

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

RAFAEL MISAEL VEDOVATTE

**ESTUDO DE FILMES FINOS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS  
FOTOVOLTAICOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LONDRINA

2018

RAFAEL MISAEL VEDOVATTE

**ESTUDO DE FILMES FINOS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS  
FOTOVOLTAICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

LONDRINA

2018

## TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

V416e Vedovatte, Rafael Misael

Estudo de filmes finos para aplicação em dispositivos fotovoltaicos / Rafael Misael Vedovatte. - Londrina : [s.n.], 2018.

72 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Londrina, 2018.

Bibliografia: f. 69-72.

1. Sistemas de energia fotovoltaica. 2. Filmes finos. 3. Polímeros condutores  
4. Perovskita. I. Cava, Carlos Eduardo, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. III. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Ficha catalográfica elaborada por Cristina Benedeti Guilhem - CRB: 9/911

## FOLHA DE APROVAÇÃO

# ESTUDO DE FILMES FINOS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

por

**Rafael Misael Vedovatte**

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS – Área de Concentração: Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Londrina, no dia 29 de Agosto de 2018. O trabalho foi APROVADO pela Banca Examinadora, composta por:

---

**Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava (Orientador)**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná/  
PPGCEM

---

**Prof. Dr. Alexandre Urbano**

Universidade Estadual de Londrina/  
Departamento de Física

---

**Prof. Dr. Rafael Soares Zola**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná/  
Departamento de Física

Visto da coordenação:

---

Prof. Renato Márcio Viana  
(Vice-coordenador do PPGCEM)

**“A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NA COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS”**

*Dedico este trabalho a Deus e a minha  
família*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus que me deu forças e sabedoria para concluir esta etapa.

À minha esposa, Vanessa, companheira nesta trajetória que ajudou em todos os momentos em que estivemos juntos.

Aos meus pais, Christine e Rubirval, que nunca mediram esforços para me ajudar.

Ao meu irmão, Bruno, pelo incentivo.

Aos colegas que de curso que tornaram este caminho mais tranquilo.

Ao orientador Carlos E. Cava por todo apoio e direcionamentos durante a pesquisa.

A prof. Lucimara Stolz Roman e ao Grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DINE) da Universidade Federal do Paraná por disponibilizar o laboratório e os equipamentos para elaboração dos experimentos.

Ao prof. Aldo Zarbin e ao Grupo de Química de Materiais (GQM) da Universidade Federal do Paraná pela disponibilização do microscópio eletrônico de varredura.

À equipe do Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X da Universidade Estadual de Londrina (UEL) pelo tempo e disponibilidade para realização de ensaios E à UTFPR – Londrina pelos 12 meses de bolsa que permitiram maior dedicação à pesquisa.

*“Há uma idade no que se ensina o que se sabe; mas vem em seguida outra; o que se ensina o que não se sabe: isso se chama pesquisar”*

*(Roland Barthes)*

## RESUMO

VEDOVATTE, R. M, 2018. 72 folhas. Dissertação de Mestrado. Estudo de Filmes Finos para Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2018.

Este estudo visa caracterizar filmes de Perovskita e PEDOT:PSS para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. A motivação veio da necessidade por novas tecnologias para atender à crescente demanda energética mundial. O desempenho de uma célula solar está associado aos materiais precursores de suas camadas, à sua morfologia e à estrutura do dispositivo. Para a presente pesquisa foram utilizadas diferentes técnicas de deposição, parâmetros e um tratamento com solvente a fim de estudar a homogeneidade e a presença de defeitos nessas camadas. Estes fatores estão diretamente relacionados ao desempenho da célula. Os filmes estudados foram caracterizados via perfilometria, microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de raios X, curvas de caracterização J-V e resistência 4 pontas. O uso de atmosfera controlada durante a deposição é um fator determinante para produção de filmes com a menor presença de vazios. Este fato foi evidenciado pelas análises morfológicas e estruturais dos filmes.

**Palavras-chave:** Dispositivos Fotovoltaicos, PEDOT:PSS, ZnO, Perovskita.



## ABSTRACT

VEDOVATTE, R. M, 2018. 72 pages. Master Dissertation. Thin Films Study for Application in Photovoltaic Devices - Graduate Program in Materials Science and Engineering, Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2018.

This study aims to characterize films of Perovskite and PEDOT: PSS for application in photovoltaic devices. The inspiration came from the need for new technologies to meet growing global energy demand. The performance of a solar cell is associated with the precursor materials of its layers, its morphology and the structure of the device. For the present research, different deposition techniques, parameters and a solvent treatment were used in order to study the homogeneity and the presence of defects in these layers. These factors are directly related to the cell performance. The studied films were characterized by profilometry, optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction, J-V characterization curves, and 4-point resistance. The use of controlled atmosphere during deposition is a determinant factor for the production of films with the lowest presence of voids. This fact was evidenced by the morphological and structural analyzes of the films.

**Key-words:** Photovoltaic Devices, PEDOT:PSS, ZnO, Perovskite.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelos genéricos das camadas presentes em um dispositivo fotovoltaico .....	20
Figura 2 – Mecanismo para geração de fotocorrente em um dispositivo fotovoltaico .....	21
Figura 3 – Níveis de energia dos materiais estudados.....	21
Figura 4 - Estrutura do PEDOT:PSS .....	22
Figura 5 - Estrutura cristalina de um composto tipo Perovskita.....	25
Figura 6 – Exemplo de morfologias de filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , preparadas por modificações nos parâmetros instrumentais. ....	26
Figura 7 - Esquemático da técnica de resistência por 4 pontas .....	29
Figura 8 - Esquema Espectrofotômetro UV-Vis.....	31
Figura 9 - Curva característica J x V de um dispositivo fotovoltaico orgânico no escuro e sob iluminação, mostrando a densidade de corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto.....	32
Figura 10 - Medida de espessura pelo perfilômetro .....	32
Figura 11 - Mudança da Coloração da Solução Precursora.....	35
Figura 12 - Aparato para deposição com atmosfera controlada.....	36
Figura 13 - Deposição via <i>Spin Coating</i> dos filmes de Perovskita, PEDOT:PSS e ZnO .....	37
Figura 14 - Deposição via rolo por rolo dos filmes de Perovskita e PEDOT:PSS .....	37
Figura 15 - Deposição via <i>deeping</i> dos filmes de Perovskita .....	38
Figura 16 - Deposição via <i>Casting</i> dos filmes de Perovskita.....	38
Figura 17 - Deposição via Spray Coating de Perovskita .....	39
Figura 18 – Disposição das camadas tratadas de PEDOT:PSS via <i>spin coating</i> e rolo por rolo .....	40
Figura 19 – Aparato para medição das Curva (JxV) .....	44
Figura 20 - Transmitância e Condutividade dos Filmes de PEDOT: depositados por <i>Spin Coating</i> Versus o Número de Camadas.....	46
Figura 21 - Transmitância e Condutividade dos Filmes de PEDOT:PSS depositados por Rolo por Rolo Versus o Número de Camadas .....	48
Figura 22 - Filmes PEDOT:PSS tratados com DMSO via <i>spin coating</i> variando o número de camadas.....	49
Figura 23 - Filmes PEDOT:PSS tratados com DMSO via rolo por rolo em relação ao número de camadas.....	49
Figura 24 - Transmitância e condutividade dos Filmes de PEDOT:PSS depositados por <i>spin coating</i> versus o tempo de tratamento de mergulho em DMSO .....	50

Figura 25 – Microscopias – 50x (luz refletida e transmitida) dos filmes de PEDOT:PSS depositados por <i>spin coating</i> tratados com DMSO via mergulho com a variação do tempo de mergulho. ....	51
Figura 26 – Espectro de infravermelho do liquido resultante do tratamento por mergulho dos filmes de PEDOT:PSS depositados por <i>spin coating</i> .....	52
Figura 27 - Filmes de Perovskita depositados em vidro por diferentes técnicas pós tratamento térmico (120°C por 30 minutos) .....	53
Figura 28 - Filmes de Perovskita depositados por <i>spin coating</i> depositados sobre vidro a 1000 RPM por 30 segundos: a) Filme com aumento de 50x; b) Filme com aumento de 100x; c) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 50x; d) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 100x.....	53
Figura 29 - MEV do filme de Perovskita depositado por <i>spin coating</i> depositados sobre vidro a 1000 RPM por 30 segundos e tratados termicamente:.....	54
Figura 30 – Filmes de Perovskita depositadas por Mergulho em vidro: a) Filme com aumento de 50x; b) Filme com aumento de 100x; c) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 50x; d) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 100x .....	54
Figura 31 - MEV do filme de Perovskita depositados por mergulho depositados sobre vidro e tratados termicamente .....	55
Figura 32 – Filmes de Perovskita depositados Casting em Laminas de vidro, tratados termicamente a) Filme com aumento de 50x; b) Filme com aumento de 100x; c) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 50x; d) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 100x. ....	55
Figura 33 - MEV de filme de Perovskita depositados por mergulho depositados sobre vidro e tratados termicamente. ....	56
Figura 34 – Filmes de Perovskita depositados por Spray a 1,5 bar sobre vidro pós tratamento térmico a) Filme com aumento de 50x; b) Filme com aumento de 100x; c) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 50x; d) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 100x .....	56
Figura 35 - MEV de filme de Perovskita depositados por Spray Coating depositados sobre vidro a pós tratamento térmico .....	57
Figura 36 - Filmes de Perovskita depositados por Rolo por Rolo: a) Filme com aumento de 50x; b) Filme com aumento de 100x; c) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 50x; d) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 100x.....	57
Figura 37 - MEV dos filmes de Perovskita depositados por rolo por rolo no vidro por tratamento térmico .....	58
Figura 38 - Difratoograma do filme de Perovskita depositado por casting sobre vidro pós tratamento térmico.....	59
Figura 39 - Filme de Perovskita depositado por <i>spin coating</i> na presença de umidade, a região amarela indica a decomposição da Perovskita .....	59
Figura 40 - a) Micrografia por luz transmitida e refletida dos filmes de Perovskita depositados por <i>spin coating</i> em substratos de ZnO e PEDOT:PSS .....	60

Figura 41 - a) Micrografia por luz transmitida e refletida dos filmes de Perovskita depositados por <i>spin coating</i> em ZnO variando o tempo de tratamento térmico a 100°C e deposição em PEDOT:PSS a 120°C, .....	61
Figura 42 – Imagens MEV das amostras de Perovskita depositadas sobre o PEDOT:PSS via <i>spin coating</i> , influência do número de camadas.....	62
Figura 43 – Imagens das amostras de Perovskita depositadas sobre o ZnO via <i>spin coating</i> .....	63
Figura 44 – Imagens obtidas pela microscopia por luz refletida e transmitida, das amostras de Perovskita depositadas sobre o PEDOT:PSS via <i>spin coating</i> .....	64
Figura 45 – Curva (JxV) e imagem do dispositivo (Vidro_FTO_Pedot_Perovskita_c60_Al), microscopia do filme de Perovskita e curva (JxV) do dispositivo .....	65
Figura 46 – Curva (JxV) e imagem do dispositivo (Vidro_FTO_Pedot_Perovskita_PCBM_Ag), depositada sem controle da atmosfera seguido da microscopia do filme de Perovskita.....	65
Figura 47 – Curva (JxV) e imagem do dispositivo (Vidro_FTO_Pedot_Perovskita_PCBM_Ag), depositada com controle da atmosfera seguido da microscopia do filme de Perovskita.....	66
Figura 48 – Curva (JxV) e imagem do dispositivo (Vidro_FTO_ZnO_Perovskita_Carbono Amorfo_Ag) depositada sem controle da atmosfera seguido da microscopia do filme de Perovskita.....	66
Figura 49 – Curva (JxV) e imagem do dispositivo (Vidro_FTO_ZnO_Perovskita_Carbono Amorfo_Ag), depositada com controle da atmosfera seguido da microscopia do filme de Perovskita.....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de Rugosidade e Espessura - Filmes PEDOT:PSS tratados com DMSO por diferentes técnicas.....	49
Tabela 2 - Valores de Rugosidade e Espessura dos Filmes de Perovskita depositados por diferentes técnicas .....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag	Prata (elemento químico)
Al	Alumínio (elemento químico)
Cl	Cloro (elemento químico)
CTB	Camada transportadora de buracos
CTE	Camada transportadora de elétrons
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DR-X	Difração de Raios-X
EG	Etilenoglicol
FTO	<i>Fluorine doped Tin Oxide</i> (óxido de estanho dopado flúor)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogênio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
I	Iodo (elemento químico)
ITO	<i>Indium tin oxide</i> (óxido de estanho dopado com índio)
J <sub>sc</sub>	Densidade de corrente de curto circuito
LUMO	Orbital molecular não ocupado de menor energia
MAI	Iodeto de Metilamônio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Pb	Chumbo (elemento químico)
PbCl <sub>2</sub>	Cloreto de chumbo II
PCBM	[6,6]-Fenil-C61-ácido Butírico-metil Éster
PEDOT	Poli (3,4-etileno dióxido-tiofeno)
PEDOT:PSS	Poli (3,4-etileno dióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado
PSS	Poliestireno-sulfonado
UV-VIS	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível
V <sub>oc</sub>	Tensão de circuito aberto
ZnO	Óxido de zinco

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>1.1 Objetivos</b> .....	<b>18</b>
1.1.1 Objetivo Geral .....	18
1.1.2 Objetivos Específicos .....	19
<b>1.2 Justificativa</b> .....	<b>19</b>
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1 Bases Conceituais</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2 Técnicas de Caracterização</b> .....	<b>27</b>
2.2.1 Difração de Raios-X .....	27
2.2.2 Microscopias Óptica e eletrônica de varredura .....	28
2.2.3 Resistência 4 pontas .....	28
2.2.4 Absorção e Transmissão UV-VIS.....	30
2.2.5 Caracterização Curvas Densidade de Corrente (J) por Voltagem (V).....	31
2.2.6 Perfilometria .....	32
2.2.7 Infravermelho .....	33
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
<b>3.1 Procedimento Experimental</b> .....	<b>33</b>
3.1.1 Materiais Precusores.....	33
3.1.2 Limpeza do Substrato.....	33
3.1.3 Preparação da Solução Precursora de Perovskita .....	34
3.1.4 Deposição Via <i>Spin Coating</i> .....	35
3.1.5 Deposição Rolo por Rolo.....	37
3.1.6 Deposição Via <i>Deeping</i> – (Mergulhamento).....	38
3.1.7 Deposição Via <i>Casting</i> .....	38
3.1.8 Deposição Via Spray .....	39
3.1.9 Tratamento Térmico .....	39
3.1.10 Tratamento Térmico com a variação do tempo .....	40
3.1.11 Tratamento Com Solvente dos Filmes de PEDOT:PSS .....	40
3.1.12 Preparação das Soluções de PCBM e Carbono Amorfo .....	41
3.1.12 Preparação do Dispositivo Vidro_FTO_Pedot_Perovskita_C <sub>60</sub> _Al.....	41
3.1.13 Preparação do Dispositivo Vidro_FTO_Pedot_Perovskita_PCMB_Ag .....	41

3.1.14 Preparação do Dispositivo Vidro_FTO_ZnO_Perovskita_Carbono Amorfo_Ag .....	42
<b>3.2 Caracterização .....</b>	<b>42</b>
3.2.1 Difração Raio-X .....	43
3.2.2 Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura .....	43
3.2.3 Resistividade Quatro Pontas .....	43
3.2.4 Medidas de Absorção .....	44
3.2.5 Caracterização das Curvas (J-V) .....	44
3.2.6 Perfilometria .....	44
3.2.7 Infravermelho .....	45
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
<b>4.1 Filmes de PEDOT:PSS .....</b>	<b>46</b>
4.1.1 Filmes de PEDOT:PSS Depositados e Tratados Com DMSO Via <i>Spin Coating</i> .....	46
4.1.2 Filmes de PEDOT:PSS Depositados e Tratados com DMSO via Rolo Por Rolo .....	47
4.1.3 Filmes de PEDOT:PSS depositados por <i>Spin Coating</i> e tratados com DMSO via Mergulho .....	50
<b>4.2 Filmes de Perovskita .....</b>	<b>52</b>
4.2.1 Filmes de Perovskita Influência do Substrato .....	59
4.2.2 Filmes de Perovskita influência da Temperatura .....	60
4.2.4 Influência número de camadas .....	62
4.2.5 Influência da atmosfera .....	62
4.2.6 Curvas J-V Dispositivo .....	64
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>68</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>69</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A comunidade científica tem se debruçado nas discussões acerca dos dispositivos fotovoltaicos a fim de desenvolver soluções eficientes e baratas para a fabricação destes. Entre os materiais destinados a tal função, pode-se citar os polímeros condutores e os materiais com estrutura cristalina de Perovskita.

Gerada a partir da radiação solar, a energia fotovoltaica apresenta baixo custo de manutenção e pode ser considerada ambientalmente mais adequada em comparação às fontes fósseis de energia. Além disso, os painéis solares, componentes do sistema de geração, podem ser posicionados em áreas onde a rede convencional não está disponível e, sobretudo, produzem energia elétrica que pode ser armazenada em baterias, o que reduz a perda por transmissão.

Os polímeros condutores são materiais que combinam tanto propriedades encontradas em materiais poliméricos convencionais quanto propriedades ópticas e elétricas encontradas nos metais e nos semicondutores inorgânicos. Diversos fatores contribuem para que essa classe de materiais receba cada vez mais evidência para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos, entre os quais cita-se: seu baixo custo, fácil processabilidade, estabilidade mecânica, capacidade de formação de filmes e alta variedade de condutividade elétrica, cujos valores podem ser inferiores a  $10 \text{ Scm}^{-1}$  e até ultrapassar  $400 \text{ Scm}^{-1}$  (HE; QIU; LIN, 2013). Entre os polímeros condutores, pode-se destacar o Poli(3,4-etileno dióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado, ou PEDOT:PSS, que é flexível, atóxico e resistente a degradação (HWAN LEE et al., 2014). Além destas características, o PEDOT:PSS apresenta-se como um material promissor na aplicação em vários dispositivos eletrônicos, como as células fotovoltaicas, em que o PEDOT:PSS atua como camada transportadora de buracos (KIM; KIM; SUH, 2005).

Já as Perovskitas são quaisquer materiais com estrutura com a combinação de três elementos nas posições  $^{XII}A^{2+}VI B^4 + X^2$ , semelhantes ao Óxido Titanato de Cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). Alguns materiais com essa estrutura específica têm apresentado diversas vantagens para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, pois proporcionam um processamento simples e de baixo custo que resultam em ótimas propriedades optoeletrônicas. Essa classe de materiais é abundante, são flexíveis, leves, semitransparentes, requerem baixo consumo de material e apresentam menor

toxicidade (ADHIKARI, 2016), em relação ao arseneto de gálio, por exemplo, composto semiconductor à base de arsênio, utilizado para a fabricação dos painéis solares a base de silício.

Além disso, Perovskitas apresentam alto coeficiente de absorção, alta mobilidade dos portadores de cargas, alta constante dielétrica e baixas energias de ligação do éxciton (YANG et al., 2018). Tais características habilitam as Perovskitas como potencial candidato para a aplicação em células solares como camada ativa. Nota-se, portanto, que o processo de fabricação dos filmes de PEDOT:PSS e da camada composta de Perovskita é determinante para a qualidade e empregabilidade destes materiais. Assim, este estudo visa avaliar a qualidade desses filmes sob diferentes parâmetros e métodos de deposição.

A seguir, serão delineados os objetivos e a justificativa da pesquisa. No segundo capítulo serão descritas as bases teóricas que fundamentam a fabricação, modificação e caracterização dos filmes aplicados a dispositivos fotovoltaicos, bem como referências que abordam materiais e técnicas selecionados para este estudo.

O terceiro capítulo trata da metodologia empregada no estudo, que consiste na fabricação dos filmes por meio de diversas técnicas, que serão descritas no capítulo, assim como os parâmetros que foram averiguados para observar a homogeneidade dos filmes de Perovskita. Entre os parâmetros selecionados está a variação de substrato, a utilização de atmosfera controlada, o tempo do tratamento térmico e a redeposição. Por fim, no quarto capítulo serão discutidos os resultados encontrados pela aplicação da metodologia.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo estudar a homogeneidade e a morfologia de filmes de Perovskita depositados em substratos de PEDOT:PSS e ZnO, bem como realizar as caracterizações necessárias durante a fabricação e deposição das camadas no dispositivo fotovoltaico.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Aplicar os filmes estudados em um dispositivo fotovoltaico e, a partir disso, realizar a caracterização elétrica do dispositivo, por meio das curvas J-V.

## 1.2 Justificativa

O uso de combustíveis não renováveis e poluentes como petróleo, carvão, etc. para atender a demanda energética global tem levado a consequências já observadas pela humanidade. Destruição da camada de ozônio, aquecimento global, erosão e poluição atmosférica são apenas alguns efeitos relacionados à utilização dessas fontes de energia.

Muitas dessas consequências se tornarão irreversíveis, a menos que sejam tomadas medidas que visem à redução da emissão dos poluentes, por meio do desenvolvimento de tecnologias limpas e renováveis para obtenção de energia. Vento, água, biomassa, geotermal e solar têm sido empregadas como alternativas para a substituição destes combustíveis.

Entretanto, o uso de fontes renováveis enfrenta desafios. A energia eólica pode se tornar inviável dependendo da força do vento; a necessidade da inundação de grandes áreas de terra para a produção hidroelétrica também gera discussões. No Brasil, segundo Colle & Perreira (2000), existem áreas localizadas na região nordeste onde os valores da radiação solar diária (8 a 18 MJ/m<sup>2</sup>, média anual) são comparáveis às melhores regiões do mundo. Além disso, essas regiões sofrem efeitos mínimos de sazonalidade.

Assim, crescem as pesquisas na área de dispositivos fotovoltaicos com o intuito de desenvolver dispositivos mais baratos, eficientes e resistentes ao desgaste proveniente da degradação dos materiais utilizados na fabricação. Este trabalho justifica-se, portanto, na busca de tecnologias mais eficientes para obtenção de energia elétrica.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Bases Conceituais

A pesquisa fundamenta-se, inicialmente, em estudos do funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos, principalmente aos associados com a eficiência de conversão de energia e diminuição da histerese elétrica. Dentre os fatores encontrados, tem-se a rota de fabricação dos precursores, das camadas, a forma de deposição delas e o uso de aditivos. Dois modelos genéricos das camadas presentes em uma célula solar podem ser observados na Figura 1.



Figura 1 - Modelos genéricos das camadas presentes em um dispositivo fotovoltaico

Nos modelos observa-se: o substrato (vidro), a camada composta por um óxido transparente condutor que atua como eletrodo, a camada transportadora de elétrons (CTE), a camada ativa, a camada transportadora de buracos (CTB) e o eletrodo metálico.

Células solares orgânicas operam segundo três processos:

- (i) absorção de luz e geração de estados excitados (éxcitons), pares elétron-buraco ligados por forças de Coulomb,
- (ii) dissociação dos éxcitons para criação portadores de cargas livres,
- (iii) transporte dos portadores de cargas aos eletrodos para coleta das cargas livres.

Para que ocorra a absorção de luz, é necessário que o material semiconductor absorva fótons com energia maior ou igual à energia de banda proibida  $E_g$  do material. Assim, sob a incidência de luz na camada ativa, fotossensível, um elétron é promovido do nível de energia do orbital molecular mais alto ocupado

(HOMO) para o nível do orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO). A ausência de um elétron, ou seja, um buraco no nível HOMO e o elétron no nível LUMO formam um par de portadores de carga ligados pela atração de Coulomb, também chamado de éxciton. Para que haja corrente elétrica, é necessário que os éxcitons gerados sejam dissociados na forma de cargas livres (Figura 2) e que estas cargas sejam coletadas pelos eletrodos.

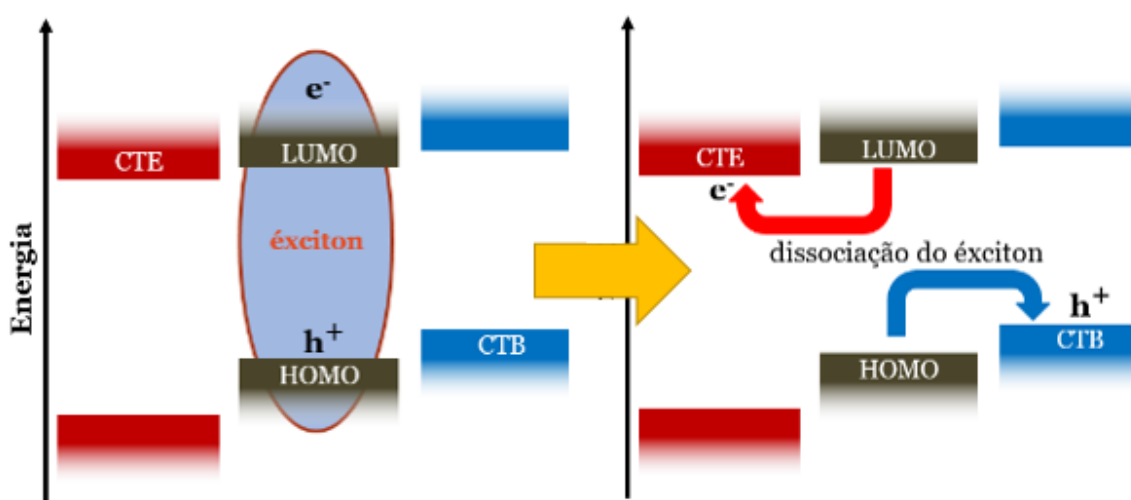


Figura 2 – Mecanismo para geração de fotocorrente em um dispositivo fotovoltaico

Os materiais selecionados para cada camada visam otimizar os níveis de energia e as interações entre eles, proporcionando maiores valores de eficiência de conversão energética. Na Figura 3 estão dispostos os níveis energéticos dos materiais utilizados nessa pesquisa.

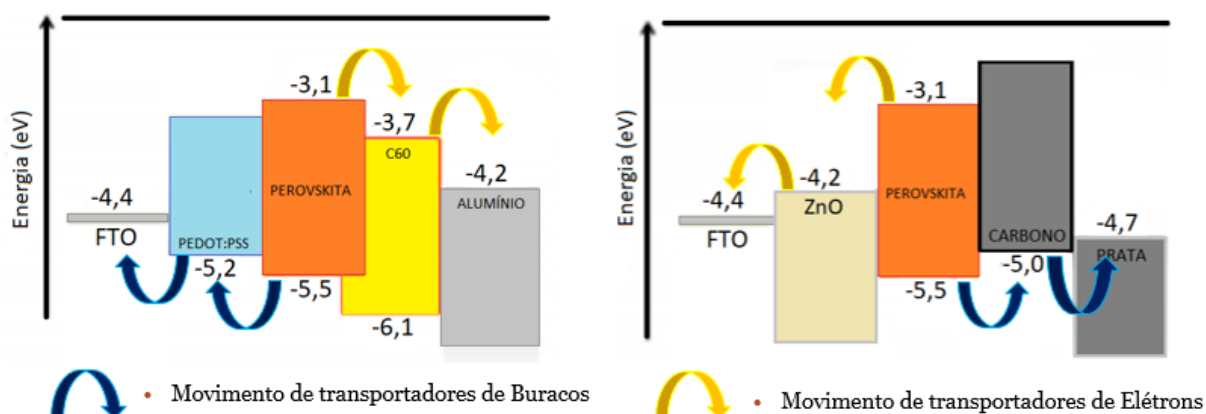
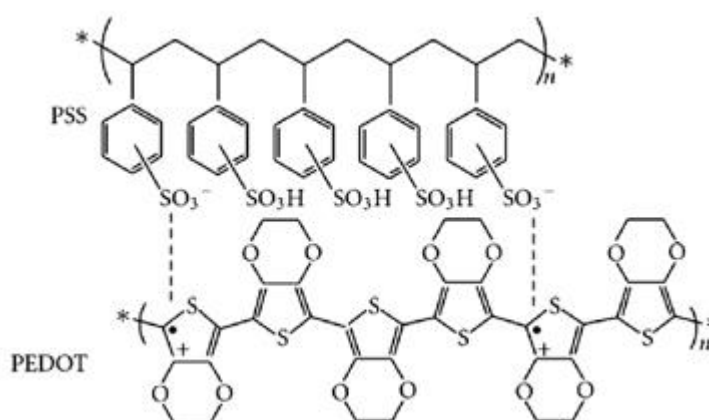


Figura 3 – Níveis de energia dos materiais estudados

O PEDOT é insolúvel na maioria dos solventes, mas pode ser disperso com a adição do poli(ácido estireno sulfônico) (PSS) que atua como contra íon, agente oxidante, compensador de carga e monômero para polimerização. O PEDOT:PSS, ilustrado na Figura 4, é geralmente utilizado como camada transportadora de buracos em dispositivos orgânicos devido à sua função de trabalho ( $-5,27 \pm 0,20$  eV). Este valor é maior em relação aos valores encontrados em materiais com estruturas cristalinas de Perovskita ( $-5,6 \pm 0,20$  eV), o que permite que ocorra transporte dos buracos. Além disso, PEDOT:PSS apresenta alta transparência no espectro visível, estabilidade por longo tempo e é facilmente processável em solução. Estruturalmente, a conexão entre orbitais-*p* com elétrons deslocalizados confere as propriedades de semiconductor ao PEDOT, enquanto o PSS age como um dopante tipo-*p* (HWAN LEE et al., 2014).



**Figura 4 - Estrutura do PEDOT:PSS**  
Fonte: ZHANG (2016).

No entanto, o PEDOT:PSS apresenta baixa condutividade (em torno de  $1 \text{ Scm}^{-1}$ ), menor que os óxidos condutores transparentes convencionais (HE; QIU; LIN, 2013). Por este motivo, diferentes grupos de pesquisas estudam tratamentos à base de solventes para otimizar a condutividade deste material. Tais tratamentos visam alterações morfológicas no PEDOT:PSS que resultam em modificações na transparência e na condutividade do polímero.

As propriedades elétricas do PEDOT:PSS dependem do processo pelo qual será tratado, que é complexo e tem como objetivo gerar espécies carregadas

(solitons, polarons e bipolarons) ao longo da cadeia polimérica principal e causar modificações morfológicas nas demais cadeias (GASIOROWSKI et al., 2013).

O tratamento geralmente é feito usando solventes alcoólicos como etanol, metoxi etanol, dimetoxietano, etilenoglicol (EG) e dimetilsulfóxido (DMSO). Esses solventes são depositados entre o PEDOT e o PSS, reduzindo a interação coulombiana entre os portadores de carga nas cadeias PEDOT e os íons negativos PSS (CRUZ-CRUZ et al., 2010). O efeito pós-tratamento com solvente em um filme PEDOT:PSS é conhecido como o recurso para melhorar sua condutividade. Solventes como DMSO e o EG são largamente utilizados para aumentar a sua condutividade (MARTIN, et al., 2003; YOUNG KIM et al., 2006).

No estudo de Jung Ko et al. (2007) foi avaliada a influência da adição de diferentes concentrações de manitol na camada de PEDOT:PSS no desempenho de dispositivos fotovoltaicos. Os autores verificaram, então, a modificação na camada de PEDOT:PSS, especificamente, e seus efeitos. Entre eles, destaca-se o aumento da eficiência de conversão de energia na célula como um todo, após a adição do manitol.

A pesquisa de Peng et al. (2011), semelhante ao estudo anterior, também se concentrou na modificação da camada de PEDOT:PSS. Neste caso, os autores utilizaram etanol e 2-propanol, e assim constatou-se que esse tratamento gera a remoção do PSS da cadeia do PEDOT. Como o PSS não é um polímero condutor, essa retirada resulta em mais regiões da cadeia do PEDOT disponíveis para o transporte de cargas livres, o que leva a um aumento da condutividade. Comparando as eficiências de conversão de energia da célula sem modificação em relação à célula com a camada tratada, houve um aumento de 1,35%.

Xiao et al. (2011) observaram aumentos na eficiência de conversão de energia obtidos por simples modificações na fabricação por *spin coating* das camadas de PEDOT:PSS. Estas modificações, que incluíam misturas de PEDOT:PSS com etileno glicol, resultaram no aumento da rugosidade da camada de PEDOT:PSS, o que provocou um aumento na área superficial do filme de PEDOT:PSS em contato com a camada ativa. Isso também elevou a dispersão da luz incidente de volta para a camada ativa e, conseqüentemente, amplificou a absorção da luz. O crescimento da área superficial disponibilizou novas regiões para a extração de buracos que, finalmente, causou aumento de condutividade.

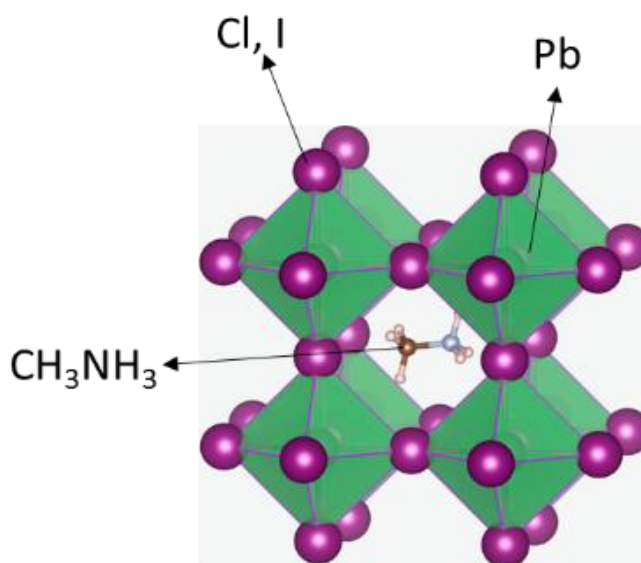
Em filmes de PEDOT:PSS onde não foram realizados os tratamentos, especificamente com o DMSO, observou-se baixa rugosidade dos filmes e a não remoção do PSS da cadeia principal, fatos esses que reduziram as regiões disponíveis para o transporte de cargas (CRUZ-CRUZ et al., 2010; GASIOROWSKI et al., 2013).

Com base nos artigos levantados, observou-se que a modificação do PEDOT:PSS por meio do uso de solventes, entre eles o DMSO, revela-se um caminho viável para aumento da eficiência de conversão de energia em dispositivos fotovoltaicos.

A forma e o tamanho dos grãos da Perovskita estão diretamente relacionados com a resposta elétrica do material. Diversas literaturas baseiam-se em fatores que influenciam a morfologia desses grãos para obtenção de diferentes valores de eficiência, entre eles: concentração da solução precursora, temperatura, umidade, método de deposição e o substrato. Por exemplo, no artigo de Asghar et al. (2017) foi observado o uso do Óxido de Zinco (ZnO) nanoparticulado como material base para a deposição da solução de Perovskita. As vantagens do uso desse material são aqui elencadas: comportar-se como base para a formação do filme de Perovskita, ter baixa temperatura de processamento (95°C) em relação ao TiO<sub>2</sub> (450°C) e aumentar a eficiência da coleta de cargas atuando como a camada transportadora de elétrons no dispositivo (ASGHAR et al., 2017).

O primeiro uso da Perovskita para aplicações em dispositivos fotovoltaicos foi em Kojima et al. (2009), em que os pesquisadores destacaram as excelentes propriedades ópticas e elétricas presentes nessa classe de materiais. A estrutura da Perovskita, Figura 5, utilizada em células solares pode ser expressa como ABX<sub>3</sub>, onde A é um cátion orgânico coordenado a doze X ânions, B cátion metálico e X um ânion haleto.



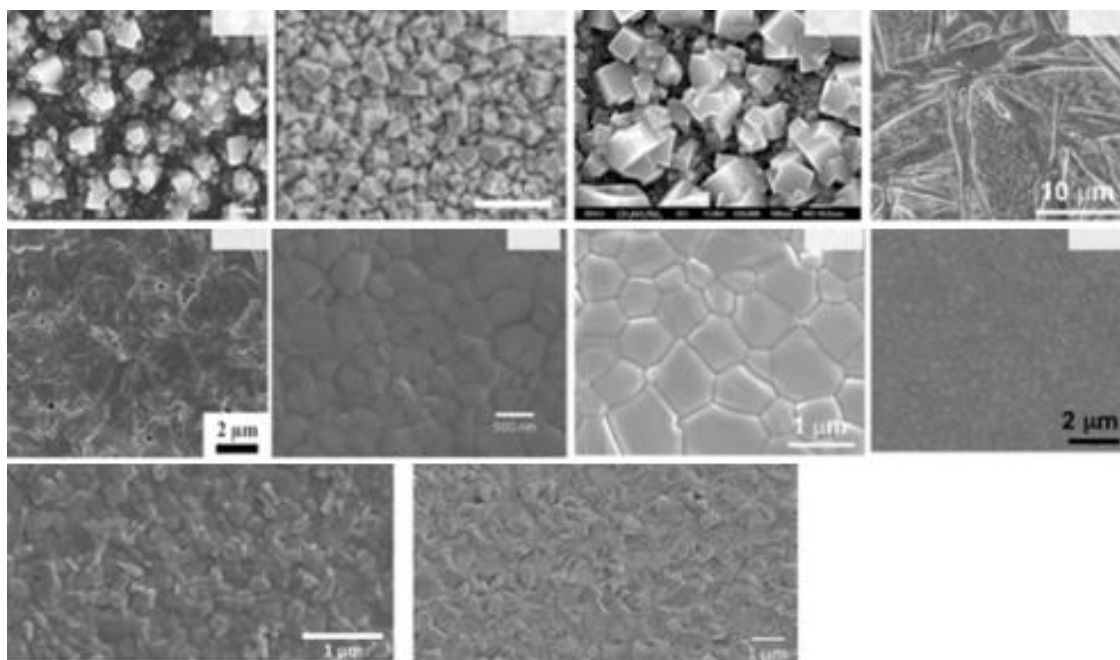


**Figura 5 - Estrutura cristalina de um composto tipo Perovskita**  
Fonte: (ANSARI; QURASHI; NAZEERUDDIN, 2018)

Segundo Shahbazi & Wang (2016), Perovskitas apresentam amplas faixas de difusão de cargas transportadoras, baixas taxas de recombinação e altos coeficientes de absorção, fatores que proporcionam o uso dessa classe de materiais para aplicações fotovoltaicas.

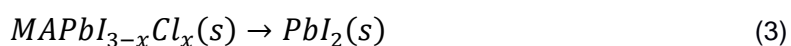
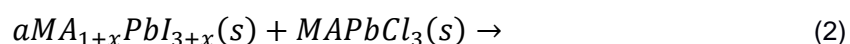
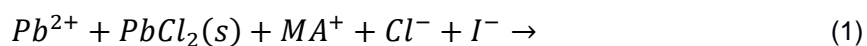
O artigo de Petrovic et. al (2015) destaca como principal vantagem da aplicação de Perovskitas em dispositivos fotovoltaicos a habilidade de processamento em soluções a baixas temperaturas. Os autores demonstram as técnicas usualmente utilizadas para processamento da solução assim como as propriedades estruturais, elétricas e ópticas obtidas a partir da técnica utilizada. Foram citadas as técnicas de *spin coating*, *spray-coated*, *screen printing*, *dip-coating* e *thermal evaporation*.

Segundo Zhao et al. (2015), deve-se observar o crescimento do filme de Perovskita, a fim de se chegar a melhores valores de conversão energética. Parâmetros como a concentração e a temperatura da solução precursora devem ser avaliados. O controle do crescimento de difusão do filme influenciará diretamente na pureza e na sua morfologia. A Figura 6 mostra um exemplo de morfologias que podem ser obtidas pela variação desses parâmetros (PETRUS et al., 2017).



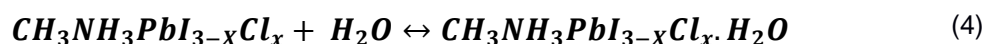
**Figura 6 – Exemplo de morfologias de filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , preparadas por modificações nos parâmetros instrumentais. Fonte: PETRUS et al. (2017)**

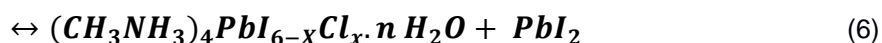
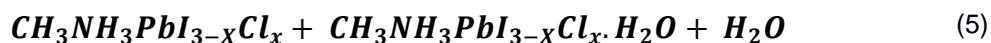
As equações de 1 a 3 demonstram o mecanismo de formação dos cristais de Perovskita (WILLIAMS et al, 2015).



É importante ressaltar que dispositivos compostos por camadas ativas de materiais com estruturas de Perovskita apresentam alguns desafios para difusão da tecnologia, entre elas a rápida degradação dos filmes na presença de umidade e oxigênio, a utilização de técnicas de deposição não escaláveis industrialmente e baixa estabilidade química e térmica a longo prazo (DKHISSI et al., 2016).

Segundo He et al. (2018), três equações regem um dos mecanismos de degradação da Perovskita na presença de água. Portanto, deve-se evitar o contato entre filmes de Perovskita com água ou ambientes úmidos





## 2.2 Técnicas de Caracterização

### 2.2.1 Difração de Raios-X

Esta técnica é utilizada para avaliar a estrutura cristalina de compostos. Os resultados fornecem informações quantitativas sobre orientação, fração cristalográfica e espaçamento interplanar. Também permite determinar a estrutura cristalina do material de estudo, com base na comparação do difratograma obtido com as fichas catalográficas dos materiais (SKOOG & WEST, 1980). A técnica tem como base a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (7)$$

Onde:

- $\lambda$  comprimento de onda;
- $d$  distância interplanar;
- $\theta$  ângulo formado entre o raio de incidência e o raio refletido.

A medida é realizada por meio de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação (DEDAVID, 2007).

Em dispositivos fotovoltaicos à base de materiais com estrutura de Perovskita a direção cristalográfica influencia a movimentação das cargas elétricas, ou seja, existem orientações onde a movimentação dos transportadores de carga ocorre de forma facilitada.

### 2.2.2 Microscopias Óptica e eletrônica de varredura

Estas são técnicas para identificação e análise das características dos filmes que compõe o estudo deste trabalho. O microscópio apresenta dois sistemas de lentes convergentes; a objetiva e a ocular. A objetiva é um conjunto de lentes que apresenta pequena distância focal e que fornece uma imagem real e aumentada do objeto que é observado. A ocular, também formada por lentes convergentes, funciona como uma lupa, que nos dá uma imagem virtual e aumentada da imagem real que se formou em pela objetiva (DEDAVID, 2007).

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação (DEDAVID, 2007).

### 2.2.3 Resistência 4 pontas

Um dos métodos mais utilizados para caracterizar resistividade elétrica em filmes finos consiste na resistividade quatro pontas. Segundo (OKA, 2000), a grande vantagem do método é a simplicidade da medida, além de não ser necessário um bom contato ôhmico entre o eletrodo e a amostra. Os equipamentos necessários estão disponíveis nos laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

O resultado da medição tem unidade de resistência ( $\Omega$ ), uma vez que é o valor da tensão medida entre os dois pontos internos divididos pela corrente aplicada pelas sondas externas. Esse valor é a resistência da amostra entre as duas sondas internas, e depende do tamanho da amostra, bem como a distância entre as sondas (Figura 7).

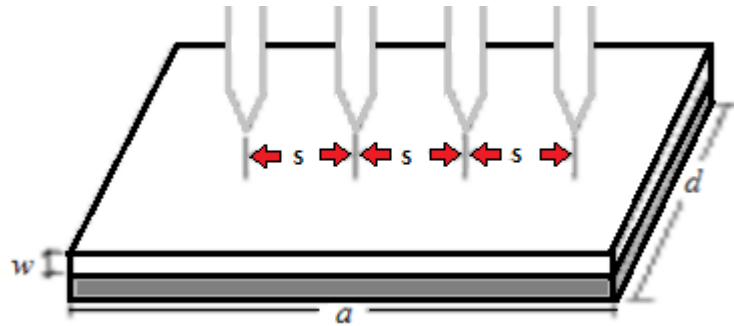


Figura 7 - Esquemático da técnica de resistência por 4 pontas  
Fonte: SOARES, 2017

Para obter um valor de resistência da folha é necessário usar um fator de correção que depende do tamanho da amostra. Conforme a equação 8

$$F = \frac{\pi}{\left(\pi \frac{s}{d}\right) + \ln\left(1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}}\right) - \ln\left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}\right) + \frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}}\right)\left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}\right)}{\left(1 + e^{-\frac{2\pi a}{d}}\right)} e^{-2\pi\left(\frac{a}{s}-2\right)\frac{s}{d}}} \quad (8)$$

Onde: s = distância entre duas ponteiras

d = largura da amostra

a = comprimento da amostra

A partir desse fator pode-se obter a resistência de folha  $R_s$ , equações 9, 10 e 11

$$R = \frac{\rho}{w} = R_s \quad (9)$$

$$\rho = \frac{V}{i} w F. \quad (10)$$

$$R_s = \frac{V}{i} \frac{\pi}{\left(\pi \frac{s}{d}\right) + \ln\left(1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}}\right) - \ln\left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}\right) + \frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}}\right)\left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}\right)}{\left(1 + e^{-\frac{2\pi a}{d}}\right)} e^{-2\pi\left(\frac{a}{s}-2\right)\frac{s}{d}}} \quad (11)$$

Onde: s = distância entre duas ponteiras

d = largura da amostra

w = espessura do filme

a = comprimento da amostra

F = fator de correção

$\rho$  = resistividade

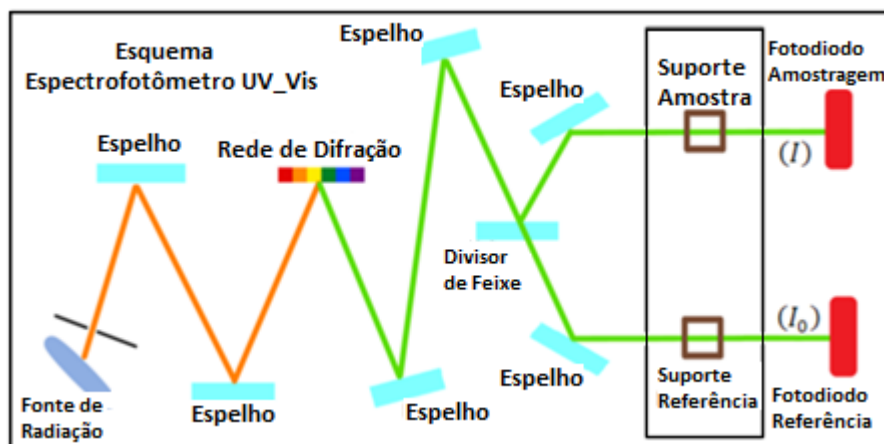
Aplicando os valores de comprimento (10mm) e largura (20mm) na equação 11 pode-se simplificar a equação do cálculo da resistência de folha ( $R_s$ ) para as amostras desse estudo para:

$$R_s = \frac{V}{i} * 3,9591 \quad (12)$$

Neste trabalho foi utilizada a planilha eletrônica desenvolvida no trabalho de Soares (2017), a fim de facilitar a obtenção da resistência de folha, na qual as variáveis são inseridas e o cálculo é realizado automaticamente.

#### 2.2.4 Absorção e Transmissão UV-VIS

Esta técnica visa avaliar a quantidade de luz que o filme formado absorve baseando-se na transmissão e na absorção desta dentro do filme. O feixe transmitido pelo equipamento é dividido em dois feixes em que um deles passa pela amostra, com intensidade I e o outro pela referência com intensidade  $I_0$  (SKOOG & WEST, 1980), conforme a Figura 8.



**Figura 8 - Esquema Espectrofotômetro UV-Vis**  
 Fonte: Soares, 2017

As intensidades dos feixes são comparadas pelo software do equipamento e, assim, determina-se, com base na razão entre as intensidades a transmitância ( $T$ ) e absorbância ( $A$ ), conforme as equações 12 e 13 abaixo:

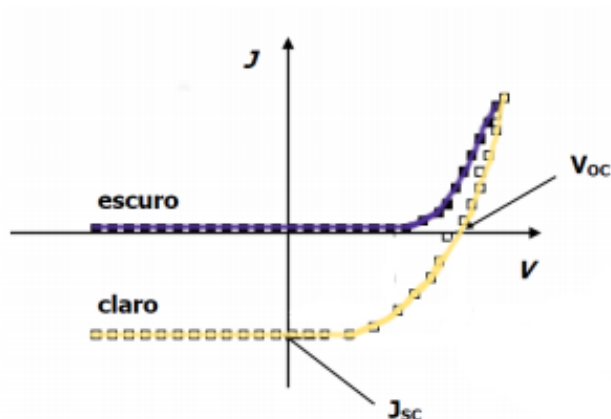
$$T = \frac{I}{I_0} \quad (12)$$

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (13)$$

### 2.2.5 Caracterização Curvas Densidade de Corrente ( $J$ ) por Voltagem ( $V$ )

Esta é uma das principais técnicas para a caracterização de dispositivos fotovoltaicos, pois permite avaliar o desempenho elétrico, associado à potência que o sistema fotovoltaico é capaz de fornecer, assim como detectar possíveis defeitos de fabricação, demonstrando a capacidade que o sistema tem de manter suas características ao longo do período de operação. A caracterização dessas curvas deve ser obtida sob condições específicas das condições de serviço da célula (BUHLER, 2007).

A Figura 09 mostra uma curva característica para um dispositivo sob (claro) ou não (escuro) iluminação, onde  $V_{oc}$  (tensão de circuito aberto) e  $J_{sc}$  (densidade de corrente de curto circuito) estão indicadas na curva.



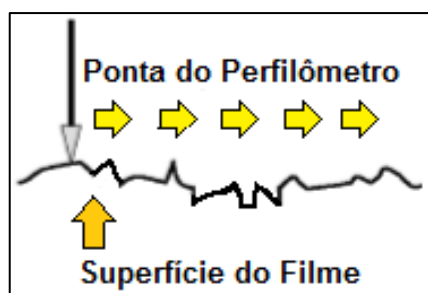
**Figura 9 - Curva característica J x V de um dispositivo fotovoltaico orgânico sob iluminação, mostrando a densidade de corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto**

Observa-se uma representação para o comportamento mais próximo do caso ideal para dispositivos fotovoltaicos. Neste caso, o eletrodo de maior função trabalho é polarizado positivamente e o eletrodo de menor função trabalho, negativamente.

#### 2.2.6 Perfilometria

A técnica consiste no contato de uma ponteira com o substrato estudado, sendo que esta sofre variações verticais em resposta à superfície de leitura. Esta variação gera um sinal elétrico que é interpretado pelo software do perfilômetro.

Este equipamento apresenta um *software* para a interpretação dos sinais gerados. Desta técnica é possível obter dados morfológicos da amostra, como por exemplo a espessura e a rugosidade dos filmes conforme a Figura 10.



**Figura 10 - Medida de espessura pelo perfilômetro**



### 2.2.7 Infravermelho

Assim como ocorre em outros tipos de absorção de energia, as moléculas quando absorvem radiação no infravermelho, são excitadas a atingir um estado de maior energia. A absorção de radiação no infravermelho é, como outros processos de absorção, um processo quantizado. Uma molécula absorve apenas frequências (energias) na região do infravermelho. A radiação nessa faixa de energia corresponde a faixa que engloba frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações da maioria das moléculas mais covalentes (PAVIA, 2010).

Como cada tipo de ligação tem sua própria frequência natural de vibração é possível inferir a estrutura da molécula estudada com base na observação do espectro gerado pela emissão de radiação infravermelha, em determinados comprimentos de onda, sobre a amostra. Para extrair as informações estruturais do espectro, deve-se estar familiarizado com as frequências em que vários grupos funcionais absorvem (PAVIA, 2010).

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Procedimento Experimental

Para o estudo da homogeneidade dos filmes de Perovskita e fabricação dos dispositivos foram realizados os procedimentos descritos a seguir.

#### 3.1.1 Materiais Precursores

Todos os reagentes utilizados na pesquisa foram adquiridos na Sigma-Aldrich. Os reagentes são: Iodeto de Metilamônio (MAI) 98%, Cloreto de Chumbo II ( $\text{PbCl}_2$ ) 98%, Dimetilformamida (DMF) 99,9%, PEDOT:PSS 1.3% em peso de dispersão em  $\text{H}_2\text{O}$ , Óxido de Zinco nanoparticulado ( $\text{ZnO}$ ), Carbono em pó e PCBM.

#### 3.1.2 Limpeza do Substrato

Para a avaliação dos filmes de PEDOT:PSS e Perovskita foram utilizadas lâminas de vidro cortadas com dimensões de 1 cm de largura e 2 cm de comprimento. Estas foram colocadas em um béquer e foram atacadas por 30 minutos

em uma solução contendo 70 mL de Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e 30 mL de Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ) (solução piranha) para a remoção de resíduos orgânicos. Em seguida as lâminas foram limpas três vezes, com álcool isopropílico em banho ultrassônico, durante 15 minutos.

Já para a preparação dos substratos dos dispositivos fotovoltaicos foram utilizados filmes de FTO (*Fluorine doped Tin Oxide*) depositados sobre o vidro, estes foram submetidos a um processo que consiste na corrosão do óxido de estanho com pó de zinco (Zn) e ácido clorídrico (HCl). As regiões de FTO que permaneceram sobre o substrato de vidro são protegidas com fita adesiva e as regiões em que se desejou remover a camada de FTO foram recobertas com pó de zinco diluído em água.

Em seguida, mergulhou-se as lâminas em uma solução de ácido clorídrico e água na proporção 1:1 e as regiões desprotegidas foram corroídas. As lâminas foram enxaguadas com água destilada para remoção dos resíduos. Após retirada a fita adesiva, as lâminas passaram pelo processo de limpeza já descrito no início desta seção, para remoção de impurezas e da cola proveniente da fita adesiva. Após a limpeza completa, as lâminas foram secas com ar comprimido.

### 3.1.3 Preparação da Solução Precursora de Perovskita

Para a solução precursora foi utilizada a metodologia *one-step*, ou seja, os reagentes são misturados em apenas uma etapa. Assim os reagentes (MAI e  $PbCl_2$ ) foram misturados respeitando a razão molar (3:1). O DMF foi utilizado como solvente da reação obtendo-se ao final uma concentração 40% peso. A solução precursora foi agitada durante quatro horas a  $70^\circ C$  e passou a noite em temperatura e atmosfera ambientes. Pode-se observar, conforme a Figura 11, a mudança da coloração da solução amarelo ouro para âmbar, o que indica se a solução está pronta para a deposição (WILLIAMS et al., 2015).

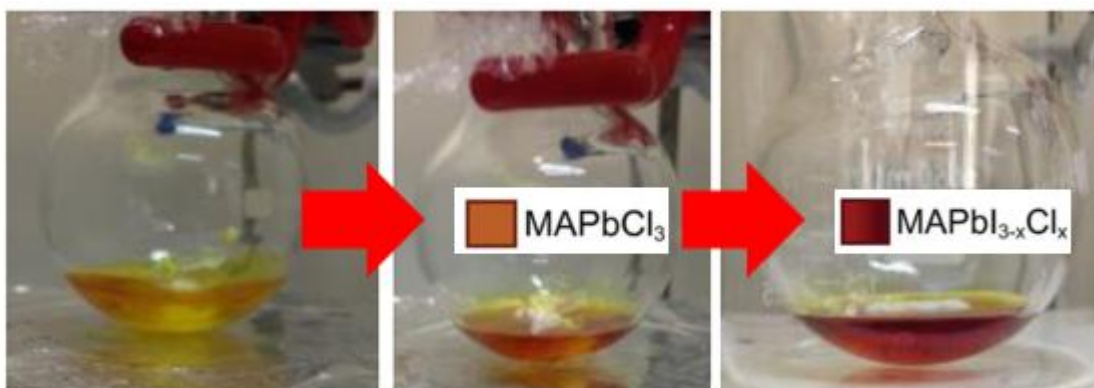


Figura 11 - Mudança da Coloração da Solução Precursora

#### 3.1.4 Deposição Via *Spin Coating*

A técnica consiste em depositar o material precursor sobre o substrato e, através da força centrífuga, o material é espalhado homogeneamente sobre o vidro, formando um filme. Esta técnica foi utilizada para o preparo dos filmes de PEDOT:PSS, ZnO e Perovskita a fim de avaliar a homogeneidade dos filmes de Perovskita quando estes fossem depositados sobre os filmes de PEDOT:PSS e ZnO, na presença ou não de atmosfera controlada, no caso, argônio.

Para a deposição com atmosfera controlada foi utilizado o aparato apresentado na Figura 12. O *spin coater* e a câmara para o tratamento térmico eram ligados por uma mangueira, por onde se injetou o argônio. A câmara tinha sua temperatura controlada pela placa de aquecimento, onde a temperatura era aferida por um termopar acoplado a um multímetro.

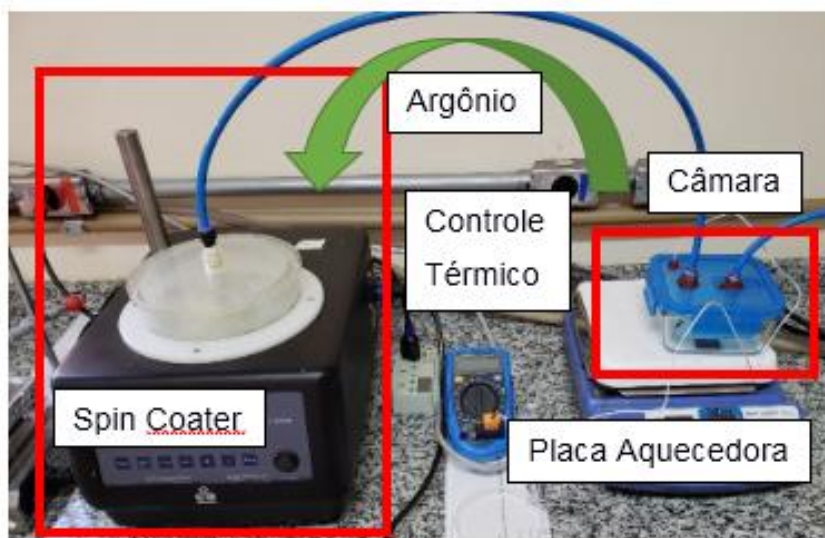


Figura 12 - Aparato para deposição com atmosfera controlada

Os filmes PEDOT:PSS foram fabricados a partir de 100  $\mu\text{L}$  de solução sobre o substrato de vidro limpo. O *spin coater* (VTC-100 Vacuum), com auxílio de uma bomba de vácuo externa, fixou o substrato ao aparelho durante a rotação. O *spin coater* foi configurado de forma operar 30 segundos a uma velocidade de 500 RPM e depois 60 segundos a uma velocidade de 3000 RPM.

De forma semelhante, os filmes de ZnO foram fabricados a partir de 50  $\mu\text{L}$  de solução sob o substrato de vidro limpo. O *spin coater* foi configurado para operar 30 segundos a uma velocidade de 1500 RPM.

Por fim, foram pipetados 100  $\mu\text{L}$  da solução precursora da Perovskita sobre o vidro limpo, PEDOT:PSS e ZnO. Para a solução precursora, o aparelho foi configurado de modo a operar 30 segundos a 1000 RPM em todos os substratos. O equipamento é demonstrado na Figura 13.

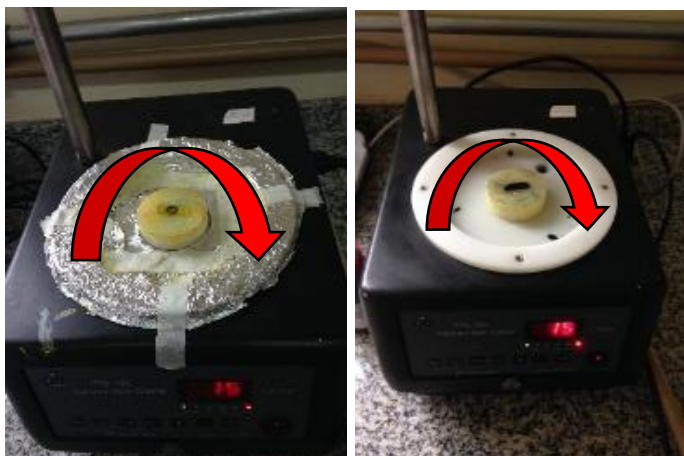


Figura 13 - Deposição via *Spin Coating* dos filmes de Perovskita, PEDOT:PSS e ZnO

Também por *spin coating* foram realizadas deposições de novas camadas de Perovskita sobre as camadas já depositadas anteriormente com Perovskita, para avaliar as alterações de homogeneidade dos filmes. Todas as deposições respeitaram os mesmos parâmetros de deposição já descritos: 30 segundos a 1000 RPM.

### 3.1.5 Deposição Rolo por Rolo

Ambos os filmes de Perovskita e de PEDOT:PSS seguiram a mesma metodologia, onde: 100  $\mu$ L de ambas soluções foram depositadas com uma micropipeta na superfície do substrato. Um rolo metálico cilíndrico (*Meyer Rod*), Figura 14, foi posicionado no início do substrato e movimentado com força regular para espalhar a solução sobre o substrato. Esta técnica foi realizada apenas sobre vidro.

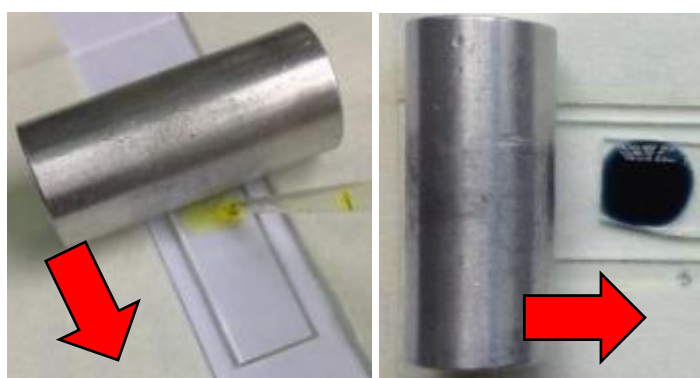


Figura 14 - Deposição via rolo por rolo dos filmes de Perovskita e PEDOT:PSS

### 3.1.6 Deposição Via *Deeping* – (Mergulhamento)

As técnicas a seguir foram realizadas apenas para os filmes de Perovskita, a fim de avaliar a homogeneidade dos filmes para técnicas que permitem produções em larga escala. Os substratos de vidro devidamente limpos foram mergulhados na solução precursora em temperatura ambiente (Figura 15).



Figura 15 - Deposição via *deeping* dos filmes de Perovskita

### 3.1.7 Deposição Via *Casting*

Neste processo, 100  $\mu$ L da solução precursora foi depositada sobre substrato, conforme a Figura 16.

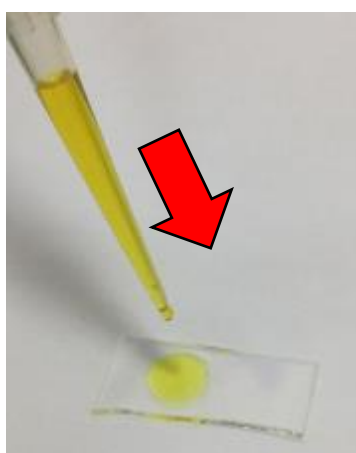
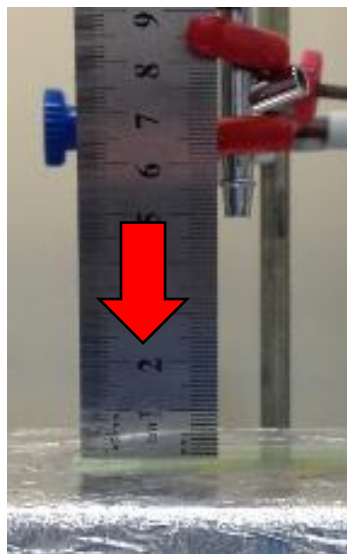


Figura 16 - Deposição via *Casting* dos filmes de Perovskita

### 3.1.8 Deposição Via Spray

Na técnica de deposição realizada por spray (Figura 17), a pressão utilizada para a deposição foi de 1,5 Bar e a caneta foi posicionada a 5 cm do substrato.



**Figura 17 - Deposição via Spray Coating de Perovskita**

### 3.1.9 Tratamento Térmico

Após a deposição dos materiais precursores, todos foram tratados termicamente em uma estufa para remoção dos solventes orgânicos. Sendo:

- Para a solução de ZnO depositada sobre o vidro, tratamento a 100°C durante 15 minutos (XIA; OUYANG, 2011);
- Para as soluções de PEDOT:PSS e Perovskita depositados sobre o vidro, tratamento de 30 minutos a 120°C (ADAM et al., 2016);
- Para as soluções de Perovskita depositados sobre o PEDOT:PSS, tratamento de 30 minutos a 120°C (WILLIAMS; CHUEH; JEN, 2015);
- Para as soluções de Perovskita depositados sobre o ZnO, tratamento de 15 minutos a 100°C (XIA; OUYANG, 2011).



### 3.1.10 Tratamento Térmico com a variação do tempo

A fim de avaliar a influência do tempo de tratamento térmico sobre a homogeneidade dos filmes de Perovskita depositados sobre o ZnO e o PEDOT:PSS, foram realizados tratamentos térmicos variando o tempo sob uma temperatura fixa, sendo:

- ZnO: 100°C – tempos: 0 min, 10 min, 20 min, 30min, 40 min;
- PEDOT:PSS: 120 °C – tempos: 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 60min.

### 3.1.11 Tratamento Com Solvente dos Filmes de PEDOT:PSS

Após o tratamento térmico dos filmes de PEDOT:PSS, dois diferentes tratamentos com DMSO foram avaliados em uma tentativa de melhorar seu desempenho de condutividade. Estes tratamentos, foram:

- DMSO depositado por *spin coating* na camada PEDOT:PSS;
- DMSO depositado por Rolo por Rolo na camada PEDOT:PSS ;

O primeiro consistiu em revestir 100  $\mu$ L de DMSO no PEDOT:PSS, aplicando o mesmo método utilizado para a preparação do filme. No segundo, foi realizado via rolo por rolo com 100  $\mu$ L de DMSO no PEDOT:PSS, aplicando o mesmo método utilizado para a preparação do filme. Para registro, a Figura 18 representa um filme composto de cinco camadas onde cada camada consiste em um filme de PEDOT:PSS já tratado com DMSO, para técnicas de *spin coating* e rolo por rolo.

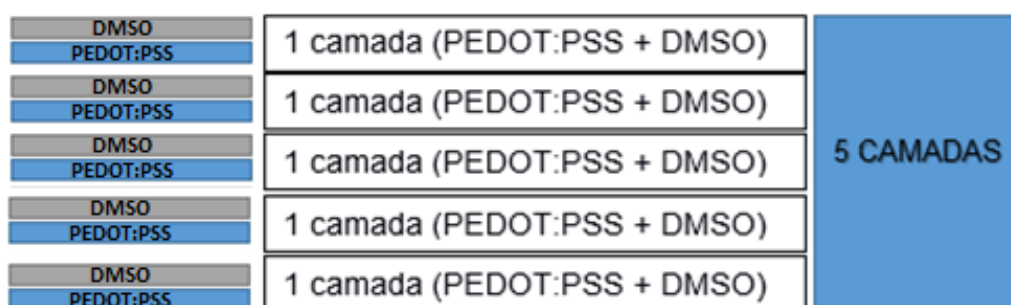


Figura 18 – Disposição das camadas tratadas de PEDOT:PSS via *spin coating* e rolo por rolo

Foram depositadas 5 camadas tratadas em ambos os métodos para avaliar também a transmitância dos filmes em relação ao aumento do número de camadas.



Uma outra forma de tratar os filmes de PEDOT:PSS é por meio do mergulho dos filmes em DMSO. A fim de avaliar também essa forma, foram preparadas seis amostras com apenas uma camada de PEDOT:PSS (500 RPM 30 seg. e 3000 RPM 60 seg.), onde cada uma ficou mergulhada em DMSO por um tempo específico (10 a 150 minutos). A solução resultante do tratamento foi reservada para análises posteriores.

### 3.1.12 Preparação das Soluções de PCBM e Carbono Amorfo

A solução foi preparada utilizando 30mg de PCBM em um 1mL de diclorobenzol sob agitação a 70°C durante 15 minutos. A utilização do diclorobenzol como solvente foi selecionada pois a Perovskita é sensível a umidade, de tal modo, o uso de água como solvente causaria a degradação do filme.

De forma semelhante, a solução de carbono amorfo também foi preparada utilizando de 30mg de carbono em um 1mL de diclorobenzol sob agitação a 70°C durante 15 minutos.

### 3.1.12 Preparação do Dispositivo Vidro\_FTO\_Pedot\_Perovskita\_C<sub>60</sub>\_Al

Sobre a lâmina de FTO foram depositadas, via *spin coating* todas as camadas do dispositivo, sendo as primeiras duas camadas de PEDOT já tratadas com DMSO (30 segundos a 500 RPM e 60 segundos a 3000 RPM). Em seguida, foi depositada a solução precursora de Perovskita (30 segundos a 1000 RPM). A cada deposição foi realizado o tratamento térmico para a remoção do solvente (120°C por 30 minutos). A deposição das camadas de C<sub>60</sub> e do eletrodo, de alumínio, foram realizadas via evaporadora com pressão de  $5 \cdot 10^{-6}$  mBar.

### 3.1.13 Preparação do Dispositivo Vidro\_FTO\_Pedot\_Perovskita\_PCMB\_Ag

Foram preparados dois dispositivos, sendo que a diferença entre eles está no fato que o primeiro dispositivo foi fabricado sem o controle da atmosfera e segundo sob atmosfera de argônio.

Sobre a lâmina de FTO foram depositadas, via *spin coating*, todas as camadas do dispositivo, sendo as primeiras duas camadas de PEDOT já tratadas com

DMSO (30 segundos a 500 RPM e 60 segundos a 3000 RPM). Em seguida foi depositada a solução precursora de Perovskita (30 segundos a 1000 RPM) e, por fim, a solução de PCBM (30 segundos a 2000 RPM). A cada deposição foi realizado o tratamento térmico para a remoção do solvente (120°C por 30 minutos).

Para conclusão do dispositivo foi utilizada tinta prata como eletrodo, depositada via *casting* sobre as camadas anteriores e aquecida a 65°C durante 15 minutos para secagem, foram adicionados fios de cobre para facilitar as medidas das curvas J-V.

#### 3.1.14 Preparação do Dispositivo Vidro\_FTO\_ZnO\_Perovskita\_Carbono Amorfo\_Ag

Novamente foram preparados dois dispositivos, sendo que a diferença entre eles está no fato que o primeiro dispositivo foi fabricado sem o controle da atmosfera e segundo sob atmosfera de argônio.

Sobre a lâmina de FTO foram depositadas, via *spin coating* todas as camadas do dispositivo, sendo a primeira camada de ZnO (30 segundos a 1500). Em seguida, foi depositada a solução precursora de Perovskita (30 segundos a 1000 RPM). Por fim, foi depositada a solução de carbono amorfo (30 segundos a 2000 RPM).

A cada deposição foi realizado o tratamento térmico para a remoção do solvente (100°C por 15 minutos). Pode-se observar que a temperatura do tratamento térmico é menor se comparada a deposição sobre o PEDOT:PSS, pois a temperaturas superiores a 100°C, o ZnO reage com a Perovskita formando  $ZnI_2 + H_2O$ , levando a degradação do filme (LUO; WANG; ZHANG, 2018).

Para conclusão do dispositivo foi utilizada tinta prata como eletrodo, depositada via *casting* sobre as camadas anteriores e aquecida a 65°C durante 15 minutos para secagem, foram adicionados fios de cobre para facilitar as medidas das curvas J-V;

### 3.2 Caracterização

Foram realizados testes de caracterização dos filmes considerando parâmetros associados à funcionalidade destes na célula solar, entre eles: absorvância, transmitância, caracterização da curva J-V e resistividade quatro pontas.

Além disso, a caracterização morfológica foi realizada via técnicas de Difração de Raios-X, Microscopias Ótica e Eletrônica de Varredura e Perfilometria.

### 3.2.1 Difração Raio-X

As medidas foram realizadas no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X na Universidade Estadual de Londrina (UEL) onde foi realizado o ensaio na amostra obtida via *casting*. O equipamento X'Pert PRO MPD (Panalytical), operou sob tensão de 40kV, 30mA de corrente, passo angular de  $0,05^\circ$  e faixa de  $2\theta$  entre (10 a  $60^\circ$ ).

### 3.2.2 Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio de luz polarizada foi utilizado para promover uma análise da homogeneidade do filme formado e, assim, avaliar parâmetros de processo. Nele utilizaram-se os aumentos de 50x e 100x além de operar sobre os modos de luz refletida e transmitida para a aquisição das imagens.

Já a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para fornecer informações sobre a morfologia dos filmes. Uma das vantagens do MEV é a rapidez e a facilidade na preparação das amostras (DUARTE, et al., 2003). O equipamento utilizado encontra-se disponível no campus Curitiba da UTFPR e para as medidas foi utilizada a detecção (SE) com aumentos de 2 a 30Kx com tensão de 10KV.

### 3.2.3 Resistividade Quatro Pontas

Esta técnica foi utilizada para a caracterização da resistividade dos filmes de PEDOT:PSS. As resistências de folha foram medidas pela técnica de sonda de quatro pontos com um multímetro Tektronix DMM 4020. Para cada amostra foram realizadas 5 medidas em diferentes regiões do filme, utilizando modo *slow*, com *delay* de 0.1, lembrando de sempre efetuar a limpeza das ponteiros a cada medida com álcool isopropílico.

### 3.2.4 Medidas de Absorção

O equipamento utilizado para esta caracterização foi o espectrofotômetro UV - Biochrom Libra S60, disponível na UTFPR Londrina, onde para as medidas de transmitância foi usado valor de 550nm, com comprimento de banda de 2nm. Já para absorbância foi utilizada faixa de comprimento de onda de 190nm a 900nm com passo de 1nm.

### 3.2.5 Caracterização das Curvas (J-V)

Para esta caracterização foram utilizados os equipamentos presentes nas dependências do Programa de Mestrado, entre eles fonte de precisão tensão/medida Keysight B29010A, simulador solar Abet technologies e software para interpretação dos dados. Para a análise foi selecionada faixa de -1 a 1V para voltagem, 200 passos, limite de 0,1A para corrente e tempo de delay de 0,5(s). O aparato está apresentado na Figura 19. Para as medidas no claro as amostras ficam diretamente sobre a radiação do simulador, já para as medidas no escuro as amostras tinham entre elas e a radiação um anteparo opaco.

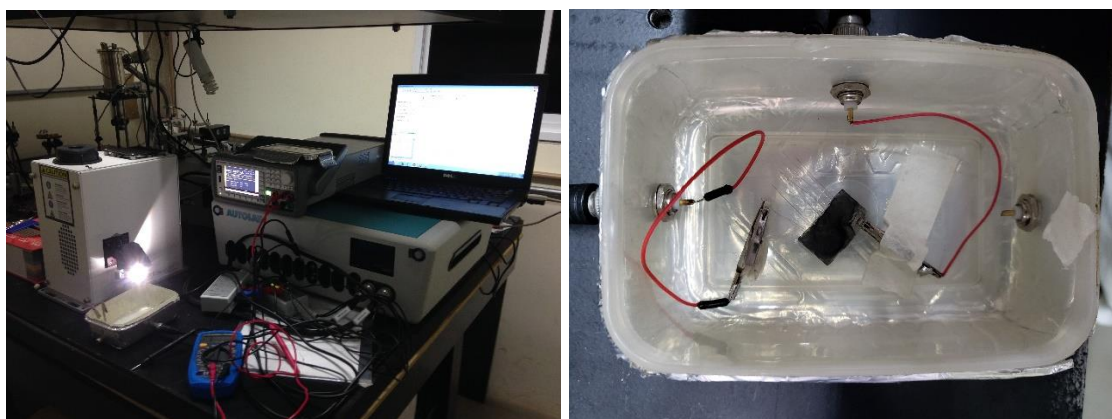


Figura 19 – Aparato para medição das Curva (JxV)

### 3.2.6 Perfilometria

Foram realizadas cinco medidas para cada filme estudado, partindo da periferia da amostra em direção ao centro do filme. Para a referência a ponteira do perfilômetro foi posicionada sobre um dos dois riscos paralelos feitos na amostra, de forma que a ponteira entra em contato direto com o substrato. O perfilômetro é do

modelo DektakXt e o software é DektakXt drawer ambos da fabricante Bruker. Foi utilizada carga de 5mg na agulha e 60 segundos de tempo para cada ensaio.

### 3.2.7 Infravermelho

Para a análise do infravermelho foi utilizado o acessório universal de atenuação de reflexão total (UATR). Este acessório foi selecionado para avaliar os compostos presentes nos líquidos resultantes do tratamento do PEDOT:PSS via mergulho, pois é o método mais indicado para o tipo de amostra estudado. O modelo disponível é Spectrum 400 series.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas análises dos filmes de PEDOT:PSS, Perovskita e dos dispositivos fabricados a partir destes.

### 4.1 Filmes de PEDOT:PSS

#### 4.1.1 Filmes de PEDOT:PSS Depositados e Tratados Com DMSO Via *Spin Coating*

Nos filmes de PEDOT:PSS observa-se o efeito do número de camadas na transmitância e na condutividade dos filmes tratados. A transmitância a 550 nm apresentada por filmes contendo uma camada PEDOT depositada pela *Spin Coating* (SP) foi de aproximadamente 83%, um resultado considerado muito bom quando comparado aos filmes de óxido de estanho dopado de índio (ITO), que têm transmitância no espectro visível de aproximadamente 90%. Além disso, observa-se que a transmitância diminui à medida que o número de camadas PEDOT aumenta, devido ao aumento da espessura do filme formado, como mostrado na Figura 20.

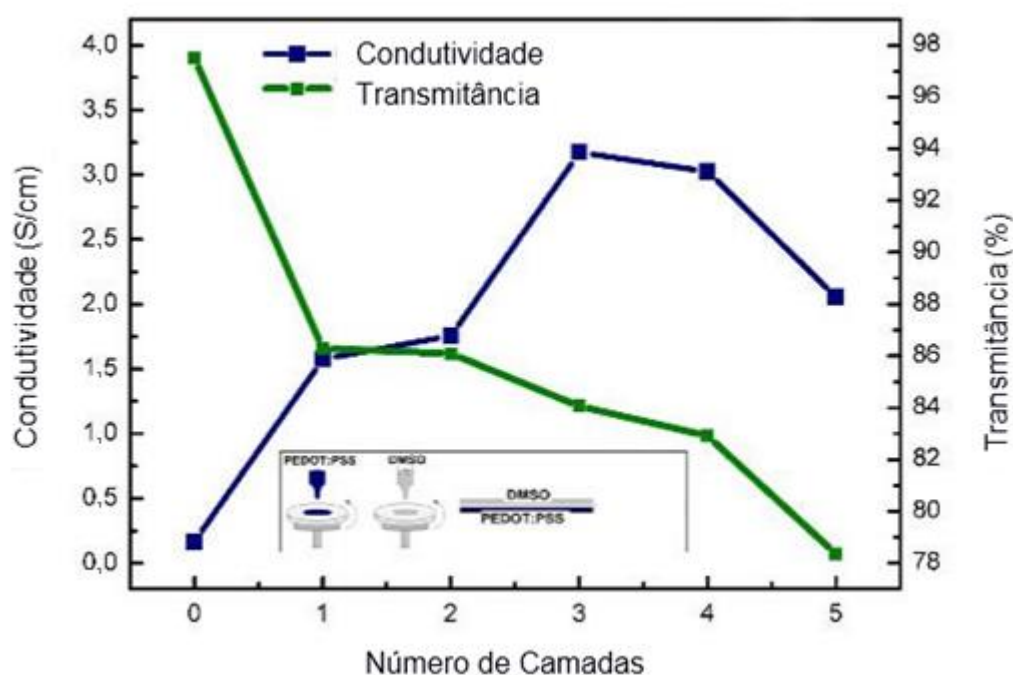


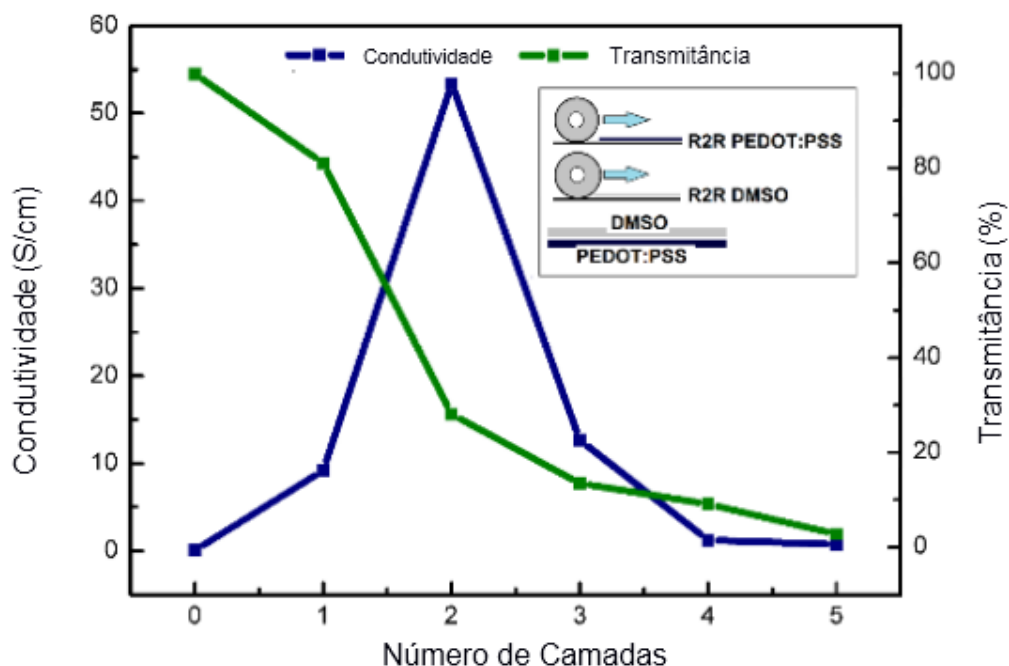
Figura 20 - Transmitância e Condutividade dos Filmes de PEDOT: depositados por *Spin Coating* Versus o Número de Camadas

Mesmo permitindo uma transmissão de luz menor, filmes com cinco camadas de PEDOT ainda têm cerca de 78% de transmitância, ou seja, possuem propriedades ópticas adequadas para serem usadas nos mais variados dispositivos eletrônicos. Como pode ser visto, a condutividade das amostras aumenta com até três camadas depositadas de PEDOT, uma vez que a quantidade de portadores de carga aumenta com o aumento da quantidade de material depositado.

Além disso, o tratamento com DMSO via *spin coating* é muito eficiente para remover o PSS e, conseqüentemente, para melhorar a condutividade dos filmes depositados. No entanto, para filmes com quatro ou mais camadas, a condutividade começa a diminuir o que indica que o excesso de DMSO começa a degradar as cadeias de PEDOT presentes no filme, afetando, assim, a condutividade.

#### 4.1.2 Filmes de PEDOT:PSS Depositados e Tratados com DMSO via Rolo Por Rolo

A transmitância apresentada por filmes contendo uma camada de PEDOT depositada por rolo por rolo (R2R) foi de aproximadamente 22% referente a melhor condição para a condutividade. Valor bem abaixo do encontrado nas melhores condições de condutividade para amostras depositadas por *spin coating*. Como nos filmes obtidos pelo *spin coating*, observa-se que a transmitância diminui à medida que o número de camadas de PEDOT aumenta, devido ao aumento da espessura do filme formado, como mostrado na Figura 21. Diferente do que foi observado em *spin coating*, os filmes com cinco camadas de PEDOT têm transmissão de aproximadamente 3%.



**Figura 21 - Transmitância e Condutividade dos Filmes de PEDOT:PSS depositados por Rolo por Rolo Versus o Número de Camadas**

A condutividade das amostras aumenta com o aumento do número de camadas de PEDOT depositadas, uma vez que a quantidade de portadores de carga eleva com o aumento da quantidade de material depositado. Além disso, a condutividade filmes rolo por rolo é maior em comparação com os filmes de revestimento *spin* o que indica que o tratamento com DMSO via rolo por rolo é mais eficiente para remover o PSS em comparação ao tratamento *spin coating*.

Podemos observar o mesmo comportamento em filmes com quatro ou mais camadas depositadas pelo *spin coating* na técnica rolo por rolo, onde a condutividade diminui, o que indica que o excesso de DMSO começa a degradar o filme PEDOT, gerando um aumento da resistência da folha.

A caracterização morfológica dos filmes finos PEDOT tratados com DMSO, por meio da perfilometria, foi realizada analisando a variação da espessura à medida que o número de camadas depositadas de PEDOT aumentou. Os resultados são apresentados na Tabela 01. É importante observar que, para cada amostra, foram realizadas cinco medidas e o resultado representa o valor médio.

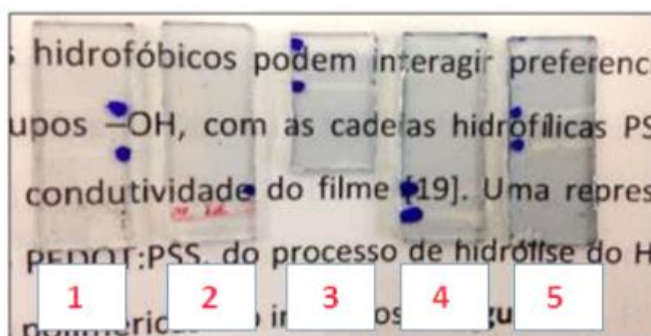


**Tabela 1 - Valores de Rugosidade e Espessura - Filmes PEDOT:PSS tratados com DMSO por diferentes técnicas**

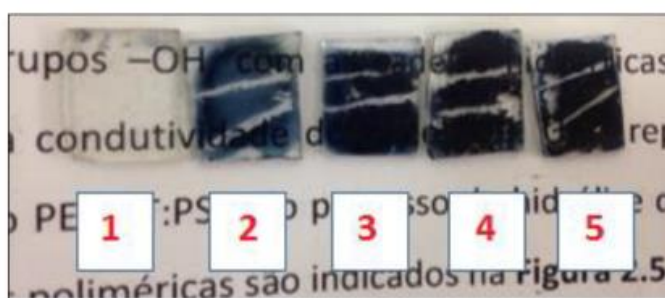
Técnica	<i>Spin Coating</i>		Rolo Por Rolo	
Número de Camadas	Rugosidade (nm)	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	Espessura (nm)
1	12,51±1,21	29,78±4,25	4660±523,24	36±1,138
2	2,76±0,14	43,51±12,27	180±40,21	384±13,42
3	36,99±5,21	66,35±14,53	550±23,89	2293±246,21
4	14,80±1,17	75,63±21,85	1980±248,11	4231±513,84
5	66,43±8,124	131,25±10,68	6940±622,46	4298±511,96

Fonte: Dados da Pesquisa

As figuras 22 e 23 mostram respectivamente os filmes depositados por *spin coating* e rolo por rolo após o tratamento com solvente e tratamento térmico em relação ao aumento do número de camadas.



**Figura 22 - Filmes PEDOT:PSS tratados com DMSO via *spin coating* variando o número de camadas**



**Figura 23 - Filmes PEDOT:PSS tratados com DMSO via rolo por rolo em relação ao número de camadas**

As amostras depositadas via *spin coating* têm uma menor espessura quando comparadas com as amostras depositadas através da técnica rolo por rolo. Os filmes finos obtidos pelo primeiro método são resultado direto da alta aceleração centrífuga

exercida pelo equipamento sobre a amostra, formando um filme uniforme com uma espessura da ordem dos nanômetros, mesmo com três camadas de PEDOT. Por outro lado, os filmes formados pelo segundo método não apresentam a mesma precisão, não sendo perfeitamente uniformes e formando filmes com maior espessura, desde nanômetros para a filmes com uma camada até micrômetros para a filmes a partir de três camadas.

#### 4.1.3 Filmes de PEDOT:PSS depositados por *Spin Coating* e tratados com DMSO via Mergulho

Conforme descrito anteriormente também pode-se tratar o PEDOT:PSS com DMSO via técnica de mergulho, novamente percebe-se que a um ganho de condutividade com até 90 minutos de mergulho de amostras de PEDOT:PSS depositadas por *spin coating*, figura 24. Para essa análise foi estudado apenas a deposição por *spin coating* pois os filmes de rolo por rolo, quando tratados por essa técnica perdiam adesão com o substrato antes do final do tratamento.

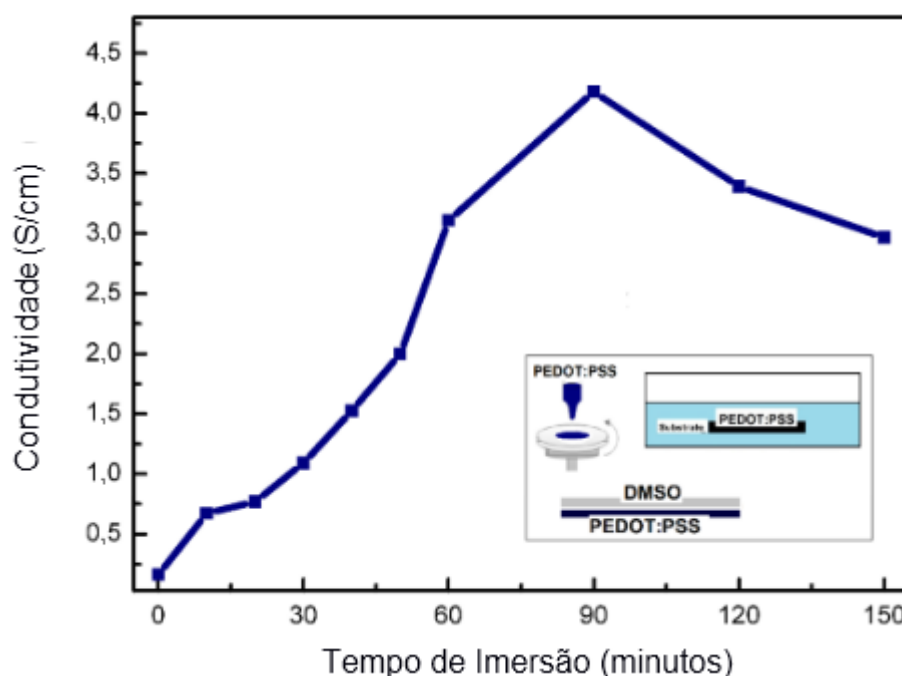
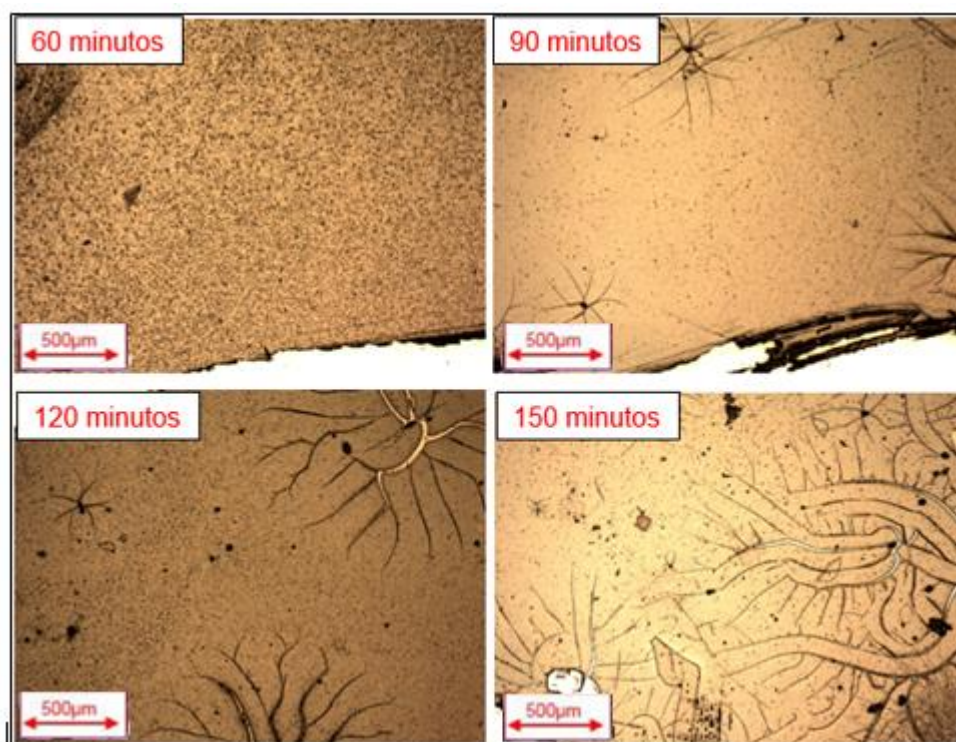


Figura 24 - Transmitância e condutividade dos Filmes de PEDOT:PSS depositados por *spin coating* versus o tempo de tratamento de mergulho em DMSO

Para tempos superiores a 90 minutos observa-se que o valor de condutividade começa a diminuir. Novamente se deve ao fato do DMSO começar a

remover partes da cadeia do PEDOT e assim degradar o filme. A figura 25 mostra as características dos filmes com o aumento do tempo do tratamento por mergulho. As imagens foram obtidas via microscopia por luz refletida e transmitida, ao mesmo tempo, com aumento de 50x.

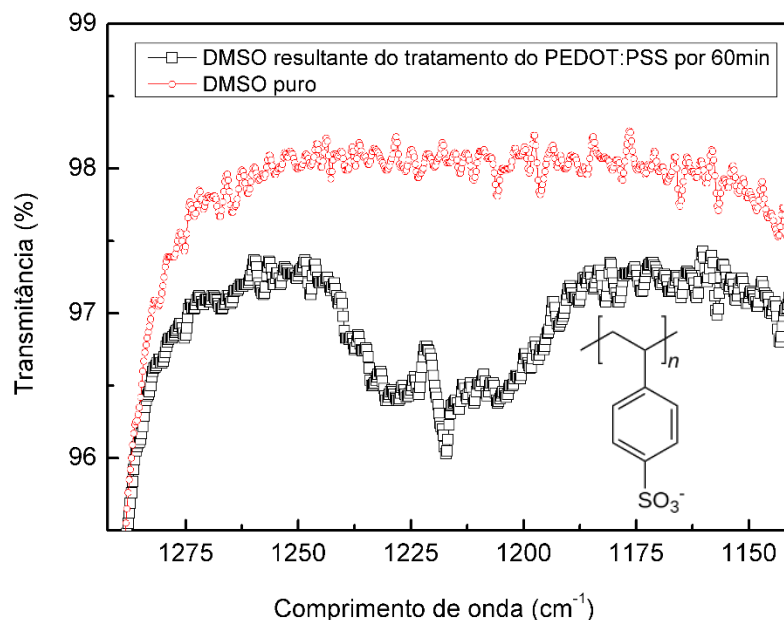
Tratamentos mais longos fazem com que o filme de PEDOT comece a perder a flexibilidade que o PSS o confere, logo o filme começa a não ser mais capaz de resistir a formação de trincas que com o passar do tempo surgem e espalham por todo o filme.



**Figura 25 – Microscopias – 50x (luz refletida e transmitida) dos filmes de PEDOT:PSS depositados por *spin coating* tratados com DMSO via mergulho com a variação do tempo de mergulho.**

A análise de infravermelho da solução resultante do tratamento por mergulho indicou que houve remoção de PSS em virtude do tratamento por mergulho. Comparando os espectros da (Figura 26) foi possível observar uma banda entre 1140-1250  $\text{cm}^{-1}$  que não foi observada no espectro do DMSO puro. Nesta faixa de frequências pode-se encontrar vibrações associadas estiramento da ligação S=O presente no grupo ( $\text{R-SO}_3^-$ ). Este grupo está presente na estrutura do PSS conforme foi observado na Figura 4. Ou seja, a presença de PSS na solução resultante do

tratamento por mergulho após 60 minutos indica que o mesmo foi proveniente da remoção das cadeias de PSS da estrutura dos filmes de PEDOT.



**Figura 26 – Espectro de infravermelho do líquido resultante do tratamento por mergulho dos filmes de PEDOT:PSS depositados por *spin coating***

## 4.2 Filmes de Perovskita

Nos filmes de Perovskita, foram avaliados apresentados e discutidos os resultados: imagens dos filmes obtidos pós tratamento térmico, transmitância, DR-X, imagens de microscopia óptica e eletrônica de varredura. Por fim são apresentados os dados de rugosidade e espessura.

Vale ressaltar a importância de compreender os parâmetros de deposição a fim de evitar a formação de *vazios*. Estes são vazios no filme, ou seja, regiões do filme onde não há absorção de fótons reduzindo a eficiência da célula solar como um todo.

A Figura 27, mostra os filmes fabricados pelas técnicas descritas anteriormente após o tratamento térmico. Nesta fase foi avaliado se o filme produzido se depositou sob toda a área do substrato de vidro.



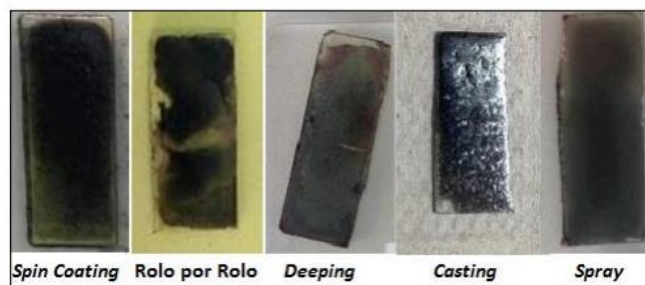


Figura 27 - Filmes de Perovskita depositados em vidro por diferentes técnicas pós tratamento térmico (120°C por 30 minutos)

A Figura 28 mostra a microscopia dos filmes depositados via *spin coating*, as imagens indicam formação de regiões homogêneas, pode-se observar que o filme aparenta estar homogêneo e com pouca presença de vazios. A figura 29 mostra as imagens obtidas por MEV a fim avaliar a extensão dos cristais e dos vazios.

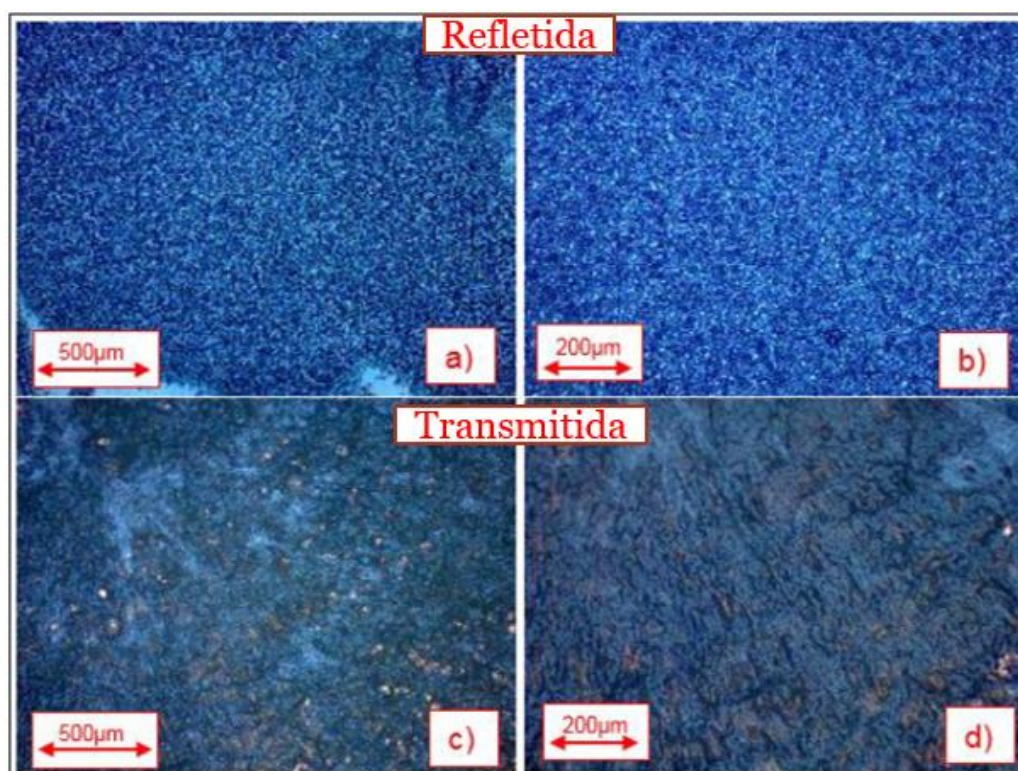


Figura 28 - Filmes de Perovskita depositados por *spin coating* depositados sobre vidro a 1000 RPM por 30 segundos: a) Filme com aumento de 50x; b) Filme com aumento de 100x; c) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 50x; d) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 100x

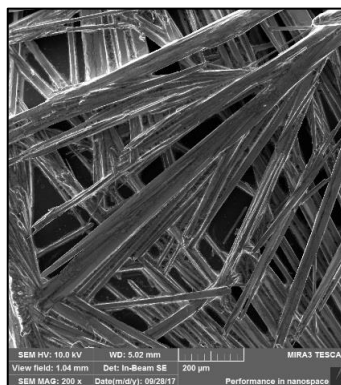


Figura 29 - MEV do filme de Perovskita depositado por *spin coating* depositados sobre vidro a 1000 RPM por 30 segundos e tratados termicamente:

Apesar das micrografias indicarem a homogeneidade do filme pode-se reparar na imagem obtida pelo MEV a presença de microfibras e *vazios*, ou seja, não houve crescimento homogêneo de cristais.

A Figura 30 mostra os filmes depositados via *deeping*, as imagens indicam formação de cristais nos filmes, entretanto para magnificações maiores pode-se observar regiões vazias, devido a exposição do filme ao ambiente produzindo filmes com menor homogeneidade se comparados aos filmes fabricados por *spin coating*.

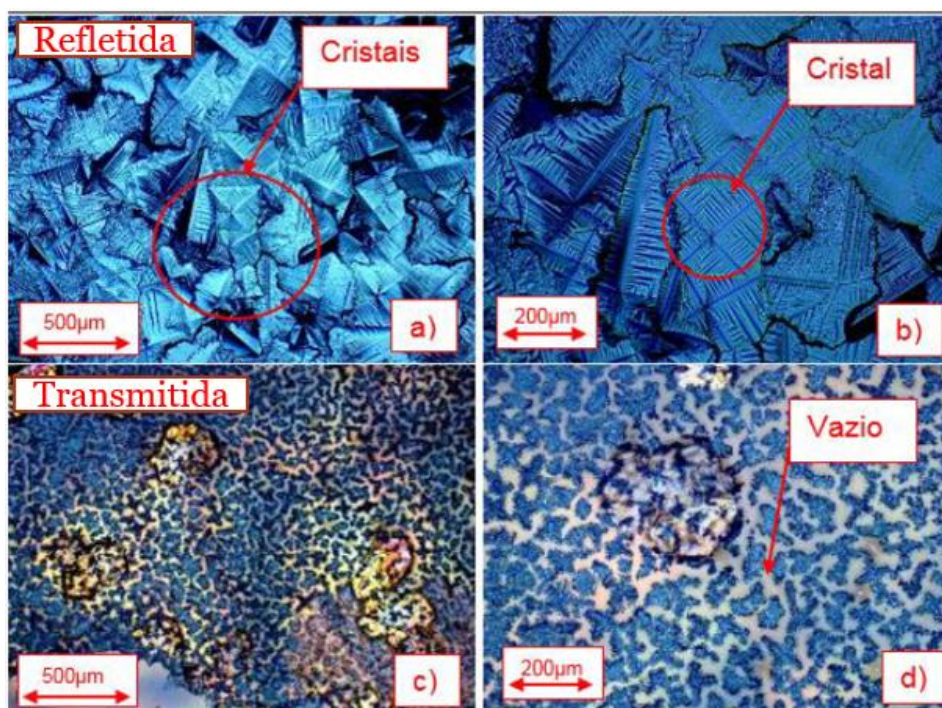


Figura 30 – Filmes de Perovskita depositadas por Mergulho em vidro: a) Filme com aumento de 50x; b) Filme com aumento de 100x; c) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 50x; d) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 100x

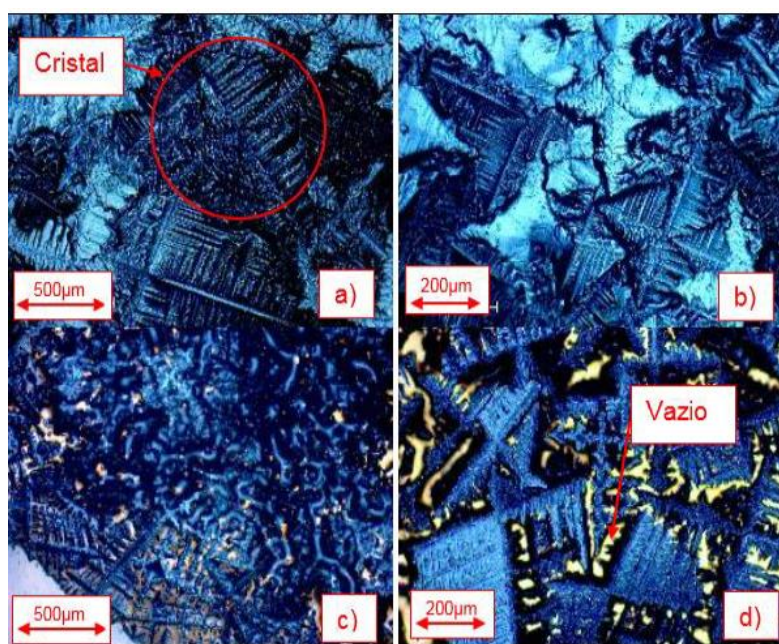


Assim como na microscopia as imagens MEV, Figura 31, revelam que houve a formação de microfibras, maiores que os observados na Figura 29, entretanto pode-se reparar mais vazios, regiões onde não houve deposição de material.

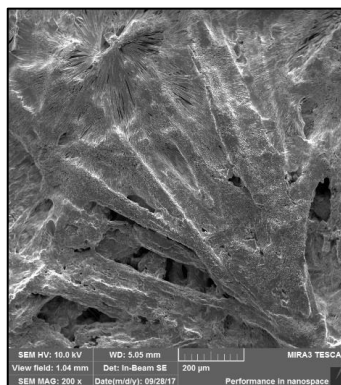


**Figura 31 - MEV do filme de Perovskita depositados por mergulho depositados sobre vidro e tratados termicamente**

A Figura 32 mostra os filmes depositados via *Casting*, as imagens indicam formação de cristais nos filmes, assim como observado nos filmes fabricados via *deeping*. Entretanto, nessa técnica observou-se uma menor quantidade de cristais e um tamanho de cristal maior quando comparado as imagens dos filmes anteriores.



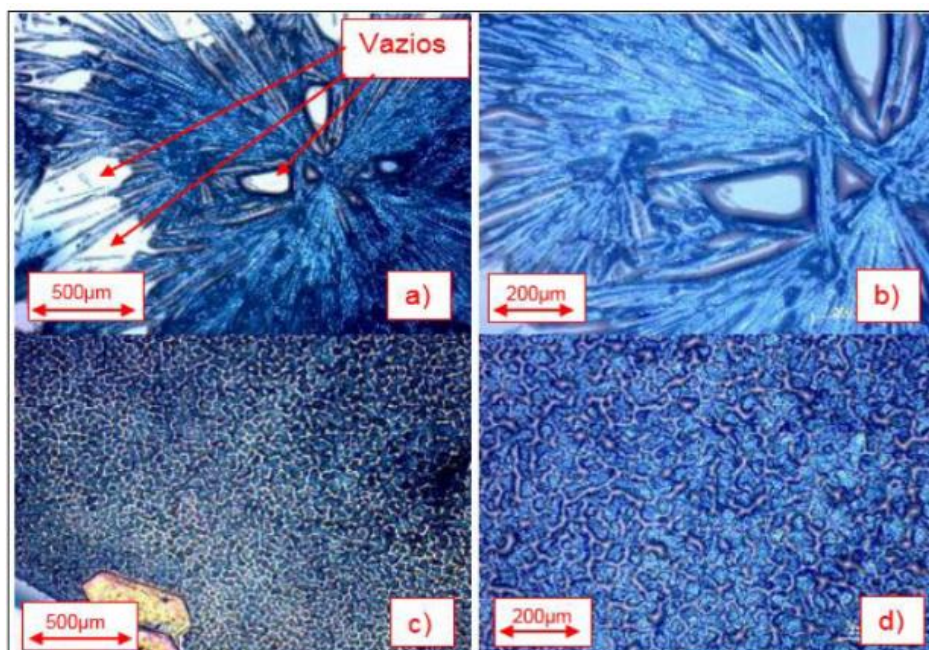
**Figura 32 – Filmes de Perovskita depositados Casting em Laminas de vidro, tratados termicamente a) Filme com aumento de 50x; b) Filme com aumento de 100x; c) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 50x; d) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 100x.**



**Figura 33 - MEV de filme de Perovskita depositados por mergulho depositados sobre vidro e tratados termicamente.**

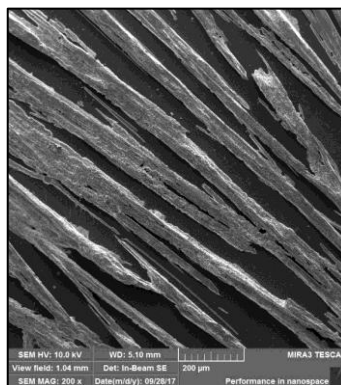
As imagens MEV revelam que a deposição por *casting* (Figura 33) foi que propiciou os maiores cristais dentre as técnicas anteriores, formando um filme mais homogêneo.

A Figura 34 mostra os filmes depositados via spray, observa-se que inicialmente não foi possível criar um filme com grande homogeneidade, o que reforça a necessidade de verificar parâmetros de deposição, entre eles vazão da solução precursora e tempo de deposição.



**Figura 34 – Filmes de Perovskita depositados por Spray a 1,5 bar sobre vidro pós tratamento térmico a) Filme com aumento de 50x; b) Filme com aumento de 100x; c) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 50x; d) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 100x**

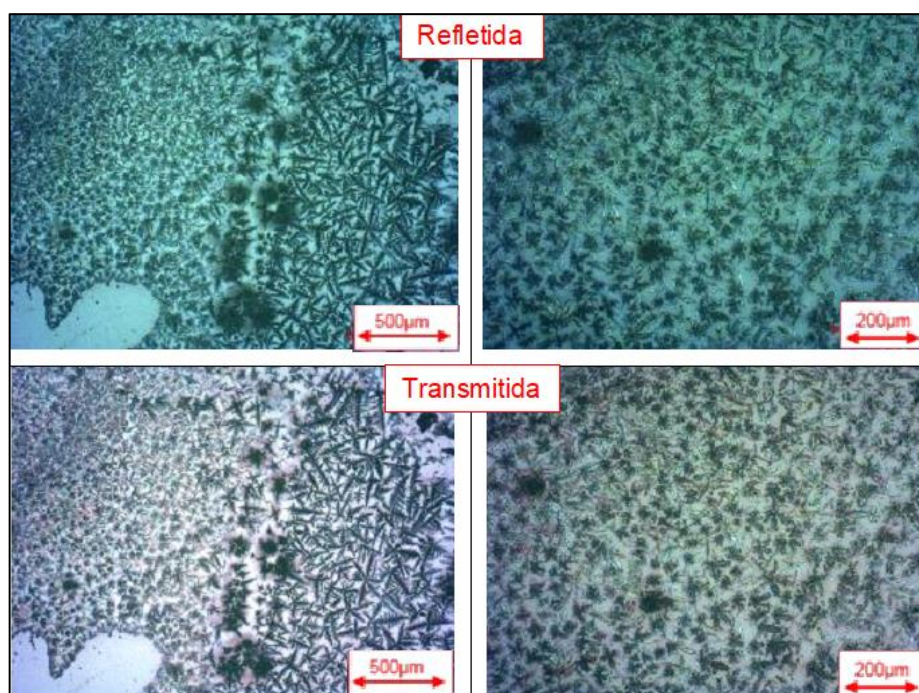




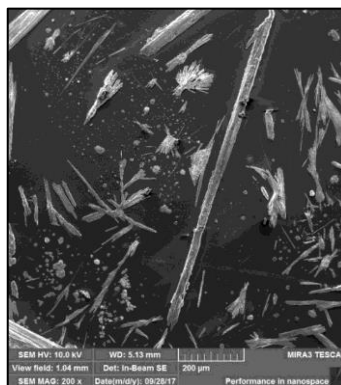
**Figura 35 - MEV de filme de Perovskita depositados por Spray Coating depositados sobre vidro a pós tratamento térmico**

Pode-se observar nas imagens de MEV novamente a formação de microfibras, Figura 35, mas amplas áreas de vazios, assim como observado na microscopia. O que influi diretamente na eficiência do dispositivo.

Já na Figura 36 foi observado que a deposição por rolo por rolo também não houve uma deposição homogênea apesar do crescimento de pequenos cristais, que podem ser observados nas imagens de MEV, Figura 37, essa técnica apresentou a maior presença de vazios se comparada as anteriores.



**Figura 36 - Filmes de Perovskita depositados por Rolo por Rolo: a) Filme com aumento de 50x; b) Filme com aumento de 100x; c) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 50x; d) Filme após alguns minutos exposto ao ambiente, aumento de 100x**



**Figura 37 - MEV dos filmes de Perovskita depositados por rolo por rolo no vidro por tratamento térmico**

A Tabela 02 apresenta os dados de rugosidade média (PA), rugosidade quadrática média (PQ) e espessura dos filmes de Perovskita.

**Tabela 2 - Valores de Rugosidade e Espessura dos Filmes de Perovskita depositados por diferentes técnicas**

Técnica	<i>Spin Coating</i>	Deeping	Casting	Spray	Rolo Por Rolo
Pa (μm)	8,685 ±1,427	1,460±1,010	32,824±7,910	2,160±0,972	1,192±0,527
Pq (μm)	10,133±1,289	1,983±0,992	36,919±7,934	2,857±1,090	1,891±0,675
Espessura (μm)	23,845±2,538	7,337±2,176	119,094±20,795	10,674±2,472	10,831±1,756

**Fonte: Dados da Pesquisa**

Pode-se observar na Figura 38 que o difratograma do filme de Perovskita depositado por casting sobre o vidro se assemelha ao encontrado em Williams et al. (2014) e Zhang et al. (2015), onde foram verificados picos associados a estrutura de Perovskita tetragonal com parâmetros de rede da célula unitária,  $s a=b=8.85 \text{ \AA}$ ,  $c=12.64 \text{ \AA}$ . Também podem ser observados picos em altos ângulos os quais, segundo o artigo de Zhang et al., estão associados a traços de  $\text{PbI}_2$ . Este resultado indica que houve a formação de uma estrutura cristalina de Perovskita. Entretanto vale ressaltar que a deposição da solução precursora sobre o vidro na presença de umidade torna muito difícil a formação de um filme fino e compacto de Perovskita.

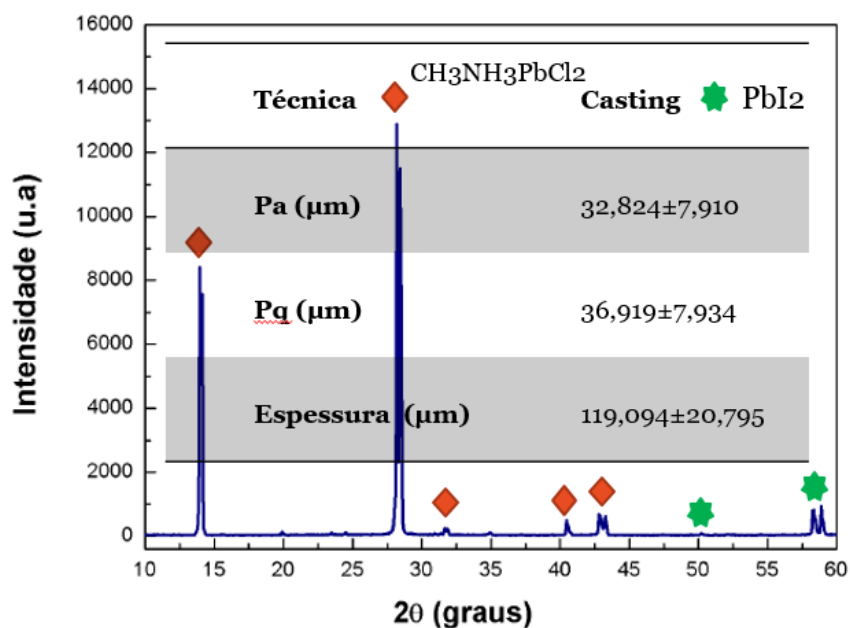


Figura 38 - Difratoograma do filme de Perovskita depositado por casting sobre vidro pós tratamento térmico

A umidade, moléculas de água, ocupam os interstícios entre os cristais de Perovskita dificultando seu crescimento e conseqüentemente decompõem a Perovskita (HE et al, 2018), como pode ser observado na Figura 39.

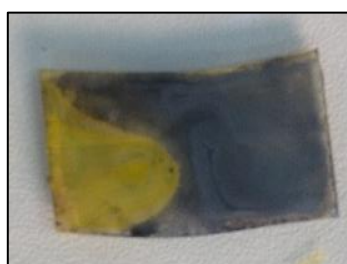
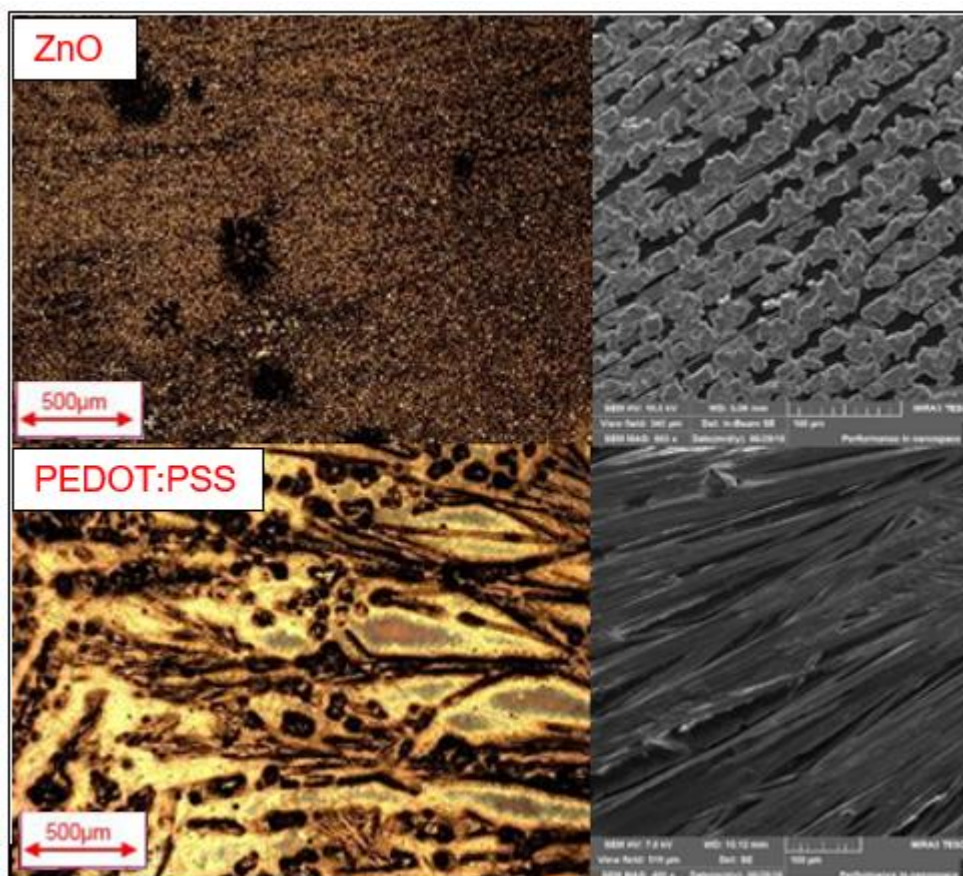


Figura 39 - Filme de Perovskita depositado por *spin coating* na presença de umidade, a região amarela indica a decomposição da Perovskita

#### 4.2.1 Filmes de Perovskita Influência do Substrato

A fim de buscar uma alternativa para formação de filmes mais homogêneos, foi realizada a deposição da solução precursora, via *spin coating* (30seg -1000RPM) sobre filmes de PEDOT e ZnO. A Figura 40 mostra as micrografias e o MEV dessas amostras.



**Figura 40 - a) Micrografia por luz transmitida e refletida e MEV dos filmes de Perovskita depositados por *spin coating* em substratos de ZnO e PEDOT:PSS**

Pode-se observar que o filme de Perovskita depositado sobre o ZnO apresentou mais homogeneidade do que o depositado sobre o PEDOT, refletindo a capacidade de base do ZnO em relação a Perovskita e assim demonstrando ser um caminho viável para a busca de filmes mais compactos. Vale ressaltar, que em ambos os substratos, houve a formação de fibras.

#### 4.2.2 Filmes de Perovskita influência da Temperatura

A Figura 41 mostram as micrografias dos filmes de Perovskita depositados sobre ZnO e PEDOT:PSS, sob a variação do tempo do tratamento térmico.



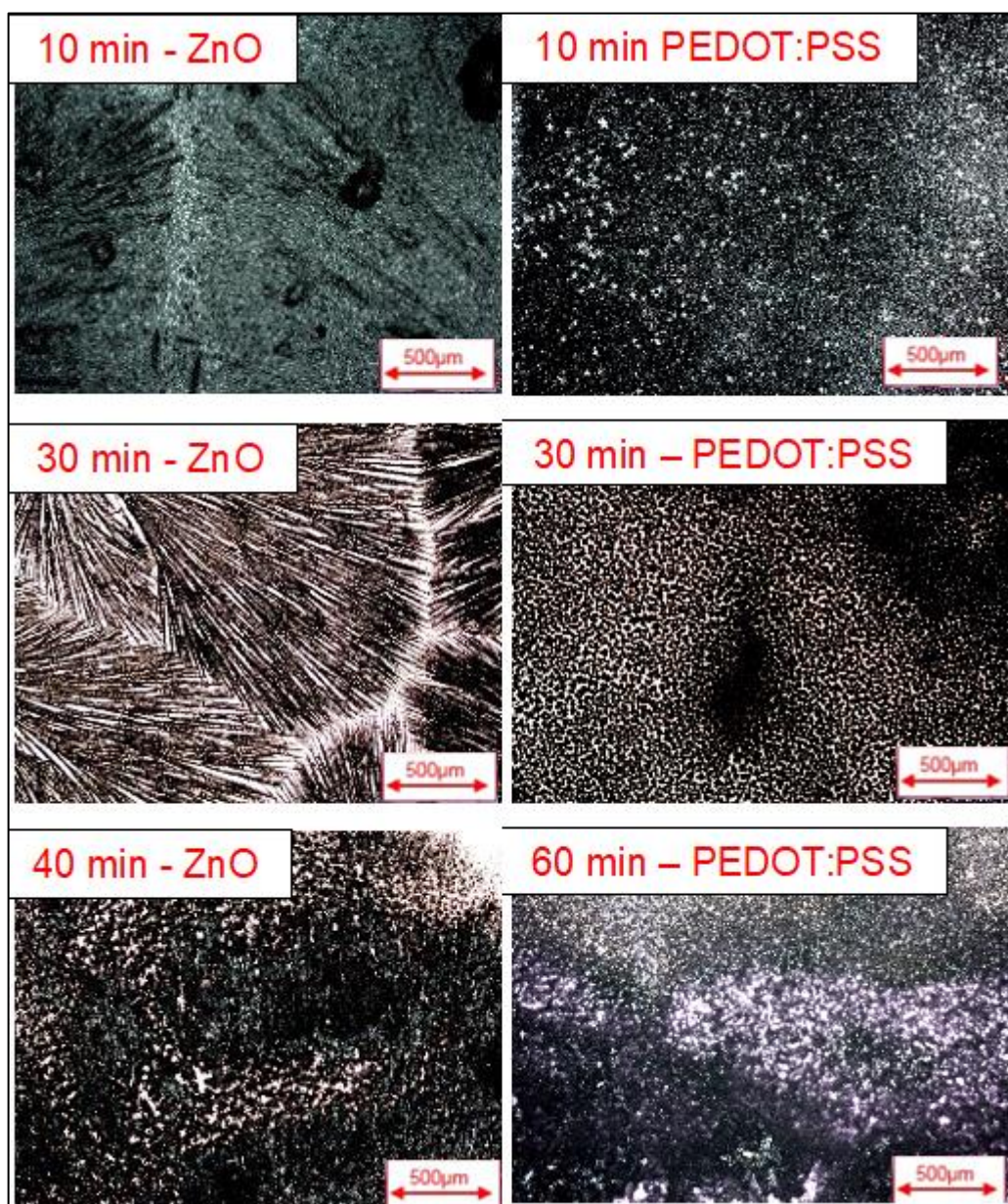


Figura 41 - a) Micrografia por luz transmitida e refletida dos filmes de Perovskita depositados por *spin coating* em ZnO variando o tempo de tratamento térmico a 100°C e deposição em PEDOT:PSS a 120°C,

Com base nas imagens, pode-se notar que a os filmes depositados sobre o ZnO e PEDOT:PSS apresentam maior homogeneidade durante curtos tempos de tratamento térmico (10 minutos), fato esse que não é mais observado para tratamentos a partir de 30 minutos para ambos os substratos, onde a presença de vazios é maior. Tratamento mais longos geram a iniciação do processo de degradação já descrito anteriormete resultando na formação de  $PbI_2$ .

#### 4.2.4 Influência número de camadas

Outra forma de tentar diminuir a quantidade de *vazios* é a depositar novamente a solução precursora de Perovskita sobre um filme de Perovskita já tratado termicamente. A Figura 42 mostra o MEV desta situação e como pode-se reparar houve a diminuição da quantidade de *vazios*. Situação semelhante a esse foi observado no estudo do aumento do número de camadas nos filmes de Pedot. Logo redeposição também demonstra ser uma estratégia viável para obtenção de filmes mais coesos.

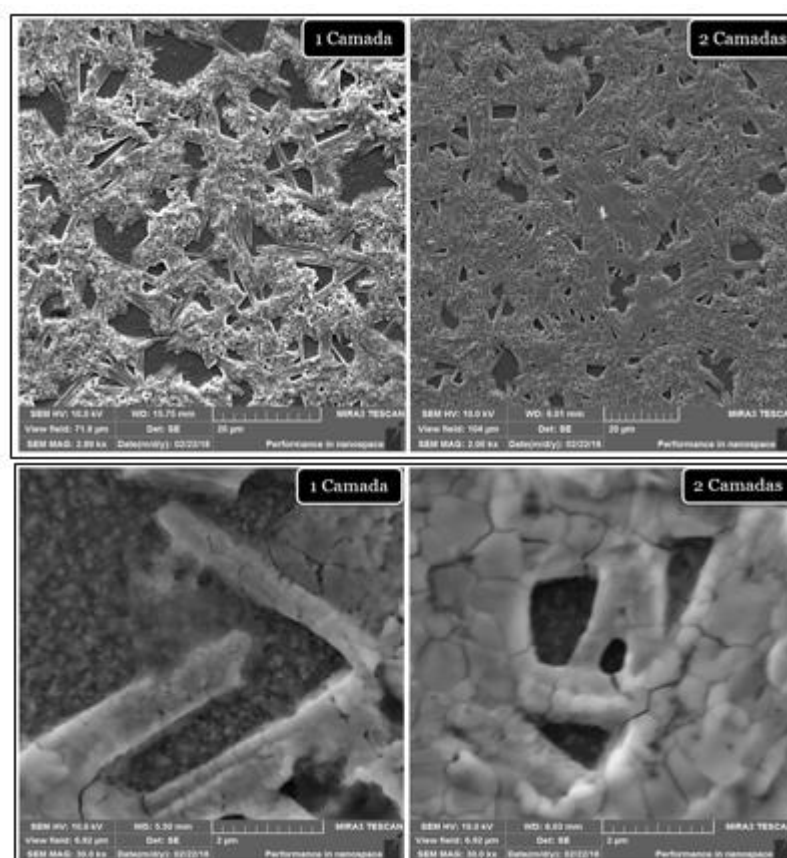


Figura 42 – Imagens MEV das amostras de Perovskita depositadas sobre o PEDOT:PSS via *spin coating*, influência do número de camadas

#### 4.2.5 Influência da atmosfera

Assim como descrito anteriormente, a presença de umidade e de partículas de poeira gera a ocupação dos interstícios no filme onde poderiam ser nucleados cristais de Perovskita, afetando assim a formação do filme de Perovskita,



logo o uso de uma atmosfera controlada (argônio) pode ser um caminho para a obtenção de filmes com menos quantidade de vazios. A Figura 43 compara filmes de Perovskita depositados (*spin coating*) em ZnO na presença ou não de atmosfera controlada.

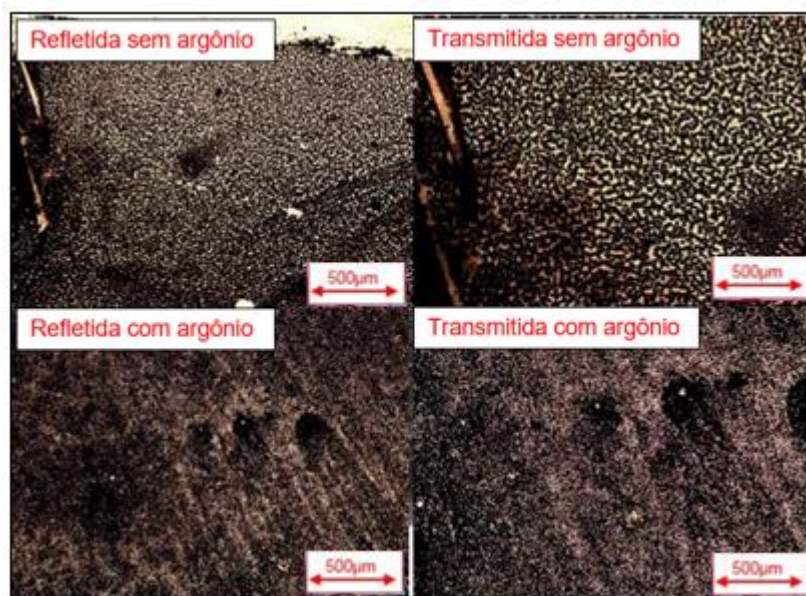
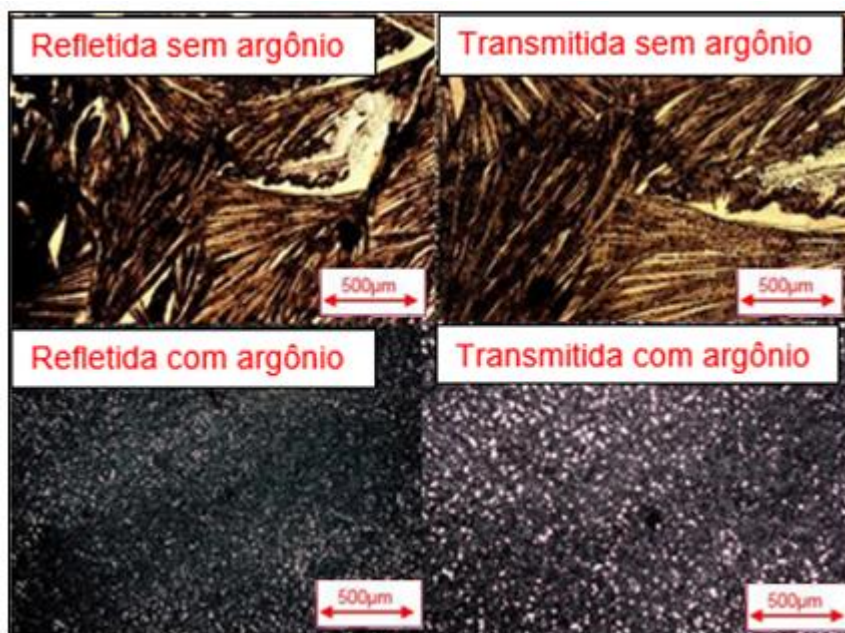


Figura 43 – Imagens das amostras de Perovskita (1 camada) depositadas sobre o ZnO via *spin coating*.

O uso de atmosfera controlada, assim como a redeposição, auxiliou na formação de filmes mais homogêneos, tanto nas imagens por luz refletida quando por transmitida é possível notar a considerável redução de vazios em relação aos filmes depositados sem atmosfera controlada resultando em um filme mais homogêneo.

A Figura 44 compara filmes de Perovskita depositados (*spin coating*) em PEDOT:PSS na presença ou não de atmosfera controlada.



**Figura 44 –** Imagens obtidas pela microscopia por luz refletida e transmitida, das amostras de Perovskita (1 camada) depositadas sobre o PEDOT:PSS via *spin coating*.

Semelhante ao observado nas imagens para o substrato de ZnO, também ocorre uma redução de vazios dos filmes de Perovskita depositados sobre o PEDOT:PSS. Apesar de ainda existir a presença de *vazios*, estas sem encontram em quantidade menor se comparadas aos filmes depositados sem atmosfera controlada.

O controle da atmosfera ajudou a evitar a umidade, que favorece o mecanismo de degradação, e o contato de partículas de poeira com o filme.

#### 4.2.6 Curvas J-V Dispositivo

A figuras a seguir mostram os resultados obtidos para as curvas (JxV) para os dispositivos fabricados. A Figura 45 a mostra a célula de (Vidro\_FTO\_Pedot\_Perovskita\_c60\_Al) e a curva (JxV) correspondente.



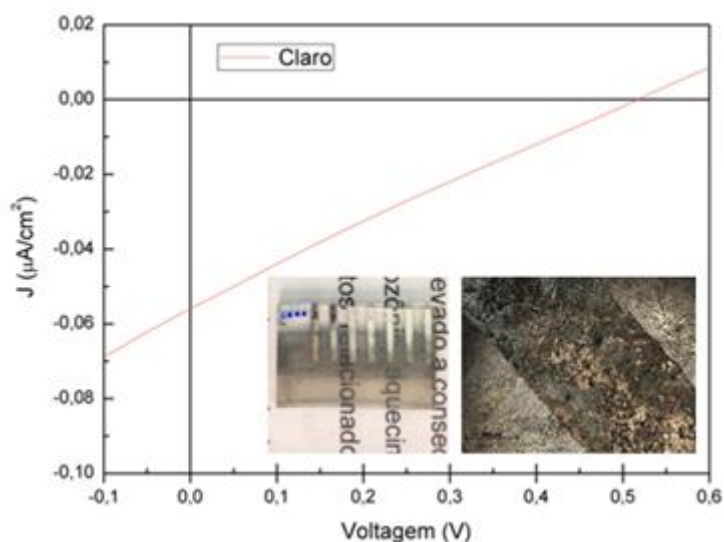


Figura 45 – Curva (JxV) e imagem do dispositivo (Vidro\_FTO\_Pedot\_Perovskita\_c60\_Al), microscopia do filme de Perovskita e curva (JxV) do dispositivo

A Figura 46 traz a célula de (Vidro\_FTO\_Pedot\_Perovskita\_PCBM\_Ag) sem o controle de atmosfera e a curva (JxV) correspondente.

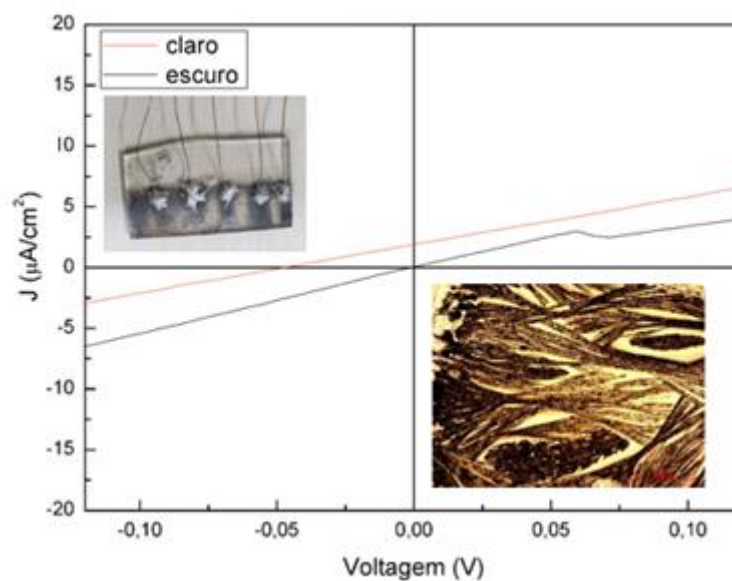
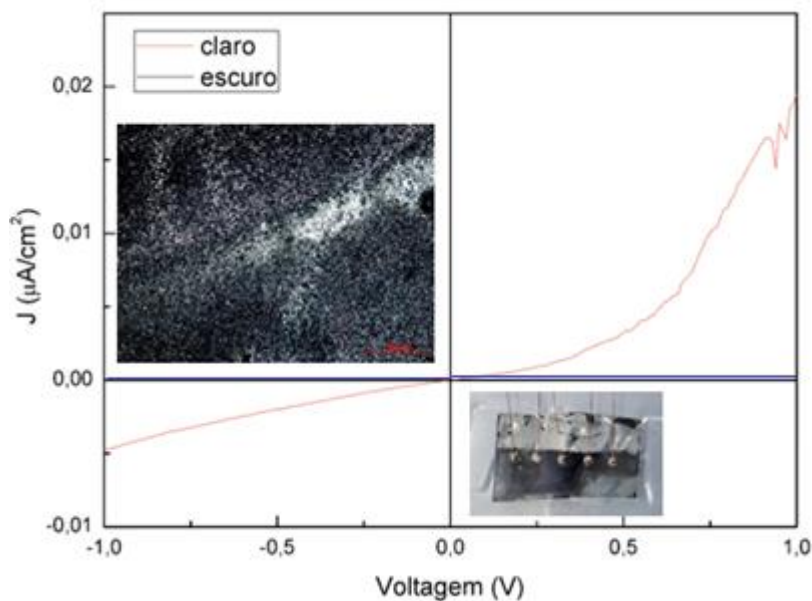


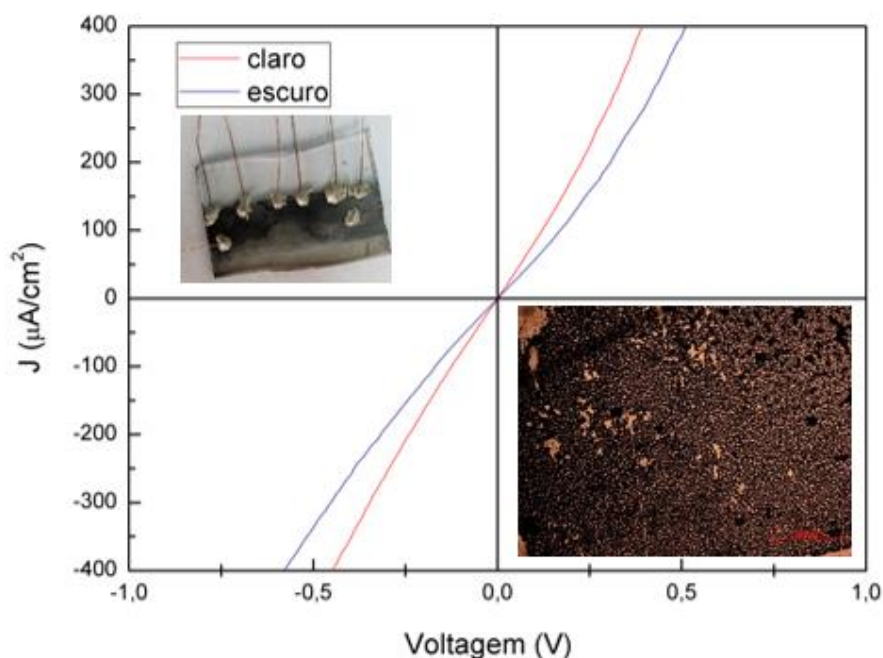
Figura 46 – Curva (JxV) e imagem do dispositivo (Vidro\_FTO\_Pedot\_Perovskita\_PCBM\_Ag), depositada sem controle da atmosfera seguido da microscopia do filme de Perovskita

A Figura 47 traz a célula de (Vidro\_FTO\_Pedot\_Perovskita\_PCBM\_Ag) com o controle de atmosfera e a curva (JxV) correspondente.



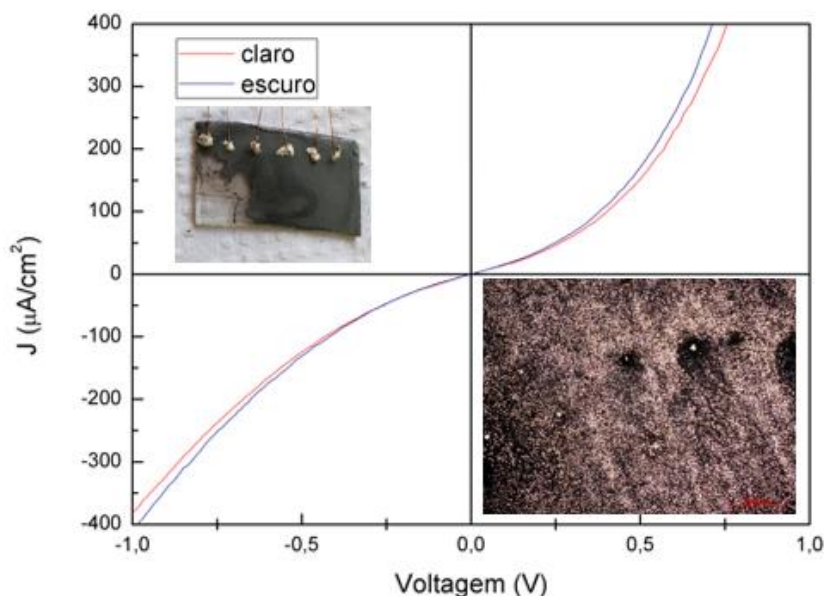
**Figura 47 – Curva (JxV) e imagem do dispositivo (Vidro\_FTO\_Pedot\_Perovskita\_PCBM\_Ag), depositada com controle da atmosfera seguido da microscopia do filme de Perovskita**

A Figura 48 mostra a célula de (Vidro\_FTO\_ZnO\_Perovskita\_Carbono Amorfo\_Ag) sem o controle de atmosfera seguida da curva (JxV) correspondente.



**Figura 48 – Curva (JxV) e imagem do dispositivo (Vidro\_FTO\_ZnO\_Perovskita\_Carbono Amorfo\_Ag) depositada sem controle da atmosfera seguido da microscopia do filme de Perovskita**

A Figura 49 mostra a célula de (Vidro\_FTO\_ZnO\_Perovskita\_Carbono Amorfo\_Ag) com o controle de atmosfera seguida da curva (JxV) correspondente.



**Figura 49 – Curva (JxV) e imagem do dispositivo (Vidro\_FTO\_ZnO\_Pervoskita\_Carbono Amorfo\_Ag), depositada com controle da atmosfera seguido da microscopia do filme de Pervoskita**

A não formação de filmes livres de *vazios* afetaram os resultados para das curvas (JxV) dos dispositivos fabricados, apesar dos dispositivos apresentarem curvas características encontradas em diodos retificadores (p-n), apenas o dispositivo composto por (Vidro\_FTO\_Pedot\_Pervoskita\_c60\_Aluminio) foi verificado um pequeno efeito fotovoltaico. Gerando um dispositivo com 0,68% de eficiência de conversão de energia. Isso se deve ao fato desse dispositivo ter sido fabricado com duas camadas de Pervoskita na camada ativa e também pela fabricação da camada transportadora de elétrons assim como os eletrodos ter sido realizada via evaporação.

Este método auxilia na formação de filmes mais homogêneos e com espessuras definidas em comparação a deposição via *casting* realizada na fabricação dos eletrodos dos demais dispositivos.

Pode também ser observado em todos dispositivos que tiveram suas réplicas fabricadas sob atmosfera controlada que houve uma redução do comportamento ôhmico em virtude da formação de filmes com menor presença de vazios. Os vazios atuam como pequenas resistências, reduzindo assim a eficiência do dispositivo. Logo deve ser reforçado a importância da fabricação desses dispositivos em ambientes limpos e com atmosfera controlada.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo avaliou a fabricação de filmes de PEDOT:PSS e Perovskita para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

Estas análises são muito importantes em filmes finos utilizados em dispositivos fotovoltaicos e outros dispositivos eletrônicos, nos quais quanto maior a quantidade de passagem de luz, maior a eficiência do dispositivo.

Tais parâmetros são essenciais para avaliar a qualidade da deposição e para determinar qual técnica, tratamento, número de camadas, será mais eficiente para depositar filmes aplicados em dispositivos fotovoltaicos. Vale lembrar que fatores como reprodutibilidade dos resultados, homogeneidade dos filmes e caracterizações associadas a eficiência energética também se fazem necessárias.

No caso do PEDOT:PSS foi observado com base nesta pesquisa que tratamento com solvente orgânico (DMSO) aumenta a condutividade do filme o tornando ainda mais adequada atuar como camada receptora de buracos e conseqüentemente aumentar sua interação com a camada ativa de Perovskita. Entretanto, tratamentos longos podem causar a redução da condutividade pela remoção de partes da cadeia pelo solvente.

Para obter um filme de Perovskita deve-se atentar aos parâmetros instrumentais, entre eles o método de deposição; espessura e rugosidade específicos. A qualidade dos filmes que compõe um dispositivo fotovoltaico é essencial para o desempenho de conversão de energia. Fato esse que foi verificado, onde a forte presença de *vazios* presentes devido a poeira e umidade no ambiente, inibiu o efeito fotoelétrico dos dispositivos.

Logo vale utilizar o controle da atmosfera durante a deposição, escolha do substrato para atuar com base e redepositar mais camadas de Perovskita para alcançar um maior desempenho fotovoltaico são estratégias úteis para a formação de filmes mais homogêneos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, Getachew et al. Solution processed perovskite solar cells using highly conductive PEDOT: PSS interfacial layer. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [s.l.], v. 157, p.318-325, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.011>.

ADHIKARI, N. Nanoscale study os perovskite solar cells for efficient charge transport. **Theses and Dissertations**. Paper 1029, 2016.

ANSARI, Mohammed Istafaul Haque; QURASHI, Ahsanulhaq; NAZEERUDDIN, Mohammad Khaja. Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s.l.], v. 35, p.1-24, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.002>.

ASGHAR, M.i. et al. Device stability of perovskite solar cells – A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 77, p.131-146, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.003>.

BUHLER, Alexandre José. **Determinação de Parâmetros Fotovoltaicos a partir de ensaios de curvas características sem iluminação**. 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <<ftp://ftp.solar.ufrgs.br/Teses/buhler.pdf>>. Acesso em: 08 abr. 2018.

COLLE, S., & Perreira, E. B. **Atas de Irradiação Solar do Brasil**. 2002. Disponível em: <[http://cresesb.cepel.br/publicacoes/download/Atlas\\_Solarimetrico\\_do\\_Brasil\\_2000.pdf](http://cresesb.cepel.br/publicacoes/download/Atlas_Solarimetrico_do_Brasil_2000.pdf)>. Acesso em: mar. 2018.

CORREIA, Gil Alexandre Natário. **Desenvolvimento de filmes de TiO<sub>2</sub> para a aplicação em células solares de Grätzel**. 2014. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente, Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2014. Disponível em: <[http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/15793/1/ulfc112530\\_tm\\_Gil\\_Correia.pdf](http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/15793/1/ulfc112530_tm_Gil_Correia.pdf)>. Acesso em: 02 mar. 2018.

CRUZ-CRUZ, I. et al. Study of the effect of DMSO concentration on the thickness of the PSS insulating barrier in PEDOT: PSS thin films. **Synthetic Metals**, [s.l.], v. 160, n. 13-14, p.1501-1506, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.05.010>.

DEDAVID, B. A. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

DKHISSI, Yasmina et al. Parameters responsible for the degradation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> based solar cells on polymer substrates. **Nano Energy**, [s.l.], v. 22, p.211-222, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.015>.

DUARTE, Lauren da Cunha et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**: UFRGS, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p.3-16, dez. 2003. Disponível em: <<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/19585>>. Acesso em: 01 abr. 2018.

GASIOROWSKI, Jacek et al. Surface morphology, optical properties and conductivity changes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) by using additives. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 536, p.211-215, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.124>.

HWAN LEE, Seung et al. Modified physico-chemical properties and supercapacitive performance via DMSO inducement to PEDOT: PSS active layer. **Organic Electronics**, [s.l.], v. 15, n. 12, p.3423-3430, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2014.09.020>.

HE, Tingwei et al. The stable perovskite solar cell prepared by rapidly annealing perovskite film with water additive in ambient air. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [s.l.], v. 176, p.280-287, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2017.12.015>.

HE, M; Qiu, F; Lin, Z. Towards high-performance polymer-based thermoelectric materials. **Energy & Environmental Science**, [s.l.], v. 6, n. 5, p.1352-1361, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3ee24193a>

HUANG, Like et al. Efficient planar perovskite solar cells without a high temperature processed titanium dioxide electron transport layer. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Nankai, n. 149, p.1-8, 26 dez. 2016. [s.l.], v. 149, p.1- 8, Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.033>.

JUNG KO, C. et. al. Modified buffer layers for polymer photovoltaic devices. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 90, n. 6, p.063509-063515, 5 fev. 2007. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2437703>

KIM, Yong Hyun et al. Highly Conductive PEDOT: PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, [s.l.], v. 21, n. 6, p.1076-1081, 15 fev. 2011. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201002290>.

KIM, Tae Young; KIM, Jong Eun; SUH, Kwang S. Effects of alcoholic solvents on the conductivity of tosylate-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT-OTs). **Polymer International**, [s.l.], v. 55, n. 1, p.80-86, 2005. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1921>

KOJIMA, Akihiro et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 131, n. 17, p.6050-6051, 6 maio 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja809598r>.

LUO, Jun; WANG, Yanxiang; ZHANG, Qifeng. Progress in perovskite solar cells based on ZnO nanostructures. **Solar Energy**, [s.l.], v. 163, p.289-306, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.035>.



MARTIN, Brett D et al. Hydroxylated secondary dopants for surface resistance enhancement in transparent poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(styrenesulfonate) thin films. **Synthetic Metals**, [s.l.], v. 142, n. 1-3, p.187-193, abr. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.09.005>.

OKA, M. M. **Medida de Quatro Pontas**. Manuais e Apostilas USP, v1. Jan 2000. Disponível em: <http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/QuatroPontas.pdf>>. Acesso em: 05 fev. 2018.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

PENG, Bo et al. Performance improvement of polymer solar cells by using a solvent-treated poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) buffer layer. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 98, n. 24, p.243308-243315, 13 jun. 2011. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3600665>. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3600665>>. Acesso em: 05 mar. 2018.

PETROVIĆ, Miloš; CHELLAPPAN, Vijila; RAMAKRISHNA, Seeram. Perovskites: Solar cells & engineering applications – materials and device developments. **Solar Energy**, [s.l.], v. 122, p.678-699, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2015.09.041>.

PETRUS, Michiel L. et al. Capturing the Sun: A Review of the Challenges and Perspectives of Perovskite Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, [s.l.], v. 7, n. 16, p.1700264-1700274, 28 jun. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201700264>.

SOARES, Felipe B. Síntese e caracterização de nanofios de prata para aplicações em eletrodos transparentes e flexíveis. 94p. **Dissertação de Mestrado** (Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

SHAHBAZI, Mahboobeh; WANG, Hongxia. Progress in research on the stability of organometal perovskite solar cells. **Solar Energy**, [s.l.], v. 123, p.74-87, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2015.11.008>.

SKOOG, D. A.; Leary, J. J.; **Principles of Instrumental Analysis**. Saunders College Publishing: USA, 1980.

XIA, Yijie; OUYANG, Jianyong. PEDOT: PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 21, n. 13, p.4927-4936, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm04177g>.

XIAO, T. et al. Simple routes for improving polythiophene: fullerene-based organic solar cells. **Organic Electronics**, [s.l.], v. 12, n. 2, p.257-262, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2010.11.008>.

WILLIAMS, Spencer T. et al. Role of Chloride in the Morphological Evolution of Organo-Lead Halide Perovskite Thin Films. **Acs Nano**, [s.l.], v. 8, n. 10, p.10640-10654, 9 out. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/nn5041922>.

WILLIAMS, Spencer T. et al. Navigating Organo-Lead Halide Perovskite Phase Space via Nucleation Kinetics toward a Deeper Understanding of Perovskite Phase

Transformations and Structure-Property Relationships. **Small**, [s.l.], v. 11, n. 26, p.3088-3096, 11 mar. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201403651>.

YANG, Xichuan et al. Progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells. **Journal Of Energy Chemistry**, [s.l.], v. 27, n. 3, p.650-672, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2017.12.017>.

YOUNG KIM, Tae Young; KIM, Jong Eun; SUH, Kwang S. Effects of alcoholic solvents on the conductivity of tosylate-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT-OTs). **Polymer International**, [s.l.], v. 55, n. 1, p.80-86, 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1921>.

ZHANG, Jianhua et al. Low temperature processed planar heterojunction perovskite solar cells employing silver nanowires as top electrode. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 369, p.308-313, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.104>.

ZHAO, Ying et al. Improving the efficiency of perovskite solar cells through optimization of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> film growth in solution process method. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 359, p.560-566, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.132>.