



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**

Programa de pós-graduação em física

Dissertação de Mestrado

Células Fotovoltaicas de Perovskita Livres de Material  
Condutor de Lacunas.

Nuno Marques Ferreira

Setembro  
2018

Nuno Marques Ferreira

Células Fotovoltaicas de Perovskita Livres de Material  
Condutor de Lacunas.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal da Bahia, como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

ORIENTADOR: DENIS G. F. DAVID

SALVADOR, SETEMBRO DE 2018

## **Agradecimentos**

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador, Denis David, que foi a primeira pessoa a acolher a ideia deste projeto e me apoiou ao longo de todo o processo, disponibilizando todos os meios possíveis e acessíveis à realização do trabalho. À Professora Zênis Novais, do departamento de química da UFBA, pelo impulso inicial fundamental, na preparação dos precursores que permitiram a realização do trabalho, assim como pela disponibilização sem reservas de todo o aparato experimental disponível no laboratório que coordena. Ao professor Marcus Vinicius, que apesar de não ser formalmente um orientador, seguiu de perto e deu grandes contribuições ao trabalho.

De forma geral, devo agradecimentos a todos os professores do LAPO, Antônio Ferreira, Thierry Lemaire, Iuri Pepe, Jailton Almeida, que em diversas ocasiões foram essenciais na disponibilização de equipamentos, no aconselhamento e pela excelente relação que pude desenvolver com cada um deles, primando-se pelo sucesso dos projetos desenvolvidos no grupo.

Agradeço aos colegas Vagner Oliveira, Yuri Hamayano, Jime Sampaio, José Moreno, Jadiel Pereira e Victor Mancir pelas incontáveis colaborações, com ideias, discussão científica, amizade e apoio direto às atividades deste projeto. Aos colegas e técnicos, Pascal Bargiela, Vilberto Nascimento, Tenilson Souza, agradecimento pela disponibilidade durante o processo de caracterização. Sem as suas contribuições, não teria sido possível realizar este trabalho.

Agradeço à minha família do Brasil e de Portugal, por sempre terem me apoiado de todas as formas possíveis e pelo crédito que depositaram em mim.

Também um agradecimento especial à família cultural e esportiva de capoeira do grupo Idalina, que ao longo de todo o processo, contribuiu de forma crucial para a manutenção do foco, motivação e saúde necessários à realização desse trabalho.

A todos, muito obrigado!

## RESUMO

A perovskita híbrida, orgânica-inorgânica de iodeto de chumbo e metilamônio -  $CH_3NH_3PbI_3$  - emergiu como um dos mais promissores materiais para aplicação em células fotovoltaicas, devido às suas características optoeletrônicas e estruturais, tais como elevado grau de cristalinidade, elevado comprimento de difusão dos portadores de carga, caráter eletrônico ambipolar, gap ótico facilmente manipulável e métodos simples de preparação. Em apenas cinco anos, as células fotovoltaicas de perovskita atingiram o impressionante patamar de 20,1% de eficiência de conversão fotovoltaica. Um dos grandes desafios é evitar o uso de materiais condutores de lacunas caros e com pouca estabilidade química. Neste trabalho, explora-se a ambipolaridade da perovskita, desenvolvendo uma célula livre de material condutor de lacunas. É uma solução de baixo custo que pode levar a uma razão custo/Wp efetivamente mais baixa, além de maior estabilidade química do conjunto. A célula desenvolvida consiste num filme de perovskita depositado em duas etapas num filme de  $TiO_2$  mesoporoso. O conjunto " $TiO_2$  /perovskita" é sanduichado entre um filme transparente condutivo de  $SnO_2:F$  e um filme de Au, depositado por pulverização catódica. As técnicas para obter filmes de  $TiO_2$  com características morfológicas e optoeletrônicas adequadas, assim como desenvolver o método de deposição de perovskita em duas etapas, de forma a atingir a conversão completa dos precursores em  $CH_3NH_3PbI_3$ , são estudadas ao longo do presente trabalho.

**Palavras chave:** "célula solar", "célula de perovskita", "deposição em duas etapas", ambipolaridade, "baixo custo", "pré-aquecimento de  $TiO_2$ ".

## ABSTRACT

Hybrid organic-inorganic trihalide perovskite -  $CH_3NH_3PbI_3$  - have emerged as one of the most promising photoactive materials for solar cells, due to their structural and optoelectronic properties such as high crystallinity, high charge carrier diffusion length, ambipolar characteristics, tunable band gap and simple wet chemistry processing techniques. In only five years, the perovskite solar cells have reached the impressive 20, 1% of conversion efficiency. One of the big challenges is to find a way to avoid expensive and unstable conducting hole materials. In this work, we explore the perovskite ambipolarity, implementing a hole-transport material-free architecture. It is a low-cost solution that could lead to an effective lower cost/Wp ratio and higher stability. This photovoltaic device consists in a perovskite film, deposited by an optimized two-step method, on top of a mesoporous  $TiO_2$  thin film. The " $TiO_2$  /perovskite" stack is sandwiched with a  $SnO_2:F$  conductive thin oxide and an sputtered Au counter electrode. Both the deposition technics of  $TiO_2$  and perovskite are developed and studied, to obtain morphological and optoelectronic adequate  $TiO_2$  thin films, and complete conversion of the precursors in perovskite.

**Keywords** **Keywords:** "perovskite solar cells", "two-step deposition method", ambipolarity, "hole conductor free perovskite", low cost, "preheating of  $TiO_2$ "

# ÍNDICE

Agradecimentos .....	I
Resumo.....	II
Abstract.....	II
Lista de figuras.....	VII
Lista de tabelas .....	X
1 - Motivações .....	1
2 - Introdução .....	3
2.1 – Células fotovoltaicas .....	3
2.2 - Semicondutores .....	5
2.2.1 - Semicondutores intrínsecos e extrínsecos. ....	9
2.3 - Junção p-n.....	11
2.3.1 - Estrutura e princípios operacionais.....	11
2.3.2 - Efeito fotovoltaico e a junção p-n.....	12
2.3.3 - Curva I-V de uma junção p-n escuro/iluminada.....	14
2.4 - Eficiência de uma célula fotovoltaica .....	17
2.4.1 – Considerações sobre os limites de eficiência de conversão de células fotovoltaicas.....	18
2.4.2 - Espectro solar e condições normais de irradiância.....	20
3 - Estado da arte.....	22
3.1 - Células fotovoltaicas, três gerações .....	22
3.2 - Células fotovoltaicas de perovskita.....	29
3.2.1 – Cristais de perovskita e suas aplicações .....	29
3.2.2 – Evolução das células fotovoltaicas de perovskita .....	32
3.2.3 - Evolução das técnicas de deposição de filmes de perovskita .....	40
3.2.4 - Desafios até ao nível de mercado .....	44

4 - Procedimento Experimental .....	52
4.1 – Preparação e deposição de filmes finos.....	52
4.1.1 - Preparação da dispersão de TiO <sub>2</sub> e do Substrato de FTO. ....	52
4.1.2 - Deposição de filme de TiO <sub>2</sub> em substrato de vidro/FTO.....	53
4.1.3 - Síntese dos cristais de PbI <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> I.....	55
4.1.4 - Preparação das soluções precursoras .....	56
4.1.5 – Deposição sequencial de filmes finos de MAPbI <sub>3</sub> .....	57
4.1.6 – Padronização por cauterização de filme de SnO <sub>2</sub> :F (FTO).....	58
4.1.7 – Deposição por pulverização catódica de filme fino de Au no topo da MAPbI <sub>3</sub> .....	59
5 - Técnicas experimentais de caracterização .....	60
5.1 - Espectroscopia de absorção e transmitância ótica. ....	61
Montagem experimental. ....	62
5.2 - Difração por Raios x .....	63
5.2.1 – Estimativa do tamanho dos cristalitos pela equação de Scherrer..	64
5.2.3 – Cálculo das constantes de rede.....	65
Montagem experimental. ....	66
5.3 - Espectroscopia Raman.....	66
Montagem experimental .....	71
5.4 - Microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de dispersão de energia.....	72
Montagem Experimental.....	73
5.5 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	75
Montagem experimental .....	76
5.6 – Resposta espectral de células fotovoltaicas .....	78
Montagem experimental .....	78
6 - Resultados .....	80

6.1 - Caracterização de Filmes finos de TiO <sub>2</sub> .....	80
6.1.1 - Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de Energia (EDS).....	80
6.1.2 - Espectroscopia de transmitância ótica de filmes de TiO <sub>2</sub> mesoporosos .....	85
6.1.3 - Espalhamento Raman em filmes de TiO <sub>2</sub> .....	93
6.1.4 - Caracterização XPS de Filmes de SnO <sub>2</sub> :F e de TiO <sub>2</sub> , depositado em vidro e SnO <sub>2</sub> :F .....	94
6.2 - Crescimento de filmes finos de MAPbI <sub>3</sub> em TiO <sub>2</sub> .....	101
6.2.1 – Caracterização Raman de filme de PbI <sub>2</sub> .....	103
6.2.2 - Efeito da matriz mesoporosa de TiO <sub>2</sub> no crescimento de MAPbI <sub>3</sub> - XRD .....	106
6.2.3 - O efeito do tempo de espera na adsorção de PbI <sub>2</sub> em TiO <sub>2</sub> .....	111
6.2.4 - Efeito da temperatura do substrato na formação de filme PbI <sub>2</sub> .....	119
6.3 - Caracterização XPS de Filmes de SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> vs. SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /PbI <sub>2</sub> (pré-aquecimento do substrato na adsorção de PbI <sub>2</sub> ).....	127
6.3.1 – Representação e determinação de alinhamento de bandas entre os filmes da célula de perovskita .....	134
6.4 - Medições de resposta espectral de células fotovoltaicas de perovskita sem camada compacta de TiO <sub>2</sub> e livres de material condutor de lacunas..	137
7 - Considerações Finais.....	139
8 - Bibliografia .....	143
Anexos .....	154
Anexo 1 - Poster apresentado na Escola de física da UFBA 2016 .....	154
Anexo 2 - Poster apresentado na escola de física da UFBA 2017 .....	155



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação entre o potencial anual de geração de energia das fontes renováveis vs. potencial total das fontes não renováveis em 2015 (da referência 48). ....	1
Figura 2 – Células fotovoltaicas sensibilizadas por corante na fachada do SwissTech Convention Center. ....	2
Figura 3 – Estrutura de bandas e principais grandezas consideradas na análise do espectro eletrônico de metais, SC's e isolantes (da referência 174). ....	6
Figura 4 – Visualização conceptual do fenômeno de transição ótica entre as bandas de valência e condução. À esquerda - gap direto, à direita - gap indireto (da referência 179). ....	9
Figura 5 – Diagrama de bandas de uma junção p-n no escuro em equilíbrio térmico (adaptado da ref. 180). ....	11
Figura 6 – Corte transversal de uma junção PN – caso em que se tem ionização total, i.e. $p=N_p$ e $n=N_d$ . $x_n-x_p$ = largura da zona de depleção. $W_n$ e $W_p$ são as larguras, respetivamente, do lado n e do lado p (da referência 180). ....	12
Figura 7 – Curva I-V do diodo retificador; regimes de polarização direta e inversa; corrente de saturação (da referência 181). ....	15
Figura 8 – Diagrama I-V invertido - fotodíodo: no escuro (azul); com luz (vermelho). ....	16
Figura 9 – Curva I-V de uma célula fotovoltaica, com e sem iluminação. Parâmetros que quantificam a eficiência fotovoltaica: $I_{sc}$ , $V_{oc}$ e Fill Factor. (adaptado da referência 182) ....	16
Figura 10 – Modelo de célula fotovoltaica(foto díodo) incluindo as resistências parasitas em série ( $R_s$ ) e shunt ( $R_{SH}$ ) – da referência 183. ....	18
Figura 11 – Azul: fóton incidente com energia $\gg E_g$ , observa-se excitação e posterior termalização do elétron fotoexcitado (perda de potencial); verde : fóton incidente com energia $\sim E_g$ , o fóton é absorvido e contribui para a corrente elétrica; vermelho: fóton não produz excitação dos eletrons na BV, pois, energia do fóton $< E_g$ (N.M.F – ref. 184). ..	19
Figura 12 – Espectro solar no limite da exosfera (AM0) - preto; Espectro ao nível do mar (AM1.5) - vermelho. Temperatura do Sol=5760 K (este trabalho – dados de <a href="https://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/">https://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/</a> ). ....	20
Figura 13 – (AM0): massa atmosférica nula. (AM1): massa atmosférica atravessada no zênite, com $\theta_z=0^\circ$ ; (AM1.5): massa atmosférica atravessada com $\theta_z=48,2^\circ$ (adaptado de <a href="http://org.ntnu.no/solarcells">http://org.ntnu.no/solarcells</a> [185]) ....	21
Figura 14 – Melhores células fotovoltaicas de laboratório, desde 1975 [NREL-2013]. ....	23
Figura 15 – Ilustração de: (topo) estrutura de célula de banda intermédia e (em baixo) diagrama de bandas simplificado de uma célula de banda intermédia em operação. As três setas indicam as três possíveis transições interbanda que podem ocorrer por absorção de fótons mais ou menos energéticos. As linhas tracejadas são o quasi nível de Fermi para os elétrons e lacunas, e sua diferença de energia é igual ao potencial V que a célula pode entregar, multiplicado pela carga, e (da referência 42). ....	25
Figura 16 – Ilustração do conceito de célula fotovoltaica de portadores quentes. ....	26
Figura 17 – Ilustração do efeito de geração de multi-éxcitons em PQs. ....	27

Figura 18 – Cálculos teóricos que delimitam o potencial preço final de produção da energia, em função da eficiência e custo areal, .....	28
Figura 19 – Perovskita de iodetos metálicos (formula genérica $ABX_3$ ) com estrutura cristalina cúbica. ....	29
Figura 20 – Tunabilidade do gap ótico dos cristais de Perovskita $ABX_3$ ; .....	32
Figura 21 – Célula de Grätzel sensibilizada por pontos quânticos de CdSe: .....	33
Figura 22 – Evolução das células solares de perovskita de uma estrutura mesoporosa para uma geometria planar.....	35
Figura 23 – Mapeamento por EBIC de células planas de heterojunção de perovskita (da referência 89).....	37
Figura 24 – Esquema simplificado do diagrama de bandas de um SC.....	38
Figura 25 – Corrente de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) vs. energia do gap ótico( $E_g$ ) para as melhores células representantes de cada um dos principais tipos de tecnologia de células fotovoltaicas emergentes.. ....	40
Figura 26 – Ilustração esquemática da preparação de filmes de perovskita.....	41
Figura 27 – Ilustração do processo de deposição em duas etapas do composto híbrido orgânico – Inorgânico, $MAPbI_3$ (Perovskita) (da referência 186). ....	42
Figura 28 – Quantidade de chumbo contido num módulo de CFPV e no solo natural. .	46
Figura 29 – Custo relativo de cada uma das camadas que compõem as CFPV convencionais. ....	48
Figura 30 - Estrutura de CFPV sem MCL e sem camada compacta de $TiO_2$ . Diagrama de bandas de CFPV livre de MCL (este trabalho).....	49
Figura 31 – (A) Estrutura da CFPV sem MCL e com separador isolante de $ZrO_2$ entre o CE e o eletrodo de $TiO_2$ " ..	50
Figura 32 – Filmes de $TiO_2$ depositados em vidro por Doctor Blade. (este trabalho)....	53
Figura 33 – Ilustração do processo sequencial de crescimento de $MAPbI_3$ em $TiO_2$ . ...	57
Figura 34 – Imagem de substrato em que se removeu parte do filme de FTO, com recurso a HCl e sulfato de zinco.....	58
Figura 35 – Ilustração do mecanismo e funcionamento de pulverização catódica com magnetrão ( da referência 187). ....	59
Figura 36 – Célula fotovoltaica de perovskita completa. Detalhe da deposição de Au e a padronização de FTO.....	60
Figura 37 – Esquema conceptual equivalente à montagem experimental utilizada: Shimadzu- UV-2501PC .....	62
Figura 38 – Representação esquemática dos planos atômicos paralelos de um cristal;.	64
Figura 39 – Montgem XRD.....	66
Figura 40 – Ilustração do efeito Raman e da reflexão elastica (da referência 141). .....	67
Figura 41– Modos Raman: Acústico e Ótico (da referência 141). ....	68
Figura 42 – Modos de espalhamento Raman. ....	70

Figura 43 – Montagem experimental Raman. ....	71
Figura 44 – Representação esquemática dos efeitos da interação do feixe colimado de elétrons com um alvo condutor (este trabalho). ....	72
Figura 45 – Representação da montagem experimental do MEV. ....	74
Figura 46 – Ilustração esquemática da montagem experimental XPS. ....	77
Figura 47 – Esquema da montagem experimental utilizada para medir a resposta espectral das células fotovoltaicas de perovskita (este trabalho). ....	79
Figura 48 – Imagens MEV e microanálise composicional EDS de filme de TiO <sub>2</sub> depositado por spin coating. ....	81
Figura 49 – Imagens MEV de filme de TiO <sub>2</sub> depositado por doctor blade. ....	83
Figura 50 – Vista transversal em MEV, com ampliação de 1000x, de filmes de TiO <sub>2</sub> depositados por doctor blade. ....	84
Figura 51 – Espectro de transmitância de filmes finos de TiO <sub>2</sub> depositados por Spin Coating (SC#), Doctor Blade(DB#). ....	86
Figura 52 – Espectro de transmitância de filmes de TiO <sub>2</sub> depositados por spin coating. Estudo da influência da concentração da dispersão de TiO <sub>2</sub> /etanol, velocidade de deposição e número de gotas de TiO <sub>2</sub> (este trabalho). ....	89
Figura 53 – $[(\alpha h\nu)^2 \text{ vs. } h\nu]$ Determinação de E <sub>g</sub> – Filmes de TiO <sub>2</sub> depositado por DB (esquerda) e SC (direita) - este trabalho. ....	91
Figura 54 – Efeito de tratamento térmico a 450°C por 30 minutos, em filmes de TiO <sub>2</sub> depositados por doctor blade e spin coating (este trabalho). ....	92
Figura 55 – Espectro Raman de filme mesoporoso de TiO <sub>2</sub> , depositado por doctor blade. ....	93
Figura 56 – Diagrama de bandas de energia de junção TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> . ....	95
Figura 57 – Espectro XPS de filme de SnO <sub>2</sub> :F em vidro. Filme comercial Sigma Aldrich (este trabalho). ....	96
Figura 58 – Espectro XPS em alta resolução, mostrando a energia correspondente ao topo da bandas de valência. ....	97
Figura 59 – Diagrama plano de bandas de SnO <sub>2</sub> :F. A energia de Fermi encontra-se dentro da banda de condução de SnO <sub>2</sub> :F (este trabalho). ....	97
Figura 60 – Espectros XPS de alta resolução. ....	98
Figura 61 – Espectros XPS de alta resolução ....	99
Figura 62 – Ilustração do processo sequencial de crescimento de MAPbI <sub>3</sub> em TiO <sub>2</sub> . .	102
Figura 63 – Estrutura básica bi e tridimensional de PbI <sub>2</sub> - ....	103
Figura 64 – Espectro de espalhamento de Raman ressonante (514,5 nm) de filme de PbI <sub>2</sub> (2H). O filme está depositado em vidro (este trabalho). ....	105
Figura 65 – XRD de filmes finos de PbI <sub>2</sub> (iodeto de chumbo) e MAPbI <sub>3</sub> (perovskita) adsorvidos/depositados por spin coating. ....	107
Figura 66 – Imagens MEV com ampliação de 100x de filmes de PbI <sub>2</sub> adsorvidos em TiO <sub>2</sub> , com diferentes tempos de espera. ....	112

Figura 67 – À esquerda, espectro de absorção três filmes de MAPbI <sub>3</sub> e um filme de PbI <sub>2</sub> . .....	113
Figura 68 – Padrões de difração de MAPbI <sub>3</sub> adsorvido em TiO <sub>2</sub> . Estudo da influência do tempo de adsorção de PbI <sub>2</sub> em TiO <sub>2</sub> . ....	116
Figura 69 – Microscopia eletrônica de varrimento de filmes de PbI <sub>2</sub> adsorvidos em TiO <sub>2</sub> .....	121
Figura 70 – Mapeamento por EDS da distribuição espacial dos elementos Chumbo e Iodo. .....	122
Figura 71 – Padrão de difração de filme de MAPbI <sub>3</sub> depositado com pré-aquecimento de TiO <sub>2</sub> .....	123
Figura 72 – Estudo do padrão de difração de uma amostra MAPbI <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> em função do tempo de recozimento, até se atingir 100°C. ....	126
Figura 73 – Espectro XPS de filmes de SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> e SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /PbI <sub>2</sub> preparados ex-situ. ....	128
Figura 74 – medidas XPS de alta resolução de Picos Pb 4f e I 3d das amostras 1 e 2. ....	129
Figura 75 – Espectros XPS de alta resolução dos picos O1s e C1s das amostras 1 e 2. .....	131
Figura 76 – Espectro XPS de alta resolução na região do topo das bandas de valência das amostras 1 e 2. ....	133
Figura 77 – Esquema ilustrativo do alinhamento de bandas entre TiO <sub>2</sub> e MAPbI <sub>3</sub> . ....	135
Figura 78 – Esquema ilustrativo do alinhamento de bandas entre os diferentes filmes que compõem a célula fotovoltaica de perovskita fabricada neste trabalho. ....	136
Figura 79 – Resposta espectral de três células fotovoltaicas MAPbI <sub>3</sub> livres de material condutor de lacunas e camada compacta de TiO <sub>2</sub> .....	138
Figura 80 – Imagens das células 1 e 2, respetivamente, da esquerda para a direita. É possível notar uma diferença de tonalidade na cor dos filmes de MAPbI <sub>3</sub> entre as duas células. ....	139

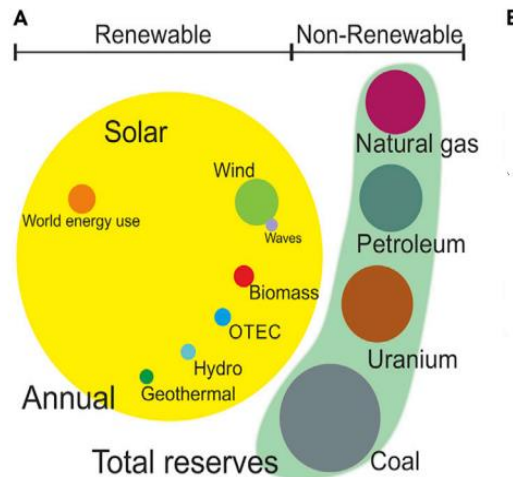
## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Deposição de filmes de TiO <sub>2</sub> por doctor blade e spin coating – estudo do efeito do número de gotas no espectro de transmitância. ....	87
Tabela 2- Estudo do efeito da variação do número de gotas, concentração e velocidade de rotação do spin coater, na transmitância de filmes de TiO <sub>2</sub> depositados de acordo com os parâmetros estudados.....	90
Tabela 3 - Comparação de modos normais Raman medidos com a referência apresentada no texto. ....	94
Tabela 4 - Comparação entre as posições, em energia de ligação, das bandas de valência de SnO <sub>2</sub> :F TiO <sub>2</sub> /vidro e TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> :F/vidro.....	100
Tabela 5- Picos Ti 2p, O1s e C1s: comparação entre os valores medidos em TiO <sub>2</sub> depositado em vidro (TiO <sub>2</sub> ) e quando depositado em SnO <sub>2</sub> :F. EL= energia de ligação; LMA=largura à meia altura. ....	101

Tabela 6- picos Ti 2p, O1s e C1s: comparação entre os valores medidos em TiO <sub>2</sub> depositado em vidro (TiO <sub>2</sub> ) e quando depositado em SnO <sub>2</sub> :F.....	101
Tabela 7 - Modos de espalhamento Raman característicos de PbI <sub>2</sub> 2H. Comparação com valores medidos. ....	105
Tabela 8 - Picos correspondentes a planos de difração de PbI <sub>2</sub> crescido em vidro e em TiO <sub>2</sub> , respetivamente de cima para baixo. ....	108
Tabela 9 - Padrão de difração XRD de MAPbI <sub>3</sub> /vidro. Atribuição de índices de Miller e cálculo dos parâmetros de rede. Linhas coloridas - picos de PbI <sub>2</sub> .....	109
Tabela 10 - Padrão de difração XRD de MAPbI <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /vidro. Atribuição de índices de miller cálculo dos parâmetros de rede. Linhas coloridas - picos de PbI <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> .....	110
Tabela 11 - Estimativa de E <sub>g</sub> por ajuste linear às curvas alpha*E em função de E .....	115
Tabela 12 - Picos de difração correspondentes à fase de MAPbI <sub>3</sub> tetragonal <sup>62</sup> .....	117
Tabela 13 - Microanálise composicional por EDS de duas amostras TiO <sub>2</sub> /PbI <sub>2</sub> . ....	121
Tabela 14 - Picos de difração correspondentes à fase de MAPbI <sub>3</sub> tetragonal [62].....	124
Tabela 15 - Microanálise por XPS da concentração de cada elemento presente nas amostras 1 e 2. ....	130
Tabela 16 - Microanálise por XPS da concentração de cada elemento presente na amostra 1 .....	130

# 1. MOTIVAÇÕES

Um dos maiores desafios do século XXI é viabilizar alternativas à excessiva dependência dos combustíveis fósseis, tendo em vista limitações físicas, o aumento da demanda energética e efeitos adversos nos ecossistemas



*Figura 1 – Comparação entre o potencial anual de geração de energia das fontes renováveis vs. potencial total das fontes não renováveis em 2015 (da referência 48).*

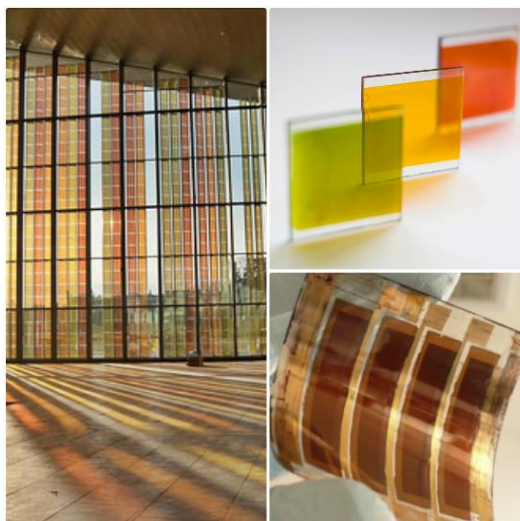
da Terra.

Atualmente, vinte países são responsáveis por 80% do consumo total de eletricidade, enquanto 1,3 bilhões de pessoas não tem acesso à energia elétrica<sup>1</sup>. A mitigação desta desigualdade, a par com a tendência de crescimento populacional, implica criar um paradigma energético que deverá acentar na diversificação da matriz geradora - predominância das fontes de energia renovável e produção descentralizada.

O sol é a fonte primária de energia na Terra. Outras fontes de energia - carvão, petróleo, ondas, vento, são formas secundárias que resultam da ação do Sol, a estrela mais próxima. No entanto, a conversão direta de radiação solar em eletricidade é ainda um processo subaproveitado (*fig. 1*). A superfície terrestre recebe em média, aproximadamente,  $10^4 TW$  de potência solar, o equivalente a cerca de 10.000 vezes a taxa de consumo atual em todo o mundo<sup>2</sup>. Por outras palavras, converter 0,01% desta energia radiante em energia elétrica seria aproximadamente o suficiente para suprir a demanda mundial de energia elétrica. A diversidade das fontes renováveis, combinada com gestão inteligente de redes elétricas, permite soluções tecnicamente

implementáveis que respondam à totalidade da demanda de energia no mundo atual<sup>3</sup>. Benjamin<sup>4</sup> sustenta que a resistência à implementação de tal estratégia é de natureza social, geopolítica e devido também ao desfasamento entre os custos reais da produção convencional de eletricidade e os anunciados. Sem prejuízo destas considerações, o mercado fotovoltaico tem crescido de forma impressionante – apenas no período de 2015 a 2016 foram incrementados 75 GW à matriz energética global<sup>5</sup>. Atualmente, em vários países, a “eletricidade solar” é mais barata para o consumidor final que a energia comprada da rede. Na Bahia, Brasil, a energia produzida por um sistema fotovoltaico ongrid (pequeno consumidor) tem um custo nivelado de aproximadamente 0,16R\$/kWh<sup>6</sup>, enquanto a energia comprada da concessionária tem um custo em torno de R\$0,68/kWh.

A geração fotovoltaica de eletricidade, apesar de integrada numa estratégia diversificada de fontes renováveis, apresenta vantagens únicas no domínio da descentralização de produção e integração urbanística. Novos conceitos, como janelas fotovoltaicas, fachadas fotovoltaicas e pisos fotovoltaicos são realidade e deverão ser aplicados em larga escala, havendo por isso uma necessidade de aperfeiçoamento e busca de novos tipos de



*Figura 2- À esquerda, Células fotovoltaicas sensibilizadas por corante na fachada do SwissTech Convention Center, École polytechnique fédérale de Lausanne (da ref. 176). À direita, células fotovoltaicas de perovskita coloridas (cima) (da ref. 177) e em substrato flexível (baixo) (da ref. 178).*

material que possam apresentar certas características – como determinado grau de transparência, flexibilidade ou coloração (fig. 2). Além da busca por versatilidade, novas tecnologias emergentes, inserem-se no esforço de baixar

o custo de produção e aumentar a eficiência de conversão de radiação em eletricidade – Eficiência de conversão fotovoltaica (ECF). As células fotovoltaicas de perovskita (CFPV's), reúnem cada um destes requisitos – baixo custo de fabrico<sup>7</sup>, elevada ECF (22,1%<sup>8</sup>), possibilidade de aplicação em substratos flexíveis e criação de células translúcidas<sup>9</sup>. Os desafios gerais, até se obter uma tecnologia de mercado, relacionam-se com a estabilidade dos compostos empregues, elevada resistência em serie em células com área adequada a aplicações de mercado e lidar com os constrangimentos de utilização de chumbo na composição da perovskita<sup>10</sup>.

## **2. INTRODUÇÃO**

### **2.1 – CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

A forma mais comum de conversão direta da energia solar em energia elétrica realiza-se utilizando células fotovoltaicas. Convencionalmente, são hetero ou homo junções p-n, p-i-n, junção semicondutor (SC) metal, ou eletroquímicas. A homojunção p-n, tipicamente de silício mono ou policristalino, consiste numa pastilha de SC dopado numa das superfícies com impurezas tipo n (átomos com mais um elétron de valência do que o átomo de silício) e na outra com impurezas tipo p (átomos com menos um elétron de valência que o átomo de intrínseco do SC). No caso das junções p-i-n, há uma camada de material SC intrínseco entre as camadas de SC dopadas - tipo n ou p (SC intrínseco – ver cap. 2.2.1).

Outro tipo de células fotovoltaicas, no que concerne ao modelo que as descreve, são as eletroquímicas, em que o transporte e separação de carga ocorre em diferentes materiais. O modelo que descreve estas células baseia-se apenas no alinhamento adequado entre as bandas eletrônicas nas interfaces dos os diferentes materiais que compõem a célula fotovoltaica - tipicamente, um SC de largo gap sensibilizado por um composto fotossensível orgânico ou inorgânico e um eletrólito (ou condutor de lacunas de estado sólido<sup>2</sup>). O funcionamento desta célula fotovoltaica eletroquímica foi demonstrado pela primeira vez em 1991, por Grätzel<sup>11,12</sup>. Este tipo de célula é precursor das CFPV's. Uma revisão completa dos diferentes tipos de dispositivos



fotovoltaicos, mecanismos e modelos que os descrevem, pode ser encontrada no trabalho de Stephen J. Fonash<sup>13</sup>.

Relativamente às CFPV's, há debate sobre as “propriedades microscópicas” que conferem à perovskita características de excelente absorvedor e condutor de portadores, positivos e negativos, a par com os melhores SC's de gap direto, e.g., GaAs. Nas suas distintas arquiteturas, é aceito que as CFPV's se caracterizam como células de heterojunção (formando-se junções p-i-n ou n-i-p em que perovskita é o SC intrínseco), em que o campo elétrico interno atua na separação de carga, em contraste com o funcionamento que descreve a cinética nas células fotovoltaicas de Grätzel, em que ocorre efeito fotovoltaico, na ausência do campo elétrico interno nas junções.

## 2.2 - SEMICONDUTORES

Um entendimento geral do espectro electrónico de SC's maciços é necessário para entender qualquer dispositivo electrónico e fundamental para descrever a estrutura e alinhamento de bandas eletrônicas entre os diferentes materiais constituintes de uma célula fotovoltaica.

O espectro de energia do elétron, ligado em átomos isolados, é bem definido e apresenta valores discretos, podendo cada estado quântico albergar apenas um elétron (princípio de Pauli para os férmions). Nos sólidos cristalinos, como é o caso dos SC's cristalinos (e.g., silício mono e poli cristalino, GaAs,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  – perovskita de haleto de chumbo), os átomos organizam-se de forma periódica, distando uns dos outros na ordem do Angström ( $10^{-10}\text{m}$ ). Nesta escala de comprimento os efeitos quânticos de sobreposição das funções de onda entre os átomos da rede apresentam-se dominantes. Conceptualmente, pode-se imaginar uma sobreposição de ondas que resultará num padrão de interferência - que no caso dos sólidos cristalinos será periódico. Utilizando a aproximação do campo médio (que leva a um potencial efetivo, periódico para cada elétron) e o teorema de Bloch, que determina algumas propriedades gerais dos estados eletrônicos num potencial periódico, chegamos à conclusão que existem bandas de energia permitidas e outras não permitidas<sup>14,15</sup>. Os valores permitidos formam intervalos quase contínuos, as bandas de energia. Na banda de valência (BV), os elétrons encontram-se em estados ligados, não podendo gerar fluxo de corrente elétrica. Na banda de condução (BC), os elétrons comportam-se como partículas quase livres, gerando um fluxo de corrente elétrica na presença de uma diferença de potência. A diferença mínima de energia entre duas bandas permitidas é a largura, em energia, entre o topo de uma banda e o fundo da próxima- energia do gap ( $E_g$ ) – equivalente ao valor de energia mínimo necessário para um elétron transitar da BV para a banda de condução BC. No gap, entre BV e BC, a função de onda anula-se – não há estados eletrônicos. Chama-se banda

proibida. O conceito de bandas permite a classificação dos sólidos em metais, SC's e isolantes. A diferença entre um material SC e um material isolante é o "tamanho" do gap. Num SC, para  $T > 0$ , as bandas até à energia de Fermi – BV - têm um número finito e relativamente pequeno de estados inocupados (lacunas livres) e acima da energia de Fermi - bandas de condução - têm um número finito e pequeno de estados ocupados (elétrons livres). Para  $T=0$ , todos os estados na BV vão encontrar-se ocupados e na BC, desocupados. Os isolantes apresentam esta mesma estrutura, mas com uma  $E_g$  maior (tipicamente maior que 4 eV, enquanto os SC apresentam  $E_g$  até cerca de 3,5

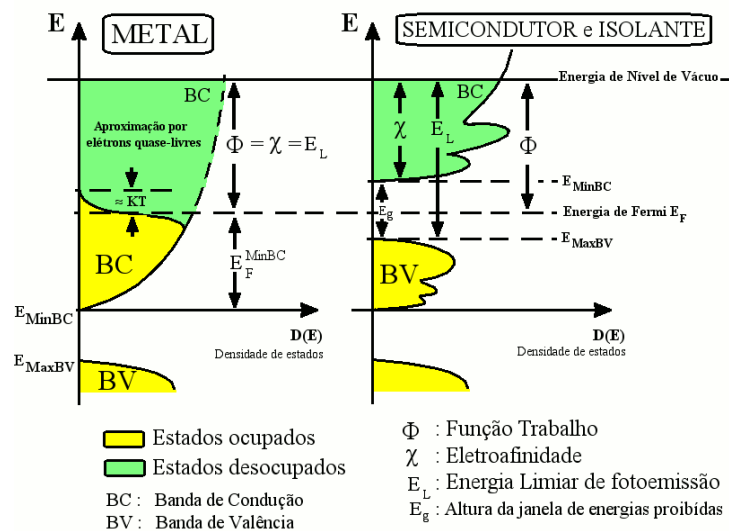


Figura 3- Estrutura de bandas e principais grandezas consideradas na análise do espectro eletrônico de metais, SC's e isolantes (da referência 174).

eV). Já os metais, mesmo para  $T=0$ , apresentam estados populados na BC. – figura 3. A ocupação dos estados nas BV e BC é descrita pela estatística de Fermi-Dirac<sup>14</sup>:

$$F(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{K_b T}\right) + 1} \quad (2.1)$$

$K_b$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta,  $E$  a energia correspondente ao estado considerado e  $\mu$  é o potencial químico.  $F(E)$  é a probabilidade de ocupação dos estados da BC pelos elétrons, similarmemente  $(1-F(E))$  representa a probabilidade de ocupação dos estados na BV pelas lacunas. A concentração de elétrons na BC de um SC, e a sua dependência com a temperatura, é dada por:

$$n_e(T) = \int_{E_c}^{\infty} g_e(E) F(E) dE \quad (2.2)$$

Onde,  $g_e(E)$  é a degenerescência de  $E$  na BC, i.e., densidade de estados - número de estados para um determinado valor de  $E - E_c$  é a energia do fundo da BC. Similarmente, a concentração de lacunas na BV é dada por:

$$n_p(T) = \int_{-\infty}^{E_v} g_p(E) (1 - F(E)) dE \quad (2.3)$$

Contudo, a probabilidade de ocupação dos estados da BC (por elétrons) e da BV (por lacunas), é muito baixa num SC intrínseco à temperatura ambiente, pelo que os respectivos fatores de Fermi  $F(E)$  e  $(1 - F(E))$ , presentes nos integrandos das equações (2.2) e (2.3), devem ser  $\ll 1$ . Isto implica, respectivamente:

$$E - \mu \gg K_b T \quad (2.4)$$

$$\mu - E \gg K_b T \quad (2.5)$$

Podemos então aproximar os respectivos fatores de Fermi presentes nos integrais (2.2) e (2.3) por:

$$F(E) \approx e^{-\left(\frac{E-\mu}{K_b T}\right)} \quad (2.6)$$

$$1 - F(E) \approx e^{-\left(\frac{\mu-E}{K_b T}\right)} \quad (2.7)$$

Substituindo nas equações (2.2 e 2.3), fica:

$$n_e(T) = \int_{E_c}^{\infty} g_e(E) e^{-\left(\frac{E-\mu}{K_b T}\right)} dE \quad (2.8)$$

$$n_p(T) = \int_{-\infty}^{E_v} g_p(E) e^{-\left(\frac{\mu-E}{K_b T}\right)} dE \quad (2.9)$$

A avaliação das integrais (2.8; 2.9) requer o conhecimento do potencial químico  $\mu$ , mas o produto  $n_e n_p$  não depende do potencial químico e pode ser calculado. No sentido de expressar os integrais em função das energias do topo da BV e

do fundo da BC, multiplica-se (2.8) por,  $(e^{E_c/K_bT} * e^{-E_c/K_bT})$  e (2.9) por,  $(e^{E_v/K_bT} * e^{-E_v/K_bT})$ ; obtendo-se finalmente:

$$n_e(T)n_p(T) = C(K_bT)^3 e^{-\frac{(E_c-E_v)}{K_bT}} \quad (2.10)$$

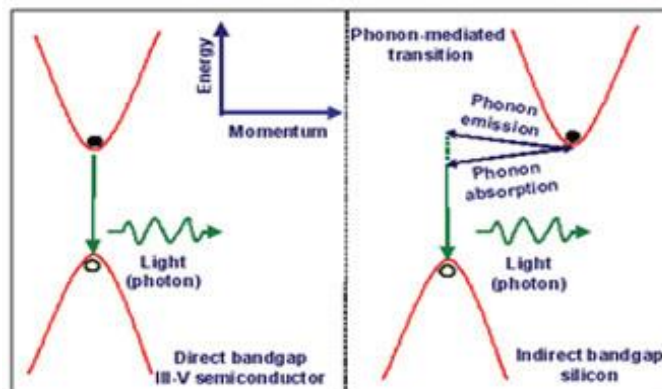
Onde  $(E_c - E_v) = E_g$ , é a energia do *gap* e C é uma constante que depende da massa efetiva dos portadores de carga.

Fótons com frequências na gama do visível têm suficiente energia para excitar oticamente elétrons do topo da BV (tipicamente, para a maior parte dos materiais) para níveis de energia superiores, – BC – deixando uma lacuna na BV, i.e., quando  $h\nu \geq E_g$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  a frequência do fóton incidente.

Quando um elétron é excitado para a BC, forma-se um chamado “éxciton” (interação coulombiana entre elétron-lacuna), que tem determinado tempo de vida até o elétron recombinar com a lacuna respectiva e ser reemitido um fóton com a mesma frequência do absorvido (recombinação radiativa). No caso de SCM’s, a formação efetiva de um éxciton (i.e., que subentende interação coulombiana efetiva entre o elétron e a lacuna), só é observada se  $k_bT$  for inferior à energia de ligação do éxciton  $\sim$  alguns meV<sup>16</sup>.

Estas considerações são suficientes para descrever sucintamente as transições eletrônicas em SC’s de *gap* direto (*fig. 4*). Em SC’s de *gap* indireto, outras interações físicas ocorrem nas transições óticas entre a BV e a BC, nomeadamente, entre os elétrons e os fônons da rede cristalina. Isto é, se o *gap* é direto (i.e., a transição respeita o princípio de Franck–Condon),  $\vec{k}_p$  e  $\vec{k}_e$  - os momentos dos elétrons, respetivamente, no máximo da BV e no mínimo da BC - são iguais,  $\Delta k = 0$ . Se os momentos não forem iguais entre as regiões das bandas onde o *gap* é mínimo, têm-se um *gap* indireto – *fig. 4*.

Um fóton com  $E_\alpha \sim E_{gap}$  (comprimentos de onda na ordem de  $10^{-7}m$ ) tem um momento linear  $\vec{p}_\alpha = \frac{E}{c} \approx 0$  ( $c \cong 3 \times 10^8 m \cdot s^{-1}$ ;  $E \frac{h}{\lambda} \sim 10^{-19} J$ ), então se  $\vec{k}_p \neq \vec{k}_e$  - gap indireto - pela conservação do momento do cristal, é necessária a absorção ou emissão de um fônon de rede com  $p \gg p_\alpha$  para que se dê uma transição entre o máximo da BV e o mínimo da BC.



*Figura 4 - Visualização conceptual do fenômeno de transição óptica entre as bandas de valência e condução. À esquerda - gap direto, à direita - gap indireto (da referência 179).*

Duas observações, no caso de cristais de gap indireto são o maior tempo de vida para os estados excitados, mas também um menor coeficiente de extinção, sendo o primeiro aspecto pretendido para uma maior eficiência de conversão fotovoltaica (resulta em maior comprimento de difusão dos portadores na BC) - o maior tempo de vida dos estados excitados explica-se pela necessidade da ocorrência de uma interação que envolve simultaneamente três partículas (viz., elétron, fóton e fônon característico da rede), sendo assim a transição é também menos provável, relativamente a um SC de gap direto e por isso o coeficiente de extinção é menor num SC de gap indireto<sup>14</sup>. O rácio entre a taxa de absorção à superfície de dois SC's, um com gap direto e outro de gap indireto deverá ser  $>1$ . Esta observação permite imaginar que teremos de utilizar uma maior ou menor espessura de material, conforme o SC seja, respectivamente, de gap indireto ou direto, para que se obtenha uma mesma taxa global de absorção (i.e., nº de fótons incidentes/nº de fótons absorvidos).

### 2.2.1 - Semicondutores intrínsecos e extrínsecos.

Um SC intrínseco (SCI), ou puro, é aquele constituído por átomos de um mesmo elemento químico (e.g. silício ou germânio). Nesse caso, todos os átomos apresentam o mesmo número de elétrons na camada de valência,

constituindo-se ligações covalentes entre eles. (e.g., o silício tem quatro elétrons de valência e partilha um elétron de valência com cada um dos quatro vizinhos mais próximos da rede). Assim, todos os elétrons de valência participam nas ligações covalentes entre os átomos do SC. Por isso, a baixas temperaturas, SC's intrínsecos são isolantes, aumentando a sua condutividade com a temperatura (ao contrário do que acontece com os metais) - ver equação (2.10). Admitindo elevado grau de pureza (e.g., Si de grau solar deverá apresentar, no mínimo, 99,9999% de pureza), a geração de portadores livres implica que  $n_e = n_p = n_i$ , (eq's 2.8 e 2.9), sendo  $n_i$  designado por densidade intrínseca de portadores livres -observe-se que por cada elétron livre gerado num SCI se forma uma lacuna.

Um SC extrínseco (SCE) é aquele dopado com uma concentração determinada de átomos, geralmente com mais ou menos um elétron de valência, relativamente aos átomos matrizes que compõem o SCI, e.g., Si. Esta dopagem resulta em um elétron ou lacuna a mais “no balanço” de ligações covalentes- proveniente do átomo dopante, que forma ligações covalentes com os átomos do SC intrínseco; forma-se assim um SCE, tipo n ou p. Conforme seja um SCE tipo n ou tipo p, possuirá portadores livres, respectivamente, elétrons ou lacunas, sendo por isso os SCE's bons condutores elétricos, ao contrário dos SCI's (e.g., silício dopado com fósforo: SCE tipo n; silício dopado com boro: SCE tipo p). Num SCE tipo n, em equilíbrio termodinâmico, o número de elétrons livres inseridos pelo átomo dopante excede largamente aqueles que são gerados por efeitos térmicos, nos átomos matriz. Considerando que todos os átomos dadores estão ionizados (o que é verdade para concentrações de impurezas não muito altas  $< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , estão,  $n_n \approx N_d$ , onde  $N_d$  é a densidade de átomos dadores, de forma similar fazemos a aproximação para um SCE tipo p, onde  $p_p \approx N_a$ , sendo  $N_a$  a densidade de átomos aceitadores<sup>15</sup>. A inclusão de impurezas doadoras gera um nível permitido de energia dentro da faixa proibida. No caso de Si, o nível ocupado pelo quinto elétron de valência da impureza doadora (fosforo) encontra-se pouco abaixo de  $E_c$ , numa estreita faixa designada por  $E_d$  (nível doador). Para o elemento de fósforo no cristal silício, o valor necessário para a transição é  $E_c - E_d$ , corresponde a 44 meV. O raciocínio análogo inverso é válido para o SCE tipo p localizando-se as lacunas

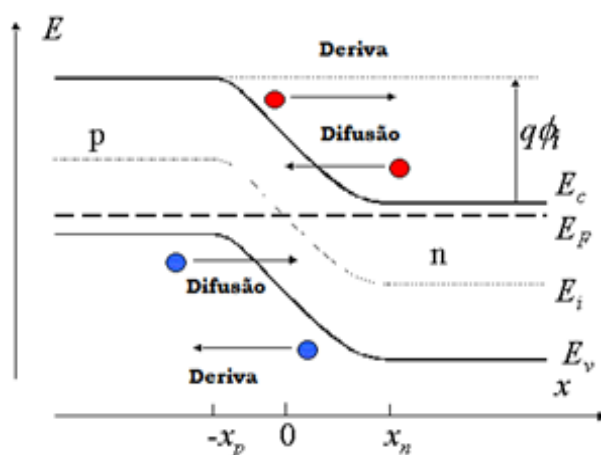
inseridas pelas impurezas num nível de energia  $E_a$ , dentro da banda proibida, um pouco acima do topo de BV.

## 2.3 - JUNÇÃO P-N

Os princípios físicos e mecanismos de funcionamento da junção pn descrevem e compõem a base de toda a eletrônica moderna - transistor, laser, led, célula fotovoltaica. A história da junção pn, assim como a história das células fotovoltaicas, confunde-se com a história dos laboratórios Bell, onde foram criados os primeiros transistores e as primeiras células fotovoltaicas<sup>17,18</sup>.

### 2.3.1 - Estrutura e princípios operacionais.

Considerando o contato de dois SCE's, um dopado com impurezas doadoras – tipo n - e o outro dopado com impurezas aceitadoras - tipo p, haverá



*Figura 5 - Diagrama de bandas de uma junção p-n no escuro em equilíbrio térmico (adaptado da ref. 180).*

em cada lado da junção as densidades de doadores e aceitadores,  $N_d$  e  $N_a$  que se consideram aproximadamente iguais às densidades  $n_n$  e  $p_p$ , respectivamente (pelo que foi discutido em 2.2 e 2.2.1). Imediatamente após ser feito o contato (abstração teórica), no escuro, aparece uma corrente de difusão de elétrons do lado n (que se encontram na banda com energias entre  $E_d$  e o fundo de BC) para o lado p e de lacunas (que se encontram entre BV e  $E_a$ ), em sentido contrário. Isto acontece por que os elétrons quase-livres no lado n encontram no lado p estados com energia inferior desocupados e as lacunas no lado p têm mais energia do que no lado n (fig. 5) – na natureza, a minimização de energia do sistema é um processo espontâneo. Quando se faz a junção, esta corrente de difusão ocorre até que a energia de Fermi seja



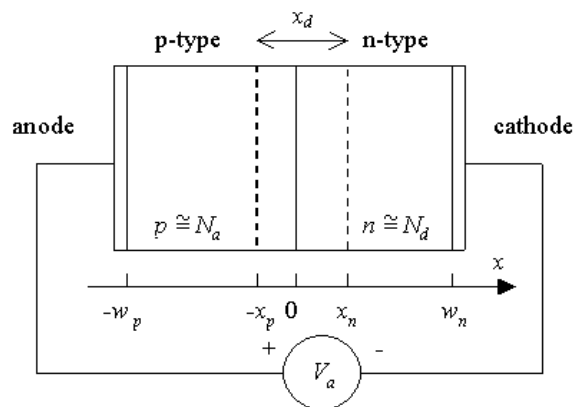
nivelada nos dois lados (i.e., até que a diferença de potencial químico seja zero). Este fluxo de elétrons e lacunas através da junção dá origem, do lado n, a íons positivos e do lado p a íons negativos. O acumular de íons positivos do lado n e negativos do lado p, promove a formação de um campo elétrico. Com a presença deste campo elétrico, os portadores minoritários (i.e., lacunas no lado n e elétrons no lado p) são acelerados em sentido contrário às correntes de difusão (i.e., geram-se correntes de deriva). Atinge-se o equilíbrio termodinâmico quando estas quatro correntes (viz., duas de difusão e duas de deriva) somam-se para dar zero – [figura 5](#).

Nestas condições de equilíbrio dinâmico - no escuro- define-se uma largura resultante para a zona de depleção em torno da junção p-n, que vai de  $-x_p$  a  $x_n$  ([fig. 6](#)), e que é dada por <sup>15</sup>:

$$W_0 = x_p + x_n = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \phi_i}{2\pi e} \frac{Na+Nd}{Na.Nd}}$$

(2.11)

Onde,  $\epsilon_0$  é a constante dieletrica no vácuo e  $\phi_i$  o potencial interno, que se forma devido à diferença entre as energias de Fermi entre os lados n e p <sup>19</sup>.



*Figura 6 - Corte transversal de uma junção PN – caso em que se tem ionização total, i.e.  $p=N_p$  e  $n=N_d$ .  $x_n$ - $x_p$ = largura da zona de depleção.  $W_n$  e  $W_p$  são as larguras, respetivamente, do lado n e do lado p (da referência 180).*

### 2.3.2 - Efeito fotovoltaico e a junção p-n.

Quando se forma um éxciton, por ação de radiação incidente, numa distância de até um comprimento de difusão da zona de depleção (comprimento de difusão é a distância média que os portadores viajam antes de ocorrer recombinação), o campo elétrico interno promove a separação do éxciton,

acelerando a lacuna – portador minoritário - do lado n para o lado p e repelindo o elétron, impedindo-o de penetrar na zona p e vice-versa, criando-se uma ddp entre o lado n e o lado p (que estavam em equilíbrio termodinâmico no escuro). Se for ligado um fio condutor entre as duas extremidades, os elétrons fluirão do lado n para o lado p e as lacunas do lado p para o lado n – fotocorrente, que neste caso é a corrente de curto circuito  $I_{sc}$ . Deve ser proporcional à irradiância e limitada pela eficiência quântica do “conjunto” na conversão de fótons em elétrons para cada comprimento de onda. Para um fotodiodo ideal (célula fotovoltaica), temos qualitativamente:

$$I_{sc} = qG_l(W_0 + L_n + L_p) \left(\frac{S}{2}\right) \leq q \int \alpha(\lambda) * N(\lambda)d\lambda$$

(2.12)

Onde,  $L_p$  e  $L_n$  (m) são os comprimentos de difusão dos portadores minoritários e  $W_0$  é a largura da região de depleção.  $G_l(m^3s^{-1})$  é a taxa de criação de éxcitons.  $S(m^2)$  é a área de secção do dispositivo SC. Do lado direito da inequação vemos a expressão que define a eficiência quântica máxima do dispositivo:  $\alpha(\lambda)$ , normalizado, é a fração de fótons incidentes absorvidos e  $N(\lambda)$  é o número de fótons incidentes com comprimento de onda entre  $\lambda$  e  $\lambda + d\lambda$ .

Se por outro lado, numa junção p-n iluminada, nenhum contato for feito entre as duas extremidades (i.e., configuração de circuito aberto), o efeito fotovoltaico vai provocar acumulação de cargas - separadas pelo campo interno. Esta acumulação diminuirá a barreira de potencial interna  $\phi_i$  (fig. 5) até ao limite em que  $\phi_i = 0$ . A tensão aplicada quando  $\phi_i = 0$ , i.e., quando deixa de haver campo elétrico interno, é designada por  $V_{0C}$  (tensão de circuito aberto). É por isto que  $V_{0C}$  é uma das características centrais para análise da eficiência global das células solares, i.e., dá indicação sobre quão forte é o campo interno (necessário para promover a separação do éxciton) sob condições operacionais.  $V_{0C}$ , pode ser aumentado com o aumento da dopagem, i.e., em consequência do aumento da largura da região de depleção, ou por outras palavras, pelo aumento de  $\phi_i$ , mas só até um limite definido para cada material. Pois o aumento da dopagem resulta também no aumento da taxa de recombinação, pela diminuição do comprimento de difusão dos portadores

minoritários (mais colisões entre portadores livres). Existe portanto uma concentração ótima de dopagem que resultará na otimização da eficiência fotovoltaica da célula<sup>20</sup>.

### 2.3.3 - Curva I-V de uma junção p-n escuro/iluminada.

A curva corrente-voltagem (I-V) de uma célula fotovoltaica ideal - fotodiodo (Fd) - no escuro, é equivalente aquela de um díodo comum. Quando se aplica um potencial externo ( $V_{ext}$ ) com polarização direta (i.e., polo positivo no lado p e polo negativo no lado n) às extremidades do Fd, a barreira de potencial interno da junção p-n (anteriormente em equilíbrio) diminui com o aumento de  $V_{ext}$  até que  $V_{ext}$  iguala  $q\phi_0$ , ( $V_{ext} = V_{OC}$ ) - tipicamente, 0,7 V para díodo de Si. Neste momento deixa de existir uma zona de depleção e começa a fluir uma corrente  $\propto e^{V_{ext}}$  – *figura 7*.

Polarizando inversamente o Fd no escuro,  $V_{ext}$  soma-se a  $q\phi_0$  e a barreira de potencial, na junção, vai aumentando com  $V_{ext}$  (a zona de depleção alarga-se em direção às extremidades do dispositivo) até um limite de ruptura, em que se danifica a estrutura física do fotodiodo. Neste regime de polarização inversa, aparece uma pequena corrente de deriva (*fig. 7*) - tão pequena quanto menor for a temperatura e a concentração de defeitos na estrutura cristalina - corrente de saturação reversa:

$$I_s \propto \exp\left(-\frac{E_g}{K_B T}\right) \quad (2.13)$$

Onde  $E_g$ , é a energia do gap do SC e  $K_B T$  a constante de Boltzmann multiplicada pela temperatura em Kelvin. Esta corrente depende da taxa de

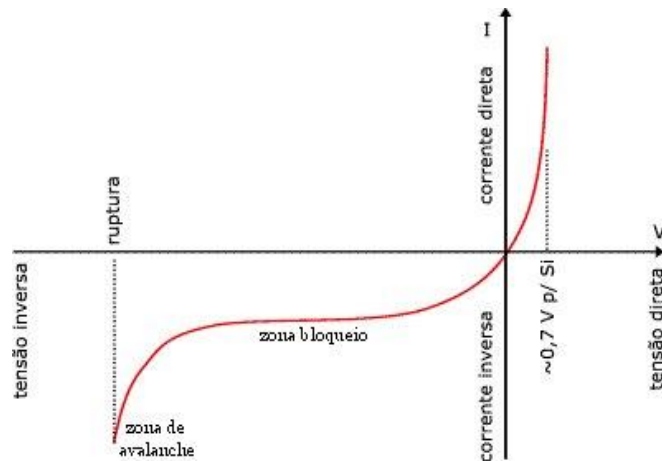


Figura 7 - Curva I-V do diodo retificador; regimes de polarização direta e inversa; corrente de saturação (da referência 181).

geração térmica de éxcitons, constituída pelos portadores minoritários que são acelerados no campo elétrico interno - que aumenta com a polarização inversa. A equação geral que descreve um fd polarizado no escuro é:

$$I_D = I_s \left( e^{\frac{q(V_{ext} - \phi_0)}{K_B T}} - 1 \right) \quad (2.14)$$

$I_D$  é a corrente escura,  $\phi_0$  é o potencial interno da junção p-n,  $V_{ext}$  é o potencial aplicado (positivo em polarização direta),  $K_B T$  é o produto da constante de Boltzmann pela temperatura absoluta,  $I_s$  é a corrente de saturação. Quando iluminado, o Fd passa a comportar-se como uma célula fotovoltaica, surgindo a respectiva fotocorrente  $I_L$  (fig. 8). Por convenção inverte-se o diagrama, relativamente ao do diodo retificador (figuras 7 e 8). A equação resultante para a corrente total através do Fd ideal iluminado é:

$$I_{Fd} = -I_s \left( e^{\frac{q(V_{ext} - \phi_0)}{K_B T}} + 1 \right) + I_L \quad (2.15)$$

Onde  $I_L$  é a fotocorrente.

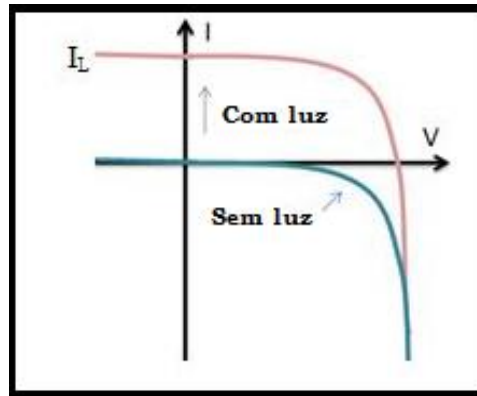


Figura 8 - Diagrama I-V invertido - fotodiodo: no escuro (azul); com luz (vermelho).

Nesta expressão, a corrente de saturação inversa deve ser minimizada para um aumento da fotocorrente.  $V_{OC}$  define-se igualando  $I_{Fd} = 0$  e tomando o Log da expressão da direita:

$$V_{OC} = \frac{K_b T}{e} \ln\left(\frac{I_L}{I_S} + 1\right) \cong \frac{K_b T}{e} \ln\left(\frac{I_L}{I_S}\right) \quad (2.16)$$

Ficando explícita a relação de  $V_{OC}$  com a corrente de saturação inversa, i.e.,  $V_{OC}$  - para determinado  $I_L$  - aumenta logarithmicamente com a diminuição de  $I_S$ .

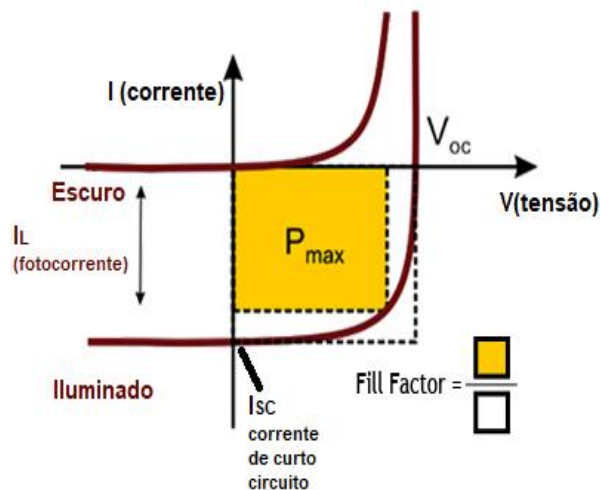


Figura 9 - Curva I-V de uma célula fotovoltaica, com e sem iluminação. Parâmetros que quantificam a eficiência fotovoltaica:  $I_{sc}$ ,  $V_{OC}$  e Fill Factor. (adaptado da referência 182)

## 2.4 - EFICIÊNCIA DE UMA CÉLULA FOTOVOLTAICA

A caracterização da eficiência de conversão da radiação incidente em corrente elétrica, de uma célula fotovoltaica é determinada com base na curva I-V da célula fotovoltaica, que se obtém ligando o eletrodo e CE da célula a uma carga externa, inicialmente com carga zero, i.e., curto-circuito -  $I_{sc} = I_L$ ; aumenta-se gradualmente a carga até que a fotocorrente seja zero, i.e., circuito aberto -  $I = 0$ . Desta forma obtém-se uma curva similar à apresentada na [figura 9](#). Estas medições devem ser efetuadas em condições padrão de iluminação e temperatura – ver [cap. 2.4.1](#). Partindo da [equação 2.15](#) e rearranjando, a potência elétrica fornecida pela célula define-se como:

$$P = I.V = I_S V \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) - I_L V \quad (2.17)$$

Onde  $I.V$  é o produto da corrente (A) pela tensão (V) dada à carga. A condição para se obter a máxima potência é que  $\frac{dP}{dV} = 0$ , ou:

$$\left\{ \begin{aligned} V_{max} &= \frac{k_B T}{q} \ln \left[ \frac{1 + \left( \frac{I_L}{I_S} \right)}{1 + \left( \frac{qV_{max}}{k_B T} \right)} \right] \cong V_{OC} - \frac{k_B T}{q} \ln \left( 1 + \frac{qV_{max}}{k_B T} \right) \\ I_{max} &= \left( I_S \frac{qV_{max}}{k_B T} \right) e^{qV_{max}/k_B T} \cong I_L \left( 1 - \frac{1}{qV_{max}/k_B T} \right) \end{aligned} \right. \quad (2.18)$$

A eficiência de uma célula fotovoltaica define-se como o quociente entre a potência máxima gerada pela célula e a potência incidente:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{I_{max} V_{max}}{P_{inc}} \quad (2.20)$$

Substituindo (2.18) e (2.19) em (2.20)

$$\frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{I_L \left( 1 - \frac{1}{qV_{max}/k_B T} \right) V_{max}}{P_{inc}} = \frac{I_L \left[ V_{OC} - \frac{k_B T}{q} \ln \left( 1 + \frac{qV_{max}}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{q} \right]}{P_{inc}} \quad (2.21)$$

ou

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{inc}} \quad (2.22)$$

onde,  $FF = \frac{V_{max} * I_{max}}{V_{oc} * I_{sc}}$ , é o Fill Factor e  $I_{sc} = I_L$ , é a corrente de curto circuito é.

O produto ( $V_{max} I_{max}$ ) corresponde aos valores de corrente e tensão que resultam na maximização da potência ( $P_{max}$ ) – (fig. 9). FF mede então o quão perto a célula está de uma célula ideal, que seria no caso em que  $FF=1$ . Na

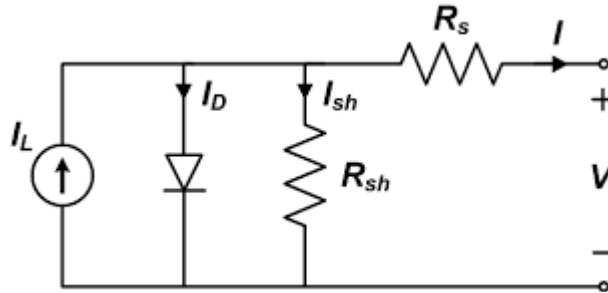


Figura 10 - Modelo de célula fotovoltaica(foto diodo) incluindo as resistências parasitas em série ( $R_s$ ) e shunt ( $R_{sh}$ ) – da referência 183.

figura 10 representa-se o circuito equivalente simplificado de uma célula fotovoltaica real conectada numa carga. A eficiência, além de afetada pela corrente escura, i.e., corrente de recombinação  $I_D$ , está sujeita a determinada resistência em série ( $R_s$ ) que provoca uma diminuição de  $I_L$  e sujeita a uma resistência em paralelo – *Shunt resistance* ( $R_{SH}$ ) – que quando é pequena diminui o valor de  $V_{oc}$ . Admitindo que quando  $R_s \rightarrow 0$  e  $R_{SH} \rightarrow \infty$ ,  $FF \rightarrow 1$ , as resistências  $R_s$  e  $R_{SH}$  podem ser determinadas diretamente da curva IV, conhecendo-se os outros parâmetros óticos e elétricos relevantes.

#### 2.4.1 – Considerações sobre os limites de eficiência de conversão de células fotovoltaicas

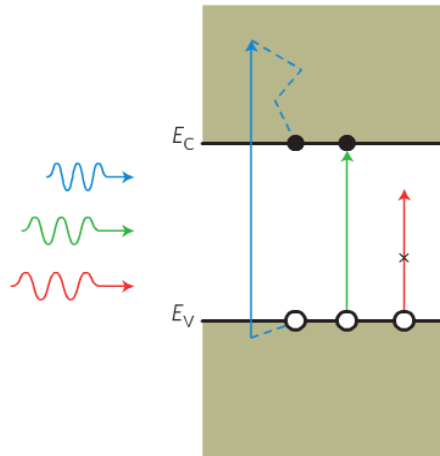
A eficiência máxima de conversão fotovoltaica (ECF) para células de mono junção p-n de silício está limitada a  $\eta \cong 32\%$  - o conhecido limite termodinamico de Shockley-Queisser (S-Q)<sup>21</sup>. Nas considerações de S-Q, este limite é devido, essencialmente, à não conversão de grande parte da energia dos fótons do espectro solar em energia elétrica, pelas seguintes razões:

1. Aqueles fótons com energia  $h\nu < E_g$  não são absorvidos pelo material, não contribuindo para a geração de corrente elétrica, limitando  $J_{sc}$ .
2. Se  $h\nu$  for  $> E_g$  o fóton é absorvido e contribui para a corrente elétrica, mas a energia em excesso desses portadores, relativamente a  $E_g$ , é

dissipada em forma de calor, não contribuindo para o aumento de  $J_{SC}$  ou  $V_{OC}$  (fig. 11). Desta forma, a energia cinética em excesso dos fótons mais energéticos não produz um aumento relativo de  $J_{SC}$  ou  $V_{OC}$ .

3. A absorção de um fóton vai gerar, no máximo, um “éxciton”.

Para aumentar a eficiência de uma célula fotovoltaica há essencialmente duas vias - aumentar  $J_{SC}$  ou  $V_{OC}$ , não sendo, em geral, estas duas variáveis



*Figura 11 – Azul: fóton incidente com energia  $\gg E_g$ , observa-se excitação e posterior termalização do elétron fotoexcitado (perda de potencial); verde : fóton incidente com energia  $\sim E_g$ , o fóton é absorvido e contribui para a corrente elétrica; vermelho: fóton não produz excitação dos eletrons na BV, pois, energia do fóton  $< E_g$  (N.M.F – ref. 184).*

independentes, e.g., a diminuição do gap do material absorvedor em células de junção p-n resulta no aumento de  $J_{SC}$  mas resulta na diminuição de  $V_{OC}$ . Haverá sempre um compromisso ótimo entre estas duas variáveis. Para gap ótico  $E_g$  definido,  $V_{OC}$  representa a tensão máxima que a célula fotovoltaica pode gerar, condicionando a energia máxima que pode ser extraída de qualquer fóton absorvido, i.e., de qualquer fóton com energia  $h\nu \geq E_g$ . A razão entre a energia do gap do material (correspondendo à energia do fóton de menor energia absorvido) e a energia do elétron extraído (em condições de iluminação AM 1.5 – ver [cap. 2.5](#)), i.e.,  $E_g / q \cdot V_{OC}$ , pode ser considerada uma medida simples da perda de energia fundamental ou "perda de potencial" em uma célula solar, onde  $q$  é a carga fundamental do elétron. Por outro lado, há parâmetros intrínsecos ao material SC que restringem o máximo da fotocorrente, como a relação entre o comprimento de difusão dos portadores livres, respetivamente, positivos e negativos e o coeficiente de absorção do material.



## 2.4.2 - Espectro solar e condições normais de irradiância

O sol emite radiação num espectro contínuo de frequências, que vai desde infravermelho (IV) até ao próximo ultravioleta (UV). Considerando-o como um corpo negro a  $5760K$ , aparece um pico de intensidade da radiação emitida na região do visível, cerca dos  $500nm$  (fig. 12). Contudo, o espectro

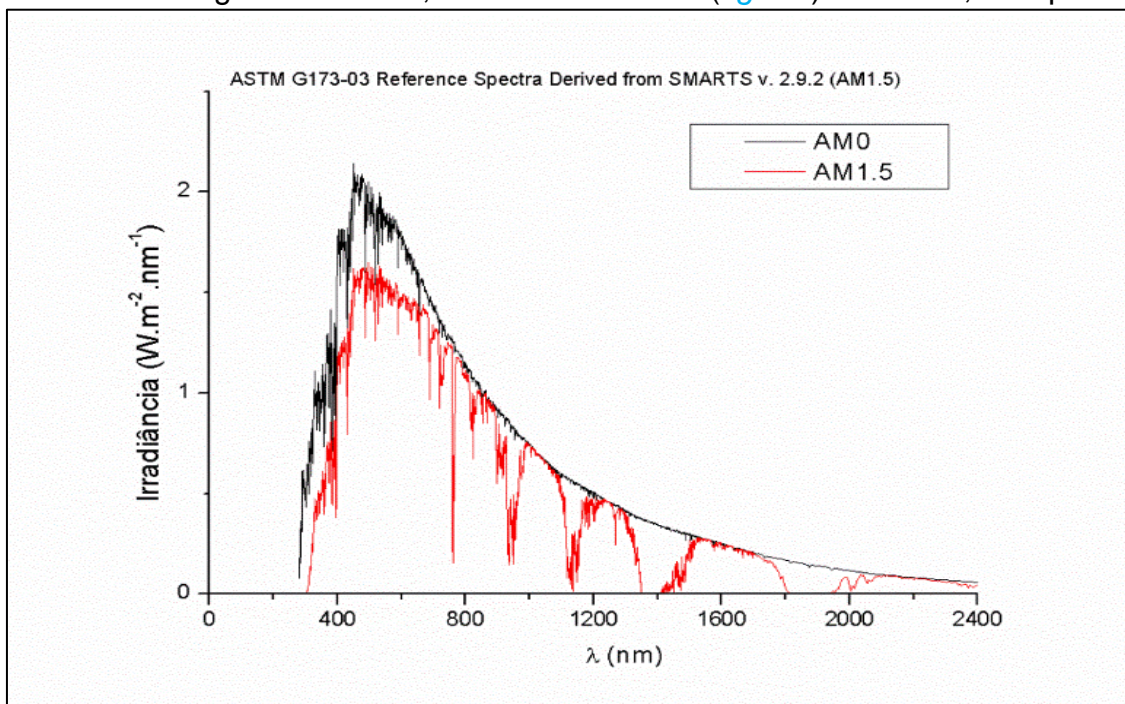


Figura 12 - Espectro solar no limite da exosfera (AM0) - preto; Espectro ao nível do mar (AM1.5) - vermelho. Temperatura do Sol= $5760 K$  (este trabalho – dados de <https://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>).

medido na superfície terrestre é diferente do medido no espaço (fig. 12), pois a atmosfera reflete e absorve parte da radiação, além disso, também provoca espalhamento da mesma, gerando a chamada a “radiação difusa”. O efeito de atenuação da irradiância (irradiância =  $fótons/m^2$ ) é proporcional à distância percorrida na trajetória da radiação pela atmosfera terrestre e depende do comprimento de onda dos fótons (fig's. 12 e 13). A distância percorrida durante a trajetória linear da radiação, entre o ponto de entrada na atmosfera e até alcançar o nível do mar, depende do ângulo ( $\theta_z$ ), que se define entre a linha imaginária traçada em direção ao sol e o zénite do lugar (fig. 13).

Quando esse ângulo é zero, a radiação percorreu o equivalente à espessura da atmosfera terrestre, até alcançar o nível do mar, o que se designa por *air mass one* (AM1). (AM0) corresponde à irradiância do espectro no topo da exosfera, que se traduz numa densidade de potência de  $1360W/m^{222}$ .

O valor anunciado  $\eta$ , i.e., a eficiência de uma célula fotovoltaica (cap. 2.4), só é válido quando indicada a potência incidente na área ativa da célula. Tipicamente, para aplicações terrestres, simula-se um espectro (AM1.5), o que equivale a cerca de  $1000W/m^2$ .

O índice  $X$  de  $AMX$  é calculado conhecendo-se  $\theta_z$ : 
$$X = \frac{1}{\cos \theta_z}$$

Um espectro AM1.5, corresponde a  $\theta_z \approx 48^\circ$  (fig. 13), o que pretende simular o efeito do que seria a irradiância média, tomada ao longo de todo o dia, em que  $\theta_z$  varia aproximadamente entre  $90^\circ$  (ao nascer e ao pôr do sol) e  $0^\circ$  (sol a pique).

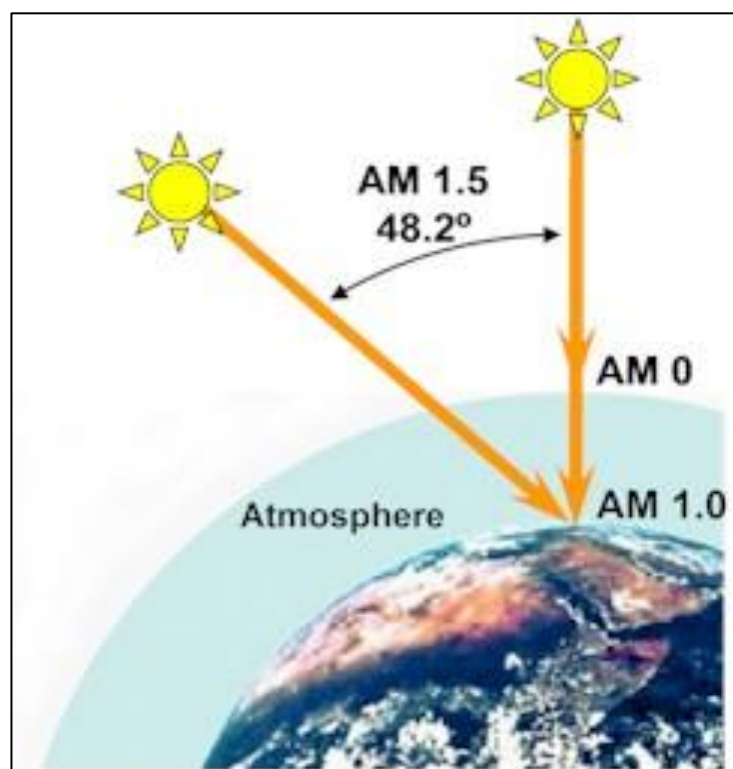


Figura 13 - (AM0): massa atmosférica nula. (AM1): massa atmosférica atravessada no zênite, com  $\theta_z=0^\circ$ ; (AM1.5): massa atmosférica atravessada com  $\theta_z=48,2^\circ$  (adaptado de <http://org.ntnu.no/solarcells> [185])

### 3. ESTADO DA ARTE

A história das células fotovoltaicas<sup>23-29</sup> pode começar a ser contada desde A. Becquerel<sup>27</sup>, que detectou pela primeira vez o efeito fotovoltaico. No entanto, até ao aproveitamento do efeito fotovoltaico para a produção de fotocorrente, seguiram-se os seguintes acontecimentos e descobertas marcantes:

1873: Willoughby Smith descobre que o Selénio (Se) é condutor quando iluminado<sup>26</sup>;

1883: O inventor Charles Fritts faz a primeira célula fotovoltaica de filmes finos - consistia numa barra de Se com um filme fino de ouro na superfície (eficiência muito baixa, sem aplicação prática)<sup>25</sup>;

1887: Heinrich Hertz nota que a luz UV fazia baixar a voltagem mínima para que se produzisse uma faísca entre dois pratos metálicos<sup>30</sup>, i.e., condensador;

1905: Einstein publica o famoso artigo sobre o efeito fotoelétrico<sup>31</sup>;

1951: Os laboratórios Bell anunciam o fabrico da primeira junção p-n, num único cristal de Germânio<sup>32</sup>;

1954: A primeira célula fotovoltaica baseada numa junção p-n de Silício monocristalino foi fabricada nos laboratórios Bell – Pearson, Chapin e Fuller foram os investigadores envolvidos no projeto<sup>25</sup>;

#### 3.1 - CÉLULAS FOTOVOLTAICAS, TRÊS GERAÇÕES

Esta tecnologia com quase 70 anos tem desenvolvido, ramificando-se em distintas abordagens, quase todas baseadas no funcionamento da junção p-n. São classificadas em três gerações (há autores que consideram quatro gerações), demarcando diferentes soluções que buscam o aumento da eficiência a baixo custo, i.e., minimizar  $(R\$.m^{-2})/(W_p.m^{-2})$ .

A [figura 14](#) dá um panorama do desenvolvimento em termos de eficiência, das células de laboratório correspondentes a distintas soluções tecnológicas fotovoltaicas desde 1975. Classificada como primeira geração de

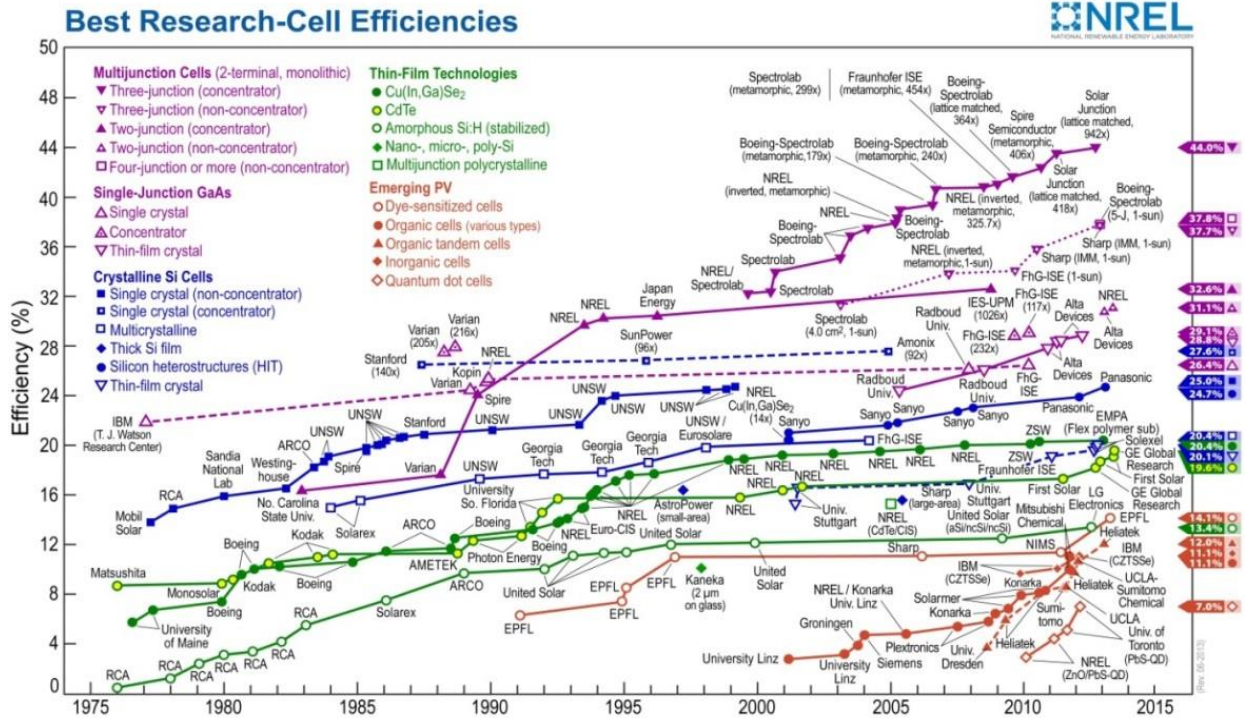


Figura 14 - Melhores células fotovoltaicas de laboratório, desde 1975 [NREL-2013]

células fotovoltaicas, compreende as células de silício monocristalino e policristalinos, com alto grau de pureza (99,999%) - pastilhas de silício dopadas numa face com impurezas tipo p e na outra com impurezas tipo n. São células de monojunção p-n, atingindo ECF de até 26,3%<sup>33</sup> próximo do limite termodinâmico para células de monojunção p-n de silício, i.e., com gap de 1,1eV o limite de S-Q para a ECF é de 32%<sup>21</sup>. As versões mais eficientes são utilizadas em conjunto com concentradores solares, de forma a rentabilizar o elevado custo de produção. As versões comuns encontradas no mercado doméstico atingem ECF entre 14% e 20%<sup>34</sup> e quando ligadas em série em painéis solares e expostas às reais condições climáticas verifica-se uma perda de ECF de ~ 0.2% por grau, acima dos 25°C<sup>35</sup>. Numa situação real, em que o módulo pode atingir facilmente 70°C, registra-se uma perda de ECF que pode chegar a 10% da ECF inicial. Os dispositivos de silício, viz., monocristalino = c-Si e policristalino = pc-Si, são os líderes atuais de mercado, respondendo por cerca de 94% da produção industrial<sup>36</sup>. A longa experiência industrial e a abundância de Si têm resultado na diminuição abrupta dos custos de fabrico, especialmente na última década.

Tendo em conta o funcionamento da junção p-n (*cap. 2.3; viz., campo elétrico interno e comprimento de difusão dos elétrons no lado p;  $c-Si: L_e \approx$*

100 $\mu\text{m}$ ) conclui-se que será desperdício utilizar formas volúmicas que distem mais que 100 $\mu\text{m}$  da zona de depleção<sup>19</sup> (i.e, só na citada zona a criação de éxcitons vai contribuir para a fotocorrente). Com o propósito de fabricar dispositivos mais finos, a utilização de materiais com elevado coeficiente de absorção/extinção é desejável, i.e. - de gap direto, para que não haja perdas de absorbância com a diminuição da espessura do filme<sup>37</sup>.

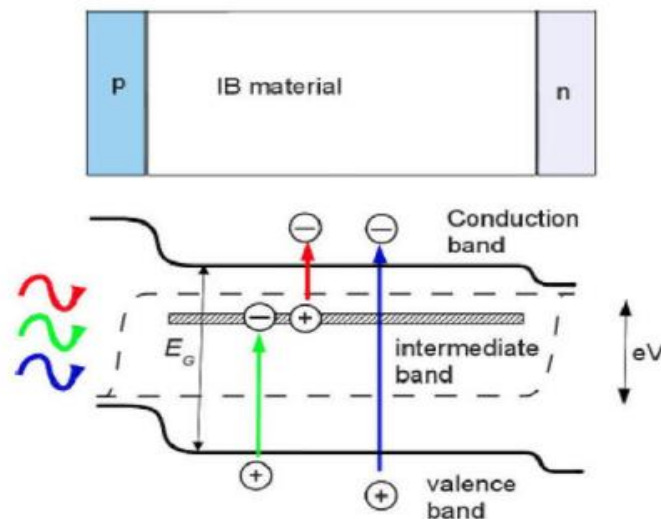
Em 1970, começa a desenvolver-se a segunda geração de células fotovoltaicas 2G - filmes finos de SCs. As espessuras mais finas, de cada um dos filmes que constituem a célula, tornaram-se possíveis pela utilização de materiais com gap direto, com maior coeficiente de absorção. Esta arquitetura mais económica cria também condições para uma maior versatilidade do ponto de vista das aplicações, permitindo a reduzida espessura criar dispositivos flexíveis. Os materiais SCs mais utilizados na 2G são o silício amorfo (neste caso utilizam-se filmes de cerca de 5 $\mu\text{m}$  pois o comprimento de difusão dos portadores minoritários é cerca de 1  $\mu\text{m}$ ), CuInGaxSe<sub>2-x</sub> (CIGS) e CdTe. Apesar dos investimentos na tecnologia de CIGS, motivados pelos valores de ECF obtidos em laboratório (20%), não se conseguiu ainda, à escala industrial, um produto que chegasse perto desses valores de ECF, com preços competitivos com a indústria de silício. Os módulos fotovoltaicos de CdTe atingem ECF de ~ 18%<sup>34</sup>, porém, também não se traduz num custo por Wp menor que os módulos de 1G<sup>23</sup>, então, a vantagem da segunda geração, que é um processo de produção potencialmente mais económico, ainda terá de ser amadurecido no sentido da minimização de custos de produção. Assim como na tecnologia de silício, a diminuição de custos de produção, ao longo da curva de aprendizagem, dá-se com o aumento da escala de produção <sup>34</sup>. Todas as tecnologias de filmes finos, combinadas, representam atualmente cerca de 6% da produção total de módulos fotovoltaicos<sup>36</sup>. Ambos os dispositivos fotovoltaicos, de primeira e segunda geração, caracterizam-se por serem dispositivos de monojunção ou heterojunção p-n.

Grande atenção tem sido dada a tecnologias fotovoltaicas emergentes, denominadas por células de terceira geração (3G) <sup>2,16,28,38,39</sup>. Algumas destas tecnologias caracterizam-se por violar algum dos princípios de S-Q,



enumerados no [capítulo 2.4](#), almejando-se aumentar a ECF no sentido do limite termodinâmico de Carnot – 95%. Ou, por outro lado, alcançar elevadas eficiências com baixíssimo custo de produção, relativamente às gerações 1 e 2 ([fig. 18](#)). As células fotovoltaicas 3G, com dois contatos seletivos (monolíticas), candidatas a ir além do limite de S-Q são:

1) Células fotovoltaicas de bandas intermédias<sup>40,41</sup> - descartam o princípio de S-Q que afirma que fótons menos energéticos que  $E_g$  não serão absorvidos. A ideia é utilizar um material absorvedor em sanduiche, numa junção p-n monogap ([fig. 15](#)). Esse material deve apresentar estados eletrônicos na região

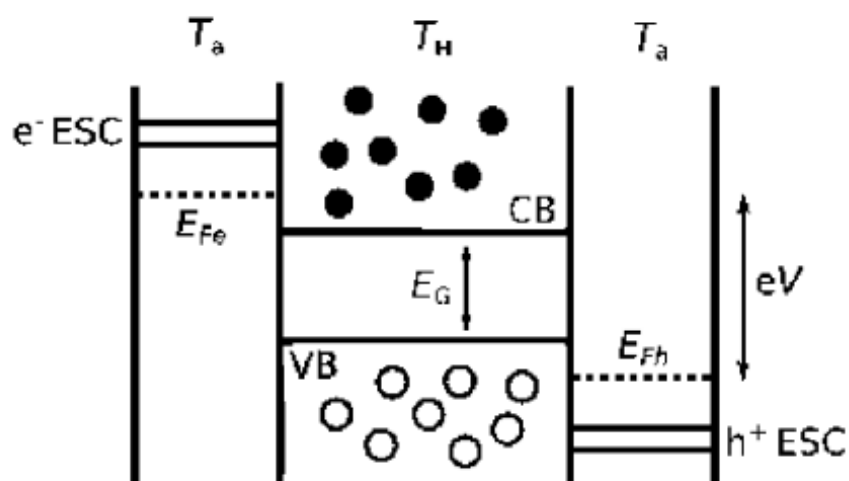


*Figura 15 – Ilustração de: (topo) estrutura de célula de banda intermédia e (em baixo) diagrama de bandas simplificado de uma célula de banda intermédia em operação. As três setas indicam as três possíveis transições interbanda que podem ocorrer por absorção de fótons mais ou menos energéticos. As linhas tracejadas são o quasi nível de Fermi para os elétrons e lacunas, e sua diferença de energia é igual ao potencial  $V$  que a célula pode entregar, multiplicado pela carga,  $e$  (da referência 42).*

do gap da junção p-n ([fig. 15](#)). Na prática, pode-se tratar de uma estrutura de pontos quânticos - entre a junção p-n, ou a junção entre dois materiais, e.g., GaAs, com as bandas desajustadas de forma adequada, ou ainda utilizando altas concentrações de dopagem, em que se introduziriam defeitos infra-gap. Conceptualmente, aconteceria um efeito degrau, em que dois fótons menos energéticos poderiam excitar um elétron do topo da BV para a BC, i.e., para as mesmas condições de fluxo luminoso,  $J_{sc}$  aumentaria relativamente a uma célula comum de junção p-n, aumentando assim a sua ECF. Na prática, o tempo de vida destes estados intermédios, limitados por mecanismos de

recombinação não radiativa, parece ser o gargalo para uma evolução real da tecnologia<sup>40</sup>.

2) Células fotovoltaicas de portadores quentes<sup>42</sup>, propostas pela primeira vez por Nozik et al.<sup>43</sup> – descartam o princípio de S-Q que afirma que os portadores serão extraídos depois de ocorrer efeito de termalização entre os portadores e os fônons da rede cristalina. O desafio é conseguir desacelerar o efeito de

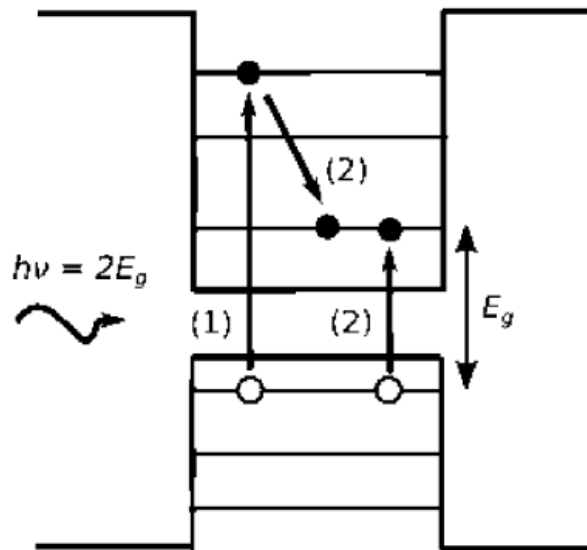


*Figura 16 - Ilustração do conceito de célula fotovoltaica de portadores quentes.  $T_A$  e  $T_H$  indicam as temperaturas ambiente e dos portadores quentes, respectivamente. As linhas tracejadas são o quasi-nível de Fermi para os elétrons e lacunas. A diferença de energia entre eles é a tensão  $V$  de saída da célula multiplicada pela carga do elétron,  $e$ , (da referência 42).*

termalização da escala de ps para ns – a escala de tempo em que ocorre a recombinação radiativa. Desta forma, a termalização seria um processo suficientemente lento para que, com contatos seletivos adequados, os portadores fossem extraídos com um potencial  $V$  mais elevado (portadores quentes). Uma das propostas para alcançar este resultado é a utilização de pontos quânticos (PQs), em que o espaçamento entre os níveis energéticos aumenta (efeito de confinamento quântico), podendo ocorrer o efeito “*bottle neck*”, quando o espaçamento entre esses níveis se torna superior à energia dos fônons LO da rede cristalina, tendo que ocorrer troca de energia com mais que um fônon de rede, simultaneamente, durante o processo de termalização. Desta forma, o tempo de característico em que ocorre termalização aumenta<sup>44</sup>.

3) Células fotovoltaicas multi-éxciton<sup>42</sup>, também propostas por Nozik<sup>45</sup>– descartam o princípio de S-Q que afirma que um fóton poderá formar apenas um éxciton. A ideia, baseia-se também na utilização de materiais SC sob efeito

de confinamento quântico, quando a eficiência do processo de geração de multi-éxcitons aumenta consideravelmente <sup>44</sup>. A geração multi-éxciton pode

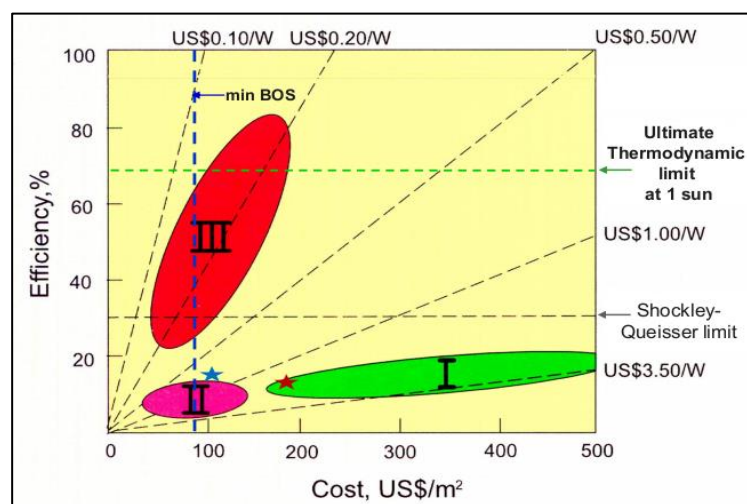


*Figura 17 – Ilustração do efeito de geração de multi-éxcitons em PQs. (1) corresponde à geração de um éxciton quente, (2) mostra o processo de multiplicação de éxcitons por ionização de impacto. Notar que  $E_g$  se altera sob efeito de confinamento quântico, (da referência 42).*

ocorrer quando fótons com energia,  $h\nu \geq 2E_g$ , são absorvidos pelo material. O éxciton pode transferir a energia em excesso para que um segundo éxciton seja formado (ionização por impacto), aumentando assim  $J_{sc}$ , comparativamente com uma célula, com as mesmas características óticas de gap e coeficiente de absorção, em que não ocorra multigeração de éxciton. Foram reportadas por Klimov et al.<sup>46</sup> eficiências quânticas de 218% para fótons com energia de  $3.8 E_g$ , absorvidos em PQs de PbSe e de 300%, por Nozik<sup>47</sup> com  $4E_g$ . Outros dispositivos fotovoltaicos são incluídos na 3G pelo seu baixo custo ou pela elevada ECF: células de Grätzel, células orgânicas, células de perovskita (CFPV's), células multi-junção p-n, com e sem concentração solar - desenvolvendo novos conceitos que permitam ultrapassar o limite de S-Q e/ou simultaneamente diminuir o custo relativo<sup>39</sup>.



Segundo Green (2006)<sup>26</sup>, para a classificação de 3G ser válida, o quociente entre (US\$/m<sup>2</sup>) e (W<sub>p</sub>/m<sup>2</sup>) deve resultar num preço de US\$0,20 por watt pico (W<sub>p</sub>) ou menor – *figura 18* - estes valores devem ser atualizados para o contexto de 2017, em que a produção de células de silício policristalino ronda os US\$0,05/W<sub>p</sub><sup>7</sup>. Qualquer combinação de ECF/custos por unidade de área,



*Figura 18 - Cálculos teóricos que delimitam o potencial preço final de produção da energia, em função da eficiência e custo areal, para cada uma das três gerações da tecnologia fotovoltaica; As estrelas indicam recentes records atingidos para células de CdTe (estrela azul) e c-Si (estrela vermelha) [Nozik, NREL - 2011]*

originando US\$0,20/W<sub>p</sub> ou abaixo poderia ser classificada como uma tecnologia 3G, em 2006. Por exemplo, um módulo fotovoltaico com um custo de US\$100/m<sup>2</sup> que produza 500W/m<sup>2</sup> atinge esse objetivo. Para o módulo produzir 500 W/m<sup>2</sup>, é necessária uma ECF de 50% (radiação solar de 1 kW/m<sup>2</sup>).

Desde 2009, tem-se assistido à evolução disruptiva das CFPV. Foi, em 2013, considerado um dos dez avanços científicos notáveis do ano, pela revista Science. Atualmente representa cerca de 10% do total de publicações em células fotovoltaicas<sup>48</sup>. Alcançou ECF de 22% em apenas oito anos (perto do limite de S-Q). É uma tecnologia de baixo custo que demanda baixo custo de produção e adequada a qualquer substrato. Adicionalmente é possível obter diferentes colorações, controlando apenas alguns parâmetros básicos de síntese do composto<sup>9</sup>.

## 3.2 - CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE PEROVSKITA

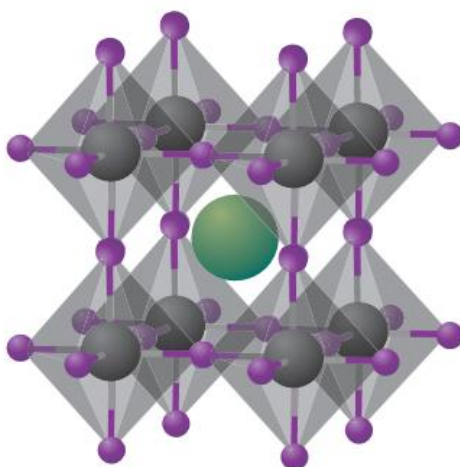
### 3.2.1 – Cristais de perovskita e suas aplicações

Perovskita é o nome que designa os compostos com estequiometria  $ABX_3$ , análoga à do mineral existente na natureza -  $CaTiO_3$  – do qual deriva o nome, em homenagem ao mineralogista russo, Lev Perovski.

Em aplicações à tecnologia fotovoltaica, trata-se de compostos em que A e B representam dois cátions de tamanho muito diferente, respetivamente, monovalente e divalente e X representa um ânion monovalente. O cátion B e o ânion X formam o octaedro  $MX_6^{4-}$ . O cátion A ocupa o espaço entre quatro octaedros  $MX_6^{4-}$ , tendo 12 vizinhos mais próximos – (fig 19). Enquanto as ligações entre os íons B e X são responsáveis pela coesão do cristal, a inserção do cátion A equilibra o balanço de carga. Os raios iônicos dos átomos que compoem o cristal determinam se a perovskita é sintetizável e o tamanho da célula unitária do cristal<sup>49</sup>. O fator de tolerância de Goldschmidt, t, deve ser observado para a seleção de elementos que resultem na formação de perovskitas tridimensionais estáveis:

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

$R_A, R_B$  e  $R_X$  são os raios iônicos dos elementos A, B e X. Estrutura cúbica é formada se  $0,9 \leq t \leq 1$ . Se  $t > 1$  espera-se estrutura cristalina hexagonal ou



*Figura 19 - Perovskita de iodetos metálicos (fórmula genérica  $ABX_3$ ) com estrutura cristalina cúbica. Cátions orgânicos ou inorgânicos ocupam a posição A (verde), enquanto os cátions metálicos e haletos ocupam, respetivamente, as posições B (cinzento) e X (roxo) (da referência 50).*

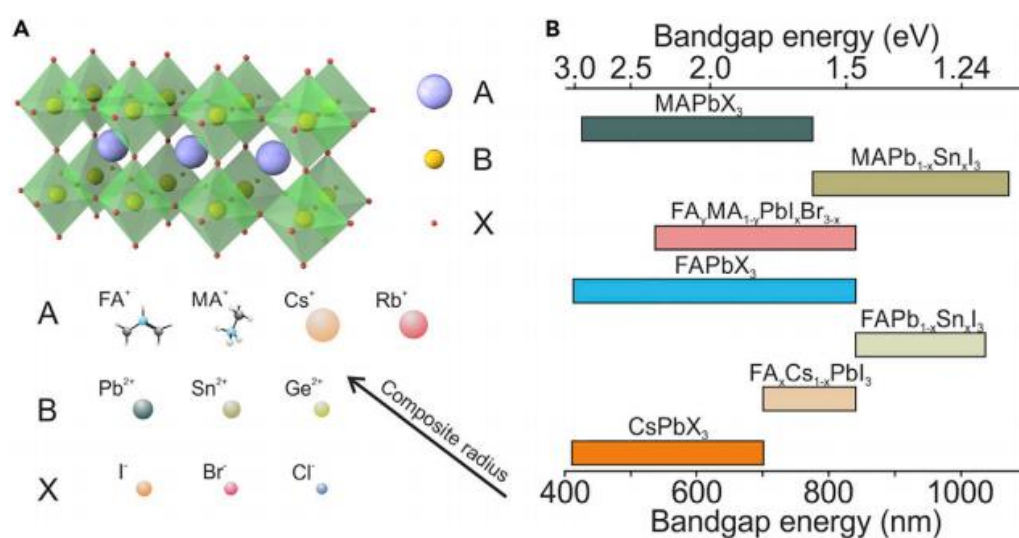
tetragonal. Quando  $0,71 \leq t \leq 0,9$  espera-se estrutura ortorrômbica e romboedral. O tamanho do cátion A é um fator crítico, pois deve caber no espaço entre os quatro octaedros  $MX_6$  inter-partilhados. Quando A é demasiado grande, podem formar-se estruturas bidimensionais, em que o cátion A separa e liga (interação van der Waals) os planos de cada nível de octaedros  $MX_6$ <sup>4</sup>.

Os compostos  $ABX_3$  têm sido estudados desde a década de 70<sup>50</sup>, há milhares de materiais que adotam esta estrutura, resultando numa multiplicidade de propriedades – isolantes, antiferromagnéticas, piezoeléctricas, semicondutoras e supercondutoras<sup>51</sup>. A sua aplicação tem-se destacado em sensores<sup>52-54</sup>, LED's<sup>55</sup>, transistores<sup>56</sup>, elementos óticos não lineares<sup>57</sup> e dispositivos fotocondutivos<sup>58,59</sup>. Tradicionalmente, as perovskitas são sintetizadas por reações de estado sólido ( $T > 1300K$ ), partindo dos elementos constituintes ou de compostos que contêm os elementos<sup>60</sup>.

Na aplicação a células fotovoltaicas, o composto  $ABX_3$  caracteriza-se, na maioria dos casos, por ser um composto híbrido orgânico-inorgânico (em que o cátion A, tipicamente, pode ser  $Cs^+$ ,  $CH_3NH_3^+$ ,  $CH(NH_2)_2^+$ , ou misturas destes; B pode ser  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Bi^{2+}$ , ou misturas destes; e X pode ser  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ , ou misturas<sup>61</sup>). A perovskita híbrida, orgânica-inorgânica de iodeto de chumbo e metilamônio,  $CH_3NH_3PbI_3$  ( $MAPbI_3$ ), tem recebido especial atenção.  $MAPbI_3$  apresenta estrutura cristalina cúbica (grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ) para temperaturas elevadas e tetragonal (grupo espacial  $I4/mcm$ ) à temperatura ambiente<sup>62</sup>. Um dos fatores de instabilidade deste composto deve-se à transição para a fase cúbica quando temperatura aumenta. As contribuições para a estrutura de bandas eletrónicas são originárias, quase exclusivamente, das orbitais do metal e do haleto<sup>63</sup>. Apresenta *gap* direto ( $1,55 eV$ ), absorvendo desde os 800nm, o que faz deste material um bom absorvedor de radiação na gama do visível. Estão reportadas CFPV's que apresentam  $V_{OC}$  superior a 1,3 eV, próximo do limite termodinâmico  $\frac{V_{OC}}{\frac{E_g}{q}} = 1$ . Outras propriedades notáveis são o elevado coeficiente de absorção<sup>64</sup> ( $1\mu m$  de filme é suficiente para absorver toda a radiação na faixa de sensibilidade do material), a fraca energia de ligação do éxciton  $\sim 0.016 eV$  - traduzindo-se numa rápida dissociação e formação dos correspondentes portadores livres<sup>65</sup>. A boa mobilidade dos portadores é

atribuída à baixa massa efetiva dos portadores, e à escala de tempo de centena de nano segundos em que ocorre recombinação radiativa<sup>50</sup>. Consequentemente, observam-se longos comprimentos de difusão, mesmo em filmes policristalinos, variando entre  $100\text{nm}$  a  $1000\text{nm}$ <sup>50</sup>. Recentemente, comprimentos de difusão da ordem de centenas de micrometros foram medidos por Zhu X. et al<sup>66</sup>. Outra propriedade com aplicação importante na tecnologia fotovoltaica, é a possibilidade de se obter boa condutividade tipo n ou tipo p<sup>67</sup>, dependendo das condições de síntese. Esta possibilidade de “dopabilidade” não é vista em CdTe, CuInSe<sub>2</sub>, e Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, que apresentam uma condutividade intrínseca tipo p<sup>68-69</sup>. Também de forma simples, alterando a composição da perovskita, criando misturas entre os diferentes cátions e ânions<sup>70</sup>, é possível alterar propriedades eletrônicas da perovskita, e.g., tunabilidade do gap ótico ([fig. 20](#)). Isto, em conjunto com processos de deposição a baixa temperatura, que permitem depositar filmes de perovskita em qualquer substrato, abre caminho para o desenvolvimento de células fotovoltaicas flexíveis e multi-junção. No caso de células multi-junção é possível fabricar células perovskita-perovskita<sup>61</sup>, ou em conjunto com outras tecnologias fotovoltaicas, e.g., silício, CIGS – estando reportadas células multi-junção monolíticas ou de 4 terminais<sup>48,61,71,72</sup>.

Obter novos compostos de perovskita, com características interessantes nas aplicações fotovoltaicas, também é motivado pela busca de maior estabilidade química da perovskita, pois, em condições de umidade relativa e temperatura elevadas ( $H > 30\%$ ,  $T > 65\text{ }^\circ\text{C}$ ), a perovskita  $\text{MAPbI}_3$  é instável<sup>73</sup>. Tentar evitar a presença de chumbo na composição da perovskita é outro desafio, notando que as células mais eficientes têm chumbo na sua composição. Recentemente, Nakajima et al. simularam a combinação entre dezenas de milhar de



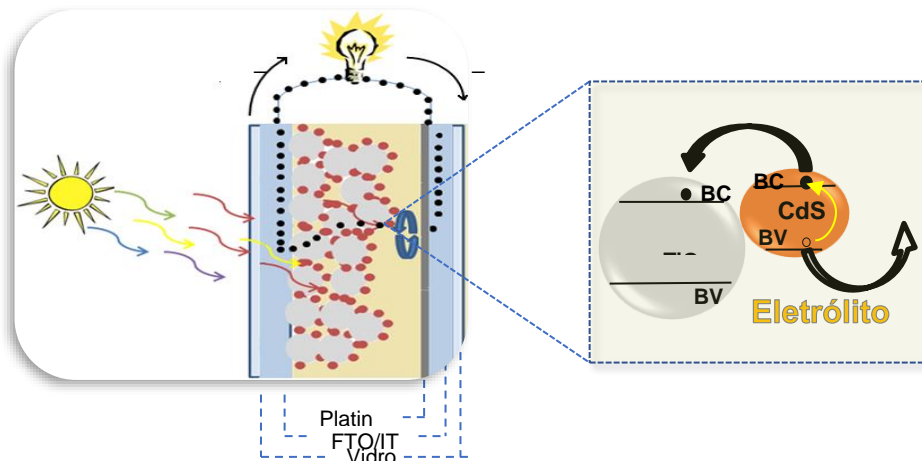
*Figura 20 - Tunabilidade do gap ótico dos cristais de Perovskita  $\text{ABX}_3$ ; (A) ilustração do arranjo dos átomos na estrutura cristalina  $\text{ABX}_3$ . Enumeração dos elementos que podem ser utilizados em cada uma das posições na estrutura  $\text{ABX}_3$ ; (B) intervalo de energias de gap ótico reportados para diferentes combinações entre os elementos na estrutura  $\text{ABX}_3$  (da referência 48).*

compostos, otimizando os cálculos no sentido de determinar aqueles que apresentarão características optoeletrônicas adequadas a aplicações fotovoltaicas simultaneamente com baixa toxicidade (livre de chumbo). Foram propostos mais de 50 compostos, alguns sugeridos pela primeira vez<sup>74</sup>.

### 3.2.2 – Evolução das células fotovoltaicas de perovskita

Em 1991, O'Regan e Grätzel, reportaram ECF de 7-8%<sup>11</sup>, demonstrando que um filme mesoporoso, constituído por nanopartículas de dióxido de titânio, funcionaria como foto ânodo tipo n (excesso de titânio), agregando-se à sua superfície o sensibilizador fotossensível - substância dadora de elétrons (compostos orgânicos, inorgânicos e híbridos orgânicos/inorgânicos<sup>75</sup>. Este fotoanodo é interpenetrado por uma solução eletrolítica, que, por sua vez, está

em contato com o cátodo, na outra extremidade da célula – um filme de FTO platinado (fig. 21). Uma das vantagens da célula fotovoltaica eletroquímica, relativamente a células de junção p-n, é a possibilidade de procurar diferentes combinações entre os distintos componentes (filme mesoporoso, substância

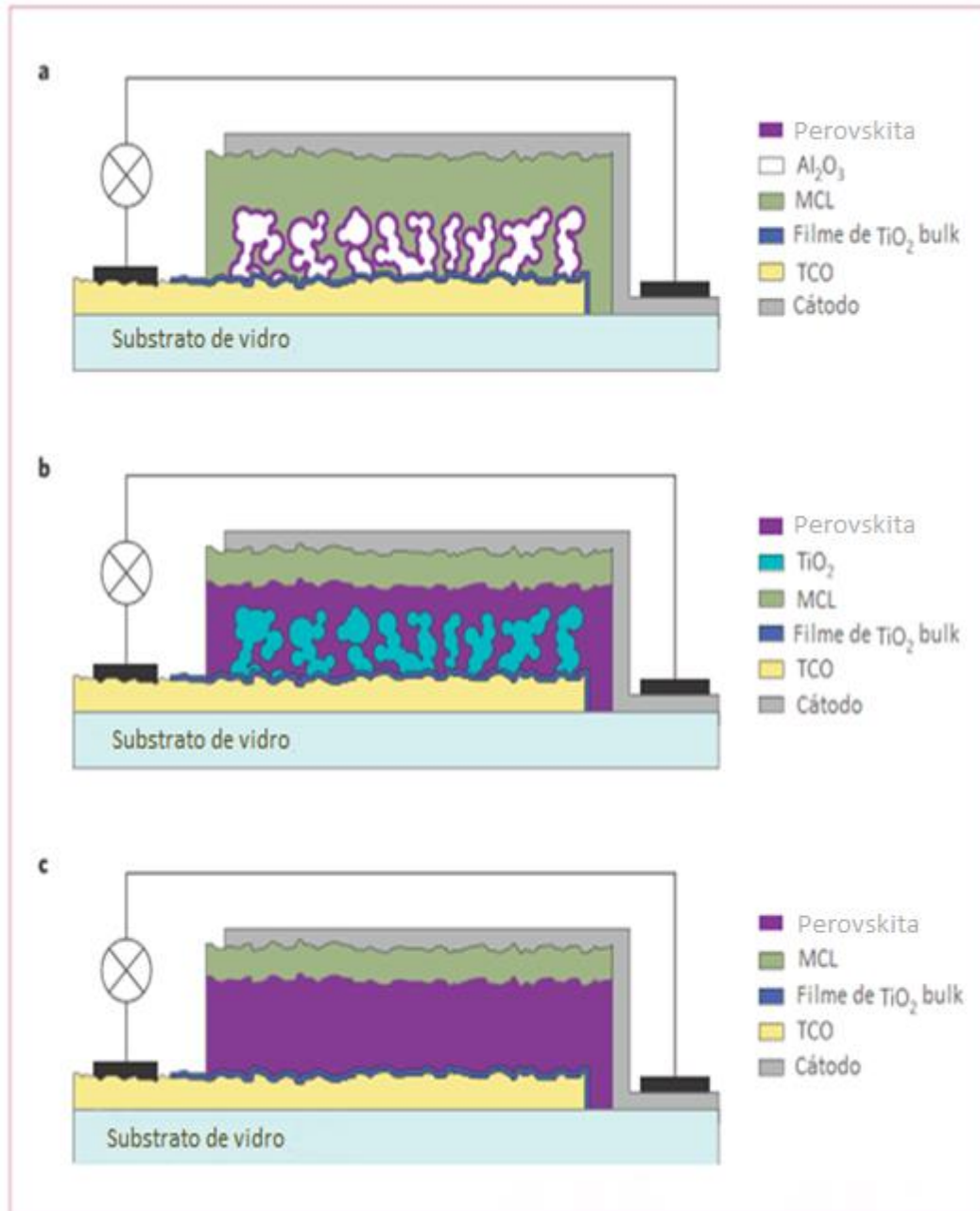


*Figura 21 - Célula de Grätzel sensibilizada por pontos quânticos de CdSe: em cinzento - filme mesoporoso de TiO<sub>2</sub>; vermelho – sensibilizador (PQs de CdSe) adsorvido no filme mesoporoso; Amarelo - eletrólito. À direita – processo de injeção eletrônica e regeneração (Ferreira, N.M. – 184).*

fotossensível, eletrólito) e otimização de interfaces<sup>73,76-78</sup>. A revolução, em 1991, foi perceber que a utilização de superfícies rugosas e porosas resultava num meio eficaz para a condução de elétrons até ao substrato coletor. Desta forma, utilizando uma morfologia mesoporosa, obtém-se uma área efetiva de suporte ao sensibilizador, até 1000 vezes superior à área de contato obtida com uma superfície plana, resultando uma região de interface tridimensional entre o fotoanodo sensibilizado e o eletrólito<sup>11</sup>. Outro aspeto distinto no mecanismo de funcionamento destas células é a separação de carga não ser descrita por ação de campo elétrico interno, uma vez que todo o conjunto TiO<sub>2</sub>+sensibilizador+eletrólito se apresentam numa matriz de contato tridimensional, o que sugere um campo elétrico interno médio nulo<sup>79,80</sup>. É melhor descrito pela presença de barreiras efetivas de potencial, criadas pela diferença das funções de trabalho de cada material<sup>13</sup>. Para um entendimento mais claro, veja-se o Cap. 7 da referência <sup>13</sup>. Até ao presente, as células de Grätzel alcançaram ECF de 11,8% e não tem sido possível ultrapassar limitações técnicas relativas à estabilidade de longo termo – expansibilidade térmica do eletrólito líquido, volatilidade de solventes orgânicos presentes no eletrólito. Versões de estado sólido<sup>81</sup>, “*solid state DSSC's*” (ss-DSSC's), foram concebidas no sentido de ultrapassar estas limitações, utilizando

sensibilizadores orgânicos, inorgânicos ou híbridos – orgânico-inorgânico<sup>77</sup>. Um dos tipos de sensibilizador inorgânico mais promissores em ss-DSSC's são pontos quânticos de SC (CdSe, PbSe, PbS, CdS), na tentativa de aproveitar a multigeração de éxcitons, extração de portadores quentes e a criação de *tandem cells* ([cap. 3.1](#)). No entanto, estes dispositivos de estado sólido ainda não ultrapassaram o patamar dos 7% de eficiência fotovoltaica<sup>82</sup>.

Em 2009, Kojima et al. Introduziram a perovskita,  $\text{MAPbI}_3$  e o análogo  $\text{MAPbBr}_3$ , como sensibilizadores em células de Grätzel de eletrólito líquido<sup>83</sup>. Grande atenção foi dada ao tema, ocorrendo uma evolução sem precedentes na história da tecnologia fotovoltaica - em apenas oito anos, a eficiência de



*Figura 22 - Evolução das células solares de perovskita de uma estrutura mesoporosa para uma geometria planar.*

*a – célula mesoestruturada, em que a perovskita é adsorvida de forma a formar uma camada em torno de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , permitindo a infiltração de MCL. A perovskita age como absorvedor e MCL e MCE ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  é um isolante);*

*b – Célula mesoestruturada, a perovskita é adsorvida de forma a ocupar todo o espaço criado pela porosidade. Célula com estrutura similar a uma célula p-i-n;*

*c- CFPV sem mesoestrutura de  $\text{TiO}_2$ .*

*(adaptado da referência 50).*

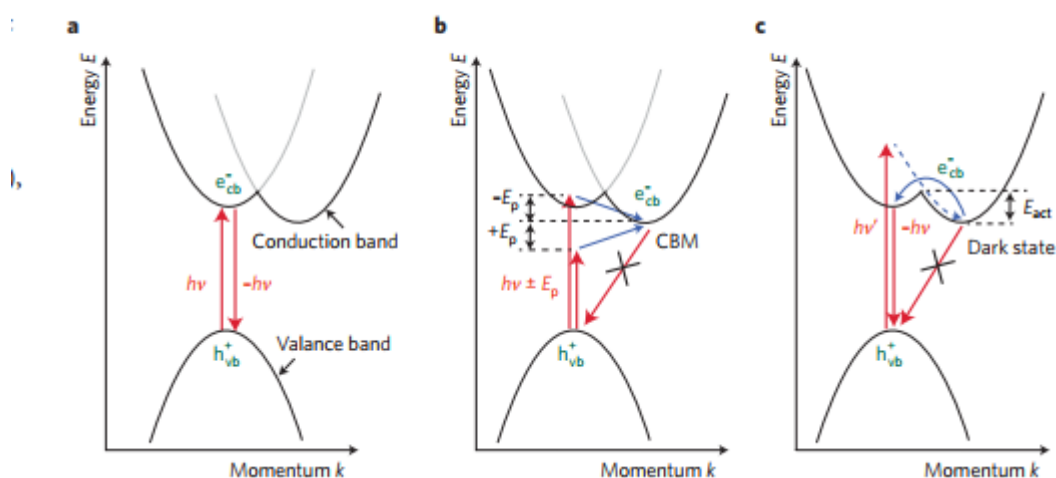


conversão fotovoltaica passa de 3,8% para 22,1%<sup>8</sup>, superior às células de silício policristalino (21,9%) e comparável às melhores células de CdTe (22,1%) e Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (22,6%)<sup>8</sup>. Em 2009 quando MAPbI<sub>3</sub> e MAPbBr<sub>3</sub> foram utilizados como sensibilizadores, as células degradavam rapidamente - devido à rápida dissolução da perovskita no solvente orgânico do eletrólito. O grupo de Nam-Gyu Park alterou a composição do eletrólito e método de deposição da perovskita, alcançando eficiência de conversão de 6,8%<sup>84</sup>, notando que MAPbI<sub>3</sub> era um absorvedor mais eficaz que o rutênio metálico N719, o melhor sensibilizador do estado da arte em células de Grätzel<sup>85</sup>. O avanço seguinte foi substituir o eletrólito líquido por um material condutor de lacunas de estado sólido (MCL) - CsSnI<sub>3-x</sub>F<sub>x</sub><sup>81</sup> ou spiro-MeOTAD<sup>86</sup> – (fig. 22a) . A partir desta publicação, começa a desenhar-se o afastamento das CFPV, relativamente aos princípios que descrevem as células de Grätzel - Lee, et al.<sup>86</sup>, além de utilizar spiro-MeOTAD como MCL, substitui o filme mesoporoso de SC (TiO<sub>2</sub>) por um filme também mesoporoso, mas isolante, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, servindo apenas de suporte à perovskita - perdendo a função de condutor de elétrons, que o TiO<sub>2</sub> desempenhava (fig. 22b). Este tipo de arquitetura passa a ser designada de mesoestruturada (MSSC) - em referência à dimensão dos grãos do filme mesoporoso, que agora teriam apenas a monocamada de sensibilizador em torno das mesopartículas de TiO<sub>2</sub>, sob pena de uma segunda camada atuar como filtro. Em sequência, em 2014, Yin e colegas<sup>68</sup> realizaram simulações computacionais da síntese do composto híbrido de perovskita CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> e concluíram que a formação de defeitos que deem origem ao aparecimento de estados em “regiões” infra-gap é energeticamente improvável, dando-se um primeiro passo no sentido de entender os processos microscópicos que conferem grandes comprimentos de difusão em filmes policristalinos e cristais de perovskita. No caso de filmes policristalinos, tem-se mostrado que o contato entre os diferentes grãos que compõem o filme atua também como um meio eficaz de separação de carga<sup>87</sup>. A constatação de que a perovskita se comporta como um meio eficaz para a condução de portadores, possibilitou arquiteturas planas – ilustradas na fig. 22c - em que a perovskita é adsorvida de forma a preencher a totalidade do espaço dos poros em TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou mesmo depositada sobre um filme plano de TiO<sub>2</sub> (pouco

poroso), i.e., adquirindo uma arquitetura plana de heterojunção (*PHSC* – do inglês, *planar heterojunction solar cell*), n-i-p ou p-i-n arquitetura invertida)<sup>88</sup>, agindo a perovskita, simultaneamente, como material absorvedor e transportador, respetivamente, de elétrons e lacunas. Na [figura 23](#)<sup>89</sup> apresenta-se mapeamento efetuado em *PHSC*'s com recurso à técnica de corrente induzida por feixe de elétrons (EBIC), mostrando dois picos consistentes com o funcionamento de uma célula p-i-n, o que sugere que após a absorção de luz na perovskita, os éxcitons são rapidamente dissociados promovendo a formação de portadores livres à temperatura ambiente - o que é corroborado pelos baixos valores de energia de ligação do éxciton (15 - 50 meV)<sup>65</sup>. Esta energia de ligação, a baixa temperatura (160K), reduz-se notavelmente para uns poucos meV<sup>65</sup>.

As características eletrônicas, tais como, comprimento de difusão e tempo de vida dos portadores em mono e policristais de perovskita, têm suscitado debate, pois são parâmetros que se quer maximizar em células fotovoltaicas. O tempo de vida e comprimento de difusão dos portadores depende da natureza e tempos característicos em que ocorre a recombinação dos portadores foto excitados. A taxa de recombinação  $\Gamma$  entre elétrons e lacunas deve ser proporcional à taxa a que os elétrons interagem com as lacunas e à probabilidade de subsequente recombinação vs. separação. Na teoria de Langevin, a recombinação de portadores em materiais de gap direto, estipula que  $\Gamma$  é proporcional ao produto entre a densidade de elétrons e lacunas ( $n_e \times n_p$ ) multiplicado por um fator que tem em conta a mobilidade eletrônica dos portadores e as propriedades dielétricas do SC<sup>90-92</sup>. Se as densidades de elétrons e lacunas forem comparáveis, então  $\Gamma$  é proporcional a  $n_e^2$  e a recombinação é chamada bimolecular. Se  $n_p$  é aproximadamente constante, e.g., devido à dopagem induzida pelo excesso de portadores p fotogerados,  $\Gamma$  é proporcional a  $n_e$  e a recombinação é chamada de monomolecular. Em  $\text{MAPbI}_3$ , a recombinação sob condições de elevada intensidade luminosa apresenta-se predominantemente bimolecular - a via de relaxação dominante é pela recombinação elétron-lacuna, que se apresenta maioritariamente radiativa, à temperatura ambiente – com eficiência quântica de luminescência entre 70% e 100%, a baixa temperatura<sup>93</sup>. Estes resultados

são encorajadores no sentido de fazer a eficiência aumentar até ao limite de S-Q, no qual a recombinação deve ser puramente radiativa. Contudo, para baixa intensidade luminosa, compatível com as condições reais de trabalho de uma célula fotovoltaica, a componente de recombinação monomolecular apresenta-se dominante, sugerindo a presença de estados infra-gap que promovem a recombinação não radiativa dos portadores<sup>93</sup>. Y. Chen et al. (Nature 2016) reportaram<sup>66</sup> coeficiente bimolecular da ordem de  $10^{-11}$  a  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , a par com os melhores SC's inorgânicos de gap direto, mesmo sendo o coeficiente de mobilidade de Hall consideravelmente menor que o observado nos melhores SC's (cerca de  $60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Notam, que para os materiais estudados, os coeficientes estimados pela teoria de Langevin dariam um valor 4 ou 5 ordens de grandeza maior, i.e., o tempo de vida dos portadores foto gerados é 4 ou 5 ordens de grandeza superior ao limite para o tempo de vida de portadores em materiais de gap direto, segundo a teoria de Langevin. Zhu et al.<sup>66</sup> afirmam que

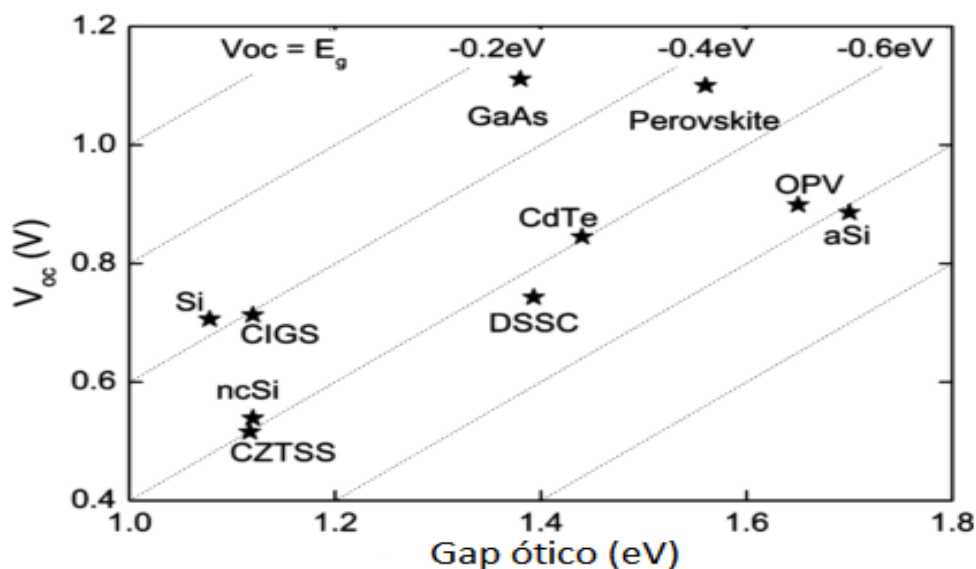


*Figura 24 - Esquema simplificado do diagrama de bandas de um SC. Nesta representação simplificada, as bandas de valência e condução aparecem como parábolas, sendo a energia do elétron,  $E$ , uma função quadrática do seu momento  $k$ . **a:**  $k$  deve permanecer inalterado após a transição eletrônica, i.e., transição direta. Por sua vez, a transição em sentido oposto (recombinação radiativa) é permitida, seguindo o mesmo princípio de conservação de  $k$ , levando à rápida recombinação radiativa dos elétrons ( $e_{CB}^-$ ) e das lacunas ( $h_{VB}^+$ ) foto geradas. **b:** a transição eletrônica indireta para o mínimo da banda de condução implica a absorção ou emissão de fonons da rede cristalina com energia  $E_p$ , acopladas à absorção de fóton com energia  $h\nu$ . A transição indireta do mínimo da BC para o máximo da BV é proibida pelas regras de seleção, não ocorrendo recombinação radiativa neste caso. **c:** via de recombinação permitida sugerida por Hutter et al.<sup>97</sup>. Após absorção de luz com  $h\nu \geq 1,7 \text{ eV}$ , os elétrons quentes foto gerados relaxam, por emissão de fonons, para um "dark state" (seta azul tracejada). A recombinação radiativa implica vencer uma barreira de energia,  $E_{ativ}$  e, simultaneamente, ocorrer interação com fonons para que ocorra movimento na dimensão  $k$ , até ao fundo da BC, onde a recombinação radiativa pode ocorrer por transição eletrônica vertical (direta) (da referência 97).*

o modelo de Roosbrock-Shockley, baseado no princípio do balanço detalhado, seria mais apropriado para descrever a dinâmica de recombinação radiativa em mono cristais de  $\text{MAPbI}_3$  – neste trabalho mediram comprimentos de difusão de até  $650 \mu\text{m}$  (inesperadamente elevado para um SC de gap direto) e tempo de vida dos portadores de até  $3\text{ms}$ . O estado da arte até então, encontrava comprimentos de difusão de portadores na ordem de uns poucos  $\mu\text{m}$ <sup>68</sup> -uma diferença de duas ordens de grandeza, indicando que o melhoramento dos processos de formação dos filmes de perovskita poderão levar ainda a melhoramentos dramáticos na eficiência fotovoltaica, que se estima poder chegar a cerca de 30%<sup>12</sup>. Os autores em<sup>66</sup> atribuem os elevados valores de tempo de vida e comprimento de difusão a efeitos de polarons, resultado da interação dos portadores livres com os dipolos que se formam no composto orgânico<sup>66</sup>. Cálculos da estrutura de bandas, levando em conta a interação spin-orbita ou a posição desordenada dos cátions orgânicos tem sugerido a presença de um gap indireto muito próximo, em termo de energia de transição, ao gap direto<sup>94–96</sup> ([figura 24](#)) em  $\text{MAPbI}_3$ . Eliene Hetter et al.(2017)<sup>97</sup> acabam de publicar experimentos de condutância de micro-ondas e fotoluminescência, resolvidos no tempo, realizados em diferentes temperaturas. É mostrado que a recombinação elétron-lacuna, após foto excitação, é um processo termicamente ativado, o que é consistente com a tese de uma recombinação lenta e assistida por fônons de rede cristalina. Em sua análise, Hutter e colegas reconhecem que a absorção de luz para a geração de portadores foto-excitados deve acontecer principalmente através de transição direta, com a recombinação radiativa dos portadores a acontecer predominantemente por transição indireta – [fig. 24](#).

Outro aspecto assinalável nas CFPV's é o elevado valor de  $V_{OC}$ , a corrente decircuito aberto. Conforme já foi discutido no [cap. 2.4.3](#), a grandeza  $\frac{E_g}{q}/V_{OC}$  dá uma medida da máxima energia que qualquer fóton absorvido pode gerar<sup>12</sup>. Por considerações termodinâmicas<sup>98</sup>, a diferença mínima possível entre  $V_{OC}$  e  $E_g$  é da ordem de 250 a 300 mV (dependendo do gap ótico). O fóton com energia mais baixa que pode contribuir para a fotocorrente pode ser determinado com medidas de resposta espectral da célula fotovoltaica. No caso de  $\text{MAPbI}_3$  essa energia é de aproximadamente 1,55eV e a corrente de circuito

das melhores células fotovoltaicas de  $MAPbI_3$  é superior a 1,1V, representando uma perda em potencial de cerca de 0,45eV ou menos. Na [figura 25](#)<sup>51</sup> apresenta-se um gráfico de  $V_{oc}$  vs.  $E_g$  para as melhores células representantes de cada um dos principais tipos de tecnologia de células fotovoltaicas emergentes, permitindo assim ter uma boa perspectiva das perdas em potencial de diferentes absorvedores.



*Figura 25 - Corrente de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) vs. energia do gap óptico ( $E_g$ ) para as melhores células representantes de cada um dos principais tipos de tecnologia de células fotovoltaicas emergentes. À exceção das CFPV's, todos os dados foram retirados das tabelas de eficiência de Green, et al.. Os gaps ópticos foram determinados em cada caso a partir dos espectros de resposta espectral, para uma comparação justa (da referência 51).*

### 3.2.3 - Evolução das técnicas de deposição de filmes de perovskita

Como discutido em [2.4.1](#), aumentar a eficiência de uma célula fotovoltaica implica maximizar  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  e  $FF$ . Estes três parâmetros são interdependentes e relacionam-se com a qualidade do filme de perovskita, a composição da perovskita<sup>61,70,99</sup>, a qualidade dos contatos entre as diferentes interfaces<sup>100</sup>, e assim com a arquitetura da célula<sup>101,102</sup>. Conseguir fabricar filmes de perovskita de alta qualidade é sinônimo de obter filmes uniformes, com elevada taxa de cobertura do substrato e maximizar o tamanho dos grãos que compõem o filme. É aceite que estas características morfológicas são responsáveis pela maximização ou limitação das propriedades optoeletrônicas intrínsecas do material, como as discutidas no capítulo anterior. O segundo ponto de viragem na tecnologia de CFPV's, especialmente para as células de arquitetura plana, foi quando Snaith e colegas reportaram a deposição de filmes

de perovskita por vapor no vácuo, utilizando dois alvos (orgânico e inorgânico), obtendo-se ECF superior a 15%<sup>102</sup>, patamar de eficiência similar às tecnologias de mercado. Apesar dos bons resultados, é uma técnica complexa de implementar e que recorre a vácuo, tornando-se dispendiosa.

Uma das grandes vantagens das CFPV's, relativamente a outras tecnologias, é precisamente a possibilidade de se utilizar métodos comuns sol-gel e a baixa temperatura<sup>103</sup>. Numa perspectiva geral, pode-se dividir-se os métodos de deposição em dois grupos:

**1) Deposição em uma etapa:** consiste na mistura dos precursores orgânico e inorgânico em solvente(s) comum, viz., gama-butirolactona (GBL), e/ou DMSO, e/ou, DMF. As diferenças físico químicas entre as espécies orgânica e inorgânica, implica, entre outras questões, dificuldade em se obter uma dissolução adequada de ambos os precursores em solvente comum, mesmo com recurso a temperaturas elevadas<sup>103</sup>. Tipicamente, o solvente comum seria DMF ou GBL, resultando, por isso, em filmes com falhas e taxa de cobertura moderada<sup>103</sup>. Uma das alternativas reportadas é a utilização de mais de um solvente combinados<sup>103</sup>. Jeon et al.<sup>104</sup>, além de utilizar dois solventes simultaneamente, viz., GBL e DMSO, foi o primeiro a reportar a utilização de um método anti-solvente, numa célula meso estruturada, obtendo

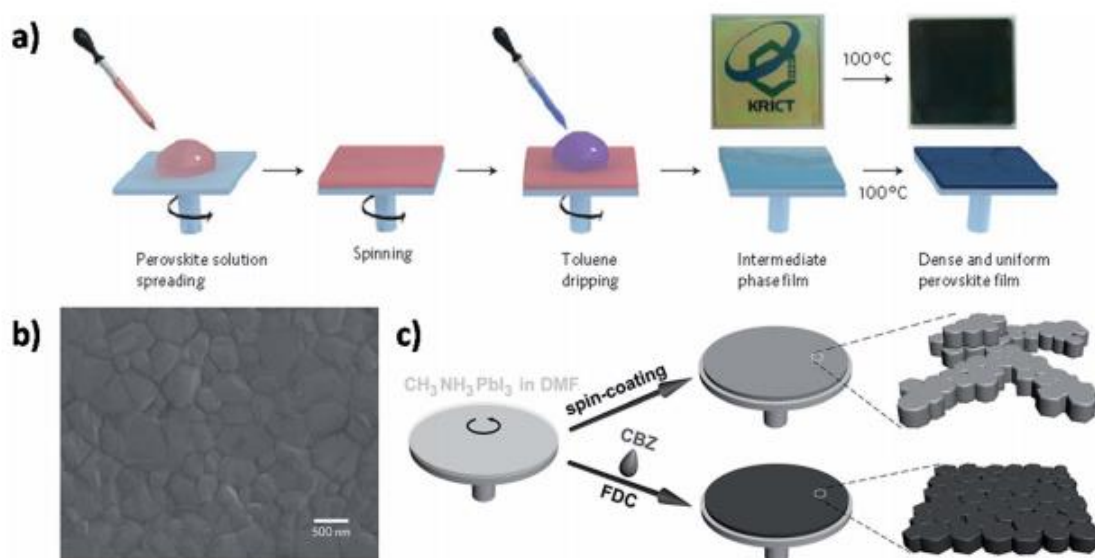


Figura 26 – (a) ilustração esquemática da preparação de filmes de perovskita em uma etapa, a partir de DMSO/GBL com deposição subsequente de tolueno (b/c) ilustração esquemática da preparação de filmes de perovskita, em uma etapa, a partir DMF e subsequente deposição de Clorobenzeno (da referência 103).

filmes de perovskita de elevada qualidade cristalina, e com efeito, elevada ECF



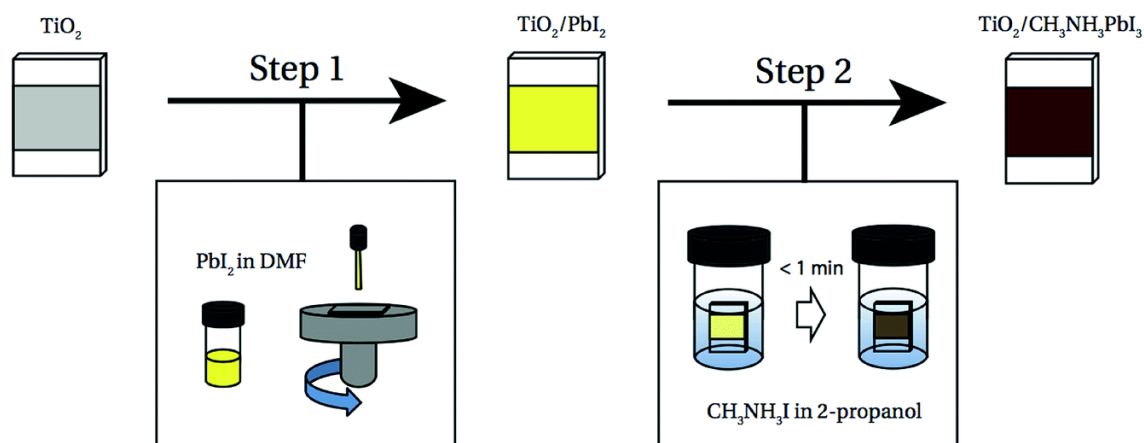


Figura 27 - ilustração do processo de deposição em duas etapas do composto híbrido orgânico – inorgânico, MAPbI<sub>3</sub> (Perovskita) (da referência 186).

- 16,2%. O método consiste na dissolução dos precursores orgânicos e inorgânicos em GBL e DMSO (fig. 26 a). Durante a adsorção da solução em  $\text{TiO}_2$ , por spin coating, algumas gotas de um anti-solvente que seja imiscível com DMSO e não dissolva a perovskita, e.g., tolueno - são adicionadas – tolueno - com o substrato ainda em rotação, formando-se uma fase intermédia de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-PbI}_2\text{-DMSO}$ , uma vez que o DMSO não evapora. Após tratamento térmico a  $100^\circ\text{C}$ , o tolueno evapora e essa fase transforma-se num filme de perovskita policristalino compacto, com o tamanho dos grãos a atingir algumas centenas de nanômetros. Uma estratégia similar anti-solvente foi utilizada, mas neste caso, o solvente comum para os precursores orgânico e inorgânico foi DMF, e ao invés de utilizar Tolueno, Chen et al. utilizaram clorobenzeno (fig. 26 b e c).

**2) Deposição em duas etapas:** no sentido de evitar temperaturas elevadas e a complexidade da engenharia de solventes no processo de solubilização dos precursores, adotou-se a deposição em duas etapas<sup>105</sup>, em que os compostos inorgânico e orgânico são dissolvidos separadamente e depositados em sequência (composto inorgânico é dissolvido em DMSO ou DMF e o orgânico em Propanol) – fig. 27. O composto inorgânico é depositado primeiro, tipicamente por spin coating. Após tratamento térmico deposita-se o composto orgânico dissolvido em Propanol (por dipcoating ou vapor), pois, os compostos inorgânicos como  $\text{PbI}_2$  e outros utilizados, não se dissolvem em propanol. Burschka<sup>105</sup> introduziu este método em células com arquitetura mesoestruturada (filme mesoporoso de  $\text{TiO}_2$ ), elevando a ECF deste tipo de célula para 15%. O Grupo de Lioz Etgar estudou a otimização dos parâmetros

envolvendo cada uma das etapas de deposição<sup>106</sup>, numa célula livre de material condutor de lacunas, explorando a ambipolaridade da perovskita. Os desafios são obter um filme de  $\text{PbI}_2$  com uma morfologia uniforme e, na etapa subsequente de deposição do composto orgânico conseguiu fazer reagir todo o  $\text{PbI}_2$  com o composto orgânico, resultando num filme que apresente no seu padrão de difração XRD apenas a fase cristalina - correspondente à perovskita. Sendo estes dois objetivos no presente trabalho.

A presença de um filme mesoporoso, como  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , revelou-se fundamental, uma vez que os poros confinam o crescimento dos cristais de  $\text{PbI}_2$ , aumentando substancialmente a superfície de contato para que ocorra a reação entre  $\text{PbI}_2$  e o composto orgânico<sup>107</sup>. Ainda assim, como será apresentado ao longo dos resultados experimentais deste trabalho, a conversão em perovskita não é completa. A otimização da morfologia do filme de  $\text{PbI}_2$  contribui para que ocorra uma reação completa entre  $\text{PbI}_2$  e  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ , resultando um composto mono fase de perovskita ou maximizando a extensão da reação nesse sentido. Importa referir que diversos estudos reportam a influência positiva da coexistência de uma fase residual de  $\text{PbI}_2$ , uma vez que atuaria como uma camada de bloqueio à reação de recombinação, entre os elétrons injetados na BC de  $\text{TiO}_2$  e as lacunas na BV de perovskita<sup>108</sup>. Igo et al. notaram o efeito do preaquecimento do substrato durante a deposição de  $\text{PbI}_2$ , resultando em filmes de  $\text{PbI}_2$  mais uniformes e subsequentemente em filmes de perovskita mais compactos e livres de falhas<sup>109</sup>. A discussão apresentada por Igo et al. está de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho.

A vantagem do método de deposição em duas etapas não era evidente no caso de células com arquiteturas planas, por ausência do filme mesoporoso que aumenta a superfície de contato entre os dois precursores, até que Xiao et al. introduziram o chamado método de interdifusão com solvente. Após a deposição de  $\text{PbI}_2$  e em sequência,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ , o conjunto é sujeito a tratamento térmico na presença de vapor do solvente de  $\text{PbI}_2$ , neste caso, DMF, resultando na formação de um filme com grãos de cerca de  $1\mu\text{m}$ , e atingindo ECF de 15,6%. Recentemente, também numa arquitetura plana, Bi et al. mostraram que uma camada de PMMA pode otimizar o processo de nucleação durante a



formação do filme de perovskita, minimizando o número de defeitos, obtendo-se cristais maiores e com orientação preferencial de crescimento – resultando numa das células campeãs de ECF - 21,02%.

Outra inovação interessante – em que a deposição é feita em uma etapa numa arquitetura plana – consiste, após a deposição dos precursores através do procedimento anti-solvente, submeter o conjunto a um tratamento térmico em vácuo. Foi possível obter filmes de excelente qualidade em áreas maiores. Com recurso a esta técnica, uma célula com área ativa de  $1\text{cm}^2$  alcançou ECF de 20,5%<sup>110</sup>. No entanto, para áreas maiores, a deposição de filmes com recurso a spin coating tem-se demonstrado ineficiente na produção de filmes de boa qualidade. Recentemente, Kim et al. relataram a utilização da técnica anti-solvente em conjunto com spray pyrolysis para obter uma célula de  $16\text{cm}^2$  que apresenta ECF de 12,1%. No sentido de diminuir a resistência em serie da célula, utilizaram uma rede coletora metálica<sup>111</sup>. Deng et al. implementou a deposição em uma etapa por doctor blade, que, com adaptações, também é transferível para o contexto industrial, obtendo ECF de 18,3%<sup>112</sup>.

### **3.2.4 - Desafios até ao nível de mercado**

Apesar das CFPV's terem alcançado ECF de 22,1%<sup>8</sup> em ritmo meteórico e existirem soluções para se aumentar a área das células, assim como métodos escaláveis para o contexto industrial, há problemas complexos relacionados com estabilidade, custos e responsabilidade ambiental que devem ser enfrentados antes de se alcançar este patamar.

#### **3.2.4.1 - Estabilidade química da perovskita e das CFPV's:**

É conhecido que  $\text{MAPbI}_3$  é um composto instável na presença de umidade<sup>113</sup>, temperatura elevada e radiação UV<sup>113,114</sup>, ingredientes que promovem a reação química no sentido inverso da formação do composto  $\text{MAPbI}_3$ . A estratégia para resolver este desafio avança em quatro frentes:

1. Engenharia de composição da perovskita, pela inclusão de diferentes cátions nas posições A e X na estrutura tridimensional  $\text{ABX}_3$  da perovskita  $\text{MAPbI}_3$ <sup>113</sup>.

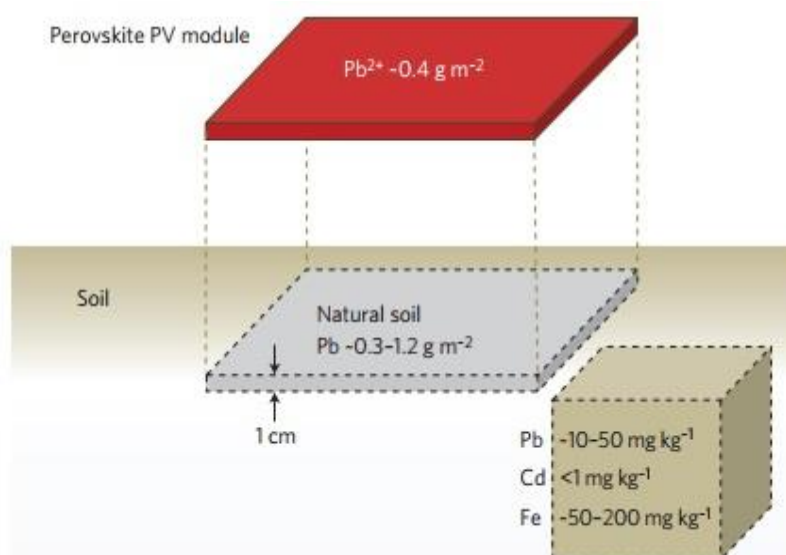
2. Introduzir na estrutura  $ABX_3$  um cátion “A” de tamanho maior que o espaçamento entre os octaedros  $MX_6^{4-}$  ( $A = MA^+, FA^+$  ou  $Cs^+$ ), forçando a estrutura a passar de  $ABX_3$  3D para 2D. Isto acontece se o raio do cátion introduzido resultar num fator de tolerância  $t$  (*cap. 3.2.1*) que se encontre fora do intervalo de estabilidade das fases tridimensionais. Este cátion, sendo maior que a cavidade formada pelos 4 octaedros  $MX_6^{4-}$ , provocará uma repulsão, por sobreposição eletrônica, entre dois planos da estrutura 3D de  $MAPbI_3$ . Têm-se mostrado que os compostos 2D são significativamente mais estáveis na presença de umidade, apesar de ainda não se alcançar a ECF tão boa com este tipo de estrutura 2D<sup>55</sup>.
3. Utilização de camadas de bloqueio entre a perovskita e os materiais, respetivamente, condutor de lacunas<sup>55</sup> e condutor de elétrons<sup>55</sup>, ou entre o condutor de lacunas e o eletrodo<sup>55</sup>. Estas camadas devem ter uma ação hidrofóbica ou de “selagem” (entenda-se por selagem, impedir a migração dos elementos que resultariam da reação de dissociação da perovskita), protegendo o filme de perovskita dos efeitos da umidade.
4. CFPV livre de MCL - utilização de contra-elédrodo de carbono, com ação hidrofóbica<sup>69,100,115</sup>.

#### **3.2.4.2 - O custo e impacto ambiental**

O chumbo e o iodo são elementos abundantes na terra. O preço da camada absorvedora de  $MAPbI_3$  é baixo, cerca de US\$2 por metro quadrado (~400 nm de espessura)<sup>7</sup>. Os filmes de FTO/ITO e MCL, e.g., Spiro-OMeTAD, PEDOT:PSS, representam cerca de 80% do custo da célula (entre precursores e síntese)<sup>116</sup>. Englobando todos os custos (incluindo materiais para encapsulamento) obtém-se um valor mínimo, em torno de US\$0,20 por metro quadrado<sup>7</sup>. A utilização de filmes inorgânicos como MCL, e.g.,  $CuI$ ;  $CuSCN$ ,  $NiO$ , pode reduzir ainda mais os custos e oferecer vantagens em termos de estabilidade. Na ausência de processos de fabrico dependentes de cristalização a alta temperatura, o custo das linhas de produção é estimado em um terço daquelas utilizadas para fabricar células convencionais de silício

policristalino<sup>7</sup>.Então, o custo total de produção de CFPV's pode ser estimado em torno de US\$40 por metro quadrado, cerca de metade do custo das células de silício (US\$80 por metro quadrado ou US\$0,5/Wp). Considerando eficiência comparável com as células de silício – 15-20% - espera-se atingir um custo por potência de aproximadamente US\$0,3/Wp - num contexto de produção em grande escala. Para módulos com ECF de 17%, espera-se um *payback time* <0,7 anos. O fator de retorno de energia é esperado ser >8<sup>7</sup>.

Contudo, o chumbo é tóxico e o impacto ambiental deve ser avaliado para que possa existir perspectiva de comercialização<sup>117-119</sup>. Há legislação muito rígida relativamente ao uso de chumbo, mas estas regras abrem uma exceção para o chumbo que é utilizado nas soldas dos módulos fotovoltaicos convencionais assim como em outros componentes eletrônicos<sup>7</sup>. Um módulo de CFPV com uma camada absorvedora de MAPbI<sub>3</sub> com espessura de 4 μm iria conter, aproximadamente, 0,4g de chumbo por metro quadrado, o que é menos do que um quinquagésimo da quantidade de chumbo contida na solda de um módulo comum<sup>7</sup>. Em contraste com o chumbo metálico, o chumbo iônico Pb<sup>2+</sup> pode ser recolhido com simplicidade, recorrendo a lavagem com soluções aquosas de nitrato ou acetato. Por outro lado, é também essa solubilidade da perovskita que levanta o risco de vazamento para o ambiente. Após o recolhimento – em



*Figura 28 - Quantidade de chumbo contido num módulo de CFPV e no solo natural. Quantidade de chumbo por unidade de área num módulo de perovskita (vermelho) vs. solo natural (cinza). Uma tira de solo com a mesma área do módulo contém tanto chumbo quanto o módulo. À direita, em baixo apresenta-se a quantidade média de chumbo no solo em comparação com outros metais, como o Cd, também tóxico e utilizado em células fotovoltaicas (da referência 7).*

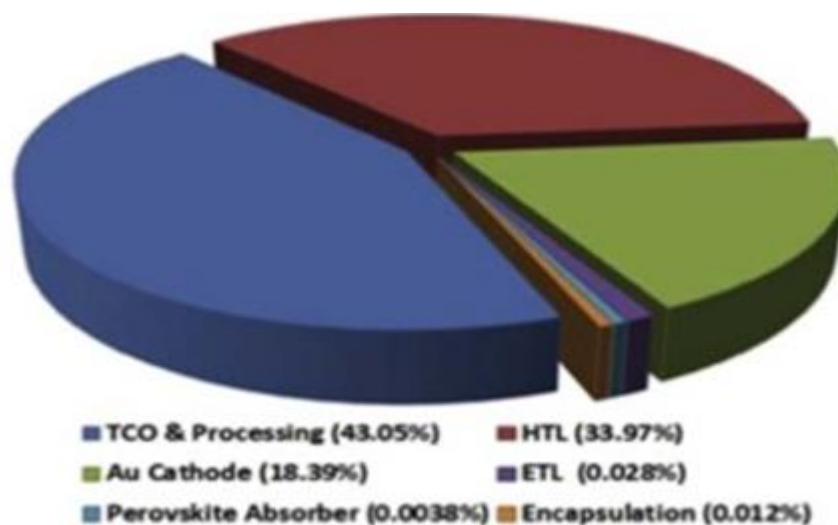
solução - pode ser descartado diretamente no solo<sup>7</sup> permitindo a oxidação e conversão em chumbo metálico. De fato, o solo natural contém entre 10 a 100mg de chumbo por Kg de solo<sup>7</sup>. Em outras palavras, 1m<sup>2</sup> de módulo de CFPV tem a quantidade equivalente de chumbo a uma tira de solo com a mesma área e espessura de cerca de 1cm – *figura 28*.

#### **3.2.4.3 - Histerese e confiabilidade das medidas de eficiência:**

Nas medições I-V das CFPV's é comum observar-se histerese transiente, o que dificulta a confiabilidade das medidas de eficiência. Obtendo-se uma curva quando o teste é efetuado com polarização direta e outra na polarização inversa. Existe discussão sobre a natureza deste efeito se dever, ou não, à presença de domínios ferromagnéticos<sup>120</sup>, mas outras evidências indicam que a principal causa deve estar relacionada com migração iônica, que ocorre como efeito de compensação à presença de campo elétrico interno<sup>121</sup>. Desta forma, a distribuição de cargas iônicas no material varia com a intensidade e direção do campo elétrico. A resposta ao campo elétrico é lenta. Então a varredura da curva I-V em diferentes velocidades e polarizações resulta distinta<sup>122</sup>. Esta constatação sugere a presença de condutividade iônica em simultâneo com ação fotovoltaica. Muito recentemente, Collins et al.<sup>123</sup> desenvolveram um método de tratamento de sinal, num experimento KAFM, que permite uma resolução temporal três ordens de magnitude superior ao estado da arte, conseguindo medir diretamente o processo de migração iônica quando são aplicados pulsos elétricos no filme de perovskita. Adicionalmente, o efeito de histerese é especialmente forte, quando a extração de elétrons é menos eficiente, acumulando-se cargas nas interfaces entre os filmes. Esta observação está de acordo com um maior efeito de histerese observado em células com geometria plana, em contraste com as células que possuem estrutura mesoestruturada<sup>124</sup>.

### 3.2.4.4 - CFPV livres de condutor de lacunas

As CFPV's que alcançam as mais elevadas ECF (22,1%) têm material condutor de lacunas dedicado (MCL), no entanto, estes materiais, na sua maioria, sofrem de baixa estabilidade química e a perovskita – o filme fotossensível - degrada-se na sua presença. No caso dos MCL orgânicos, é necessário adicionar dopantes higroscópicos para aumentar a condutividade – o que não é benéfico para a estabilidade química da perovskita. Do ponto de



*Figura 29 –Custo relativo de cada uma das camadas que compõem as CFPV convencionais.*

*TCO (tin conductive oxide) – filme fino condutivo e transparente, tipicamente de óxido de estanho dopado com flúor ou índio.*

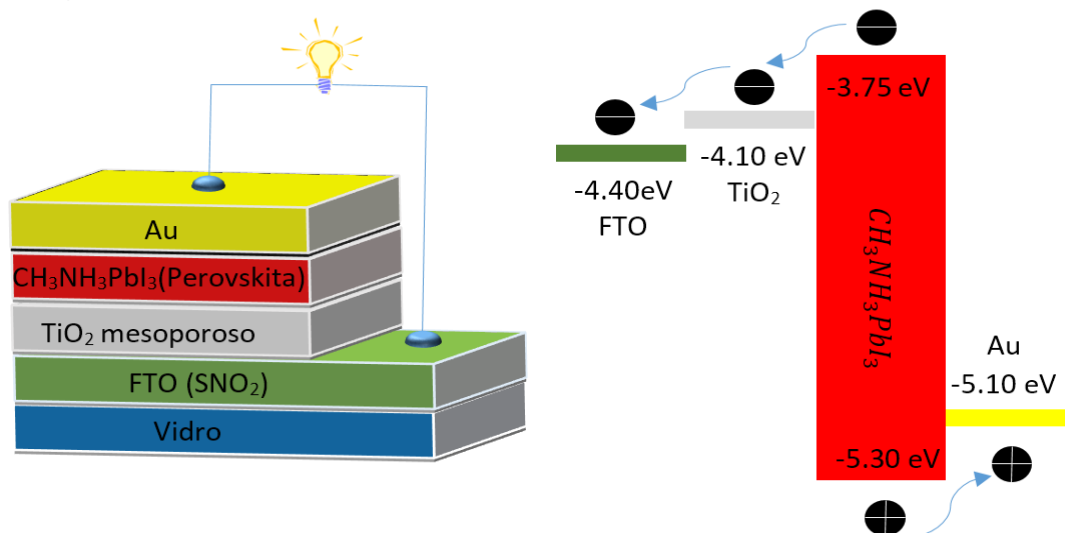
*HTL (hole transport layer) – MCL. Pode ser um composto orgânico ou inorgânico.*

*ETL (electron transport layer) – MCE, tipicamente um semicondutor de largo gap (da referência 116).*

vista de análise de custos, os MCL representam uma porção significativa do custo total de fabricação das CFPV's (*fig. 29*).

Potenciar as características ambipolares de condutividade da perovskita<sup>125,126</sup> e assim evitar o uso de MCL tem-se afirmado como uma via muito promissora. Etgar et al. reportaram pela primeira vez uma CFPV livre de MCL, alcançando ECF de 5,5%<sup>127</sup>. Esta célula de dupla heterojunção [SC(largo gap)-SC(perovskita)-Metal(Au, Ag, C)] demonstrou a capacidade de MAPbI<sub>3</sub> como bom condutor de lacunas e elétrons, além de excelente absorvedor, atingindo ECF de 10,85%<sup>128,129</sup>.

No presente trabalho é fabricado este tipo de célula, similar na sua estrutura ao que foi desenvolvido por Shi et al.<sup>130</sup> e que está ilustrado na [figura 30](#). Outra característica promissora que este tipo de CFPV, livre de MCL, apresenta, é maior estabilidade química, particularmente quando o contra eletrodo (CE) de Au é substituído por compostos de carbono (para uma revisão bibliográfica extensiva, ver<sup>116</sup>), que apresentam características hidrofóbicas,



*Figura 30 - Estrutura de CFPV sem MCL e sem camada compacta de TiO<sub>2</sub>. Diagrama de bandas de CFPV livre de MCL (este trabalho).*

protegendo a perovskita da umidade externa.

As versões mais eficientes e estáveis das CFPV sem MCL apresentam uma estrutura de tripla camada ([fig. 31](#)), viz. – TiO<sub>2</sub>/(ZrO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/carbono ou Au – em que a camada isolante deve impedir o contato do CE com o filme coletor de elétrons (TiO<sub>2</sub>)<sup>131</sup>. Esta arquitetura de tripla camada, assim como a utilização de CE de carbono, são baseados no trabalho pioneiro de Kay e Grätzel em células sensibilizadas com corante<sup>132</sup>. Em 2014, Mei et al.<sup>69</sup>, utilizando uma arquitetura de tripla camada alcançou ECF de 12,8% e estabilidade por mais de 1000 horas. Este trabalho combinou esta arquitetura com engenharia de precursores, utilizando uma mistura de cátions que conferem uma dimensionalidade combinada 2D/3D à perovskita. Muito recentemente, numa configuração similar registrou-se estabilidade da célula por mais de 10.000 horas, conservando 100% da performance inicial (ECF de 12,9%). Este trabalho de Grancini et al., tal como no trabalho de Mei et al.<sup>69</sup>, combina a utilização de CE de carbono com engenharia de precursores,

utilizando uma mistura de perovskita 2D/3D<sup>133</sup>. Para demonstrar que é implementável à escala industrial, Grancini et al. fabricaram um módulo

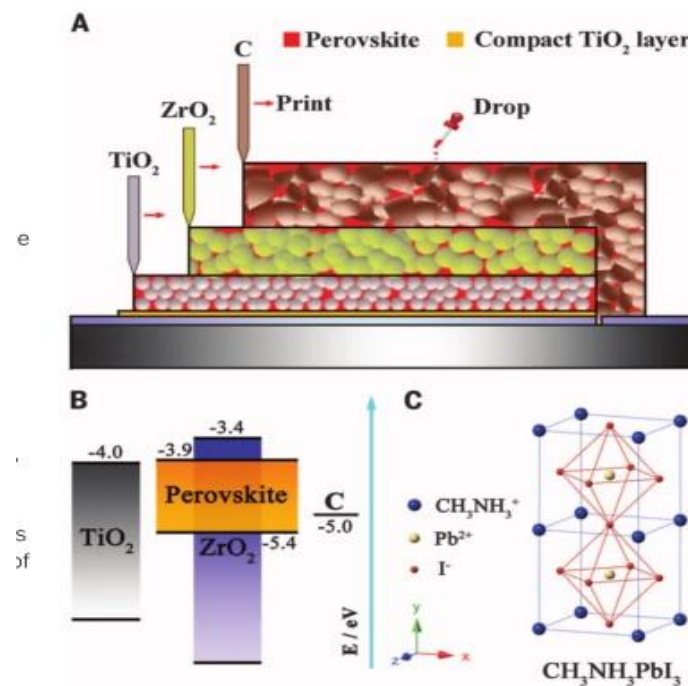


Figura 31 - (A) estrutura da CFPV sem MCL com separador isolante de  $ZrO_2$  entre o CE e o eletrodo de  $TiO_2$ ". (B) Estrutura de bandas de CFPV sem MCL com separador isolante de  $ZrO_2$ . (C) estrutura cristalina tridimensional de  $MAPbI_3$  (da referência 69).

10cm<sup>2</sup>x10cm<sup>2</sup>, atingindo ECF de 11,2%<sup>133</sup>.

Com a aplicação de engenharia de solventes, numa célula com estrutura similar à do presente trabalho, (fig. 30) Chen et al. relataram uma ECF de 14,38%<sup>134</sup>. Zhang et al.<sup>135</sup>relataram, numa célula com estrutura tripla (fig. 31), ECF de 16%, sendo até agora o campeã em eficiência.

Além da maior estabilidade e menor custo de produção, as CFPV mesoestruturadas e livres de MCL apresentam menor efeito de histerese (cap. 3.2.4.3). As explicações para esta diferença residem na maior eficiência de extração de portadores que a rede mesoporosa proporciona, resultando num filme de perovskita em que as distâncias entre o bulk do material fotossensível e a junção com o material coletor de elétrons é menor do que numa arquitetura plana<sup>136</sup>.

As CFPV livres de MCL reúnem todas as condições para ultrapassar os desafios atuais no sentido do mercado, podendo-se alcançar um custo final

R\$/Wp mais baixo relativamente às CFPV com MCL. Explorar a engenharia de precursores e solventes tem demonstrado ser uma via que promissora para obtenção de filmes com melhor qualidade cristalina e maior estabilidade relativamente à umidade. A substituição de Au/Ag por CE de carbono confere uma maior estabilidade e custo mais baixo. Deve por isso ser um material aplicado em futuros trabalhos.



## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 – PREPARAÇÃO E DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Nesta secção serão apresentados os procedimentos e materiais adotados/utilizados na deposição de filmes finos de TiO<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I e Au.

#### 4.1.1 - Preparação da dispersão de TiO<sub>2</sub> e do Substrato de FTO.

*Reagentes/material:*

- TiO<sub>2</sub> P25 (Merck), pureza: 95%, área superficial de contato:  $50 \pm \frac{15m^2}{g}$ ;
- Etanol 95%;
- Balança de precisão com incerteza  $\pm 0,005g$ ;
- Cuba de Ultrassom Cristófoli;
- Recipiente com tampa isoladora;
- Pipeta/pompete

*Procedimento:*

Pesa-se TiO<sub>2</sub> e mistura-se com etanol, agitando-se a mistura num recipiente de fundo largo. A proporção utilizada é de 1,25g de TiO<sub>2</sub> para 5 mL de etanol. Em seguida tampa-se o recipiente e leva-se a um banho ultrassónico durante 30 minutos. (é importante realizar o procedimento com tampa, mantendo assim a proporção até ao momento da aplicação). Corta-se o substrato de vidro condutor em lamelas com as dimensões pretendidas, utilizando uma lâmina adiamantada. As lamelas são limpas com etanol e em seguida colocadas dentro de um goblé com água destilada. O conjunto é submetido a um banho ultrassónico durante 5 minutos. Despeja-se a água do goblé e volta-se a encher com água destilada, agitando suavemente. Verte-se essa água, esperando que quaisquer partículas de resíduos possam ser despejadas conjuntamente com a água; repete-se este procedimento com etanol e acetona; no final lava-se as lamelas com esguicho de água destilada e seca-se as lamelas na estufa; armazenam-se num recipiente apropriado, bem lavado, seco e tampado.

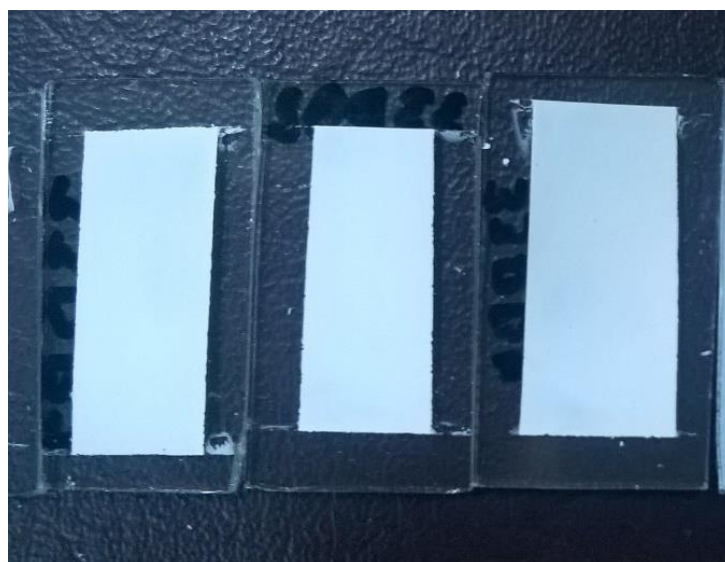
#### 4.1.2 - Deposição de filme de TiO<sub>2</sub> em substrato de vidro/FTO.

Numa primeira abordagem foi necessário adquirir o domínio das técnicas de deposição de filmes finos de TiO<sub>2</sub> e na preparação da dispersão de TiO<sub>2</sub>, até que as propriedades ópticas e morfológicas fossem adequadas ao desenvolvimento posterior dos filmes de MAPbI<sub>3</sub> em TiO<sub>2</sub>.

##### 4.1.2.1 - Doctor Blade (DB):

Este método, utilizado na deposição de filmes finos de TiO<sub>2</sub>, consiste em esticar o filme sobre o substrato, neste caso, com recurso a uma vareta de vidro com cerca de 5mm de diâmetro e 10cm de comprimento. O cilindro deve ser arrastado ao longo do substrato sem rolar.

O substrato é colocado em uma superfície e fixado com quatro pedaços de fita adesiva, que delimitam a área de deposição, conforme ilustrado na [figura 32](#). A espessura da fita, a quantidade de solução vertida sobre o substrato e a pressão exercida ao esticar o filme definem a espessura resultante do filme de TiO<sub>2</sub>. A solução é vertida sobre o substrato num número definido de gotas, utilizando uma pipeta de Pasteur.



*Figura 32* — Filmes de TiO<sub>2</sub> depositados em vidro por Doctor Blade. (este trabalho).

##### **Crítica ao método:**

Após cada aplicação, o rolo de vidro deve ser limpo com etanol, evitando que os resíduos secos da aplicação anterior interfiram na aplicação posterior

em novos substratos. Os parâmetros variáveis neste método, são a espessura da fita, a quantidade de gotas vertidas sobre o substrato e a concentração da dispersão de  $\text{TiO}_2$ . Tendo-se no mínimo a espessura de uma tira de fita e podendo-se sobrepor mais tiras, aumentando assim a espessura do filme produzido.

#### **4.1.2.2 - Spin Coating (SC):**

Utilizou-se o *Spin Coater Model KW-4A, Two Stage Spinning*. Consiste num suporte rotatório, com dois controles de velocidade e tempo independentes. O substrato é colocado no suporte próprio e fixado por vácuo. Trabalhou-se apenas com uma rampa de velocidade/tempo. Na deposição de  $\text{TiO}_2$  a dispersão é adicionada com o substrato em rotação. No caso da solução de  $\text{PbI}_2$ , a solução é adsorvida por tempo determinado em  $\text{TiO}_2$  a zero rpm. Após esse tempo o substrato é colocado em rotação. Em ambos os casos, o tempo de rotação utilizado é 30 segundos. Filmes de  $\text{TiO}_2$  apresentam-se homogêneos para rotação do substrato superior a 2500 rpm. O mesmo limite inferior é definido para deposição de  $\text{PbI}_2$ .

#### **Crítica ao método:**

A espessura do filme é definida de acordo com a velocidade selecionada e a concentração de  $\text{TiO}_2$  na dispersão em Etanol. A dispersão deve ser vertida rapidamente de forma a obter uma mono-camada. Com velocidades superiores a 2000rpm obtiveram-se bons resultados. Abaixo desta velocidade a pasta seca antes que toda a superfície do substrato seja coberta, devido á rapidez de evaporação do etanol, resultando num filme visivelmente irregular e com falhas. Vale salientar que a adesão é mais fraca do que aquela obtida pelo método DB. Para confirmar esta suposição, prepararam-se dois filmes por cada uma das técnicas e raspou-se o filme de  $\text{TiO}_2$ , com recurso a uma espátula. Verifica-se que exercendo essa pressão mecânica diretamente sobre o filme de  $\text{TiO}_2$ , o filme fabricado por SC apresenta menor resistência, relativamente ao fabricado pela técnica DB.

### 4.1.3 - Síntese dos cristais de $\text{PbI}_2$ e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

#### 4.1.3.1 - Reagentes/material:

- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ;
- KI;
- $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ;
- HI;
- Etanol 95%;
- Água bidestilada;
- Balança de precisão com uma incerteza  $\pm 0,00005\text{g}$ ;
- Balão de três bocas;
- Condensador;
- Termômetro;
- Gelo;
- Funis/ Funil de Büchner;
- Bomba de vácuo;
- Erlenmeyers;
- Rotary evaporadora;
- Pipeta/pompete

#### 4.1.3.2 - Procedimento:

##### Síntese de $\text{PbI}_2$

Pesou-se 2,88 g de cristais de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , sendo dissolvidos sob agitação magnética em um Erlenmeyer de 250 mL, posteriormente adicionou-se solução aquosa de KI preparada a partir da dissolução de 2,54 gramas em 50 mL de água. O sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos e o sólido amarelo de  $\text{PbI}_2$  foi coletado por filtração à pressão reduzida. O sólido foi lavado 3 vezes com etanol anidro.

## **Síntese de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$**

24 mL de solução etanólica de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , 33 % em massa e densidade de  $0,756 \text{ g mL}^{-1}$  (0,193 mol) foram adicionadas com uso de uma seringa em um balão de 100 mL de 3 bocas. Ao balão foram adaptados um condensador para passagem de água gelada e um funil de adição. Ao funil de adição foram colocados 10 mL de solução aquosa de HI com 57 % em massa e densidade de  $1,701 \text{ g mL}^{-1}$  (0,076 mol). A solução de HI foi lentamente adicionada à solução de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  mantida sob agitação e temperatura de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após adição total da solução de HI o sistema foi mantido por 2 horas nas condições citadas. Após o tempo de 2 horas o volume da solução foi reduzido sob evaporação a pressão reduzida e temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após não mais destilação de solvente a mistura foi resfriada em banho de gelo e cristais brancos de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  foram formados e coletados por filtração à vácuo. Massa obtida: 5,40 g. Rendimento de 45 %. Os cristais foram mantidos em dessecador.

### **4.1.4 - Preparação das soluções precursoras**

#### ***Solução precursora de $\text{PbI}_2$***

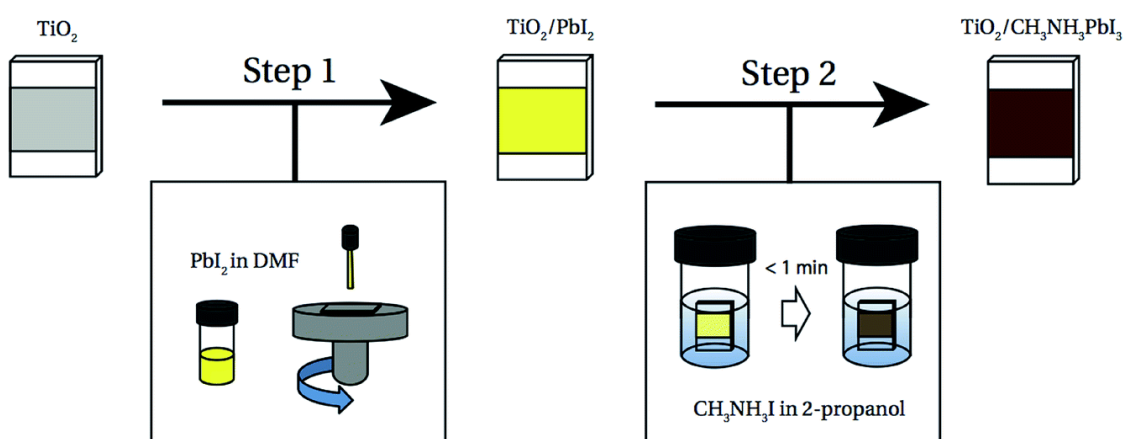
Quantidades para preparação de 5 filmes de  $\text{PbI}_2$  – 0,23g de  $\text{PbI}_2$  são introduzidas num tubo de ensaio. Junta-se, suavemente, 0,5mL de DMF (Merck), tampa-se e deixa-se em agitação magnética por aproximadamente 30 minutos, mantendo a solução a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### ***Solução precursora de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$***

Quantidades para preparação de 5 filmes  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  – pesa-se 0,05g de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  e introduz-se num tubo de ensaio. Junta-se, suavemente, 5mL de propanol (Sigma-Aldrich), tampa-se e coloca-se em agitação magnética por aproximadamente uma hora, mantendo a solução a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pode-se passar a solução por um ciclo ou mais, na cuba ultrassônica, no sentido de ajudar a dissolver os cristais na solução.

#### 4.1.5 – Deposição sequencial de filmes finos de MAPbI<sub>3</sub>

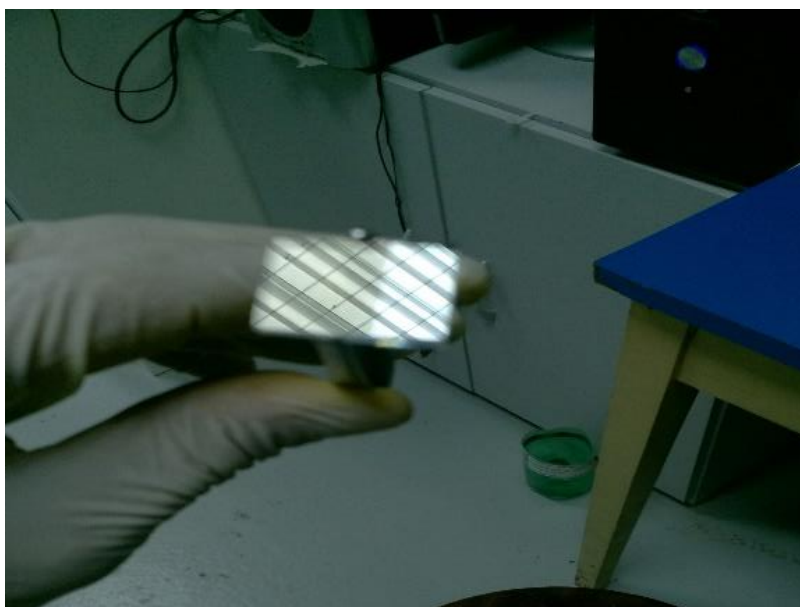
Pretende-se estudar a deposição em duas etapas de filmes de MAPbI<sub>3</sub> em TiO<sub>2</sub>. O procedimento padrão, em que serão introduzidas variações apresentadas ao longo do trabalho, consiste na adsorção de PbI<sub>2</sub> (0,462g/mL em DMF) em TiO<sub>2</sub> por spin coating. Após tratamento térmico, o filme de PbI<sub>2</sub> adsorvido em TiO<sub>2</sub> é imerso numa solução de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I (10mg/mL em propanol) por 20 segundos. O filme sofre tratamento térmico a 90°C por dez minutos.



*Figura 33 - Ilustração do processo sequencial de crescimento de MAPbI<sub>3</sub> em TiO<sub>2</sub>. Na primeira etapa, o filme de TiO<sub>2</sub> é coberto por solução de PbI<sub>2</sub>. O sistema fica em repouso determinado intervalo de tempo (1, 3 e 5 minutos, respectivamente), até se acionar o spin coater. Na sequência das próximas secções será apreciado o efeito da temperatura neste processo de deposição de PbI<sub>2</sub> em TiO<sub>2</sub>. Na segunda etapa, o filme de PbI<sub>2</sub> adsorvido em TiO<sub>2</sub>, é mergulhado em solução de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I em propanol (imagem adaptada da referência 186).*

#### 4.1.6 – Padronização por cauterização de filme de SnO<sub>2</sub>:F (FTO)

Neste trabalho foram utilizados filmes de FTO Sigma Aldrich, com resistividade de folha de 13  $\Omega/\text{cm}^2$ , depositados em vidro de 3mm. O filme deve ser padronizado de forma a evitar a ocorrência de curto circuito na célula fotovoltaica resultante. Após o corte das lamelas de vidro na medida pretendida, cerca de 1/3 do filme de FTO, relativamente ao comprimento da lamela de vidro, é cauterizado (*fig. 34*). Esta operação consiste em cobrir com fita adesiva a região em que se quer preservar o filme de FTO e colocar sulfato de zinco em pó na região em que se quer eliminar o filme. Após espalhar o pó na área pretendida, vertem-se algumas gotas de HCl sobre o pó de sulfato de zinco,



*Figura 34 - Imagem de substrato em que se removeu parte do filme de FTO, com recurso a HCl e sulfato de zinco. A região mais clara é vidro e a região mais escura está coberta por filme de FTO. As linhas que atravessam a amostra são reflexos da luminária (este trabalho).*

ocorrendo uma reação que remove SnO<sub>2</sub>:F na área sem fita. Após este processo os substratos são lavados de acordo com o procedimento padrão relatado em (4.1.1).

#### 4.1.7 – Deposição por pulverização catódica de filme fino de Au no topo da MAPbI<sub>3</sub>

A técnica de pulverização catódica é utilizada para depositar filmes finos de diversos materiais. Um alvo constituído pelo material que se pretende depositar é bombardeado, no interior de uma câmara de vácuo, com íons de Ar. Dessa forma os átomos são ejetados do alvo e depositados na superfície onde se quer fazer crescer o filme. Para que não haja contaminação com outros elementos, antes de o processo se iniciar, é feito o vácuo na câmara de deposição, ligando-se depois o fluxo de gás de átomos de Ar para o interior da câmara. A presença de um campo elétrico no interior da câmara transforma o

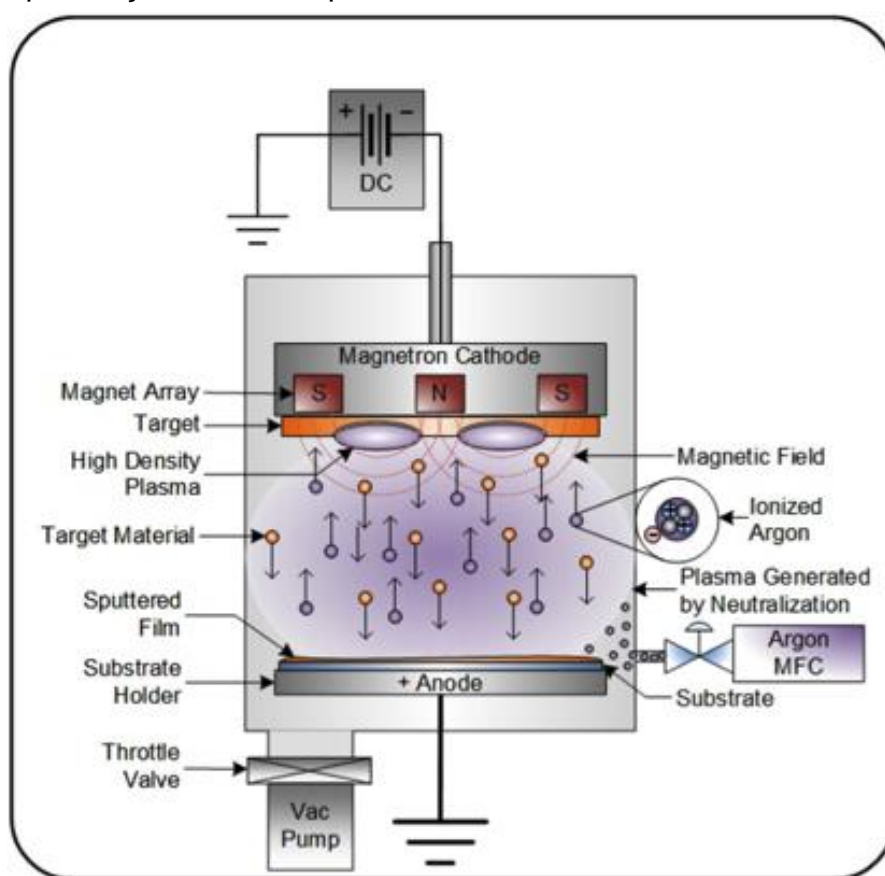


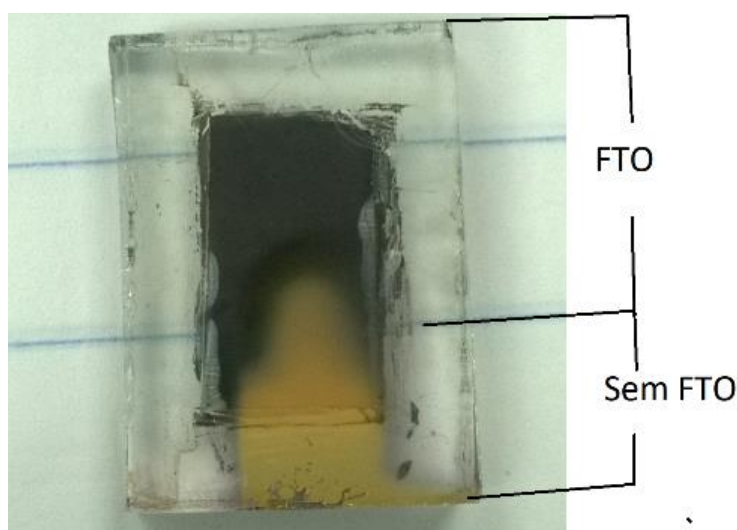
Figura 35 - Ilustração do mecanismo e funcionamento de pulverização catódica com magnetron (da referência 187).

gás de Ar num plasma, e acelera os íons contra o alvo fixado no cátodo, carregado negativamente. A amostra, sobre o anodo, sofre a deposição dos átomos ejetados do alvo— [fig. 35](#). Adicionalmente, um ímã, colocado junto do alvo, provoca um efeito magnetron, confinando o plasma e obrigando os elétrons que se deslocam do anodo para o catodo a descreverem uma trajetória helicoidal, aumentando assim a distância que os elétrons têm que percorrer,



maximizando a probabilidade de colisão com os átomos de gás e consequente ionização destes. Isto vai permitir a criação de plasma com menores tensões. Por outro lado, o aumento da densidade iónica acontece somente numa zona muito próxima do alvo onde os íons terão boas hipóteses de serem atraídos pelo cátodo. Permitindo o aumento da taxa de deposição e a diminuição da pressão de trabalho, diminuindo assim a possibilidade de contaminação do filme fino<sup>137</sup>.

No presente trabalho, operou-se uma máquina de sputtering K575X (Quorum Technologies) utilizando-se um alvo de ouro (Au). A deposição ocorre numa área padronizada, no topo do filme de MAPbI<sub>3</sub>. A área padronizada é definida com uma máscara de acrílico, em que se abriam janelas de tamanho definido. Parte do filme de Au é depositado na região da qual se removeu FTO, evitando curtos e facilitando a ligação de contatos elétricos – *figura 36*.



*Figura 36* - Célula fotovoltaica de perovskita completa. Detalhe da deposição de Au e a padronização de FTO.

## 5. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO

### 5.1 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO E TRANSMITÂNCIA ÓTICA.

Uma das formas mais diretas para detectar e caracterizar a estrutura de bandas num SC é obtendo o respectivo espectro óptico de absorção. A obtenção do espectro de absorção é um cálculo que depende das medidas efetivas de transmitância e refletância, em função do comprimento de onda da radiação incidente.

Da radiação incidente ( $I_0$ ), uma parte é transmitida ( $I$ ) e emerge na face contrária da amostra podendo medir-se a sua intensidade. No regime de absorção,  $I$  pode ser aproximado pela lei de Beer-Lambert na seguinte forma (Nesta aproximação, considera-se a refletância desprezível no regime de absorção):

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda)d) \quad (5.1)$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do material e  $d$  a espessura do filme.

Resolvendo para isolar  $\alpha$ , temos que:  $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \approx -\alpha d \ln(e) \rightarrow \alpha \approx \frac{A}{d \ln(e)} \rightarrow$

$$\rightarrow \alpha \approx \frac{A}{d} \quad (5.2)$$

onde  $A$  é a absorbância.

A relação entre absorbância e transmitância é dada por:

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \ln\left(\frac{1}{T}\right) \text{ ou } = \ln\left(\frac{100}{\%T}\right)$$

O valor de  $E_g$  pode ser estimado pela equação de Tauc:

$$\alpha h\nu = (E_g - h\nu)^{1/k_{tr}} \quad (5.3)$$

Onde  $\alpha h\nu$ , é o produto entre o coeficiente de absorção e a energia dos fótons incidentes,  $E_g$  é extrapolado pela intercepção da parte linear de (5.3) com o eixo das coordenadas em  $y = 0$ . O ajuste é efetuado à parte linear pela minimização

da soma dos quadrados.  $k_{tr} = \frac{1}{2}$ , no caso de transições diretas, e  $k_{tr} = 2$  no caso de transições indiretas.

Para investigar o tipo de transição ótica (direta ou indireta), é possível rearranjar a equação (5.3) na seguinte forma<sup>138</sup>:

$$\ln(\alpha hv) = k_{tr} \ln(hv - E_g) \quad (5.4)$$

Assim, plotando  $\ln(\alpha hv)$  no eixo-y e  $\ln(E_g - hv)$  no eixo-x obtêm-se uma reta, cujo declive é o coeficiente  $k_{tr}$ , que identifica o tipo de transição ótica.

### Montagem experimental.

As medições foram efetuadas num espectrómetro Shimadzu-UV-2501PC, de duplo feixe, com uma resolução de 0,5 nm. Em um espectrómetro de duplo feixe, a radiação proveniente do monocromador é dividida em dois feixes com a ajuda de espelho refletor (fig. 37). Estes atravessam,

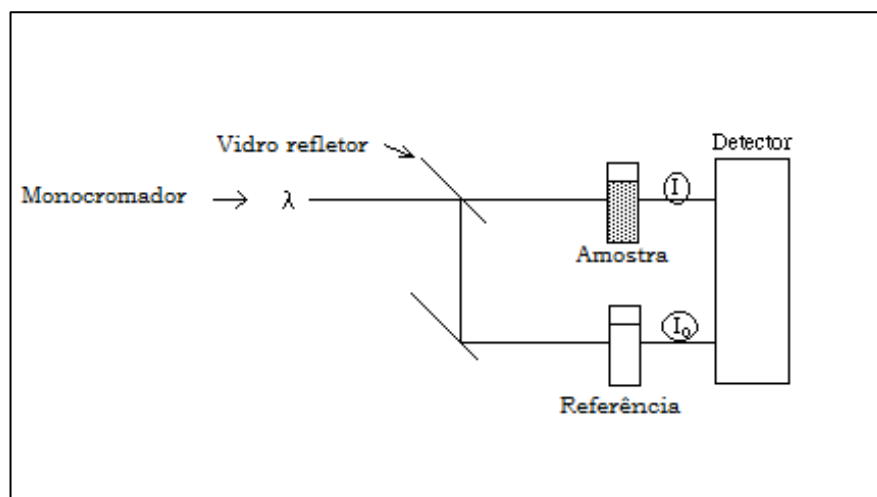


Figura 37 - Esquema conceptual equivalente à montagem experimental utilizada: Shimadzu- UV-2501PC simultaneamente, a referência e a amostra em estudo. As intensidades  $I$  e  $I_0$ , da radiação monocromada transmitida, provenientes de cada um dos dois feixes, é medida nos respetivos sensores. A referência  $I_0$  corresponde à intensidade da radiação detectada após atravessar o ar até ao detector. O espectro do vidro é responsável por perda de ~ 10% de transmitância.

## 5.2 - DIFRAÇÃO POR RAIOS X

A difração de Raios X é uma ferramenta que permite investigar a estrutura cristalina da matéria. É possível investigar as fases cristalinas presentes no material, assim como estudar a composição química, efeitos de Stress, tamanho das partículas e orientação preferencial de crescimento <sup>139</sup>.

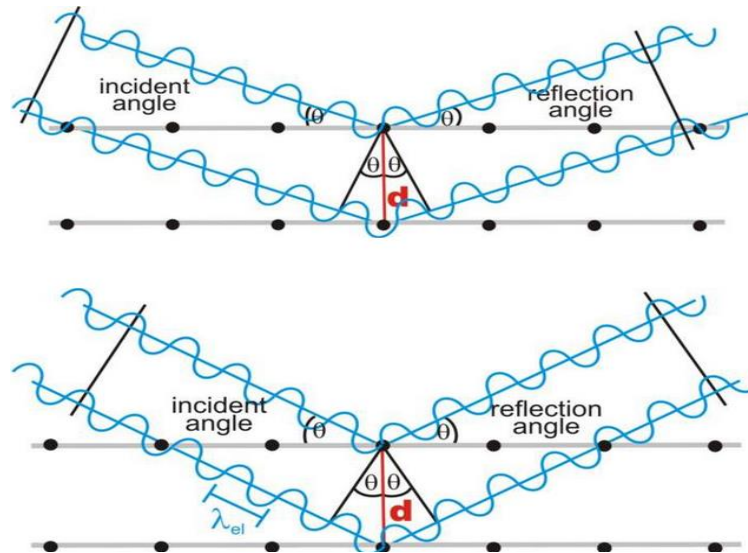
O arranjo periódico dos átomos num cristal faz com que existam planos compostos por átomos, paralelos entre si, a uma distância definida  $d$ . Bragg (1912) afirmou a existência de tais planos e propôs que para se observar um pico de difração (pico de Bragg) seria necessário que as reflexões especulares nos sucessivos planos paralelos interferissem construtivamente, ou seja, que a diferença de fase entre as frentes de onda refletidas por planos consecutivos fosse de  $2\pi$  radianos. Note-se que foi possível observar este efeito porque a radiação X possui comprimento de onda da ordem de alguns angstroms, que é a ordem de grandeza do espaçamento entre os átomos e planos cristalinos, sendo o comprimento de onda de de Broglie é dado por:

$$\lambda = h/p \quad (m) \quad (5.5)$$

onde  $h/p$  é o quociente entre a constante de Planck e o momento da partícula. Olhando para a [figura 38](#), nota-se que a onda refletida pelo plano inferior irá interagir construtivamente com a onda refletida no plano superior se percorrer a distância  $2d \sin(\theta)$ . Para que as ondas que refletem nos planos sucessivos interfiram construtivamente com todas as ondas refletidas nos planos superiores e inferiores é necessário verificar a lei de Bragg:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (m) \quad (5.6)$$

Onde  $n$  é um número inteiro que representa o  $n$ -ésimo plano de reflexão,  $\theta$  é o ângulo de incidência relativamente ao plano considerado,  $d$  a distância entre cada um dos planos paralelos e  $\lambda$ , o comprimento de onda do feixe incidente. Desta forma, quando se verifica a condição de Bragg (interferência construtiva), o sinal refletido dá origem aos distintos picos de Bragg <sup>139</sup>



*Figura 38 - Representação esquemática dos planos atômicos paralelos de um cristal; em cima, interferência destrutiva entre duas ondas eletromagnéticas refletidas por dois planos sucessivos; em baixo, interferência construtiva (da referência 188).*

### 5.2.1 – Estimativa do tamanho dos cristalitos pela equação de Scherrer.

A estimativa do tamanho dos cristalitos pela equação de Scherrer baseia-se na dependência da largura do pico de difração com a quantidade de planos empilhados na direção correspondente a esse pico de difração, i.e., quanto maior for o número de planos empilhados numa determinada direção, menor será o efeito de eventuais defeitos presentes no sinal de difração obtido, ou por outras palavras, mais fino será o pico de difração.

A equação de Scherrer é dada por:

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos\theta}$$

Onde  $B$  é o tamanho do cristalito,  $L$  é a largura do pico à meia altura,  $\lambda$  é o comprimento de onda da fonte de raios x (no presente trabalho é uma fonte de Cu) utilizada e  $k$  é um fator adimensional que se relaciona com fatores como a

distribuição de tamanhos dos cristalitos, a forma dos cristalitos. No presente trabalho utilizou-se  $K=0,94$ . O valor  $K$  pode variar de 0,62 a 2,08. Para uma discussão sobre o tema, ver o trabalho de Langford et al. <sup>140</sup>

A análise mais profunda da “arte” de estimar o tamanho dos cristalitos está fora do escopo deste trabalho. Ainda assim destaca-se algumas observações relativas ao método adotado. O cálculo foi efetuado escolhendo um único pico. Não se escolheu os picos mais intensos dos padrões de difração de  $\text{MAPbI}_3$  porque estes se encontram em baixos ângulos, cujo alargamento é maior devido a efeitos alheios ao tamanho do cristalito, assim também acontece para os picos localizados em altos ângulos, mais sujeitos a efeitos de alargamento instrumental. Sempre que possível, na análise de filmes de  $\text{MAPbI}_3$ , trabalhou-se com o pico (114). A escolha deu-se por ser um pico intenso e que se encontra no intervalo  $30^\circ < 2\theta < 50^\circ$ . Um intervalo que compreende o conjunto de ângulos intermédios, menos sujeitos a alargamento instrumental e efeitos de causados por tensões na rede cristalina.

### 5.2.3 – Cálculo das constantes de rede

O primeiro passo para calcular as constantes de rede cristalina é definir, por meio das referências disponíveis para o material, o tipo de estrutura cristalina. No caso de  $\text{MAPbI}_3$ , em todas as medidas efetuadas determinou-se, como esperado no intervalo de temperaturas em que se trabalhou, a presença de estrutura tetragonal. Toda a estrutura cristalina pode ser representada com base em três vetores unitários, “a”, “b” e “c”, que nos levam em qualquer ponto da estrutura – cujos respectivos módulos são as constantes de rede. No caso da estrutura tetragonal,  $|\vec{a}| = |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ . determinando os índices de Miller para os planos de reflexão detectados, as constantes de rede podem ser calculadas pela seguinte equação:

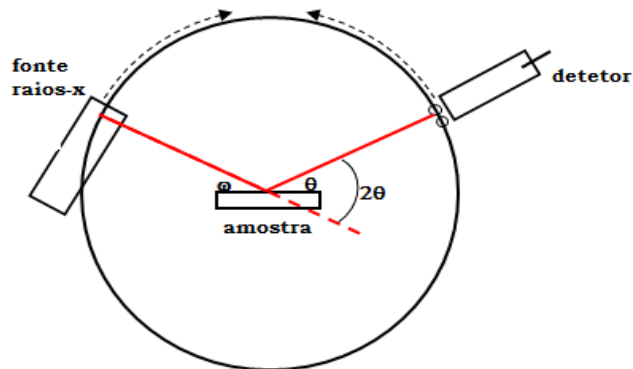
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.7)$$

Onde  $h, k, l$  são os índices de Miller e  $d$  a distância Inter-plano do respetivo conjunto de planos. Primeiro trabalha-se para determinar  $c$ , quando  $h=k=0$  e em seguida para determinar  $a$ , quando  $l=0$ , ou vice-versa.

## Montagem experimental.

Existem duas configurações experimentais típicas, que são implementadas na análise de espectro de difração de raios-X (fig. 39). São as configurações Bragg-Brentano:

- $\Theta : 2 \Theta$  - A fonte de raios-X está fixa, a amostra roda a uma taxa de  $(\theta/s)$  e o detector roda a uma taxa de  $(2\theta/s)$
- $\Theta : \Theta$  - A fonte de raios-X roda a uma taxa  $(-\theta/s)$  e o detector gira a uma taxa  $(\theta/s)$ ;



*Figura 39* O ângulo definido entre a amostra e a radiação incidente é  $\omega$ ;  $2\theta$  define-se entre a direção do feixe incidente e a do feixe refletido, que atinge o detector; configuração  $\theta : 2 \theta$  - a fonte de raios-X está fixa, a amostra roda a uma taxa de  $(\theta/s)$  e o detector roda a uma taxa de  $(2\theta/s)$ .

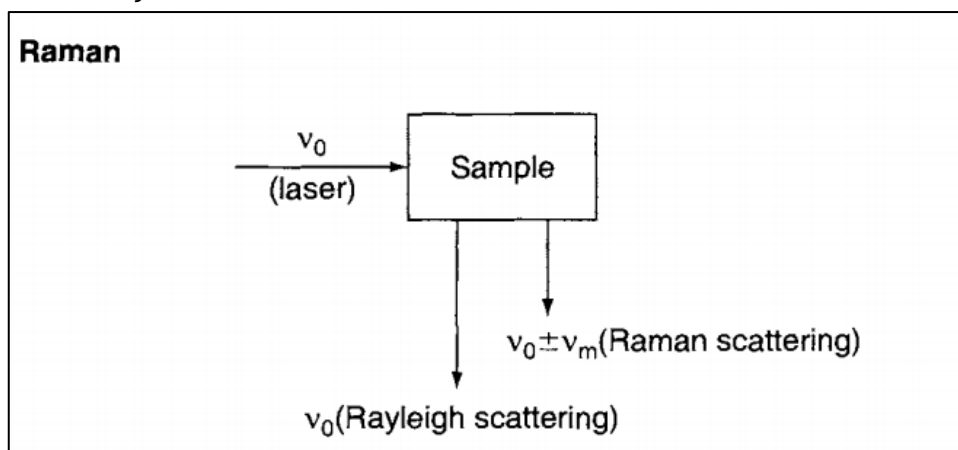
Nas medições efetuadas trabalhou-se na geometria Theta:2Theta, a uma taxa de 2theta de 2 graus/segundo. A fonte de Raios X consiste num alvo de Cu excitado por uma corrente de 30mA e voltagem de 40kV.

## 5.3 - ESPECTROSCOPIA RAMAN

Quando se faz incidir luz na matéria, ocorrem diversos fenômenos, viz., reflexão, absorção, emissão - espontânea ou estimulada-, transmitância e espalhamento.

O espalhamento consiste na interação com troca de energia e/ou momento entre os átomos da amostra e os fótons do feixe incidente. Se a frequência do feixe espalhado for igual àquela do incidente, ocorre espalhamento elástico (espalhamento *Rayleigh*), noutra caso é espalhamento *Raman* (fig.40). No espalhamento elástico o feixe espalhado tem a mesma frequência do feixe incidente ( $\nu_0$ ) e apresenta elevada intensidade [113]. No caso do espalhamento Raman (inelástico) a radiação espalhada apresenta baixa intensidade ( $\sim 10^{-5}$

da intensidade do feixe incidente) e frequências  $\nu_0 \pm \nu_m$ , onde  $\nu_m$  é um modo típico de vibração da rede cristalina<sup>141</sup>.



*Figura 40 - ilustração do efeito Raman e da reflexão elástica (da referência 141).*

Esta medição permite identificar espécies moleculares e/ou estruturas cristalinas, pois cada molécula ou estrutura cristalina possui modos de vibração,  $\nu_m$ , únicos. Nos sólidos cristalinos, devido à periodicidade dos arranjos inter-atômicos, formam-se planos cristalinos que dão origem a vibrações coletivas que podem ser decompostas em ondas planas, correspondentes a cada modo normal de vibração. Essas ondas planas, ou modos normais, têm a sua energia quantizada por entidades conhecidas como fônons. O quanta de energia é  $\hbar\omega$  onde  $\omega = 2\pi c\nu_m$  onde  $c$  é a velocidade da luz. É desta forma e seguindo o formalismo do oscilador harmónico quântico, que a energia de determinado modo de vibração está quantizada, obedecendo também às regras de seleção para transições entre estados vibracionais.

A energia da vibração da rede é dada por:

$$E = \sum_{\nu, \kappa} \hbar \omega_{\nu}(\kappa) \left( n_{\nu, \kappa} + \frac{1}{2} \right) \quad (5.8)$$

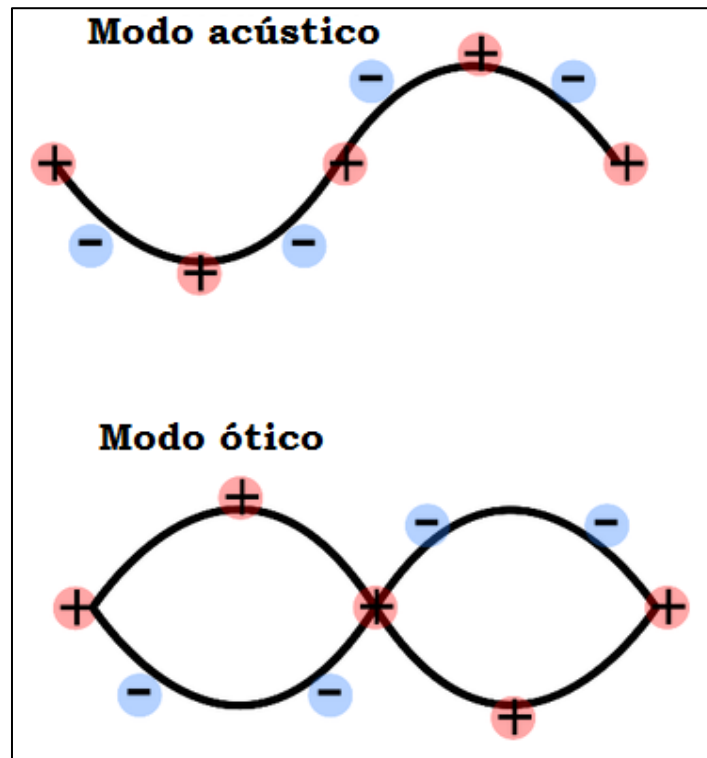
Onde  $\nu, \kappa$  são respetivamente, a frequência e o vetor de onda correspondentes a cada fónon e  $n_{\nu, \kappa}$  é o número de fônons no estado  $\nu, \kappa$ <sup>141</sup>.

Um sólido cristalino contendo  $N$  células unitárias com  $p$  átomos cada, tem  $(3P-N-6)$  fônons distintos. Quando a célula unitária contém mais de um átomo, o cristal irá conter dois tipos de fónon, acústicos e óticos (fig. 41). Em fônons acústicos, ambos os íons positivos e negativos oscilam juntos. Os fônons óticos



são facilmente excitados pela luz e os íons positivos e negativos oscilam um contra o outro.

Por outro lado, conforme a direção da oscilação seja paralela ou perpendicular à direção de propagação do vetor de onda, denominam-se os fônons por longitudinais (L) ou transversais (T). Todos estes fônons são representados na primeira zona de Brillouin por 3p linhas de dispersão discretas <sup>141</sup>.



*Figura 41 - Modos Raman: Acústico e Óptico (da referência 141).*

O arranjo geométrico e periódico dos átomos (células unitárias) nos cristais, permite operações de simetria em pontos, eixos e planos do sólido, tais como: rotação, reflexão e translação. A classificação do conjunto sucessivo e ordenado de operações de simetria, que leva a configuração inicial em si mesma, é estudado em teoria de grupos. Definem-se ultimamente os chamados grupos irredutíveis, que no contexto da espectroscopia Raman, fazem corresponder para cada modo normal de vibração as respectivas operações de simetria que levam ao mesmo modo <sup>141</sup>.

Desta forma, determinado estado de vibração presente num ponto, eixo ou plano do sólido é transportado pelas operações de simetria possíveis que levem a uma projeção similar do arranjo geométrico dos átomos.

A indução de um estado vibracional excitado na matéria, pela interação com a radiação, pode ser explicada à luz da eletrodinâmica clássica, dando-se aqui um exemplo da interação da luz com uma molécula diatómica [141]:

O campo elétrico ( $E$ ), da onda eletromagnética, varia com o tempo ( $t$ ) de acordo com a eq. 5.9:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (5.9)$$

Onde  $E_0$  é a amplitude e  $\nu_0$  é a frequência do laser incidente. Se uma molécula for exposta a esta esta radiação, um momento dipolar  $P$  é induzido:

$$\vec{P} = \alpha_{ij} \vec{E} = \alpha_{ij} \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (5.10)$$

Onde,  $\alpha_{ij}$  é uma constante de proporcionalidade chamada de polarizabilidade, e se define por um tensor de 2ª ordem:

$$\alpha_{ij} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (5.11)$$

Em virtude da indução dipolar, a molécula irá vibrar com frequência  $\nu_m$ , onde “q” é o deslocamento nuclear em torno da posição de equilíbrio:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \quad (5.12)$$

E  $q_0$  é a amplitude vibracional. Para pequenas amplitudes de vibração  $\alpha$  é uma função linear de  $q$  e podemos escrever:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial q} q + \dots + \frac{\partial^n \alpha}{\partial q^n} q^n \sim \alpha_0 + \left( \frac{\partial\alpha}{\partial q} \right)_{q=0} q \quad (5.13)$$

$\alpha_0$  é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e  $\left( \frac{\partial\alpha}{\partial q} \right)_0$  é a taxa de variação de  $\alpha_0$  em função de  $q$ , avaliada na posição de equilíbrio.

Combinando as equações (5.10, 5.12 e 5.13), obtém-se:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (5.14)$$

$$= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (5.15)$$

$$= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_m t) \quad (5.16)$$

$$= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}] \quad (5.17)$$

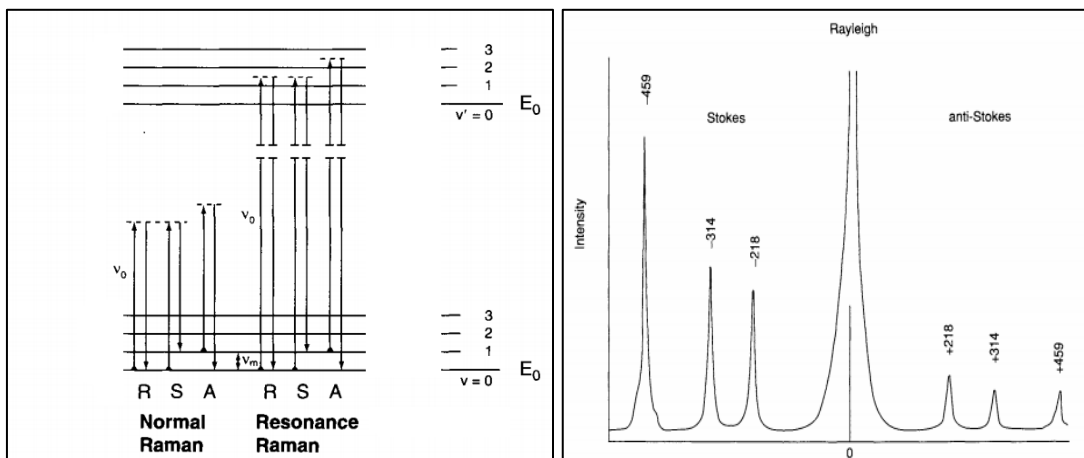


Figura 42 - À direita: modos de espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes(S) e anti-Stokes(A)) - espectro Raman de  $\text{CCl}_4$ ; à esquerda: modos vibracionais Raman, em regime normal e ressonante (da referência 141).

De acordo com o resultado clássico da eq. (5.17), o primeiro termo representa um dipolo oscilante que irradia luz com a mesma frequência  $\nu_0$  do feixe incidente (espalhamento *Rayleigh*), enquanto o segundo termo representa o espalhamento Raman de frequências  $\nu_0 + \nu_m$  (anti-Stokes) e  $\nu_0 - \nu_m$  (Stokes) - (fig. 42). Note-se então, que haverá efeito Raman sse  $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right) \neq 0$ , i.e., a variação da polarizabilidade deverá depender da oscilação do dipolo. Os modos de vibração em que  $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right) \neq 0$  são chamados modos Raman ativos <sup>141</sup>.

Em “Raman normal” seleciona-se uma frequência laser tal que, a sua energia seja inferior ao gap do material, em contraste com o que acontece em “Raman ressonante” (fig. 42), onde a energia do feixe promove transições eletrônicas. A linha tracejada presente na fig. 42, representa “estados virtuais” que se distinguem dos estados eletrônicos.

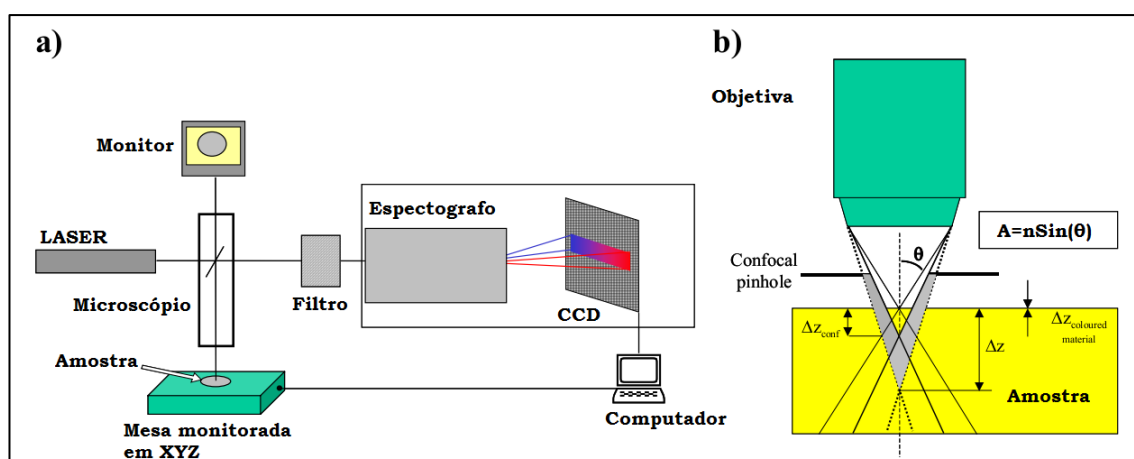
A distribuição de Maxwell-Boltzmann <sup>141</sup>:

$$\frac{P_{\nu=1}}{P_{\nu=0}} = e^{-\Delta E/KT} \quad (5.18)$$

Diz-nos que a população no estado  $\nu = 0$  é muito superior aquela que se encontra no estado  $\nu = 1$ , pelo que se espera que a linha Stokes (S) tenha uma estatística muito superior à linha anti-Stokes(A). Tendo em conta que ambas contêm a mesma informação é comum medir-se a região Stokes do espectro Raman.

### Montagem experimental

Os espectros Raman foram obtidos usando um sistema Jasco NRS-5100 com detector CCD na configuração presente na [figura 43](#): retroespalhamento. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, tendo-se o cuidado de medir o espectro da referência de silício no início e ao final da sessão de medidas Raman. Utilizou-se uma uma linha laser de 532 nm proveniente de uma fonte laser Nd:YAG dobrado.



*Figura 43 - a) Montagem experimental numa configuração de retroespalhamento para as medições do espectro Raman. b) detalhe da objectiva –  $n$  é o índice de refração do meio que separa a lente da amostra e  $A$  é a abertura de campo (da referência 189).*

## 5.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA / ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA

A microscopia electrónica de varrimento (MEV) permite a análise morfológica e topográfica da superfície, através da interação de um feixe colimado de elétrons que bombardeia a amostra em um ponto.

Os elétrons que compõem o feixe atingem a superfície com uma energia de 0.5KeV a 30 KeV. A interação do feixe de elétrons com a amostra resulta na reflexão de elétrons, viz, elétrons retro-espalhados, elétrons secundários, elétrons Auger e raios-X. (fig. 44). O dispositivo possui sensores que detectam

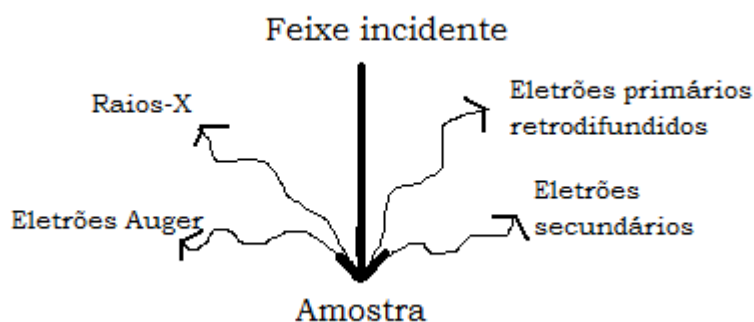


Figura 44 - Representação esquemática dos efeitos da interação do feixe colimado de elétrons com um alvo condutor (este trabalho).

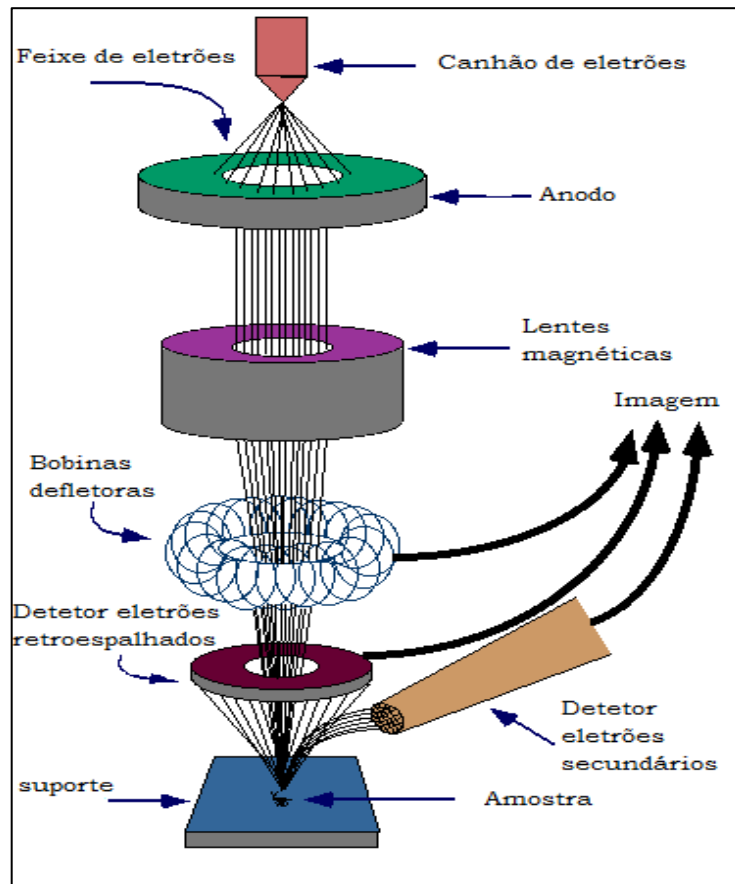
a trajetória desses elétrons refletidos.

A montagem experimental utilizada, Jeol JSM 6610LV, possui sensores que detectam elétrons retro-espalhados (espalhamento elástico do feixe primário), secundários (os elétrons secundários formam-se por ionização de impacto, na interação inelástica entre os átomos da amostra e o feixe primário), que quando têm energia cinética suficiente são ejetados da amostra e raios X. Os sinais são depois convertidos numa imagem que apresenta a morfologia tridimensional da amostra em estudo<sup>142</sup>. Na montagem do MEV está presente um detector de raios -X que permite medir o espectro de dispersão de energia da amostra (EDS). As medidas EDS baseiam-se na ideia de que qualquer elétron das camadas de caroço excitado com energia suficientemente energética vai sofrer transição ótica e reemitir um fóton com comprimento de onda equivalente à energia da transição, quando posteriormente relaxar para o nível fundamental. O feixe que incide no material pode ser uma fonte de raios-

X ou um feixe de elétrons. Os fótons ejetados após relaxação dos elétrons previamente excitados são medidos num detector acoplado ao MEV. Como cada átomo tem transições com energia própria, é possível com EDS analisar a composição da amostra, de forma qualitativa e quantitativa. O nosso equipamento permite também obter um mapeamento composicional de áreas na ordem de alguns micrometros quadrados, permitindo analisar a homogeneidade da amostra nesta escala.

### **Montagem Experimental.**

Os componentes essenciais do microscópio de varredura electrónica são mostrados na [figura 45](#). O canhão de elétrons é constituído por uma fonte termiónica formando o cátodo, tipicamente, de Tungsténio (uma substância com alto ponto de fusão). Os átomos são ionizados pela energia térmica, libertando os elétrons na coluna de vácuo. Nesta fase é quando as lentes magnéticas têm o seu papel, que consiste em colimar o feixe de elétrons proveniente do ânodo (elétrons primários). As bobinas deflectoras (ou objetivas) são responsáveis pela geração do foco do feixe de elétrons primários, variando-se a ampliação pelo afastamento ou aproximação do foco do feixe, relativamente à amostra. O suporte onde a amostra está fixa é móvel, horizontalmente e rodando em todas as direções. A câmara onde estão a amostra e os detetores, é também uma câmara de vácuo, para que o feixe de elétrons não seja espalhado pela interação com outros átomos, que de outra forma estariam presentes. A Jeol JSM 6610LV, permite ampliações de até 300.000<sup>x</sup> e detecção composicional, pois tem detector EDS acoplado.



*Figura 45 - Representação da montagem experimental do MEV. O sensor EDS – que não aparece na imagem, está posicionado de forma similar ao detector de elétrons secundários e é sensível aos fótons com energia na gama dos raios-X (Voutou e Stefanaki, 2008).*

### **Preparação das Amostras.**

As amostras devem estar ligadas à terra de forma a que não se acumule carga eletrostática por efeito da irradiação do feixe de elétrons, o que resultaria na perda de definição de imagem. No caso das nossas amostras, filmes finos de  $\text{TiO}_2$  (SC de largo gap) depositados em substrato de  $\text{SiO}_2$  (dielétrico), é necessário proceder ao revestimento da amostra com um filme fino condutor, que neste caso foi de ouro. Ao analisar uma amostra metálica não é necessária esta preparação prévia.

## 5.5 - ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

O XPS é uma das técnicas analíticas mais utilizadas em física de superfícies devido a sua alta sensibilidade à estrutura atômica das camadas superficiais do material. A espectroscopia de fotoelétrons se baseia no efeito fotoelétrico descrito por Einstein no início do século XX. Quando um feixe de raios-X atinge a amostra, a energia do fóton incidente é absorvida por um elétron de uma camada mais interna do átomo. Se a energia do fóton,  $h\nu$ , for suficientemente alta esse elétron escapará do átomo e sendo emitido da superfície do material. O elétron emitido com energia cinética  $E_k$  é chamado de fotoelétron. A técnica de XPS utiliza fotoionização e análise da dispersão de energia do fotoelétron emitido para estudar a composição e o estado eletrônico da superfície de um material. Cada átomo da superfície tem um elétron de uma camada mais interna com sua energia de ligação característica que, não estritamente, é igual a energia de ionização desse elétron. A energia de ligação do elétron ( $E_L$ ) é dada pela relação:

$$E_L = h\nu - E_k - \Phi \quad (5.19)$$

Onde,  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $E_k$  a energia cinética do elétron após escapar do material sem sofrer colisões inelásticas,  $\Phi$  é a função trabalho do analisador. Deve-se notar aqui que esta função trabalho do analisador é compensada pelo sistema.

Para amostras isolantes, depois que os primeiros fotoelétrons são emitidos pelo material, uma região de cargas positivas se forma rapidamente na superfície da amostra. Como resultado, a superfície adquire um potencial positivo a as energias cinéticas dos elétrons internos são reduzidas pela quantidade equivalente.

Esse carregamento da superfície resulta em um deslocamento do pico para energias de ligação mais altas. Nesse caso, a energia de ligação deve ser calibrada com respeito a um pico interno de referência. Utilizamos nesta dissertação o pico do carbono 1s, elemento normalmente abundante na superfície, devido a contaminação, com energia de ligação de 284.8 eV como



referência para nossa calibração. O elétron da camada mais interna de um elemento atômico tem uma energia de ligação única, como se fosse sua impressão digital. Por esse motivo quase todos os elementos podem ser identificados via medição da energia de ligação de seus elétrons internos. Além disso, a energia de ligação desse elétron é muito sensível ao ambiente químico em que ele se encontra. O mesmo átomo ligado a diferentes espécies químicas leva a diferentes energias de ligação do elétron da camada mais interna. Essa variação na energia de ligação resulta em um deslocamento do pico correspondente que pode variar de 0.1eV a 10eV. Esse efeito é chamado deslocamento químico e pode ser aplicado no estudo do estado químico do elemento na superfície. Uma vez que o número de fotoelétrons emitidos de um elemento depende da concentração atômica do elemento na superfície da amostra, a técnica de XPS é utilizada não apenas para identificar elementos, mas como também para quantificar sua composição química. Com o valor da intensidade do pico, a área do pico após remover o fundo de espalhamento inelástico, a concentração atômica de um elemento  $C_j$  pode ser obtida da seguinte forma:

$$C_j = \frac{I_j/S_j}{\sum I_j/S_j} \quad (5.20)$$

onde  $I_j$  é a intensidade do pico do elemento  $j$  e  $S_j$  é o fator de sensibilidade para o pico  $j$ <sup>143</sup>.

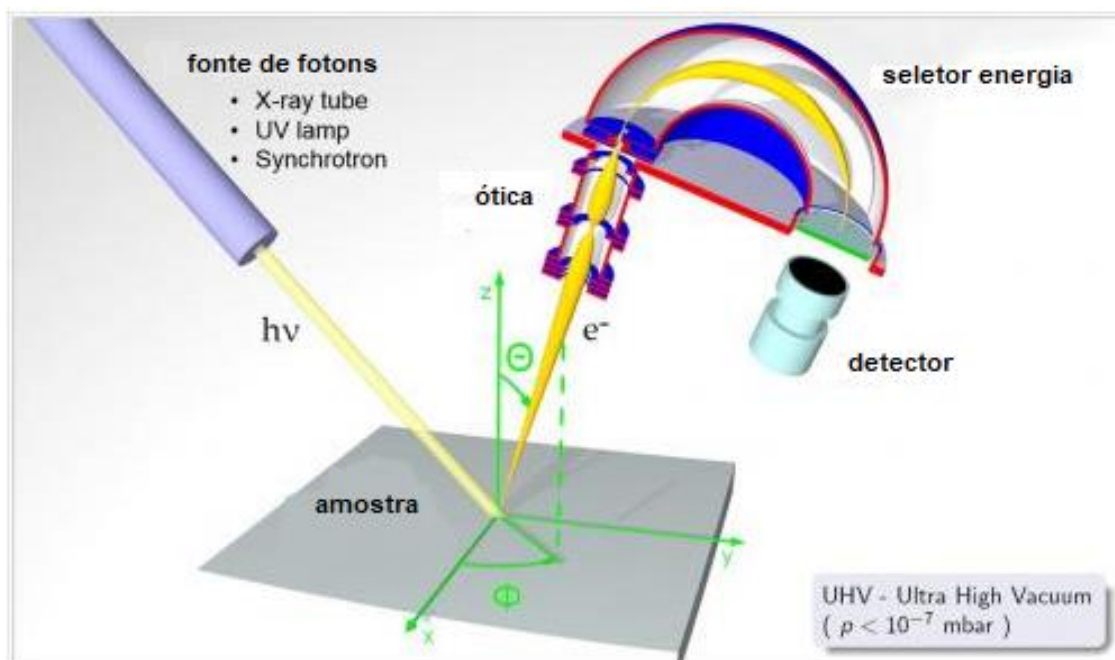
### **Montagem experimental**

Os espectros de XPS foram obtidos utilizando um analisador de elétrons modelo Kratos Axis Ultra DLD, com uma largura média a meia altura de aproximadamente 1,0eV na linha 3d5/2 da Ag. O analisador consiste basicamente de uma lente eletrostática, de duas placas paralelas e 128 detectores tipo channeltrons. A lente tem a função de focar os elétrons na entrada do analisador. Um campo elétrico aplicado entre as placas controla os elétrons que as atravessam, deixando passar apenas aqueles com uma certa

energia; e os detectores localizados no final da trajetória do analisador servem para coletar os elétrons.

O analisador está montado a uma câmara de ultra alto vácuo (mantida a pressão de aproximadamente  $4 \times 10^{-8}$  Torr durante as medidas). Alto vácuo é necessário para manter a superfície da amostra inalterada durante a coleta de dados. Também conectado a câmara, está o canhão de raios-X de anodo duplo de Mg e Al, utilizado para realizar o efeito fotoelétrico nas amostras. O feixe de raios-X com 1486,6 eV (linha espectral AlK, i.e., o feixe é monocromatizado antes de incidir na amostra) foi utilizado para as medidas apresentadas nesse trabalho.

Inicialmente foram realizados espectros de varredura com energia de passagem de 80 eV a fim de se identificar os picos dos elementos presentes na amostra. Para uma melhor visualização de alguns picos selecionados, os espectros foram realizados usando energia de passagem de 40 eV, o que confere uma melhor resolução ao espectro. O ajuste das posições e quantidades dos picos e a integração das áreas dos mesmos foram feitos com



*Figura 46 - Ilustração esquemática da montagem experimental XPS. O feixe de fótons incide na amostra em análise e elétrons são ejetados com energia cinética determinada, tanto maior quanto menor a energia de ligação desse elétron no “seu” átomo. No percurso do espectrômetro, pela variação do campo elétrico, controla-se os elétrons que podem chegar no detector – aqueles que tiverem energia cinética compatível com a trajetória induzida pelo campo elétrico present ( da referência 190).*

o auxílio do programa *Casa XPS*. Este programa permite calcular a altura e largura a meia altura do pico bem como a percentagem Gaussiana/Lorentziana da forma da curva que o ajusta. O fundo de colisões inelásticas pode ser subtraído e substituído por um dos fundos disponíveis. Nesse trabalho foi usado o fundo tipo Shirley, por ser um fundo que melhor acompanha o formato inclinado da base dos picos<sup>143</sup>.

## **5.6 – RESPOSTA ESPECTRAL DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

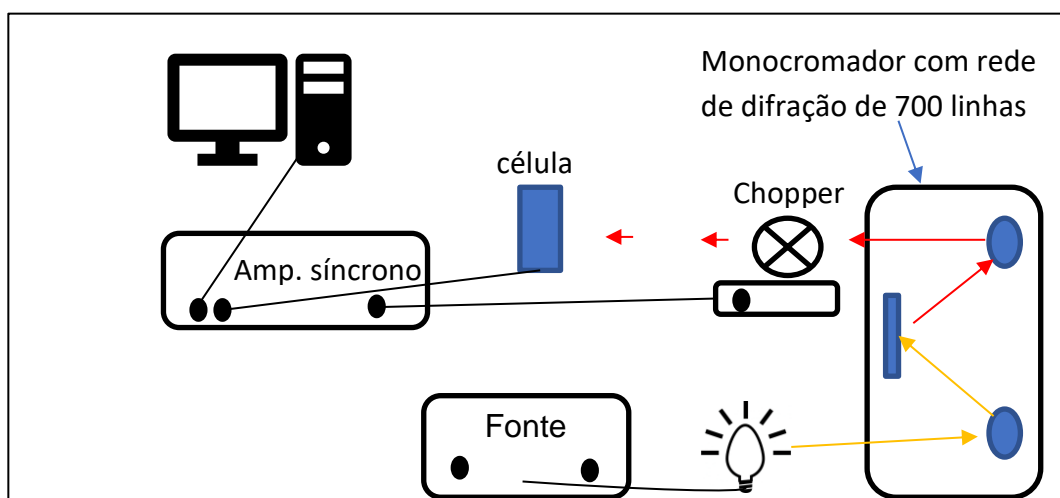
A medição de resposta espectral de células fotovoltaicas consiste na resposta da célula, em volts, à excitação luminosa, em que a fonte é monocromatizada, obtendo-se uma resposta em função do comprimento de onda da radiação incidente. Permite definir o intervalo de comprimentos em que ocorre efeito fotovoltaico. Desta forma, é também possível relacionar o comprimento de onda em que se inicia a resposta da célula com o gap ótico do material fotossensível, que neste caso é a MAPbI<sub>3</sub>.

A resposta espectral foi medida em duas situações para cada célula. Numa das faces a célula apresenta o vidro sobre o qual o empilhamento de filmes é crescido. Na outra face tem-se o filme de perovkita e Au. A resposta espectral foi medida quando a luz incidia em cada uma das duas faces da célula.

### **Montagem experimental**

A montagem experimental consiste numa lâmpada de halogêneo, monocromador, chopper modulador, amplificador síncrono e aquisição, através de computador. O chopper modulador é conectado na referência do amplificador síncrono. A leitura do sinal, na saída do amplificador síncrono, assim como o controle do monocromador é efetuada num programa desenvolvido no laboratório Hall.

Figura 47 - Esquema da montagem experimental utilizada para medir a resposta espectral das células fotovoltaicas de perovskita (este trabalho).



Nesta fase do trabalho não foi utilizada janela limitadora da área ativa da célula, definindo-se esta área como a intersecção entre a área da região de  $\text{MAPbI}_3$  coberta por filme de Au, com a área da região da amostra em que se tem  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (c.f. 4.1.7). Na continuação deste trabalho e para estudar a reprodutibilidade dos resultados, o método deverá ser aprimorado, assim como outras medidas elétricas devem ser implementadas para estudar os materiais e as células resultantes.

## 6. RESULTADOS

### 6.1 - CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE $\text{TiO}_2$

O dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ) encontra-se em três fases cristalinas, anatase, brokite e rutilo. O sistema cristalino é tetragonal ou ortorrômbico, no caso do brokite. Na forma de anatase, tipicamente, apresenta  $E_g \sim 3,2\text{eV}$ , sendo transparente na região do visível. Com morfologia mesoporosa, os efeitos de espalhamento da radiação no filme de  $\text{TiO}_2$  apresentam-se dominantes. Este comportamento difusivo deve maximizar a absorção de radiação pelo material fotossensível crescido em  $\text{TiO}_2$ , neste caso a perovskita ( $\text{MAPbI}_3$ ).

Na estrutura de célula de perovskita adotada,  $\text{TiO}_2$  mesoporoso é depositado sobre um filme de FTO e funciona como fotoanodo tipo n, formando uma interface porosa com o filme de perovskita. Por sua vez, como não se utiliza material dedicado para condução de lacunas, o cátodo de Au é depositado sobre a perovskita. Produzir um filme de  $\text{TiO}_2$  poroso, mas compacto é o objetivo. Se por um lado a porosidade é importante para obter superfície de contato maior, relativamente a uma superfície plana, por outro lado, a presença de falhas no filme compromete a performance da célula fotovoltaica – criação de curto circuito entre o cátodo de Au e o filme condutor de FTO. A deposição de filme mesoporoso de  $\text{TiO}_2$  foi realizada partindo de uma dispersão de  $\text{TiO}_2$  em etanol que se deposita em vidro ou  $\text{SnO}_2:\text{F}$  com recurso a duas técnicas que se pretende estudar: doctor blade e spin coating.

#### 6.1.1 - Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de Energia (EDS)

Com a caracterização MEV pretende-se observar a morfologia, espessura do filme, o tamanho dos grãos e verificar se é compacto e livre de falhas. Através da caracterização EDS é possível extrair informação semi-quantitativa da composição da superfície do filme.

### 6.1.1.1 - Deposição de filmes finos de $\text{TiO}_2$ por spin coating (SC)

Apresenta-se estudo morfológico de filme fino de  $\text{TiO}_2$  depositado por spin coating (SC) em substrato de vidro. O filme 32SC2 foi depositado a 6000rpm com duas gotas (pipeta Pasteur) de  $\text{TiO}_2$  disperso em etanol anidro

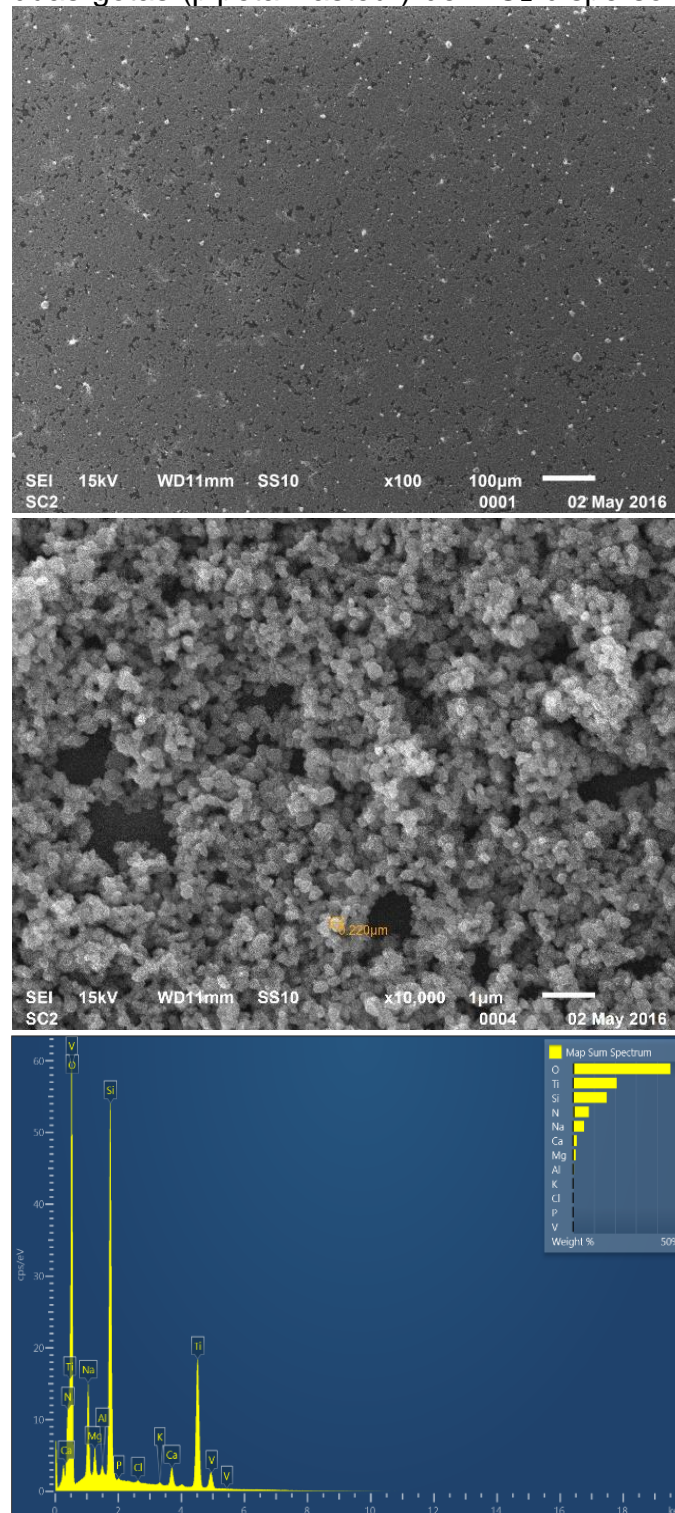


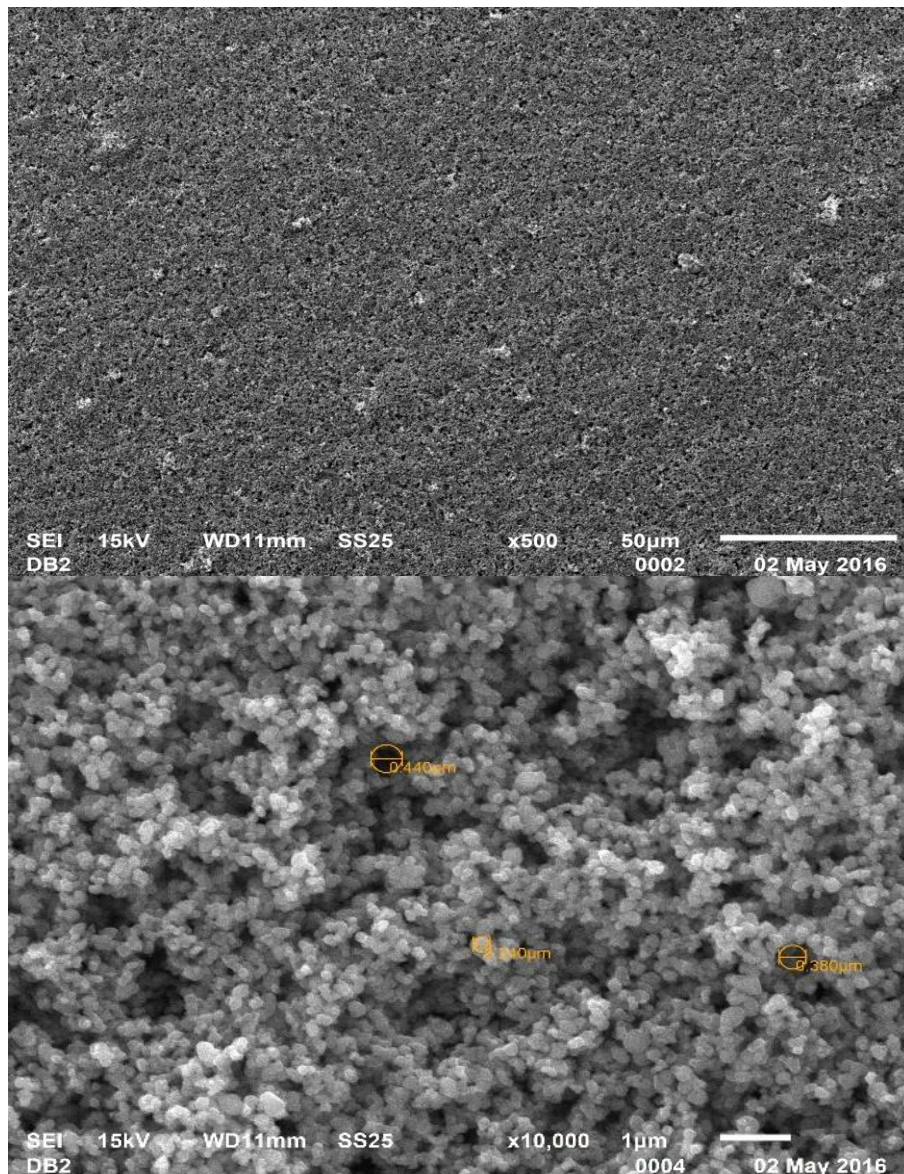
Figura 48 - Imagens MEV e microanálise composicional EDS de filme de  $\text{TiO}_2$  depositado por spin coating. Em cima, uma imagem com ampliação de 100x. No meio, com ampliação de 10.000x e em baixo, o espectro de dispersão de energia da análise EDS da amostra (este trabalho).

(0,40g/2mL). As imagens MEV, em conjunto com o espectro EDS (fig. 48), realizados após recozimento do filme a 450°C por 30 minutos, evidenciam a presença de falhas no filme de TiO<sub>2</sub>. O espectro EDS revela a presença de elementos característicos da composição de vidraria de laboratório, viz., Na, Mg, Si, o que é consistente com a existência de falhas que expõem o substrato de vidro, tendo em conta que o volume da microanálise por EDS não vai além de cerca de 2 µm em profundidade, relativamente à superfície do filme (a espessura dos filmes é da ordem de 10 µm).



### 6.1.1.2 - Deposição de filmes finos de $TiO_2$ por doctor blade (DB)

Nas imagens MEV de filmes de  $TiO_2$  depositados por DB (32DB#) observa-se um filme compacto, poroso, e sem falhas que exponham o vidro, em contraste

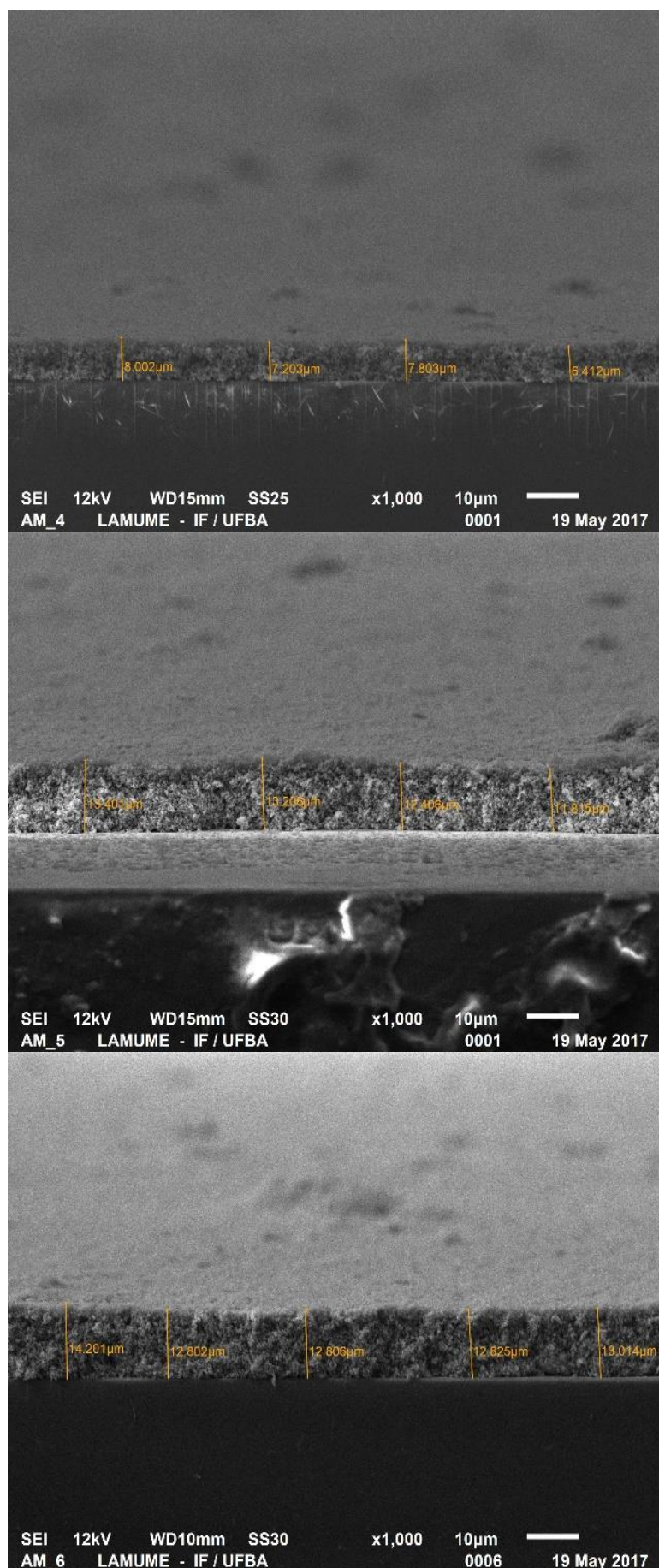


*Figura 49 - Imagens MEV de filme de  $TiO_2$  depositado por doctor blade. O filme apresenta aspecto compacto e ausência de buracos. Em cima ampliação de 500 X e em baixo 10.000 X (este trabalho).*

com as imagens MEV de filmes de  $TiO_2$  depositados por SC. Na [fig. 49](#) observa-se alguns pontos com rugosidade mais proeminente. O diâmetro médio dos poros e aglomerados de grãos esferoides está no intervalo, aproximadamente, do comprimento de onda do visível. Assim pode-se entender o grande aumento do efeito de espalhamento de luz na região do visível, quando o comprimento de onda da radiação incidente é da ordem do diâmetro dos poros e cavidades no filme de  $TiO_2$ .



Na [figura 50](#) apresenta-se a vista transversal de filmes de  $\text{TiO}_2$ , depositados



*Figura 50 - Vista transversal em MEV, com ampliação de 1000x, de filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados por doctor blade. A deposição dos filmes foi realizada, de cima para baixo, respetivamente, com 1, 2 e 3 gotas de  $\text{TiO}_2$  disperso em etanol anidro (este trabalho).*

por DB (64DB1\_2\_3), respetivamente, com uma, duas e três gotas  $\text{TiO}_2$ . A dispersão de  $\text{TiO}_2$  foi preparada com 0,45g de  $\text{TiO}_2/2\text{mL}$  de etanol anidro. Observa-se uma diferença de espessura média de cerca de  $6\mu\text{m}$  entre os filmes fabricados com uma gota e os fabricados com duas e três gotas, (*fig. 50*). A diferença de espessura entre os filmes depositados com duas e três gotas é muito pequena, sugerindo que o parâmetro que define a espessura, a partir de determinada quantidade de gotas, é a distância entre o cilindro de vidro e o próprio substrato de vidro, determinado pela fita adesiva que delimita a janela de deposição. Apesar de o filme ser compacto, não foram observadas franjas de interferência no espectro de transmitância ótica, isto deve-se à espessura do filme ser da ordem de  $10\mu\text{m}$ , bastante mais espesso que o comprimento de onda máximo alcançável com o espectrômetro de transmitância ótica utilizado e devido à morfologia porosa do filme. O filme apresenta grãos com tamanhos entre 100 e 300nm e poros com diâmetro que varia entre 200 e 800nm, sensivelmente a faixa de comprimentos de onda de operação do espectrômetro, o que pode justificar um aumento de espalhamento difuso, dificultando o aparecimento de padrões de interferência construtiva.

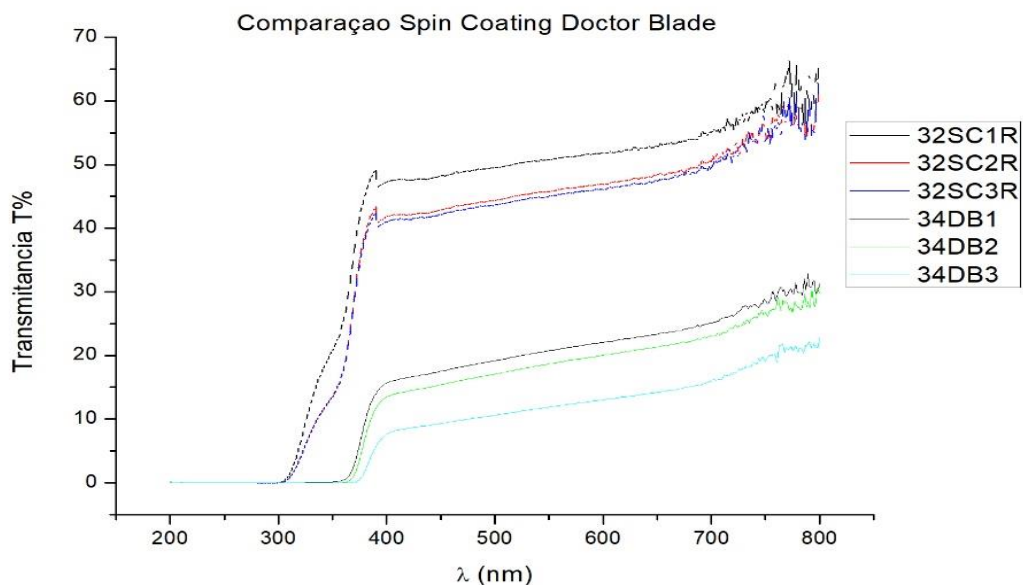
### **6.1.2 - Espectroscopia de transmitância ótica de filmes de $\text{TiO}_2$ mesoporosos**

O filme de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso desempenha as seguintes funções na célula de perovskita:

1. Condutor de elétrons entre a perovskita e o filme condutor transparente (FTO) – elétrons foto-excitados são injetados da BC da perovskita e injetados na BC de  $\text{TiO}_2$ ;
2. Camada de bloqueio – espera-se que a presença de  $\text{TiO}_2$  minimize a recombinação entre os elétrons na BC de FTO e as lacunas na BV da perovskita. Para maximizar o efeito desta função é comum depositar um filme de  $\text{TiO}_2$  compacto, entre FTO e  $\text{TiO}_2$  mesoporoso. Num futuro trabalho poderá ser incluída na arquitetura da célula uma camada de compacta de  $\text{TiO}_2$ ;

3. Meio dispersivo que deverá promover múltiplas reflexões da luz no seu interior, maximizando a absorção de fótons da perovskita adsorvida em  $\text{TiO}_2$ ;
4. Aumento da superfície de contato entre a perovskita e  $\text{TiO}_2$ , relativamente à superfície de contato disponível num filme plano de  $\text{TiO}_2$ . Esta mesoestrutura porosa é também importante para o processo de síntese em duas etapas da perovskita, conforme será discutido adiante neste trabalho ([cap. 6.2.2](#)).

Na [figura 51](#) são apresentados espectros de transmitância ótica de filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados em substrato de vidro - após tratamento térmico a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Os filmes de  $\text{TiO}_2$  são depositados por spin coating (32SC#) e doctor blade (34DB#). A dispersão precursora consiste em  $\text{TiO}_2$  P25 (Merck)



*Figura 51 – Espectro de transmitância de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  depositados por Spin Coating (SC#), Doctor Blade (DB#). Em 32SC# e 32DB#, o índice #, indica o número de gotas de  $\text{TiO}_2$  utilizadas para a deposição do filme de  $\text{TiO}_2$  (este trabalho).*

em etanol ( $0,45\text{g TiO}_2/2\text{mL etanol}$ ), previamente e alternadamente sonicada e submetida a agitação magnética, promovendo-se, respetivamente, a diminuição de tamanho dos grãos e homogeneidade da dispersão. Em ambas as técnicas, SC# e DB#, utiliza-se pipeta de Pasteur, vertendo-se uma quantidade definida de gotas de dispersão  $\text{TiO}_2$ /etanol sobre o substrato de vidro. Em 32SC# as gotas de  $\text{TiO}_2$  são depositadas com o substrato em movimento -  $6000\text{rpm}$ . Neste conjunto de amostras, o índice # indica o número de

gotas. O tempo de rotação é de 30 segundos. A quantidade definida de gotas é vertida de forma quase contínua – o mais rápido possível – de forma a não se criar camadas independentes para cada gota. Para rotações inferiores a 2000rpm obtém-se filmes visivelmente inomogêneos - devido à rápida evaporação do etanol, há regiões do substrato de vidro que não são cobertas por filme de TiO<sub>2</sub>.

A linha de referência do espectrômetro de transmitância foi efetuada com ar – a contribuição do substrato de vidro está presente nos espectros apresentados. O substrato de vidro é responsável por cerca de 10% de perda no espectro de transmitância na região do visível.

Os filmes depositados por SC apresentam transmitância mais elevada que os filmes depositados por DB. A presença de falhas e a menor espessura dos filmes depositados por SC explicam esta diferença relativamente aos filmes depositados por DB – ver [cap. 6.1.1](#). Tanto em SC# como em DB# observa-se uma tendência de diminuição da transmitância com o aumento do número de gotas, indicação do aumento da espessura do filme com o aumento de número de gotas de TiO<sub>2</sub>.

Amostra	Método deposição	TiO <sub>2</sub> (g) /etanol (mL)	Nºgotas TiO <sub>2</sub>	Rotação (x10 <sup>3</sup> rpm)	Transmitância 550nm	Energia gap (eV)
32SC1	Spin Coating	0,45/2	1	6	50,80	----
32SC2			2		45,72	----
32SC3			3		45,06	----
34DB1	Doctor		1		20,73	3,32
34DB2	Blade		2		18,67	3,32
34DB3			3		11,87	3,27

*Tabela 1 - Deposição de filmes de TiO<sub>2</sub> por doctor blade e spin coating – estudo do efeito do número de gotas no espectro de transmitância.*

— 32SC2 e 32SC3 apresentam espectros muito similares, indicando que o aumento de uma gota em 32SC3, relativamente a 32SC2, provocou alterações no espectro de transmitância menos significativas do que o aumento de uma gota em 32SC2, relativamente a 32SC1, sendo a velocidade de rotação do spin coater o fator determinante para definir a espessura do filme.

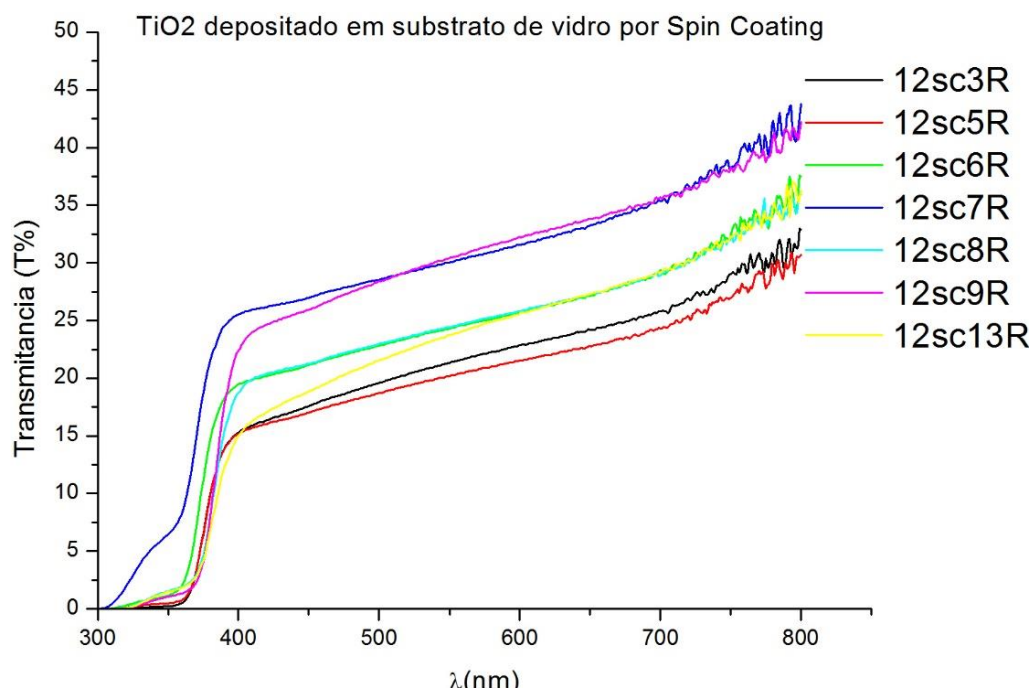
A queda abrupta das linhas de transmitância na região do UV, para os filmes 32DB#, deve ser associada à natural região de absorção de  $\text{TiO}_2$ , i.e.,  $h\nu \geq E_g^{\text{TiO}_2} \sim 3,2 \text{ eV}$ , onde  $h\nu$  é a energia do fóton incidente. Nos filmes 32SC# a transmitância vai a zero cerca dos 300nm, aproximando-se de um comportamento esperado para o espectro de transmitância ótica do substrato de vidro. Isto sinaliza que o filme de  $\text{TiO}_2$  apresenta falhas que deixam a luz passar diretamente através do vidro, tal como evidenciado na análise morfológica da secção anterior. A descontinuidade que se observa no espectro de transmitância em 390nm (em forma de pico) deve relacionar com a mudança de fonte de luz que ocorre no aparelho de medição neste comprimento de onda.

Enquanto a transmitância ótica se apresenta como um fator fundamental para o desempenho fotovoltaico da célula resultante, no sentido em que a luz, na região do visível, deve passar através de  $\text{TiO}_2$  para excitar a substância fotoativa, também se deve fazer notar que a espessura do filme de  $\text{TiO}_2$  está diretamente relacionada com a superfície de contato disponível para que o filme de perovskita seja adsorvido. Este aspecto era mais crítico no caso das células sensibilizadas por corante, “células de Grätzel”, uma vez que se pretendia uma monocamada de sensibilizador em torno de cada grão de  $\text{TiO}_2$ , sob pena de uma segunda camada atuar como filtro, ao invés de aumentar a fotocorrente. Neste caso, em que a substância fotoativa é perovskita, a situação é distinta, pois, o comprimento de difusão dos portadores de carga na perovskita são relativamente muito maiores, na ordem de  $1\mu\text{m}^{101}$ . Por outro lado, estando a baixa transmitância relacionada com espalhamento de luz no filme poroso, têm-se um efeito potencialmente positivo no aumento de absorção de fótons pela perovskita. Na continuação posterior deste trabalho será interessante estudar a influência da morfologia e espessura do filme de  $\text{TiO}_2$  na eficiência da célula fotovoltaica.

No sentido de obter melhores filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados por SC, i.e., filmes livres de falhas, estudou-se o efeito da variação de alguns parâmetros:

- A concentração de  $\text{TiO}_2$  na dispersão  $\text{TiO}_2$ /etanol;
- O número de gotas depositadas sobre o substrato com recurso a pipeta de Pasteur;
- A velocidade de rotação do substrato no momento de deposição.

No conjunto de Filmes #12SC (*fig. 52*) pretende-se estudar o espectro de transmitância ótica em função do número de gotas (uma, duas e cinco), da concentração da dispersão de  $\text{TiO}_2$  (0,6g ou 0,8g de  $\text{TiO}_2$  para 2mL de etanol) e da velocidade de deposição. Os filmes 12SC3R e 12SC5R servem como grupo de controle, i.e., dois filmes depositados com os mesmos parâmetros de forma a testar o grau de reprodutibilidade. A semelhança entre os espectros de



*Figura 52* - Espectro de transmitância de filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados por spin coating. Estudo da influência da concentração da dispersão de  $\text{TiO}_2$ /etanol, velocidade de deposição e número de gotas de  $\text{TiO}_2$  (este trabalho).

12SC3R e 12SC5R, depositados com os mesmos parâmetros - *tabela 2* - evidencia um grau de reprodutibilidade razoável. Neste conjunto de amostras, o índice identificador da amostra não tem relação com o número de gotas.



Os espectros de 12SC7R, 12SC8R e 12SC6R resultam de filmes depositados, respetivamente com 1, 2 e 5 gotas de uma dispersão de 0,6g TiO<sub>2</sub>/2mL de etanol e com velocidade de rotação definida em 7800 rpm. Verifica-se que nestas condições, a diferença entre 12SC8 e 12SC6, 2 e 5 gotas respetivamente, é pequena. Eventualmente, esta similaridade dos espetros deve-se ao facto de não haver tempo para a formação de camadas independentes pela deposição de cada gota. Este padrão é também observado relativamente às amostras 32SC2 e 32SC3, depositados com velocidade de rotação e concentração similares (*tabela 1*). Por outro lado, esperando um tempo determinado entre a deposição de cada gota, para que se formem camadas, verifica-se um efeito de arrasto, em que a próxima gota forma um filme, mas também danifica o primeiro.

Amostra#	Variável estudada	Concentração TiO <sub>2</sub> (g) /etanol (mL)	Nº Gotas TiO <sub>2</sub>	Velocidade Rotação (x10 <sup>3</sup> rpm)	Transmitância 550 nm	Energia gap (eV)
12SC3R	Grupo controle	0,6/2	2	7	21,01	3,19
12SC5R					20,19	3,21
12SC7R	Efeito nº de gotas		1	7,8	30,03	-----
12SC8R			2		24,43	3,28
12SC6R			5		24,29	3,28
12SC9R	Efeito		2	8,7	30,41	3,20
12SC13R	concentração		0,8/2	2	8,7	23,76

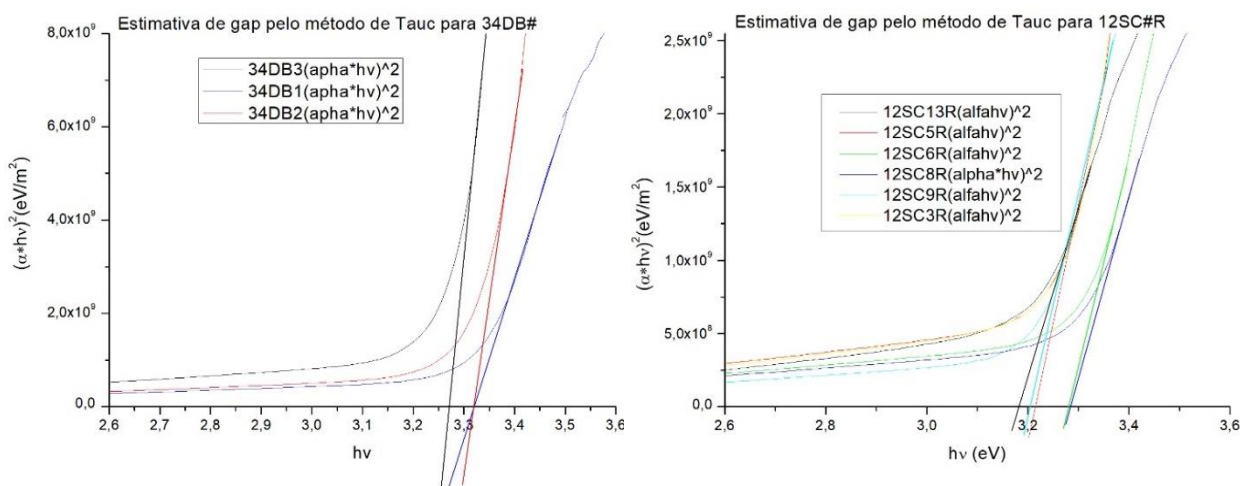
*Tabela 2- Estudo do efeito da variação do número de gotas, concentração e velocidade de rotação do spin coater, na transmitância de filmes de TiO<sub>2</sub> depositados de acordo com os parâmetros estudados.*

No caso de 12SC7R, uma gota foi insuficiente para criar um filme compacto e livre de falhas, passando a luz diretamente pelo vidro. Chega-se a esta observação, analisando que 12SC7R apresenta transmitância mais elevada e um gap aparentemente maior. A diferença aparente entre os gaps deve atribuir-se a falhas no filme de TiO<sub>2</sub>. A diminuição de transmitância na região do visível deve-se relacionar ao crescimento de fenômenos de difusão à medida que o comprimento de onda da radiação diminui e se aproxima, em ordem de grandeza, ao tamanho dos grãos, poros e rugosidades presentes nos

filmes. Também a presença de estados infra-gap pode resultar na queda de transmitância ótica junto à região natural de absorção do material.

O efeito da concentração de  $\text{TiO}_2$  na dispersão, em contraste com o efeito pouco expressivo do aumento de número de gotas, influenciou fortemente a maior ou menor transmitância, como fica evidenciado entre os espectros de 12SC9R e 12SC13R e também na comparação da transmitância dos filmes depositados por SC nas duas [tabelas \(1 e 2\)](#), sendo que, na [tabela 1](#), a velocidade de rotação e concentração foram menores. Uma velocidade de rotação menor deve resultar num filme mais espesso, o que não se verifica na comparação das duas tabelas, demonstrando que a concentração da dispersão é um dos fatores determinantes. Conclui-se que duas gotas serão suficientes para obter um filme de  $\text{TiO}_2$  depositado por spin coating.

A espessura do filme deve ser determinada pela velocidade e concentração da dispersão, com maior relevância para este último parâmetro. Desta análise, destaca-se o espectro 12SC9R – que apresenta transmitância relativamente elevada e estimativa do valor de energia do gap dentro do intervalo esperado. A energia do gap ( $E_g$ ) de cada um dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$



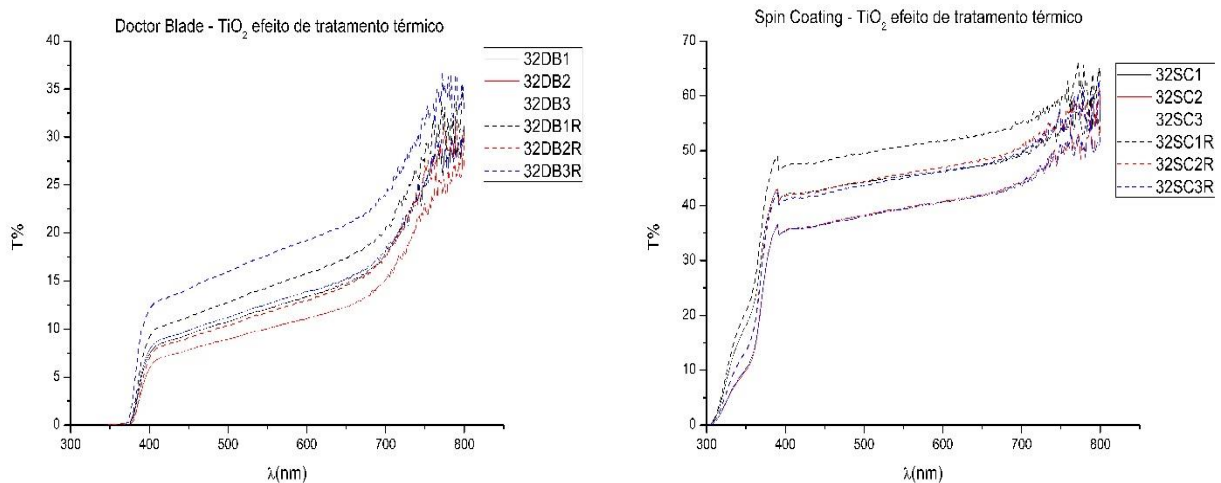
**Figura 53** -  $[(\alpha h\nu)^2 \text{ vs. } h\nu]$  Determinação de  $E_g$  – Filmes de  $\text{TiO}_2$  depositado por DB (esquerda) e SC (direita) - este trabalho.

é estimada graficamente, de acordo com a equação de Tauc, eq. 5.3. Na [figura 53](#) apresenta-se a estimativa de  $E_g$  para dois conjuntos de filmes, do lado esquerdo, depositados por doctor blade e do lado direito depositados por spin coating. As energia dos gaps, estimadas pelo método de Tauc, são consistentes com os valores de referência - 3,2 eV para  $\text{TiO}_2$ <sup>144</sup>.



### 6.1.2.1 - Efeito do tratamento térmico no espectro de transmitância de $\text{TiO}_2$

O dióxido de titânio utilizado neste trabalho, da Merck, apresenta estrutura cristalina anatase ([cap. 6.1.3](#)). Anatase é a fase mais estável à temperatura ambiente, quando  $\text{TiO}_2$  se encontra sob forma de nanopartículas [41]. O recozimento tende a aumentar a qualidade cristalina da rede. Para temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$ , a fase cristalina rutilo apresenta-se predominante, sendo por isso a fase termodinamicamente mais estável [41, 42]. Os defeitos estruturais presentes na estrutura cristalina dos grãos que compõem os filmes de  $\text{TiO}_2$  dão origem a excessos locais de Ti ou  $\text{O}_2$  [41], resultando no aparecimento de estados eletrônicos adicionais, relativamente àqueles característicos que uma estrutura cristalina ideal. O tratamento térmico promove a reordenação da estrutura cristalina, reduzindo a concentração de defeitos, e com isso a diminuição de estado infra-gap. A diminuição dos estados infra-gap contribui para o aumento de transmitância ótica ([fig. 54](#)). A reorganização das estruturas cristalinas, provocada pelo tratamento térmico, manifesta-se também na alteração da morfologia do filme, havendo a agregação de grãos adjacentes, resultando no aumento do tamanho médio dos



*Figura 54 - Efeito de tratamento térmico a  $450^\circ\text{C}$  por 30 minutos, em filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados por doctor blade e spin coating (este trabalho).*

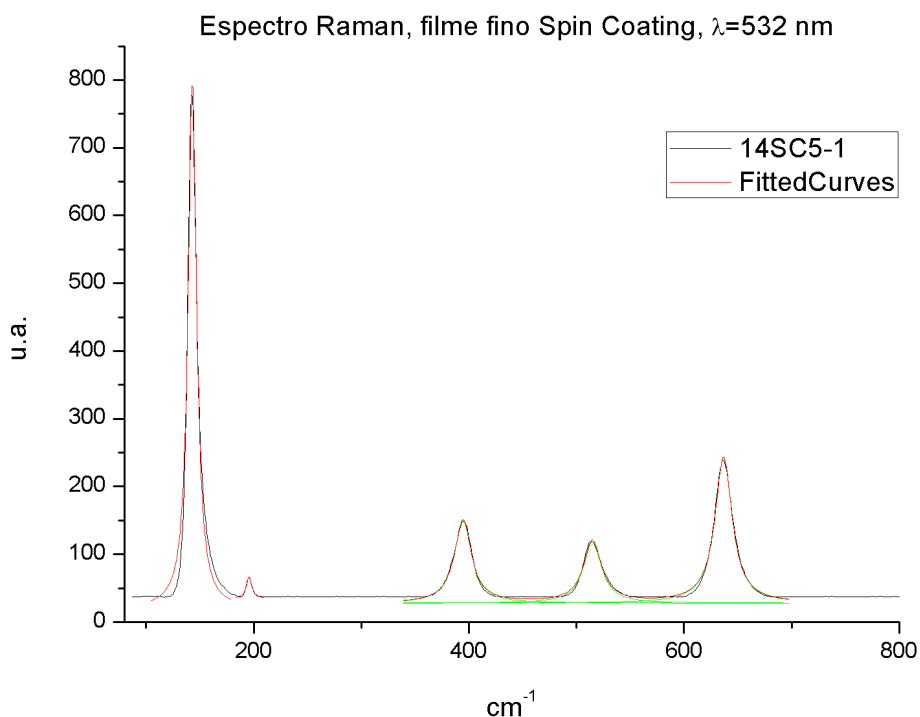
grãos que constituem o filme. Conseqüentemente, o tamanho médio dos poros diminui e a rugosidade aumenta. Apesar de a diminuição da porosidade ser em princípio indesejada para uma maximização da área superficial de suporte ao sensibilizador, o aumento da qualidade da estrutura cristalina é imprescindível,

pois resulta num aumento muito significativo da condutividade e consequentemente de  $I_{sc}$  da célula fotovoltaica resultante (eq. 2.12).

Por outro lado, os modelos atuais sugerem que a condutividade do filme de  $TiO_2$  depende do número de grãos vizinhos que estão em contato com o primeiro (=número de coordenação), tal como é discutido em<sup>44</sup>. Assim, grãos com baixo número de coordenação contribuem para a diminuição drástica da condutividade, funcionando como uma armadilha para os elétrons que fluem na rede mesoporosa.

### 6.1.3 - Espalhamento Raman em filmes de $TiO_2$

A microestrutura de filmes finos de  $TiO_2$  foi estudada por espalhamento Raman, no intervalo de 100 a 800  $cm^{-1}$  com linha laser  $\lambda = 532\text{ nm}$  e potência de 50mW – fig. 55. Ohsaka<sup>145</sup> estudou o espectro de espalhamento Raman de monocristal de  $TiO_2$  e determinou seis modos ativos Raman na fase anatase de  $TiO_2$  ( $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ ), onde  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ , e  $E_g$  são grupos de simetria irreduzíveis.



*Figura 55 - Espectro Raman de filme mesoporoso de  $TiO_2$ , depositado por doctor blade. Os modos normais de vibração, que dão origem aos correspondentes picos de espalhamento Raman, evidenciam uma estrutura cristalina em forma de anatase (este trabalho).*

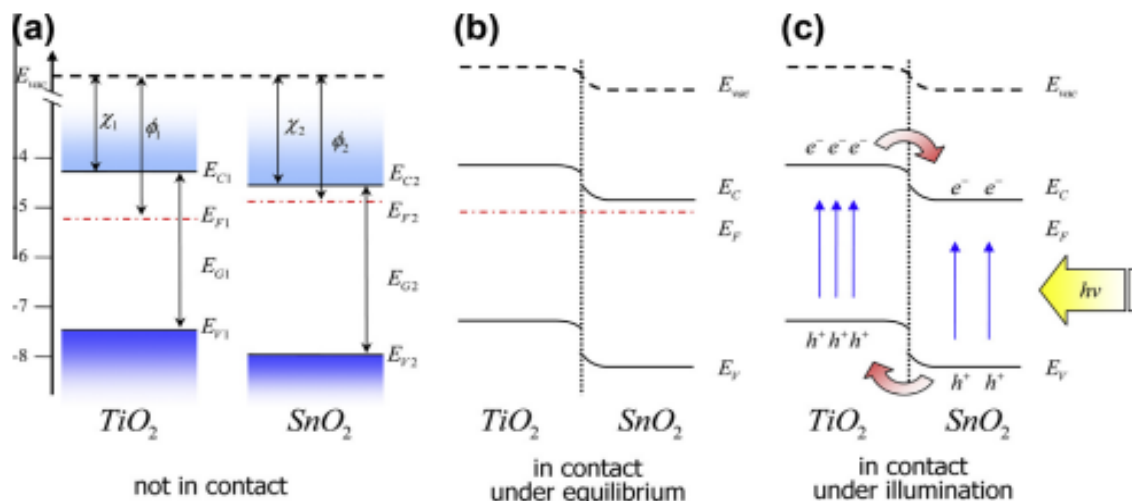
Este espectro Raman mostra o pico principal em  $144\text{cm}^{-1}$ , associado ao modo  $E_g$  de  $\text{TiO}_2$ , assim como outros modos típicos da fase anatase de  $\text{TiO}_2$ , revelando-se que foi possível obter filmes finos de  $\text{TiO}_2$  com alto grau de cristalinidade. A posição dos picos, assim como a largura à meia altura são apresentados na [tabela 3](#).

*Tabela 3 - Comparação de modos normais Raman medidos com a referência apresentada no texto.*

Amostra	$E_g\omega$ / $\Gamma(\text{cm}^{-1})$	$E_g\omega$ / $\Gamma(\text{cm}^{-1})$	$B_{1g}\omega$ / $\Gamma(\text{cm}^{-1})$	$A_{1g}\omega$ / $\Gamma(\text{cm}^{-1})$	$E_g\omega$ / $\Gamma(\text{cm}^{-1})$
Ref. $\text{TiO}_2$ (145)	143/8,61	196/4,28	396/18,34	514/21,93	637/23,36
14SC5 -1	143/9,42	196/5,72	396/19,15	515/20,21	637/19,31

#### 6.1.4 - Caracterização XPS de Filmes de $\text{SnO}_2\text{:F}$ e de $\text{TiO}_2$ , depositado em vidro e $\text{SnO}_2\text{:F}$

$\text{SnO}_2\text{:F}$  é um óxido semicondutor largamente utilizado como anodo em células fotovoltaicas de filmes finos, pelas suas características optoeletrônicas únicas, comportando-se simultaneamente como janela seletiva de radiação (é transparente na região espectral do visível) e bom condutor de elétrons<sup>146,147</sup>. Pretende-se comparar o espectro XPS de  $\text{TiO}_2$  quando depositado diretamente em substrato de vidro e em  $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{vidro}$ . A diferença entre o valor das funções de trabalho e energias de ionização de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  dá origem a uma heterojunção Sc-Sc tipo II (staggered gap) que se caracteriza por um alinhamento de bandas favorável à injeção de carga entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2\text{:F}$  ([fig. 56](#))<sup>148</sup>, tal como se pretende na aplicação em células fotovoltaicas.



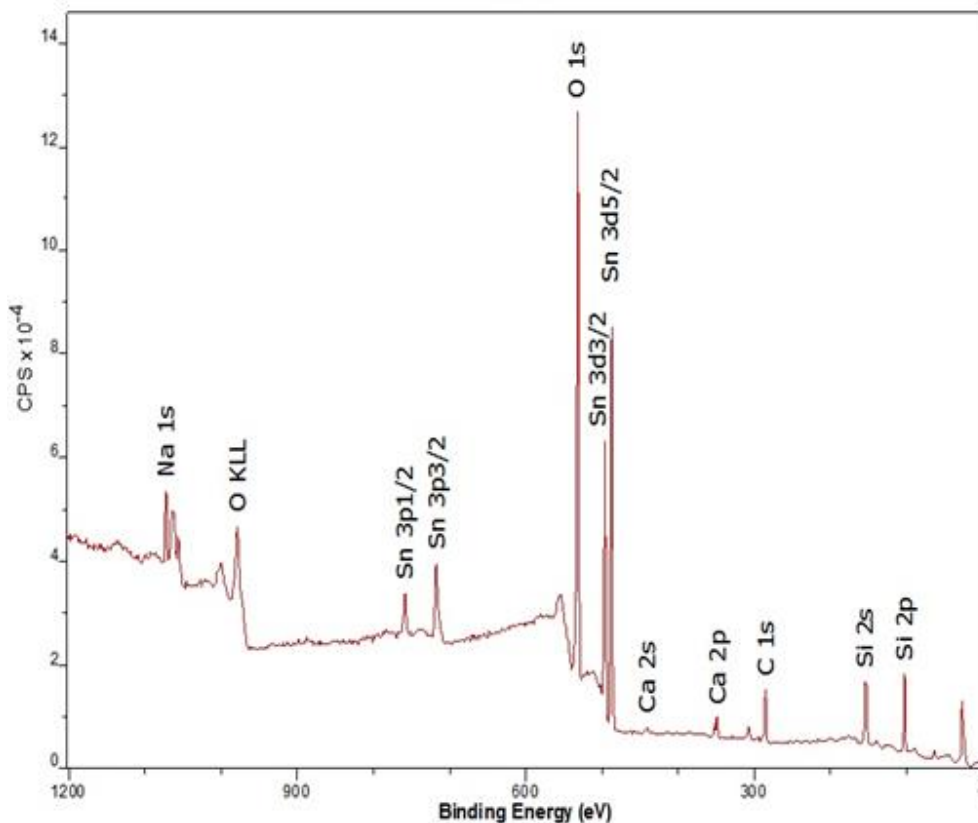
*Figura 56 - Diagrama de bandas de energia de junção  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ . (a) Diagrama “flat band” antes do contato. A diferença das funções de trabalho dos dois semicondutores de largo gap resulta (b) após o contato, na dobra das bandas de  $\text{SnO}_2$  para cima e de  $\text{TiO}_2$  para baixo, criando-se um potencial de contato na interface. (c) Os elétrons em excesso na BC de  $\text{TiO}_2$  são injetados na BC de  $\text{SnO}_2$ , assim como as lacunas em excesso na BV de  $\text{SnO}_2$  são injetadas na BV de  $\text{TiO}_2$ . Conjetura-se que o alinhamento de bandas favorável à injeção de elétrons da BC de  $\text{TiO}_2$  para a BC de  $\text{SnO}_2$ , e de lacunas da BV de  $\text{SnO}_2$  para a BV de  $\text{TiO}_2$  tenha expressão no espectro XPS de  $\text{TiO}_2$  depositado em  $\text{SnO}_2$  (da referência 148).*

A dobra das bandas na interface entre os dois materiais (no escuro), ocorre devido à tendência espontânea do sistema alinhar o potencial eletroquímico (nível de Fermi) na extensão dos materiais. Este fenômeno de dobra de bandas nas interfaces entre dois materiais com diferentes níveis de Fermi, i.e., funções de trabalho, é a base de funcionamento de toda a eletrônica, e.g., junção pn.

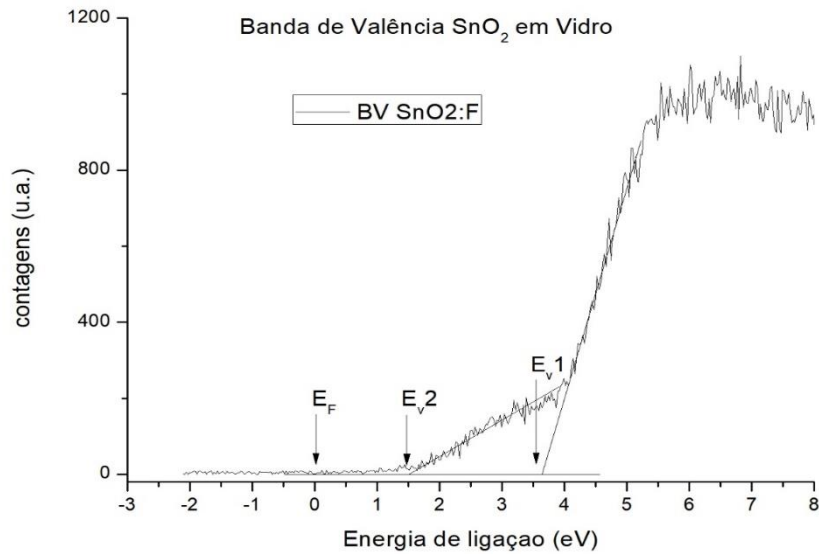
Serão analisados espectros XPS de um filme FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), e de filmes de  $\text{TiO}_2$ , depositados em FTO e diretamente em vidro. A deposição de  $\text{TiO}_2$  em FTO e vidro foi efetuada por doctor blade, por se obter filmes compactos e livres de falhas, quando comparado à técnica spin coating.

#### 6.1.4.1 - Caracterização XPS de filme de SnO<sub>2</sub>:F

O filme de SnO<sub>2</sub>:F, dióxido de estanho dopado com flúor, foi adquirido da Sigma Aldrich, depositado sobre vidro com espessura de 3mm. A presença, na [figura 57](#), de 6 de picos característicos de potássio, silício e cálcio indicam que há fotoelétrons ejetados do substrato de vidro. O filme de SnO<sub>2</sub>:F apresenta falhas ou tem espessura inferior a 5nm. Com a contribuição de oxigênio do vidro é possível explicar a discrepância entre a quantidade de oxigênio esperada pela estequiometria da formula SnO<sub>2</sub>:F e a quantidade medida. A concentração relativa de Sn é estimada em 5,7% e esperar-se-ia uma concentração de oxigênio de aproximadamente 11,4%, contra os 54% medidos. Esta discrepância pode ser explicada pela contribuição dos fotoelétrons ejetados do substrato de vidro. Não se detecta a presença de Flúor, não estando totalmente clarificado o porquê da dificuldade em obter sinal XPS de flúor em filmes de F:SnO<sub>2</sub><sup>149</sup>. A energia de ligação de Sn 3d<sub>5/2</sub> e 3d<sub>3/2</sub> aparecem em 486,99 eV e 495,39eV, correspondendo à interação spin orbita entre Sn3d<sub>5/2</sub> e Sn3d<sub>3/2</sub>. Isto

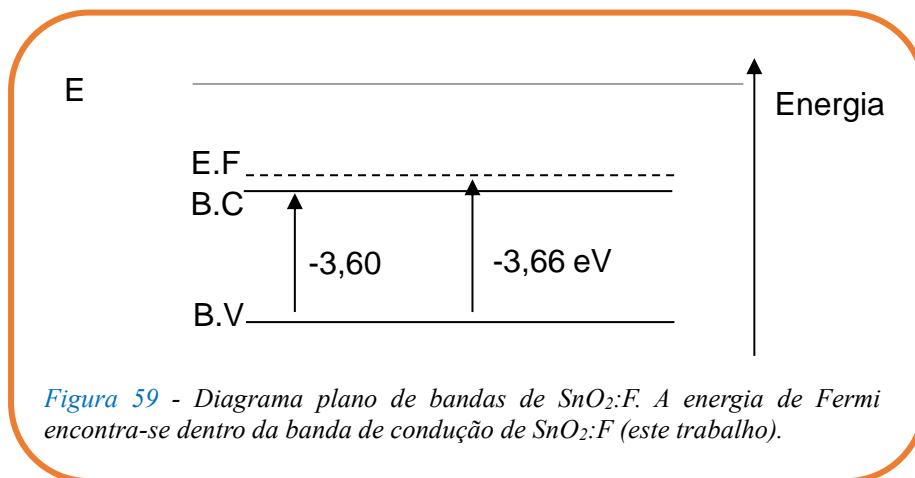


*Figura 57 – Espectro XPS de filme de SnO<sub>2</sub>:F em vidro. Filme comercial Sigma Aldrich (este trabalho).*



*Figura 58 - Espectro XPS em alta resolução, mostrando a energia correspondente ao topo da bandas de valência. Parece haver a presença de duas fases distintas correspondentes a duas posições em energia para o topo da banda de valência -  $E_{V1}$  e  $E_{V2}$  (este trabalho).*

sugere que Sn, nesta amostra, apenas existe num estado tetravalente<sup>150</sup>. Os picos característicos de O1s aparecem em 531,03 eV, 532,31 eV (fig. 57), sugerindo a presença de dois tipos de ligações distintas. O pico O1s em torno de 531,03 eV atribui-se ao oxigênio na rede cristalina de SnO<sub>2</sub>:F, formando as ligações Sn-O-Sn. O pico que aparece centrado em 532,31 eV pode ser relacionado com a formação de óxidos na superfície do filme<sup>150</sup>. A banda de valência de SnO<sub>2</sub>, medida por XPS com energia de passagem de 40 eV, é apresentada na figura 58. Observa-se dois ajustes possíveis para uma estimativa do máximo da banda de valência, em que o ponto de intersecção



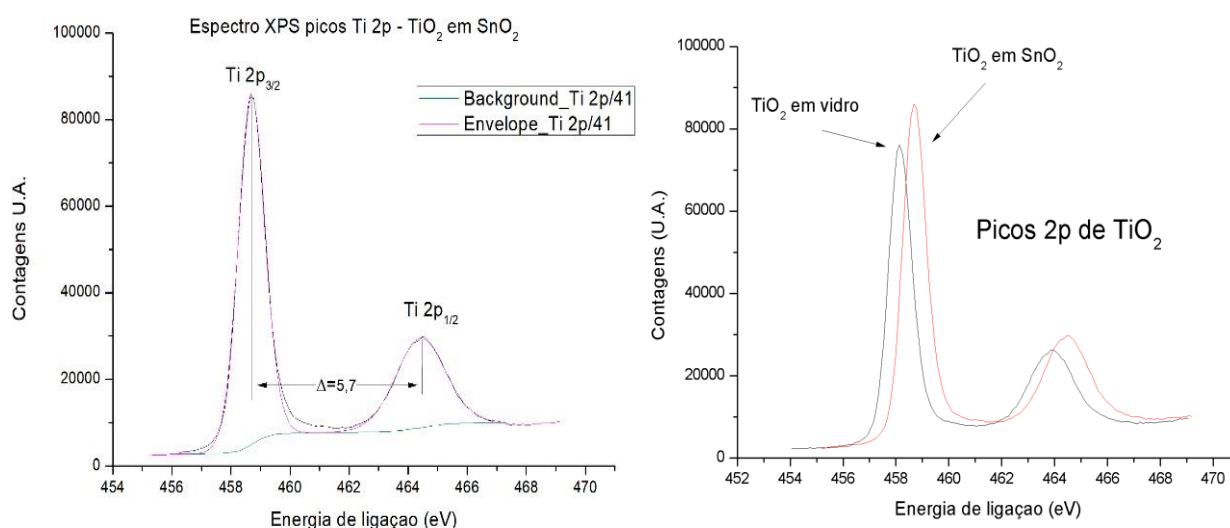
*Figura 59 - Diagrama plano de bandas de SnO<sub>2</sub>:F. A energia de Fermi encontra-se dentro da banda de condução de SnO<sub>2</sub>:F (este trabalho).*

entre os ajustes e linha  $x=0$  definem  $E_{V1} = 3,66\text{eV}$ , que corresponde ao valor esperado para o máximo da banda de valência de SnO<sub>2</sub><sup>151</sup> e  $E_{V2} = 1,50\text{eV}$ , que

segundo Kumar S. et al.<sup>151</sup> se deve à presença de duas fases – a segunda fase seria de SnO<sub>x</sub>, com deficiência em oxigênio e Sn. Considerando E<sub>v</sub>1 como o topo da banda de valência para SnO<sub>2</sub>:F e somando a energia do gap ótico medido para SnO<sub>2</sub>:F (3,6 eV), observa-se que a energia de Fermi está localizada dentro da banda de condução - *figura 59*. A presença de tal estrutura eletrônica – nível de Fermi acima do mínimo da banda de condução – permite a boa condutividade do material, apesar de se tratar de um semicondutor. É precisamente a presença de defeitos na estrutura cristalina - como vacâncias de oxigênio induzidas pela dopagem com flúor ou cloro -, (que podem estar relacionados com a presença das duas fases relatadas na análise da *fig. 58*), que resulta na doação de elétrons que vão popular o fundo da banda de condução, deslocando o nível de Fermi acima do mínimo da respectiva banda. Este efeito é conhecido como deslocamento Moss-Burstein<sup>152</sup>.

#### 6.1.4.2 - Caracterização XPS de filme de TiO<sub>2</sub> depositado em SnO<sub>2</sub>:F – comparação com TiO<sub>2</sub>/vidro

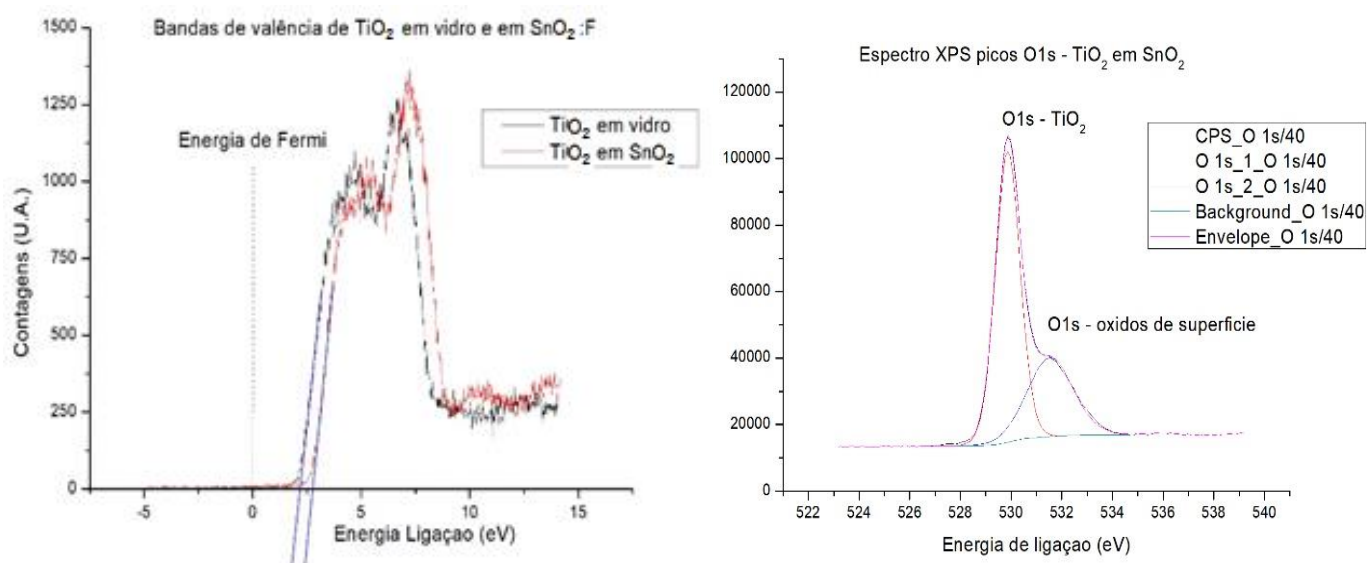
O filme de TiO<sub>2</sub> é depositado sobre filme de SnO<sub>2</sub>:F, seguindo o procedimento doctor blade. O pico Ti 2p<sub>3/2</sub> encontra-se em 458,70 eV, de acordo com a literatura. Numa revisão de 16 artigos de análise XPS de TiO<sub>2</sub><sup>153</sup>, encontra-se uma dispersão dos valores característicos para o pico 2p<sub>3/2</sub>, com



*Figura 60 - Espectros de alta resolução. À esquerda: duplete Ti 2p de filme de TiO<sub>2</sub> depositado em SnO<sub>2</sub>:F; à direita: comparação entre a posição dos 2p quando TiO<sub>2</sub> é depositado em vidro ou SnO<sub>2</sub>:F – notar os picos de Cls se encontram na mesma posição em ambas as amostras, descartando-se efeitos de carga induzida na superfície de uma das amostras (este trabalho).*

desvio padrão de 1,3 eV. O valor médio de energia de ligação (pico  $2p_{3/2}$ ) do conjunto dos 16 artigos é de 458,70 eV, precisamente o valor encontrado para o pico  $2p_{3/2}$  nesta medida. Os elétrons emitidos com energia cinética correspondente à energia de ligação de 464,41 eV são ejetados da orbital Ti  $2p_{1/2}$ , que se forma devido à interação spin-órbita. O efeito da interação varia de acordo com o estado químico, que no caso do óxido é de  $\Delta=5,7^{154}$ , coincidente com o valor encontrado – *figura 60*. Note-se que a largura à meia altura do pico Ti  $2p_{1/2}$  é significativamente maior que a do pico de Ti  $2p_{3/2}$ , explicando-se assim uma menor amplitude do pico Ti  $2p_{1/2}$ . Segundo R. Nyholm et al., este alargamento pode ser explicado pelo efeito Coster-Kroning<sup>155</sup>. Os picos referentes à energia de ligação dos eletrons em O1s encontram-se em 529,87 eV e 531,54 eV sugerindo dois tipos de ligação. Calculando-se, respetivamente, as concentrações de 43,5% e 21,7%, contra 21,01% de titânio. A concentração total de oxigênio é 1/3 superior ao esperado pela estequiometria de  $TiO_2$ . Este resultado pode ser enquadrado considerando-se que o pico em 529,87 eV corresponde à ligação de oxigênio na matriz cristalina e o pico em 531,54 eV a ligações em óxidos de superfície.

Quando  $TiO_2$  é depositado em vidro, há um desvio do espectro para o lado de menor energia de ligação, dos níveis de caroço e da posição do máximo



*Figura 61 – Espectros XPS de alta resolução: à esquerda, das bandas de valência de  $TiO_2$  depositado diretamente em vidro e em  $SnO_2:F$ . À direita, o pico O1s de  $TiO_2$  depositado em  $SnO_2:F$  ajustado por dois picos, correspondentes às diferentes ligações químicas que o elemento oxigênio realiza nesta amostra. (este trabalho).*



da banda de valência de  $\text{TiO}_2$  – [fig. 61](#). A posição relativa à energia de Fermi, do máximo das BV, é apresentada na [tabela 4](#).

Como se pode constatar na [tabela 5](#), o ambiente químico é similar nas duas amostras e ambas as medições foram efetuadas na mesma sessão, no mesmo suporte, com a mesma calibração, tendo os filmes sido preparados de forma similar. Outro detalhe, é a posição do pico C 1s em 284,8eV em ambas as amostras, precisamente o valor de referência presente na literatura <sup>154</sup>. Se os desvios observados se deverem a efeitos de carga induzida na superfície, esperar-se-ia valores diferentes para o C1s em cada uma das superfícies. Indaga-se qual será a influência da heterojunção  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  no desvio observado. Poderia esperar-se que em função do alinhamento favorável entre as bandas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , fluísse uma fotocorrente de  $\text{TiO}_2$  para  $\text{SnO}_2:\text{F}$  ([fig. 56](#)) <sup>156</sup>. Esta fotocorrente poderia ocorrer devido a elétrons excitados, mas não ejetados. Para averiguar esta possibilidade, seria interessante repetir a mesma montagem, mas com uma fonte de radiação intermitente adicional, de comprimento de onda adequado a excitar os elétrons em  $\text{TiO}_2$  (sem ejetar), seguindo a ideia da referência <sup>157</sup>. Por outro lado, é notável que na revisão apresentada por Diebold <sup>153</sup>, a dispersão de valores de referência correspondentes à energia de ligação dos elétrons em  $\text{TiO}_2$  seja grande.

*Tabela 4 - Comparação entre as posições, em energia de ligação, das bandas de valência de  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{TiO}_2/\text{vidro}$  e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{vidro}$ .*

Amostra#	$\text{SnO}_2/\text{vidro}$	$\text{TiO}_2/\text{vidro}$	$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{vidro}$
Posição do topo da BV relativamente ao nível de Fermi - energia de ligação (eV)	-3,66	-2,18	-2,80

*Tabela 5- Picos Ti 2p, O1s e C1s: comparação entre os valores medidos em TiO<sub>2</sub> depositado em vidro (TiO<sub>2</sub>) e quando depositado em SnO<sub>2</sub>:F. EL= energia de ligação; LMA=largura à meia altura.*

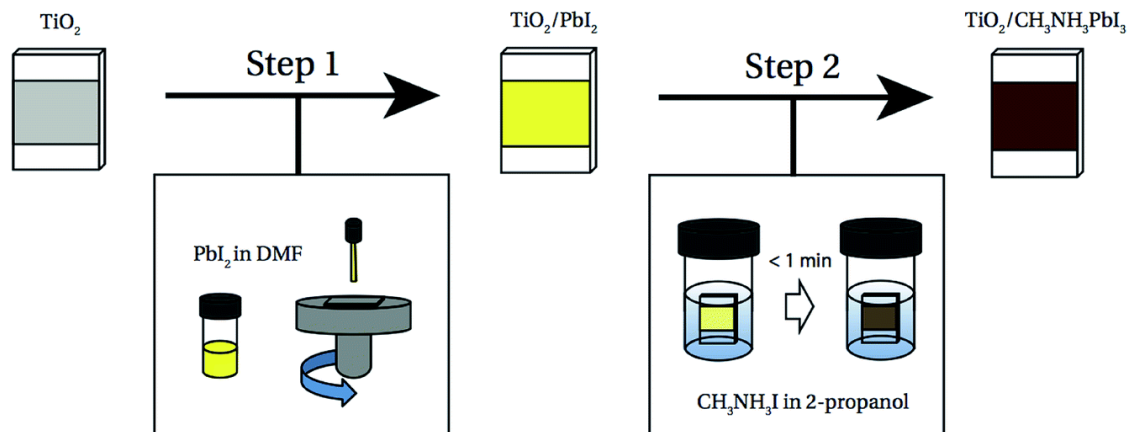
Pic o	EL (EV) TiO <sub>2</sub>	EL (EV) TiO <sub>2</sub> /Sn O <sub>2</sub>	Δ EL (Ev)	LMA TiO <sub>2</sub>	LMA TiO <sub>2</sub> /Sn O <sub>2</sub>	CONC. AT. (%) TiO <sub>2</sub>	CONC. AT. (%) TiO <sub>2</sub> /Sn	Δ CONC. AT. (%)	ESPÉCIE QUÍMICA
Ti 2p <sub>3/2</sub>	458,16	458,70	- 0,54	1,05	1,06	19,1	21,0	-1,9	Ti <sup>4+</sup>
Ti 2p <sub>1/2</sub>	463,85	464,41	- 0,56	1,98	1,98				
O 1s	529,35	529,87	- 0,52	1,13	1,14	38,6	43,5	-4,9	O <sup>2-</sup>
O 1s	530,81	531,54	- 0,73	2,40	2,10	20,9	21,7	-0,8	O <sup>x</sup>
C1s	284,80	284,80	0	1,30	1,48	14,1	9,5	4,6	

## 6.2 - CRESCIMENTO DE FILMES FINOS DE MAPbI<sub>3</sub> EM TiO<sub>2</sub>

No crescimento de filmes finos de MAPbI<sub>3</sub> em TiO<sub>2</sub>, há essencialmente três procedimentos básicos (*cf.* 3.2.3). Adsorção em uma etapa: solução contendo os precursores orgânico (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>) e inorgânico (PbI<sub>2</sub>) é adsorvida em TiO<sub>2</sub>; adsorção em duas etapas: cada um dos precursores é dissolvido em solução distinta. A adsorção das soluções em TiO<sub>2</sub> ocorre em duas etapas – *fig. 62*. A terceira via consiste na utilização de equipamento de evaporação, em que se utilizam dois alvos com os respectivos precursores, orgânico e inorgânico. O método base adotado neste trabalho é o método de deposição sequencial em duas etapas, ilustrado na *figura 62*<sup>105</sup>. O método adotado inicialmente consiste na adsorção de PbI<sub>2</sub> (0,462g/mL em dimetilformamida) em TiO<sub>2</sub>, com recurso ao spin coater – 30 segundos em rotação (com ou sem tempo de espera a zero rpm). Seguindo-se as etapas:

1. Após tratamento térmico, por 30 minutos a 70 °C, o filme de PbI<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> arrefece e é imerso numa solução de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I (10mg/mL em propanol) por cerca de 20 segundos.
2. O filme de MAPbI<sub>3</sub> é lavado com propanol e deixado secar.

3. Efetua-se tratamento térmico a 80°C por 30 minutos.

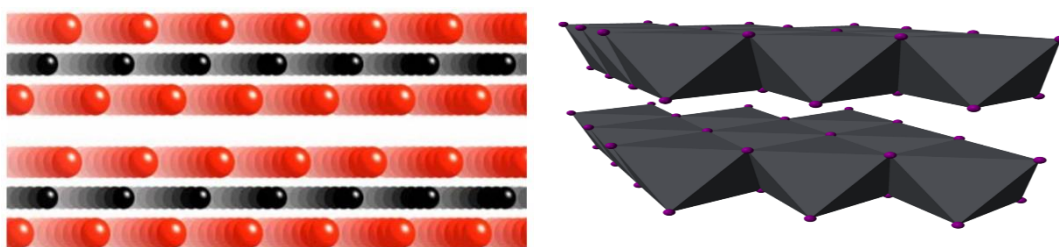


*Figura 62 - Ilustração do processo sequencial de crescimento de MAPbI<sub>3</sub> em TiO<sub>2</sub>. Na primeira etapa, o filme de TiO<sub>2</sub> é coberto por solução de PbI<sub>2</sub>, a solução é mantida durante determinado tempo (1, 3 e 5 minutos, respectivamente) até dar start no spin coater (imagem adaptada da referência 186).*

Devido à instabilidade do composto MAPbI<sub>3</sub> na presença de umidade relativa elevada, o crescimento de filmes em ambiente sem atmosfera controlada é um desafio que enfrentamos neste trabalho. Maximizar conversão de PbI<sub>2</sub> em MAPbI<sub>3</sub>, após a segunda etapa do procedimento sequencial de deposição, é um dos processos que se pretende otimizar. Sempre que possível, apresentado estudo óptico, eletrônico, morfológico e estrutural de cada um dos filmes correspondentes a cada etapa de crescimento, buscando otimizar parâmetros do processo de deposição que possam maximizar a conversão de PbI<sub>2</sub> em MAPbI<sub>3</sub>. No entanto, a presença de uma quantidade ótima de PbI<sub>2</sub> pode aumentar a performance fotovoltaica, evitando a recombinação entre os elétrons na BC de TiO<sub>2</sub> e lacunas na BV de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub><sup>158</sup>. Com efeito, excesso de PbI<sub>2</sub> formará uma barreira, impedindo injeção de carga da BC de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> na BC de TiO<sub>2</sub><sup>108</sup>.

## 6.2.1 – Caracterização Raman de filme de $\text{PbI}_2$

1. Os cristais de  $\text{PbI}_2$  crescem em camadas, consistindo cada camada em um plano de átomos de chumbo sanduichados entre dois planos de átomos de iodo (*fig. 63*). Cada átomo de chumbo é rodeado por seis átomos de iodo, formando um quase octaedro  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  - *figura 63* - com rede de Bravais hexagonal ou romboédrica, formando uma estrutura do tipo  $\text{CdI}_2$ <sup>159</sup>. As ligações intra-camada são primariamente covalentes, como nota Beckmann<sup>160</sup>, justificando o caráter covalente com elevada densidade eletrônica observada



*Figura 63 - Estrutura básica bi e tridimensional de  $\text{PbI}_2$  - neste caso do polítipo 4H. À esquerda temos a preto os átomos de Pb sanduichados por dois átomos de I, formando uma camada. Veem-se duas camadas de  $\text{PbI}_2$ . À direita, os pontos roxos representam átomos de iodo. Os átomos de chumbo encontram-se no interior dos quase octaedros, rodeados por seis átomos de iodo (da referência 191).*

entre os núcleos atômicos. A ligação entre as camadas empilhadas é fraca - do tipo Van der Waals<sup>160</sup> - o que dá origem a diferentes polítipos de  $\text{PbI}_2$  quando ocorre o empilhamento de camadas, assim como a complexas mudanças de fase no conjunto dos diferentes polítipos. As mudanças de fase resultam fundamentalmente de variações na forma do quase octaedro  $[\text{PbI}_6]^{4-}$ <sup>160</sup> [155].

O número de grupos espaciais de simetria, disponíveis para classificar compostos polítipos com simetria hexagonal ou tetragonal é limitado ( $[P3m1, P\bar{3}m1, P\bar{6}m2, P6_3/mc, P6_3/mmc, R\bar{3}m, e F\bar{4}3m]$ )<sup>162</sup>, mas a ordem de empilhamento é quase ilimitada. Uma notação distinta que possa descrever a estrutura de polítipos é desejável, sendo comum utilizar a notação de Ramsdell. Esta notação refere-se ao número de planos de átomos de iodo. Na notação de Ramsdell um polítipo 4H terá 2 camadas completas (*fig. 63*). A letra “H” refere-se à rede de Bravais do arranjo da estrutura: hexagonal (H) ou romboédrica (R). Em filmes de  $\text{PbI}_2$  é comum encontrar diferentes polítipos, sendo 2H, 4H e 12R os mais estáveis. No presente trabalho, todos os padrões de difração de  $\text{PbI}_2$  revelaram o polítipo 2H (uma única camada, composta pelo

sanduíche I-Pb-I), de acordo com a base de dados JCPDS, arquivo no. 07-0235.

O polítipo 2H apresenta rede de Bravais hexagonal com empacotamento fechado. A célula unitária é composta por três átomos I-Pb-I pertencente ao grupo de simetria  $D_{3d}$  do espaço  $P\bar{3}m1$ . São esperados 9 modos vibracionais para o polítipo 2H-PbI<sub>2</sub><sup>159</sup>

$$\begin{cases} \Gamma_{\text{óticos}} = A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u \\ \Gamma_{\text{acústicos}} = A_{2u} + E_u \end{cases}$$

Os modos  $A_{1g} + E_g$  são ativos em Raman e  $A_{2u} + E_u$  ativos em infravermelho.

O espectro de espalhamento Raman, resolvido de 100cm<sup>-1</sup> a 2000cm<sup>-1</sup>, foi obtido com linha laser  $\lambda = 532 \text{ nm}$  e potência de 50mW, mostrando-se na [figura 64](#) o intervalo de comprimentos recíprocos em que se observou espalhamento Raman. Foram medidas diversas amostras de PbI<sub>2</sub>. O filme de PbI<sub>2</sub> foi crescido em TiO<sub>2</sub> ou diretamente em substrato de vidro. Os filmes de PbI<sub>2</sub> crescidos em TiO<sub>2</sub> foram adsorvidos com e sem pré-aquecimento de TiO<sub>2</sub> a 170C, conforme será discutido mais à frente neste trabalho. O espectro presente na [figura 64](#), da amostra #PbI1, é representativo dos resultados obtidos, i.e., todas as amostras de PbI<sub>2</sub> medidas apresentam espectro similar. Em alguns casos, filmes de PbI<sub>2</sub> crescidos em TiO<sub>2</sub> apresentaram contribuição dos modos vibracionais de TiO<sub>2</sub>.

Em todas as medidas aparecem duas bandas, uma centrada em 169,00 cm<sup>-1</sup> e outra em 214,72 cm<sup>-1</sup>. São atribuídos a modos de segunda ordem de  $E_g$  e  $A_{2u}$  que, como observado por Khilji<sup>159</sup>, são amplificados em condições de Raman ressonante - é o caso das nossas medidas -  $\lambda_{\text{linha Raman}} = 532 \text{ nm}$ ;  $E_g(\text{PbI}_2) = 2,3 \text{ eV}$ . Apesar de o pico  $A_{2u}$  representar uma transição proibida em Raman, o acoplamento com outros modos de ordem superior, que ocorrem nesta região do espectro de espalhamento, permite o seu aparecimento - efeito que é especialmente amplificado em condições de Raman ressonante<sup>159</sup>. Os

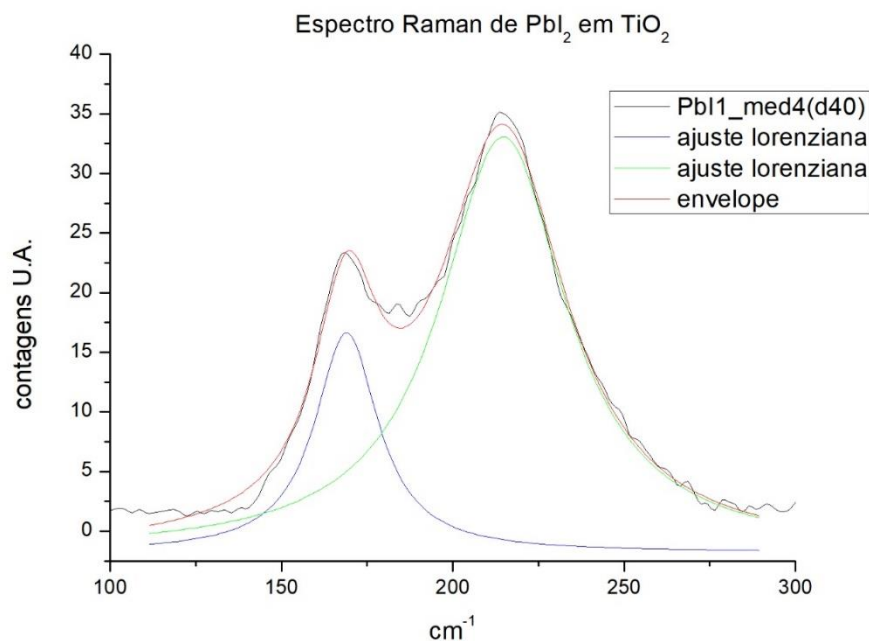


Figura 64 - Espectro de espalhamento de Raman ressonante (514,5 nm) de filme de  $PbI_2$  (2H). O filme está depositado em vidro (este trabalho).

picos  $A_{1g}$  e  $E_g$  estão fora da janela de comprimento recíproco que o equipamento pode alcançar. O modo  $2E_u$  é um modo de segunda ordem de uma transição Raman proibida, o que pode justificar o seu não aparecimento. Na tabela 7 apresenta-se os modos normais esperados no espectro Raman de  $PbI_2$ , assim como os as bandas medidas neste trabalho, associadas aos respectivos modos.

Tabela 7 - Modos de espalhamento Raman característicos de  $PbI_2$  2H. Comparação com valores medidos.

Polítipo $PbI_2$ – 2H							
Modos	$E_g$	$A_{1g}$	$2E_u$	$A_{2u}$	$2E_g$	$4E_u$	$2A_{2u}$
Ref. <sup>161</sup> ( $cm^{-1}$ )	74,0 $\pm 0,5$	95,5 $\pm 0,5$	$106 \pm 1$	$113 \pm 1$	$165 \pm 5$	$205 \pm 5$	$220 \pm 5$
Medido ( $cm^{-1}$ )	-----	-----	-----	-----	169,00	-----	214,72

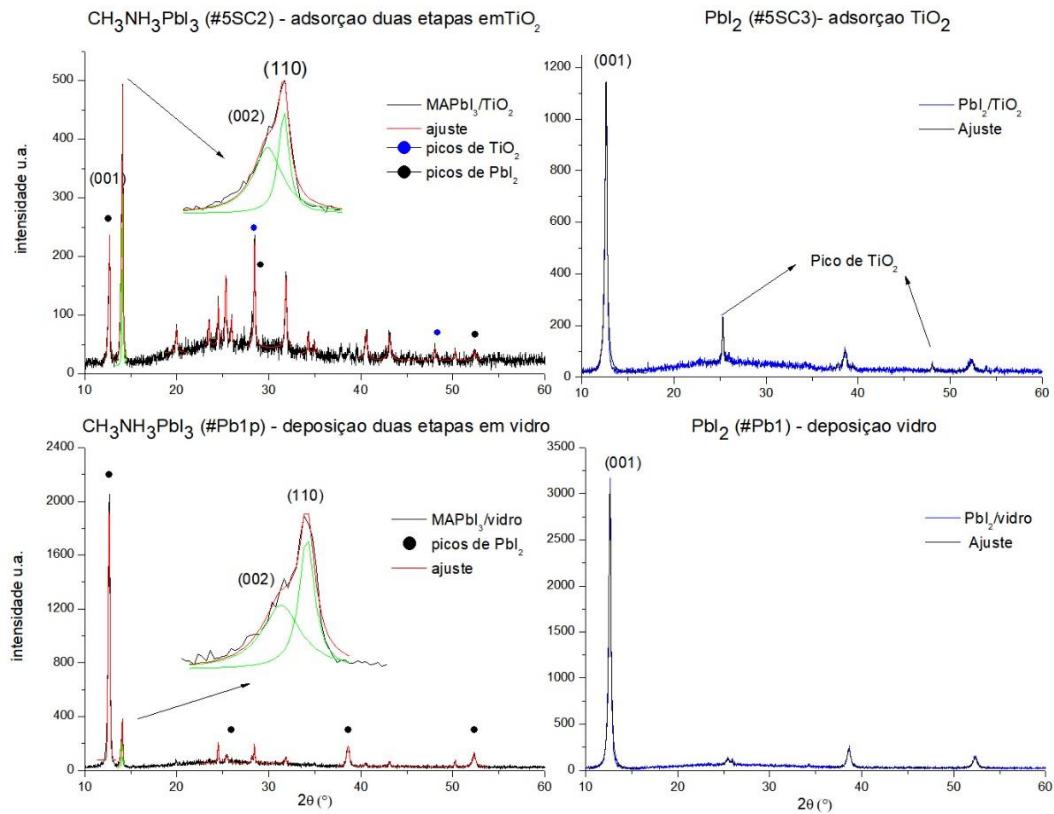
## 6.2.2 - Efeito da matriz mesoporosa de TiO<sub>2</sub> no crescimento de MAPbI<sub>3</sub> - XRD

Apresenta-se o estudo do padrão de difração de raios X (XRD) de filmes finos de MAPbI<sub>3</sub> em filme fino mesoporoso de TiO<sub>2</sub>. O filme fino de TiO<sub>2</sub> foi depositado em substrato de vidro por Spin Coating. O crescimento de MAPbI<sub>3</sub> consiste na adsorção sequencial de PbI<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I em TiO<sub>2</sub>. Sendo um processo de crescimento sequencial, é importante estudar a estrutura cristalina e composição dos filmes obtidos em cada uma das etapas. Para estudar o efeito que a estrutura mesoporosa do filme de TiO<sub>2</sub> tem no crescimento sequencial do filme de perovskita, procedeu-se ao crescimento sequencial de filmes de MAPbI<sub>3</sub> em TiO<sub>2</sub> e diretamente em substrato de vidro.

Na [figura 65](#) apresenta-se o padrão de difração de cada uma das seguintes amostras:

1. #5SC2 – MAPbI<sub>3</sub> adsorvido em TiO<sub>2</sub>;
2. #5SC3 – PbI<sub>2</sub> adsorvido em TiO<sub>2</sub>;
3. #Pb1 – Filme PbI<sub>2</sub> depositado em substrato de vidro;
4. #Pb1p - MAPbI<sub>3</sub> depositado em vidro (duas etapas).

Os padrões XRD de PbI<sub>2</sub> ([fig. 65 - azul](#)) depositado em vidro (#Pb1) e TiO<sub>2</sub> (#5SC3) apresentam orientação preferencial de crescimento (001) – família de planos {00l} – crescimento preferencial ao longo do eixo c e estrutura cristalina 2-H pertencente ao grupo de espaço P3m1(164)<sup>160,163–165</sup> conforme discutido na [cap. 6.2.1](#) e de acordo com JCPDS: 07–0235. Em #5SC3 - PbI<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/vidro - ([tabela 8](#)), além dos picos correspondentes a PbI<sub>2</sub> aparecem picos correspondentes à fase anatase do filme de TiO<sub>2</sub>. Observa-se um desvio sistemático dos picos em #5SC3, relativamente a #Pb1. Em #5SC3 o filme de PbI<sub>2</sub> cresce no topo de um filme de TiO<sub>2</sub>, estando por isso relativamente mais elevado que o filme de PbI<sub>2</sub> depositado diretamente em vidro. Esta observação poderia explicar o desvio sistemático.



*Figura 65 - XRD de filmes finos de PbI<sub>2</sub> (iodeto de chumbo) e MAPbI<sub>3</sub> (perovskita) adsorvidos/depositados por spin coating: a preto - perovskita adsorvida em TiO<sub>2</sub> (cima) e depositada em vidro (baixo); azul - Iodeto de chumbo adsorvido em TiO<sub>2</sub> (cima) e depositado em vidro(baixo) - (este trabalho).*

Após a reação de PbI<sub>2</sub> com CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I (segunda etapa do processo sequencial de deposição de MAPbI<sub>3</sub>), em #5SC2 e #Pb1p aparecem novos picos que podem ser atribuídos, de acordo com a referência<sup>62</sup>, a uma estrutura tetragonal de MAPbI<sub>3</sub> representada no espaço I4/mcm.



Calculou-se os parâmetros de rede (tabelas 8 e 9) tendo-se obtido valores aceitavelmente próximos aos valores teóricos calculados (valor

*Tabela 8 - Picos correspondentes a planos de difração de PbI<sub>2</sub> crescido em vidro e em TiO<sub>2</sub>, respetivamente de cima para baixo.*

<b>#Pb1 - PbI<sub>2</sub>/vidro</b>						
<b>Picos</b>	<b>2θ</b>	<b>LMA (2θ)</b>	<b>senθ</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>d (Å)</b>	<b>(hkl)</b>
<b>1</b>	12,68	0,10	0,11	1,000	6,96	(001)
<b>2</b>	25,51	0,15	0,22	0,031	3,46	(002)
<b>3</b>	25,95	0,12	0,23	0,007	3,40	(011)
<b>4</b>	34,28	0,23	0,29	0,003	2,62	(102)
<b>5</b>	38,67	0,59	0,34	0,106	2,28	(003)
<b>6</b>	52,40	0,19	0,46	0,066	1,69	(004)
<b>#5SC3 - PbI<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/vidro</b>						
<b>Picos</b>	<b>2θ</b>	<b>LMA (2θ)</b>	<b>senθ</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>d (Å)</b>	<b>(hkl)</b>
<b>1</b>	<b>12,62</b>	0,10	0,11	1,000	6,99	(001)
<b>2</b>	<b>34,23</b>	0,47	0,29	0,013	2,62	(102)
<b>3</b>	<b>38,60</b>	0,19	0,34	0,098	2,29	(003)
<b>5</b>	<b>52,35</b>	0,47	0,46	0,066	1,69	(004)

teórico=> a=b= 8,800 Å e c= 12.685 Å)<sup>62</sup>. O valor de “c” apresenta um desvio significativo relativo ao valor teórico. Na comparação dos padrões de difração de #5SC2 - MAPbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/vidro - e #Pb1p - MAPbI<sub>3</sub>/vidro - *figura 65*, observa-se que a reação de síntese de MAPbI<sub>3</sub> é mais extensa na presença de matriz mesoporosa de TiO<sub>2</sub>. O pico composto (002) & (110) representa as orientações preferenciais de crescimento de MAPbI<sub>3</sub> (*figura 65 & tabelas 9 e 10*). A intensidade de (002) & (110), no filme crescido diretamente em vidro, é relativamente muito menor do que a intensidade do pico (001), característico de PbI<sub>2</sub>. Em contraste, quando a reação de síntese de MAPbI<sub>3</sub> ocorreu na matriz mesoporosa de TiO<sub>2</sub>, apesar de não se verificar o desaparecimento completo do pico característico de PbI<sub>2</sub>, o pico principal de MAPbI<sub>3</sub> revela-se dominante.

Espera-se que o tamanho dos grãos de PbI<sub>2</sub> em TiO<sub>2</sub> sofra limitações em função do tamanho dos poros em TiO<sub>2</sub> e, por outro lado, a matriz

mesoporosa deve permitir uma área superficial de contato entre  $\text{PbI}_2$  e  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  substancialmente maior no caso em que  $\text{PbI}_2$  cresceu em  $\text{TiO}_2$ , explicando-se assim a grande diferença de extensão de reação de síntese de  $\text{MAPbI}_3$ , em cada um dos casos.

A deposição de  $\text{PbI}_2$  em vidro deverá resultar num filme com grãos maiores, em que  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  reage apenas com cristalitos superficiais, não penetrando em profundidade. Esta observação pode ser fundamentada pela estimativa do tamanho dos cristalitos, apresenta nas [tabelas 9 & 10](#). Quando  $\text{MAPbI}_3$  cresce diretamente em vidro, observa-se uma largura à meia altura, dos picos correspondentes a  $\text{MAPbI}_3$ , bastante menor que no caso em  $\text{MAPbI}_3$  cresce em  $\text{TiO}_2$ . Isto acontece, provavelmente, porque os grãos de  $\text{PbI}_2$  apresentam-se bastante maiores no caso em que  $\text{PbI}_2$  cresce diretamente em substrato de vidro. Para que a reação fosse completa, na segunda etapa, seria necessário um grande tempo de imersão de  $\text{PbI}_2$  em  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ .

*Tabela 9 - Padrão de difração XRD de  $\text{MAPbI}_3/\text{vidro}$ . Atribuição de índices de Miller e cálculo dos parâmetros de rede. Linhas coloridas - picos de  $\text{PbI}_2$ .*

#Pb1p - $\text{MAPbI}_3/\text{vidro}$								
	$2\theta$	LMA ( $2\theta$ )	$\text{sen}\theta$	$I/I_0$	d (Å)	(hkl)	Constantes de rede (Å)	
							a	c
1	12,64		0,11	1,00	6,97			
2	13,98	0,23	0,122	0,07	6,33	(002)	8,85	-----
3	14,12	0,09	0,123	0,13	6,27	(110)	8,86	
4	19,93	0,15		0,05	4,45	(112)	-----	-----
4	24,48	0,12	0,21	0,04	3,60	(202)	-----	12,49
5	25,49		0,22	0,04	3,47			
6	28,16	0,15	0,25	0,01	3,13	(004)	-----	12,52
7	28,44	0,12	0,25	0,04	3,10	(220)	8,77	-----
8	31,88	0,12	0,28	0,01	2,77	(114)	-----	12,37
9	38,64		0,34	0,12	2,28			
10	40,52	0,37	0,35	0,02	2,18	(224)	-----	12,21
11	43,10	0,28	0,38	0,03	2,05	(314)	-----	12,11
12	50,30	0,18	0,44	0,08	1,75	(325)	-----	12,54
<b>Estimativa de tamanho dos cristalitos de <math>\text{MAPbI}_3</math></b>							"a"	"c" médio
83.64 nm							8,82	12.37

*Tabela 10 - Padrão de difração XRD de MAPbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/vidro. Atribuição de índices de miller cálculo dos parâmetros de rede. Linhas coloridas - picos de PbI<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>.*

#5SC2 - MAPbI <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /vidro								
	2θ	LMA (2θ)	senθ	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	(hkl)	Constantes de	
							a	c
1	12,66		0,11	0,740	6,97			
2	14,03	0,23	0,122	0,654	6,30	(002)	-----	12,61
3	14,13	0,07	0,123	1	6,26	(110)	8,85	-----
3	19,96	0,20	0,17	0,096	4,42	(112)	-----	12,56
4	23,52	0,15	0,21	0,078	3,75	(211)	-----	12,41
5	24,50	0,14	0,21	0,113	3,60	(202)	-----	12,53
6	25,34		0,22	0,237	3,48			
7	25,94		0,23	0,084	3,40			
8	28,48	-----	0,25	0,381	3,10	(220)	8,77	-----
9	31,88	0,16	0,28	0,272	2,77	(114)	-----	12,37
10	34,32	0,24	0,30	0,058	2,57	(204)	-----	12,67
11	34,96	0,25	0,31	0,033	2,52	(312)	-----	11,90
12	40,58	0,16	0,35	0,169	2,17	(224)	-----	12,12
13	43,04	0,24	0,38	0,156	2,05	(314)	-----	12,13
14	48,04		0,42	0,039	1,84			
15	50,22	0,24	0,44	0,027	1,76	(404)	-----	11,74
16	52,40		0,46	0,046	1,68			
<b>Estimativa de tamanho dos cristallitos de MAPbI<sub>3</sub></b>							<b>“a”</b>	<b>“c”</b>
31.74 nm							8,81	12,30

No entanto, devido à “instabilidade” característica do composto MAPbI<sub>3</sub>, se for necessário um longo período de tempo para que ocorra a reação, haverá outras reações inversas de degradação de MAPbI<sub>3</sub> a ocorrer simultaneamente<sup>105</sup>. Verifica-se por isso a persistência de uma fase dominante de PbI<sub>2</sub> na amostra #Pb1p - MAPbI<sub>3</sub>/vidro. O fato de em #5SC2 a reação de formação de MAPbI<sub>3</sub> ser mais extensa, pode dever-se a diversos fatores, destacando-se as seguintes hipóteses:

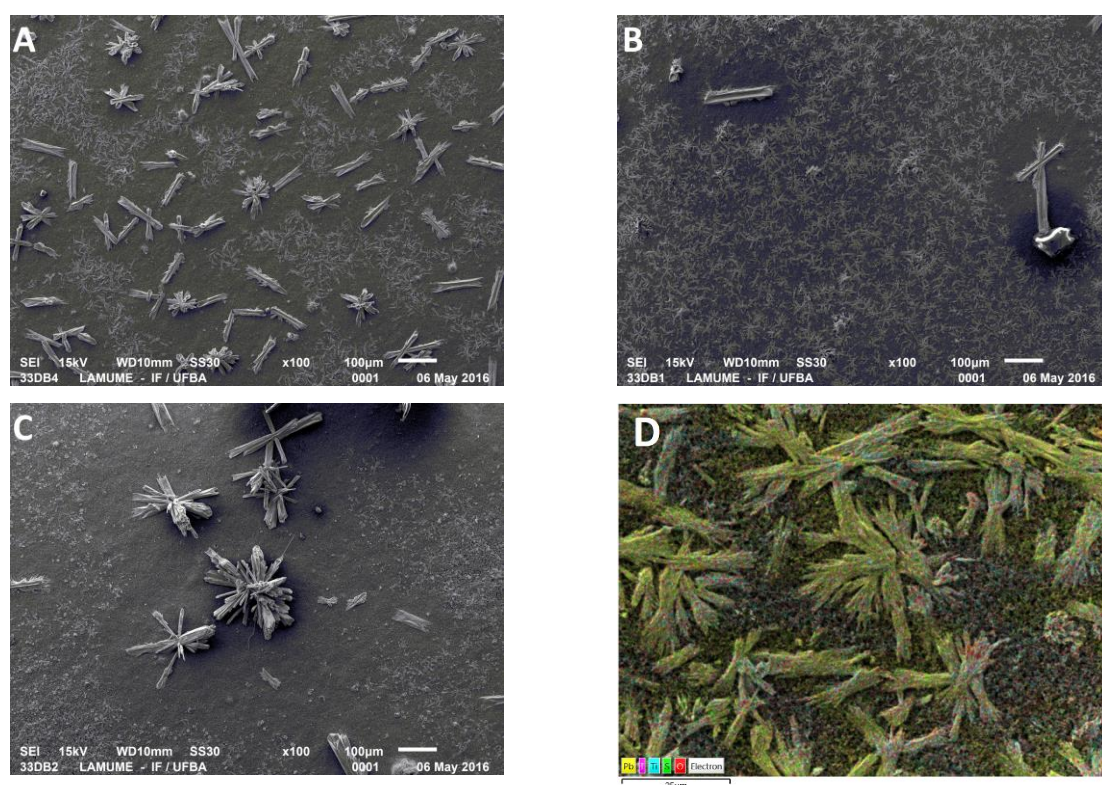
- 1 Os cristallitos de PbI<sub>2</sub> em vidro são maiores, não ocorrendo a conversão de PbI<sub>2</sub> em MAPbI<sub>3</sub> no bulk dos cristallitos de PbI<sub>2</sub>.
- 2 O filme de MAPbI<sub>3</sub> sofre degradação mais rápida na ausência da matriz mesoporosa de TiO<sub>2</sub>.
- 3 Uma combinação das duas anteriores.

### **6.2.3 - O efeito do tempo de espera na adsorção de $\text{PbI}_2$ em $\text{TiO}_2$**

O crescimento de filmes de  $\text{PbI}_2$  em  $\text{TiO}_2$  por spin coating, consiste em cobrir o filme de  $\text{TiO}_2$  com a solução DMF/ $\text{PbI}_2$ , aguardar um determinado intervalo de tempo e acionar o spin coater com velocidade de rotação definida – neste caso, 5000rpm por 30 segundos. Controlar o tamanho dos cristalitos de  $\text{PbI}_2$  deve estar relacionado, entre outros fatores, com o intervalo de tempo em que a solução é deixada em repouso na superfície de  $\text{TiO}_2$ , i.e., antes de ligar o spin coater deve ocorrer difusão e crescimento de cristais de  $\text{PbI}_2$  na malha mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ . No sentido de estudar e otimizar este intervalo de tempo, efetuou-se o estudo ótico, estrutural e morfológico de filmes de  $\text{MAPbI}_3$  e  $\text{PbI}_2$  em que os tempos de espera para adsorção de  $\text{PbI}_2$  em  $\text{TiO}_2$  são, respetivamente, 1, 3 e 5 minutos.

### 6.2.3.1 - Caracterização morfológica por Microscopia eletrônica de varredura de filmes de $PbI_2$ crescidos em $TiO_2$

Imagens de micrografia MEV de amostras de  $PbI_2$  adsorvido em  $TiO_2$  por spin coating estão presentes na [figura 66](#). A adsorção é efetuada a 0 rpm durante, respectivamente, 1, 3 e 5 minutos. Após este tempo o spin coater foi acionado a 2400 rpm por 30 segundos. As amostras foram recozidas a 70°C por 30 minutos e guardadas num dessecador sob baixo vácuo. É possível observar que o filme mais uniforme é aquele em que o tempo de espera foi de 3 minutos. Outra observação interessante é o entorno dos cristais maiores de  $PbI_2$ , onde não há filme de  $PbI_2$ . É como se os cristais menores de  $PbI_2$  se aglomerassem, deixando grandes áreas do filme de  $TiO_2$  sem cobertura.



*Figura 66 - Imagens MEV com ampliação de 100x de filmes de  $PbI_2$  adsorvidos em  $TiO_2$ , com diferentes tempos de espera. **A** - 1 minuto; **B** - 3 minutos; **C** - 5 minutos; **D** - MEV(500x)/mapeamento composicional EDS de cristais de  $PbI_2$  em  $TiO_2$  (tempo de espera 3 minutos) – os pequenos cristais dispersos que se vê em **B** com ampliação de 100x são ampliados a 500x em **D** (este trabalho).*

### 6.2.3.2 - Caracterização ótica de filmes de MAPbI<sub>3</sub> crescidos em TiO<sub>2</sub> para diferentes tempos de espera na adsorção de PbI<sub>2</sub>

Mediu-se os espectros de absorção de três filmes de MAPbI<sub>3</sub> - DB1m, DB3m e DB5m, em que o número, 1, 3 ou 5 indica o tempo (minutos) que se deixou o PbI<sub>2</sub> sendo adsorvido em TiO<sub>2</sub> a zero rpm, antes de iniciar a rotação do spin coater (5000 rpm por 30 segundos). Apresenta-se também o espectro de um filme de PbI<sub>2</sub> adsorvido em TiO<sub>2</sub> em que o tempo de espera foi de três

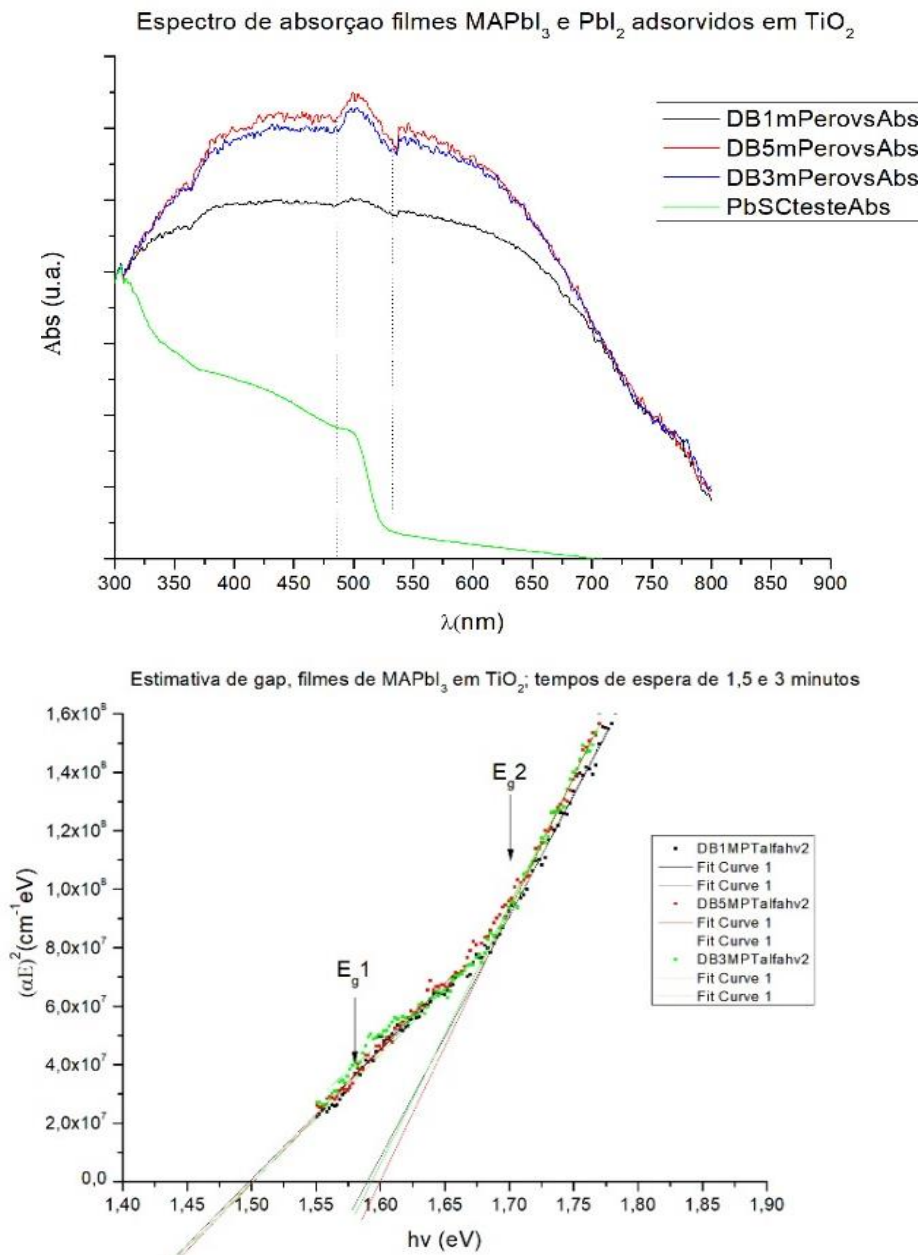


Figura 67 – À esquerda, espectro de absorção três filmes de MAPbI<sub>3</sub> e um filme de PbI<sub>2</sub>. O tempo de espera na adsorção de PbI<sub>2</sub> foi de, respectivamente, 1 minuto - DB1mPT, 5 minutos - DB5mPT, 3 minutos - DB3mPT. À direita – Estimativa do gap dos três filmes pelo método de Tauc, observa-se dois regimes lineares distintos, identificados como E<sub>g1</sub> e E<sub>g2</sub> (este trabalho).

minutos – [figura 67](#). O regime de absorção inicia em torno de 800nm. Há uma variação da taxa de absorção em torno de 775nm. Nesta região do espectro, os efeitos difusivos de TiO<sub>2</sub> apresentam-se dominantes (c.f. [6.1.2](#)) e podem contribuir para o comportamento observado. Em torno de 538 nm observa-se um novo pico de absorção, que corresponde à fase de PbI<sub>2</sub> presente no filme de MAPbI<sub>3</sub>, como é possível perceber pela análise do espectro de absorção de PbI<sub>2</sub> também presente no gráfico. O perfil de absorção dos três filmes é similar, aumentando o coeficiente de absorção com o tempo de adsorção de PbI<sub>2</sub> em TiO<sub>2</sub>.

A energia do gap em cada filme foi estimada por extrapolação de ajuste linear efetuado pela minimização da diferença dos quadrados. Este ajuste linear é efetuado sobre as curvas  $\alpha E$  em função de  $E$ , conforme o método de Tauc. Observa-se dois regimes lineares passíveis de escolha para o ajuste linear. No primeiro, identificado com  $E_{g1}$ , obtêm-se  $E_g \approx 1,5\text{eV}$  para cada uma das amostras, que é o valor de referência reportado pela generalidade dos trabalhos<sup>166</sup>. No regime  $E_{g2}$ ,  $E_g \approx 1,60\text{eV}$ . Na equação de Tauc, o expoente  $tr=2$  é reservado para materiais com transições características de gap indireto. Quando se plota para  $tr=2$  os ajustes lineares são fracos e acha-se valores de gap mais baixos, que não correspondem ao comportamento observado no espectro de absorção. Conclui-se que o mecanismo principal de transição é mediado unicamente por fótons. Apesar de MAPbI<sub>3</sub> ser classificado como material de gap direto, há uma crescente discussão<sup>97,166</sup> relativamente à presença de um gap indireto muito próximo do gap direto ( $\Delta E=0,60\text{meV}$ ). Na [tabela 11](#) apresenta-se os valores de  $E_g$  estimados para cada amostra e o respetivo fator  $R$ , que mede a qualidade do ajuste, sendo máxima quando  $R=1$  e aceitável até  $R \geq 0,95$ .



*Tabela 11 - Estimativa de  $E_g$  por ajuste linear às curvas  $\alpha^*E$  em função de  $E$*

	DB1MIN	DB3MIN	DB5MIN
<b>E<sub>g</sub>1 (EV)</b>	1.49	1.47	1.50
<b>E<sub>g</sub>2 (EV)</b>	1.59	1.59	1.60
<b>R1</b>	0.98	0.96	0.97
<b>R2</b>	0.97	0.99	0.99

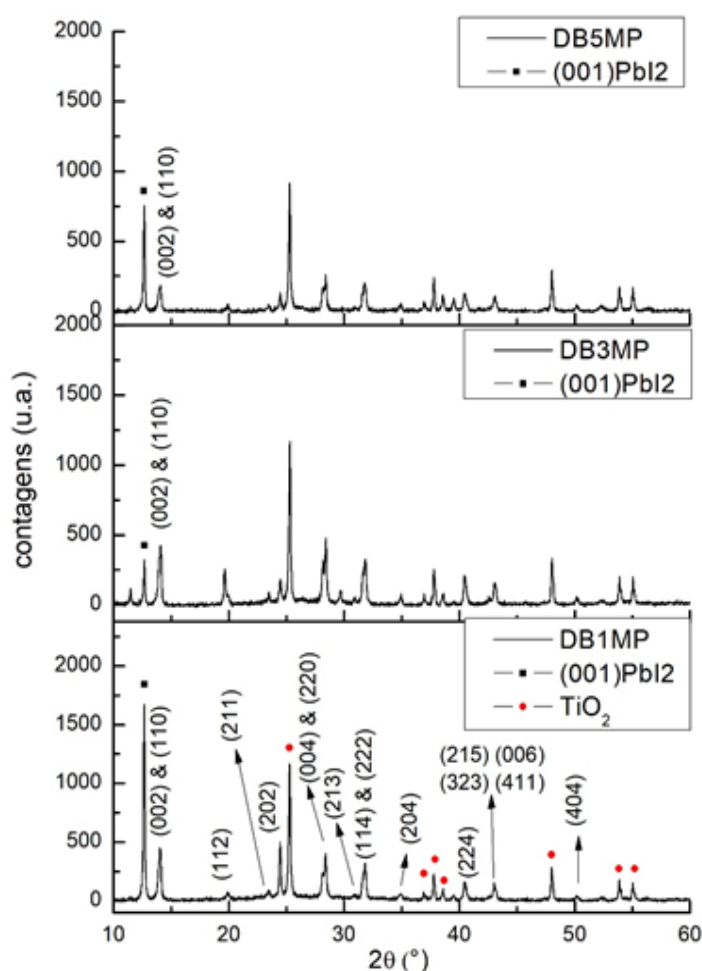
### **6.2.3.3 - Caracterização XRD de filmes MAPbI<sub>3</sub> crescidos em TiO<sub>2</sub> para diferentes tempos de espera na adsorção de PbI<sub>2</sub>**

A [figura 68](#), apresenta os difratogramas XRD de três amostras - DB1\_3\_5MP (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>), em que deposição de PbI<sub>2</sub> foi efetuada com determinados tempos de espera, respetivamente, 1, 3 e 5 minutos. Após deposição de PbI<sub>2</sub> os filmes são mergulhados na solução precursora de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I e recozidos a 90°C por 10 minutos. A conversão de PbI<sub>2</sub> em MAPbI<sub>3</sub> mostra-se mais completa no caso em que o tempo de espera foi de 3 minutos. Este resultado complementa e vai de encontro às observações de Sigalit et al.<sup>167</sup>. O pico em 12,68° corresponde à fase de PbI<sub>2</sub> (assinalado com ponto preto) e o pico correspondente à convulsão de (002) e (110), são dois picos característicos da fase tetragonal de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. O pico mais intenso do espectro, em 25,26°, assim como outros picos presentes, de acordo com JDPS 03-065-5714, correspondem aos picos do padrão de difração de TiO<sub>2</sub> anatase – será, portanto, uma contribuição do substrato de TiO<sub>2</sub>. A explicação para o aparecimento do padrão de difração de TiO<sub>2</sub>, relativamente mais intenso nas amostras DB1\_3\_5MP, que nas amostras analisadas em [6.2.2](#), é que a deposição de TiO<sub>2</sub> foi efetuada por doctor blade para as amostras analisadas na [fig. 68](#) e por spin coating em [6.2.2](#). Pôde-se constatar em [6.1.1](#) que a deposição por spin coating resulta num filme significativamente menos compacto e espesso. Em medidas XRD de filmes de TiO<sub>2</sub>, verifica-se que o padrão de difração de filmes depositado por spin coating é menos intenso, comparado aquele obtido nas mesmas condições para filmes de TiO<sub>2</sub> depositados por doctor blade – na [secção 6.2.4.3](#) é apresentado o padrão XRD



(medido) de  $\text{TiO}_2$  em pó. Na [tabela 12](#) apresenta-se as posições dos picos XRD de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , que se determinou ter célula unitária tetragonal. As constantes de rede foram calculadas para cada uma das amostras e comparadas com os valores teóricos. As constantes de rede, “a=b” e “c” para a amostra DB3MP apresentam valores, respetivamente, de 8,88 Å e 12,64 Å, próximos dos valores teóricos de referência para a fase tetragonal<sup>62</sup>, respetivamente, 8,80 Å e 12,68 Å. Na comparação dos padrões de DB1MP e DB3MP, verifica-se que os picos principais correspondentes à fase tetragonal de  $\text{MAPbI}_3$  apresentam intensidade similar, apesar de em DB1MP a fase de  $\text{PbI}_2$  ser dominante, contrastando com o verificado em DB3MP, em que os picos principais de cada fase, respetivamente, de  $\text{PbI}_2$  e  $\text{MAPbI}_3$ , apresentam intensidade similar. A explicação sobre esta observação rende alguns comentários sobre o aspecto

XRD filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  em  $\text{TiO}_2$  - 1,3,5 minutos de espera



*Figura 68 - Padrões de difração de  $\text{MAPbI}_3$  adsorvido em  $\text{TiO}_2$ . Estudo da influência do tempo de adsorção de  $\text{PbI}_2$  em  $\text{TiO}_2$ . Os índices no identificador das amostras, 1,3,5 – correspondem ao número de minutos de adsorção de  $\text{PbI}_2$  em cada caso (este trabalho).*

do filme de  $PbI_2$  em DB1MP, antes da segunda etapa do processo de crescimento de  $MAPbI_3$ . Nesta amostra, com tempo de espera de 1 minuto, o filme de  $PbI_2$  apenas cobriu parcialmente cerca de metade da amostra, apresentando-se quase inexistente na outra metade. A região da amostra analisada em XRD é aquela onde o filme de  $PbI_2$  cobria  $TiO_2$ , estando relativamente evidente que nesta extremidade da amostra se acumulou uma quantidade excessiva de  $PbI_2$ , após o spin coater ter sido acionado, resultando num pico muito intenso de  $PbI_2$  e dificultando a formação do filme de  $MAPbI_3$  na segunda etapa. Este comentário pode também explicar por que o tamanho dos cristalitos (*nas tabelas em seguida*) não se observa de acordo com o esperado, com base na análise morfológica por MEV ([cap.6.2.3.1](#)). Na análise morfológica por MEV, observa-se que em DB1MP e DB5MP a variância do tamanho dos grãos é grande, relativamente a DB3MP, havendo regiões com grãos extremamente pequenos e regiões com grãos relativamente enormes. Esta distribuição muito pouco uniforme do tamanho dos grãos pode explicar por que a estimativa do tamanho dos cristalitos apresenta valores maiores para DBMP1 e menores para DB5MP – apesar de em DB5MP se observarem grãos bastante maiores que em DB1MP, a uniformidade do filme é bastante menor em DB5MP, estando a vasta maioria da área coberta por grãos relativamente muito menores.

*Tabela 12 - Picos de difração correspondentes à fase de  $MAPbI_3$  tetragonal<sup>62</sup>. Os demais picos, correspondentes às fases de  $TiO_2$  e  $PbI_2$  não estão presentes nas tabelas. Por ordem, de cima para baixo, são apresentados os picos XRD referentes às amostras em que  $PbI_2$  foi adsorvido, respetivamente, durante 1, 3 e 5 minutos.*

XRD, DB1MP - crescimento de $MAPbI_3$ em $TiO_2$ , tempo de espera 1 minuto								
	$2\theta$	LMA ( $2\theta$ )	$sen\theta$	$I/I_0$	d (Å)	(hkl)	Constantes de rede	
							a	c
1	13,95	0,23	0,12	0,474	6,34	(002)	0	12,68
2	14,07	0,15	0,12	0,649	6,29	(110)	8,895403	0
3	19,92	0,24	0,17	0,105	4,45	(112)	0	12,60307
4	23,46	0,17	0,20	0,091	3,79	(211)	0	12,57009
5	24,46	0,14	0,21	0,933	3,63	(202)	0	12,58408
6	28,14	0,25	0,24	0,503	3,17	(004)	0	12,68

7	28,39	0,20	0,25	1,000	3,14	(220)	8,881261	0
8	30,89	0,19	0,27	0,038	2,89	(213)	0	12,62767
9	31,62	0,21	0,27	0,318	2,83	(114)	0	12,67796
10	31,82	0,18	0,27	0,579	2,81	(222)	0	12,55354
11	34,87	0,28	0,30	0,095	2,57	(204)	0	12,6006
12	40,48	0,28	0,35	0,307	2,23	(224)	0	12,66005
13	42,37	0,03	0,36	0,060	2,13	(215)	0	12,61382
14	42,53	0,11	0,36	0,077	2,12	(006)	0	12,72
15	42,69	0,13	0,36	0,034	2,12	(323)	0	12,46249
16	42,92	0,09	0,37	0,099	2,10	(411)	0	9,295122
17	43,03	0,002	0,37	0,413	2,10	(314)	0	12,6378
18	43,08	0,27	0,37	0,313	2,10	(402)	0	12,84799
19	50,19	0,27	0,42	0,070	1,82	(404)	0	12,68911
<b>Estimativa tamanho dos cristalitos MAPbI<sub>3</sub> (nm)</b>							<b>"a" médio</b>	<b>"c" médio</b>
47.95							8,89	12,44
<b>XRD, DB3MP - crescimento de MAPbI<sub>3</sub> em TiO<sub>2</sub>, tempo de espera 3 minutos</b>								
	<b>2θ</b>	<b>LMA</b>	<b>senθ</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>d (Å)</b>	<b>(hkl)</b>	<b>Constantes de rede</b>	
		<b>(2θ)</b>					<b>a</b>	<b>c</b>
1	13,97	0,26	0,12	0,676	6,33	(002)	0	12,66349
2	14,10	0,13	0,12	0,725	6,27	(110)	8,872289	0
3	19,64	0,20	0,17	0,627	4,51	(112)	0	12,98968
4	19,96	0,26	0,17	0,151	4,44	(200)	8,886098	0
5	23,48	0,18	0,20	0,233	3,78	(211)	0	12,46193
6	24,47	0,20	0,21	0,377	3,63	(202)	0	12,63962
7	28,15	0,23	0,24	0,603	3,17	(004)	0	12,6649
8	28,42	0,17	0,25	1,000	3,14	(220)	8,872084	0
9	30,91	0,32	0,27	0,115	2,89	(213)	0	12,63413
10	31,64	0,25	0,27	0,384	2,82	(114)	0	12,64948
11	31,83	0,20	0,27	0,689	2,81	(114)	0	12,55746
12	34,90	0,28	0,30	0,132	2,57	(204)	0	12,58896
13	34,94	0,02	0,30	0,076	2,56	(312)	0	12,59142
14	40,42	0,07	0,35	0,261	2,23	(224)	0	12,65746
15	40,52	0,29	0,35	0,386	2,22	(400)	8,894516	0
16	42,54	0,05	0,36	0,090	2,12	(006)	0	12,73558
17	42,70	1,43	0,36	0,066	2,12	(323)	0	12,37794
18	43,02	0,15	0,37	0,246	2,10	(314)	0	12,6505
19	43,08	0,04	0,37	0,103	2,10	(402)	0	12,77349
20	43,16	0,15	0,37	0,191	2,09	(330)	8,882092	0
21	50,30	0,07	0,42	0,123	1,81	(404)	0	12,53735
<b>Estimativa tamanho dos cristalitos MAPbI<sub>3</sub> (nm)</b>							<b>"a" médio</b>	<b>"c" médio</b>

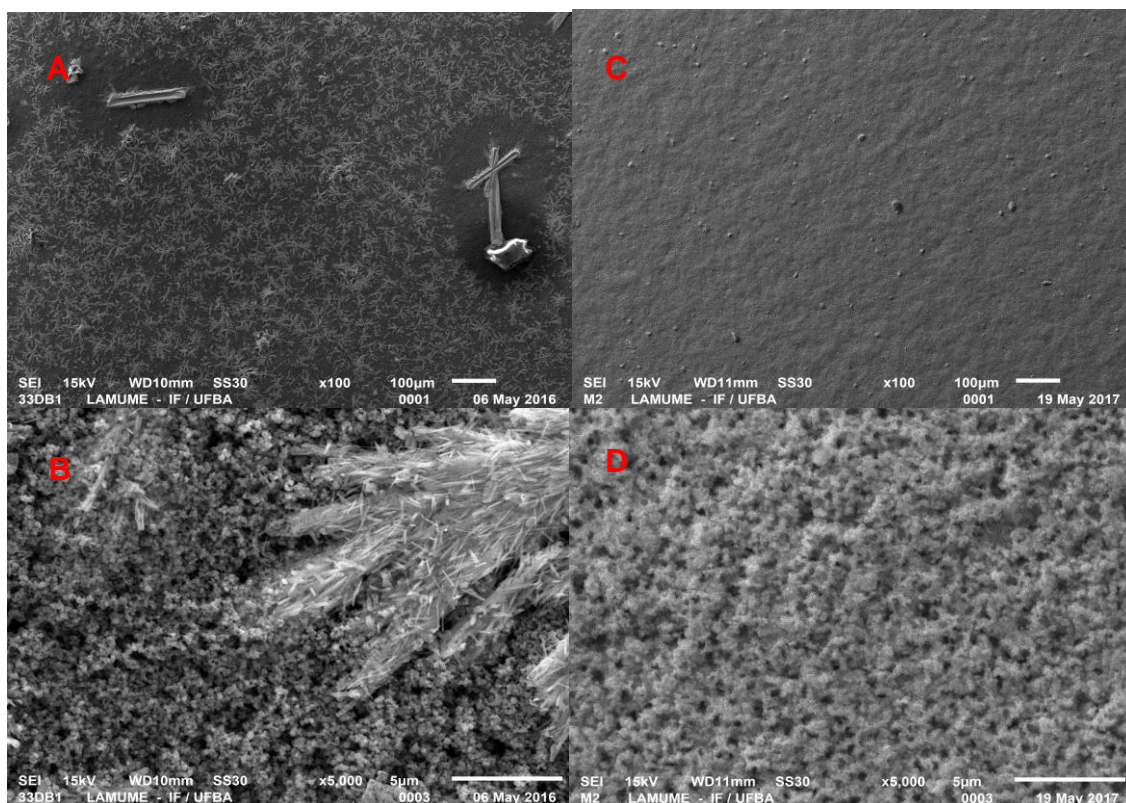
43.16							8,88	12,64
XRD, DB5MP - crescimento de MAPbI <sub>3</sub> em TiO <sub>2</sub> , tempo de espera 5 minutos								
	$2\theta$	LMA ( $2\theta$ )	$sen\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	(hkl)	Constantes de rede	
							a	C
1	13,97	0,27	0,12	0,731	6,33	(002)	0	12,67
2	14,08	0,14	0,12	1,000	6,28	(110)	8,882794	0
3	19,91	0,14	0,17	0,238	4,45	(112)	0	12,64384
4	23,21	0,18	0,20	0,052	3,83	(211)	0	14,46461
5	23,46	0,21	0,20	0,185	3,79	(202)	0	14,52596
6	28,17	0,32	0,24	0,691	3,16	(004)	0	12,65654
7	28,42	0,19	0,25	0,905	3,14	(220)	8,871861	0
8	31,60	0,22	0,27	0,361	2,83	(213)	0	12,09051
9	31,81	0,28	0,27	0,867	2,81	(114)	0	12,57074
10	34,76	0,14	0,30	0,119	2,58	(204)	0	12,66415
11	34,94	0,18	0,30	0,198	2,56	(312)	0	12,61467
12	40,48	0,38	0,35	0,598	2,23	(224)	0	12,62726
13	42,19	0,05	0,36	0,094	2,14	(215)	0	12,69988
14	42,53	0,14	0,36	0,089	2,12	(006)	0	12,73723
15	43,07	0,29	0,37	0,448	2,10	(314)	0	12,62734
16	50,18	0,27	0,42	0,178	1,82	(404)	0	12,63658
							"a" médio	"c" médio
30.83 nm							8,88	12,87

#### 6.2.4 - Efeito da temperatura do substrato na formação de filme Pbl<sub>2</sub>

Para estudar o efeito da temperatura no crescimento do filme de Pbl<sub>2</sub> – 1ª etapa no processo de deposição de MAPbI<sub>3</sub> - pré-aqueceu-se o substrato de vidro/TiO<sub>2</sub> a 170°C por 10 minutos. O substrato de vidro/TiO<sub>2</sub> foi então transferido rapidamente para o spin coater e depositou-se a solução de Pbl<sub>2</sub>/DMF. Assim que todo o filme de TiO<sub>2</sub> é coberto pela solução de Pbl<sub>2</sub>/DMF (gotejada com pipeta de Pasteur) é imediatamente ligado o spin coater, não havendo por isso um tempo de espera para adsorção de Pbl<sub>2</sub> em TiO<sub>2</sub>, como em 6.2.3. Com TiO<sub>2</sub> a 170°C, a formação do filme de Pbl<sub>2</sub> é quase imediata, em contraste com o que acontece no processo a temperatura ambiente, em que a mudança de cor - para o amarelo característico de Pbl<sub>2</sub> - só ocorre quando se liga o spin coater.

#### **6.2.4.1 - Caracterização morfológica por Microscopia eletrônica de varredura e EDS de filmes de $PbI_2$ crescidos em $TiO_2$ – Efeito da temperatura do substrato**

Compara-se imagens MEV, mapeamento EDS de superfície e microanálise composicional por EDS de filmes de  $PbI_2$  crescidos em  $TiO_2$  com e sem pré-aquecimento do substrato de  $TiO_2$ . O filme de  $PbI_2$  crescido sem pré-aquecimento de  $TiO_2$  é aquele em que houve um tempo de espera de 3 minutos para a deposição de  $PbI_2$ , por se ter revelado o melhor dessa série, em que se testou diferentes tempos de espera. Comparativamente ao melhor filme de  $PbI_2$  sem pré-aquecimento -com três minutos de espera para adsorção de  $PbI_2$  - os filmes com aquecimento prévio do substrato de  $TiO_2$  ( $170^\circ C$ ) resultaram notavelmente mais uniformes, conforme presente na [figura 69](#). Utiliza-se duas ampliações, de 100X e 5.000X, para cada um dos filmes. Do lado esquerdo ([fig. 69 A e B](#)) apresenta-se imagens de filme de  $PbI_2$  crescido à temperatura ambiente, com tempo de espera de três minutos na adsorção de  $PbI_2$  em  $TiO_2$ . Do lado direito ([fig. 69 C e D](#)), imagens MEV (com ampliações de 100X e 5.000 vezes), de filme de  $PbI_2$  adsorvido em  $TiO_2$  pré-aquecido a  $170^\circ C$ , dando-se start no spin coater imediatamente após a solução  $PbI_2/DMF$  entrar em contato com  $TiO_2$ . . A adsorção de  $PbI_2$  à temperatura ambiente (3 minutos de espera) resultou num filme com grãos dispersos em ilhas. A maior uniformidade do filme de  $PbI_2$  depositado em substrato pré-aquecido também é revelada no mapeamento composicional por EDS ([fig. 70](#)), onde a distribuição dos elementos chumbo e iodo é drasticamente mais uniforme. Também a concentração ([tabela 13](#)), obtida por EDS, acordo com o composto  $PbI_2$ , no caso em que houve pré-aquecimento de  $TiO_2$  para a adsorção de  $PbI_2$

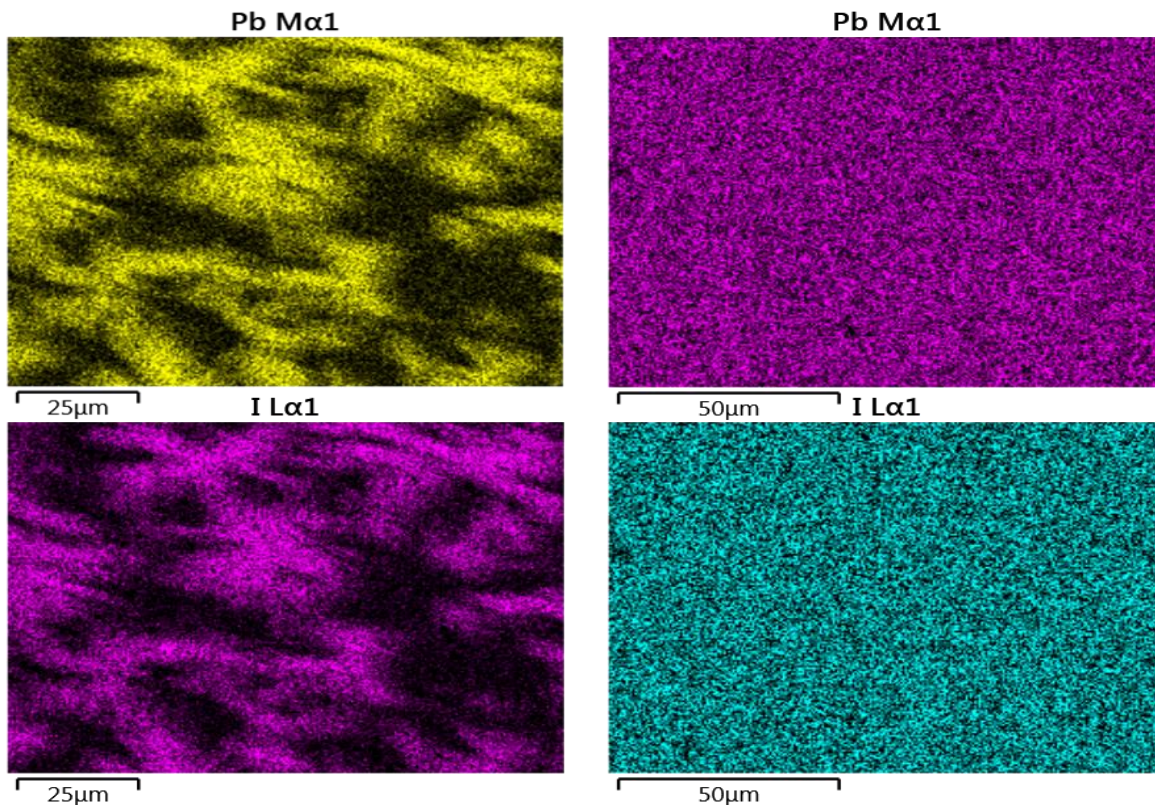


*Figura 69 - Microscopia eletrônica de varrimento de filmes de  $PbI_2$  adsorvidos em  $TiO_2$  com ampliações de 100x (A e C) e 5000x (B e D). À esquerda (A e B) filme de  $PbI_2$  adsorvido em  $TiO_2$  à temperatura ambiente. À direita (C e D) filme de  $PbI_2$  adsorvido em  $TiO_2$  a  $170^\circ C$ . Verifica-se uma maior homogeneidade do filme de  $PbI_2$  quando o substrato de  $TiO_2$  é pré-aquecido. Em A e B, a adsorção ocorre a temperatura ambiente e espera-se cerca de 3 minutos até acionar o spin coater, formando-se cristais maiores mas um filme menos homogêneo (est trabalho).*

*Tabela 13 - Microanálise composicional por EDS de duas amostras  $TiO_2/PbI_2$ . Apenas são mostrados os resultados referentes aos elementos chumbo e iodo, relevantes na discussão. Observa-se uma proporção mais próxima da estequiometria do composto  $PbI_2$ , quando a adsorção de iodeto de chumbo ocorreu com pré-aquecimento do substrato de  $TiO_2$ .*

Elemento	% atômica (sem aquecimento de $TiO_2$ )	% atômica (aquecimento de $TiO_2$ a $170^\circ C$ )
I	1,51	1,75
Pb	1	1





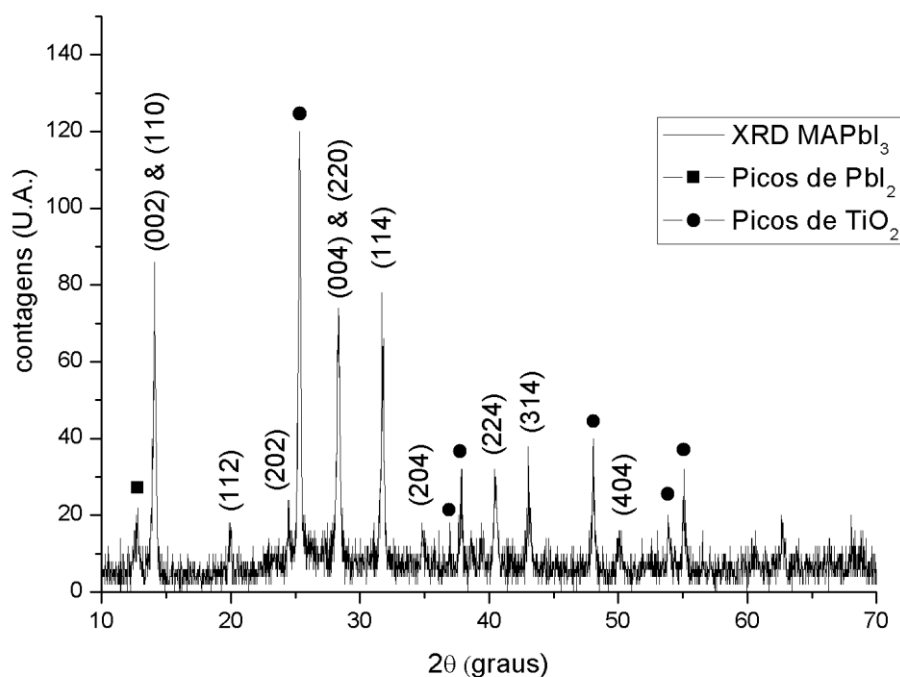
*Figura 70 - Mapeamento por EDS da distribuição espacial dos elementos Chumbo e Iodo. À esquerda, quando a adsorção de  $PbI_2$  ocorre à temperatura ambiente. À direita, adsorção de  $PbI_2$  em  $TiO_2$  pré-aquecido a  $170^\circ C$  (este trabalho).*

#### **6.2.4.2 - Caracterização XRD de filmes de $MAPbI_3$ crescidos em $TiO_2$ – Efeito da temperatura do substrato**

Após adsorção de  $PbI_2$  em filme mesoporoso de  $TiO_2$  pré-aquecido, a amostra é mergulhada em solução precursora com o cátion orgânico ( $CH_3NH_3I$  em propanol), por 20 segundos, formando-se o filme de  $MAPbI_3$  na rede mesoporosa de  $TiO_2$ . Após este processo a amostra é recozida a  $80$  graus por 10 minutos. Na [figura 71](#) apresenta-se o padrão de difração da amostra de  $MAPbI_3$  em que, na 1ª etapa de deposição, houve pré-aquecimento de  $TiO_2$  a  $170^\circ C$  – (ver na [tabela 14](#) os picos os picos que correspondem à fase  $CH_3NH_3PbI_3$ ). A intensidade do pico (110) correspondente a  $MAPbI_3$  é cerca de 6,7 vezes maior que o pico (001) correspondente à fase de  $PbI_2$ . Comparando com os padrões de difração das [secções 6.2.2 & 6.2.3.3](#), em que essa razão é, respetivamente, 2,1 e 1,3; constata-se que a conversão de  $PbI_2$  para a fase tetragonal de  $MAPbI_3$  é relativamente muito mais extensa quando há pré-aquecimento de  $TiO_2$  na primeira etapa de deposição de  $MAPbI_3$ . Alguns picos

intensos correspondentes à fase anatase de  $\text{TiO}_2$  aparecem no padrão de difração, indicando que a formação do filme ocorre predominantemente em profundidade, nos poros do filme de  $\text{TiO}_2$  e não na superfície. Obtém-se assim, um filme de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado com perovskita, em contraste com um filme de perovskita no topo de  $\text{TiO}_2$ . Esta configuração pode ocorrer devido à grande espessura do filme de  $\text{TiO}_2$  – ordem de  $10\ \mu\text{m}$  – em contraste com outros trabalhos, em que o filme mesoporoso apresenta espessura da ordem de  $0,5\ \mu\text{m}$  e está depositado no topo de um filme compacto de  $\text{TiO}_2$  com espessura de menos de  $0,5\ \mu\text{m}$ . O facto de a conversão em perovskita ter sido dramaticamente mais completa que nas [secções 6.2.2 & 6.2.3.3](#), pode dever-se à visível melhor uniformidade do filme de  $\text{PbI}_2$  que se forma com o pré-aquecimento de  $\text{TiO}_2$  ([figuras 69 e 70](#)) assim como pela expectável formação de cristais de  $\text{PbI}_2$  menores – deposição imediata - aumentando a área de contato de  $\text{PbI}_2$  com solução precursora orgânica durante a segunda etapa de crescimento de  $\text{MAPbI}_3$ . O fato de a conversão não ser completa, pode ser devido, entre outros fatores, à elevada quantidade de umidade, que promove o mecanismo inverso à formação de  $\text{MAPbI}_3$ <sup>113,168</sup>.

Padrao XDR de filme de  $\text{MAPbI}_3$  - deposição de  $\text{PbI}_2$  com pré-aquecimento de  $\text{TiO}_2$



*Figura 71 - Padrão de difração de filme de  $\text{MAPbI}_3$  depositado com pré-aquecimento de  $\text{TiO}_2$ . - A fase correspondente a  $\text{PbI}_2$  revela-se relativamente bastante menor em qualquer padrão de  $\text{MAPbI}_3$  apresentado anteriormente neste trabalho (este trabalho).*



A não conversão completa de  $PbI_2$  em  $MAPbI_3$  é comum na generalidade dos trabalhos, mesmo com utilização de *glove box*.

*Tabela 14 - Picos de difração correspondentes à fase de  $MAPbI_3$  tetragonal [62]. Os demais picos, correspondentes às fases de  $TiO_2$  e  $PbI_2$  não estão presentes na tabela.*

XRD, MAPBI3 crescido em TiO <sub>2</sub> – Deposição de PbI <sub>2</sub> com pré-aquecimento de TiO <sub>2</sub>								
	2θ	LMA	senθ	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	(hkl)	Constantes de rede (Å)	
							A	c
1	13,93	0,41		0,22	6,35	(002)	-----	12,70
	14,10	0,22	0,12	1,00	6,28	(110)	8,88	-----
2	19,93	0,24	0,17	0,17	4,45	(112)	-----	12,60
3	24,47	0,24	0,21	0,19	3,64	(202)	-----	12,61
4	28,32	0,24	0,25	0,88	3,15	(220)	8,90	-----
5	31,75	0,24	0,28	0,72	2,82	(114)	-----	12,59
6	34,87	0,24	0,30	0,14	2,57	(204)	-----	12,60
7	40,47	0,24	0,35	0,31	2,23	(224)	-----	12,61
8	43,01	0,20	0,38	0,28	2,10	(314)	-----	12,64
9	50,03	0,39	0,44	0,11	1,82	(404)	-----	12,70
<b>Estimativa tamanho dos cristalitos MAPBI<sub>3</sub> (nm)</b>							<b>“a” médio</b>	<b>“c” médio</b>
41.82							8,89	12,64

O tamanho dos cristalitos na direção [114] é estimado em 47 nm. A validade desta estimativa, enquanto dado de comparação é muito limitada, tendo em conta que em filmes finos há direções preferenciais de crescimento que podem variar entre as diferentes amostras em análise.

As constantes de rede foram calculadas para a rede tetragonal e estão de acordo com os valores encontrados ao longo deste trabalho (*tabela 14*). Estão também muito próximos dos valores encontrados em outros trabalhos para a denominada fase  $\beta$  de  $CH_3NH_3PbI_3$ , em que  $a=b= 8,85 \text{ \AA}$  e  $c=12,64 \text{ \AA}$ .

### 2.4.3 – Estudo da temperatura e tempo de recozimento ideais de $MAPbI_3$

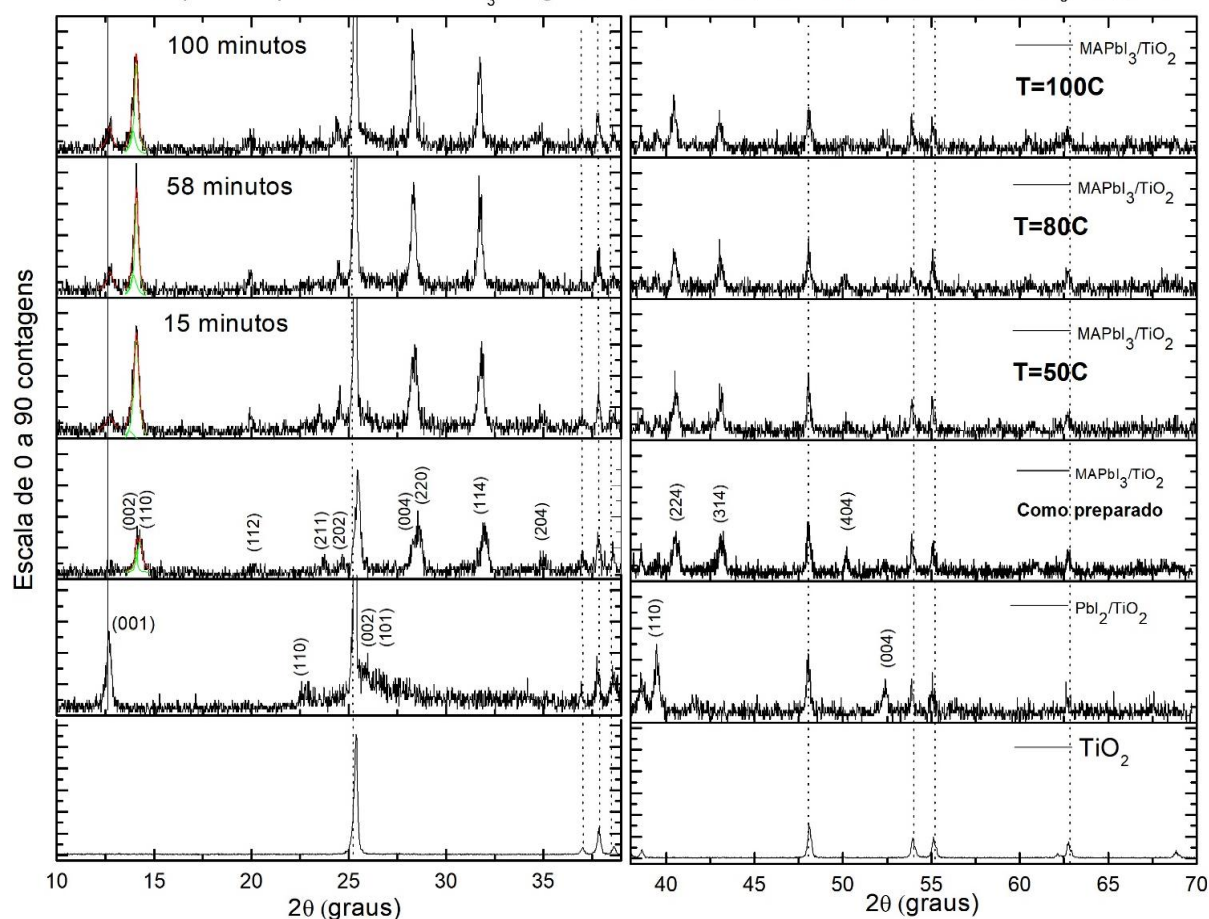
Após as duas etapas de deposição de  $MAPbI_3$ , o filme é recozido, ocorrendo a recristalização dos grãos que compõe o filme, melhorando as características optoeletrônicas de  $MAPbI_3$ <sup>169</sup>. Por outro lado, temperatura muito

elevada ou demasiado tempo de recozimento resulta na degradação do filme de MAPbI<sub>3</sub>.

Para estudar a dinâmica de recristalização do filme, foram efetuadas medidas XRD durante o processo (o recozimento ocorreu in situ no XRD). Definiu-se uma rampa de aquecimento até 100°C, com três patamares em 50°C, 80°C e 100°C. A taxa de aumento de temperatura é de 10°C por minuto nas rampas e estabiliza 10 minutos em cada patamar. Após estabilização por 10 minutos, a medida XRD inicia a aquisição durante cerca de 30 minutos. Após aquisição do padrão, a rampa de aquecimento evoluiu até ao próximo patamar. A [figura 72](#), apresenta seis padrões de difração XRD:

1. Picos do padrão de difração de TiO<sub>2</sub> em pó.
2. Picos de difração de PbI<sub>2</sub> em TiO<sub>2</sub> da amostra em análise antes da reação com CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I.
3. Picos de difração de MAPbI<sub>3</sub> em TiO<sub>2</sub>, antes do recozimento.
4. Picos de difração de MAPbI<sub>3</sub> em TiO<sub>2</sub> em cada patamar de temperatura/tempo de recozimento.

O filme de MAPbI<sub>3</sub> sem recozimento revela-se menos cristalino que os filmes recozidos, sendo que, com recozimento durante 58 minutos e atingindo a temperatura de 80°C, maximizou-se a intensidade do pico dominante da fase tetragonal de MAPbI<sub>3</sub> (convolução entre 002 e 110). Não está completamente claro se a evolução presente na [figura 72](#) se deve fundamentalmente ao tempo de recozimento, como afirmam Yang et al.<sup>169</sup>, ou à temperatura em que ocorre o recozimento, variando de 50°C a 100°C. Poderemos afirmar que o recozimento a 80°C por cerca de 60 minutos é uma boa referência para a continuação do trabalho, mas outras medidas a temperatura constante devem ser efetuadas para entender completamente a influência do tempo de recozimento. O fato de o filme de MAPbI<sub>3</sub> sem recozimento apresentar uma menor intensidade do pico (001) característico de PbI<sub>2</sub> deve ser associado ao menor grau de cristalinidade da mistura de fases que se forma após PbI<sub>2</sub> reagir



*Figura 72 - Estudo do padrão de difração de uma amostra MAPbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> em função do tempo de recozimento, até se atingir 100°C. As medidas são tomadas depois de a temperatura estabilizar por 10 minutos em cada patamar. Para uma identificação mais clara dos picos, incluem-se os padrões de difração de TiO<sub>2</sub> e de PbI<sub>2</sub>. O padrão de PbI<sub>2</sub> foi tomado nesta mesma amostra, após a primeira etapa de deposição que consiste na deposição de PbI<sub>2</sub> (este trabalho).*

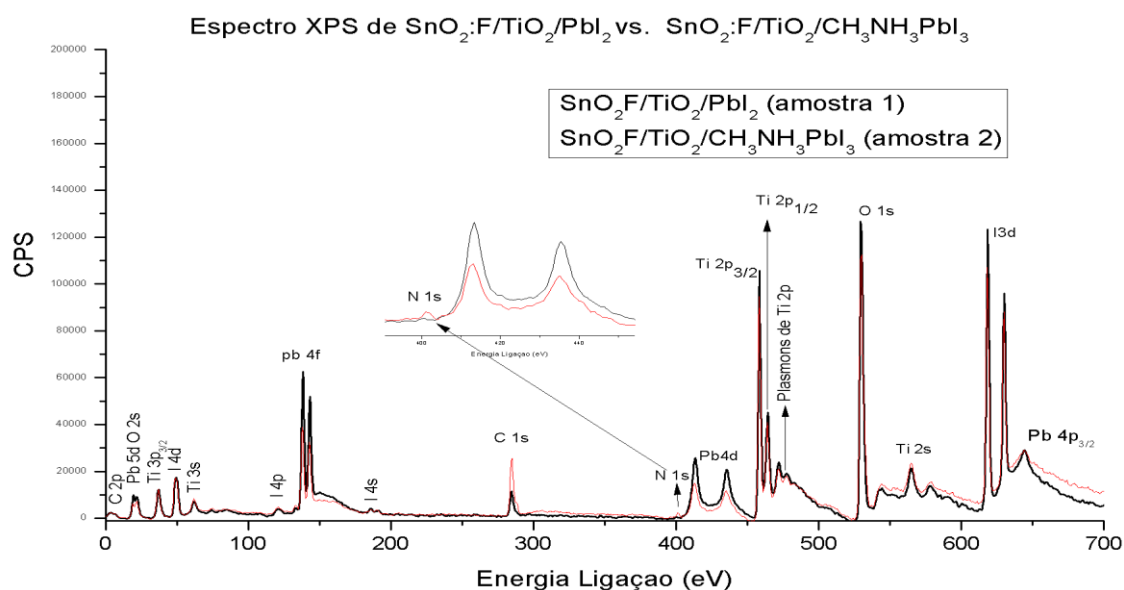
com o composto orgânico. No processo de recozimento, o grau de cristalinidade das fases presentes no filme aumenta, o que resulta também num aparecimento do pico característico de  $\text{PbI}_2$ , muito alargado no perfil XRD de  $\text{MAPbI}_3$  sem recozimento. Por outro lado, no patamar de  $100^\circ\text{C}$  o pico de  $\text{PbI}_2$  aparece mais cristalino, relativamente ao perfil apresentado no patamar de  $80^\circ\text{C}$ . Também o pico característico de  $\text{MAPbI}_3$  [(002) e (110)] diminui de intensidade no patamar de  $100^\circ\text{C}$ , relativamente ao patamar de  $80^\circ\text{C}$ , revelando a reversão parcial de  $\text{MAPbI}_3$  em  $\text{PbI}_2$ .

Observa-se que o pico dominante da fase de  $\text{TiO}_2$  é menos intenso na amostra de  $\text{MAPbI}_3$  sem tratamento térmico. Uma das hipóteses para explicar esta observação vem corroborar, mais uma vez, que a formação do filme se dará preferencialmente no interior dos poros de  $\text{TiO}_2$ , ocorrendo esta reorganização com o processo de recozimento.

### **6.3 - CARACTERIZAÇÃO XPS DE FILMES DE $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$ VS. $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$ (PRÉ-AQUECIMENTO DO SUBSTRATO NA ADSORÇÃO DE $\text{PbI}_2$ )**

Na [figura 73](#) são apresentados os espectros XPS das Amostras: 1)  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$ ; 2)  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{Au}$ . A amostra 1 corresponde à primeira etapa do processo de deposição sequencial de  $\text{MAPbI}_3$ .  $\text{PbI}_2$  foi adsorvido em  $\text{TiO}_2$  com pré-aquecimento de  $\text{TiO}_2$  a  $170^\circ\text{C}$ . A amostra 2 corresponde a uma célula completa, em que se depositou ilhas de Au, por sputtering, no topo do filme de  $\text{MAPbI}_3$ . A região da amostra 2, medida neste espectro, não estava coberta por filme de Au, não havendo por isso contribuição de Au no espectro apresentado. As amostras 1 e 2 apresentam chumbo e iodo de  $\text{PbI}_2$  (no caso da amostra 2, o cátion orgânico –  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  – também contribui com iodo), titânio e oxigênio do filme de  $\text{TiO}_2$ , assim como carbono, normal em amostras preparadas ex-situ e presente na composição química de  $\text{MAPbI}_3$ . Na amostra 2 aparece um pico de nitrogênio em  $400,01\text{eV}$  – contribuição prevista pela composição de  $\text{MAPbI}_3$  - do cátion orgânico (MA,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ). Também a maior concentração de carbono na amostra 2, relativamente à amostra 1 é indicativa da presença do cátion orgânico. Olhando de perto os picos Pb 4f ([fig. 74](#)), observa-se essencialmente picos simétricos –

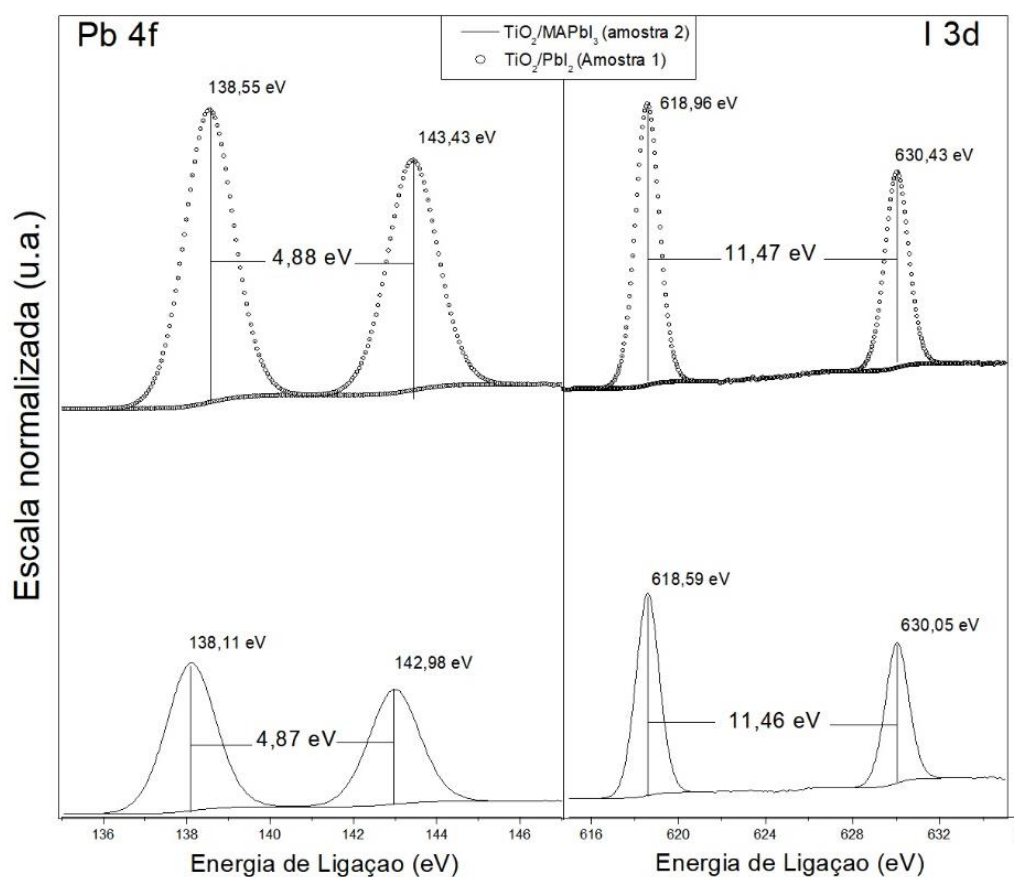
perfil esperado em semicondutores. Os elétrons de Pb 4f<sub>7/2</sub> apresentam energia de ligação de 138,55 eV na amostra 1 - TiO<sub>2</sub>/PbI<sub>2</sub> - precisamente o valor de



*Figura 73 - Espectro XPS de filmes de SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> e SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/PbI<sub>2</sub> preparados ex-situ. No inset do gráfico fica mais claro o pico correspondente ao nitrogenio presente no filme de MAPbI<sub>3</sub> (este trabalho).*

referência para PbI<sub>2</sub><sup>170</sup>) e de 138,11 eV para TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> (amostra 2), havendo um desvio de 0,44 eV, de acordo com os valores encontrados em outros trabalhos<sup>171</sup>. Este desvio é indicativo de ambiente químico distinto na amostra 2, o que sugere a presença de MAPbI<sub>3</sub>. A distância entre os picos Pb 4f<sub>7/2</sub> e Pb 4f<sub>5/2</sub> é de 4,9 eV nos dois casos, em acordo com os valores de referência<sup>143</sup>. O pico I 3d<sub>5/2</sub> aparece numa energia de ligação de 618,96 eV para a amostra TiO<sub>2</sub>/PbI<sub>2</sub> e 618,59 eV para TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>. Nas duas amostras o desdobramento spin-orbita apresenta uma diferença de energia de 11,4 eV entre os picos do duplete I 3d. A largura à meia altura dos picos Pb4f é de 1,4 eV e 1,26 eV para os picos I 3d. A distância em energia de ligação, entre os picos Pb4f e I 3d, é igual em ambas as amostras e de acordo com os valores de referência<sup>143</sup>, o que é indicativo da presença do mesmo estado de oxidação para o chumbo (Pb<sup>2+</sup>) nas duas amostras.

Na [figura 74](#) apresentam-se os espectros de alta resolução dos picos de O 1s e C 1S das duas amostras. A deconvolução dos picos foi realizada após determinação de linha de base tipo Shirley. O ajuste dos picos foi realizado por soma de funções gaussianas e lorentzianas. Os picos O1s e C1s revelam três ligações químicas distintas. Relativamente a O1s, os “picos 1”, centrados em 530,03 eV e 529,70 eV, respectivamente nas amostras 1 e 2, originam-se do oxigênio em  $\text{TiO}_2$ , pois, a concentração deste pico está na proporção de aproximadamente 2:1, relativamente à concentração de titânio



*Figura 74 - medidas XPS de alta resolução de Picos Pb 4f e I 3d das amostras 1 e 2*

([tabela 15](#)), e por outro lado, porque os valores de energia de ligação dos “picos 1 de O1s” estão de acordo com o valor de referência para óxidos metálicos<sup>172</sup>. O segundo e terceiro picos, estados mais oxidados de O1s, podem estar

associados a ligações, respetivamente, simples e duplas com carbono, na formação de hidrocarbonetos de superfície <sup>172</sup>.

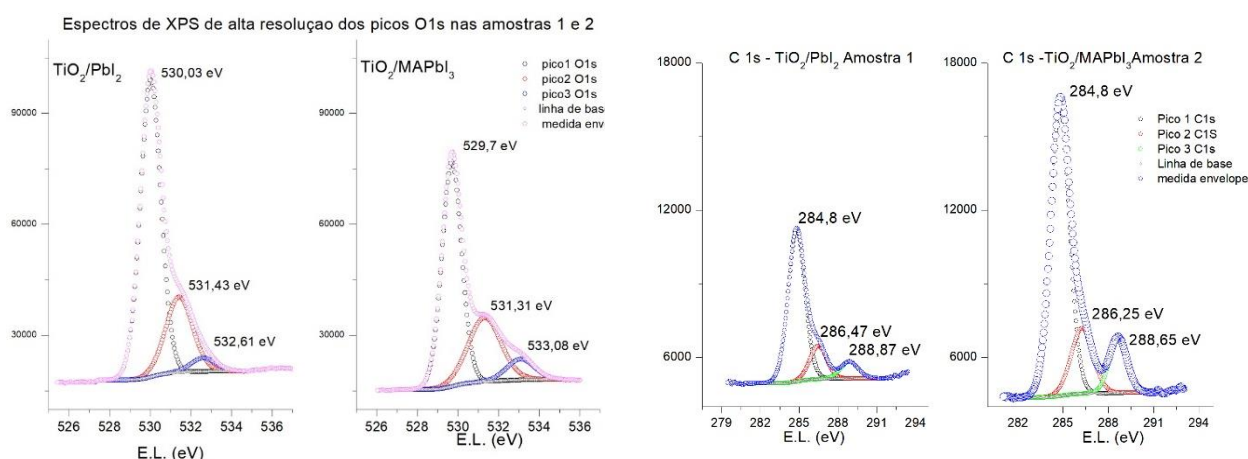
*Tabela 15 - Microanálise por XPS da concentração de cada elemento presente nas amostras 1 e 2. As concentrações para cada elemento são discriminadas por tipo de ligação química e pelo total presente, nas duas colunas mais à direita.*

<b>Amostra 1 - SnO<sub>2</sub>:F/TiO<sub>2</sub>/PbI<sub>2</sub></b>					
<b>Element</b>	<b>Ident.</b>	<b>Posição do pico</b>	<b>LMA</b>	<b>Conc. At. por pico</b>	<b>Conc. At. total.</b>
I	I 3d5/2	618,96	1,27	3,6	6,09
	I 3d3/2	630,43	1,26	2,49	
O	O 1s	530,03	1,18	39,27	54,5
	O 1s	531,43	1,55	13,06	
	O 1s	532,61	1,45	2,17	
Ti	Ti 2p3/2	458,81	1,07	12	18,01
	Ti 2p1/2	464,52	2,05	6,01	
C	C 1s	284,8	1,52	12,04	16,07
	C 1s	286,47	1,52	2,64	
	C 1s	288,87	1,57	1,39	
Pb	Pb 4f 7/2	138,55	1,38	2,96	5,33
	Pb 4f 5/2	143,43	1,4	2,37	
<b>TOTAL</b>					<b>100</b>
<b>Amostra2 - SnO<sub>2</sub>:F/TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub></b>					
<b>Element</b>	<b>Ident.</b>	<b>Posição do pico</b>	<b>LMA</b>	<b>Conc. At. por pico</b>	<b>Conc. At. total.</b>
I	I 3d5/2	618,59	1,25	2,56	4,34
	I 3d3/2	630,05	1,26	1,78	
O	O 1s	529,7	1,13	29,59	47,55
	O 1s	531,31	1,88	14,10	
	O 1s	533,08	1,59	3,86	
N	N1s	400,99	2,10	0,74	0,74
Ti	Ti 2p3/2	458,52	1,08	9,20	13,83
	Ti 2p1/2	464,23	2,09	4,63	
C	C 1s	284,8	1,46	21,62	31,1
	C 1s	286,25	1,68	5,62	
	C 1s	288,65	1,35	3,87	
Pb	Pb 4f7/2	138,11	1,38	1,36	2,44
	Pb 4f5/2	142,98	1,42	1,08	
<b>TOTAL</b>					<b>100</b>

O segundo e terceiro picos, estados mais oxidados de O1s, podem estar associados a ligações, respetivamente, simples e duplas com carbono, na formação de hidrocarbonetos de superfície <sup>172</sup>.



Esta possibilidade está de acordo com o ajuste que revela a presença de três ligações químicas distintas para o carbono 1s – [figura 75](#). O pico de carbono em 284,8 eV, utilizado como referência para correção de efeitos de carga induzida na superfície, encontra-se na mesma posição em ambas as amostras. O pico 2 de C1s apresenta um *shift* 0,22eV – para maior energia de ligação - na amostra 1 relativamente à amostra 2. O mesmo shift é observado entre as amostras 1 e 2 relativamente ao pico 3 de C1s. Encontrar o mesmo desvio entre as duas amostras para dois picos de C 1s é indicativo de que as ligações efetuadas pelo carbono nas duas amostras são similares, havendo um



[Figura 75](#) - Espectros XPS de alta resolução dos picos O1s e C1s das amostras 1 e 2. São efetuados ajustes com três picos distintos, evidenciando três tipos de ligações químicas distintas para o carbono e oxigênio (este trabalho).

ambiente químico distinto que provoca um *shift* similar em todos os picos do espectro. Olhando a concentração de cada um dos picos de O1s e C1s ([tabela 15](#)) observa-se que a concentração dos picos 2 e 3 de O1s é relativamente maior que a concentração dos picos 2 e 3 de C1s.

A relação inversa seria esperada para ligações do tipo C-O-C que estariam associadas aos “picos 2” de O1s e C1s. Para o pico 3 de C1s esperam-se ligações do tipo O-C=O<sup>173</sup>, o que está parcialmente de acordo com as concentrações que encontramos para o pico 3 de O1s, mostrando concentrações similares ao pico 3 de C1s. A presença de uma ligação simples com oxigênio no composto O-C=O poderia explicar parcialmente a maior concentração do pico 2 de O1s relativamente ao pico 2 de C1s. A presença dos picos de carbono em 284,8 eV é atribuída à contaminação de carbono na



superfície do filme. Esta contaminação consiste na formação de um filme fino de uns poucos nanômetros ( $\sim 1$  a  $2\text{nm}$ ) na superfície das amostras<sup>173</sup>.

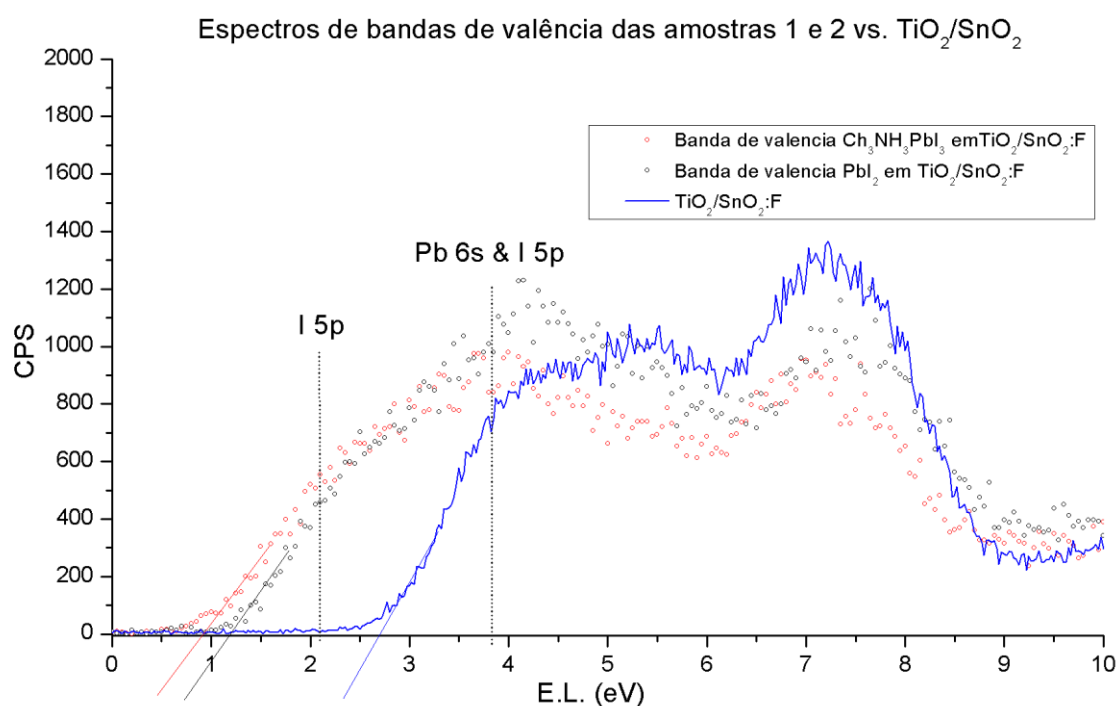
Este carbono pode ser proveniente da atmosfera ou, no caso da amostra 2, liberado do interior do filme e capturado na superfície, produto de reações que ocorrem na degradação de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ . O aumento da espessura dessa película de carbono pode comprometer a confiabilidade dos cálculos de concentração relativa dos elementos chumbo e iodo, pois, na faixa de energia de ligação onde se encontram os picos  $\text{I}3\text{d}$  e  $\text{Pb}4\text{f}$ , o percurso médio livre dos elétrons é inversamente proporcional à energia de ligação. Então, elétrons em níveis com maior energia de ligação ( $\text{I}3\text{d}$ ) – sofrerão uma diminuição relativa da probabilidade de serem ejetados do material - com o aumento da espessura da película de carbono de superfície<sup>173</sup>. Isto pode explicar para as discrepâncias entre as concentrações relativas encontradas para  $\text{I}3\text{d}$  e  $\text{Pb}4\text{f}$  e as esperadas pela estequiometria dos compostos presentes. É precisamente a concentração de  $\text{I}3\text{d}$  - que aparece numa energia de ligação substancialmente superior, relativamente a  $\text{Pb}4\text{f}$  - que está em defeito nas amostras 1 e 2. No caso da amostra 2 poder-se-ia dizer que devido à conhecida instabilidade do composto  $\text{MAPbI}_3$ , poderia ocorrer a dissociação em  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}^+$ ,  $\text{PbI}_2$ , e outros derivados desta reação de desintegração que resultassem na sublimação de parte do iodo. No entanto, na amostra 1 –  $\text{PbI}_2$  – verifica-se a mesma deficiência de iodo, relativamente à estequiometria do composto. Com efeito, recalculou-se a concentração de iodo com base no pico  $\text{I}4\text{d}$  (elétrons com energia de ligação mais baixa = maior energia cinética) obtendo-se, como esperado, valores mais aproximados da estequiometria dos compostos ([tabela 16](#)).

A microanálise por EDS em amostra similar à amostra 2 ( $\text{MAPbI}_3$ ), determinou uma razão entre as concentrações  $\text{Pb}:\text{I}$  de 1:2,5 –similar aos resultados obtidos em XPS, quando se utilizou o pico  $\text{I}4\text{d}$  para o cálculo da concentração de iodo ([tabela 16](#)). A medida EDS não é tão sensível a efeitos de superfície, trazendo informação de até 10 nm de profundidade. Assim mesmo, a proporção esperada seria de 1:3, a discrepância pode ser explicada pela caracterização XRD efetuada em filmes  $\text{MAPbI}_3$  ([sec 6.2.4.2](#)), em que se observa a coexistência das fases cristalinas de  $\text{MAPbI}_3$  e  $\text{PbI}_2$ .

**Tabela 16** - Cálculo da concentração de iodo nas amostras 1 e 2 com base nos picos I3d e I4d. Verifica-se que o cálculo da concentração de iodo com base no pico I4d resulta numa proporção I:Pb mais próxima do esperado, em função da estequiometria dos compostos, respetivamente,  $PbI_2$  e  $MAPbI_3$

Cálculo Conc. Iodo	Rácio Pb:I -> Amostra 1 - $PbI_2$	Rácio Pb:I-> Amostra 2 - $MAPbI_3$
Com base no pico I3d	1:1,1	1:1,8
Com base no pico I4d	1:1,5	1:2,3

Os efeitos causados pela formação de uma película fina de carbono na superfície também devem causar alterações na forma do background do espectro XPS<sup>173</sup>, devido ao espalhamento que os elétrons secundários sofrem na película superficial de carbono. Isto pode explicar as diferenças entre os backgrounds das amostras 1 e 2, em virtude de a amostra 2 apresentar uma quantidade substancialmente maior de C1s em 284,8 eV. Foi medido o espectro de alta resolução na região da banda de valência para cada uma das amostras – **figura 76**. Está também presente o espectro da banda de valência



**Figura 76** - Espectro XPS de alta resolução na região do topo das bandas de valência das amostras 1 e 2. Apresenta-se também o espectro na região da banda de valência de  $TiO_2/SnO_2:F$ , no sentido de visualizar o efeito que estes filmes têm nas bandas de valência das amostras 1 e 2 (este trabalho).

de  $\text{TiO}_2$  em  $\text{SnO}_2:\text{F}$ . A forma da banda de valência das amostras 1 e 2 é muito similar, mostrando que o espectro é dominado pelo Iodo e chumbo. Observa-se um shift, no sentido de menor energia de ligação (26 meV), do topo da banda de valência da amostra 2 ( $\text{MAPbI}_3$ ) relativamente à amostra 1 ( $\text{PbI}_2$ ). Este desvio e forma das bandas de valência está de acordo com os resultados de trabalhos anteriores [170], [173]. Até 4 eV, a contribuição dominante vem dos picos I5p e Pb6s [174], verificando-se uma maior intensidade da curva referente à amostra 1. A partir de cerca de 5 eV, a contribuição dos elétrons provenientes da banda de valência de  $\text{TiO}_2$  dominam a forma do espectro. O topo da banda de valência de  $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$  encontra-se a 1,75 eV do topo da banda de valência de  $\text{TiO}_2$ , no sentido de maior energia de ligação. A presença dominante dos picos de  $\text{TiO}_2$  no espectro de valência, assim como no espectro da figura 74, demonstram que se tem um filme de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado com  $\text{PbI}_2$  e  $\text{MAPbI}_3$ , respetivamente, ao invés dos referidos filmes no topo de  $\text{TiO}_2$ . Esta arquitetura é esperada, tendo em conta a espessura do filme de  $\text{TiO}_2$  - na ordem de 10  $\mu\text{m}$  - e os resultados obtidos em XRD.

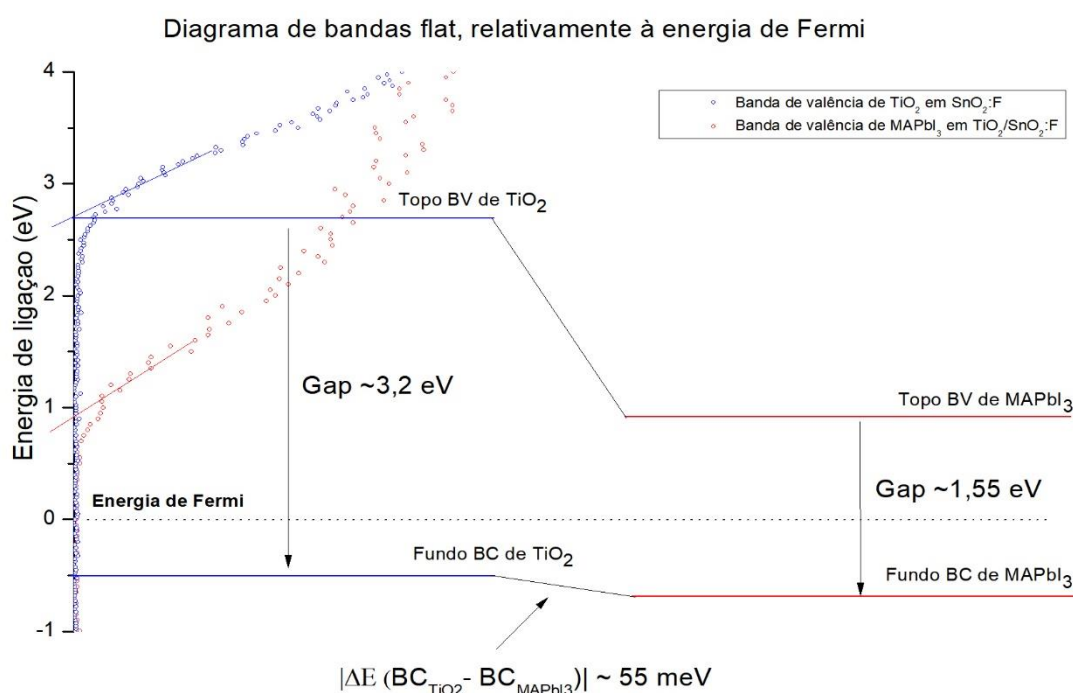
### **6.3.1 – Representação e determinação de alinhamento de bandas entre os filmes da célula de perovskita**

O modelo fundamental para descrever a dinâmica de uma célula fotovoltaica, consiste em observar o alinhamento de bandas adequado entre os diferentes materiais que compõem o dispositivo <sup>13</sup>. Em células fotovoltaicas de heterojunção, como é o caso da célula de perovskita, é particularmente importante determinar e otimizar o alinhamento de bandas nas interfaces entre os diferentes filmes. Diversos materiais podem ser utilizados como condutor de lacunas. O material fotossensível - perovskita - pode apresentar diversas composições, e com estas, diferentes gaps e posições das bandas eletrônicas. Também podem ser aplicados diferentes materiais além de  $\text{TiO}_2$  - como fotoanodo. O requisito fundamental, passa por verificar que o alinhamento de bandas entre os materiais escolhidos seja favorável ao efeito fotovoltaico, i.e., separação e condução de carga entre nas interfaces da célula.

A medida XPS em alta resolução das bandas de valência (com UPS têm-se maior resolução) de cada um dos materiais, em conjunto com a espectroscopia ótica, permite determinar, quer a posição do topo da banda de valência como a posição do fundo da banda de condução. A posição relativa do nível de Fermi também fica determinada.

Na [figura 77](#), apresenta-se parte dos espectros de valência de filmes de  $\text{TiO}_2$  em  $\text{SnO}_2:\text{F}$  – azul – e de  $\text{MAPbI}_3$  em  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2:\text{F}$  – vermelho. Os filmes de  $\text{TiO}_2$  foram depositados por doctor blade e os filmes de  $\text{MAPbI}_2$  em duas etapas, sendo que  $\text{PbI}_2$  (etapa1) foi depositado em  $\text{TiO}_2$  pré-aquecido. O espectro de valência de  $\text{MAPbI}_3$  é da amostra 2, em discussão na análise da secção anterior.

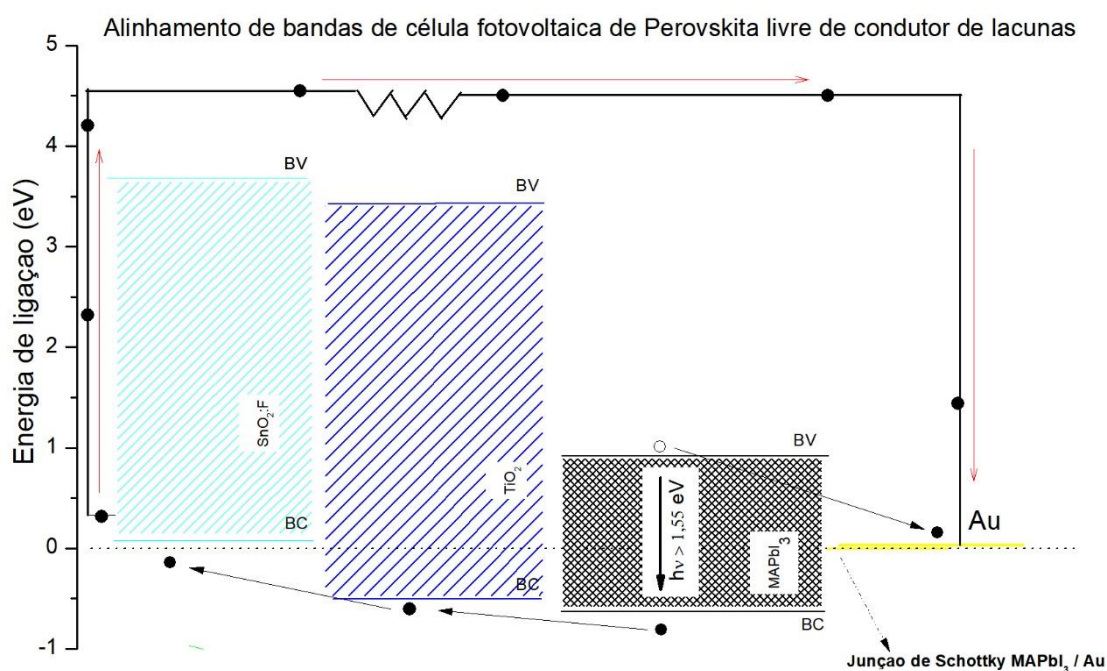
Soma-se à energia do topo da banda de valência o valor de energia do gap do material, obtendo-se a posição relativa do fundo da banda de condução para cada um dos materiais. A energia do gap ótico de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MAPbI}_3$  foi determinada, respetivamente, nas [secções 6.1.2 e 6.2.3.2](#); a diferença de energia entre o fundo das BC's de  $\text{MAPbI}_3$  e  $\text{TiO}_2$  é de 55meV, próximo de valores encontrados em trabalhos anteriores<sup>174</sup>.



*Figura 77 - Esquema ilustrativo do alinhamento de bandas entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MAPbI}_3$ . O máximo das bandas de valência de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MAPbI}_3$  são determinadas pelas medidas XPS apresentadas anteriormente. A posição do fundo da banda de condução de cada material é determinada somando o gap ótico de cada um dos materiais ao máximo da respetiva banda de valência (este trabalho).*

Com base nas medidas XPS efetuadas em  $\text{SnO}_2\text{:F}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MAPbI}_3$  e  $\text{Au}$ , montou-se o diagrama apresentado na [figura 78](#) - alinhamento de bandas entre cada um dos materiais que compõem a célula desenvolvida neste trabalho. Trata-se de uma célula fotovoltaica de perovskita mesoestruturada livre de condutor de lacunas. O desenvolvimento de uma célula livre de material condutor de lacunas tira proveito das características ambipolares da perovskita, i.e., a perovskita apresenta excelente mobilidade para portadores positivos e negativos, especialmente devido ao elevado tempo de vida dos portadores<sup>66,69,91,166,175</sup>, antes que ocorra recombinação, conforme discutido na [sec. 3.2.2](#).

Atualmente é aceite a presença de campo elétrico intrínseco (região de depleção) que promove a separação de carga e acelera a injeção de carga da BC de  $\text{MAPbI}_3$  na BC de  $\text{TiO}_2$ <sup>89</sup>. O modelo que descreve o funcionamento elétrico da célula fotovoltaica de perovskita livre de material de lacunas foi



*Figura 78* - Esquema ilustrativo do alinhamento de bandas entre os diferentes filmes que compõem a célula fotovoltaica de perovskita fabricada neste trabalho. O máximo das bandas de valência de cada material foi determinado pelas medidas XPS apresentadas anteriormente. A posição do fundo da banda de condução de cada material é determinada somando o gap ótico de cada um dos materiais ao máximo da respectiva banda de valência. O esquema aparece invertido pela simplicidade de utilizar a mesma escala utilizada nas medidas (este trabalho).

proposto por Sigalit et al. <sup>167</sup> e consiste na existência de uma região de depleção junto interface TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>.

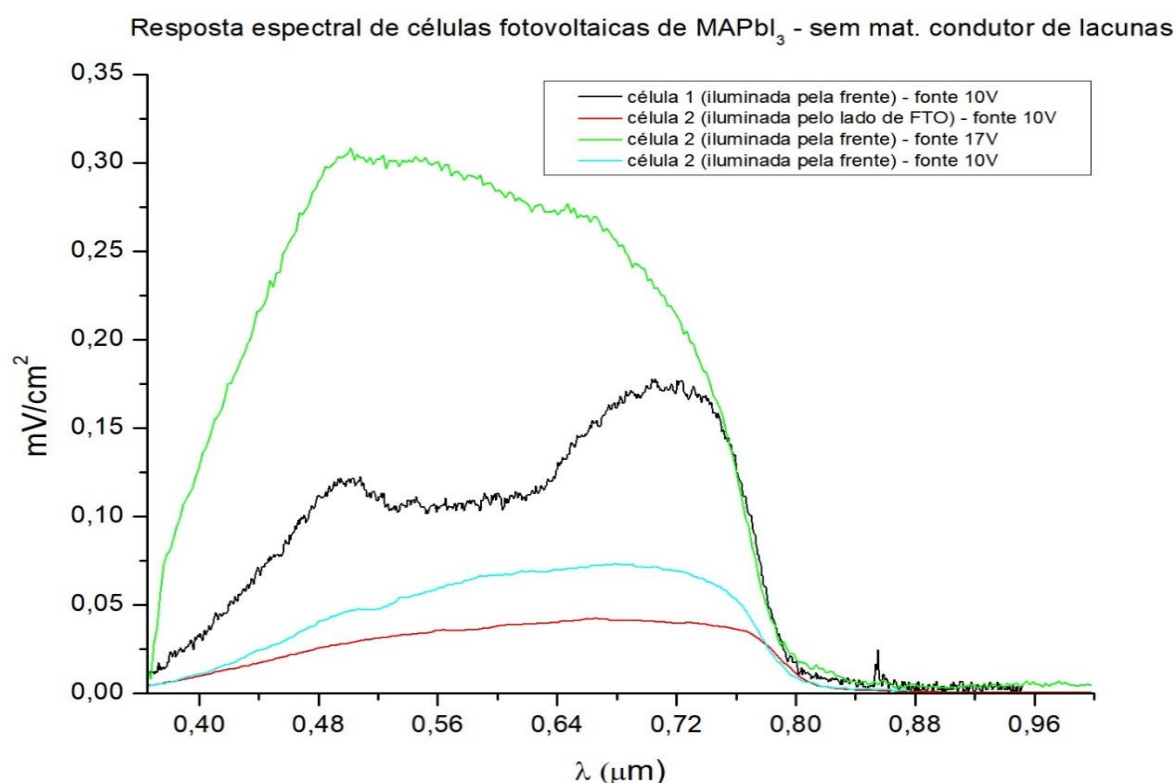
#### **6.4 - MEDIÇÕES DE RESPOSTA ESPECTRAL DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE PEROVSKITA SEM CAMADA COMPACTA DE TiO<sub>2</sub> E LIVRES DE MATERIAL CONDUTOR DE LACUNAS**

Foram fabricados dois conjuntos de células fotovoltaicas com a estrutura apresentada na [figura 78](#). No primeiro conjunto, os filmes de TiO<sub>2</sub> foram depositados por spincoating e doctor blade. Todas as células deste conjunto se apresentaram curto-circuitadas, pois o filme de Au depositado por sputtering sobre MAPbI<sub>3</sub> entrou em contato direto com SnO<sub>2</sub>:F – o anodo. No segundo conjunto de células diminui-se a área de deposição de Au e o potencial de deposição no interior da câmara de sputtering. As células funcionaram, obtendo-se a resposta espectral esperada. Contudo, neste segundo set de células os filmes de TiO<sub>2</sub> foram depositados por doctor blade, por resultar um filme mais compacto que deverá dificultar ocorrência de curtos-circuitos.

Na [figura 79](#) apresenta-se a resposta espectral das duas melhores células de perovskita (MAPbI<sub>3</sub>). PbI<sub>2</sub> foi depositado de acordo com o método descrito na [secção 6.2.4](#) - com pré-aquecimento de TiO<sub>2</sub>. As medidas efetuadas na célula 1 ocorreram com tensão de 10V na fonte luminosa e incidência da radiação do lado do filme de MAPbI<sub>3</sub>. No caso da célula 2, testou-se a incidência quer do lado de MAPbI<sub>3</sub> como do lado de FTO. Numa terceira medida aumentou-se a tensão na fonte luminosa para 17 V, no sentido de observar o efeito.

O espectro de resposta da célula 1 apresenta uma forma distinta da resposta da célula 2, o que parece dever-se à presença de uma fase de PbI<sub>2</sub>. Esta fase de PbI<sub>2</sub> formou-se quando o filme de MAPbI<sub>3</sub> foi sujeito a processo e recozimento, ocorrendo uma mudança de cor de preto escuro para um preto mais claro. Isto sucedeu devido à secagem do filme de MAPbI<sub>3</sub>, ainda com propanol, não ter sido completa antes que o filme sofrer o recozimento. A evaporação muito rápida do restante de propanol ocasionou a mudança de cor relatada.

Relativamente à célula 2, obtém-se maior sinal quando a célula é iluminada pelo lado de MAPbI<sub>3</sub> (lado da frente). A baixa transmitância de TiO<sub>2</sub> pode contribuir para esta observação. Quando a célula é iluminada pelo lado de MAPbI<sub>3</sub>, cerca dos 330nm observa-se uma alteração do perfil da curva que não se observa quando a célula é iluminada pelo lado de FTO. É provavelmente devido à presença que uma pequena quantidade de PbI<sub>2</sub> na superfície do filme de MAPbI<sub>3</sub>, o que é expectável, tendo em conta que se trabalhou em condições de umidade superior a 60% e a perovskita é bastante sensível em ambientes com umidade superior a 30%. Isto também mostra que a conversão de PbI<sub>2</sub> em MAPbI<sub>3</sub> foi praticamente completa no interior da malha mesoporosa de TiO<sub>2</sub>.



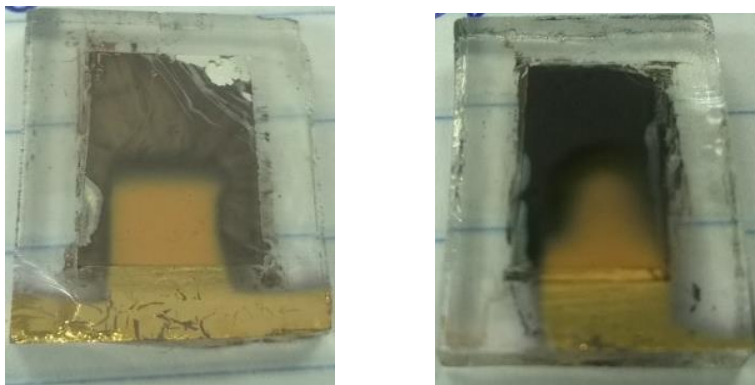
*Figura 79 - Resposta espectral de três células fotovoltaicas MAPbI<sub>3</sub> livres de material condutor de lacunas e camada compacta de TiO<sub>2</sub>. Contraeletrodo de Au. Durante os testes a potencia da fonte de alimentação da lampada foi mantida em 10V, no caso da célula 2 subiu-se a voltagem para 17V. Na célula 2 fez-se incidir a radiação pela frente – do lado do filme de MAPbI<sub>3</sub> e Au – e pelo lado do filme de FTO.*

A comparação entre a intensidade da resposta espectral entre as duas células não é possível, devido a algumas dúvidas na definição da área ativa, como já foi comentado anteriormente.

Na [figura 80](#) apresenta-se imagens de células fotovoltaicas, cujas medidas de resposta espectral estão expostas na [fig. 79](#). É possível observar



uma diferença na tonalidade da cor do filme de  $\text{MAPbI}_3$  entre a célula 1 e a célula 2, o que indica a presença de  $\text{PbI}_2$  na célula 1.



*Figura 80 - Imagens das células 1 e 2, respectivamente, da esquerda para a direita. É possível notar uma diferença de tonalidade na cor dos filmes de  $\text{MAPbI}_3$  entre as duas células.*



## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível ao longo deste trabalho desenvolver técnicas de deposição de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  por doctor blade e spin coating. A dispersão de  $\text{TiO}_2$  é preparada de forma muito simples, comparativamente com outros trabalhos, em que se recorre a resinas e ácidos para produzir os filmes de  $\text{TiO}_2$ . Apesar disso, a nossa abordagem apresentou algumas limitações, verificando-se que os filmes mesoporosos de  $\text{TiO}_2$  depositados por spin coating não se apresentam suficientemente compactos. O que na arquitetura de célula adotada – sem filme plano de  $\text{TiO}_2$  – pode provocar curtos circuitos na célula resultante. Os filmes preparados por doctor blade apresentam-se compactos e sem falhas que exponham o substrato de vidro de vidro/FTO. Produziram-se filmes com espessura que varia desde  $5\mu\text{m}$  a  $12\mu\text{m}$ , conforme a quantidade de  $\text{TiO}_2$  utilizada no fabrico do filme. O efeito de recozimento dos filmes de  $\text{TiO}_2$  a  $450^\circ\text{C}$  por trinta minutos resultou num aumento modesto dos valores de transmitância, mas deve contribuir para melhorar as características elétricas e óticas em consequência do aumento da cristalinidade do filme. Apesar da baixa transmitância dos filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados por Doctor blade, foi possível obter resposta espectral respeitável quando comparado ao sinal obtido para a mesma célula, iluminada diretamente no filme de  $\text{MAPbI}_3$ .

Foi efetuada caracterização morfológica, ótica, estrutural, química e eletrônica para cada um dos materiais, estudando-se em detalhe a composição química, estrutura cristalina, presença de fases em cada um dos materiais e filmes produzidos com estes. Foi possível mostrar a estrutura eletrônica de alinhamento de bandas entre cada um dos materiais da célula, inserindo-se uma ferramenta poderosa para o entendimento do mecanismo de funcionamento das células fotovoltaicas de perovskita.

Abriu-se a perspectiva de efetuar um estudo mais profundo da influência do substrato condutor na posição dos níveis de caroço dos átomos em  $\text{TiO}_2$ , que se apresentaram desviados quando depositado em FTO, relativamente aos valores encontrados quando  $\text{TiO}_2$  foi depositado em vidro.

O método adotado para a produção de filmes de MAPbI<sub>3</sub> em TiO<sub>2</sub>, consiste em duas etapas, em que primeiro se deposita o filme de PbI<sub>2</sub> em TiO<sub>2</sub> e posteriormente se mergulha o conjunto FTO/TiO<sub>2</sub>/PbI<sub>2</sub> numa solução 10mg/mL de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I em propanol, formando-se MAPbI<sub>3</sub>. Em cada etapa do processo foram otimizadas e estudadas variáveis que contribuem para a conversão completa de PbI<sub>2</sub> em MAPbI<sub>3</sub>. Foi possível mostrar a importância da matriz mesoporosa de TiO<sub>2</sub> neste processo, pois, devido à elevada área superficial, proporciona uma área de contato superior entre PbI<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I na segunda etapa de deposição, aumentando a extensão da reação de síntese de MAPbI<sub>3</sub>.

Do estudo por XRD do processo de deposição de PbI<sub>2</sub> com diferentes tempos e temperaturas de deposição, pode-se definir a temperatura de 170°C e deposição imediata – acionamento imediato do spin coater, sem tempo de espera a 0 rpm – como os parâmetros que otimizaram o processo de síntese de MAPbI<sub>3</sub>.

Após a segunda etapa no processo de deposição de MAPbI<sub>3</sub> foi possível efetuar um estudo, ainda que com algumas limitações, da temperatura e tempo de recozimento de MAPbI<sub>3</sub>, definindo-se que 80°C por cerca de 60 minutos será uma boa referência para a continuação do trabalho. Outras medidas XRD, a temperatura constante com tempo de recozimento variável, devem ser efetuadas para entender completamente a influência do tempo de recozimento. A umidade relativa elevada também introduz uma incerteza nas considerações sobre os parâmetros ideais de temperatura e tempo de recozimento, pois, sabe-se que a umidade relativa acima 30% promove a degradação de MAPbI<sub>3</sub>. Assim, é notável que em condições ex-situ com umidade elevada tenha sido possível preparar filmes de MAPbI<sub>3</sub> com durabilidade razoável, permitindo fabricar com sucesso células fotovoltaicas operacionais.

Numa segunda fase deste trabalho, pode-se:

1. Estudar o efeito da concentração de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I (em propanol) na extensão da reação de MAPbI<sub>3</sub>;

2. Relacionar o efeito da espessura dos filmes de  $\text{TiO}_2$  e proporção de  $\text{PbI}_2$  no filme de  $\text{MAPbI}_3$  com a eficiência das células fotovoltaicas;
3. Substituir o contra-eletrodo de Au por carbono e avaliar a sua influência na estabilidade química de  $\text{MAPbI}_3$ ;
4. Entre FTO e o filme mesoporoso de  $\text{TiO}_2$  depositar filme plano de  $\text{TiO}_2$ , com uns poucos nanômetros, evitando curto circuito nas células resultantes e permitindo o uso de filmes mesoporosos de  $\text{TiO}_2$  depositados por spin coating, em que a presença de alguns falhas não terá, assim, impacto negativo. A espessura de filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados por spin coating será, em princípio, mais reprodutível.
5. O estudo Raman de filmes de  $\text{MAPbI}_3$  deve ser abordado com alguma centralidade, uma vez que há poucos trabalhos disponíveis e muitos são divergentes. Alcançado o patamar de produção de filmes de  $\text{MAPbI}_3$  de qualidade, pode-se abordar este problema com maior segurança.

O modelo de célula fotovoltaica de perovskita livre de material condutor de lacunas dedicado, deve continuar a ser perseguido, aproveitando-se as características únicas de condutividade de  $\text{MAPbI}_3$  e evitando-se assim, os elevados custos dos compostos poliméricos utilizados como condutor de lacunas. Dentro das opções atuais de produção do laboratório, é possível estudar a utilização de filme inorgânico adequado à função de condutor de lacunas.

Deve ser sublinhada a capacidade atual do laboratório Labmat na produção de células de perovskita, em que, se produz todos os filmes, incluído os de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ .

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. S.G. Banerjee *et al.* Global Tracking Framework. *Sustain. Energy All, World Bank.* **3**, 289 (2013).
2. Grätzel, M. Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **365**, 993–1005 (2007).
3. Sovacool, B. K. & Watts, C. Going Completely Renewable: Is It Possible (Let Alone Desirable)? *Electr. J.* **22**, 95–111 (2009).
4. Sovacool, B. K. Rejecting renewables: The socio-technical impediments to renewable electricity in the United States. *Energy Policy* **37**, 4500–4513 (2009).
5. Highlights of the REN21 Renewables 2017 Global Status Report in perspective.
6. How to Calculate Simple Levelized Cost of Energy for Solar. Available at: <https://www.iowawindandsolar.com/how-to-calculate-simple-lcoe-for-solar/>. (Accessed: 22nd September 2017)
7. Park, N.-G., Grätzel, M., Miyasaka, T., Zhu, K. & Emery, K. Towards stable and commercially available perovskite solar cells. *Nat. Energy* **1**, 16152 (2016).
8. efficiency-chart.png (4348×2415). Available at: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>. (Accessed: 18th October 2017)
9. Zhang, W. *et al.* Highly Efficient Perovskite Solar Cells with Tuneable Structural Color. *Nano Lett.* 150204110112004 (2015). doi:10.1021/nl504349z
10. Baranwal, A. K. *et al.* Lead-free perovskite solar cells using Sb and Bi-based A3B2X9 and A3BX6 crystals with normal and inverse cell structures. *Nano Converg.* **4**, 26 (2017).
11. O'Regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* **353**, 737–740 (1991).
12. Snaith, H. J. Estimating the maximum attainable efficiency in Dye-sensitized solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 13–19 (2010).
13. Fonash, S. J. *Introduction. Solar Cell Device Physics* (2010). doi:10.1016/B978-0-12-374774-7.00001-7
14. Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. *Solid state physics.* (Holt, Rinehart and Winston, 1976).
15. Sze, S. M. & Ng, K. K. *Physics of semiconductor devices.* (Wiley-Interscience, 2007).
16. Beard, M. C., Luther, J. M., Semonin, O. E. & Nozik, A. J. Third Generation Photovoltaics based on Multiple Exciton Generation in Quantum Confined Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1252–1260 (2013).
17. Bell Labs - ETHW. Available at: [http://ethw.org/Bell\\_Labs](http://ethw.org/Bell_Labs). (Accessed: 20th November 2017)
18. Chapin, D., Fuller, C. & Pearson, G. The Silicon Solar Cell Turns 50.

19. Física dos Semicondutores, de Mikhail I, Vasilevsky, Ferreir - 9789724026541 - Bulhosa Livheiros. Available at: <http://www.bulhosa.pt/livro/fisica-dos-semicondutores-mikhail-i-vasilevsky-ferreir/>. (Accessed: 22nd September 2017)
20. Honsberg, C. & Bowden, S. Silicon Solar Cell Parameters | PVEducation. Available at: <http://www.pveducation.org/pvcdrom/design/solar-cell-parameters>. (Accessed: 29th September 2017)
21. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Sol. Energy* **130**, 139–147 (2016).
22. Falk, G. Sintering of Transparent Conductive Oxides: From Oxide Ceramic Powders to Advanced Optoelectronic Materials.
23. Luque, A. & Hagedorn, S. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*.
24. Hertz, H. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung. *Ann. der Phys. und Chemie* **267**, 983–1000 (1887).
25. This Month in Physics History. Available at: <https://www.aps.org/publications/apsnews/200904/physicshistory.cfm>. (Accessed: 29th September 2017)
26. Green, M. A. Photovoltaics: coming of age. in *IEEE Conference on Photovoltaic Specialists* 1–8 (IEEE). doi:10.1109/PVSC.1990.111582
27. Becquerel, E. 'On Electron Effects under the Influence of Solar Radiation,' *Comptes Rendus de l'Academie Sciences Paris*, Vol. 9, 1839, p. 561. - References - Scientific Research Publish.
28. Third-generation photovoltaics. *Mater. Today* **10**, 42–50 (2007).
29. Aberle, A. G. Thin-film solar cells. *Thin Solid Films* **517**, 4706–4710 (2009).
30. Hertz, H. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung. *Ann. der Phys. und Chemie* **267**, 983–1000 (1887).
31. Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.* **322**, 132–148 (1905).
32. Shockley, W., Sparks, M. & Teal, G. K. p-n junction transistors. *Phys. Rev.* **83**, 151–162 (1951).
33. Yoshikawa, K. *et al.* Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nat. Energy* **2**, 17032 (2017).
34. Green, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (version 50). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **25**, 668–676 (2017).
35. Thermal regulation of photovoltaic cladding. *Sol. Energy* **61**, 169–178 (1997).
36. Philipps, S., Ise, F. & Warmuth, W. Photovoltaics Report. (2017).
37. Miles, R. W., Hynes, K. M. & Forbes, I. Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **51**, 1–42 (2005).
38. Yan, J. & Saunders, B. R. Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid

- polymer and perovskite solar cells. *RSC Adv.* **4**, 43286–43314 (2014).
39. Green, M. -Introduction. in *Third Generation Photovoltaics* 1–6 (Springer Berlin Heidelberg, 2006). doi:10.1007/3-540-26563-5\_1
  40. Luque, A., Martí, A. & Stanley, C. Understanding intermediate-band solar cells. *Nat. Photonics* **6**, 146–152 (2012).
  41. Ramiro, Í., Martí, A., Antolín, E. & Luque, A. Review of Experimental Results Related to the Operation of Intermediate Band Solar Cells.
  42. Ramiro, I., Martí, A., Antolin, E. & Luque, A. A REVIEW OF THE NOVEL CONCEPTS IN PHOTOVOLTAICS THROUGH THEIR EXPERIMENTAL ACHIEVEMENTS.
  43. Ross, R. T. & Nozik, A. J. Efficiency of hot-carrier solar energy converters. *J. Appl. Phys.* **53**, 3813–3818 (1982).
  44. Ferreira, N. M. Nuno Marques Ferreira. (2013).
  45. Nozik, A. J. Exciton multiplication and relaxation dynamics in quantum dots: Applications to ultra-high efficiency solar photon conversion. in *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, WCPEC-4* **1**, 40–44 (2007).
  46. Schaller, R. D. & Klimov, V. I. High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 186601 (2004).
  47. Ellingson, R. J. *et al.* Highly Efficient Multiple Exciton Generation in Colloidal PbSe and PbS Quantum Dots. *Nano Lett.* **5**, 865–871 (2005).
  48. Anaya, M., Lozano, G., Calvo, M. E. & Míguez, H. N. ABX<sub>3</sub> Perovskites for Tandem Solar Cells. (2017). doi:10.1016/j.joule.2017.09.017
  49. Mitzi, D. B. Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials. in 1–121 (John Wiley & Sons, Inc.). doi:10.1002/9780470166499.ch1
  50. Grätzel, M. The light and shade of perovskite solar cells. *Nat. Mater.* **13**, 838–842 (2014).
  51. Snaith, H. J. Perovskites : The Emergence of a New Era for Low-Cost , High-. (2013).
  52. Liang, F.-X. *et al.* Broadband, Ultrafast, Self-Driven Photodetector Based on Cs-Doped FAPbI<sub>3</sub> Perovskite Thin Film. *Adv. Opt. Mater.* 1700654 (2017). doi:10.1002/adom.201700654
  53. Physics, A., Kaciulis, S., National, I., View, G. O. & Kaciulis, S. Surface Chemistry of Tin Oxide Based Gas Sensors. (2014). doi:10.1063/1.357277
  54. Lee, W. *et al.* High-Resolution Spin-on-Patterning of Perovskite Thin Films for a Multiplexed Image Sensor Array. *Adv. Mater.* **29**, 1702902 (2017).
  55. Zhang, X. *et al.* Stable high efficiency two-dimensional perovskite solar cells via cesium doping. *Energy Environ. Sci.* **10**, 2095–2102 (2017).
  56. Wu, Y. *et al.* Organic–inorganic hybrid CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite materials as channels in thin-film field-effect transistors. *RSC Adv.* **6**, 16243–16249 (2016).

57. Third order nonlinear optical properties of organometal halide perovskite by means of the Z-scan technique. *Chem. Phys. Lett.* **647**, 7–13 (2016).
58. Zhou, H. *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science (80-. )*. **345**, 542–546 (2014).
59. Nicholson, B., Verma, S., Med, P. & S, S. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells - Zhou14.pdf. **27**, 238–242 (2013).
60. Xu, X., Randon, C., Efstathiou, P. & Irvine, J. T. S. A red metallic oxide photocatalyst. *Nat. Mater.* **11**, 595–598 (2012).
61. Eperon, G. E. *et al.* Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps. *Science (80-. )*. **354**, 861–865 (2016).
62. Oku, T. Crystal Structures and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells.
63. Walsh, A. Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic – Inorganic Halide Perovskites. (2015). doi:10.1021/jp512420b
64. Yin, W.-J., Yang, J.-H., Kang, J., Yan, Y. & Wei, S.-H. Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review. *J. Mater. Chem. A* **3**, 8926–8942 (2015).
65. Miyata, A. *et al.* Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites. *Nat. Phys.* **11**, 582–587 (2015).
66. Zhu, X. & Podzorov, V. Extended carrier lifetimes and diffusion in hybrid perovskites revealed by Hall effect and photoconductivity measurements. (2016). doi:10.1038/ncomms12253
67. Shi, T., Yin, W. & Yan, Y. Predictions for p-Type CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskites. *J. Phys. Chem. C* (2014). doi:10.1021/jp508328u
68. Yin, W.-J., Shi, T. & Yan, Y. Unusual defect physics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell absorber. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 63903 (2014).
69. Mei, A. *et al.* A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Sci.* **345**, 295–298 (2014).
70. Jeon, N. J. *et al.* Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature* **517**, 476–480 (2015).
71. Sahli, F. *et al.* Improved optics in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells by a nanocrystalline silicon recombination layer. *Manuscr. Under Rev.* **1701609**, 1–8 (2017).
72. Werner, J., Niesen, B. & Ballif, C. Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: Marriage of Convenience or True Love Story? - An Overview. *Adv. Mater. Interfaces* **1700731**, 1700731 (2017).
73. Niu, G., Guo, X. & Wang, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* (2015). doi:10.1039/C4TA04994B
74. Nakajima, T. & Sawada, K. Discovery of Pb-Free Perovskite Solar Cells via High-Throughput Simulation on the K Computer. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 4826–4831 (2017).
75. Docampo, P. *et al.* Lessons learned: From dye-sensitized solar cells to all-solid-state hybrid devices. *Adv. Mater.* **26**, 4013–4030 (2014).

76. Nwanya, A. C., Ezema, F. I. and Ejikeme, P. M. Dyed sensitized solar cells : A technically and economically alternative concept to p-n junction photovoltaic devices. *Int. J. Phys. Sci.* **6**, 5190–5201 (2011).
77. Wei, D., Andrew, P. & Ryhänen, T. Electrochemical photovoltaic cells-review of recent developments. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **85**, 1547–1552 (2010).
78. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **110**, 6595–6663 (2010).
79. Späth, M. *et al.* Reproducible Manufacturing of Dye-Sensitized Solar Cells on a Semi-automated Baseline. *Photovolt Res. Appl* **11**, 207–220 (2003).
80. Grätzel, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.* **44**, 6841–6851 (2005).
81. Chung, I., Lee, B., He, J., Chang, R. P. H. & Kanatzidis, M. G. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature* **485**, 486–489 (2012).
82. Ye, M. *et al.* Recent advances in quantum dot-sensitized solar cells: insights into photoanodes, sensitizers, electrolytes and counter electrodes. *Sustain. Energy Fuels* **1**, 1217–1231 (2017).
83. 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).
84. 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).
85. Hardin, B. E., Snaith, H. J. & McGehee, M. D. The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nat. Photonics* **6**, 162–169 (2012).
86. 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).
87. Yun, J. S. *et al.* Benefit of grain boundaries in organic-inorganic halide planar perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 875–880 (2015).
88. GamLiel, S. & Etgar, L. Organo-metal perovskite based solar cells: sensitized versus planar architecture. *RSC Adv.* **4**, 29012–29021 (2014).
89. Stranks, S. D. & Snaith, H. J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nat. Publ. Gr.* **10**, 391–402 (2015).
90. Langevin, P. No Title. *Ann. Chim. Phys.* **28**, (1903).
91. Johnston, M. B. & Herz, L. M. Hybrid Perovskites for Photovoltaics: Charge-Carrier Recombination, Diffusion, and Radiative Efficiencies. *Acc. Chem. Res.* **49**, 146–154 (2016).
92. Nayak, P. K., Narasimhan, K. L. & Cahen, D. Separating Charges at Organic Interfaces: Effects of Disorder, Hot States, and Electric Field. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1707–1717 (2013).
93. Stranks, S. D. *et al.* Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States. *Phys. Rev. Appl.* **2**, 34007 (2014).
94. 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 - Condens. Matter Mater. Phys.*



- 89**, 1–6 (2014).
95. Zheng, F., Tan, L. Z., Liu, S. & Rappe, A. M. Rashba Spin–Orbit Coupling Enhanced Carrier Lifetime in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Nano Lett.* **15**, 7794–7800 (2015).
  96. Motta, C. *et al.* Revealing the role of organic cations in hybrid halide perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Nat. Commun.* **6**, 7026 (2015).
  97. Hutter, E. M. *et al.* Direct–indirect character of the bandgap in methylammonium lead iodide perovskite. *Nat. Mater.* **16**, 115–120 (2016).
  98. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510–519 (1961).
  99. Liu, T. *et al.* High-Performance Formamidinium-Based Perovskite Solar Cells via Microstructure-Mediated  $\delta$ -to- $\alpha$  Phase Transformation. *Chem. Mater.* **29**, 3246–3250 (2017).
  100. Li, J. *et al.* A contact study in hole conductor free perovskite solar cells with low temperature processed carbon electrodes. *RSC Adv.* **7**, 20732–20737 (2017).
  101. Zhao, Y., Nardes, A. M. & Zhu, K. Solid-State Mesostructured Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Solar Cells: Charge Transport, Recombination, and Diffusion Length. *J. Phys. Chem. Lett.* 140120101155009 (2014). doi:10.1021/jz500003v
  102. Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* **501**, 395–8 (2013).
  103. Song, T.-B. *et al.* Perovskite solar cells: film formation and properties. *J. Mater. Chem. A* **3**, 9032–9050 (2015).
  104. Jeon, N. J. *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat. Mater.* 1–7 (2014). doi:10.1038/nmat4014
  105. Burschka, J. *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **499**, 316–9 (2013).
  106. Etgar, L. Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells. in *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology* 25–32 (2016). doi:10.1007/978-3-319-32991-8\_4
  107. Murugadoss, G. *et al.* Double functions of porous TiO<sub>2</sub> electrodes on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells: Enhancement of perovskite crystal transformation and prohibition of short circuiting. *APL Mater.* **2**, 81511 (2014).
  108. Bi, D., El-Zohry, A. M., Hagfeldt, A. & Boschloo, G. Unraveling the effect of PbI<sub>2</sub> concentration on charge recombination kinetics in perovskite solar cells. *ACS Photonics* **1**, 150319120231008 (2015).
  109. Ito, S., Tanaka, S. & Nishino, H. Substrate-preheating Effects on PbI<sub>2</sub> Spin Coating for Perovskite Solar Cells via Sequential Deposition. *Chem. Lett.* **44**, 849–851 (2015).
  110. Zhang, H. *et al.* Mg-doped TiO<sub>2</sub> boosts the efficiency of planar perovskite solar cells to exceed 19%. *J. Mater. Chem. A* **4**, 15383–15389 (2016).
  111. Kim, J. *et al.* Overcoming the Challenges of Large-Area High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2**, 1978–1984 (2017).

112. Deng, Y., Dong, Q., Bi, C., Yuan, Y. & Huang, J. Air-Stable, Efficient Mixed-Cation Perovskite Solar Cells with Cu Electrode by Scalable Fabrication of Active Layer. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1600372 (2016).
113. Wang, Z., Shi, Z., Li, T., Chen, Y. & Huang, W. Stability of Perovskite Solar Cells: A Prospective on the Substitution of the A Cation and X Anion. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 1190–1212 (2017).
114. Leijtens, T. *et al.* Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO<sub>2</sub> with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **4**, 2885 (2013).
115. Ku, Z., Rong, Y., Xu, M., Liu, T. & Han, H. Full printable processed mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cells with carbon counter electrode. *Sci. Rep.* **3**, 3132 (2013).
116. Maniarasu, S. *et al.* Recent advancement in metal cathode and hole-conductor-free perovskite solar cells for low-cost and high stability: A route towards commercialization. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **82**, 845–857 (2018).
117. Babayigit, A., Ethirajan, A., Muller, M. & Conings, B. Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nat. Mater.* **15**, 247–251 (2016).
118. Espinosa, N., Serrano-luján, L., Urbina, A. & Krebs, F. C. Solution and vapour deposited lead perovskite solar cells : Ecotoxicity from a life cycle assessment perspective. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **137**, 303–310 (2015).
119. Chen, P.-Y. *et al.* Environmentally responsible fabrication of efficient perovskite solar cells from recycled car batteries. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3659–3665 (2014).
120. Leguy, A. M. A. *et al.* The dynamics of methylammonium ions in hybrid organic–inorganic perovskite solar cells. (2015). doi:10.1038/ncomms8124
121. Tress, W. *et al.* Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells: the role of a compensated electric field. *Energy Environ. Sci.* **8**, 995–1004 (2015).
122. Dunbar, R. B. *et al.* How reliable are efficiency measurements of perovskite solar cells? The first inter-comparison, between two accredited and eight non-accredited laboratories. *J. Mater. Chem. A* (2017). doi:10.1039/C7TA05609E
123. Collins, L. *et al.* Breaking the Time Barrier in Kelvin Probe Force Microscopy: Fast Free Force Reconstruction Using the G-Mode Platform. *ACS Nano* acsnano.7b02114 (2017). doi:10.1021/acsnano.7b02114
124. Liu, T., Chen, K., Hu, Q., Zhu, R. & Gong, Q. Inverted Perovskite Solar Cells: Progresses and Perspectives. *Adv. Energy Mater.* **6**, (2016).
125. Edri, E. *et al.* Elucidating the charge carrier separation and working mechanism of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-xClx perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **5**, ncomms4461 (2014).
126. Giorgi, G. & Yamashita, K. Organic–inorganic halide perovskites: an ambipolar class of materials with enhanced photovoltaic performances. *J. Mater. Chem. A* **3**, 8981–8991 (2015).
127. Etgar, L. *et al.* Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Solar Cells. 8–11 (2012).
128. Laban, W. A. & Etgar, L. Depleted hole conductor-free lead halide iodide heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.* **6**, 3249 (2013).
129. Aharon, S., GamLiel, S., El Cohen, B. & Etgar, L. Depletion region effect of highly efficient hole conductor

- free CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 10512–8 (2014).
130. Shi, J. *et al.* Hole-conductor-free perovskite organic lead iodide heterojunction thin-film solar cells: High efficiency and junction property. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 63901 (2014).
  131. Cohen, B.-E., GamLiel, S. & Etgar, L. Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells. *APL Mater.* **2**, 81502 (2014).
  132. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **44**, 99–117 (1996).
  133. Grancini, G. *et al.* One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nat. Commun.* **8**, 15684 (2017).
  134. Chen, H. N. *et al.* Solvent Engineering Boosts the Efficiency of Paintable Carbon-Based Perovskite Solar Cells to beyond 14%. *Adv. Energy Mater.* **6**, (2016).
  135. Zhang, H. *et al.* SrCl<sub>2</sub> Derived Perovskite Facilitating a High Efficiency of 16% in Hole-Conductor-Free Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **29**, 1606608 (2017).
  136. Wei, Z., Chen, H., Yan, K., Zheng, X. & Yang, S. Hysteresis-free multi-walled carbon nanotube-based perovskite solar cells with a high fill factor. *J. Mater. Chem. A* **3**, 24226–24231 (2015).
  137. Ohring, M. *Materials science of thin films : deposition and structure.* (Academic Press, 2002).
  138. Hassanien, A. S. & Akl, A. A. Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd<sub>50</sub>S<sub>50-x</sub>Se<sub>x</sub> thin films. *J. Alloys Compd.* **648**, 280–290 (2015).
  139. Cullity, B. D. Elements Of X Ray Diffraction. *Addison-Wesley Publishing Company, Inc.* 531 (1956).
  140. Langford, J. I. & Wilson, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr.* **11**, 102–113 (1978).
  141. R.Ferraro, J., Nakamoto, K. & W.Brown, C. *Introductory Raman Spectroscopy.* (Elsevier, 2003).
  142. Barbaroto, P. R., Fúrio, P. ;, Peter, D. & Tatsch, J. MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA Medidas para Caracterização e Análise de Materiais (IE607A).
  143. Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E. & Moulder, J. F. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.* (Perkin-Elmer, 1978). doi:10.1002/sia.740030412
  144. Dette, C. *et al.* TiO<sub>2</sub> Anatase with a Bandgap in the Visible Region. (2014).
  145. Ohsaka, T., Izumi, F. & Fujiki, Y. Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>. *J. Raman Spectrosc.* **7**, 321–324 (1978).
  146. Kunst, M., Moehl, T., Wünsch, F. & Tributsch, H. Optoelectronic properties of SnO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> junctions. *Superlattices Microstruct.* **39**, 376–380 (2006).
  147. Kılıç, Ç. & Zunger, A. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 95501 (2002).
  148. Helander, M. G., Greiner, M. T., Wang, Z. B. & Lu, Z. H. Pitfalls in measuring work function using photoelectron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 2602–2605 (2010).

149. Shaltout, A. A., Afify, H. H. & Ali, S. A. Elucidation of fluorine in SnO<sub>2</sub>:F sprayed films by different spectroscopic techniques. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **185**, 140–145 (2012).
150. Wu, S., Yuan, S., Shi, L., Zhao, Y. & Fang, J. Preparation, characterization and electrical properties of fluorine-doped tin dioxide nanocrystals. *J. Colloid Interface Sci.* **346**, 12–16 (2010).
151. Kumar, S., Mukherjee, C. & Phase, D. M. Valence Band Onset and Valence Plasmons of SnO<sub>2</sub> and In<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> Thin Films.
152. Dixon, S. C., Scanlon, D. O., Carmalt, C. J. & Parkin, I. P. n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview. *J. Mater. Chem. C* **4**, 6946–6961 (2016).
153. Diebold, U., Madey, T. E. & Diebold, U. TiO<sub>2</sub> by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **4**, 227–231 (1996).
154. Briggs, D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. *Surface and Interface Analysis* **3**, (Heyden & Son Ltd., 1981).
155. Nyholm, R., Mårtensson, N., Lebugle, a. & Axelsson, U. Auger and Coster-Kronig broadening effects in the 2p and 3p photoelectron spectra from the metals 22Ti-30Zn. *J. Phys. F Met. Phys.* **11**, 1727 (1981).
156. Kunst, M., Moehl, T., Wünsch, F. & Tributsch, H. Optoelectronic properties of SnO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> junctions. *Superlattices Microstruct.* **39**, 376–380 (2006).
157. Çopuroğlu, M., Sezen, H., Opila, R. L. & Suzer, S. Band-bending at buried SiO<sub>2</sub>/Si interface as probed by XPS. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 5875–5881 (2013).
158. Chen, Q., Zhou, H., Song, T., Luo, S. & Hong, Z. Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. *Nano Lett.* **14**, 4158–4163 (2014).
159. Khilji, M. Y., Sherman, W. F. & Wilkinson, G. R. Raman study of three polytypes of PbI<sub>2</sub>. *J. Raman Spectrosc.* **13**, 127–133 (1982).
160. Beckmann, P. A. A review of polytypism in lead iodide. **460**, 455–460 (2010).
161. Sears, W., Klein, M. & Morrison, J. Polytypism and the vibrational properties of PbI<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **19**, 2305–2313 (1979).
162. Kleber, W. Verma, Ajit Ram and P. Krishna Polymorphism and polytypism in crystals. John Wiley and Sons, Inc. New York-London-Sydney 1966. XIX+3415. *Krist. und Tech.* **1**, 665–666 (1966).
163. Zheng, Z. *et al.* In situ growth of epitaxial lead iodide films composed of hexagonal single crystals { 4555–4559 (2005). doi:10.1039/b510077a
164. Condeles, J. F., Lofrano, R. C. Z., Rosolen, J. M. & Mulato, M. Stoichiometry , Surface and Structural Characterization of Lead Iodide thin Films. **36**, 320–323 (2006).
165. Nh, C. H., Im, J., Chung, J., Kim, S. & Park, N. Synthesis , structure , and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 1 (2012).
166. Wang, T. *et al.* Indirect to direct bandgap transition in methylammonium lead halide perovskite\_Manuscript. *Submitted* (2016). doi:10.1126/science.aaf9570
167. Aharon, S., GamLiel, S., El Cohen, B. & Etgar, L. Depletion region effect of highly efficient hole conductor

- free CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 10512–10518 (2014).
168. Leguy, A. *et al.* The reversible hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in films, single crystals and solar cells. *Chem. Mater.* 150405140636003 (2015). doi:10.1021/acs.chemmater.5b00660
  169. Yang, Y. *et al.* Annealing Induced Re-crystallization in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-xCl<sub>x</sub> for High Performance Perovskite Solar Cells. *Sci. Rep.* **7**, 46724 (2017).
  170. Pederson, L. R. Two-dimensional chemical-state plot for lead using XPS. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **28**, 203–209 (1982).
  171. Lindblad, R. *et al.* Electronic Structure of TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cell Interfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 648–653 (2014).
  172. XPS Interpretation of Oxygen. Available at: <https://xpsimplified.com/elements/oxygen.php>. (Accessed: 16th November 2017)
  173. XPS Interpretation of Carbon. Available at: <https://xpsimplified.com/elements/carbon.php>. (Accessed: 18th November 2017)
  174. Lindblad, R. *et al.* Electronic structure of TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell interfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 648–653 (2014).
  175. Moser, J.-E. Perovskite photovoltaics: Slow recombination unveiled. *Nat. Mater.* **16**, 4–6 (2016).
  176. <http://www.itsliquid.com/swisstech-convention-center.html> (12/2016)
  177. <https://www.nextbigfuture.com/2015/05/near-term-transparent-solar-power.html> (12/2016)
  178. <https://www.advancedsciencenews.com/new-processing-methods-flexible-perovskite-solar-cells/> (12/16)
  179. [https://en.wikipedia.org/wiki/Direct\\_and\\_indirect\\_band\\_gaps](https://en.wikipedia.org/wiki/Direct_and_indirect_band_gaps) (08/2015)
  180. [https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter4/ch4\\_2.htm](https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter4/ch4_2.htm) (12/2016)
  181. <https://www.electronica-pt.com/diodo> (07/2018)
  182. <http://met.usc.edu/projects/solarcells.php> (07/2018)
  183. Pv education - <https://goo.gl/vwW5JT> (07/2018)
  184. Ferreira, N.M. - CÉLULAS DE GRÄTZEL SENSIBILIZADAS POR PONTOS QUÂNTICOS NANOCRISTALINOS - <https://www.dropbox.com/s/ysqrmvu26bayw8/QDSSC.pdf?dl=0>
  185. S.J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, second ed., Academic Press, Burlington, 2010.
  186. Nigmat, A., *et al.* - Current state and perspectives for organo-halide perovskite solar cells. Part 1.
  187. <http://www.semicore.com/images/photos/diagram-sputtering-process.png> (08/2018)  
- *Modern Electronic Materials* (2017) 1–25.
  188. <http://www.microscopy.ethz.ch/bragg.htm><http://www.microscopy.ethz.ch/bragg.htm> (08/2018)
  189. <http://resources.renishaw.com/en/details/brochure-raman-spectroscopy-explained--89966> (08/2018)
  190. <https://ywcmatsci.yale.edu/xps> (08/2018)

191. [https://en.wikipedia.org/wiki/Lead\(II\)\\_iodide](https://en.wikipedia.org/wiki/Lead(II)_iodide) (08/2018)


# Anexos

## Anexo 1 - Poster apresentado na Escola de física da UFBA 2016

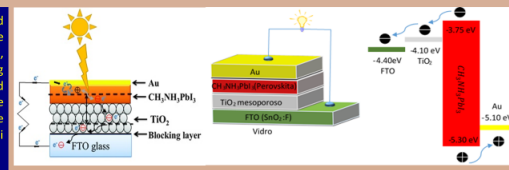
### Perovskite Solar Cells

Nuno Ferreira, Zenis Rocha, Vilberto Nascimento, Marcus Vinicius and Denis David  
 Instituto de Física/Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia (UFBA), Campus de Ondina, 40210-340

**INTRODUCTION:** Despite the development of Si-based and other thin-film technologies, hybrid organic-inorganic trihalide perovskites ( $CH_3NH_3PbI_3$ ) have emerged as one of the most promising photoactive materials for solar cells due to their structural and optoelectronic properties such as high crystallinity, high charge carrier length diffusion, ambipolar characteristics, tunable band gap and simple wet chemistry processing techniques [1]. The first cell incorporating methylammonium lead iodide was demonstrated by Miyasaka and co-workers in 2009 in a sensitized solar cell with liquid electrolyte, reporting spectral sensitivity of up to 800 nm and yielded a solar power conversion efficiency (PCE) of 3.8% [2]. In only five years, the perovskite solar cells have reached the impressive 20.1% of conversion efficiency [4]. The breakthrough was in 2012, when Henry Snaith and Mike Lee replaced the liquid electrolyte by a solid state hole transporting material (HTM), showing PCE of almost 10%. The next big step was the substitution of the  $TiO_2$  by an inert scaffold  $Al_2O_3$ , improving both efficiency and long term stability [5]. This led to the hypothesis that a transport electron dedicated material was not needed, opening the possibility to use planar architecture. Both architectures, planar and mesoporous, has shown a dramatic increase in conversion efficiency. Diverse distinct growth techniques are adopted in each case, however, solar cells using a  $TiO_2$  mesoporous layer as a scaffold still lead in terms of efficiency and stability [7]. In addition, the presence of a mesoporous morphology is essential in the two-step perovskite deposition method [8]. In the next few years, this technology will advance to the very highest efficiencies while retaining the very lowest cost and embodied energy. Provided that the stability of the perovskite-based technology can be proven, we will witness the emergence of a contender for ultimately low cost solar power.



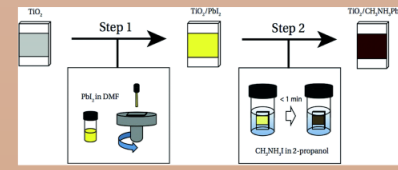
**Hole-conductor-free perovskite solar cells**



- The perovskite photo-excited electrons are injected in the  $TiO_2$  conduction band (CB), flowing to the FTO conducting glass.
- The photo-generated holes in the perovskite valence band recombines with the electrons from the Au quasi Fermi level.

- The mesoporous oxide electrode confines the growth of  $PbI_2$  crystals, boosting the  $CH_3NH_3PbI_3$  synthesis, when two-step deposition method is used [8]
- This cell structure takes advantage from the ambipolar perovskite electronic properties, avoiding expensive dedicated hole conducting materials [9].

**Sequential Deposition Method**

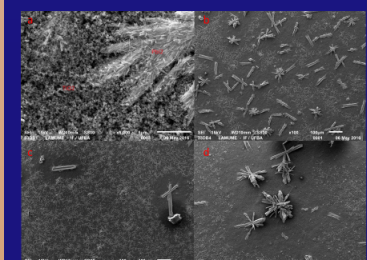


- One important parameter that is studied is the wait time period after dropping the  $PbI_2$  on the mesoporous  $TiO_2$  film, before spinning [6].

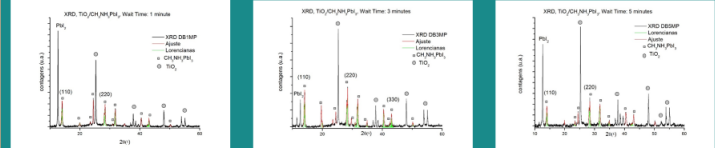
Figure 1. Perovskite conductor-hole-free solar cell work mechanism, structure and band diagram.

Figure 2. A) Two-step method deposition; B) Image of  $TiO_2/PbI_2$  thin film; C) Image of  $TiO_2/CH_3NH_3PbI_3$  thin film.

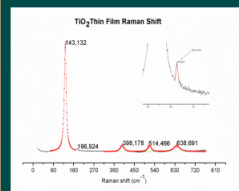
### RESULTS AND DISCUSSION



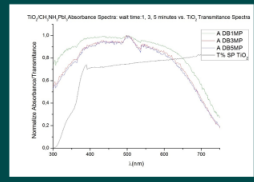
**Figure 3. SEM images of  $PbI_2$  adsorbed in mesoporous  $TiO_2$ .** b) 1 minute of wait time: the coverage of the surface by  $PbI_2$  is not completed during a too short wait-time; c) 3 minutes of waiting time:  $PbI_2$  creates a better coating on mesoporous  $TiO_2$  surface; d) 5 min: it causes evaporation of the  $PbI_2$ 's solvent, which leads to the growth of big  $PbI_2$  crystals and non-uniform coating on mesoporous  $TiO_2$  surface; a) amplification that shows the mesoporous  $TiO_2$  morphology confining the growth of  $PbI_2$  crystals.



**Figure 4. XRD of  $CH_3NH_3PbI_3$  deposited by the two-step method.** Qualitative comparison of wait time effect (1, 3 and 5 minutes) on the  $CH_3NH_3PbI_3$  synthesis reaction extension. We show that 3 minutes wait time period leads to a bigger synthesis reaction extension.



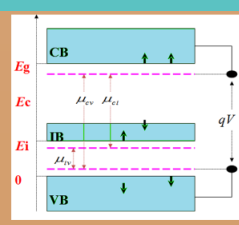
**Figure 5. Resonance Raman spectrum of annealed  $TiO_2$  thin films,** excited at laser wavelength 514 nm. Typical peaks of anatase crystalline structure are found at the 4<sup>th</sup> order, revealing a high crystallinity degree. The crystallinity of the  $TiO_2$  thin films was improved by annealing the samples at 450°C.



**Figure 6. Normalized Absorbance spectra of  $TiO_2/CH_3NH_3PbI_3$  thin films vs.  $TiO_2$  transmittance spectra.** Spectra of three samples: DB1MP (1 minute of wait time), DB3MP (3 minutes of wait time) and DB5MP (5 minutes of wait time).

High absorbance of the  $TiO_2$  at high energy (> 3eV), protects the cell from UV radiation.  $TiO_2$  has high transmittance at visible range where  $CH_3NH_3PbI_3$  have a high absorption coefficient.

**Intermediate Band Solar Cells**





**Other related projects**

In theory, Intermediate Band Solar Cells can perform better than other advanced structures of similar complexity. The maximum conversion efficiency for a 4-band is ~72% [10].


**References:**

- [1] Samuel D. Stranks & Henry J. Snaith - Nature Nanotechnology 10, 391–402 (2015)
- [2] Akhiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai and Tsutomu Miyasaka - J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (17), pp 6050
- [3] B. O'Regan, M. Graetzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $TiO_2$  films. Nature 353 (1991) 737
- [4] Wanyi Nie, et al. - Science 30 Jan 2015-Vol. 347, Issue 6221, pp. 522
- [5] Michael M. Lee, et al. - Science 04 Oct 2012, DOI: 10.1126/science.1228604
- [6] Sigalit Aharon, et al. - Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 10512
- [7] Niu, Xudong Guoa and Liduo Wang - J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 8970-8980
- [8] Burschka J., et al. - Nature 499, 316, 2013
- [9] Tingting Shi, et al. - J. Phys. Chem. C, 2014, 118 (44), pp 25350
- [10] A. Luque and A. Martí - Phys. Rev. Lett. 78 (26) (1997) 5014–5017.





Escola de Física da UFBA, 2016





# Anexo 2 - Poster apresentado na escola de física da UFBA 2017

## HOLE-TRANSPORT MATERIAL-FREE PEROVSKITE-BASED SOLAR CELLS

Nuno Ferreira, Zenis Novais, Denis David

Instituto de Física/Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia (UFBA), Campus de Ondina, 40210-340

**INTRODUCTION:** Hybrid organic-inorganic trihalide perovskite -  $CH_3NH_3PbI_3$  - have emerged as one of the most promising photoactive materials for solar cells, due to their structural and optoelectronic properties such as high crystallinity, high charge carrier length diffusion, ambipolar characteristics, tunable band gap and simple wet chemistry processing techniques. The first cell incorporating methylammonium lead iodide is demonstrated by Miyasaka and co-workers in 2009 in a sensitized solar cell with liquid electrolyte, reporting spectral sensitivity of up to 800 nm and yielded a solar power conversion efficiency (PCE) of 3.8%. Only in five years, the perovskite solar cells have reached the impressive 20, 1% of conversion efficiency. One of the big challenges is to find a way to avoid expensive and unstable conducting hole materials. In this work, we explore the perovskite ambipolarity, implementing a hole-transport material-free architecture. It's a low-cost solution that could lead to an effective lower  $R_s/W_p$  ratio. This photovoltaic device consists in a perovskite film, deposited by a two-step method on top of a mesoporous  $TiO_2$  thin film. The " $TiO_2$ /perovskite" stack is sandwiched with a  $SnO_2:F$  conductive thin oxide and an Au counter electrode.

Hole-conductor-free perovskite solar cells

- The perovskite photo-excited electrons are injected in the  $TiO_2$  conduction band (CB), flowing to the FTO conducting glass.
- The photo-generated holes in the perovskite valence band recombines with the electrons from the Au quasi Fermi level.

Sequential Deposition Method

- One important parameter is the  $PbI_2$  adsorption temperature in  $TiO_2$ . In XRD measurements on  $CH_3NH_3PbI_3$  thin films we show that the reaction in step 2, is far more complete, when we do the  $PbI_2$  adsorption upon a heated  $FTO/TiO_2$  substrate [6].

Figure 1. Perovskite conductor-hole free solar cell work mechanism, structure, band diagram and first perovskite photovoltaic cells produced in the lab.

Figure 2. Two-step method deposition of  $CH_3NH_3PbI_3$  thin film.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3. UP – Doctor blade Vs. Spin coating  $TiO_2$  deposition. The Doctor Blade  $TiO_2$  deposition results in a more compact and hole-free thin film.

Down – thickness evaluation of two doctor blade  $TiO_2$  thin films. On the left : one drop of  $TiO_2$ ; on the right: two drops of  $TiO_2$ .

Figure 4. XRD of  $CH_3NH_3PbI_3$  deposited by the two-step method.

Qualitative comparison of  $PbI_2$  deposition temperature effect on the  $CH_3NH_3PbI_3$  synthesis reaction extension. The Perovskite synthesis is more efficient when, during the first deposition step,  $PbI_2$  is deposited upon a heated  $FTO/TiO_2$  substrate.

Figure 5. Resonance Raman spectrum of annealed  $TiO_2$  thin films, excited at laser wavelength 514 nm.

Typical peaks of anatase crystalline structure are found at the 4th order, revealing a high crystallinity degree. The crystallinity of the  $TiO_2$  thin films was improved by annealing the samples at 450°C.

Figure 6. Valence band XPS measurements on Au,  $CH_3NH_3PbI_3$ ,  $TiO_2$  and  $SnO_2:F$ .

We pretended to determine the band's alignment that promotes the solar cell mechanism. The conduction band alignment positions are determined by optical measurements. With the valence band relative energy positions and the band gap of each material we are able to construct the diagram with valence and conduction band positions.

Intermediate Band Solar Cells

Other related projects

In theory, Intermediate Band Solar Cells can perform better than other advanced structures of similar complexity. The maximum conversion efficiency for a 4-band is ~72% [10].

References:

- [1]. Samuel D. Stranks & Henry J. Snaith - Nature Nanotechnology 10, 391–402 (2015)
- [2]. Akhiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai and Tsutomu Miyasaka - J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (17), pp 6050
- [3]. B. O'Regan, M. Graetzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitised colloidal  $TiO_2$  films. Nature 353 (1991) 737
- [4]. Wanyi Nie, et al. - Science 30 Jan 2015-Vol. 347, issue 6221, pp. 522
- [5]. Michael M. Lee, et al. - Science 04 Oct 2012-DOI: 10.1126/science.1228604
- [6]. Sigalit Aharon, et al. - Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 10512
- [7]. Niu, Xudong Guo and Liduo Wang - J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 8970-8980
- [8]. Burschka J., et al. - Nature 499, 316, 2013
- [9]. Tingting Shi, et al. - J. Phys. Chem. C, 2014, 118 (44), pp 25350
- [10]. A. Luque and A. Martí - Phys. Rev. Lett. 78 (26) (1997) 5014-5017.