub>2</sub> e posteriormente a camada de Perovskita. Para os dispositivos com estrutura planar, o processo de deposição da Perovskita foi iniciado logo após a deposição do filme de c-TiO<sub>2</sub>.

### 3.3.1. Filme fino mesoporoso de TiO<sub>2</sub> (m-TiO<sub>2</sub>)

Como apresentado, uma célula solar de Perovskita que possui uma estrutura mesoscópica, tem um filme mesoporoso. Neste dispositivo, a camada de TiO<sub>2</sub>-P25 foi depositada sobre o filme fino compacto de TiO<sub>2</sub>, também pela técnica de *spin-coating*. Para tal, foi utilizada uma solução de TiO<sub>2</sub>-P25 (nanopartículas de 25 nm de diâmetro) em 2-propanol, com concentração de 10 mg/mL agitada por 1 hora que foi depositada no substrato a 4000 rpm/20 segundos e levada a forno a 150 °C por 30 minutos. Os resultados obtidos por MEV mostraram que o filme não ficou conforme o esperado, assim, após algumas alterações no processo, foram usados os seguintes parâmetros: concentração de 10 mg/mL, 15 min em ultrassom (Figura 20-a) e agitação por 24 horas, para melhor dispersão do P25 (Figura 20-b).

O filme foi depositado a 2000 rpm e a 4000 rpm durante 20 segundos e, em seguida, o substrato foi tratado no forno (EDG, 3000) a 150 °C durante 30 minutos.

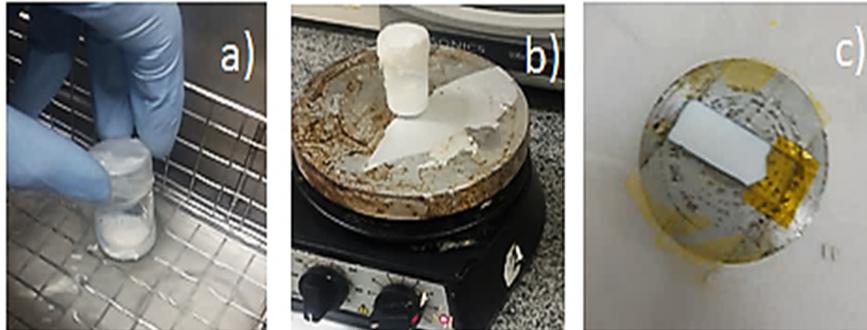


Figura 20 - Preparação da solução de m-TiO<sub>2</sub>. a) solução no ultrassom; b) solução em agitação; c) solução no substrato para deposição por *spin-coating*.

A Figura 20 mostra o processo de criação da solução e aplicação no substrato. Na Figura 20 (a), a dispersão, por ultrassom, dos aglomerados do TiO<sub>2</sub>-P25. A Figura 20 (b) apresenta a etapa de agitação em temperatura ambiente da solução do TiO<sub>2</sub> mesoporoso e, em 20 (c) a solução já encontra-se depositada sobre o substrato (FTO/c-TiO<sub>2</sub>) que está na plataforma do *spin-coating* pronta para ser rotacionada.

### 3.4. Síntese de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I

A síntese de Iodeto de metilamônio (MAI), CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I, se faz necessária, pois não disponibilizamos do MAI em nosso laboratório. É um processo que necessita cuidado e atenção, devido à complexidade e pureza necessária no resultado final da amostra. O MAI foi formado pela reação de 27,86 mL de metilamina (40% em metanol) em 30 mL de ácido iodídrico (57% em H<sub>2</sub>O). Ambos foram colocados em um balão de fundo redondo, em banho de gelo, necessário manter a temperatura a 0° C, pois a solução é muito exotérmica. A solução permaneceu em agitação por 2 horas e, após este período foi feita a remoção do solvente, através do aquecimento da solução a 70 °C. O produto final foi lavado diversas vezes com dietil éter para se obter uma alta pureza, seco em forno a vácuo a 70 °C por 12 horas.

### 3.5. Filmes de Perovskita CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>

Os filmes de Perovskita foram preparados utilizando duas rotas distintas: *two-step* por *spin-coating* e *two-step* por *dipping-coating*.

O Método 1, *two-step* por *spin-coating* foi composto por duas etapas. O primeiro passo foi a deposição do filme de PbI<sub>2</sub>. Para tal, preparou-se uma solução de iodeto de chumbo (PbI<sub>2</sub>) em N-N-dimetilformamida (DMF) na concentração de 462 mg/mL, esta permaneceu sob agitação durante 24 horas a 70 °C (IM; KIM; PARK, 2014). Em seguida, esta solução foi depositada no substrato contendo FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/ para produção do dispositivo mesoscópico, ou no substrato contendo FTO/c-TiO<sub>2</sub>/ para o dispositivo planar. A rotação aplicada foi de 4000 rpm durante 40 segundos e, em seguida, foi tratado termicamente a 70 °C por 10 minutos em uma chapa aquecedora (*hot plate*).

Os filmes formados por essa primeira parte do método 1, com apenas uma deposição, foram analisados em MEV para que se conseguisse um retorno sobre a morfologia do filme. Os resultados mostraram a necessidade de mais uma deposição, apresentada a seguir, de PbI<sub>2</sub> sobre o filme já formado.

Após o aquecimento da primeira deposição de PbI<sub>2</sub>, o substrato contendo o filme foi novamente colocado na base do *spin-coating*. A solução foi gotejada no substrato e rotacionada a 4000 rpm por 40 segundos, em seguida o substrato foi reaquecido a 70 °C no *hot plate* por 10 minutos. Ao finalizar o tempo de aquecimento o dispositivo voltou para o *spin-coating*, para que o processo de criação do filme de Perovskita fosse iniciado.

A segunda etapa do método 1 foi a deposição da solução de MAI, que foi formada a partir de uma solução de MAI (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I) em 2-propanol na concentração de 10 mg/mL. A solução foi depositada sobre o filme de PbI<sub>2</sub> por *spin-coating* a 2000 rpm por 30 segundos, formando uma camada intermediária de MAI + PbI<sub>2</sub>. O processo foi finalizado com o tratamento térmico, em forno, a 100 °C durante 10 minutos, formando CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (Perovskita) (IM et al., 2014; IM; KIM; PARK, 2014; THAKUR et al., 2017). A Figura 21 mostra essa sequência de deposição dos filmes.

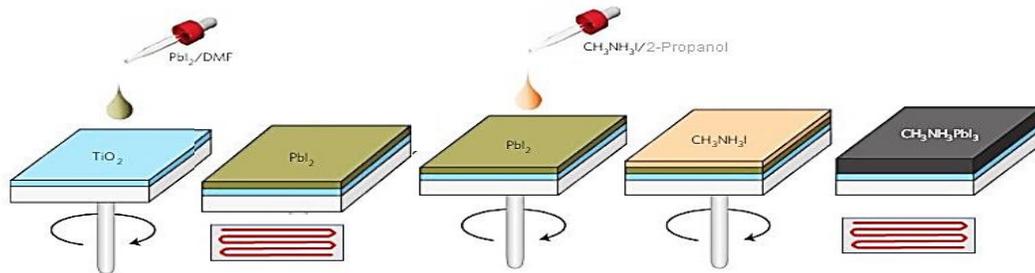


Figura 21 - Etapas do método de deposição de dois passos por spin-coating (Formação da Perovskita).  
Fonte: Adaptado de (IM et al., 2014)

O Método 2, chamado de *two-step* por *dipping-coating*, também foi composto de duas etapas; uma utilizando a técnica de deposição por *spin-coating* e outra utilizando a técnica de deposição *dipping-coating*. O primeiro passo consistiu na deposição do filme de  $\text{PbI}_2$  via *spin-coating*, ministrado de forma idêntica à primeira etapa do método 1. O segundo passo foi a deposição do filme de Perovskita, formado ao mergulhar o substrato, com o filme de  $\text{PbI}_2$ , na solução de MAI em 2-propanol (10 mg/mL) por 1 minuto. O processo foi finalizado com o tratamento térmico a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  em forno por 10 minutos. A Figura 22 ilustra esse método.

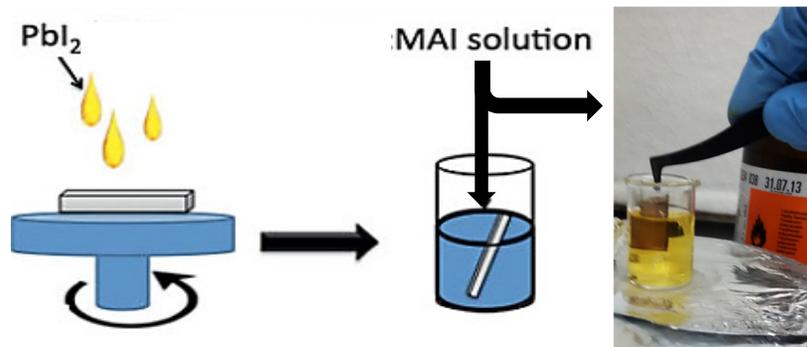


Figura 22 - Método de deposição por *dipping-coating* (Formação do filme de Perovskita)  
Fonte: adaptado de (ETGAR, 2015)

### 3.6. Caracterizações

Nas formas granuladas, o MAI utilizado para a formação da Perovskita foi caracterizado por difração de raio-X (DRX) ao ser transformando em Perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) em pó. Os filmes formados e depositados neste trabalho foram caracterizados utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de absorção (UV-Vis).

### 3.6.1. MEV – Microscopia eletrônica de Varredura

As imagens de MEV foram obtidas utilizando o microscópio JEOL JSM-6380LV do MULTILAN/INFI. As amostras foram preparadas depositando uma camada de ouro (Au) por *sputtering*, por 3 minutos, sobre os filmes finos da célula solar. Os substratos foram colocados sobre o stub e inseridos no microscópio.

### 3.6.2. UV-VIS – Absorção na região do ultravioleta e visível

Os dados de absorção UV-Vis foram obtidos pelo equipamento PerkinElmer Lambda 265, de 200 a 850 nm, do Laboratório de Óptica e Fotônica do Instituto de Física da UFMS. As amostras não necessitaram ser preparadas para estas medidas. A ordem das análises segue o mesmo padrão da montagem das células solares. A espessura do substrato foi de 2,20 mm contendo uma fina camada de FTO, que serviu como baseline para as demais medidas. A sequência dos filmes e amostras analisadas foi:

- A. Amostra - TiO<sub>2</sub> compacto (c-TiO<sub>2</sub>) 0,2 mol/L - 2000 RPM
- B. Amostra - TiO<sub>2</sub> compacto (c-TiO<sub>2</sub>) 0,2 mol/L - 3000 RPM
- C. Amostra - TiO<sub>2</sub> compacto (c-TiO<sub>2</sub>) 0,2 mol/L - 4000 RPM
- D. Amostra - c-TiO<sub>2</sub>(A) + TiO<sub>2</sub> mesoporoso (c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>) - 2000 rpm
- E. Amostra - c-TiO<sub>2</sub>(A) + TiO<sub>2</sub> mesoporoso (c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>) – 4000 rpm
- F. Amostra - c-TiO<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>\_spin-coated (c-TiO<sub>2</sub>/PVspin)
- G. Amostra - c-TiO<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>\_dipping-coated (c-TiO<sub>2</sub>/PVdipping)
- H. Amostra - c-TiO<sub>2</sub>+ m-TiO<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>\_spin-coated (c-TiO<sub>2</sub>/ m-TiO<sub>2</sub>/PVspin)
- I. Amostra - c-TiO<sub>2</sub>+ m-TiO<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>\_dipping-coated (c-TiO<sub>2</sub>/ m-TiO<sub>2</sub>/PVdipping)

### 3.6.3. DRX – Difração de Raio-X

O equipamento utilizado para a difração de raios-x do pó de MAI foi o Brucker, Cu Ka ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), no intervalo angular  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , com passos de  $0,02^\circ$ , com tempo de contagem de 5 segundos em cada ponto. Este equipamento está disponível e em operação no Instituto de Química da UFMS.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e as discussões serão apresentados seguindo a ordem da montagem básica da célula solar baseada em Perovskita.

### 4.1. Morfologia dos Filmes

A morfologia dos filmes foi analisada por MEV. Foram analisados os filmes de  $\text{TiO}_2$  compacto e mesoporoso, filmes de Iodeto de chumbo e de Perovskita.

#### 4.1.1. Filmes de $\text{TiO}_2$

Como discutido anteriormente, o filme de  $\text{TiO}_2$  tem grande importância na evolução das células solares de quarta geração, é o primeiro a ser discutido.

##### 4.1.1.1. Filme fino de $\text{TiO}_2$ Compacto

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  compacto (c- $\text{TiO}_2$ ) foram preparados pela técnica de *spin-coating*. Foram efetuadas variações de concentração e rotação. A Figura 23 mostra a superfície do primeiro filme, compacto 01, obtido através da solução de 0,1 mol/L de Isopropóxido de Titânio IV em 4,7 mL de Isopropanol, rotacionado a 2000 rpm durante 30 segundos e tratado termicamente a 500 °C durante 30 min.

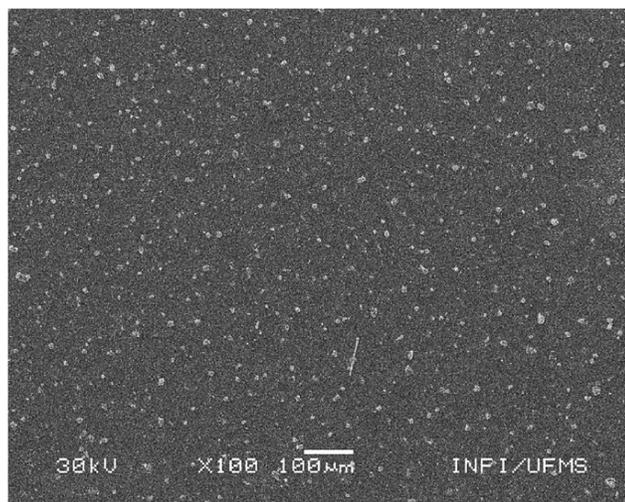


Figura 23 – Imagem de MEV do filme compacto 01 de  $\text{TiO}_2$  na concentração de 0,1 mol/L.

As amostras do filme compacto 01 apresentaram grande quantidade de pequenos aglomerados, em todas as deposições, Figura 23, indicando que estes filmes não foram adequados para serem usados em dispositivos fotovoltaicos. Como o filme compacto deve ser uniforme e com o menor número possível de aglomerados, as amostras não foram utilizadas como base para as demais deposições.

A Figura 24 mostra a superfície do segundo filme depositado. O compacto 02 foi obtido através da solução de 0,2 mol/L de Isopropóxido de Titânio IV em 4,7 mL de Isopropanol, rotacionado a 2000 rpm durante 30 segundos e tratado termicamente a 500 °C durante 30 min. No lado esquerdo (Figura 24-a), tem-se a imagem MEV da superfície sob uma magnificação de 10 mil vezes, em que é possível ver uma grande uniformidade e a completa cobertura do FTO pelo filme de c-TiO<sub>2</sub>. Do lado direito (Figura 24-b), a superfície foi exposta a uma menor magnificação para se analisar a quantidade de aglomerados. Em comparação a solução compacto 01, está apresentando pequenos aglomerados em pequenas quantidades.

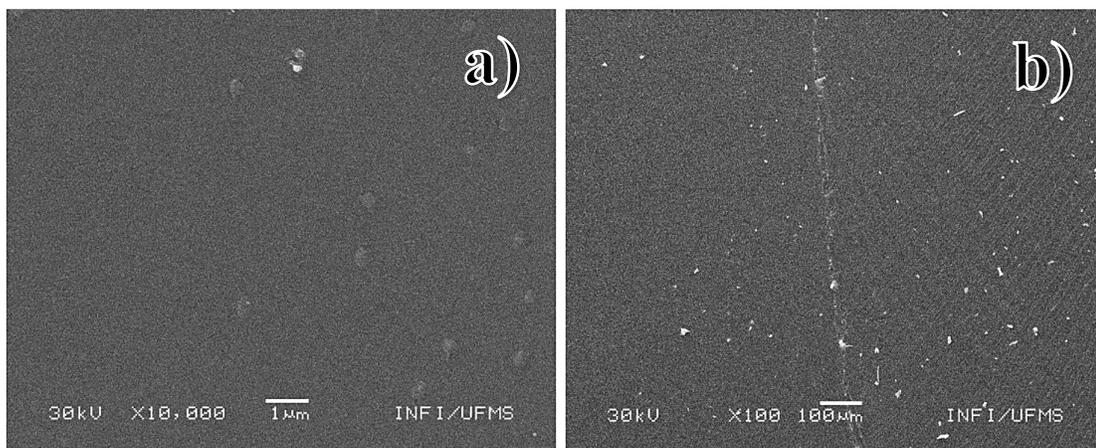


Figura 24 – Imagem de MEV. a) Filme de c-TiO<sub>2</sub> x10.000 e b) Filme de c-TiO<sub>2</sub> x100 (direita).

A Figura 25 mostra o filme obtido com os parâmetros do compacto 04. Observou-se que o filme obtido em maior rotação de deposição de c-TiO<sub>2</sub> (a partir da solução de 0,2 mol/L de isopropóxido de Titânio IV em isopropanol, rotacionado a 4000 rpm durante 30 segundos e tratado termicamente a 500 °C por 30 min) apresentou uma superfície não homogênea e com grande quantidade de aglomerados de TiO<sub>2</sub>. Este resultado pode ser explicado pelo fato da quase completa expulsão do TiO<sub>2</sub> do substrato, causado pela alta rotação aplicada. Logo, os

parâmetros de deposição usados no compacto 04 foram descartados. O compacto 03 não apresentou melhora em relação ao compacto 04.

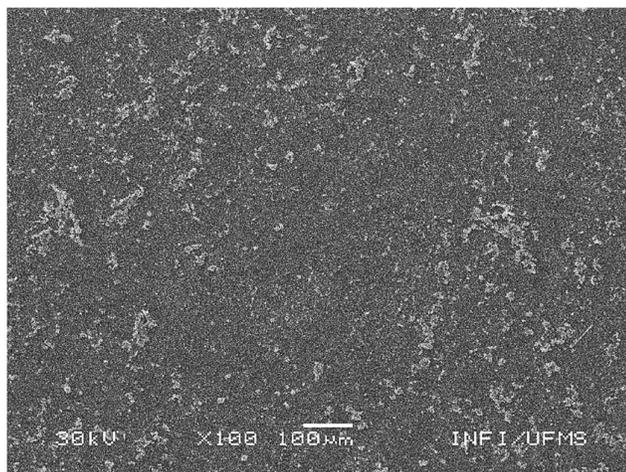


Figura 25 - Imagem de MEV do filme compacto 04 de TiO<sub>2</sub> depositado a 4000 rpm por *spin-coating*.

Diante destes resultados, as condições do “compacto 02” foram escolhidas para a construção das células de Perovskita devido à alta uniformidade e as pequenas quantidades de aglomerados de TiO<sub>2</sub> na superfície dos filmes.

#### 4.1.1.2. Filme fino de TiO<sub>2</sub> mesoporoso

Como discutido no item 2.2, filme de TiO<sub>2</sub> mesoporoso pode ser utilizado para ancorar o filme de Perovskita (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>), aumentando assim sua área de contato com a camada ETM ajudando na transferência dos elétrons livres. Espera-se que os poros do TiO<sub>2</sub> na camada mesoporosa estejam entre 20 nm e 30 nm. A Figura 26 exibe a imagem MEV dos filmes depositados, antes e após as alterações efetuadas no processo de criação da solução, conforme descrito no capítulo 3. Nas imagens 26 (a) e (b), os filmes foram formados com a solução 10 mg/mL de P25 em 2-propanol, rotação do spin-coating de 4000 rpm por 20 segundos e tratamento a 150 °C durante 30 minutos. Observou-se que o filme formado não apresentou uniformidade, sendo disposto apenas em algumas áreas, ou seja, com espaços vazios.

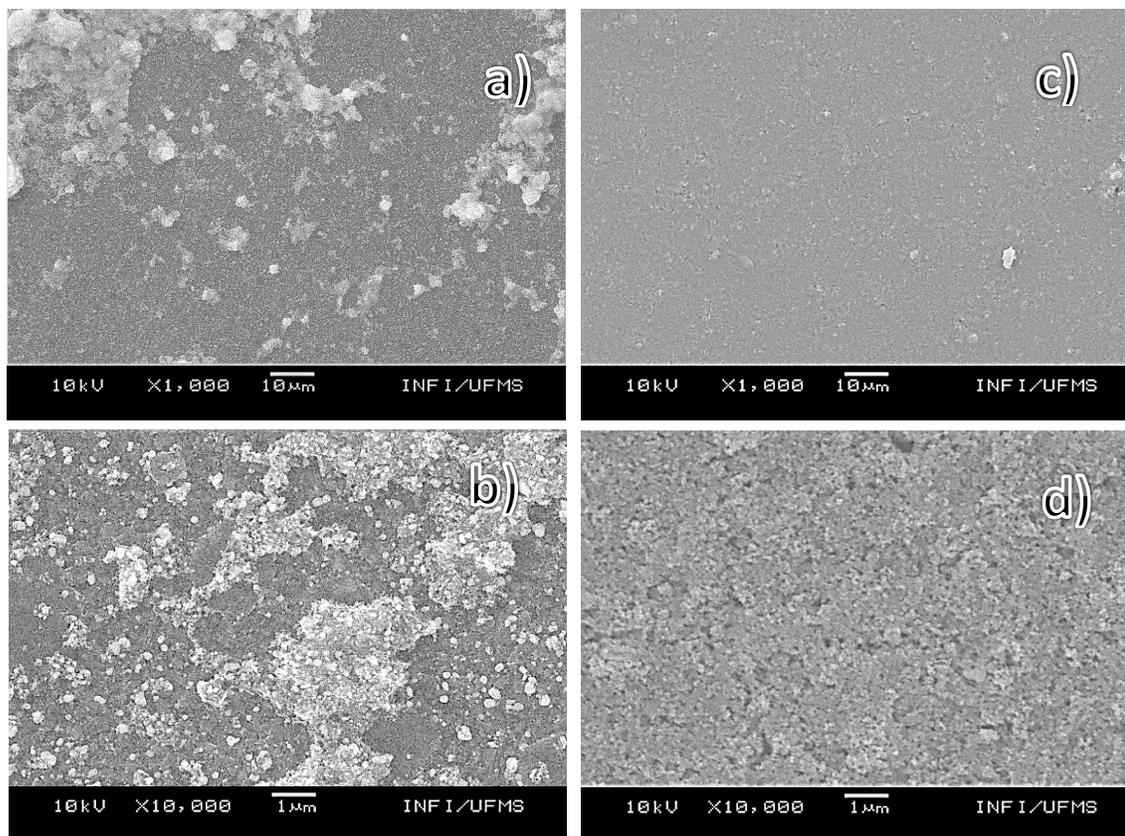


Figura 26 - MEV dos filmes de m-TiO<sub>2</sub>. a) e b) Primeiro filme depositado, c) e d) Filme depositado após alterações na preparação.

Já nas imagens (c) e (d), da Figura 26, é possível observar uma melhor distribuição do material no substrato, criando uma camada mesoporosa mais homogênea e sem grandes espaços vazios. Isso demonstra que a alteração no processo melhorou o filme depositado. Os filmes utilizando o processo modificado foram formados com a mesma concentração (10 mg/mL) de P25 em 2-propanol, porém a solução ficou em ultrassom por 15 minutos e foi agitada por 24 horas, melhorando a dispersão do P25. A rotação do spin-coating foi de 4000 rpm durante 20 segundos e o substrato tratado no forno a 150 °C por 30 minutos.

Um detalhe importante é verificar se o filme obteve uma grande mudança em relação a espessura. As amostras foram enviadas para um Laboratório parceiro, para se obter tais parâmetros, porém os resultados não foram obtidos a tempo de exibir neste trabalho. Grandes diferenças na espessura do TiO<sub>2</sub> mesoporoso pode fazer com que o filme de Perovskita, formado na próxima etapa tenha variadas espessuras em uma pequena área. Dependendo desta variação o filme de PV pode chegar a não cobrir totalmente o filme de m-TiO<sub>2</sub> acarretando em uma perda de eficiência e possível curto-circuito da célula solar.

Na Figura 27 é mostrado o filme de m-TiO<sub>2</sub> sobre o filme de c-TiO<sub>2</sub>, onde foi possível diferenciar o filme mesoporoso do compacto. O mesoporoso cobre totalmente a camada compacta, como se espera.

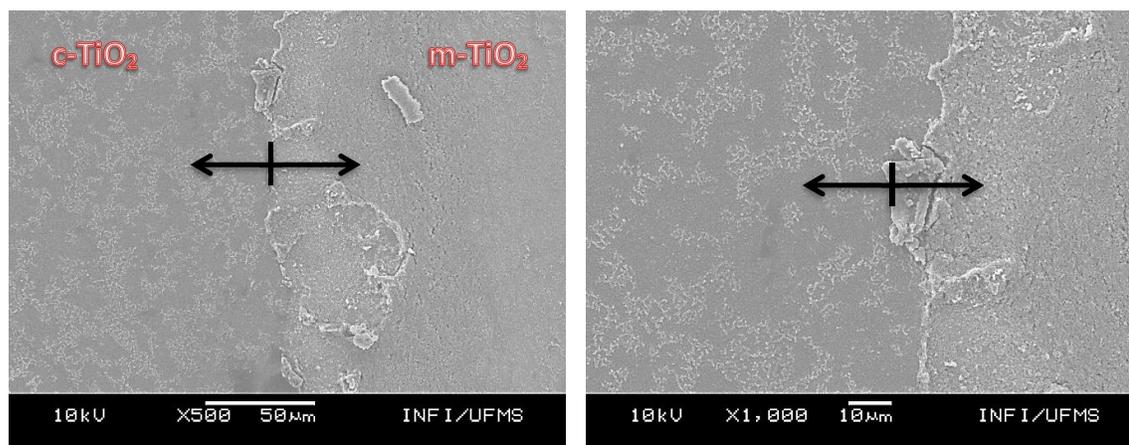


Figura 27 – Imagem MEV do filme de TiO<sub>2</sub> mesoporoso sobre o filme de TiO<sub>2</sub> compacto.

A área apresentada nas imagens de MEV da Figura 27, diz respeito a extremidade do substrato. O c-TiO<sub>2</sub> foi protegido por fita Kapton apenas para se analisar a deposição do filme de m-TiO<sub>2</sub> sobre o filme de c-TiO<sub>2</sub>.

#### 4.1.2. Filmes de Perovskita

Neste item, serão apresentados os resultados relacionados a formação e a qualidade dos filmes de Perovskita. O primeiro passo para a construção da camada de Perovskita foi a deposição do filme de Iodeto de Chumbo. Através deste filme que foi formada a camada de Perovskita no método *two-step*, onde o Iodeto de Metil-amônio (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I) interagiu com o filme de Iodeto de Chumbo (PbI<sub>2</sub>) formando o cristal Perovskita (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>).

##### 4.1.2.1. Filme de Iodeto de Chumbo (PbI<sub>2</sub>)

O filme de PbI<sub>2</sub> foi depositado no substrato pela técnica de *spin-coating* e formado sobre o filme de c-TiO<sub>2</sub> (dispositivo planar) e c+m-TiO<sub>2</sub> (dispositivo mesoscópico). Após definir a concentração de 462 mg/mL, foram depositados alguns filmes seguindo o seguinte padrão: agitação da solução por 1 hora, aquecimento a 70 °C e deposição a 4000 rpm por 30

segundos. As micrografias dos filmes de PbI<sub>2</sub> podem ser vistos na Figura 28 (a) e (b). Foi obtida uma camada de cor amarelada (Figura 29), conforme o esperado, porém ao ser analisado por MEV, o filme possuía muitos buracos e uma morfologia sem isonomia. Assim foram feitas algumas alterações no processo. O tempo de agitação foi alterado de 1 hora para 24 horas e a quantidade de deposições de 1 para 2 vezes. Entre as deposições o substrato foi aquecido no *hot plate* a 70 °C. O efeito dessa alteração pode ser visto na Figura 29 (c) e (d), onde um filme uniforme e sem buracos foi obtido, cobrindo por completo o filme de TiO<sub>2</sub>. Como apresentado na revisão bibliográfica, este filme é de extrema importância no método de dois passos, pois é ele o responsável pela formação do filme de Perovskita e influencia na sua morfologia.

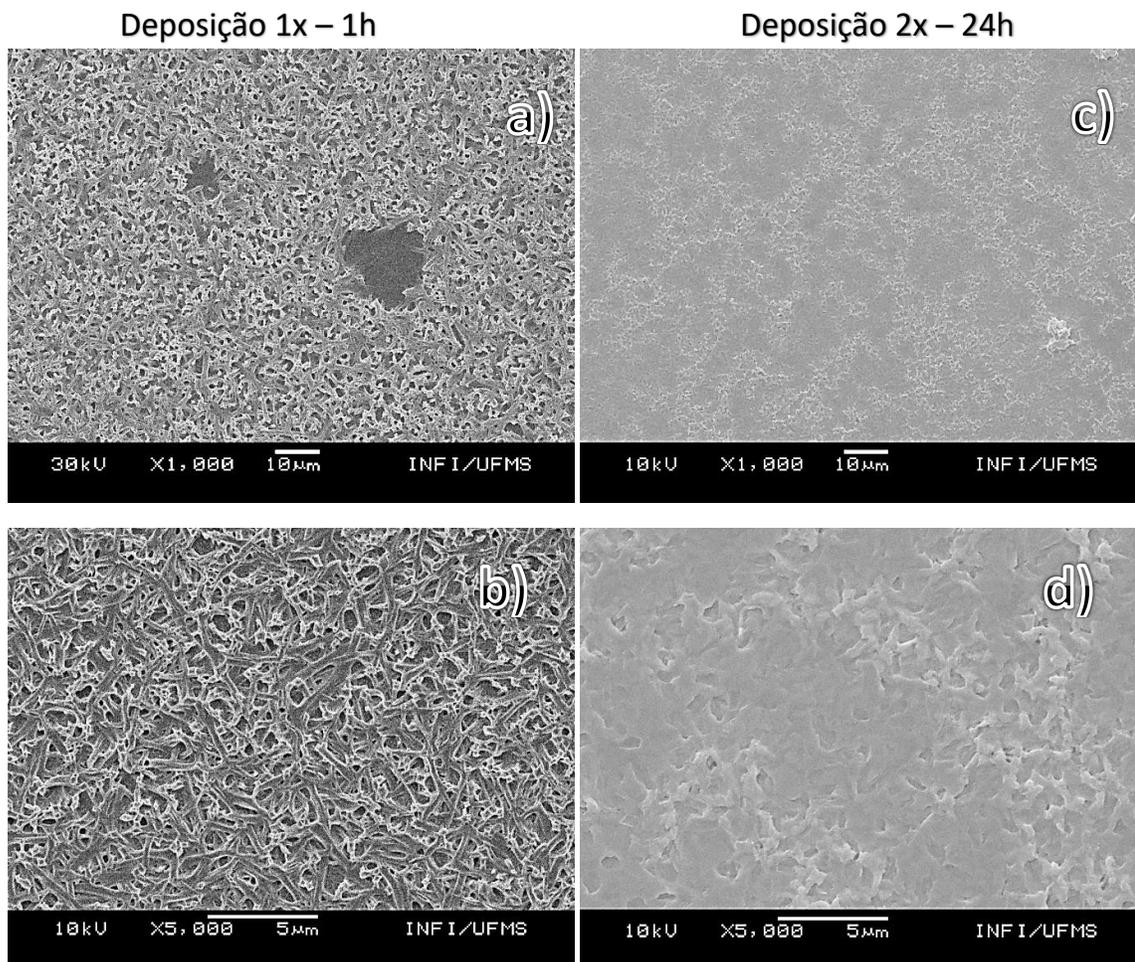


Figura 28 - Filme de PbI<sub>2</sub> sobre o FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>. a) e b) Primeiro filme depositado, c) e d) Filme depositado após alterações na preparação e método de deposição.

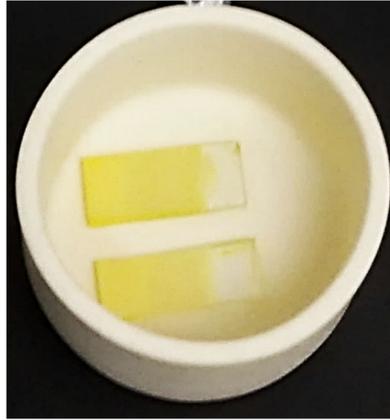


Figura 29 - Substratos com a camada de  $\text{PbI}_2$  depositada por spin-coating

Na Figura 30, a imagem (a) mostra um aglomerado de material ( $\text{PbI}_2$ ) em uma das extremidades do substrato. Nesta área que formou este aglomerado contém a fita Kapton que foi usada para isolar o FTO da possível deposição do filme de  $\text{PbI}_2$ , pois esta área foi utilizada para fazer um dos contatos da célula solar. A imagem 30 (b) também exibe aglomerados e falhas no filme de  $\text{PbI}_2$ , esta área é apenas o final do substrato. Assim, não é possível utilizar essas áreas, ao iluminar a célula, como referência para efetuar possíveis medidas de eficiência do dispositivo fotovoltaico. Desta forma, percebe-se que no centro do substrato o filme apresenta melhor qualidade.

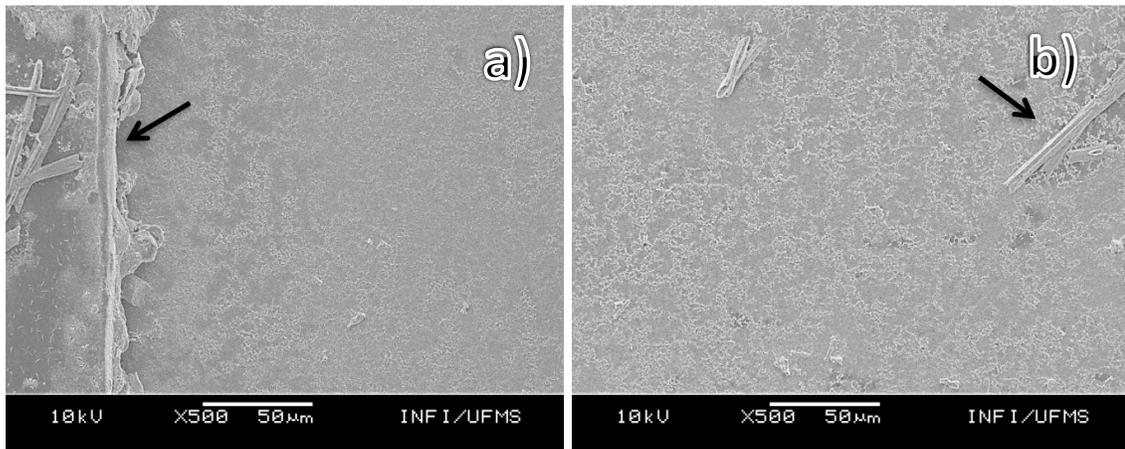


Figura 30 - Filme de  $\text{PbI}_2$  sobre o  $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{m-TiO}_2$ . a) Imagem da extremidade do filme de  $\text{PbI}_2$  junto a fita de proteção do FTO e b) Imagem da extremidade oposta ao da imagem (a) do filme de  $\text{PbI}_2$ .

#### 4.1.2.2. Filme de Perovskita depositado por *Spin-coating*

Os filmes de Perovskita formados pelo método *two-step* por *spin-coating*, são apresentados na Figura 31. As imagens estão expostas lado a lado para facilitar a comparação

dos filmes. Nas imagens 31 (a) e (b), são apresentados os filmes de Perovskita construídos tendo como base o primeiro filme de  $\text{PbI}_2$  (Figura 29 (a) e (b)), sem as devidas alterações que possibilitaram a sua melhora. As imagens 31 (c) e (d) mostram o filme de Perovskita formado utilizando o filme de  $\text{PbI}_2$  mais uniforme e sem buracos, conforme mostrado na Figura 29 (c) e (d).

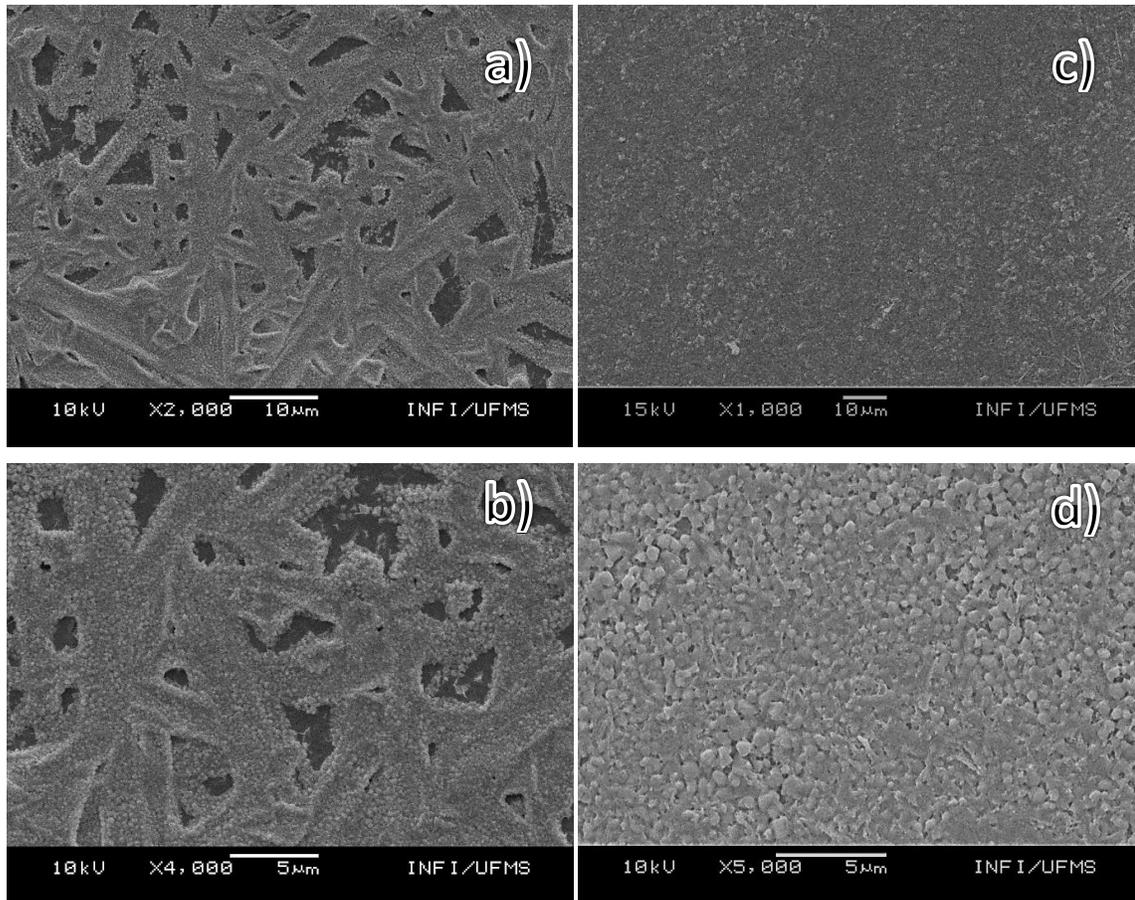


Figura 31 - Filmes de Perovskita formados pelo método de 2 passos (*two-step*) por *spin-coating*.

Percebeu-se espaços vazios na Figura 31 (a) e (b), onde possivelmente não se formou Perovskita. Estas imagens demonstram que o filme de  $\text{PbI}_2$  precisa estar com a melhor morfologia possível para que a camada de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  seja formada uniformemente. Na Figura 31 (c) e (d) os filmes de Perovskita foram formados sem buracos e com uma morfologia mais uniforme em comparação a Fig. 31 (a) e (b), comprovando que as alterações no processo de criação do filme de  $\text{PbI}_2$  resultaram em uma melhor deposição e criação da Perovskita.

Embora seja de fácil execução, a reação neste método (*two-Step*) por *spin-coating* ocorre de forma rápida e pode resultar em uma má formação dos cristais da Perovskita.

O método de Engenharia de solvente, que segue o mesmo processo utilizando o *spin-coating*, pode resolver este problema de má formação e de buracos. Ao final do processo de *spin-coating*, precisamente 5 segundos finais, foi depositado o clorobenzeno para induzir a cristalização. A diferença em relação ao filme formado por esse método é significativa, porém espaços vazios ainda podem ser vistos, tanto no filme utilizando o filme de  $\text{PbI}_2$  sem alteração (Figura 32-a), como no filme de  $\text{PbI}_2$  alterado (Figura 32-b). O filme 32 (b) apresentou menos buracos e uma melhor deposição, porém os resultados não justificam as dificuldades técnicas do método, que não superam de forma expressiva o método sem o anti-solvente, tornando-o pouco eficiente.

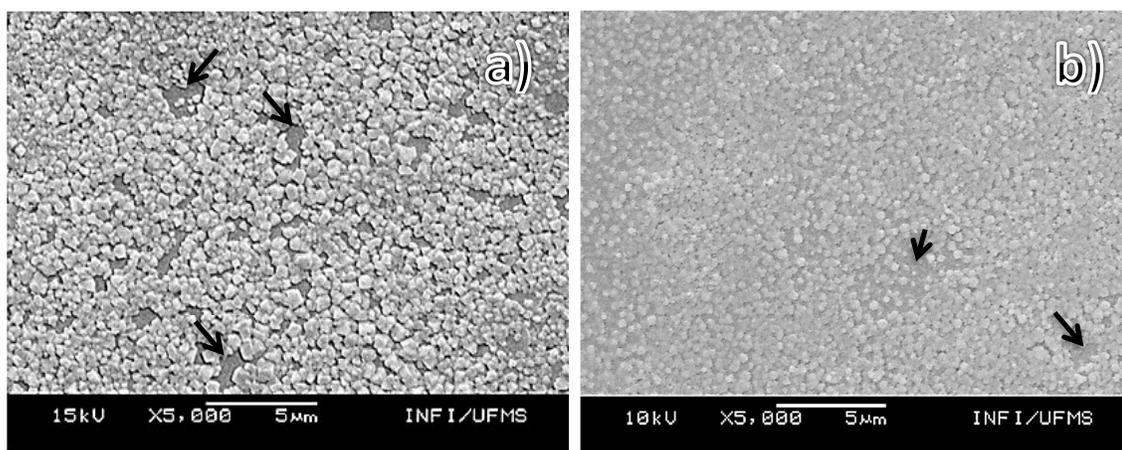


Figura 32 – Imagens de MEV dos filmes de Perovskita formados pelo método de Engenharia de solvente. A) Filme de Perovskita formado utilizando o filme de  $\text{PbI}_2$  inicial; B) Filme de Perovskita formado utilizando o filme de  $\text{PbI}_2$  final.

#### 4.1.2.3. Filme de Perovskita depositado por *Dipping-coating*

O filme de Perovskita formado pelo método *two-step* por *dipping-coating*, está apresentado na Figura 33 (a) e (b). O substrato contendo o  $\text{PbI}_2$  foi mergulhado por 1 minuto na solução de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  com concentração de 10 mg/mL de MAI em 2-propanol.

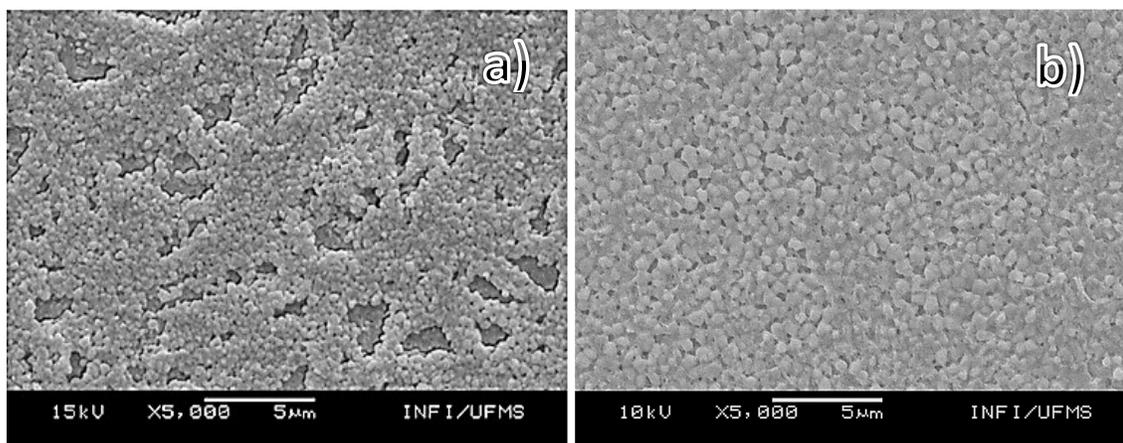


Figura 33 – Imagens de MEV dos filmes de Perovskita formados pelo método *two-step* por *dipping-coating*. a) Filme de Perovskita formado utilizando o filme de  $\text{PbI}_2$  inicial; b) Filme de Perovskita formado utilizando o filme de  $\text{PbI}_2$  final.

A imagem (a) mostra o filme criado após a deposição do filme de  $\text{PbI}_2$  inicial, ou seja, sem alterações no processo. É possível perceber um filme denso, quando em comparação aos filmes depositados por *spin-coating*, porém com espaços vazios. Na imagem (b) o filme foi construído utilizando como base o filme de  $\text{PbI}_2$  já modificado e com melhor morfologia. Na imagem é possível perceber um filme sem buracos e mais uniforme. Como discutido no capítulo 3, existe uma dificuldade deste método em formar totalmente a camada de Perovskita. Como perspectiva, pode-se alterar o tempo de permanência do substrato na solução, de forma que seja possível melhorar essa reação entre  $\text{PbI}_2$  e MAI.

A Figura 34 mostra os filmes formados pelo método *spin-coating* (a) e pelo método *dipping-coating* (b). Alguns segundos após o filme de  $\text{PbI}_2$  entrar em contato com a solução de MAI, em ambos os métodos, foi possível ver a formação da camada de Perovskita pela formação de um filme escuro e amarronzado, característica do cristal  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

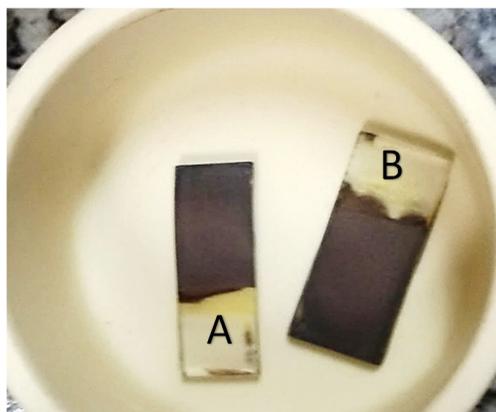


Figura 34 - Imagem dos substratos com o filme de Perovskita depositado pelos métodos a) *spin-coating* e b) *dipping-coating*.

## 4.2. Absorbância UV-VIS

Foram analisados, de forma sequencial, as absorções no UV-Vis de cada camada. Na sequência, filme de TiO<sub>2</sub> compacto e mesoporoso, filmes c+m-TiO<sub>2</sub> e Perovskita (planar e mesoscópica) via método *spin-coating* e *dipping-coating*.

A Figura 35 mostra a relação de absorbância em função da combinação das camadas, que foram construídas alterando alguns parâmetros de rotação. As amostras analisadas foram: Amostra A - TiO<sub>2</sub> compacto (c-TiO<sub>2</sub>) 0,2 mol/L - 2000 RPM; Amostra B - TiO<sub>2</sub> compacto (c-TiO<sub>2</sub>) 0,2 mol/L - 3000 RPM; Amostra C - TiO<sub>2</sub> compacto (c-TiO<sub>2</sub>) 0,2 mol/L - 4000 RPM. Os resultados obtidos mostram que quanto maior a rotação na deposição do filme de TiO<sub>2</sub> compacto, menor a intensidade de absorção deste filme, porém a diferença foi pequena. Observou-se também uma maior intensidade de absorção entre 300 nm e 400 nm, como era esperado para a camada c-TiO<sub>2</sub>.

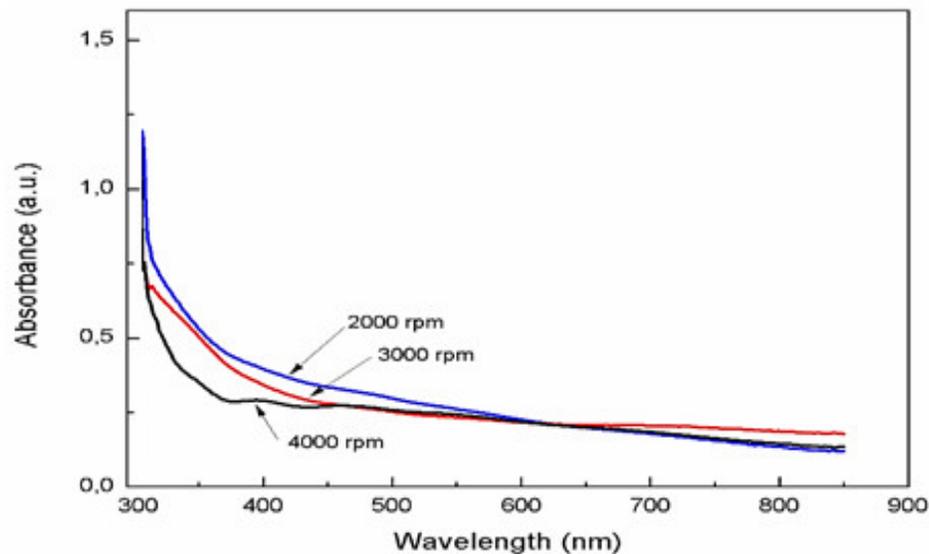


Figura 35 – Absorbância dos filmes de TiO<sub>2</sub> compacto sob o FTO. Comparando as alterações de rotação de deposição.

A Figura 36 apresenta a relação de absorbância das camadas de Perovskita formadas sob o filme compacto de  $\text{TiO}_2$  (estrutura planar). Foram comparados os métodos *two-step* por *spin-coating* e *two-step* por *dipping-coating*. Em cinza o filme de Perovskita formado por *dipping-coating* e em verde o filme de Perovskita formado por *spin-coating*. Os resultados mostram que a camada de Perovskita formada pelo *dipping-coating* apresentou uma maior intensidade de absorção em relação ao *spin-coating*, possivelmente devido a espessura mais espessa do filme. Observou-se também que as camadas abordaram toda a faixa do visível entre 300 nm e 800 nm, como era esperado para a estrutura  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . As amostras analisadas foram: Amostra F –  $\text{c-TiO}_2+\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ \_spin-coated (c- $\text{TiO}_2$ /PVspin) e Amostra G –  $\text{c-TiO}_2+\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ \_dipping-coated (c- $\text{TiO}_2$ /PVdipping).

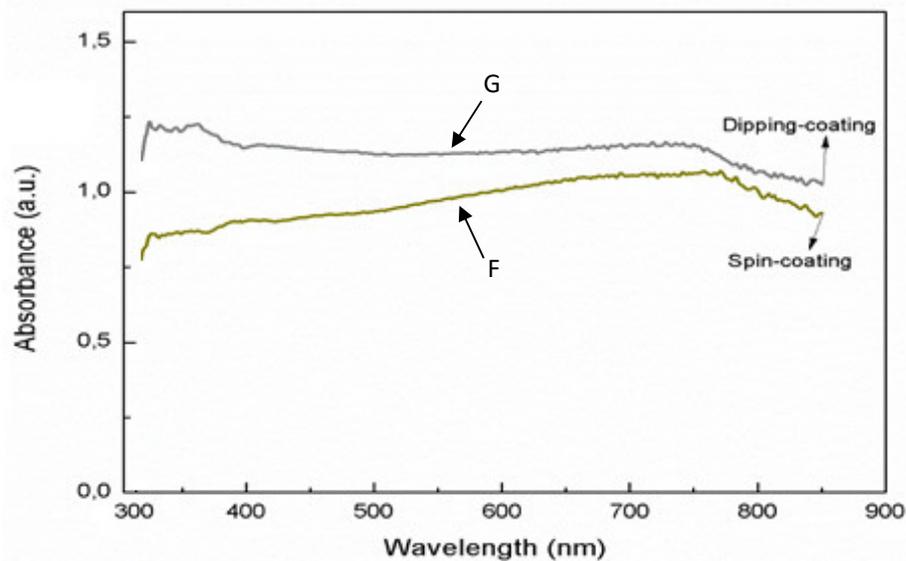


Figura 36 - Absorbância dos filmes de Perovskita formadas pelo método de *spin-coating* e *dipping-coating*. Ambos sob o filme de  $\text{TiO}_2$  compacto.

A Figura 37 mostra a absorbância do filme de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso sob o compacto 02, após alteração dos parâmetros de rotação para a deposição do m- $\text{TiO}_2$ . Percebeu-se que o filme mesoporoso apresentou maior absorbância em relação ao compacto. A intensidade de luz absorvida no filme obtido com 2000 rpm foi maior que em 4000 rpm. Essa diferença pode estar relacionada a menor espessura do filme, causada pela maior rotação. A maior intensidade de absorção entre 300 nm e 400 nm é característico do  $\text{TiO}_2$  e está relacionado com a maior energia dessa faixa de frequência da luz. As amostras analisadas foram: Amostra D -  $\text{TiO}_2$  compacto +  $\text{TiO}_2$  mesoporoso (c- $\text{TiO}_2$ /m- $\text{TiO}_2$ ) - 2000 rpm; Amostra E -  $\text{TiO}_2$  compacto +  $\text{TiO}_2$  mesoporoso (c- $\text{TiO}_2$ /m- $\text{TiO}_2$ ) - 4000 rpm.

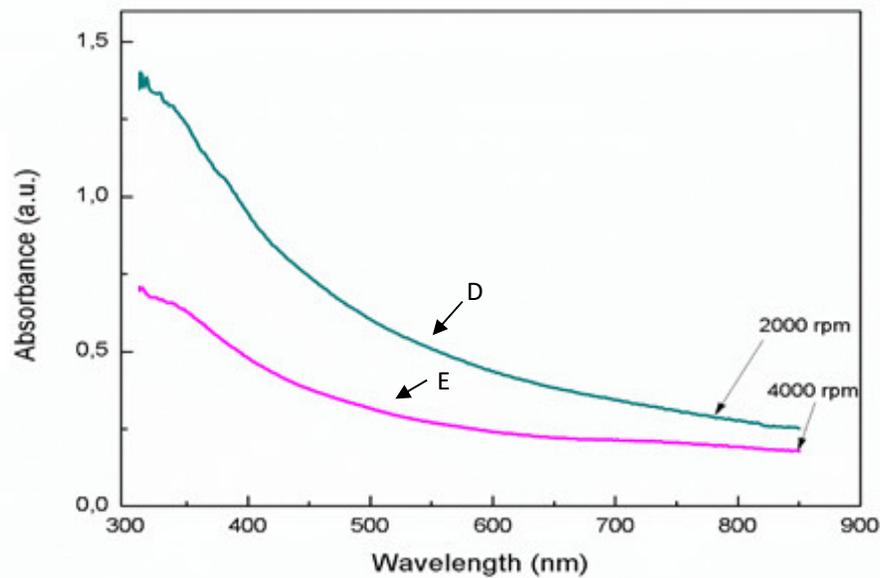


Figura 37 - Absorbância dos filmes de TiO<sub>2</sub> mesoporoso sobre o compacto. Filmes depositados pelo processo modificado.

A Figura 38 mostra a relação de absorbância em função da combinação das camadas de Perovskita formadas sob o TiO<sub>2</sub> compacto e mesoporoso (estrutura mesoscópica), comparando os métodos *two-step* por *spin-coating* e *two-step* por *dipping-coating*. Em azul o filme de Perovskita formado pelo método *dipping-coating* e em preto por *spin-coating*. Como nos resultados obtidos na estrutura planar, a camada de Perovskita da estrutura mesoscópica formada pelo *dipping-coating* também apresentou uma maior intensidade de absorção em relação ao *spin-coating*, possivelmente devido a espessura mais espessa do filme. A intensidade de absorção dos filmes não se mostrou linear, quanto a estrutura planar, foi alterando ao longo do espectro, resultado este possivelmente devido a estrutura mesoscópica.

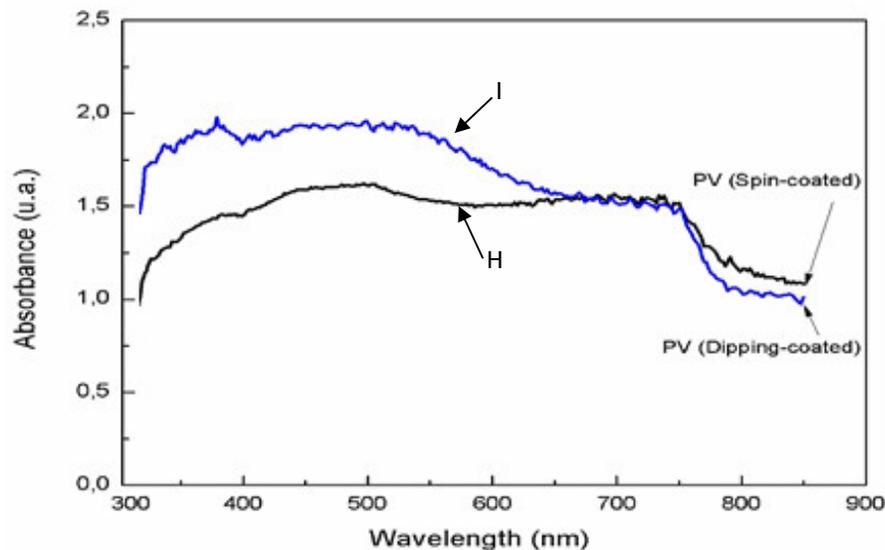


Figura 38 - Absorbância dos filmes de Perovskita formadas pelo método de spin-coating e dipping-coating. Ambos sob o filme de TiO<sub>2</sub> mesoporoso.

É notável a diferença de capacidade de absorvância entre os filmes quando comparados. Analisando de forma qualitativa, a camada c-TiO<sub>2</sub> absorveu pouco na região acima de 400 nm. Após transformar o filme de PbI<sub>2</sub> em Perovskita (PV), seja pelo método 1 (*spin-coating*) ou pelo método 2 (*dipping-coating*), na região abaixo de 550 nm, houve uma diferença de intensidade de absorvância entre os filmes obtidos pelos dois métodos. Uma hipótese para explicar esta queda de intensidade: é a diferença das espessuras finais dos filmes. Outra possibilidade é que o método de *dipping-coating* não tenha convertido todo o PbI<sub>2</sub> na formação da Perovskita. Estas hipóteses podem ser verificadas aferindo as espessuras dos filmes, pelo método de perfilometria.

### 4.3. Difração de Raio-X (DRX)

A Difração de Raio-x do pó de Perovskita, nos auxiliou na confirmação da formação do PbI<sub>2</sub> + MAI em CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. O pó, antes e após a formação da estrutura CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> pode ser visto na Figura 39. A mudança na coloração é uma forte evidência da formação da Perovskita. A amostra utilizada para a caracterização por DRX foi produzida por uma solução com relação estequiométrica de razão molar 1:1 (PbI<sub>2</sub> e MAI) em DMF. A Figura 40 apresenta o difratograma desta solução.

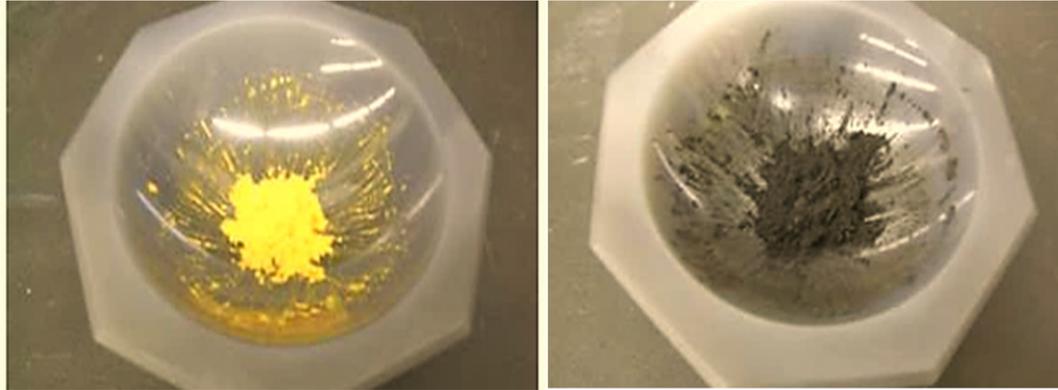


Figura 39 - Imagem do pó de  $\text{PbI}_2 + \text{MAI}$ , antes e após a formação da estrutura  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

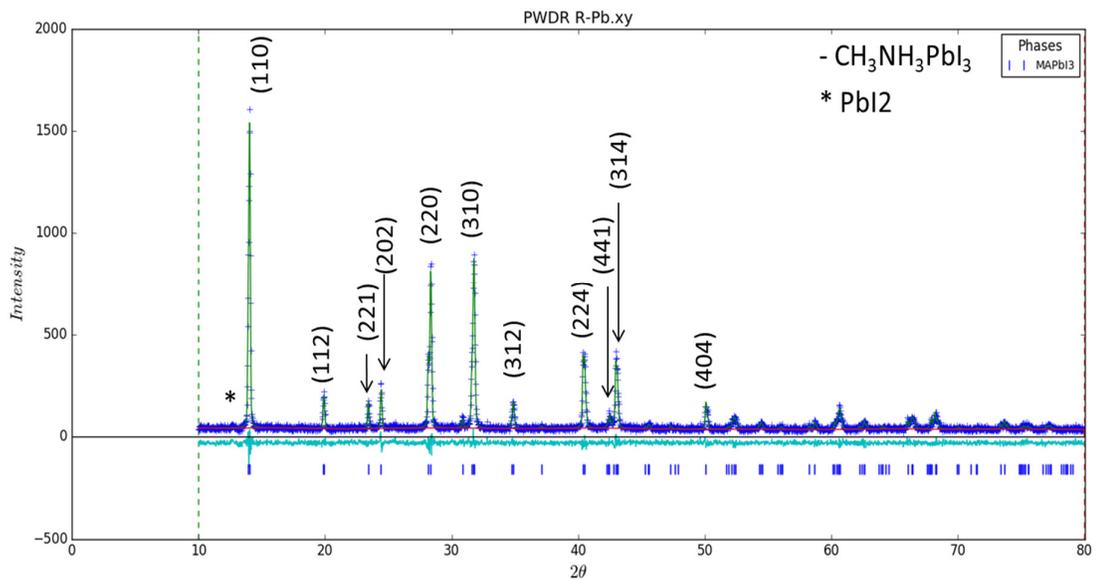


Figura 40 - Difração de raios-X do pó de Perovskita. Estrutura  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

O difratograma apresentado na Fig. 40 mostra os picos relativos ao padrão, já definido em literatura, do pó de Perovskita (MOKHTAR et al., 2017). O asterisco representa o pico do  $\text{PbI}_2$ , que se torna cada vez mais intenso quanto menor for o rendimento da formação da Perovskita. Na amostra produzida, não se observou o pico em  $\theta = 13^\circ$ , indicando que a formação da  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  foi satisfatória.

## 5. CONCLUSÃO

Foram obtidos filmes uniformes e sem falhas de TiO<sub>2</sub>. Para o filme compacto, os melhores resultados foram obtidos na concentração de 0,2 mol/L e rotação de 2000 rpm, indicado na Tabela 2 pelo nome “compacto 02”. Já para o filme mesoporoso, os melhores resultados foram obtidos seguindo o processo de deposição modificado (15 min ultrassom, agitação por 24 horas e rotação de 4000 rpm).

A camada de PbI<sub>2</sub> foi obtida de forma uniforme, pelo processo de duas deposições, com aquecimento entre ambas por 10 min em *hot plate*. O filme de Perovskita obtido a partir do filme de PbI<sub>2</sub> melhorado, também apresentou uma morfologia sem buracos e mais uniforme. O método *two-step* por *dipping-coating* proporcionou a formação de um filme de Perovskita mais homogêneo em relação ao depositado por *spin-coating*, que ainda precisou da utilização de um método adicional, neste caso o anti-solvente para possibilitar que o filme se torna-se um pouco melhor. Ambos os métodos formaram filmes de Perovskita com absorção de luz na faixa de 300 a 800 nm, como esperado.

Os dois métodos utilizados para a obtenção da Perovskita (*dipping-coating* e *spin-coating*), junto aos filmes de TiO<sub>2</sub>, formaram a base para uma célula solar de Perovskita, que poderá ser testada como um dispositivo fotovoltaico.

## 6. PERSPECTIVAS

Em trabalhos futuros, pretende-se medir as espessuras dos filmes de  $\text{TiO}_2$  e de Perovskita em função das rotações aplicadas na deposição destes. Pretende-se também relacionar as absorvâncias, na região de 300 a 800 nm, com as espessuras destes filmes. Por fim, almeja-se fazer a montagem completa do dispositivo fotovoltaico e verificar sua eficiência.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGNALDO, J. S. S. et al. Células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 77–84, 2006.
- AGUILAR, R. G.; LÓPEZ, J. O. Low cost instrumentation for *spin-coating* deposition of thin films in an undergraduate laboratory. **Latin-American Journal of Physics Education**, v. 5, n. 2, p. 368–373, 2011.
- CAMARGO, C. V. DE. Cálculo Numérico Computacional : Aplicação na Cálculo Numérico Computacional : Aplicação na Microeletrônica. n. August 2013, 2014.
- CAO, J. et al. Supporting Information Porous Pbl<sub>2</sub> films for fabrication of efficient , stable perovskite solar cells via sequential deposition. 2016.
- CHANDRASEKARAN, J. et al. Hybrid solar cell based on blending of organic and inorganic materials - An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 2, p. 1228–1238, 2011.
- CHEN, Z. et al. Erratum: Shape-controlled synthesis of organolead halide perovskite nanocrystals and their tunable optical absorption ((2014) Materials Research Express 1 (015034)). **Materials Research Express**, v. 1, n. 3, 2014.
- CHUNG, I. et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. **Nature**, v. 485, n. 7399, p. 486–489, 2012.
- COLLAVINI, S. et al. Efficient Regular Perovskite Solar Cells Based on Pristine [70]Fullerene as Electron-Selective Contact. **ChemSusChem**, v. 9, n. 11, p. 1218, 2016.
- ETGAR, L. Hole-transport material-free perovskite-based solar cells. **MRS Bulletin**, v. 40, n. 8, p. 674–680, 2015.
- GAO, M.-R. et al. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 7, p. 2986, 2013.
- GIORGI, G. et al. Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 24, p. 4213–4216, 2013.
- GRATZEL, M. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. **Prog. Photovoltaics**, v. 8, n. 1, p. 171–185, 2000.
- GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 164, n. 1–3, p. 3–14, 2004.
- GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 50). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 25, n. 7, p. 668–676, 2017.
- 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.
- GÜNES, S.; SARICIFTCI, N. S. Hybrid solar cells. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, n. 3, p. 581–588, 2008.
- IM, J.-H. et al. Growth of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. **Nature Nanotechnology**, v. 9, n. 11, p. 927–932, 2014.

IM, J. H.; KIM, H. S.; PARK, N. G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . **APL Materials**, v. 2, n. 8, 2014.

ALVES, J.E.D. Concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera chega a 410 ppm, artigo de José Eustáquio Diniz Alves," in *EcoDebate*, ISSN 2446-9394, 24/04/2017

JEON, N. J. et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. **Nature Materials**, v. 13, n. 9, p. 897–903, 2014.

JUNG, H. S.; PARK, N. G. Perovskite solar cells: From materials to devices. **Small**, v. 11, n. 1, p. 10–25, 2015.

KAMAT, P. V. Meeting the clean energy demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. **Phys. Chem.**, v. 392, p. 2834–2860, 2007.

KIM, H.-S. et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. **Scientific Reports**, v. 2, n. 1, p. 591, 2012.

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, 2009a.

KOJIMA, A. et al. Organo Metal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizer for Photovoltaic Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p. 8902, 2009b.

LI, M.-H. et al. Inorganic p-type contact materials for perovskite-based solar cells. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 17, p. 9011–9019, 2015.

LIU, J. et al. A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, n. 9, p. 2963–2967, 2014.

LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial  $\text{TiO}_2$  films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2015.

MARCHIORO, A. Interfacial Charge Transfer Dynamics in Solid-State Hybrid Organic-Inorganic Solar Cells. v. 6221, 2014.

MATTHEWS, P. D.; LEWIS, D. J.; O'BRIEN, P. Updating the Road Map to Metal-Halide Perovskites for Photovoltaics. **J. Mater. Chem. A**, p. 17135–17150, 2017.

MOKHTAR, M. Z. et al.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  films prepared by combining 1- and 2-step deposition: how crystal growth conditions affect properties. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 10, p. 7204–7214, 2017.

MURPHY, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 14, p. 1326–1337, 2007.

NIU, G.; GUO, X.; WANG, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 17, p. 8970–8980, 2015.

PUC-RIO 0721357/CA. Celulas solares semicondutoras. [s.d.]. [www.maxwell.vrac.puc-rio.br/15317/15317\\_3.PDF](http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/15317/15317_3.PDF)

REZENDE, S. M. Materiais e Dispositivos Eletrônicos. **Livraria da física**, v. 3, p. 439, 2014.

SHIMA, T. et al. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. v. 341, n. July, p. 387–392, 2013.

SNAITH, H. J. et al. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. **Journal of Physical Chemistry**

**Letters**, v. 5, n. 9, p. 1511–1515, 2014.

SONG, T.-B. et al. Perovskite solar cells: film formation and properties. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 17, p. 9032–9050, 2015.

STRANKS, S. D. et al. Formation of thin films of organic-inorganic perovskites for high-efficiency solar cells. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 11, p. 3240–3248, 2015.

SUM, T. C.; MATHEWS, N. Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, n. 8, p. 2518–2534, 2014.

T.FAUNCE. T. Faunce, in: *The Futurist*, 2013, pp. 6+.

THAKUR, U. et al. Corrigendum: Investigation into the Advantages of Pure Perovskite Film without PbI<sub>2</sub> for High Performance Solar Cell. **Scientific Reports**, v. 7, p. 43979, 2017.

TOLMASQUIM, MAURICIO. *Energia*. v. 26, n. 74, p. 247–260, 2012.

WAN, D. D. **Crystal Structure, Electronic and Optical Properties of Epitaxial Alkaline Earth Niobate Thin Films**. Springer, p. 4, 2017.

WANG, D. et al. Stability of perovskite solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 147, p. 255–275, 2016.

WEI, X.; LIU, J.; LIU, X. W. Ultrafine dice-like anatase TiO<sub>2</sub> for highly efficient dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 134, p. 133–139, 2015.

WEB DEUTSCHE WELLE, <http://p.dw.com/p/17sTP>. (2013), acesso: Fevereiro de 2018. Deutsche Welle

ZHENG, L. et al. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells. **Dalton Trans.**, v. 44, n. 23, p. 10582–10593, 2015.