

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

GABRIEL BARTHOLAZZI LUGÃO DE CARVALHO

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DA PEROVSKITA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
DEPOSITADOS POR SPRAY**

**Rio de Janeiro
2019**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

GABRIEL BARTHOLAZZI LUGÃO DE CARVALHO

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DA PEROVSKITA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
DEPOSITADOS POR SPRAY**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^a. Leila Rosa de Oliveira Cruz - D.C.
Co-orientador: Prof^o. Robson Pacheco Pereira – D.C.

Rio de Janeiro
2019

©2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.1 Carvalho, Gabriel Bartholazzi Lugão

F224r Caracterização de filmes da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ depositados por spray / Gabriel Bartholazzi Lugão de Carvalho; orientado por Leila Rosa de Oliveira Cruz, Robson Pacheco Pereira – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2019.

145p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2019.

1. Curso de Ciência dos materiais – teses e dissertações. 2. perovskita. 2. deposição por spray. I. Cruz, Leila Rosa de Oliveira. II. Pereira, Robson Pacheco. III. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

GABRIEL BARTHOLAZZI LUGÃO DE CARVALHO

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DA PEROVSKITA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
DEPOSITADOS POR SPRAY**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof. Leila Rosa de Oliveira Cruz - D.C.

Co-Orientador: Prof. Robson Pacheco Pereira - D.C.

Aprovada em 25 de fevereiro de 2019 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof^a. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D.C. do IME - Presidente

Prof. Robson Pacheco Pereira – D.C. do IME

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez – D.C. da PUC

Prof. Ronaldo Sergio de Biasi – D.C. do IME

Prof. Wagner Anacleto Pinheiro – D.C. do IME

Rio de Janeiro
2019

AGRADECIMENTOS

A meus pais, Rosane e Tarcísio, e irmão, Matheus, por todo apoio e amor ao longo dessa jornada. Em especial, a minha mãe por ser uma fonte de inspiração e suporte.

A minha orientadora e mãe acadêmica Leila Cruz por toda a paciência, ensinamentos e suporte. Sem a sua parceria, nada disso seria possível. Obrigado por acreditar na minha ideia e por todo o apoio ao longo desses dois anos. Agradeço também o meu co-orientador, Robson Pacheco, pelos ensinamentos e grandes contribuições ao trabalho.

Aos meus amigos que fazem tudo isso valer a pena. Sem vocês a vida seria muito, mas muito mais chata. Obrigado em especial à Dondoca Barony, Luana Filósofa, Fábio SE/4, Michaele, Cabritinha e Fazendeiro Ricardo. Parceiros para a vida toda!

Aos meus colegas de laboratório e amigos, Rodrigo, Wesley, Georgia e Paulo Victor. Em especial, agradeço à Andreza por toda a ajuda ao longo da dissertação, pelo grande auxílio na parte experimental! Meu muito obrigado.

Aos professores da pós-graduação, em especial aos professores Marcelo, Wagner e Sérgio, pela contribuição e aprendizado ao longo do curso.

Aos laboratórios LDRX e LAME da UFF pelo suporte em diversos ensaios realizados. Em especial, um agradecimento aos técnicos Gabriel, Mariana e Douglas.

Aos órgãos de fomento, CNPq e FAPERJ, pelo apoio financeiro para a realização dessa pesquisa.

*“O importante não é a linha de chegada,
mas todo o percurso. Aproveite!”*

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	8
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	16
LISTA DE SÍMBOLOS.....	17
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1 INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS.....	23
1.1.1 OBJETIVOS GERAIS	23
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 EVOLUÇÃO DOS DISPOSITIVOS À BASE DE PEROVSKITA	24
2.2 MECANISMO DE FUNCIONAMENTO	26
2.3 PEROVSKITA	28
2.3.1 ESTRUTURA	28
2.3.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA E PROPRIEDADES	31
2.4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO	31
2.4.1 ESTADO SÓLIDO	32
2.4.2 ESTADO LÍQUIDO	33
2.5 DEPOSIÇÃO POR SPRAY	36
2.6 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NOS FILMES DE PEROVSKITA DEPOSITADOS POR SPRAY	37
2.6.1 BARROWS <i>et al.</i> (2014)	37
2.6.2 LIANG <i>et al.</i> (2015)	38
2.6.3 BI <i>et al.</i> (2017)	41
2.7 TRATAMENTO TÉRMICO	42
2.8 ADIÇÃO DE CLORO	43
2.9 DEGRADAÇÃO	46
2.9.1 DEGRADAÇÃO IRREVERSÍVEL	47
2.9.2 DEGRADAÇÃO REVERSÍVEL	49

3	MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	MATERIAIS.....	52
3.1.1	SUBSTRATOS	52
3.1.2	PEROVSKITA	52
3.1.3	SISTEMA DE DEPOSIÇÃO	53
3.2	METODOLOGIA	54
3.2.1	FABRICAÇÃO DA SOLUÇÃO DE PEROVSKITA.....	54
3.2.2	FABRICAÇÃO DOS FILMES DE PEROVSKITA.....	56
3.3	CARACTERIZAÇÃO	57
3.3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	57
3.3.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	58
3.3.3	ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL.....	60
3.3.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	SISTEMA MANUAL	61
4.2	SISTEMA AUTOMÁTICO	65
4.2.1	ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DOS PRECURSORES E DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO.....	65
4.2.2	EFEITO DA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO E TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO	69
4.2.3	EFEITO DA ADIÇÃO DE CLORO	86
4.2.4	DEGRADAÇÃO PÓS-DEPOSIÇÃO.....	94
4.2.4.1	DEGRADAÇÃO IRREVERSÍVEL.....	94
4.2.4.2	DEGRADAÇÃO REVERSÍVEL	105
5	CONCLUSÃO	123
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	124
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 Representação esquemática da estrutura de uma célula solar sensibilizada por corante (adaptado de MISHRA, FISCHER & BAURELE, 2009).....	24
FIG. 2.2 Evolução histórica dos dispositivos fotovoltaicos à base de perovskita: (a) eletrólito sólido; (b) redução da espessura da perovskita; (c) utilização de Al ₂ O ₃ para ancorar os filmes de perovskita; (d) dispositivo de perovskita compacto, junção p-i-n (SNAITH, 2013).....	26
FIG. 2.3 Representação esquemática do mecanismo de funcionamento de células solares de perovskita (adaptado de MARINOVA, VALERO & DELGADO, 2016).	27
FIG. 2.4 Representação esquemática da estrutura cristalina da perovskita, CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (adaptado de WALSH, 2015).	28
FIG. 2.5 Representação esquemática das estruturas da perovskita: (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) ortorrômbica (OKU, 2015).	30
FIG. 2.6 Filme da perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃ fabricado por deposição a vapor (FAN <i>et al.</i> , 2016).....	32
FIG. 2.7 Filme da perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃ fabricado por <i>spin coating</i> em um passo (XIAO <i>et al.</i> , 2014).....	34
FIG. 2.8 Filme da perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃ fabricado por engenharia de antisolvente (adaptado de XIAO, <i>et al.</i> 2014).....	35
FIG. 2.9 Filme da perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃ fabricado por <i>spin coating</i> de dois passos (adaptado de IM, KIM & PARK, 2014).....	35
FIG. 2.10 Filme da perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃ fabricado por spray. Temperatura de deposição de 75°C e tratados a 90°C por 90 min (BARROWS <i>et al.</i> , 2014).	38

FIG. 2.11 Processo de formação do filme de perovskita depositado por spray (LIANG <i>et al.</i> , 2015).....	39
FIG. 2.12 Diagrama esquemático da nucleação heterogênea durante a deposição das gotículas sobre a superfície de um substrato e as possibilidades de molhabilidade (LIANG <i>et al.</i> , 2015).....	40
FIG. 2.13 Filmes da perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃ fabricados por spray sem tratamento térmico: (a) temperatura de deposição de 80 °C e (b) temperatura de deposição de 110 °C (BI <i>et al.</i> , 2017).....	42
FIG. 2.14 Filmes da perovskita CH ₃ NH ₃ PbI ₃ fabricados por <i>spin coating</i> e tratados a 90 °C por 2 h, com e sem a adição de cloro (WILLIAMS <i>et al.</i> , 2014).....	46
FIG. 2.15 Diagrama esquemático mostrando as possíveis mudanças estruturais que ocorrem na perovskita durante a hidratação (formação da perovskita monohidratada e dihidratada) e a decomposição (formação de PbI ₂) (SONG <i>et al.</i> , 2016).....	51
FIG. 3.1 Sistema de spray automático.	54
FIG. 3.2 Imagem representativa de como foi calculado o percentual de cobertura dos filmes de perovskita no software ImageJ.....	59
FIG. 3.3 Imagem representativa de como foi calculado o tamanho de grão dos filmes de perovskita.	59
FIG. 4.1 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita tratados a 100 °C durante diferentes tempos (tempo de deposição: 6 s, concentração de precursores: 40% m., temperatura de deposição: 90 °C).....	62
FIG. 4.2 Espectros de transmitância de filmes de perovskita como depositado e tratado a 100 °C por 15 min (tempo de deposição: 6 s, concentração de precursores: 40% m., temperatura de deposição: 90 °C).....	63
FIG. 4.3 Obtenção da banda proibida de filmes de perovskita como depositado e tratado a 100 °C por 15 min (tempo de deposição: 6 s, concentração de precursores: 40% m., temperatura de deposição: 90 °C).....	63

FIG. 4.4 Fotografias de filmes de perovskita depositados sobre substratos de vidro (da esquerda para a direita): sem degradação; parcialmente degradado e completamente degradado.....	64
FIG. 4.5 Espessura de filmes de perovskita em função do tempo de deposição e da concentração dos precursores.	66
FIG. 4.6 Imagens de MEV de filmes de perovskita depositados a partir de uma solução com 10% m., tempo de deposição de 1 s e temperatura de deposição de 100 °C.	67
FIG. 4.7 Imagens de MEV de filmes de perovskita depositados a partir de uma solução com 20% m., tempo de deposição de 0.5 s e temperatura de deposição de 100 °C.	67
FIG. 4.8 Imagens de MEV de filmes de perovskita depositados a partir de uma solução com 30% m., tempo de deposição de 0.5 s e temperatura de deposição de 100 °C.	67
FIG. 4.9 Imagens de MEV de filmes de perovskita depositados a partir de uma solução com 40% m, tempo de deposição de 0.5 s e temperatura de deposição de 100 °C.	68
FIG. 4.10 Difratoograma de raios X do filme de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositado a 60°C e tratado termicamente por 30 s.	70
FIG 4.11 Difratoogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m. e 1 s de deposição) depositados a 60 °C e tratados termicamente a diferentes tempos.	70
FIG. 4.12 Imagens de MEV da superfície de filmes de perovskita depositados a 60 °C e tratados termicamente por 30 s (concentração: 10% m.; tempo de deposição: 1 s). Formação dendrítica devido à baixa taxa de evaporação do solvente.	71

FIG. 4.13 Evolução morfológica dos filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados a 60 °C e tratados termicamente a diferentes tempos: 30s (a), 3 min (b) e 10 min (c).	71
FIG. 4.14 Difrátogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m. e 1 s de deposição) depositados a 80 °C e tratados termicamente a diferentes tempos.	72
FIG. 4.15 Evolução morfológica dos filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados a 80 °C e tratados termicamente a diferentes tempos: 30 s (a), 3 min (b) e 10 min (c).	73
FIG. 4.16 Difrátogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m. e 1 s de deposição) depositados a 100 °C e tratados termicamente a diferentes tempos.....	74
FIG. 4.17 Evolução morfológica dos filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados a 100 °C e tratados termicamente a diferentes tempos: 30 s (a), 1 min (b) e 3 min (c).	76
FIG. 4.18 Difrátograma de raios x de filmes de perovskita (10% m. 1 s de deposição) depositados a 110 °C e tratados termicamente a diferentes tempos.	76
FIG. 4.19 Evolução morfológica dos filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados a 110 °C e tratados termicamente a diferente tempos: 30 s (a), 1 min (b) e 3 min (c).	77
FIG. 4.20 Difrátogramas de raios X de filmes de perovskita (10 % m., 1 s de deposição) depositados a 120 °C e tratados termicamente a diferentes tempos.....	78
FIG. 4.21 Evolução morfológica dos filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados a 120 °C e tratados termicamente a diferentes tempos: 5 s (a), 10 s (b), 15 s (c), 20 s (d), 30 s (e) e 1 min (f).	79

FIG. 4.22 Variação do tamanho de grão com o tempo de tratamento térmico para filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados e tratados a 120 °C.	80
FIG. 4.23 Difratoograma de raios X de um filme de perovskita degradado (10% m., 1 s de deposição) depositado a 140 °C e tratados termicamente por 30 s.	81
FIG. 4.24 Morfologia de um filme de perovskita degradado (10% m., 1 s de deposição) depositado a 140 °C e tratado por 30 s.	81
FIG. 4.25 Espectro de FTIR de filmes de perovskita (10% m, 1 s de deposição, 30 s de tratamento) depositados em diferentes temperaturas.	83
FIG. 4.26 Estrutura química do dimetilformamida.	83
FIG. 4.27 Transmitância de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição, 30 s de tratamento) depositados a diferentes temperaturas.	85
FIG. 4.28 Difratoogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados a 120 °C, tratados termicamente por 20 s e dopados com diferentes proporções de cloro na solução original.	87
FIG. 4.29 Difratoogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição), depositados a 110 °C, tratados termicamente por 5 s e dopados com diferentes proporções de cloro na solução original.	88
FIG. 4.30 Variação do parâmetro de rede com a proporção de cloro na solução original.	90
FIG. 4.31 Morfologia dos filmes de perovskita (10% m., 1s de deposição, temperatura de deposição de 110 °C e tratados por 5 s) produzidos a partir de diferentes proporções de cloro na solução original.	92
FIG. 4.32 Espectros de FTIR de filmes de perovskita (10% m, 1 s de deposição) depositados a 110 °C e tratados por 5 s e com diferentes proporções de cloro na solução original.	93

FIG. 4.33 Difratoograma de raios X de um filme de perovskita (10 % m., 1 s de deposição) depositado a 120 °C e tratado por 20 s com 0 dias e após 82 dias exposto à atmosfera ambiente.	95
FIG. 4.34 Morfologia de um filme de perovskita (10% m., 1 s de deposição, depositado à 120 °C), destacando o início da degradação da perovskita, após cerca de sete dias exposto à atmosfera ambiente.	96
FIG. 4.35 Morfologia de um filme de perovskita (10% m., 1 s de deposição, depositado à 120 °C), destacando a evolução da degradação da perovskita, após cerca de um mês exposto à atmosfera ambiente.	96
FIG. 4.36 Morfologia de um filme de perovskita (10 % m., 1 s de deposição, depositado à 120 °C), destacando a evolução da degradação da perovskita, após cerca de dois meses exposto à atmosfera ambiente.	97
FIG. 4.37 Morfologia de um filme de perovskita (10% m., 1 s de deposição, depositado à 120 °C), destacando a evolução da degradação da perovskita, após cerca de três meses exposto à atmosfera ambiente.	97
FIG 4.38 Morfologia do filme de perovskita recém depositado (10 % m., 1 s de deposição, temperatura de deposição de 120 °C e 30 s de tratamento).	99
FIG. 4.39 Morfologia do filme de perovskita (10% m., 1 s de deposição, temperatura de deposição de 120°C, 30 s de tratamento) após 130 dias exposto à atmosfera ambiente. (a) Vista geral dos grãos; (b) Diferentes regiões de um grão.	100
FIG. 4.40 Difratoograma de raios X do filme de perovskita (10% m., 1s de deposição, depositado a 120°C e tratados por 30 s) após 130 dias exposto à atmosfera ambiente.	100
FIG. 4.41 EDS da região 1 como mostrado na FIG. 4.39 (b).	101
FIG. 4.42 EDS da região 2 como mostrado na FIG. 4.39 (b).	102
FIG. 4.43 EDS da região 3 como mostrado na FIG. 4.39 (b).	103

FIG. 4.44 Espectros de FTIR mostrando a evolução da degradação de filmes de perovskita. De baixo para cima: filme como depositado e após dias, semanas e meses exposto à atmosfera ambiente.....	105
FIG. 4.45 Fotografia do filme de perovskita que sofreu o processo de degradação reversível.....	106
FIG. 4.46 Fotografia do filme de perovskita, que havia sofrido o processo de degradação reversível, após o tratamento.	106
FIG. 4.47 Espectros de FTIR mostrando o antes (preto) e o depois (vermelho) do tratamento térmico para reverter a degradação da perovskita.	107
FIG. 4.48 Morfologia da perovskita após sofrer o processo de degradação reversível e ser restaurada.	108
FIG. 4.49 Difratoograma de raios X de um filme de perovskita (120 °C de temperatura de deposição e 10 s de tratamento) que sofreu processo de degradação reversível.....	110
FIG. 4.50 Difratoograma de raios X de um filme de perovskita (120 °C de temperatura de deposição e 10 s de tratamento) após sua reversão ao estado original.	111
FIG. 4.51 Difratoogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) tratados por diferentes tempos. Análise feita 1 dia após a fabricação.....	112
FIG. 4.52 Difratoogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) tratados por diferentes tempos. Análise feita 1 dia após a fabricação.....	112
FIG. 4.53 Difratoogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) tratados por diferentes tempos. Análise feita 1 dia após a fabricação.....	113
FIG. 4.54 Difratoogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) tratados por diferentes tempos. Análise feita 1 dia após a fabricação.....	113

FIG. 4.55 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição, depositados a diferentes temperaturas e tratados por diferentes tempos) hidratados (preto) e após serem revertidos (vermelho).....	115
FIG. 4.56 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição, depositados a diferentes temperaturas e tratados por diferentes tempos) hidratados (preto) e após serem revertidos (vermelho).....	116
FIG. 4.57 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita recuperados (10% m., 1 s de deposição, tratados por diferentes tempos) após 50 dias de exposição à atmosfera ambiente.....	117
FIG. 4.58 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita recuperados (10% m., 1 s de deposição, tratados por diferentes tempos) após 50 dias de exposição à atmosfera ambiente.....	117
FIG. 4.59 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita recuperados (10% m., 1 s de deposição, tratados por diferentes tempos) após 50 dias de exposição à atmosfera ambiente.....	118
FIG. 4.60 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita recuperados (10% m., 1 s de deposição, tratados por diferentes tempos) após 50 dias de exposição à atmosfera ambiente.....	118
FIG. 4.61 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1s de deposição, tratados por diferentes tempos e depositados em baixas temperaturas) hidratados (preto) e após serem revertidos (vermelho), após 50 dias de exposição à atmosfera ambiente.....	121
FIG. 4.62 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1s de deposição, tratados por diferentes tempos e depositados em altas temperaturas) hidratados (preto) e após serem revertidos (vermelho), após 50 dias de exposição à atmosfera ambiente.....	122
FIG. 4.63 Imagem de MEV mostrando a morfologia de três regiões de um filme de perovskita: (1) degradação irreversível; (2) degradação reversível; (3) perovskita não degradada.....	122

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Parâmetros de difração de raios X da perovskita (CH ₃ NH ₃ PbI ₃) tetragonal. Parâmetros de rede: a = 8,800 Å, c = 12,685 Å, T = -53,15 °C (Adaptado de OKU, 2015).....	30
TAB. 2.2 Valores da constante de difusão (D) e do comprimento de difusão (Ld) dos portadores de cargas na perovskita dopada e não dopada com cloro (adaptado de STRANKS <i>et al.</i> , 2013).....	44
TAB. 3.1 Proporção molar de precursores utilizados na solução de perovskita.....	55
TAB. 3.2 Parâmetros de deposição de filmes de perovskita (concentração: 10 % m.; tempo de deposição: 1 s)	57
TAB. 4.1: Cobertura dos filmes de perovskita depositados com diferentes concentrações.	68
TAB. 4.2 Picos encontrados na análise de FTIR dos filmes de perovskita	84
TAB. 4.3 Valores da banda proibida para filmes de perovskita (10% m., 1s de deposição, 30s de tratamento) depositados a diferentes temperaturas.	86
TAB. 4.4 Variação do parâmetro de rede com a proporção de cloro na solução original.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMF	-	Dimetilformamida
DMSO	-	Dimetilsulfoxido
DRIFT	-	Modo Refletância Difusa
EDS	-	Espectroscopia por Energia Dispersiva
ETL	-	Camada transportadora de elétrons
FTIR	-	Espectroscopia de Infravermelho
FTO	-	Óxido de estanho dopado com flúor
HOMO	-	Orbital molecular ocupado mais alto
HTL	-	Camada transportadora de buracos
HTM	-	Material transportador de buracos
LAME	-	Laboratório Multiusuário de Espectroscopia
LDRX	-	Laboratório de Difração de Raios X
LUMO	-	Orbital molecular não ocupado mais baixo
MEV-FEG	-	Microscópio Eletrônico de Varredura
OPVs	-	Célula solar orgânica fotovoltaica
PBCM	-	Phényl-C61-butirato de metílo
PMMA	-	Polimetacrilato de metila
PTFE	-	Politetrafluoretileno
TCO	-	Óxido condutor transparente
UFF	-	Universidade Federal Fluminense
VASP	-	Spin-coating assistido por vapor

LISTA DE SÍMBOLOS

eV	-	Elétron-Volt
d	-	Distância interplanar
a	-	Parâmetro de rede
c	-	Parâmetro de rede
α	-	Coefficiente de absorção
E_g	-	Banda proibida
h	-	Constante de Plank
u	-	Frequência da luz
$T_{f,s}$	-	Transmitância do filme/substrato
T_s	-	Transmitância do substrato
A	-	Constante
L_t	-	Comprimento total da linha -
T_g	-	Tamanho do grão
M	-	Aumento
N	-	Número de interseções da linha com o contorno de grão
D	-	Coefficiente de difusão dos portadores
L_d	-	Comprimento de difusão dos portadores
$\Delta G_{\text{heterogêneo}}$	-	Barreira para a nucleação heterogênea
$\Delta G_{\text{homogêneo}}$	-	Barreira para a nucleação homogênea
$f(\theta)$	-	Fator de forma
σ_{LN}	-	Energia livre interfacial entre o líquido e o núcleo
σ_{LS}	-	Energia livre interfacial entre o líquido e o sólido
σ_{NS}	-	Energia livre interfacial entre o núcleo e o sólido

RESUMO

A crescente demanda por energias limpas e renováveis levou a um aumento da pesquisa da energia fotovoltaica. As células solares de iodeto de metilamônio e chumbo, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, comumente chamadas de células de perovskita, tiveram um rápido desenvolvimento nos últimos 10 anos chegando a eficiências da ordem de 20%. No presente trabalho, a deposição de filmes finos de perovskita foi realizada com sucesso. O sistema de deposição automatizado foi fundamental para a deposição de filmes com uma melhor reprodutibilidade, garantida, também, pela utilização de baixa concentração de precursores (10 %) na solução. A técnica de spray permite o uso de um substrato aquecido, fundamental para essa deposição, visto que a taxa de evaporação do solvente possui um papel fundamental na morfologia dos filmes de perovskita. Enquanto baixas temperaturas (60-100 °C) levaram à uma morfologia dendrítica e com grãos não uniformes, temperaturas superiores (110-120 °C) mostraram-se eficazes na obtenção de filmes com grãos equiaxiais em poucos segundos. A adição de cloro aumenta a orientação cristalográfica da fase perovskita e muda seus parâmetros de rede. A degradação irreversível e reversível do filme, quando exposto à atmosfera ambiente, foi acompanhada e uma evolução morfológica, química e microestrutural foi observada. A formação de iodeto de chumbo (PbI_2) durante o tratamento térmico foi importante na proteção do filme de perovskita contra a degradação reversível. Finalmente, foi observado que os mecanismos de degradação ocorrem simultaneamente e são independentes.

ABSTRACT

The growing demand for clean and renewable energies led to an increase in photovoltaics research. Methylammonium lead iodide solar cells, commonly called perovskite solar cells, have had a rapid development in the last 10 years achieving efficiencies in the order of 20%. In the present work, perovskite thin-film deposition was successfully performed. The automatic spray system was fundamental to ensure a better reproducibility of perovskite thin films which was also supported by the low concentration of precursors (10 %) in the solution. The spray technique allows the use of a hot substrate which is fundamental to this deposition technique since the evaporation rate plays an important role in the perovskite film morphology. While low temperatures (60-100 °C) lead to a dendritic morphology and non-uniform grains, higher temperatures (110-120 °C) turned out to be effective to obtain an equiaxed-grain morphology within a few seconds. Chloride incorporation increases the crystallographic orientation and changes the lattice parameters. The irreversible and reversible degradation of the perovskite film when exposed to the environment was followed and a morphological, chemical and microstructural evolution was observed. The lead iodide (PbI₂) formation during thermal annealing was important to protect the perovskite film against the reversible degradation. Finally, it was observed that the degradation mechanisms are independent and both occurred simultaneously.

1 INTRODUÇÃO

A energia fornecida pelo sol diariamente para a superfície da Terra, por meio dos raios solares, é suficiente para suprir nossa crescente demanda energética e assegurar nosso futuro de uma forma limpa e sustentável. Apesar de abundante, essa energia é pouco aproveitada, principalmente em países menos desenvolvidos como o Brasil. Uma das saídas pode ser encontrada pelo barateamento de dispositivos fotovoltaicos capazes de converter os fótons proveniente dos raios solares em eletricidade.

Atualmente, existem diversos modelos de dispositivos solares, que podem ser agrupados em três categorias ou gerações. A primeira consiste em dispositivos à base de silício, tecnologia mais madura e que domina o mercado atual de painéis solares. A segunda geração é formada por células solares formada por filmes finos, como os de telureto de cádmio (CdTe) e CIGS.

A terceira geração, é formada por filmes finos obtidos por processamentos que envolvem soluções líquidas, como, por exemplo, as células solares de Gratzel, as células orgânicas (OPVs) e as células à base de perovskita, que vêm ganhando grande espaço no meio científico nos últimos anos.

Esse rápido avanço das células de perovskita em pesquisas envolvendo energia fotovoltaica é resultado de seu rápido desenvolvimento desde os seus primeiros resultados foram publicados em 2009 (KOJIMA *et al*, 2009). Desde então, os dispositivos evoluíram muito, saltando de eficiências de 3,5% em 2009 para mais de 21% em 2018 (GREEN, 2018). O rápido aumento de eficiência, combinado com a simplicidade de fabricação, vem despertando o interesse de muitos pesquisadores.

Apesar de não ser a única camada utilizada nesses dispositivos, a perovskita é a que desempenha o papel mais importante. Perovskita é o nome dado a compostos com a mesma estrutura, ABX_3 , do titanato de cálcio, o primeiro material a ser descoberto que possui essa estrutura. Atualmente, existem vários materiais sintéticos com a mesma estrutura. Entre eles, o mais estudado, para conversão fotovoltaica, é o iodeto de chumbo e metilamônio ($CH_3NH_3PbI_3$). Isso se deve às suas excelentes propriedades ópticas e elétricas, como uma banda proibida de 1,55 eV e um

comprimento de difusão dos portadores de carga na ordem de 1 μm (STRANKS *et al*, 2013; XIATO *et al*, 2015).

A função do filme de perovskita na célula solar é absorver os fótons provenientes dos raios solares e gerar elétrons que, posteriormente, gerarão a corrente elétrica. Nesse sentido, o filme de perovskita deve ser homogêneo e livre de buracos para que o dispositivo funcione adequadamente. Portanto, o processo de fabricação da perovskita deve ser bem controlado de forma a se obter um filme com a qualidade desejada.

Diversas técnicas de deposição são utilizadas para a fabricação de filmes da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, como *spin coating*, *dip coating*, evaporação e spray (XIAO *et al*, 2015; ONO *et al*, 2016; LIANG *et al*, 2015). A mais utilizada é a deposição por *spin coating* devido à sua simplicidade, baixo custo e uso da perovskita em forma de solução líquida. Apesar de amplamente utilizada, essa técnica possui restrições quanto à homogeneidade e microestrutura do filme, que, normalmente, se apresenta na forma de ilhas ou na forma dendrítica (XIAO *et al*, 2015). Além do mais, essa técnica é limitante para a comercialização dos dispositivos pela dificuldade de aplicá-la em larga escala.

Sem perder de vista a simplicidade e o baixo custo, alguns autores utilizaram a técnica de deposição por spray para tentar contornar os problemas citados acima (LIANG *et al*, 2015; BARROWS *et al*, 2014). As camadas depositadas por esta técnica exibiram uma boa cobertura e grãos na escala de micrômetro. Além disso, foi observada uma cristalização e formação do filme muito mais rápida que aquela por spin-coating (LIANG *et al*, 2015). Portanto, além de ser escalável, a técnica de spray pode agilizar o processo de fabricação dos filmes que é de grande interesse para uma futura comercialização do mesmo.

Um problema que deve ser solucionado antes da aplicação comercial dos dispositivos de perovskita é a sua degradação. Esta é considerada uma das questões mais críticas, pois os filmes de perovskita se decompõem rapidamente quando expostos à umidade, oxigênio e altas temperaturas (BRYANT *et al*, 2016; HAN *et al*, 2015; YANG *et al*, 2015; LEE *et al*, 2016). Apesar de ser um problema amplamente conhecido, a corrida por eficiências mais altas colocou essa questão da degradação em segundo plano e agora, com altas eficiências sendo atingidas, torna-se um foco de estudo para dar o próximo passo no desenvolvimento desses dispositivos.

Portanto, nesse estudo, buscou-se uma melhor compreensão do processo de deposição e formação de filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por meio da técnica de spray. Além disso, um estudo dos processos de degradação foi realizado, bem como foi estudado o efeito de dopantes nos filmes finos de perovskita.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho foi otimizar a deposição por spray para obter filmes de perovskita que, posteriormente, pudessem ser utilizados como camada absorvedora em células solares.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Encontrar os parâmetros ótimos de deposição como pressão, concentração da solução, distância entre pistola e substrato e, principalmente, temperatura de deposição.
- Avaliar a utilização de diferentes proporções de cloro na solução e o seu efeito na morfologia e microestrutura do filme de perovskita.
- Avaliar a evolução morfológica, química e microestrutural que ocorre no filme ao longo de sua degradação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EVOLUÇÃO DOS DISPOSITIVOS À BASE DE PEROVSKITA

O uso de perovskitas em células solares iniciou-se em meados dos anos 2000 com o primeiro artigo, publicado em 2009, que demonstrava sua aplicação em células solares sensibilizadas por corante (KOJIMA *et al.*, 2009). Esses dispositivos requerem o uso de um corante para sensibilizar a camada semicondutora, normalmente o óxido de titânio, TiO_2 , para que ele absorva na região visível do espectro solar. As primeiras células foram fabricadas com dois corantes de perovskita, o brometo de chumbo e metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) e o iodeto de chumbo e metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), alcançando eficiências de 3,13% e 3,18%, respectivamente (KOJIMA *et al.*, 2009).

A configuração de uma célula solar sensibilizada por corante pode ser observada na FIG. 2.1. O dispositivo é composto por um filme semicondutor poroso, de TiO_2 , depositado sobre vidro coberto com uma camada transparente condutora (TCO). Um corante de perovskita é adsorvido pelo TiO_2 , com a função de absorver os fótons do espectro visível e gerar pares elétron-buraco. O conjunto é banhado por um eletrólito que tem a função de reduzir o corante. Por fim, uma camada de platina depositada sobre outro vidro condutor sela o dispositivo, fechando o circuito (KOJIMA *et al.*, 2009).

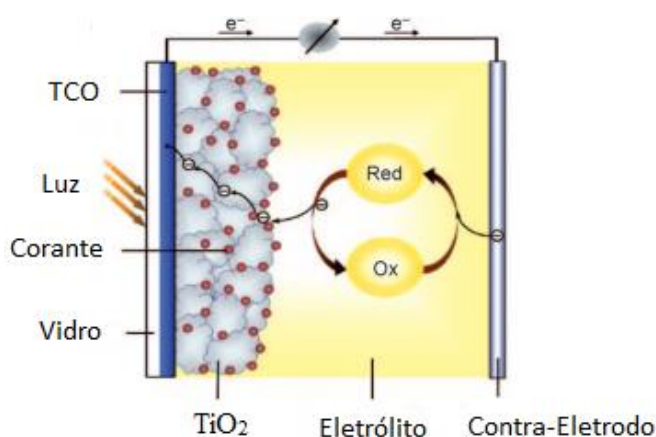


FIG. 2.1 Representação esquemática da estrutura de uma célula solar sensibilizada por corante (adaptado de MISHRA, FISCHER & BAURELE, 2009).

Com melhorias no processamento do óxido de titânio e da perovskita, as eficiências subiram para 6,5% (Im *et al.*, 2011), mas a presença de um eletrólito líquido causava uma rápida degradação da perovskita, que se dissolvia em poucos minutos. Para resolver esse problema, a célula passou por uma modificação na qual foi implementado um material no estado sólido para substituir o eletrólito líquido (FIG 2.2 (a)). Assim, o spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-espirobifuleno) passou a ser utilizado, aumentando a eficiência da célula para 9,7 %. Além disso, a redução da espessura da camada absorvedora de perovskita, ETA (absorvedor fino), (FIG 2.2 (b)) também foi possível graças ao seu alto coeficiente de absorção (KIM *et al.*, 2012).

Uma grande evolução no desenvolvimento das células solares de perovskita foi a substituição do TiO₂ por alumina, Al₂O₃ (FIG. 2.2 (c)). O resultado foi surpreendente, pois, apesar da alumina ser um isolante, foram atingidas eficiências equivalentes às obtidas com o uso de TiO₂ (LEE *et al.*, 2012) mostrando que a perovskita exibe um alto coeficiente de difusão dos portadores. De fato, XIAO *et al.* (2015) descrevem que a perovskita possui uma alta densidade de estados na banda de condução, podendo tanto armazenar quanto transportar os portadores. Este resultado não foi interessante só por esse aspecto, mas porque representou um marco na evolução do dispositivo que já não apresentava nenhum resquício da célula solar sensibilizada por corante (SNAITH, 2013).

Desde então, as técnicas de deposição vêm sendo aprimoradas, bem como o desenvolvimento de novos dispositivos, na busca de alternativas para as diferentes camadas da célula de modo a melhorar a qualidade do dispositivo de um modo geral e aumentar sua eficiência. Dessa forma, diversos artigos com diferentes tipos de materiais vêm sendo publicados anualmente, com o recorde atual de eficiência de 20,9 % (GREEN *et al.*, 2018).

A FIG. 2.2 (d) mostra uma das arquiteturas de célula solar à base de perovskita mais fabricadas atualmente. Formada a partir de uma junção p-i-n, a fabricação de células compactas só é possível graças ao aprimoramento das técnicas de deposição, ao passo que a utilização de uma camada porosa é bastante utilizada, pois a camada porosa ajuda na ancoragem de filmes de perovskita, permitindo que técnicas não tão sofisticadas possam ser utilizadas. Na FIG 2.2, a sigla HTM refere-se ao transportador de buracos (hole-transporting material), chamado também de camada transportadora de buracos (HTL).

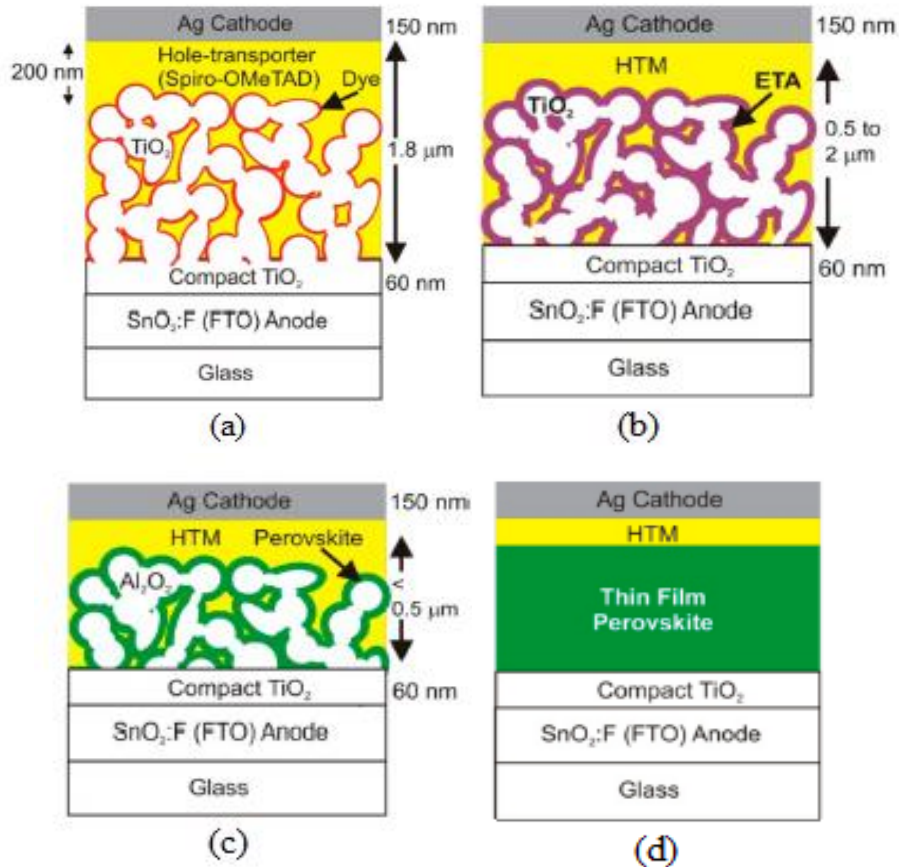


FIG. 2.2 Evolução histórica dos dispositivos fotovoltaicos à base de perovskita: (a) eletrólito sólido; (b) redução da espessura da perovskita; (c) utilização de Al₂O₃ para ancorar os filmes de perovskita; (d) dispositivo de perovskita compacto, junção p-i-n (SNAITH, 2013).

2.2 MECANISMO DE FUNCIONAMENTO

Na seção anterior foi mostrada a evolução do dispositivo ao longo dos anos. Atualmente, existem diversos modelos e exemplos de células à base de perovskita. O princípio de funcionamento delas é similar e, portanto, para entender esse mecanismo será utilizada, como exemplo, a configuração da FIG. 2.2 ((d)).

A FIG. 2.3 mostra um diagrama sobre o mecanismo de funcionamento das células solares de perovskita. Ao alcançar o dispositivo, o fóton promove a excitação de um par elétron-buraco na camada absorvedora, perovskita. A seguir, ocorre a separação das cargas, com o elétron sendo injetado no menor orbital molecular não ocupado (LUMO) da camada transportadora de elétrons (ETL), TiO₂, ao mesmo tempo em que o buraco é injetado no maior orbital molecular ocupado (HOMO) da camada transportadora de buracos (HTL), o spiro-OMeTAD. Esse conjunto de camadas forma

uma junção do tipo p-i-n na qual as camadas perovskita/ETL e perovskita/HTL formam heterojunções com regiões de depleção, facilitando a extração de carga (XIAO *et al.*, 2015).

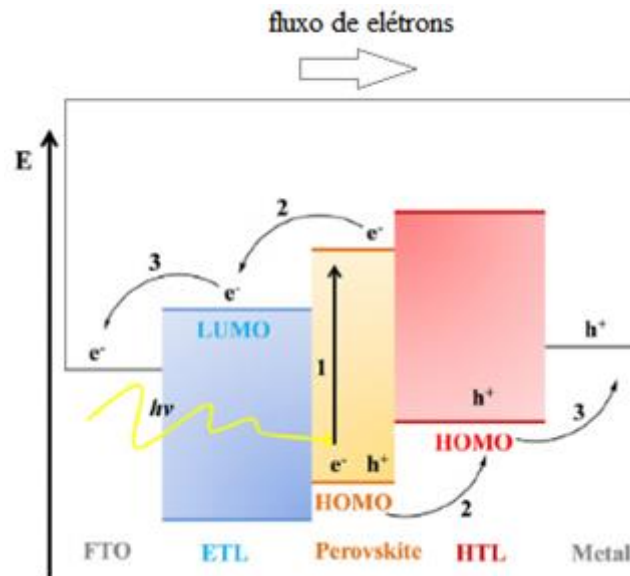


FIG. 2.3 Representação esquemática do mecanismo de funcionamento de células solares de perovskita (adaptado de MARINOVA, VALERO & DELGADO, 2016).

O elétron gerado na perovskita é injetado na banda de condução do ETL por migração e difusão. O elétron atravessa a ETL até chegar ao eletrodo (FTO) para então seguir pelo circuito externo até chegar no contato traseiro, o contra-eletrodo (Metal). Enquanto o elétron é injetado na ETL, o buraco é injetado na banda de valência da HTL e se recombina com um elétron dessa camada. Para completar o circuito, o elétron proveniente do circuito externo se combina com um buraco da camada HTL, restaurando a camada.

Diversas reações podem ocorrer desde a criação dos portadores até sua extração para o circuito externo. Reações como recombinação, que é o encontro de um par elétron-buraco, são muito comuns e extremamente dependentes da qualidade do filme de perovskita, da presença de defeitos, da homogeneidade e do tamanho de grão (XIAO *et al.*, 2015; MARCHIORO *et al.*, 2014). Essa recombinação causa perda de portadores que não conseguem chegar ao circuito externo, reduzindo assim a eficiência do dispositivo. Portanto, uma deposição otimizada tem um papel fundamental no desempenho da célula solar.

2.3 PEROVSKITA

2.3.1 ESTRUTURA

Perovskita é o nome dado a materiais com a estrutura do titanato de cálcio (CaTiO_3) descoberto pelo mineralogista russo Lev Perovski. A estrutura da perovskita é mostrada na FIG. 2.4.

A estrutura ABX_3 é formada por um cátion metálico B divalente e um haleto monovalente formando um octaedro BX_6 no qual o cátion B está localizado no vértice da estrutura, centro do octaedro. Ao conectar 8 octaedros, gerando uma estrutura cúbica simples, é criado um espaço octaédrico no meio da estrutura que é ocupado pelo cátion monovalente orgânico para estabilizá-la (XIAO *et al.*, 2015). É indispensável salientar que existem vários tipos de perovskitas utilizadas como camada absorvedora em células solares. Portanto, nesse trabalho, sempre que for citada a palavra perovskita, ela se refere ao material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, o iodeto de chumbo e metilamônio. Essa perovskita é a mais utilizada em células solares e possui o chumbo Pb^{2+} como cátion B enquanto X é o Iodo, I e, por fim, o cátion A é o metilamônio, CH_3NH_3^+ . Assim, é formado um haleto híbrido orgânico-inorgânico.

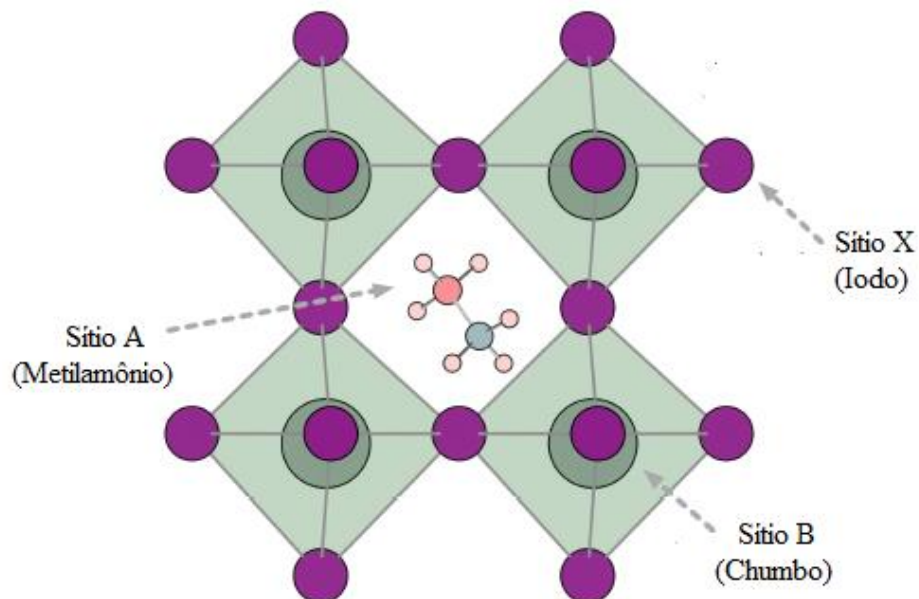


FIG. 2.4 Representação esquemática da estrutura cristalina da perovskita, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (adaptado de WALSH, 2015).

Na estrutura aniônica do iodeto de chumbo, BX_6^- , existe uma ligação iônica e ligação covalente, sendo esta última realizada por meio de uma hibridização formando um octaedro estável (WALSH *et al.*, 2015; XIAO *et al.*, 2015). Enquanto isso, o sítio A, ocupado pelo cátion de metilamônio, realiza uma ligação de natureza eletrostática com o sítio octaédrico, de carga negativa, contribuindo para a estabilidade da estrutura.

O $CH_3NH_3PbI_3$ exibe polimorfismo, possuindo três estruturas cristalinas distintas. Para temperaturas acima de 57 °C, a perovskita é encontrada na fase cúbica (Pm3m) considerada até como “pseudocúbica”, devido às rotações que os íons da estrutura realizam a essa temperatura, principalmente, o cátion orgânico (WHITFIELD *et al.*, 2017). Abaixo dessa temperatura, entre 57°C e -112 °C, a perovskita encontra-se na fase tetragonal (I4-mcm) com o cátion orgânico apresentando uma rotação mais restritiva (WHITFIELD *et al.*, 2017). Abaixo de -112 °C, a estrutura mais estável é a ortorrômbica (Pmma), com o cátion bem ordenado. As estruturas estão representadas na FIG. 2.5.

Cada estrutura da perovskita possui padrões de difração de raios X que diferem entre si, os quais são importantíssimos para indicar a fase da amostra (OKU, 2015). Dessa forma, a

TAB. 2.1 mostra os ângulos de difração (2θ) mais intensos da perovskita tetragonal e os seus respectivos planos cristalinos e distâncias interplanares (d).

É interessante notar que a perovskita pode sofrer uma mudança de fase em sua temperatura de trabalho, de tetragonal para cúbica. Apesar da mudança de sua estrutura, tem sido observado que os parâmetros fotovoltaicos, como a corrente de curto circuito, não se alteram com essa mudança, evitando, assim, uma queda de rendimento do dispositivo (ZHANG *et al.*, 2015).

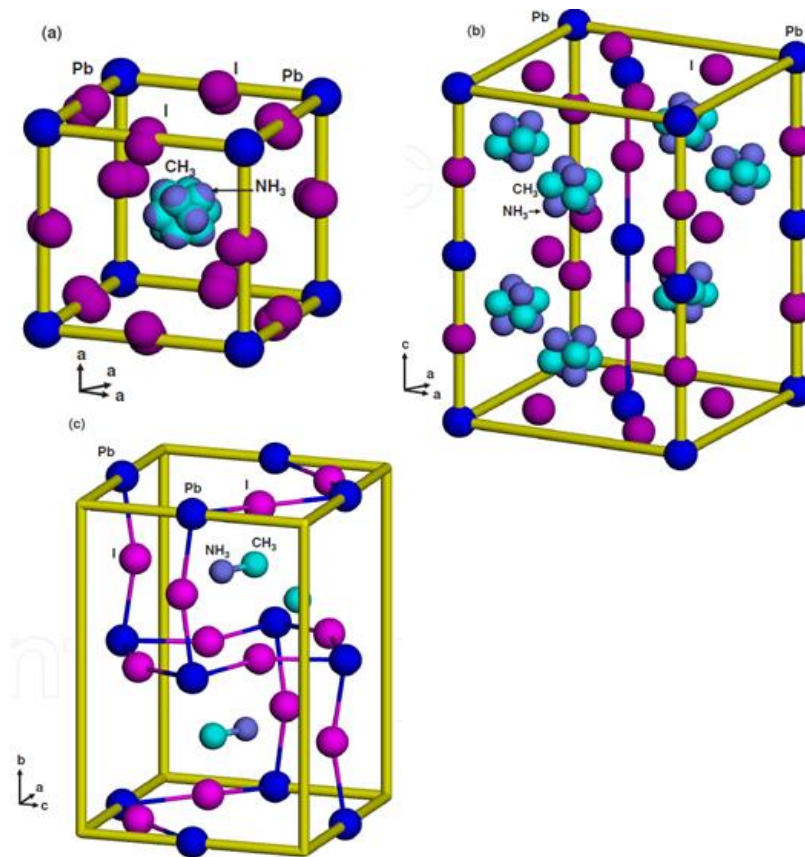


FIG. 2.5 Representação esquemática das estruturas da perovskita: (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) ortorrômbica (OKU, 2015).

TAB. 2.1 Parâmetros de difração de raios X da perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) tetragonal. Parâmetros de rede: $a = 8,800 \text{ \AA}$, $c = 12,685 \text{ \AA}$, $T = -53,15 \text{ }^\circ\text{C}$ (Adaptado de OKU, 2015).

Índice de Miller	$2\theta \text{ (}^\circ\text{)}^*$	Distância interplanar (\AA)
1 1 0	14,2216	6,2225
1 1 2	19,9730	4,4418
2 0 0	20,1647	4,4000
2 1 1	23,6509	3,7587
2 0 2	24,6041	3,6152
2 2 0	28,6684	3,1113
2 1 3	31,0176	2,7828
1 1 4	31,6405	2,8255
2 2 2	32,0148	2,7933
3 1 0	32,1387	2,7828
2 2 4	40,5874	2,2209
3 3 0	43,5998	2,0742

*Para radiação $K\alpha\text{-Cu}$.

2.3.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA E PROPRIEDADES

A perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ possui uma banda proibida de 1,55 eV, valor considerado ideal para camadas absorvedoras de células solares. Esse valor se deve à interação dos orbitais $6s^2$, $6p^0$ e $5p^6$ dos compostos de chumbo e iodo, respectivamente. A formação da banda de valência se deve à sobreposição dos orbitais p do iodo com os orbitais s do chumbo, enquanto a banda de condução se deve aos orbitais p não ocupados do chumbo (LIGA, 2017, WALSH, 2015). Isso significa que, a princípio, a presença do cátion não influencia a largura da banda proibida (XIAO *et al.*, 2015). No entanto, algumas interações indiretas existem entre o cátion e o haleto inorgânico devido às forças eletrostáticas existentes. Alterando o composto orgânico é observada uma alteração do ângulo X-B-X. Para um ângulo maior, observa-se um aumento da largura da banda proibida, enquanto que um ângulo menor causa um decréscimo da largura (LIGA, 2017).

Outra vantagem importante da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ é o grande comprimento de difusão dos portadores de carga, da ordem de 100 nm, o qual se deve aos baixos valores de massa efetiva de elétrons e buracos devido à forte hibridização da estrutura octaédrica BX_6^- (WALSH, 2015). Além disso, o comprimento de difusão dos portadores pode ser modificado pela dopagem da perovskita com cloro.

2.4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

Os filmes de perovskita podem ser depositados por diversas técnicas a partir de precursores no estado líquido ou sólido. Independentemente da técnica, a formação da perovskita envolve uma reação com dois ou mais precursores. Para formar a perovskita, utiliza-se, normalmente, o iodeto de metilamônio (MAI) e iodeto de chumbo (PbI_2), que reagem conforme a EQ. 2.1.



2.4.1 ESTADO SÓLIDO

A deposição a partir de precursores no estado sólido é feita utilizando técnicas de deposição a vapor a partir de uma fonte ou de duas fontes. Em ambos os casos, a deposição é feita em um ambiente extremamente controlado no qual os precursores são evaporados e depositados sobre o substrato para formar o filme de perovskita. Essa técnica consegue produzir filmes com um alto grau de cristalinidade, uniformidade, boa cobertura e reprodutibilidade (ONO *et al.*, 2016; FAN *et al.*, 2016). Ela também possui a vantagem de não exigir um tratamento térmico após a deposição, visto que não utiliza um solvente a ser evaporado (ONO *et al.*, 2016). Dessa forma, a técnica é muito atraente para a obtenção de filmes com excelente microestrutura e qualidade, como mostrado na FIG. 2.6. A figura mostra grãos compactos e bem definidos, ideais para uma camada absorvedora. Dispositivos com perovskitas fabricadas a partir desta técnica atingiram eficiências de 15% (LIU, JOHNSTON & SNAITH, 2013).

Embora a técnica de deposição a vapor seja muito interessante para a obtenção de filmes de qualidade, ela aumenta muito o custo de produção, além de aumentar o tempo de fabricação devido à necessidade de utilizar um sistema em vácuo (LIANG *et al.*, 2015).

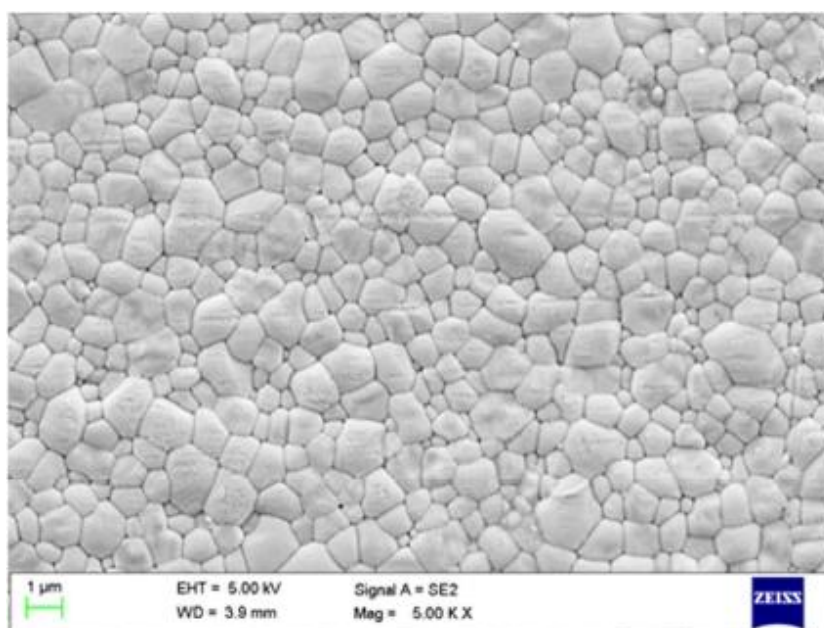


FIG. 2.6 Filme da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricado por deposição a vapor (FAN *et al.*, 2016).

2.4.2 ESTADO LÍQUIDO

As vantagens das células de perovskita vão muito além de suas excelentes propriedades como camada absorvedora. Uma das suas características mais importantes é a capacidade de fabricação a partir de uma solução no estado líquido. Esta vantagem fornece simplicidade e baixo custo de produção, permitindo a pesquisa de forma mais democrática. A solução é produzida a partir dos precursores da perovskita e de um solvente polar como a dimetilformamida (DMF) ou o dimetilsulfóxido (DMSO).

Dentro das possibilidades de utilização de uma solução líquida, a técnica de *spin coating* em um passo é a mais empregada pela sua simplicidade e facilidade (XIAO *et al.*, 2015). A fabricação de filmes por esta técnica ocorre por meio da evaporação do solvente durante a rotação do substrato. Posteriormente, um tratamento térmico é necessário para a conversão completa da solução depositada em um filme cristalino de perovskita. O tratamento térmico é parte importantíssima do processo para a formação completa do filme de perovskita e leva cerca de 10 min para filmes produzidos a partir do PbI_2 e MAI (IM, KIM & PARK, 2014).

Apesar da simplicidade, a fabricação de filmes de perovskita por *spin coating* em um passo normalmente leva à formação de filmes com morfologia inapropriada para uma camada absorvedora solar. A FIG. 2.7 mostra a superfície típica de filmes depositados por *spin coating*, representada pela cobertura ruim e morfologia na forma de ilhas ou dendrítica (LIANG *et al.*, 2015). Esta morfologia levaria à perda de eficiência devido ao contato direto entre as camadas acima e abaixo da perovskita, formando uma resistência em paralelo conhecida como *shunt resistance*.

Com o objetivo de melhorar a morfologia, vários autores sugerem o uso de diferentes técnicas de deposição, tais como: *spin coating* em dois passos, engenharia de antisolvente e *spin coating* assistido por tratamento a vapor (VASP – *vapor-assisted solution process*).

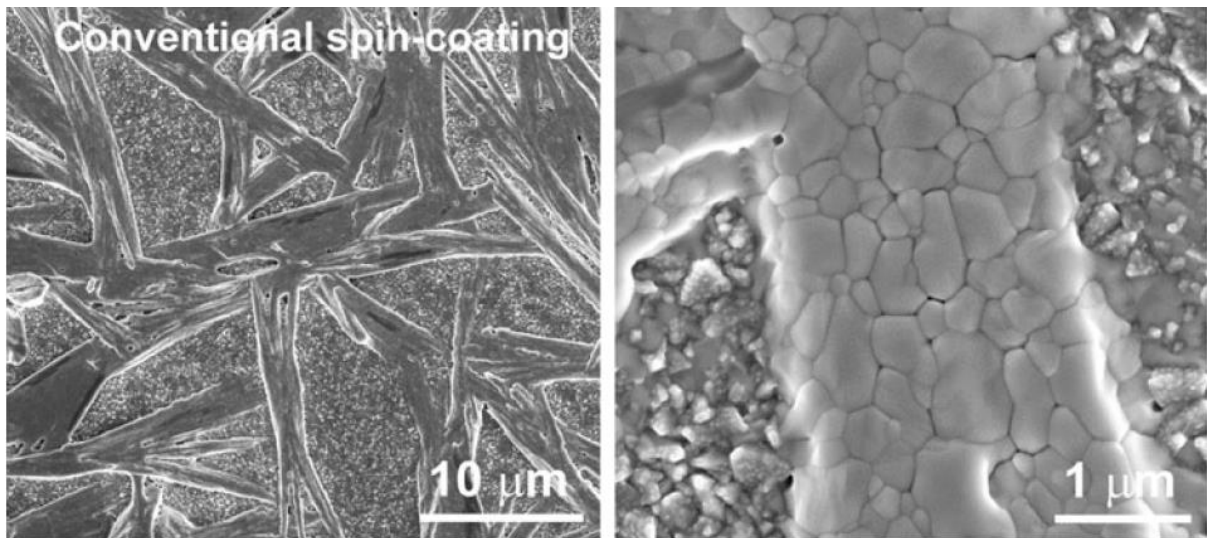


FIG. 2.7 Filme da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricado por *spin coating* em um passo (XIAO *et al.*, 2014).

A técnica de *spin coating* de dois passos consiste na deposição dos precursores separadamente para que se tenha um melhor controle na precipitação da perovskita durante a deposição e tratamento (IM, KIM & PARK, 2014). De forma similar, a técnica de VASP necessita de dois passos. Primeiro, o composto inorgânico é depositado por *spin coating* seguido de um tratamento com vapor de MAI para formação de perovskita. A técnica de antissolvente utiliza um processo de *spin coating* em um passo para depositar a perovskita. Assim que o substrato começa a girar, um segundo solvente, como clorobenzeno ou tolueno, é depositado sobre o material para induzir uma rápida precipitação dos precursores (JEON *et al.*, 2014; XIAO *et al.*, 2014). Esta técnica produz células com alta eficiência ao mesmo tempo em que reduz o tempo de fabricação da perovskita (XIAO *et al.*, 2014).

Todas as técnicas citadas conseguiram melhorar a morfologia do filme, que passou a ser formado por grãos equiaxiais (IM, KIM & PARK, 2014; XIAO *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2014). Esta melhora foi fundamental para o aumento na eficiência das células. Para fins de comparação, as FIG. 2.8 e FIG. 2.9 mostram os filmes depositados por engenharia de anti-solvente e *spin coating* em dois passos, respectivamente.

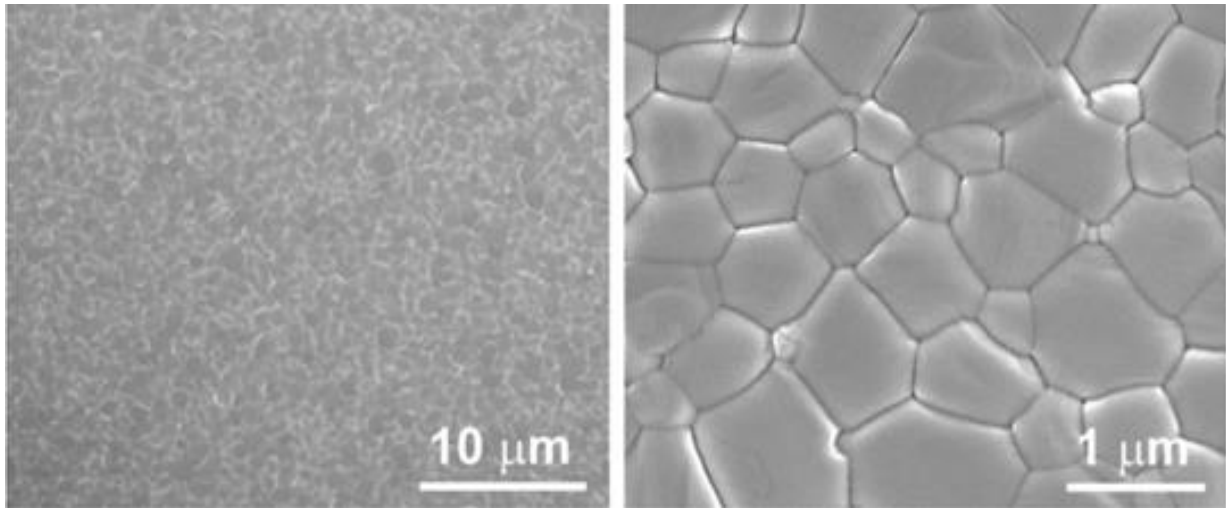


FIG. 2.8 Filme da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricado por engenharia de antisolvente (adaptado de XIAO, *et al.* 2014).

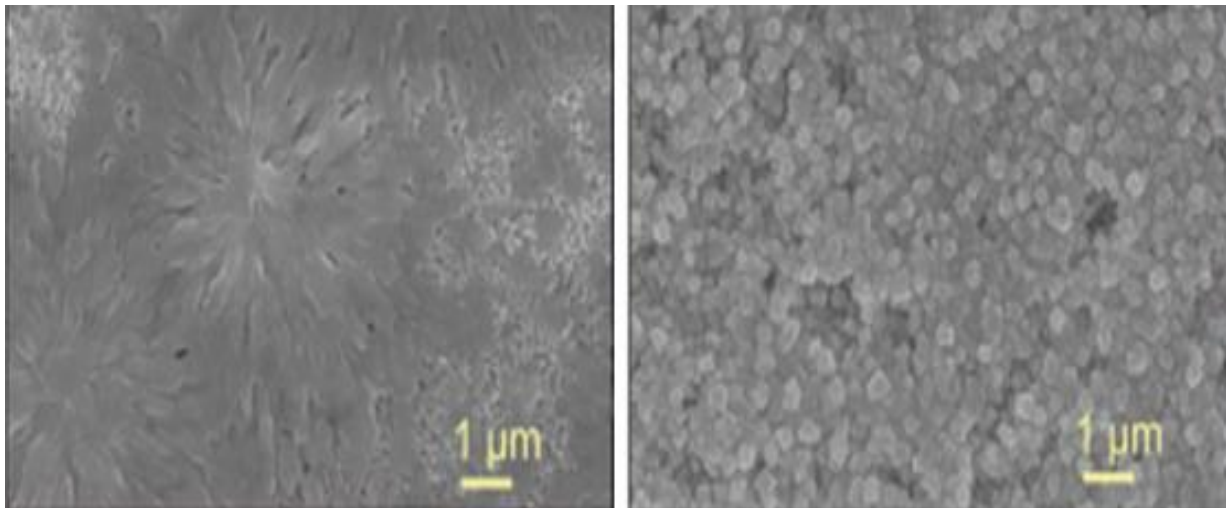


FIG. 2.9 Filme da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricado por *spin coating* de dois passos (adaptado de IM, KIM & PARK, 2014).

Apesar de essas técnicas terem contribuído para melhorar a morfologia da perovskita e, conseqüentemente, aumentar a eficiência das células, quando comparadas à técnica de spin-coating convencional, elas envolvem aparatos que ou não são escaláveis ou são complexos. Assim, surge uma outra possibilidade para a fabricação da perovskita a partir de uma solução líquida, a técnica de deposição por spray (LIANG *et al.*, 2015; BARROWS *et al.*, 2014; RAMESH *et al.*, 2015; BISHOP *et al.*, 2017; BI *et al.*, 2017).

2.5 DEPOSIÇÃO POR SPRAY

A deposição por spray possui um grande potencial pela sua aplicabilidade em larga escala. Acoplado a uma pistola de spray a um braço mecânico é possível realizar deposições *roll-to-roll* não apenas dos filmes de perovskita, mas de toda a estrutura da célula solar. A deposição de um dispositivo inteiramente por spray já foi feita por MOHAMED *et al.* (2016), que obteve uma eficiência de 9,9%.

Segundo BISHOP *et al.* (2018), a maioria dos processos de deposição por spray ocorre em quatro partes: geração de gotículas (I), transporte das gotículas até o substrato (II), coalescência das gotículas em um filme molhável (III) e secagem do filme fino (IV).

A primeira etapa está relacionada à quebra da solução em pequenas gotículas ao passar pelo orifício da pistola. Essa quebra de partículas vai depender muito do tamanho do bico e do tipo de pistola utilizado. Uma limitação da técnica de spray é que a utilização de uma pistola convencional pode acarretar uma variação grande do tamanho das gotículas, limitando a uniformidade dos filmes produzidos (BOSE *et al.*, 2013; MAJUMDER *et al.*, 2010). Para resolver este problema, o uso de spray ultrassônico tem sido mais comum por conseguir lançar gotículas da escala micrométrica e, dessa forma, obter um melhor controle de espessura e uniformidade (BISHOP *et al.*, 2018).

Nas etapas intermediárias (II e III), as gotículas da solução de perovskita saem da pistola, levadas por um gás de arraste, e caem sobre o substrato, molhando-o. Em um modelo ideal, as gotículas molham bem o substrato, formando um filme uniforme. No entanto, esse processo depende de muitos fatores como a tensão de superfície, o tipo de substrato, a velocidade e a densidade da gotícula (ESLAMIAN, 2014).

Os fatores previamente citados afetam o ângulo de contato, principalmente a tensão superficial da gotícula. O ângulo de contato, por sua vez, afeta a molhabilidade da gotícula e possui um papel fundamental na morfologia final do filme. Ângulos de contato maiores levam a um filme com morfologia de ilhas ao passo que menores ângulos de contato ajudam a união das gotículas para formar um filme contínuo (GIROTTI *et al.*, 2011).

O aquecimento do substrato é um bom método para diminuir o ângulo de contato através, pois reduz a tensão superficial (ESLAMIAN, 2013). Sendo assim, a

temperatura de substrato se torna uma das principais variáveis na deposição de perovskita por spray e deve ser muito bem controlada, pois uma temperatura elevada pode acarretar a evaporação das gotículas antes que elas atinjam o substrato, o que leva à formação de um filme não uniforme (BARROWS *et al.*, 2014).

A última etapa (IV) é a evaporação do solvente para que se forme um filme cristalino, uniforme e contínuo. O tempo de evaporação do solvente é importante para obter um filme com boa uniformidade. Uma temperatura de substrato baixa pode levar a tempos longos de secagem da amostra, podendo causar um encolhimento e não molhabilidade do filme (BISHOP *et al.*, 2018). Como os solventes comumente utilizados na solução de perovskita, DMF e DMSO, possuem pontos de ebulição de 153 °C e 189 °C, respectivamente, devem-se utilizar temperaturas não muito baixas para evitar esse tempo em excesso para a evaporação do solvente.

2.6 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NOS FILMES DE PEROVSKITA DEPOSITADOS POR SPRAY

2.6.1 BARROWS *et al.* (2014)

BARROWS *et al.* (2014) estudaram o efeito da temperatura do substrato na morfologia dos filmes de perovskita depositados por spray. As temperaturas utilizadas variaram entre 28 °C e 87 °C. Os autores mostraram que baixas temperaturas levaram à formação de um filme com cobertura ruim (cerca de 65%). Com o aumento da temperatura para 75 °C, o percentual de cobertura aumentou para 85%. Apesar de uma boa cobertura, os filmes ainda possuíam uma morfologia inadequada, na forma de agulhas, como mostrado na FIG. 2.10.

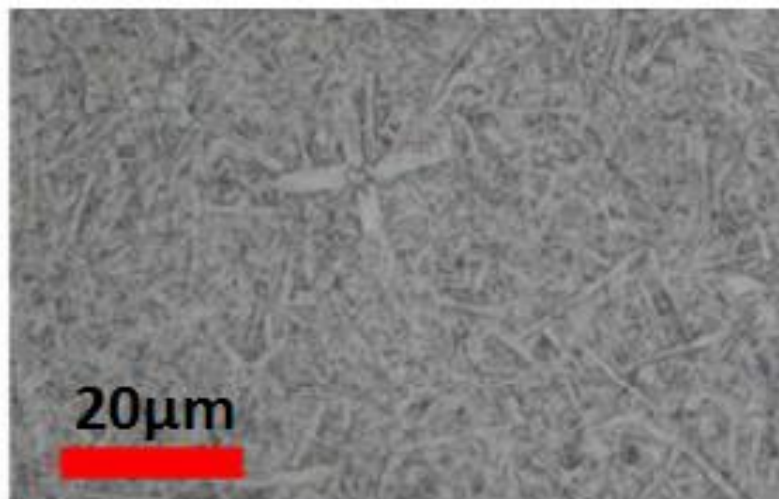


FIG. 2.10 Filme da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricado por spray. Temperatura de deposição de 75°C e tratados a 90°C por 90 min (BARROWS *et al.*, 2014).

Por fim, os autores fizeram uma análise do efeito do solvente na cobertura do filme. Para as mesmas temperaturas de deposição, os filmes produzidos com o solvente DMSO tiveram uma pior cobertura que os filmes produzidos com o DMF. Esse resultado sugere que a lenta formação do filme com o DMSO, devido à sua maior temperatura de evaporação, apresenta um efeito negativo na formação de um filme contínuo de perovskita (BARROWS *et al.*, 2014). Este resultado mostra que a temperatura de evaporação do solvente possui, de fato, um papel crucial na fabricação de filmes de perovskita.

2.6.2 LIANG *et al.* (2015)

Os autores depositaram filmes de perovskita por spray em uma temperatura elevada, 110°C , e destacaram que, para a obtenção de um filme de boa qualidade, a distância entre a pistola e o substrato desempenha um papel importante devido à área de alcance das gotículas. Com isso, eles utilizaram uma distância de 10 cm e variaram a concentração dos precursores na solução para analisar seu efeito nas propriedades dos filmes. Interessantemente, os autores observaram uma conversão imediata do filme de perovskita, caracterizado pela cor preta.

Usando concentrações entre 5,6% m. e 15% m., eles concluíram que baixas concentrações levam a coberturas insuficientes devido à possível falta de precursores

suficientes para o crescimento da perovskita. Além disso, a utilização de soluções com baixas concentrações leva a uma maior perda de calor no substrato quando as gotículas caem sobre ele. Assim, há uma redução na temperatura do substrato que prejudica a evaporação das gotículas subsequentes, resultando em uma perturbação dos filmes líquidos (LIANG *et al.*, 2015). Para uma concentração para 15% m., o filme apresentou melhor cobertura e baixa rugosidade. Entretanto, os autores destacaram que ao aumentar a concentração de precursores, a viscosidade da solução aumenta diminuindo, assim, a molhabilidade. Portanto, uma concentração adequada é fundamental para coberturas uniformes e grãos maiores na fabricação de filmes por spray (LIANG *et al.*, 2015).

Os autores também descreveram o processo de nucleação e crescimento do filme depositado por spray. Ao ocorrer a deposição, gotículas de solução são depositadas sobre o substrato. Ao atingi-lo, devido à alta temperatura, o solvente evapora levando a uma rápida supersaturação da solução, o que dispara os processos de nucleação e crescimento da perovskita. Com a continuação da deposição, outras gotículas são depositadas sobre os núcleos já formados. Isso permite a difusão nas camadas já depositadas, levando a um crescimento contínuo. Por fim, os cristais de perovskita crescem até formarem um filme termodinamicamente estável com tamanho de grão grande e boa cobertura. A FIG. 2.11 mostra este processo de deposição e formação do filme de perovskita.

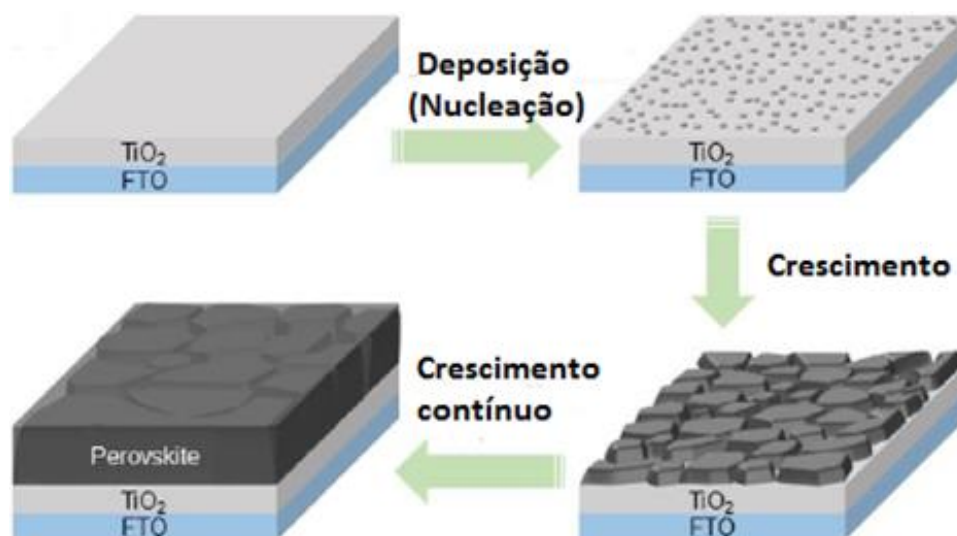


FIG. 2.11 Processo de formação do filme de perovskita depositado por spray (LIANG *et al.*, 2015).

A morfologia final do filme depende do processo de nucleação. Este, por outro lado, pode ser explicado, termodinamicamente, pelas energias livres interfaciais envolvidas no processo. Como a deposição de gotículas de perovskita sobre um substrato é tratada como uma nucleação heterogênea, a barreira para nucleação segue as EQs. 2.2 e 2.3 (LIANG *et al.*, 2015). Nestas equações, $\Delta G_{\text{homogêneo}}$ é a barreira para nucleação homogênea, $f(\theta)$ é um fator de forma e θ é o ângulo de contato.

$$\Delta G_{\text{heterogêneo}} = \Delta G_{\text{homogêneo}} \times f(\theta) \quad \text{EQ. 2.2}$$

$$f(\theta) = \frac{2 - 3 \cos(\theta) + \cos^3(\theta)}{4} \quad \text{EQ. 2.3}$$

O ângulo de contato θ depende das energias livres interfaciais atuantes no sistema, como representado na FIG. 2.12 e na EQ. 2.4, na qual σ_{LN} é a energia livre interfacial entre o núcleo e o líquido, σ_{LS} é a energia livre interfacial entre o substrato e o líquido e σ_{NS} é a energia livre de interface entre o substrato e o núcleo.

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{LS} - \sigma_{NS}}{\sigma_{LN}} \quad \text{EQ. 2.4}$$

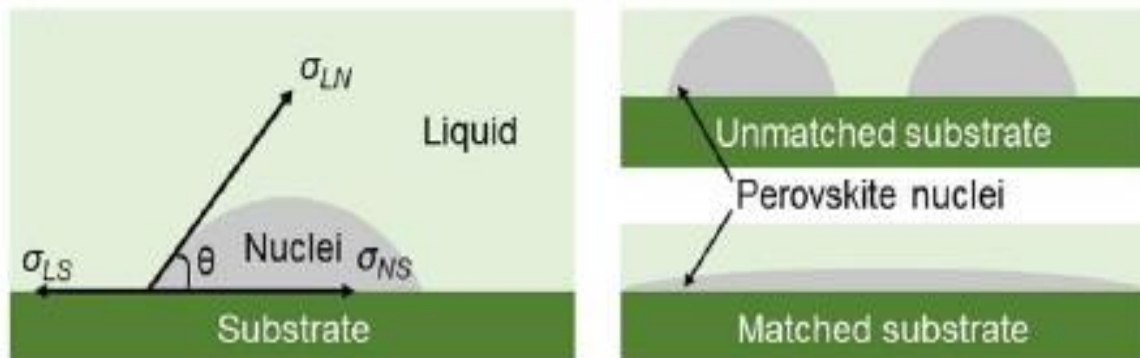


FIG. 2.12 Diagrama esquemático da nucleação heterogênea durante a deposição das gotículas sobre a superfície de um substrato e as possibilidades de molhabilidade (LIANG *et al.*, 2015).

É interessante notar que um valor menor de σ_{NS} levará a um decréscimo do ângulo de contato que, por sua vez, reduzirá a barreira de ativação para nucleação, levando a nucleação e crescimento mais rápido da perovskita. Caso a perovskita e o substrato tenham uma correspondência perfeita entre suas redes cristalinas, o valor de σ_{NS} tenderá a zero e $\sigma_{LS} = \sigma_{LN}$. Assim, tanto o ângulo de contato quanto o $\Delta G_{\text{heterogêneo}}$ tenderão a zero facilitando a nucleação e crescimento dos filmes.

Os autores destacaram, também, que durante o segundo estágio da deposição, os precursores são continuamente depositados sobre os núcleos iniciais, o que leva a um crescimento epitaxial da perovskita que proporciona uma cobertura melhor. Além da compatibilidade das redes cristalinas, a molhabilidade da solução no substrato (ângulo de contato) pode ser afetada por outros fatores que podem causar uma mudança na uniformidade do filme. Além dos fatores previamente citados nas seções 2.5 e 2.6.1, como temperatura do substrato e concentração da solução, a polaridade do solvente também desempenha um papel importante na obtenção de filmes de qualidade (LIANG *et al.*, 2015).

2.6.3 BI *et al.* (2017)

Os autores analisaram o efeito da temperatura de deposição na morfologia do filme. Foi observado que uma temperatura de 80°C levou à formação de um filme com morfologia dendrítica, enquanto uma temperatura de substrato de 110°C levou à formação de grãos equiaxiais e densos. A explicação para essa diferença está na taxa de evaporação do solvente. Em baixas temperaturas, o solvente demora a evaporar e a formação da perovskita leva um tempo maior. Essa taxa lenta é muito similar à que ocorre na técnica de spin-coating em um passo e, portanto, as morfologias são muito semelhantes (BI *et al.*, 2017). Por outro lado, altas temperaturas de deposição levam a uma rápida evaporação do solvente e facilitam a nucleação e o crescimento dos cristais. Portanto, a taxa de evaporação do solvente possui um papel crucial na morfologia dos filmes, como mostra a FIG. 2.13.

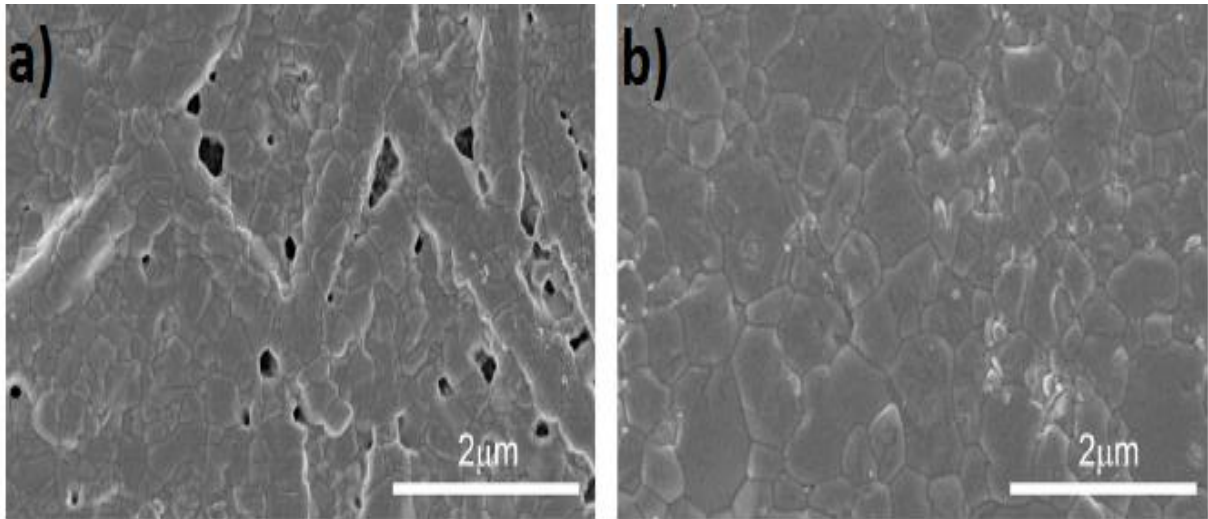


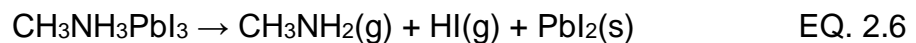
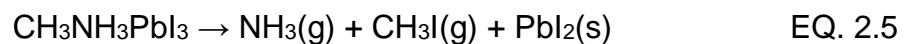
FIG. 2.13 Filmes da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricados por spray sem tratamento térmico: (a) temperatura de deposição de 80 °C e (b) temperatura de deposição de 110 °C (BI *et al.*, 2017).

Além disso, BI *et al.* (2017) observaram uma transformação instantânea da solução em perovskita, caracterizada pela cor escura, ao alcançar o substrato. Isso apoia a ideia de que deposições por spray, além de escaláveis, podem agilizar o processo de fabricação dos filmes. Essa rapidez não está ligada somente à temperatura do substrato. Os autores destacaram que outros parâmetros podem aumentar a taxa de evaporação do solvente, como maior concentração e menor fluxo de gotículas lançadas sobre o substrato.

2.7 TRATAMENTO TÉRMICO

Todas as técnicas as que utilizam uma solução líquida requerem um tratamento térmico pós deposição, que pode ter uma duração maior ou menor, dependendo do método utilizado. EPERON *et al.* (2013) afirmam que durante o tratamento térmico, a cristalização do filme ocorre com a formação de novos grãos imediatamente após o início do tratamento. Com o tempo, novos grãos são formados e crescem até ser atingida a cristalização completa. Este processo é favorecido pelo transporte de massa e minimização da energia superficial e ocorre até que a evaporação do solvente e o transporte de massa não sejam mais energeticamente favoráveis (EPERON *et al.*, 2013).

Vale ressaltar que o tratamento térmico desempenha também um papel importante na decomposição da perovskita. Essa decomposição ocorre quando o filme fica exposto a altas temperaturas, o que leva à perda do metilamônio (CH_3NH_3). Isto acarreta a perda da estrutura bem como das propriedades da perovskita. SUPASAI *et al.* (2013) observaram que temperaturas de tratamento acima de $120\text{ }^\circ\text{C}$ levam ao início da decomposição irreversível da perovskita e a consequente formação de PbI_2 por meio de dois mecanismos simultâneos representados pelas EQs. 2.5 e 2.6 (LATINI, GIGLI & CICCIOI, 2017; JUAREZ-PEREZ *et al.*, 2016).



Essas mudanças na estrutura do filme podem ser notadas, também, pela mudança da coloração. Assim que é iniciado o tratamento térmico, a reação da formação da perovskita (EQ. 2.1) ocorre e o filme começa a ser formado com uma cor tipicamente escura. Ao continuar o tratamento por tempos excessivos, as reações mostradas nas EQs. 2.5 e 2.6 têm início e o filme começa a ficar amarelado devido à presença de PbI_2 .

2.8 ADIÇÃO DE CLORO

A adição de cloro em filmes de perovskita se tornou uma grande questão na literatura. O aumento das pesquisas nesse tema se deve aos excelentes resultados obtidos por STRANKS *et al.*, (2013). Os autores observaram um aumento de 5 a 10 vezes do comprimento de difusão dos portadores de carga nos filmes fabricados com cloro. Esse aumento do comprimento de difusão e do coeficiente de difusão dos portadores é mostrado na TAB. 2.2.

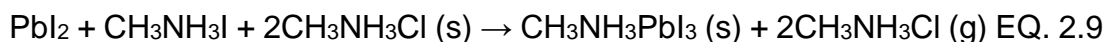
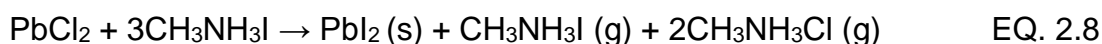
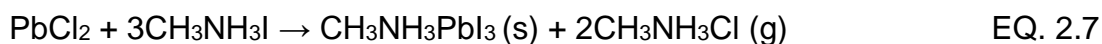
TAB. 2.2 Valores da constante de difusão (D) e do comprimento de difusão (Ld) dos portadores de cargas na perovskita dopada e não dopada com cloro (adaptado de STRANKS *et al.*, 2013).

Perovskita	Portador	D (cm ² s ⁻¹)	L _d (nm)
CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	Elétron	0.042 ± 0.016	1069 ± 204
CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	Buraco	0.054 ± 0.022	1213 ± 243
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Elétron	0.017 ± 0.011	129 ± 41
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Buraco	0.011 ± 0.007	105 ± 32

Apesar de a utilização de cloro resultar em melhores propriedades, sua posição na estrutura da perovskita ainda está em debate (WILLIAMS *et al.*, 2014). Alguns autores relataram que a quantidade máxima de cloro na rede da perovskita é de até 3-5 % (COLLELA *et al.*, 2014; UNGER *et al.*, 2014; NENON *et al.*, 2016). A presença de cloro na rede da perovskita ocorre por meio da substituição do iodo pelo cloro e a grande diferença de tamanho entre esse haletos leva a uma redução da miscibilidade desses compostos na camada absorvedora (UNGER *et al.*, 2014).

A dopagem com cloro nos filmes de perovskita é conduzida, normalmente, pela adição de precursores de cloreto de metilamônio (MAI) ou cloreto de chumbo (PbCl₂), sendo essa última a mais comumente empregada. Ao entrar em contato com moléculas de MAI, o cloro rompe sua ligação com o chumbo devido à diferença da rede contendo átomos de iodo. Após isso, os elétrons de valência em excesso do chumbo são transferidos para o iodo no MAI formando, assim, a perovskita CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x (NG *et al.*, 2014).

Localmente, a presença de cloro no lugar do iodo leva a uma pequena contração da estrutura cristalina da perovskita no eixo-c da rede tetragonal (COLLELA *et al.*, 2014). Apesar da pequena quantidade, a presença de cloro durante a fabricação dos filmes de perovskita leva a significantes mudanças morfológicas (WILLIAMS *et al.*, 2014), as quais podem ser explicadas pelo processo de formação da perovskita contendo cloro, descrito pelas EQs. 2.7-2.9 (DUALEH *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2014).



Ao contrário da reação de formação representada nas EQs. 2.8 e 2.9, que envolve a formação de fases intermediárias, a EQ. 2.7 não engloba a formação de fases intermediárias e é uma relação mais direta entre os precursores utilizados e a estequiometria final obtida. Apesar de o cloreto de metilamônio (MACl) ser amplamente reconhecido como subproduto da fabricação de filmes de perovskita, como mostrado na EQ. 2.7, existem algumas reações primárias, como a da EQ. 2.8, que devem ser levadas em conta. De fato, foi observado que a coloração do filme antes do tratamento térmico é amarelada, característica do PbI_2 , mostrando que as EQs. 2.8 e 2.9 parecem descrever melhor o processo de formação do filme (YU *et al.*, 2014).

A formação de fases intermediárias durante a formação da perovskita leva a nucleação e crescimento mais lentos de cristais de perovskita, levando a um filme com melhor cobertura e mais compacto (CHAE *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2014; WILLIAMS *et al.*, 2014). Além disso, foi observado que maiores teores de PbCl_2 no precursor proporcionam uma morfologia com domínios cristalinos mais facetados e conectados em ângulos precisos (WILLIAMS *et al.*, 2014). As diferenças morfológicas observadas podem estar relacionadas às diferenças na química local. Essa diferença na composição local está ligada à formação de fases intermediárias ricas e pobres em cloro que causam efeitos na nucleação e consequente crescimento dos grãos de perovskita. A FIG. 2.14 mostra uma comparação entre a morfologia de filmes com e sem cloro.

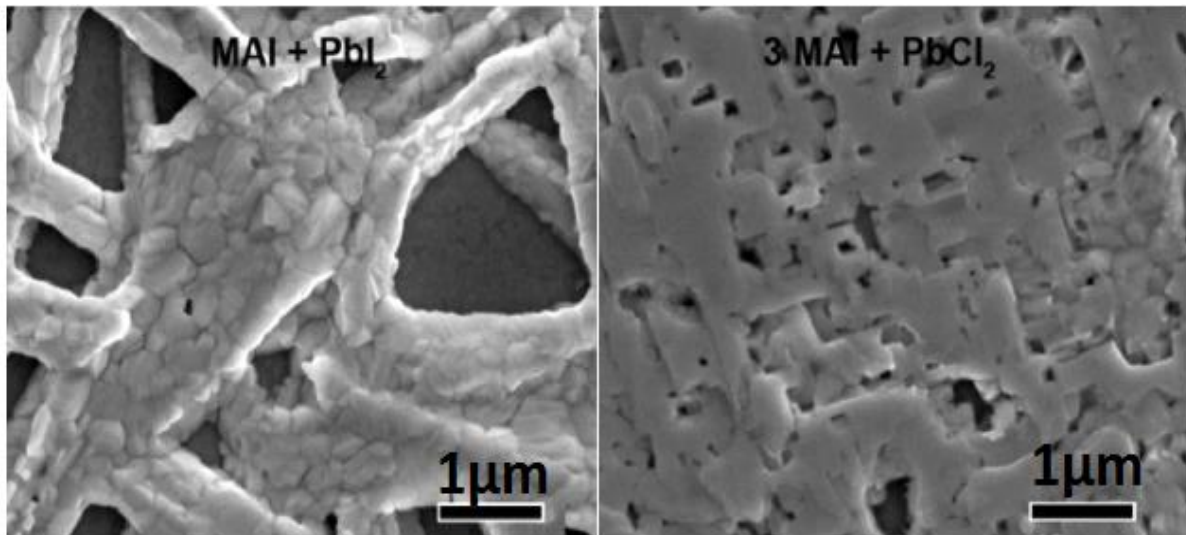


FIG. 2.14 Filmes da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fabricados por *spin coating* e tratados a 90°C por 2 h, com e sem a adição de cloro (WILLIAMS *et al.*, 2014)

Em termos de tratamento térmico pós-deposição, filmes fabricados a partir de PbCl_2 requerem cuidado especial, visto que a temperatura de degradação térmica durante o tratamento térmico é menor que a dos filmes produzidos sem cloro. Como o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (MACl) sublima em temperaturas menores que o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, filmes produzidos com Cl requerem temperaturas de tratamento térmico menores (YU *et al.*, 2014). Além do mais, a perda de MACl facilita a perda de MAI, resultando na degradação, durante o tratamento térmico, em temperaturas menores (NENON *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2014).

Alguns autores preferem manter a mesma nomenclatura para ambas as perovskitas, com e sem cloro. O argumento é que a presença de cloro não modifica a formação de fases no filme final obtido com a nova solução. No entanto, é amplamente aceita e utilizada a nomenclatura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ e ela será utilizada ao longo desta dissertação a fim de diferenciar os filmes produzidos com e sem cloro.

2.9 DEGRADAÇÃO

A degradação é uma grande barreira para o bom funcionamento das células solares de perovskita por períodos prolongados e, conseqüentemente, sua comercialização. Desse modo, alguns estudos têm abordado esse assunto que ainda não está resolvido (LEE *et al.*, 2016; HAN *et al.*, 2012, YANG *et al.*, 2015; BRYANT

et al., 2016; NIU, GUO & WANG, 2014; BERHE *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016; LEGUY *et al.*, 2015). Este problema é causado por diversas reações químicas entre a camada absorvedora e agentes externos que podem levar a mudança ou rompimento da estrutura e conseqüente perda das propriedades que a distinguem como excelente camada absorvedora.

2.9.1 DEGRADAÇÃO IRREVERSÍVEL

A estabilidade química da perovskita pode ser inicialmente estudada a partir da EQ. 2.1. A direção positiva da reação leva à formação do filme, enquanto o sentido oposto representa a degradação irreversível da mesma. Essa irreversibilidade está associada à perda do componente orgânico que sai do material na forma gasosa. Assim, pode-se considerar que uma das formas pelas quais o filme degrada é pelo contato com outros componentes e/ou agentes externos, o que leva a reação mostrada na EQ. 2.1 para o sentido negativo.

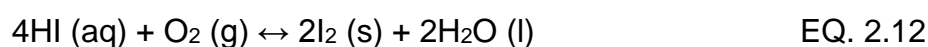
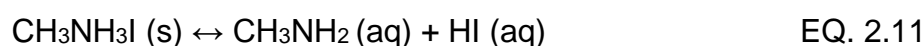
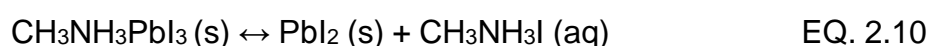
A umidade é um dos fatores que mais preocupa os especialistas da área, sendo um dos tópicos mais abordados na área de degradação devido à natureza higroscópica do filme (BERHE *et al.*, 2016, WANG *et al.*, 2016). Assim, muitos autores recomendam a construção das células em ambientes controlados, dentro de uma *glovebox* por exemplo, onde os níveis de umidade são menores que 1%, com o objetivo de evitar os processos de degradação (BURSHKA *et al.*, 2013).

Por outro lado, outros autores relatam que um ambiente com umidade em torno de 30% pode ser ideal para a construção da célula. Filmes crescidos nessas condições apresentam propriedades optoeletrônicas melhores e processos de transporte de carga mais acelerados (ZHOU *et al.*, 2014). Um estudo mostrou que, além de melhorar as propriedades, um ambiente com umidade de 30% melhora a morfologia do filme, que apresenta grãos maiores e maior uniformidade quando comparado a filmes fabricados em ambientes mais secos (YOU *et al.*, 2014).

A melhora da morfologia é explicada pelo coalescimento dos grãos ao absorver moléculas de água, levando a um aumento no tamanho dos grãos e redução no número de buracos (BERHE *et al.*, 2016). No entanto, YOU *et al.* (2014) relataram

que o crescimento de filmes em ambientes com umidade superior a 30% leva à formação de PbI_2 , caracterizando a degradação dos filmes.

Vale ressaltar que a umidade controlada é válida para a fabricação dos filmes. Após a fabricação, o filme de perovskita está sujeito a degradação independentemente do percentual de umidade do ambiente. As reações de decomposição na presença de umidade são descritas pelas EQs. 2.10-2.13 (NIU, GUO, & WANG, 2014).



Devido à alta sensibilidade da perovskita à água, uma reação de hidrólise tende a ocorrer na presença de umidade, levando à degradação da perovskita, como representado pela EQ. 2.10. Após isso, o iodeto de metilamônio (MAI) encontra-se em equilíbrio com CH_3NH_2 e HI. Para o processo de degradação continuar, o iodeto de hidrogênio (HI) pode seguir caminhos diferentes. A EQ. 2.12 mostra uma reação que depende da presença de oxigênio, enquanto a EQ. 2.13 mostra a degradação do HI pela radiação ultravioleta. Ambas as EQs. 2.12 e 2.13 geram produtos que levam à continuação do processo de degradação (NIU, GUO & WANG, 2014).

Outro estudo sugeriu um processo diferente para a degradação da perovskita (FROST *et al.*, 2014). Quando em contato com a umidade, uma molécula de água, base Lewis, se combina com a perovskita e pega um próton da molécula de amônio levando à formação do seguinte composto intermediário: $[(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)_{n-1}(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{PbI}_3][\text{H}_2\text{O}]$. Em sequência, essa fase intermediária se decompõe em HI e CH_3NH_2 . Por fim, ocorre a formação do iodeto de chumbo (PbI_2) (NIU, GUO & WANG, 2014).

Portanto, ao mesmo tempo que a presença de umidade pode ser benéfica durante a formação do filme para melhorar suas propriedades, ela também pode causar sérios danos à camada do filme, levando à degradação formação de PbI_2 e consequente perda de desempenho do dispositivo.

Apesar de a umidade ser um dos agentes mais estudados na degradação da perovskita, BRYANT *et al.* (2016) mostraram que a exposição do dispositivo a

oxigênio e luz causa uma rápida degradação do mesmo sendo, segundo os autores, mais determinante do que a umidade. A geração de elétrons na camada absorvedora pode levar à formação de oxigênio reativo O_2^- . Esse oxigênio pode causar a desprotonação do cátion do metilamônio levando à formação de PbI_2 e consequente degradação do filme (ARISTIDOU *et al.*, 2015).

Para tentar superar o problema da degradação, alguns autores têm estudado métodos para proteger a camada absorvedora de perovskita seja por meio de encapsulamento, utilização de diferentes moléculas orgânicas ou camadas protetoras (NIU, GUO & WANG, 2014).

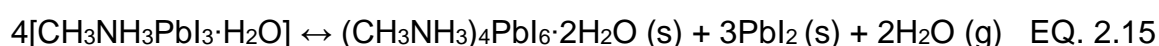
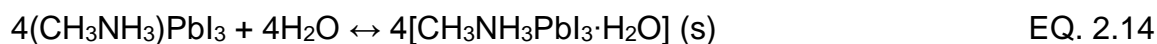
2.9.2 DEGRADAÇÃO REVERSÍVEL

Conforme detalhado no item 2.9.1, a decomposição da perovskita em PbI_2 é um processo irreversível que leva à degradação das propriedades da camada absorvedora. Recentemente, alguns autores notaram outro tipo de degradação, reversível, que leva à formação de fases hidratadas $CH_3NH_3PbI_3 \cdot H_2O$ e $(CH_3NH_3)_4PbI_6 \cdot 2H_2O$. YANG *et al.* (2015) relataram essas fases monohidratadas e dihidratadas, respectivamente, como etapas iniciais da degradação irreversível da perovskita confrontando as reações propostas por outros autores como as mostradas nas EQs. 2.10-2.13.

No entanto, um estudo de LEGUY *et al.* (2015) mostrou que as degradações reversíveis e irreversíveis não possuem uma relação direta. Apesar de ambas ocorrerem devido ao contato com a água, elas se diferenciam na forma em que a água se encontra. A água no estado líquido leva à degradação irreversível, como nas EQs. 2.10-2.13. Já a degradação reversível acontece quando o filme de perovskita entra em contato com vapor d'água (LEGUY *et al.*, 2015). A velocidade em que essa reação de hidratação ocorre depende do tempo de exposição e da umidade do ambiente, além das condições de fabricação dos filmes (WANG *et al.*, 2016). Enquanto alguns autores relataram uma degradação em 60 h para uma umidade de 70%, um aumento para 85% foi suficiente para hidratar um filme, quase que por completo, em apenas 7 h (LEGUY *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016).

Inicialmente, a perovskita se associa com uma molécula de vapor d'água para formar uma fase monohidratada $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a qual é caracterizada por uma falta de coloração (transparente) bem como mudança das propriedades do filme, entre elas a largura da banda proibida. Além disso, os filmes passam por uma recristalização com mudanças na morfologia, apresentando alta orientação e baixa rugosidade (CHRISTIANS *et al.*, 2015). A fase monohidratada é caracterizada pela sua reversibilidade ao ser exposta a temperaturas elevadas ou a ambientes sem umidade (YANG *et al.*, 2015; HALDER *et al.*, 2015). Essa reversão para a fase da perovskita é acompanhada por uma mudança na coloração, que volta a ser escura, e por uma mudança na faixa de absorção, que volta a ser aquela típica da perovskita.

Com tempos maiores de exposição à elevada umidade, o filme passa por uma nova mudança e passa a possuir duas moléculas de água por célula unitária formando a fase dihidratada $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a qual possui uma coloração pálida amarelada e, diferentemente da fase monohidratada, não é reversível. Isso ocorre porque o excesso de moléculas de água leva à dissolução do cátion de metilamônio CH_3NH_2^+ e consequente formação de PbI_2 (SHAHBAZI & WANG, 2016). As reações de hidratação por uma e duas moléculas de água são mostradas nas EQs. 2.14 e 2.15 (LEGUY *et al.*, 2015).



Com a contínua perda das moléculas orgânicas em decorrência da exposição à água, outra reação é proposta como decomposição final da fase dihidratada nos precursores iniciais da perovskita, representada pela EQ. 2.16 (SONG *et al.*, 2016). Esses mesmos autores mostraram que a mudança de fase leva a uma mudança da estrutura da rede cristalina da perovskita, conforme mostrado no esquema da FIG. 2.15. O esquema também resume as possíveis reações que podem vir a ocorrer devido à presença de vapor de água.



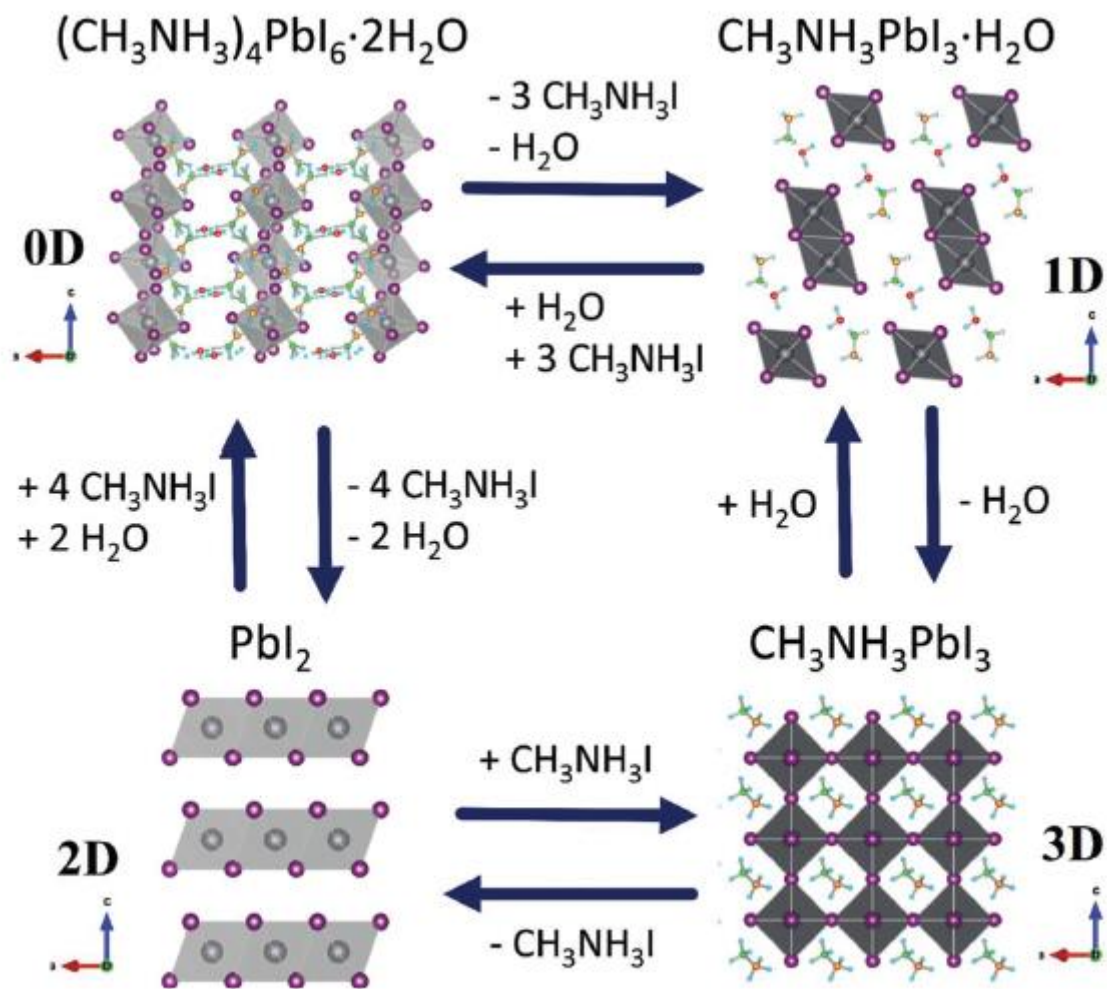


FIG. 2.15 Diagrama esquemático mostrando as possíveis mudanças estruturais que ocorrem na perovskita durante a hidratação (formação da perovskita monohidratada e dihidratada) e a decomposição (formação de PbI_2) (SONG *et al.*, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 SUBSTRATOS

Substratos de vidro “soda-lime” cobertos com uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), adquiridos da empresa Flexitec, foram utilizados para a deposição de filmes finos de perovskita.

3.1.2 PEROVSKITA

Os filmes de perovskita foram depositados pela técnica de spray. A solução foi preparada a partir de três precursores e um solvente. Os precursores utilizados foram o cloreto de chumbo (PbCl_2), o iodeto de chumbo (PbI_2) e o iodeto de metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). O solvente escolhido foi o dimetilformamida anidro (DMF), cuja temperatura de evaporação é 153°C . O iodeto de metilamônio (MAI) foi armazenado em um dessecador para evitar a adsorção de umidade. Todos os produtos foram adquiridos junto à SIGMA ALDRICH e as massas molares são:

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) – 158,97 g/mol

PbCl_2 – 278,11 g/mol

PbI_2 – 461 g/mol

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NOH}$ (DMF) – 73,09 g/mol

3.1.3 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

Os primeiros filmes foram obtidos em um sistema manual de deposição. Basicamente uma pistola de spray STEULA, modelo 66, com bico de 0,8 mm de diâmetro foi afixada em uma haste e o gatilho era acionado manualmente.

Posteriormente, a pistola foi acoplada a um aparato automático, desenvolvido no próprio laboratório por LIMA *et al.*, 2017. Esse dispositivo puxava automaticamente o gatilho da pistola, através do uso de um solenoide, um circuito elétrico e um código programado em C++. O software controlava o tempo de deposição (gatilho puxado) por um som de beep emitido pelo computador e convertido em um sinal elétrico que acionava o solenoide que, por sua vez, acionava o gatilho. Esse sistema permitiu uma melhor reprodutibilidade e tornou a produção mais simples e mais fácil, permitindo uma maior precisão no tempo de deposição.

O sistema é apresentado na FIG. 3.1. Esse sistema foi posicionado dentro de uma capela para evitar o contato com gases nocivos à saúde provenientes da evaporação do solvente. Na FIG. 3.1, pode-se observar, também, uma placa quente formando um ângulo de 90° com a ponta da pistola. A placa quente foi utilizada para aquecer os substratos, que eram posicionados em cima de uma placa de grafite, garantindo, assim, maior homogeneização da temperatura.

Alguns parâmetros de deposição foram fixados ao longo de quase toda a pesquisa de forma a evitar um número muito grande de variáveis e que não teriam muita influência na fabricação dos filmes. As variáveis fixas foram a pressão do gás de arraste: 5 psi; o ângulo da pistola-substrato: 90°; a distância pistola-substrato: 10 cm. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio (N₂). Os parâmetros fixos foram determinados ou por revisão da literatura ou empiricamente. Alguns desses resultados iniciais são apresentados na seção de resultados e discussões. Finalmente, outros parâmetros de deposição como tempo e temperatura de deposição e tempo de tratamento foram variados ao longo da pesquisa.

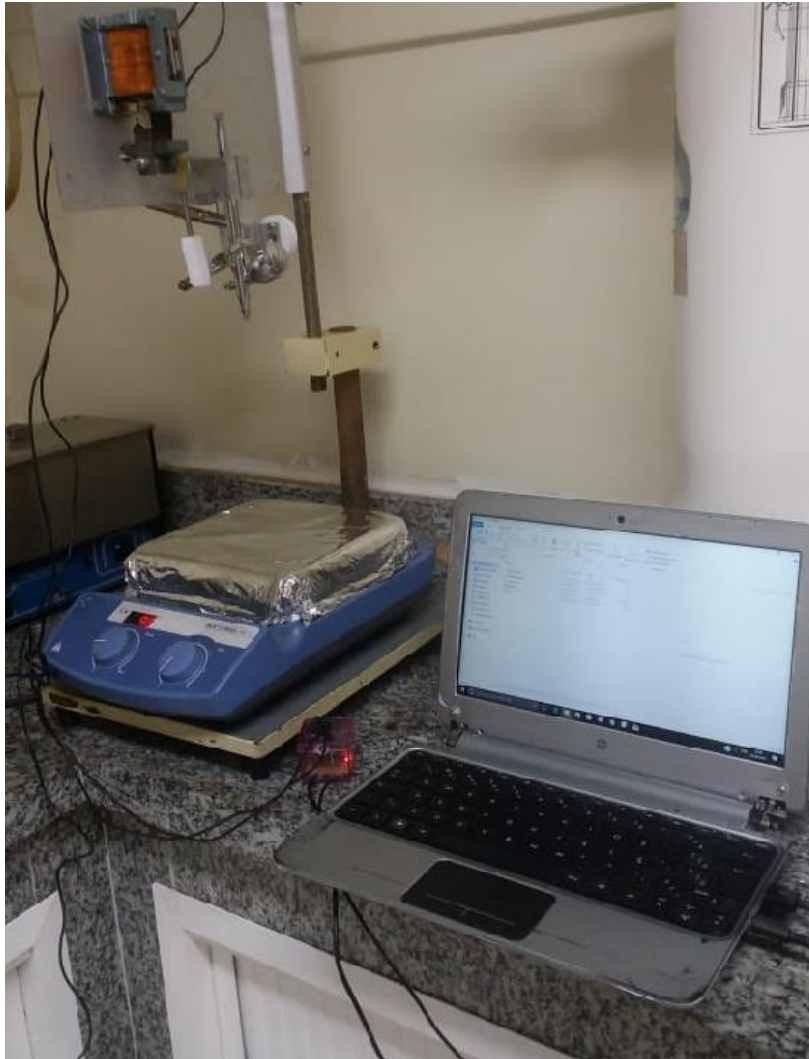


FIG. 3.1 Sistema de spray automático.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 FABRICAÇÃO DA SOLUÇÃO DE PEROVSKITA

A solução de perovskita foi preparada a partir dos materiais precursores citados na seção 3.1.2. No início da pesquisa, quando os filmes foram produzidos no sistema manual, os precursores utilizados foram PbCl_2 e MAI. O uso de PbCl_2 , em vez do PbI_2 , deu-se em razão do benéfico efeito do cloro nas propriedades da perovskita bem como da minha experiência prévia com filmes de perovskita depositados com o uso de PbCl_2 .

Posteriormente, quando os filmes passaram a ser preparados no sistema automático, foram utilizados PbI_2 , PbCl_2 (para dopagem dos filmes com cloro) e MAI. A proporção utilizada variou dependendo se a solução seria, ou não, dopada com cloro. Para as amostras sem cloro, os precursores utilizados e a proporção molar foram PbI_2 :MAI (1:1), de forma a obter a composição $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Por outro lado, as soluções preparadas com cloro utilizaram, além de MAI e PbI_2 , o PbCl_2 , de forma a obter o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Um resumo das proporções molares utilizadas é apresentado na TAB. 3.1.

A quantidade de precursor utilizada variou de forma a obter diferentes concentrações na solução. Os precursores foram dissolvidos em DMF de forma a obter concentrações de 10% m., 20% m., 30% m. e 40% m.. Os resultados do efeito da variação da concentração são discutidos na seção 4.2. A partir da seção 4.3, apenas um valor de concentração é empregado.

TAB. 3.1 Proporção molar de precursores utilizados na solução de perovskita.

Amostra	MAI:PbI ₂ :PbCl ₂
0M	1:1:0
0,1M	1,2:0,9:0,1
0,2M	1,4:0,8:0,2
0,3M	1,6:0,7:0,3
0,5M	2:0,5:0,5
1M	3:0:1

Todas as soluções foram preparadas seguindo o mesmo protocolo. Primeiramente, o precursor MAI era dissolvido em DMF e, em seguida, o PbI_2 e/ou PbCl_2 era adicionado. Essa ordem era seguida de forma a facilitar a difícil dissolução dos haletos metálicos em um solvente. É reportado que o MAI facilita a dissolução dos outros precursores (WILLIAMS *et al.*, 2015). Apesar de facilitar a dissolução, ainda era necessário colocar a solução em um banho ultrassônico à temperatura de 60 °C por ~1 h. O tempo necessário no banho ultrassônico se tornava mais crítico à medida que eram adicionadas maiores quantidades de PbCl_2 .

Após passar por um banho ultrassônico, a solução era então filtrada em um filtro de politetrafluoretileno (PTFE) de 0,2 μm para remoção de qualquer particulado

indesejado ou precursor que não estivesse dissolvido completamente. A solução filtrada era então colocada no compartimento da pistola de spray e estava pronta para ser lançada sobre o substrato.

3.2.2 FABRICAÇÃO DOS FILMES DE PEROVSKITA

Os filmes fabricados no sistema manual foram depositados sobre um substrato de soda-lime a 90 °C. Para a formação de um filme contínuo, 6 camadas sequenciais foram depositadas durante 1 s cada, com intervalos de 30 s entre cada deposição. Os filmes eram, então, tratados a 100 °C por diferentes tempos.

Os filmes de perovskita depositados no sistema automático foram fabricados seguindo as estequiometrias e parâmetros de deposição apresentados nas seções 3.1.3 e 3.2.1. As variáveis de deposição foram o tempo de deposição (tempo durante o qual o gatilho da pistola permanecia acionado), a temperatura de deposição (temperatura do substrato durante a deposição) e o tempo de tratamento térmico (tempo adicional no qual o filme permanecia aquecido após a deposição). Vale ressaltar que o tratamento térmico era feito na própria placa quente e que a temperatura de tratamento era sempre a mesma de deposição. Inicialmente, os filmes foram fabricados a uma temperatura de 100 °C e um tempo de tratamento de 30 s. Com esses valores fixados, variou-se a concentração dos precursores na solução e o tempo de deposição para entender o efeito que eles poderiam ter na qualidade do filme. As concentrações utilizadas foram de 10% m., 20% m., 30% m. e 40% m. e o tempo de deposição variou de 0,25 s a 2 s. Com os valores de concentração e tempo de deposição otimizados, a temperatura e o tempo de tratamento térmico foram variados de acordo com a TAB. 3.2.

TAB. 3.2 Parâmetros de deposição de filmes de perovskita (concentração: 10 % m.; tempo de deposição: 1 s)

Temperatura (°C)	Tempo de tratamento					
	30 s	3 min	10 min	X	x	X
60	30 s	3 min	10 min	X	x	X
80	30 s	3 min	10 min	X	x	X
100	30 s	1 min	3 min	X	x	X
110	30 s	1 min	3 min	X	x	X
120	5 s	10 s	15 s	20 s	30 s	1 min
140	30 s	x	x	X	x	X

Os filmes de perovskita dopados com cloro foram fabricados após otimização dos parâmetros de deposição dos filmes não dopados, de forma a avaliar seu efeito nas propriedades do filme. Assim, estes filmes foram preparados com os seguintes parâmetros: concentração: 10% m.; tempo de deposição: 1 s; temperatura de deposição: 120 °C; tempo de tratamento: 5 s e 20 s. Os filmes dopados com cloro foram depositados sobre substratos de “soda-lime”/FTO e “soda-lime”/FTO para comparar as suas propriedades.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As amostras foram analisadas no difratômetro de raios X Advanced do Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da Universidade Federal Fluminense (LDRX-UFF). A radiação utilizada foi Cu- α . As varreduras foram feitas com passo de 0,02°. O software HighScore Plus foi utilizado para identificação das fases presentes. As análises foram feitas para avaliar a cristalização e formação dos filmes de perovskita, degradação do filme bem como obter os valores das constantes da rede cristalina, para avaliar a influência do tratamento e da adição de cloro na estrutura cristalina.

3.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os filmes foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura da Quanta (MEV-FEG) com uma tensão de 10 kV. É importante ressaltar que devido à natureza resistiva do filme de perovskita, as amostras precisaram ser cobertas por um filme de platina ou conectadas, por uma fita de carbono, com o porta amostras para melhorar a condutividade e, conseqüentemente, a qualidade das imagens obtidas.

Essa análise foi realizada para avaliar diversos fatores como morfologia, cobertura, tamanho de grão e composição química (qualitativamente). As imagens foram tratadas pelo software ImageJ para analisar quantitativamente a porcentagem de cobertura do filme bem como o tamanho de grão.

O software permite selecionar uma determinada área, manualmente, ou pela diferença de cor. O programa então calcula o tamanho da área selecionada e, de acordo com a escala utilizada, é possível calcular a área coberta. Um exemplo do uso do software é mostrado na FIG. 3.2. Por outro lado, o tamanho de grão foi calculado utilizando-se o método dos interceptos. Foram traçadas 4 linhas ao longo da imagem, como mostrado na FIG. 3.3. Assim, o número de vezes (N) em que a linha passava pelos contornos de grãos eram contados. Por fim, dividia-se esse número N pelo comprimento total da linha (L_t) considerando o aumento da imagem (M), conforme EQ. 2.17, para obter o tamanho médio dos grãos (T_g).

$$T_g = \frac{L_t/M}{N} \quad \text{EQ. 2.17}$$

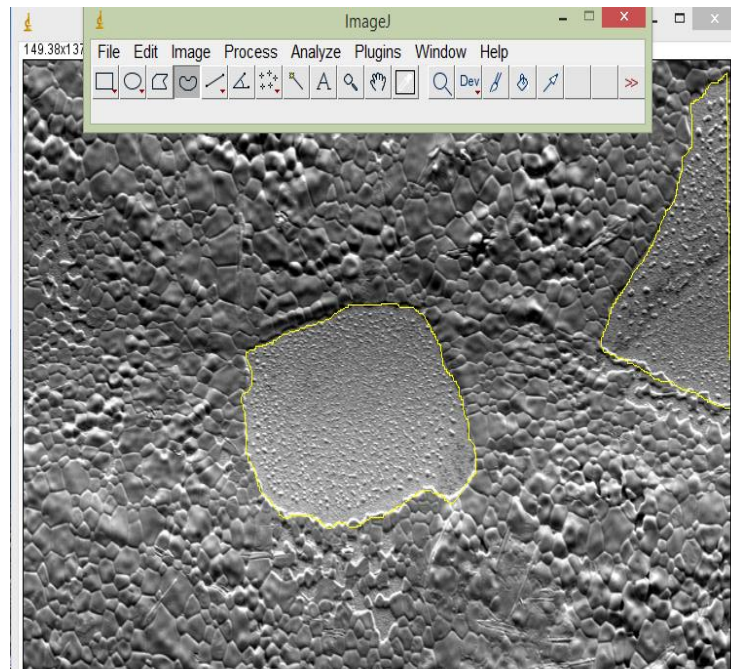


FIG. 3.2 Imagem representativa de como foi calculado o percentual de cobertura dos filmes de perovskita no software ImageJ.

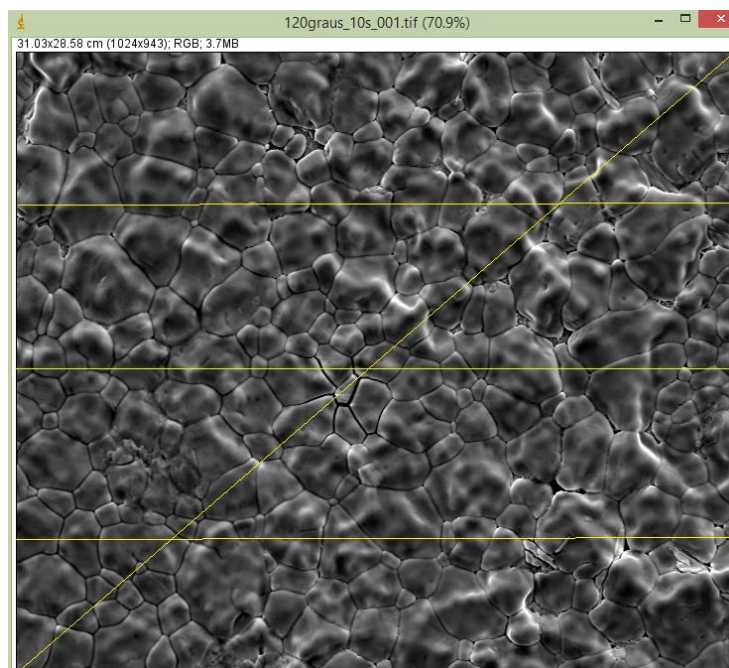


FIG. 3.3 Imagem representativa de como foi calculado o tamanho de grão dos filmes de perovskita.

3.3.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL

As análises de espectroscopia foram feitas no espectrofotômetro Carry 5000 da Varian, no modo de transmitância, na faixa de 1000 nm – 200 nm. Essa análise foi importante para calcular a banda proibida bem como analisar a influência dos parâmetros de fabricação sobre a banda.

Para encontrar o valor da banda proibida foi calculado, primeiro, o coeficiente de absorção (α) do filme através da EQ. 2.18, onde t é a espessura, $T_{f,s}$ é transmitância do filme/substrato e T_s é a transmitância do substrato. O valor da banda é determinado pela EQ. 2.19 onde A é uma constante, h é a constante de Plank, ν é a frequência da luz e E_g é a largura da banda proibida. A partir da EQ. 2.19, é possível plotar uma curva α^2 x energia do fóton ($h\nu$). Essa relação é válida para transições diretas e na região linear do gráfico. Extrapolando a região linear para o ponto onde $\alpha^2 = 0$, obtêm-se o valor da largura da banda proibida (E_g).

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \frac{T_{f,s}}{T_s} \quad \text{EQ. 2.18}$$

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{EQ. 2.19}$$

3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi importante para analisar quimicamente os filmes de perovskita. Essa análise foi feita com o equipamento da Thermo Nicolet iS50 no modo refletância difusa (DRIFT) com o acessório da Harrick Praying Mantis. A refletância foi coletada na faixa de 4000cm^{-1} – 400cm^{-1} com uma resolução de 4cm^{-1} (32 scans). A análise foi feita no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia da Universidade Federal Fluminense (LAME-UFF).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SISTEMA MANUAL

Os resultados preliminares foram obtidos com os filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ depositados no sistema manual de deposição e possibilitaram avaliar a reprodutibilidade do processo de fabricação dos filmes finos assim como selecionar alguns parâmetros de processo. Apesar das dificuldades de se conseguir uma boa reprodutibilidade, os filmes obtidos eram cristalinos, com a estrutura da perovskita. Com o advento do sistema automático, passou-se a ter um maior controle sobre as variáveis e foi, portanto, possível analisar de forma mais padronizada os filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

A FIG. 4.1 mostra o difratograma de raios X dos filmes de perovskita depositados a 90 °C e tratados a 100 °C em diferentes tempos. O difratograma revela picos bem intensos em 14,39° e 28,74°, relacionados respectivamente aos planos (110) e (220) da perovskita tetragonal (OKU, 2015; XIAO *et al.*, 2014). Esses intensos picos mascaram picos menores, também relacionados à perovskita. Os intensos picos sugerem uma estrutura altamente orientada. Nos filmes tratados durante tempos superiores a 15 min, nota-se o surgimento de picos em 12,74°, 25,56°, 38,71° e 52,40°. Esses picos podem ser atribuídos, respectivamente, aos planos (001), (002), (003) e (004) da fase PbI_2 (HAYASHI *et al.*, 2008; SHKIR *et al.*, 2012).

A formação de PbI_2 durante o tratamento térmico da perovskita está associada à decomposição irreversível do filme e, conseqüentemente, à degradação da camada. A exposição a temperaturas e/ou tempos elevados leva à decomposição da molécula orgânica de metilamônio e conseqüente formação do iodeto de chumbo, conforme EQs. 2.5 e 2.6 apresentadas na seção 2.7.

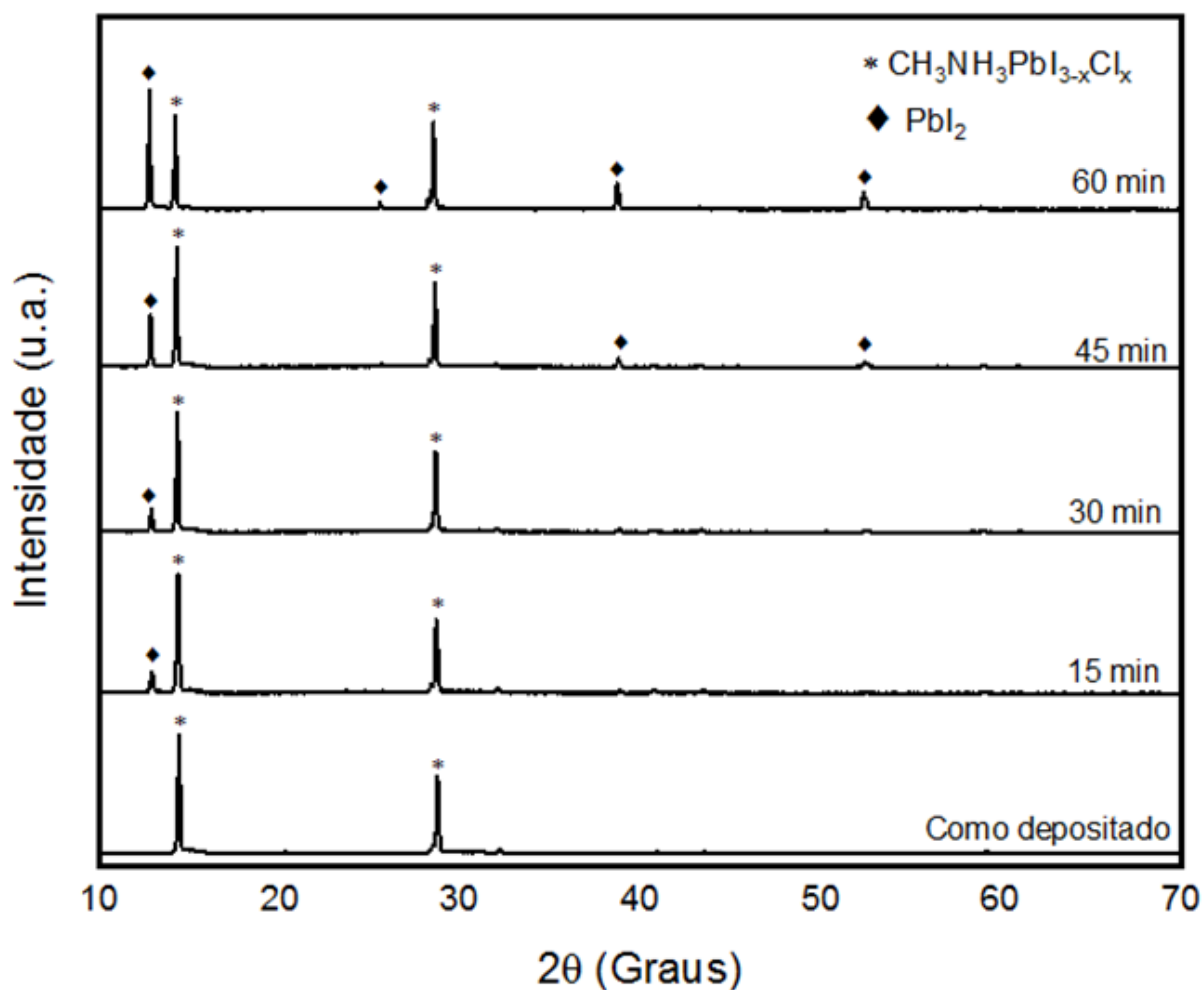


FIG. 4.1 Difratogramas de raios X de filmes de perovskita tratados a 100 °C durante diferentes tempos (tempo de deposição: 6 s, concentração de precursores: 40% m., temperatura de deposição: 90 °C).

A FIG. 4.2 mostra os espectros de absorção dos filmes de perovskita como depositado e tratado a 100 °C durante 15 min. Observa-se a aresta de absorção em torno de 780 nm, indicando um filme com capacidade de absorver o espectro visível, ideal para uma camada absorvedora em uma célula solar. A partir da FIG. 4.2 foi possível calcular o coeficiente de absorção e a banda proibida dos filmes, conforme EQs. 2.18 e 2.19 apresentadas na seção 3.3.3.

Assim, uma curva $\alpha^2 \times h\nu$ foi plotada na FIG. 4.3. A extrapolação da região linear revelou uma banda proibida de 1,57 eV e 1,54 eV para os filmes como depositado e tratado termicamente por 15 min, respectivamente. Esses valores estão de acordo com a banda de 1,55 eV reportada na literatura (LEE *et al.*, 2012).

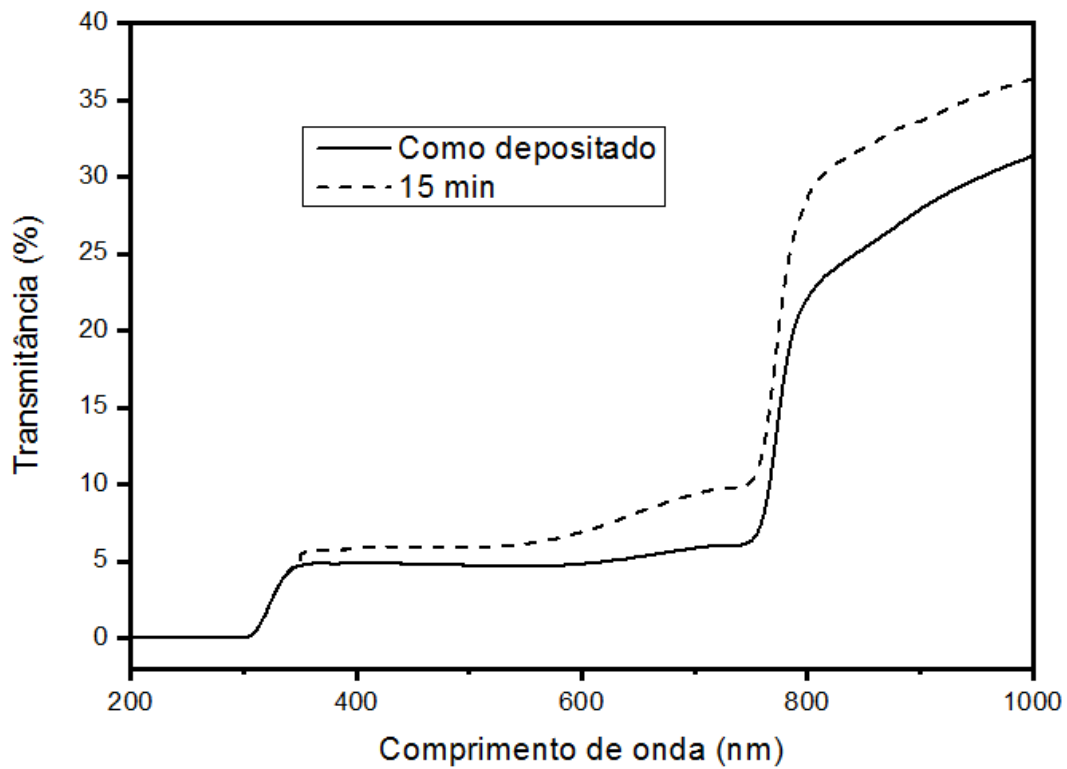


FIG. 4.2 Espectros de transmitância de filmes de perovskita como depositado e tratado a 100 °C por 15 min (tempo de deposição: 6 s, concentração de precursores: 40% m., temperatura de deposição: 90 °C).

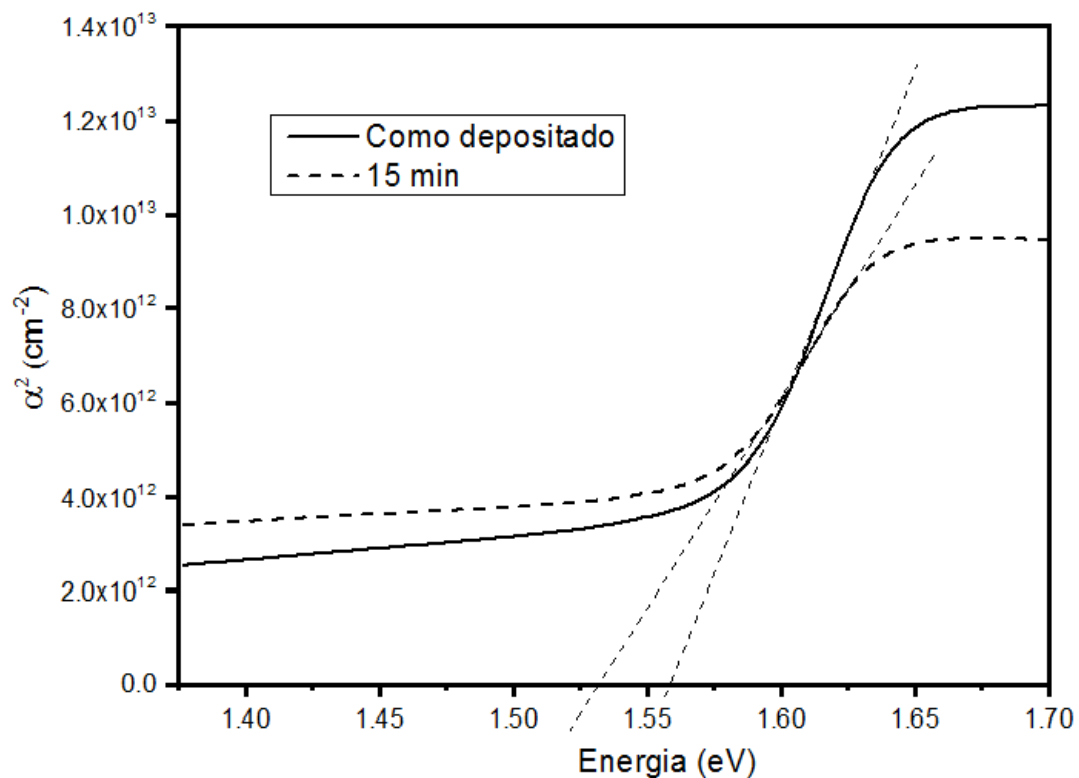


FIG. 4.3 Obtenção da banda proibida de filmes de perovskita como depositado e tratado a 100 °C por 15 min (tempo de deposição: 6 s, concentração de precursores: 40% m., temperatura de deposição: 90 °C).

Além da banda em torno de 1,55 eV, os filmes apresentaram uma segunda aresta de absorção, observada na FIG. 4.2, em torno de 360 nm. Essa absorção na região ultravioleta é atribuída ao FTO/”soda-lime”, que possui elevada largura de banda proibida. Comparando-se os filmes como depositado e tratado por 15 min, nota-se uma leve diferença no patamar de transmitância após a banda de ~1,55 eV. A menor absorção dos filmes tratados por 15 min deve-se, provavelmente, à formação de PbI_2 , que reduz a capacidade de absorção do filme de perovskita. O fato de ambas as amostras não terem absorvido, por completo, na região visível decorre da cobertura incompleta dos filmes.

É interessante notar que os filmes de perovskita como depositados apresentaram as fases da perovskita bem como sua típica banda proibida com apenas 30 s de tratamento térmico (tempo de espera após a deposição da última das 6 camadas). Essa transformação rápida da solução em um filme cristalino pode ser observada também a olho nu. A FIG. 4.4 mostra a aparência do filme ao longo do tempo de tratamento térmico.

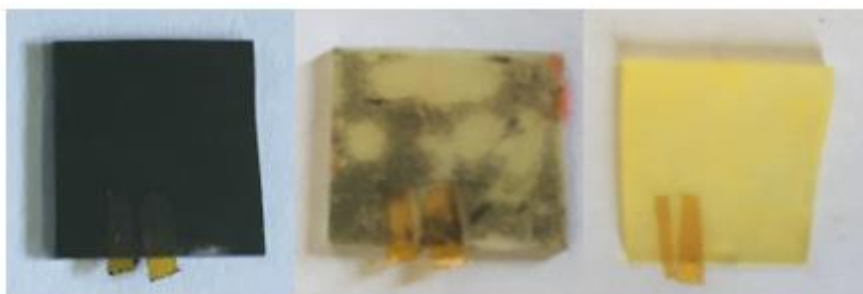


FIG. 4.4 Fotografias de filmes de perovskita depositados sobre substratos de vidro (da esquerda para a direita): sem degradação; parcialmente degradado e completamente degradado.

O surgimento dos picos de PbI_2 , mostrados na FIG. 4.1, coincide com o aparecimento das regiões amareladas nos filmes da FIG. 4.4. O iodeto de chumbo possui essa coloração amarela e isso ajuda a identificar visualmente a degradação dos filmes de perovskita.

Os resultados preliminares mostraram-se bem promissores e permitiram verificar como a técnica de spray possui o potencial de reduzir o tempo para a fabricação do filme. A partir desses resultados foi possível fazer uma breve avaliação dos efeitos dos diversos parâmetros ligados à técnica de spray. Por exemplo, o tempo de tratamento térmico deve ser inferior a 15 min para uma temperatura de 100 °C. A

estratégia de se usar 6 camadas de perovskita para garantir uma maior cobertura parece não ser adequada, uma vez que os intervalos entre as deposições podem trazer um tempo adicional e uma variável desnecessária para a deposição por spray. Além disso, o controle manual do jato de spray prejudicou bastante a reprodutibilidade dos resultados.

4.2 SISTEMA AUTOMÁTICO

A partir deste ponto, o sistema automático de deposição passou a ser empregado juntamente com uma deposição contínua em vez da intercalada. As deposições foram feitas substituindo-se o precursor PbCl_2 por PbI_2 , para ter um melhor controle na qualidade dos filmes devido à maior estabilidade dos filmes sem cloro. O PbCl_2 passou a ser empregado neste estágio somente como dopante, em diversas concentrações, para avaliar o efeito da adição de cloro nas propriedades do filme.

4.2.1 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DOS PRECURSORES E DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO

Conforme mencionado no item 3.2.2, inicialmente as deposições foram realizadas em uma temperatura de 100 °C sobre substratos cobertos por FTO. Os filmes foram tratados na mesma temperatura de deposição, 100 °C, por 30 s. A variação da espessura dos filmes com o tempo de deposição e a concentração de precursores é mostrada na FIG. 4.5.

Observa-se que um aumento da concentração acarreta em uma maior quantidade de precursor sendo lançado sobre o substrato o que leva a uma maior taxa de deposição. Além da espessura, controlada pelas variáveis tempo de deposição e concentração de precursores, a cobertura do filme também é um importante indicativo da qualidade dos filmes produzidos.

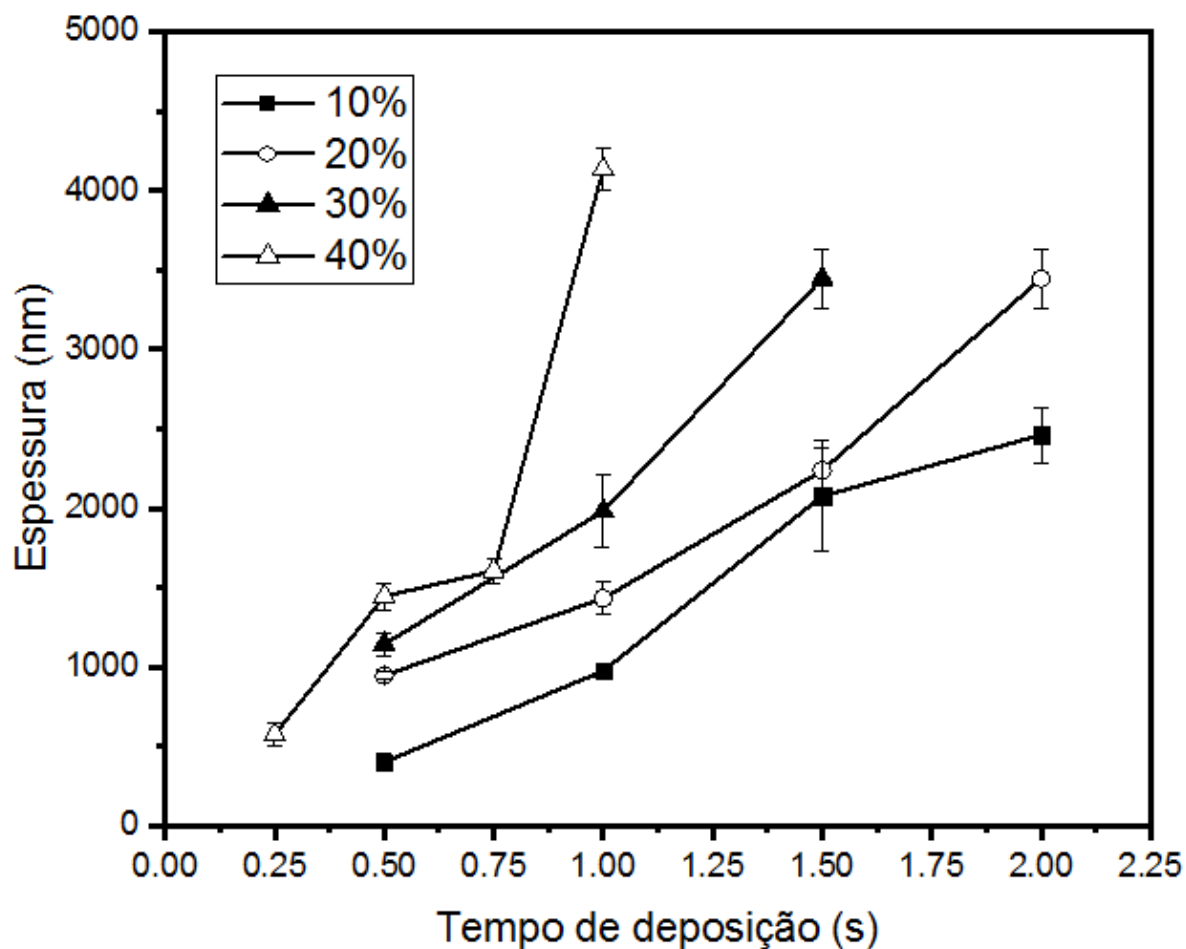


FIG. 4.5 Espessura de filmes de perovskita em função do tempo de deposição e da concentração dos precursores.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas para quantificar a cobertura dos filmes produzidos em diferentes concentrações e são apresentadas nas FIGs. 4.6-4.9. É importante salientar que para comparar as coberturas entre as diferentes concentrações é necessário utilizar espessuras semelhantes. Portanto, foram selecionados filmes de espessura em torno de 1 μm , os quais já apresentavam, visualmente, uma boa cobertura. Essa espessura foi escolhida pois, devido à pistola utilizada, apresentou melhor cobertura visual ao passo que manteve-se próxima a espessura comumente utilizada em células solares, de cerca de 500 nm.

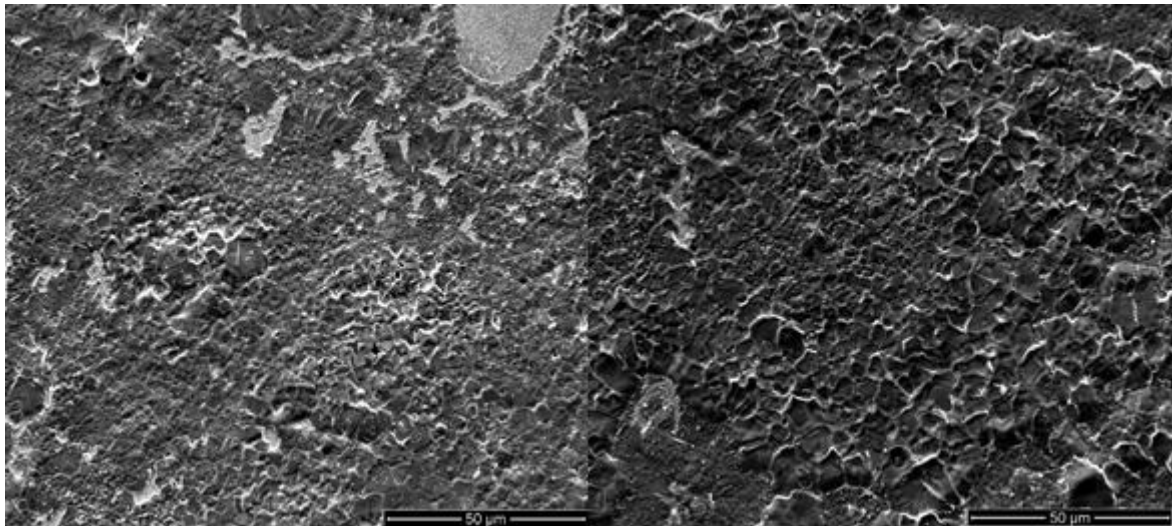


FIG. 4.6 Imagens de MEV de filmes de perovskita depositados a partir de uma solução com 10% m., tempo de deposição de 1 s e temperatura de deposição de 100 °C.

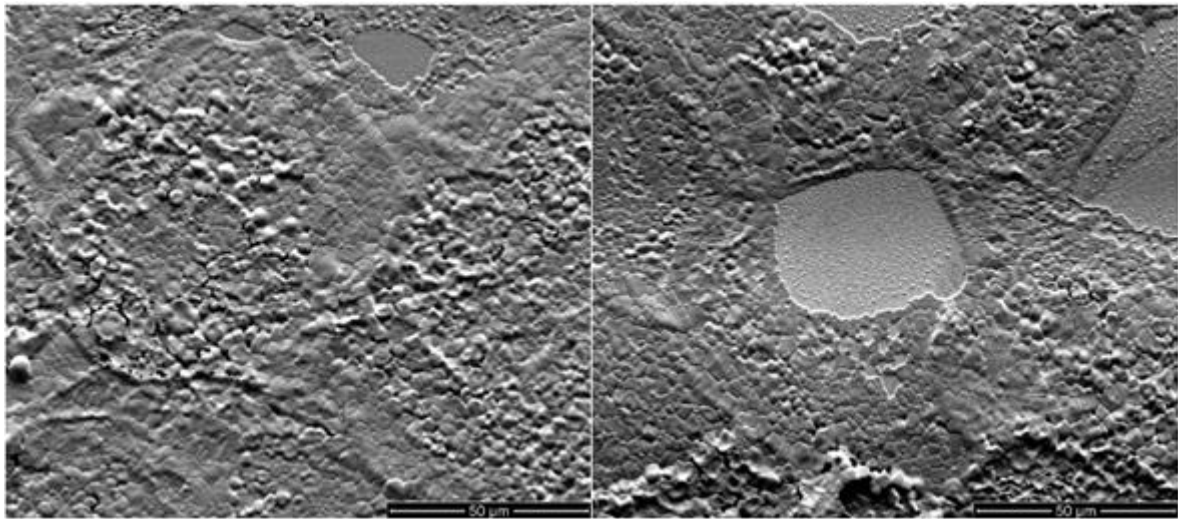


FIG. 4.7 Imagens de MEV de filmes de perovskita depositados a partir de uma solução com 20% m., tempo de deposição de 0.5 s e temperatura de deposição de 100 °C.

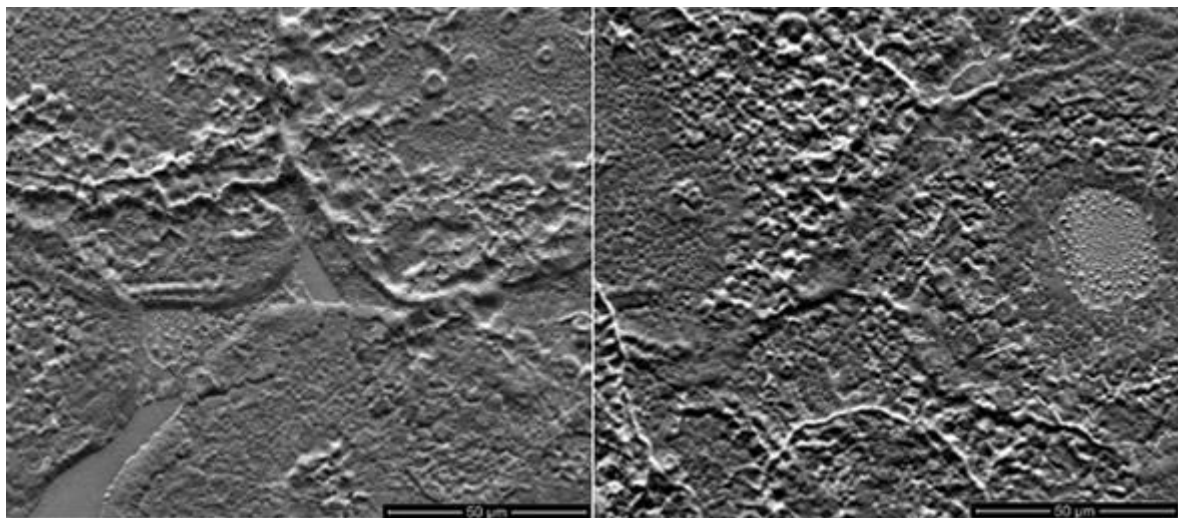


FIG. 4.8 Imagens de MEV de filmes de perovskita depositados a partir de uma solução com 30% m., tempo de deposição de 0.5 s e temperatura de deposição de 100 °C.

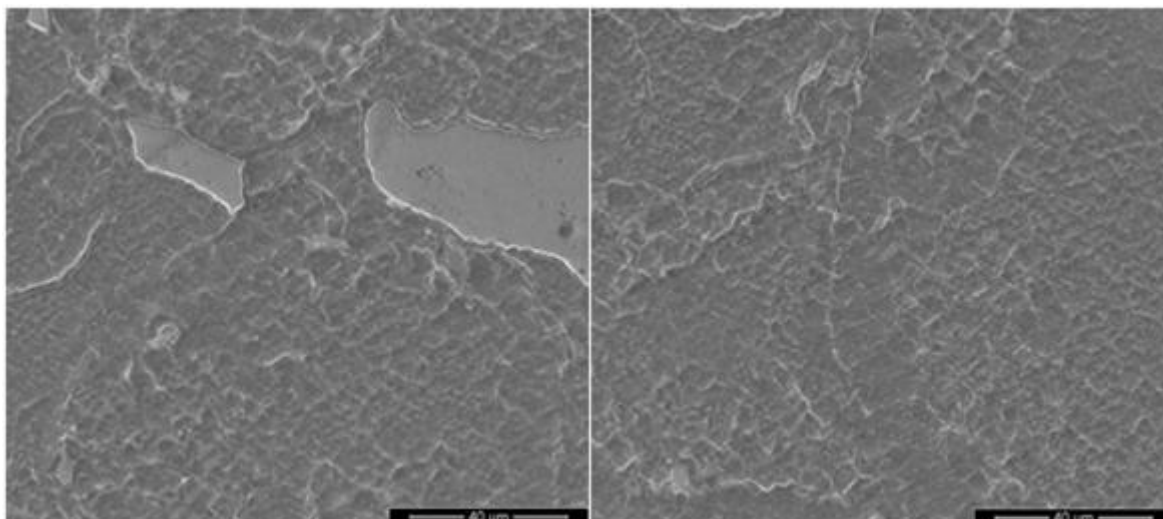


FIG. 4.9 Imagens de MEV de filmes de perovskita depositados a partir de uma solução com 40% m, tempo de deposição de 0.5 s e temperatura de deposição de 100 °C.

As coberturas foram calculadas a partir do método descrito na seção 3.3.2. Os resultados e os valores de espessura dos filmes são apresentados na TAB. 4.1. Levando em conta os erros apresentados, as coberturas dos filmes foram iguais.

Em virtude destes resultados e para obter um melhor controle da deposição, decidiu-se por utilizar a concentração de 10% m., bem como o tempo de deposição de 1 s, parâmetros que forneceram a menor taxa de deposição permitindo uma melhor reprodutibilidade. Além disso, essa concentração envolveu uma menor quantidade de precursores, o que também é benéfico no quesito custo.

TAB. 4.1: Cobertura dos filmes de perovskita depositados com diferentes concentrações.

Concentração (%)	Tempo de deposição (s)	Espessura (nm)	Cobertura (%)
10	1	975 ± 40	90 ± 10
20	0.5	946 ± 28	90 ± 10
30	0.5	1143 ± 73	95 ± 5
40	0.5	1445 ± 85	91 ± 6

4.2.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO E TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO

Com a concentração de precursores (10 % m.) e o tempo de deposição (1 s) definidos, estudou-se o efeito da temperatura de deposição bem como do tempo de tratamento térmico nas propriedades dos filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

A transformação da amostra depositada a 60 °C após 30 s de tratamento foi incompleta, conforme constatado na análise de DRX mostrada na FIG. 4.10. O difratograma mostra alguns picos relacionados à perovskita e diversos picos não identificados. Esses últimos correspondem provavelmente a uma fase intermediária formada por um complexo de DMF-PbI₂-MAI que não se transformou em perovskita (GUO *et al.*, 2016). Os picos em 14,52°, 19,78°, 24,44°, 27,86° e 40,69° correspondem aos planos (110), (112), (202), (220) e (224), respectivamente, da fase tetragonal da perovskita (OKU, 2015). A baixa temperatura e o curto tempo de tratamento não permitiram que houvesse uma completa transformação da solução em um filme cristalino de perovskita.

Os filmes depositados a 60 °C também foram tratados termicamente nessa mesma temperatura por tempos maiores com o objetivo de avaliar a evolução microestrutural do filme. A FIG 4.11 mostra a mudança de fase do material. Observa-se que, de fato, os filmes tratados por mais tempo se transformaram em perovskita sem qualquer resquício de fases intermediárias. Em um tempo prolongado, o solvente remanescente no filme, que não havia evaporado nos 30 s iniciais, evaporou levando à formação de um filme de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Além de levar à formação de fases intermediárias, a baixa temperatura de deposição também levou à formação de um filme com morfologia de agulhas, como mostrado na FIG. 4.12. Como o solvente DMF evapora a 153 °C, a baixa temperatura utilizada leva uma baixa taxa de evaporação do solvente. O excesso de solvente que atinge o substrato causa um gradiente de concentração de precursores e, conseqüentemente, um crescimento preferencial na direção de supersaturação. Essa morfologia de agulhas é comumente encontrada em filmes produzidos por *spin coating*, devido à baixa taxa de evaporação do solvente, decorrente da deposição à temperatura ambiente (CONINGS *et al.*, 2017; XIAO *et al.*, 2014).

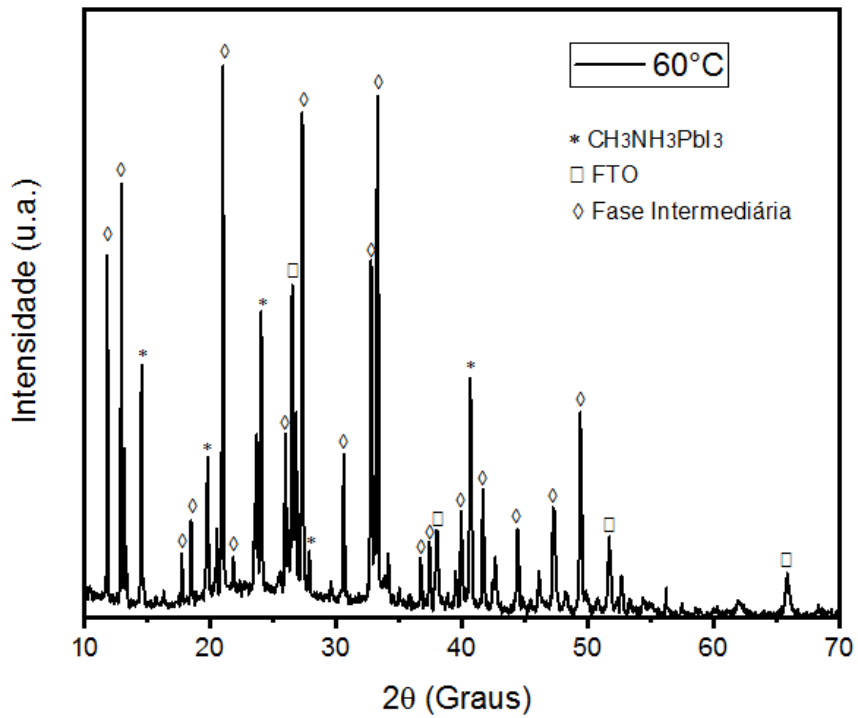


FIG. 4.10 Difratoograma de raios X do filme de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositado a 60°C e tratado termicamente por 30 s.

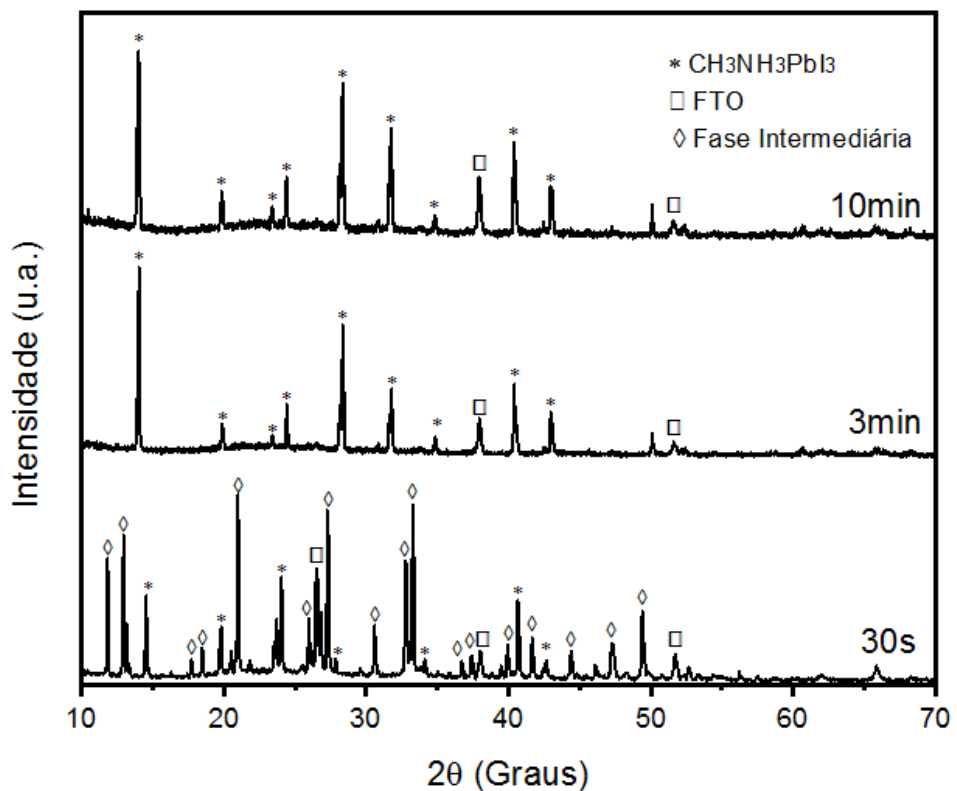


FIG 4.11 Difratoogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m. e 1 s de deposição) depositados a 60 °C e tratados termicamente a diferentes tempos.

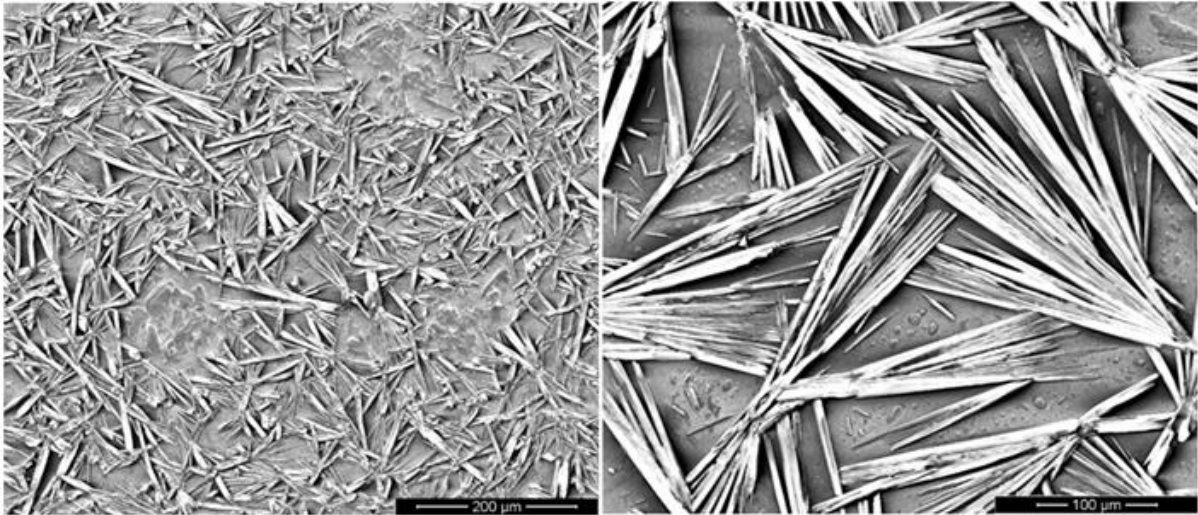


FIG. 4.12 Imagens de MEV da superfície de filmes de perovskita depositados a 60 °C e tratados termicamente por 30 s (concentração: 10% m.; tempo de deposição: 1 s). Formação dendrítica devido à baixa taxa de evaporação do solvente.

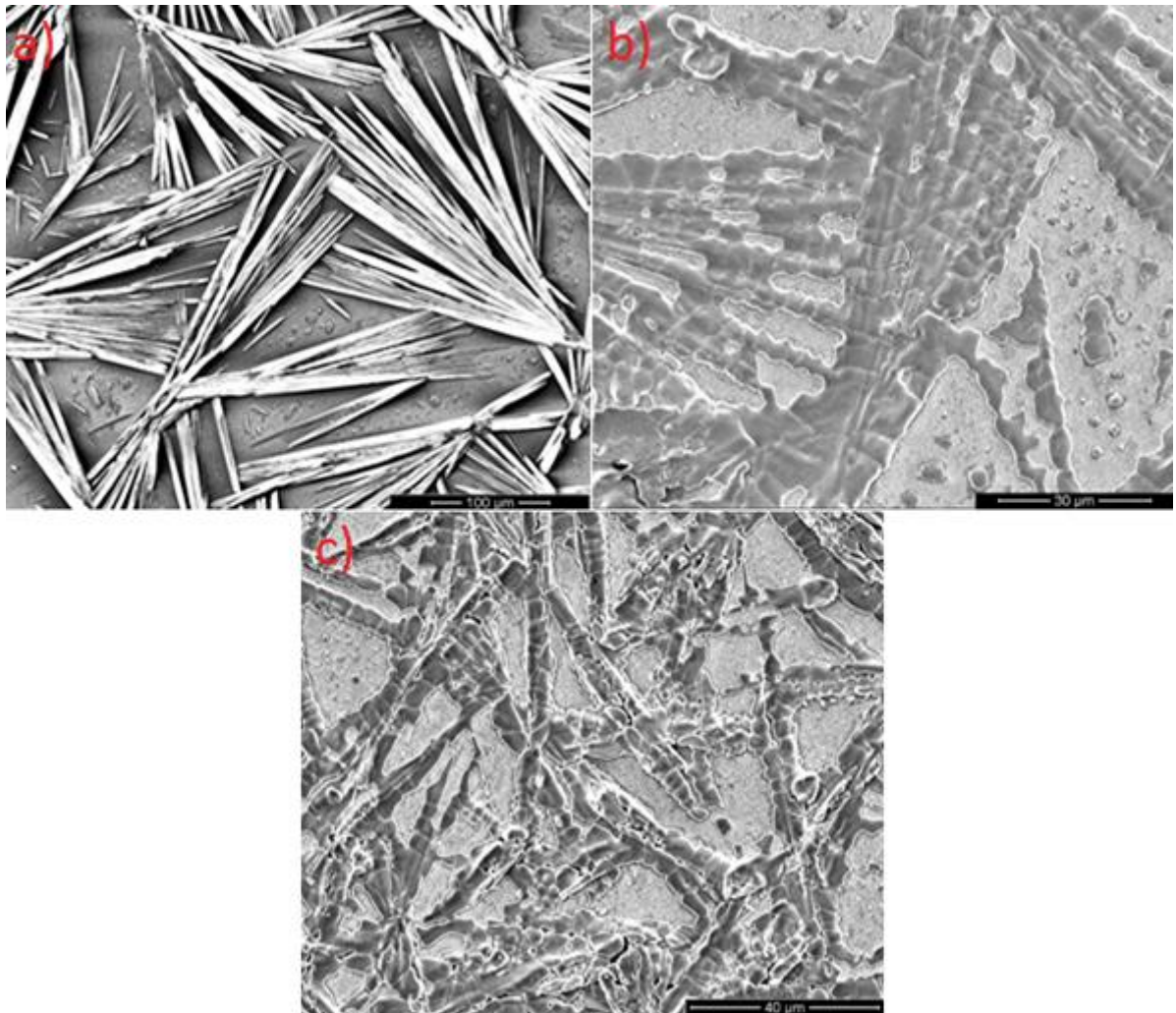


FIG. 4.13 Evolução morfológica dos filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados a 60 °C e tratados termicamente a diferentes tempos: 30s (a), 3 min (b) e 10 min (c).

Com tempos de tratamento maiores a baixa cobertura e a morfologia dendrítica permaneceram, conforme mostram as FIG 4.13 (b,c). No entanto, há uma considerável diferença entre as FIGs 4.13 (a) e 4.13 (b,c). Nota-se a formação de grãos em filmes tratados durante 3 e 10 min, indicando que o complexo de DMF-PbI₂-MAI, que levou à formação das fases intermediárias observadas na FIG 4.10, transformou-se em um filme de perovskita CH₃NH₃PbI₃.

Ao aumentar a temperatura de deposição para 80 °C, observou-se um comportamento similar. Com apenas 30 s, o filme ainda possuía fases intermediárias devido à baixa taxa de evaporação do solvente. No entanto, a intensidade dos picos das fases intermediárias diminuiu e, com tempos de tratamento superiores, a conversão para a fase cristalina de perovskita ocorreu por completo. Dessa forma, nenhum resquício das fases intermediárias é observado com 3 e 10 min de tratamento, como mostrado na FIG. 4.14.

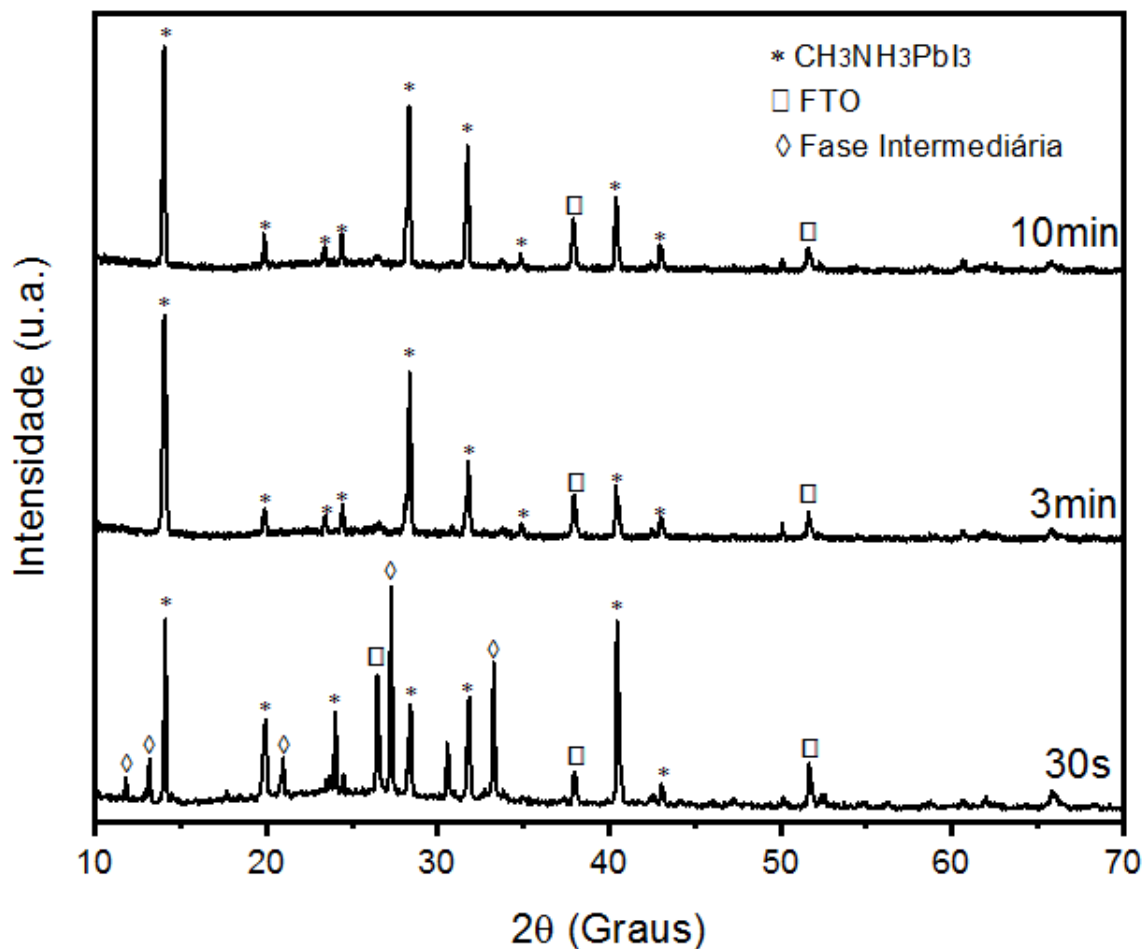


FIG. 4.14 Difratogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m. e 1 s de deposição) depositados a 80 °C e tratados termicamente a diferentes tempos.

Apesar dos filmes apresentarem um comportamento similar ao dos filmes depositados a 60 °C, as imagens de MEV, apresentadas na FIG. 4.15, mostram filmes de perovskita, depositadas a 80 °C, com uma morfologia com grãos equiaxiais. Com tempos de tratamento térmico prolongados, observa-se a coalescência de grãos na FIG. 4.15 (b,c) levando à formação de grãos maiores. Apesar disso, os filmes ainda apresentaram muitas regiões não cobertas, o que impede que sejam utilizados em células solares. De fato, uma morfologia de ilhas também pode ser induzida pela baixa temperatura do substrato, que leva a um encolhimento e pior molhabilidade do filme (BISHOP *et al.*, 2017; BARROWS *et al.*, 2014).

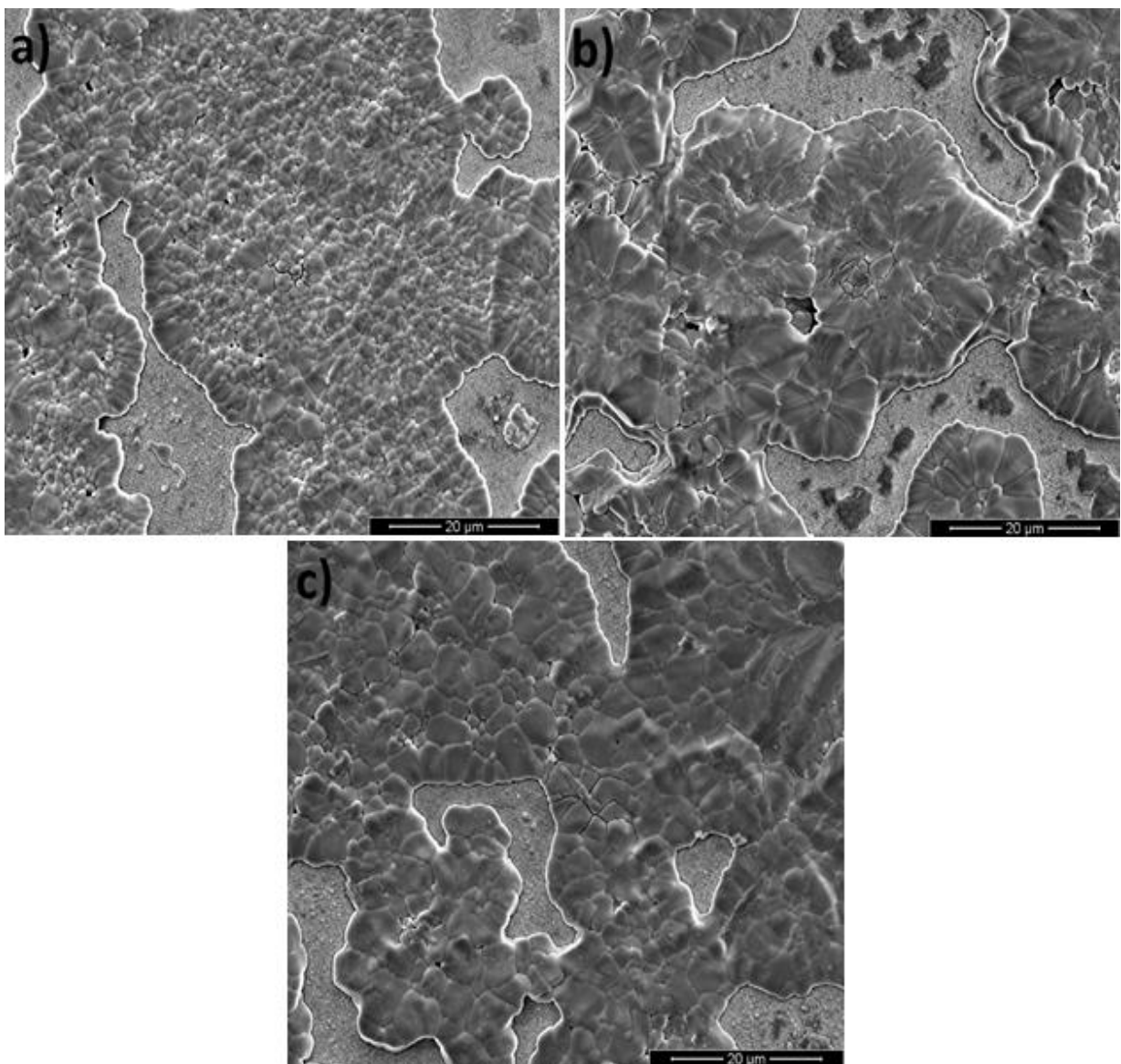


FIG. 4.15 Evolução morfológica dos filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados a 80 °C e tratados termicamente a diferentes tempos: 30 s (a), 3 min (b) e 10 min (c).

As baixas coberturas e a formação de fases intermediárias, nas temperaturas de 60 °C e 80 °C, deram lugar a filmes com boa cobertura e livres de fases extras na temperatura de 100 °C, conforme é observado no difratograma da FIG. 4.16. Diferentemente dos filmes produzidos a 60 °C e 80 °C, não houve formação de fases intermediárias, mesmo para tempo de tratamento de 30 s. Além disso, observa-se a presença de picos de PbI_2 para filmes tratados termicamente em 1 e 3 min devido à exposição à temperatura elevada por um período maior de tempo. Isso mostra que uma diferença de apenas 20 °C levou à degradação do filme apesar de exposto a um tempo muito menor quando comparado aos filmes depositados a 80 °C. Assim, existe uma temperatura ótima que deve ser usada, tanto para evitar o aparecimento de fases intermediárias provenientes da cristalização incompleta do filme em baixas temperaturas, quanto para evitar a degradação via decomposição do filme em altas temperaturas.

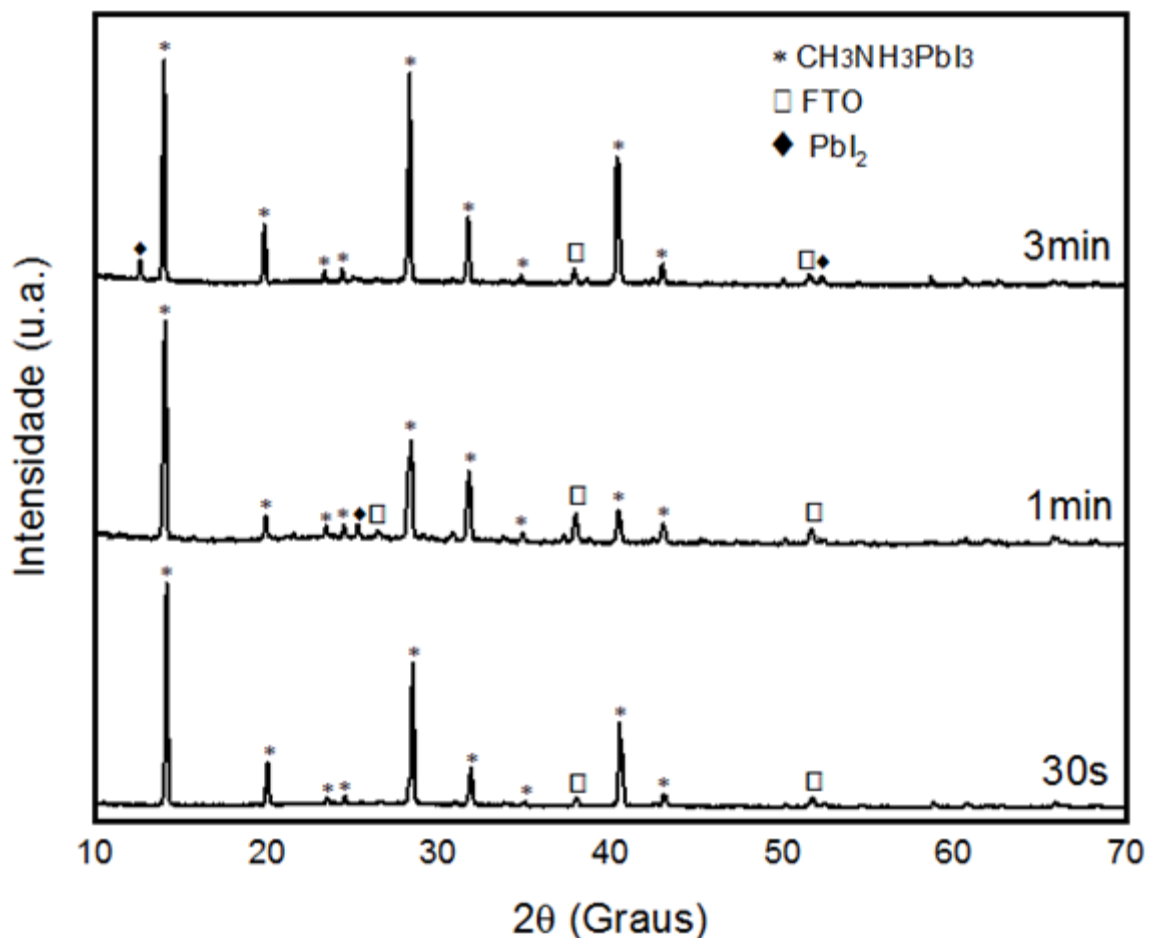


FIG. 4.16 Difratogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m. e 1 s de deposição) depositados a 100 °C e tratados termicamente a diferentes tempos.

Estes resultados não são necessariamente observados em filmes depositados por outras técnicas como *spin coating*, por exemplo, que levam um tempo muito maior para se decompor termicamente quando comparados aos resultados mostrados (DUALEH *et al.*, 2014). Ao contrário dos filmes produzidos por spray, a solução na técnica de *spin coating* possui uma quantidade muito maior de solvente e o tempo de formação do filme se torna muito maior. Conseqüentemente, a formação de PbI_2 também é postergada demandando tempos maiores para formar quando comparados aos da técnica de spray, em que a rápida evaporação do solvente acelera o processo como um todo.

Apesar da evaporação rápida do solvente a 100 °C e conversão completa para a perovskita em apenas 30 s, a morfologia do filme apresentou-se muito heterogênea com grãos de tamanho não uniforme e topografia rugosa como mostrado na FIG 4.17. Embora a conversão ocorra em apenas 30 s, visualmente, o líquido leva um tempo para evaporar e se transformar em um filme de cor escura. Como dito acima, as gotas não caem instantaneamente sobre o substrato o que, em conjunto com a evaporação não instantânea, leva à formação de um filme com relevos e muita rugosidade como mostrado, especialmente, nas FIGs. 4.17 (a,b). O início da decomposição da perovskita e a conseqüente formação do PbI_2 são observados na região em destaque na FIG. 4.17 (c).

Ao elevar a temperatura para 110 °C, a degradação dos filmes de perovskita é acelerada. O difratograma de raios X dos filmes tratados durante apenas 1 min já apresenta picos de PbI_2 bem definidos como mostrado na FIG. 4.18. Com 3 min de tratamento, os picos de perovskita praticamente desaparecem dando lugar aos 4 picos típicos do PbI_2 . Os picos em 12,71°, 25,49°, 38,68° e 52,37° são associados aos os planos (001), (002), (003) e (004) do PbI_2 , respectivamente (HAYASHI *et al.*, 2008; SHKIR *et al.*, 2012).

Quando comparamos a morfologia dos filmes depositados a 110 °C com as de filmes depositados em temperaturas inferiores, notamos uma melhora significativa na uniformidade dos grãos, conforme mostra a FIG. 4.19. Isso se deve à evaporação mais rápida do solvente, quase instantânea, e maior difusão atômica, levando à formação de um filme com características microestruturais adequadas para a utilização em células solares. A presença de fase PbI_2 é mais facilmente identificada nos círculos em amarelo, principalmente na amostra tratada a 3 min (FIG. 4.19 (c)).

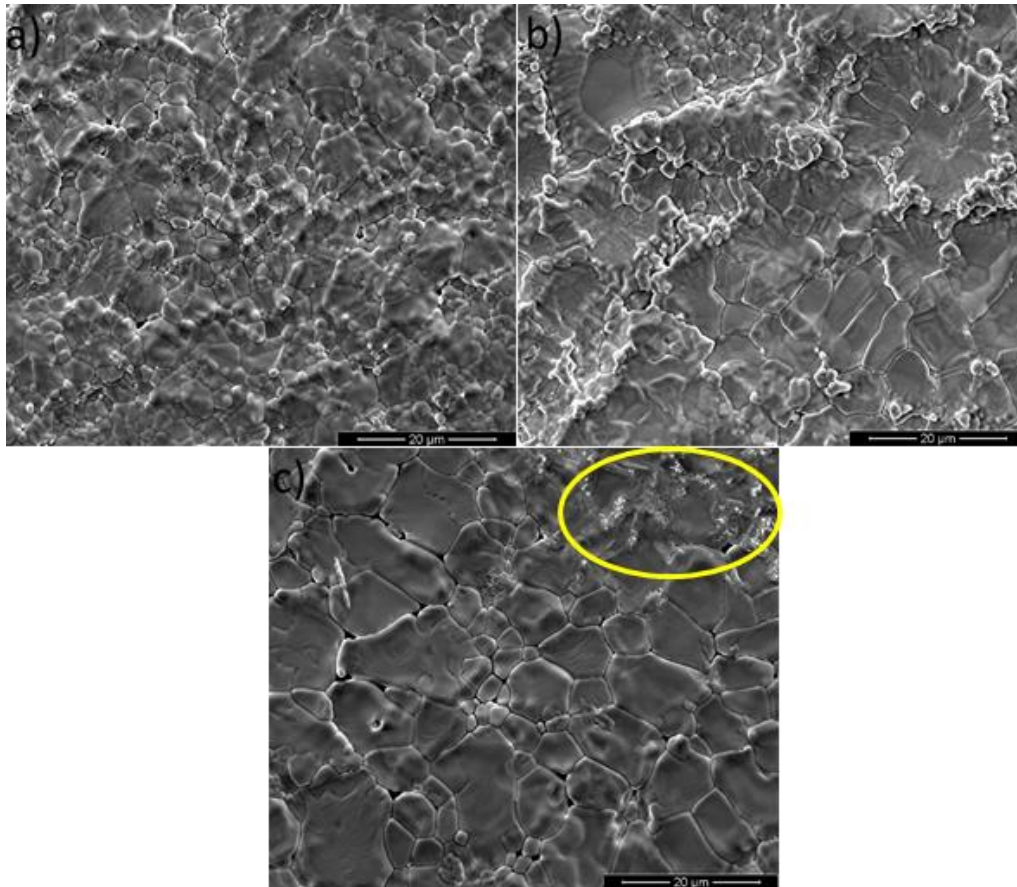


FIG. 4.17 Evolução morfológica dos filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados a 100 °C e tratados termicamente a diferentes tempos: 30 s (a), 1 min (b) e 3 min (c).

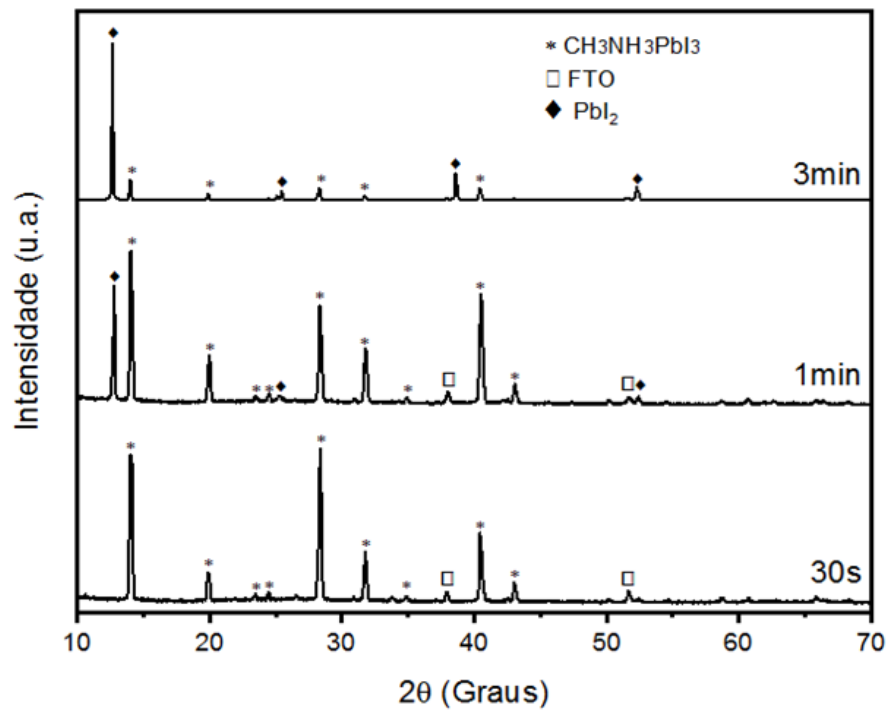


FIG. 4.18 Difratoograma de raios x de filmes de perovskita (10% m. 1 s de deposição) depositados a 110 °C e tratados termicamente a diferentes tempos.

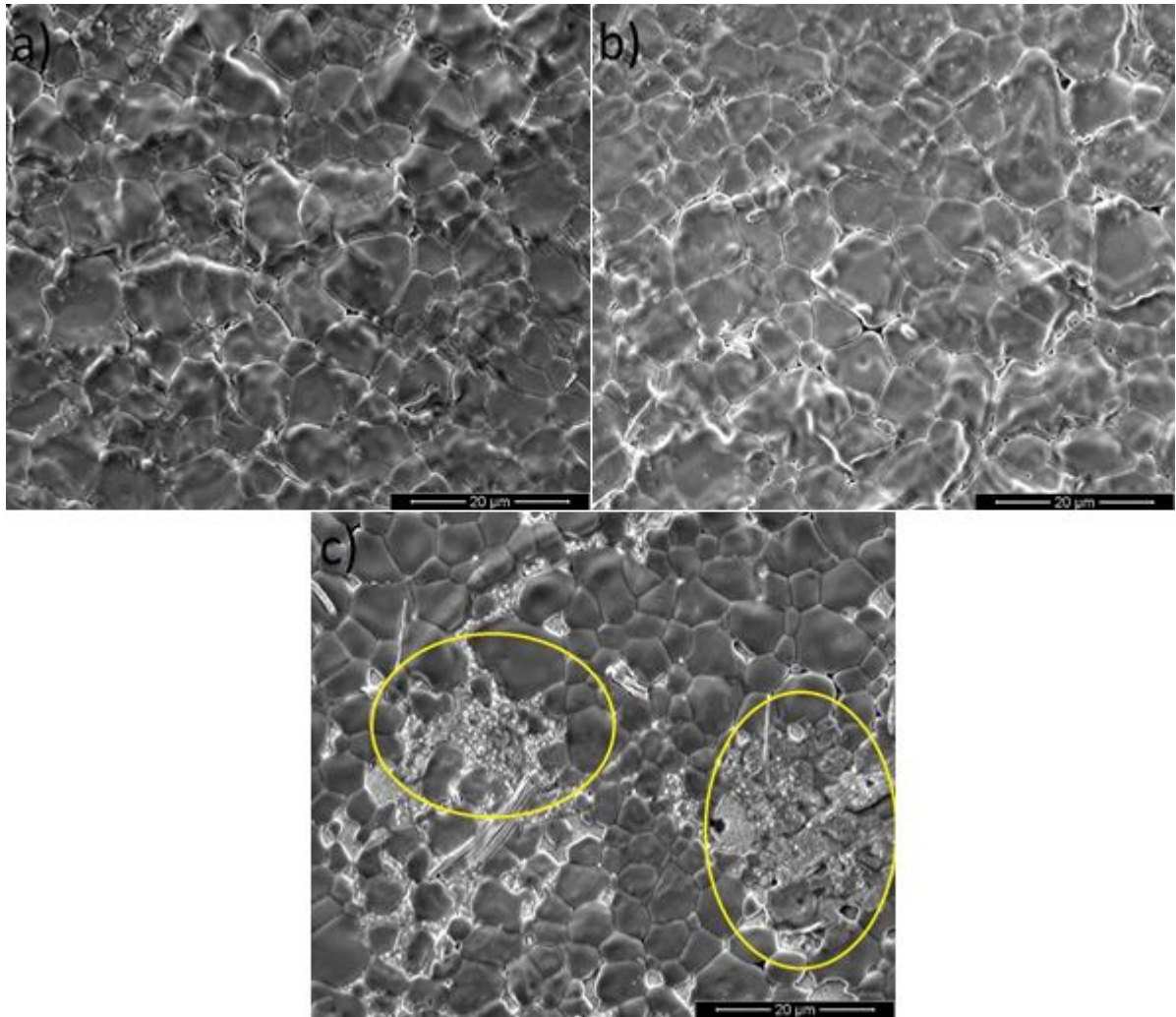


FIG. 4.19 Evolução morfológica dos filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados a 110 °C e tratados termicamente a diferente tempos: 30 s (a), 1 min (b) e 3 min (c).

Apesar da boa uniformidade, o filme ainda apresenta alguns relevos como mostrado na FIG 4.19 (a,b). Isso pode ser explicado pelo spray comercial utilizado que, por não possuir um controle muito fino do fluxo, leva à formação de um filme rugoso. Essa questão pode ser resolvida aumentando um pouco mais a temperatura para que o solvente evapore instantaneamente evitando um acúmulo de líquido e consequente variação maior de relevo.

Dessa forma, aumentou-se a temperatura para 120 °C e observou-se que, ao atingir o substrato, o solvente evaporava no mesmo instante. Isso evitou um acúmulo de solução que levaria à formação de um filme com mais relevos e não-uniforme. Além disso, o acúmulo de líquido no substrato sofre influência do gás de arraste, que espalha esse líquido já depositado levando a um filme não uniforme.

Portanto, a temperatura de 120 °C foi analisada em mais detalhe para escolher um tempo ideal em que o filme não degradasse e tivesse uma boa uniformidade de cobertura e tamanho de grão. Os tempos de tratamento variaram entre 5 s e 1 min.

Os resultados de DRX são exibidos na FIG. 4.20. Observa-se que, nessa temperatura, mesmo para tempos de 5 s, um filme completamente convertido em perovskita é obtido. Isso mostra o potencial que a técnica de spray possui para fabricar filmes de uma forma simples e muito rápida quando comparado a todas as outras técnicas. Quando tratado por tempos maiores que 30 s, nota-se a decomposição do filme de perovskita gerando a fase degradada de PbI_2 . Isso mostra, também, que nessa elevada temperatura deve-se ter um controle muito preciso do tempo, pois, qualquer variação, pode levar à degradação parcial do filme.

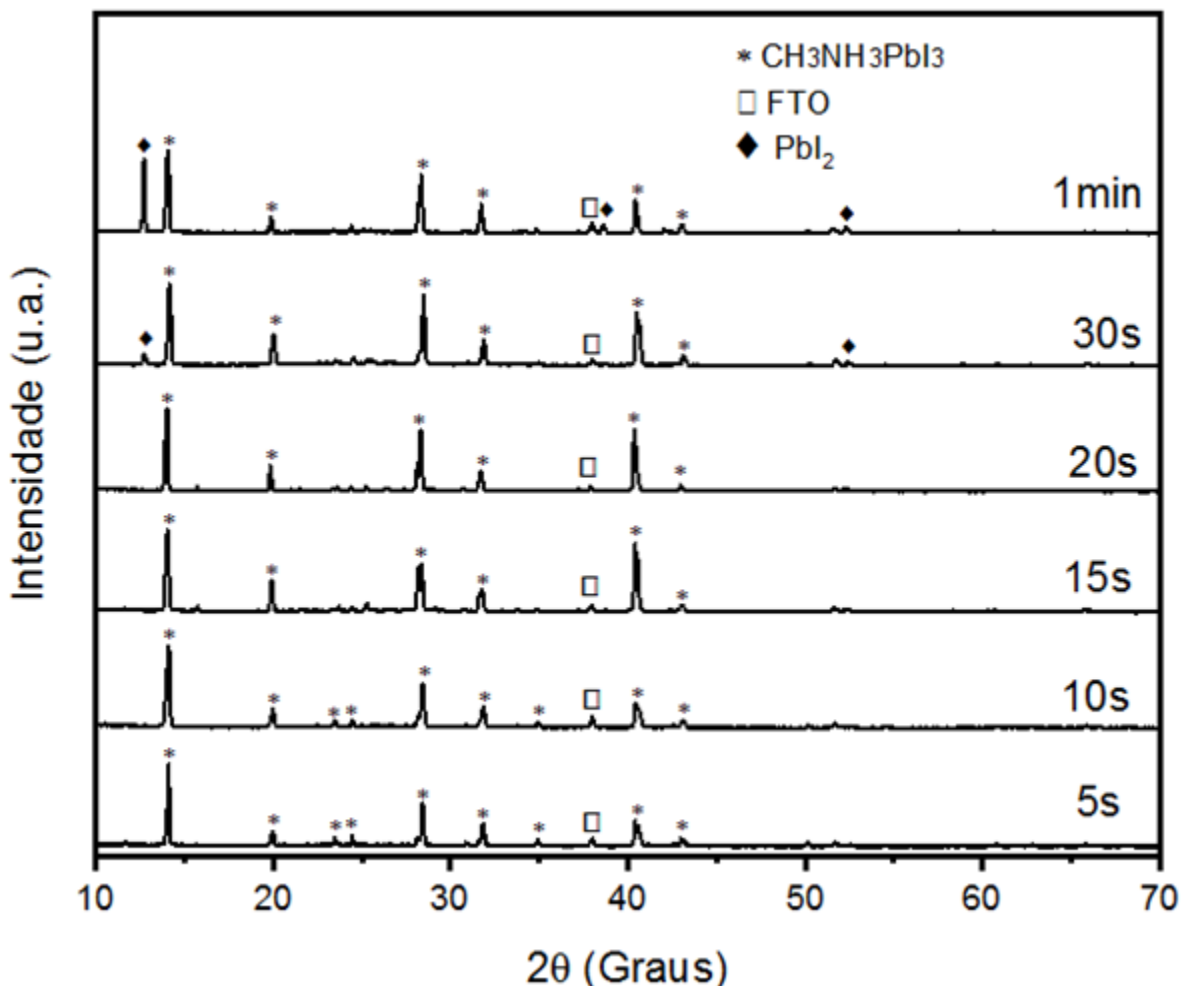


FIG. 4.20 Difratogramas de raios X de filmes de perovskita (10 % m., 1 s de deposição) depositados a 120 °C e tratados termicamente a diferentes tempos.

A FIG. 4.21 mostra que os filmes depositados a 120 °C apresentaram melhor uniformidade ao longo do substrato e possuíam grãos compactos e equiaxiais. A melhora na morfologia é devida justamente à conversão instantânea em perovskita, o que podia ser observado a olho nu. Isso mostra que a taxa de evaporação do solvente possui, de fato, um papel crucial nas características de filmes de perovskita pela técnica de spray.

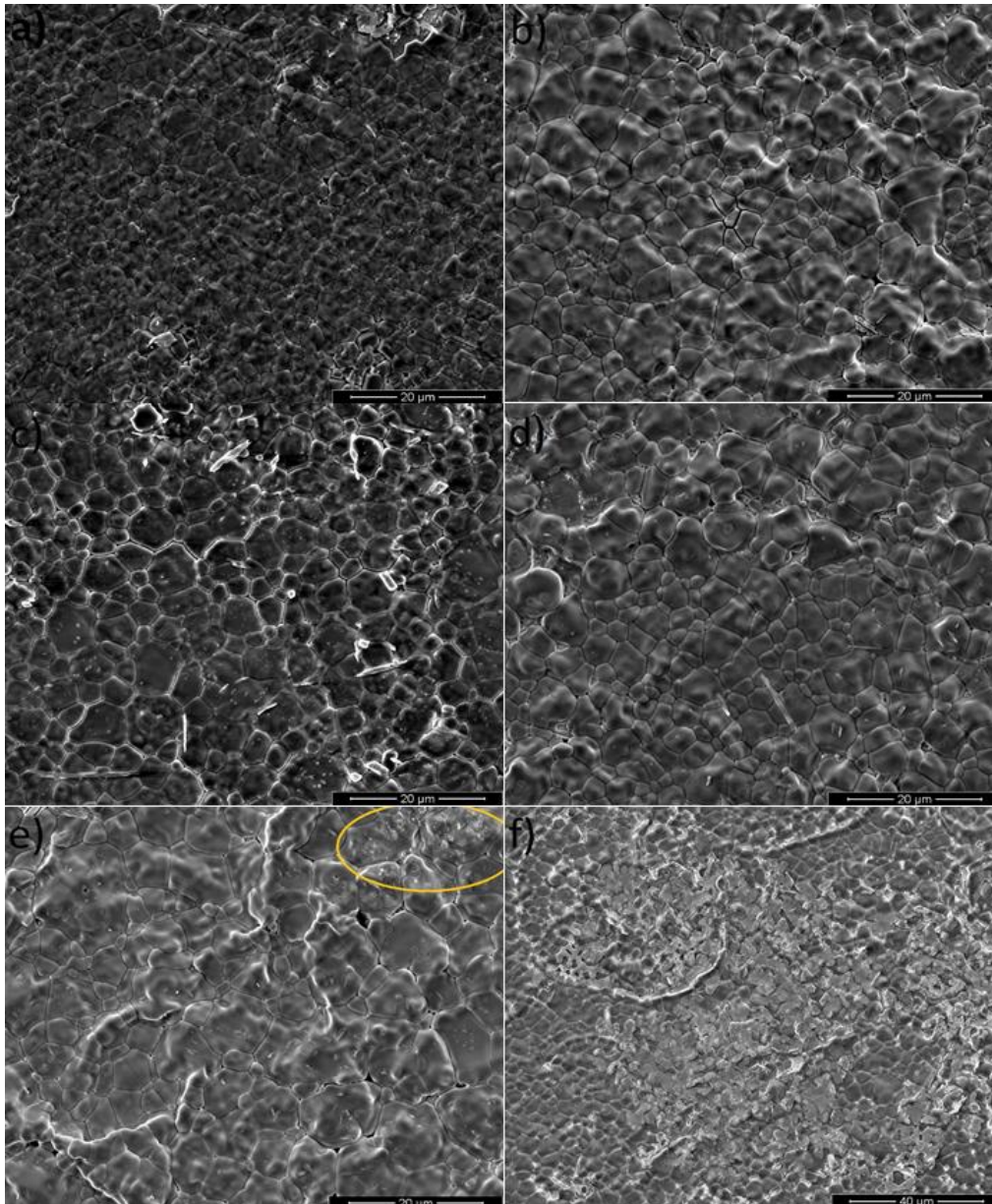


FIG. 4.21 Evolução morfológica dos filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados a 120 °C e tratados termicamente a diferentes tempos: 5 s (a), 10 s (b), 15 s (c), 20 s (d), 30 s (e) e 1 min (f).

As imagens de MEV mostradas na FIG. 4.21 foram analisadas para determinar se houve alteração no tamanho do grão ao longo do tempo de tratamento. O gráfico apresentado na FIG. 4.22 mostra uma tendência de aumento no tamanho do grão com o tempo de tratamento. Apesar dessa tendência estar de acordo com o reportado na literatura, por Bi *et al.* (2014), por exemplo, ela não pode ser confirmada no presente estudo devido ao alto desvio padrão apresentado na análise.

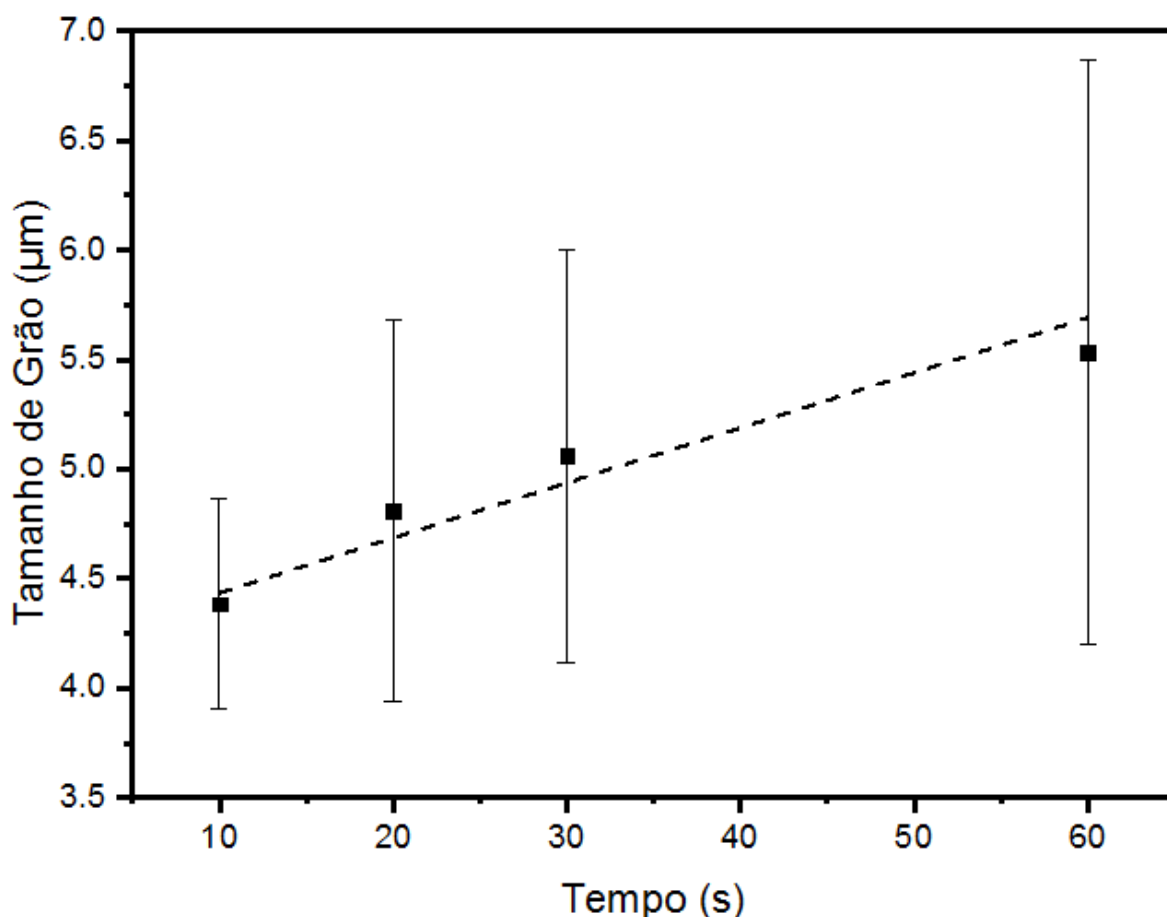


FIG. 4.22 Variação do tamanho de grão com o tempo de tratamento térmico para filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados e tratados a 120 °C.

Ao elevar a temperatura de deposição para 140 °C, uma rápida degradação do filme ocorreu, inviabilizando o uso desta temperatura elevada. A FIG. 4.23 mostra o difratograma do filme depositado a 140 °C com os picos característicos do PbI_2 . Essa elevada temperatura levou a uma degradação total do filme em apenas 30 s.

As imagens de MEV do filme depositado a 140 °C são mostradas na FIG. 4.24 e revelam a morfologia da fase de PbI_2 . Ela é caracterizada por uma morfologia completamente diferente da perovskita, podendo também ser observada nas imagens de MEV previamente reportadas (FIGs. 4.17 (c), 4.19 (c) e 4.21 (e)) por meio do

círculo amarelo bem como a região mais clara na FIG. 4.21 (f). Além disso, a presença de um número considerável de buracos no filme é explicada pela reação de decomposição do filme (EQs. 2.5 e 2.6) em que a formação de PbI_2 é acompanhada da liberação de diversos componentes em forma de gases como NH_3 , CH_3I , CH_3NH_2 e HI .

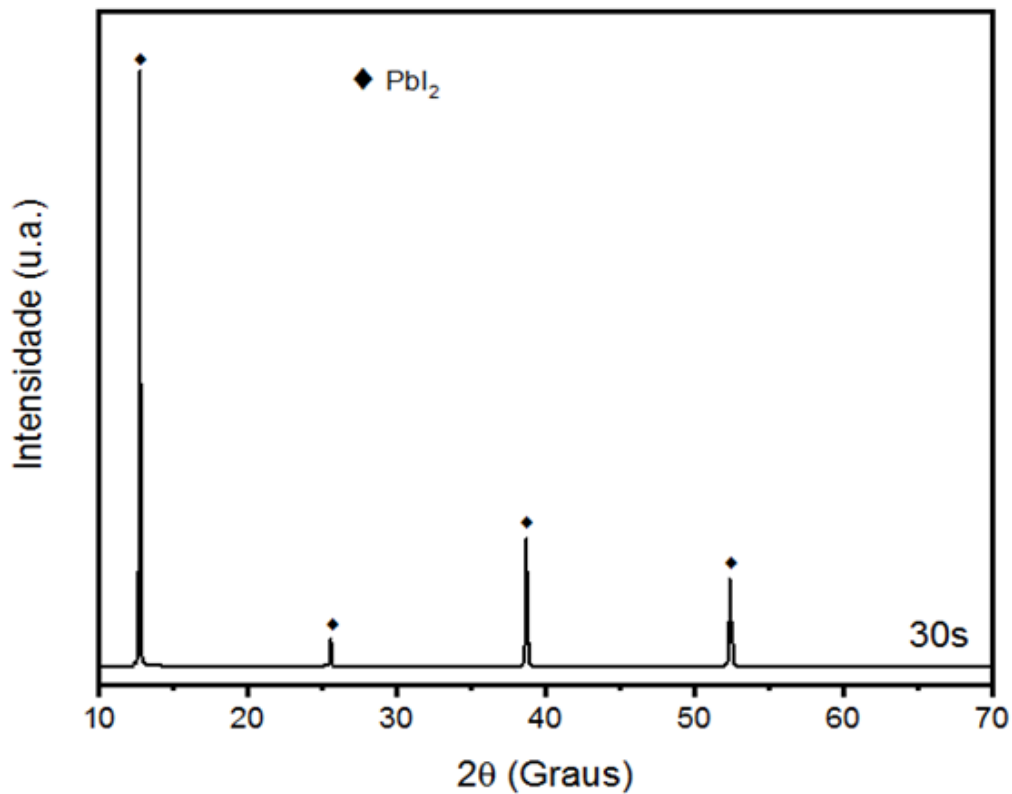


FIG. 4.23 Difratoograma de raios X de um filme de perovskita degradado (10% m., 1 s de deposição) depositado a 140 °C e tratados termicamente por 30 s.

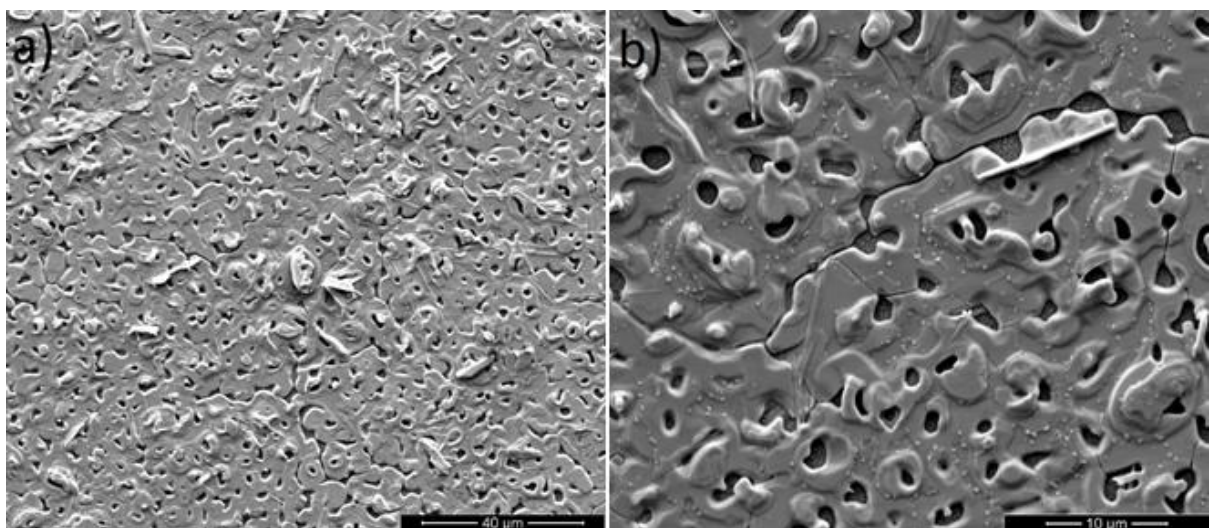


FIG. 4.24 Morfologia de um filme de perovskita degradado (10% m., 1 s de deposição) depositado a 140 °C e tratado por 30 s.

Os resultados de microestrutura mostram que a temperatura possui um papel crucial na morfologia de filmes de perovskita. Diferentemente das outras técnicas de deposição, a taxa de evaporação do solvente, nesse caso, deve ser alta o suficiente para a obtenção de filmes de perovskita com uniformidade desejada. Além disso, devido ao baixo ponto de evaporação do solvente, qualquer variação de temperatura pode impactar muito o processo de obtenção do filme, promovendo ou a formação ou a degradação em questão de segundos.

A temperatura, como mostrado até agora, possui um papel importante na microestrutura do material. Em termos moleculares, o efeito da temperatura também pode ser analisado pelo espectro de FTIR que fornece informações sobre os modos vibracionais das moléculas orgânicas do filme de perovskita.

Antes de discutir o espectro, na FIG. 4.25, destaca-se a presença do pico relacionado ao CO₂ devido à análise realizada em ambiente atmosférico. Ao analisar o gráfico da FIG. 4.25, observa-se uma mudança no número de picos entre os filmes depositados em diferentes temperaturas. Observando a linha pontilhada em 1643 cm⁻¹, nota-se que o pico relacionado à ligação C=O desaparece completamente para temperaturas de 100 °C. Esse desaparecimento está relacionado justamente à evaporação do solvente DMF, que possui a estrutura química representada na FIG. 4.26.

A presença do pico de C=O no FTIR confirma presença de uma fase relacionada ao complexo de DMF-PbI₂-MAI detectado pela difração de raios X e mostrado nos difratogramas da FIG. 4.10, FIG. 4.11 e FIG. 4.14. Com o aumento de temperatura, os picos relacionados à presença do solvente desaparecem dando lugar aos picos típicos da perovskita, conforme apresentado na TAB. 4.2, os quais foram identificados de acordo com a literatura (GLASER *et al.*, 2015; OXTON & KNOP, 1977). Além do desaparecimento de picos relacionados ao DMF, a leve mudança dos picos da perovskita para números de onda menores nos diz que a interação intermolecular está mais forte. No caso da perovskita, a interação entre o cátion de metilamônio e a gaiola de [PbI₆]⁴⁻ se torna mais forte, levando a um deslocamento nos picos para números de onda menores. Isso se deve à natureza eletrostática da ligação entre o cátion e a estrutura do haleto metálico que exhibe interações mais fortes à medida que sua formação é consolidada. Essa variação no número de onda é observada para os picos 6 e 7 que mostram uma diminuição no número de onda para temperaturas de deposição maiores.

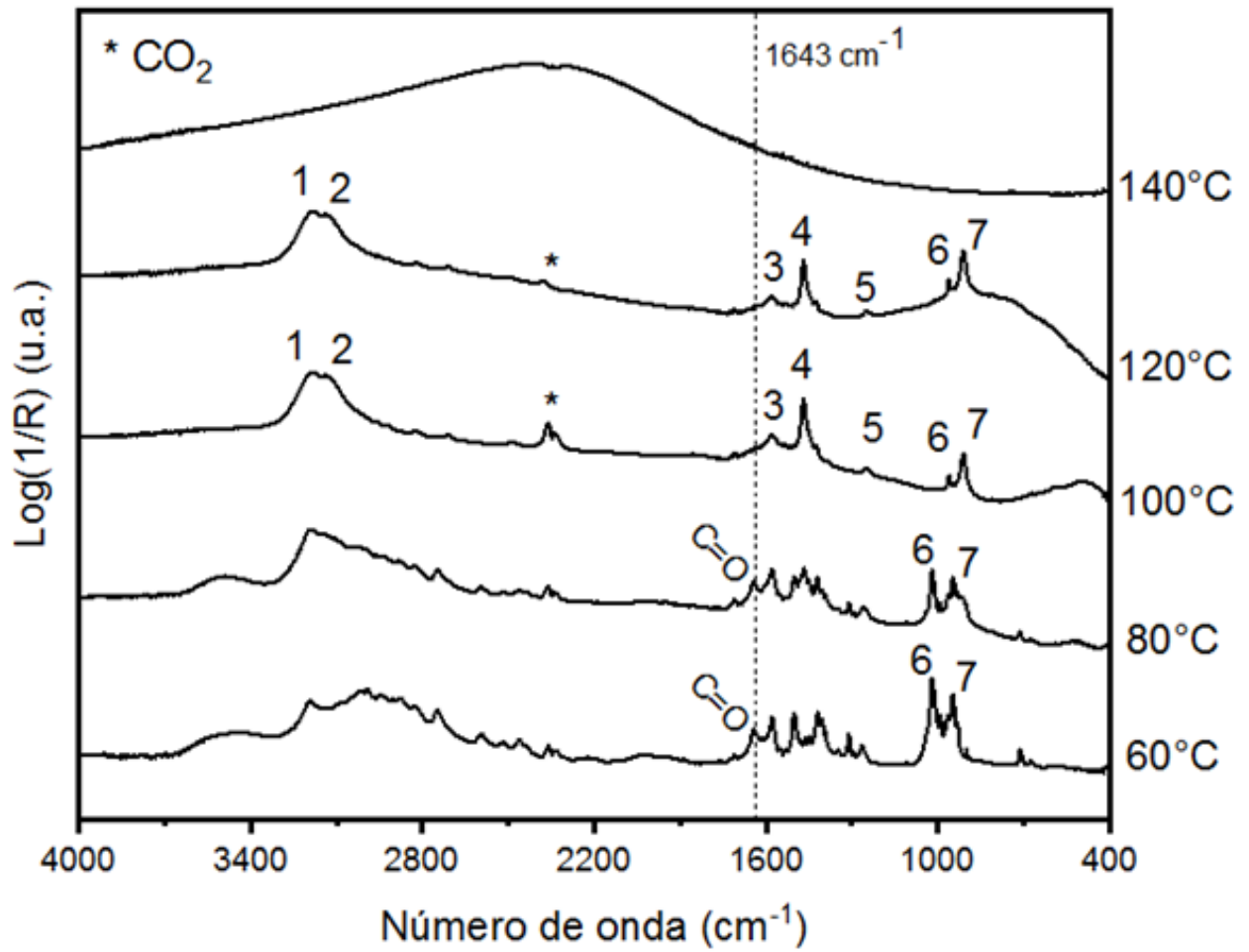


FIG. 4.25 Espectro de FTIR de filmes de perovskita (10% m, 1 s de deposição, 30 s de tratamento) depositados em diferentes temperaturas.

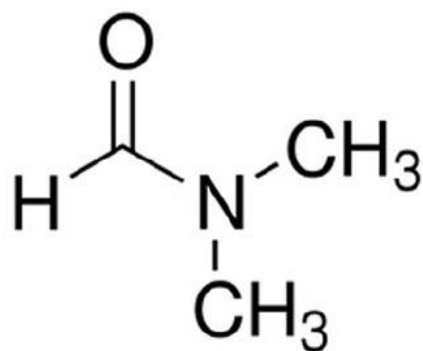


FIG. 4.26 Estrutura química do dimetilformamida.

TAB. 4.2 Picos encontrados na análise de FTIR dos filmes de perovskita

Pico	Número de onda (cm ⁻¹)	Modos vibracionais
1	3183	NH ₃ ⁺ extensão assimétrica
2	3138	NH ₃ ⁺ extensão simétrica
3	1581	NH ₃ ⁺ flexão assimétrica
4	1469	. NH ₃ ⁺ flexão simétrica
5	1248	CH ₃ -NH ₃ ⁺ torção
6	960	C-N extensão
7	908	CH ₃ -NH ₃ ⁺ torção

*Segundo GLASER *et al.*, (2015) e OXTON & KNOP, (1977).

Os resultados estão de acordo com os encontrados por DRX que mostraram que temperaturas de deposição de 60 °C e 80 °C e tratamento por 30 s não permitem a evaporação completa do solvente, retardando a consolidação da formação da perovskita CH₃NH₃PbI₃. Além disso, as amostras depositadas a temperaturas acima de 100 °C apresentaram picos de FTIR mais bem definidos como mostrado na FIG. 4.25. Por fim, a degradação completa da perovskita na amostra depositada a 140 °C leva ao desaparecimento dos picos. Esse resultado se deve ao desaparecimento do composto orgânico, detectável por FTIR.

A FIG. 4.27 mostra o efeito da temperatura na banda de absorção do material. O filme produzido a 60 °C não apresenta uma aresta de absorção típica da perovskita. As franjas observadas nos espectros devem-se às interferências construtivas e destrutivas ao longo da espessura do filme. A queda típica só ocorre em temperaturas acima de 80 °C, em que pode-se observar uma queda em torno de 800 nm, a qual também ocorre para os filmes depositados nas temperaturas de 100°C e 120°C. Isso está de acordo com os resultados encontrados anteriormente, que revelaram a formação da perovskita CH₃NH₃PbI₃ nessas temperaturas de deposição.

Já em 140 °C, uma mudança é esperada devido à decomposição do filme em PbI₂, conforme revelado pelas análises de DRX e FTIR. Visualmente, essa degradação é visível e pode ser identificada pela cor amarela dos filmes. Consequentemente, um deslocamento na banda proibida é esperado para comprimentos de onda menores, conforme é observado no respectivo espectro de transmitância. A aresta de absorção da amostra depositada a 140 °C ocorre em torno

de 500 nm. O cálculo da banda proibida foi realizado e seus respectivos valores são mostrados na TAB. 4.3.

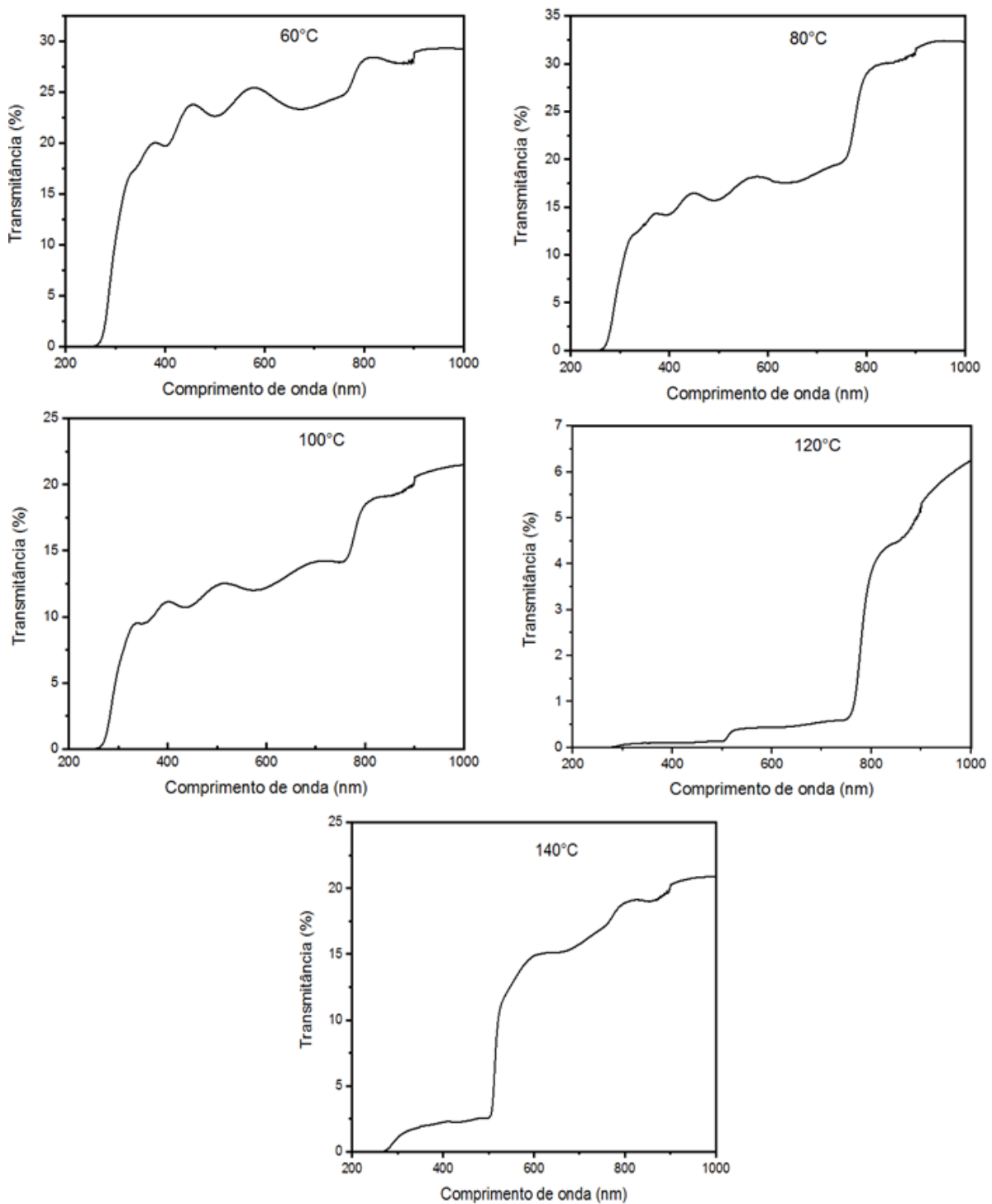


FIG. 4.27 Transmittância de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição, 30 s de tratamento) depositados a diferentes temperaturas.

TAB. 4.3 Valores da banda proibida para filmes de perovskita (10% m., 1s de deposição, 30s de tratamento) depositados a diferentes temperaturas.

Temperatura de deposição (°C)	Banda proibida (eV)
60	-
80	1,49
100	1,45
120	1,54
140	2,36

De acordo com estes resultados, a temperatura de 120 °C e o tempo de tratamento de 20 s foram escolhidos para o processamento dos filmes de perovskita, pois esses apresentaram melhor morfologia, com grãos equiaxiais e grandes. Além disso, nestas condições, os filmes eram cristalinos, sem sinais de decomposição.

4.2.3 EFEITO DA ADIÇÃO DE CLORO

A adição de cloro foi realizada na solução original, antes da deposição, em diferentes proporções molares, para fins de análise microestrutural, óptica e química. A temperatura e tempo de tratamento escolhidos foram de 120 °C e 20 s, valores otimizados conforme mostrado na seção 4.2.2. Inicialmente, depositaram-se filmes com todas as proporções utilizando esses mesmos parâmetros. No entanto, foi notado que, à medida que a proporção molar de $PbCl_2$ aumentava, os filmes degradavam mais rapidamente. A degradação era tão mais acelerada que, para as proporções de 0,5M e 1M, foi possível observá-la visualmente, com a mudança de coloração do preto para o amarelo.

A rápida degradação ocorreu provavelmente devido à formação de cloreto de metilamônio (MACl), um produto muito volátil (NENON *et al.*, 2016) com pressão de vapor maior do que a do MAI, o que acarreta em uma perda de massa muito grande devido à alta temperatura de deposição. Além disso, é reportado na literatura que o composto MACl facilita a perda de MAI, o que acelera ainda mais o mecanismo de decomposição da perovskita e consequente formação de PbI_2 (NENON *et al.*, 2016).

A FIG. 4.28 mostra o efeito da adição de cloro na microestrutura dos filmes. A análise confirma a rápida formação de PbI_2 em comparação a filmes depositados sem cloro (0M). Outro aspecto importante de se notar é que a adição de cloro, mesmo em altas concentrações, não promoveu a formação de fases extras. Isso pode ser explicado pela baixa capacidade da rede perovskita de absorver cloro, ou seja, o cloro age somente em pequenas proporções na rede da $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$.

De fato, a baixa absorção do cloro é frequentemente reportada na literatura, que relata que a substituição de iodo por cloro não é suficientemente alta para modificar os parâmetros de rede da estrutura (YU *et al.*, 2014, DHARANI *et al.*, 2014). A grande diferença entre os raios iônicos Cl^- e I^- impede a formação de uma solução sólida de maior extensão, levando a picos de DRX em posições muito próximas na FIG. 4.28.

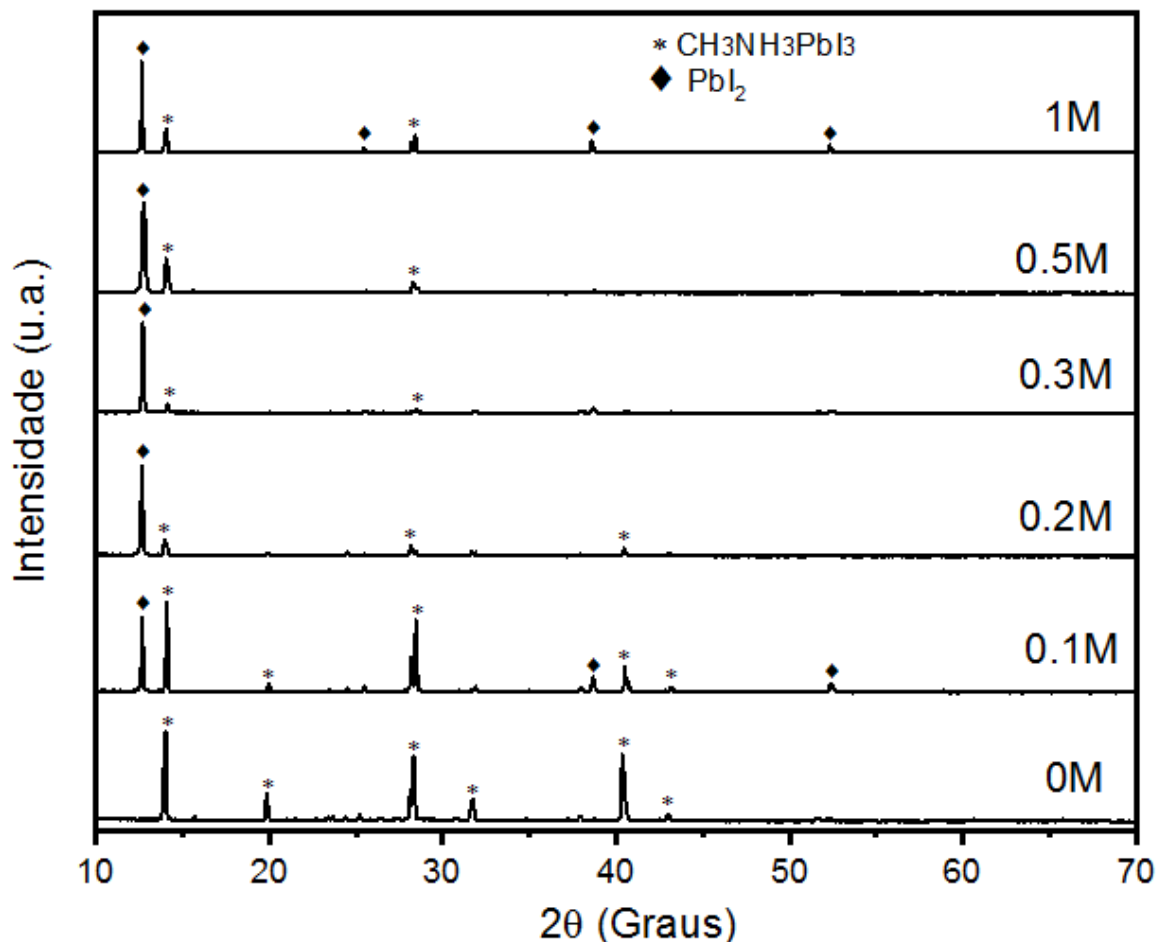


FIG. 4.28 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) depositados a 120 °C, tratados termicamente por 20 s e dopados com diferentes proporções de cloro na solução original.

Devido à rápida degradação da perovskita com cloro nestas condições de processamento, a temperatura de deposição e o tempo de tratamento foram reduzidos para 110 °C e 5 s, respectivamente. Esses parâmetros foram escolhidos para tentar não reduzir muito a taxa de evaporação do solvente, mantendo, assim, a qualidade do filme, e ao mesmo tempo evitar a degradação do mesmo. A FIG. 4.29 mostra os difratogramas de raios x de filmes crescidos nessas condições com várias proporções de cloro. Observa-se que a degradação da perovskita foi suprimida devido à menor temperatura de deposição e ao menor tempo de tratamento utilizados. Mesmo assim, filmes com 1M de cloro apresentaram uma pequena quantidade da fase PbI_2 .

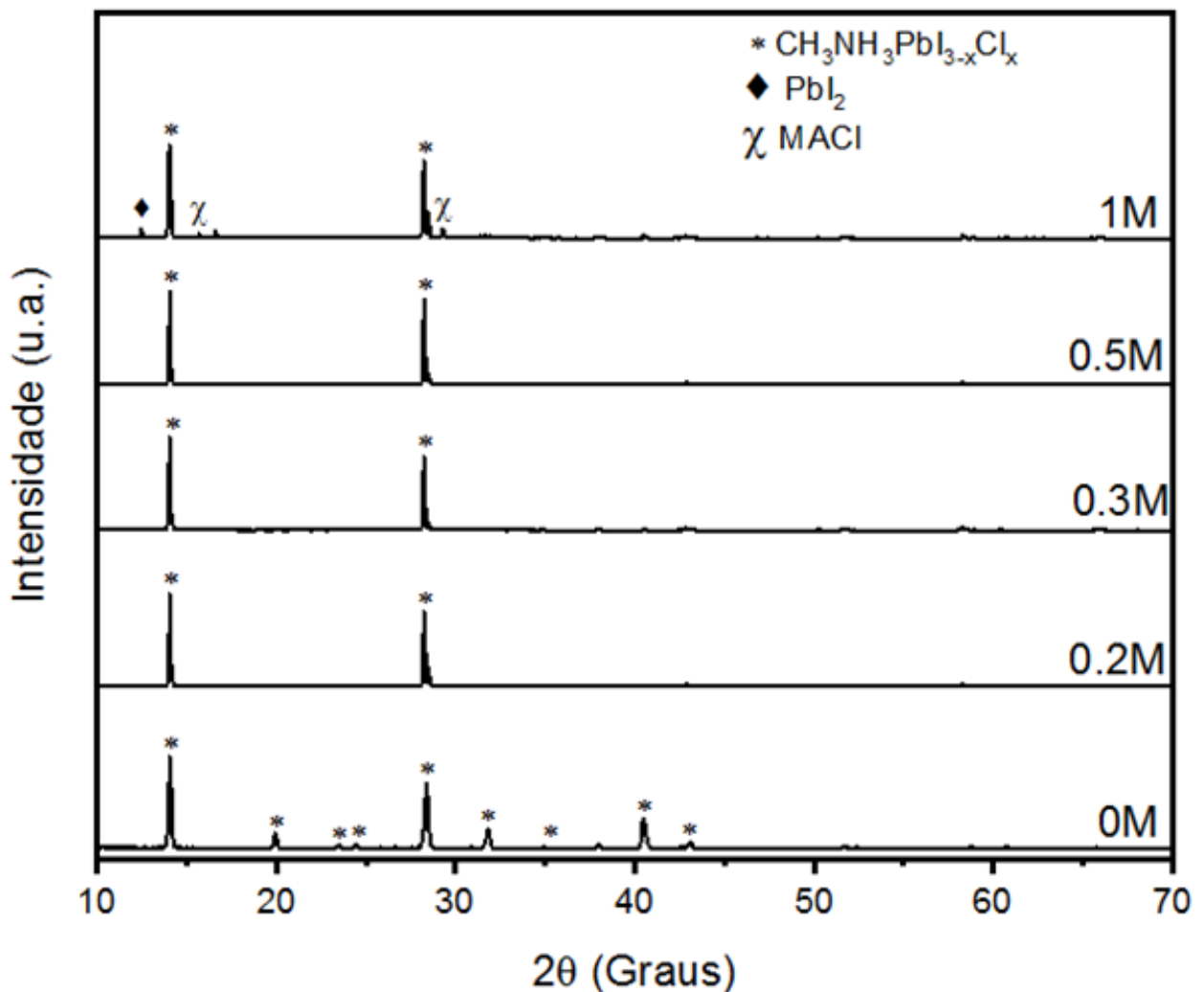


FIG. 4.29 Difratogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição), depositados a 110 °C, tratados termicamente por 5 s e dopados com diferentes proporções de cloro na solução original.

Diferentemente dos filmes depositados sem cloro, os filmes com cloro apresentaram um alto grau de cristalinidade e orientação preferencial no plano (110) e como mostrado na FIG. 4.29. Uma maior orientação dos filmes de perovskita na direção do eixo perpendicular ao substrato (110) e (220) confere melhor desempenho fotovoltaico (DOCAMPO *et al.*, 2014). Assim, a alta orientação dos filmes de perovskita fabricados a partir do cloro pode ser, de fato, favorável na fabricação dos dispositivos.

Ao aumentar a porcentagem de cloro, a orientação é mantida, mostrando que a quantidade de cloro nos precursores, mesmo em baixas quantidades, acarreta em efeitos similares em termos de orientação e cristalinidade. As deposições feitas com 1M de cloro acarretaram em novos picos no difratograma, os quais são associados com MACl (cloreto de metilamônio) (UNGER *et al.*, 2014).

É sabido que durante o processo de formação do filme ocorre a formação de fases intermediárias conforme descrito na seção 2.8. Desta forma, a presença desses picos extras pode estar associada ao baixo limite de solubilidade do cloro na rede da perovskita e ao curto tempo de tratamento que pode ter suprimido a completa sublimação das fases intermediárias (MA *et al.*, 2015).

Alguns autores reportam uma pequena variação do parâmetro de rede com a adição de cloro e, desta forma, identificam se o cloro está presente ou não na rede da perovskita (UNGER *et al.*, 2014, COLLELA *et al.*, 2014). Devido à diferença dos raios iônicos, é de se esperar variações dos parâmetros de rede da estrutura tetragonal da perovskita caso haja uma incorporação de Cl significativa na rede, no lugar do iodo. Para investigar melhor a influência do cloro na estrutura da perovskita, os parâmetros de rede foram calculados pelo método de Holland e Redfern (HOLLAND & REDFERN, 1997), para as diferentes concentrações, e são apresentados na TAB. 4.4 e FIG. 4.30.

:

TAB. 4.4 Variação do parâmetro de rede com a proporção de cloro na solução original.

Proporção de Cl (M)	a (Å)	c (Å)
0	8.858	12.632
0.2	8.915	12.539
0.3	8.917	12.531
0.5	8.921	12.540
1	8.954	12.460

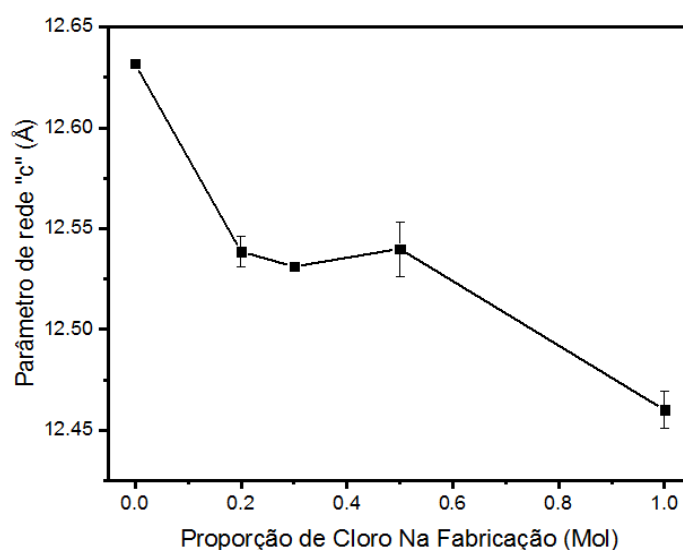


FIG. 4.30 Variação do parâmetro de rede com a proporção de cloro na solução original.

Para o filme fabricado sem a adição de cloro, os parâmetros obtidos para “a” e “c” foram 8,858 Å e 12,632 Å, respectivamente, os quais estão próximos aos reportados na literatura (OKU *et al.*, 2015). Com o aumento das concentrações de cloro, os valores dos parâmetros de rede são alterados mostrando que a incorporação do cloro pode ter, de fato, ocorrido conforme reportado, também, por outros autores (COLLELA *et al.*, 2014).

Como o cloro ocupa o eixo axial da estrutura cristalina, é de se esperar que substituição do iodo por cloro diminua o parâmetro de rede “c”. Apesar da limitação da análise devido a resolução utilizada, a diferença entre os valores extremos, 0M e 1M, mostrados na FIG. 4.30, não pode ser desprezada. Além disso, a alta cristalinidade dos filmes com orientação preferencial no plano (110), como mostrado pelos difratogramas, corrobora que a incorporação do cloro acontece na posição apical do octaedro inorgânico, previsto, também, em um estudo de modelagem de

MOSCONI *et al.* (2013). Por outro lado, a tendência de aumento no valor do parâmetro “a” não é prevista por nenhum modelo na literatura. Na realidade, este parâmetro apresenta valores muito semelhantes (“a” = 8,86 Å) tanto para o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ quando para o caso extremo, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ (MOSCONI *et al.*, 2013).

A FIG. 4.31 mostra o efeito da adição de cloro na morfologia final do filme. Ao adicionar cloro, nota-se que os grãos característicos apresentam pequenas estruturas porosas cujos tamanhos aumentam à medida que ocorre um incremento de cloro na solução original. O surgimento desses poros na superfície está diretamente relacionado ao processo de formação da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$.

Enquanto que o processo de formação, sem cloro, envolve uma estequiometria perfeita, a partir do momento em que se adiciona cloro, por meio do PbCl_2 , independentemente da quantidade, a estequiometria muda e uma quantidade extra de metilamônio é adicionada. Como descrito pelas EQs. 2.7, 2.8 e 2.9, o processo de formação da perovskita dopada com cloro acontece pela união do metilamônio extra, CH_3NH_3 , ao cloro formando $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$. Como esse processo ocorre por meio da difusão do cloro até a superfície, é de se esperar que a sublimação também ocorra nessa região (WILLIAMS *et al.*, 2014).

Como o MgCl_2 possui uma alta pressão de vapor, ele rapidamente deixa o material em forma de gás, mesmo em 5 s de tratamento térmico. A temperatura de 110 °C utilizada levou a uma rápida sublimação do composto e conseqüente formação de estrutura porosa na superfície dos grãos.

A FIG. 4.32 mostra os espectros de FTIR dos filmes de perovskita dopados com cloro. Não são observadas variações nas posições dos picos dos diferentes níveis de dopagem. Desse modo, mesmo que a dopagem de cloro tenha sido efetiva, ela não foi suficientemente alta para ser detectada pela técnica de FTIR e, dessa forma, alterar o espectro do infravermelho. Portanto, a pequena inclusão de cloro, como mostrado pela alteração do parâmetro de rede, não influenciou, pelo menos de modo detectável, os modos vibracionais do componente orgânico apresentados na FIG. 4.32. MA *et al.* (2013) mostraram que filmes com maiores teores de cloro possuem o pico endereçado ao modo de vibração de flexão do NH_3^+ deslocado para frequências menores, o que não ocorre no presente estudo, confirmando a baixa incorporação do cloro na rede da perovskita.

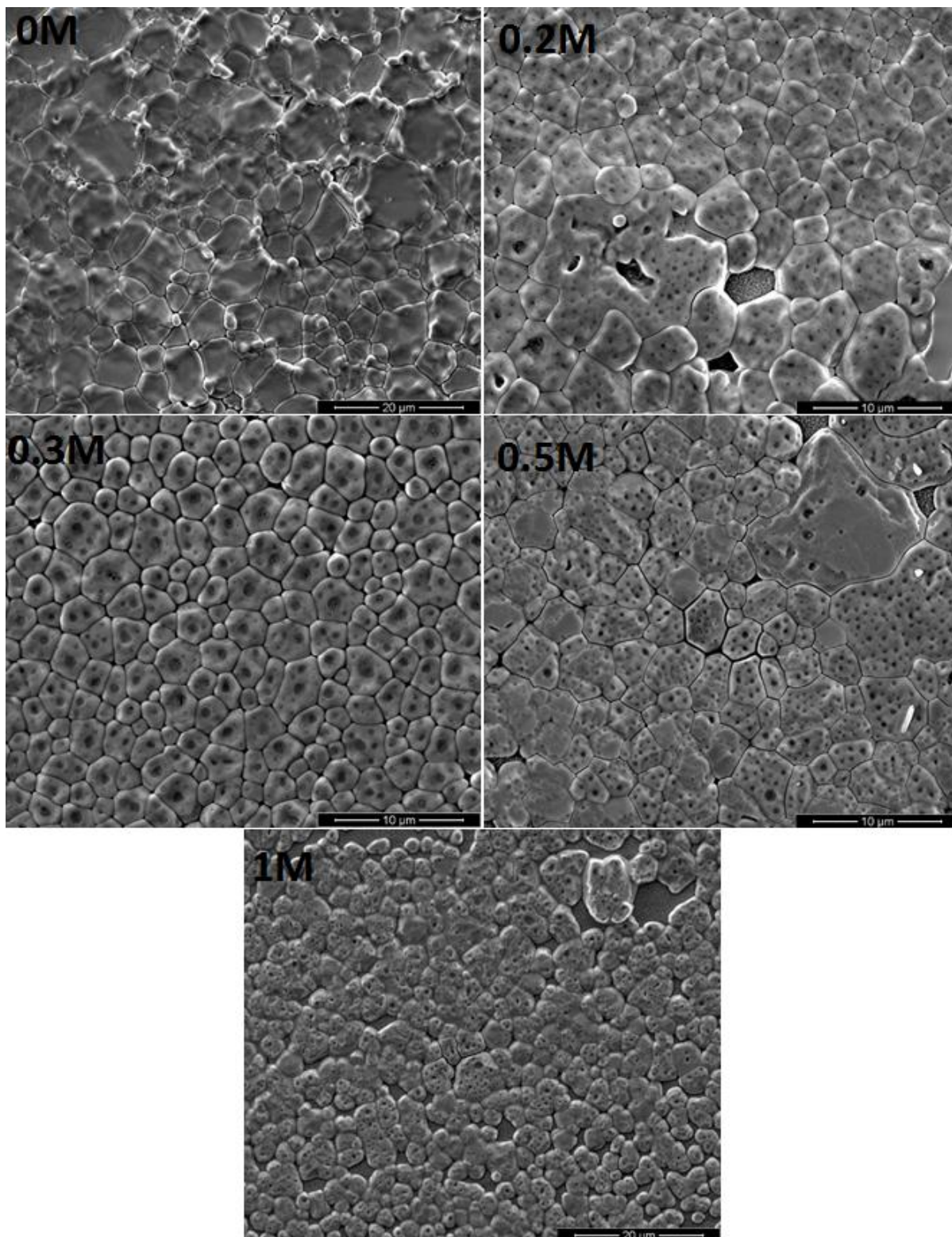


FIG. 4.31 Morfologia dos filmes de perovskita (10% m., 1s de deposição, temperatura de deposição de 110 °C e tratados por 5 s) produzidos a partir de diferentes proporções de cloro na solução original.

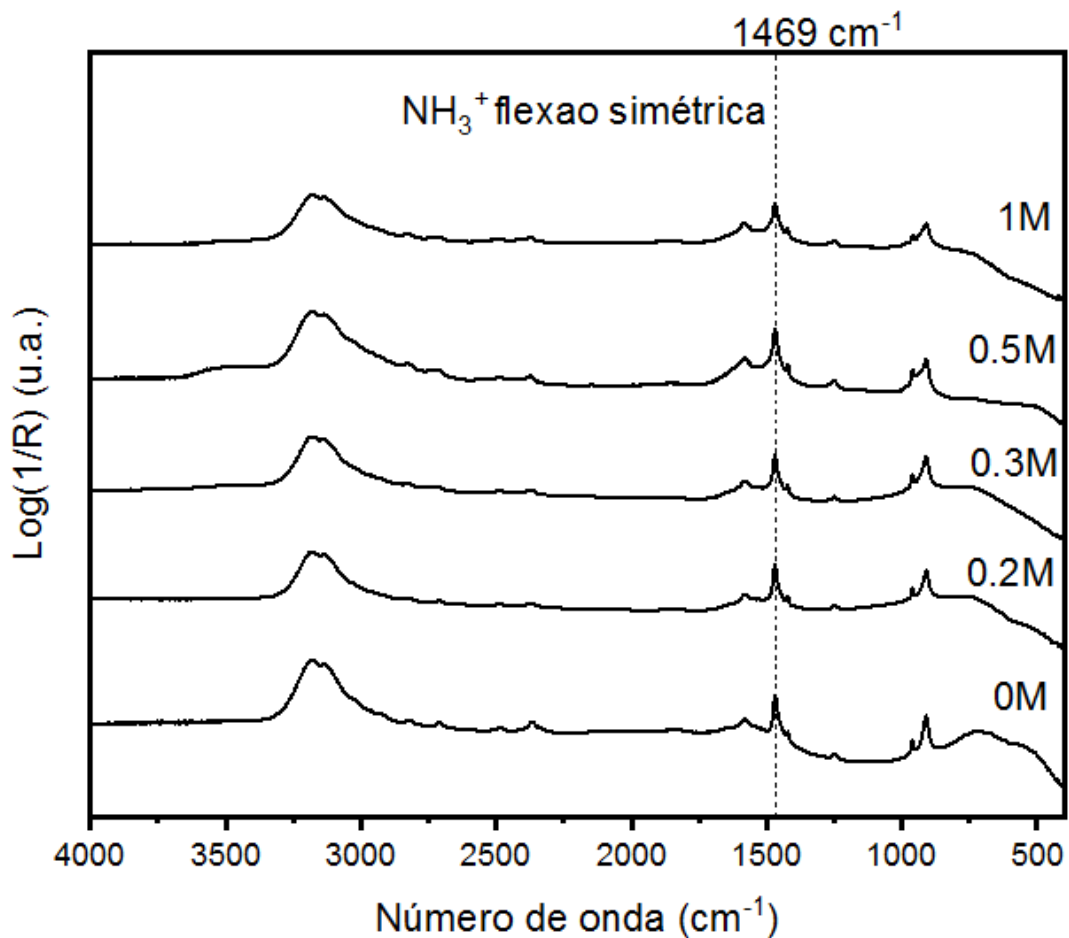


FIG. 4.32 Espectros de FTIR de filmes de perovskita (10% m, 1 s de deposição) depositados a 110 °C e tratados por 5 s e com diferentes proporções de cloro na solução original.

Em resumo, os filmes depositados a partir de uma solução com cloro mostraram-se muito mais propensos a se degradarem que os filmes sem cloro. Com isso, a temperatura e tempo de tratamento de 120 °C e 20 s, previamente estabelecidos, foram alterados na presença de cloro para que se pudesse estudar de forma mais efetiva o efeito do cloro na microestrutural do filme de perovskita. Os filmes com cloro mostraram uma orientação mais acentuada do que àquela dos filmes não dopados. Devido às variações dos parâmetros de rede, a incorporação de cloro ocorre, porém não de modo suficiente para alterar o espectro de FTIR.

4.2.4 DEGRADAÇÃO PÓS-DEPOSIÇÃO

O estudo da degradação dos filmes de perovskita é uma das mais importantes investigações no momento, pela necessidade de se fabricar filmes estáveis e que possam ser viáveis para a utilização comercial. A perovskita sofre degradação por diversos fatores. Além da degradação térmica, previamente observada, os filmes de perovskita sofrem degradação por agentes como oxigênio e umidade, ou seja, quando em contato com o ambiente.

Dessa forma, a degradação dos filmes da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ também foi avaliada neste trabalho. Os filmes, expostos às condições ambientes do Rio de Janeiro, sofreram a degradação típica, muito reportada na literatura (NIU, GUO & WANG, 2014), que leva à formação de PbI_2 causada pela exposição ao ar atmosférico. Por outro lado, neste trabalho foi observado também outro mecanismo de degradação não muito abordado na literatura. Dessa forma, o estudo de degradação se dividiu em dois, que serão discutidos nas subseções a seguir.

4.2.4.1 DEGRADAÇÃO IRREVERSÍVEL

A degradação mais comumente discutida na literatura, a degradação irreversível é um dos principais problemas a serem superados para a comercialização de células solares de perovskita. No presente estudo, algumas amostras foram analisadas para buscar entender melhor esse mecanismo de degradação em que ocorre a formação irreversível de PbI_2 .

Uma amostra não dopada, depositada a 120°C por 1 s e com 20 s de tratamento, foi analisada para avaliar a degradação irreversível. A FIG. 4.33 mostra o difratograma de raios X da amostra recém depositada e após 82 dias exposta à atmosfera ambiente. O surgimento do pico em $12,74^\circ$ caracteriza a degradação devido à formação do iodeto de chumbo (PbI_2). Isso mostra que a formação do PbI_2 ocorre, de fato, quando o filme está exposto à atmosfera ambiente. As reações que ocorrem durante esse processo são as descritas nas EQs. 2.10-2.13 na seção 2.9.1.

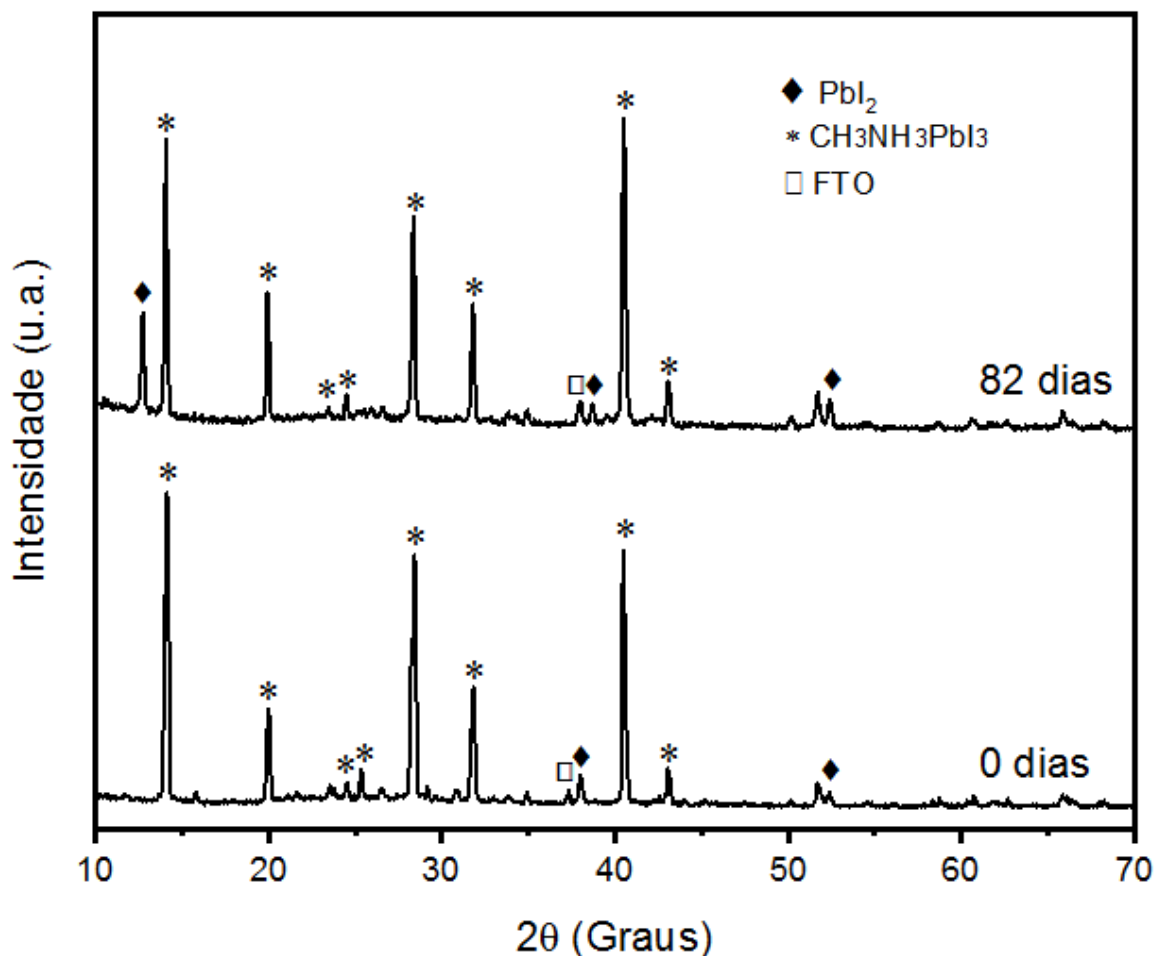


FIG. 4.33 Difratoograma de raios X de um filme de perovskita (10 % m., 1 s de deposição) depositado a 120 °C e tratado por 20 s com 0 dias e após 82 dias exposto à atmosfera ambiente.

Morfologicamente, também ocorrem grandes variações nos filmes de perovskita ao longo do processo de degradação, como apresentado nas FIGs. 4.34-4.37. A FIG. 4.34 mostra a superfície de um filme, depositado a 120 °C e tratado por 20 s, após poucos dias de exposição à atmosfera ambiente. Pode-se observar o início da degradação dos filmes. Aparentemente, pequenas partículas alongadas precipitam no meio do grão. Com o passar do tempo os pequenos precipitados tomam conta de todo o grão como mostrado na FIG. 4.35. Os pequenos precipitados crescem e formam uma superfície rugosa, como mostra a FIG. 4.36. À medida que a degradação progride, os grãos perdem seu formato, dando lugar a uma nova morfologia, como mostra a FIG. 4.37.

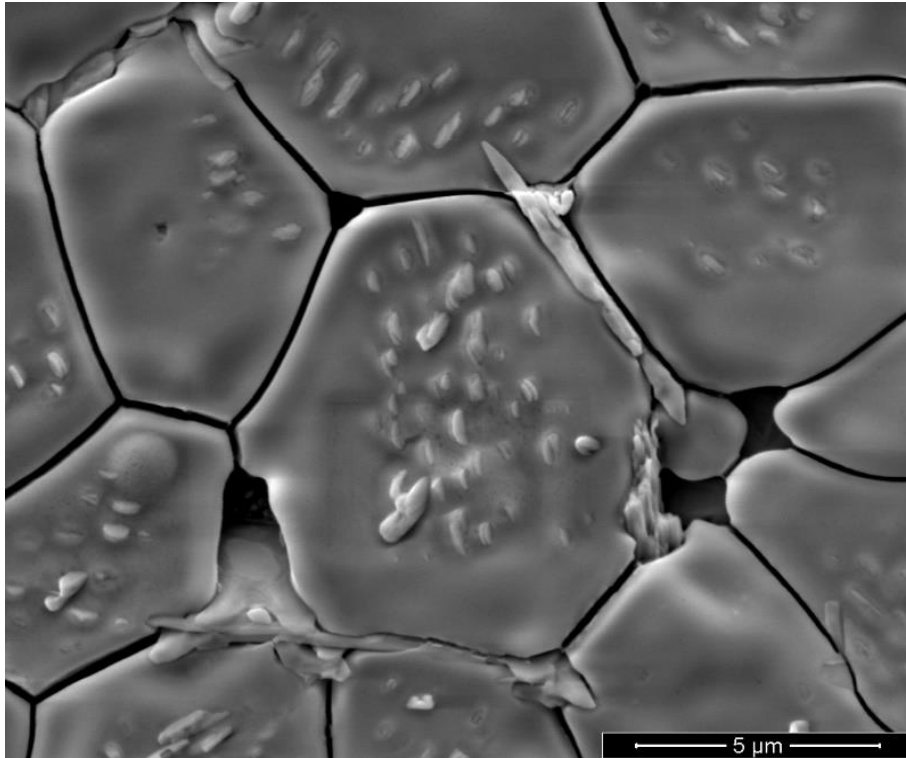


FIG. 4.34 Morfologia de um filme de perovskita (10% m., 1 s de deposição, depositado à 120 °C), destacando o início da degradação da perovskita, após cerca de sete dias exposto à atmosfera ambiente.

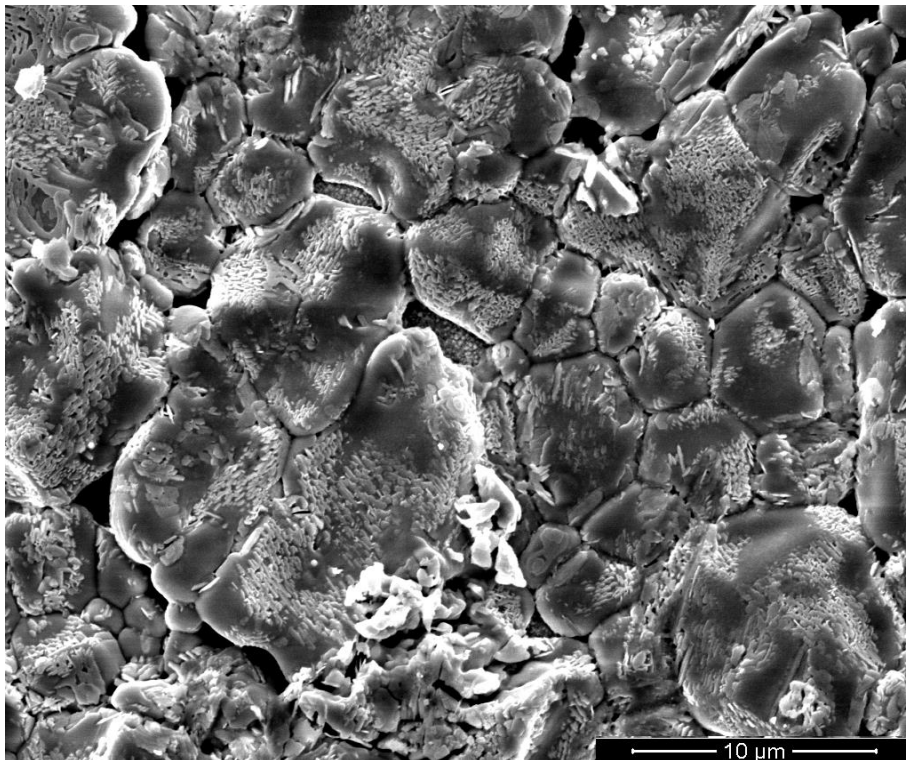


FIG. 4.35 Morfologia de um filme de perovskita (10% m., 1 s de deposição, depositado à 120 °C), destacando a evolução da degradação da perovskita, após cerca de um mês exposto à atmosfera ambiente.

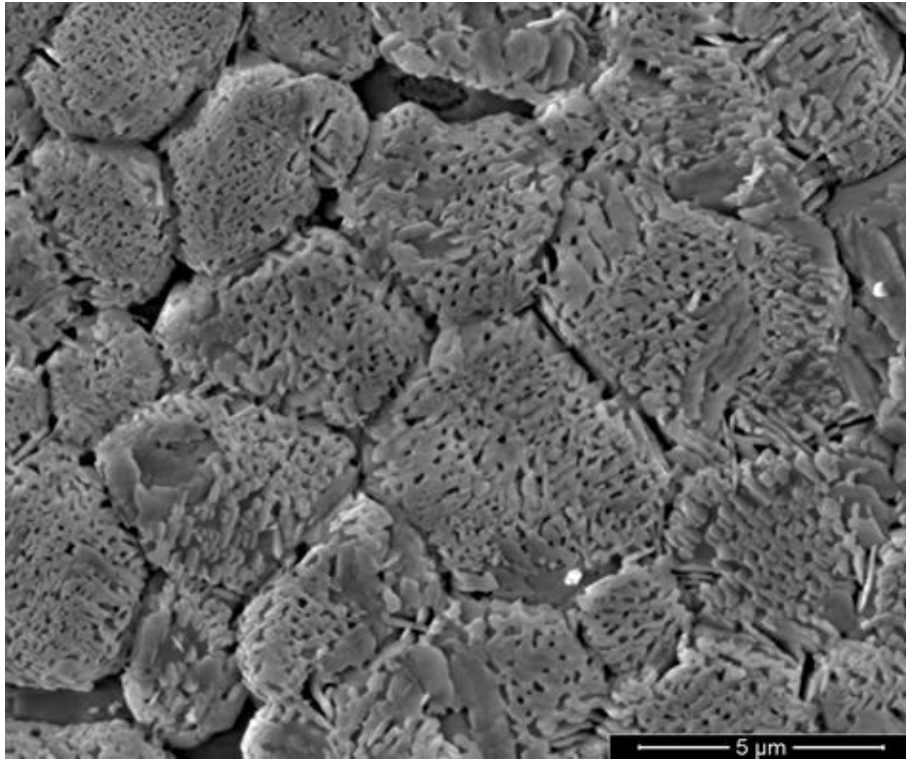


FIG. 4.36 Morfologia de um filme de perovskita (10 % m., 1 s de deposição, depositado à 120 °C), destacando a evolução da degradação da perovskita, após cerca de dois meses exposto à atmosfera ambiente.

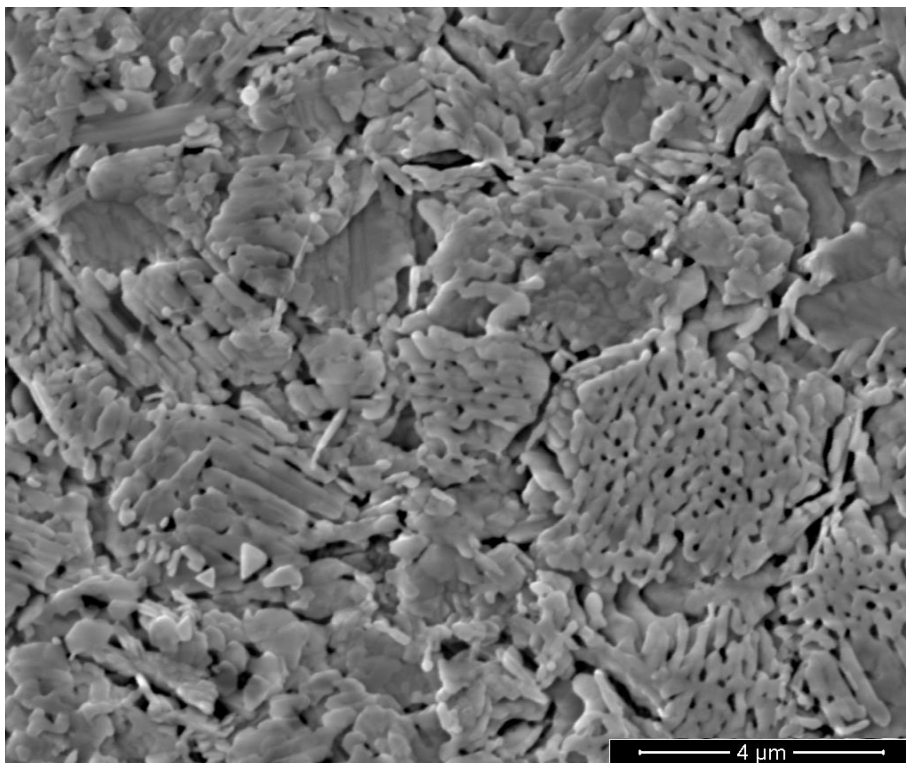


FIG. 4.37 Morfologia de um filme de perovskita (10% m., 1 s de deposição, depositado à 120 °C), destacando a evolução da degradação da perovskita, após cerca de três meses exposto à atmosfera ambiente.

DERETZIS *et al.* (2018) relatam uma grande contração volumétrica da perovskita durante a degradação que pode explicar a superfície fraturada dos grãos e consequente mudança de morfologia. No caso deste trabalho, a degradação parece ocorrer mais intensamente a partir da superfície livre do material, o que contraria estudos que dizem que a degradação a partir do contorno é muito mais rápida que pela superfície do grão (WANG *et al.*, 2016).

As FIGs. 4.38 e 4.39 mostram, respectivamente, a superfície de uma mesma amostra (10% m., 1 s de deposição, 120 °C e 30 s de tratamento) recém fabricada e após exposição à atmosfera ambiente por 130 dias. Ao olharmos mais de perto, na FIG. 4.39 (b), é possível observar o surgimento de pequenas cavidades ao longo do grão que podem estar ligadas a perda de gases durante a decomposição do filme conforme mostram as EQs. 2.10-2.13. Análise de difração de raios x da amostra também foi realizada buscando identificar as fases presentes. O espectro na FIG. 4.40 mostra 4 picos bem definidos, todos relacionados ao PbI_2 , o que corrobora que os precipitados observados nas FIGs. 4.39 (a,b) são, de fato, PbI_2 .

Buscando entender se houve variação na composição ao longo dessas diferentes regiões do grão, uma análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi realizada para avaliar a composição química nas regiões 1, 2 e 3 da FIG. 4.39 (b). Apesar dessa análise ser semiquantitativa ela pode ser uma boa ferramenta para indicar o que ocorre ao longo da degradação dos filmes de perovskita $CH_3NH_3PbI_3$.

A FIG. 4.41 mostra o EDS realizado na região mais externa ao grão, próxima ao contorno, região 1. A análise não mostra a presença de carbono, o que sugere a presença de uma região unicamente formada por PbI_2 . A análise mostra uma proporção um pouco maior que 1:2 de Pb:I, a qual pode estar relacionada ao HI ou I_2 presentes na decomposição da perovskita de acordo com as equações 2.10-2.13. Uma pequena quantidade de carbono, não detectável, devido à sensibilidade do equipamento também é possível. Esse carbono poderia explicar, também, a presença extra de iodo pela fórmula CH_3NH_3I , produto da decomposição.

Analisando-se as regiões mais centrais do grão, regiões 2 e 3 (FIGs. 4.42 e 4.43), observa-se uma diferença na composição do filme. A presença de carbono agora fica evidente o que pode caracterizar a presença da fase perovskita. Além disso, observa-se uma diferença na morfologia com a região de carbono apresentando uma característica mais rugosa.

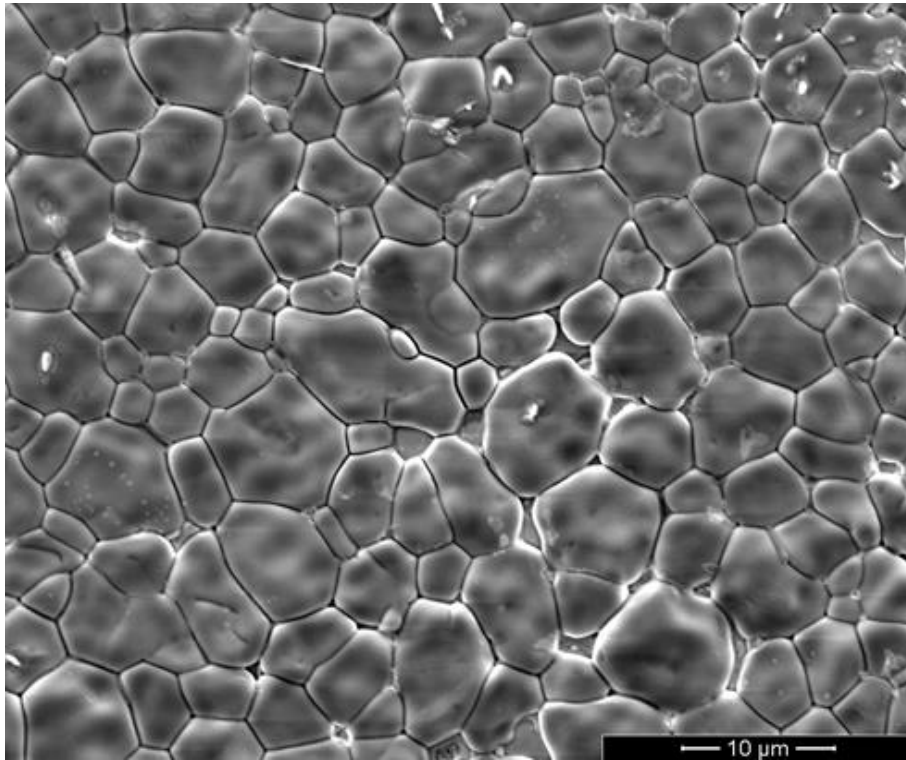
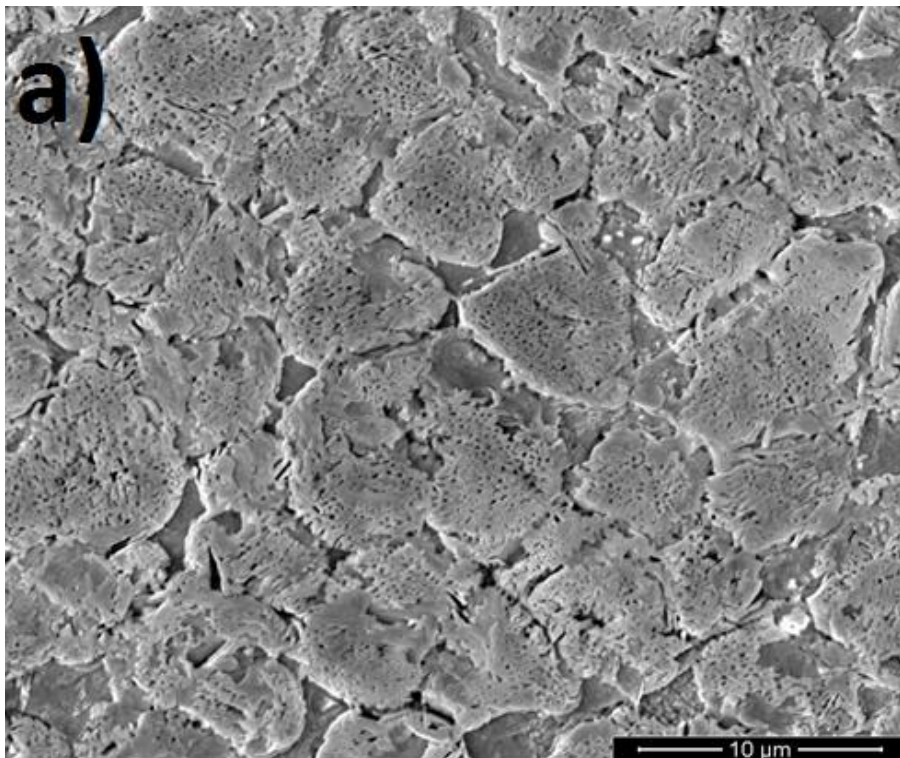


FIG 4.38 Morfologia do filme de perovskita recém depositado (10 % m., 1 s de deposição, temperatura de deposição de 120 °C e 30 s de tratamento).



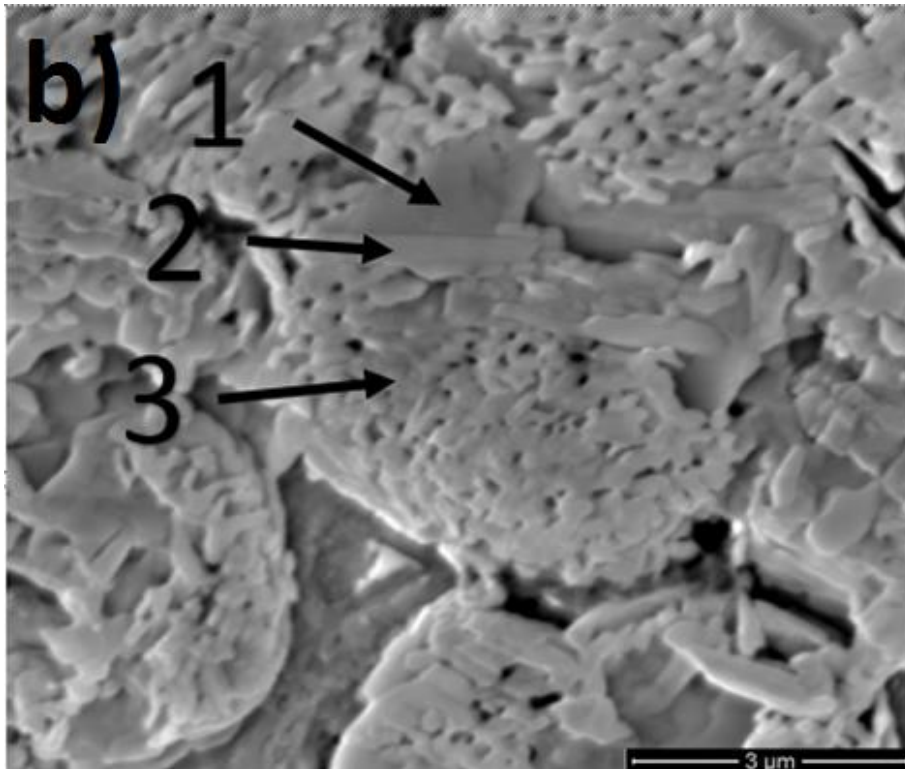


FIG. 4.39 Morfologia do filme de perovskita (10% m., 1 s de deposição, temperatura de deposição de 120°C, 30 s de tratamento) após 130 dias exposto à atmosfera ambiente. (a) Vista geral dos grãos; (b) Diferentes regiões de um grão.

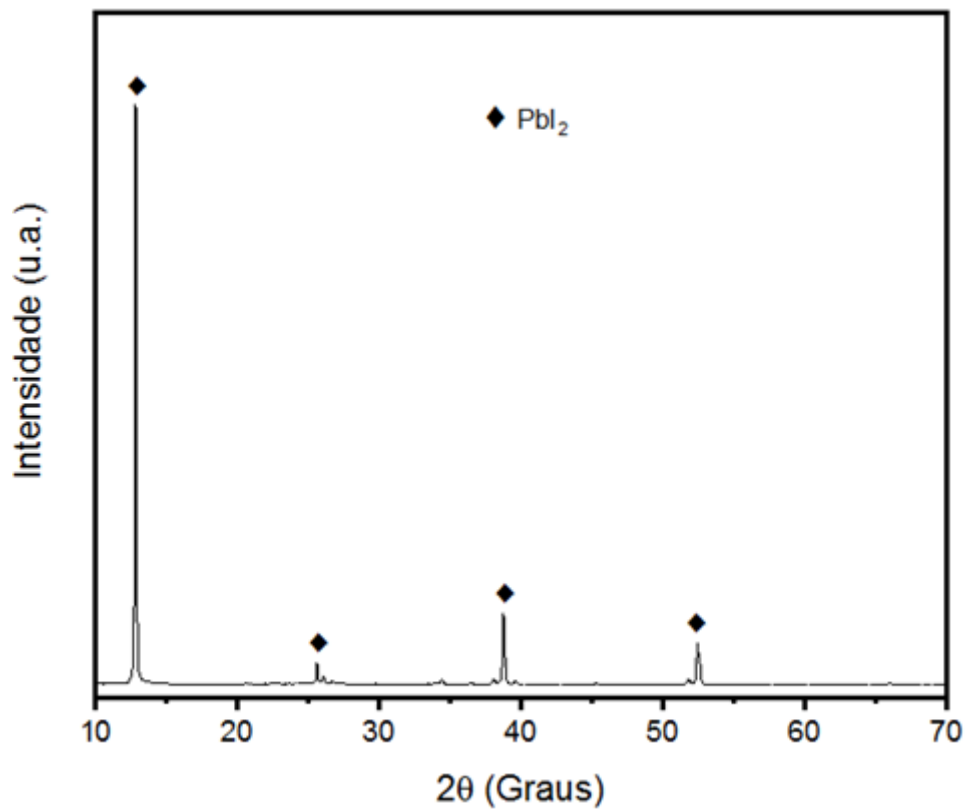
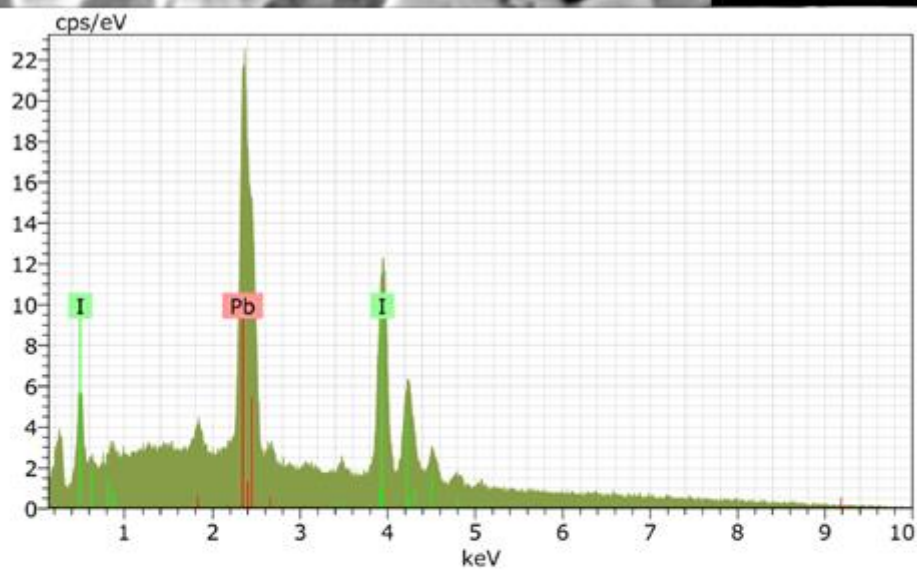
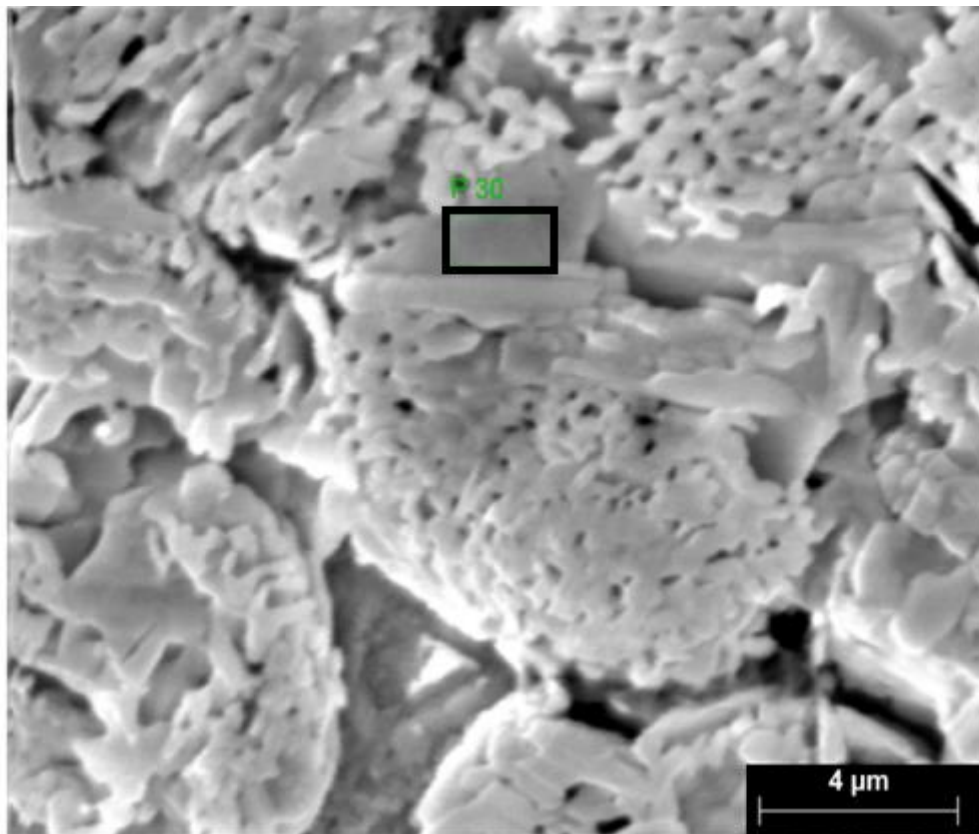
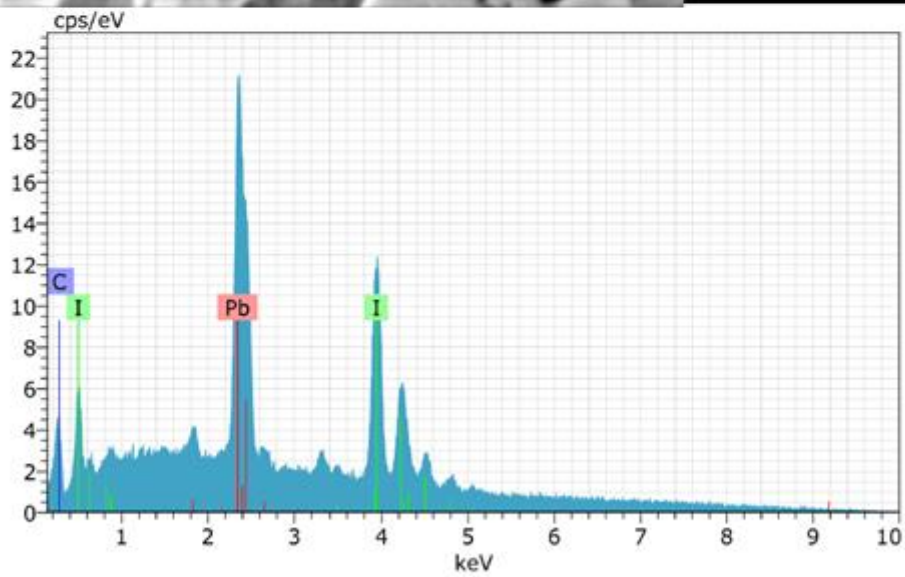
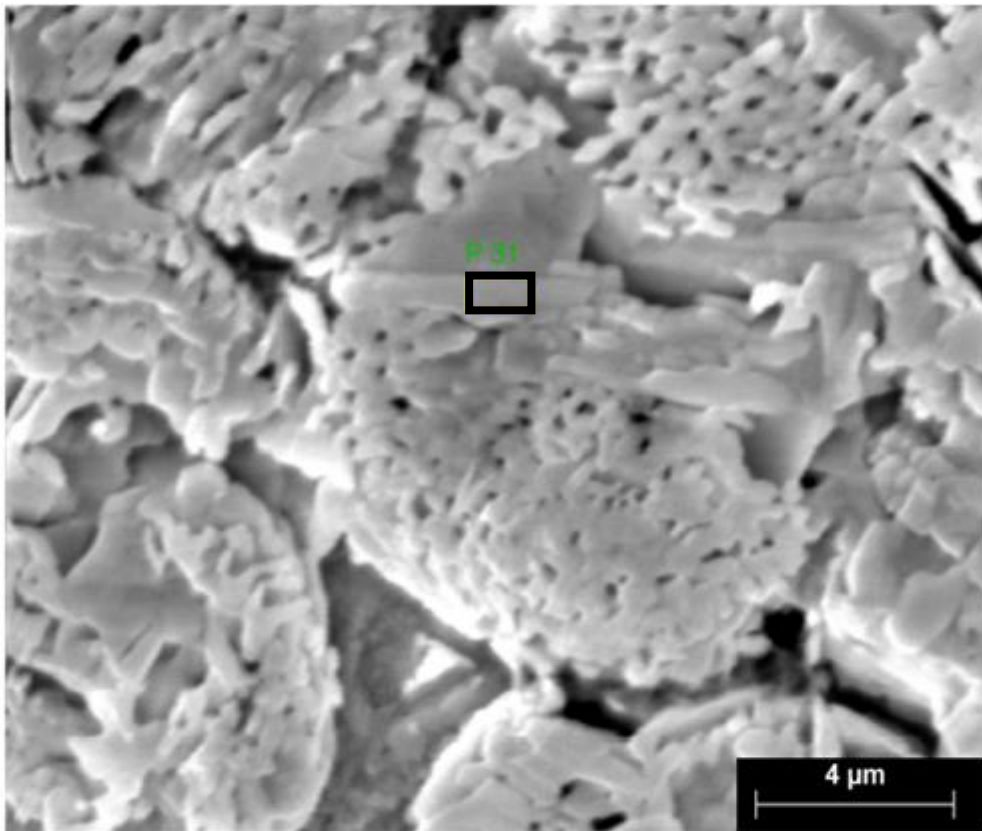


FIG. 4.40 Difratoograma de raios X do filme de perovskita (10% m., 1s de deposição, depositado a 120°C e tratados por 30 s) após 130 dias exposto à atmosfera ambiente.



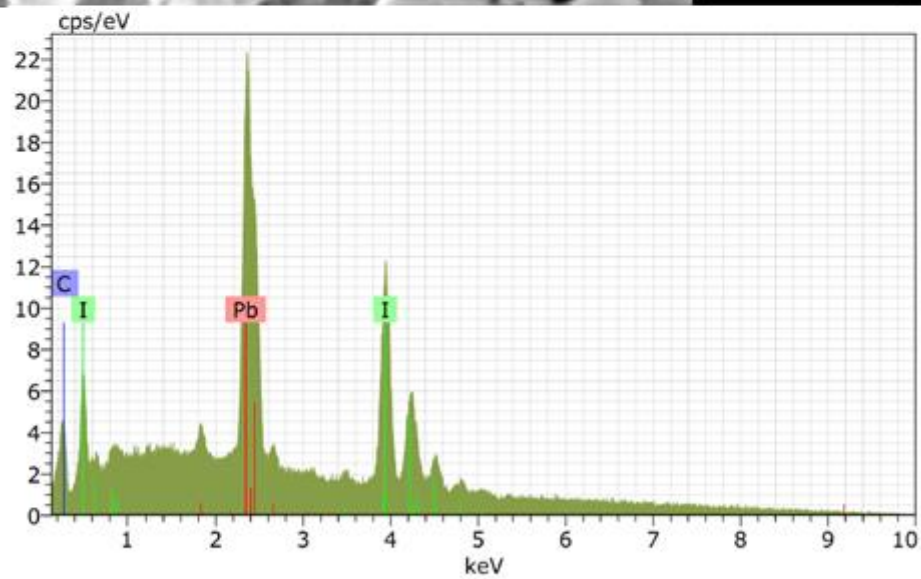
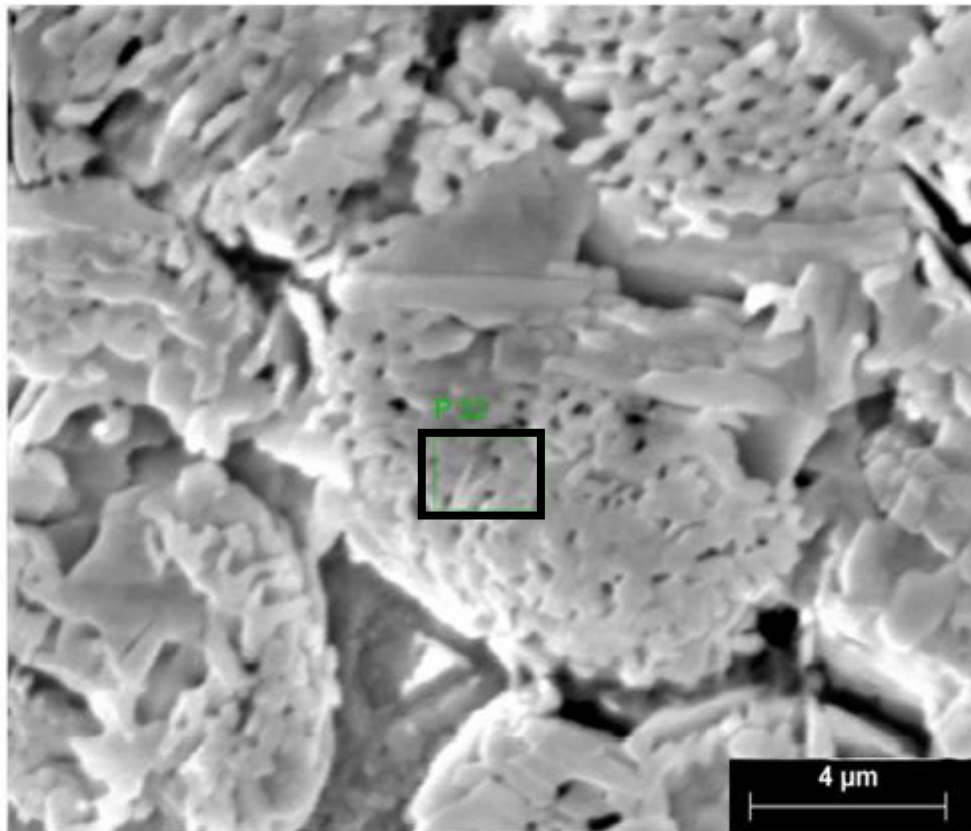
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
I	53	L-series	54.61	57.82	69.12	1.89
Pb	82	M-series	39.83	42.18	30.88	1.46
Total:			94.45	100.00	100.00	

FIG. 4.41 EDS da região 1 como mostrado na FIG. 4.39 (b).



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
I	53	L-series	56.35	59.59	66.25	1.95
Pb	82	M-series	37.69	39.85	27.13	1.39
C	6	K-series	0.53	0.56	6.62	0.14
Total:			94.57	100.00	100.00	

FIG. 4.42 EDS da região 2 como mostrado na FIG. 4.39 (b).



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
I	53	L-series	51.10	57.17	63.66	1.78
Pb	82	M-series	37.71	42.19	28.77	1.39
C	6	K-series	0.58	0.64	7.58	0.14
Total:			89.38	100.00	100.00	

FIG. 4.43 EDS da região 3 como mostrado na FIG. 4.39 (b).

Análises de FTIR foram feitas para acompanhar a degradação dos filmes de perovskita. A FIG. 4.44 mostra o efeito da degradação no composto. Os picos apresentados na faixa entre 400-4000 cm^{-1} estão diretamente relacionados ao composto orgânico. À medida que a degradação por meio da exposição atmosférica ocorre, o composto orgânico sai do filme na forma de gases. A degradação ocorre até que todo o material orgânico seja consumido. Esse processo reflete na diminuição das intensidades dos picos observados na FIG. 4.44. As regiões destacadas em vermelho revelam os picos mais intensos e os últimos a desaparecerem durante a degradação. A alta intensidade desses picos é fruto da carga positiva presente no composto NH_3^+ e, a maior parte dos picos presentes, nas caixas vermelhas, são, portanto, relacionados à amônia (GLASER *et al.*, 2015).

Devido à maior intensidade, a presença dos picos, na região em vermelho até os últimos estágios de degradação não reflete, necessariamente, a presença do grupo amônio no filme sem o metano (CH_3), picos dentro da região em azul. Como ambos os compostos deixam o material como metilamônio CH_3NH_3^+ , a quase ausência de alguns picos relacionados ao carbono é devido à sua baixa intensidade, não sendo detectados quando em baixas quantidades. Já as setas mostram picos detectados na análise mesmo em amostras completamente degradadas. Enquanto o pico 2, em 1710 cm^{-1} , permaneceu durante todo o processo de degradação, o pico 1, em 3455 cm^{-1} , pode estar relacionado ao surgimento de uma nova fase proveniente da degradação da perovskita.

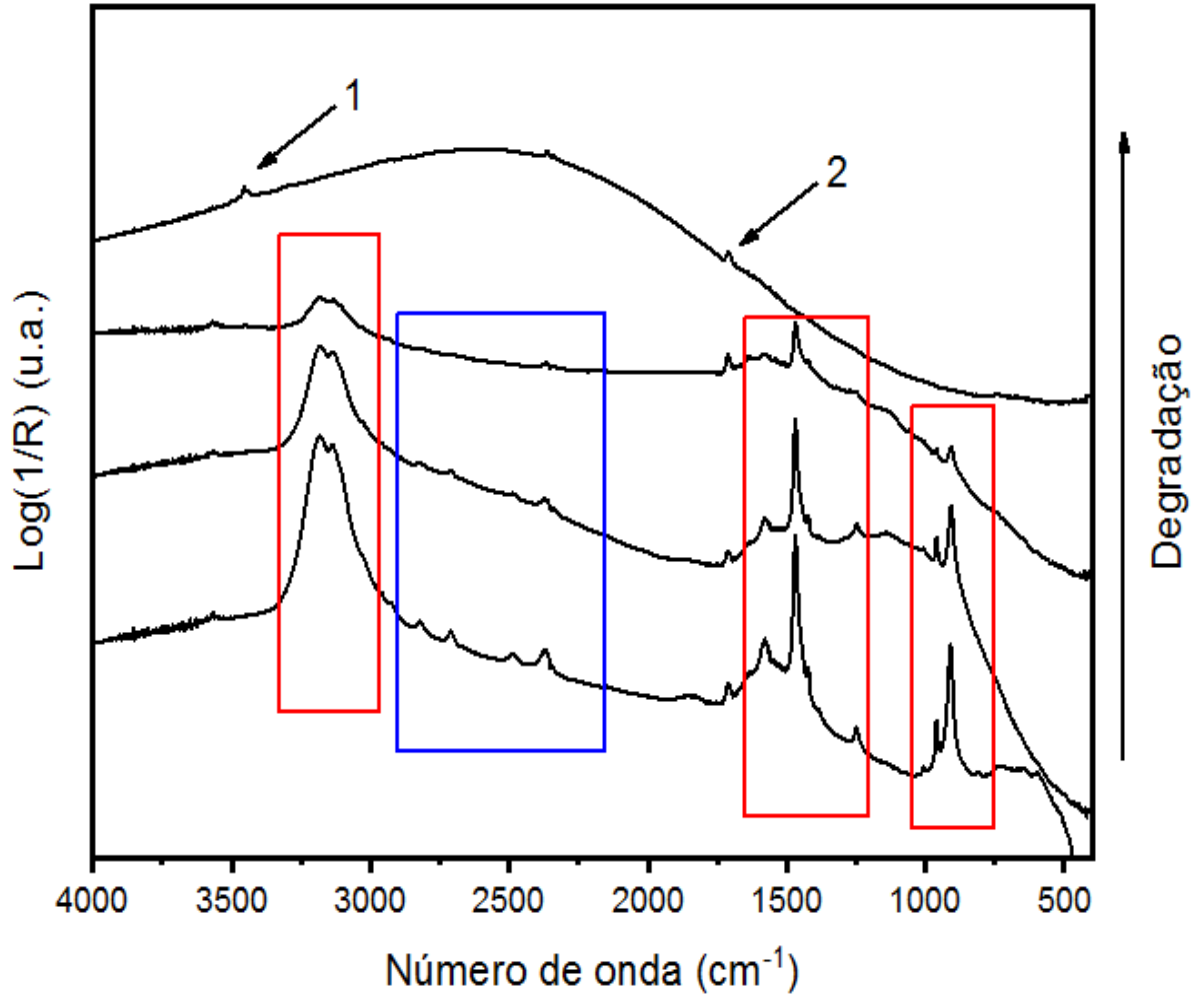


FIG. 4.44 Espectros de FTIR mostrando a evolução da degradação de filmes de perovskita. De baixo para cima: filme como depositado e após dias, semanas e meses exposto à atmosfera ambiente.

4.2.4.2 DEGRADAÇÃO REVERSÍVEL

Este mecanismo de degradação foi notado em determinadas amostras que perdiam totalmente a coloração, tornando-se transparentes (FIG. 4.45), alguns dias ou horas após a fabricação. Essa cor não era usual, pois os filmes como depositados possuíam a cor escura característica da perovskita, enquanto que os filmes degradados eram amarelos, cor típica do PbI_2 .



FIG. 4.45 Fotografia do filme de perovskita que sofreu o processo de degradação reversível.

A degradação se chama reversível, pelo fato de a amostra voltar à fase de perovskita quando exposta a temperaturas elevadas ou vácuo. Esse processo foi observado ao aquecer a amostra a 100 °C por 10 s. Após esse tratamento, a perovskita voltou a sua coloração original como mostrado na FIG. 4.46.

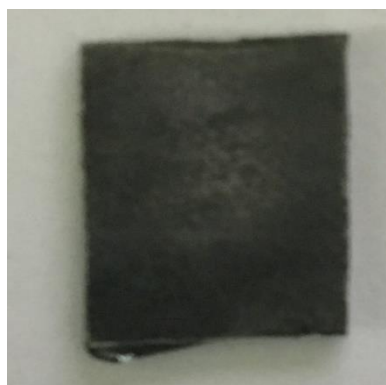


FIG. 4.46 Fotografia do filme de perovskita, que havia sofrido o processo de degradação reversível, após o tratamento.

A análise de FTIR da amostra degradada e após o tratamento térmico é mostrada na FIG 4.47. Diferentemente do processo de degradação irreversível, a degradação reversível não ocorre pela perda do grupo orgânico e consequente formação de PbI_2 . Na análise de FTIR, são observados dois novos picos em torno de 3500 cm^{-1} e um terceiro, em 1520 cm^{-1} , característicos de ligações O-H (HALDER *et al*, 2015). O aparecimento de picos, no lugar de uma banda larga, indica a presença de água ligada à estrutura cristalina da amostra. O baixo grau de liberdade da água, quando ligada a um outro composto, está de acordo com a formação de picos estreitos conforme mostrado na FIG. 4.47. Após o aquecimento, a ligação O-H desaparece do espectro dando lugar aos picos típicos da perovskita, mostrados em vermelho.

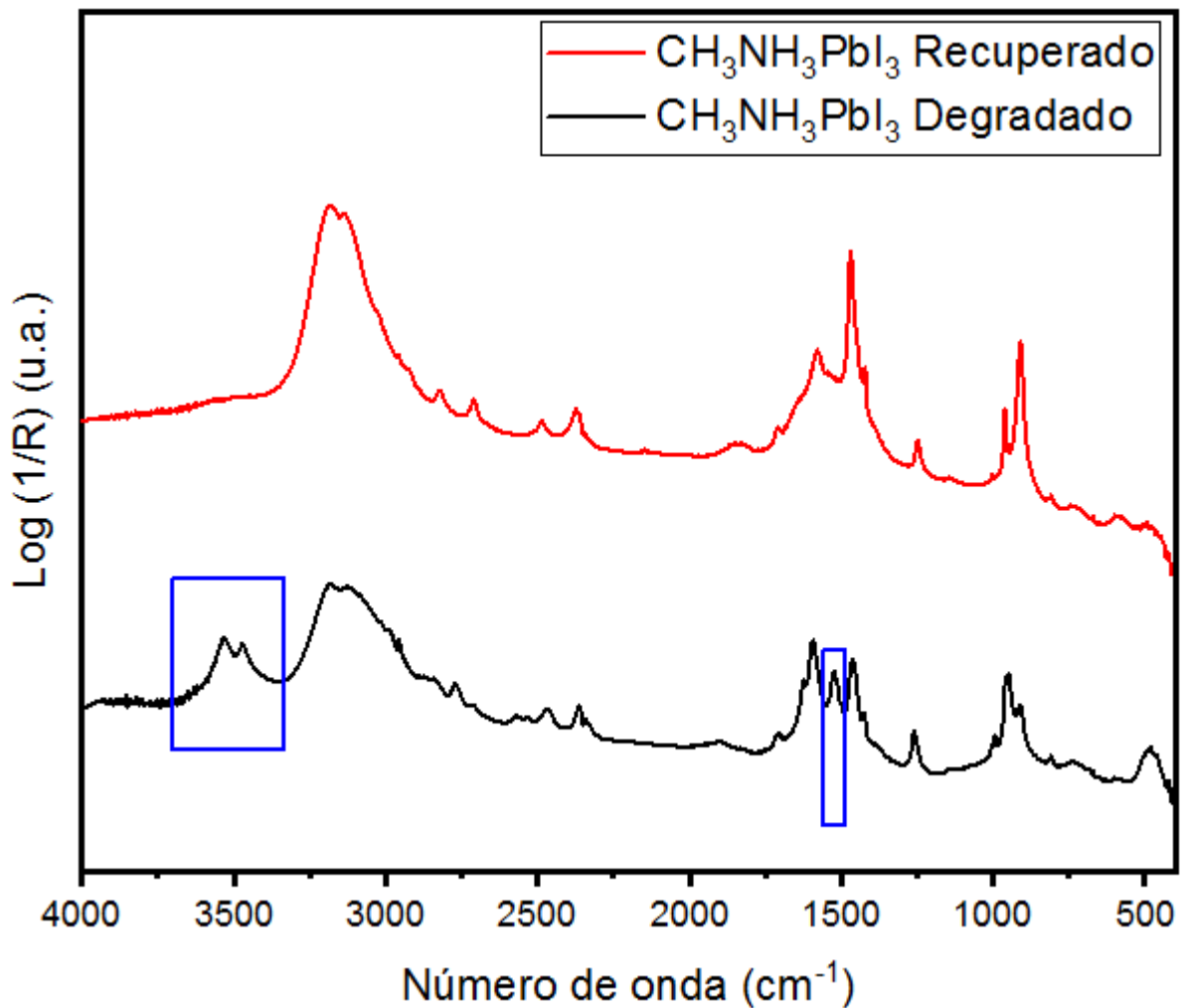


FIG. 4.47 Espectros de FTIR mostrando o antes (preto) e o depois (vermelho) do tratamento térmico para reverter a degradação da perovskita.

Imagens de MEV das amostras que sofreram degradação reversível são mostradas na FIG 4.48. É importante frisar que ao ser posicionada dentro do equipamento, a amostra degradada, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, reverte para perovskita, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, devido ao vácuo realizado. Dessa forma, as imagens mostram, na verdade, a perovskita após sua reversão, FIG. 4.46. É de se esperar que a morfologia dos filmes permanecesse a mesma. O que ocorre, de fato, é uma completa mudança na morfologia. O processo de degradação parece alterar a orientação dos grãos que perdem sua característica passando por um processo de recristalização (CHRISTIANS *et al*, 2015).

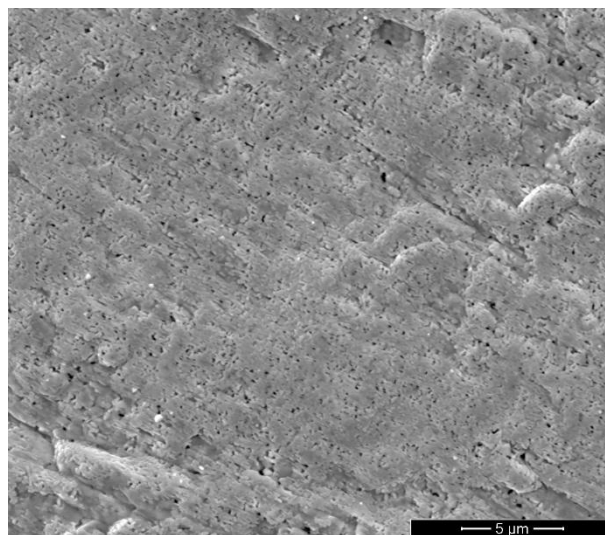
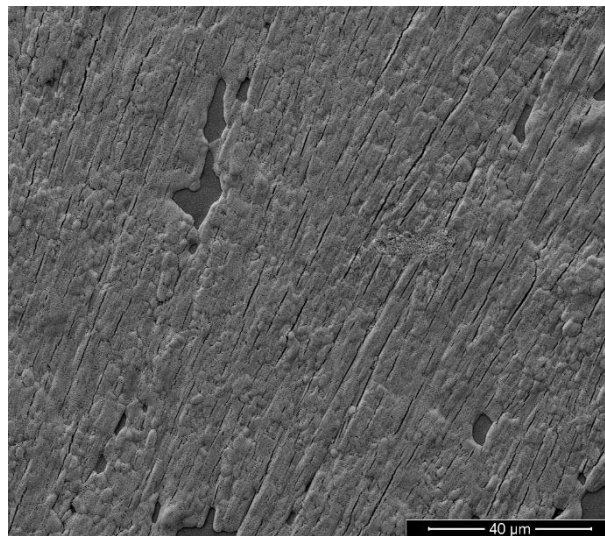
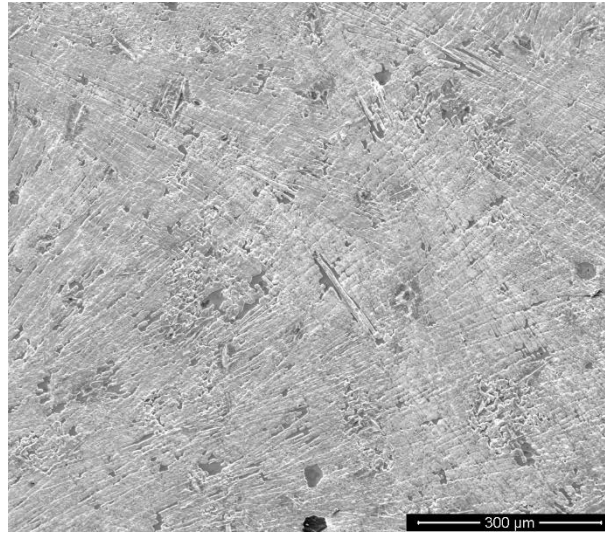


FIG. 4.48 Morfologia da perovskita após sofrer o processo de degradação reversível e ser restaurada.

A FIG. 4.49 mostra a análise de DRX de uma amostra que sofreu este mecanismo de degradação. Ela foi depositada e tratada a 120 °C, durante 10 s. Observa-se a presença de um pico muito intenso em 10,54°. Esse pico é associado à fase monohidratada da perovskita, representada pela fórmula química $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LEGUY *et al*, 2015) e, por ser muito intenso, mascara a presença dos outros picos. Estes picos podem ser observados na parte inferior da FIG. 4.49, que mostra um zoom na região acima de 11°. Percebe-se, além dos picos associados à perovskita, a presença de mais três picos relacionados à fase monohidratada, localizados em 17,12°, 21,07° e 25,81°.

Esta amostra hidratada foi aquecida, por 10 s, a 100 °C, e verificou-se que ela tornou-se escura (FIG. 4.46), indicativo de que a mesma sofreu uma transformação reversível, retornando ao seu estado não-hidratado, ou seja, um filme da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. O difratograma da FIG. 4.50 revela que a amostra aquecida, de fato, voltou a sua fase original sem a presença de picos relacionados à fase hidratada. Dessa forma, nota-se que, apesar de sua reversibilidade, como mostrado no difratograma da FIG. 4.50 e no espectro de infravermelho da FIG. 4.47, a morfologia do filme é modificada permanentemente como mostrado na FIG. 4.48.

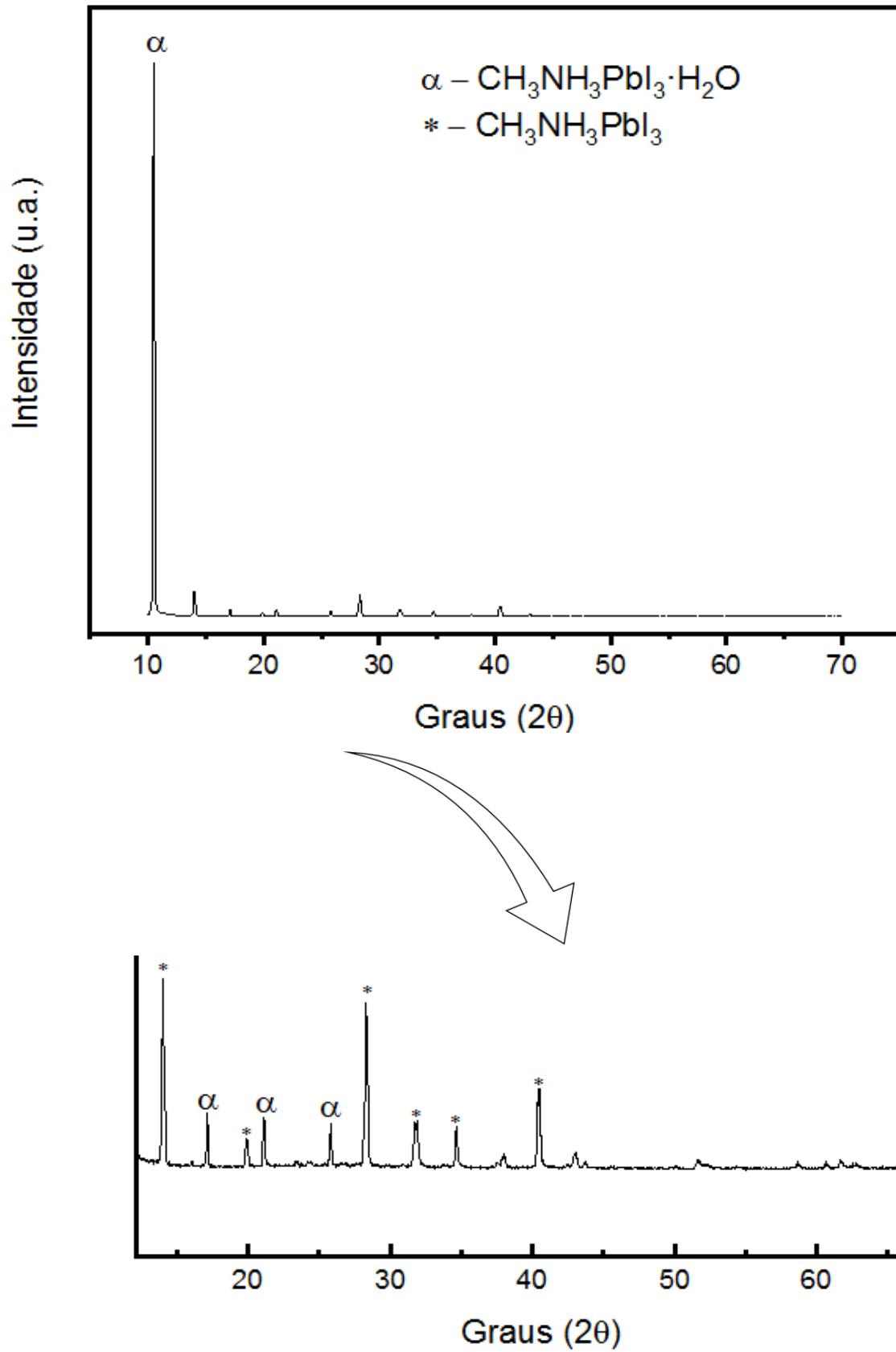


FIG. 4.49 Difratograma de raios X de um filme de perovskita (120 °C de temperatura de deposição e 10 s de tratamento) que sofreu processo de degradação reversível

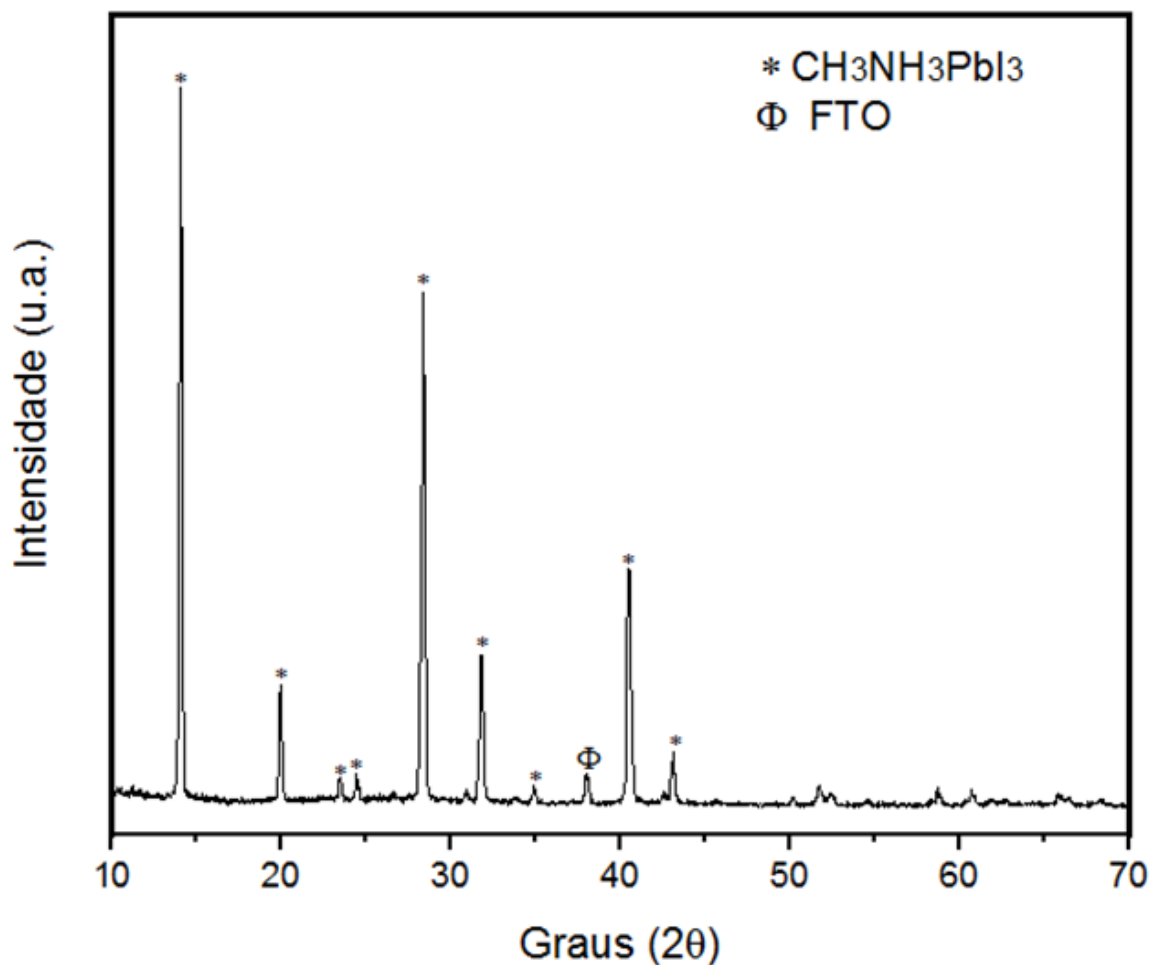


FIG. 4.50 Difratograma de raios X de um filme de perovskita (120 °C de temperatura de deposição e 10 s de tratamento) após sua reversão ao estado original.

A amostra analisada nas FIGs. 4.49 e 4.50 pertencia a um conjunto de amostras fabricadas no mesmo dia, onde se variava a temperatura e o tempo de tratamento. Análises de DRX de todas as amostras deste grupo foram feitas 1 dia após a fabricação e são mostradas nas FIGs. 4.51-4.54. A FIG. 4.51 revela que, na temperatura de 80°C, a presença da fase degradada foi observada para todos os tempos de tratamento.

É de se pensar que todas as amostras sofreriam o efeito da degradação por H₂O devido à alta umidade da cidade do Rio de Janeiro. No entanto, as amostras depositadas a temperaturas e tempos de tratamento maiores não sofreram nenhuma degradação reversível como mostrado nas FIGs. 4.52, 4.53 e 4.54. Esses resultados mostram que além de afetar a morfologia, propriedades ópticas, entre outros, a temperatura de deposição e o tempo de tratamento pode influenciar, também, a estabilidade da camada absorvedora.

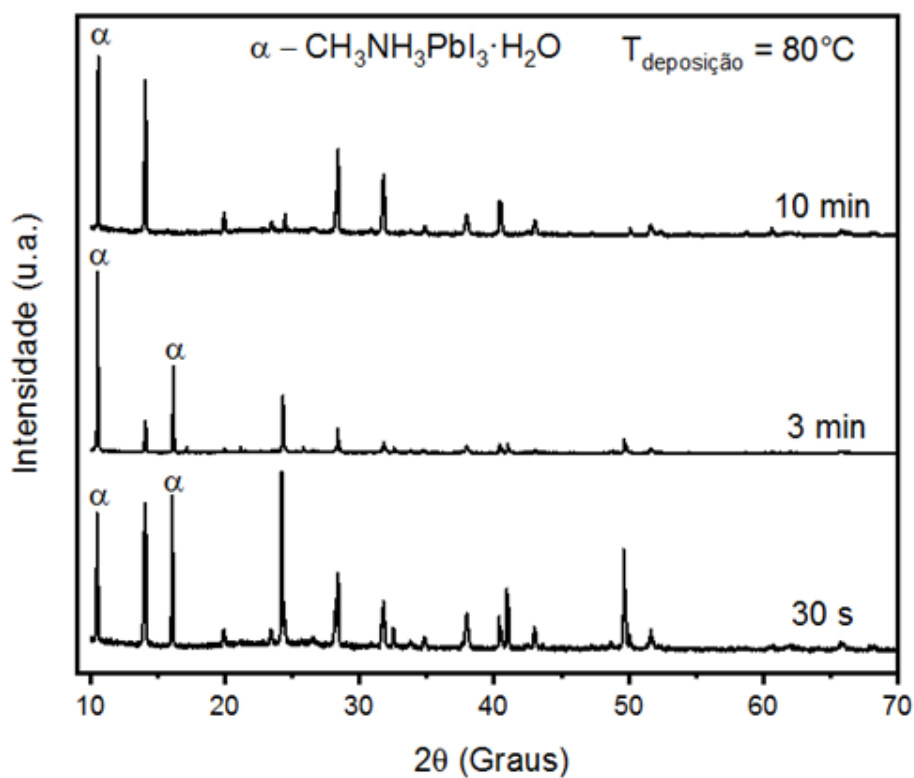


FIG. 4.51 Difratomogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) tratados por diferentes tempos. Análise feita 1 dia após a fabricação.

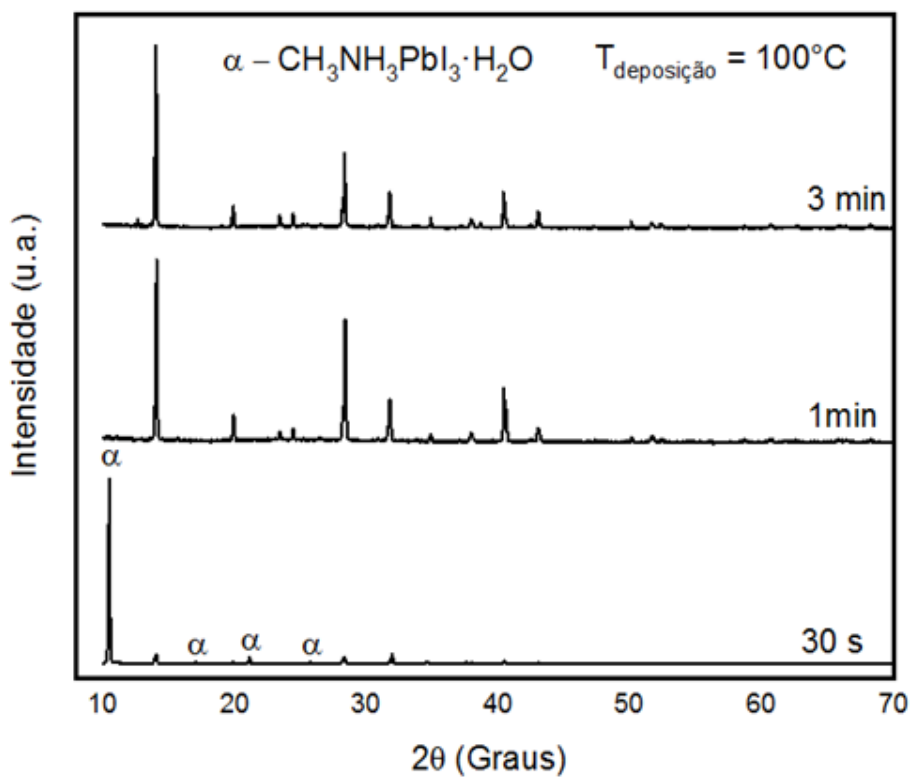


FIG. 4.52 Difratomogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) tratados por diferentes tempos. Análise feita 1 dia após a fabricação

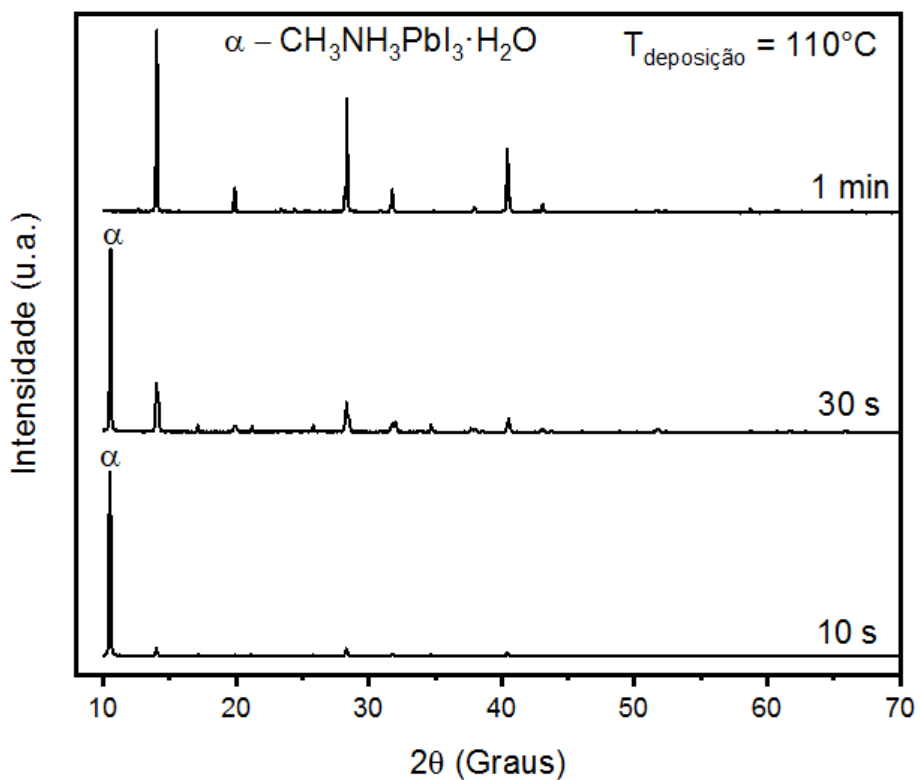


FIG. 4.53 Difratoigramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) tratados por diferentes tempos. Análise feita 1 dia após a fabricação.

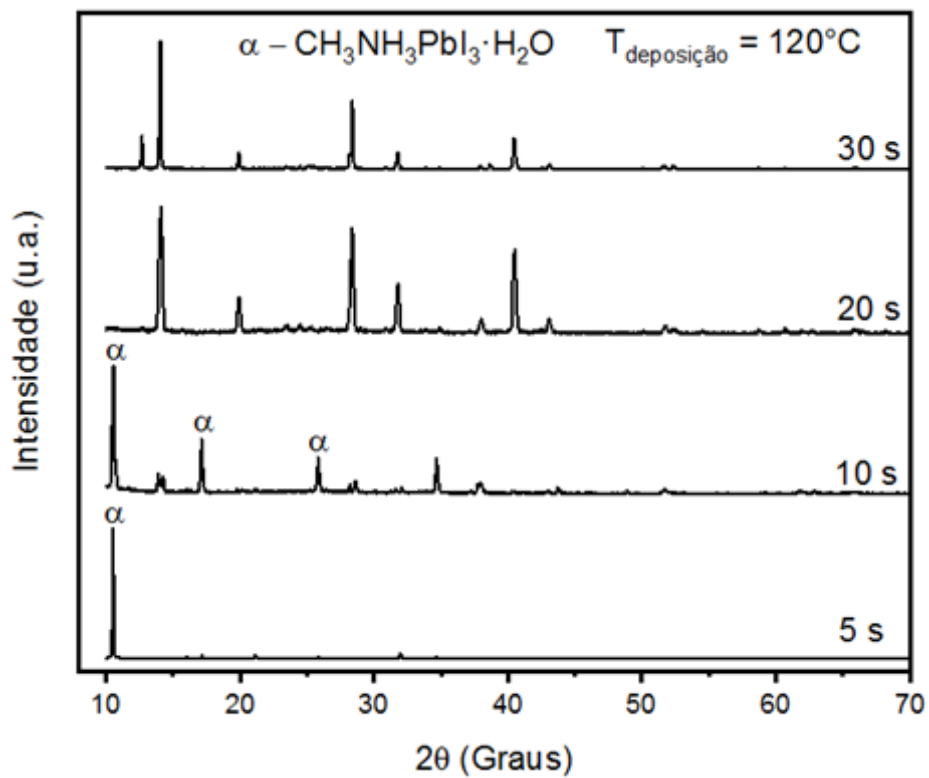


FIG. 4.54 Difratoigramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição) tratados por diferentes tempos. Análise feita 1 dia após a fabricação.

Os resultados mostram que a temperatura e/ou tempo de tratamento maiores podem retardar a formação de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. É sabido que os contornos de grão da perovskita são a principal fonte de degradação do filme e por onde o vapor d'água pode permear e levar à hidratação e consequente degradação do filme (WANG *et al.*, 2016, LEGUY *et al.*, 2015). Isso ocorre, pois, a região intergranular da perovskita facilita a passagem de umidade devido à sua estrutura mais aberta quando comparada à região cristalina (WANG *et al.*, 2016).

Filmes tratados por tempos maiores apresentaram grãos maiores e, conseqüentemente, menos contornos de grão, conforme relatado nesse estudo e por outros autores (BI *et al.*, 2014). Portanto, uma possível explicação para a não hidratação dos filmes de perovskita, depositados em altas temperaturas e tratados por tempos maiores, seria a redução da área do contorno de grão e a consequente redução na difusão de umidade pelos contornos devido à maior compactação.

Resultados semelhantes foram encontrados por WANG *et al.* (2016), que observaram que filmes depositados por um sistema de *spin coating* de dois passos, com maiores tamanhos de grão, quando submetidos a umidade controlada, apresentaram uma redução na velocidade da degradação. Por outro lado, neste trabalho, os filmes tratados a tempos/temperaturas maiores, que possuíam os maiores tamanhos de grão, não degradaram. Provavelmente, as diferentes condições de fabricação e tratamento, afetaram a cinética da degradação por hidratação.

É possível observar nos difratogramas mostrados nas FIGs. 4.52-4.54 a presença de pequenos picos de PbI_2 (em $12,7^\circ$) nas amostras que não sofreram degradação por hidratação, ou seja, naquelas tratadas em altas temperaturas/tempos. A formação de PbI_2 pode explicar o porquê de algumas amostras não terem sofrido degradação via hidratação. Ao serem aquecidas por um tempo em excesso e/ou em altas temperaturas, as moléculas orgânicas são as primeiras a deixar a superfície do filme, devido à sua fraca ligação. Isso leva a um excesso de PbI_2 na superfície, que migra para os contornos de grão, agindo como uma camada passivadora. De fato, o iodeto de chumbo possui uma fraca interação com ligações de hidrogênio das moléculas de água, o que leva a uma proteção do filme contra o vapor d'água e consequente hidratação do mesmo (FROST *et al.*, 2014).

A degradação reversível não foi observada para todas as amostras fabricadas em diferentes dias e pode, portanto, ter uma relação direta tanto com a umidade relativa do ar no momento da deposição quanto durante o armazenamento. Em ambos os

casos, a umidade não foi controlada. Isto explica o motivo pelo qual este mecanismo não foi observado em amostras depositadas em condições semelhantes, porém em outros dias.

Como a deposição é feita em ambiente não controlado, pode-se especular que, no momento da deposição, o gás de arraste leva, além da solução de perovskita, algumas pequenas quantidades de vapor d'água presentes entre a pistola e o substrato. Ao atingir o substrato, o vapor d'água evapora devido à alta temperatura. No entanto, no decorrer da deposição, o substrato esfria e, portanto, o vapor d'água pode não evaporar, levando à formação de filmes de perovskita com a presença de vapor d'água. Isso pode explicar a não degradação de filmes fabricados em condições semelhantes, mas em dias com uma menor umidade relativa do ar.

Independentemente dos parâmetros de deposição e do nível de degradação, todas as amostras degradadas apresentadas nos difratogramas das FIGs. 4.51 a 4.54 apresentaram uma reversibilidade completa ao serem aquecidas a 100 °C por 10 s. Esses resultados são apresentados nas FIGs. 4.55 e 4.56 e confirmam a reversibilidade dessa degradação por meio da eliminação das moléculas de água.

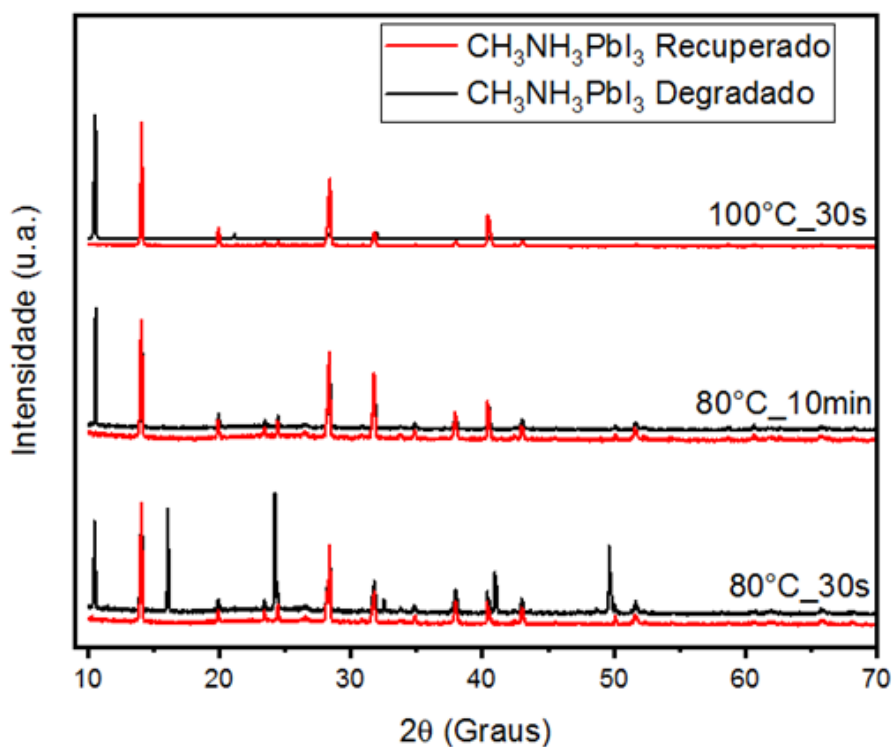


FIG. 4.55 Difratogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição, depositados a diferentes temperaturas e tratados por diferentes tempos) hidratados (preto) e após serem revertidos (vermelho).

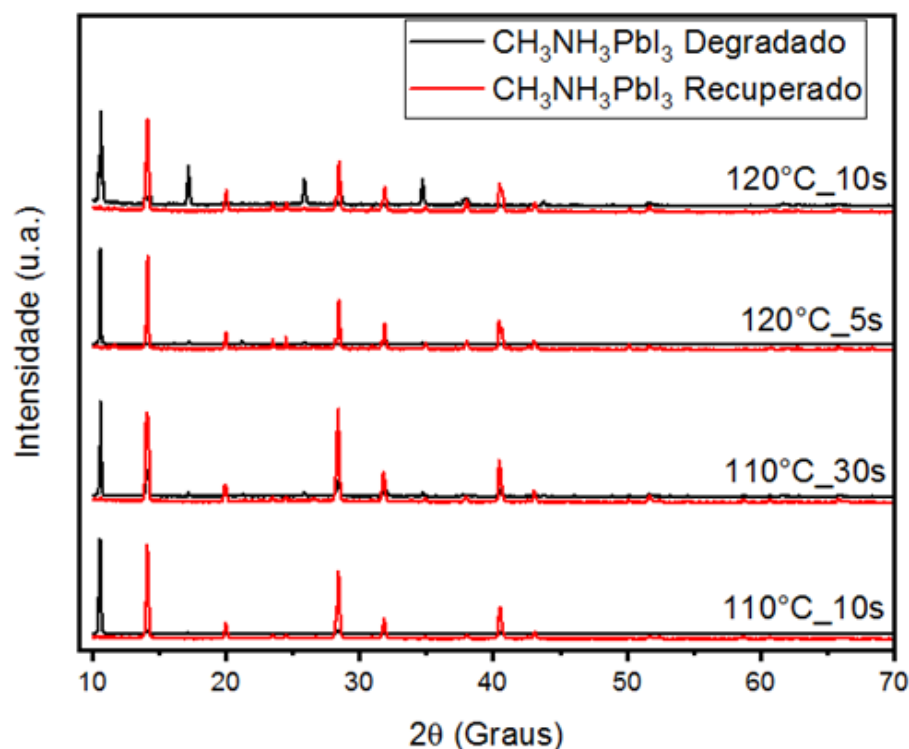


FIG. 4.56 Difratogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1 s de deposição, depositados a diferentes temperaturas e tratados por diferentes tempos) hidratados (preto) e após serem revertidos (vermelho).

Buscando entender melhor o que ocorre com o filme após ser recuperado, as mesmas amostras foram analisadas, novamente por DRX, após 50 dias armazenadas em atmosfera ambiente. Os resultados da análise são mostrados nas FIGs. 4.57-4.60. É importante salientar que somente um trecho do difratograma é apresentado, de 10°-15°. Este trecho é o de maior interesse no estudo da degradação pois é nessa região que os principais picos de cada fase surgem: 10,54° para o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 12,74° para o PbI_2 ; 14,39° para a perovskita.

Mesmo após 50 dias armazenadas em condições ambientes, algumas amostras que, anteriormente, não haviam degradado por hidratação, continuaram não degradando por esse mecanismo como é o caso das depositadas nas condições de 110 °C e 1 min de tratamento, 120 °C e 30 s de tratamento (FIGs. 4.59 e 4.60).

Algumas condições que não haviam levado à degradação por hidratação após 1 dia (altas temperaturas e altos tempos) promoveram um pequeno efeito da degradação por hidratação após estes 50 dias. São elas: 100 °C com 3 min de tratamento e 120 °C com 20 s de tratamento. A única exceção foi a amostra depositada a 100 °C com 1 min de tratamento, que sofreu uma maior degradação por hidratação ao longo dos 50 dias.

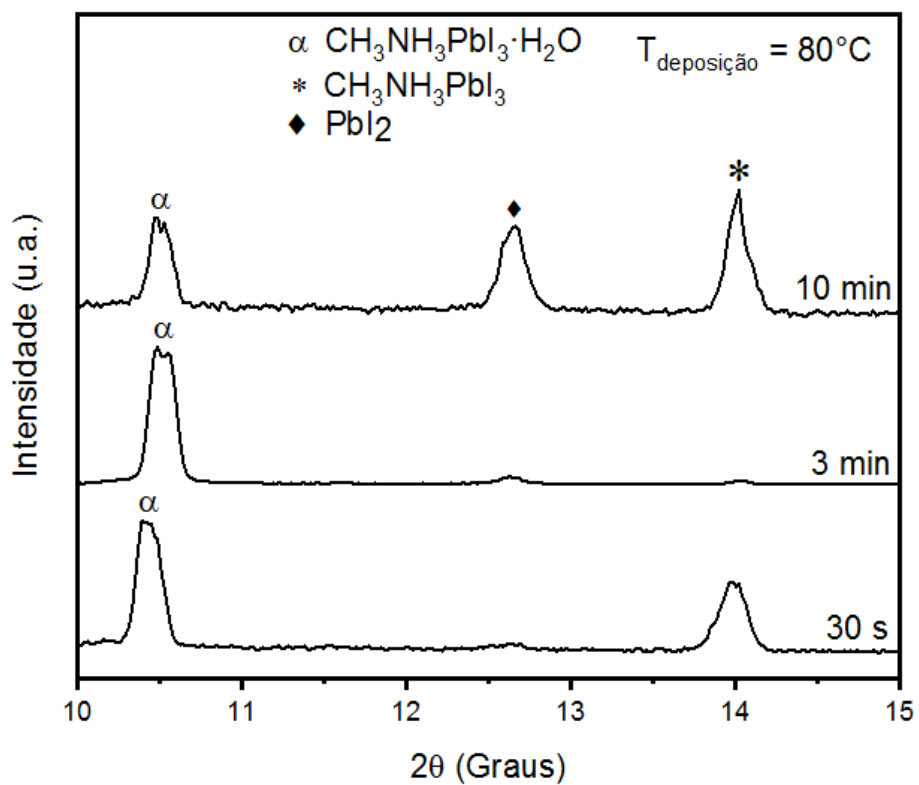


FIG. 4.57 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita recuperados (10% m., 1 s de deposição, tratados por diferentes tempos) após 50 dias de exposição à atmosfera ambiente.

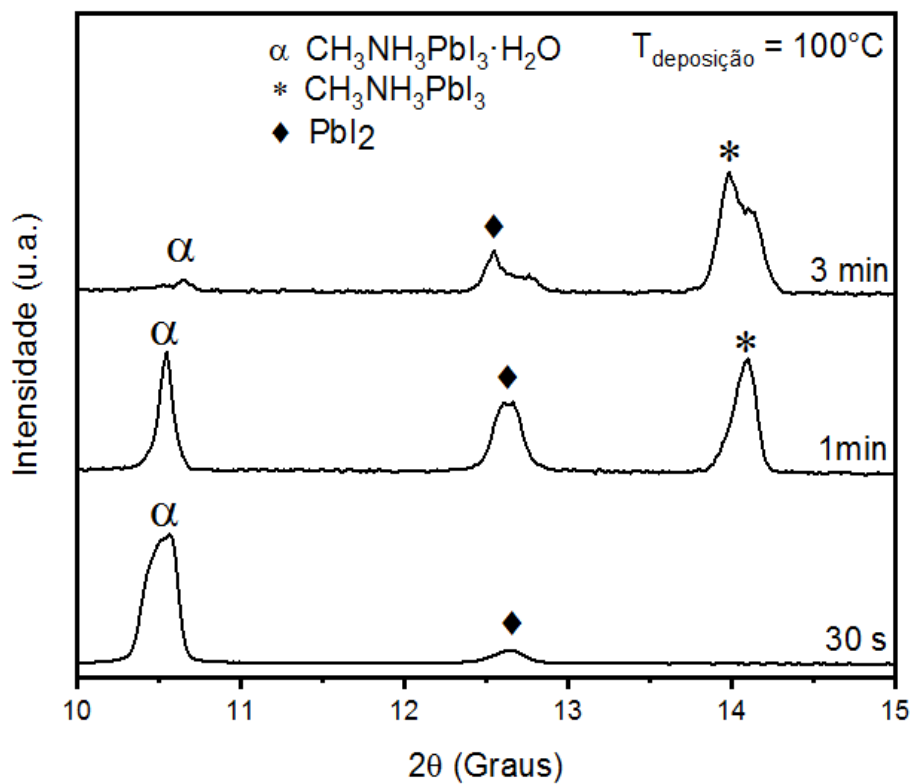


FIG. 4.58 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita recuperados (10% m., 1 s de deposição, tratados por diferentes tempos) após 50 dias de exposição à atmosfera ambiente.

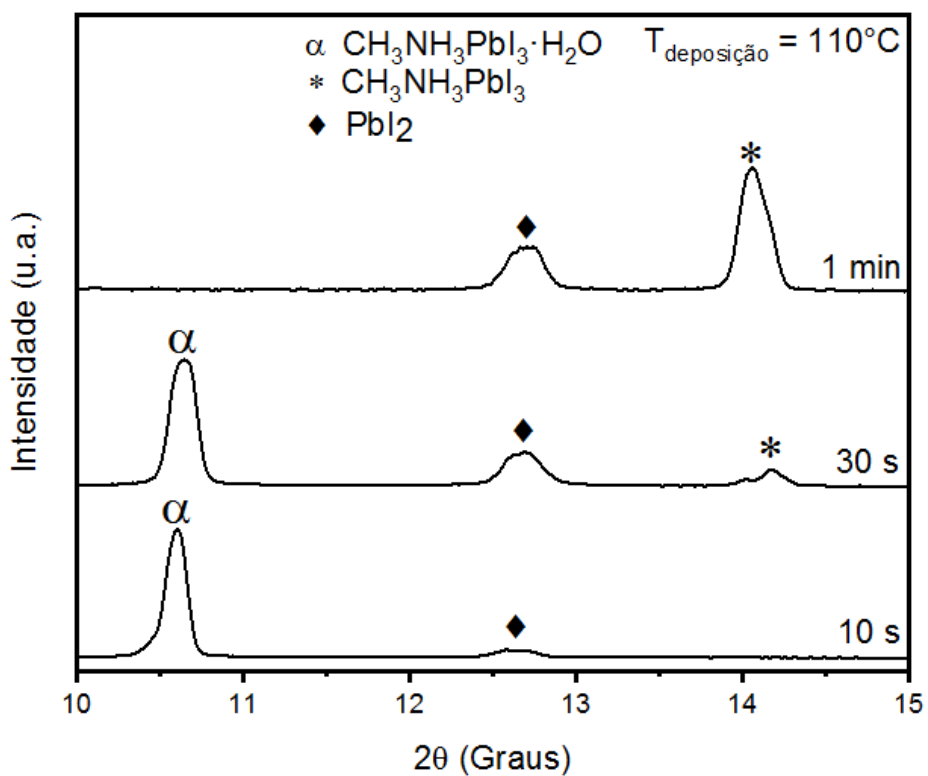


FIG. 4.59 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita recuperados (10% m., 1 s de deposição, tratados por diferentes tempos) após 50 dias de exposição à atmosfera ambiente.

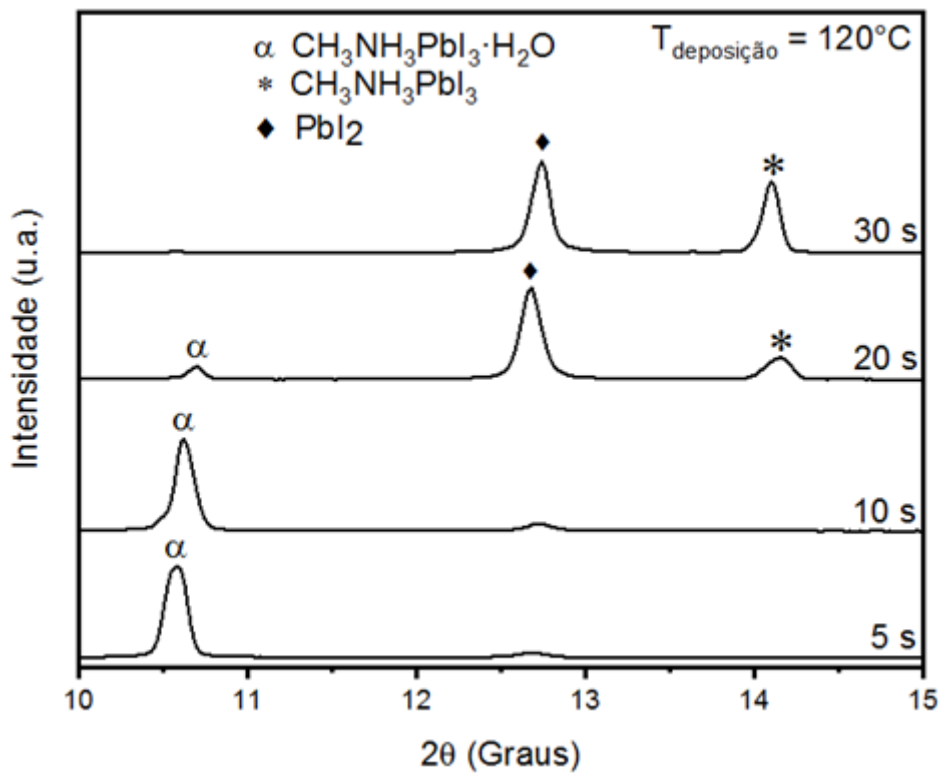


FIG. 4.60 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita recuperados (10% m., 1 s de deposição, tratados por diferentes tempos) após 50 dias de exposição à atmosfera ambiente.

Esses resultados não estão de acordo com o que a maioria dos autores relatam na literatura. Normalmente, quando expostos a umidades >50%, os filmes de perovskita tendem a sofrer uma degradação por hidratação em tempos relativamente curtos, questão de horas (SONG *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2015; LEGUY *et al.*, 2015). Esses resultados podem ser estendidos para algumas horas adicionais para os filmes com maiores tamanhos de grão, produzidos em tempos de tratamento maiores (WANG *et al.*, 2016). No entanto, todos os filmes sofreram hidratação em algum momento, contrariando os resultados encontrados aqui, em que, mesmo após 50 dias, alguns filmes não sofreram nenhuma degradação por hidratação.

Essa contradição de resultados pode estar associada a uma série de fatores. Primeiramente, os filmes fabricados por outros autores foram produzidos utilizando diferentes técnicas de deposição como *spin coating* com antisolvente. Pode-se argumentar que os filmes produzidos por essa técnica não são muito compactos e não possuem grãos grandes, o que levaria a uma maior permeação do vapor d'água levando a uma maior taxa de degradação.

Apesar de este argumento fazer sentido, é difícil acreditar que em 50 dias o filme não sofreria nenhum processo de hidratação devido somente a uma melhor cobertura e morfologia. Se olharmos mais atentamente as FIGs. 4.51-4.54, podemos concluir que os filmes que foram mais resistentes à degradação por hidratação foram justamente aqueles que degradaram parcialmente durante o tratamento térmico formando PbI_2 , como por exemplo aqueles depositados nas condições: 110 °C com 3 min de tratamento e 120 °C com 30 s de tratamento.

A quantidade de PbI_2 , inicialmente formada devido à degradação térmica durante o tratamento, pode ter, de fato, uma relação direta com o grau de degradação por hidratação sofrido pelos filmes de perovskita ao longo dos 50 dias. Nas FIGs. 4.57-4.60, observa-se que os filmes que formaram mais PbI_2 foram aqueles que menos sofreram degradação ou deixaram de sofrer qualquer degradação por hidratação ao longo dos 50 dias. Mesmo os que sofreram algum nível de degradação por hidratação, com exceção do filme depositado a 100°C e tratado por 1 min, degradaram de forma muito sutil ao longo dos 50 dias, apresentando picos de $CH_3NH_3PbI_3 \cdot H_2O$ quase imperceptíveis como mostrado nas FIG.s 4.57 a 4.60.

Esses resultados mostram que a formação de PbI_2 em pequenas quantidades pode ter um efeito benéfico na proteção da camada absorvedora contra a degradação por hidratação. Em um trabalho feito por PETRUS *et al.* (2016), os autores mostram

que um filme fabricado com excesso de PbI_2 apresentou melhor resistência a formação da fase hidratada. Apesar de terem usado um método diferente do presente trabalho, ambos levaram à formação de PbI_2 que protege ou retarda o efeito da hidratação por vapor d'água.

Observa-se também que após 50 dias, como mostrado nas FIGs. 4.57-4.60, houve formação ou aumento do pico relacionado ao PbI_2 em torno de $12,74^\circ$. O aumento desse pico está relacionado à degradação irreversível da perovskita. Portanto, esperava-se que a formação adicional de PbI_2 pudesse ajudar na proteção do filme contra a degradação por hidratação, o que, na realidade, não acontece. Esses resultados mostram que a formação inicial de PbI_2 por decomposição térmica pode ajudar a proteger o filme, enquanto a formação posterior devido à degradação irreversível não contribui para sua proteção. Esses resultados vão de encontro aos encontrados por PETRUS *et al.* (2016) que obteve menor taxa de degradação por hidratação devido ao excesso de PbI_2 .

Outra observação importante foi que, após os 50 dias, os filmes que sofreram o processo de hidratação não apresentaram nenhum pico referente à perovskita dihidratada em torno de $11,39^\circ$ (LEGUY *et al.*, 2015). Um estudo desse autor mostrou que a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sofre a degradação formando uma fase monohidratada em apenas 1 hora e dihidratada em apenas 2 horas quando exposta à umidade relativa de 80%. A formação inicial da perovskita monohidratada, antes da dihidratada, também é reportada por outros autores (WANG *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2016; CHRISTIANS *et al.*, 2015).

A fase dihidratada, a qual combina duas moléculas de H_2O com uma molécula de perovskita, é conhecida por ser irreversível, diferente da fase monohidratada (LEGUY *et al.*, 2015, WANG *et al.*, 2016). Apesar de muitos autores reportarem a formação dessa fase dihidratada logo após a formação da fase monohidrata, isso não ocorreu neste estudo, como mostrado nas FIGs. 4.57-4.60. De fato, toda fase monohidrata presente no filme reverteu para a fase perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, mesmo após 50 dias. A presença da fase monohidratada pode ser explicada pela sua estabilidade termodinâmica em alta umidade e temperatura ambiente (PETRUS *et al.*, 2016). Por outro lado, a fase dihidratada é termodinamicamente instável e, por isso, não foi formada, tal como no trabalho de PETRUS *et al.* (2016).

Devido ao intenso pico da fase monohidratada, o pico de PbI_2 , em $12,74^\circ$, fica ofuscado em um primeiro momento, mascarando a degradação irreversível do filme.

Após a reversão da fase monohidratada, os picos de PbI_2 se tornam visíveis como mostrado nas FIGs. 4.61-4.62 no ângulo em torno de $12,74^\circ$. A presença de intensos picos de PbI_2 nas amostras após 50 dias mostra que a fase monohidratada não impede a degradação irreversível e que os processos de degradação ocorrem simultaneamente como mostrado na FIG. 4.63.

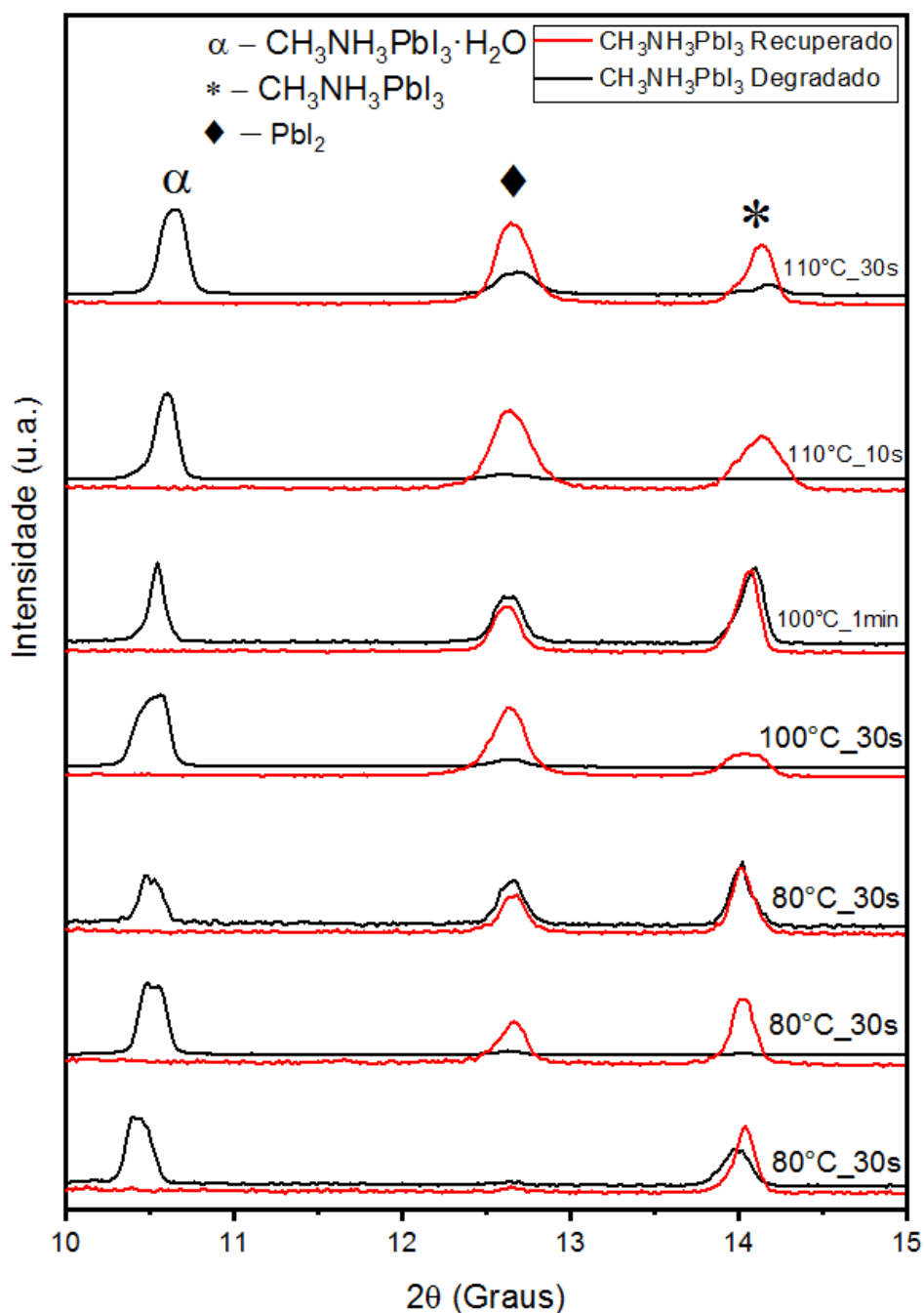


FIG. 4.61 Difratogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1s de deposição, tratados por diferentes tempos e depositados em baixas temperaturas) hidratados (preto) e após serem revertidos (vermelho), após 50 dias de exposição à atmosfera ambiente.

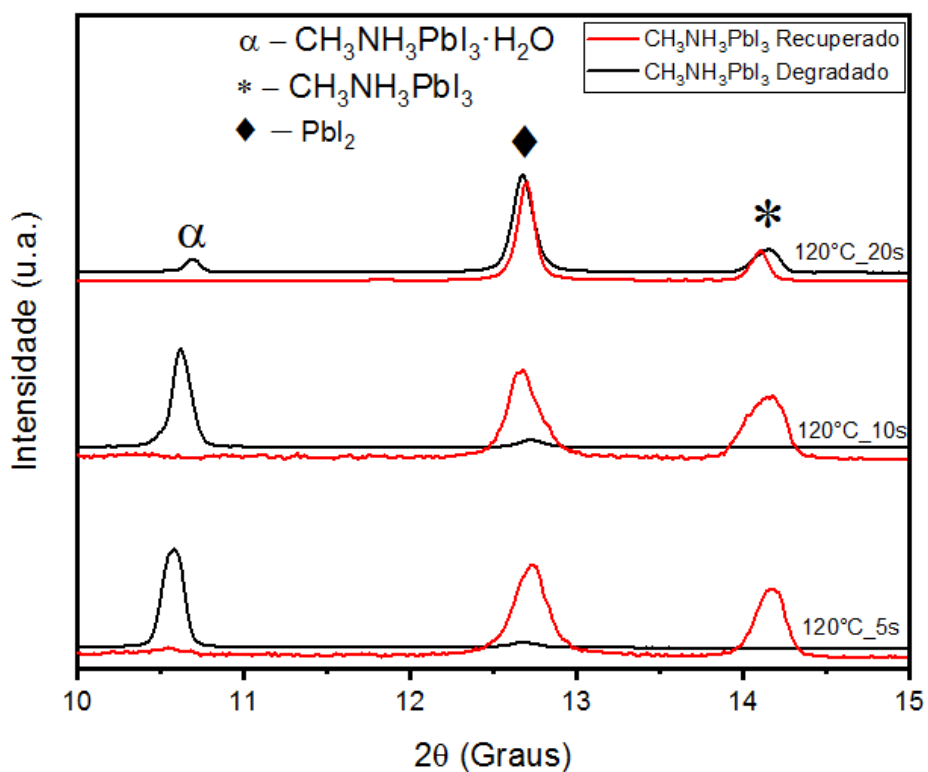


FIG. 4.62 Difractogramas de raios X de filmes de perovskita (10% m., 1s de deposição, tratados por diferentes tempos e depositados em altas temperaturas) hidratados (preto) e após serem revertidos (vermelho), após 50 dias de exposição à atmosfera ambiente.

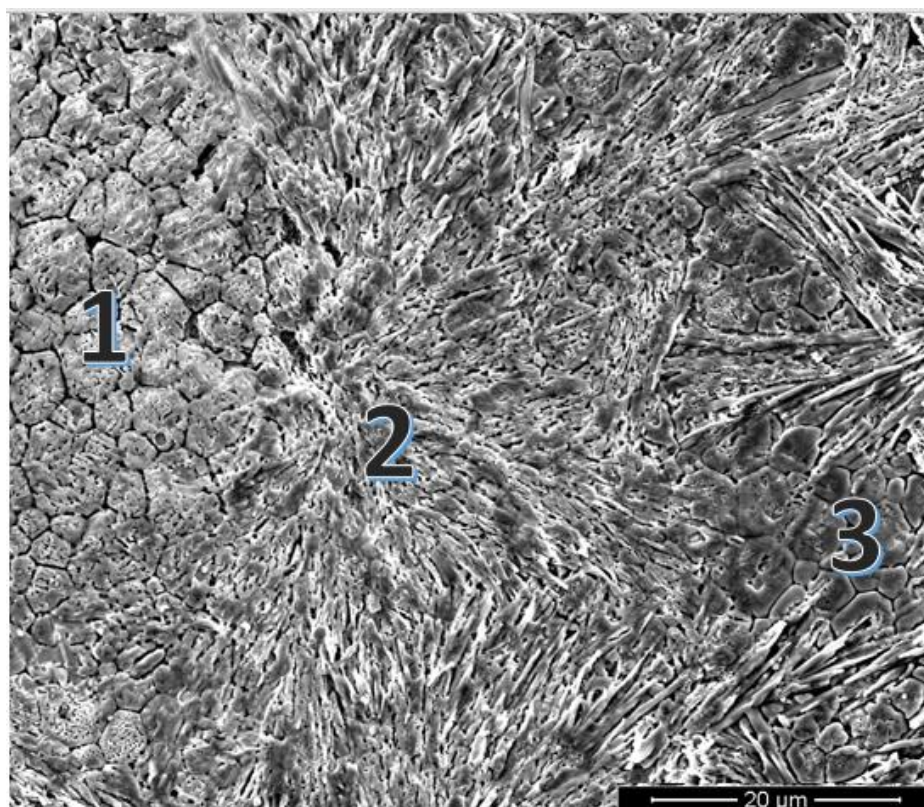


FIG. 4.63 Imagem de MEV mostrando a morfologia de três regiões de um filme de perovskita: (1) degradação irreversível; (2) degradação reversível; (3) perovskita não degradada.

5 CONCLUSÃO

- Filmes de perovskita, dopados e não dopados com cloro, foram produzidos por spray com todas as características ópticas, químicas e microestruturais típicas da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.
- A taxa de evaporação do solvente possui um papel fundamental na deposição de filmes por spray. Filmes depositados em baixas temperaturas possuem uma morfologia dendrítica ao passo que altas temperaturas levam a uma melhor morfologia, com grãos equiaxiais e compactos.
- No entanto altas temperaturas de deposição/tempo de tratamento térmico promovem a degradação irreversível da perovskita, formando PbI_2 .
- Temperaturas na faixa de 110 – 120 °C e tempos de tratamento de 5– 20 s são ideais para a produção de filmes de perovskita com propriedades adequadas para células solares.
- A adição de cloro foi feita com sucesso, como mostrado pelas variações no parâmetro de rede. Além disso, a dopagem com cloro leva a uma maior cristalinidade, muito benéfico para o filme. No entanto, a rápida evaporação do excesso de MACl levou à formação de muitos poros na superfície do filme. Dessa forma, a incorporação do cloro é fundamental para melhorar a qualidade do filme, no entanto, os parâmetros de deposição, na presença do cloro, devem ser otimizados.
- Foram observados dois mecanismos de degradação: reversível e irreversível. Apesar de ser reversível em termos microestruturais e químicos, a morfologia do filme degradado reversivelmente permanece alterada mesmo após a sua reversão. Já filmes degradados irreversivelmente apresentaram formação de PbI_2 levando a uma mudança drástica da morfologia do filme. Apesar de serem mecanismos diferentes, ambos ocorrem simultaneamente e são independentes.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como o presente trabalho focou na produção e análise da camada absorvedora, a produção de células completas ainda se faz necessária. Além disso, algumas condições de processamento da perovskita podem ser aprimoradas. Dessa forma sugere-se os seguintes trabalhos:

- Utilização de uma pistola ultrassônica para melhor controle da espessura.
- Análise elétrica/eletrônica dos filmes produzidos com cloro para validar seu efeito em termos eletrônicos.
- Fabricação de uma célula solar à base de perovskita completa: FTO/TiO₂/Perovskita/HTL/Au.
- Caracterização dessa célula, com e sem cloro, através de curvas I-V.
- Utilização de outras camadas ETL/HTL como PMMA, PBCM, Grafeno entre outras.
- Estudo de métodos de proteção da camada de perovskita contra a degradação, como a passivação, e análise do seu desempenho em uma célula solar.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARISTIDOU, N., SANCHEZ-MOLINA, I., CHOTCHUANGCHUTCHAVAL, T., BROWN, M., MARTINEZ, L., RATH, T., HAQUE, S. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(28), 8326-8330.
- BARROWS, A., PEARSON, A., KWAK, C., DUNBAR, A.; BUCKLEY, A, LIDZEY, D. Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(9), 2944-2950.
- BERHE, T., SU, W., CHEN, C., PAN, C., CHENG, J., CHEN, H., TSAI, M., CHEN, L., DUBALE, A., HWANG, B. Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(2), 323-356.
- BI, C., SHAO, Y., YUAN, Y., XIAO, Z., WANG, C., GAO, Y., HUANG, J. Understanding the formation and evolution of interdiffusion grown organolead halide perovskite thin films by thermal annealing. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(43), 18508-18514.
- BI, Z., LIANG, Z., XU, X., CHAI, Z., JIN, H., XU, D., LI, J., LI, M., XU, G. Fast preparation of uniform large grain size perovskite thin film in air condition via spray deposition method for high efficient planar solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 162, 13-20.
- BISHOP, J., MOHAMAD, D., WONG-STRINGER, M., SMITH, A. AND LIDZEY, D. Spray-cast multilayer perovskite solar cells with an active-area of 1.5 cm². *Scientific Reports*, 2017, 7(1).
- BOSE, S., KELLER, S., ALSTRØM, T., BOISEN, A., ALMDAL, K. Process Optimization of Ultrasonic Spray Coating of Polymer Films. *Langmuir*, 2013, 29(23), 6911-6919.
- BRYANT, D., ARISTIDOU, N., PONT, S., SANCHEZ-MOLINA, I., CHOTCHUANGCHUTCHAVAL, T., WHEELER, S., DURRANT, J., HAQUE, S. Correction: Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(5), 1850-1850.

- BURSCHEKA, J., PELLET, N., MOON, S., HUMPHRY-BAKER, R., GAO, P., NAZEERUDDIN, M., GRÄTZEL, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, 499(7458), 316-319.
- CHAE, J., DONG, Q., HUANG, J., CENTRONE, A. Chloride Incorporation Process in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskites via Nanoscale Bandgap Maps. *Nano Letters*, 2015, 15(12), 8114-8121.
- CHEN, Q., ZHOU, H., HONG, Z., LUO, S., DUAN, H., WANG, H., LIU, Y., LI, G., YANG, Y. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 136(2), 622-625.
- CHRISTIANS, J., MIRANDA HERRERA, P., KAMAT, P. Transformation of the Excited State and Photovoltaic Efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4), 1530-1538.
- COLELLA, S., MOSCONI, E., FEDELI, P., LISTORTI, A., RIZZO, A., GAZZA, F., ORLANDI, F., FERRO, P., BESAGNI, T., CALESTANI, G., DE ANGELIS, F., MOSCA, R., GIGLI, G. $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ mixed halide perovskite for hybrid solar cells: the role of chloride as dopant on the transport and structural properties. *MRS Proceedings*, 2014, 1667.
- CONINGS, B., BRETSCHEIDER, S., BABAYIGIT, A., GAUQUELIN, N., CARDINALETTI, I., MANCA, J., VERBEECK, J., SNAITH, H., BOYEN, H. Structure-Property Relations of Methylamine Vapor Treated Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films and Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(9), 8092-8099.
- DERETZIS, I., SMECCA, E., MANNINO, G., LA MAGNA, A., MIYASAKA, T., ALBERTI, A. Stability and Degradation in Hybrid Perovskites: Is the Glass Half-Empty or Half-Full?. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(11), 3000-3007.
- DHARANI, S., DEWI, H., PRABHAKAR, R., BAIKIE, T., SHI, C., YONGHUA, D., MATHEWS, N., BOIX, P., MHAISALKAR, S. Incorporation of Cl into sequentially deposited lead halide perovskite films for highly efficient mesoporous solar cells. *Nanoscale*, 2014, 6(22), 13854-13860.

DOCAMPO, P., HANUSCH, F., GIESBRECHT, N., ANGLOHER, P., IVANOVA, A., BEIN, T. Influence of the orientation of methylammonium lead iodide perovskite crystals on solar cell performance. *APL Materials*, 2014, 2(8), 081508.

DUALEH, A., TÉTREAULT, N., MOEHL, T., GAO, P., NAZEERUDDIN, M., GRÄTZEL, M. Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(21), 3250-3258.

EPERON, G., BURLAKOV, V., DOCAMPO, P., GORIELY, A., SNAITH, H. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 2013, 24(1), 151-157.

ESLAMIAN, M. Spray-on Thin Film PV Solar Cells: Advances, Potentials and Challenges. *Coatings*, 2014, 4(1), 60-84.

FAN, P., GU, D., LIANG, G., LUO, J., CHEN, J., ZHENG, Z. AND ZHANG, D. High-performance perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition. *Scientific Reports*, 2016, 6(1).

FROST, J., BUTLER, K., BRIVIO, F., HENDON, C., VAN SCHILFGAARDE, M. AND WALSH, A. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, 2014, 14(5), 2584-2590.

GIROTTI, C., MOIA, D., RAND, B., HEREMANS, P. High-Performance Organic Solar Cells with Spray-Coated Hole-Transport and Active Layers. *Advanced Functional Materials*, 2010, 21(1), 64-72.

GLASER, T., MÜLLER, C., SENDNER, M., KREKELER, C., SEMONIN, O., HULL, T., YAFFE, O., OWEN, J., KOWALSKY, W., PUCCI, A., LOVRINČIĆ, R. Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(15), 2913-2918.

GREEN M, HISHIKAWA Y, DUNLOP E, LEVI D, HOHL-EBINGER J AND HO-BAILLIE A. Solar efficiency tables (version 52) *Prog Photovolt Res Appl*, 2018.

- GUO, X., MCCLEESE, C., KOLODZIEJ, C., SAMIA, A., ZHAO, Y., BURDA, C. Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic–inorganic MAPbI₃ perovskite. *Dalton Transactions*, 2016, 45(9), 3806-3813.
- HALDER, A., CHOUDHURY, D., GHOSH, S., SUBBIAH, A., SARKAR, S. Exploring Thermochromic Behavior of Hydrated Hybrid Perovskites in Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(16), 3180-3184.
- HAN, Y., MEYER, S., DKHISSI, Y., WEBER, K., PRINGLE, J., BACH, U., SPICCIA, L., CHENG, Y. Degradation observations of encapsulated planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells at high temperatures and humidity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15), 8139-8147.
- HAYASHI, T., KINPARA, M., WANG, J., MIMURA, K. AND ISSHIKI, M. Growth of PbI₂ single crystals from stoichiometric and Pb excess melts. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(1), 47-50.
- HOLLAND, T., REDFERN, S. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, 1997, 61(404), 65-77.
- IM, J., KIM, H., PARK, N. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃. *APL Materials*, 2014, 2(8), 081510.
- JEON, N., NOH, J., KIM, Y., YANG, W., RYU, S., SEOK, S. Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Materials*, 2014, 13(9), 897-903.
- JUAREZ-PEREZ, E., HAWASH, Z., RAGA, S., ONO, L., QI, Y. Thermal degradation of CH₃NH₃PbI₃ perovskite into NH₃ and CH₃I gases observed by coupled thermogravimetry–mass spectrometry analysis. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(11), 2016, 3406-3410.
- KIM, H., LEE, C., IM, J., LEE, K., MOEHL, T., MARCHIORO, A., MOON, S., HUMPHRY-BAKER, R., YUM, J., MOSER, J., GRÄTZEL, M., PARK, N. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, 2012, 2(1).

- KOJIMA, A., TESHIMA, K., SHIRAI, Y., MIYASAKA, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17), 6050-6051.
- LATINI, A., GIGLI, G., CICCIOLO, A. A study on the nature of the thermal decomposition of methylammonium lead iodide perovskite, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: an attempt to rationalise contradictory experimental results. *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, 1(6), 1351-1357.
- LEE, M., TEUSCHER, J., MIYASAKA, T., MURAKAMI, T., SNAITH, H. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 2012, 338(6107), 643-647.
- LEE, S., KIM, S., BAE, S., CHO, K., CHUNG, T., MUNDT, L., LEE, S., PARK, S., PARK, H., SCHUBERT, M., GLUNZ, S., KO, Y., JUN, Y., KANG, Y., LEE, H., KIM, D. UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells. *Scientific Reports*, 2016, 6(1).
- LEGUY, A., HU, Y., CAMPOY-QUILES, M., ALONSO, M., WEBER, O., AZARHOOSH, P., VAN SCHILFGAARDE, M., WELLER, M., BEIN, T., NELSON, J., DOCAMPO, P., BARNES, P. Reversible Hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in Films, Single Crystals, and Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(9), 3397-3407.
- LIANG, Z., ZHANG, S., XU, X., WANG, N., WANG, J., WANG, X., BI, Z., XU, G., YUAN, N. AND DING, J. A large grain size perovskite thin film with a dense structure for planar heterojunction solar cells via spray deposition under ambient conditions. *RSC Advances*, 2015, 5(74), 60562-60569.
- LIGA, S. Components-bandgap relationships in hybrid organic-inorganic perovskites. Universiteit Van Amsterdam, 2017.
- LIMA A., FARIA G., MEDEIRO R, CRUZ L., PINHEIRO W. Transparent And Conductive Films of Reduced Graphene Oxide: Spray Deposition And Characterization In: 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering, 2017.
- LIU, M., JOHNSTON, M. AND SNAITH, H. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, 501(7467), 395-398.

- MA, T., CAGNONI, M., TADAKI, D., HIRANO-IWATA, A., NIWANO, M. Annealing-induced chemical and structural changes in tri-iodide and mixed-halide organometal perovskite layers. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(27), 14195-14201.
- MAJUMDER, M., RENDALL, C., LI, M., BEHABTU, N., EUKEL, J., HAUGE, R., SCHMIDT, H. AND PASQUALI, M. Insights into the physics of spray coating of SWNT films. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(6), 2000-2008.
- MARCHIORO, A., TEUSCHER, J., FRIEDRICH, D., KUNST, M., VAN DE KROL, R., MOEHL, T., GRÄTZEL, M., MOSER, J. Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 2014, 8(3), 250-255.
- MARINOVA, N., VALERO, S. AND DELGADO, J. *Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces*, 2016.
- MISHRA, A., FISCHER, M., BAEUERLE, P. CHEMINFORM. Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. *ChemInform*, 2009, 40(24).
- MOHAMAD, D., GRIFFIN, J., BRACHER, C., BARROWS, A., LIDZEY, D. Spray-Cast Multilayer Organometal Perovskite Solar Cells Fabricated in Air. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(22), 1600994.
- MOSCONI, E., AMAT, A., NAZEERUDDIN, M., GRÄTZEL, M., DE ANGELIS, F. First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(27), 13902-13913.
- NENON, D., CHRISTIANS, J., WHEELER, L., BLACKBURN, J., SANEHIRA, E., DOU, B., OLSEN, M., ZHU, K., BERRY, J., LUTHER, J. Structural. Chemical evolution of methylammonium lead halide perovskites during thermal processing from solution. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6), 2072-2082.
- Ng, T., Chan, C., Lo, M., Guan, Z., Lee, C. Formation chemistry of perovskites with mixed iodide/chloride content and the implications on charge transport properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17), 9081-9085.

- NIU, G., GUO, X., WANG, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17), 8970-8980.
- OKU, T. Crystal Structures of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells, 2015.
- ONO, L., LEYDEN, M., WANG, S., QI, Y. Organometal halide perovskite thin films and solar cells by vapor deposition. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(18), 6693-6713.
- OXTON, I., KNOP, O. The infrared spectrum of the methylammonium ion in bis(methylammonium)tetrachlorocadmiate(II). *Journal of Molecular Structure*, 1977, 37(1),59-68.
- PETRUS, M., HU, Y., MOIA, D., CALADO, P., LEGUY, A., BARNES, P., DOCAMPO, P. The Influence of Water Vapor on the Stability and Processing of Hybrid Perovskite Solar Cells Made from Non-Stoichiometric Precursor Mixtures. *ChemSusChem*, 2016, 9(18), 2699-2707.
- RAMESH, M., BOOPATHI, K., HUANG, T., HUANG, Y., TSAO, C., CHU, C. Using an Airbrush Pen for Layer-by-Layer Growth of Continuous Perovskite Thin Films for Hybrid Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4), 2359-2366.
- SHAHBAZI, M., WANG, H. Progress in research on the stability of organometal perovskite solar cells. *Solar Energy*, 2016, 123, 74-87.
- SHKIR, M., ABBAS, H., SIDDHARTHA, KHAN, Z. Effect of thickness on the structural, optical and electrical properties of thermally evaporated PbI_2 thin films, 2012.
- SNAITH, H. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(21), 3623-3630.
- SONG, Z., ABATE, A., WATTHAGE, S., LIYANAGE, G., PHILLIPS, A., STEINER, U., GRAETZEL, M., HEBEN, M. Perovskite Solar Cell Stability in Humid Air: Partially Reversible Phase Transitions in the $\text{PbI}_2\text{-CH}_3\text{NH}_3\text{I-H}_2\text{O}$ System. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(19), 1600846.

- STRANKS, S., EPERON, G., GRANCINI, G., MENELAOU, C., ALCOGER, M., LEIJTENS, T., HERZ, L., PETROZZA, A., SNAITH, H. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science*, 2013 342(6156), 341-344.
- SUPASAI, T., RUJISAMPHAN, N., ULLRICH, K., CHEMSEDDINE, A., DITTRICH, T. Formation of a passivating $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbI}_2$ interface during moderate heating of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ layers. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(18), 183906.
- SZOSTAK, R., CASTRO, J., MARQUES, A., NOGUEIRA, AF. Understanding perovskite formation through the intramolecular exchange method in ambient conditions. *Journal of Photonics for Energy*, 2017, 7(2), 022002.
- UNGER, E., BOWRING, A., TASSONE, C., POOL, V., GOLD-PARKER, A., CHEACHAROEN, R., STONE, K., HOKE, E., TONEY, M., MCGEHEE, M. Chloride in Lead Chloride-Derived Organo-Metal Halides for Perovskite-Absorber Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(24), 7158-7165.
- XIAO, J., SHI, J., LI, D., MENG, Q. Perovskite thin-film solar cell: excitation in photovoltaic science. *Science China Chemistry*, 2015, 58(2), 221-238.
- XIAO, M., HUANG, F., HUANG, W., DKHISSI, Y., ZHU, Y., ETHERIDGE, J., GRAY-WEALE, A., BACH, U., CHENG, Y., SPICCIA, L. A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells. *Angewandte Chemie*, 2014, 126(37), 10056-10061.
- WALSH, A. Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(11), 5755-5760.
- WANG, Q., CHEN, B., LIU, Y., DENG, Y., BAI, Y., DONG, Q., HUANG, J. Scaling behavior of moisture-induced grain degradation in polycrystalline hybrid perovskite thin films. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(2), 516-522.
- WHITFIELD, P., HERRON, N., GUISE, W., PAGE, K., CHENG, Y., MILAS, I., Crawford, M. Erratum: Corrigendum: Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide. *Scientific Reports*, 2017, 7(1).

WILLIAMS, S., ZUO, F., CHUEH, C., LIAO, C., LIANG, P., JEN, A. Role of Chloride in the Morphological Evolution of Organo-Lead Halide Perovskite Thin Films. *ACS Nano*, 2014, 8(10), 10640-10654.

YANG, J., SIEMPELKAMP, B., LIU, D., KELLY, T. Investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques. *ACS Nano*, 2015, 9(2), 1955-1963.

YOU, J., YANG, Y., HONG, Z., SONG, T., MENG, L., LIU, Y., JIANG, C., ZHOU, H., CHANG, W., LI, G., YANG, Y. Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(18), 183902.

YU, H., WANG, F., XIE, F., LI, W., CHEN, J., ZHAO, N. The Role of Chlorine in the Formation Process of " $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ " Perovskite. *Advanced Functional Materials*, 2014.

ZHANG, H., QIAO, X., SHEN, Y., MOEHL, T., ZAKEERUDDIN, S., GRÄTZEL, M., WANG, M. Photovoltaic behaviour of lead methylammonium triiodide perovskite solar cells down to 80 K. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(22), 11762-11767.

ZHOU, H., CHEN, Q., LI, G., LUO, S., SONG, T., DUAN, H., HONG, Z., YOU, J., LIU, Y., YANG, Y. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, 345(6196), 542-546.