



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

RODRIGO SZOSTAK

CÉLULAS SOLARES HÍBRIDAS BASEADAS EM PEROVSKITAS

CAMPINAS

2016

RODRIGO SZOSTAK

CÉLULAS SOLARES HÍBRIDAS BASEADAS EM PEROVSKITAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Orientadora: Prof^a. Dr.^a Ana Flávia Nogueira

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO RODRIGO SZOSTAK, E ORIENTADA PELA PROF^a. DR^a. ANA FLÁVIA NOGUEIRA.

CAMPINAS

2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 131030/2014-0; FAPESP, 2014/13666-0

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

Sz56c Szostak, Rodrigo, 1991-
Células solares híbridas baseadas em perovskitas / Rodrigo Szostak. –
Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Ana Flávia Nogueira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Química.

1. Energia solar. 2. Células solares. 3. Perovskita. I. Nogueira, Ana
Flávia, 1973-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Hybrid solar cells based on perovskite

Palavras-chave em inglês:

Solar energy

Solar cells

Perovskite

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Ana Flávia Nogueira [Orientador]

Roberto Mendonça Faria

Italo Odone Mazali

Data de defesa: 15-07-2016

Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira (Orientadora)

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria (USP-São Carlos)

Prof. Dr. Italo Odone Mazali (IQ-UNICAMP)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do(a) aluno(a).

Este exemplar corresponde à redação final da
Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno
RODRIGO SZOSTAK, aprovada pela Comissão
Julgadora em 15 de julho de 2016.

AGRADECIMENTOS

- À minha família, Regina, Martin, Marcelo e Claudinete pelo amor e apoio durante este período.
- À Tanna, minha namorada e companheira, por sempre estar do meu lado, ajudando, cobrando, discutindo nossos trabalhos e tornando os dias mais felizes.
- Aos meus primos Sérgio e Carol pela ajuda a chegada em Campinas, e todo apoio e amizade.
- À minha tia Helena que mesmo de longe sempre me apoiou.
- Ao meu amigo Douglas Hideki Nakhata pela amizade durante o mestrado.
- À minha orientadora Prof.^a Dra. Ana Flávia Nogueira pela orientação, confiança, paciência, amizade e otimismo durante a realização deste trabalho.
- Ao Jhon pela amizade, ajuda nos experimentos e numerosas discussões que nos fizeram entender melhor esse tema.
- Aos colegas de trabalho e amigos do Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES): Adriano, Andréia, Caio, Carol, Douglas, Eliane, Emre, Fábio, Felipe, Flávio, Gabriela, Helton, Ivo, Jilian, João Benedetti, João Paulo, Luiz Bonato, Marina, Matheus, Mauricio, Raphael, Renan, Paulo, Saionara e Saulo.
- Aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, Mario (Mecânica fina), Daniel (Lab. de microscopias), Renata (Lab. DRX), Sonia (Lab. FTIR), e as funcionárias da CPG Isabel Calasso, Janaína de Moraes, Gabriela de Souza e Isabel Rosa pela paciência e diversas contribuições.
- À OSA/SPIE Student Chapter University of Campinas pelo auxílio financeiro ao SPIE Optics & Photonics 2015.
- Ao professor Dr. Francisco das Chagas Marques, e Rafael Merlo do IFGW pela utilização da infraestrutura e contribuições ao trabalho.
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de estudos concedida (processo n^o 2014/13666-0), a Capes e CNPq pelo suporte financeiro.
- Enfim, a todos que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho. Muito Obrigado!

RESUMO

As células solares baseadas em perovskita alcançaram eficiência de 20 % em menos de uma década de estudos, tornando-se atraentes à utilização comercial, devido ao seu baixo custo e métodos simples de preparação. Entretanto, muitos fatores que influenciam na formação e propriedades da perovskita ainda precisam de melhor entendimento, sendo essenciais para aumentar ainda mais sua eficiência e estabilidade. Desta forma, a formação da perovskita MAPbI_3 pelo método de troca intramolecular foi estudado na primeira parte deste trabalho. Foi demonstrado que a formação da perovskita por este método ocorre através da formação de um intermediário, $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$, quando a amostra não tem contato com o ar do ambiente durante a preparação, que é convertido a perovskita por tratamento térmico. Porém, quando este contato acontece, ocorre a formação direta da perovskita. Assim, foi possível propor um mecanismo de formação com a participação da H_2O do ambiente. Na segunda parte foi estudado o efeito do tempo de tratamento térmico dos filmes de perovskita. Com menor tempo de tratamento térmico, o excesso de iodeto de metilamônio não é totalmente eliminado, levando à formação de defeitos que prejudicam a eficiência das células solares. Aumentando o tempo de tratamento térmico este efeito é reduzido e evidenciado pela diminuição da histerese e aumento da eficiência das células solares. Com tratamento térmico de 90 minutos foi possível preparar células solares com eficiência média de 11,00 % na medida inversa, e 10,25 % na medida direta. Após a estabilização a eficiência atingiu 12,89 %. Assim, foi possível demonstrar que a H_2O do ambiente e que o tempo de tratamento térmico são fatores que influenciam de maneira decisiva na formação de perovskita sem fase secundária de PbI_2 e, conseqüentemente, na obtenção de células solares com boa eficiência.

ABSTRACT

Perovskite-based solar cells efficiency have reached 20 % in less than a decade of research, becoming commercially attractive due to their low-costs and simple preparation methods. However, many factors that influence perovskite formation and properties are yet to be better understood, and controlling these factors is fundamental to its continuing improvement and stability. Thus, MAPbI₃ perovskite formation by intramolecular exchange method was studied as the first part of this work. It was demonstrated that the perovskite formation by this method happened through the formation one intermediate, MA₂Pb₃I₈·2DMSO, when the sample was not exposed to atmosphere during the preparation, which is converted to perovskite by annealing process. Nonetheless, when atmosphere contact occurs, perovskite formation undergoes straightforward. In this way, it was possible to propose a mechanism of formation with the participation of ambient H₂O. In the second part, a study of the effect of annealing time of the perovskite films was performed. With short annealing time, the excess of methylammonium iodide is not completely eliminated, leading to the formation of defects that decreases the efficiency of the solar cells. With increasing annealing time, this effect is minimized and evidenced by reduction of the hysteresis and improvement efficiency of solar cells. With 90 minutes of annealing time, it was possible prepare solar cells with average efficiency of 11,00 % in inverse, and 10,25 % in forward measurement. After stabilization, the efficiency reached 12,89 %. Thereby, it was possible to demonstrate that the ambient H₂O and annealing time are factors that influence decisively in the perovskite formation without secondary PbI₂ phase and, consequently, in obtaining solar cells with good efficiency.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al - Alumínio

AsGa - Arseneto de gálio

BC - Banda de condução

BCP - Batocupríona

BV - Banda de valência

CdTe - Telureto de cádmio

Ch - Coeficiente de histerese

CIGS - Cobre-Índio-Gálio-Selênio

CZTS - Cobre Zinco Estanho Sulfeto

DMF - Dimetilformamida

DMSO - Dimetilsulfóxido

DOS - Densidade de estados

DSSC – Células solares sensibilizadas com corante (*Dye sensitized solar cell*)

EA - Energia de ativação

ETL - Camada transportadora de elétrons (*Electron transport layer*)

FA – Formamidínio ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$)

FAI - Iodeto de formamidínio ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$)

FF - Fator de preenchimento (*fill factor*)

GBL -Gama-butirolactona

h - Constante de Planck

HTL - Camada transportadora de buracos (*hole transporte layer*)

ITO - Óxido de estanho dopado com índio (*Indium doped tin oxide*)

J₀ - Corrente do estado estável

J_{mp} - Densidade de corrente no ponto de máxima eficiência (*maximum power current density*)

J_n - Corrente do estado não estável

J_{sc} - Densidade de corrente de curto circuito (*short-circuit density current*)

J-V – Curva de densidade de corrente vs potencial

K_B - Constante de Boltzman

MA - Metilamônio (CH_3NH_3^+)

MAI - Iodeto de metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)

nD - Eficiência no sentido direto

nI - Eficiência no sentido indireto

P - Potência

PCBM - Fulereo

PEDOT:PSS - Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poliestirenosulfonado

P_{in} - Potência da radiação incidente (*input power*)

R_s - Resistência em serie

R_{sh} - Resistência em *shunt*

SHR - Recombinação de Shockley-Read-Hall

V_{mp} - Tensão no ponto de eficiência máxima (*maximum power voltage*)

V_{oc} - Potencial de circuito aberto (*open-circuit voltage*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1. Células solares	11
1.2. Células solares de perovskitas	14
1.3 Propriedades elétricas e óticas das perovskitas	20
1.4. Histerese.....	24
1.5. Migração de íons	27
2. OBJETIVOS	29
3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	29
3.1. Síntese do iodeto de metilamônio	29
3.2. Preparação da camada TiO_2	29
3.3. Preparação dos filmes de PbI_2	30
3.4. Preparação da perovskita	31
3.5. Montagem e caracterização das células solares	32
3.6. Equipamentos utilizados	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Preparação e caracterização dos filmes de perovskita.....	35
4.2 Caracterização fotovoltaica das células solares	48
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	59
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	60
7. REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

1.1. Células solares

Com o crescimento populacional e desenvolvimento tecnológico, a sociedade atual é cada vez mais dependente de energia. Assim, a geração de energia com baixo custo e menor impacto ambiental é de extrema importância. Dentre as formas de energia, a elétrica é a segunda mais utilizada no mundo, correspondendo a 18,0%, perdendo apenas para o óleo com 39,9%. De acordo com dados do ano de 2013,¹ mundialmente a energia elétrica é gerada 41,3 % por carvão, 21,7 % por gás natural, 4,4 % por óleo e 10,6% por energia nuclear, que são fontes de energia não renováveis, totalizando 78,0 % . Dentre as fontes de energias renováveis, a gerada por hidroelétricas, a maior desta classe, corresponde a 16,3 %. Entretanto, esta fonte é limitada pelos recursos hídricos disponíveis. Já a energia solar fotovoltaica está incluída entre os 5,7 % das demais fontes de energia renováveis.

O consumo total de energia de todas as fontes (fóssil, nuclear e renovável) foi de 12,3 TW em 2013.¹ Cerca de $1,7 \times 10^5$ TW ($\text{TW} = 10^{12} \text{ W}$) de energia solar atingem a superfície da Terra, mas o potencial prático, ou seja, a radiação que pode ser aproveitada facilmente para a geração de energia é estimado em 600 TW.² Considerando painéis solares com 15 % de eficiência, que são comercializados hoje em dia,³ 90 TW de energia seriam gerados, suprimindo facilmente as necessidades globais de energia.

Apesar das vantagens de ter sua fonte de energia inesgotável, o Sol, e ser a fonte de energia melhor distribuída globalmente, a utilização da energia solar enfrenta alguns obstáculos.⁴ Ela é dependente da irradiância, que é a quantidade de energia que chega à Terra por metro quadrado. A irradiância depende da quantidade de nuvens presentes no céu, que bloqueiam a radiação, e principalmente do ciclo dia/noite. Além disso, não existe uma correlação exata entre o horário de maior insolação e maior consumo. Este problema poderia ser solucionado pelo armazenamento da energia elétrica, porém, atualmente, as baterias ainda não conseguem armazenar uma grande quantidade de energia eficientemente. Assim, a energia solar fotovoltaica é uma importante fonte de energia, todavia, é necessário a combinação com outras fontes complementares para suprir estas deficiências.

As células solares podem ser divididas em três gerações. A primeira geração, também conhecida como células de *Wafer*, é baseada nas células solares de silício mono e policristalino, as células de arseneto de gálio (GaAs) e células de multijunção (III-V MJ) com compostos dos grupos III (Al, Ga, In) e V (N, P, As, Sb), como mostrado na Figura 1. Porém, esta geração é limitada por usar grandes quantidades de materiais, grau de pureza alto e alguns elementos não serem abundantes.⁵

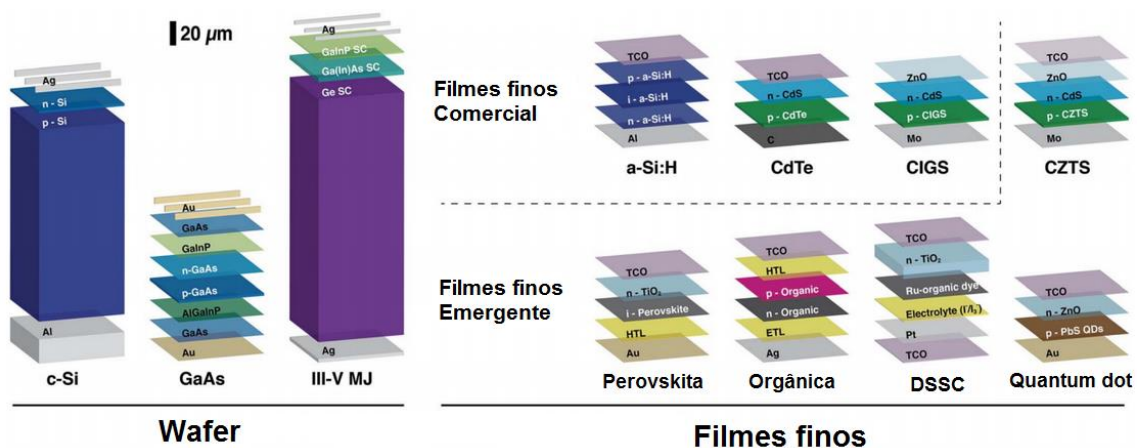


Figura 1: Representação das células solares que compõem as três gerações de células solares. Primeira geração (*Wafer*), segunda geração (Filmes finos comercial) e terceira geração (Filmes finos emergente). Adaptado da ref. 5.

Com o objetivo de diminuir os custos reduzindo a quantidade de material utilizado na confecção das células solares, surgiram as células solares de filmes finos, também conhecidas como células solares de segunda geração, que já são comercializadas e correspondem a 10% do mercado. Esta geração é composta pelas células de silício amorfo, correspondendo a 2 % do mercado global e 22 % do mercado de filmes finos (2013), telureto de cádmio (CdTe), 5 % do mercado global e 56 % de filmes finos (2013), e CIGS (Cobre-Índio-Gálio-Selênio) 2 % do mercado global e 22 % de filmes finos (2013), Figura 1. A desvantagem destas células perante as de silício cristalino é a menor eficiência, utilização de metais tóxicos (ex.: Cd) e elementos pouco abundantes (ex.: Te e In).⁵

Atualmente, as células solares de filmes finos emergentes, conhecidas também como terceira geração, são extensivamente estudadas. Estas células solares utilizam novos materiais e conceitos, empregam nanoestruturas que podem ter suas

propriedades óticas e eletrônicas ajustadas, materiais abundantes e utilizam técnicas de preparação relativamente simples. Esta geração é composta pelas células solares: de CZTS (Cobre Zinco Estanho Sulfeto), sensibilizadas por corantes (DSSC, do inglês *dye sensitized solar cells*), *quantum dots*, orgânicas e perovskitas.⁵ As DSSCs são as células solares com maior tempo de investigação, com a primeira publicação e certificação em 1991 utilizando TiO₂ nanocristalino. A eficiência certificada destas células atualmente chega a 11,9 %. As células solares de *quantum dots*, orgânicas e CZTS tem menos tempo de investigação e chegam a valores de eficiência de 11,3 %, 11,5 % e 12,6 % respectivamente. Já as células solares de perovskitas tiveram a primeira certificação em 2013 e já atingiram 22,1 % de eficiência.⁶ Estes dados são mostrados na Figura 2.

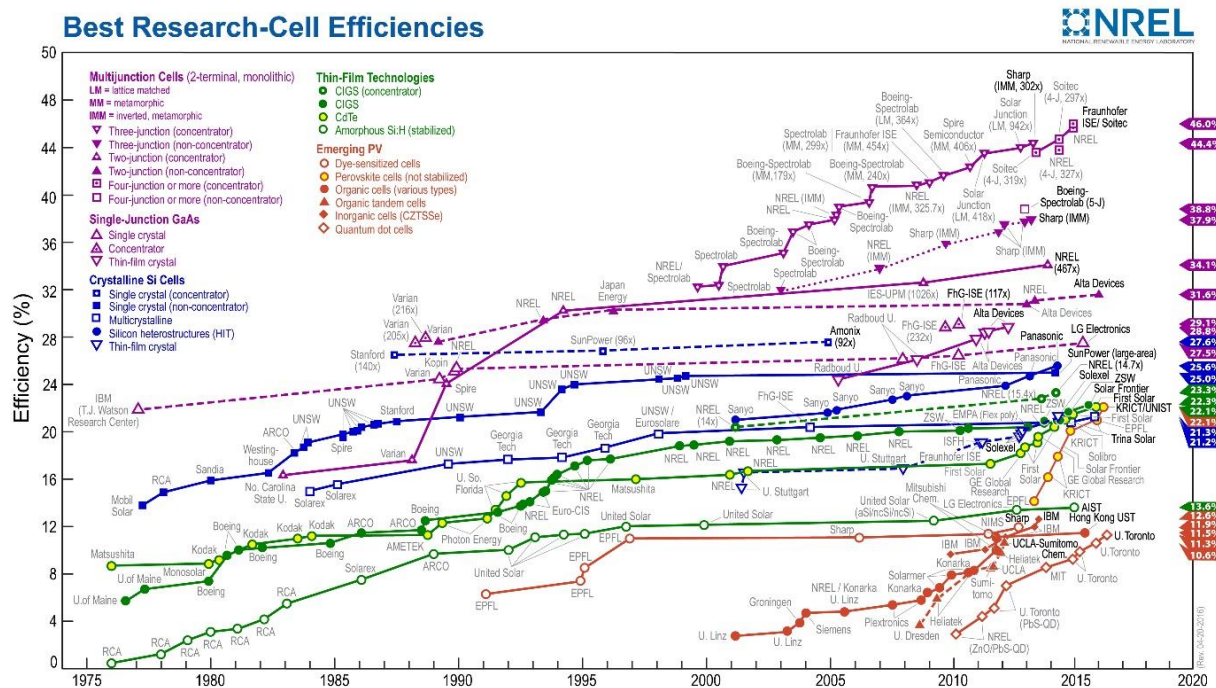


Figura 2: Recordes de eficiência atingidos para diversos tipos de dispositivos fotovoltaicos divididos em categorias.⁶

O mercado de energia solar é dominado pelas células compostas por silício cristalino (~90 % em 2015),⁵ que apresentam propriedades adequadas e tem aproximadamente 60 anos de estudos para aplicação em circuitos integrados, o que leva a dispositivos com 25 % de eficiência. Nos últimos anos, o custo dos painéis solares de silício tem diminuído, mesmo assim, é importante a diversificação deste mercado para seu crescimento. Nos últimos 5 anos, as células solares de perovskitas

receberam grande atenção da comunidade científica por atingirem eficiência semelhante as células solares de silício em escala laboratorial rapidamente. É importante salientar que o conhecimento acumulado em todos os anos de desenvolvimento das células de silício e principalmente das células DSSC e orgânicas, contribuíram para esse rápido crescimento de eficiência. Entretanto, as células solares de perovskita tem eficiência superior as células solares de silício amorfo (13,6 %) e silício policristalino (21,3 %), a mesma eficiência que CdTe (22,1 %) e apenas 2,9 % inferior às células de silício monocristalino (25,0 %), que são as 4 tecnologias que dominam o mercado atualmente, mostrando o potencial deste tipo de tecnologia.⁷

1.2. Células solares de perovskitas

Perovskita é o nome dado ao mineral titanato de cálcio (CaTiO_3), em homenagem ao mineralogista russo Lev Alexeievitch Perovsky. Por esta razão minerais com a formula estrutural AMX_3 , e estrutura semelhante, também recebem tal denominação.⁸ As perovskitas podem ser puramente inorgânicas, formadas por uma variedade de elementos da tabela periódica,⁹ ou podem ser híbridas, onde um dos cátions é uma molécula ou íon orgânico.

A estrutura de uma perovskita é formada pela coordenação de 6 ânions “X” ao cátion “M”, originando uma unidade MX_6 , formando octaedros. Estes octaedros se ligam entre si pelos vértices e, com a conexão de 8 unidades, há a formação de uma vacância, onde o cátion “A” é dodecoordenado pelos ânions, como mostrado na Figura 3 (A).¹⁰ Em uma perovskita híbrida, como $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (ou MAPbI_3 , onde $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$), primeiramente utilizada por Kojima *et al.*¹¹ em células solares, o cátion “A” de metilamônio (MA) fica entre os octaedros $[\text{PbI}_6]^{-4}$, como mostrado na Figura 3 (B).

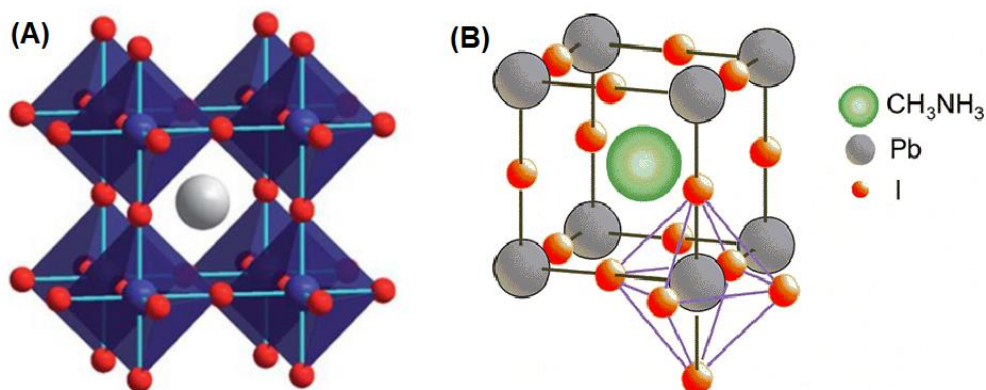


Figura 3: (A) Estrutura cúbica da perovskita AMX_3 . O cátion “A” está representado em branco, o cátion “M” em azul e o ânion “X” em vermelho. Adaptado da ref. 10. (B) Estrutura da perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ utilizada em células solares. Adaptado da ref. 12.

A primeira célula solar utilizando perovskitas híbridas foi preparada em 2009 por Kojima *et al.*¹¹, onde os autores empregaram a perovskita como corante em uma DSSC, e obtiveram valores de eficiência de 3,13 % e 3,81 % para as perovskitas $MAPbBr_3$ e $MAPbI_3$, respectivamente. Dois anos depois, Im *et al.*¹³ atingiram valores de eficiência de 6,5 % utilizando *quantum dots* da perovskita $MAPbI_3$. Esses autores também observaram que a perovskita se dissolvia na solução do eletrólito, diminuindo drasticamente a eficiência do dispositivo.

Os primeiros resultados utilizando perovskitas como sensibilizador e eletrólito líquido não superaram as melhores DSSCs, sensibilizadas com complexos de rutênio ou porfirinas.^{14,15} Entretanto, em 2012 se deu um marco importante para as células solares de perovskita, quando o grupo de Henry Snaith em Oxford obteve 10,9 %¹⁶ de eficiência substituindo o eletrólito líquido utilizado por Kojima *et al.*¹¹ e Im *et al.*¹³ em DSSCs por uma camada transportadora de buracos (HTL, do inglês *hole transport layer*) no estado sólido, seguindo a ideia das ssDSSCs (*solid state DSSC*), Figura 4 (B). A HTL utilizada foi a molécula (2,2',7,7'-tetraquis(*N,N'*-di-*p*-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno) (Spiro-OMeTAD), que estava tendo sua condutividade aumentada através de dopagens em seu grupo em Oxford,¹⁷ obtendo-se uma célula DSSC sensibilizada pela perovskita, Figura 4 (A).

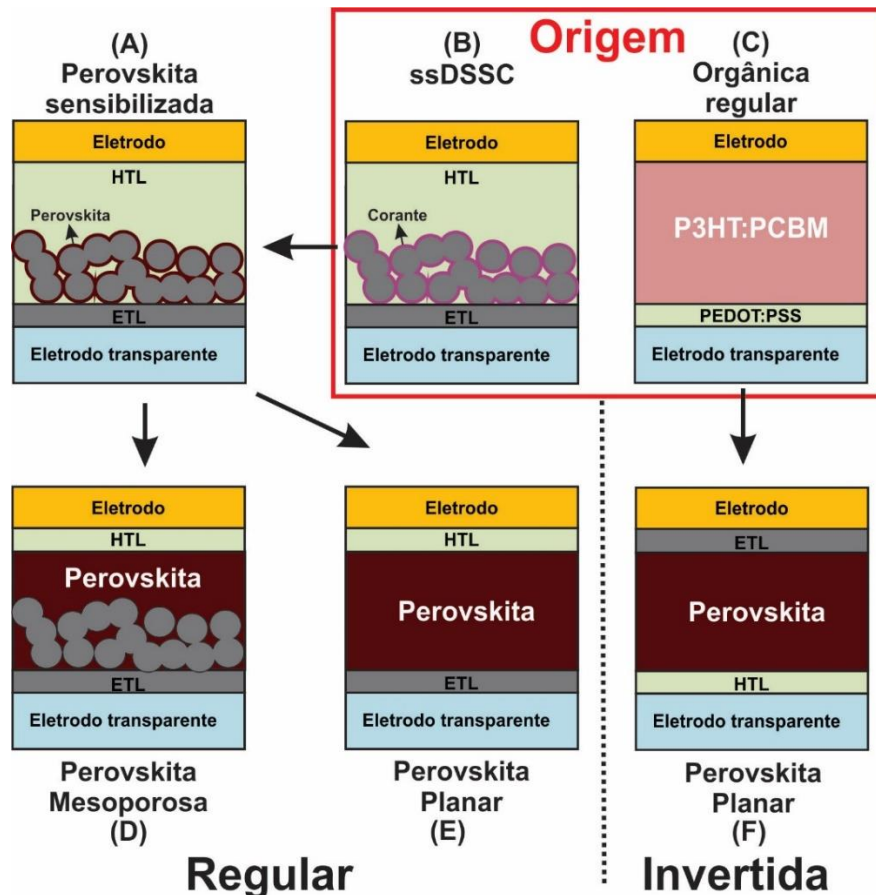


Figura 4: Diferentes configurações de células solares de perovskitas. As células de perovskita sensibilizada (A) se originaram das células das ssDSSC (*solid state dye sensitized solar cells*) (B). Das células de perovskita sensibilizada surgiram as de perovskita mesoporosa (D) e planar (E) na configuração regular, onde os elétrons são coletados no eletrodo transparente. As células orgânicas regulares (C) deram origem as células de perovskita invertidas (F), em que os buracos são coletados no eletrodo transparente. HTL: Camada transportadora de buracos, ETL: Camada transportadora de elétrons.

Com o aumento da espessura da perovskita, e obtendo-se uma camada capaz de preencher totalmente os poros do TiO_2 , surgiu a configuração chamada de perovskita mesoporosa, Figura 4 (D). Com esta configuração Burschka *et al.*¹⁸ em 2013 elevaram a eficiência destas células para 15 %.

Ainda em 2013, Ball *et al.*¹⁹ prepararam células solares sem a presença de camada mesoporosa e obtiveram eficiência em torno de 5 %, mostrando que estas células poderiam funcionar com uma arquitetura planar, Figura 4 (E), semelhante as tecnologias de filmes finos de silício amorfo e CdTe. Desenvolvendo mais essa ideia, ainda neste mesmo ano, Liu *et al.*²⁰ chegaram a 15 % de eficiência demonstrando

definitivamente o potencial da arquitetura planar. Estes dois trabalhos foram desenvolvidos no grupo de Henry Snaith, e desde então, a eficiência das células solares de perovskitas nas duas arquiteturas aumentou rapidamente, alcançando atualmente 22,1 %.⁶

As células solares de perovskitas podem ser preparadas na configuração regular (ou normal) e invertida. Na configuração regular a perovskita se encontra entre uma HTL e uma camada transportadora de elétrons (ETL, do inglês *electron transport layer*). A ETL é depositada sobre um óxido condutor transparente, por onde a luz entra na célula solar, e por onde os elétrons são coletados. Sobre esta camada a perovskita é depositada, e sobre esta a HTL. Para finalizar o dispositivo uma camada de um metal é depositada como eletrodo. Nesta configuração as células podem ser divididas em mesoporosas, Figura 4 (D), e planares, Figura 4 (E).

Já na configuração invertida, a ordem da HTL e ETL é alterada conforme mostrado na Figura 4 (F), resultando em uma configuração semelhante à de uma célula solar orgânica regular, Figura 4 (C), onde os buracos são coletados no eletrodo transparente. A primeira célula invertida foi preparada por Jeng *et al.*²¹ com a configuração ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PCBM/BCP/Al (ITO: óxido de estanho dopado com índio, PEDOT:PSS: poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestirenosulfonado, PCBM: fulereno, BCP: batocupríona, Al: alumínio) chegando a 4 % de eficiência. Rapidamente a eficiência destas células também aumentou e hoje chega a 18 %²² de eficiência com PEDOT:PSS e 17,3 %²³ com óxido de níquel (NiO) como HTL.

Os métodos de deposição das perovskitas são divididos em dois: o método de uma e de duas etapas. No método de uma etapa, Figura 5 (A), um sal de chumbo, geralmente um haleto (PbI₂, PbBr₂ ou PbCl₂) e o sal haleto de metilamônio (CH₃NH₃I ou CH₃NH₃Cl) são dissolvidos em uma solução de DMF (dimetilformamida), GBL (gama-butirolactona) ou DMSO (dimetilsulfóxido) e são depositados por *spin coating*^{24,25}. A formação da perovskita por este método ocorre após o tratamento térmico. A temperatura e tempo são combinados para que ocorra a formação da perovskita sem degradação. Estes parâmetros dependem da concentração e dos sais utilizados, mas a formação ocorre a partir de 80 °C com maior tempo de tratamento térmico (3h).²⁶ Este método apresenta como desvantagem o difícil controle morfológico sobre o filme de perovskita, prejudicando a reprodutibilidade e eficiência, entretanto, a formação de um filme com bom recobrimento leva à obtenção de células com alta eficiência.²⁷

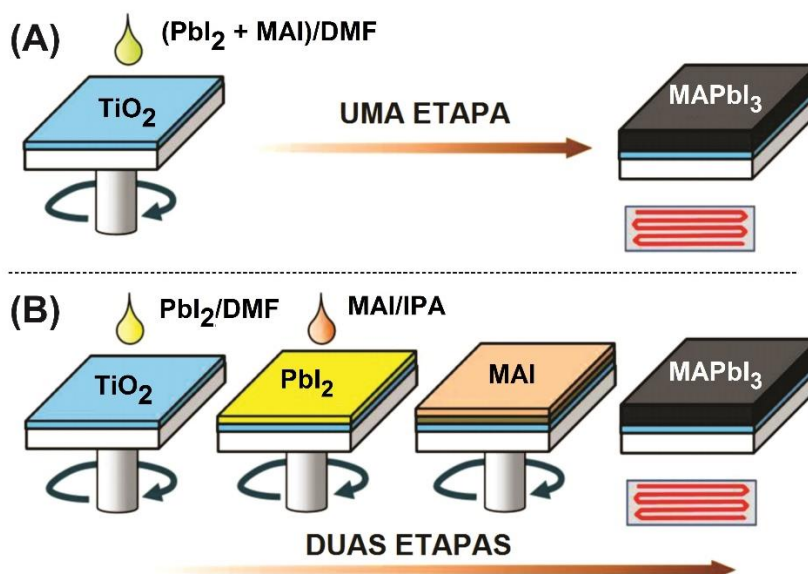


Figura 5: Representação da preparação da perovskita pelo método de uma etapa (A), e duas etapas (B). No método de uma etapa, iodeto de chumbo (PbI_2) e iodeto de metilamônio (MAI) são dissolvidos em DMF, depositados por *spin coating* e levados a tratamento térmico para a formação da perovskita. Já no método de duas etapas, o PbI_2 é dissolvido em DMF e depositado por *spin coating*. Em seguida este filme é colocado em contato com uma solução de MAI em isopropanol (IPA), e por fim o filme é levado a tratamento térmico para a formação da perovskita. Adaptado da ref. 28.

Devido ao baixo controle morfológico do método de uma etapa, Jeon *et al.*²⁵ desenvolveram o método de engenharia de solventes. Este método, derivado do método de uma etapa, consiste na preparação de uma solução da perovskita em uma mistura de solventes, (DMSO/GBL ²⁵, DMSO/DMF ²⁹) e esta é depositada por *spin coating*. Durante os últimos segundos de *spin coating*, um solvente com baixa polaridade (tolueno²⁵ clorobenzeno²⁹ ou diclorobenzeno³⁰) é gotejado sobre a amostra, levando a formação do complexo $\text{MA}_2\text{PbI}_3 \cdot 2\text{DMSO}$,³¹ que com tratamento térmico é convertido em perovskita.

No método de duas etapas, inicialmente um filme de haleto de chumbo é depositado por meio de uma solução do sal em DMF ou DMSO. Na segunda etapa, este filme é colocado em contato com o haleto de metilamônio por meio de uma solução deste em isopropanol ou por evaporação térmica do sal, seguido de tratamento térmico para a completa cristalização^{32,33}. Liang *et al.*³³ em 1998 foram os primeiros a demonstrar este método, e 15 anos depois Burschka *et al.*¹⁸ utilizaram

para preparar células solares de perovskitas mesoporosas com alta eficiência (15 %), e atualmente valores de até 19% podem ser obtidos com este método.³⁴

Um dos problemas da formação da perovskita pelo método de duas etapas é conversão incompleta do PbI_2 em perovskita. A conversão de PbI_2 em perovskita leva a uma expansão de aproximadamente duas vezes do volume inicial.³⁵ Nas células mesoporosas, o tamanho dos poros do TiO_2 são limitados, limitando a expansão do volume e, portanto, limitando a conversão em perovskita. Células solares com PbI_2 residual apresentam eficiência em torno de 15 %, ^{36,37} porém a presença deste resíduo reduz a estabilidade das células solares.^{38,39}

Visando solucionar este problema, Wu *et al.*⁴⁰ prepararam um filme de PbI_2 amorfo utilizando DMSO, e assim, chegaram a conversão completa em perovskita, melhorando a eficiência média e a reprodutibilidade. Para diminuir a expansão, Yang *et al.*⁴¹ prepararam um complexo de PbI_2 .DMSO inicialmente, e este foi convertido totalmente a perovskita FAPbI_3 , (FA: formamidínio $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$) obtendo 20 % de eficiência, que foi o recorde de eficiência para células de perovskita naquele momento. O PbI_2 tem uma estrutura lamelar, e a intercalação das camadas com DMSO reduz a expansão de volume, melhorando a conversão total a perovskita. Os autores afirmam que quando o PbI_2 .DMSO entra em contato com a solução de iodeto de formamidínio (FAI), as moléculas de DMSO são facilmente substituídas pelos cátions FA, formando a perovskita. A este método foi dado o nome de método de troca intramolecular. Neste trabalho o complexo (PbI_2 .DMSO) foi preparado e dissolvido em DMF, e posteriormente depositado, já Li *et al.*⁴² prepararam diretamente este complexo em solução, e assim prepararam a perovskita MAPbI_3 eficientemente. Neste trabalho os autores representam o complexo $\text{PbI}_2(\text{DMSO})_x$, em que x varia dependendo da relação entre PbI_2 e DMSO adicionados no preparo da solução. Ainda com este método, Jo *et al.*⁴³ prepararam o complexo $\text{PbI}_2(\text{NMP})$ (N-metil-2-pirrolidona) e as células solares tiveram eficiência maior que as preparadas com $\text{PbI}_2(\text{DMSO})$.

Na preparação da perovskita pelo método de troca intramolecular, Yang *et al.*⁴¹ relatam que a solução de FAI foi colocada em contato com o filme de PbI_2 .DMSO, e no final do processo o filme era marrom escuro, indicando a formação da perovskita. Os autores não mencionam a utilização de *glove box* para a preparação da perovskita. Já Li *et al.*⁴⁴ relatam que o filme se tornou marrom escuro somente após o tratamento térmico, mostrando uma formação distinta da perovskita. Estes autores relatam a

utilização de *glove box* para a preparação da perovskita. Estes trabalhos deixam em dúvida o mecanismo de formação da perovskita por este método.

Estudando a influência da atmosfera de preparação Xu *et al.*⁴⁵ mostraram que a preparação da perovskita em uma atmosfera com umidade relativa próxima a 50% acelera a formação da perovskita pelo método de duas etapas, e os autores sugerem a formação de intermediários da perovskita com H₂O como o fator fundamental. Observação semelhante foi obtida por Patel *et al.*⁴⁶, que preparam filmes de PbI₂ e MAI em vácuo e baixa temperatura para inibir a reação, e as amostras deixadas a temperatura ambiente e ao ar reagiram rapidamente formando a perovskita, diferente das amostras deixadas ao vácuo. Outros trabalhos ainda mostram que perovskitas tratadas termicamente ao ar tem maior eficiência em relação as tratadas em N₂, que é atribuído principalmente a melhora das propriedades de fotoluminescência.^{47–50}

1.3 Propriedades elétricas e óticas das perovskitas

As propriedades óticas das perovskitas híbridas também são interessantes. No trabalho desenvolvido por Noh *et al.*⁵¹, a perovskita MAPbI₃, a mais utilizada em células solares, tem um *band gap* em torno de 1,58 eV, e a substituição de I⁻ por Br⁻ eleva o *band gap* do material até 2,32 eV, para a perovskita MAPbBr₃. Cálculos da estrutura de bandas e densidade de estados parcial da perovskita, mostram que a banda de condução (BC) da perovskita MAPbI₃ é formada majoritariamente pelos orbitais p do Pb²⁺, enquanto a banda de valência (BV) tem maior contribuição dos orbitais p do I⁻ e menor contribuição dos orbitais s do Pb²⁺, como mostrado na Figura 6.⁵² Este comportamento é esperado para materiais com carácter iônico, onde a BV é dominada pelo ânion (I⁻), e a BC pelo cátion (Pb²⁺).⁵³ As bandas nesta perovskita são formadas pelos íons Pb²⁺ e I⁻, e, portanto, o íon orgânico não afeta diretamente os níveis energéticos da perovskita, porém, ele afeta a distância de ligação Pb-I e o ângulo I-Pb-I influenciando indiretamente na estrutura eletrônica formada.⁵⁴ Os orbitais p do Br⁻ tem energia menor que os p do I⁻, diminuindo assim a energia da banda de valência, aumentando o *band gap* da perovskita com a substituição de I⁻ por Br⁻.⁵² A temperatura ambiente a perovskita com I⁻ tem estrutura tetragonal, porém com

a adição de Br⁻ a estrutura passa a ser cúbica, o que também influencia na alteração do *band gap*.

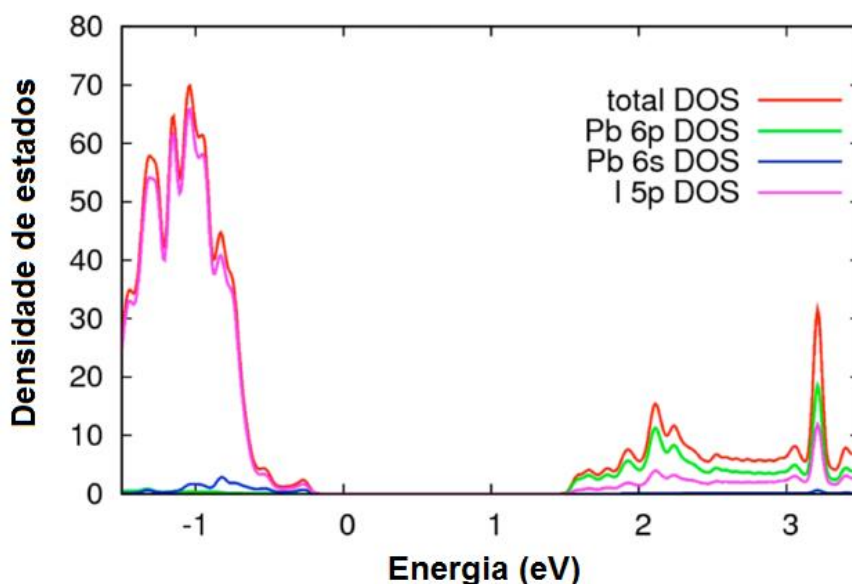


Figura 6: Densidade de estados (DOS) calculado para a perovskita MAPbI₃. Adaptado de 55.

O cátion mais utilizado nas células solares é o MA, entretanto, o cátion FA também tem recebido atenção. Este cátion é maior que o MA, levando a perovskita a estrutura hexagonal, e a perovskita FAPbI₃ nesta estrutura tem *band gap* em torno de 3,00 eV (400 nm). Já a fase cúbica tem *band gap* de 1,48 eV (838 nm), absorvendo uma faixa mais larga do espectro solar, e é obtida pela transição de fase de hexagonal para cúbica em 160 °C, porém ela não é estável a temperatura ambiente para utilização nas células solares.^{56,57} Para estabilizar a fase cúbica da perovskita utilizando FA, perovskitas do tipo FA_{1-x}Cs_xPbI₃,⁵⁸ (FAPbI₃)_{1-x}(MAPbBr₃)_x⁵⁹ tem sido bastante estudadas.

O cátion “M” utilizado é o Pb²⁺, mas por causa de sua toxicidade alternativas como Sn²⁺ são cada vez mais investigadas. O problema, neste caso, é que o Sn²⁺ tende a se oxidar a Sn⁴⁺, diminuindo drasticamente a eficiência e estabilidade das células solares.^{60,61} Com a combinação destes ânions e cátions pode-se obter materiais com *band gap* entre 1,17 eV (MAPb_{0,25}Sn_{0,75}I₃) e 2,3 eV (MAPbBr₃), como mostrado na Figura 7.

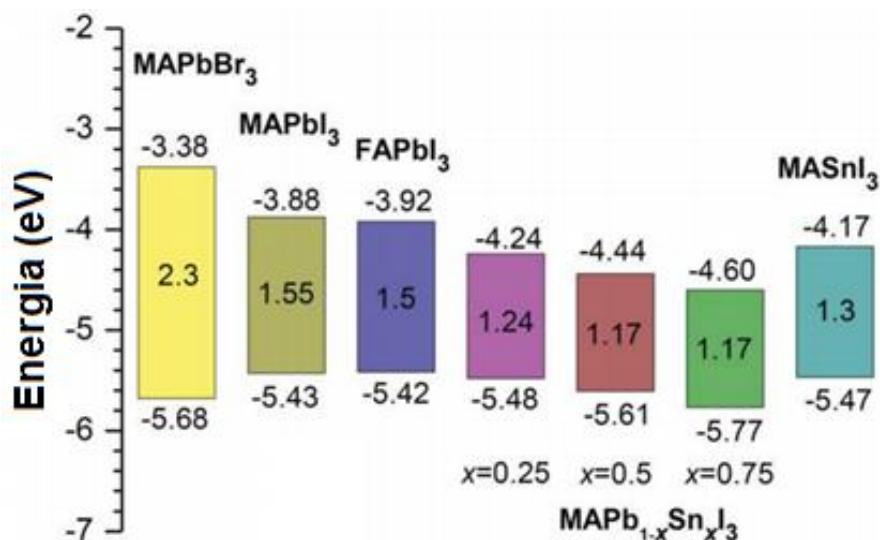


Figura 7: Diagrama de níveis de energia de perovskitas híbridas utilizadas em células solares com diferentes combinações de cátions e ânions. Valores da energia da BC e BV na parte superior e inferior, respectivamente. Valor do *band gap* no interior das representações. MA: metilamônio, FA: formamidínio. Adaptado da ref.28.

Em 2012, Lee *et al.*¹⁶ prepararam células de perovskita em uma configuração diferente das utilizadas até então. A célula solar reportada pelos autores era composta de uma camada compacta de TiO₂ e sobre esta camada foi utilizada uma estrutura mesoporosa de Al₂O₃ e por fim tem-se a camada de perovskita. A BC do Al₂O₃ tem energia maior do que a BC da perovskita, assim, os elétrons excitados da perovskita não eram transferidos ao Al₂O₃, e para gerar fotocorrente, teriam que ser transportados até o eletrodo de TiO₂. Para isto, os elétrons foram transportados através da perovskita, demonstrando que material é um bom condutor de elétrons. Este comportamento foi confirmado pela utilização de ZrO₂ numa configuração semelhante.⁶²

Ainda em 2012, Etgar *et al.*⁶³ preparam células solares sem condutor de buracos, obtendo 5,5 % de eficiência. Demonstrando que buracos também podem ser transportados eficientemente pela perovskita, exibindo então um caráter ambipolar de transporte de cargas. Esse comportamento pode ser explicado através da estrutura eletrônica da perovskita.

A massa efetiva de elétrons (ou buracos) próxima à BC (ou BV) pode ser aproximada pela equação (1):⁶⁴

$$m^* = \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 \varepsilon(k)}{\partial^2 k} \right]^{-1} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde \hbar é a constante de Planck e $\varepsilon(k)$ a função de relação de dispersão de energia e k é o vetor de onda. Qualitativamente quanto mais dispersa é a banda perto da borda inferior no caso da BC, e perto da borda superior da BV, menor é a massa efetiva do elétron e do buraco respectivamente.⁶⁴

A BC da perovskita é formada majoritariamente por orbitais p (6p) do Pb^{2+} , que têm energia muito maior que os orbitais p (5p) do I^- , e, portanto, são mais dispersos. Devido ao acoplamento, a banda de valência é formada pela combinação entre o orbital p do I^- com o orbital s do Pb^{2+} , e como o orbital s é menos localizado tem-se o aumento da dispersão desta banda. Sendo assim, na perovskita a formação dos orbitais que geram as bordas da BC e BV provoca uma situação em que os dois são dispersos, como resultado a massa efetiva do elétron e buraco são pequenas e comparáveis entre si, levando ao comportamento ambipolar.^{64,65}

Outra propriedade importante da perovskita MAPbI_3 é o alto coeficiente de absorção, sendo necessário uma pequena camada de material suficiente para absorver grande parte da radiação. A absorção ótica de um semiconductor é determinada principalmente por dois fatores: o primeiro são os elementos envolvidos na transição entre a BC e BV, e o segundo a densidade de estados total. A estrutura de banda da perovskita calculada por Brivio *et al.*⁶⁶ mostra que a perovskita é um semiconductor de *band gap* direto, ou seja, o máximo da BV está localizado no mesmo ponto da zona de Brillouin que o mínimo da BC. Isto implica que a absorção do fóton ocorre sem a assistência de um fônon, aumentando a probabilidade de absorção de fóton.⁵³

O GaAs utilizado em células solares também é um semiconductor de *band gap* direto, porém sua absorção é inferior à da perovskita. Isto se deve a diferença na estrutura eletrônica dos dois materiais. A parte inferior da BC do GaAs é derivada de orbitais s deslocalizados, enquanto na perovskita é formada por orbitais p do Pb^{2+} degenerados. Esses orbitais p são menos dispersos que os orbitais s do GaAs. O resultado disso é que a parte inferior da BC da perovskita tem uma maior densidade de estados comparada ao GaAs, aumentando a absorção. Ainda, a transição da

perovskita ocorre entre os orbitais da BV (s do Pb^{2+} e p do I) para os orbitais da BC (p do Pb^{2+}), e a transição intra-atômica (s Pb^{2+} para p Pb^{2+}) tem maior probabilidade de acontecer. Assim, a perovskita tem coeficiente de absorção de uma ordem maior que o GaAs.⁶⁴

1.4. Histerese

O desempenho de células solares é avaliado através da medida da densidade de corrente em função da tensão (J-V) aplicada na célula solar iluminada, obtendo se uma curva J-V como mostrada na Figura 8.

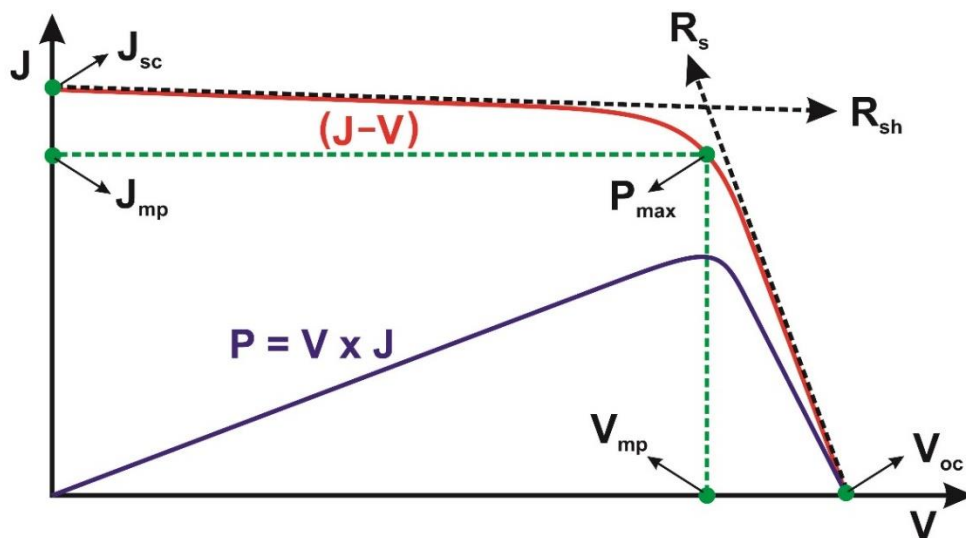


Figura 8: Curva de potencial versus corrente (J-V) para uma célula solar sob iluminação, com parâmetros fotovoltaicos mostrados. V: Potencial, J: densidade de corrente, P: potência, V_{oc} : potencial de circuito aberto, J_{sc} : densidade de corrente, V_{mp} : tensão no ponto de eficiência máxima, J_{mp} : densidade de corrente no ponto de eficiência máxima, R_s : resistência em série e R_{sh} : resistência *shunt*.

Os valores de densidade de corrente de curto circuito (J_{sc} , *short-circuit density current*) e potencial de circuito aberto (V_{oc} , *open-circuit voltage*) são extraídos das curvas de J-V, quando $V = 0 \text{ V}$ e $J = 0 \text{ mA/cm}^2$ respectivamente. O fator de preenchimento, (FF, *fill factor*) e a eficiência (η) são calculados através da equação (2) e (3) respectivamente.

$$FF = \frac{J_{mp} \times V_{mp}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Equação (2)}$$

$$n = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde J_{mp} (*maximum power current density*) é a densidade de corrente e V_{mp} (*maximum power voltage*) a tensão no ponto de eficiência máxima, que é calculado por $P = V \times J$, e P_{in} (*input power*) é a potência da radiação incidente na células solar, que é ajustada para 100 mW/cm². Além dos parametros fotovoltaicos, a resistência em serie (R_s) e *shunt* (R_{sh}) são extraídas das curvas, como mostrado na Figura 8.

A histerese é a tendencia de um material de consevar suas propriedades após um determinado tempo. Em células solares de perovskitas as varreduras de J-V são realizadas no sentido direto, partindo de um potencial menor e terminando em um maior (ex.: 0,0 V → 1,1 V), e no sentido inverso, partindo de um potencial maior e terminado em um menor (ex.: 1,1 V → 0,0 V). Em células de perovskitas as medidas direta e inversa apresentam curvas J-V diferentes, e como consequência a eficiência dos dois sentidos de varredura é diferente. Esse comportamento é conhecido como histerese em células solares e tem sido observado em células com Al₂O₃ e TiO₂ mesoporoso³⁷, TiO₂ planar²⁵, sem transportador de buracos e em células invertidas. Os valores de potencial do início, final e velocidade de varredura também alteram as curvas J-V.⁶⁷ A histerese tem sido atribuída principalmente a corrente capacitiva e curvamento das bandas devido a migração de íons.

Quando existe uma barreira para a transferência de carga entre duas interfaces ocorre o acumulo de cargas, o que gera uma capacitância. Xing *et al.*⁶⁸ demonstraram que a interface TiO₂/MAPbI₃ apresenta uma barreira para a transferencia de elétrons, o que pode gerar uma capacitância. Para estudar o efeito da histerese Kim *et al.*⁶⁹ fizeram medida de varredura com etapas. Nestas medidas a célula é mantida sobre um determinado potencial e a corrente é medida em função do tempo, e depois de Δt , o potencial é alterado em ΔV , obtendo-se uma curva como mostrado na Figura 9.

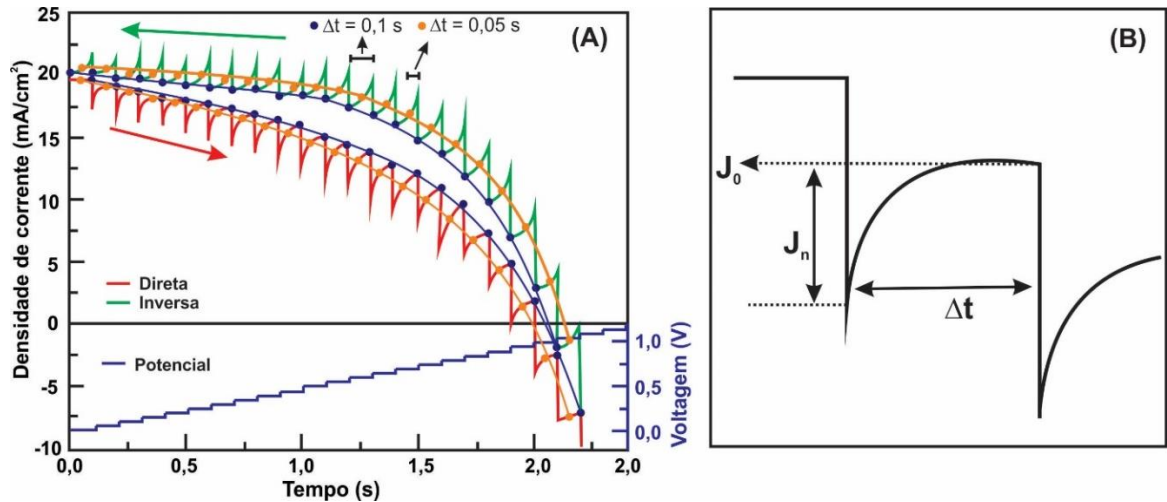


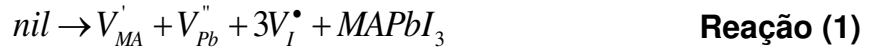
Figura 9: Exemplo de curvas de densidade de corrente em função do tempo com etapas de potencial ($\Delta V = 0,05$ V) (A), para a medida direta (linha vermelha) e inversa (linha verde). Em (A) os círculos azuis e alaranjados representam o ponto de medida com $\Delta t = 0,1$ e $0,05$ s respectivamente, e as curvas em azul e laranja as curvas J-V obtidas, que equivalem a velocidade de varredura de $0,5$ e 1 V/s respectivamente. (B) Representação da corrente do estado não estável (J_n), corrente do estado estável (J_0) e variação do tempo (Δt).

Na Figura 9, para a medida direta, observa-se que após a aplicação de cada potencial a corrente reduz instantaneamente e com o passar do tempo aumenta, que é devido a descarga do capacitor no sentido contrário ao da geração de cargas da célula solar. Esta corrente pode ser dividida em duas partes: a corrente do estado estável (J_0), Figura 9 (B), que tem um determinado valor para cada potencial, e é devido a resposta característica de diodo da extração e recombinação das cargas fotogeradas, e a corrente do estado não estável (J_n), Figura 9 (B), que muda com o tempo, e é atribuída a efeitos capacitivos e migração de íons.

Uma curva de varredura J-V com $\Delta V = 0,05$ V e $\Delta t = 0,1$ s, equivale a uma varredura de $0,5$ V/s, e a curva J-V obtida é representada pelos pontos azuis na Figura 9 (A). Se Δt é reduzido para $0,05$ s a curva J-V é representada pelos pontos laranja, e a varredura equivale a $1,0$ V/s. Assim, quanto maior a velocidade de varredura, maior é a contribuição de J_n e maior é a diferença entre a varredura no sentido direto e inverso.

1.5. Migração de íons

A perovskita MAPbI₃ pode formar defeitos do tipo Schottky através de três diferentes reações, mostradas a seguir utilizando a notação de Kroger-Vink:^{70,71}



Onde nil representa a perovskita MAPbI₃ sem defeitos, “V” uma vacância, “’” uma carga negativa, “•” uma carga positiva, e o subscrito em qual sitio está a vacância.

A entalpia de reação de formação desses defeitos calculadas por Walsh *et al.*⁷¹ são 0,14 eV, 0,08 eV e 0,22 eV para as Reações (1), (2) e (3) respectivamente. Estas energias são consideradas pequenas e estima-se uma concentração de até 0,4% e 4% de sítios vacantes para as Reações (1) e (2). A existência de vacância na perovskita pode mediar a migração de íons. A taxa de migração de íons (r_m) em um material sólido é dado pela equação (4):⁷²

$$r_m \propto \exp\left(-\frac{E_A}{K_B T}\right) \quad \text{Equação (4)}$$

Onde K_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, e E_A a energia de ativação. Os valores calculados teoricamente de E_A para os íons I⁻, MA e Pb²⁺ diferem na literatura, porém há um consenso que a energia de ativação dos íons segue a ordem I⁻ < MA < Pb²⁺.^{73–75} Para a migração do I⁻, Azpiroz *et al.*⁷² calcularam 0,08 eV, um valor muito pequeno, e estimaram que este íon pode migrar através da MAPbI₃ em 1 μ s (para espessuras típicas em células de perovskitas, ~300 nm), que é muito rápido para explicar a histerese observada nas medidas de J-V. Porém, a migração de MA é estimada a escala de segundos e pode estar relacionada diretamente a histerese das células solares. A primeira comprovação da migração de íons pela aplicação de

potencial em MAPbI_3 foi dada por Yuan *et al.*⁷⁶ mostrando a migração de MA, e a evidência de migração de I^- por Yuan *et al.*⁷⁷ e Li *et al.*⁷⁸ em seguida.

O MA não participa diretamente da formação das bandas da perovskita, então as vacâncias não devem ocasionar uma dopagem diretamente, porém o acúmulo de V_{MA}' (vacância com uma carga negativa) na interface de um eletrodo positivo ocasiona uma dopagem tipo P pelo acúmulo de buracos para manter a neutralidade do material. Na outra interface, do eletrodo negativo ocorre o feito contrário, e pelo acúmulo de elétrons uma dopagem tipo N, como mostrado na Figura 10.

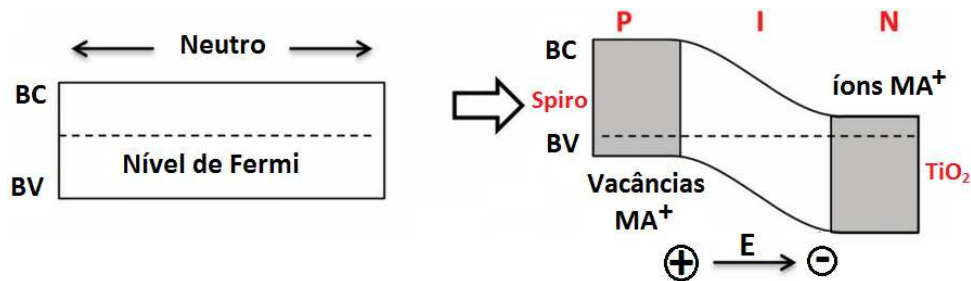


Figura 10 : Representação do curvamento das bandas provocado pela aplicação de potencial positivo em células solares de perovskitas. Adaptado de Yuan *et al.* 76.

Esta predição foi comprovada experimentalmente por KPFM (*Kelvin Probe Force Microscope*) mostrando uma estrutura P-i-N, que também tem sido sugerida em outros trabalhos.^{79–81} A consequência desta dopagem é a alteração dos níveis energéticos das bandas, alterando a separação de cargas, a mobilidade de elétrons e buracos no interior do material e a transferência de cargas nas interfaces.⁷⁶

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal a preparação de células solares de perovskita na configuração regular mesoporosa.

Os objetivos específicos foram: (i) o estudo da formação da perovskita pelo método de duas etapas com troca intermolecular e (ii) a avaliação do efeito do tempo de tratamento térmico da perovskita na eficiência das células solares e histerese.

3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1. Síntese do iodeto de metilamônio

Inicialmente, foi realizada a síntese do sal iodeto de metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, MAI). A síntese foi realizada por meio da reação de metilamina (CH_3NH_2) (40% m/m em H_2O) com ácido iodídrico (HI) (57% m/m em H_2O). Foram misturadas quantidades equimolares dos reagentes e a solução foi deixada em agitação por 2 h na temperatura de 0°C . A remoção do solvente foi realizada por meio de evaporação à pressão reduzida, na temperatura de 50°C . Após a remoção do solvente, o sólido foi deixado resfriar a temperatura ambiente. O sal foi posteriormente recristalizado com etanol e dietil éter. Após a filtração o sal foi seco em uma estufa a vácuo durante 10 h, e armazenado em um dessecador. O sal foi caracterizado por difração de Raios X revelando a formação do mesmo sem a presença de fase secundária.

3.2. Preparação da camada TiO_2

A primeira etapa consistiu no tratamento dos substratos de FTO (*Fluor doped tin oxide*). Para a limitação da área do dispositivo, uma parte do substrato foi protegida com fita Kapton, e a parte condutora foi removida com zinco metálico e HCl 2M, processo conhecido como *etching*. Na próxima etapa os substratos foram limpos com detergente, acetona e isopropanol em ultrassom, durante 10 minutos. Após este processo, os substratos foram secos em estufa a 100°C por 30 minutos. Em seguida, os substratos foram tratados em forno de O_3 por 30 minutos.

Uma parte do substrato de FTO foi protegida com fita Kapton para limitação de um dos eletrodos. Posteriormente, uma solução 0,15 M de di-isopropóxido bis-acetilcetionato de titânio em 1-butanol foi depositada por *spin coating* a 2000 rpm por 20 segundos, sendo então tratada a 125 °C por 5 minutos.⁸²

Em seguida uma camada de TiO₂ mesoporosa foi depositada. Uma dispersão de nanopartículas de 20 nm foi preparada pela diluição de 149,71 mg da pasta Dyesol (18 NRT) em 1 mL de etanol. A deposição foi realizada por *spin coating* a velocidade de 5000 rpm por 30 segundos. Em seguida, o solvente foi evaporado a temperatura de 150 °C por 30 minutos, e as amostras foram sinterizadas a 500 °C por 30 minutos, com taxa de aquecimento de 2 °C/min e resfriadas até a temperatura de 100 °C. Estas duas camadas de TiO₂ formam a camada transportadoras de elétrons (ETL) da célula solar.

3.3. Preparação dos filmes de PbI₂

Soluções de PbI₂ 1M em DMF/DMSO, aquecidas a 70 °C, foram depositadas por *spin coating* em 4000 rpm por 20 segundos em substratos de FTO/TiO₂ pré-aquecidos a 45 °C. As soluções foram preparadas com diferentes razões molares de PbI₂:DMSO, como descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Proporção de PbI₂:DMSO para a preparação de 1 mL de solução 1M de PbI₂ na mistura de solventes DMF/DMSO.

PbI₂:DMSO (mol:mol)	DMSO (%)	PbI₂ (mg)	DMSO (μL)	DMF (μL)
1:0,0	0,0	461,01	0,0	1000,0
1:0,5	3,5	461,01	35,5	964,5
1:1,0	7,1	461,01	71,0	929,0
1:1,5	10,6	461,01	106,5	893,5
1:2,0	14,2	461,01	142,0	858,0
1:2,5	17,7	461,01	177,5	822,5

3.4. Preparação da perovskita

A perovskita foi preparada pelo método de duas etapas com troca intermolecular em um processo de *spin coating* com 4 etapas, como mostrado na Figura 11.

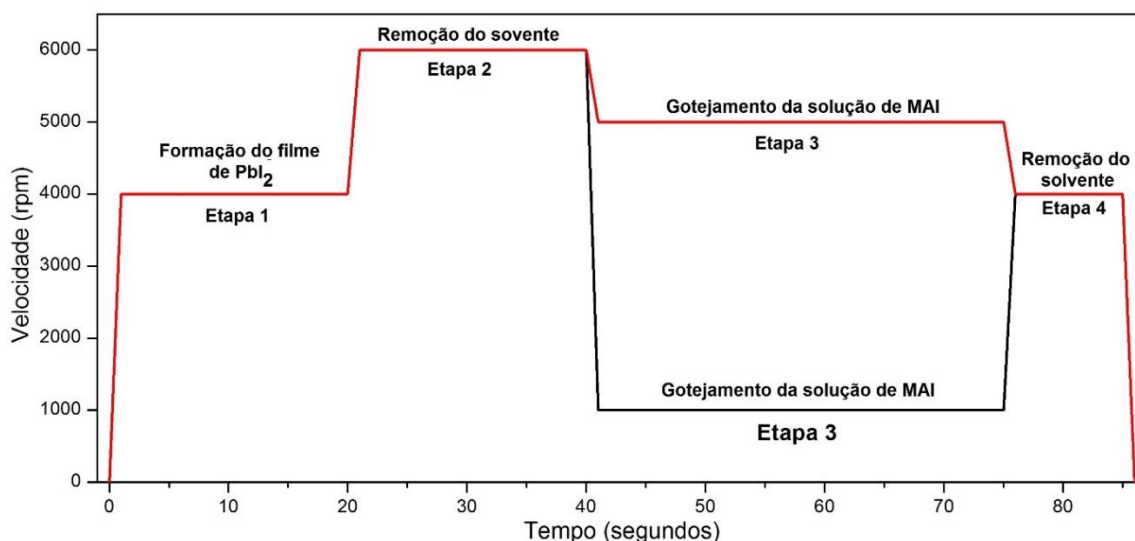


Figura 11: Etapas de preparação da perovskita pelo método de troca intermolecular utilizando a técnica de deposição de filmes por *spin coating*.

Antes de iniciar a deposição por *spin coating*, 30 μL da solução de PbI_2 :DMSO foram inseridos sobre o substrato de FTO/ TiO_2 , preaquecido a 45 $^\circ\text{C}$, e em seguida o processo, descrito na Figura 11, foi iniciado. A etapa 3 foi realizada nas velocidades de 1000 (1k) e 5000 (5k) rpm, e durante ela a solução de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) em isopropanol na concentração de 30 mg/mL foi gotejada sobre o substrato na frequência de 1 gota por segundo durante 1 minuto. O gotejamento foi realizado automaticamente por um acessório acoplado ao *spin coater*. Em seguida, as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 100 $^\circ\text{C}$ por 30, 60 e 90 minutos em atmosfera com 50-60 % de umidade relativa. As amostras foram identificadas como descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Identificação dos filmes de perovskita preparados em diferentes velocidade de rotação durante o gotejamento e diferentes tempos de tratamento térmico.

Identificação da amostra	Velocidade de rotação durante o gotejamento (Etapa 4) (rpm)	Tempo de tratamento térmico (minutos)
PVK_1k	1000	0
PVK_5k	5000	0
PVK_1k_30m	1000	30
PVK_1k_60m	1000	60
PVK_1k_90m	1000	90
PVK_5k_30m	5000	30
PVK_5k_60m	5000	60
PVK_5k_90m	5000	90

3.5. Montagem e caracterização das células solares

Para a preparação das células solares, uma camada do condutor de buracos (2,2',7,7'-tetraquis(*N,N'*-di-*p*-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno) (Spiro-OMeTAD, ou Spiro, First Materials), Figura 12 (a), foi depositada a partir de uma solução contendo 83,3 mg de Spiro-OMeTAD, 15,20 μL de uma solução de bis(trifluorometilsulfonil)imida de lítio (LiTFSI), Figura 12 (b), 170 mg/mL em acetonitrila, 8,05 μL de 4-*tert*-butilpiridina (TBP), Figura 12 (c), em 1 mL de clorobenzeno, a 2000 rpm durante 45 segundos.¹⁶ Em seguida as células solares foram deixadas por 12 horas dentro de um dessecador com umidade reduzida para oxidação do Spiro-OMeTAD. Para finalizar as células solares, uma camada de 80 nm de ouro (Au) foi evaporada utilizando-se um evaporador em alto vácuo, obtendo-se a configuração final FTO/TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/Spiro-OMeTAD/Au. Com a evaporação do Au, cada dispositivo era formado por 4 células como mostrado na Figura 12 (d), e a estrutura das camadas e diagrama de energias com os principais processos de transferência estão mostrados na Figura 12 (e) e Figura 12 (f) respectivamente.

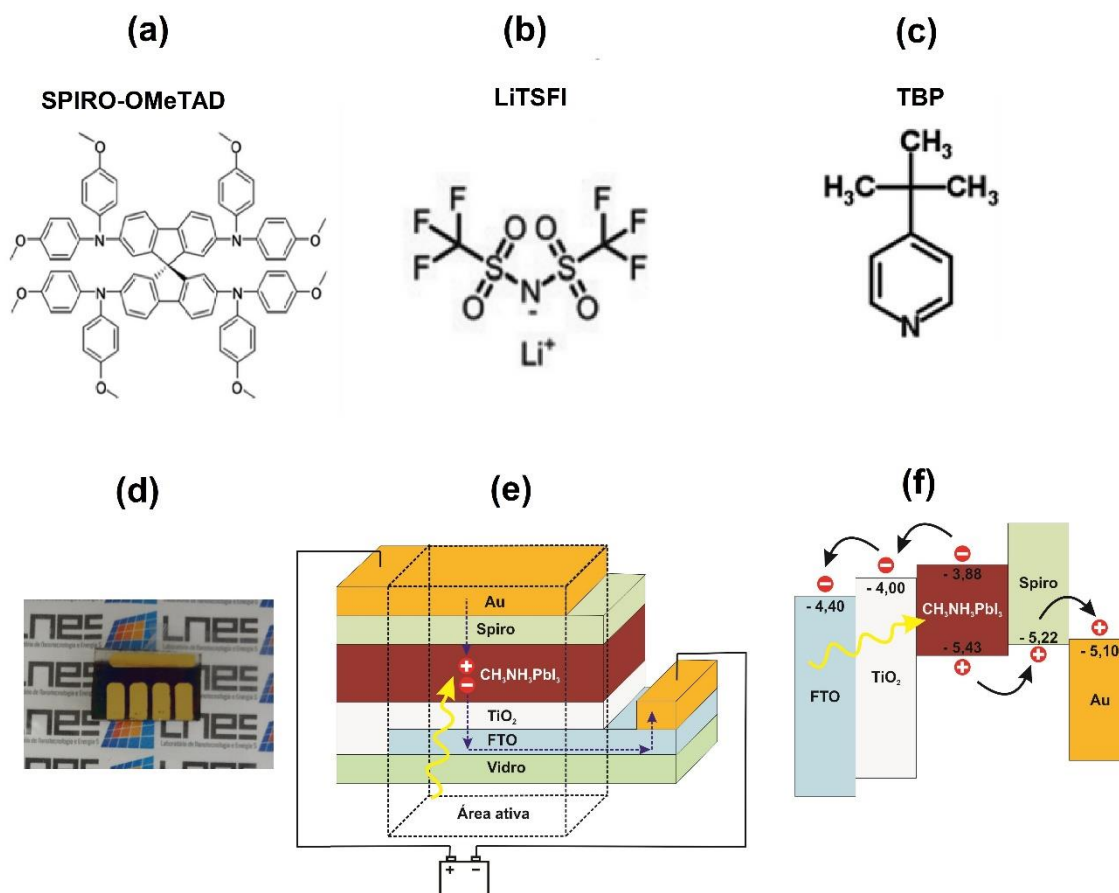


Figura 12: Estrutura molecular do (a) 2,2',7,7'-tetraquis(*N,N'*-di-*p*-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno (Spiro-OMeTAD), (b) bis(trifluorometilsulfonyl)imida de lítio (LiTFSI), (c) 4-*tert*-butilpiridina (TBP), (d) Fotografia de um dispositivo, (e) estrutura e (f) diagrama de energias das células solares de perovskita preparadas.

As camadas de TiO_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ e Spiro-OMeTAD foram preparadas ao ambiente com umidade relativa controlada por um desumidificador entre 50 e 60 %. Todos os dispositivos foram caracterizados com um simulador solar Sciencetech classe AAA, calibrado com uma célula solar de referência de silício com filtro KG5, com AM 1.5G a 100 mW/cm^2 . As curvas de densidade de corrente vs. tensão (J-V) foram feitas utilizando uma fonte de medida Keithley 2400, com passos de 10 mV, e *delay time* de 0,25 segundos, resultando na velocidade de 40 mV/s. As varreduras foram realizadas de 0,0 a 1,1 V (varredura direta) e de 1,1 a 0,0 V (varredura inversa).

3.6. Equipamentos utilizados

Os processos de deposição por *spin coating* foram realizados em um *spin coater* Laurell MODEL WS-650HZB-23NPP/UD3 com acessório de gotejamento automático de solução.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação Cu K α de comprimento de onda (λ) de 0,154 nm. Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em um Espectrofotômetro de Absorção IV. Agilent, modelo CARY 630 FTIR, no modo de atenuância. Os espectros na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) em um Espectrofotômetro de Absorção Agilent modelo Cary 60. As microscopias eletrônicas de varredura em um Microscópio JEOL JSM-6360LV e aceleração de 20 kV. As medidas de fotoluminescência foram obtidas com um ISS Photon Counting Spectrofluorometer nos comprimentos de onda de excitação de 485 e 650 nm, e as medidas de microscopia de força atômica em um Microscópio de Força Atômica Nanosurf, modelo Easy Scan2 FlexAFM.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação e caracterização dos filmes de perovskita

Inicialmente foram preparados filmes de PbI_2 com as soluções descritas na Tabela 1. O filme de PbI_2 :DMSO na proporção de 1:0,0 apresentou uma coloração amarela opaca. Com a adição contínua de DMSO os filmes se tornaram mais transparentes, como mostrado na Figura 13.



Figura 13: Imagens dos filmes de PbI_2 :DMSO com diferentes proporções sem tratamento térmico.

Pelos difratogramas de raios X normalizados, mostrados na Figura 14, é possível notar que nas amostras com as proporções de 1:0,0 ; 1:0,5 e 1:1,0 ocorre a formação de PbI_2 pela presença do pico principal em $12,70^\circ$ referente ao plano (001), e dos picos em $25,60^\circ$; $38,68^\circ$ e $52,42^\circ$ referente aos planos (002), (003) e (004) respectivamente. Na amostra com a proporção 1:0,0 ainda são observados picos em $22,94^\circ$; $34,40^\circ$; $39,68^\circ$ e $56,64^\circ$ referente aos planos (100), (102), (110) e (113) respectivamente, com menor intensidade. O PbI_2 cristaliza na estrutura do CdI_2 , que consiste de camadas de chumbos ligados aos iodios por ligações covalentes, e estas camadas interagem com as outras através de interações de van der Waals entre os átomos de iodo. A maior intensidade da família dos planos (001), indica o crescimento preferencial no eixo c, que é esperado devido as lamelas de PbI_2 estarem empilhadas ao longo deste eixo.^{83,84}

O filme preparado com a proporção de PbI_2 :DMSO 1:0,5 apresentou uma cristalinidade anormal, com aproximadamente 30 vezes mais contagens para o pico (100), em relação a amostra sem a adição de DMSO. O DMSO e o DMF apresentam 1,13 e 7,24 mbar de pressão de vapor respectivamente, a 30°C (303 K) (NIST,

National Institute of Standards and Technology). A maior cristalinidade pode ser atribuída à evaporação mais lenta do DMSO, devido à sua menor pressão de vapor, tornando mais lenta a cristalização, resultando em maior cristalinidade. Neste caso, o DMSO atua apenas como um solvente menos volátil.

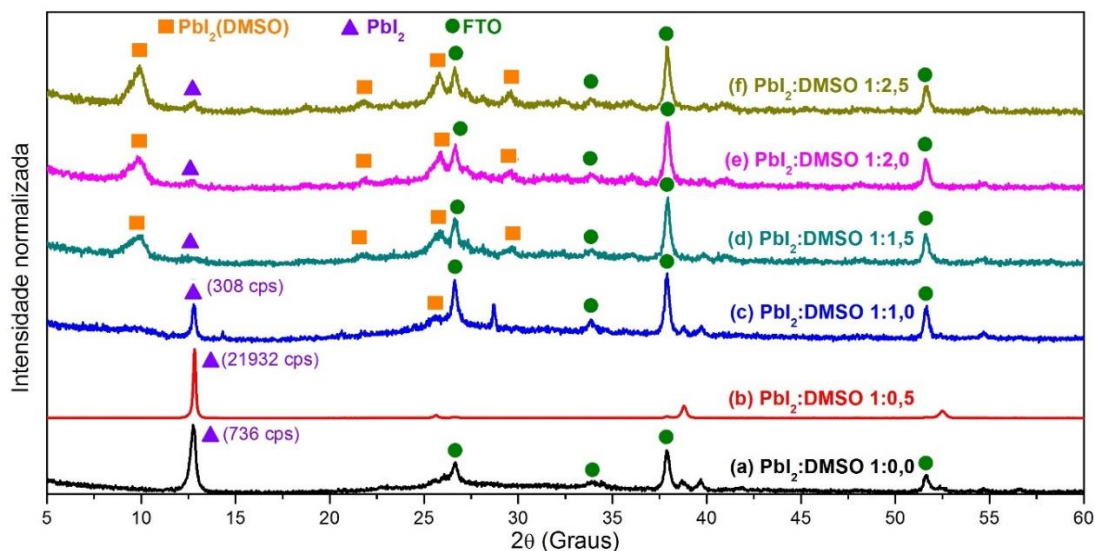


Figura 14: Difratomogramas de raios X dos filmes de Pbl₂:DMSO sem tratamento térmico, sobre um substrato de FTO/TiO₂ poroso.

Com a proporção de 1:1,0 a intensidade do pico Pbl₂ (100) diminui, e a partir da proporção de 1:1,5 é observado a presença de um pico alargado em 9,90° atribuído ao plano (100) do complexo Pbl₂(DMSO) como descrito por Jo *et al.*⁴³. A formação do complexo ocorre pela intercalação de moléculas de DMSO nas lamelas, aumentando a distância entre os planos (100) e deslocando esse pico para valores de 2θ menores como observado nos difratogramas. Com DMSO, o Pbl₂ também pode formar o complexo Pbl₂(DMSO)₂. Este teve sua estrutura resolvida por Miyamae *et al.*⁸⁵ em 1980, porém os autores não mostram o difratograma de raios X. O complexo Pbl₂(DMSO) e Pbl₂(DMSO)₂ pode ser diferenciado pela presença de dois picos para o complexo com uma molécula de DMSO e um pico com duas moléculas de DMSO próximo a 9,90 ° graus.⁸⁶ Através do ajuste dos picos próximos a 9,90° com a função Pearson VII, Figura 15, das amostras de Pbl₂:DMSO nas proporções 1:1,5; 1:2,0 e 1:2,5 foi observado a presença de dois picos, confirmando a formação do complexo Pbl₂(DMSO) nos filmes.

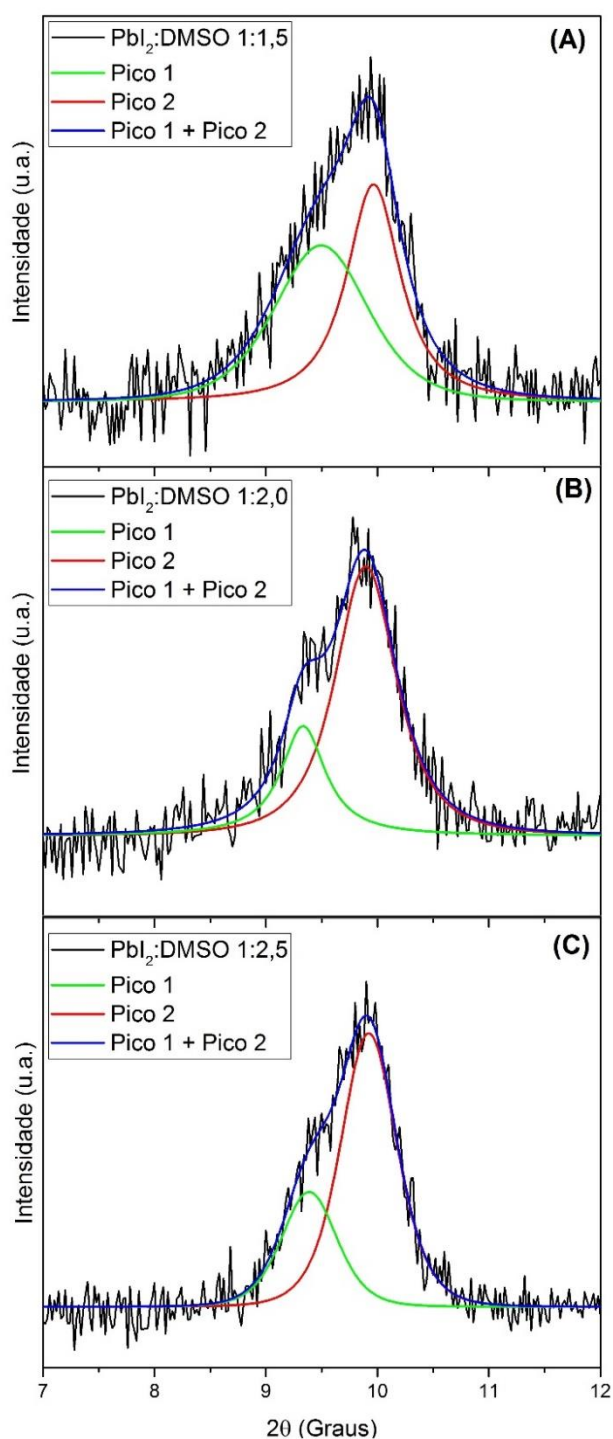


Figura 15: Ajuste do pico de DRX em $9,90^\circ$ com a função Pearson VII das amostras preparadas com PbI_2 :DMSO 1:1,5 (A), 1:2,0 (B) e 1:2,5 (C).

O DMF dissolve o PbI_2 pela coordenação do oxigênio do DMF com o Pb^{+2} , como mostrado nos espectros na região do infravermelho da Figura 16 ⁸⁷. O estiramento C=O (ν C=O) do DMF, Figura 16 (b), é observado em 1656 cm^{-1} , e na presença de PbI_2 a banda é deslocada para comprimentos de onda menores, 1634

cm^{-1} , Figura 16 (d), pela redução do caráter de ligação dupla, diminuindo sua energia de ligação. Para o DMSO é observada uma banda em 1017 cm^{-1} atribuída ao estiramento S=O ($\nu \text{ S=O}$), Figura 16 (a), que na mistura de DMSO/DMF, Figura 16 (c), aparece apenas como um pequeno ombro, mas que com a adição de PbI_2 tem sua intensidade aumentada e deslocada para 1000 cm^{-1} , Figura 16 (f) a (i). O DMSO coordena com Pb^{2+} pelo oxigênio, e esta coordenação diminui o caráter de ligação dupla S=O, deslocando a banda para comprimentos de onda menores, assim como observado. Observa-se também que a banda em 1634 cm^{-1} , referente ao DMF coordenado ao Pb^{2+} , tem sua intensidade diminuída com o aumento da quantidade de DMSO, indicando que o DMSO tem coordenação mais forte que o DMF com o PbI_2 .⁸⁷⁻

89

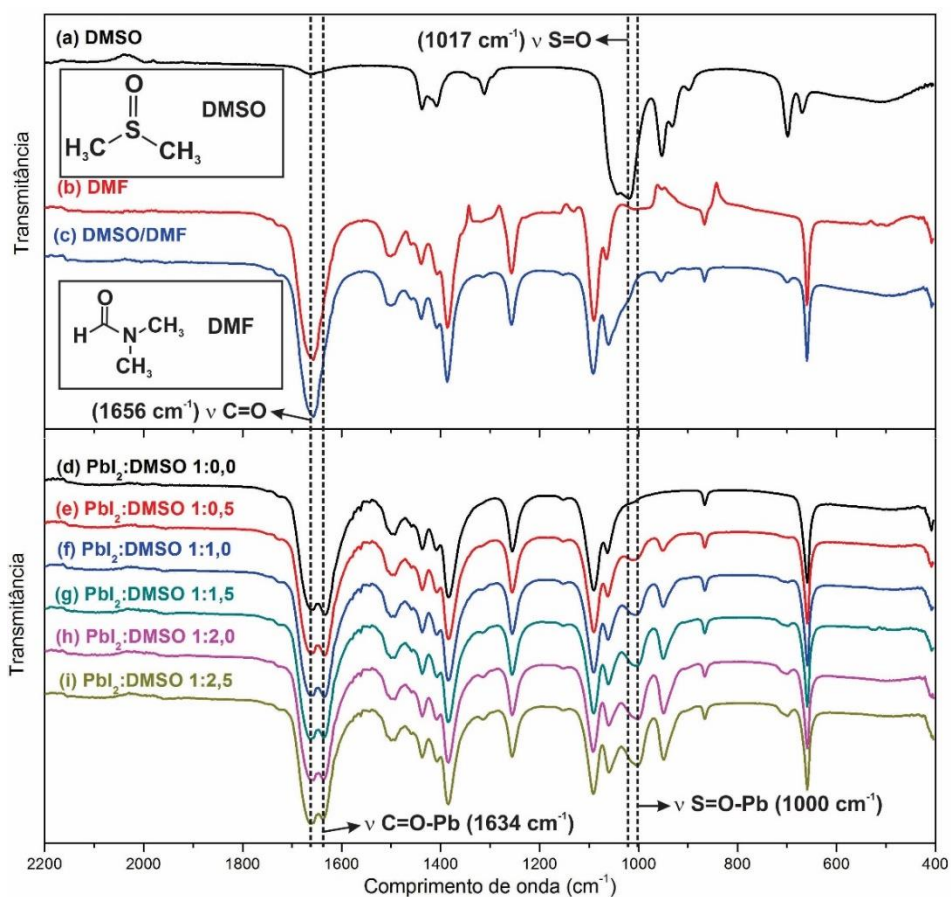


Figura 16: Espectros de infravermelho das soluções de (a) DMF, (b) DMSO, (c) DMSO/DMF, PbI_2 :DMSO nas proporções de 1:0,0 (d), 1:0,5 (e), 1:1,0 (f), 1:1,5 (g), 1:2,0 (h) e 1:2,5 (i).

O método de duas etapas com troca intermolecular consiste na troca do DMSO pelo metilamônio (MA), partindo de um filme do complexo $\text{PbI}_2(\text{DMSO})$, sendo assim, o filme preparado com a proporção de 1:1,5 foi escolhido para a preparação da perovskita.⁸⁶

Nos primeiros experimentos foi possível notar que a formação da perovskita era distinta dependendo dos parâmetros de deposição utilizados. Sendo assim, a etapa 3 foi realizada em 1k e 5k rpm. Com a velocidade de 1k rpm (PVK_1k), após o processo de preparação da perovskita, a amostra apresentou a coloração amarela transparente, Figura 17, indicando que não ocorreu a formação da perovskita que tem coloração marrom escura. Entretanto, com a velocidade de 5k rpm (PVK_5k), a cada gota de MAI que entrava em contato com a amostra ocorria uma mudança de coloração da amostra, tornando-a marrom escura no final do processo, como mostrado na Figura 17. Os espectros de absorção na região visível mostram que a amostra PVK_1k apresenta absorção em torno de 450 nm, e a PVK_5k apresenta absorção em torno de 780 nm, a qual indica a formação da perovskita.

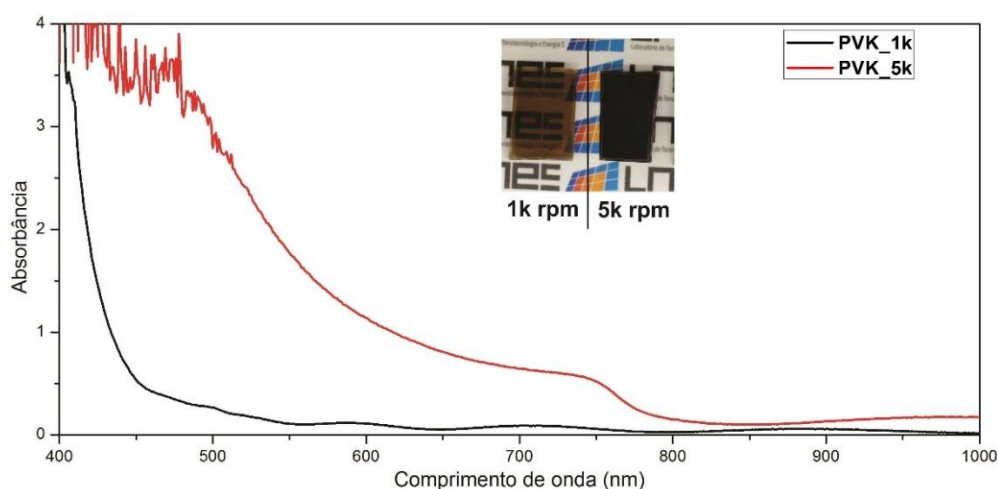


Figura 17: Espectros de UV-Vis das amostras PVK_1k e PVK_5k e fotografias das amostras. Substratos de FTO/ TiO_2 .

No difratograma de raios X da amostra PVK_1k, Figura 18 (b), observa-se a formação dos picos em 2θ de $6,48^\circ$, $7,18^\circ$, $9,16^\circ$, $21,80^\circ$, $25,4^\circ$, $27,16^\circ$, $30,58^\circ$ e $39,00^\circ$ que são atribuídos aos planos (002), (021), (022), (045), (151), (028), (172) e (200) respectivamente, do intermediário $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$.³¹ Observa-se também um pico em $9,74^\circ$ referente ao $\text{PbI}_2(\text{DMSO})$ que não foi convertido ao intermediário. Não se observa a presença do pico característico da perovskita em torno de $14,12^\circ$,

entretanto, é possível observar dois picos de baixa intensidade em $19,78^\circ$ e $31,56^\circ$ que são atribuídos aos planos (112) e (114) da perovskita, indicando a formação de uma pequena quantidade desse material.

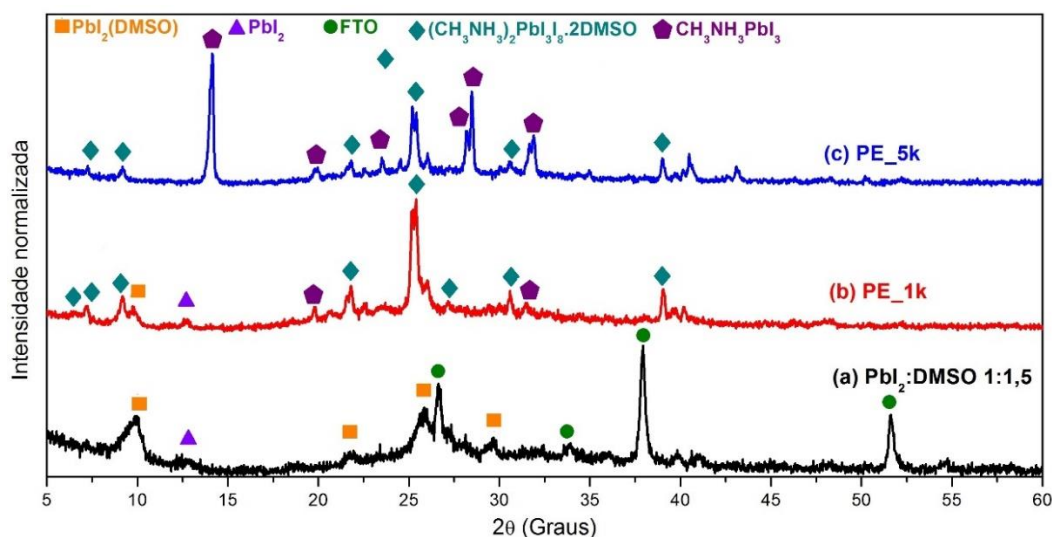


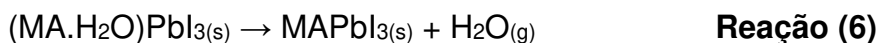
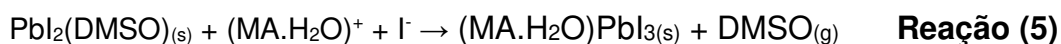
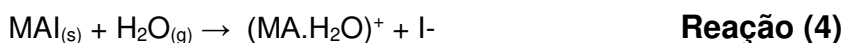
Figura 18: Difratogramas de raios X do filme de (a) $\text{PbI}_2\text{:DMSO } 1:1,5$; (b) PVK_1k e (c) PVK_5k.

Com o aumento da velocidade, amostra PVK_5k, observa-se a presença dos picos atribuídos ao intermediário $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8.2\text{DMSO}$ em $7,24^\circ$, $9,18^\circ$, $14,12^\circ$, $21,82^\circ$, $25,18^\circ$, $25,38^\circ$ e $30,54^\circ$, porém com menor intensidade. Não é verificada a presença do pico referente ao intermediário $\text{PbI}_2(\text{DMSO})$, mas a presença dos picos da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tetragonal em $14,12^\circ$, $19,76^\circ$, $23,50^\circ$, $28,16^\circ$, $28,46^\circ$ e $31,96^\circ$ referente aos planos (110), (004), (211), (004), (220) e (114) respectivamente, comprovam a sua formação mesmo sem tratamento térmico.⁹⁰

Na preparação da amostra PVK_1k, quando cada gota de solução de MAI dissolvida em isopropanol chega ao filme, ela é espalhada na amostra pela rotação formando um filme líquido que é gradualmente seco. Mas antes que ocorra a secagem completa, que precisa de um tempo maior que ~ 4 segundos para 1k rpm, uma nova gota chega à amostra mantendo o filme líquido e a superfície sem o contato direto com a atmosfera. Neste experimento é observada uma mudança inicial de coloração do amarelo transparente referente ao complexo $\text{PbI}_2(\text{DMSO})$, Figura 13, para marrom transparente, do intermediário $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8.2\text{DMSO}$, Figura 17. Para a preparação da amostra PVK_5k, o processo de formação do filme líquido sobre a amostra é o mesmo, porém como a rotação é 5 vezes maior, a secagem do filme líquido ocorre mais rápido,

deixando a amostra em contato com a atmosfera antes da seguinte gota chegar ao filme.

Pelos experimentos realizados, as moléculas de DMSO não são substituídas espontaneamente pelos cátions MA, como descrito por Yang *et al.*⁹¹. Para que isso ocorra é necessário que a amostra entre em contato com a atmosfera durante a etapa de gotejamento da solução de MAI. A formação pode ocorrer devido à saída das moléculas de DMSO na forma gasosa, quando ocorre o contato com a atmosfera, formando a perovskita, hipótese que é pouco provável pelo fato do DMSO ter coordenação forte com o PbI_2 , de tal forma que no complexo $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$, o DMSO é que impede a formação da perovskita sem tratamento térmico. Outra hipótese é a participação da água no mecanismo de formação. Para tal formação (PVK_5k), de acordo com as observações mencionadas, propomos o seguinte mecanismo:



Inicialmente ocorre a formação de um filme líquido de MAI e após a evaporação do isopropanol, um filme sólido, que é hidratado pelas moléculas de água contidas na atmosfera devido ao caráter higroscópico do metilamônio, Reação (4), formando $(\text{MA} \cdot \text{H}_2\text{O})^+$.^{47,92} Estas moléculas hidratadas substituem o DMSO ligado ao PbI_2 , do complexo $\text{PbI}_2(\text{DMSO})$, Reação (5), formando o composto $(\text{MA} \cdot \text{H}_2\text{O})\text{PbI}_3$ relatado por Hao *et al.*⁴² e Imler *et al.*⁹². Esta perovskita hidratada e incolor, se converte espontaneamente a MAPbI_3 em temperatura ambiente, Reação (6), formando a perovskita MAPbI_3 .⁹² Todo este processo ocorre durante a etapa de *spin coating*.

Com o tratamento térmico a 100 °C durante 30 (PVK_1k_30m), 60 (PVK_1k_60m) e 90 (PVK_1k_90m) minutos as amostras preparadas em 1k rpm se tornaram marrons escuras e as amostras preparadas em 5k rpm (PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m) tiveram suas colorações intensificadas, como mostrado na Figura 19. Com o tratamento térmico todas apresentaram absorção se

iniciando em aproximadamente 775 nm (1,60 eV), e se estendendo até a região do UV, não sendo observada mudança do valor de *band gap* com os diferentes tratamentos térmicos. Os filmes preparados em 1k rpm apresentaram uma menor absorção em relação aos preparados em 5k rpm, e não se observa grande diferença entre os diferentes tempos de tratamento termico nas diferentes velocidades de preparação.

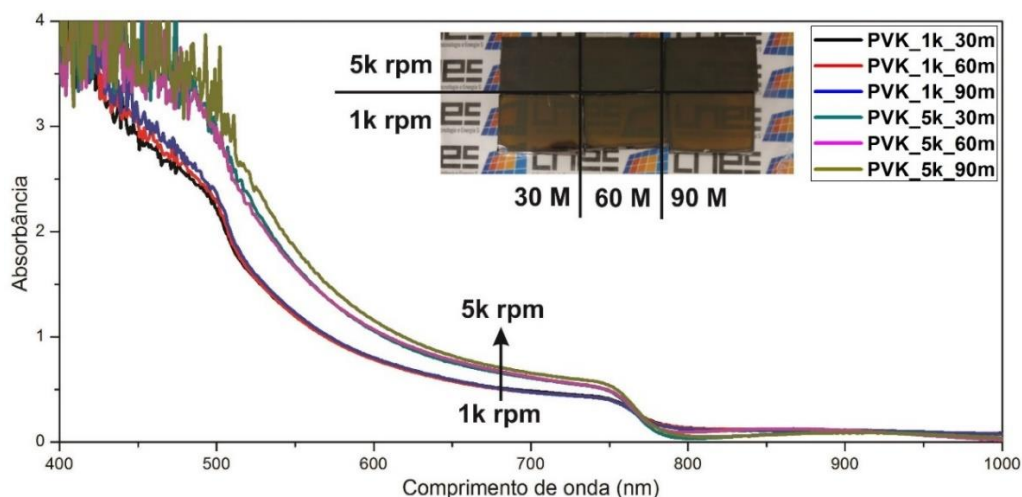


Figura 19: Espectros de UV-Vis. das amostras PVK_1k_30m, PVK_1k_60m, PVK_1k_90m, PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m e fotografias. Substratos de FTO/TiO₂.

Com o tratamento térmico ocorre a formação da perovskita, como mostrados no difratogramas de raios X, Figura 20. Nas amostras preparadas em 1k rpm observa-se os picos referentes a fase tetragonal da perovskita CH₃NH₃PbI₃ em 14,26°, 20,12°, 23,62°, 24,64°, 28,56°, 32,00° e 43,46° referente aos planos (110), (200), (211), (202), (220), (222), (314) respectivamente, para a amostra PVK_1k_30m. Os mesmos picos são observados nas outras duas condições de tratamento térmico. Nas amostras preparadas em 1k rpm com as três diferentes temperaturas, Figura 20 (a), (b) e (c), observa-se a presença do pico referente ao plano (100) do PbI₂ em 12,78°, mostrando que com estas condições a formação da perovskita não foi completa. A menor absorção de radiação pelos filmes de perovskitas preparadas em 1k rpm, Figura 19, pode ser explicada pela menor quantidade de perovskita formada pela presença do PbI₂ no material. A presença de PbI₂ nos filmes após o tratamento térmico pode ser explicada devido ao complexo

$\text{PbI}_2(\text{DMSO})$ existente previamente à etapa de aquecimento, que perde as moléculas de DMSO e como consequência tem-se a cristalização do PbI_2 .

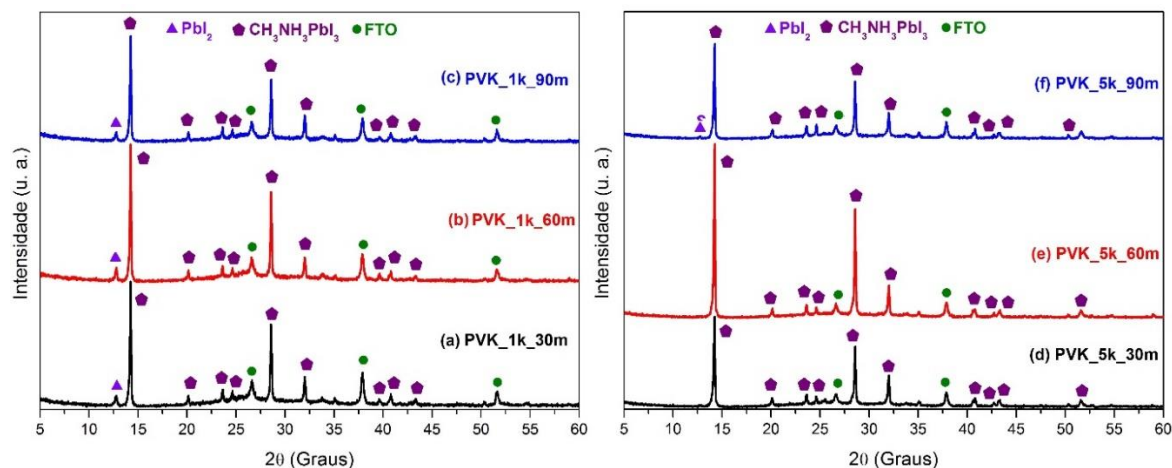


Figura 20: Difrátogramas de raios X das amostras PVK_1k_30m, PVK_1k_60m, PVK_1k_90m, PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m.

Para as amostras preparadas em 5k rpm observa-se a presença dos picos referentes a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tetragonal após o tratamento térmico nas três temperaturas. Nas amostras PVK_5k_30m e PVK_5k_60m não se observa a presença do pico principal referente ao PbI_2 , porém na amostra PVK_5k_90m observa-se um pico pequeno e largo referente ao PbI_2 , sugerindo que a partir deste tempo inicia-se a decomposição da perovskita. A quantidade de MAI que é gotejada sobre o filme é muito maior que a quantidade de $\text{PbI}_2(\text{DMSO})$, portanto espera-se um excesso de MAI no filme. A evaporação do excesso do MAI é importante para a cristalização da perovskita e o alto desempenho das células solares pela eliminação de defeitos no material. A decomposição da perovskita ocorre em $300\text{ }^\circ\text{C}$,⁹³ porém na temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ ²⁶ com pequenos intervalos de tempo, ou $105\text{ }^\circ\text{C}$ ⁹⁴ em tempos prolongados (3 horas), a decomposição da superfície ou nos contornos de grão podem ocorrer.

A presença de PbI_2 nos filmes de perovskita é reportado em células solares de alta eficiência,^{37,95} entretanto, a presença deste material leva a uma redução na estabilidade das células solares ao longo do tempo, logo a sua presença não é benéfica.^{38,39} Visando obter dispositivos com melhor estabilidade para a aplicação destas células solares em estudos futuros, optou-se por seguir os estudos com a

perovskita preparada em 5k rpm, uma vez que nas preparadas em 1k rpm foi observado a presença de PbI_2 residual.

A morfologia dos filmes de perovskita em uma célula solar deste tipo é crucial para seu alto desempenho. Neste tipo de dispositivo, a perovskita atua como o absorvedor dos fótons, e ela tem também a função de separar a ETL (TiO_2) e a HTL (Spiro-OMeTAD) e evitar a recombinação entre as cargas. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos filmes de perovskitas depositados sobre TiO_2 , estão mostradas na Figura 21.

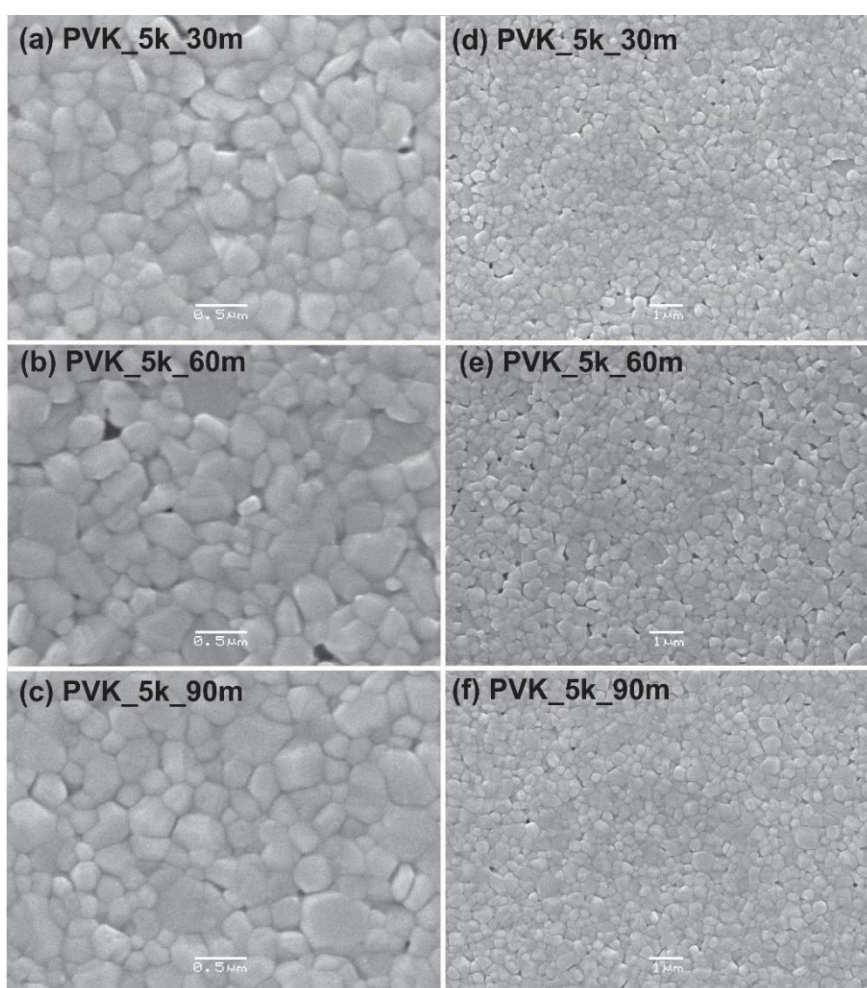


Figura 21: Microscopias eletrônicas de varredura das amostras PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m com maior (a-c) (esquerda) e menor (d-f) (direita) aproximação.

Pelas imagens obtidas é possível verificar a formação de filmes de perovskita cobrindo praticamente todo o filme de TiO_2 , mostrando-se adequados para utilização em células solares com baixa recombinação na interface TiO_2 /Spiro-

OMeTAD. A amostra PVK_5k_30m, Figura 21 (a), apresenta grãos de tamanho aproximado de 300 nm, e com o aumento do tempo, amostras PVK_5k_60m e PVK_5k_90m, Figura 21 (b) e (c) respectivamente, observa-se um pequeno aumento no tamanho para valores em torno de 400 nm. A rugosidade (Rms) dos filmes foi medida por microscopia de força atômica, e os valores encontrados foram entre 15 e 20 nm, não sendo possível encontrar uma variação significativa entre os diferentes tempos de tratamento térmico.

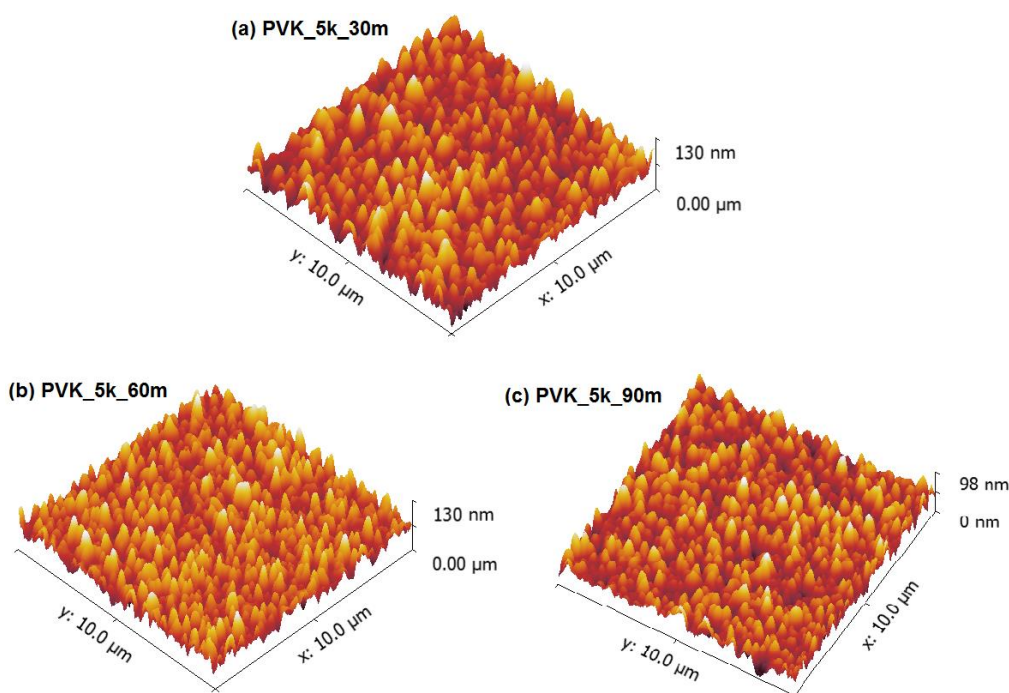


Figura 22: Microscopias de força atômica das amostras (a) PVK_5k_30m, (b) PVK_5k_60m e (c) PVK_5k_90m.

As medidas de fotoluminescência das amostras foram realizadas em dois comprimentos de onda de excitação diferentes, 485 nm e 650 nm. A penetração da radiação de 485 nm é de aproximadamente 65 nm,⁹⁶ sendo possível análises superficiais dos filmes de perovskita, e a radiação de 650 nm tem uma penetração maior, sendo possível uma análises da parte mais interna do filme de perovskita.⁹⁷ Os espectros de emissão estão mostrados na Figura 23, e os ajustes por gaussianas na Figura 24 .

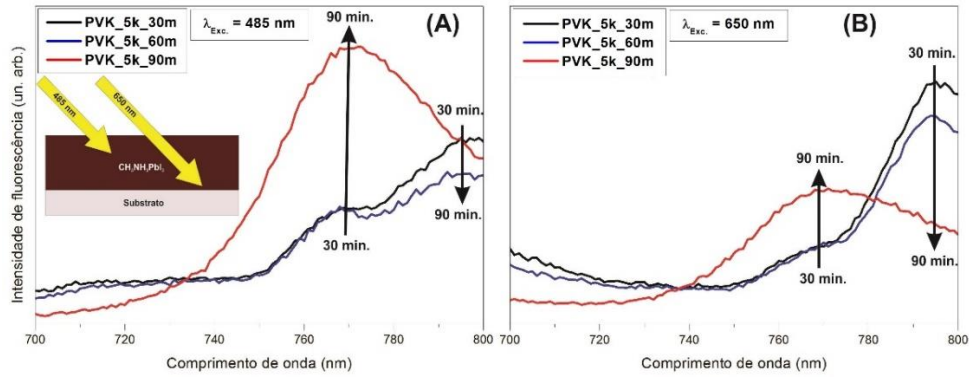


Figura 23: Espectros de emissão das amostras PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m com excitação de 485 nm (A) e 650nm (B).

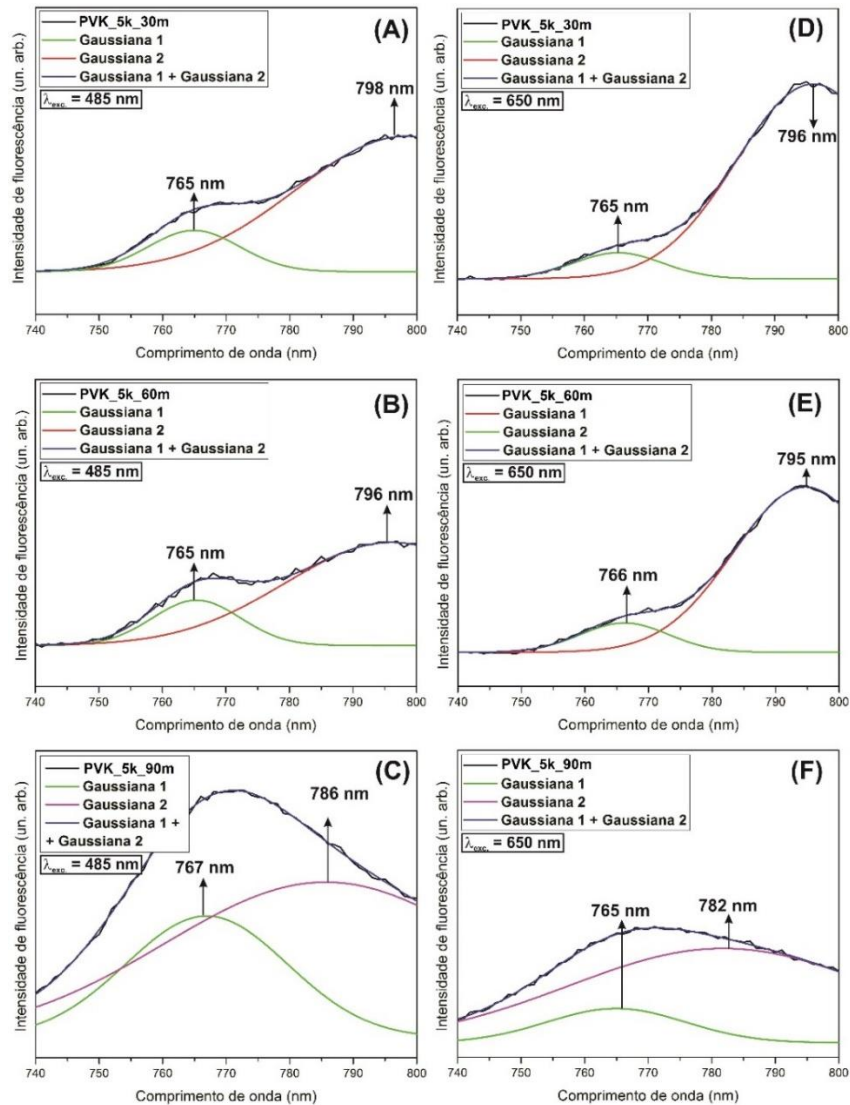


Figura 24: Ajuste por gaussianas dos espectros de emissão das amostras PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m, excitadas em 485 nm (A), (B) e (C) e 650 nm (D), (E) e (F).

Com 485 nm observa-se a presença de dois picos para PVK_5k_30m e PVK_5k_60m. A primeira banda em 765 nm pode ser atribuída a transição banda-banda da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, que tem a mesma intensidade com os dois tratamentos térmicos. E a segunda banda em 798 nm e 796 nm para PVK_5k_30m e PVK_5k_60m respectivamente, são atribuídas a recombinação Shockley-Read-Hall (SRH). Na recombinação SRH, elétrons (ou buracos) ficam preso por um nível energético na banda proibida (*deep level*), que é criado devido a defeitos pontuais na estrutura que também são conhecidos como *traps*. Estes defeitos podem ser formados pelo excesso de MAI na preparação da perovskita. Com o aumento do tempo de tratamento térmico, a banda de recombinação SRH diminui de intensidade até desaparecer em PVK_5k_90m, que pode ser devido a saída de todo o excesso de MAI e pela redução de defeitos. Em PVK_5k_90m, através do ajuste de gaussianas, foi ainda possível identificar uma banda em 786 nm que pode ser atribuída a outra banda de recombinação SRH formada pela saída excessiva de MAI, iniciando a formação de PbI_2 na superfície e contorno de grãos da perovskita, que foi observado por Shao *et al.* em 782 nm.⁹⁷

O excesso de MAI na perovskita pode criar defeitos pontuais como MAI_i , MAI_l , MA_{Pb} , I_{MA} , I_i e I_{Pb} (X_y , onde X representa o átomo/íon, e y o sitio onde X se encontra, sendo i o interstício). Esses tipos de defeitos são estudados por cálculos teóricos, porém, na literatura ainda não há um consenso quanto ao tipo de nível energético gerado por estes defeitos. Yin *et al.*⁵² encontraram uma alta energia de formação de defeitos I_{Pb} e I_{MA} , que podem criar *deep levels*, que atuam como centros de recombinação de SRH, mas Agiorgousis *et al.*⁹⁸ afirmam que I_{MA} leva a formação de trimeros de iodo, gerando também *deep levels*. Já Du⁹⁹ afirma que somente I_i pode criar *deep levels* na banda proibida da perovskita. A existência de *deep levels* na perovskita MAPbI_3 foi reportada por Xiaxi Wu *et al.*¹⁰⁰, e os autores ainda mostram que quando se passa para estruturas 2D estes defeitos são mais evidentes. A perovskita MAPbI_3 pode formar estruturas de menor dimensão, 2D, 1D e 0D¹⁰¹ quando se tem um excesso de MAI. Assim a formação de estruturas de menor dimensão é plausível neste caso, pelo excesso de MAI discutido anteriormente, e a formação destas estruturas podem combinar ou não com os defeitos pontuais, sendo possível observar bandas de recombinação SRH. Por difração de raios X a distinção clara de

estruturas 2D e 3D não é possível pelas duas estruturas apresentarem a mesma periodicidade a longo alcance.

Na análise realizada com 650 nm, Figura 23 (B), para as perovskitas PVK_5k_30m e PVK_5k_60m são observadas as mesmas bandas que na análise anterior, porém a banda correspondente a recombinação SRH proveniente do excesso de MAI possui maior intensidade em relação à da perovskita. Isso pode ser atribuído à maior concentração de MAI no interior do filme, se comparada ao da sua superfície. Na PVK_5k_90m através do ajuste de gaussianas, Figura 24 (F), também é possível observar a banda em 782 nm, atribuída a recombinação SRH formados pela saída excessiva de MAI. Pelas análises de fotoluminescência é possível inferir que um pequeno tempo de tratamento térmico leva a formação de uma quantidade grande de defeitos pelo excesso de MAI, que é reduzido através do maior tempo, e com 90 minutos é possível identificar defeitos provenientes da degradação da superfície, que corroboram com o aparecimento do pico do PbI_2 nos difratogramas de raios X. Cabe resaltar que esta distribuição de defeitos pode ser alterada pela aplicação de potencial ou iluminação nas células solares, pela migração de íons presente nas perovskitas.^{78,102}

4.2 Caracterização fotovoltaica das células solares

Os parâmetros fotovoltaicos das células solares com PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m estão apresentados na Tabela 3 e Figura 25.

Tabela 3: Parâmetros fotovoltaicos das células solares de perovskitas preparadas com os filmes PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m. Número de células: 12 para cada condição.

		J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	n (%)
PVK_5k_30m	Direta	16,82 ± 1,85	0,86 ± 0,09	48,15 ± 6,67	6,92 ± 1,42
	Inversa	16,36 ± 1,55	0,94 ± 0,05	61,78 ± 3,44	9,48 ± 0,93
PVK_5k_60m	Direta	17,10 ± 1,40	0,96 ± 0,05	57,67 ± 4,22	9,46 ± 1,44
	Inversa	16,98 ± 1,52	0,96 ± 0,03	63,65 ± 6,55	10,39 ± 1,45
PVK_5k_90m	Direta	17,22 ± 1,12	0,98 ± 0,01	60,73 ± 2,43	10,25 ± 0,78
	Inversa	17,11 ± 1,12	0,97 ± 0,01	66,61 ± 4,81	11,00 ± 1,04

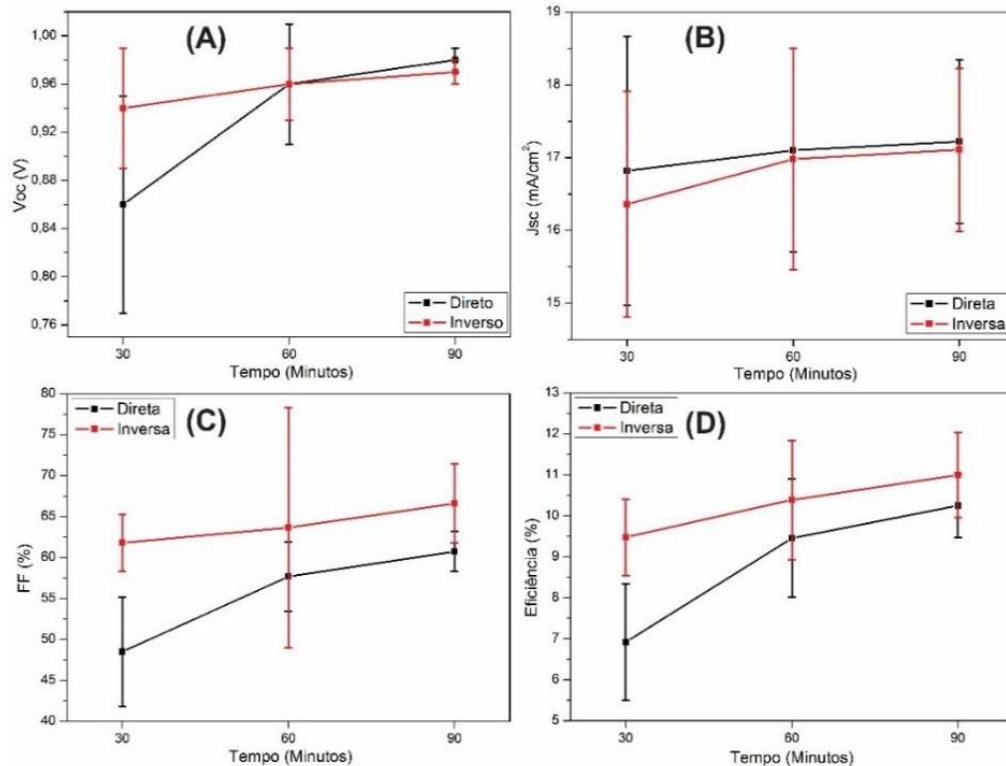


Figura 25: Parâmetros fotovoltaicos (A) V_{oc} , (B) J_{sc} , (C) FF e (D) eficiência das células solares de perovskitas preparadas com os filmes PVK_5k_30m (30 minutos), PVK_5k_60m (60 minutos) e PVK_5k_90m (90 minutos).

O V_{oc} das células solares, Figura 25 (A), aumentou de 0,86 para 0,98 V na medida direta e de 0,94 para 0,97 V na medida inversa de PVK_5k_30m para PVK_5k_90m. Com PVK_5k_30m o V_{oc} da medida direta é menor que inversa, comportamento que é invertido em PVK_5k_90m. O V_{oc} máximo ou teórico de uma célula solar de perovskita pode ser estimado pela diferença entre as bandas de condução do condutor tipo N (TiO_2) e a banda de valência do tipo P (Spiro-OMeTAD). Já o V_{oc} medido em uma célula solar por este valor menos as perdas por recombinação nas interfaces dos materiais. Nos dispositivos preparados nenhum destes dois materiais foi alterado diretamente, então a mudança de V_{oc} se pode ser atribuída a alteração na recombinação das interfaces da perovskita. O menor V_{oc} com o menor tempo de tratamento térmico pode ser atribuído a recombinação SRH criada pelos *deep levels*, que são reduzidos com maior tempo, levando ao aumento do V_{oc} .

As células solares tiveram sutil aumento da J_{sc} de PVK_5k_30m para PVK_5k_90m, Figura 25 (B), e a diferença entre a medida direta e inversa diminuiu com o maior tempo de tratamento térmico. Porém pelo desvio padrão os três tratamentos térmicos não promovem uma grande diferença na J_{sc} . A corrente

fotogerada por uma célula solar é proporcional à quantidade de radiação absorvida pela camada ativa da célula. Como não houve variação significativa da absorção da perovskita com diferentes tratamentos térmicos, Figura 19, não se espera um aumento significativo na corrente fotogerada. Além disso, os filmes de perovskita como mostrados anteriormente são bastante homogêneos em relação ao tamanho de grão e cobertura.

Observa-se também aumento no FF das células com o aumento do tempo de tratamento térmico, Figura 25 (C), chegando a 60,73 e 66,61 % com PVK_5k_90 para a medida direta e inversa respectivamente. Com PVK_5k_30m, a diferença entre o FF da medida direta e inversa é de 13,63 % e reduz para 5,88 % com PVK_5k_90m. O FF é diretamente influenciado pelos valores de resistência em série (R_s), que expressa a condutividade da célula solar relacionada à mobilidade de cargas, e pela resistência *shunt* (R_{sh}), que se refere às perdas por recombinação na célula solar, particularmente na interface de cada material.¹⁰³ A diminuição do R_s e aumento da R_{sh} levam ao aumento do FF. Os valores calculados de R_s e R_{sh} estão na Tabela 4.

Tabela 4: Resistências em série (R_s) e *shunt* (R_{sh}) das células solares de perovskitas PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m na medida direta e inversa.

	PVK_5k_30m		PVK_5k_60m		PVK_5k_90m	
	Direta	Inversa	Direta	Inversa	Direta	Inversa
R_s ($\Omega.cm^2$)	14,16	10,73	11,55	9,12	8,95	7,85
R_{sh} ($\Omega.cm^2$)	$1,20 \times 10^2$	$3,61 \times 10^2$	$5,74 \times 10^2$	$2,51 \times 10^3$	$5,98 \times 10^2$	$2,90 \times 10^3$

É possível observar redução nos valores de R_s , e um aumento de R_{sh} com o aumento do tempo de tratamento térmico, o que leva ao aumento do valor de FF, Figura 25. Observa-se também que os valores de R_s são maiores na medida direta, enquanto que os valores de R_{sh} são menores em relação a inversa, isso se deve ao fenômeno de histerese observado em células solares de perovskitas. Em células solares de perovskitas o principal fator responsável pela diminuição da R_{sh} é a recombinação entre os elétrons e buracos do TiO_2 e Spiro-OMeTAD respectivamente, devido à baixa cobertura do TiO_2 pela perovskita. Todavia nos filmes da Figura 21 observa-se a cobertura próxima a 100 %, minimizando os processos de recombinação entre estas duas interfaces. Sendo assim o aumento do FF, pode ser atribuído à

redução da quantidade de *deep levels* e aumento da mobilidade de cargas pela saída de MAI e aumento da estequiometria da perovskita, ou seja, a relação entre MA, Pb^{2+} e I⁻ fica mais próxima de 1:1:3.⁹⁴

A eficiência das células solares aumentou com o aumento do tempo de tratamento térmico, como observado na Figura 25 (D), atingindo valores de eficiência média de 10,25 % e 11,00 % para a medida direta e inversa respectivamente, para a amostra PVK_5k_90m. Porém, a célula que apresentou a melhor eficiência foi a preparada com PVK_5k_60m, Figura 26, chegando a 11,90 % e 12,91 % para a medida direta e inversa respectivamente, perante 11,66 % e 12,59 % para PVK_5k_90m. Isso se deve ao fato das células solares preparadas com os filmes PVK_5k_60m apresentarem média próxima às PVK_5k_90m, Tabela 3, e com distribuição de eficiência mais larga que PVK_5k_90m, como mostrado na Figura 27. O aumento da eficiência é atribuído principalmente ao aumento do V_{oc} e FF das células solares, sendo que o J_{sc} não teve grande aumento.

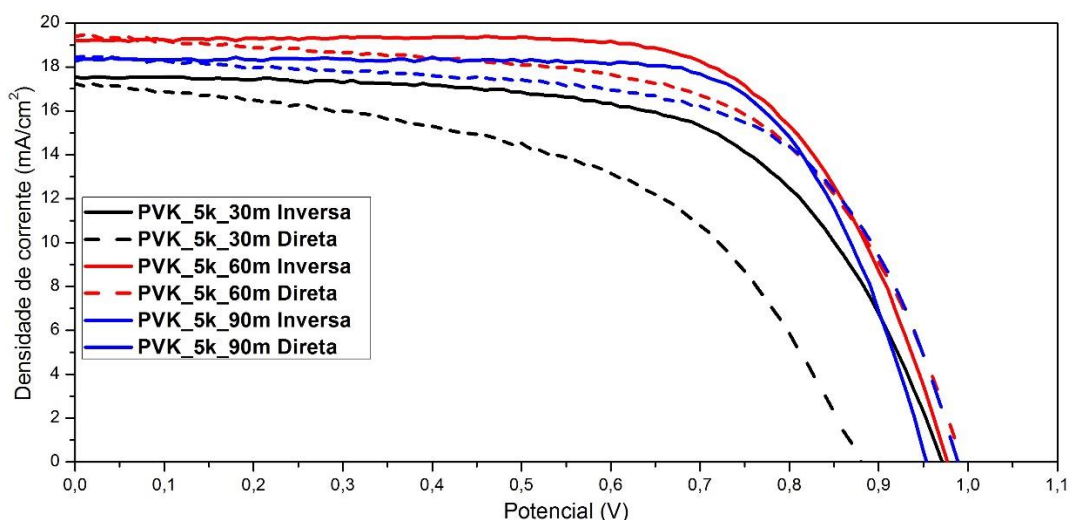


Figura 26: Gráfico de densidade de corrente vs. potencial das melhores células solares de perovskita com PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m.

Tabela 5: Parâmetros fotovoltaicos das melhores células solares de perovskitas preparadas com os filmes PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m.

		V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	n (%)
PVK_5k_30m	Direta	0,88	17,23	52,56	7,97
	Inversa	0,97	17,56	63,21	10,77
PVK_5k_60m	Direta	0,99	19,39	61,99	11,90
	Inversa	0,98	19,19	68,65	12,91
PVK_5k_90m	Direta	0,99	18,44	63,87	11,66
	Inversa	0,95	18,26	72,57	12,59

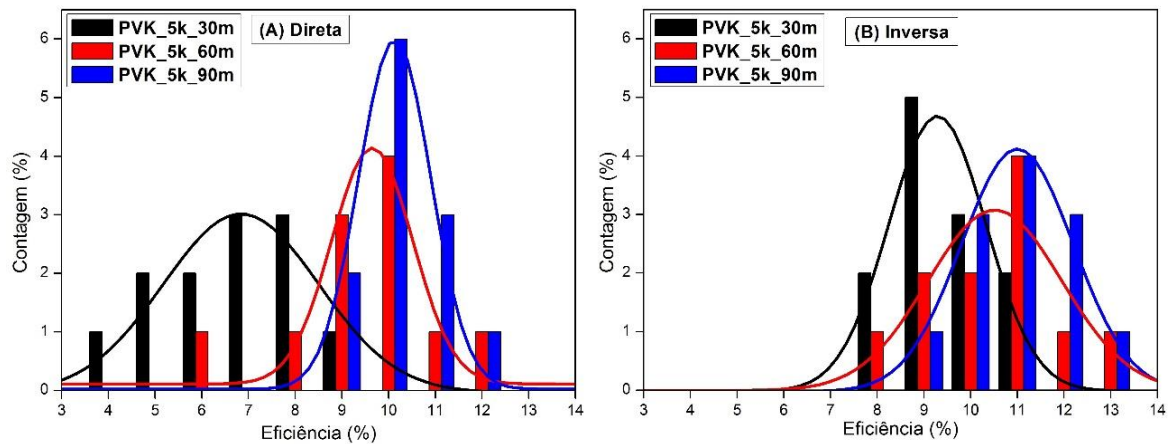


Figura 27: Distribuição das eficiências na medida (A) direta e (B) inversa das células solares preparadas com PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m. Número de células para cada condição de 12.

A eficiência das células solares é estimada por meio das medidas de varredura de V vs J, porém nesta medida as células ficam em cada potencial por um curto tempo, tempo menor que sua completa estabilização. Sendo assim as melhores células de cada tratamento térmico foram submetidas ao V_{mp} durante 270 segundos e a eficiência foi estimada, Figura 28.

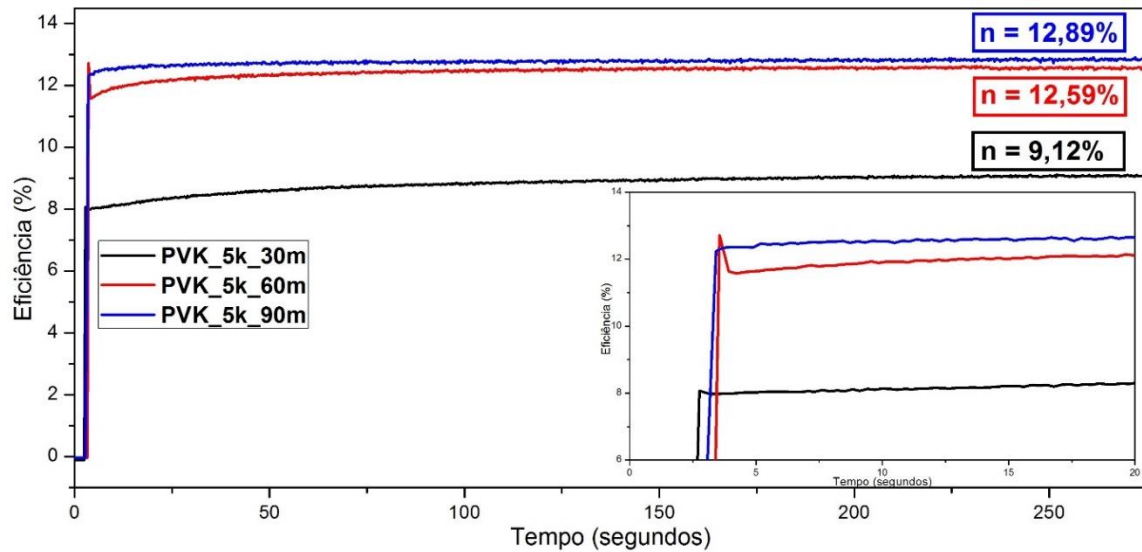


Figura 28 : Eficiência de conversão em função do tempo para as células solares com 30, 60 e 90 minutos de tratamento térmico, as células foram submetidas ao V_{mp} de cada célula.

As células com PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m foram submetidas aos potenciais V_{mp} de 0,71, 0,74 e 0,76 V respectivamente. O aumento do V_{mp} se deve ao aumento do FF com o aumento do tempo de tratamento térmico. A célula PVK_5k_30m levou mais tempo para a estabilização da eficiência em relação às preparadas com PVK_5k_60m e PVK_5k_90m, que pode ser atribuído a maior quantidade de defeitos observados nas medidas de fotoluminescência. Nas medidas de V vs J, as células com PVK_5k_60m apresentaram maior eficiência em relação as PVK_5k_90m, porém, para a medida de eficiência em função do tempo as células com PVK_5k_90m apresentaram maior valor, chegando a 12,89 %. Observa-se também que nas amostras PVK_5k_30m e PVK_5k_60m, após início da iluminação, ocorre a formação de um pico de eficiência, destaque do *inset* da Figura 28, que reduz drasticamente na escala de segundos. Então ocorre a estabilização da eficiência, pico que é atribuído ao efeito capacitivo presente nas células solares,¹⁰⁴ sugerindo que as células com PVK_5k_30m e PVK_5k_60m tem este efeito, e que com PVK_5k_90m este efeito não ocorre ou é minimizado.

Para avaliação da histerese das células solares, a velocidade de varredura das curvas de V vs J foi variada pela mudança do *delay time*, obtendo-se as velocidades de 40, 20 e 10 mV/s na medida direta e inversa. Os resultados estão na Figura 29, Figura 30 e Figura 31.

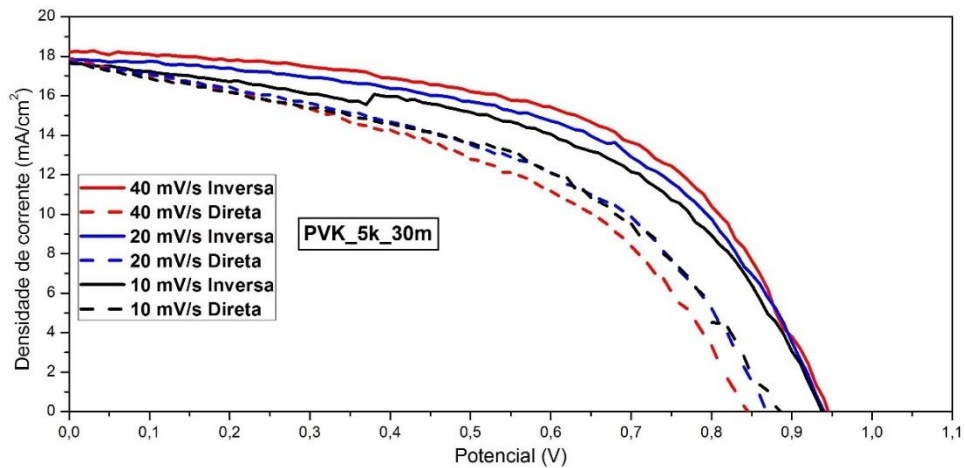


Figura 29: Curvas de V vs J das células solares de perovskita PVK_5k_30m, na direção direta e inversa nas velocidade de 10, 20 e 40 mV/s.

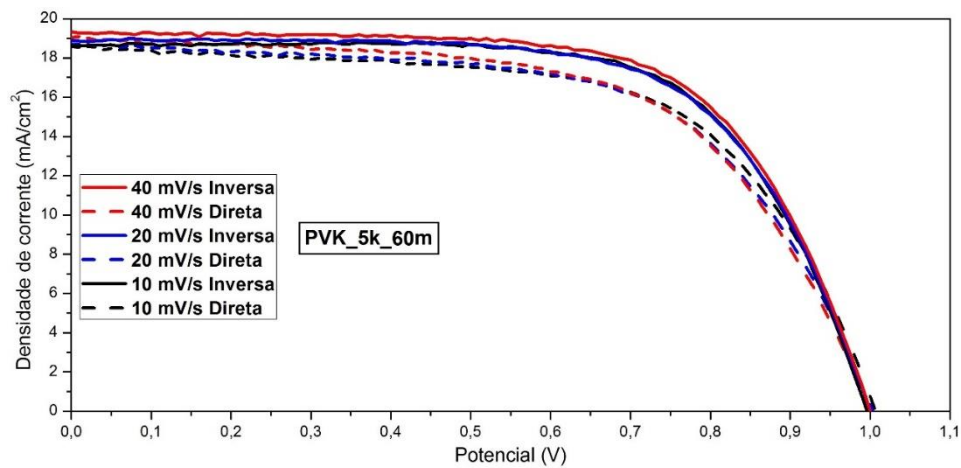


Figura 30: Curvas de V vs J das células solares de perovskita PVK_5k_60m, na direção direta e inversa nas velocidade de 10, 20 e 40 mV/s.

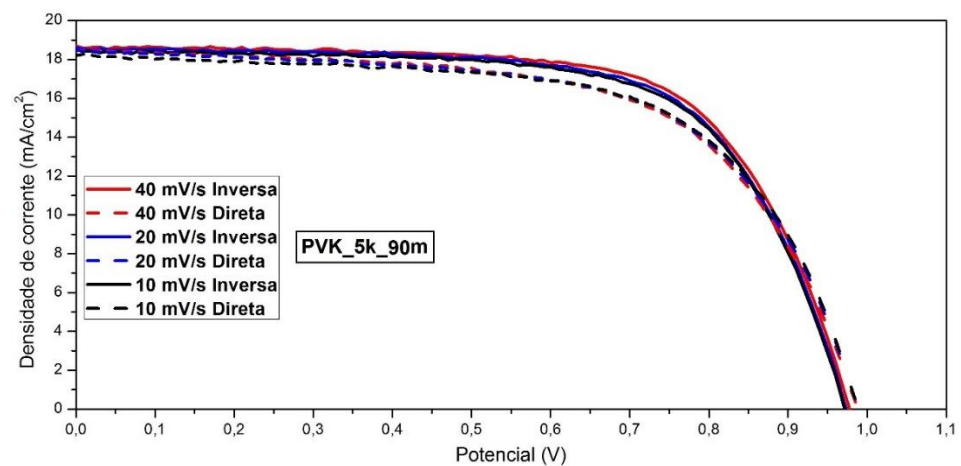


Figura 31: Curvas de V vs J das células solares de perovskita PVK_5k_90m, na direção direta e inversa nas velocidade de 10, 20 e 40 mV/s.

Para auxiliar na avaliação da histerese foi calculada a razão entre a eficiência na medida inversa pela direta, chamado de coeficiente de histerese C_h ($C_h = nI/nD$), exibidos na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros fotovoltaicos (V_{oc} , J_{sc} , FF e n) e coeficiente de histerese ($C_h=nI/nD$, onde nI e nD são a eficiência medida no sentido inverso e direto respectivamente) das células solares de perovskitas PVK_5k_30m, s PVK_5k_60m e PVK_5k_90m em diferentes velocidades de varreduras, 10, 20 e 40 mV/s.

		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	n (%)	nl/nD
PVK_5k_30m						
10 mV/s	Direta	0,89	17,65	46,76	7,35	1,17
	Inversa	0,94	17,70	51,96	8,64	
20 mV/s	Direta	0,87	17,73	47,21	7,28	1,27
	Inversa	0,94	17,87	55,15	9,27	
40 mV/s	Direta	0,86	17,87	44,41	6,74	1,43
	Inversa	0,95	18,21	55,62	9,62	
PVK_5k_60m						
10 mV/s	Direta	1,01	18,60	61,68	11,59	1,08
	Inversa	1,00	18,64	67,34	12,55	
20 mV/s	Direta	1,00	18,68	61,27	11,44	1,09
	Inversa	1,00	18,86	65,87	12,42	
40 mV/s	Direta	1,00	19,03	60,18	11,45	1,11
	Inversa	1,00	19,34	65,95	12,75	
PVK_5k_90m						
10 mV/s	Direta	0,99	18,21	63,30	11,41	1,05
	Inversa	0,97	18,48	66,68	11,95	
20 mV/s	Direta	0,99	18,48	62,18	11,38	1,06
	Inversa	0,97	18,61	66,87	12,07	
40 mV/s	Direta	0,99	18,46	61,69	11,27	1,09
	Inversa	0,98	18,68	67,03	12,27	

Com PVK_5k_30m e 40 mV/s o C_h foi igual a 1,43, e diminuiu para 1,17 com 10 mV/s. Com o aumento do tempo de tratamento térmico o C_h diminuiu, chegando a valores de 1,09 e 1,05 para 40 e 10 mV/s com PVK_5k_90m. O parâmetro que sofreu maior alteração foi o FF, que está relacionado diretamente à mobilidade das cargas e recombinação nas interfaces dos materiais.

No início da medida de J-V a célula solar é mantida em 0 V, então não ocorre a migração de íons induzida por potencial, porém quando a medida começa a migração inicia. Com PVK_5k_30m observa-se uma grande diferença de V_{oc} na medida direta e inversa, Figura 29, e observa-se também que a diferença diminui com a diminuição da velocidade de medida. A diferença do V_{oc} na medida direta e inversa é de 0,09 V com 40 mV/s, e diminui para 0,05 V com 10 mV/s. Estes valores são comparáveis à diferença de energia da transição banda-banda 765 nm (1,62 eV) e da recombinação dos defeitos gerados pelo excesso de MAI, 798 nm (1,55 eV), de 0,07 eV, observadas nas medidas de fotoluminescência. Sendo assim, a redução do V_{oc} pode ser atribuída aos defeitos formados na perovskita pelo excesso de MAI.

Para o melhor entendimento das causas e possível identificação do mecanismo da histerese das células preparadas, foram realizadas medidas de corrente em função do potencial e do tempo.¹⁰⁴ Para estas medidas, as células foram submetidas a um potencial e a corrente foi medida em função do tempo durante 10 segundos, e após este tempo o potencial foi alterado em $\Delta V = 0,05$ V e a corrente foi novamente medida em função do tempo, mostrada na Figura 32 (A).

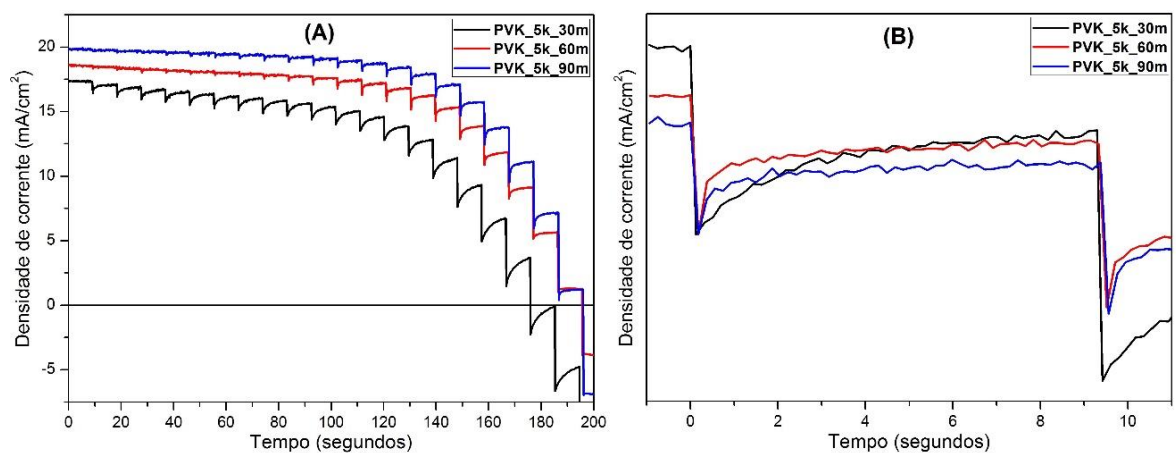


Figura 32: Gráfico de densidade de corrente por tempo com variação de potencial ($\Delta V = 0,05V$) (A), e (B) detalhe de (A) na região entre 0,70 e 0,75 V.

Quando existe uma barreira para a transferência de carga entre duas interfaces ocorre o acúmulo de cargas nestes, o que gera um capacitor. A interface TiO_2 /perovskita apresenta uma barreira para a transferência de carga,⁶⁸ que leva a formação de uma capacitância entre estas duas interfaces. As células com PVK_5k_60m e PVK_5k_90m tem corrente do estado não estável (J_n) pequena em baixos potenciais, Figura 33, que aumenta com o aumento do potencial, que pode ser atribuído ao aumento da diferença entre a energia da BC da perovskita e TiO_2 , e consequentemente da capacitância. Porém, a célula com PVK_5k_30m apresenta maior J_n desde potenciais pequenos, que pode ser atribuído a maior quantidade de defeitos.

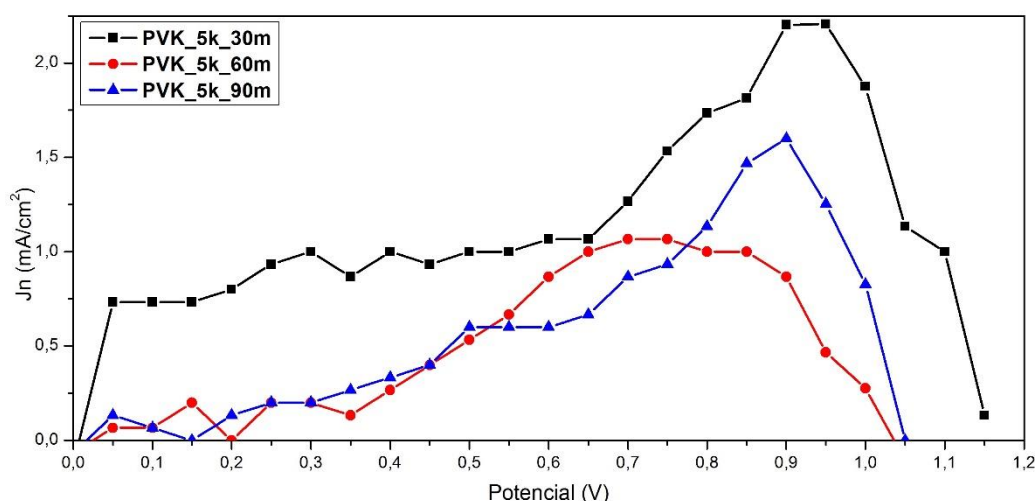


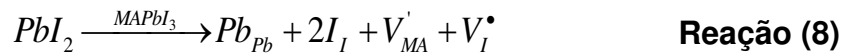
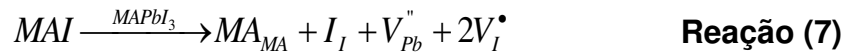
Figura 33: Valores de corrente de estado não estável (J_n) calculados através dos dados de densidade de corrente por tempo com variação de potencial, das células solares PVK_5k_30m, PVK_5k_60m e PVK_5k_90m.

Nas células PVK_5k_60m o V_{oc} da medida direta e inversa é o mesmo, indicando que nestas células não ocorre a migração de íons lentos (MA^+), então a histerese é atribuída apenas a migração do íon I^- . A migração do I^- é mais rápida que a escala de medida de J-V, desta forma o curvamento das bandas pode ocorrer antes da realização da medida. Entretanto, a modificação destas bandas ainda ocorre e consequentemente modificação da capacitância, que tem o processo de carga e descarga na escala de segundos, que pode ser observado nas medidas de varredura. A energia de ativação para a migração dos íons I^- é menor, o que pode levar ao máximo de capacitância em potencial menor, como observado na Figura 33, em 0,70 V. No caso de PVK_5k_90m o V_{oc} é diferente na medida direta e inversa, o que indica

que ocorre uma mudança nas bandas de energia pela migração de íon nesta escala de tempo, neste caso o íon MA^+ . Devido à migração mais lenta, o pico de J_n é deslocado para potencial maior, de 0,90 V. Com PVK_5k_30m observa-se J_n desde potenciais pequenos, que indica a formação de capacitância sem a migração de íons. Com o aumento do potencial, J_n aumenta indicando que a migração de íons leva à modificação das bandas e aumento do efeito capacitivo. Porém, qualitativamente é possível observar, neste caso, que o decaimento é mais lento, Figura 32 (B), o que indica que a contribuição da migração de íons é maior.

Sem tratamento térmico há um excesso de íons MA e I^- na perovskita que são eliminados após o tratamento. Com o aumento do tempo de tratamento este excesso de íons é eliminado, se aproximando de uma relação estequiométrica em relação a composição $CH_3NH_3PbI_3$.

Os defeitos gerados pelo excesso de MAI e PbI_2 estão mostrados nas Equações (8) e (9):



Na Reação (7) a energia de formação de V_{Pb}'' é alta, assim a migração majoritária é a de íons/vacâncias de I^- , corroborando com as discussões anteriores para a histerese da célula PVK_5k_60m. Na Reação (8) a energia de formação dos dois defeitos é pequena sendo os dois possíveis. Mas a migração de íons/vacâncias de I^- é um processo mais rápido em relação a migração de íons/vacâncias de MA. Cineticamente o processo que governa a velocidade geral é o mais lento, sendo então a V_{MA}' , corroborando também com as discussões anteriores para a histerese da célula PVK_5k_90m.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos sugerem que a formação da perovskita pelo método de troca intermolecular (substituição do DMSO por metilamônio) não ocorre espontaneamente. Durante a etapa de *spin coating* da solução de MAI, quando o filme não entra em contato com a atmosfera, ocorre a formação do composto $(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$, que é convertido a perovskita através de tratamento térmico. Todavia, o filme final de perovskita apresenta a fase secundária indesejada de PbI_2 . Já quando o filme entra em contato com a atmosfera, com umidade relativa entre 50 e 60%, ocorre a formação direta da perovskita sem a necessidade de tratamento térmico.

Foi possível, a partir dos resultados obtidos, propor um mecanismo de formação, incluindo a H_2O como reagente, e com formação dos intermediários $\text{MA} \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ e $(\text{MA} \cdot \text{H}_2\text{O})\text{PbI}_3$. Foi verificado que o tempo de tratamento térmico também influencia na qualidade do material obtido, uma vez que tratamentos térmicos durante 30 e 60 min. levam à formação apenas da perovskita, enquanto o tratamento durante 90 min levou ao início da formação de PbI_2 . As medidas de fotoluminescência das amostras tratadas termicamente durante 30 e 60 min. revelaram bandas atribuídas a recombinação Shockley-Read-Hall de defeitos gerados pelo excesso de MAI, e com 90 minutos aos defeitos gerados pela formação de iodeto de chumbo.

As células solares preparadas com a perovskita tratada durante 30 minutos apresentaram menor eficiência e maior histerese, atribuída aos defeitos gerados pelo excesso de MAI. Com maior tempo de tratamento térmico, a eficiência aumentou e a histerese diminuiu, comportamento atribuído a eliminação dos defeitos pela saída do excesso de MAI da perovskita. Ainda foi possível sugerir que as histereses das células solares com 60 e 90 minutos se devem à migração de íons/vacâncias de I^- e MA respectivamente. As melhores células foram obtidas com 90 minutos de tratamento térmico com eficiência média de 10,25 e 11,00 % na medida direta e inversa respectivamente, e 12,89 % de eficiência estabilizada para a melhor célula solar.

Assim, a perovskita sem a presença de PbI_2 pode ser preparada pelo método de troca intramolecular sem a utilização de atmosfera inerte, com a H_2O do ambiente participando como um reagente. Para este método, o tempo de tratamento térmico é importante para a eliminação de defeitos, aumentando a eficiência e reduzindo a histerese.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras para este trabalho se ressalta a importância da realização de experimentos em atmosfera inerte para confirmar a participação da H₂O na formação da perovskita, e a determinação da razão entre os elementos da perovskita, para a identificação dos defeitos, e relação com a histerese observada. Para trabalhos futuros, o tamanho dos grãos de perovskita podem ser aumentados com a redução da concentração da solução de MAI, esperando-se uma maior eficiência pela redução de defeitos superficiais.

Além disso por esse método não utilizar *glove box* na preparação da perovskita, pode ser utilizado para *upscaling*, com um reduzido custo em relação a métodos que necessitam de *glove box* para sua preparação.

7. REFERÊNCIAS

1. Key World Energy Statistics 2015 - KeyWorld_Statistics_2015.pdf. at <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf>
2. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* **110**, 6595–6663 (2010).
3. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (version 47). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **24**, 3–11 (2016).
4. Armstrong, R. C. *et al.* The frontiers of energy. *Nat. Energy* **1**, 15020 (2016).
5. Jean, J., Brown, P. R., Jaffe, R. L., Buonassisi, T. & Bulovic, V. Pathways for solar photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1200–1219 (2015).
6. efficiency_chart.jpg (imagem JPEG, 4349 × 2456 pixels) - Redimensionada (29%). at <http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg>
7. Seo, J., Cho, M. J., Lee, D., Cartwright, A. N. & Prasad, P. N. Efficient heterojunction photovoltaic cell utilizing nanocomposites of lead sulfide nanocrystals and a low-bandgap polymer. *Adv. Mater.* **23**, 3984–8 (2011).
8. Moure, C. & Peña, O. Recent Advances in Perovskites: Processing and Properties. *Prog. Solid State Chem.* **43**, 123–148 (2015).
9. Schlom, D. G., Chen, L.-Q., Pan, X., Schmehl, A. & Zurbuchen, M. A. A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2429–2454 (2008).
10. Petrović, M., Chellappan, V. & Ramakrishna, S. Perovskites: Solar cells &

- engineering applications – materials and device developments. *Sol. Energy* **122**, 678–699 (2015).
11. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–6051 (2009).
 12. Bisquert, J. The Swift Surge of Perovskite Photovoltaics. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2597–2598 (2013).
 13. Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W. & Park, N.-G. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale* **3**, 4088 (2011).
 14. Mathew, S. *et al.* Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat. Chem.* **6**, 242–7 (2014).
 15. Yella, A. *et al.* Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science* **334**, 629–34 (2011).
 16. Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science (80-.)*. **338**, 643–647 (2012).
 17. Abate, A. *et al.* Lithium salts as ‘redox active’ p-type dopants for organic semiconductors and their impact in solid-state dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 2572–2579 (2013).
 18. Burschka, J. *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **499**, 316–320 (2013).
 19. Ball, J. M., Lee, M. M., Hey, A. & Snaith, H. J. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **6**, 1739 (2013).
 20. Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* **501**, 395–8 (2013).
 21. Jeng, J. Y. *et al.* CH₃NH₃PbI₃ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. *Adv. Mater.* **25**, 3727–3732 (2013).
 22. Nie, W. *et al.* High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. **347**, 522–525 (2015).
 23. Park, J. H. *et al.* Efficient CH₃ NH₃ PbI₃ Perovskite Solar Cells Employing Nanostructured p-Type NiO Electrode Formed by a Pulsed Laser Deposition. *Adv. Mater.* **27**, 4013–9 (2015).
 24. Zhou, H. P. *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science (80-.)*. **345**, 542–546 (2014).
 25. Jeon, N. J. *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat. Mater.* **13**, 1–7 (2014).

26. Dualeh, A. *et al.* Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 3250–3258 (2014).
27. Zhou, H. *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science (80-.).* **27**, 238–242 (2013).
28. Jung, H. S. & Park, N. G. Perovskite solar cells: From materials to devices. *Small* **11**, 10–25 (2015).
29. Hou, Y. *et al.* Inverted, Environmentally Stable Perovskite Solar Cell with a Novel Low-Cost and Water-Free PEDOT Hole-Extraction Layer. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1–7 (2015).
30. Jung, J. W., Williams, S. T. & Jen, A. K. Y. Low-temperature processed high-performance flexible perovskite solar cells via rationally optimized solvent washing treatments. *RSC Adv.* **4**, 62971–62977 (2014).
31. Rong, Y. *et al.* Solvent engineering towards controlled grain growth in perovskite planar heterojunction solar cells. *Nanoscale* **7**, 10595–10599 (2015).
32. Sharenko, A. & Toney, M. F. Relationships between Lead Halide Perovskite Thin-Film Fabrication, Morphology, and Performance in Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 463–470 (2016).
33. Liang, K., Mitzi, D. B. & Prikas, M. T. Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique. *Chem. Mater.* **10**, 403–411 (1998).
34. Shao, Y., Yuan, Y. & Huang, J. Correlation of energy disorder and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells. *Nat. Energy* **1**, 15001 (2016).
35. Harms, H. A., Tétreault, N., Pellet, N., Bensimon, M. & Grätzel, M. Mesoscopic photosystems for solar light harvesting and conversion: facile and reversible transformation of metal-halide perovskites. *Faraday Discuss.* **176**, 251–269 (2014).
36. Bi, D., El-Zohry, A. M., Hagfeldt, A. & Boschloo, G. Unraveling the Effect of PbI₂ Concentration on Charge Recombination Kinetics in Perovskite Solar Cells. *ACS Photonics* **2**, 589–594 (2015).
37. Ko, H.-S., Lee, J.-W. & Park, N.-G. 15.76% efficiency perovskite solar cells prepared under high relative humidity: importance of PbI₂ morphology in two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃. *J. Mater. Chem. A* **3**, 8808–8815 (2015).
38. Liu, F. *et al.* Is Excess PbI₂ Beneficial for Perovskite Solar Cell Performance? *Adv. Energy Mater.* **6**, n/a–n/a (2016).
39. Zhang, H. *et al.* A Smooth CH₃NH₃PbI₃ Film via a New Approach for Forming the PbI₂ Nanostructure Together with Strategically High CH₃NH₃I Concentration for High Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Energy*

- Mater.* **5**, n/a–n/a (2015).
40. Wu, Y. *et al.* Retarding the crystallization of PbI₂ for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition. *Energy Environ. Sci.* **7**, 2934 (2014).
 41. Yang, W. S. *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science* (80-.). **348**, 1234–1237 (2015).
 42. Hao, F., Stoumpos, C. C., Liu, Z., Chang, R. P. H. & Kanatzidis, M. G. Controllable Perovskite Crystallization at a Gas–Solid Interface for Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion Efficiency over 10%. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16411–16419 (2014).
 43. Jo, Y. *et al.* High Performance of Planar Perovskite Solar Cells Produced from PbI₂ (DMSO) and PbI₂ (NMP) Complexes by Intramolecular Exchange. *Adv. Mater. Interfaces* **3**, n/a–n/a (2016).
 44. Li, W., Fan, J., Li, J., Mai, Y. & Wang, L. Controllable grain morphology of perovskite absorber film by molecular self-assembly toward efficient solar cell exceeding 17%. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10399–10405 (2015).
 45. Xu, Y. *et al.* The Effect of Humidity upon the Crystallization Process of Two-Step Spin-Coated Organic-Inorganic Perovskites. *ChemPhysChem* **17**, 112–118 (2016).
 46. Patel, J. B., Milot, R. L., Wright, A. D., Herz, L. M. & Johnston, M. B. Formation Dynamics of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Following Two-Step Layer Deposition. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 96–102 (2016).
 47. Eperon, G. E. *et al.* The Importance of Moisture in Hybrid Lead Halide Perovskite Thin Film Fabrication. *ACS Nano* **9**, 9380–9393 (2015).
 48. You, J. *et al.* Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 183902 (2014).
 49. Pathak, S. *et al.* Atmospheric influence upon crystallization and electronic disorder and its impact on the photophysical properties of organic-inorganic perovskite solar cells. *ACS Nano* **9**, 2311–20 (2015).
 50. Raga, S. R. *et al.* Influence of Air Annealing on High Efficiency Planar Structure Perovskite Solar Cells. *Chem. Mater.* **27**, 1597–1603 (2015).
 51. Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N. & Seok, S. II. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Lett.* **13**, 1764–1769 (2013).
 52. Yin, W.-J., Shi, T. & Yan, Y. Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 063903 (2014).
 53. Brenner, T. M., Egger, D. a., Kronik, L., Hodes, G. & Cahen, D. Hybrid organic–inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties. *Nat. Rev. Mater.* **1**, 15007 (2016).

54. Geng, W., Zhang, L., Zhang, Y. N., Lau, W. M. & Liu, L. M. First-principles study of lead iodide perovskite tetragonal and orthorhombic phases for photovoltaics. *J. Phys. Chem. C* **118**, 19565–19571 (2014).
55. Kim, J., Lee, S. H., Lee, J. H. & Hong, K. H. The role of intrinsic defects in methylammonium lead iodide perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1312–1317 (2014).
56. Koh, T. M. *et al.* Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **118**, 16458–16462 (2013).
57. G., K. M. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.* **52**, 9019 (2013).
58. Li, Z. *et al.* Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem. Mater.* **28**, 284–292 (2016).
59. Jeon, N. J. *et al.* Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature* **517**, 476–480 (2015).
60. Noel, N. K. *et al.* Lead-Free Organic-Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3061–3068 (2014).
61. Hao, F., Stoumpos, C. C., Liu, Z., Chang, R. P. H. & Kanatzidis, M. G. Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16411–16419 (2014).
62. Bi, D. *et al.* Using a two-step deposition technique to prepare perovskite (CH₃NH₃PbI₃) for thin film solar cells based on ZrO₂ and TiO₂ mesostructures. *RSC Adv.* **3**, 18762–18766 (2013).
63. Etgar, L. *et al.* Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 17396–17399 (2012).
64. Yin, W.-J. W., Yang, J.-H. J., Kang, J., Yan, Y. & Wei, S.-H. Halide Perovskite Materials for Solar Cells: A Theoretical Review. *J. Mater. Chem. A* **3**, Advance (2015).
65. Giorgi, G., Fujisawa, J. I., Segawa, H. & Yamashita, K. Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: A density functional analysis. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 4213–4216 (2013).
66. Brivio, F., Butler, K. T., Walsh, A. & van Schilfgaarde, M. Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers. *Phys. Rev. B* **89**, 155204 (2014).
67. Chen, B., Yang, M., Priya, S. & Zhu, K. Origin of J – V Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 905–917 (2016).

68. Xing, G. *et al.* Interfacial Electron Transfer Barrier at Compact TiO₂ /CH₃ NH₃ PbI₃ Heterojunction. *Small* **11**, 3606–13 (2015).
69. Kim, H. S. & Park, N.-G. Parameters Affecting I-V Hysteresis of CH₃NH₃ PbI₃ Perovskite Solar Cells: Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous TiO₂ Layer. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2927–2934 (2014).
70. Frost, J. M. & Walsh, A. What Is Moving in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells? *Acc. Chem. Res.* **49**, 528–535 (2016).
71. Walsh, A., Scanlon, D. O., Chen, S., Gong, X. G. & Wei, S.-H. Self-Regulation Mechanism for Charged Point Defects in Hybrid Halide Perovskites. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 1791–1794 (2015).
72. Yuan, Y. & Huang, J. Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability. *Acc. Chem. Res.* **49**, 286–93 (2016).
73. Azpiroz, J. M., Mosconi, E., Bisquert, J. & De Angelis, F. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. *Energy Environ. Sci.* **8**, 2118–2127 (2015).
74. Eames, C. *et al.* Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **6**, 7497 (2015).
75. Haruyama, J., Sodeyama, K., Han, L. & Tateyama, Y. First-Principles Study of Ion Diffusion in Perovskite Solar Cell Sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10048–10051 (2015).
76. Yuan, Y. *et al.* Photovoltaic Switching Mechanism in Lateral Structure Hybrid Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1–7 (2015).
77. Yuan, Y. *et al.* Electric-Field-Driven Reversible Conversion Between Methylammonium Lead Triiodide Perovskites and Lead Iodide at Elevated Temperatures. *Adv. Energy Mater.* **6**, n/a–n/a (2016).
78. Li, C. *et al.* Iodine Migration and its Effect on Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **28**, n/a–n/a (2016).
79. Edri, E. *et al.* Elucidating the charge carrier separation and working mechanism of CH₃NH₃PbI(3-x)Cl(x) perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **5**, 3461 (2014).
80. Bergmann, V. W. *et al.* Real-space observation of unbalanced charge distribution inside a perovskite-sensitized solar cell. *Nat. Commun.* **5**, 5001 (2014).
81. Saba, M. *et al.* Correlated electron-hole plasma in organometal perovskites. *Nat. Commun.* **5**, 5049 (2014).
82. Im, J.-H., Jang, I.-H., Pellet, N., Grätzel, M. & Park, N.-G. Growth of CH₃NH₃PbI₃ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 927–932 (2014).
83. Schaeffer, R. W. & Ardelean, M. Powder X-ray diffraction of oriented and

- intercalated lead iodide. *Powder Diffr.* **16**, 16–19 (2012).
84. Beckmann, P. A. A review of polytypism in lead iodide. *Cryst. Res. Technol.* **45**, 455–460 (2010).
 85. Miyamae, H., Numahata, Y. & Nagata, M. The crystal structure of lead(II) iodide-dimethylsulphoxide(1/2), $\text{PbI}_2(\text{dmsO})_2$. *Chem. Lett.* 663–664 (1980). doi:10.1246/cl.1980.663
 86. Yang, W. S. *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science (80-.)*. **348**, 1234–1237 (2015).
 87. Persson, I., Lyczko, K., Lundberg, D., Eriksson, L. & Placzek, A. Coordination chemistry study of hydrated and solvated lead(II) ions in solution and solid state. *Inorg. Chem.* **50**, 1058–72 (2011).
 88. Silverstein, R. M., Webster, F. X. & Kiemle, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. (John Wiley & Sons, 2005). at <<https://books.google.com.br/books?id=3VJCAQAAIAAJ>>
 89. Lee, J.-W., Kim, H.-S. & Park, N.-G. Lewis Acid-Base Adduct Approach for High Efficiency Perovskite Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **49**, 311–319 (2016).
 90. Oku, T. Crystal Structures and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells. *Sol. Cells - New Approaches Rev.* 77–101 (2015). doi:10.5772/58490
 91. Yang, W. S. *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science (80-.)*. **348**, 1234–1237 (2015).
 92. Imler, G. H. *et al.* Solid state transformation of the crystalline monohydrate $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ to the $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ perovskite. *Chem. Commun.* **51**, 11290–11292 (2015).
 93. Heo, J. H. *et al.* Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nat Phot.* **7**, 486–491 (2013).
 94. Bi, C. *et al.* Understanding the formation and evolution of interdiffusion grown organolead halide perovskite thin films by thermal annealing. *J. Mater. Chem. A* **2**, 18508–18514 (2014).
 95. Lee, Y. H. *et al.* Unraveling the Reasons for Efficiency Loss in Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 3925–3933 (2015).
 96. Wen, X. *et al.* Morphology and carrier extraction study of organic-inorganic metal halide perovskite by one- and two-photon fluorescence microscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3849–3853 (2014).
 97. Shao, Y., Xiao, Z., Bi, C., Yuan, Y. & Huang, J. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar heterojunction solar cells. *Nat. Commun.* **5**, 1–7 (2014).
 98. Agiorgousis, M. L., Sun, Y., Zeng, H. & Zhang, S. Strong Covalency-Induced Recombination Centers in Perovskite Solar Cell Material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *J.*

- Am. Chem. Soc.* **136**, 14570–14575 (2014).
99. Du, M.-H. Density Functional Calculations of Native Defects in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: Effects of Spin–Orbit Coupling and Self-Interaction Error. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1461–1466 (2015).
 100. Wu, X. *et al.* Trap states in lead iodide perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 2089–96 (2015).
 101. Song, Z. *et al.* Impact of Processing Temperature and Composition on the Formation of Methylammonium Lead Iodide Perovskites. *Chem. Mater.* **27**, 4612–4619 (2015).
 102. Hoke, E. T. *et al.* Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics. *Chem. Sci.* **6**, 613–617 (2014).
 103. Wu, C.-G. *et al.* High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis. *Energy Environ. Sci.* **8**, 2725–2733 (2015).
 104. Chen, B. *et al.* Impact of Capacitive Effect and Ion Migration on the Hysteretic Behavior of Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4693–4700 (2015).