

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$   
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO EM  
CÉLULA SOLAR

**THAÍS MARIA DE SOUZA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO 2017



PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$   
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO EM  
CÉLULA SOLAR

**THAÍS MARIA DE SOUZA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO 2017

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$   
DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO EM  
CÉLULA SOLAR

**THAÍS MARIA DE SOUZA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 31 de março de 2017

Comissão examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Márcia Giardinieri de Azevedo (DSc. Engenharia Química) – UENF/LAMAV

---

Prof. Djalma Souza (DSc. Eng. e Ciência dos Materiais) – UENF/LAMAV

---

Prof. Oséas Pereira Rocha (DSc. Eng. e Ciência dos Materiais) – IFF

---

Prof. Herval Ramos Paes Junior (DSc. Eng. Metalúrgica e de Materiais) – UENF/LAMAV (Orientador)

*Dedico esta dissertação, em primeiro lugar, ao Espírito Santo de Deus, por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia, grandioso em sabedoria, minha inspiração. Aos meus pais, Elisete e Joabes Junior. Aos familiares, amigos e professores que acreditaram, incentivaram e me ajudaram nessa jornada.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Deus, que me guiou até este momento, permitindo todas as minhas batalhas, com conquistas e perdas, jamais me abandonando. Protegendo nas viagens para a cidade natal, confortando nas situações difíceis, dando sabedoria, fornecendo saúde e tudo que me foi necessário nessa jornada de dois anos longe da família e amigos de longas datas.

À minha mãe, Elisete, por ser exemplo de independência, força, determinação e perseverança. Pelo seu amor incondicional à minha pessoa, palavras de incentivo e fé. Ao meu pai, Joabes Junior, minha referência em pontualidade, organização e dedicação profissional/acadêmica. Pelos desafios, bons ensinamentos e conselhos.

Aos meus avós pelas orações, apoio e palavras de carinho. Aos familiares, amigos e conhecidos que acreditaram e ajudaram de alguma forma para a obtenção deste título, são tantas pessoas que não colocarei os nomes com receio de esquecer alguém.

A todos os meus professores, em especial à Érica, que ampliou meu horizonte acadêmico na área de licenciatura me incentivando, apoiando e instruindo quanto à pós-graduação.

A todos os meus colegas do laboratório de Filmes Finos. Em especial à Carla, por ter sido meu exemplo desde a faculdade, pelas suas valiosas informações sobre a UENF, prontidão em ensinar e palavras de conforto e desembaraço. Aos técnicos Marcelo, Gabriel e Michel pelos serviços e ajuda prestados com eficiência.

Ao professor e orientador, Herval, pela polidez em instruir e dedicação. Por ser um bom modelo de profissional a ser seguido por causa de sua integridade, competência, humanidade, atenção e compreensão. Muito obrigada!

Enfim, agradeço a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram neste trabalho.

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

## **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA SOLAR**

**THAÍS MARIA DE SOUZA**

31 DE MARÇO DE 2017

**Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior**

No presente trabalho, foram produzidos filmes com estrutura perovskita por spray-pirólise pressurizado em substratos de vidro visando a aplicação em célula solar. Foram investigados os efeitos dos parâmetros de deposição, como temperatura de substrato (250, 300 e 350°C), tempo (10 e 20 min.) e fluxo (0,5 e 1,0mL/min.) e também a influência de temperaturas mais elevadas (350 - 550°C) através do sistema de caracterização elétrica, nas propriedades morfológicas, elétricas, óticas e estruturais das amostras. Dessa forma, os filmes foram divididos em como-depositados e após caracterização elétrica. A caracterização estrutural por difração de raios X revelou a formação de filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  e pico de dimetilformamida não evaporado que influenciou um pouco na estequiometria do composto final. A caracterização morfológica por microscopia confocal revelou que os filmes D6 (com temperatura de substrato de 300°C, fluxo da solução precursora de 1,0mL/min. e tempo de deposição de 20min.), D7 (300°C, 1,0mL/min. e 10min.), D8 (300°C, 0,5mL/min. e 10min.) e D9 (350°C, 1,0mL/min. e 10min.) como-depositados, apresentaram-se com aspecto uniforme, isentos de trincas e aderentes ao substrato. As propriedades óticas revelaram filmes, como-depositados, aptos para serem aplicados como camada absorvedora. De modo geral, os resultados indicam que a amostra D6, como-depositada, é a mais adequada para aplicação em célula solar por se apresentar sem trincas, com coeficiente de absorção de  $1,23 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , gap ótico de 1,5eV, resistividade elétrica de 24,88KΩm, espessura de 3,77μm e energia de ativação de 0,71eV.

Abstract of the dissertation presented to the CCT-UENF as part of the requirements for obtaining a Master's degree in Materials Engineering and Science

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> FILMS  
DEPOSITED BY SPRAY-PYROLYSIS FOR SOLAR CELL  
APPLICATION**

**THAÍS MARIA DE SOUZA**

MARCH 31, 2017

**Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior**

In the present work, films of perovskite structure were produced by spray-pyrolysis pressurized on glass substrates for the application in the solar cell. The effects of deposition parameters, such as substrate temperature (250, 300 and 350°C), time (10 and 20 min.), and flow (0.5 and 1.0mL/min.) and influence of higher temperatures (350 - 550°C) through the electrical characterization system were investigated in the morphological, electrical, optical and structural properties of the samples. Thus, the films were divided into as-deposited and after electrical characterization. Structural characterization by X-ray diffraction revealed the formation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films and non-evaporated dimethylformamide's peak which influenced somewhat the stoichiometry of the final compound. The morphological characterization by confocal microscopy revealed that D6 films (with substrate temperature of 300°C, precursor solution flow of 1.0mL/min and deposition time of 20min), D7 (300°C, 1.0mL/min. and 10min.), D8 (300°C, 0.5mL/min. and 10min.) and D9 (350°C, 1.0mL/min. and 10min.) as-deposited, presented a uniform appearance, free of cracks and adherent to the substrate. The optical properties revealed films, as-deposited, capable of being applied as an absorbing layer. In general, the results indicate that the D6 sample, as-deposited, is the most suitable for application in the solar cell because it presents without cracks, with an absorption coefficient of  $1.23 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ , optical gap of 1.5eV, electrical resistivity of 24.88KΩm, thickness of 3.77μm and activation energy of 0.71eV.



## SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XI
ÍNDICE DE TABELA .....	XVI
ÍNDICE DE ABREVIATURAS, NOMENCLATURAS E SIGLAS.....	XVIII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....	1
1.1 – Objetivos .....	2
1.2 – Justificativas.....	2
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 – Células solares.....	3
2.2 – Células solares sensibilizadas com estrutura perovskita (PSCs).....	7
2.3 – Propriedades de filmes com a estrutura de perovskita. ....	9
2.3.1 – Propriedades morfológicas .....	9
2.3.2 – Propriedades elétricas .....	13
2.3.3 – Propriedades óticas .....	15
2.3.4 – Propriedades estruturais.....	17
2.4 – Técnicas de deposição .....	21
2.4.1 – Evaporação.....	22
2.4.2 – Sol-gel.....	23
2.4.3 – Spray-pirólise .....	25
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....	29
3.1 – Metodologia.....	29
3.1.1 Preparação e limpeza dos substratos.....	30
3.1.2 – Preparação da solução precursora .....	31
3.1.3 – Deposição de filmes.....	31
3.2 – Caracterização dos filmes.....	33
3.2.1 – Caracterização morfológica .....	33
3.2.2 – Caracterização elétrica .....	34
3.2.3 – Caracterização ótica .....	37
3.2.4 – Caracterização estrutural.....	38

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
4.1 – Considerações iniciais .....	40
4.2 – Propriedades morfológicas de filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .....	43
4.2.1 – Efeito do tempo de deposição nas propriedades morfológicas.....	44
4.2.2 – Efeito do fluxo da solução precursora nas propriedades morfológicas ...	46
4.2.3 – Efeito da temperatura da base aquecedora do sistema de deposição SPP nas propriedades morfológicas.....	49
4.3 – Propriedades elétricas de filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .....	53
4.3.1 – Efeito do tempo de deposição nas propriedades elétricas.....	53
4.3.2 – Efeito do fluxo da solução precursora nas propriedades elétricas .....	56
4.3.3 – Efeito da temperatura da base aquecedora do sistema de deposição na condutividade elétrica .....	58
4.4 – Propriedades óticas de filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .....	60
4.4.1 – Efeito do tempo de deposição nas propriedades óticas.....	60
4.4.2 – Efeito do fluxo da solução precursora nas propriedades óticas.....	63
4.4.3 – Efeito da temperatura da base aquecedora do sistema de deposição SPP nas propriedades óticas.....	66
4.5 – Propriedades estruturais de filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .....	69
4.5.1 – Análise do tamanho de cristalitos .....	73
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES .....	74
5.1 – Sugestões para trabalhos futuros .....	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	76
ANEXO I.....	81
ANEXO II.....	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1:** Classificação dos sólidos quanto ao meio de transporte elétrico, temperatura e incidência de energia para: (a) isolante; (b) condutor; (c) semicondutor com temperatura  $T = 0K$ ; (d) semicondutor com temperatura  $T > 0K$ ; (e) semicondutor com temperatura  $T = 0K$  com o elétron recebendo energia (Adaptada de Callister e Rethwisch, 2012). 04
- Figura 2:** Esquema de uma célula solar (Adaptada de Callister e Rethwisch, 2012). 05
- Figura 3:** Principais materiais utilizados na tecnologia fotovoltaica (Adaptada de Sousa, 2015). 06
- Figura 4:** Esquemas estruturais (a) Perovskita padrão de fórmula geral  $ABX_3$  e (b)  $CH_3NH_3PbI_3$  (Adaptada de Park, 2015). 08
- Figura 5:** Esquema da estrutura e funcionamento de uma célula fotovoltaica de perovskita quando exposta a uma fonte luminosa (Adaptada de Sousa, 2015). 09
- Figura 6:** Caracterização morfológica dos filmes finos por MEV. a, b, vistas de topo de um filme de perovskita depositado por evaporação (a) e por *spin-coating* (b). c, d, e, f, Cortes transversais com ampliações diferentes de filmes depositados por evaporação (c, e) e por *spin-coating* (d, f) (Adaptada de Liu et al., 2013). 11
- Figura 7:** Imagens MEV de superfície da camada de perovskita para amostras preparadas com a estrutura  $FTO/TiO_2/CH_3NH_3PbI_3$  com uma ampliação de 50000 vezes, para um tempo de sinterização de 45 min. E uma temperatura de (a)  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e (c)  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (Sousa, 2015). 12
- Figura 8:** Curvas de densidade de corrente por tensão para células solares de  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$  depositadas por evaporação e por *spin-coating* medidas segundo luz solar simulada, linhas sólidas, e no escuro, linhas tracejadas (Adaptada de Liu et al., 2013). 13

- Figura 9:** Curvas de densidade de corrente por voltagem para um dispositivo fotovoltaico medido a uma radiação solar simulada (linha contínua) e no escuro (linha pontilhada): a) 1º lote; b) célula de melhor desempenho (Adaptada de Burschka et al., 2013). 14
- Figura 10:** (a) Filmes de perovskita depositados em camada de TiO<sub>2</sub> a partir de solução com diferentes concentrações: 1, 2, 3 e 4; (b) espectros de absorção UV de filmes de 1,4 mm de espessura de TiO<sub>2</sub> dependendo da concentração de perovskita (Adaptada de Im et al., 2011). 15
- Figura 11:** (a) Espectro de reflectância difusa do filme de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>; (b) Transformada do espectro de Kubelka-Munk do filme de TiO<sub>2</sub> sensibilizado com CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (Adaptada de Kim et al., 2012). 17
- Figura 12:** DRX de filme da perovskita CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> depositada por *spin-coating* sobre a camada de TiO<sub>2</sub> (Adaptada de Nagarjuna et al., 2015). 18
- Figura 13:** DRX de filmes de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> produzidos pelo método de deposição *spin-coating* (Adaptada de Im et al., 2011). 18
- Figura 14:** DRX para filme de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> depositado por *spin-coating* (Adaptada de Heo et al., 2013). 19
- Figura 15:** DRX das estruturas cristalinas em duas zonas distintas: i) com (FTO/TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) e ii) sem camada mesoporosa de TiO<sub>2</sub> (FTO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>). O pico correspondente ao PbI<sub>2</sub> foi assinalado com um asterisco (Adaptado de Sousa, 2015). 20
- Figura 16:** Esquemas de deposição por evaporação onde o material alvo é aquecido por: (a) resistência e (b) feixe de elétrons (Adaptado de <<http://hivatec.ca/wp-content/uploads/2012/08/Pic1.png>>). 22
- Figura 17:** Métodos de deposição por sol-gel: (a) *dip-coating* e (b) *spin-coating* (Adaptada de Raut et al., 2011). 24

- Figura 18:** Esquema geral do processo de deposição por SPP onde três etapas de processamento podem ser visualizadas e/ou analisadas: 1) Atomização da solução precursora na forma de spray; 2) Transporte de gotículas até o substrato; e 3) A decomposição do precursor para iniciar o crescimento do filme (Adaptada de Filipovic et al., 2013). 25
- Figura 19:** Influência da temperatura do substrato (a) e do tamanho da gota (b) no processo de deposição por SPP (Adaptada de Filipovic et al., 2013). 27
- Figura 20:** Fluxograma da metodologia a ser empregada para a produção e caracterização de filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . 29
- Figura 21:** Disposição padronizada dos três substratos envolvidos pelas lâminas de vidro sobre a base aquecedora de aço. 30
- Figura 22:** Sistema de deposição por SPP disponível na oficina de filmes do LAMAV/CCT/UENF (Adaptada de Souza, 2005). 31
- Figura 23:** Exemplo de micrografia obtida por MC da secção transversal de uma amostra de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  para se obter a espessura do filme. 33
- Figura 24:** Quatro pontas para medir a resistividade dos filmes. A letra “S” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida (Giroto, E.M., 2002). 36
- Figura 25:** Método para obter Rsh e resistividade elétrica através do (a) circuito eletrônico e (b) sistema montado no LAMAV/UENF. 36
- Figura 26:** Representação de um espectrofotômetro de feixe duplo (Souza, 2005). 37
- Figura 27:** Micrografias de topo, com aumento de 216X, obtidas por MC da morfologia da superfície dos filmes depositados, com o exaustor ligado, em (a) D1; (b) D2; (c) D3; (d) D4; e (e) D5; 41
- Figura 28:** Amostras como-depositadas de D6, D7 e D8 com o exaustor desligado. 42
- Figura 29:** Amostras como-depositadas D9 com o exaustor do sistema de deposição SPP (a) desligado e (b) ligado. 42

- Figura 30:** Micrografias de topo com aumento de 216X, obtidas por MC da morfologia da superfície das amostras D7 e D6 sendo (a), (b) como-depositados e (c), (d) após caracterização elétrica. 44
- Figura 31:** Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por MC da morfologia da superfície das amostras D7 e D6 sendo (a), (b) como-depositados e (c), (d) após caracterização elétrica. 44
- Figura 32:** Micrografias de topo com aumento de 216X, obtidas por MC da morfologia da superfície das amostras D8 e D7 sendo (a), (b) como-depositados e (c), (d) após caracterização elétrica. 46
- Figura 33:** Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por MC da morfologia da superfície das amostras D8 e D7 sendo (a), (b) como-depositados e (c), (d) após caracterização elétrica. 46
- Figura 34:** Micrografias de topo com aumento de 216X, obtidas por MC da morfologia da superfície das amostras D10, D7 e D9 sendo (a), (b), (c) como-depositados e (d), (e), (f) após caracterização elétrica. 48
- Figura 35:** Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por MC da morfologia da superfície das amostras D10, D7 e D9 sendo (a), (b), (c) como-depositados e (d), (e), (f) após caracterização elétrica. 48
- Figura 36:** Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura da base aquecedora do sistema de caracterização elétrica de duas pontas para D7 e D6. 51
- Figura 37:** Média da resistência de folha (Rsh) com barra de erro para as amostras D7 e D6 (a) como-depositados e (b) após caracterização elétrica. 52
- Figura 38:** Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura da base aquecedora do sistema de caracterização elétrica de duas pontas para D8 e D7. 53
- Figura 39:** Média da resistência de folha (Rsh) com barra de erro para as amostras D8 e D7 (a) como-depositados e (b) após caracterização elétrica. 54

- Figura 40:** Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da 55  
temperatura da base aquecedora do sistema de caracterização  
elétrica de duas pontas para D10, D7 e D9.
- Figura 41:** Média da resistência de folha (Rsh) com barra de erro para 56  
amostras D10, D7 e D9 (a) como-depositados e (b) após  
caracterização elétrica.
- Figura 42:** Variação da transmitância ótica em função do comprimento de 58  
onda para amostras D7 e D6 (a) como-depositadas e (b) após  
caracterização elétrica.
- Figura 43:** Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus energia do fóton,  $h\nu$ , para cálculo do 59  
*gap* ótico dos filmes D7 (10min.) e D6 (20min.) como-depositados  
em linha contínua e após caracterização elétrica em linha  
tracejada.
- Figura 44:** Variação da transmitância ótica em função do comprimento de 60  
onda para amostras D8 e D7 (a) como-depositadas e (b) após  
caracterização elétrica.
- Figura 45:** Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus energia do fóton,  $h\nu$ , para cálculo do 62  
*gap* ótico dos filmes D8 (0,5mL/min.) e D7 (1,0mL/min.) como-  
depositados em linha contínua e após caracterização elétrica em  
linha tracejada.
- Figura 46:** Variação da transmitância ótica em função do comprimento de 63  
onda para amostras D10, D7 e D9 (a) como-depositadas e (b)  
após caracterização elétrica.
- Figura 47:** Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus energia do fóton,  $h\nu$ , para cálculo do 65  
*gap* ótico dos filmes D10 (250°C), D7 (300°C) e D9 (350°C)  
como-depositados em linha contínua e após caracterização  
elétrica em linha tracejada.
- Figura 48:** DRX das amostras, como-depositadas, (a) D6, (b) D8 e (c) D9. 67
- Figura 49:** DRX das amostras, após caracterização elétrica, (a) D6, (b) D8 e 68  
(c) D9.

## ÍNDICE DE TABELA

<b>Tabela 1:</b>	Datas relevantes para a conversão fotovoltaica (Chaar, et al. 2011).	03
<b>Tabela 2:</b>	Eficiência das principais células fotovoltaicas (Green et al., 2015).	07
<b>Tabela 3:</b>	Parâmetros para a deposição dos filmes por SPP.	32
<b>Tabela 4:</b>	Parâmetro fixo e variável utilizado em cada deposição de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ com exaustor ligado e desligado.	40
<b>Tabela 5:</b>	Média das espessuras dos filmes D7 e D6.	45
<b>Tabela 6:</b>	Média das espessuras dos filmes D8 e D7.	47
<b>Tabela 7:</b>	Média das espessuras dos filmes D10, D7 e D9.	49
<b>Tabela 8:</b>	Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras D7 e D6.	51
<b>Tabela 9:</b>	Espessura, média da resistência de folha e resistividade elétrica dos filmes D6 e D7, como-depositados e após caracterização elétrica.	52
<b>Tabela 10:</b>	Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras D8 e D7.	53
<b>Tabela 11:</b>	Espessura, média da resistência de folha e resistividade elétrica dos filmes D8 e D7, como-depositados e após caracterização elétrica.	54
<b>Tabela 12:</b>	Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras D10, D7 e D9.	55
<b>Tabela 13:</b>	Espessura, média da resistência de folha e resistividade elétrica dos filmes D10, D7 e D9, como-depositados e após caracterização elétrica.	56
<b>Tabela 14:</b>	Coeficientes de absorção das amostras D7 e D6 como-depositadas e após caracterização elétrica.	59
<b>Tabela 15:</b>	Gap ótico das amostras D7 e D6 como-depositadas e após caracterização elétrica.	60
<b>Tabela 16:</b>	Coeficientes de absorção das amostras D8 e D7 como-depositadas e após caracterização elétrica.	61



<b>Tabela 17:</b>	<i>Gap</i> ótico das amostras D8 e D7 como-depositadas e após caracterização elétrica.	62
<b>Tabela 18:</b>	Coefficientes de absorção das amostras D10, D7 e D9 como-depositadas e após caracterização elétrica.	64
<b>Tabela 19:</b>	<i>Gap</i> ótico das amostras D10, D7 e D9 como-depositadas e após caracterização elétrica.	65
<b>Tabela 20:</b>	Resumo dos resultados encontrados para $E_g$ e $\alpha$ .	66

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS, NOMENCLATURAS E SIGLAS

- AM – Massa de ar
- BC – Banda de condução
- BG – Banda proibida (*gap*)
- BV – Banda de valência
- CIGS - Cobre-índio-gálio-selênio
- CIS - Disseleneto de cobre e índio
- CVD - Deposição química a partir da fase vapor
- DMF – Dimetilformamida
- DRX – Difratorômetro de raios X
- DSC's – Células solar sensibilizadas por corante
- $E_a$  – Energia de ativação
- $E_g$  – Energia do *gap*
- FF – Fator de preenchimento
- FTO – Óxido de estanho dopado com flúor
- GBL –  $\gamma$ -butirolactona
- HTM – Camada transportadora de lacunas
- JCPDS – do inglês, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (arquivo padrão utilizado na análise do DRX)
- $J_{sc}$  – Densidade de fotocorrente de curto circuito
- MC – Microscopia Confocal
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- PCE - Eficiência de conversão de energia solar-à-elétrica
- PSC's - Células solar sensibilizadas com material de estrutura perovskita
- PVD - Deposição física a partir da fase vapor
- Rsh – Resistência de folha
- SPP – Spray-pirólise pressurizado
- T – Temperatura
- TCO – Óxido condutor transparente
- $V_{oc}$  – Tensão de circuito aberto

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o crescimento do consumo energético se deve principalmente ao aumento da população mundial e também ao desenvolvimento social e econômico. Grande parte da produção de energia elétrica resulta de fontes não renováveis poluentes como o petróleo, gás natural e carvão. Por isso, há uma preocupação e incentivo ao estudo e aplicação de fontes alternativas de energia que favoreçam tanto o meio ambiente quanto a relação custo e benefício do produto. Uma opção renovável que procura suprir essa demanda é a energia solar (Sousa, 2015).

Atualmente, os painéis fotovoltaicos mais vendidos são feitos de silício com eficiência entre 19,1% e 22,5%. Entretanto, existe uma busca por novos materiais e tecnologias de produção que possam aumentar esta porcentagem reduzindo seu preço. Recentemente, células sensibilizadas com estrutura perovskita foram apresentadas de forma promissora na obtenção de energia com menor custo e eficiências iguais ou superiores quando comparadas ao silício (Sousa, 2015).

Reveladas em 2009 com uma eficiência de conversão de 3,8%, as células solares à base de estrutura perovskita, em 2015, já possuem uma eficiência recorde de 20,1% (Kojima et al., 2009 e Green et al., 2015). Essa evolução rápida, em curto espaço de tempo, tem chamado a atenção de cientistas que se empenham em estudar e otimizar esta nova tecnologia.

Os processos de deposição de filmes com a estrutura de perovskita na célula solar foram realizados, frequentemente, por métodos que utilizam vácuo ou por *spin-coating* e *dip-coating* utilizados, por exemplo, nos trabalhos de Burschka et al. (2013), Sousa (2015), Liu et al. (2013) dentre outros.

Neste trabalho, foi utilizada a técnica de deposição spray-pirólise pressurizado (SPP) e vários testes foram realizados com o objetivo de se investigar os parâmetros de deposição como, por exemplo, temperatura da chapa aquecedora, fluxo da solução precursora e tempo de deposição. Esperando, com isso, obter filmes aderentes ao substrato de vidro e sem a presença de trincas com a finalidade de propiciar melhores resultados na célula solar.

## 1.1 – Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral depositar filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sobre substrato de vidro pela técnica de SPP com a finalidade de aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Já os objetivos específicos foram:

- Investigar parâmetros de deposição que propiciem melhores resultados para a célula solar;
- Caracterizar, as propriedades elétricas, morfológicas, composicionais, óticas e estruturais, dos filmes de metil-amônio de iodeto de chumbo para aplicação em conversão fotovoltaica;
- Comparar, na medida do possível, os resultados obtidos com as outras técnicas de deposição de filmes já utilizadas na fabricação procurando uma otimização do dispositivo em estudos futuros.

## 1.2 – Justificativas

A principal justificativa para este trabalho foi estudar a deposição por SPP e caracterização da camada de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  visando sua utilização em células fotovoltaicas, uma vez que a produção e aplicação desse tipo de material trata-se de um estudo recente, não existindo condições otimizadas para sua preparação.

O estudo da produção e caracterização de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , como semicondutor para aplicação em célula solar, também se justifica devido suas propriedades. Sua camada no dispositivo é muito fina (cerca de 300 nanômetros, contra 150 micrômetros das células de silício) proporcionando flexibilidade e transparência. Essas características aumentam as aplicações da placa fotovoltaica quando comparadas às de silício, pois os vidros de janelas de prédios e carros podem funcionar também como produtores de energia (Inovação Tecnológica, acesso 2016).

Por fim, outra motivação é a exposição do sistema de deposição do filme de metil-amônio de iodeto de chumbo, realçando a eficiência, versatilidade e baixo custo da técnica de SPP comparada a outros métodos de deposição, e por se tratar de uma técnica inovadora para produção de filmes deste material.

Enfim, a conversão fotovoltaica se justifica por ser uma fonte alternativa de energia ambientalmente correta, ocasionando um menor impacto ambiental.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – Células solares

Afim de entender o funcionamento básico de uma célula solar e sua importância no contexto atual deve-se compreender sua origem histórica e alguns conceitos essenciais como efeito fotovoltaico, semicondutores e junção p-n.

A base de funcionamento da célula solar é o efeito fotovoltaico descoberto por Becquerel em 1839. O significado de conversão fotovoltaica é a transformação direta da energia luminosa em energia elétrica (Fahrenbruch et al., 1983 *apud* Manhanini, 2015).

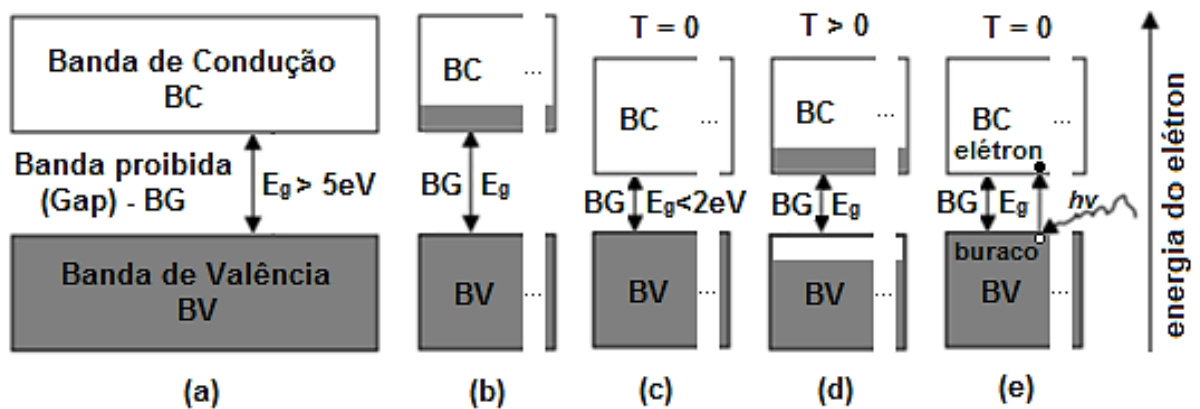
Um longo período foi necessário para alcançar uma alta eficiência de conversão fotovoltaica para diversas aplicações. Por exemplo, somente em torno de 1950 as células solares se desenvolveram para uso em satélites. Já em 1970, seu estímulo ao desenvolvimento foi a crise energética provocada pela diminuição no fornecimento de petróleo e o seu elevado custo. O atual mercado de célula fotovoltaica está crescendo a uma taxa muito elevada de 35% a 40% por ano (Razykov et al., 2011). A Tabela 1 descreve as datas e acontecimentos relevantes para a evolução da energia solar.

**Tabela 1:** Datas relevantes para a conversão fotovoltaica (Chaar, et al. 2011).

CIENTISTA E INOVAÇÃO	ANO
Becquerel descobriu o efeito fotovoltaico	1839
Adams e Day noticiaram efeito fotovoltaico no selênio	1876
Planck afirma a natureza quântica da luz	1900
Wilson propõe teoria quântica de sólidos	1930
Mott e Schottky desenvolvem a teoria de estado sólido (diodo retificador)	1940
Bardeen, Brattain e Shockley inventaram o transistor	1949
Charpin et al. anunciaram eficiência de 6% na célula solar de silício	1954
Reynolds et. al. destacaram a célula solar com base em sulfeto de cádmio	1954
Primeiro uso de células solares em um satélite Vanguard 1 em órbita	1958

Os sólidos são classificados em três grandes grupos quanto à facilidade com a qual eles conduzem uma corrente elétrica: isolantes, condutores e semicondutores. Os metais (como prata, cobre, ouro, alumínio, ferro, dentre outros) são bons condutores. No outro extremo estão os isolantes que são materiais com condutividade muito baixa, por exemplo vidro, polímeros, cerâmicas e etc.. Já os materiais com condutividade intermediária, tal como silício e germânio, são denominados semicondutores (Callister e Rethwisch, 2012).

Como ilustrado na Figura 1 (c), um semicondutor a zero Kelvin se comporta como um isolante elétrico (Figura 1 – a), com a banda de valência totalmente preenchida de elétrons e a banda de condução vazia, mas com banda intermediária (proibida ou *gap*) menor que 2eV. Entretanto, começa a conduzir eletricidade, agindo como um condutor, com o aumento da energia por calor ou luz (Figura 1 - b, d, e). Isso acontece porque os elétrons são excitados e saltam da banda de valência para a banda de condução sempre que sua energia de agitação é maior que o valor da energia do *gap*,  $E_g$ .



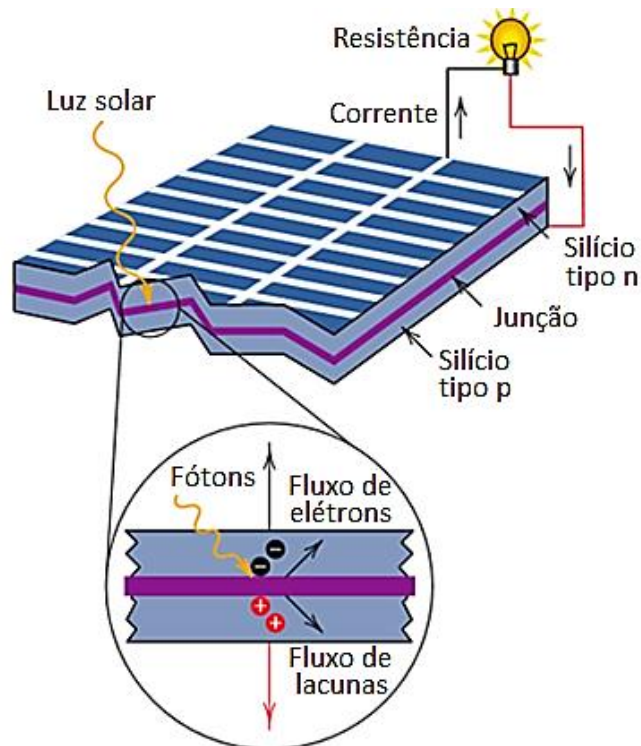
**Figura 1:** Classificação dos sólidos quanto ao meio de transporte elétrico, temperatura e incidência de energia para: (a) isolante; (b) condutor; (c) semicondutor com temperatura  $T = 0K$ ; (d) semicondutor com temperatura  $T > 0K$ ; (e) semicondutor com temperatura  $T = 0K$  com o elétron recebendo energia (Adaptada de Callister e Rethwisch, 2012).

A dopagem dos semicondutores é uma das formas conhecidas de modificar a concentração de portadores negativos e positivos. Quando o número de elétrons na banda de condução é muito maior que o de lacunas na banda de valência tem-se um portador maioritário semicondutor do tipo n (Callister e Rethwisch, 2012).

Assim como existe um semicondutor dopado tipo n, obtém-se um semicondutor dopado tipo p quando o número de buracos ou lacunas na banda de valência é muito maior que o número de elétrons na banda de condução (Callister e Rethwisch, 2012).

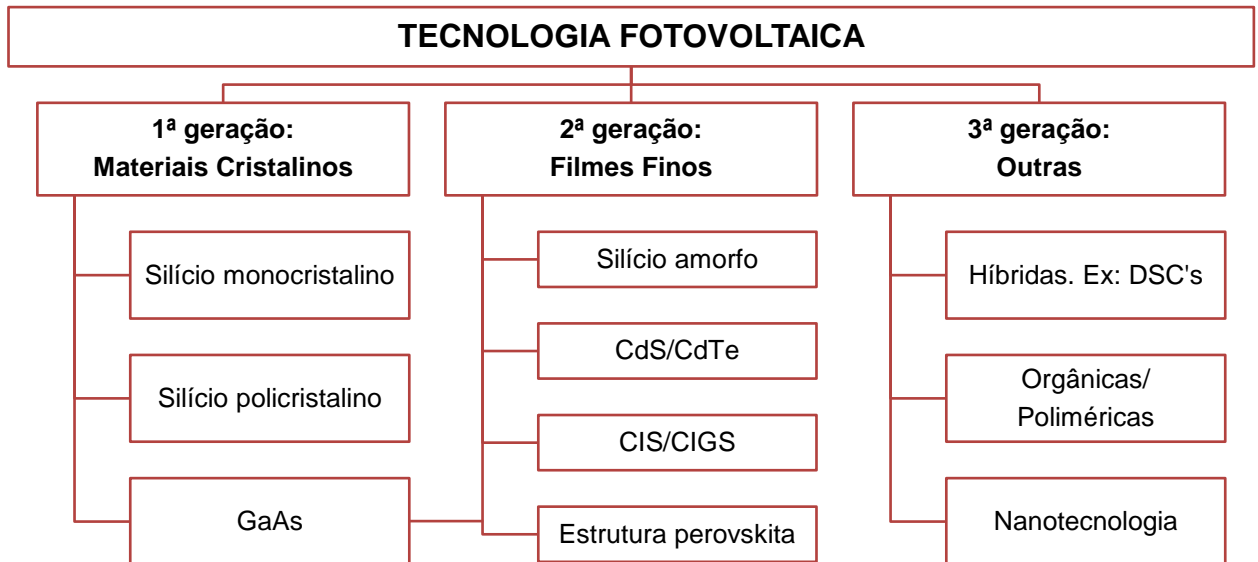
Células solares são dispositivos destinados a realizar a conversão fotovoltaica através da junção p-n que é um semicondutor contendo uma região dopada tipo p e uma região dopada tipo n, separadas por uma fina camada de transição (Lengruber, 2014).

Como ilustrado na Figura 2, fótons de luz solar absorvidos pela célula excitam os elétrons na banda de condução do lado n da junção, e criam buracos no lado p. Estes elétrons e buracos são atraídos para longe da junção em direções opostas, e tornam-se parte de uma corrente externa (Callister e Rethwisch, 2012).



**Figura 2:** Esquema de uma célula solar (Adaptada de Callister e Rethwisch, 2012).

Ao longo de décadas de evolução, as células solares puderam ser fabricadas por diversos tipos de materiais e divididas basicamente em três gerações. Uma visão simplificada sobre as principais matérias-primas para a produção de células fotovoltaicas é dada na Figura 3 (Sousa, 2015).



**Figura 3:** Principais materiais utilizados na tecnologia fotovoltaica (Adaptada de Sousa, 2015).

As células de primeira geração são caracterizadas por alto custo e eficiência. São compostas por materiais cristalinos como silício monocristalino, silício policristalino, arseneto de gálio (GaAs) dentre outras (Sousa, 2015).

A segunda geração é constituída por células de filmes finos que permitem menores custos de produção, entretanto, as eficiências obtidas são, na maioria das vezes, inferiores às células de primeira geração. Exemplos deste grupo são silício amorfo, sulfeto de cádmio (CdS), cádmio-telúrio (CdTe), disseleneto de cobre e índio (CIS) e as de cobre-índio-gálio-selênio (CIGS) (Green, 2002).

A tecnologia de filme fino será empregada também na próxima geração de células fotovoltaicas. Os requisitos individuais de dispositivos de terceira geração são baixo custo por Watt, elevada eficiência e uso de materiais não tóxicos e abundantes (Conibeer, 2007). É feita com materiais orgânicos e poliméricos, e existem estudos propondo a produção baseada em nanoestruturas. Um outro exemplo deste tipo de célula são as células solar sensibilizadas por corante, DSC's, sigla do inglês *dye-sensitized solar cell* (Razykov et al., 2011).



Dentre outros tipos de materiais utilizados em células fotovoltaicas, surgem, em 2009, as células sensibilizadas com material de estrutura perovskita, PSC's, sigla derivada do inglês *perovskite solar cell*. A princípio, a eficiência adquirida não foi superior a 4%. Entretanto, como mostra a Tabela 2, atingiu, em 2015, uma eficiência de 20,1%. Dessa forma, as PSCs tornaram-se alvo de pesquisas como elemento promissor (Sousa, 2015).

**Tabela 2:** Eficiência das principais células fotovoltaicas (Green et al., 2015).

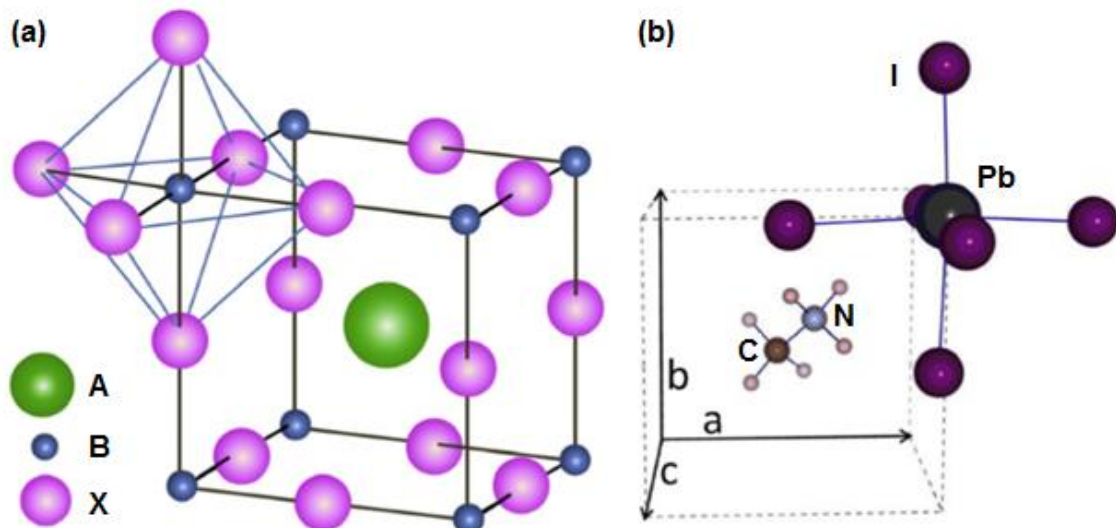
TIPO DE CÉLULA	EFICIÊNCIA
Silício monocristalino	25,6 ± 0,5
Silício policristalino	20,8 ± 0,6
Silício amorfo	10,2 ± 0,3
GaAs (filme fino)	28,8 ± 0,9
GaAs (policristalino)	18,4 ± 0,5
CIGS	20,5 ± 0,6
CdTe	21,0 ± 0,4
DSCs	11,9 ± 0,4
Orgânica (filme fino)	11,0 ± 0,3
InGap/GaAs/InGaAs	37,9 ± 1,2
Estrutura perovskita	20,1 ± 0,4

## 2.2 – Células solares sensibilizadas com estrutura perovskita (PSCs)

Em 1839, Gustav Rouse descobriu o mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). Este material cerâmico recebeu o nome de perovskita em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski. A partir disso, esta nomenclatura especial define também as estruturas perovskitas (Sousa, 2015).

A estrutura perovskita padrão tem forma cúbica, fórmula geral  $\text{ABX}_3$  e está representada pela Figura 4 (a). Os átomos “A” e “B” são cátions metálicos, em que “A” é o maior deles e pode ser substituído por bário, potássio ou terras-raras. O cátion “B” pode ser constituído por um número ainda maior de elementos inclusive os metais de transição. O átomo “X”, por sua vez, pode ser um membro da família dos halogêneos, como flúor, cloro, bromo ou oxigênio (Park, 2015).

A classe conhecida como perovskita híbrida, orgânica e inorgânica, surgiu recentemente como material promissor para dispositivos fotovoltaicos de alta eficiência. Sua fórmula é de um trialeto organometálico de perovskita,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{BX}_3$ , onde o elemento "B" pode ser chumbo ou estanho e "X" pode ser iodo, bromo ou cloro. A Figura 4 (b) ilustra a estrutura do  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  que é a mais utilizada por pesquisadores atualmente (Park, 2015).

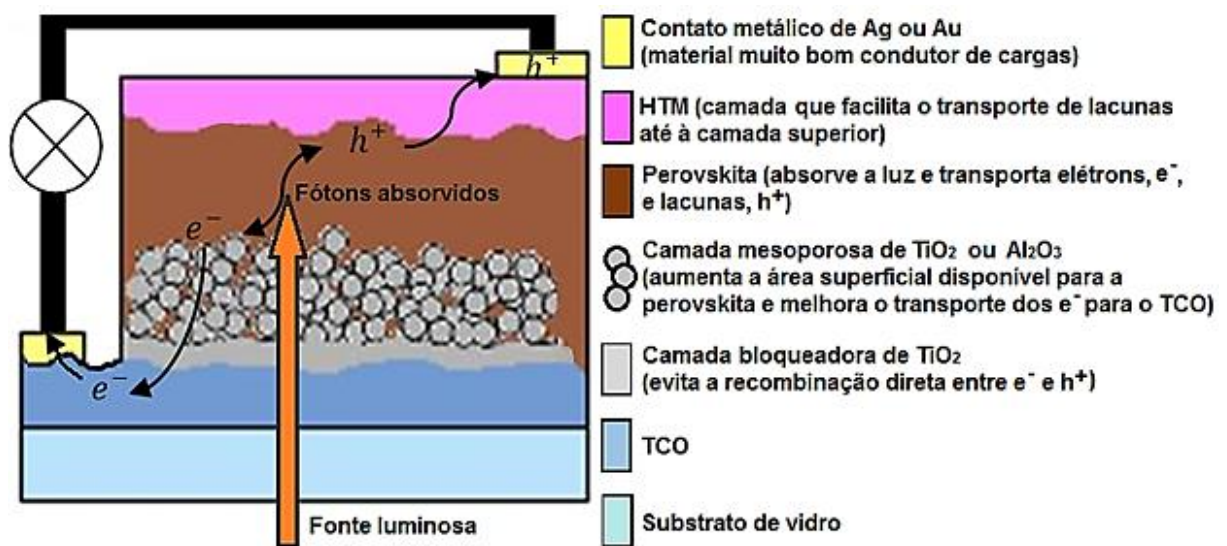


**Figura 4:** Esquemas estruturais (a) Perovskita padrão de fórmula geral  $\text{ABX}_3$  e (b)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (Adaptada de Park, 2015).

Este tipo de estrutura perovskita,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , se destaca por causa do elevado coeficiente de absorção, elevada mobilidade de portadores de cargas, facilidade de processamento por solução e controle das propriedades óticas e eletrônicas (Sousa, 2015).

Uma célula solar convencional sensibilizada com estrutura perovskita tem uma constituição muito semelhante às DSC's. A diferença básica é que a estrutura responsável pela absorção de luz deixa de ser um corante líquido e passa a ser um material sintético com a estrutura perovskita formando um dispositivo de estado sólido.

No esquema da Figura 5, pode-se entender seu funcionamento. A luz deve ser transmitida, primeiramente pelo substrato de vidro, até chegar na camada absorvedora de estrutura perovskita. A energia do fóton excitará os portadores criando um par elétron-lacuna que será atraído para camadas opostas da célula (óxido condutor transparente, TCO, para elétrons e camada transportadora de lacunas, HTM, para lacunas). Através de contatos metálicos e uma resistência externa, este mecanismo resultará em corrente elétrica, que só cessará com a supressão da fonte luminosa (Sousa, 2015).



**Figura 5:** Esquema da estrutura e funcionamento de uma célula fotovoltaica de perovskita quando exposta a uma fonte luminosa (Adaptada de Sousa, 2015).

## 2.3 – Propriedades de filmes com a estrutura de perovskita.

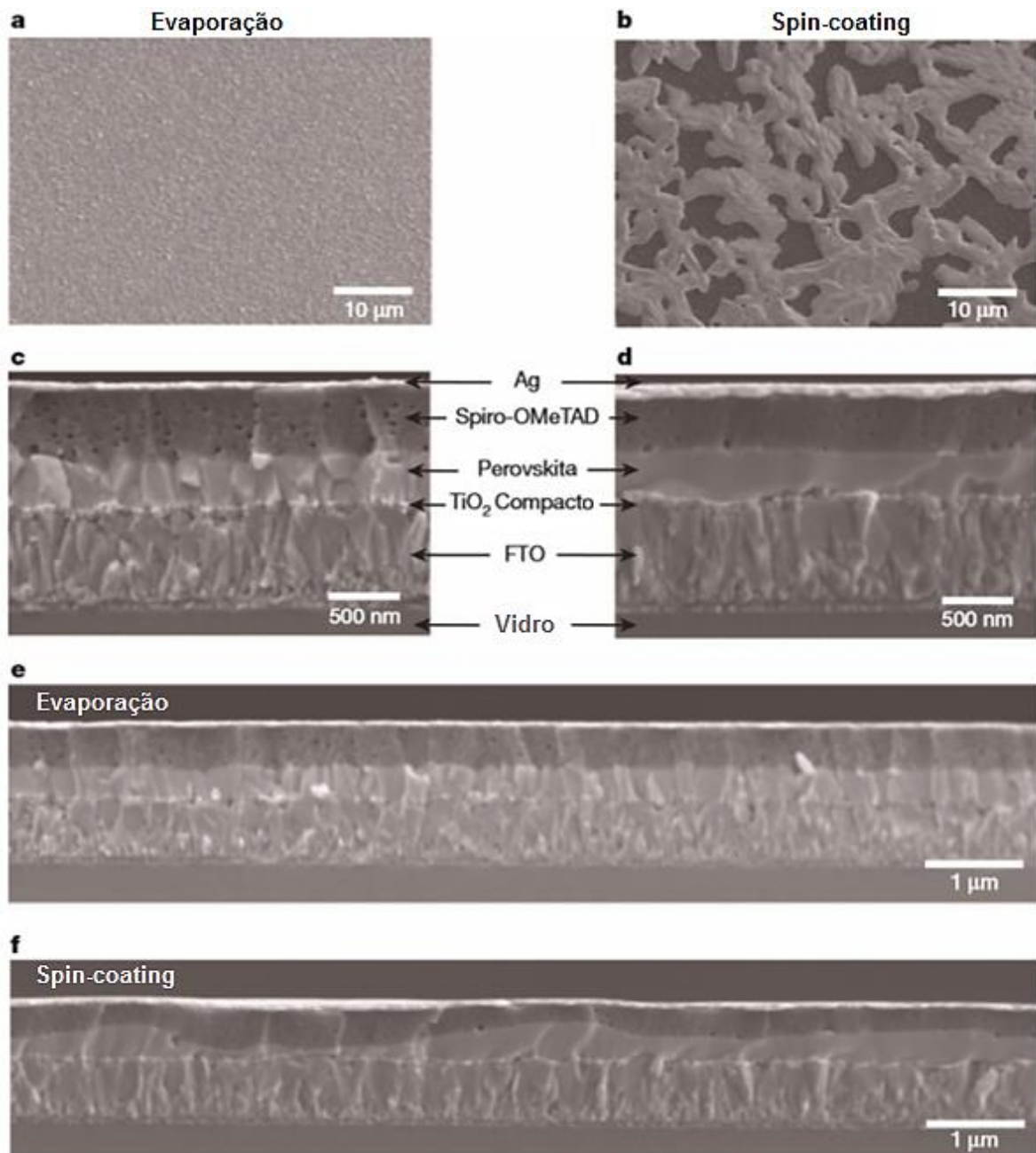
### 2.3.1 – Propriedades morfológicas

Liu e colaboradores (2013) analisaram a morfologia dos filmes de estrutura perovskita,  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ , estudados a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A deposição foi realizada de duas maneiras, por *spin-coating* e por evaporação de dupla fonte. Dessa forma, pôde-se obter um comparativo entre as duas técnicas como exposto na Figura 6.

As imagens de vista superior ou topo na Figura 6, a e b, revelam que os filmes depositados por evaporação são extremamente uniformes. Em contraste, filmes por *spin-coating* parecem revestir o substrato apenas parcialmente, com "plaquetas" cristalinas, onde os espaços vazios entre os cristais parecem estender diretamente para o vidro revestido com óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de estanho dopado com flúor (FTO).

As imagens das secções transversais na Figura 6, c e d, revelam mais informações sobre as camadas do dispositivo. O filme de perovskita depositado por evaporação (Figura 6c) é uniforme e com aparência similar à camada de FTO, embora com características de cristal um pouco maiores. O filme de perovskita por *spin-coating* (Figura 6d) é extremamente suave se diferenciando, nesse aspecto, da Figura 6c.

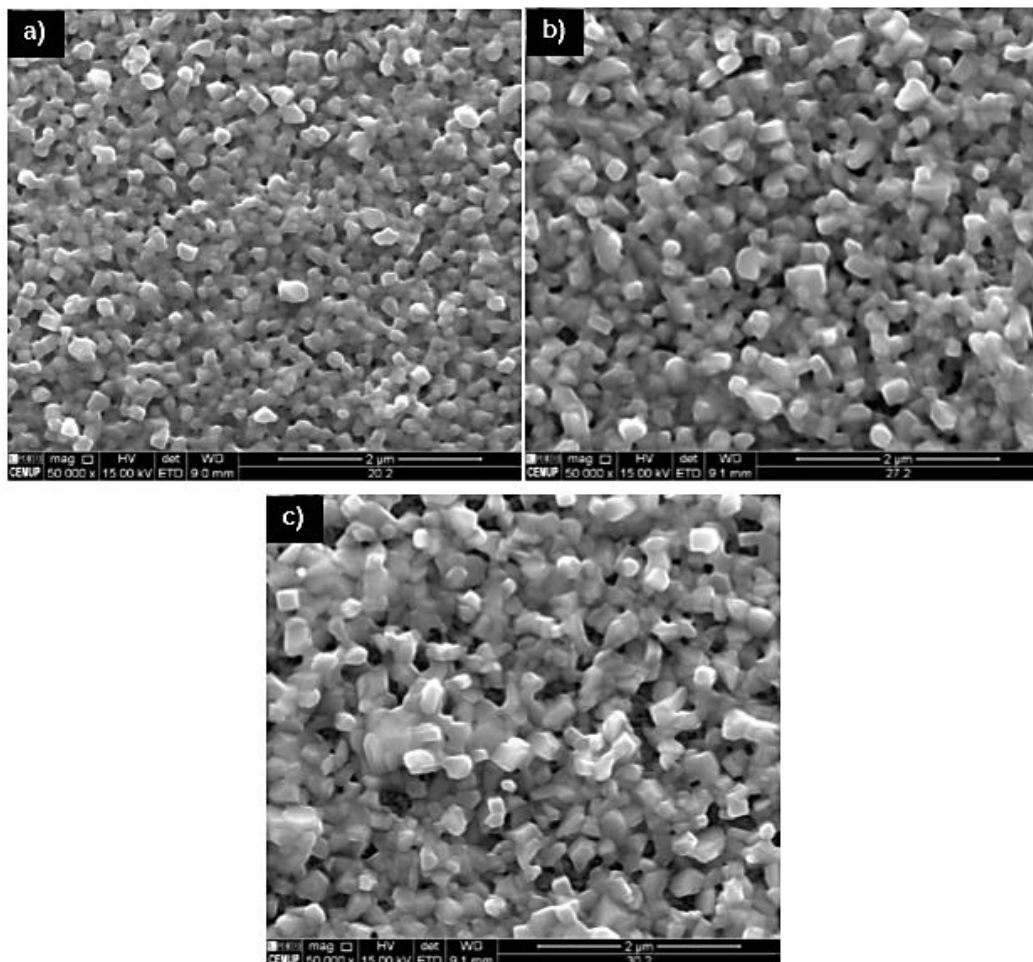
Ao alterar o zoom, de 500nm para 1µm, o filme depositado por evaporação na Figura 6e permanece plano, possuindo uma espessura de filme média de cerca de 330nm. Em contraste, o filme por *spin-coating* na Figura 6f tem uma natureza ondulada, com espessura do filme variando entre 50 a 410nm.



**Figura 6:** Caracterização morfológica dos filmes finos por MEV. a, b, vistas de topo de um filme de perovskita depositado por evaporação (a) e por *spin-coating* (b). c, d, e, f, Cortes transversais com ampliações diferentes de filmes depositados por evaporação (c, e) e por *spin-coating* (d, f) (Adaptada de Liu et al., 2013).

Sousa (2015) analisou a morfologia da camada sensibilizada com perovskita, depositada por *dip-coating* e *spin-coating*, por MEV ambiental, sem a presença de alto vácuo, de alta resolução (Schottky), com microanálise por raios X (Quanta 400FEG ESEM).

Na Figura 7, foi verificado que o aumento de temperatura de sinterização faz diminuir a uniformidade na camada de perovskita, assim como se verifica um aumento do tamanho dos cristais. A existência de maior uniformidade significa que ocorreu conversão efetiva do precursor  $\text{PbI}_2$  através da formação de um filme compacto, reduzindo a possibilidade de existência de zonas expostas de FTO + camada mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ , responsáveis pela criação de pontos de curto-circuito caso contactem com o eletrólito.

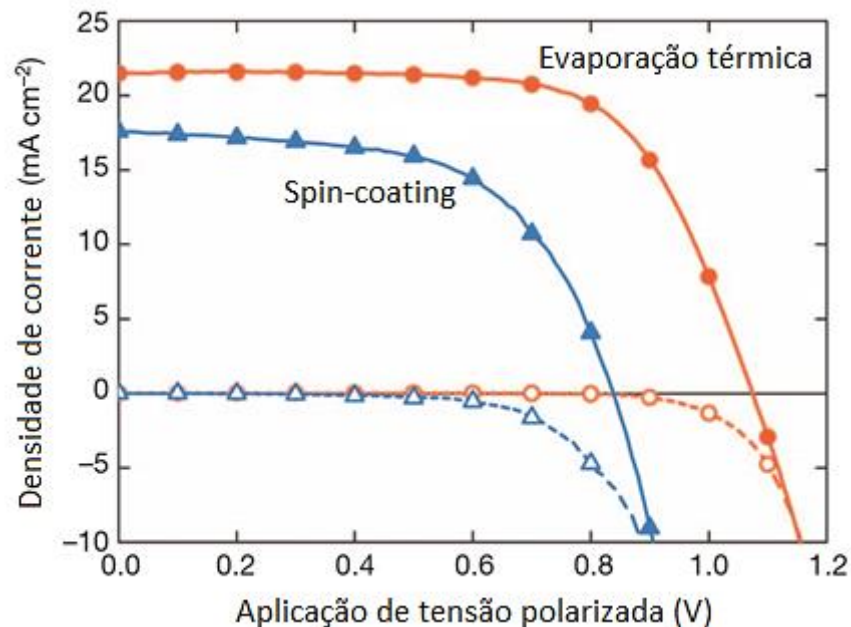


**Figura 7:** Imagens MEV de superfície da camada de perovskita para amostras preparadas com a estrutura  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  com uma ampliação de 50000 vezes, para um tempo de sinterização de 45 min. e uma temperatura de (a) 80 °C, (b) 100 °C e (c) 120 °C (Sousa, 2015).

### 2.3.2 – Propriedades elétricas

Liu et al. (2013) depositaram filmes de estrutura perovskita,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , sobre uma camada de  $\text{TiO}_2$  por dois métodos diferentes: evaporação térmica por duas fontes e *spin-coating*.

A curva de densidade de corrente/tensão foi medida pelo equipamento 2400 Series SourceMeter, Keithley Instruments, sob condição simulada de irradiância AM 1,5G,  $101\text{mW}/\text{cm}^2$  (luz solar simulada gerada por um simulador Abet Classe AAB Sun 2000) para revelar qual dos dois métodos obteve o melhor desempenho (Figura 8).



**Figura 8:** Curvas de densidade de corrente por tensão para células solares de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  depositadas por evaporação e por *spin-coating* medidas segundo luz solar simulada, linhas sólidas, e no escuro, linhas tracejadas (Adaptada de Liu et al., 2013).

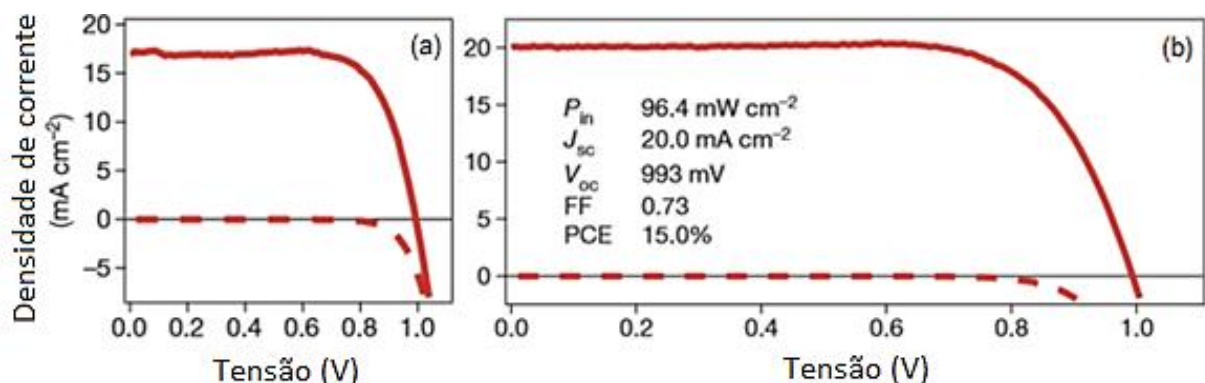
O dispositivo de perovskita depositado por evaporação mais eficiente teve uma fotocorrente de curto-circuito de  $21,5\text{mA}/\text{cm}^2$ , uma tensão de circuito aberto de  $1,07\text{V}$  e um fator de preenchimento de  $0,68$ , obtendo-se uma eficiência de  $15,4\%$ . No mesmo lote, a melhor célula solar produzida por *spin-coating* produziu uma fotocorrente de curto-circuito de  $17,6\text{mA}/\text{cm}^2$ , uma tensão de circuito aberto de  $0,84\text{V}$  e um fator de preenchimento de  $0,58$ , obtendo-se um rendimento global de  $8,6\%$ .



Burschka et al. (2013) mediram a característica densidade de corrente (J) por tensão (V) das células solares de perovskita por irradiação solar simulada (AM 1,5G) e no escuro. A Figura 9 (a) mostra curvas medidas a uma intensidade de luz de  $95,6\text{mW/cm}^2$  para um dispositivo típico. A partir disso, foram obtidos valores para a fotocorrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e o fator de enchimento (FF) de, respectivamente,  $17,1\text{mA/cm}^2$ ,  $992\text{mV}$  e  $0,73$ , obtendo-se uma eficiência de conversão de energia solar à elétrica (PCE, sigla derivada do inglês *power conversion efficiency*) de  $12,9\%$ .

Houve uma tentativa para aumentar a carga do absorvedor de perovskita sobre a estrutura de  $\text{TiO}_2$  e para evitar a falta de absorção na região de comprimento de onda longo do espectro, ligeiramente modificando as condições para a deposição de precursor  $\text{PbI}_2$ , bem como a reação de transformação. As características J-V da célula com o melhor desempenho da série que foi fabricada desta maneira está representada na Figura 9 (b). A partir desses dados, podemos encontrar valores de  $20,0\text{mA/cm}^2$ ,  $993\text{mV}$  e  $0,73$  para  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  e FF, respectivamente, produzindo uma PCE de  $15,0\%$  medida a uma intensidade de luz de  $P$  em  $596,4\text{mW/cm}^2$ .

Em comparação com os dispositivos a partir do qual tomaram os dados mostrados na Figura 9 (a), os da Figura 9 (b) se observa de uma fotocorrente significativamente maior. Estes autores atribuíram esta tendência para o aumento da carga do filme de  $\text{TiO}_2$  poroso com o pigmento de perovskita e a um aumento da dispersão de luz, melhorando a resposta de comprimento de onda longo da célula (Burschka et al., 2013).



**Figura 9:** Curvas de densidade de corrente por tensão para um dispositivo fotovoltaico medido a uma radiação solar simulada (linha contínua) e no escuro (linha pontilhada): a) 1º lote; b) célula de melhor desempenho (Adaptada de Burschka et al., 2013).



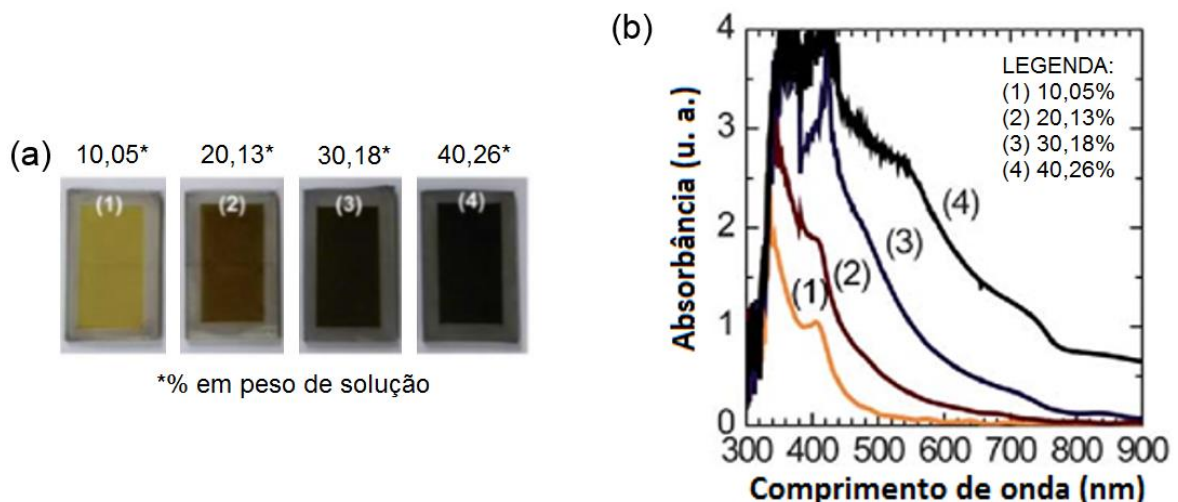
### 2.3.3 – Propriedades óticas

O coeficiente de absorção determina quão longe no material a luz de um dado comprimento de onda pode penetrar antes de ser absorvida (Sousa, 2015). Park, 2015, estimou para a perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , sobre uma camada de  $\text{TiO}_2$ , um coeficiente de absorção de  $0,50 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$  para um comprimento de onda de 700nm. Desta forma, a maior parte da luz incidente numa perovskita é absorvida apenas com uma espessura de 2  $\mu\text{m}$ , revelando-se assim este material como muito promissor para a produção de células fotovoltaicas de elevada eficiência.

Im et al. (2011) depositaram por *spin-coating* filmes de estrutura perovskita,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sobre a superfície de  $\text{TiO}_2$ , por diferentes concentrações das misturas equimolares de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  e  $\text{PbI}_2$  em GBL, sendo (1), (2), (3) e (4) obtidos por deposição de 10,05, 20,13, 30,18 e 40,26% em peso de solução, respectivamente.

Como se pode ver na Figura 10, com o aumento da concentração (% em peso) da mistura equimolar a cor se altera de amarelo (10,05% em peso) para preta (40,26% em peso) (Figura 10 (a)). Isso pode ocorrer devido a um efeito de tamanho quântico e/ou um aumento da densidade de nanocristais de perovskita.

Os resultados da espectroscopia no ultravioleta visível da Figura 10 (b) mostram que a intensidade da absorbância no início do comprimento de onda cresce simultaneamente com o aumento da concentração, o que é atribuído à mudança de cor do filme de perovskita.



**Figura 10:** (a) Filmes de perovskita depositados em camada de  $\text{TiO}_2$  a partir de solução com diferentes concentrações: 1, 2, 3 e 4; (b) espectros de absorção UV de filmes de 1,4mm de espessura de  $\text{TiO}_2$  dependendo da concentração de perovskita (Adaptada de Im et al., 2011).

Kim et al. (2012) estudaram um dispositivo de estado sólido baseado na estrutura perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . O metil-amônio de iodeto de chumbo foi depositado em um filme mesoporoso de  $\text{TiO}_2$ . O *gap* ótico e a banda máxima de valência foram determinadas com base em medições de reflectância e espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta.

A Figura 11 mostra o espectro de reflectância difusa para o filme de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado com perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . O coeficiente de absorção ótica ( $\alpha$ ), é calculado usando os dados de reflectância de acordo com a Equação 2.1, de Kubelka-Munk (Lin et al., 2006 apud Kim et al., 2012):

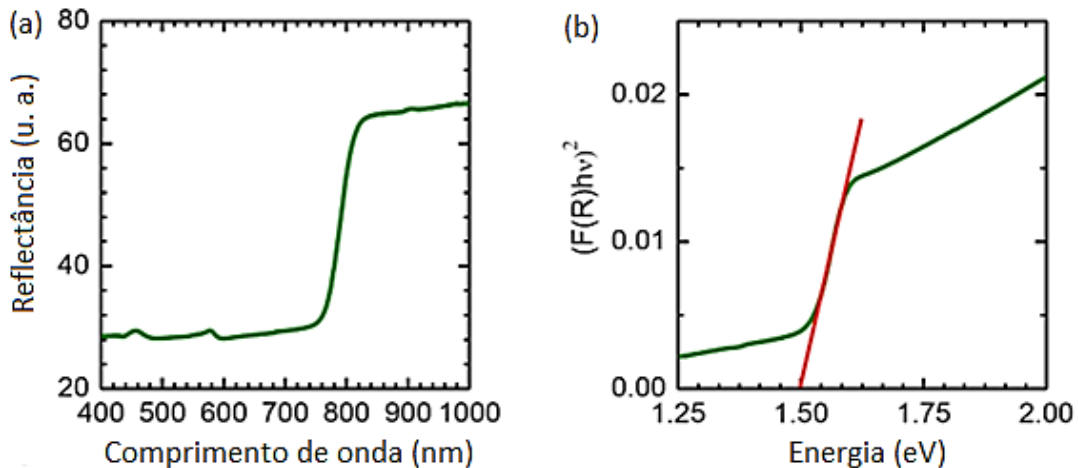
$$F(R) = \alpha = (1 - R)^2/2R \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Onde R é a porcentagem de luz refletida. A energia incidente do fóton ( $h\nu$ ) e a energia da banda ótica ( $E_g$ ) está relacionada com a Equação 2.2, sendo a transformada de função de Kubelka Munk:

$$[F(R)h\nu]^p = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Em que  $E_g$  é o intervalo de banda de energia, A é a constante que depende da probabilidade de transição e p é o índice de energia que está relacionado com o processo de absorção ótica. Teoricamente p é igual a  $\frac{1}{2}$  ou 2 para uma transição permitida direta ou indireta, respectivamente.

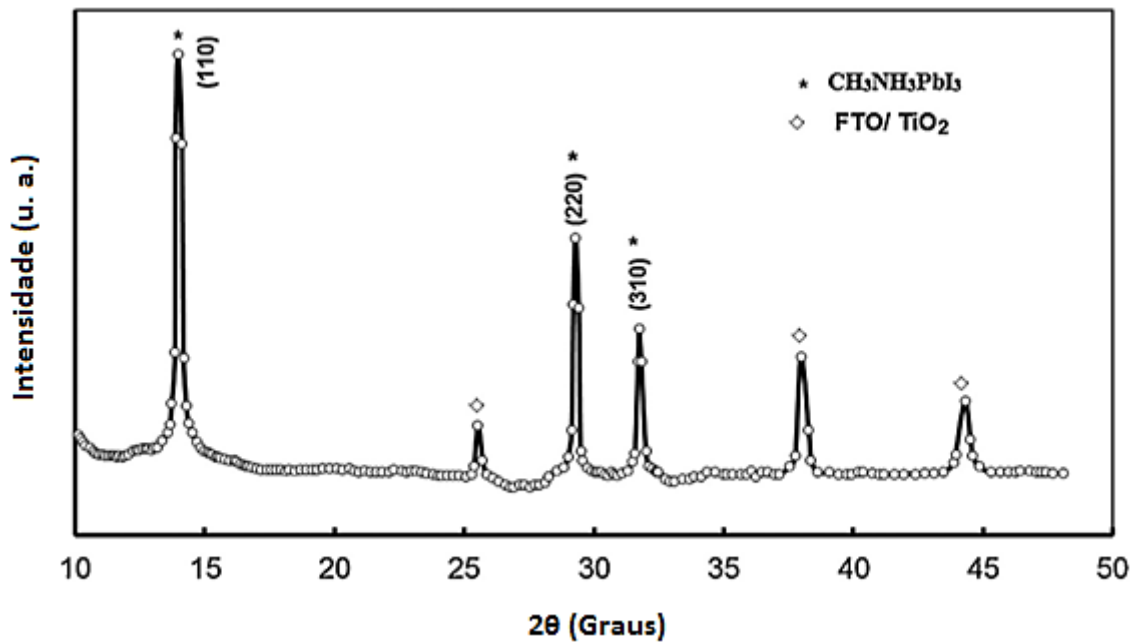
O *gap* ótico,  $E_g$ , do filme de  $\text{TiO}_2$  é de 3,1eV baseando-se na ocorrência de transição indireta, o que é consistente com os dados relatado em outra publicação (Lin et al., 2006 apud Kim et al., 2012). Já o *gap* ótico para o filme de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  depositado sobre  $\text{TiO}_2$  é determinado em 1,5eV a partir da extrapolação linear do gráfico da Figura 11 (b), o que também indica que a absorção óptica no sensibilizador de perovskita ocorre através de uma transição direta.



**Figura 11:** (a) Espectro de reflectância difusa do filme de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado por  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ; (b) Transformada do espectro de Kubelka-Munk do filme de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado com  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (Adaptada de Kim et al., 2012).

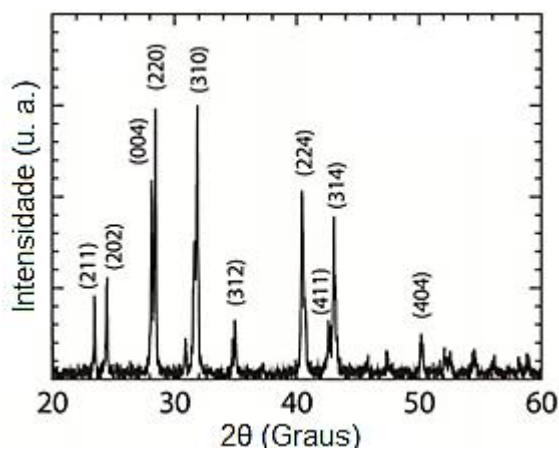
### 2.3.4 – Propriedades estruturais

Nagarjuna et al. (2015) analisaram a propriedade estrutural de filme de metilamônio de iodeto de chumbo depositado pela técnica de *spin-coating* sobre uma camada de  $\text{TiO}_2$ . A solução foi preparada com o pó sintetizado de iodeto de metilamônio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) misturado com iodeto de chumbo ( $\text{PbI}_2$ ), na proporção de 1:1 mol em dimetilformamida (DMF). Agitou-se por, aproximadamente, 10 horas a  $60^\circ\text{C}$ , seguido de filtração, esperando-se formar  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . A análise feita por difratômetro de raios X (DRX), mostrada na Figura 12, revelou o aparecimento de picos intensos a  $2\theta$  -  $13,98^\circ$ ,  $28,32^\circ$  e  $31,74^\circ$  correspondendo aos planos (110), (220) e (310), indicando a formação da estrutura de perovskita tetragonal que se esperava.



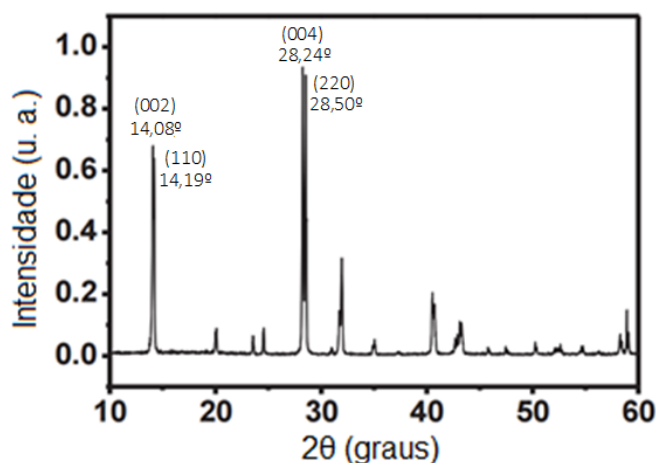
**Figura 12:** DRX de filme da perovskita CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> depositado por *spin-coating* sobre a camada de TiO<sub>2</sub> (Adaptada de Nagarjuna et al., 2015).

Im et al. (2011) utilizaram um difratômetro da marca Rigaku D (modelo MAX 2400) a uma taxa de varredura de 4°/min sob condições de operação de 30kV e 40mA. Foi utilizado o método de pó de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> obtido com a secagem da solução a 100°C contendo a mistura equimolar de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I e PbI<sub>2</sub> em  $\gamma$ -butirolactona (GBL). A deposição ocorreu por *spin-coating* sobre substrato de vidro. A análise permitiu confirmar a estrutura cristalina de perovskita tetragonal com parâmetros de rede de  $a = b = 8,883\text{Å}$  e  $c = 12,677\text{Å}$  (Figura 13).



**Figura 13:** DRX de filmes de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> produzidos pelo método de deposição *spin-coating* (Adaptada de Im et al., 2011).

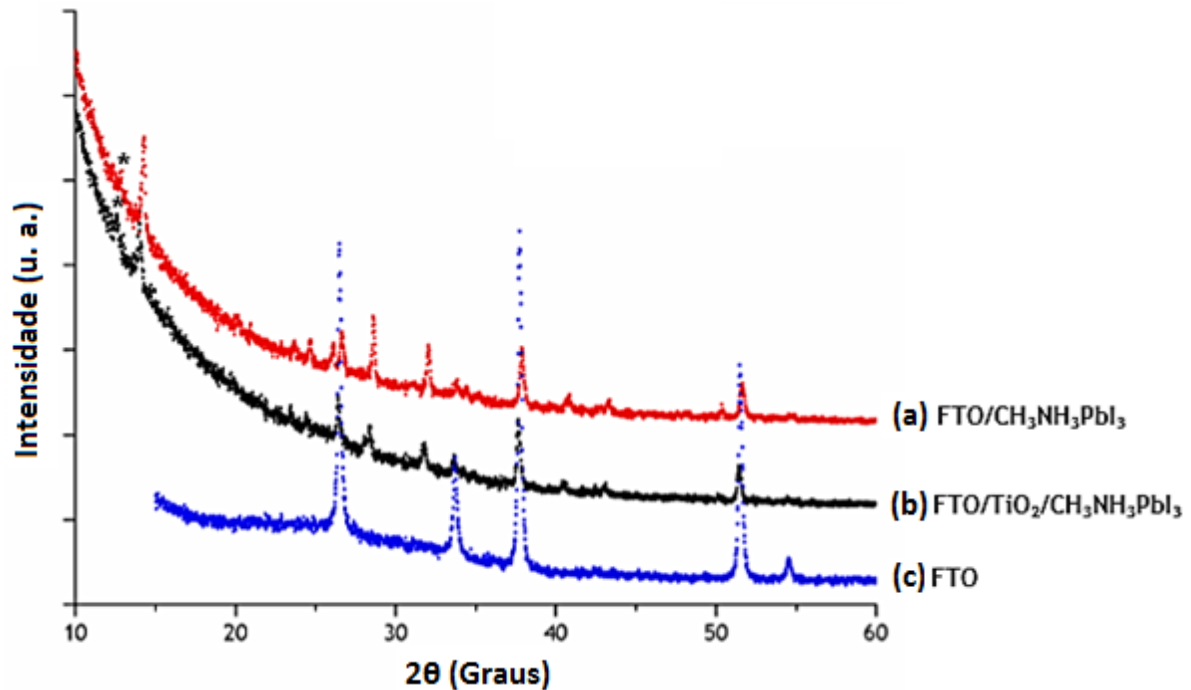
Heo et al. (2013), utilizaram a concentração de 40% em peso de perovskita. A solução de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{GBL}$  foi então depositada sobre camada mesoporosa de  $\text{TiO}_2/\text{substrato}/\text{FTO}-\text{TiO}_2$  por *spin-coating* a 2.000rpm por 60s e depois para 3.000rpm durante 60s, e secou-se sobre uma placa quente a  $100^\circ\text{C}$ , durante 2 minutos. A caracterização feita por DRX mostra picos intensos a  $14,08^\circ$ ,  $14,19^\circ$ ,  $28,24^\circ$  e  $28,50^\circ$ , que correspondem aos planos (002), (110), (004) e (220), respectivamente. Este resultado confirma a formação de uma estrutura de perovskita tetragonal (Figura 14) com parâmetros de rede de  $a = b = 8,88\text{\AA}$  e  $c = 12,68\text{\AA}$ .



**Figura 14:** DRX para filme de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  depositado por *spin-coating* (Adaptada de Heo et al., 2013).

Souza (2015) utilizou DRX para confirmar se houve conversão completa de  $\text{PbI}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  em  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  através do método de deposição sequencial por *dip-coating* e *spin-coating*. A análise foi efetuada no *PANalytical X'Pert MPD* equipado com detector de *X'Celerator* e monocromador secundário ( $\text{Cu K}\alpha$   $\lambda = 0,154\text{nm}$ , 40kV, 30mA; informação registrada com um espaçamento de 0,017 e um tempo de integração de 100s). Refinamento de *Rietveld* com o software *Powder-Cell* foi efetuado para identificação das fases cristalográficas e para calcular o tamanho dos cristallitos a partir dos padrões obtidos com DRX.

Desta forma, na Figura 15, apresenta-se o difratograma obtido para uma célula onde foram depositados  $200\mu\text{L}$  de solução mesoporosa para as regiões com e sem  $\text{TiO}_2$ , o DRX do substrato de vidro revestido com FTO assim como o difratograma dos cristais de perovskita de metil-amônio de iodeto de chumbo.



**Figura 15:** DRX das estruturas cristalinas em três zonas distintas: a) sem camada mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{FTO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), b) com ( $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) e c) FTO. O pico correspondente ao  $\text{PbI}_2$  foi assinalado com um asterisco (Adaptado de Sousa, 2015).

Analisando os resultados de DRX verifica-se a presença de FTO em ambas as amostras, assim como se observam os picos correspondentes à estrutura cristalina da perovskita de metil-amônio de iodeto de chumbo. No entanto, é possível verificar um pico por volta dos  $12,60^\circ$  que corresponde à estrutura do  $\text{PbI}_2$ , confirmando que não há conversão total do  $\text{PbI}_2$  quando da reação com a solução de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ /isopropanol. No que se refere à formação da camada com perovskita sobre a camada de  $\text{TiO}_2$  e sobre o FTO verifica-se apenas uma diminuição da intensidade dos picos na camada de perovskita. Picos relativos à camada de  $\text{TiO}_2$  não conseguiram ser identificados, provavelmente devido ao ruído existente nos difratogramas das amostras e à baixa intensidade dos picos (Sousa, 2015).

Posteriormente, foi possível verificar que a estrutura dos cristais de perovskita formados corresponde à estrutura cúbica. A averiguação da existência de um pico de  $\text{PbI}_2$  nestas análises confirmou a presença de  $\text{PbI}_2$  não convertido, o que levou ao estudo do tempo de imersão para formação da camada de perovskita. O estudo de vários tempos de imersão permitiu verificar que o tempo ótimo de imersão se encontra entre 25s e 1min (Sousa, 2015).

## 2.4 – Técnicas de deposição

Muitas são as aplicações tecnológicas para filmes como, por exemplo, dispositivos fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, pilhas a combustível, gravadores e leitores magneto-ópticos (Alves e Ronconi, 2002). As propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição.

O estudo de várias técnicas de deposição para filmes fotovoltaicos com estrutura de perovskita é importante para se comparar os diversos métodos utilizados na literatura com o de SPP que é o proposto neste projeto.

De acordo com Souza (2005), os processos de formação de filmes se dividem em três grupos fundamentais:

1 – Deposição física a partir da fase vapor (PVD, sigla derivada do inglês *physical vapor deposition*), as espécies que produzirão o filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*sputtering*), e como vapor se deslocam até o substrato, onde se condensam na forma de um filme. O ambiente do processo é mantido em baixa pressão.

2 – Deposição a partir de líquidos, conhecida como sol-gel, que se divide em dois grupos:

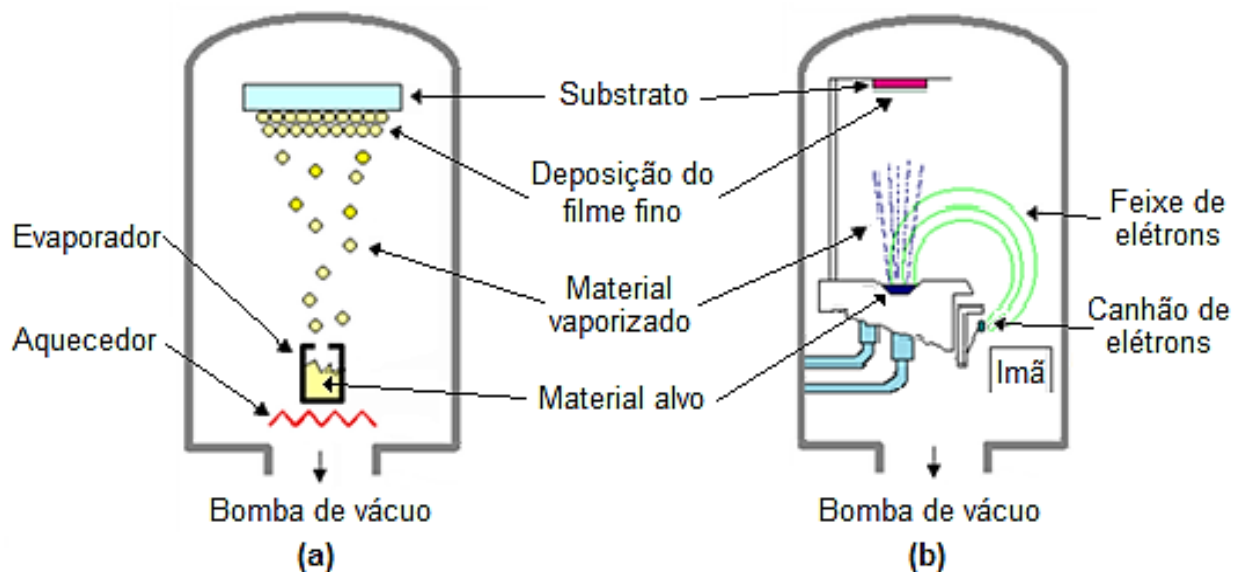
- a) *Dip-coating*: consiste na imersão e emersão do substrato na solução precursora.
- b) *Spin-coating*: resume-se em depositar gotas da solução inicial sobre um substrato que apresenta um movimento de rotação.

3 – Deposição química a partir da fase vapor (CVD, sigla derivada do inglês *chemical vapor deposition*), os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato aquecido.

### 2.4.1 – Evaporação

Uma das técnicas de PVD é a evaporação que fundamenta-se no aquecimento do material que se quer depositar. As variações desta técnica estão relacionadas com a forma pela qual a energia é fornecida à substância fonte (resistência elétrica, radiação, feixe de elétrons ou pulsos de laser, etc.) e em relação ao tipo de reação que ocorre na câmara. Na presença de vácuo na faixa de  $10^{-6}$  a  $10^{-10}$  Torr, as deposições são realizadas em regime de fluxo molecular, onde os átomos evaporados são projetados contra um substrato praticamente sem colisões (Ohring, 1991).

Taxa de evaporação é a quantidade de átomos que atingem uma dada área em uma unidade de tempo. Ela é controlada principalmente pela temperatura de aquecimento da fonte, que pode atingir valores superiores à temperatura de fusão do material (Ohring, 1991). A Figura 16 apresenta esquemas do sistema de deposição por evaporação onde o material fonte é aquecido por resistência elétrica e através de feixe de elétrons.



**Figura 16:** Esquemas de deposição por evaporação onde o material alvo é aquecido por: (a) resistência e (b) feixe de elétrons (Adaptado de <<http://hivatec.ca/wp-content/uploads/2012/08/Pic1.png>>).



O método de deposição por Evaporação evidencia aspectos positivos como elevada taxa de deposição, com o uso de câmara sob vácuo fornece um ambiente bem limpo, possibilitando a produção de filmes de alta pureza e de várias classes de materiais. Em contrapartida, como desvantagens, mostra restrições na produção de filmes para aplicações magnéticas e de microeletrônica que requerem a utilização de ligas com limitações estequiométricas, de substrato com formato complexo e em alguns casos, boa aderência ao substrato (Ohring, 1991).

Liu et al. (2013) depositaram a camada de perovskita por evaporação de dupla fonte e obtiveram excelentes resultados (ver item 2.3). Os filmes são extremamente uniformes. Entretanto, apesar de uma melhor eficiência, comparado com outras técnicas, o método de deposição por evaporação possui um elevado custo encarecendo o produto final.

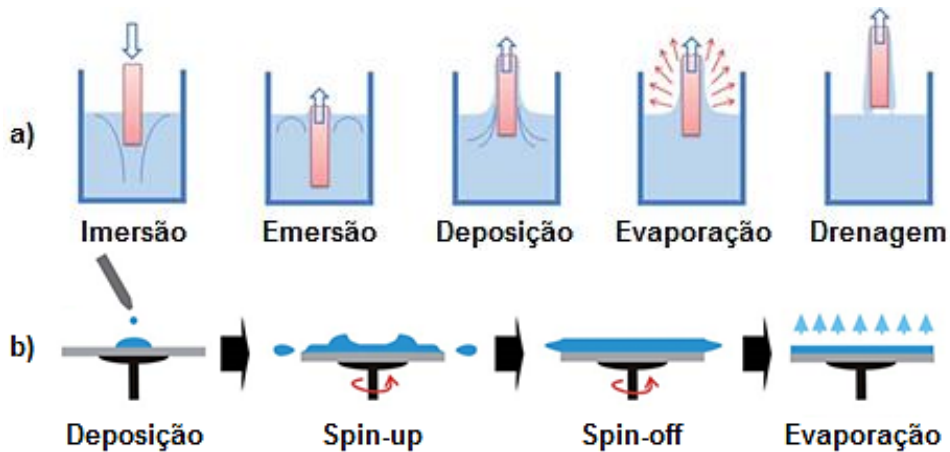
#### 2.4.2 – Sol-gel

No processo de deposição de filmes por sol-gel é utilizada uma solução líquida que apresenta uma viscosidade de um sol. A baixas temperaturas, sob condições apropriadas, este sol se transforma em um gel úmido. Após etapas de envelhecimento, secagem e densificação, origina-se um produto final sólido (Rambadu *et. al.*, 2006).

O método sol-gel é dividido, basicamente, em dois tipos de deposição explicados por Raut et al. (2011):

- **Revestimento por imersão ou *dip-coating*:** Neste processo, o substrato é mergulhado e retirado da solução desejada, a uma taxa controlada (velocidade de alimentação). As etapas do processo podem ser enumeradas como imersão, emersão, deposição, evaporação e drenagem (Figura 17 (a)).

• **Revestimento por rotação ou *spin-coating*:** Ela envolve a deposição de gotas de material viscoso em cima do substrato que é sustentado por uma área de eixo central. O giro subsequente deste sistema a uma velocidade angular elevada (por exemplo, 3000rpm) por um determinado tempo, força a porção líquida de se espalhar devido à força centrífuga (Figura 17 (b)).



**Figura 17:** Métodos de deposição por sol-gel: (a) *dip-coating* e (b) *spin-coating* (Adaptada de Raut et al., 2011).

Alguns autores relatam algumas características desse método de deposição como: alta homogeneidade, baixa temperatura de processamento, baixo custo, capacidade para depositar filmes em grande área em diferentes substratos e forte aderência do gel ao substrato (Özer et al., 1999), (Melo, 2001) e (Qi et al., 2011).

A vantagem predominante da técnica de deposição por sol-gel é a economia quando comparada à maioria dos métodos. Além de não exigir uma grande diversidade de equipamentos ela ainda pode cobrir pequenas ou grandes áreas (Silva, 2001).

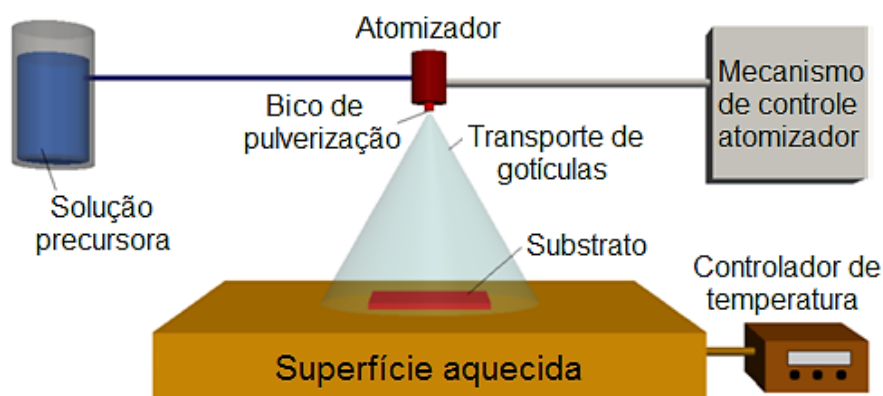
Muitos autores consultados na literatura utilizam este método de deposição para a célula solar à base de perovskita obtendo bons resultados (Para detalhes, ver itens Nagarjuna et al., 2015; Etgar et al., 2012; Sousa, 2015; Im et al., 2011 e Heo et al., 2013).

Entretanto, Liu *et. al.* (2013) em seu artigo, compararam a técnica de sol-gel com a de evaporação e, em termos de qualidade, o segundo método prevaleceu. Apesar da técnica de sol-gel apresentar vantagens com relação ao custo e fácil operabilidade, não foram depositados filmes de estrutura perovskita de forma tão uniforme influenciando na eficiência do dispositivo.

### 2.4.3 – Spray-pirólise

O método de deposição de filmes por spray-pirólise é uma das variações dos processos de CVD. Fundamenta-se na incidência de um *spray* (grande número de gotas, extremamente pequenas, impulsionadas por um gás de arraste) contendo uma solução aquosa com cátions solúveis de interesse em direção a um substrato previamente aquecido. Acontecendo este contato, ocorrem reações químicas, vaporização dos compostos voláteis, onde as substâncias precursoras sofrem decomposição térmica (pirólise) formando o filme fino desejado (Ohring, 1991).

Existem três tipos de sistemas de spray-pirólise que são diferenciados pelo tipo de construção dos atomizadores que formam as gotículas. Por exemplo, no spray-pirólise ultrassônico o atomizador produz comprimentos de ondas curtos através de uma frequência de ultrassom; no spray-pirólise eletrostático a solução é exposta a um alto campo elétrico por meio de eletrodos introduzidos no atomizador; e no pressurizado (Figura 18), que é o mais simples, utiliza-se ar comprimido para pulverizar a solução através de um bico atomizador (Falcade, 2010 apud Henrique, 2014).

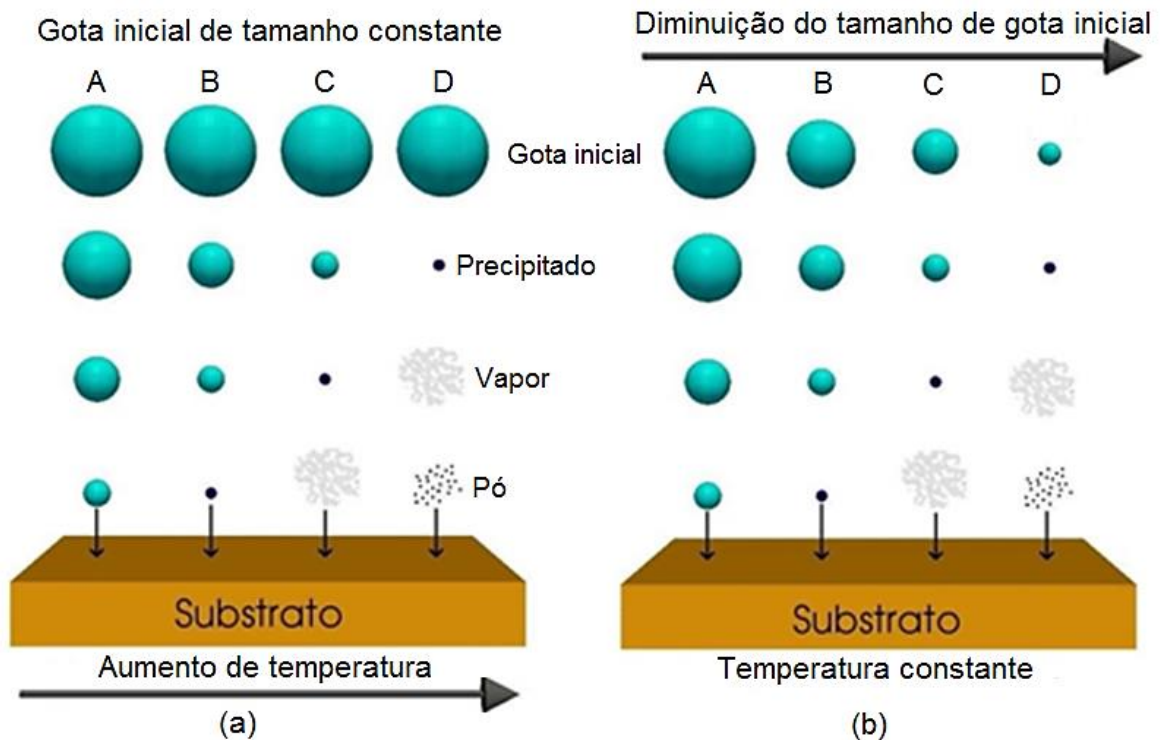


**Figura 18:** Esquema geral do processo de deposição por SPP onde três etapas de processamento podem ser visualizadas e/ou analisadas: 1) Atomização da solução precursora na forma de spray; 2) Transporte de gotículas até o substrato; e 3) A decomposição do precursor para iniciar o crescimento do filme (Adaptada de Filipovic et al., 2013).

As propriedades dos filmes são altamente dependentes de parâmetros de deposição como: o tipo de sal a ser utilizado, a temperatura da base aquecedora, concentração e fluxo da solução precursora, pressão do gás de arraste, tempo de deposição e distância entre o bico atomizador e o substrato. O controle destes indicadores possibilita resultados com as mais diferentes e necessárias características como, por exemplo, espessura, aderência e porosidade.

Estes parâmetros influenciam no processo de deposição para obter um filme de qualidade, por isso, devem ser estudados e ajustados. Com a representação da Figura 19 e de acordo com Henrique (2014):

- A temperatura do substrato exerce grande influência na qualidade do filme por se tratar de um processo de vaporização. Somente o precursor das gotículas do spray, sem o solvente, deve alcançar a superfície do substrato na fase de vapor, caracterizando o método de CVD (C).
- Entretanto, as gotículas podem sair do bico atomizador com tamanhos diferentes, sendo assim, algumas evaporarão antes e outras depois de chegarem sobre a superfície (A, B e D). Isso implica de forma negativa na qualidade do filme, pois possibilitará a formação de trincas, superfície rugosa e baixa aderência ao substrato;
- A concentração da solução precursora influencia na densidade e, junto com o controle do fluxo, na espessura do filme. Quanto maior o fluxo, mais solução é lançada por minuto sobre o substrato aquecido podendo provocar o aparecimento de trincas. Se a temperatura do mesmo for muito alta, a gota evapora rapidamente podendo chegar na superfície com a forma de pó (D), porém, se a temperatura for baixa a solução pode pousar ainda na forma líquida (A);
- Por sua vez, a pressão do gás de arraste é importante para a projeção da solução sobre a superfície do substrato. O tempo de deposição também acarreta na espessura do filme, pois, maior tempo de deposição mais espesso será o filme, principalmente aliado à baixa temperatura e maior fluxo de solução;
- A distância entre o bico atomizador e o substrato determina a área de abrangência cônica do spray. Isto interfere na uniformidade com que a solução vai cobrir a superfície do substrato.



**Figura 19:** Influência da temperatura do substrato (a) e do tamanho da gota (b) no processo de deposição por SPP (Adaptada de Filipovic et al., 2013).

De acordo com Venâncio (2005), vários fatores, de forma geral, tornam o método de deposição por SPP muito atraente. Dentre eles podemos destacar:

- **Simplicidade:** seu princípio de funcionamento é bastante simples não requerendo o emprego de materiais sofisticados;
- **Baixo custo:** por não empregar sistemas de vácuo (o que representa uma grande vantagem em relação a outros métodos de deposição), utilizar materiais baratos e possuir baixo custo energético tornando o método econômico.
- **Versatilidade:** variando-se os componentes das soluções e parâmetros de deposição podem ser produzidos diversos tipos de filmes com diferentes propriedades.
- **Eficiência:** para alguns materiais, os filmes produzidos por esta técnica têm apresentado propriedades tão boas quanto para os filmes dos mesmos materiais obtidos por outras técnicas.

Por outro lado, Rabelo (2009) e Rodrigues (2008) destacam algumas desvantagens do sistema como:

- **A quantidade de parâmetros de deposição:** por serem muitos requerem rigoroso controle durante o processo;

- **Alta dependência do operador:** que precisa intervir diretamente e estar atento constantemente aos detalhes mínimos da execução do processo;
- **A reprodutibilidade pode ser prejudicada:** devido à forte dependência do operador e o grande número de parâmetros de deposição.

É favorável o incentivo da obtenção de filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  por deposição de SPP para aplicação fotovoltaica. Isso se explica, primeiramente, por não ter sido encontrado na literatura nenhum trabalho que tenha depositado por SPP este tipo de substância para conversão de energia solar.

Outro motivo que favorece este projeto se deve às muitas vantagens do método de deposição por SPP e, também, porque o composto em estudo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) atrai a atenção da comunidade científica desde 2009 (Kojima et al., 2009 e Green et al., 2015).

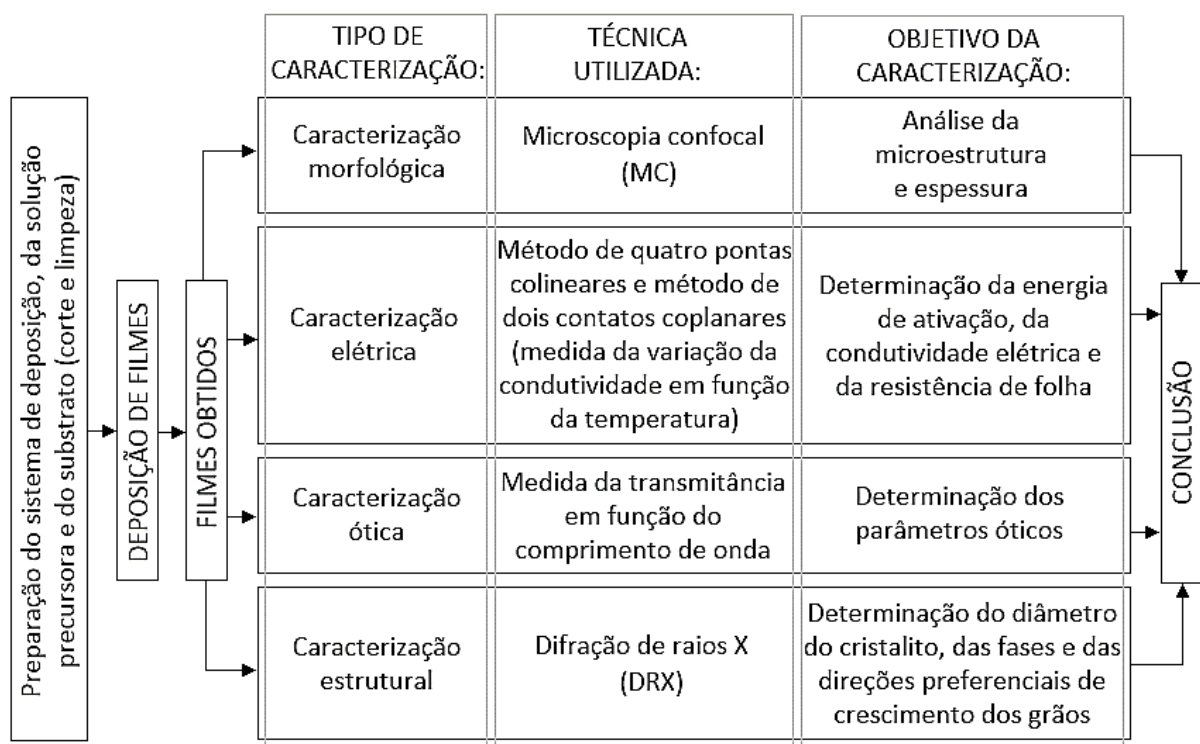
No capítulo 3 se encontra detalhado o processo da utilização desse tipo de sistema de deposição.

## CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

### 3.1 – Metodologia

A metodologia de obtenção e caracterização de filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  é apresentada na Figura 20 com a finalidade de compreender os procedimentos que foram utilizados para realizar as caracterizações elétrica, ótica, morfológica e estrutural.

Os filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  foram depositados pela técnica de SPP em substratos de vidro para aplicação em energia solar. Os parâmetros de deposição foram ajustados e definidos de acordo com as características exigidas para o bom desempenho desta camada absorvedora, como, boa aderência ao substrato, homogeneidade na espessura e absorção de fótons adequada.



**Figura 20:** Fluxograma da metodologia a ser empregada para a produção e caracterização de filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

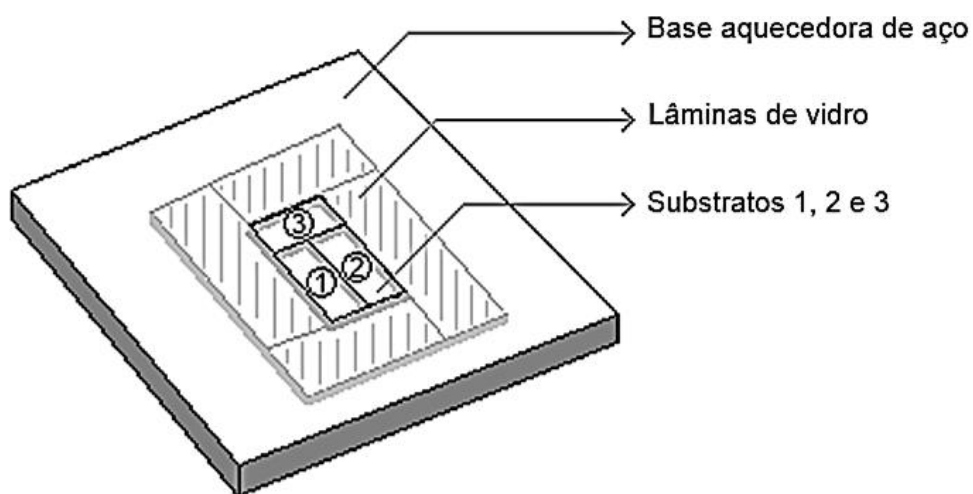
### 3.1.1 Preparação e limpeza dos substratos

Como substratos, foram utilizadas lâminas de vidro com espessura entre 1,0 a 1,2mm e dimensão de 26 x 76mm.

Para que fosse possível algumas caracterizações, foi necessário: 1º) redução do substrato, utilizando-se um diamante de corte, na dimensão máxima 10 x 20mm para melhor encaixe nos suportes dos equipamentos; e 2º) que uma lateral da amostra permanecesse intacta, ou seja, sem ter passado pelo corte e sem deposição lateral para se medir a espessura do filme por sua seção transversal.

Após o corte, os substratos de vidro passaram por uma limpeza antes da deposição a fim de eliminar impurezas do material. As lâminas foram preparadas de acordo com a sequência de procedimentos a seguir:

- Lavagem com água corrente deionizada e detergente neutro;
- Em um recipiente apropriado, as lâminas foram submetidas à banho térmico em água deionizada à 350°C durante 15 min.;
- Após o término do tempo de fervura, as lâminas, resfriadas naturalmente, foram colocadas em álcool etílico para serem levadas ao aparelho de limpeza por ultrassom durante 15 min.;
- A secagem dos substratos foi feita por sopro de ar comprimido filtrado;
- Com a base aquecedora de aço lixada e limpa, os substratos são dispostos como na Figura 21, três por deposição. As laterais de cada amostra são protegidas e amparadas por lâminas inteiriças.



**Figura 21:** Disposição padronizada dos três substratos envolvidos pelas lâminas de vidro sobre a base aquecedora de aço.

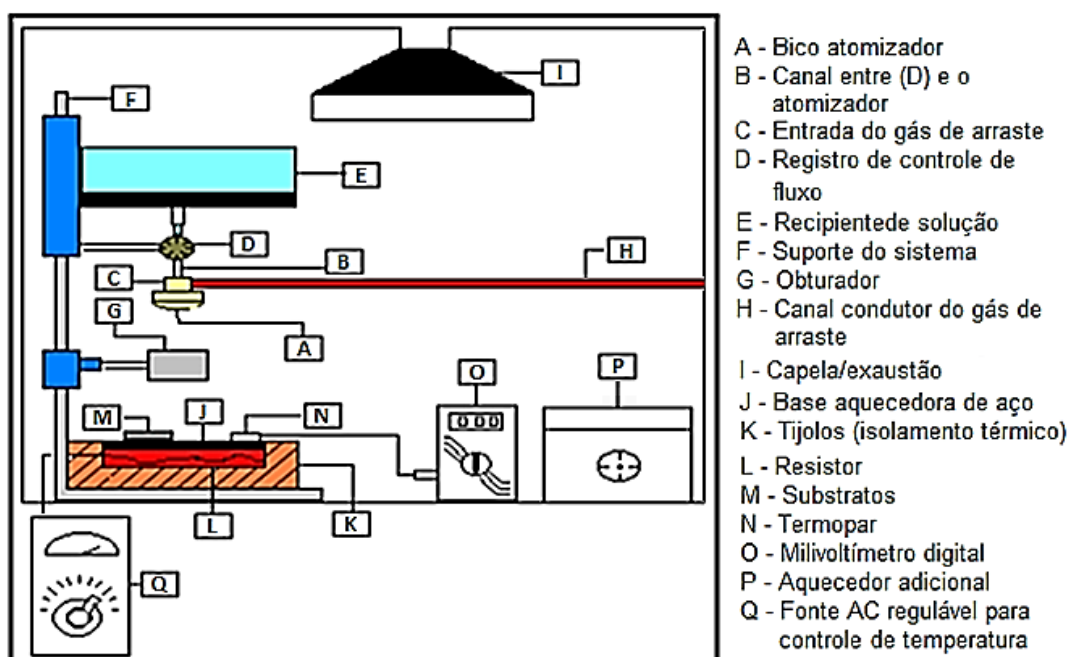


### 3.1.2 – Preparação da solução precursora

Para a preparação da solução precursora teve-se, como referência, o trabalho de Nagarjuna et al. (2015). Foram misturados 1,38g de  $PbI_2$  em pó, com 99,0% de pureza, 7,14mL de  $CH_3NH_3I$ , diluído em 2-propanol, e 150mL de solvente DMF, com 99,8% de pureza, em um agitador por 40 minutos a  $60^\circ C$  para a produção de filmes de  $CH_3NH_3PbI_3$ . Todos os produtos foram adquiridos da Sigma Aldrich do Brasil.

### 3.1.3 – Deposição de filmes

Nesta dissertação foi utilizado o sistema de deposição de filmes por SPP para a produção dos filmes de estrutura perovskita disponível na oficina de Filmes Finos do LAMAV/CCT/UENF. A descrição de cada componente do mecanismo e ilustração é esquematizada na Figura 22.



**Figura 22:** Sistema de deposição por SPP disponível na oficina de filmes do LAMAV/CCT/UENF (Adaptada de Souza, 2005).

A solução precursora foi colocada no recipiente (E). O fluxo de solução, que é controlado pela válvula (D), desce, pelo efeito gravitacional, passando por um canal (B) até chegar ao bico atomizador (A). O gás de arraste é injetado através da entrada (C) e é proveniente de uma linha de ar comprimido (H) alimentada por meio de um compressor que possui um filtro de ar e é isento de lubrificação.

Quando a solução passa por uma câmara apropriada no interior do bico atomizador (ejetor) recebe o impacto de um fluxo de gás em alta velocidade. Deste modo, forma-se então um spray em forma de cone, composto de gotículas extremamente pequenas de solução, que descem verticalmente atingindo um substrato (M).

A pirólise só ocorre se, antes da solução chegar sobre a superfície, o substrato já estiver aquecido. A fim de evitar choques térmicos, realiza-se um pré-aquecimento do substrato (M) sobre a base aquecedora de aço inoxidável (J). Essa base é aquecida por um resistor (L), de 1000W de potência. O isolamento térmico desse sistema aquecedor é feito por tijolos refratários (K), sendo todo o conjunto revestido por chapas de alumínio. Para controlar a temperatura do substrato utilizou-se uma fonte AC (Q) com controle de potência regulável, ajustando-o conforme o desejado. E a monitoração da temperatura foi feita por meio de um termopar (N) do tipo K (Cromel-Alumel), ligado a um multímetro digital na escala de temperatura (O).

Um dos parâmetros na deposição por SPP é a distância entre o bico atomizador e o substrato. Essa distância é controlada pelo deslocamento vertical do conjunto recipiente/válvula/bico atomizador por toda extensão do suporte (F). O obturador (G) por sua vez, quando necessário, interrompe a passagem do spray para o substrato. O aparato descrito é montado em uma capela de exaustão por onde os gases voláteis são eliminados através do sistema de exaustão (I).

Para a determinação dos valores dos parâmetros de deposição do sistema, foram realizados alguns ensaios, partindo-se de valores usualmente utilizados no laboratório de filmes finos do LAMAV/CCT/UENF e citados na literatura (Souza, 2005; Manhanini, 2015; Lengruber, 2014) buscando melhor morfologia e propriedades requeridas para a deposição da solução precursora. Uma exposição destes parâmetros é relatada na Tabela 3.

**Tabela 3:** Parâmetros para a deposição dos filmes por SPP.

<b>Parâmetros de deposição</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidades de medida</b>
Distância bico atomizador e substrato	23	cm
Fluxo da solução	0,5 - 2,0	mL/min
Concentração da solução	0,025	M
Pressão do gás de arraste	1,50	Kgf/cm <sup>2</sup>
Tempo de deposição	10 - 30	min
Temperatura da base aquecedora	250 - 380	°C

### 3.2 – Caracterização dos filmes

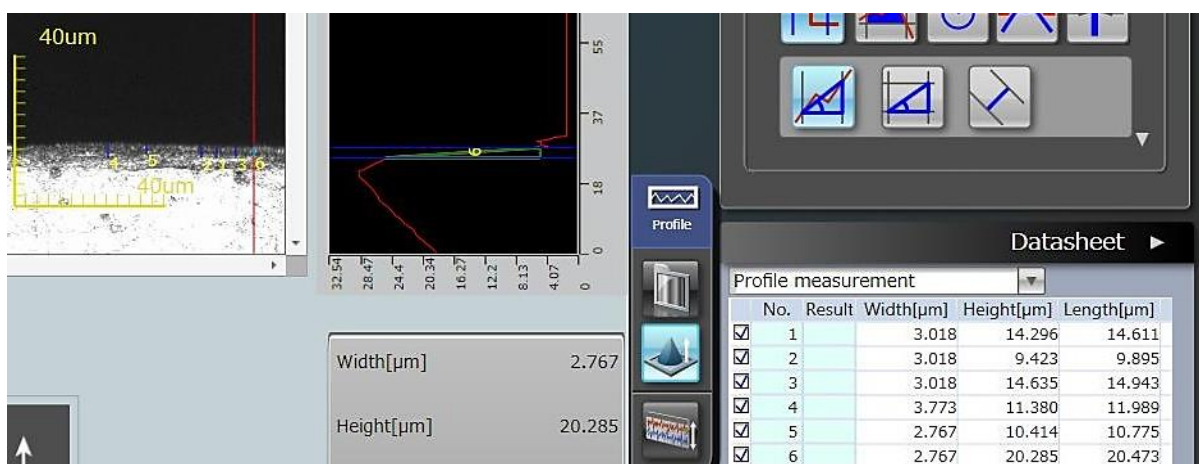
Os efeitos do processo de preparação e deposição dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  foram analisados e discutidos a seguir com base na morfologia, nas características elétricas, nas propriedades óticas e na estrutura cristalina a partir de diferentes técnicas de caracterização conforme já apresentado no fluxograma da Figura 20.

#### 3.2.1 – Caracterização morfológica

A análise topográfica dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  é uma caracterização morfológica, que avalia a uniformidade da superfície, aderência, morfologia, porosidade, presença de defeitos e impurezas e possíveis heterogeneidades dos filmes ocorridos durante o processo de deposição.

A caracterização morfológica, composta pela análise topográfica e espessura do filme através da seção transversal, foi realizada pelo Microscópio Confocal (MC) modelo OLS400 da *Olympus* disponível no LAMAV/CCT/UENF.

As espessuras dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  foram obtidas pela análise das seções transversais das amostras utilizando-se MC com aumento de 1075X. Foram realizadas médias aritméticas de 6 medidas em pontos diferentes e aleatórios para cada amostra, conforme é exemplificado pela Figura 23 que corresponde a um filme de estrutura perovskita depositado por SPP.



**Figura 23:** Exemplo de micrografia obtida por MC da seção transversal de uma amostra de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  para se obter a espessura do filme.

### 3.2.2 – Caracterização elétrica

A caracterização elétrica está relacionada com a medida da variação da condutividade elétrica em função da temperatura. Com essa análise, verificou-se o comportamento de natureza semicondutora requerida para a camada de estrutura perovskita bem como a energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

Nesta caracterização foi empregada a técnica de duas pontas. Para tal, as amostras, após posicionadas sobre uma chapa aquecedora, foram conectadas ao multímetro HP Agilent Technologie 3458A através do contato elétrico com duas pontas metálicas.

Foi ajustada a função de medida de resistência ao multímetro com impedância de entrada maior que 10 GOhm. A temperatura foi controlada manualmente e monitorada por um termopar ligado ao multímetro.

Como o material escolhido para substrato foi o vidro, a temperatura máxima permitida para essa caracterização foi de 550°C para que não houvesse danos ao equipamento como, por exemplo, o substrato colar na base aquecedora por derretimento. Portanto, a faixa de temperatura utilizada esteve entre 550°C e 350°C, em intervalos decrescentes de 25°C, somando nove pontos.

Utilizou-se o valor da resistência em cada temperatura medida e da espessura da amostra para calcular o valor da condutividade pela Equação 3.1:

$$\sigma_{(T)} = \frac{1}{R_{(T)} \cdot x} \times \frac{L}{d} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde,  $\sigma_{(T)}$ , é a condutividade elétrica da amostra (na temperatura T),  $R_{(T)}$ , é a resistência elétrica medida na amostra (na temperatura T), x é a espessura do filme, L é a distância entre as pontas da sonda e d a medida do diâmetro das extremidades das pontas. De acordo com Rocha (2017), os valores de L e d são constantes em função da estrutura física do sistema e valem, respectivamente, 1cm e 0,1cm.

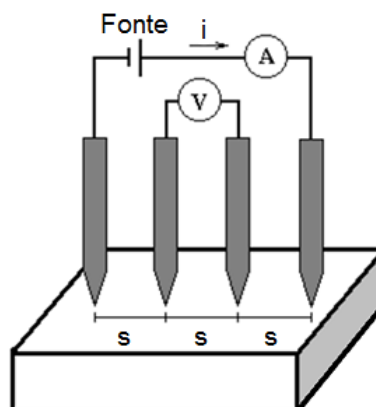
Foi realizada a média de três medidas elétricas no mesmo ponto. Os dados obtidos foram tratados no software específico para a obtenção das curvas de variação da condutividade elétrica em função da temperatura utilizando a Equação 3.2.

$$\ln(\sigma \cdot T) = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E_a}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde,  $\sigma$ , é a condutividade,  $\sigma_0$ , é um fator pré-exponencial,  $E_a$ , é a energia de ativação da condução elétrica,  $T$ , é a temperatura absoluta e  $k$  é a constante de Boltzmann ( $8,62 \times 10^{-5}$  eV/átomo.K).

As energias de ativação ( $E_a$ ) do processo de condução elétrica foram calculadas multiplicando os coeficientes angulares das curvas de variação da condutividade elétrica em função da temperatura com a constante de Boltzmann ( $k$ ).

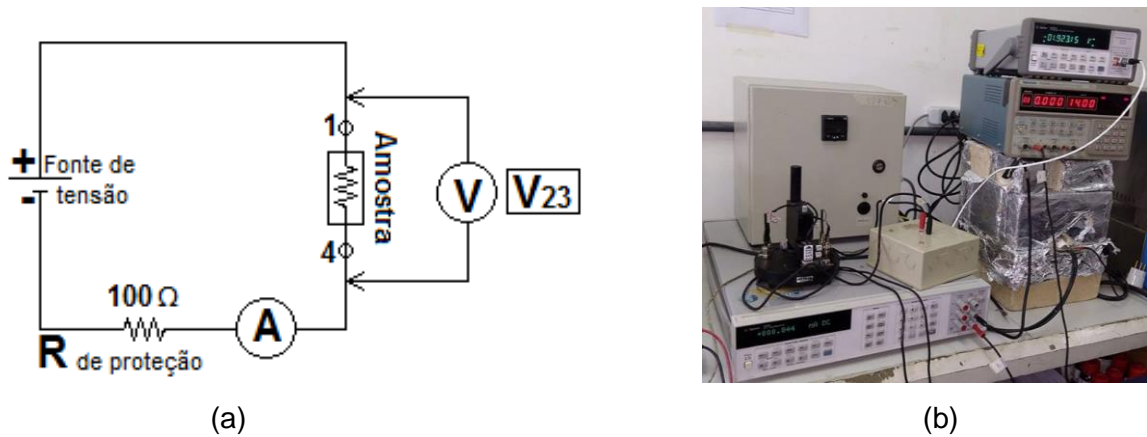
Foi utilizado, o método de sonda de quatro pontas para medição da resistência de folha (Rsh) e resistividade dos filmes, por ser útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, montadas em um suporte com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras, como mostrado na Figura 24.



**Figura 24:** Quatro pontas para medir a resistividade dos filmes. A letra “S” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida (Giroto, E.M., 2002).

O sistema utilizado para medição da Rsh e resistividade dos filmes ligado às quatro pontas, foi montado a partir de um circuito elétrico composto por uma fonte de tensão regulável (Tectronix PS2520G) ligada em série com a amostra ligada em

paralelo com um voltímetro (Multímetro Agilent 34420A), em série com um amperímetro (Multímetro HP Agilent Technologie 3458A) e uma resistência de proteção como esquematizado na Figura 25.



**Figura 25:** Método para obter  $R_{sh}$  e resistividade elétrica através do (a) circuito eletrônico e (b) sistema montado no LAMAV/UENF.

A resistividade elétrica dos filmes, sendo uma propriedade intrínseca do material, foi feita de modo indireto, a partir da determinação da resistência elétrica ( $R$ ) e espessura do material, conforme a Equação 3.3, que relaciona a seção do formato do material e da medida na superfície do filme:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{x \cdot b} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Onde  $R$  é a resistência elétrica,  $\rho$  é a resistividade elétrica,  $l$  é o comprimento,  $b$  é a largura e  $x$  é a espessura do filme. Considerando que  $l = b$ , ou seja, de que o comprimento é igual à largura do filme,  $R$  passa a ser chamada de resistência de folha ( $R_{sh}$ ), então a Equação 3.3 toma a forma da Equação 3.4:

$$R_{sh} = \frac{\rho}{x} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Sendo assim, se a espessura do filme é conhecida, a resistividade pode ser obtida pela Equação 3.5:

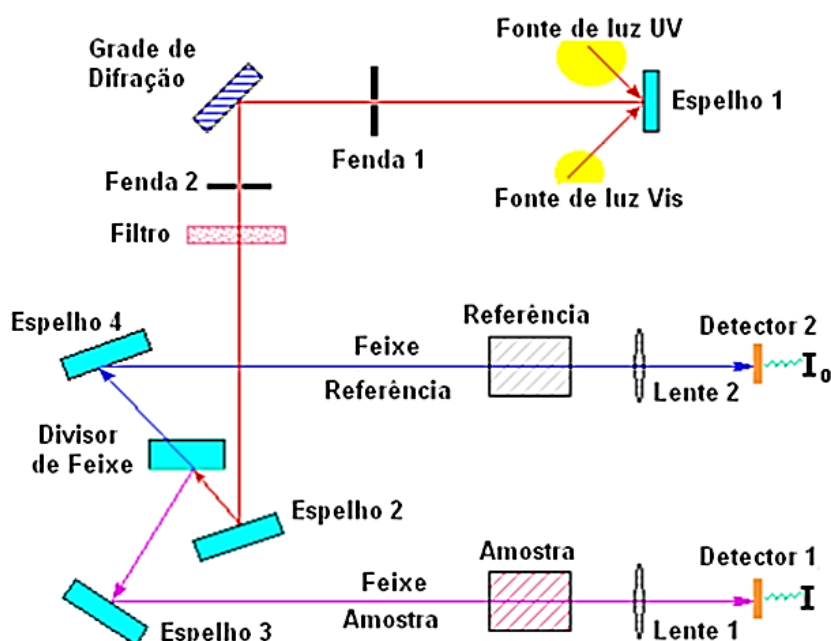
$$\rho = x \cdot R_{sh} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

### 3.2.3 – Caracterização ótica

A caracterização ótica foi realizada por um espectrofotômetro de feixe duplo modelo *Shimadzu UV-1800* disponível no LCQUI/CCT/UENF. Com este equipamento foi possível determinar a transmitância e absorção ótica em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação incidente (luz).

O conjunto de espectrômetro e fotômetro forma o espectrofotômetro. Através de um espectrômetro mede-se a radiação transmitida em um certo comprimento de onda da faixa espectral pois ele dispõe de um sistema ótico que promove a dispersão da radiação eletromagnética incidente. Já um fotômetro determina a intensidade da radiação transmitida em função do comprimento da onda de excitação.

Como representado esquematicamente na Figura 26, duas fontes de luz incidem em um espelho que reflete as ondas em uma fenda e posteriormente numa grade de difração, mais uma vez a luz passa por uma fenda, depois por um filtro e é refletida por um espelho num divisor de feixe. Um dos feixes de luz passará pelo material de referência (substrato sem o filme depositado) até o transdutor e o outro, ao mesmo tempo, passará através da amostra (substrato com o filme depositado) até o segundo transdutor.



**Figura 26:** Representação de um espectrofotômetro de feixe duplo (Souza, 2005).

O coeficiente de absorção dos filmes é determinado a partir da Equação 3.6, de transmitância (T):

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha x) \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Onde, I é a intensidade da radiação incidente que passa pelo filme, I<sub>0</sub> é a intensidade da radiação emitida, α é o coeficiente de absorção e x a espessura do filme. Isolando-se α na Equação 3.6, tem-se na Equação 3.7:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{x} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Depois de calcular os valores de α foi traçada a curva de (αhv)<sup>2</sup> por energia do fóton (hv). A extrapolação linear dessa curva determinou o valor de E<sub>g</sub> do filme.

### 3.2.4 – Caracterização estrutural

Para a realização da caracterização estrutural foi empregado o difratômetro de raios X, de marca Shimadzu XRD-7000, radiação Cu-Kα, que se encontra acessível no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF.

Todos os parâmetros requisitados para a análise de DRX foram retirados da literatura (Heo et al., 2013, Etgar et al., 2012, Nagarjuna et al., 2015, Sousa, 2015 e Im et al., 2011), como, por exemplo, a faixa de varredura contínua 2θ com início em 10° até 62° e velocidade de 4°/min.

A radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência é variável (10° < 2θ < 62°), com isso pode-se identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes, bem como a orientação preferencial do crescimento dos grãos quando da utilização de diferentes parâmetros de deposição.

As intensidades difratadas obtidas foram normalizadas, relativas a 100%, e foi utilizado um software específico para facilitar a indexação dos picos através da comparação com arquivos do padrão JCPDS (sigla derivada do inglês, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) e com a literatura específica deste tipo de filme.



A partir da fórmula de Sherrer, Equação 3.8, foi calculado o tamanho dos cristalitos  $D_{hkl}$ :

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Onde  $k$  é uma constante com valor de 0,9,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (1,5406Å),  $B_{hkl}$  é a largura de pico a meia altura (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg do pico de maior altura.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, a técnica de deposição SPP foi utilizada 10 vezes com parâmetros de deposição diferentes e exaustor ligado e desligado (Tabela 4). Em cada vez, depositou-se a solução precursora em três substratos de vidro, dispostos como ilustrado na Figura 21, totalizando 30 amostras. A cada duas ou três deposições, os filmes foram analisados morfologicamente por MC com o objetivo de decidir os próximos parâmetros de deposição.

**Tabela 4:** Parâmetro fixo e variável utilizado em cada deposição de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  com exaustor ligado e desligado.

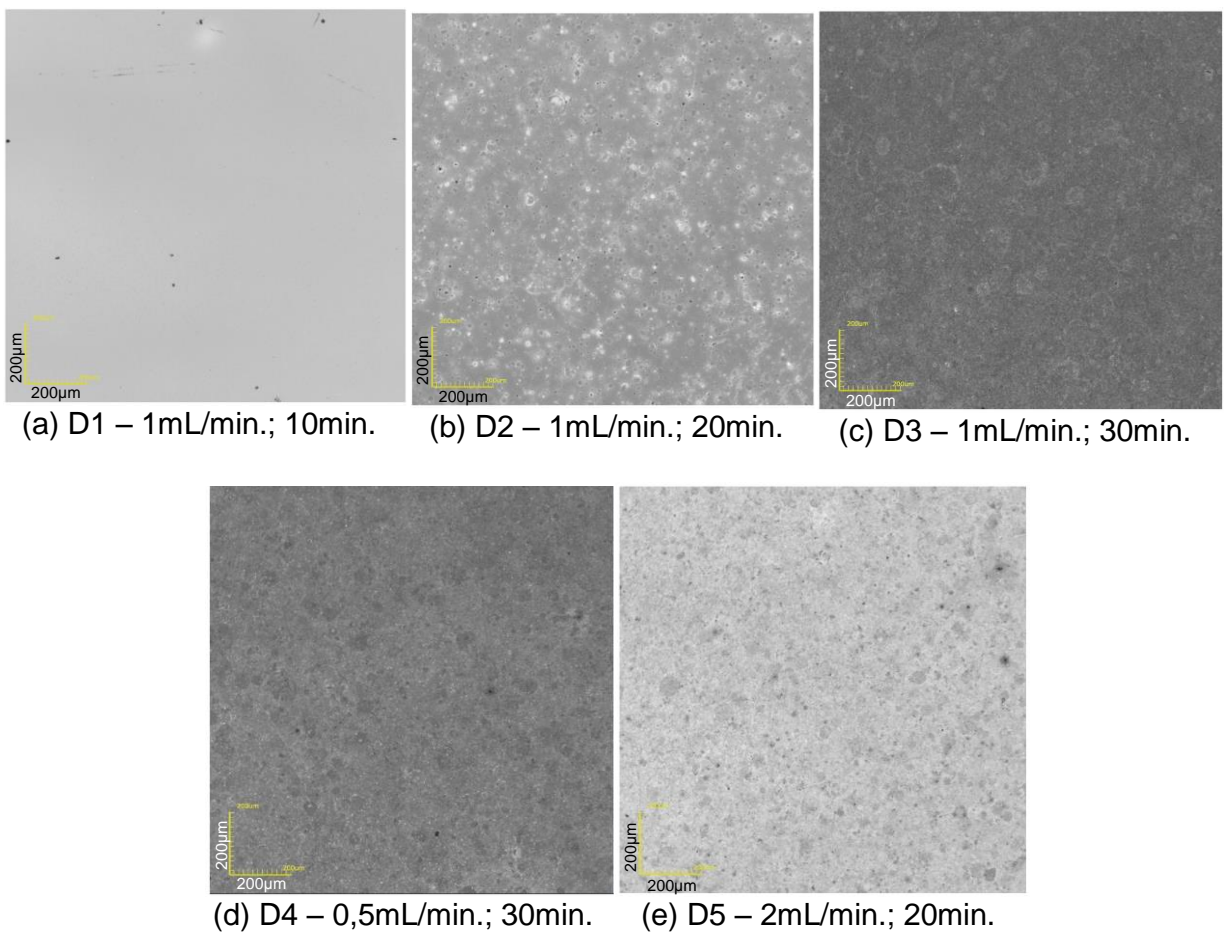
PARÂMETRO FIXO			Deposição X (DX)	PARÂMETRO VARIÁVEL			
Distância do bico atomizador (cm)	Pressão do gás de arraste ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )	Concentração da solução (M)		Fluxo da solução precursora ( $\text{mL}/\text{min.}$ )	Tempo de deposição (minutos)	Temperatura da base da aquecedora ( $^{\circ}\text{C}$ )	
23	1,50	0,025	D1	1,0	10	380	Exaustor ligado
			D2	1,0	20	380	
			D3	1,0	30	380	
			D4	0,5	30	380	
			D5	2,0	20	380	
			D6	1,0	20	300	Exaustor desligado
			D7	1,0	10	300	
			D8	0,5	10	300	
			D9	1,0	10	350	
			D10	1,0	10	250	

### 4.1 – Considerações iniciais

As cinco primeiras deposições, ou seja, de D1 até D5, foram estudadas, avaliadas por MC e eliminadas da maioria dos processos de caracterização. Esta decisão foi tomada levando em consideração os seguintes fatos:

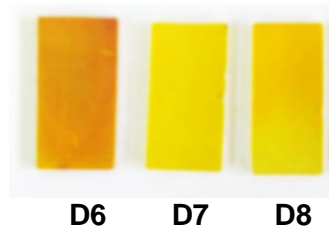
- A pesquisadora/operadora estava aprendendo a manusear o sistema de deposição SPP e notou visualmente que as amostras ficaram muito transparentes, aparentemente bem distintas do que foi apresentado na literatura por Im et al. (2011) através da Figura 10;

- Ao analisar por MC os resultados obtidos de D1 até D5 (Figura 27), verificou-se a presença de filmes extremamente finos em espessura e não muito aderentes aos substratos, como se a solução precursora não estivesse caindo em forma vapor. Por isso, foram decididas as condições de deposição D6 conforme a Tabela 4;



**Figura 27:** Micrografias de topo, com aumento de 216X, obtidas por MC da morfologia da superfície dos filmes depositados, com o exaustor ligado, em (a) D1; (b) D2; (c) D3; (d) D4; e (e) D5;

- Entretanto, esqueceu-se, acidentalmente, de ligar o exaustor na D6, D7 e D8 obtendo resultados visualmente diferentes das cinco primeiras deposições. Os filmes mantiveram a característica transparente, mas nos primeiros segundos de deposição aparentavam cor amarelada (Figura 28) se aproximando mais das características visuais exibidas na literatura conforme descrito no item 2.3.3 da revisão bibliográfica;

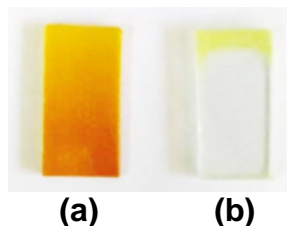


**Figura 28:** Amostras como-depositadas de D6, D7 e D8 com o exaustor desligado.

- Por MC, os resultados de D6, D7 e D8 foram melhores no quesito de filmes não muito finos, sem trincas e aderentes ao substrato possibilitando até medir a espessura de D6 (em torno de 3,5 $\mu$ m) algo que não foi viável de D1 à D5;

- Esse acidente só foi reparado na D9 pois, os cinco primeiros minutos de deposição, com o exaustor ligado, resultava em filmes visualmente transparentes, diferente das três últimas deposições que já no começo do processo deixava as amostras com cor amarelada. Isso chamou a atenção da autora pois, os parâmetros da D9 não eram tão diferentes, por exemplo, da D7, para que visualmente eles fossem tão distintos. Então, resolveu-se desligar o exaustor nos últimos cinco minutos de deposição e verificou-se imediatamente ao desligar que o filme começou a crescer com a cor esperada. Esta amostra foi descartada por ter sido feito de uma maneira nos cinco primeiros minutos e de outra nos cinco minutos finais;

- Com isso, fez-se mais dois testes de deposição D9: um totalmente com o exaustor ligado e outro totalmente com o exaustor desligado. Os resultados estão apresentados visualmente na Figura 29.



**Figura 29:** Amostras como-depositadas D9 com o exaustor do sistema de deposição SPP (a) desligado e (b) ligado.

- Por fim, conclui-se que o exaustor influencia muito no processo de deposição. Com ele ligado, muito da solução precursora em forma de spray era sugada, impedindo o contato correto do vapor com o substrato. Por isso, e pelas análises seguintes, os cinco primeiros filmes, juntamente com o teste do D9 com exaustor ligado, foram eliminados da maioria dos processos de caracterização e comparações.

Os resultados das caracterizações dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  obtidos neste trabalho, de D6 até D10, serão apresentados e discutidos ordenadamente em função dos parâmetros de deposição variáveis. Além disso, foi investigada a influência da temperatura (máxima de  $550^\circ\text{C}$ ) em que as amostras foram submetidas na caracterização elétrica pois, as mesmas mudaram significativamente suas características. Portanto, existem análises também de filmes como-depositados e filmes após caracterização elétrica.

#### **4.2 – Propriedades morfológicas de filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$**

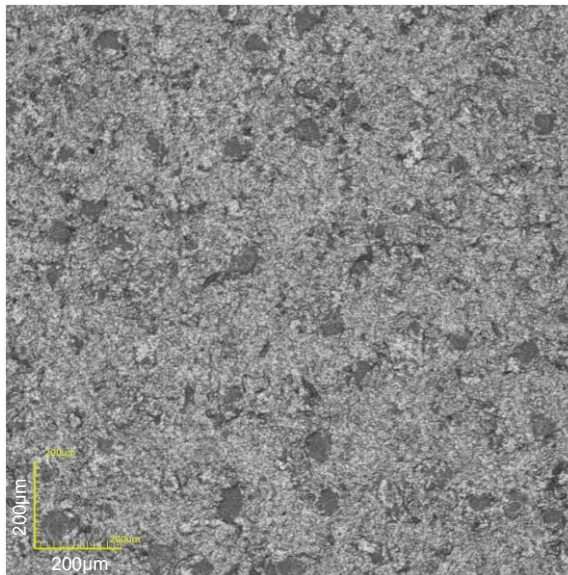
Na caracterização morfológica foi empregada a técnica de Microscopia de Varredura a Laser (Confocal), MC, para verificar as espessuras dos filmes, os aspectos gerais da superfície das amostras e suas dependências com a temperatura da base aquecedora, com o fluxo da solução precursora e com o tempo de deposição em filmes como-depositados e após caracterização elétrica.

Para todos os filmes analisados por MC foram empregados aumentos de 216X e 1075X para as imagens de topo e 1075X para as seções transversais. Vale salientar que não foram encontradas significativas diferenças na espessura de filmes como-depositados para após caracterização elétrica, por isso, a média da espessura apresentada vale para os dois casos.

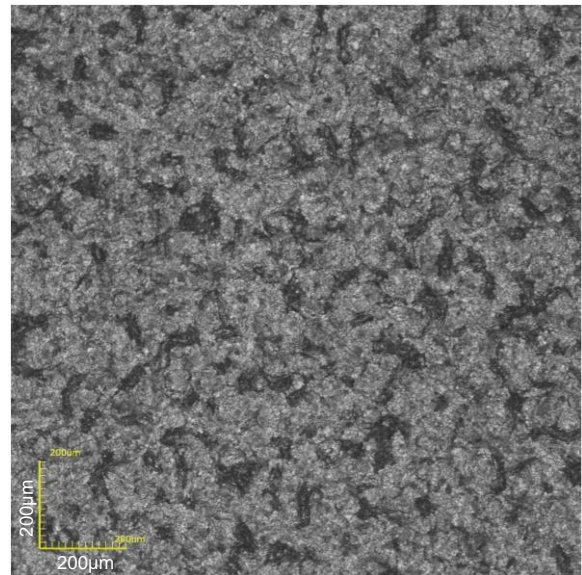
As comparações dos resultados sob o efeito da variação dos parâmetros de deposição, em filmes como-depositados e após caracterização elétrica, são apresentadas a seguir.

#### 4.2.1 – Efeito do tempo de deposição nas propriedades morfológicas

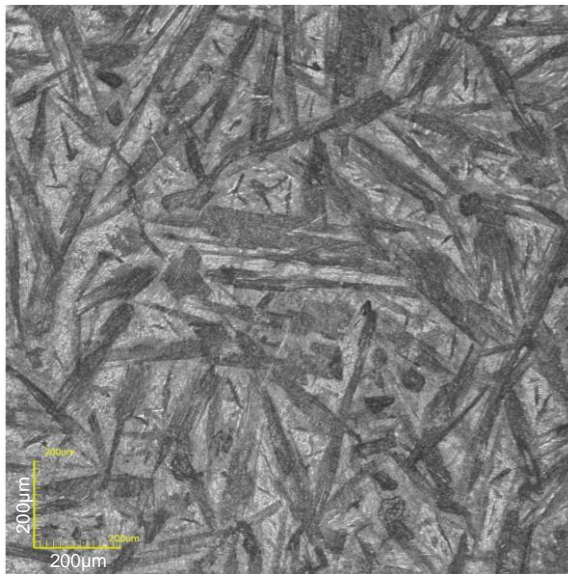
Nas Figuras 30 e 31, são apresentadas as micrografias de topo para as amostras D7 e D6, como-depositadas e após caracterização elétrica, com aumento de 216 e 1075X, respectivamente.



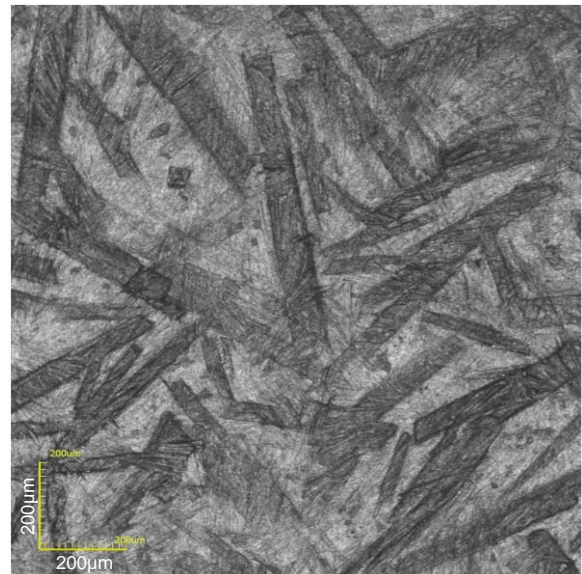
(a) D7 – 10 min.



(b) D6 – 20 min.



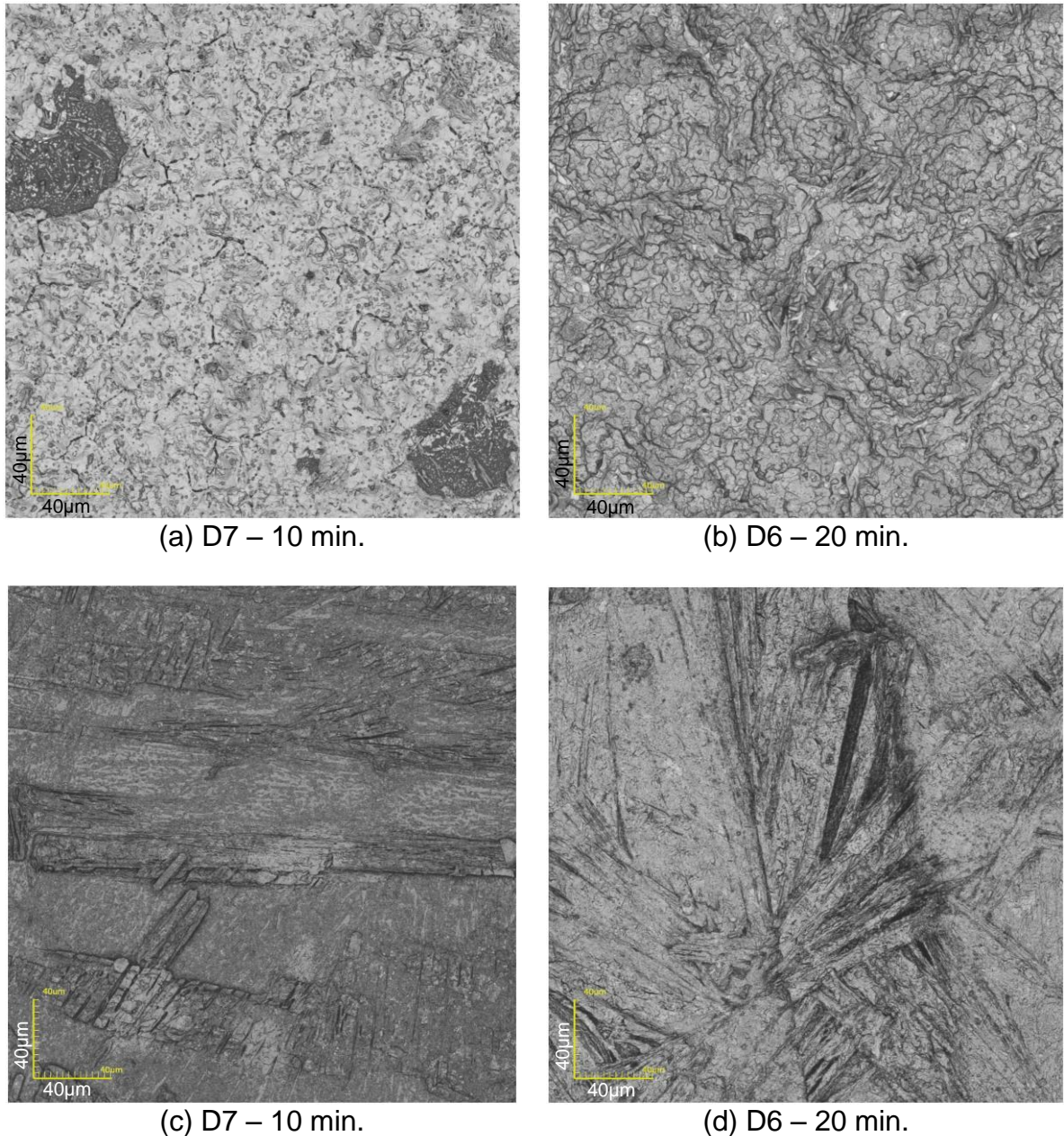
(c) D7 – 10 min.



(d) D6 – 20 min.

**Figura 30:** Micrografias de topo com aumento de 216X, obtidas por MC da morfologia da superfície das amostras D7 e D6 sendo (a), (b) como-depositados e (c), (d) após caracterização elétrica.





**Figura 31:** Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por MC da morfologia da superfície das amostras D7 e D6 sendo (a), (b) como-depositados e (c), (d) após caracterização elétrica.

As análises da morfologia dos filmes por microscopia revelaram que as amostras apresentam-se sem trincas e com aspecto uniforme por toda sua superfície. Observa-se, também, na Figura 30, que de D7 para D6, tanto em amostras como-depositadas como após caracterização elétrica, o padrão morfológico se mantém, mas em menor escala para D7.

De acordo com os parâmetros utilizados no sistema SPP, a amostra D7, com tempo de deposição de 10 minutos, se apresenta mais uniforme e aparenta ter menos rugosidade que a amostra D6, com o dobro do tempo de deposição. Entretanto, deve-se ressaltar que ambas as amostras possuem filmes aderentes ao substrato independente do tempo de deposição.

Na Tabela 5, são apresentadas a média das espessuras dos filmes D7 e D6 por meio das micrografias da secção transversal das amostras.

**Tabela 5:** Média das espessuras dos filmes D7 e D6.

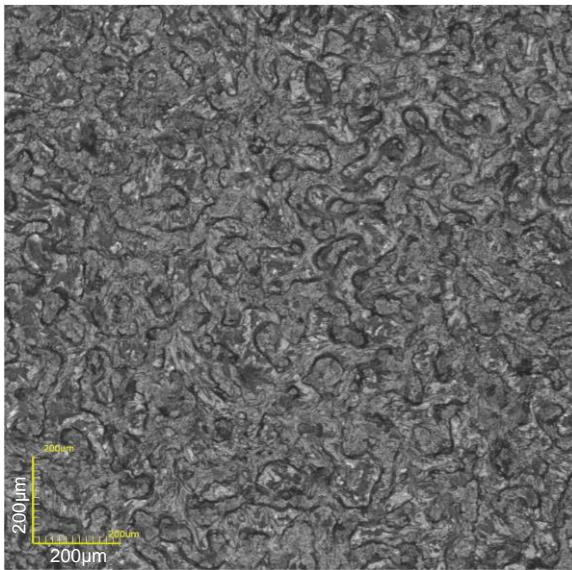
	Temperatura de deposição	Fluxo da solução	Tempo de deposição	Média das espessuras dos filmes
D7	300 °C	1 mL/min.	10 min.	2,76 µm
D6			20 min.	3,77 µm

De acordo com a Tabela 5, a amostra D6 foi feita com o dobro do tempo de deposição da amostra D7 e obteve média de espessura de filme superior. Como esperado, comprova-se que a espessura do filme aumenta com um maior tempo de deposição pois, se tem mais quantidade de material atingindo o substrato.

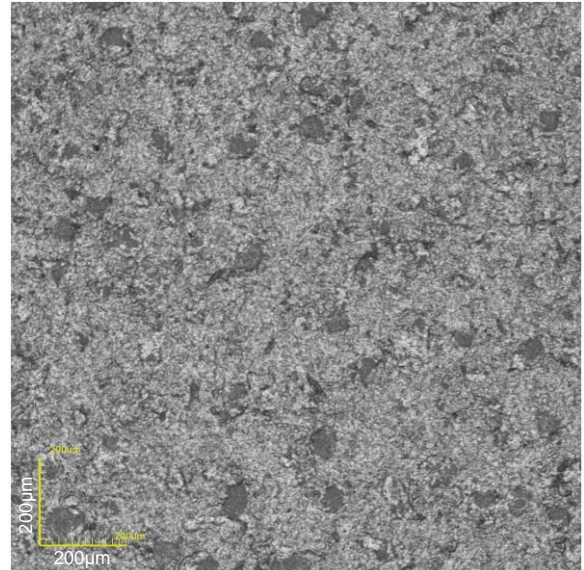
#### 4.2.2 – Efeito do fluxo da solução precursora nas propriedades morfológicas

Nas Figuras 32 e 33, são apresentadas as micrografias de topo para as amostras D8 e D7, como-depositadas e após caracterização elétrica, com aumento de 216 e 1075X, respectivamente.

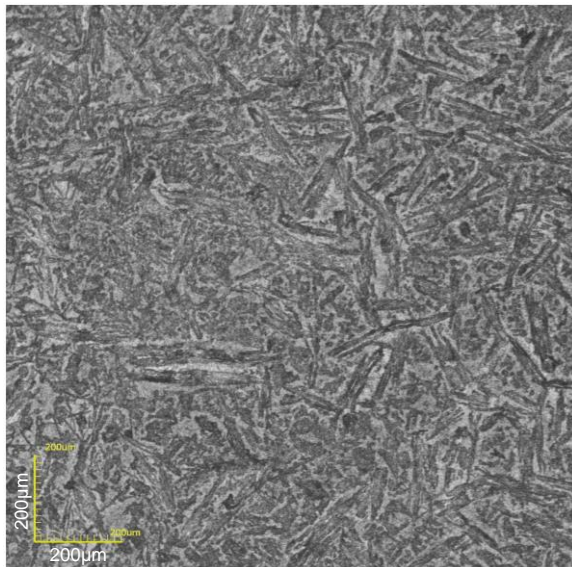




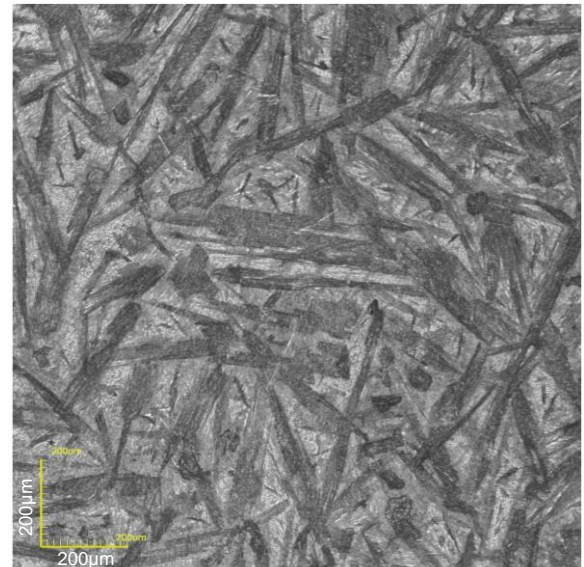
(a) D8 – 0,5mL/min.



(b) D7 – 1,0mL/min.

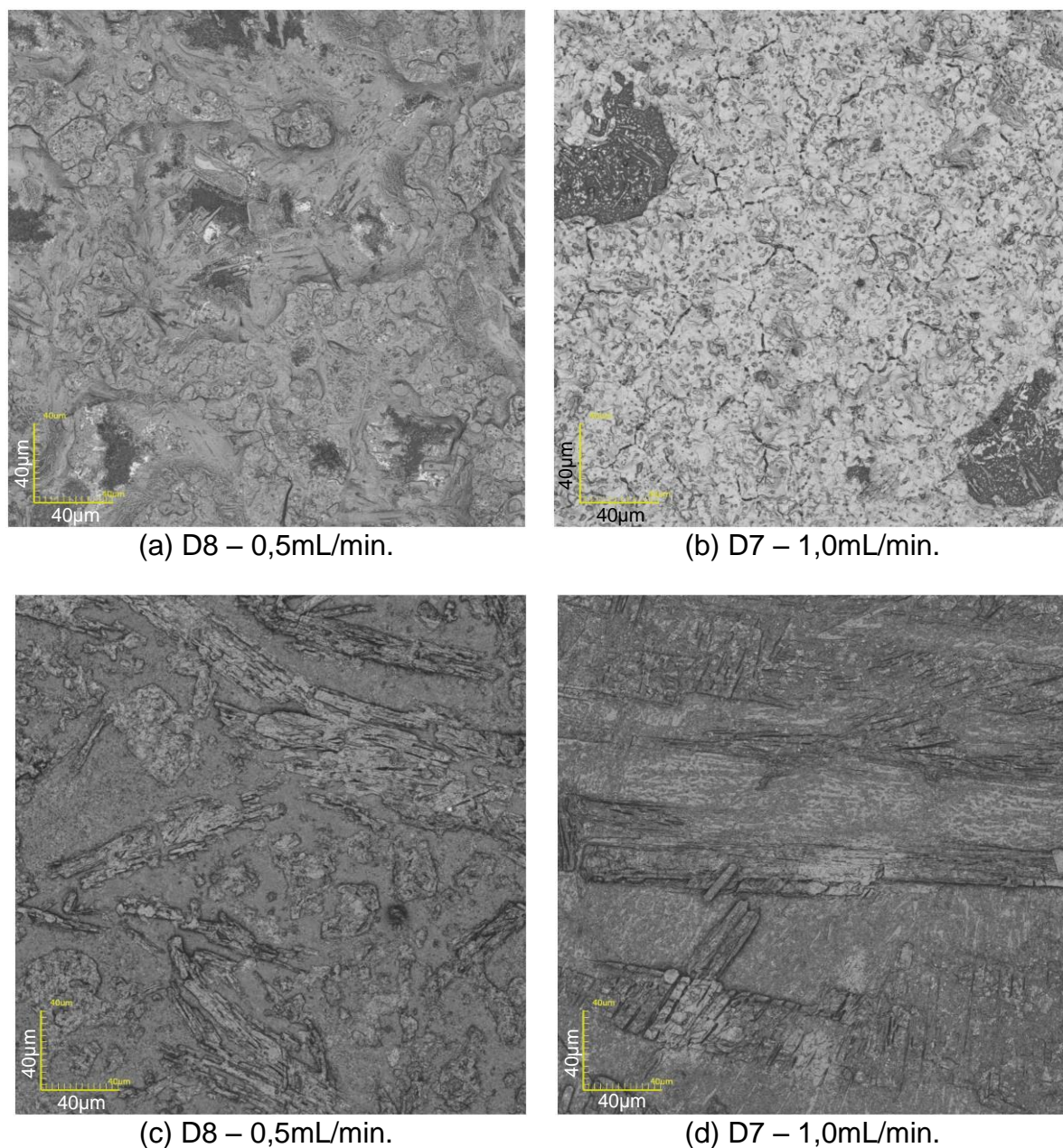


(c) D8 – 0,5mL/min.



(d) D7 – 1,0mL/min.

**Figura 32:** Micrografias de topo com aumento de 216X, obtidas por MC da morfologia da superfície das amostras D8 e D7 sendo (a), (b) como-depositados e (c), (d) após caracterização elétrica.



**Figura 33:** Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por MC da morfologia da superfície das amostras D8 e D7 sendo (a), (b) como-depositados e (c), (d) após caracterização elétrica.

As análises da morfologia dos filmes por MC revelaram que, generalizando, as amostras apresentam-se sem trincas e com aspecto uniforme por toda sua superfície. Observa-se, também, na Figura 32, que de D8 para D7, principalmente nos filmes após caracterização elétrica, o padrão morfológico se mantém, mas em menor escala para D8.

De acordo com os parâmetros utilizados no sistema SPP, a amostra D8, com menor fluxo de solução precursora, se apresenta mais uniforme e aparenta ter menos rugosidade que a amostra D7, com o dobro do fluxo. Entretanto, deve-se ressaltar que ambos são filmes aderentes ao substrato independente do fluxo da solução precursora.

Na Tabela 6, são apresentadas a média das espessuras dos filmes D8 e D7 por meio das micrografias da secção transversal das amostras.

**Tabela 6:** Média das espessuras dos filmes D8 e D7.

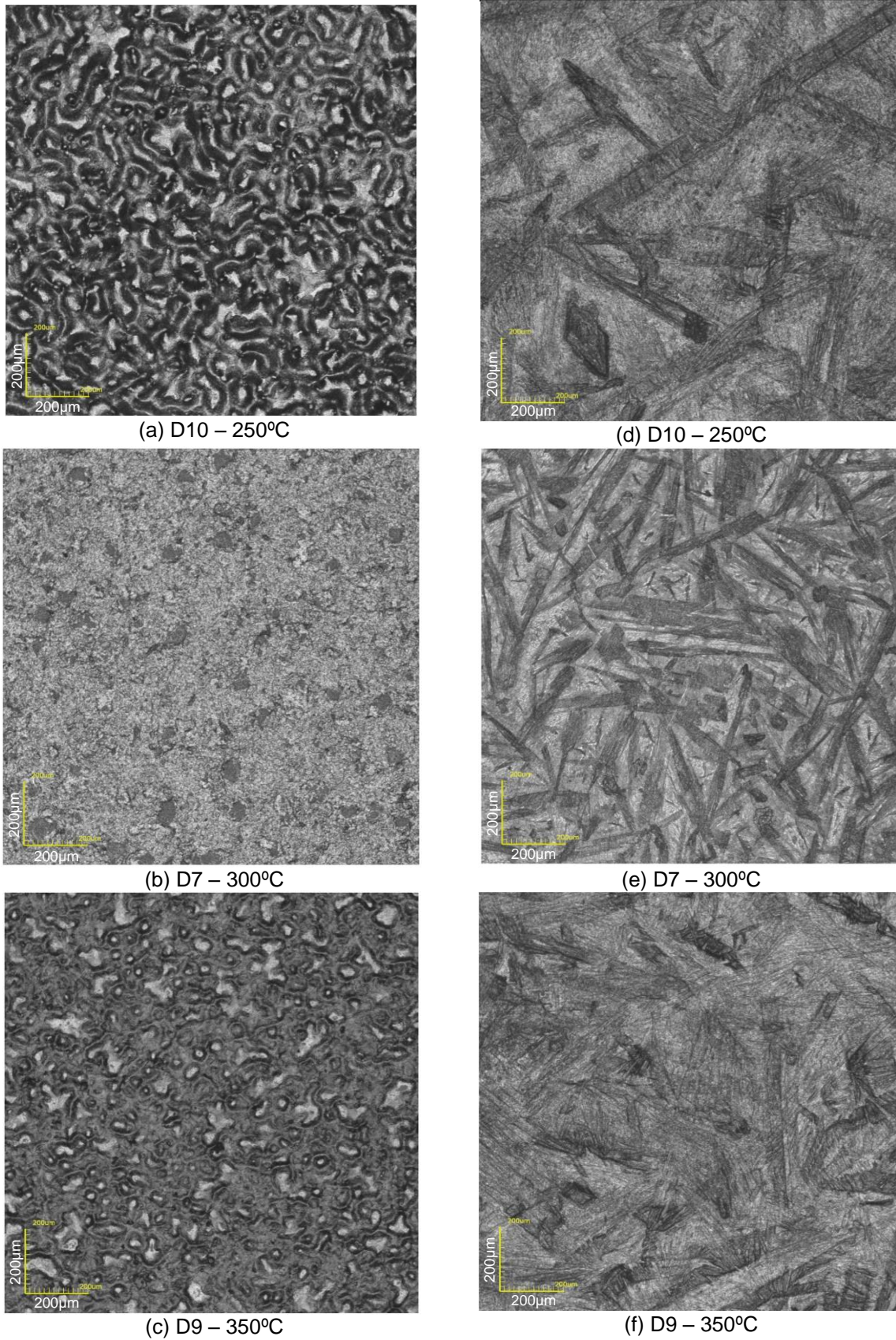
	Temperatura de deposição	Fluxo da solução	Tempo de deposição	Média das espessuras dos filmes
D8	300 °C	0,5 mL/min.	10 min.	2,01 µm
D7		1,0 mL/min.		2,76 µm

Como se observa na Tabela 6, D8, com 0,5mL/min de fluxo, possui média da espessura do filme menor que D7, que apresenta o dobro do fluxo. Portanto, a espessura do filme aumenta com a elevação do fluxo da solução precursora já que se tem maior quantidade de material atingindo o substrato.

#### 4.2.3 – Efeito da temperatura da base aquecedora do sistema de deposição SPP nas propriedades morfológicas

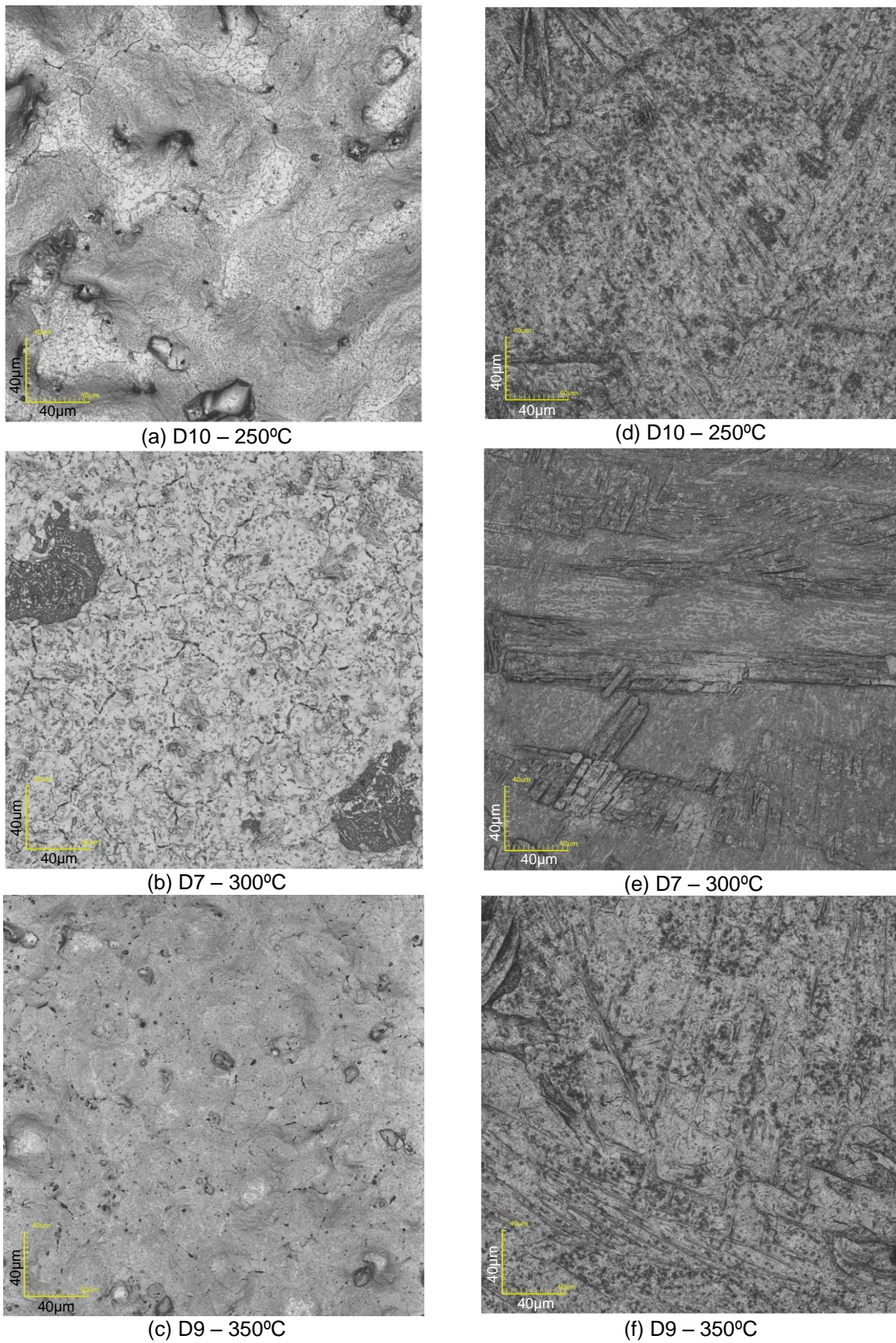
Nas Figuras 34 e 35, são apresentadas as micrografias de topo para as amostras D10, D7 e D9, como-depositadas e após caracterização elétrica, com aumento de 216 e 1075X, respectivamente.





**Figura 34:** Micrografias de topo com aumento de 216X, obtidas por MC da morfologia da superfície das amostras D10, D7 e D9 sendo (a), (b), (c) como-depositados e (d), (e), (f) após caracterização elétrica.





**Figura 35:** Micrografias de topo com aumento de 1075X, obtidas por MC da morfologia da superfície das amostras D10, D7 e D9 sendo (a), (b), (c) como-depositados e (d), (e), (f) após caracterização elétrica.

Na Figura 34, observa-se em D10, D7 e D9, principalmente nos filmes após caracterização elétrica, que o padrão morfológico se mantém, entretanto, em escalas diferentes.

De acordo com a Figura 35 e as análises da morfologia dos filmes por MC, a amostra D7 e D9 não possuem trincas, mas observa-se muitas trincas na amostra D10, como-depositada. Com isso, compreende-se que a temperatura de deposição de 250°C não é a mais indicada para essa finalidade pois, interfere diretamente e negativamente na uniformidade do filme.

Na Tabela 7, é apresentada a média das espessuras dos filmes D10, D7 e D9 por meio das micrografias da secção transversal das amostras, aumento de 1075X.

**Tabela 7:** Média das espessuras dos filmes D10, D7 e D9.

	Temperatura de deposição	Fluxo da solução	Tempo de deposição	Média das espessuras dos filmes
<b>D10</b>	250 °C	1 mL/min.	10 min.	3,06 µm
<b>D7</b>	300 °C			2,76 µm
<b>D9</b>	350 °C			2,51 µm

Pode-se observar, na Tabela 7, que o aumento da temperatura da base aquecedora diminui a espessura do filme. Isto se explica devido a maior volatilização da solução precursora em temperaturas de deposição mais elevadas durante a operação do sistema SPP.

Nota-se, com relação ao efeito de todos os parâmetros variáveis de deposição, que houve mudança significativa no padrão morfológico de filmes como-depositados para após caracterização elétrica. Isso se explica levando em consideração que as amostras foram submetidas a temperaturas maiores que a de deposição (máxima de 350°C), no sistema de caracterização elétrica, chegando à temperatura limite de 550°C.

Subtende-se que o efeito de temperaturas elevadas na caracterização elétrica também causa degradação na uniformidade do filme. Entretanto, este resultado requer novas investigações.

O trabalho realizado por Liu, et al. (2013), exibiu a morfologia dos filmes de estrutura perovskita estudados por MEV. Os filmes depositados por evaporação são extremamente uniformes com espessura média de 330nm. Em contraste, filmes por *spin-coating* parecem revestir o substrato apenas parcialmente e exibem espessura com natureza ondulada variando de 50 a 410nm.

Sousa (2015) analisou a morfologia de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  por MEV ambiental verificando que o aumento de temperatura de sinterização faz diminuir a uniformidade na camada de perovskita, assim como se verifica um aumento do tamanho dos cristais.

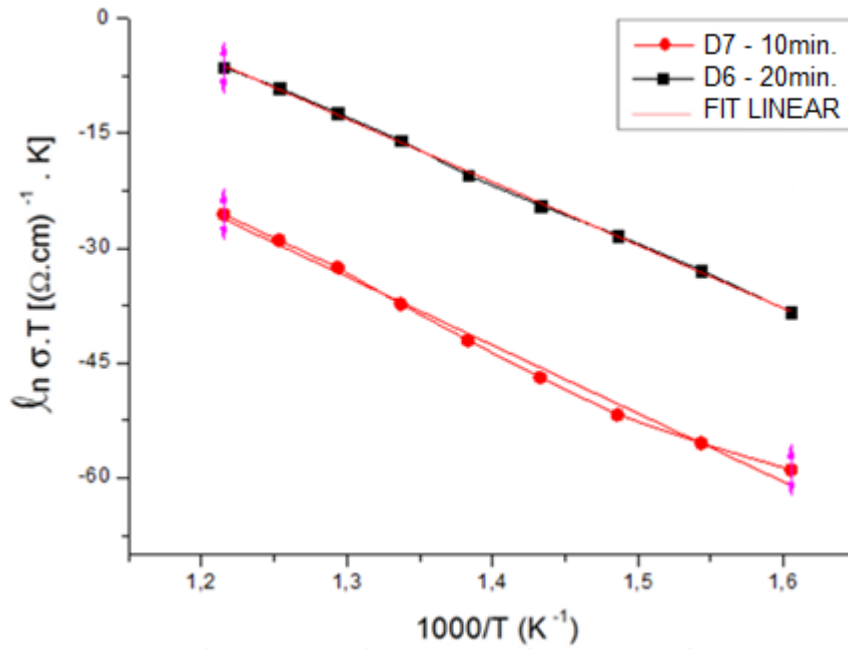
### **4.3 – Propriedades elétricas de filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$**

O valor da energia de ativação,  $E_a$ , do processo de condução elétrica dos filmes foi obtida medindo-se a variação da condutividade elétrica em função da temperatura da base aquecedora do sistema de caracterização elétrica de duas pontas. As comparações dos resultados sob efeito da variação dos parâmetros de deposição são apresentadas a seguir.

Para determinar a resistência de folha, foi utilizado o sistema de quatro pontas exemplificado na metodologia. Com a espessura do filme e resistência de folha, esta última obtida através da média aritmética de 10 medidas em pontos diferentes e aleatórios do filme, foi possível calcular a resistividade elétrica das amostras de forma indireta. Os resultados, sob influência dos parâmetros de deposição, se encontram a seguir.

#### **4.3.1 – Efeito do tempo de deposição nas propriedades elétricas**

Na Figura 36, são apresentadas as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para as amostras D7 e D6. E na Tabela 8, são apresentadas as energias de ativação,  $E_a$ , e os coeficientes de regressão linear (R), correspondentes.



**Figura 36:** Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura da base aquecedora do sistema de caracterização elétrica de duas pontas para D7 e D6.

**Tabela 8:** Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras D7 e D6.

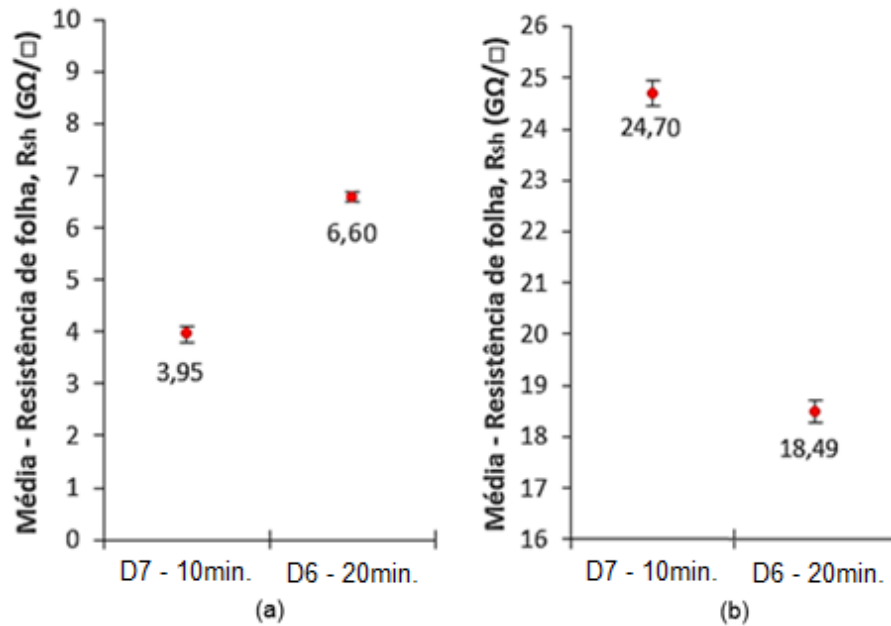
Amostra	Energia de ativação, $E_a$ (eV)	Coeficiente de regressão linear (R)
D7	0,77	0,99029
D6	0,71	0,99918

Pode-se observar, a partir dos resultados da Figura 36, que D7 apresenta menor condutividade elétrica quando comparado à D6, por isso, conclui-se que o tempo de deposição exerce influência sobre a condutividade do filme depositado.

Pela Tabela 8, nota-se variação de D7 para D6 na energia de ativação dos filmes, tendo como média 0,74eV.

Na Figura 37, estão apresentados os valores médios de resistência de folha (Rsh) com barra de erro e, na Tabela 9, estão relacionados os valores da espessura, os valores médios de Rsh e da Resistividade elétrica para as amostras D7 e D6, como-depositadas e após caracterização elétrica.





**Figura 37:** Média da resistência de folha ( $R_{sh}$ ) com barra de erro para as amostras D7 e D6 (a) como-depositadas e (b) após caracterização elétrica.

**Tabela 9:** Espessura, média da resistência de folha e resistividade elétrica dos filmes D7 e D6, como-depositados e após caracterização elétrica.

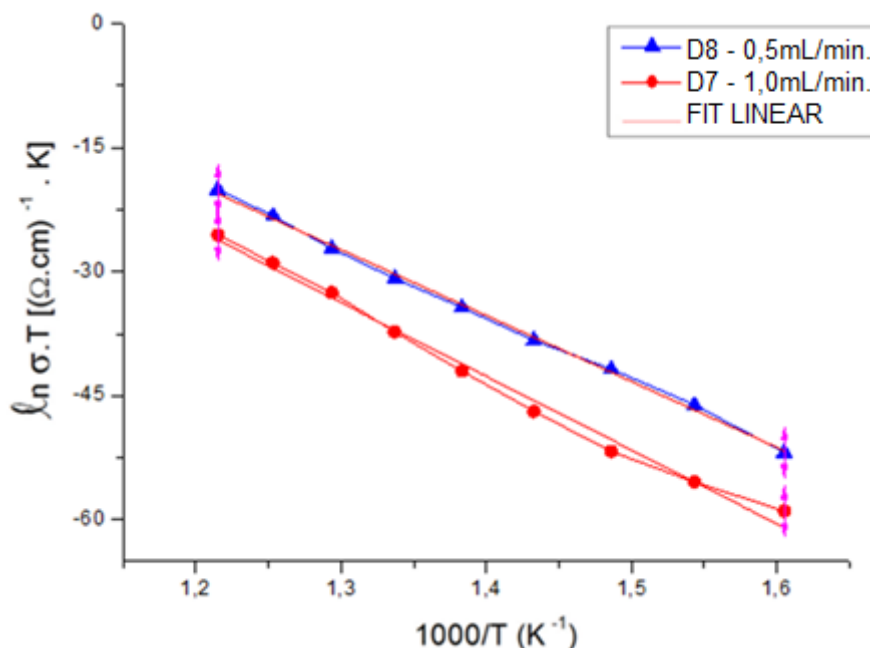
	Como-depositadas			Após caracterização elétrica		
	Espessura	Média de $R_{sh}$	Resistividade	Espessura	Média de $R_{sh}$	Resistividade
<b>D7</b>	2,76 $\mu\text{m}$	3,95 $G\Omega/\square$	10,90 $K\Omega\text{m}$	2,76 $\mu\text{m}$	24,70 $G\Omega/\square$	68,17 $K\Omega\text{m}$
<b>D6</b>	3,77 $\mu\text{m}$	6,60 $G\Omega/\square$	24,88 $K\Omega\text{m}$	3,77 $\mu\text{m}$	18,49 $G\Omega/\square$	69,71 $K\Omega\text{m}$

Na Figura 37 (b), o filme D7 possui maior resistência de folha que D6. Este resultado está em concordância com o de condutividade elétrica, apresentado anteriormente, que evidencia que D6 tem maior condutividade elétrica que D7, ou seja, a amostra D7 é mais resistente eletricamente que D6.

Entretanto, pela Tabela 9, pode-se notar que há um aumento significativo de resistência de folha e resistividade elétrica de amostras como-depositadas para após caracterização elétrica. Observa-se, também, que houve uma inversão de resultados. Na Figura 37 (a), D7 apresenta menor  $R_{sh}$  que D6, já na Figura 37 (b), D7 é a amostra com maior  $R_{sh}$ .

### 4.3.2 – Efeito do fluxo da solução precursora nas propriedades elétricas

Na Figura 38, são apresentadas as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para as amostras D8 e D7. E na Tabela 10, são apresentadas as energias de ativação,  $E_a$ , e os Coeficientes de Regressão Linear (R), correspondentes.



**Figura 38:** Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura da base aquecedora do sistema de caracterização elétrica de duas pontas para D8 e D7.

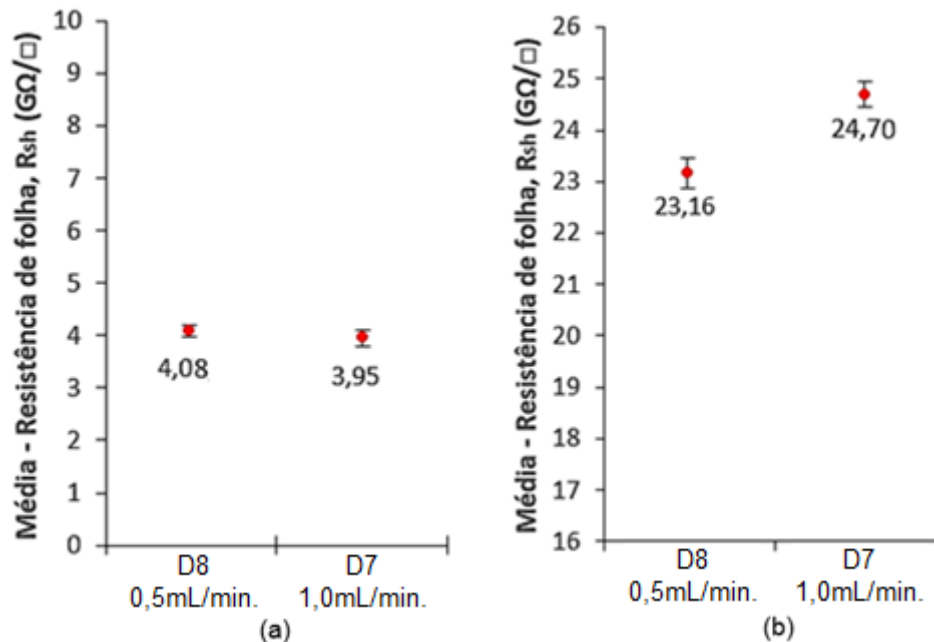
**Tabela 10:** Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras D8 e D7.

Amostra	Energia de ativação, $E_a$ (eV)	Coeficiente de regressão linear (R)
D8	0,69	0,99796
D7	0,77	0,99029

Nota-se que D8 apresenta maior condutividade elétrica quando comparado à D7, por isso, conclui-se que o fluxo de solução precursora exerce influência sobre a condutividade do filme depositado.

Pela Tabela 10, a energia de ativação dos filmes variou de D8 para D7, tendo como média 0,73eV.

Na Figura 39, estão apresentados os valores médios de resistência de folha ( $R_{sh}$ ) com barra de erro e, na Tabela 11, estão relacionados os valores da espessura, a média de  $R_{sh}$  e a resistividade elétrica para as amostras D8 e D7, como-depositadas e após caracterização elétrica.



**Figura 39:** Média da resistência de folha ( $R_{sh}$ ) com barra de erro para amostras D8 e D7 (a) como-depositadas e (b) após caracterização elétrica.

**Tabela 11:** Espessura, média da resistência de folha e resistividade elétrica dos filmes D8 e D7, como-depositados e após caracterização elétrica.

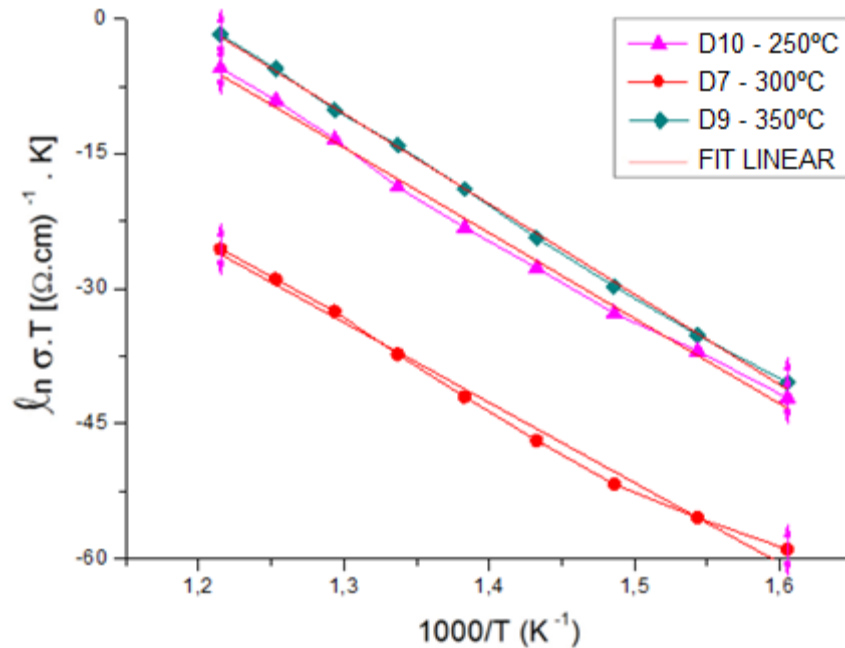
	Como-depositadas			Após caracterização elétrica		
	Espessura	Média de $R_{sh}$	Resistividade	Espessura	Média de $R_{sh}$	Resistividade
<b>D8</b>	2,01 $\mu\text{m}$	4,08 $G\Omega/\square$	8,20 $K\Omega\text{m}$	2,01 $\mu\text{m}$	23,16 $G\Omega/\square$	46,55 $K\Omega\text{m}$
<b>D7</b>	2,76 $\mu\text{m}$	3,95 $G\Omega/\square$	10,90 $K\Omega\text{m}$	2,76 $\mu\text{m}$	24,70 $G\Omega/\square$	68,17 $K\Omega\text{m}$

Na Figura 39 (b), o filme D8 possui menor resistência de folha que D7. Este resultado está em concordância com o de condutividade elétrica, apresentado anteriormente, que evidencia que D8 tem maior condutividade elétrica que D7, ou seja, a amostra D7 é mais resistente eletricamente que D8.

Entretanto, pode-se notar, pela Tabela 11, que há um aumento significativo de resistência de folha e resistividade elétrica de amostras como-depositadas para após caracterização elétrica. Observa-se, também, que houve uma inversão de resultados. Na Figura 39 (a), D8 apresenta maior  $R_{sh}$  que D7, já na Figura 39 (b), D7 é a amostra com maior  $R_{sh}$ .

### 4.3.3 – Efeito da temperatura da base aquecedora do sistema de deposição na condutividade elétrica

Na Figura 40, são apresentadas as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para as amostras D10, D7 e D9. E na Tabela 12, são apresentadas as energias de ativação,  $E_a$ , e os Coeficientes de Regressão Linear (R), correspondentes.



**Figura 40:** Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura da base aquecedora do sistema de caracterização elétrica de duas pontas para D10, D7 e D9.

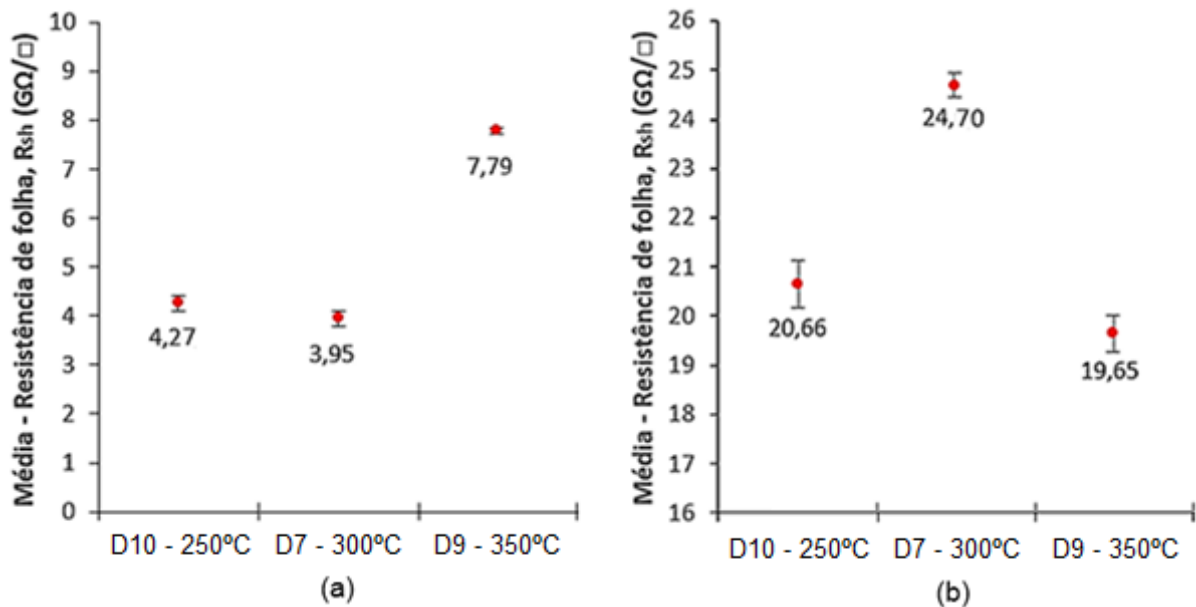
**Tabela 12:** Energias de ativação e coeficiente de regressão linear para amostras D10, D7 e D9.

Amostra	Energia de ativação, $E_a$ (eV)	Coeficiente de regressão linear (R)
D10	0,82	0,99484
D7	0,77	0,99029
D9	0,86	0,99891

Pode-se observar, a partir dos resultados da Figura 40, que em ordem decrescente de condutividade temos D9, D10 e D7, respectivamente. Por isso, conclui-se que a temperatura da base aquecedora do sistema de deposição influenciou neste tipo de caracterização.

Pela Tabela 12, a energia de ativação dos filmes variou pouco entre as amostras estudadas tendo como média 0,82eV.

Na Figura 41, estão apresentados os valores médios de resistência de folha ( $R_{sh}$ ) com barra de erro e, na Tabela 13, estão relacionados os valores da espessura, a média de  $R_{sh}$  e a resistividade elétrica para as amostras D10, D7 e D9, como-depositadas e após caracterização elétrica.



**Figura 41:** Média da resistência de folha ( $R_{sh}$ ) com barra de erro para amostras D10, D7 e D9 (a) como-depositadas e (b) após caracterização elétrica.

**Tabela 13:** Espessura, média da resistência de folha e resistividade elétrica dos filmes D10, D7 e D9, como-depositadas e após caracterização elétrica.

	Como-depositadas			Após caracterização elétrica		
	Espessura	Média de $R_{sh}$	Resistividade	Espessura	Média de $R_{sh}$	Resistividade
<b>D10</b>	3,06 $\mu\text{m}$	4,27 GΩ/□	13,07 KΩm	3,06 $\mu\text{m}$	20,66 GΩ/□	63,22 KΩm
<b>D7</b>	2,76 $\mu\text{m}$	3,95 GΩ/□	10,90 KΩm	2,76 $\mu\text{m}$	24,70 GΩ/□	68,17 KΩm
<b>D9</b>	2,51 $\mu\text{m}$	7,79 GΩ/□	19,55 KΩm	2,51 $\mu\text{m}$	23,16 GΩ/□	58,13 KΩm

Na Figura 41 (b), em ordem crescente de resistência de folha temos D7, D10 e D9, respectivamente. Este resultado está em concordância com o de condutividade elétrica, apresentado anteriormente, que evidencia que a condutividade elétrica também aumenta nessa ordem, D7, D10 e D9, respectivamente.

Entretanto, pode-se notar, pela Tabela 13, que há um aumento significativo de resistência de folha e resistividade elétrica de amostras como-depositadas para após caracterização elétrica. Observa-se, também, que houve uma inversão de resultados. Por exemplo, na Figura 41 (a), a amostra com maior Rsh (D9) virou a de menor Rsh na Figura 41 (b). Essa troca também ocorreu com D7, como se pode comparar nos dois gráficos.

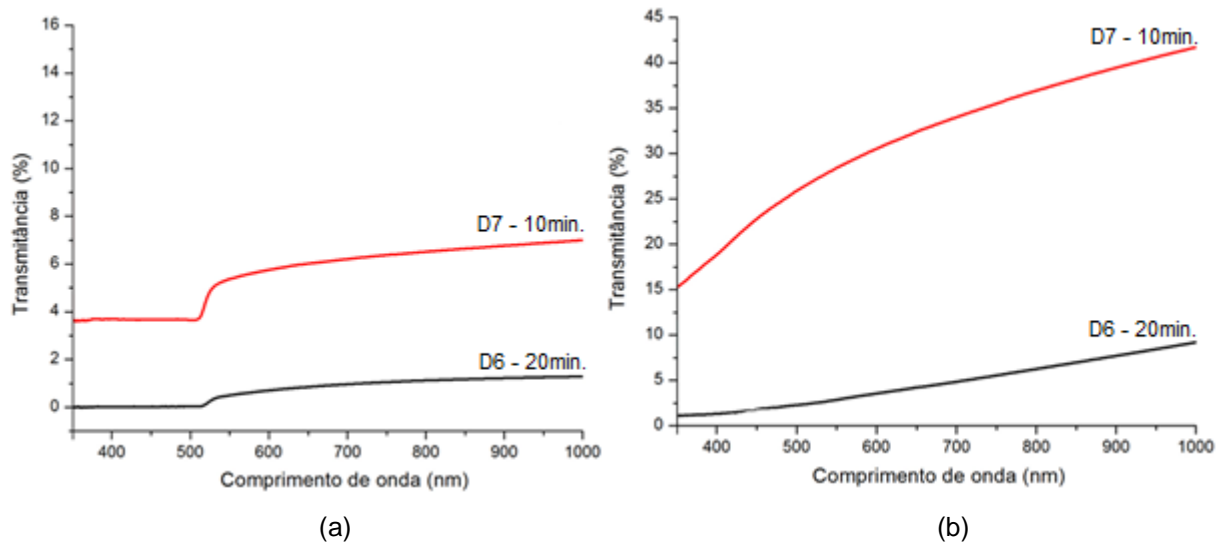
Como um todo, destaca-se que todas as amostras apresentaram características de semiconductor devido ao aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura e coeficientes de regressão linear (R) dos ajustes das curvas  $\ln(\sigma T) \times 1000/T$  com valores superiores a 0,99, dado que reflete que assumir apenas uma energia de ativação para as condições de deposição investigadas é uma boa aproximação.

#### **4.4 – Propriedades óticas de filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$**

A transmitância, o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e o *gap* ótico ( $E_g$ ) foram as propriedades óticas medidas ou calculadas dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . O espectro de transmitância obtido se apresentou na faixa de comprimento de onda de 350 a 1000nm. Para análise e comparação com a literatura, serão consideradas medidas de transmitância e coeficiente de absorção ótico para um valor intermediário na região do espectro do visível, com comprimento de onda de 700nm.

##### **4.4.1 – Efeito do tempo de deposição nas propriedades óticas**

Na Figura 42, são apresentadas as curvas de transmitância (%) em função do comprimento de onda (nm) dos filmes D7 e D6, como-depositados e após caracterização elétrica, em temperaturas de até 550°C, variando-se o tempo de deposição.



**Figura 42:** Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para as amostras D7 e D6 (a) como-depositadas e (b) após caracterização elétrica.

Conforme visto na Figura 42, tanto para amostras como-depositadas quanto após caracterização elétrica, a transmitância ótica dos filmes diminuiu com o aumento do tempo de deposição. Este fato está relacionado ao aumento da espessura do filme já que a quantidade de partículas que chegam ao substrato aumenta com um maior tempo de deposição.

Na região do espectro visível, com comprimento de onda de 700nm, o filme que apresenta maior valor de transmitância ótica é D7 com, aproximadamente, 6,1% (Figura 42a) e 33,5% (Figura 42b) com 10 minutos de deposição. Por outro lado, a amostra D6, com o dobro do tempo de deposição, apresentou menor transmitância com valor em torno de 1,0% (Figura 42a) e 3,8% (Figura 42b), para filmes como-depositados e após caracterização elétrica, respectivamente.

Observa-se que os valores de transmitância ótica das amostras D7 e D6, como-depositadas, aumentaram após a caracterização elétrica. Com isso, relacionando estes resultados com a caracterização morfológica (Figuras 30 e 31), pode-se indicar que houve uma perda do filme depositado no substrato por volatilização ou que o filme deixa de ser contínuo reduzindo sua uniformidade durante a realização da medida elétrica em temperaturas maiores que 350°C. Dessa forma, o material pode se aglomerar em ilhas mais espessas e regiões que chegam até o substrato de vidro.

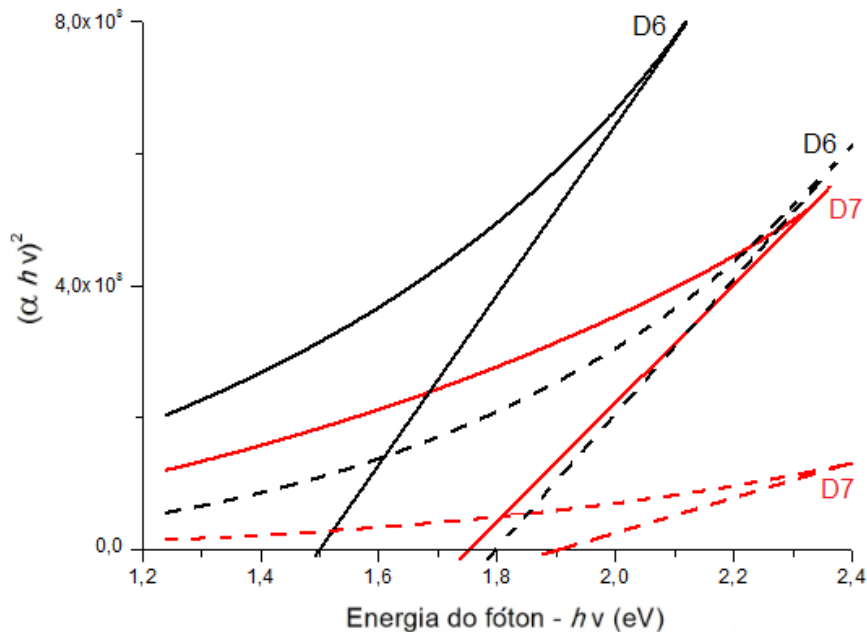
Na Tabela 14, são apresentados os coeficientes de absorção para as amostras D7 e D6 como-depositadas e após caracterização elétrica variando-se o tempo de deposição.

**Tabela 14:** Coeficientes de absorção das amostras D7 e D6 como-depositadas e após caracterização elétrica.

	Tempo de deposição	COEFICIENTE DE ABSORÇÃO	
		Como-depositados	Após caracterização elétrica
<b>D7</b>	10 min.	$1,01 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$0,39 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
<b>D6</b>	20 min.	$1,23 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$0,94 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

Como observa-se na Tabela 14, o coeficiente de absorção ótica sofreu alterações tanto com a variação do tempo de deposição de D7 para D6 quanto em amostras como-depositadas e após caracterização elétrica.

Na Figura 43, são apresentadas as curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  versus energia do fóton,  $h\nu$ , e suas extrapolações para determinar  $E_g$  dos filmes D7 e D6 como-depositados e após caracterização elétrica exibidos na Tabela 15.



**Figura 43:** Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus energia do fóton,  $h\nu$ , para cálculo do *gap* ótico dos filmes D7 (10min.) e D6 (20min.) como-depositados em linha contínua e após caracterização elétrica em linha tracejada.



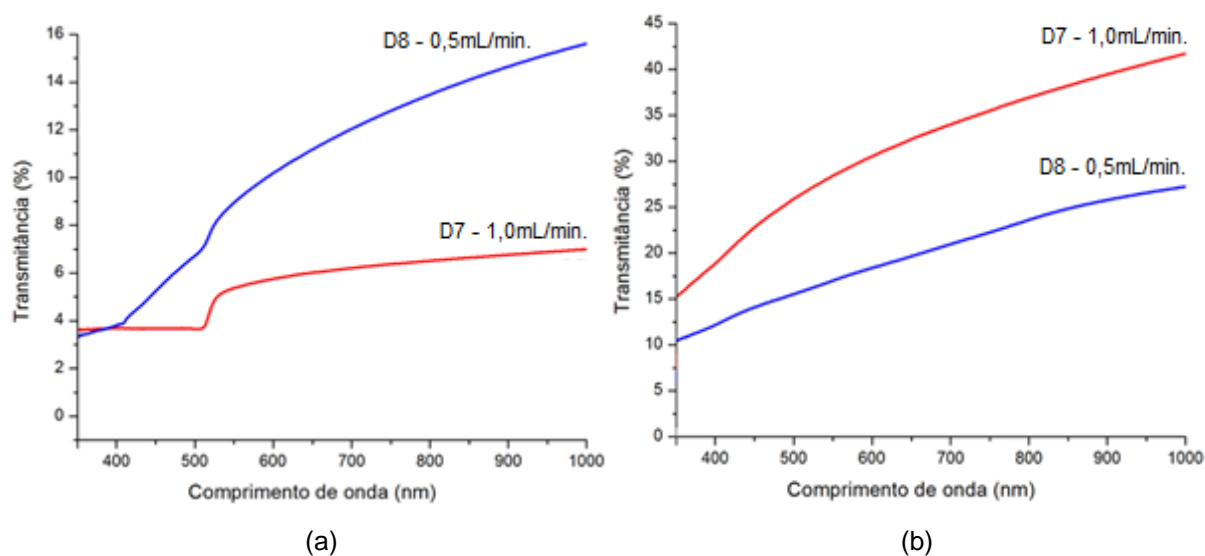
**Tabela 15:** Gap ótico das amostras D7 e D6 como-depositadas e após caracterização elétrica.

	Espessura	GAP ÓTICO	
		Como-depositadas	Após caracterização elétrica
D7	2,76 $\mu\text{m}$	1,75 eV	1,90 eV
D6	3,77 $\mu\text{m}$	1,50 eV	1,80 eV

Na Figura 43, observa-se que  $E_g$  variou com a mudança no tempo de deposição tanto em amostras como-depositadas como após caracterização elétrica. Como observado na Tabela 15, em ambas as situações, o filme D7 apresenta valor de gap maior que D6. Nota-se que com o aumento da espessura do filme, devido ao aumento do tempo de deposição, o valor de  $E_g$  diminuiu.

#### 4.4.2 – Efeito do fluxo da solução precursora nas propriedades óticas

Na Figura 44, são apresentadas as curvas de transmitância (%) em função do comprimento de onda (nm) dos filmes D8 e D7, como-depositadas e após caracterização elétrica, variando-se o fluxo da solução precursora.



**Figura 44:** Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para amostras D8 e D7 (a) como-depositadas e (b) após caracterização elétrica.

Conforme visto na Figura 44 (a), a transmitância ótica dos filmes como-depositados diminuiu com o aumento do fluxo da solução precursora. Na região do espectro visível, com comprimento de onda de 700nm, o filme que apresenta maior valor de transmitância ótica é D8 com fluxo de 0,5mL/min. e, aproximadamente, 11,8% de transmitância. Por outro lado, a amostra D7, com o dobro do fluxo da solução precursora, apresentou menor transmitância com valor em torno de 6,1%. Este fato está relacionado ao aumento da espessura do filme já que a quantidade de partículas que chegam ao substrato aumenta com o maior fluxo da solução precursora.

Já na Figura 44 (b), na região do espectro visível, com comprimento de onda de 700nm, o filme que apresenta maior valor de transmitância ótica é D7 com fluxo de 1mL/min. e, aproximadamente, 33,5% de transmitância. Por outro lado, a amostra D8, com a metade do fluxo da solução precursora, apresentou menor transmitância com valor em torno de 20,0%.

Observa-se que os valores de transmitância ótica aumentaram para as amostras D7 e D8, respectivamente, após a caracterização elétrica. Nota-se, também, que houve uma inversão nos valores pois, em filmes como-depositados a transmitância de D8 era maior que de D7, já após a caracterização elétrica aconteceu o contrário. Isso se explica quando se leva em consideração que as amostras passaram por temperaturas elevadas no sistema de caracterização elétrica que modificou substancialmente sua estrutura morfológica e seus resultados de transmitância.

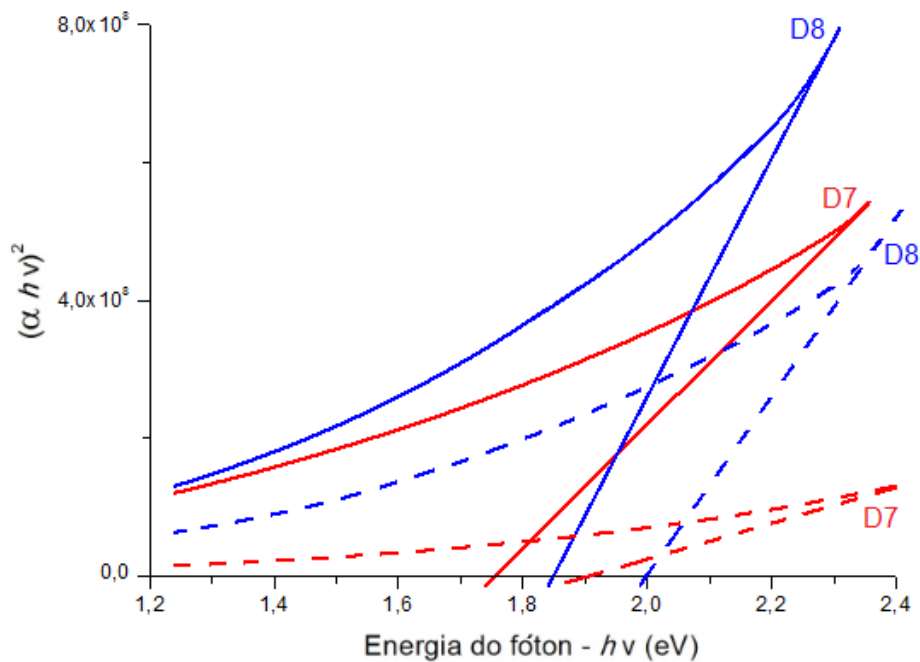
Na Tabela 16, são apresentados os coeficientes de absorção para as amostras D8 e D7 como-depositadas e após caracterização elétrica variando-se o fluxo da solução precursora.

**Tabela 16:** Coeficientes de absorção das amostras D8 e D7 como-depositadas e após caracterização elétrica.

	Fluxo da solução	COEFICIENTE DE ABSORÇÃO	
		Como-depositados	Após caracterização elétrica
<b>D8</b>	0,5 mL/min.	$1,05 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$0,89 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
<b>D7</b>	1,0 mL/min.	$1,01 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$0,39 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

Como observa-se na Tabela 16, o coeficiente de absorção ótica sofreu alterações tanto com a variação do fluxo da solução de D8 para D7 quanto em amostras como-depositadas e após caracterização elétrica. Sendo o filme D8 menos espesso, ele indica ser também mais uniforme e menos rugoso, podendo reduzir a reflexão da luz incidente. Por isso, o fato de desprezar a reflectância no cálculo do coeficiente de absorção a partir da transmitância, num dado comprimento de onda, tem menor influência (ver Equação 2.1).

Na Figura 45, são apresentadas as curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  versus energia do fóton,  $h\nu$ , e suas extrapolações para determinar o  $E_g$  dos filmes D8 e D7, como-depositados e após caracterização elétrica, exibidos na Tabela 17, variando-se o fluxo da solução precursora.



**Figura 45:** Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus energia do fóton,  $h\nu$ , para cálculo do *gap* ótico dos filmes D8 (0,5mL/min.) e D7 (1,0mL/min.) como-depositados em linha contínua e após caracterização elétrica em linha tracejada.

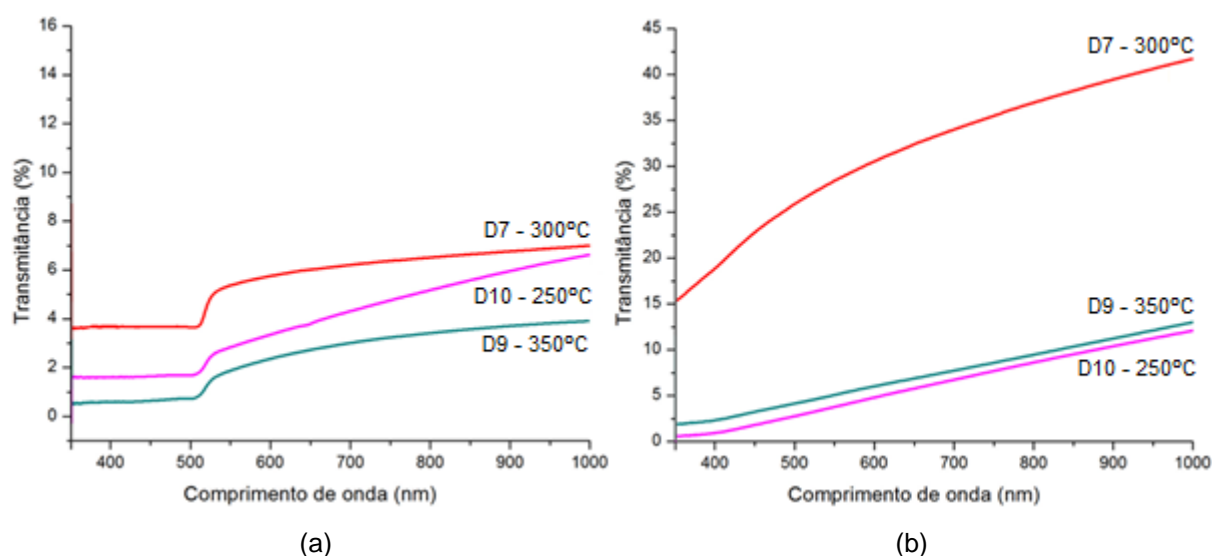
**Tabela 17:** *Gap* ótico das amostras D8 e D7 como-depositadas e após caracterização elétrica.

	Espessura	GAP ÓTICO	
		Como-depositadas	Após caracterização elétrica
D8	2,01 $\mu\text{m}$	1,85 eV	2,00 eV
D7	2,76 $\mu\text{m}$	1,75 eV	1,90 eV

Na Figura 45, observa-se que  $E_g$  variou com a mudança no fluxo da solução precursora tanto em amostras como-depositadas como após caracterização elétrica. Como observado na Tabela 17, em ambas as situações, o filme D8 apresenta valor de gap maior que D7. Nota-se que com o aumento da espessura do filme, devido ao aumento do fluxo da solução precursora, o valor  $E_g$  diminuiu.

#### 4.4.3 – Efeito da temperatura da base aquecedora do sistema de deposição SPP nas propriedades óticas

Na Figura 46, são apresentadas as curvas de transmitância (%) em função do comprimento de onda (nm) dos filmes D10, D7 e D9, como-depositados e após caracterização elétrica, variando-se a temperatura da base aquecedora do sistema de deposição.



**Figura 46:** Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para as amostras D10, D7 e D9 (a) como-depositadas e (b) após caracterização elétrica.

Conforme visto na Figura 46, a transmitância ótica dos filmes como-depositados variou com a temperatura da base aquecedora do sistema de deposição, tanto para amostras como-depositadas quanto após caracterização elétrica.

Na região do espectro visível, com comprimento de onda de 700nm, o filme que apresenta maior valor de transmitância ótica é D7 com, aproximadamente, 6,1% (Figura 42a) e 33,5% (Figura 42b) a 300°C. Por outro lado, as amostras D9 e D10, com 350 e 250°C, apresentaram transmitância com valor em torno de 3,0 e 4,1% (Figura 42a) e 7,5 e 6,8% (Figura 42b), para filmes como-depositados e após caracterização elétrica, respectivamente.

Observa-se que o valor de transmitância ótica aumentou significativamente para a amostra D7 após a caracterização elétrica, porém, se manteve praticamente o mesmo para D9 e D10. Nota-se, também, que houve uma inversão nos valores de D9 e D10 pois, em filmes como-depositados a transmitância de D10 era maior que de D9, já após a caracterização elétrica aconteceu o contrário.

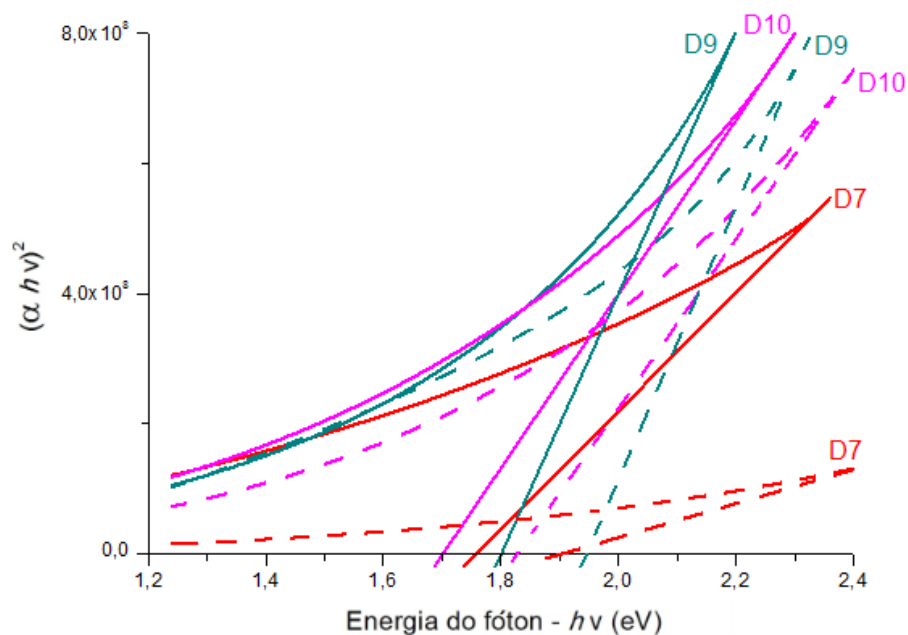
Na Tabela 18, são apresentados os coeficientes de absorção para as amostras D10, D7 e D9 como-depositadas e após caracterização elétrica variando-se a temperatura da base aquecedora do sistema de deposição SPP.

**Tabela 18:** Coeficientes de absorção das amostras D10, D7 e D9 como-depositadas e após caracterização elétrica.

	Temperatura de deposição	COEFICIENTE DE ABSORÇÃO	
		Como-depositados	Após caracterização elétrica
<b>D10</b>	250 °C	$1,03 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$0,88 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
<b>D7</b>	300°C	$1,01 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$0,39 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
<b>D9</b>	350°C	$1,02 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$1,00 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

Como observa-se na Tabela 18, o coeficiente de absorção ótica sofreu alterações tanto com a variação da temperatura da base aquecedora do sistema de deposição SPP entre as amostras quanto em filmes como-depositadas e após caracterização elétrica.

Na Figura 47, são apresentadas as curvas de  $(ahv)^2$  versus energia do fóton,  $h\nu$ , e suas extrapolações para determinar o *gap* ótico dos filmes D10, D7 e D9, como-depositados e após caracterização elétrica, exibidos na Tabela 19, variando-se a temperatura da base aquecedora do sistema de deposição SPP.



**Figura 47:** Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus energia do fóton,  $h\nu$ , para cálculo do *gap* ótico dos filmes D10 (250°C), D7 (300°C) e D9 (350°C) como-depositados em linha contínua e após caracterização elétrica em linha tracejada.

**Tabela 19:** *Gap* ótico das amostras D10, D7 e D9 como-depositadas e após caracterização elétrica.

	Espessura	GAP ÓTICO	
		Como-depositadas	Após caracterização elétrica
<b>D10</b>	3,06 $\mu\text{m}$	1,70 eV	1,83 eV
<b>D7</b>	2,76 $\mu\text{m}$	1,75 eV	1,90 eV
<b>D9</b>	2,51 $\mu\text{m}$	1,80 eV	1,95 eV

Na Figura 47, observa-se que  $E_g$  variou com a mudança na temperatura de deposição tanto em amostras como-depositadas como após caracterização elétrica. Como observado na Tabela 19, em ambas as situações,  $E_g$  aumenta com a diminuição da temperatura de deposição. Nota-se que com o decaimento da espessura do filme o valor do *gap* ótico aumentou.

De modo geral, os efeitos dos parâmetros de deposição tanto em amostras como-depositadas como após caracterização elétrica,  $E_g$  aumenta em valor com a melhora estrutural, isto é, menor quantidade de defeitos, sendo estes responsáveis por estados intermediários de energia entre a banda de valência e a banda de condução (ver Figura 1).

A técnica SPP permite a deposição de filmes mais espessos quando comparada com outras técnicas de deposição. Portanto, se mostra vantajosa para aplicação como camada absorvedora (ver item 2.3.3).

Por isso, observou-se em todos os casos, resumido pela Tabela 20, que filme mais espesso apresenta menor valor de  $E_g$ .

**Tabela 20:** Resumo dos resultados encontrados para  $E_g$  e  $\alpha$ .

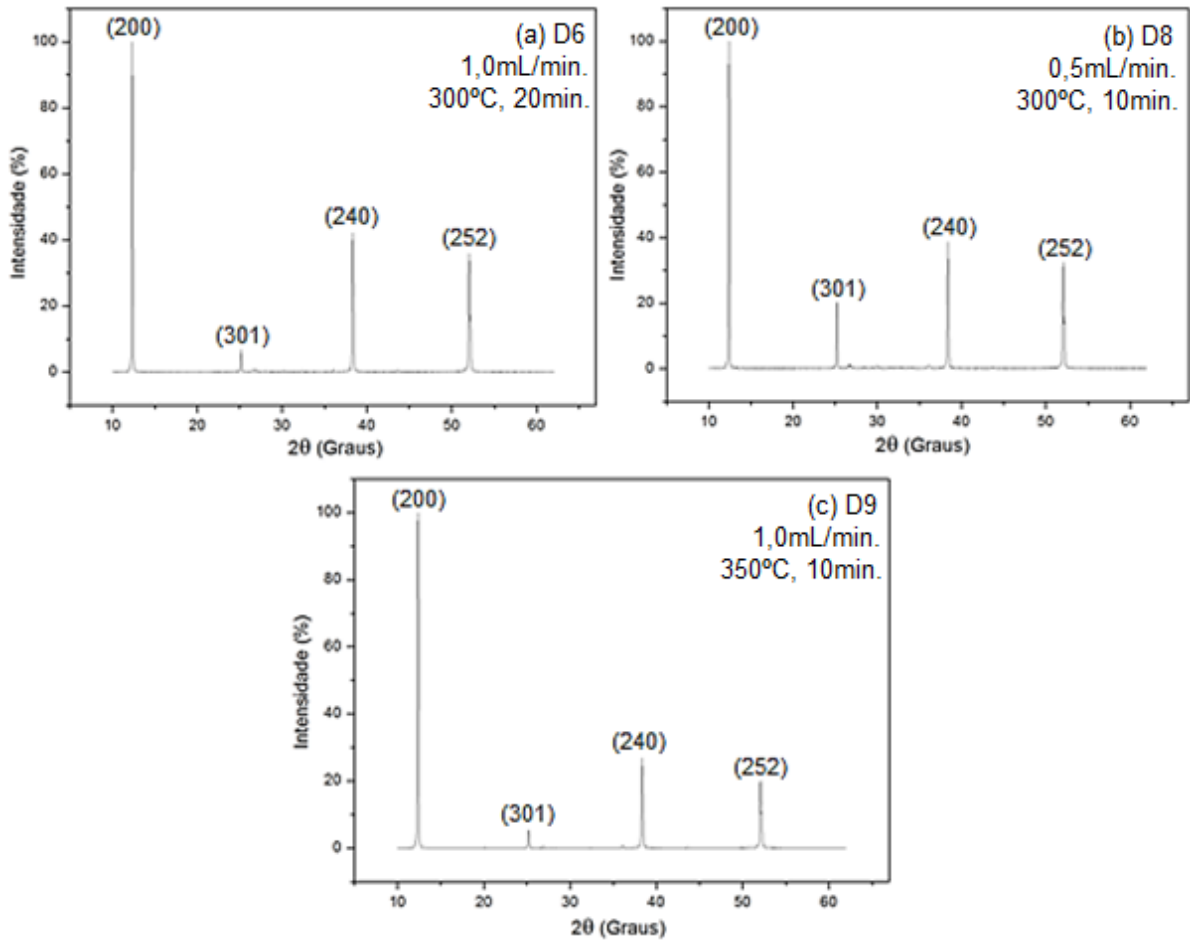
	Espessura	Como-depositadas		Após caracterização elétrica	
		$E_g$	$\alpha$	$E_g$	$\alpha$
<b>D8</b>	2,01 $\mu\text{m}$	1,85 eV	$1,05 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	2,00 eV	$0,89 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
<b>D9</b>	2,51 $\mu\text{m}$	1,80 eV	$1,02 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	1,95 eV	$1,00 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
<b>D7</b>	2,76 $\mu\text{m}$	1,75 eV	$1,01 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	1,90 eV	$0,39 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
<b>D10</b>	3,06 $\mu\text{m}$	1,70 eV	$1,03 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	1,83 eV	$0,88 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
<b>D6</b>	3,77 $\mu\text{m}$	1,50 eV	$1,23 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	1,80 eV	$0,94 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

Kim et al. (2012) estudaram algumas propriedades óticas da estrutura perovskita. O *gap* ótico,  $E_g$ , para o filme de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  depositado sobre  $\text{TiO}_2$  foi determinado em 1,50eV a partir da extrapolação linear do gráfico com base em medições de reflectância e espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta. Com isso, a amostra D6 corrobora com o valor esperado de  $E_g$ .

Park (2015) estimou para  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  depositada sobre  $\text{TiO}_2$  um coeficiente de absorção de  $0,50 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  para um comprimento de onda de 700nm classificando o material como muito promissor para a produção de células fotovoltaicas de elevada eficiência. Portanto, deve-se ressaltar que este trabalho superou a meta de coeficiente de absorção da literatura sendo a amostra D6, como-depositada, a de melhor resultado para ser aplicada como camada absorvedora.

#### 4.5 – Propriedades estruturais de filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Os DRX das amostras D6, D8 e D9, como-depositados, estão apresentados na Figura 48. As fases presentes foram identificadas através dos arquivos JCDPS #46-1836 e JCDPS #48-2095 que se encontram disponíveis nos Anexos I e II.



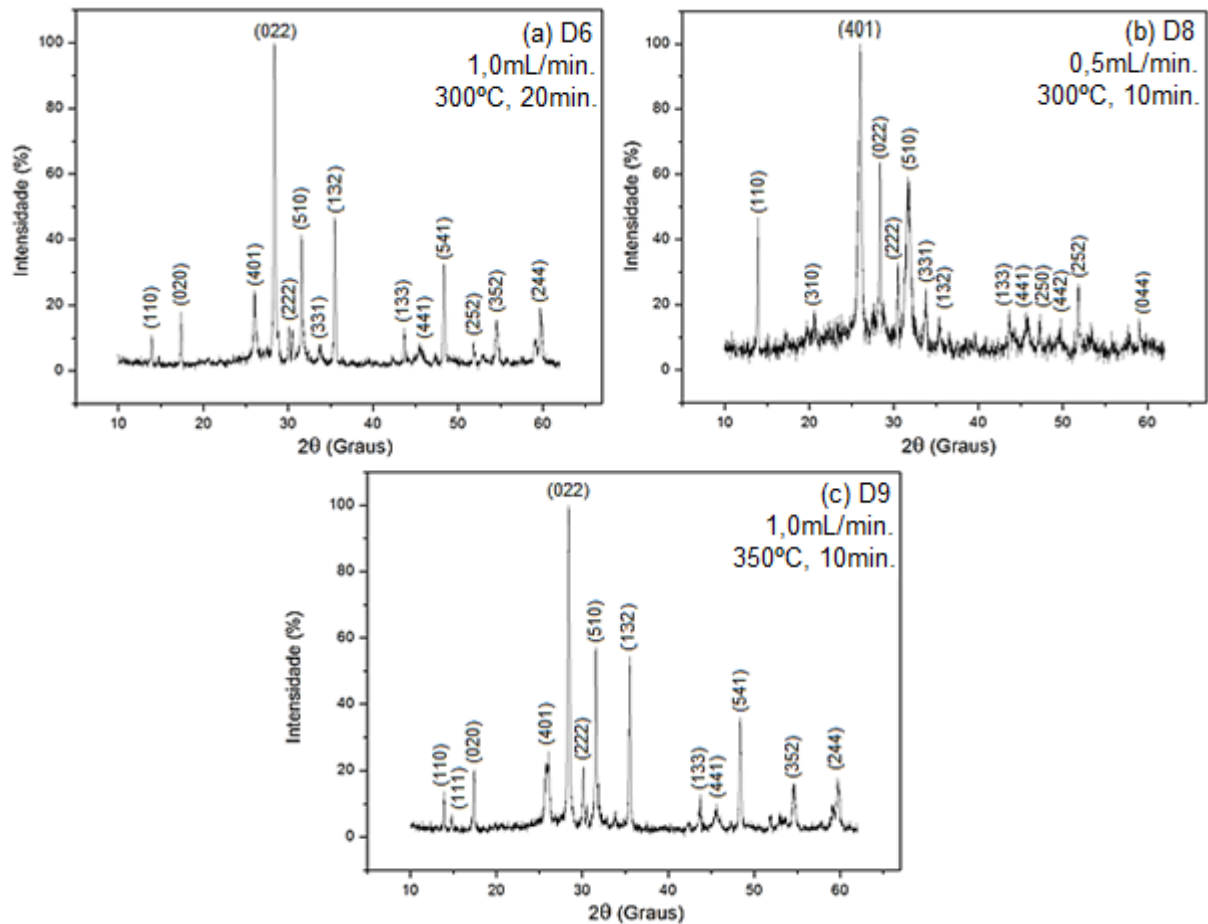
**Figura 48:** DRX das amostras, como-depositadas, (a) D6, (b) D8 e (c) D9.

Observa-se nos difratogramas da Figura 48 que, independente das condições de preparo, eles apresentam quatro picos principais e em ordem decrescente de intensidade em  $12,07^\circ$ ;  $38,22^\circ$ ;  $52,54^\circ$  e  $25,14^\circ$  correspondendo aos planos (200), (240), (252) e (301), respectivamente.

Os três picos de maior intensidade foram indexados como sendo da estrutura perovskita desejada,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , e, o menor, do solvente não evaporado, DMF. Nota-se que na amostra de maior temperatura de deposição, D9, a  $350^\circ\text{C}$ , o pico de DMF é o menor em intensidade quando comparado com D6 e D8. Isso se explica pela maior evaporação do solvente em temperaturas mais elevadas da base aquecedora.

Os DRX dos filmes D6, D8 e D9, os quais foram submetidos à elevadas temperaturas no sistema de caracterização elétrica, estão apresentados na Figura 49.





**Figura 49:** DRX das amostras, após caracterização elétrica, (a) D6, (b) D8 e (c) D9.

Observa-se nos difratogramas da Figura 49 que, independente das condições de preparo, as amostras apresentam picos principais de maiores intensidades nas mesmas posições  $2\theta$  em  $28,39^\circ$ ,  $35,55^\circ$ ,  $31,41^\circ$ ,  $26,08^\circ$ ,  $43,68^\circ$ ,  $30,59^\circ$ ,  $13,29^\circ$  e  $45,56^\circ$ , correspondendo aos planos (022), (132), (510), (401), (133), (222), (110), (441), respectivamente.

Todos os picos principais foram indexados como sendo da estrutura perovskita desejada,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , excluindo o pico referente ao plano (110), em  $2\theta=13,29^\circ$ , que é do solvente não evaporado.

Nota-se que na amostra de menor fluxo da solução precursora, o pico de DMF é o maior em intensidade quando comparado com D6 e D9 e há mais três picos em D8 que não se repetem nas outras amostras, mas também foram indexados como sendo de estrutura perovskita, sendo eles  $47,26^\circ$ ,  $49,65^\circ$  e  $20,18^\circ$ , correspondendo aos planos (250), (442) e (310), respectivamente. Observa-se também o pico em  $2\theta = 14,97^\circ$ , correspondente ao plano (111), característico somente da amostra D9 sendo indexado também como de estrutura perovskita.

É possível perceber significativas mudanças entre os difratogramas de amostras como-depositadas e após caracterização elétrica. Entretanto, são indexados, em ambas condições, picos referentes à estrutura perovskita e ao DMF não evaporado. A diferença nas intensidades e o aparecimento e desaparecimento de picos dos difratogramas estão relacionados às mudanças nos parâmetros de deposição e ao aquecimento em que as amostras foram submetidas durante a medida no sistema de caracterização elétrica em temperaturas superiores à temperatura da base aquecedora.

Observa-se que o pico  $2\theta=12,60^\circ$  indexado por Sousa (2015) como sendo de  $\text{PbI}_2$  não foi encontrado nos difratogramas da Figura 48 e 49 (ver Figura 15). Isso indica que houve conversão total de iodeto de chumbo em  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

Ao comparar os difratogramas com fichas JCPDS, percebem-se pequenos desvios aceitáveis na posição  $2\theta$  dos picos causados, por exemplo, pela falta de nivelamento ou ruídos externos. Entretanto, as intensidades relativas dos picos foram muito afetadas por conta da orientação preferencial na preparação das amostras, pela superposição de picos de diferentes fases, pela variação da composição da estrutura perovskita, e por outros fatores.

Além disto, a intensidade depende muito da cristalinidade das fases. Como a estrutura perovskita estudada é policristalina a simples comparação de altura não representa quantificação e nem permite comparação quantitativa das fases. Por isso, é necessária a intervenção do operador na interpretação mais adequada da indexação.

Com isso, infere-se que o composto  $\text{C}_5\text{H}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , identificado pela ficha JCPDS #46-1836 com a ajuda do software específico, é a perovskita desejada,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , sob influência do solvente DMF não evaporado que influenciou na quantidade de carbonos de sua estequiometria. Para comprovar esse raciocínio interpretativo temos como exemplo os dados da revisão bibliográfica apresentados a seguir.

Ao investigar o difratograma de Sousa, 2015, percebemos picos identificados como  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  em ordem decrescente de intensidade em aproximadamente  $2\theta=13,5^\circ$ ,  $28,5^\circ$ ,  $32,5^\circ$  e  $25,0^\circ$ . Percebe-se que há influência da camada de FTO e pico  $\text{PbI}_2$  não convertido nos DRX, entretanto isso não impediu a autora de identificar a amostra como sendo da perovskita desejada com estrutura cúbica (ver Figura 15).

Por outro lado, observa-se no trabalho de Im et al. (2011) maior quantidade de picos indexados em posições  $2\theta$ , intensidades e estrutura cristalina diferentes em relação ao trabalho de Souza (2015), entretanto, ambos autores identificam o DRX igualmente como  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (ver Figura 13).

#### 4.5.1 – Análise do tamanho de cristalitos

Foram realizados cálculos do tamanho de cristalito utilizando a fórmula de Sherrer apresentada no item 3.2.4 para os picos de maior intensidade dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  utilizando diferentes parâmetros de deposição.

Para as amostras como-depositadas, D6, D8 e D9, o pico de maior intensidade é o mesmo,  $2\theta = 12,07^\circ$ , sendo o tamanho do cristalito de 81,2nm. Observa-se que o tamanho de cristalito dos filmes não se alterou para a variação de parâmetros de deposição adotada.

Para as amostras após caracterização elétrica, o pico de maior intensidade é  $2\theta = 28,39^\circ$ , com exceção de D8 que é  $2\theta = 26,08^\circ$ . Sendo o tamanho do cristalito de 69,4nm para D6 e D9 e 34,5nm para D8. Observa-se que o tamanho de cristalito D8 caiu para quase a metade quando comparado aos demais filmes analisados. Também se observa uma mudança significativa no tamanho de cristalito de amostras como-depositadas para após caracterização elétrica. Isso se explica quando se leva em consideração que as amostras passaram por temperaturas maiores que a de deposição no sistema de caracterização elétrica, chegando à  $550^\circ\text{C}$ .

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados evidenciados e discutidos nesta dissertação pode-se concluir que a escolha dos parâmetros de deposição como fluxo da solução precursora, tempo de deposição e temperatura da base aquecedora do sistema SPP são fatores que influenciam as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

Outro fator influente que modificou muito as caracterizações, com exceção da espessura dos filmes, foi o fato das amostras terem sido submetidas a temperaturas de medida de até  $550^\circ\text{C}$ , portanto, superiores à temperatura de deposição no sistema de caracterização elétrica. Com isso, duplicaram-se as análises que passaram a ser feitas nas amostras como-depositadas e após caracterização elétrica.

Os difratogramas de raios X evidenciaram a formação de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , mas também foi indexado um pequeno pico de DMF em todas as amostras analisadas. Logicamente, esse solvente não foi evaporado completamente pela temperatura da base aquecedora do sistema de deposição fato que influenciou na quantidade de carbonos encontrada na estrutura perovskita indexada,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Já o tamanho de cristalito sofreu influência das altas temperaturas do sistema de caracterização elétrica calculado como 81,2nm em oposição a 69,4nm das amostras como-depositadas.

As micrografias obtidas por MC da superfície dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  apresentam aspecto contínuo e homogêneo mesmo variando alguns parâmetros de deposição. Entretanto, a micrografia da amostra D10, como-depositada, exibe muitas trincas.

Nota-se também que todos os filmes depositados apresentam característica de semicondutor tanto antes como depois da caracterização elétrica. As energias de ativação variaram pouco entre 0,69eV e 0,86eV, obtendo média de 0,77eV. A resistência de folha e resistividade oscilaram de 3,95 até  $7,79\text{G}\Omega/\square$  e 8,20 até  $24,88\text{K}\Omega\text{m}$ , em amostras como-depositadas, e 18,49 até  $24,70\text{G}\Omega/\square$  e 46,55 até  $69,71\text{K}\Omega\text{m}$ , após caracterização elétrica, respectivamente.

A transmitância ótica e o coeficiente de absorção dos filmes são afetados pelos parâmetros de deposição e as amostras, como-depositadas, podem ser

consideradas como absorvedoras, alcançando coeficiente de absorção melhor que o apresentado na literatura por Park (2015).

Nas condições de operação de uma célula solar deve-se levar em consideração que, normalmente, as mesmas não estarão submetidas a temperaturas tão elevadas.

Portanto, os resultados indicam que a amostra D6, como-depositada, é a mais adequada para aplicação em célula solar por se apresentar sem trincas, com coeficiente de absorção de  $1,23 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ , gap ótico de 1,5eV, resistividade elétrica de 24,88KΩm, espessura de 3,77μm e energia de ativação de 0,71eV.

Os resultados obtidos e apresentados neste trabalho demonstram que é possível por meio da técnica SPP produzir filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  para aplicação em células solares com destaque para a simplicidade e eficiência da técnica de deposição.

### 5.1 – Sugestões para trabalhos futuros

- Investigar os efeitos (temperatura e tempo) de tratamento térmico nas amostras de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  depositadas por SPP visando obter filmes sem degradação em relação ao filme na condição como-depositado. Com isso, identificar se está ocorrendo apenas crescimento, coalescência ou mudança de fase;
- Realizar análise composicional dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  depositadas por SPP através de fluorescência de raios X e microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X obtendo varredura em linha e mapeamento nas micrografias;
- Realizar medida da transmitância e reflectância na caracterização ótica dos filmes, fato que vai propiciar maior precisão na determinação do coeficiente de absorção e *gap* ótico;
- Estudo dos efeitos da concentração de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  e  $\text{PbI}_2$  na solução precursora sobre as propriedades dos filmes;
- Depositar filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  por spray-pirólise sobre filmes de  $\text{TiO}_2$  mesoporosos e caracterizar a multicamada;
- Verificar a possibilidade de preparar por spray-pirólise os vários componentes da estrutura deste tipo de célula solar (perovskita).

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Alaa, A. A., Afify, H. H. (2008) Growth, microstructure, optical and electrical properties of sprayed CuInSe<sub>2</sub> polycrystalline films. *Materials Research Bulletin*, 43: 1539–1548.

Alves, O. L. e Ronconi, C. M. (2002) Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos. *Química Nova*, 25: 69-77.

Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., et al. (2013) Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499: 316-319.

Callister, W. D., Rethwisch, D. G. (2012) *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC.

Chaar, L. El, lamont, L. A., Zein, N. El (2011) Review of photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 2165-2175.

Conibeer, G. (2007) Third-generation photovoltaics. *Materials Today*. Vol. 10, 42–50.

Etgar, L., Gao, P., Xue, Z., Peng, Q., Chandiran, A. K., Liu, B., et al. (2012) Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 134: 17396-17399.

Filipovic, L., Selberherr, S., Mutinati, G. C., Brunet, E., Steinhauer, S., Koch, A., Teva, J., Kraft, J., Siegert, J., Schrank, F., (2013) Modeling Spray Pyrolysis Deposition. *Proceedings World Congress on Engineering*, II. London, UK: 1-6.

Giroto, E. M., Santos, I. A. (2002) Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, 25: 639-647.

Green, M. A. (2002) Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. *Physica E.*,14 (1-2): 65-70.

Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D. (2015) Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23: 1-9.

Henrique, D. F. (2014) Efeito da co-dopagem com Ce, Tb e Mn nas propriedades óticas de filmes de alumina. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 85p.

Heo, J. H., Im, S. H., Noh, J. H., Mandal, T. N., Lim, C.-S., Chang, J. A., Lee, Y.H., Kim, H., Sarkar, A., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M. and Seok, S. (2013) Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nat Photon*, 7: 486-491.

Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W., and Park, N.-G. (2011) 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 3: 4088-4093.

Inovação Tecnológica. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=celulas-solares-perovskita&id=010115160120#.VrcvsvkrLIU>>, acesso em 02 de fevereiro de 2016.

Inovação Tecnológica. Disponível em: <[http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=celulas-solares-perovskitas#.VrctT\\_krLIV](http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=celulas-solares-perovskitas#.VrctT_krLIV)>, acesso em 02 de fevereiro de 2016.

Kim, H.-S., Lee, C.-R., Im, J.-H., Lee, K.-B., Moehl, T., Marchioro, A., et al. (2012) Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, 2: 591.

Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T. (2009) Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131: 6050-6051.

Lengruber, T. Z. G. (2014) Filmes nanoestruturados de óxido de zinco para aplicação em conversão fotovoltaica de energia. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Campos dos Goytacazes - RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Liu, M., Johnston, M. B., Snaith, H. J. (2013) Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501: 395-398.

Manhanini, (2015) Produção e caracterização de filmes de  $Cu_{1-x}In_xSe_2$  depositados por spray-pirólise. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Campos dos Goytacazes - RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Melo, L. O. (2001) Preparação e caracterização de filmes sol-gel de  $Nb_2O_5$  dopados com  $Li^+$  visando possível aplicação em arquitetura. Dissertação de mestrado – São Carlos – SP, Universidade de São Paulo.

Nagarjuna, P., Narayanaswamy, K., Swetha, T., Rao, G. H., Singh, S. P., Sharma, G. D. (2015)  $CH_3NH_3PbI_3$  Perovskite Sensitized Solar Cells Using a D-A Copolymer as Hole Transport Material. *Electrochimica Acta*, 151: 21-26.

Ohring, M. (1991) *The Materials Science of Thin Films*. vol. 3 e 4, 79 – 177. Academic Press, Inc.

Özer, N., Cronin, J. P., Yao, Y., Tomsia, A.P. (1999) Optical properties of sol-gel deposited  $Al_2O_3$  films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 59: 355–366.

Park, N.-G. (2015) Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, 18: 65-72.



Qi, P., Zhai, J., Yao, X. (2012) Microwave dielectric properties of the  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$  thin films on alumina substrate. *Ceramics International*, 38: 197–200.

Rambadu, B., Ghosh, S., Zhao, W., Jena, H. (2006) Innovative processing of dense LSGM electrolytes for IT-SOFC"s. *Journal of Power Sources*, 159: 21-28.

Raut, H.K., Ganesh, V.A., Nair, A.S., and Ramakrishna, S. (2011) Anti-reflective coatings: a critical, in-depth review. *Energy Environment Science*, 4 (10): 3779–3804.

Razykov, T.M., Ferekides, C.S., More, D., Stefanakos, E., Ullal, H.S., Upadhyaya, H.M. (2011) Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. *Solar Energy*, 85: 1580–1608.

Rocha, O. P. (2017) Implementação de um sistema de spray-pirólise automatizado para deposição de filmes cerâmicos com gradiente de funcionalidade e dispositivos multicamadas. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 171p.

Silva, R. F. (2001) Filmes de óxido de zinco dopados com alumínio ou európio: preparação e caracterização. Tese de Doutorado – Área: Química. Universidade de São Paulo – USP, 127p.

Sousa, V. L. (2015). Preparação, Otimização e Caracterização de Células Solares Sensibilizadas com Perovskita (PSCs). Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto.

Souza, J. (2005) Filmes finos de óxido de Cério depositados por Spray-pirólise. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 87p.

Venâncio, S. A. (2005) Síntese e caracterização de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio utilizados como cátodos em pilhas a combustível do tipo óxido sólido. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 117p.

<<http://hivatec.ca/wp-content/uploads/2012/08/Pic1.png>>, acesso em 15 de dezembro de 2015.

ANEXO I

Padrão de difratograma JCDPS #46-1836

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	8,26360	10,697	100,0	54	7	1	1	2,02460	44,726	2,0
2	2	0	0	7,48720	11,810	30,0	55	4	4	1	2,00170	45,265	3,0
3	1	1	1	5,78400	15,307	3,0	56	1	1	4	1,96650	46,122	5,0
4	2	0	1	5,49780	16,108	2,0	57	1	5	0	1,96460	46,169	4,0
5	0	2	0	4,95430	17,889	3,0	58	2	0	4	1,95450	46,422	2,0
6	2	1	1	4,80720	18,442	4,0	59	2	5	0	1,91570	47,419	1,0
7	3	1	0	4,45770	19,902	3,0	60	5	4	1	1,85790	48,989	1,0
8	1	2	1	4,06720	21,835	3,0	61	4	4	2	1,84020	49,492	3,0
9	0	0	2	4,04930	21,932	7,0	62	8	0	1	1,82370	49,970	1,0
10	3	1	1	3,90530	22,752	2,0	63	7	3	0	1,79550	50,610	1,0
11	2	2	1	3,68040	24,162	40,0	64	8	1	1	1,79360	50,868	2,0
12	1	1	2	3,63620	24,461	5,0	65	2	5	2	1,73170	52,824	1,0
13	2	0	2	3,56180	24,980	5,0	66	1	3	4	1,71480	53,386	1,0
14	3	2	0	3,51620	25,309	1,0	67	8	0	2	1,69900	53,922	2,0
15	4	1	0	3,50200	25,413	1,0	68	3	5	2	1,67660	54,702	4,0
16	4	0	1	3,39810	26,204	15,0	69	4	2	4	1,67590	54,727	2,0
17	3	2	1	3,22530	27,635	6,0	70	5	1	4	1,65380	55,521	2,0
18	4	1	1	3,21430	27,732	5,0	71	4	4	3	1,64060	56,007	2,0
19	0	2	2	3,13530	28,445	12,0	72	6	4	2	1,61270	57,064	1,0
20	0	3	1	3,05830	29,177	2,0	73	8	2	2	1,60720	57,277	1,0
21	3	1	2	2,99730	29,784	26,0	74	0	4	4	1,56760	58,864	2,0
22	1	3	1	2,99640	29,793	8,0	75	2	4	4	1,53440	60,268	1,0
23	4	2	0	2,98670	29,882	5,0	76	5	5	2	1,53010	60,455	2,0
24	2	2	2	2,89200	30,895	28,0	77	9	1	2	1,52070	60,868	2,0
25	5	1	0	2,86680	31,173	5,0	78	2	2	5	1,50800	61,435	2,0
26	3	3	0	2,75440	32,480	2,0	79	6	2	4	1,49870	61,858	4,0
27	4	0	2	2,74890	32,547	13,0	80	2	6	2	1,49820	61,881	2,0
28	3	3	1	2,60770	34,362	2,0	81	5	3	4	1,49550	62,005	2,0
29	1	1	3	2,56610	34,937	1,0	82	7	1	4	1,45460	63,952	1,0
30	1	3	2	2,52280	35,557	8,0	83	4	6	2	1,41560	65,933	1,0
31	6	0	0	2,49570	35,956	1,0	84	1	5	4	1,40990	66,234	2,0
32	0	4	0	2,47710	36,235	6,0	85	8	4	2	1,40110	66,704	2,0
33	4	3	0	2,47670	36,241	1,0	86	9	3	2	1,39500	67,034	2,0
34	1	4	0	2,44390	36,745	1,0	87	3	1	6	1,29190	73,204	1,0
35	6	1	0	2,42010	37,119	2,0	88	2	2	6	1,28310	73,789	1,0
36	4	2	2	2,40360	37,384	3,0							
37	2	4	0	2,35180	38,239	3,0							
38	5	1	2	2,33980	38,442	3,0							
39	3	3	2	2,27750	39,537	7,0							
40	2	2	3	2,26000	39,856	8,0							
41	6	2	0	2,22890	40,436	10,0							
42	5	3	0	2,21860	40,632	6,0							
43	4	0	3	2,18960	41,195	4,0							
44	5	3	1	2,13970	42,201	1,0							
45	4	1	3	2,13800	42,236	1,0							
46	6	0	2	2,12460	42,515	2,0							
47	4	3	2	2,11280	42,764	2,0							
48	1	4	2	2,09240	43,202	2,0							
49	7	1	0	2,05100	43,233	2,0							
50	6	1	2	2,07740	43,530	3,0							
51	1	3	3	2,07020	43,669	2,0							
52	2	4	2	2,03360	44,517	2,0							
53	0	4	4	2,02470	44,723	5,0							

Name and formula

Reference code: 00-046-1836  
 Common name: pyridinium triiodoplumbate  
 PDF index name: Pyridinium lead iodide  
 Empirical formula: C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NPb  
 Chemical formula: C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NPb  
 Second chemical formula: C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>PbI<sub>3</sub>

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic  
 Space group: Pna21  
 Space group number: 33  
 a (Å): 14,9743  
 b (Å): 9,9085  
 c (Å): 8,0986  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3,65

Volume of cell (10<sup>-6</sup> pm<sup>3</sup>): 1201,61  
 Z: 4,00

RIR: 3,01

Subfiles and Quality

Subfiles: Organic  
 Quality: Rietveld (R)

Comments

Color: Light brown  
 General comments: Structural data obtained from single-crystal refinement.  
 Rietveld method.  
 Sample preparation: Prepared by slow evaporation of a solution of stoichiometric amounts of pyridinium iodide (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I) and lead iodide. PbI<sub>2</sub> (Aldrich, 99.9%) in methyl sulfoxide (Aldrich, 98%).  
 Pattern taken at 298 K.

References

Primary reference: Geselle, M., Fuess, H., Fachbereich Materialwissenschaften Darmstadt, Germany., *KCZD-Gewähr-Akt* (1994)

## ANEXO II

## Padrão de difratograma JCDPS #48-2095

**Name and formula**

Reference code: 00-048-2095

Common name: 7,14-dioxo-5,7,12,14-tetrahydroquinolino[2,3-b]acridine  
 PDF index name: z-trans-Quinacridone, linear

Empirical formula:  $C_{20}H_{12}N_2O_2$   
 Chemical formula:  $C_{20}H_{12}N_2O_2$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Orthorhombic

a (Å): 14,4700  
 b (Å): 7,4800  
 c (Å): 5,2400  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 1,83  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 567,15  
 Z: 2,00

RIR: -

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Organic  
 Pigment/Dye

Quality: Doubtful (0)

**Comments**

Color: Chestnut red  
 Sample source: Sample was Hosteperm E3B from Hoechst AG.  
 Sample preparation: Prepared by vacuum sublimation under conditions appropriate to avoid the simultaneous formation of the d-phase.  
 Unit cell: Reference reports: S.G.=Pma2'.

**References**

Primary reference: Filho, D., Oliveira, C., *J. Mater. Sci.* **27**, 5101. (1992)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1				14,96000	5,903	11,0
2	1	0	0	14,47000	6,103	100,0
3	0	1	0	7,49000	11,806	7,0
4	2	0	0	7,13000	12,404	29,0
5	1	1	0	6,75000	13,106	4,0
6				5,94000	14,902	5,0
7	0	2	0	3,73000	23,836	3,0
8	3	0	1	3,54000	25,136	6,0
9				3,42000	26,033	6,0

**Stick Pattern**