

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

LARISSA DE SOUZA FIGUEREDO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PEROVSKITA HÍBRIDA
ORGÂNICA-INORGÂNICA DE MAPbI_3 CONTENDO PONTOS QUÂNTICOS DE
PbS PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS OPTOELETRÔNICOS**

LONDRINA

2022



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Campus Londrina



LARISSA DE SOUZA FIGUEREDO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PEROVSKITA HÍBRIDA
ORGÂNICA-INORGÂNICA DE MAPbI_3 CONTENDO PONTOS QUÂNTICOS DE
PbS PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS OPTOELETRÔNICOS**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID
PEROVSKIT FILMS OF MAPbI_3 CONTAINING PbS QUANTUM DOTS FOR
APPLICATION IN OPTOELECTRONIC SYSTEMS**

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

Área de Concentração: Materiais para Aplicação em Engenharia e Tecnologia.

Linha de Pesquisa: Materiais nanoestruturados

Orientador: Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço.

LONDRINA
2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina**



LARISSA DE SOUZA FIGUEREDO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PEROVSKITA HÍBRIDA ORGÂNICA-INORGÂNICA DE MAPBI3 CONTENDO PONTOS QUÂNTICOS DE PBS PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS OPTOELETRÔNICOS

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Ciência E Engenharia De Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Materiais Para Aplicação Em Engenharia E Tecnologia.

Data de aprovação: 30 de Agosto de 2022

Dr. Sidney Alves Lourenco, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Acacio Aparecido De Castro Andrade, Doutorado - Universidade Federal de Uberlândia (Ufu)

Dr. Walmir Eno Pottker, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 19/09/2022.

AGRADECIMENTOS

Com todo meu amor, agradeço primeiramente aos meus pais, Aparecido e Maria, pelo incentivo, pela compreensão e pelo amor que me entregam dia a dia e tornam possível a realização dos meus sonhos.

Agradeço aos que contribuíram diretamente para o desenvolvimento deste trabalho, em especial: ao meu orientador, Prof. Sidney Alves Lourenço, por sua paciência em ensinar; ao Prof. Marco Aurélio T. da Silva pelas medidas de MEV realizadas, ao Ricardo F. Vignoto pelas medidas de fotoluminescência, ao Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano), ao Laboratório Multiusuário pelas análises realizadas aos professores membros da banca examinadora, pelas contribuições feitas e por disponibilizarem do seu tempo para participar desse momento; aos parceiros de laboratório e amigos, que compartilharam de seus conhecimentos e forneceram ajuda nessa etapa.

RESUMO

FIGUEREDO, Larissa de S. Síntese e caracterização de filmes de perovskita híbrida orgânica-inorgânica de MAPbI₃ contendo pontos quânticos de PbS para aplicação em sistemas optoeletrônicos. 66p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de Concentração: Materiais nanoestruturados), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Londrina, 2022.

A energia solar cada vez mais vem ganhando destaque como fonte de energia elétrica renovável e limpa. Pesquisas em sistemas fotovoltaicos tem sendo estimulada visando a busca por painéis solares mais eficientes, baratos e sustentáveis. Materiais como perovskitas híbridas orgânicas-inorgânicas e pontos quânticos (PQs) tem chamado grande atenção por sua fácil processabilidade, propriedades ópticas e elétricas interessantes, que alcançaram em pouco tempo eficiências energéticas de cerca de 26%. Embora grande avanço tenha sido alcançado na eficiência de conversão de energia luminosa em elétrica nos sistemas de perovskitas híbridas (orgânicas-inorgânicas), ainda há questões a serem resolvidas como; a estabilidade do material e defeitos de interfaces, para que estes materiais possam ser usados em sistemas comerciais. Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de filmes de perovskitas de MAPbI₃, filmes de MAPbI₃ com a inserção de PQs de PbS em diferentes concentrações e a aplicação destes como camadas ativas para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Caracterizações ópticas como absorção e fotoluminescência (PL), assim com a caracterização estrutural com o emprego de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e espalhamento dinâmico de luz foram usadas para analisar os materiais. Nas análises realizadas foram evidenciadas que o sistema MAPbI₃-PbS apresenta-se nas fases ortorrômbica para baixas temperaturas (77K e 10 K) e na fase tetragonal para temperatura ambiente. Medidas JxV (densidade de corrente (J) em função da tensão aplicada (V)) foram realizadas para a caracterização elétrica do sistema fotovoltaico. Os dispositivos foram construídos em atmosfera aberta tendo, assim, atingido a maior eficiência de 3,4% para perovskita pura, demonstrando menores valores de eficiência para o filme híbrido de MAPbI₃-PbS. Apesar do baixo desempenho elétrico observado, o material demonstrou propriedades ópticas interessantes; análises de PL em função da potência de excitação demonstraram uma emissão de alta intensidade e estreita largura de linha – superfluorescência (SF) – evidenciando emissão de estado coerente em temperatura ambiente para o sistema MAPbI₃-PbS, indicando potencial aplicação desse material em lasers de *polariton*.

Palavras-chave: Fotovoltaico. Perovskita. PbS. Híbrido. Superfluorescência. *Polariton*.

ABSTRACT

FIGUEREDO, Larissa de S. Synthesis and characterization of a-inorganic organic hybrid perovskite films of MAPbI₃ containing quantum dots of PbS for application in optoelectronic systems. 66p. Dissertation (Master's Degree) - Graduate Program in Materials Science and Engineering (Concentration Area: Nanostructured Materials), Federal Technological University of Paraná (UTFPR). Londrina, 2022.

Solar energy is increasingly gaining prominence as a source of renewable and clean electricity. Research in photovoltaic systems has been stimulated to search for more efficient, inexpensive, and sustainable solar panels. Materials such as organic-inorganic hybrid perovskites and quantum dots (QDs) have drawn great attention for their easy processability, and interesting optical and electrical properties, which have soon achieved energy efficiencies of about 26%. Although great progress has been achieved in the efficiency of conversion of light energy into electricity in hybrid perovskite systems (organic-inorganic), there are still issues to be solved as; the stability of the material and defects of interfaces, so that these materials can be used in commercial systems. This work aimed to synthesize and characterize mapbi₃ perovskite films, and MAPbI₃ films with the insertion of PbS QDs at different concentrations and the application of these as active layers for application in photovoltaic devices. Optical characterizations such as absorption and photoluminescence (PL), as well as structural characterization with the use of scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and dynamic light straw, were used to analyze the materials. In the analyses performed, it was evidenced that the MAPbI₃-PbS system is presented in the orthorhombic phases for low temperatures (77K and 10 K) and in the tetragonal phase for room temperature. JxV measurements (current density (J) as a function of the applied voltage (V)) were performed for the electrical characterization of the photovoltaic system. The devices were constructed in an open atmosphere, thus reaching the highest efficiency of 3.4% for pure perovskite, demonstrating lower efficiency values for the hybrid film of MAPbI₃-PbS. Analysis of PL as a function of excitation power showed a high-intensity emission and narrow line width – superfluorescence (SF) – evidencing coherent state emission at room temperature for the MAPbI₃-PbS system, indicating potential application of this material in polariton lasers.

Keywords: Photovoltaic. Perovskite. PbS. Hybrid. Seperfluorescence. Polariton.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução da eficiência das diferentes tecnologias de células solares.....	13
Figura 2 – A) Variação da energia de banda proibida de acordo com os tamanhos dos PQa. B) E sua resposta fotoluminescente.....	14
Figura 3 – Ilustração do efeito de absorção de um fóton com maior energia do que a do que a Energia de <i>Gap</i> em a) um material semiconductor e em b) ponto quântico.....	15
Figura 4 – Ilustração das estruturas atômicas para a) MAPbI ₃ e b) PbS. E modelo teórico do crescimento epitaxial entre esses, sendo c) Modelo atômico 3D de PQs em uma matriz de perovskita, d) vista 2D de um único PQ em perovskita, e) plano X-Z e f) X-Y da estrutura cristalina de MAPbI ₃ -PbS. As esferas representam os átomos: cinza para chumbo; roxo para o iodo; amarelo para o enxofre.....	17
Figura 5 – Espectro solar (AM1.5 global) destacando a faixa limitada de captação de luz e geração de fotocorrente de uma célula solar de perovskita típica com 1,55 eV <i>bandgap</i> e a extensão da captura de luz em direção à região NIR usando PQs de baixo <i>bandgap</i> (por exemplo, > 0,65 eV)	18
Figura 6 – a) Diagrama de energia de bandas genérico indicando o caminho dos portadores de carga na geração de energia elétrica em uma célula solar. b) Diagrama de bandas para uma célula solar com estrutura FTO/TiO ₂ / MAPbI ₃ - PbS/P3HT/ Au ...	19
Figura 7 – Fluxograma de atividades	22
Figura 8 – Ilustração do processo de preparação das camadas de TiO ₂	24
Figura 9 – Ilustração do processo de síntese do PbS	26
Figura 10 – Ilustração do processo de obtenção do filme de perovskita (MAPbI ₃)	27
Figura 11 – Ilustração do processo de troca de ligante do PbS e da estrutura núcleo-casca (<i>core-shell</i>)	28
Figura 12 – Esquema ilustrativo de troca de fase do PbS para a solução de perovskita devido a troca de ligante. b) Soluções de PVK com 0,2%; 0,5% e 1,0% de PbS com hexano na fase superior	29
Figura 13 – Ilustração do processo de obtenção do filme híbrido de perovskita com PbS	30
Figura 14 – a) Esquema dos dispositivos fotovoltaicos 3D; b) Foto do dispositivo fotovoltaico e do filme da camada ativa que o compõe	32
Figura 15 – Perfilômetro de contato Bruker Dektak XT	33

Figura 16 – Ilustração das transições eletrônicas. (a) formação de um par de elétron-buraco. Recombinação do par elétron buraco via (b) transição direta, (c) transição entre um estado doador e um buraco, (d) transição entre um elétron livre e um estado aceitador e (e) transição entre um doador e um aceitador	36
Figura 17 – Curva característica típica JxV para um dispositivo fotovoltaico ideal no escuro e sob iluminação, indicando os parâmetros Voc, Jsc e FF. Sendo Q quadrante.....	38
Figura 18 – Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios – X (Lei de Bragg).....	40
Figura 19 – Espectros de transmitância das camadas de TiO ₂	43
Figura 20 – Espectros de absorção das soluções coloidais de PQs de PbS sintetizados e comercial	44
Figura 21 – Demonstração dos resultados obtidos para o diâmetro do PbS. Para a) Comercial, b) obtidos na Síntese 2.....	45
Figura 22 – Espectros de absorbância (linha preta) e fotoluminescência (linha tracejada) para Perovskita de MAPbI ₃	47
Figura 23 – a) Espectros de absorção e b) fotoluminescência dos filmes de PVK incorporados com PQs de PbS em diferentes concentrações, obtidos em temperatura ambiente (300K)	48
Figura 24 – Difratoograma de Raios-X dos filmes de perovskita com diferentes concentrações de PQs de PbS.....	49
Figura 25 – Imagens de MEV das amostras de PVK contendo diferentes concentrações de PQs de PbS em volume da solução.....	51
Figura 26 – Fotoluminescência em função da potência de excitação em 10, 77 e 300 K das amostras de (A-C) PVK e (D-F) PVK-1,0%PbS.....	53
Figura 27 – Fotoluminescência a 300 K, em diferentes potências de excitação, das amostras de PVK, PVK-0,2%PbS, PVK-0,5%PbS e PVK-1,0%PbS. Além do pico principal da PVK em 774,6 nm temos um pico fortemente dependente da potência de excitação em 810 nm relacionado com emissão superfluorescente (SF).....	54
Figura 28 – Curvas JxV dos dispositivos fotovoltaicos de perovskita com e sem incorporação de PbS. Com configuração FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /camada ativa/P3HT/Au, na qual a camada ativa correspondente a curva azul era de PVK com 1,0% de PbS, a verde com 0,5% de PbS, a vermelha com 0,2% de PbS e preta somente com perovskita.....	56

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
1.1 OBJETIVO GERAL.....	11
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1 PEROVSKITA HIBRIDAS ORGÂNICAS-INORGÂNICAS.....	12
2.2 PONTOS QUÂNTICOS DE PbS.....	13
2.3 PbS e CH ₃ NH ₃ PbI ₃	16
2.4 CÉLULA SOLAR.....	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 MATERIAIS.....	21
3.2 MÉTODOS.....	22
3.2.1 Fluxograma.....	22
3.2.2 Etapa 1: Preparo/planejamento	23
3.2.3 Síntese dos filmes de TiO ₂	23
3.2.4 Síntese dos pontos quânticos coloidais de PbS	24
3.2.5 Síntese dos filmes de Perovskita (MAPbI ₃)	26
3.2.6 Síntese do filme híbrido de MAPbI ₃ -PbS	27
3.2.7 Obtenção da camada transportadora de buracos.....	30
3.2.8 Etapa 2: Confeção dos dispositivos fotovoltaicos	30
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES	32
3.3.1 Perfilometria.....	32
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
3.3.3 Espectrofotometria UV-Vis.....	34
3.3.4 Espectrometria de fotoluminescência	35
3.3.5 Espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	37

3.3.6 Medidas de J×V	37
3.3.7 Difractometria de raios-X (DRX)	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 CAMADAS DE TiO ₂	42
4.2 SOLUÇÃO COLOIDAL DE PQs DE PbS.....	43
4.3 FILMES DE PEROSVKITA	46
4.4 FILMES HIBRIDOS DE MAPbI ₃ - PbS	47
4.5 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	56
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	58
REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de energia elétrica é uma consequência natural do avanço tecnológico e há anos este tem sido observado. Atualmente a matriz energética mundial é composta em sua maioria por fontes de energia não renováveis, com os combustíveis fósseis (petróleo, carvão mineral e gás natural) liderando esse grupo, representando mais de 81% da produção mundial de energia (IEA, 2021).

Do ponto de vista ambiental, essas fontes de energia são extremamente prejudiciais; a queima de combustíveis fósseis gera alta poluição no ar, causando problemas de saúde, além de ser um dos principais fatores de geração do efeito estufa e das chuvas ácidas (EPE, 2021) .

Na busca por fontes mais limpas de energia, as energias renováveis, como a solar vem ganhando destaque. Os últimos dados relatados pela IEA (2021), em 2019, revelaram um avanço na produção de energia fotovoltaica em todo mundo, com um aumento de 14%, sendo a fonte de energia renovável que mais teve aumento.

Esse fato tem impulsionado pesquisas no sentido de se obter painéis solares mais eficientes, baratos e sustentáveis. Na última década ganhou-se força pesquisas sobre pontos quânticos e perovskitas híbridas orgânicas-inorgânicas, em razão da versatilidade, baixo custo e fácil processamento, além das propriedades ópticas atrativas apresentadas por esses materiais. Essas duas classes de materiais apresentaram um rápido avanço no quesito eficiência de conversão de energia. Em cerca de 10 anos dispositivos de pontos quânticos já demonstraram eficiência de 18,2% enquanto as perovskitas atingiram eficiência de 25,7% (NREL, 2022).

As propriedades ópticas desses materiais mais comumente citadas são; os altos coeficientes de absorção óptica na região do visível, longos comprimentos de difusão dos portadores de carga e alta mobilidade de portadores das perovskitas e energia de absorção óptica ou luminescência facilmente sintonizáveis com o controle do tamanho (efeito de confinamento quântico) dos pontos quânticos (HAN et al., 2018). Devido a essa capacidade de ajuste de propriedades por mudanças de tamanho, materiais como os PQs de PbS conseguem obter forte resposta na região do espectro infravermelho próximo (NIR).

Pesquisas têm sido conduzidas a fim de explorar combinações dessas duas importantes famílias de materiais com o intuito de obter combinações sinérgicas que

explorem as melhores propriedades de cada material. Esses estudos provaram ser uma abordagem promissora para melhorar o desempenho das células solares (NING et al., 2015; YANG et al., 2015; ZHOU et al., 2018).

Nesse sentido, aqui foram sintetizados filmes de perovskita híbrida orgânica-inorgânica (organo-haleto MAPbI_3) com cristais de pontos quânticos de PbS em sua matriz para construção de camadas ativas, prospectando a absorção de radiação que se estendessem do visível ao infravermelho próximo. Foram feitas caracterização dos pontos quânticos de PbS e dos mesmos inseridos na matriz de perovskita com a intenção de entender as mudanças que podem ocorrer e sua resposta em dispositivos fotovoltaicos.

1.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar filmes de perovskita híbrida orgânica-inorgânica (organo-haleto) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) e PQs de PbS, bem como a união desses dois materiais na obtenção de um único filme e investigar sua resposta fotovoltaica, pela construção de dispositivos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A partir do objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar filmes de MAPbI_3 ;
- Sintetizar pontos quânticos (PQs) de PbS;
- Sintetizar filmes de MAPbI_3 contendo diferentes concentrações de PQs de PbS;
- Sintetizar filmes de TiO_2 (camada compacta e mesoporosa);
- Caracterizar ópticamente os filmes por meio da absorção e luminescência;
- Caracterizar estruturalmente e morfologicamente os filmes através das análises de DRX e MEV.
- Determinar o tamanho dos PQs de PbS;
- Realizar medidas $J \times V$ com a finalidade de observar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

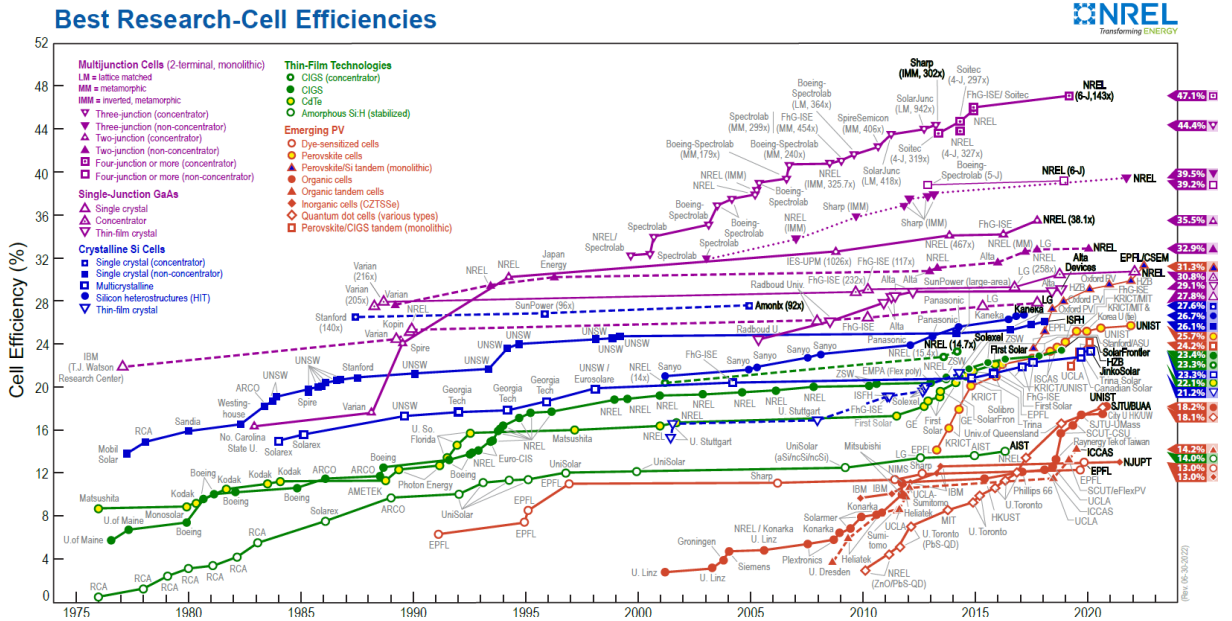
2.1 PEROVSKITA HÍBRIDAS ORGÂNICAS-INORGÂNICAS

A terminologia perovskita se refere a uma classe de materiais com estrutura cristalina semelhante ao CaTiO_3 , material descoberto pelo geólogo Gustav Rose em 1839 (GIORGI; YAMASHITA, 2015). As perovskitas baseadas em haletos orgânico-inorgânicos (também chamadas de perovskitas híbridas) possuem a fórmula geral ABX_3 , em que A e B são cátions e X um ânion, geralmente íons haleto ($\text{X} = \text{Br}^-$, Cl^- , I^-). O cátion A é orgânico (tipicamente metilamônio (MA, CH_3NH_3^+), formamidínio (FA, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{NH}_2^+$) e tetrametilamônio (TMA, $(\text{CH}_3)_4\text{NH}^+$)), geralmente maior e mais eletropositivo em comparação aos cátions B, os quais são tipicamente íons metálicos bivalentes (Pb_2^+ ou Sn_2^+) (GIORGI; YAMASHITA, 2015; RAPHAEL et al., 2018).

O interesse no uso das perovskitas híbridas no campo da eletro-óptica pode ser destacado por algumas de suas propriedades, tais como: seu alto coeficiente de absorção óptica na região do visível, longos comprimentos de difusão dos portadores de carga e energia do espaçamento entre bandas em todo o espectro solar visível (SAIDAMINOV et al., 2015). Em virtude de suas boas propriedades, dispositivos fotovoltaicos de perovskitas apresentaram um rápido avanço no quesito eficiência de conversão de energia. Em cerca de 10 anos de pesquisas, os dispositivos de perovskita já atingiram eficiências de 25,7%, tornando-os um forte candidato como substituto do silício que hoje demonstra eficiência em torno de 26,7%. Além do rápido avanço demonstrado, as perovskitas se tornaram atrativas pelo emprego de processos de manufatura mais simples, isto é, elas podem ser processadas a menos de 200 °C, em solução ou por deposição a vapor, em contrapartida ao silício ou arseneto de gálio (que são atualmente comercializados), requerem calor sustentado de mais de 1.000 °C, o que torna o processo mais custoso (BADRA, 2021; NREL, 2022).

O avanço das pesquisas de células solares ao longo dos anos, em função da eficiência de conversão de energia. A Figura 1 mostra como as tecnologias emergentes, identificadas por linhas em vermelho, tiveram um rápido avanço, em comparação com as células solares tradicionais.

Figura 1 – Evolução da eficiência das diferentes tecnologias de células solares.



Fonte: NREL, 2022.

Embora a eficiência de conversão de radiação luminosa em potência (do inglês, *Power Conversion Efficiency - PCE*) tenha tido um rápido aumento, as perovskitas híbridas ainda apresentam importantes questões a serem respondidas. Por exemplo, a forma de condução de elétrica, questões de degradação, histerese, superfluorescência entre outros (Biliroglu et al., 2022; Findik et al., 2021; Li et al., 2021; Menéndez-Proupin et al., 2022; Ranjan et al., 2021; Xu et al., 2022)

2.2 PONTOS QUÂNTICOS DE PbS

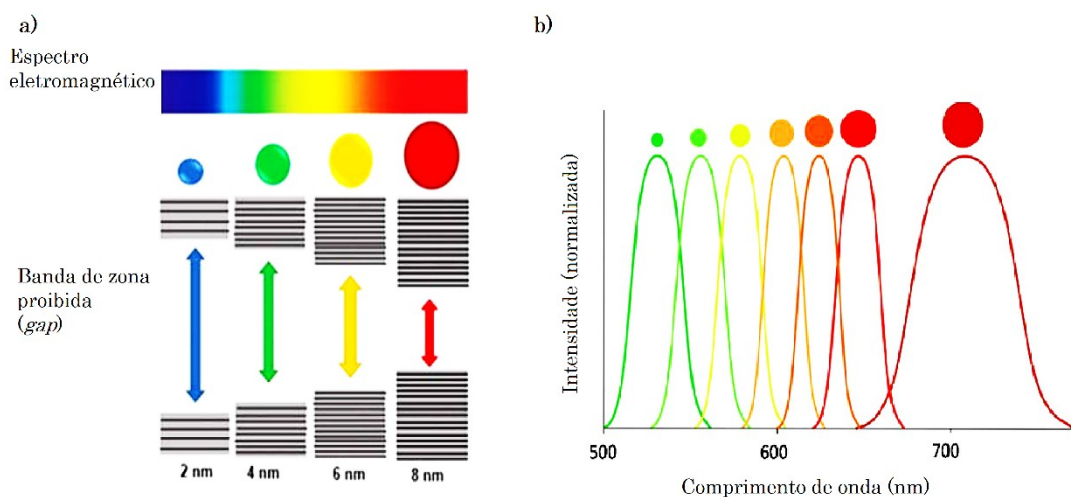
Dentro dos materiais emergentes, outra classe de materiais que tem se destacado são os pontos quânticos.

Os pontos quânticos (PQs) do inglês *quantum dots* (QDs) são definidos como materiais semicondutores nanocristalinos de diâmetro variando entre 1 e 10 nm, cujo raio é igual ou inferior ao raio de Bohr do composto (VITORETI et al., 2016). O raio de Bohr é a distância entre o elétron e o buraco na formação de um éxciton (par elétron-buraco), que ocorre quando um elétron é excitado da banda de valência para a banda de condução e permanecem ligados ionicamente (ABU MUHANNA; ALI; PONNUSAMY, 2017).

Quando o tamanho da partícula é da mesma ordem do raio de Bohr, ocorre o Efeito de Confinamento Quântico e esse efeito é intensificado com a diminuição do tamanho de um ponto quântico. Dessa forma, o “*gap*” (intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução, onde os estados dos elétrons são proibidos) dos pontos quânticos podem ser ajustados em uma ampla faixa de energia, de acordo com seu tamanho. Ao reduzir o tamanho dos pontos quânticos, um *gap* de maior energia pode ser obtido; e vice-versa (JUNIOR, 2002; SILVA, 2021).

Na Figura 2 é possível ver uma ilustração deste efeito. A Figura 2-A ilustra a diferença de *gaps* de energia conforme a variação do tamanho dos pontos quânticos, sendo quanto menor o seu tamanho maior o *gap* de energia, isto é, maior energia necessária para excitar o elétron. Também na Figura 2A, vemos o intervalo do espectro eletromagnético relativo a absorção destes PQs. A Figura 2-B mostra a variação do espectro de emissão de pontos quânticos de diferentes tamanhos, onde pode se observar que quanto maior o ponto quântico maior o comprimento de onda de emissão, ou seja, emissão em menor energia.

Figura 2 – A) Variação da energia de banda proibida de acordo com os tamanhos dos PQs. B) E sua resposta fotoluminescente.



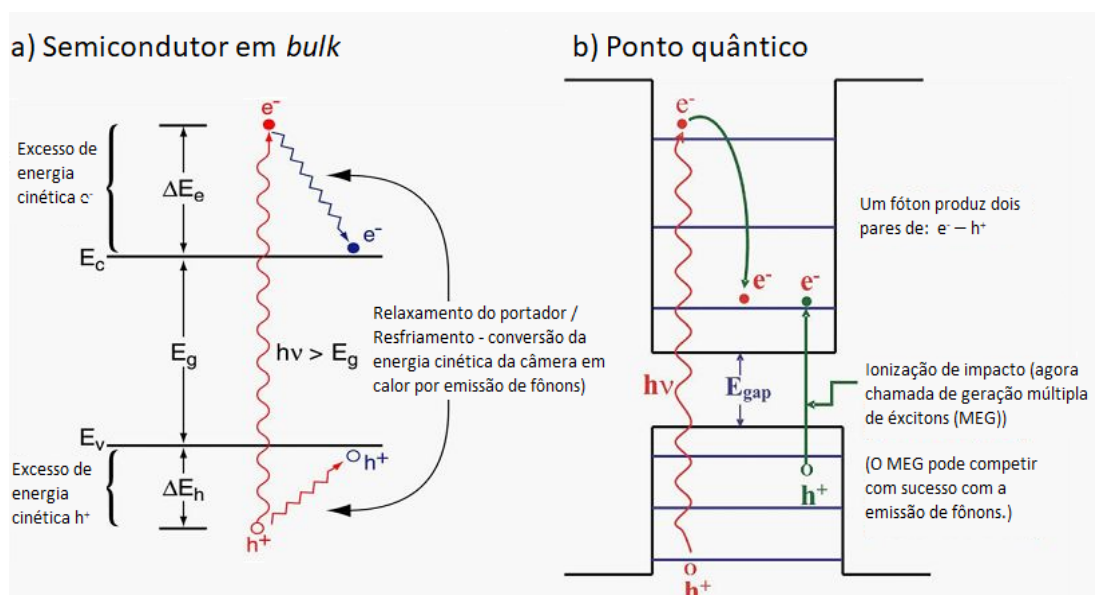
Fonte: Adaptado de Raele, 2013; Vitoreti et al., 2016.

A possibilidade de ajuste das propriedades ópticas e elétricas, pelo controle de tamanho e forma torna esses materiais interessantes candidatos para aplicações fotovoltaicas (CAREY et al., 2015; ZHOU et al., 2016a).

Vale destacar que os PQs de PbS possuem um grande raio de Bohr (18 nm); esse fato permite a extensão da absorção de luz em direção ao infravermelho próximo (NIR) (JUNIOR, 2002; ZHOU et al., 2016b)

Outra particularidade desse material que deve ser pontuada é seu imenso potencial para dispor de um recurso de geração múltipla de éxcitons, do inglês *Multiple exciton Generation* (MEG). O efeito MEG é a geração de mais de um par elétron-buraco após a absorção de um fóton. Este efeito pode ocorrer em nanomateriais semicondutores quando ocorre absorção de uma foto com pelo menos duas vezes a energia do *bandgap* (BINKS, 2011; JASIM, 2015). A Figura 3 descreve de forma ilustrativa esse efeito.

Figura 3 – Ilustração do efeito de absorção de um fóton com maior energia do que a do que a Energia de *Gap* em a) um material semicondutor e em b) ponto quântico.



Fonte: Traduzido de Jasim, 2015.

Na Figura 3 é mostrado que quando há incidência de fótons com energias que excedem o intervalo de banda, o elétron pode ser excitado da banda de valência ao

nível de energia mais alto da banda de condução, quando isso ocorre esses elétrons são chamados de portadores quentes. Nos semicondutores em *bulk* os portadores quentes sofrem uma série de relaxações não radiativas (termalização: o excedente se transforma em calor, aquecendo o material) antes de atingir o fundo da banda de condução. Em pontos quânticos, no entanto, os portadores quentes passam por um processo de ionização por impacto, resultando na multiplicação de portadores (JASIM, 2015).

Resumidamente, no caso dos PQs a energia de um fóton maior em pelo menos duas vezes a energia do *bandgap*, pode ser usada para criar um ou mais éxcitons adicionais em vez de ser desperdiçado como calor. Tendo como efeito um aumento significativo na eficiência da conversão de energia solar em eletricidade pelo aumento da corrente fotogerada (BINKS, 2011).

Além dessas propriedades, a facilidade da obtenção dos PQs de PbS por processamentos via solução os tornam particularmente atrativos para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

2.3 PbS e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

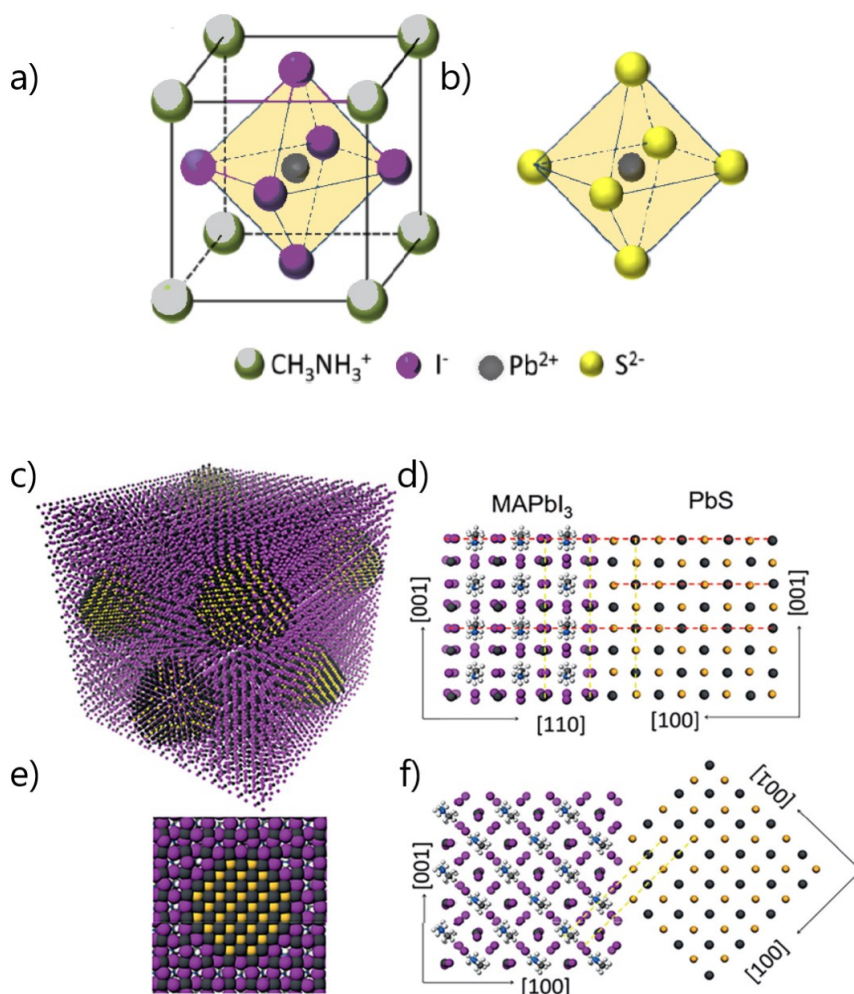
A união dessas duas classes de materiais, isto é, das perovskitas com PQs, tem se demonstrado promissoras em aplicações fotovoltaicas.

Os benefícios sinérgicos, resultantes dessa união, incluem principalmente: melhora na cristalinidade dos grãos de perovskita, coleta de luz complementar, extração rápida de portadores de carga, transporte eficiente de portadores, engenharia de superfície e interface com estados de armadilha minimizados e estabilidade aprimorada (HAN et al., 2018).

Em particular o interesse na união dos pontos quânticos de PbS e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) é devido a compatibilidade da estrutura entre esses materiais; eles exibem coerência cristalina em escala atômica, ambos tendo um átomo de Pb com seis coordenadas, além disso, as distâncias Pb-Pb para MAPbI_3 e PbS são 6,26 Å e 5,97 Å respectivamente, uma incompatibilidade de rede dentro de 4,6% um do outro; o que permite que o crescimento epitaxial da perovskita com os PQs de PbS seja sem a formação de defeitos interfaciais, ou que pelo menos esses sejam minimizados (NING et al., 2015).

As estruturas de ambos os materiais, bem como um modelo que ilustra a combinação de ambas estruturas cristalinas é mostrado na Figura 4. A afinidade estrutural sugere que a rede de PbS combina bem com a estrutura MAPbI_3 tanto tridimensionalmente como bidimensionalmente conforme pode ser visto na Figura 4 (c) e (e). Na Figura 4 (a) e (b) pode ser visto a estrutura de perovskita, com sua correspondente geometria octaédrica PbI_6 e a estrutura de rede de PbS, um átomo de chumbo (Pb^{2+}) coordenado com 6 átomos de enxofres (S^{2-}).

Figura 4 – Ilustração das estruturas atômicas para a) MAPbI_3 e b) PbS. E modelo teórico do crescimento epitaxial entre esses, sendo; c) modelo atômico 3D de PQs em uma matriz de perovskita, d) vista 2D de um único PQ em perovskita, e) plano X-Z e f) X-Y da estrutura cristalina de MAPbI_3 -PbS. As esferas representam os átomos: cinza para chumbo; roxo para o iodo; amarelo para o enxofre.

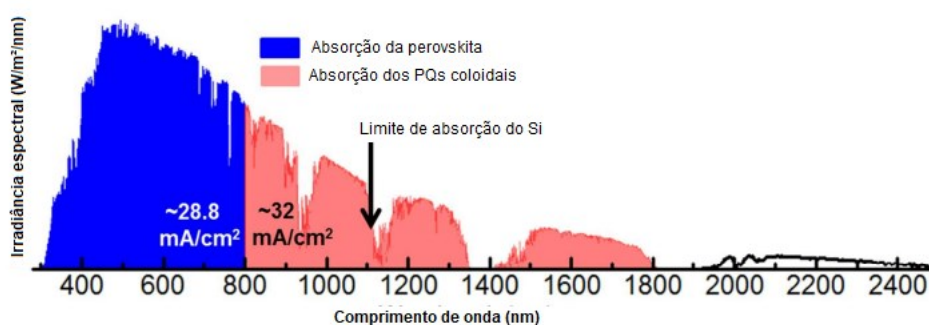


Fonte: Adaptado de Ning et al. 2015 e Han et al. 2018.

Na Figura 4 em (d) e (f) são apresentados os planos X – Z e X – Y respectivamente. Existem traços em amarelo indicando os planos correspondentes entre as estruturas.

No que diz respeito as propriedades sinérgicas apresentadas pela união desses dois materiais, uma em particular motivou a realização desse trabalho; a coleta de luz complementar. É bem conhecido que a perovskita é um material excelente absorvedor de luz, contudo este material é limitado à captura de comprimentos de onda de luz Ultravioleta e Visível (UV-VIS). Adicionalmente os PQs de PbS, com seu *bandgap* ajustável, são capazes de absorver na região da luz infravermelha. A Figura 5 mostra uma ilustração desse sistema, através do qual tem-se o espectro solar (espectro AM1.5G padrão para células solares terrestres) onde é destacado as faixas de captação de luz dos materiais citado, onde em azul é destacado as regiões de comprimento de luz absorvidos pelas perovskitas e em vermelho as regiões de absorção de PQs. Para questão de comparação, na imagem também é apontado o limite de absorção do Silício(KARANI et al., 2018).

Figura 5 – Espectro solar (AM1.5 global) destacando a faixa limitada de captação de luz e geração de fotocorrente de uma célula solar de perovskita típica com 1,55 eV *bandgap* e a extensão da captura de luz em direção à região NIR usando PQs de baixo *bandgap* (por exemplo, > 0,65 eV)



Fonte: Adaptado e traduzido de Karani et al. 2018.

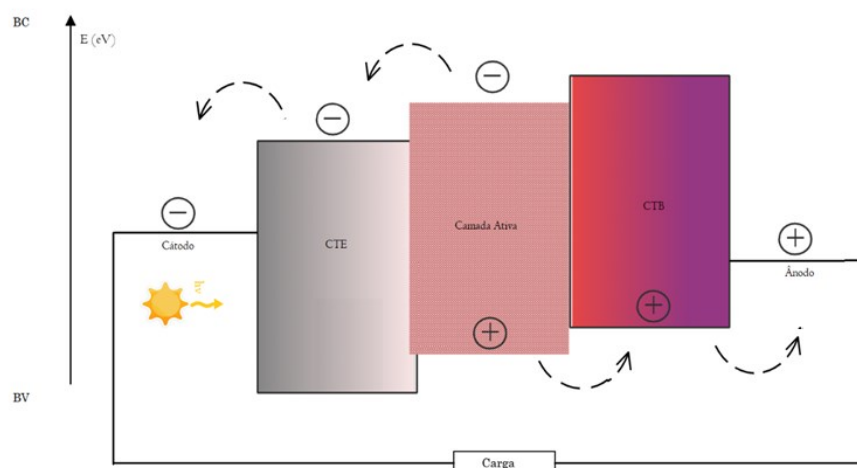
2.4 CÉLULA SOLAR

As arquiteturas de dispositivos fotovoltaicos são determinantes no desempenho do dispositivo. A camada ativa é responsável pela função de absorver a luz solar, isto é, os fótons incidentes geram pares de elétron-buraco. Os pares de elétron-buraco

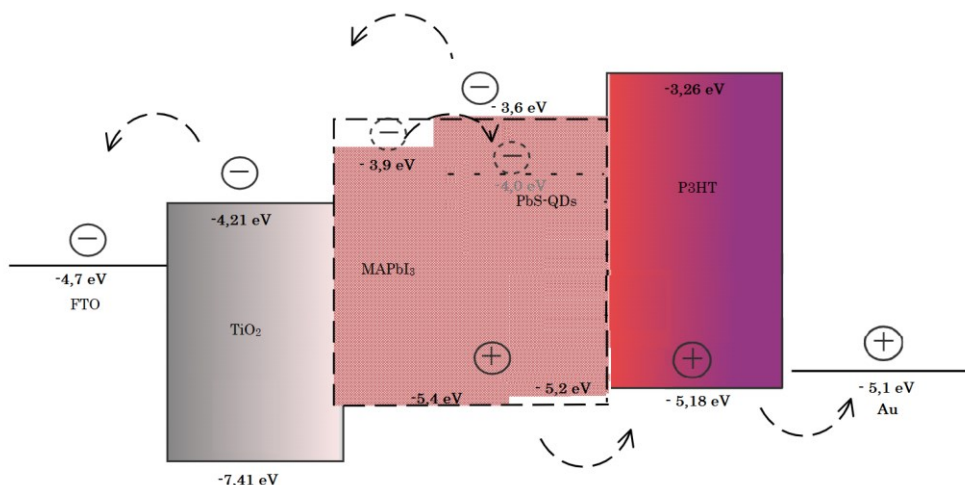
devem ser separados e transportados para seus respectivos eletrodos (cátodo e ânodo) para geração de tensão e corrente. Para que o elétron seja transportado da camada ativa para o cátodo a energia da banda de condução do material formador da camada ativa deve ser maior do que a energia da função trabalho do material do eletrodo, por sua vez a banda de valência da camada ativa deve ser menor que a função trabalho do ânodo para que o buraco possa ser transportado. Entretanto se essa diferença de energia for muito alta, o transporte dos pares de elétron-buraco para seus respectivos eletrodos pode ser dificultado, levando na recombinação dos pares de elétron-buraco. Camadas com energia de bandas intermediárias podem ser usadas para facilitar a separação dos pares gerados e seu transporte até os eletrodos. Na Figura 6 em (a), é ilustrado um diagrama de energia, no qual essas camadas intermediárias – CTE (camada transportadora de elétrons) e CTB (camada transportadora de buracos) – estão presentes. A função da CTE é transportar os elétrons formados pela camada ativa para o cátodo, ou ainda, bloquear o transporte de buracos. A camada CTB por sua vez, deve transportar os buracos até o ânodo. Ainda na Figura 6 em (b) pode-se visualizar o diagrama de energia das bandas usado como base para construção de células solares. A perovskita (MAPbI_3) e os PQs de PbS podem atuar como camadas ativas, o TiO_2 como CTE, o P3HT como CTB, FTO como cátodo e Au como ânodo.

Figura 6 – a) Diagrama de energia de bandas genérico indicando o caminho dos portadores de carga na geração de energia elétrica em uma célula solar. b) Diagrama de bandas para uma célula solar com estrutura FTO/ TiO_2 / MAPbI_3 - PbS/P3HT/ Au

a)



b)



Fonte: Autoria própria.

Para a construção do diagrama de bandas de energia propostos na Figura 6 (b), os valores dos orbitais HOMO (estado de energia do orbital molecular mais alto ocupado) e LUMO (estado de energia referente ao orbital molecular mais baixo não ocupado) para TiO_2 , MAPbI_3 , bem como a função trabalho para FTO foram obtidos do trabalho de revisão de Zhou et al.(2018), os valores dos orbitais HOMO e LUMO do PQs de PbS (PbS-QDs) foram obtido do trabalho de Freitas et al., (2014), para o P3HT os valores foram tirados do trabalho de Mahendia et al. (2021) e por fim, para o Au, do trabalho de Al-Mousoi e Mohammed (2020). Na Figura 6, o movimento de cargas pela estrutura da célula está indicado por setas tracejadas; onde acima e da direita para esquerda está indicando o movimento de elétrons e abaixo da esquerda para a direita o movimento dos buracos. Vale lembrar que os pontos quânticos possuem *band-gap* ajustável por tamanho, o qual pode mudar o sentido de transporte de carga em relação perovskita/PbS, conforme foi indicado na Figura 6, pelo transporte de elétrons em duas possíveis direções, na camada ativa. Entretanto destaca-se o orbital LUMO superior, que com base em alguns trabalhos foi estipulado como correspondente ao PbS com pico de absorção em 890 nm, qual a princípio será usado neste trabalho (FREITAS; GONÇALVES; NOGUEIRA, 2014; HONG; YEON, 2005; HU et al., 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados a relação de materiais bem como os métodos utilizados para alcançar os objetivos propostos neste trabalho.

3.1 MATERIAIS

Todos os materiais utilizados neste trabalho são listados na Tabela 1. A finalidade para os quais estes foram empregados está relatada na descrição dos métodos.

Tabela 1 – Relação de materiais utilizados neste trabalho

Material	Nomenclatura	Função	Fornecedor
Substrato de vidro	–	Substrato	Adria Laboratórios
Substrato de vidro/FTO	–	Substrato/cátodo	Sigma-Aldrich
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico	Reagente	Anidrol
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio	Reagente	Anidrol
Extran® MA 02 Neutro	–	Detergente	Synth
Pó de zinco	Zinco	Reagente	Synth
HCl	Ácido clorídrico	Reagente	Anidrol
Acetona	Propanona	Solvente	Synth
Álcool isopropílico (IPA)	Propan-2-ol	Solvente	Dinâmica
Álcool etílico	Etanol	Solvente	Dinâmica
Tolueno	Tolueno	Solvente	Panreac
Pasta de TiO ₂	Dióxido de titânio	Camada transportadora de elétrons	Sigma-Aldrich
TTIP	Isopropóxido de Titânio (IV)	Reagente	Sigma-Aldrich
PbS	Pontos quânticos de Sulfeto de chumbo	Material da camada ativa	Sigma-Aldrich
TBAI	Iodeto de tetra n-butilamônio	Ligante de superfície	
AO	Ácido oleico	Surfactante	Alphatec
ODE	1-Octadeceno	Solvente reacional	Sigma-Aldrich
(TMS) ₂ S	Hexametildisilatiano	Precursor-NC de PbS	Sigma-Aldrich
PbO	Óxido de chumbo II	Precursor-NC de PbS	Sigma-Aldrich
PbI ₂	Iodeto de chumbo II	Precursor-Perovskita	Sigma-Aldrich

DMF	N,N-Dimetil-formamida	Solvente	Sigma-Aldrich
DMSO	Dimetil Sulfóxido	Solvente	Synth
CH ₃ NH ₃ I (MAI)	Iodeto de Metil-amônio	Precursor-Perovskita	Sigma-Aldrich
Acetato de Etila	Acetato de etila	Anti-solvente	Alphatec
Diclorobenzeno	1,2 Diclorobenzeno	Solvente	Sigma-Aldrich
P3HT	Poli (3-hexiltiofeno-2,5-diil)	Camada transportadora de buracos	Sigma-Aldrich
Fio de ouro	Ouro	Ânodo	-

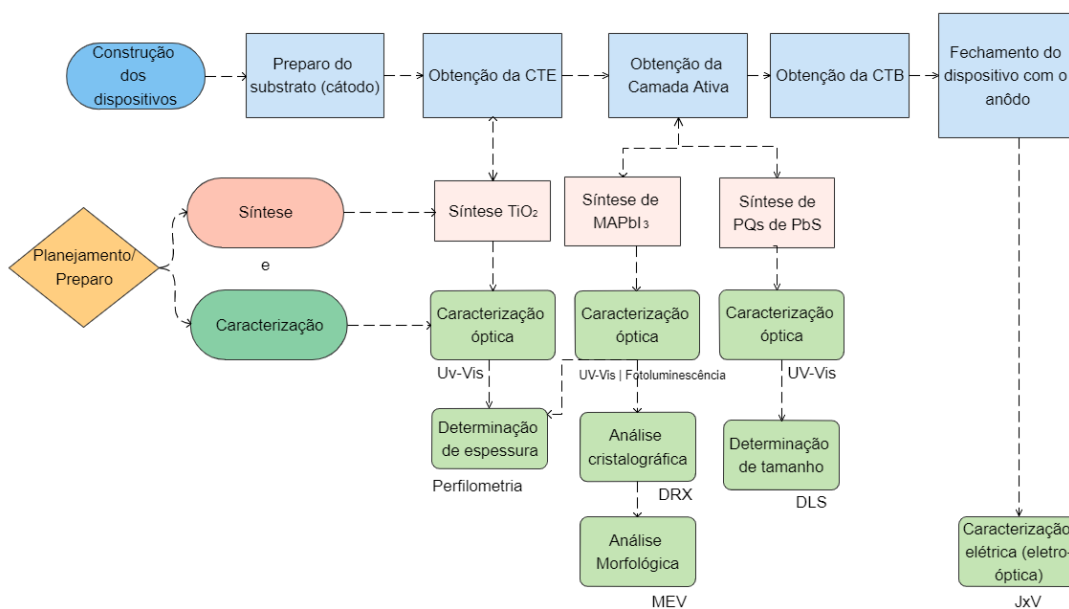
Fonte: Autoria própria

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Fluxograma

Na Figura 7 está exposto um resumo das atividades que foram realizadas para a execução deste trabalho. Posteriormente, cada uma das etapas será detalhada.

Figura 7 – Fluxograma de atividades.



Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Etapa 1: Preparo/planejamento

Esta etapa consistiu em um planejamento teórico e prático de como seria a preparação e caracterização das camadas transportadoras (de elétrons e buracos) e camada ativa, individualmente, com a intenção de aperfeiçoar a obtenção dos filmes antes da montagem final dos dispositivos.

Nessa etapa os filmes foram depositados sob substratos de vidros, os quais foram cortados nas mesmas medidas que o dispositivo final foi fabricado, de modo que os dados obtidos na preparação das camadas fossem replicados. Os tamanhos dos substratos eram de 2,5 cm de comprimento e 1,0 cm de largura.

Os substratos foram lavados, primeiramente em um béquer, contendo os substratos, uma solução piranha foi preparada adicionando 70 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 30 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), para a remoção de possíveis resíduos nas superfícies do vidro. Posteriormente passaram por três etapas de banho ultrassônico. Iniciando-se com banho ultrassônico em uma solução de Extran® a 2% em água destilada, por 32 minutos, com emprego de aquecimento. Depois, foi utilizado acetona, por 8 minutos, sem emprego de aquecimento (os substratos foram enxaguados em água destilada antes dessa etapa para remoção do detergente). E finalmente, utilizando álcool isopropílico, também por 8 minutos e sem emprego de aquecimento.

3.2.3 Síntese dos filmes de TiO_2

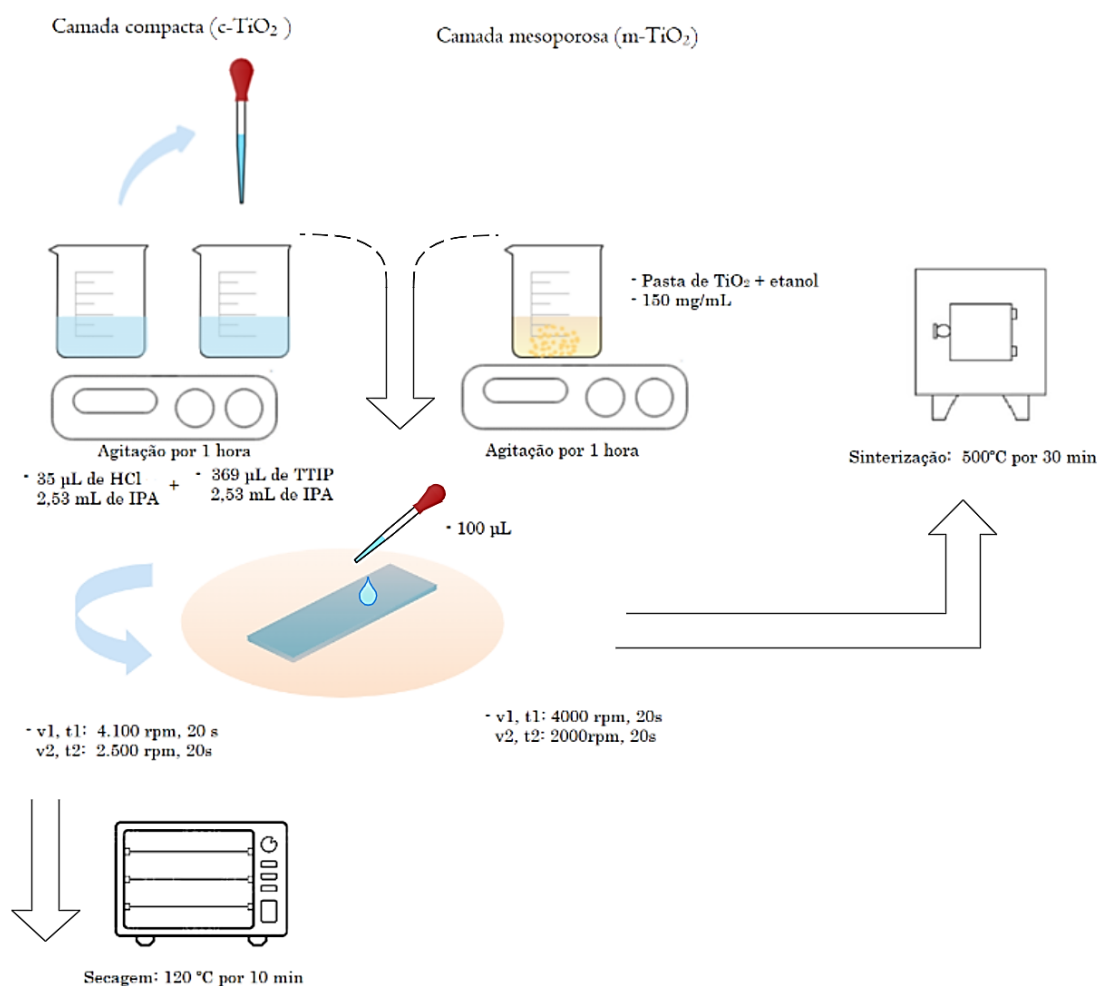
A camada compacta (c - TiO_2) foi preparada baseada na metodologia descrita por Docampo et al. (2013) e com base no trabalho de Silva (2021), onde 35 μL de HCl em 2,53 mL de álcool isopropílico foi agitada e gotejada em uma solução de 369 μL de TTIP em 2,53 mL de álcool isopropílico. Essa mistura foi mantida sob agitação por 1 hora e posteriormente 100 μl desta solução foi então gotejada sob o substrato de vidro, pela técnica de deposição *spin coating*. O *spin* foi realizado em duas velocidades de rotação: 4.100 rpm e 2.500 rpm por 20s em cada velocidade. Após a deposição, a camada compacta foi seca a 120 °C por 10 min para evaporação do solvente. Em seguida foi feita uma deposição da camada mesoporosa.

A confecção da camada mesoporosa (mp- TiO_2) também foi baseada no trabalho de Silva (2021), sendo preparada por uma solução de pasta de TiO_2 em etanol a 150 mg/mL sob agitação por 1 hora, onde 100 μL da solução foi depositada

sobre a camada compacta de TiO_2 (c- também pela técnica de *spin coating* em duas velocidades de rotação: 4000 e 2000 rpm também por 20 s em cada velocidade.

As amostras foram sinterizadas a 500°C por 30 min para obtenção da fase anatase. Após 30 min o forno foi desligado e os substratos foram deixados resfriar lentamente, sendo retirados após 24 h. Um esquema desse processo foi ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Ilustração do processo de preparação das camadas de TiO_2 .



Fonte: Autoria própria.

3.2.4 Síntese dos pontos quânticos coloidais de PbS

As nanopartículas (*quantum-dots*) de PbS foram sintetizadas utilizando métodos previamente relatados por Hines e Scholes (2003), a temperatura de injeção

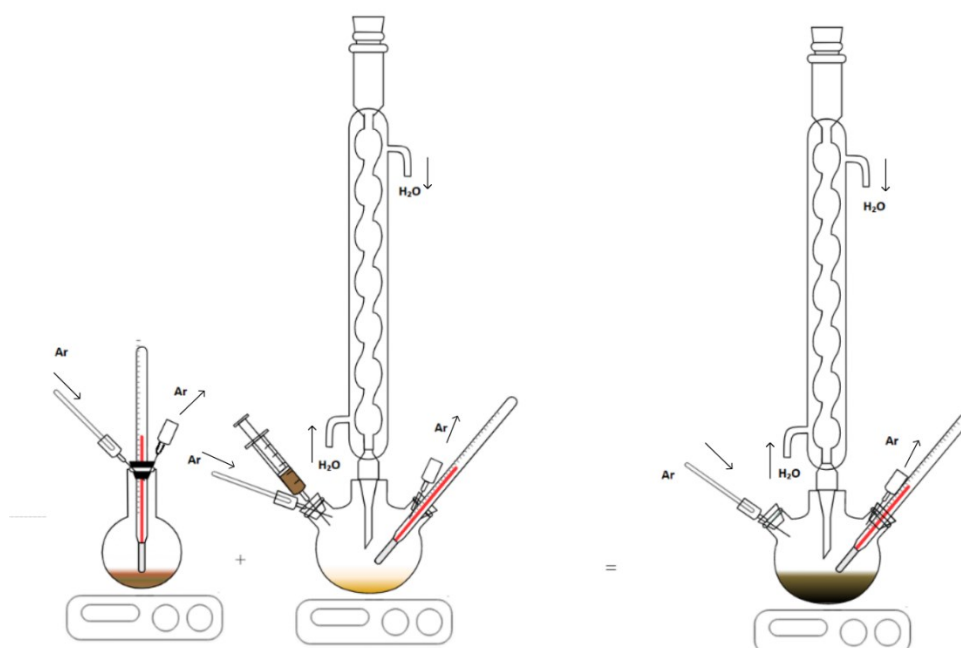
bem como temperatura e tempo de crescimento foram determinados observando o trabalho de Shrestha et al. (2016). A síntese consistiu no preparo de duas soluções precursoras; uma solução precursora de chumbo (Pb) e uma solução precursora de enxofre(S), onde a última era posteriormente injetada na primeira para obtenção das nanopartículas.

Para o preparo da solução precursora de chumbo 17,8 mg (0,8mmol) de óxido de chumbo II (PbO); 0,634 mL (1,6 mmol) de ácido oleico (AO) e 8 mL de octadeceno (ODE) foram misturados em um balão de três bocas e aquecido a 150 °C por 1 hora sob argônio, e depois deixada esfriar até a temperatura desejada de injeção.

Enquanto isso a solução de enxofre (S), contendo 84µl de hexametildissiloxano (0,4 mmol) e 4 mL de octadeceno, foi misturada em um balão de fundo redondo de uma boca, em temperatura ambiente sob atmosfera inerte de argônio (Ar).

Quando a temperatura de injeção especificada foi atingida (100 °C) a solução de enxofre foi injetada rapidamente na solução precursora de chumbo. Uma vez que a solução foi injetada, sua temperatura diminuiu para aproximadamente 80 °C. A temperatura foi mantida para o crescimento dos nanomateriais, variando-se de 80 a 90 °C por aproximadamente 30 minutos. Vale destacar que o controle de tamanho pode ser obtido de duas maneiras: além do ajuste de temperatura após a injeção (temperaturas maiores resultam em nanopartículas maiores), a adição de ácido oleico em excesso também resulta em nanocristal de maiores tamanhos. Aqui a proporção 4:2:1 (razão molar) de AO:Pb:S foi mantida. Trabalhos anteriores indicam que o uso excessivo de Pb precursor (razão molar de 2:1 de Pb:S) leva a uma superfície rica em Pb de nanocristais de PbS, que é conhecido por ser mais resistente a oxidação de superfície ou corrosão (CHOI et al., 2017; HINES; SCHOLES, 2003). O esquema da montagem da síntese está exposto na Figura 9.

Figura 9 – Ilustração do processo de síntese do PbS.



Fonte: Autoria própria.

Após a síntese, os produtos foram purificados. A solução foi dividida em tubos Falcon de 50 mL, onde foram adicionados 2 mL de tolueno e 28 mL de acetona em cada um dos frascos. A solução foi então centrifugada por 10 minutos a 10.000 rpm para precipitação dos pontos quânticos. Este procedimento foi então repetido mais uma vez.

Dos pontos quânticos obtidos, uma amostra foi retirada para análise de DLS a fim de determinar o diâmetro médio das partículas. Os demais nanomateriais obtidos, foram dispersos em tolueno (12 mL). Os materiais também foram caracterizados ópticamente através da técnica de espectrofotometria UV-Vis.

3.2.5 Síntese dos filmes de Perovskita (MAPbI₃)

A síntese da perovskita foi realizada pela metodologia anti-solvente, na qual os precursores foram preparados em único frasco.

A razão de precursores foi estabelecida em 1:2,8 (razão em peso – MAI:PbI₂). O solvente escolhido para a síntese foi uma combinação de 1: 4 (razão volumétrica) (DMSO: DMF), em virtude de estudos anteriores que demonstram que o DMSO regula

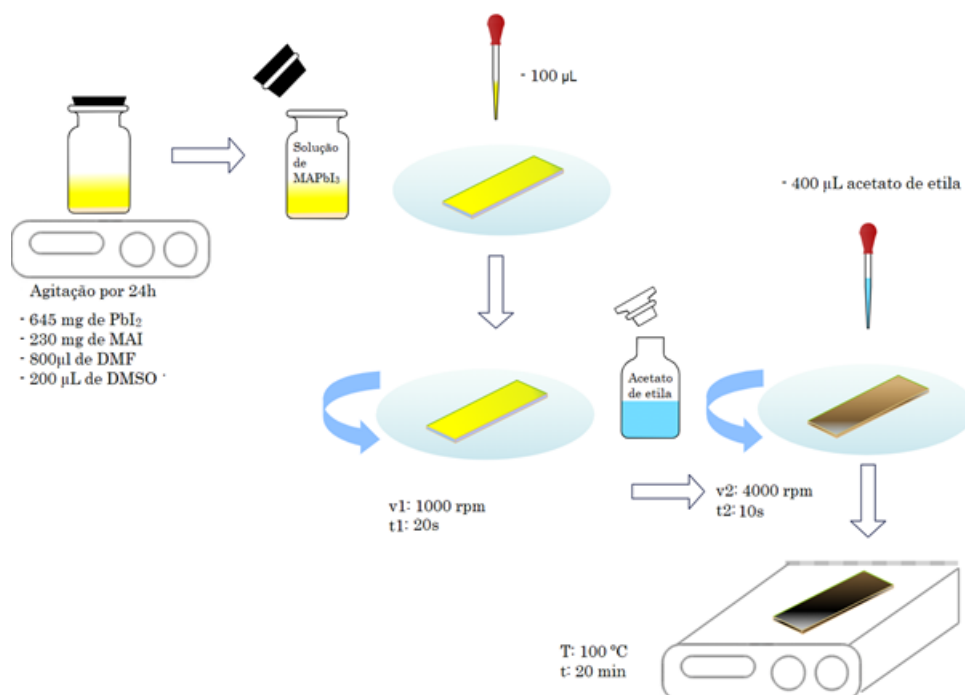
o crescimento do cristal de perovskita (resultando em cristais maiores do que em DMF puro) (YAN et al., 2018; ZHANG et al., 2019; GUPTA et al., 2020).

Dessa forma, a síntese típica consistiu em 645 mg de PbI_2 e 230 mg de MAI em solução de 800 μL de DMF e 200 μL de DMSO.

A solução precursora (100 μL) foi depositada por *spin-coating*. O *spin-coating* foi ajustado em duas velocidades de rotação: 1000 rpm por 20 s e 4000 rpm por 10 s, onde 400 μL do anti-solvente (acetato de etila) foi gotejado 5 segundos antes do final do processo.

Após a deposição, o filme foi tratado termicamente a 100 °C por cerca de 20 min em uma placa aquecedora, a fim de obter a cristalização da camada de perovskita. Um esquema da obtenção do filme está ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – Ilustração do processo de obtenção do filme de perovskita (MAPbI_3).



Fonte: Autoria própria.

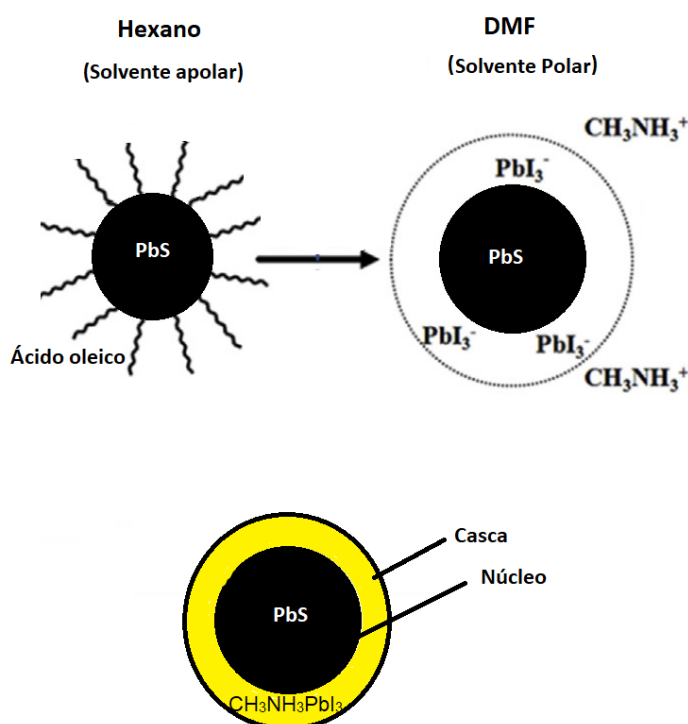
3.2.6 Síntese do filme híbrido de MAPbI_3 -PbS

Para o preparo do híbrido, a perovskita (PVK) foi preparada conforme descrito anteriormente, isto é, com as mesmas razões de precursores e solventes. Diferentes

concentrações de PbS em hexano foram adicionadas ao frasco contendo os precursores de PVK (concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0 mg/ml de PbS para solução total de perovskita) e foram agitados vigorosamente por cerca de 10 s.

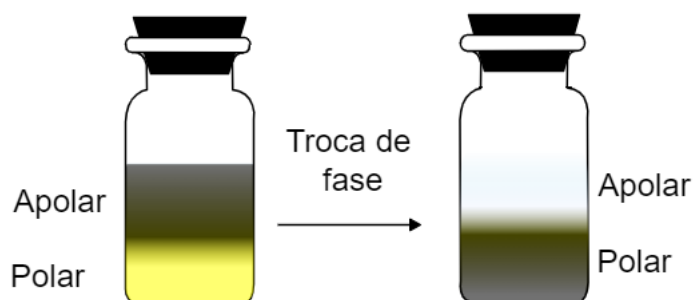
Quando os PQs de PbS foram adicionados ao frasco de perovskita e agitados, ocorreu uma troca de ligante, onde o ligante ácido oleico foi substituído pelos íons PbI_3^- e CH_3NH_3^+ , que se tornaram em sequência uma estrutura do tipo “*core-shell*” (núcleo-casca) com a PVK sendo a casca dos PQs de PbS, conforme ilustrado na Figura 11. Nesse momento os PQs passam da solução hexano para a solução precursora de perovskita (do meio apolar para o meio polar), conforme representado na Figura 12 a. Na Figura 12 b tem-se as soluções de PVK com as concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0 mg/ml de PbS, após feita a troca de ligante.

Figura 11 – Ilustração do processo de troca de ligante do PbS e da estrutura núcleo-casca (*core-shell*).

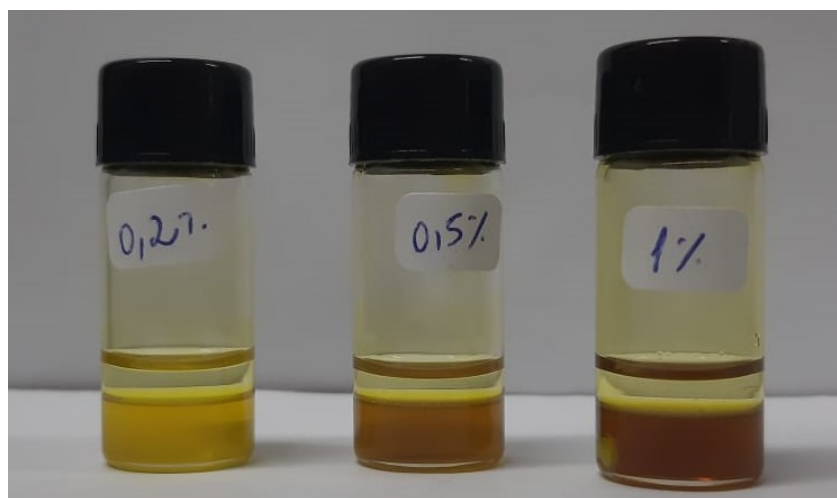


Fonte: Adaptado de Li et al. 2017.

Figura 12 – Esquema ilustrativo de troca de fase do PbS para a solução de perovskita devido a troca de ligante. b) Soluções de PVK com 0,2%; 0,5% e 1,0% de PbS com hexano na fase superior a)



b)

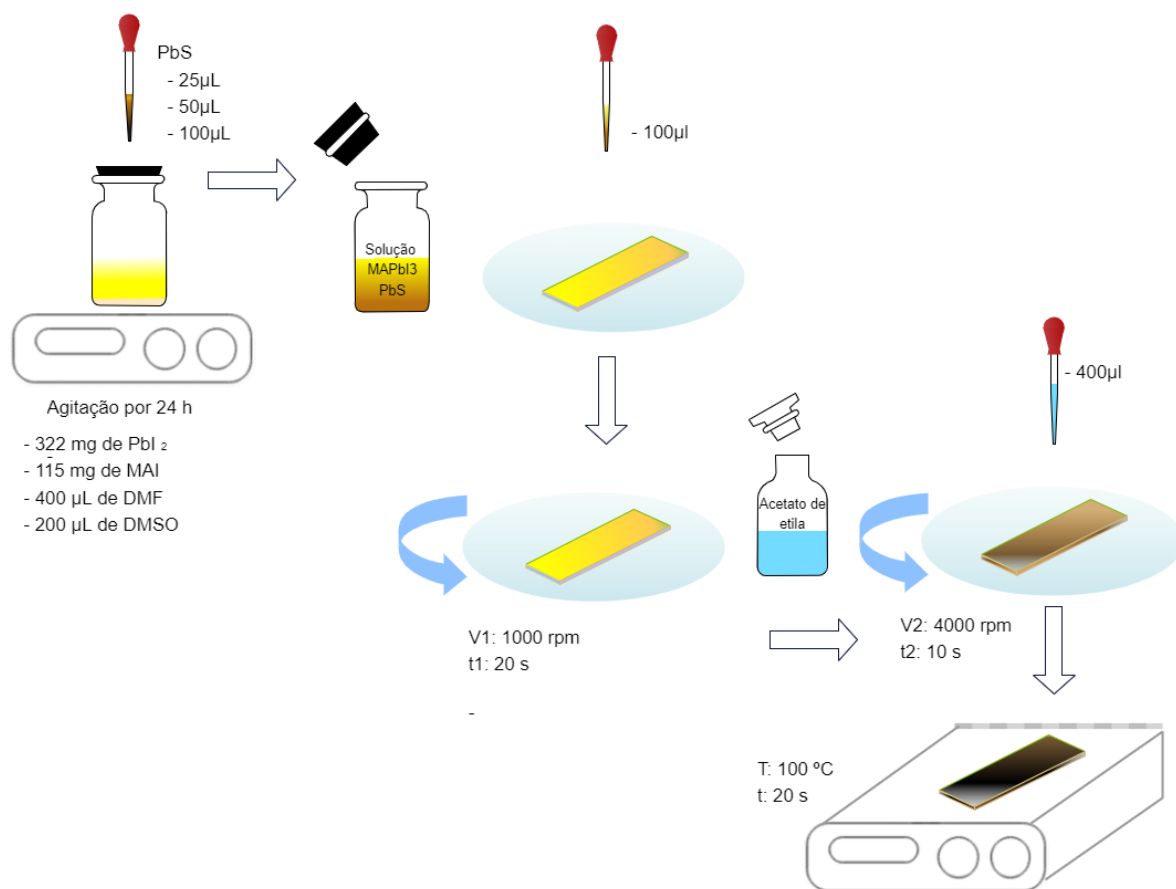


Fonte: Autoria própria

Quando ocorre essa separação de fases, o hexano com ácido oleico é retirado do frasco e a solução é lavada 3 vezes com hexano. Por fim a solução é deixada em agitação durante 24h antes de serem depositadas.

Para a deposição dos filmes, o processo segue o mesmo descrito na seção anterior, conforme pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 – Ilustração do processo de obtenção do filme híbrido de perovskita com PbS.



Fonte: Autoria própria.

3.2.7 Obtenção da camada transportadora de buracos

Neste trabalho, a camada transportadora de buracos utilizada, foi o P3TH. O filme foi obtido diluindo-se o P3HT em diclorobenzeno (15mg/ml), sob agitação por 24 horas em 60°C. Então 80 μ L desta solução foi depositada por *spin coating* também em duas velocidades de rotação: 800 rpm por 10s e 1500rpm, 50s .

3.2.8 Etapa 2: Confeção dos dispositivos fotovoltaicos

Os dispositivos fotovoltaicos foram confeccionados no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano), na UTFPR, Londrina.

O primeiro passo na confeção dos dispositivos foi a obtenção dos substratos de vidro/FTO. Esses foram previamente cortados de modo a obter substratos com 1,0

cm de largura por 2,5 cm de comprimento, onde uma área de 1,0 cm x 1,0 cm, deste foi corroído para obtenção de uma superfície livre de FTO. Para a corrosão dos substratos 1,5 cm de comprimento foram protegidos com uma fita enquanto 1,0 cm foi recoberto com pasta de zinco e então imergidos numa solução de 1:1 de ácido clorídrico com água destilada. Os substratos foram enxaguados em água corrente e passaram por um processo de limpeza conforme descrito na seção anterior na preparação dos substratos de vidro, exceto que estes não foram submetidos a limpeza em solução piranha.

O segundo passo na confecção dos dispositivos foi o preparo e deposição das camadas transportadoras de carga e camada ativa. Conforme a sequência:

1. Deposição da camada transportadora de elétrons (c/mp-TiO₂);
2. Deposição da camada ativa (MAPbI₃ e híbrido de MAPbI₃-PbS);
3. Deposição da camada transportadora de buracos (P3HT).
4. Evaporação do eletrodo.

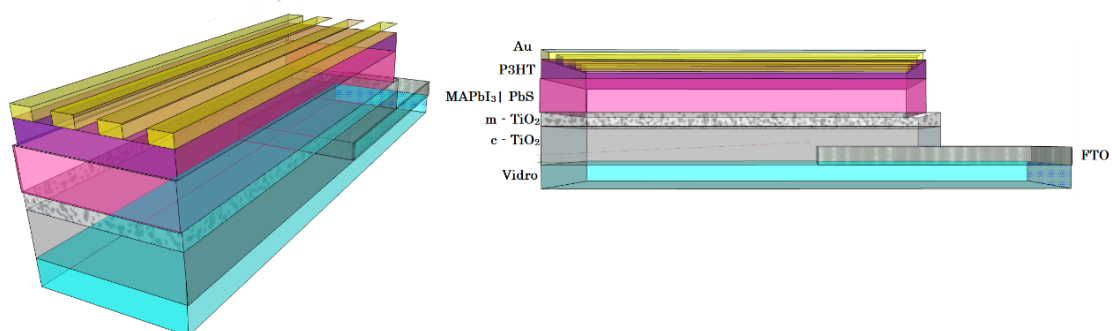
A metodologia para a deposição de cada camada, foi similar a descrita anteriormente nas deposições realizadas em substratos de vidro; contudo a quantidade das soluções foi de 80 µl.

Antes da deposição da camada de TiO₂, aproximadamente 0,7 cm substrato de vidro/FTO (o lado com FTO) foi coberto com uma fita de forma que uma extremidade dos substratos ficasse com FTO exposto para servir como contato negativo na caracterização dos dispositivos. A fita foi retirada para a síntese dessas camadas e foi novamente colocada (no lado contendo FTO) para a deposição das camadas ativa e de P3HT, contudo cobrindo aproximadamente 0,9 cm, garantindo o contato entre a camada ativa com a de TiO₂.

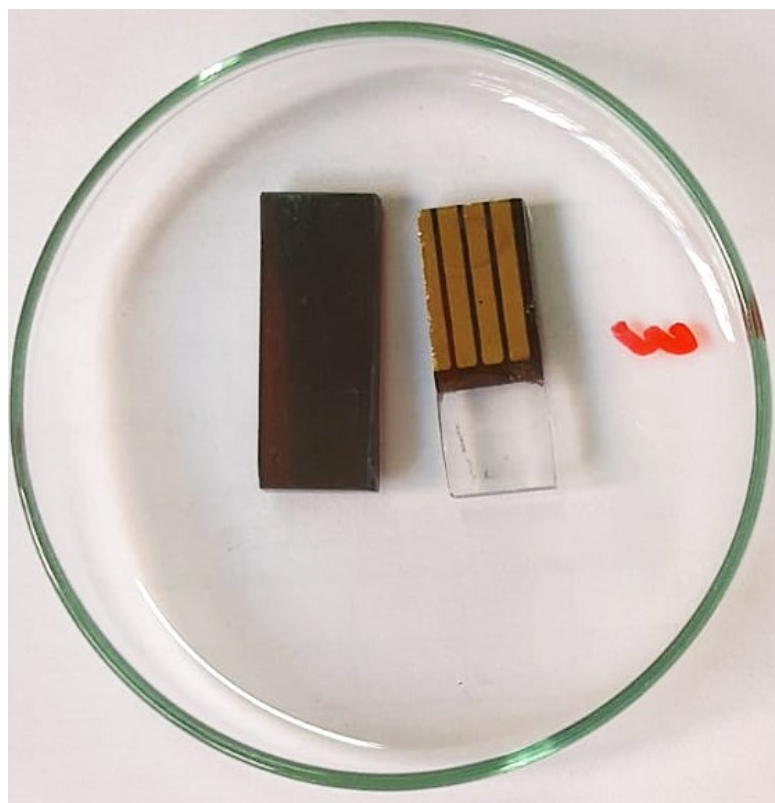
Após a deposição e secagem de todas as camadas, os dispositivos foram levados para evaporadora térmica de alto vácuo da MTI Corporation, modelo GSL-1700X-SPC-2, para deposição dos eletrodos de ouro, o qual foi depositado sobre a última camada, obtendo-se 4 contatos com espessura de aproximadamente 120 nm. Um esquema do dispositivo em 3D, bem como a imagem de um dispositivo obtido nesse trabalho podem ser vistos na Figura 14 a e b respectivamente. Na Figura 14 b além do dispositivo fotovoltaico obtido (à direita), também se tem à esquerda a imagem de um filme obtido do material híbrido de perovskita com PbS. O mesmo material foi usado como camada ativa do dispositivo ao lado.

Figura 14 – a) Esquema dos dispositivos fotovoltaicos 3D; b) Foto do dispositivo fotovoltaico e do filme da camada ativa que o compõe

a)



b)



Fonte: Autoria própria.

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 Perfilometria

A perfilometria foi empregada neste trabalho com o objetivo de se obter a espessura das camadas, conforme será visto para TiO₂ e perovskita. As medidas

foram realizadas no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano), na UTFPR, Londrina. O equipamento utilizado foi o perfilômetro da Bruker, modelo Dektak XT, conforme o da Figura 15. Nele, a medida é realizada eletromecanicamente movendo uma ponteira com ponta de diamante sobre a superfície da amostra, com um comprimento de varredura programado pelo usuário. A ponteira é ligada a um Transformador Diferencial Variável Linear (LDVT), que produz e processa sinais elétricos que correspondem a variações superficiais da amostra (LFFS, 2022).

Figura 15 – Perfilômetro de contato Bruker Dektak XT.



Fonte: Instituto de Tecnologia da prefeitura de Hyogo, 2022.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) a superfície de uma amostra a ser inspecionada é escaneada com um feixe de elétrons, o feixe de elétrons então refletido (ou retroespalhado) é coletado e, exibido na mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos (como se fosse a tela de uma TV). As imagens que podem ser fotografadas na tela representam as características da superfície da amostra. A superfície da amostra deve ser condutora de eletricidade; um revestimento metálico

superficial muito fino deve ser aplicado sobre materiais não condutores (CALLISTER, 2016).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi usada neste trabalho para investigar a morfologia dos filmes de perovskita em razão das diferentes concentrações de PbS.

Sobre os filmes foram depositados uma fina camada de ouro. O microscópio utilizado foi da marca TESCAN VEGA 4, pertencente a UTFPR, Campus Londrina

3.3.3 Espectrofotometria UV-Vis

A espectrofotometria é uma técnica analítica que estuda a interação da luz com a matéria partindo do princípio de que cada composto químico absorve, transmite ou reflete luz ao longo de um determinado intervalo de comprimento de onda, podendo dessa forma ser utilizada para investigar a identidade de um material. A técnica também permite quantificar substâncias químicas a partir da medição da absorção e transmissão de luz que passa através da amostra.

A quantidade de luz absorvida pelo material quando um feixe de radiação monocromática atravessa o meio absorvente depende da concentração (c), do coeficiente de absorção molar da espécie absorvente (ϵ) e do percurso óptico da radiação (b). Essa relação é fundamentada pela lei de Lambert-Beer, a qual é mostrada pela Equação 1 a seguir (CHEN ZHEBO, DEUTSCH; 2013):

$$A = \log(T) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon bc \quad (1)$$

Onde A é a absorbância, I_0 é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra, I é a intensidade da radiação que emerge da amostra e T é a transmitância. O coeficiente de absorção molar é obtido em L/(mol·cm), a concentração molar em mol/L e o caminho óptico em cm. Observe que a transmitância é o inverso da absorbância. Experimentalmente a transmitância é medida pela espectrofotometria UV-Vis, e então é usada para o cálculo da absorção diretamente no *software* do equipamento (SILVA, 2021).

A técnica de espectrofotometria UV-Vis foi realizada no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano) e por vezes no

Laboratório Multiusuário na UTFPR, Londrina. Os equipamentos utilizados foram: uma lâmpada H4 com potência de 60/55 W e um espectrômetro CCD da marca Edmund Optics, modelo BRC112E-USB-VIS/NIR, lentes e filtros para colimação e controle da intensidade do feixe de luz – para as análises realizadas no (DFMNano) – e espectrofotômetro de feixe duplo da Biochrom, modelo Libra S60 – para as análises realizadas no Laboratório Multiusuário.

3.3.4 Espectrometria de fotoluminescência

Fotoluminescência é uma das técnicas de espectroscopia mais utilizadas no estudo das propriedades ópticas de materiais semicondutores, empregada na determinação dos processos de recombinações e transições eletrônicas em materiais.

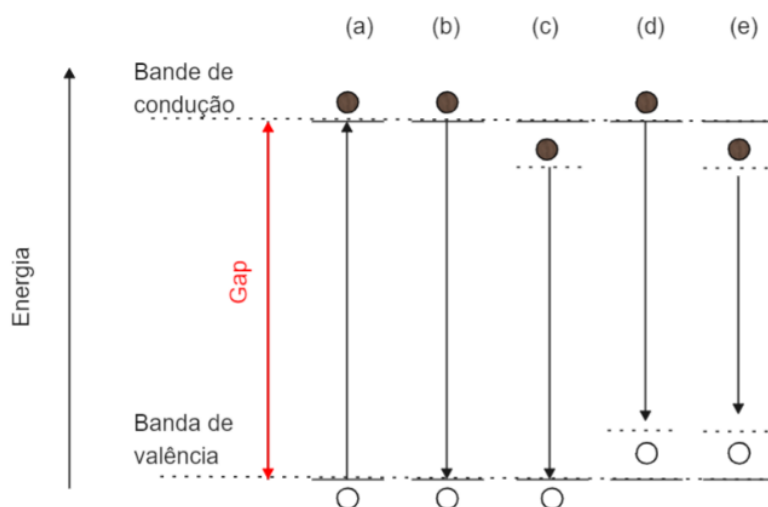
O fenômeno da fotoluminescência se refere à emissão de luz por uma amostra após ser excitada por uma fonte de energia luminosa. Assim, a análise de um material através de sua fotoluminescência consiste basicamente em coletar e analisar a radiação que é reemitida por ele, após a amostra ter sido excitada por uma fonte de luz monocromática (BAGANHA, 2009; MACHADO, 2010).

O mecanismo pelo qual se dá a absorção de energia e a emissão de luz por diferentes transições eletrônicas pode ser visto na Figura 16. Ocorre que quando a amostra é excitada, ela absorve a energia de fótons levando a promoção de elétrons da banda de valência (BV) do material para sua banda de condução (BC) – isto é, desde que a energia do fóton seja igual ou maior ao *gap* de energia do material – resultando na formação de pares de elétron-buraco ou *éxciton*, conforme pode ser visto na Figura 16 (a). A emissão de luz por parte do material acontece por meio de transições eletrônicas, onde elétrons de estados excitados decaem para estados de menor energia se recombinando com os buracos (Figura 16 (b)-(e)) (SILVA, 2021).

Dessa forma, a radiação emitida pelo material será exatamente igual a diferença entre a energia do estado excitado e a do estado de menor energia. Ao observar a Figura 16 é possível notar que a energia emitida pelas transições (c) – (e), serão menores que a emitida em (b), visto que transição eletrônica em (b) corresponde a transição direta, onde a recombinação do par de elétron-buraco emitirá luz com energia igual ao *gap* de energia do material, enquanto as transições em (c) – (e) ocorrem em estados de energia interiores ao *gap* de energia dos materiais.

Os estados de energia interiores ao gap de energia dos materiais podem ocorrer em virtude de impurezas, defeitos ou ligantes presentes. Os estados de energia induzidos próximos a banda de condução são estados doadores (induzidos por impurezas doadoras), enquanto os estados de energia próximos a banda de valência são estados aceitadores. Na Figura 16 (c) é representado a transição de um elétron de um estado doador para a camada de valência, na Figura 16 (d) a transição de um elétron da camada de condução para um estado aceitador e na Figura 16 (e) a transição de um elétron de um estado doador para um estado aceitador (SILVA, 2021; ZELAYA, 2015).

Figura 16 – Ilustração das transições eletrônicas. (a) formação de um par de elétron-buraco. Recombinação do par elétron buraco via (b) transição direta, (c) transição entre um estado doador e um buraco, (d) transição entre um elétron livre e um estado aceitador e (e) transição entre um doador e um aceitador.



Fonte: Autoria própria

Isso posto, aqui visualizamos de maneira sucinta como a espectroscopia de fotoluminescência pode ser utilizada como método de estudo de estados eletrônicos e mecanismos de recombinações radiativas em materiais.

O princípio da técnica de fotoluminescência também é útil para caracterizar a interação entre as camadas que compõe uma célula solar. Em uma célula solar, é interessante quando os pares de elétrons-buracos são separados e eficientemente

transferidos respectivamente para as camadas transportadoras de elétrons e buracos. Quando isso acontece pode-se concluir que há uma diminuição da fotoluminescência da camada ativa, visto que os pares de elétrons-buracos formados, não serão recombinados(SILVA, 2021).

A técnica de espectrometria de fotoluminescência – (*Photoluminescence spectroscopy*, - PL), neste trabalho, foi realizada no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano), na UTFPR, Londrina. Para a técnica foi utilizado um laser de emissão de 405 nm com potência em torno de 300 mW e um espectrômetro CCD da marca Edmund Optics, modelo BRC112E-USB-VIS/NIR, lentes e filtros para colimação e controle da intensidade do feixe de luz. A intensidade da luz incidente sobre as amostras nesse trabalho foi por via de regra 30 mW, exceto quando dito o contrário. Adicionalmente as medidas de PL em função da potência de excitação foram realizadas na Universidade Estadual de Londrina (UEL).

3.3.5 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

O espalhamento dinâmico de luz, do inglês *dynamic light scattering* (DLS) é uma técnica que permite a determinação do tamanho médio e distribuição do tamanho médio de partículas em dispersão (SOARES et al., 2017)

Para determinação do tamanho hidrodinâmico das partículas a técnica mede a luz espalhada do laser que atravessa uma solução coloidal e analisa a modulação da intensidade da luz espalhada em função do tempo (TOMASZEWSKA et al., 2013).

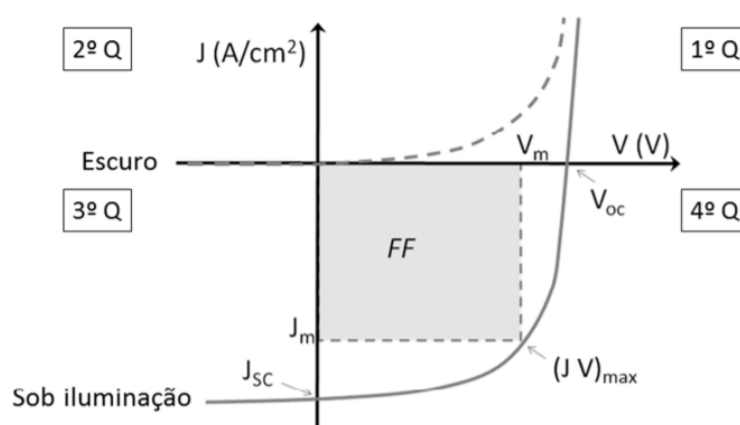
A distribuição de tamanho dos PbS sintetizados e os comercialmente obtidos, adquirido da empresa Sigma-Aldresh, foram medidos por essa técnica, para finalidade de comparação. Essas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário na UTFPR, Londrina, utilizando o aparelho LITESIZER 500 – Anton Paar.

3.3.6 Medidas de $J \times V$

Através da curva de densidade de corrente (J) em função da tensão aplicada (V) é possível obter respostas das propriedades elétricas dos dispositivos fotovoltaicos. Uma curva característica ideal para esses dispositivos pode ser consultada na Figura 17, que mostra um dispositivo na ausência de luz (curva de linha tracejada) e sob iluminação (linha contínua). A curva no escuro representa a resposta

de um diodo retificador onde há corrente elétrica apenas para tensão direta aplicada (YAMAMOTO, 2014).

Figura 17 – Curva característica típica $J \times V$ para um dispositivo fotovoltaico ideal no escuro e sob iluminação, indicando os parâmetros V_{oc} , J_{sc} e FF. Sendo Q quadrante.



Fonte: Yamamoto, 2014.

Na imagem é possível observar alguns parâmetros que podem ser extraídos diretamente da curva, como; a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}) e fator de preenchimento (FF)

A tensão de circuito aberto V_{oc} indicada no gráfico é definida como a tensão entre os terminais de uma célula fotovoltaica quando não há corrente elétrica circulando e é a máxima tensão que pode ser produzida pela célula - este valor está diretamente relacionado com a estrutura de bandas dos materiais que compõem o dispositivo fotovoltaico (SILVA, 2021; YAMAMOTO, 2014).

A densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) é o valor máximo de densidade de corrente que pode ser obtido em um dispositivo sem a aplicação de tensão quando o dispositivo está sob iluminação - este valor está diretamente relacionado com a eficiência de conversão de fótons em portadores de cargas livres e com a mobilidade dos portadores de cargas nos materiais (SILVA, 2021; YAMAMOTO, 2014).

Se o V_{oc} e o J_{sc} são os valores máximos de tensão e corrente (corrente sobre área) que podem ser produzidos por uma célula fotovoltaica, então a potência máxima (P_{max}) seria obtida diretamente desses dois parâmetros caso a curva do dispositivo fosse retangular. Entretanto, como vimos na Figura 17, a curva característica de dispositivos fotovoltaicos possui um joelho de curvatura, no qual são extraídos os valores de JxV_{max} , isto é, da potência máxima de fato (VILLALVA, 2020; YAMAMOTO, 2014).

Existe um fator que mede o quão distante a curva JxV está de um formato retangular, que é chamado de fator de preenchimento ou fator de forma (FF). O fator de forma está diretamente relacionado com a quantidade de energia elétrica que pode ser extraída de uma célula fotovoltaica, ele é proporcional à razão entre a potência máxima efetivamente fornecida pelo dispositivo e a potência nominal do mesmo, conforme a equação 2 (VILLALVA, 2020; YAMAMOTO, 2014).

$$FF = \frac{(J \times V)_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (2)$$

Outro dado importante obtido pela análise da curva JxV é o valor da eficiência da conversão de energia (η). Este é o principal parâmetro extraído da curva JxV , ele descreve a eficiência geral da célula solar; a sua capacidade de converter energia solar em eletricidade (YAMAMOTO, 2014).

A eficiência de conversão de energia, η , é a razão entre a eletricidade gerada e a energia luminosa recebida e pode ser calculada como sendo a razão entre a potência elétrica máxima gerada pela célula ($P_{m\acute{a}x}$) e a potência de luz incidente (P_{in}) de acordo com a equação 3 dada a seguir (YAMAMOTO, 2014):

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(J \times V)_{max}}{I_0} \quad (3)$$

Para a realização da medida JxV foi utilizado um simulador solar da Abet Technologies, modelo 10500 e uma unidade de alimentação da Keysight, modelo B2901A. Os dados obtidos pelo equipamento da Keysight, foram importados no software Nova 2.1.4 da Metrohm Autolab B.V., onde um procedimento foi criado para cálculo da densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), da tensão de circuito aberto

(V_{oc}), do fator de preenchimento (FF) e da eficiência (η) de cada célula fotovoltaica. Essas medidas também foram realizadas no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano), na UTFPR, Londrina.

3.3.7 Difratometria de raios-X (DRX)

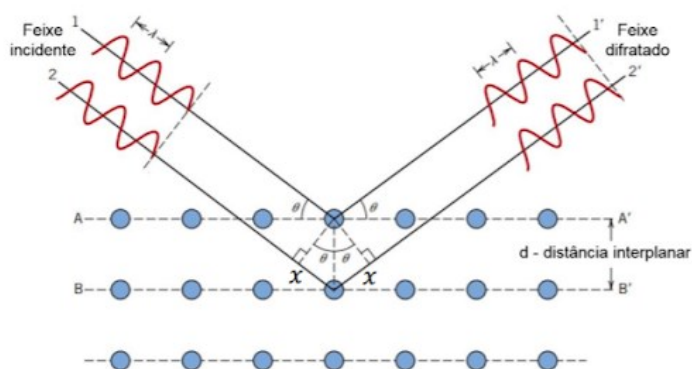
Difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica baseada na interferência construtiva de raios-X monocromáticos em uma amostra cristalina.

A interação dos raios incidentes com a amostra produz interferência construtiva quando as condições satisfazem a Lei de Bragg, isto é, quando satisfazem a Equação 4:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4)$$

Onde: λ corresponde ao comprimento de onda do feixe monocromático, θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” a ordem de difração. Essa relação pode ser vista na Figura 18, que ilustra a lei de Bragg (CALLISTER, 2016).

Figura 18 – Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios – X (Lei de Bragg).



Fonte: Adaptado de Callister, 2016.

Ao varrer a amostra através da geometria de Bragg, todas as direções de difração possíveis da rede devem ser alcançadas. Os raios X difratados são então detectados, processados e contados (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015)

A conversão dos picos de difração em espaçamentos d (conforme a relação estabelecida da Equação 4) permite a identificação do material porque cada material possui um conjunto de espaçamentos d únicos. Normalmente, isso é obtido por comparação de espaçamentos d com padrões de referência, obtidos via literatura (DA SILVA, 2020).

Nesse trabalho, a difratometria de raios-X foi empregada na caracterização cristalográfica da perovskita. A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário da UTFPR, Londrina, utilizando o difratômetro de raios-X da Bruker, modelo D2 PHASER, operando com uma fonte de radiação de Cu- $k\alpha$ de $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CAMADAS DE TiO₂

A caracterização via perfilometria consistiu em analisar cada camada de TiO₂ inicialmente de maneira separada; primeiramente das camadas compactas (c-TiO₂), e depois das camadas mesoporosas (mp-TiO₂). Por fim foram realizadas também medidas com ambas as camadas depositadas, sendo a camada mesoporosa depositada sobre a compacta (c-TiO₂/mp-TiO₂).

Para média dos dados foram utilizadas 2 medidas de 2 amostras. Os resultados estão na Tabela 2:

Tabela 2 – Espessura média das camadas de TiO₂

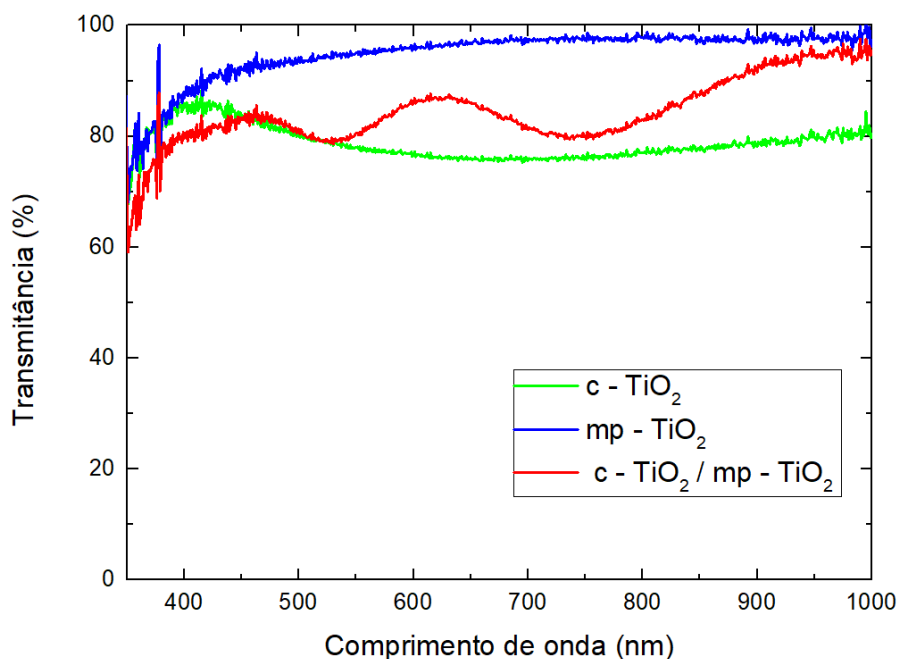
Camada	Espessura média (nm)
c -TiO ₂	45,84 ± 3,83
mp - TiO ₂	185,67 ± 22,50
c/mp -TiO ₂	262,50 ± 31,75

Fonte: Aatoria própria

A Tabela 2 mostra os valores obtidos para as camadas compactas e mesoporosa, com espessuras de aproximadamente 50 e 150 nm, respectivamente. São valores relatados na literatura como espessuras ótimas para construção de dispositivos fotovoltaicos (LEE et al., 2019; VIVO et al., 2017).

As camadas de TiO₂ foram analisadas por UV-Vis para comparar as transmitâncias das camadas c-TiO₂, mp-TiO₂, separadamente, e c-TiO₂/mp-TiO₂ (juntas), todas sob substrato de vidro. A Figura 19 mostra a comparação entre as transmitâncias.

Figura 19 – Espectros de transmitância das camadas de TiO₂.



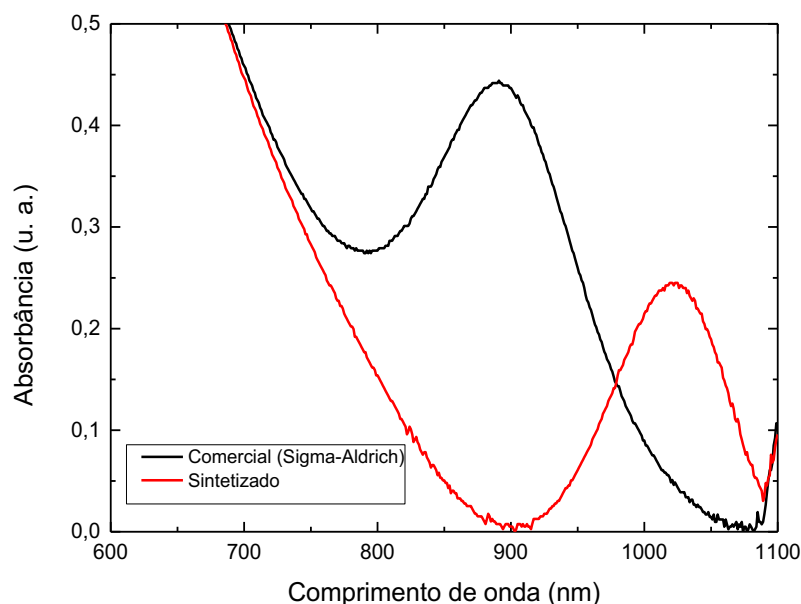
Fonte: Autoria própria.

A Figura 19 mostra uma transmitância média entre (400 nm a 1000 nm) de 85% para as duas camadas juntas (c -TiO₂/ mp -TiO₂); individualmente as camadas compacta e mesopora apresentaram respectivamente; 80% e 96% de transmitância. É importante que essas camadas sejam o mais transparente possível devido a configuração do dispositivo fotovoltaico, ou seja, é necessário que a luz solar passe por essas camadas para atingir a camada ativa, para então, ser absorvida.

4.2 SOLUÇÃO COLOIDAL DE PQs DE PbS

Os espectros de UV-Vis dos PQs sintetizados e comercialmente obtidos são mostrados na Figura 20.

Figura 20 – Espectros de absorção das soluções coloidais de PQs de PbS sintetizados e comercial.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 20 é visto que os pontos quânticos comerciais e sintetizados possuem características similares de absorção, todavia possuem máximos de absorção em diferentes comprimentos de ondas.

A espectrofotometria UV-Vis, Figura 20, mostrou que o comprimento de onda do pico de absorção (λ_{abs}) para os pontos quânticos de PbS comercial foi de 891 nm (linha preta) e da amostra sintetizada foi de 1020 nm (linha vermelha). O resultado sugere que os pontos quânticos obtidos via síntese foram maiores que os comerciais.

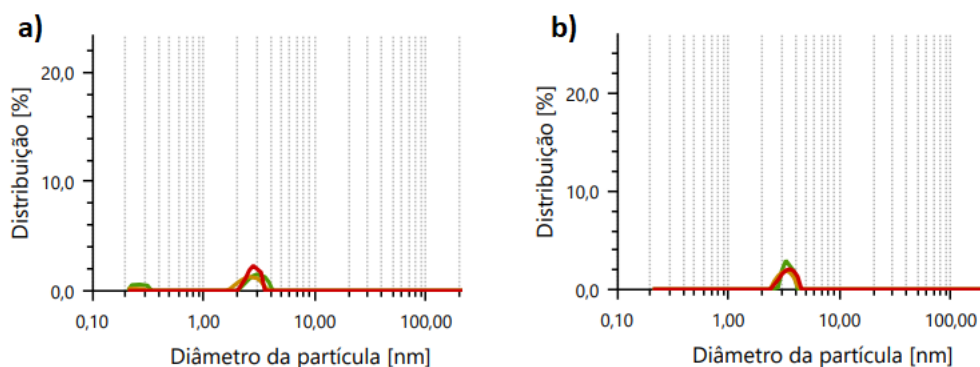
Nick Reilly e colaboradores propuseram uma função que relaciona a energia do “gap” com o diâmetro dos NCs de PbS em solução coloidal:

$$Eg = 0.41 + \frac{1}{(0.00975d^2 + 0.35d + 0.125)} \quad (5)$$

Com a equação 5 foi calculado o valor dos tamanhos dos pontos quânticos (Sintetizado e Comercial) e os resultados foram dispostos na Tabela 3, juntos com os resultados obtidos, determinados via DLS (REILLY et al., 2014)

A Figura 21 mostra o resultado da distribuição de tamanho e diâmetro obtido pela técnica de DLS dos PQs de PbS sintetizados e obtidos comercialmente.

Figura 21 – Demonstração dos resultados obtidos para o diâmetro do PbS. Para a) Comercial, b) obtidos na Síntese 2.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados mostrados na Figura 21 por DLS bem como os resultados obtidos com a equação criada do Nick Reilly, confirmam que a síntese produziu pontos quânticos com tamanhos maiores que os comerciais. Os resultados demonstram o sucesso da síntese dos NCs de PbS em solução coloidal.

A média dos diâmetros (D) dos PQs foram calculadas e apresentada na Tabela 3, junto com os picos de absorção correspondentes.

Tabela 3 – Relação obtida dos picos de absorção e tamanho dos PQs de PbS, calculados pela equação de Nick Reilly e medida via DLS.

Pico de absorção [nm]	Tamanho dos diâmetros [nm]			Média
	Obtidos da eq. 4	Obtidos via DLS (média)	Diferença	
891 (1,39 eV)	2,40	2,85	0,45	2,63
1020 (1,21 eV)	2,96	3,18	0,22	3,07

Fonte: Autoria própria

É observado uma pequena diferença no tamanho obtido pelas as duas técnicas; de 0,45 nm e 0,22 nm para os PbS comerciais e sintetizados, respectivamente, todavia a relação de tamanhos se manteve.

A relação do tamanho médio com o pico de absorção observado para os PQs de PbS comerciais foi semelhante às obtidas em outros trabalhos, o que sustenta os resultados (HONG; YEON, 2005; HU et al., 2015).

É interessante destacar que no trabalho de Hu et al. (2015), onde foi investigado o papel do alinhamento de energia na interface perovskita-PbS, o melhor resultado alcançado em seus dispositivos teve PQs de PbS com diâmetro de aproximadamente 3 nm, com pico de absorção em 890.

4.3 FILMES DE PEROSVKITA

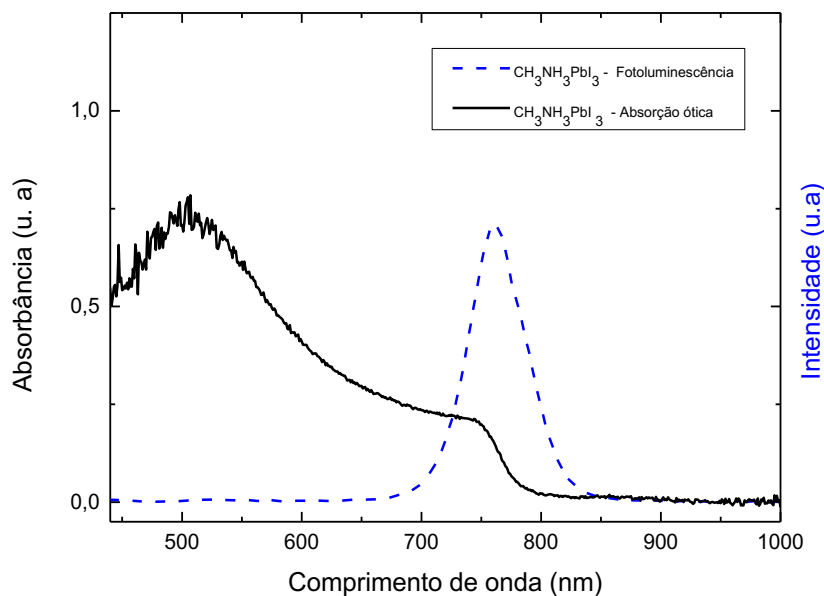
A espessura da camada ativa é uma variável importante a ser levada em consideração na construção de dispositivos fotovoltaicos. Espessuras muito finas podem não ser eficientes na função de geração de carga, em virtude de sua baixa absorção. Quanto a camada muito espessa, a recombinação de carga pode ser agravada em consequência do comprimento de difusão limitado dos portadores foto gerados (ZHOU et al., 2018).

Para determinação da espessura média do filme de perovskita foi utilizado a técnica de perfilometria e para o valor média apresentado foram tomadas 5 medidas de 3 amostras diferentes, o que resultou em 726 ± 67 nm de espessura.

De acordo com a literatura a camada de perovskita com espessura mais apropriada é em torno de 700 nm(ZHANG et al., 2017).

A presença de perovskita nos filmes obtidos pode a princípio ser confirmada com base em suas propriedades ópticas, através da análise de espectrometria de Uv-Vis e fotoluminescência. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 22. O espectro de absorção óptica é representado pela linha continua preta. Neste é observado que a absorção ocorre desde comprimentos de 400 nm até aproximadamente 750 nm, onde apresenta um ombro de absorção. No espectro fotoluminescente também observado o pico de emissão em 757 nm, representado pela linha azul tracejada, sendo esse pico característico da perovskita, conforme relatado em diversos trabalhos (APHRHAM et al., 2017; SANCHES, 2018; STAMPLECOSKIE; MANSER; KAMAT, 2015; ZHU et al., 2014).

Figura 22 – Espectros de absorbância (linha preta) e fotoluminescência (linha tracejada) para Perovskita de MAPbI₃.



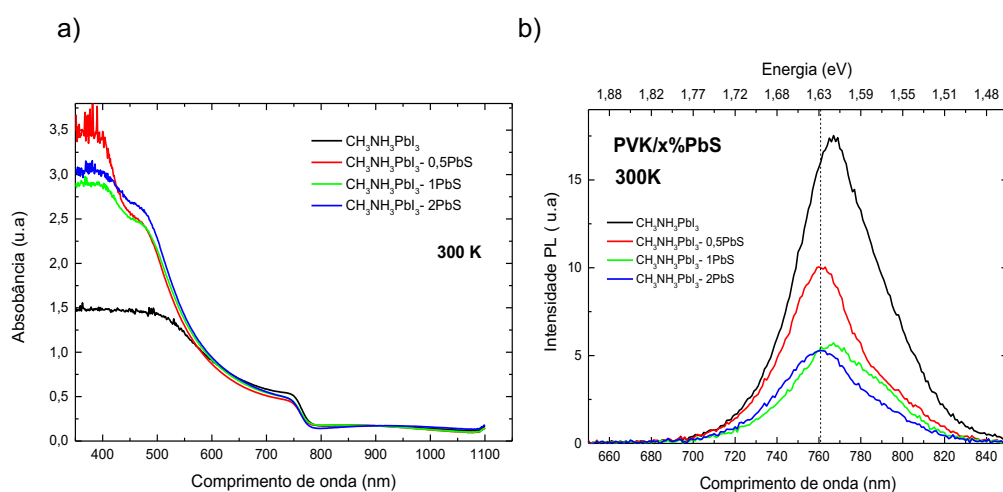
Fonte: Autoria própria.

As bandas de absorção em baixos comprimentos de onda (<520 nm) observadas no espectro de absorção são características dos complexos de PbI₂ (SANCHES, 2018; STAMPLECOSKIE; MANSER; KAMAT, 2015).

4.4 FILMES HIBRIDOS DE MAPbI₃- PbS

Nas medidas de absorção, conforme visto na Figura 23 (a) é observado a formação da perovskita, caracterizada pelo ombro de absorção em torno de 760 nm, e a contribuição de absorção devido aos complexos de PbI₂ (<500 nm), mas não foi notado qualquer contribuição de captação de luz NIR pela incorporação de PQs de PbS. Isso pode estar relacionado com a baixa concentração de PQs de PbS incorporados (< 2%).

Figura 23 – a) Espectros de absorção e b) fotoluminescência dos filmes de PVK incorporados com PQs de PbS em diferentes concentrações, obtidos em temperatura ambiente (300K).



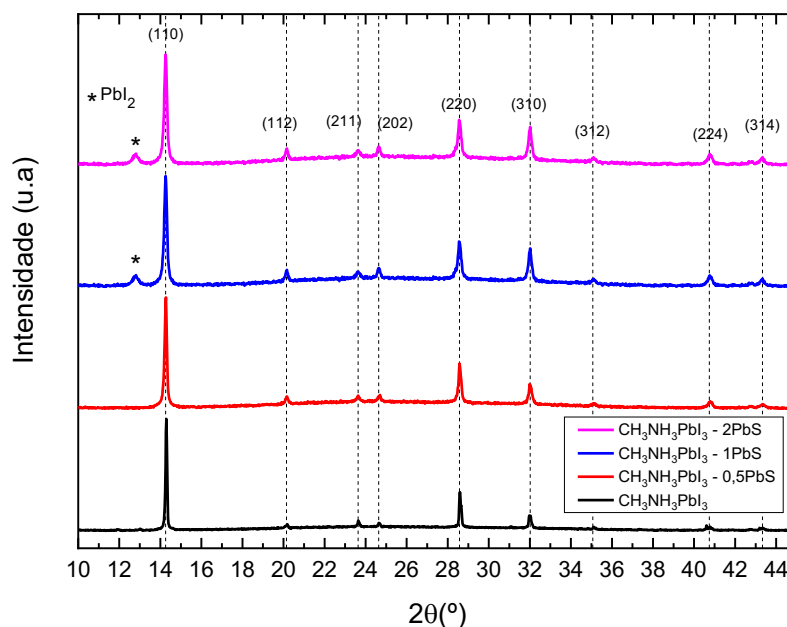
Fonte: Autoria própria

Na Figura (b) é notado um leve deslocamento do pico PL (*blue-shift*) e também é observado uma diminuição da intensidade da emissão da perovskita com o aumento da concentração dos PQs de PbS, que pode estar associada com a transferência de elétrons da BC da perovskita para os estados dos PQs do PbS. Esta seria uma evidência da incorporação dos PQs de PbS na matriz de perovskita (CHOI et al., 2010; XU et al., 2011).

A fim de investigar a influencia na cristalinidade do filme de perovskita, pela incorporação de PbS, análises difratométricas de raios-X foram realizadas. O difratograma obtido para perovskita pura, bem como com adição de 0,5; 1,0 e 2% de PbS pode ser visto na Figura 24. Uma análise comparativa com vários trabalhos foi feita para identificação dos picos (BAIKIE et al., 2013; CHEN et al., 2018; GENG et al., 2021; HU et al., 2020; TROUGHTON; HOOPER; WATSON, 2017; YE et al., 2019; ZHAO et al., 2019).

A presença da reflexão $\{211\}$, correspondente ao pico $23,6^\circ$, sugere uma estrutura de perovskita tetragonal. Os picos $14,2^\circ$; $20,2^\circ$; $23,6^\circ$; $24,7^\circ$; $28,6^\circ$; $32,1^\circ$; $35,2^\circ$; $40,7^\circ$ e $43,3^\circ$ foram identificados como correspondentes aos planos cristalinos (110), (112), (211), (202), (220), (310), (312), (224) e (314), respectivamente, que está de acordo com o cartão padrão para a perovskita tetragonal (JCPDS 241477).

Figura 24 – Difratoograma de raios-X dos filmes de perovskita com diferentes concentrações de PQs de PbS.



Fonte: Autoria própria.

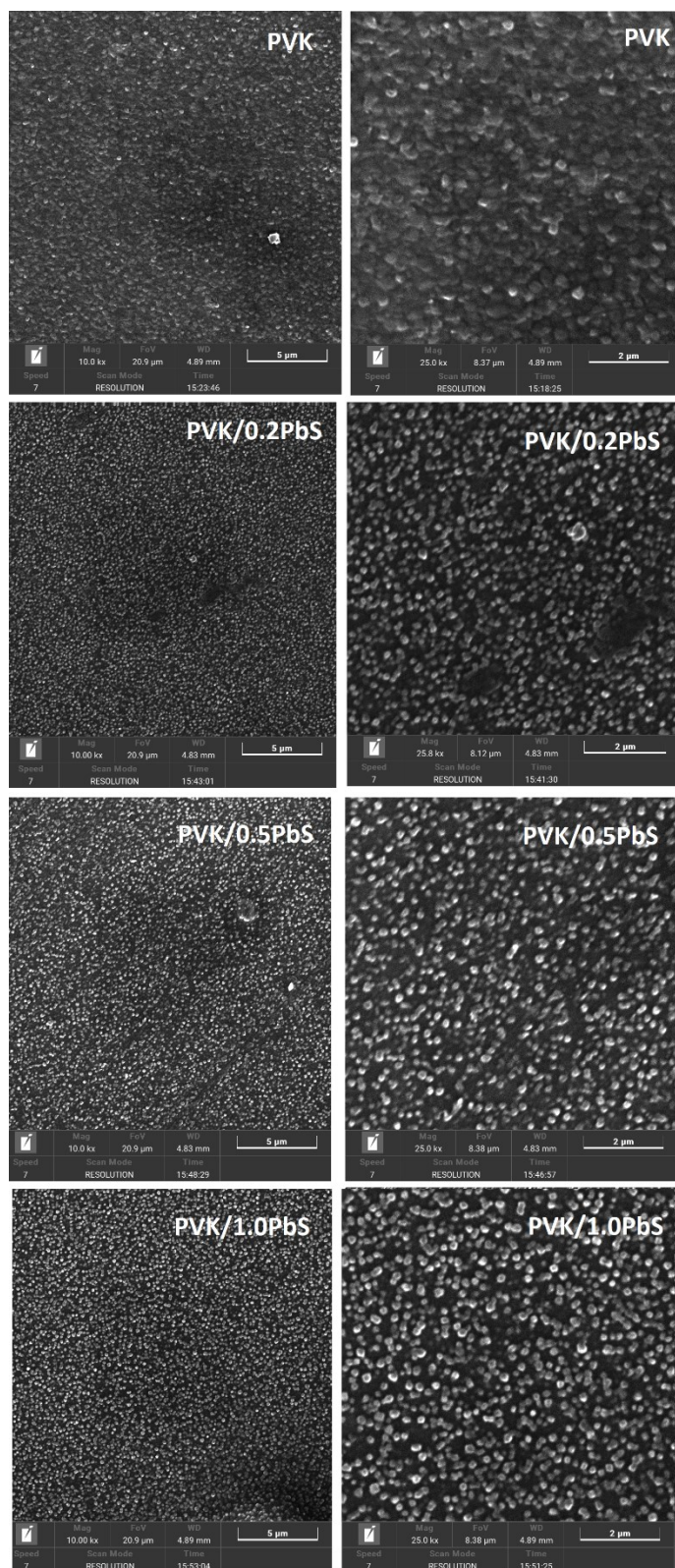
Ao observar os difratogramas da Figura 24, é possível notar a presença de um pico em $12,6^\circ$ nos filmes de perovskitas contendo 1,0 e 2,0 % de PbS. Esse pico corresponde a fase cristalina PbI_2 hexagonal (JCPDS n° 73-1754) (HU et al., 2020; PELLEGRINO et al., 2016; SU et al., 2017; XIONG et al., 2017)

Já foi relatado que a presença de PbI_2 residual no filme contribui com a instabilidade dos filmes de perovskita de MAPbI_3 impactando negativamente na qualidade final dos dispositivos fotovoltaicos (GUJAR et al., 2018). Assim, entende-se que até a concentração de 1,0% seja a mais adequada para o estudo, dessa forma a partir deste ponto o mesmo será conduzido com concentrações abaixo desse valor.

A Figura 25 mostra as imagens de MEV das amostras de MAPbI_3 -PbS com diferentes concentrações dos PQs de PbS. Para a perovskita pura é observado um filme homogêneo com grãos de tamanhos médios em torno de 210 nm. Ao adicionar 0,2% de PbS nota-se uma redução do tamanho dos grãos da PVK e estes mais separados uns dos outros. Com o aumento da adição de PQs de PbS observa-se uma maior redução no tamanho do grão do sistema MAPbI_3 -PbS chegando a tamanhos médios de até aproximadamente 150 nm com 1,0% de PbS. Estes resultados estão

em concordância com os resultados observados por Gaulding et al. 2020, onde os autores atribuem a redução no tamanho do grão da MAPbI₃-PbS ao efeito do antisolvente e dos PQs de PbS.

Figura 25 – Imagens de MEV das amostras de PVK contendo diferentes concentrações de PQs de PbS em volume da solução



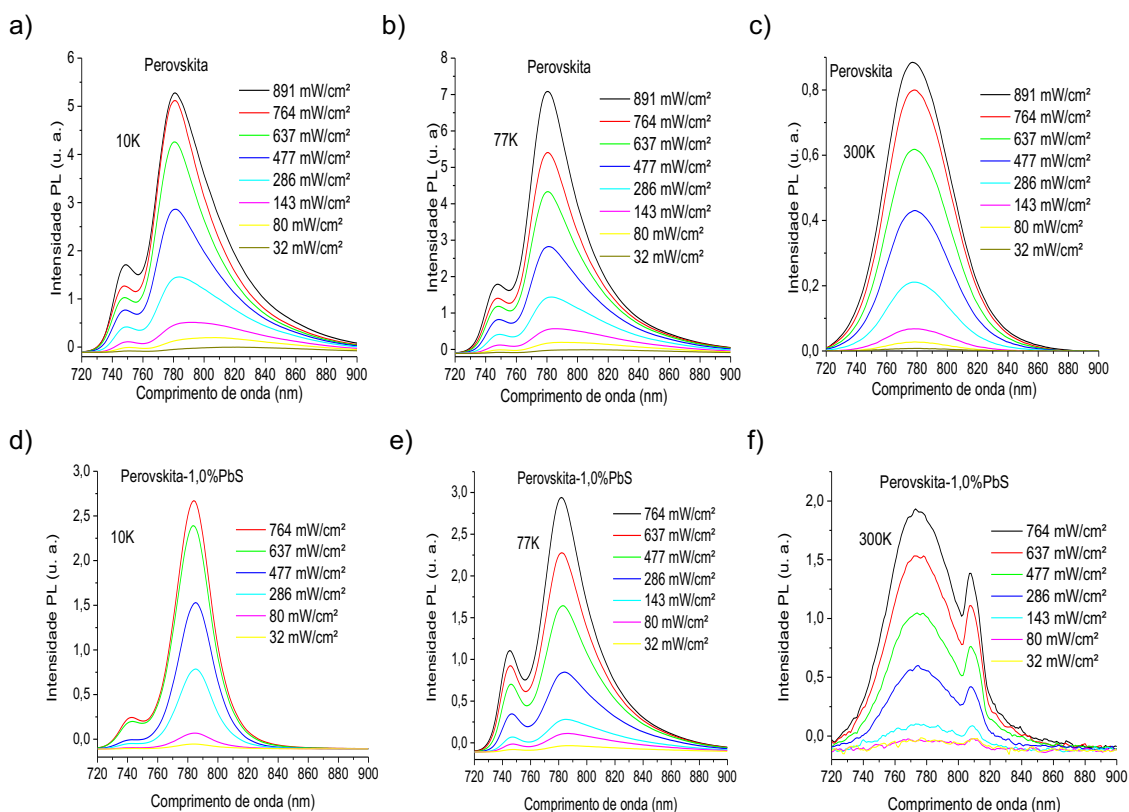
Fonte: Autoria própria.

Tem sido relatado que a perovskita híbrida MAPbI_3 apresenta três distintas fases estruturais em diferentes temperaturas. Para temperaturas abaixo de 150 K predomina a fase ortorrômbica, entre 150 e 330 K a fase tetragonal e para maiores temperaturas a fase cúbica. Estas diferentes fases possuem bandas de energia com emissões em diferentes comprimento de onda. Com a finalidade de observar essas diferentes fases, análises de fotoluminescência foram conduzidas em diferentes temperaturas. Na Figura 26 pode ser visto os espectros de PL nas temperaturas de 10, 77 e 300 K para as amostras de MAPbI_3 (pura) e MAPbI_3 -1.0%PbS em diferentes intensidades de excitação (CHULIÁ-JORDÁN et al., 2019; DI VITO et al., 2021).

Na Figura 26 em (a), (b), (d) e (e), observa-se em baixas temperaturas (77K e 10 K) a presença do pico 747 nm corresponde a fase ortorrômbica (OP) e um pico principal em 780 nm corresponde a transição a fase tetragonal (TP) (CHULIÁ-JORDÁN et al., 2019; DI VITO et al., 2021).

Na temperatura ambiente (300K), como esperado, para a perovskita pura (Figura 26 - C), é observado apenas a fase tetragonal (pico em 780 nm), corroborando com os dados encontrados via DRX (Figura 24). Todavia, para amostra de MAPbI_3 -1,0%PbS (Figura 26-F) é observado um pico mais estreito no espectro de PL, em 810 nm. Este pico tem sido observado em perovskita híbridas orgânico-inorgânico e sua origem tem sido associada á recombinação superfluorescente (SF) de estados coerentes do sistema MAPbI_3 , ou intensa emissão coerente do forte acoplamento *exciton-polariton* (BILIROGLU et al., 2022; DAI; MONKMAN, 2011; FINDIK et al., 2021; KASPRZAK et al., 2006; ZHANG et al., 2018).

Figura 26 – Fotoluminescência em função da potência de excitação em 10, 77 e 300 K das amostras de (a-c) PVK e (d-f) PVK-1,0%PbS.

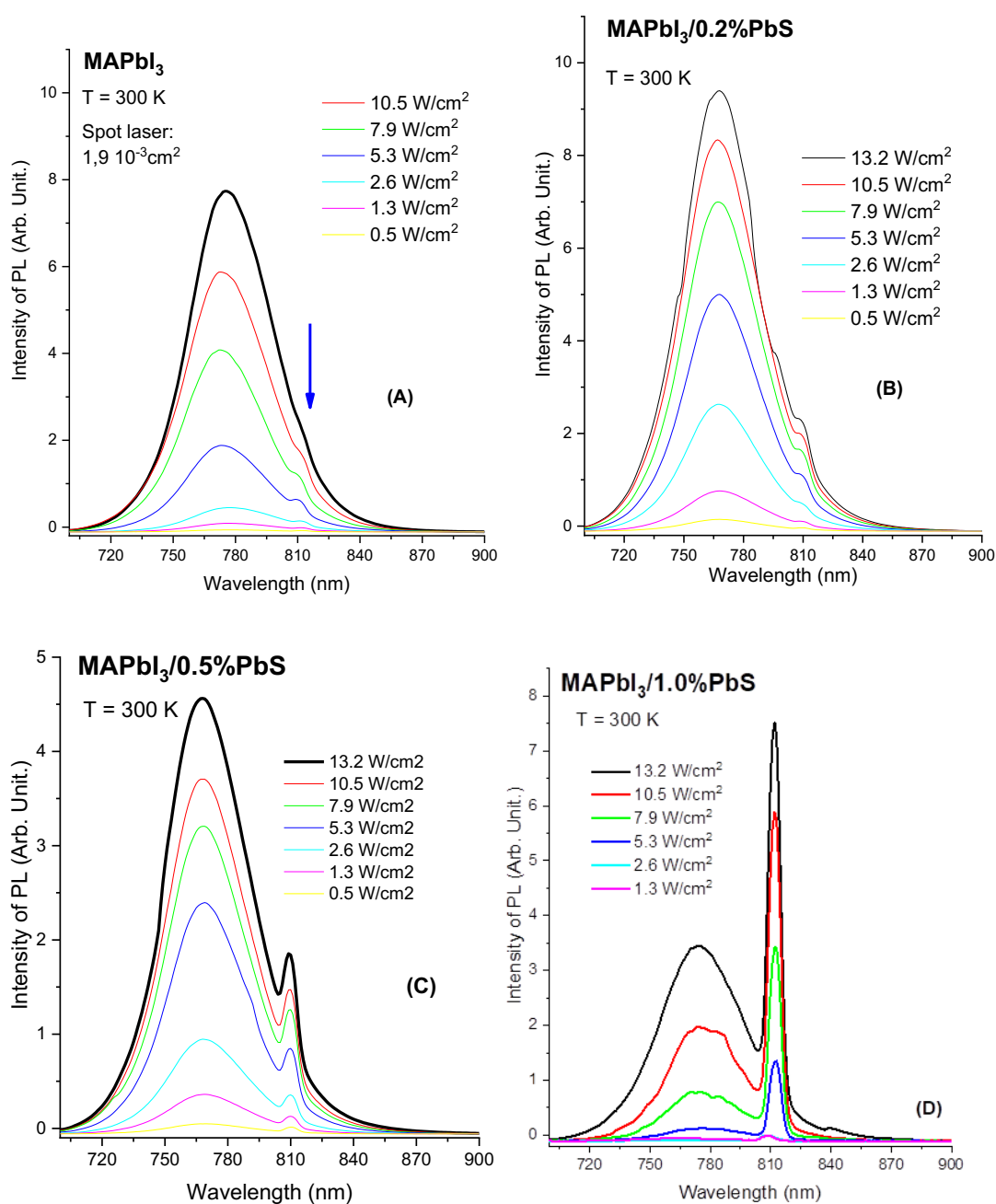


Fonte: Autoria própria.

Com a finalidade de investigar melhor o possível efeito de superfluorescência notado no sistema $\text{MAPbI}_3\text{-1,0\%PbS}$ medidas de fotoluminescência, em diferentes intensidade de excitação, em temperatura ambiente, são tomadas para as amostras de perovskita pura e com as diferentes concentrações de PQs de PbS. Essas medidas estão dispostas na Figura 27.

As medidas de PL da Figura 27 foram realizadas com maiores intensidades de excitação do que a dos espectros observados na Figura 26. Nesta faixa de intensidade de excitação pode-se observar o pico relativo a emissão coerente em todas as amostras na temperatura da 300 K, inclusive a amostra livre de PbS (Figura 27- A), com fraca intensidade. Com o aumento da concentração de PQs de PbS observa-se claramente o forte aumento de intensidade deste pico, mostrado que os nanocristais de PbS tem um efeito claro na emissão ressonante.

Figura 27 – Fotoluminescência a 300 K, em diferentes potências de excitação, das amostras de PVK, PVK-0,2%PbS, PVK-0,5%PbS e PVK-1,0%PbS. Além do pico principal da PVK em 774,6 nm temos um pico fortemente dependente da potência de excitação em 810 nm relacionado com emissão superfluorescente (SF).



Fonte: Autoria própria.

Neste intervalo de excitação, vê-se que para a amostra com a maior concentração de PQs de PbS o pico relativo ao SF possui intensa variação com a

potência de excitação, corroborando com o fenômeno da SF nas amostras de PVK-PbS. Assim, a inserção de PQs nas amostras de PVK aumenta a intensidade da emissão coerente.

Acredita-se ter evidenciado pela primeira vez a emissão do estado coerente SF em temperatura ambiente no sistema MAPbI₃-PbS e que a incorporação de QDs de PbS na matriz de MAPbI₃ resultou no aumento a emissão SF das mesmas.

Observação de emissão coerente em perovskita híbridas tornam estes materiais possíveis candidatos para a construção lasers. Assim, emissões lasers de nanofios e nanoplaquetas de CH₃NH₃PbI₃ tem sido relatada na literatura (PARK et al., 2016; XING et al., 2014; ZHANG et al., 2014).

Nestes lasers a figura de polaritons tem sido usada para explicar a origem laser em perovskitas híbridas, conhecidos como laser de exciton-polariton. Ao contrário do laser fotônico, no laser de *poláriton* não há a necessidade da inversão de população (KASPRZAK et al., 2006; EVANS et al., 2018; ZHANG et al., 2021).

O forte acoplamento fótons-éxcitons gera a quasipartículas bosônicas que tendem a se juntar no nível mais baixo de energia (*ground-states*), conhecido como condensado de Bose-Einstein.(KASPRZAK et al., 2006)

Condensação de polaritons e laser de polaritons em sistema de estado sólido foi primeiramente observado em 2006 por Kasprzak et al., (2006) em microcavidade de poços quânticos em temperaturas criogênicas. Lasers de exciton-polaritons de nanofios de perovskitas híbridas de MAPbBr₃, MAPbI₃ e CsPbBr₃ já foram relatados desde 2014. Recentemente, 2018, emissão laser operando em temperatura ambiente foi observado no sistema MAPbI₃ por Li et al., (2018). (EVANS et al., 2018; SHANG et al., 2020; ZHANG et al., 2018).

O acoplamento entre éxciton e luz é reforçada na microcavidade. Assim, acreditamos que o aumento da intensidade da emissão em 810 nm com o aumento da concentração de PbS nas amostras está associada com a redução do tamanho dos cristais de perovskitas, veja a Figura 25. Com a redução do tamanho dos nanocristais ocorre um maior confinamento da luz na cavidade e maior acoplamento éxciton-polariton.

Estudos mais aprofundados sobre a emissão coerente neste sistema devem ser realizados.

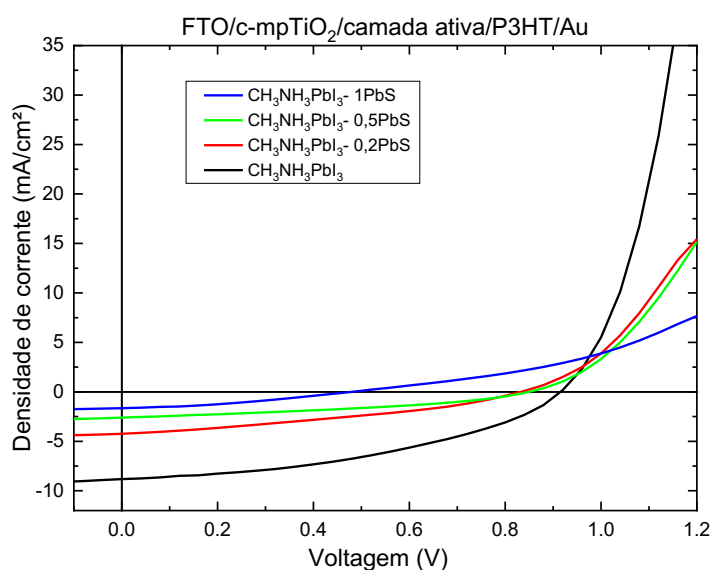
4.5 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Dispositivos fotovoltaicos de perovskita pura e com as diferentes concentrações de PbS trabalhadas até aqui (0,2%, 0,5% e 1,0%), foram construídos com a finalidade de observar a influência da incorporação de PbS na matriiz de perovskita no desempenho final dos dispositivos.

As amostras foram caracterizadas pelas curvas J×V sob iluminação com simulador solar. Medidas de ida e volta foram realizadas em voltagem de -0,8 a 1,2 V. Os melhores resultados foram obtidos na volta e esses foram apresentados na Figura 28.

A curva preta da Figura 28 é correspondente ao dispositivo que contém, como camada ativa, apenas perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), isto é, com configuração FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /P3HT/Au; as curvas vermelho, verde e azul equivalem aos filmes com incorporação de PbS, nas concentrações de 0,2; 0,5 e 1,0% de PbS respectivamente, com as seguintes configurações: FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -0,2PbS/P3HT/Au; FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -0,5PbS/P3HT/Au e FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -1,0 PbS/P3HT/Au .

Figura 28 – Curvas JxV dos dispositivos fotovoltaicos de perovskita com e sem incorporação de PbS. Com configuração FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/camada ativa/P3HT/Au, na qual a camada ativa correspondente a curva azul era de PVK com 1,0% de PbS, a verde com 0,5% de PbS, a vermelha com 0,2% de PbS e preta somente com perovskita.



Fonte: Autoria própria.

Nota-se que o dispositivo de perovskita pura (curva preta) foi o que apresentou maior desempenho, maior valor de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), quanto de tensão de circuito aberto (V_{oc}) que os dispositivos com incorporação de PbS. Além disso, à medida que se aumentou a concentração de PbS no filme, foi observado que o desempenho dos dispositivos diminuiu.

A eficiência de conversão de energia (η) bem como os valores obtidos para a tensão de circuito aberto (V_{oc}), a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e o fator de preenchimento (FF) obtidos estão disponíveis na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros obtidos com a caracterização dos dispositivos.

Dispositivos	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /P3HT/Au	0,91555	-8,82393	0,41916	3,38629
FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ -0,2PbS/P3HT/Au	0,8322	-4,2411	0,3402	1,2007
FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ / CH ₃ NH ₃ PbI ₃ -0,5PbS/P3HT/Au	0,8494	-2,6023	0,3752	0,8295
FTO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /1,0PbS/P3HT/Au	0,4796	-1,6580	0,3354	0,2667

Fonte: Autoria própria

A diminuição do desempenho dos dispositivos com o acréscimo de incorporação os PQs pode ser atribuído a diminuição de tamanho de grão, conforme visto nas imagens de MEV, isto porque tamanho de grãos pequenos resultam na existência de maior quantidade de grãos e respectivamente a existência de mais contornos de grão, fato que pode levar ao aprisionamento de carga (devido aos defeitos de interface). Outro fator é perda da cristalinidade observada dos filmes.

O dispositivo que apresentou maior desempenho obteve 3,4% de eficiência de conversão de energia, eficiência próxima as encontradas em outros trabalhos, de configurações iguais ou similares, onde demonstraram eficiência em torno de 4 – 6 % .(AL-MOUSOI; MOHAMMED, 2020; KWON et al., 2014; LIU et al., 2014; RAZZA et al., 2015).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram sintetizados filmes de MAPbI₃ e PQs de PbS, e os mesmos foram usados para obtenção de um único filme (híbrido). As variações de concentrações de PQs de PbS testadas no material híbrido foram 0,2%; 0,5%; 1,0% e 2,0 %, os diâmetros médios dos PbS empregados foram de 2,85 nm (determinados via DLS). A evidencia da incorporação dos PQs foi determinada via caracterização óptica, no qual foi observada a extinção de fotoluminescência da perovskita com o incremento de PbS.

Foi percebido após a análise de DRX que a partir de 1,0% de concentração, a cristalinidade do filme de perovskita era afetada, apresentando PbI₂ (precursor) residual no filme. Dessa forma as análises que se seguiram; MEV, medidas de fotoluminescência dos filmes bem como a construção de dispositivos fotovoltaicos foram realizadas com concentrações de até 1,0% de PbS.

Espectros de PL mostraram que ambas as fases ortorrômbica e tetragonal estão presentes nos filmes de MAPbI₃ e MAPbI₃-PbS para baixas temperaturas (10 K e 77 K), e a fase tetragonal é dominante para temperatura ambiente.

Para a construção dos dispositivos, filmes de TiO₂ também foram sintetizados e usados como a camada transportadora de elétrons. Os filmes de TiO₂ (c/mp) apresentaram transmitância média de 85%; considerado adequados para o uso neste trabalho.

A resposta fotovoltaica dos dispositivos demonstraram piora com a inserção de PQs de PbS nos filmes; eficiências de 1,2%, 0,8% e 0,2% foram obtidas para filmes com concentrações 0,2%, 0,5% e 1,0% de PbS respectivamente; em contrapartida o dispositivo com apenas perovskita demonstrou 3,4% de eficiência, ainda considerada baixa, mas próxima a obtidas em outros trabalhos com a mesma configuração de dispositivo e construídos a atmosfera ambiente.

A piora no desempenho dos dispositivos pode ser atribuído a diminuição de tamanho de grão, conforme visto nas imagens de MEV, e a perda da cristalinidade dos filmes, conforme observado nas análises de DRX.

Um destaque importante presenciado nesse trabalho é a emissão do estado coerente - superfluorescência (SF) – evidenciado pela primeira vez em temperatura ambiente para o sistema MAPbI₃-PbS, além disso constatou-se que a incorporação

de QDs de PbS na matriz de MAPbI₃ resultou no aumento dessa emissão SF. Para melhor compreensão desse fenômeno, estudos mais aprofundados deverão ser realizados.

REFERÊNCIAS

- ABU MUHANNA, Y.; ALI, R. M.; PONNUSAMY, S. On the bohr inequality. Em: **Springer Optimization and Its Applications**. [s.l.] Springer International Publishing, 2017. v. 117p. 269–300.
- AL-MOUSOI, A. K.; MOHAMMED, M. K. A. Engineered surface properties of MAPbI₃ using different antisolvents for hole transport layer-free perovskite solar cell (HTL-free PSC). **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 96, n. 3, p. 659–668, 1 dez. 2020.
- APHRHAM, S. et al. Effect of Water Addition during Preparation on the Early-Time Photodynamics of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Layers. **ChemPhysChem**, v. 18, n. 23, p. 3320–3324, 6 dez. 2017.
- BADRA, M. **Pesquisadores apontam vantagens da perovskita frente ao silício**. Disponível em: <<https://canalsolar.com.br/pesquisadores-apontam-vantagens-da-perovskita-frente-ao-silicio/>>. Acesso em: 13 jun. 2022.
- BAGANHA, C. C. **Considerações sobre a Origem da Emissão Luminosa de Nanocristais de Si em Matriz de SiO₂**. Curitiba: [s.n.].
- BAIKIE, T. et al. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 18, p. 5628, 2013.
- BILIROGLU, M. et al. Room-temperature superfluorescence in hybrid perovskites and its origins. **Nature Photonics**, v. 16, n. 4, p. 324–329, 31 abr. 2022.
- BINKS, D. J. **Multiple exciton generation in nanocrystal quantum dots - Controversy, current status and future prospects**. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 28 jul. 2011.
- BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. **X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications**. **Critical Reviews in Analytical Chemistry** Taylor and Francis Ltd., 2 out. 2015.
- CALLISTER JR. W.D.; RETHWISH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. . 9ª ed. Rio de Janeiro: [s.n.].
- CAREY, G. H. et al. **Colloidal Quantum Dot Solar Cells**. **Chemical Reviews** American Chemical Society, , 9 dez. 2015.
- CHEN, Q. et al. Fabrication and characterization of TiO₂ nanotubes sensitized with PbS quantum dots–CH₃NH₃PbI₃ heterostructures as photoanodes with liquid electrolyte. **Materials Letters**, v. 229, p. 357–359, out. 2018.
- CHEN ZHEBO AND DEUTSCH, T. G. AND D. H. N. AND D. K. AND E. K. AND F. A. J. AND G. N. AND G. R. AND H. C. AND J. T. F. AND K.-S. A. AND M. E.

AND T. K. AND T. J. UV-Vis Spectroscopy. Em: **Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols**. New York, NY: Springer New York, 2013. p. 49–62.

CHOI, J. et al. Chloride Passivation of ZnO Electrodes Improves Charge Extraction in Colloidal Quantum Dot Photovoltaics. **Advanced Materials**, v. 29, n. 33, 6 set. 2017.

CHOI, J. J. et al. Photogenerated Exciton Dissociation in Highly Coupled Lead Salt Nanocrystal Assemblies. **Nano Letters**, v. 10, n. 5, p. 1805–1811, 12 maio 2010.

CHULIÁ-JORDÁN, R. et al. Inhibition of light emission from the metastable tetragonal phase at low temperatures in island-like films of lead iodide perovskites. **Nanoscale**, v. 11, n. 46, p. 22378–22386, 2019.

DAI, D. C.; MONKMAN, A. P. Observation of superfluorescence from a quantum ensemble of coherent excitons in a ZnTe crystal: Evidence for spontaneous Bose-Einstein condensation of excitons. **Physical Review B**, v. 84, n. 11, p. 115206, 19 set. 2011.

DA SILVA, R. F. **Artigo Geral 6 A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais**. [s.l: s.n.].

DI VITO, A. et al. Role of Phase Nanosegregation in the Photoluminescence Spectra of Halide Perovskites. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, n. 48, p. 11659–11665, 26 nov. 2021.

DOCAMPO, P. et al. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. **Nature Communications**, v. 4, 2013.

EPE, E. DE P. ENERGÉTICA. **Fontes de Energia**. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt>>. Acesso em: 25 jul. 2022.

EVANS, T. J. S. et al. Continuous-Wave Lasing in Cesium Lead Bromide Perovskite Nanowires. **Advanced Optical Materials**, v. 6, n. 2, p. 1700982, 18 jan. 2018.

FINDIK, G. et al. High-temperature superfluorescence in methyl ammonium lead iodide. **Nature Photonics**, v. 15, n. 9, p. 676–680, 21 set. 2021.

FREITAS, J. N.; GONÇALVES, A. S.; NOGUEIRA, A. F. A comprehensive review of the application of chalcogenide nanoparticles in polymer solar cells. **Nanoscale**, v. 6, n. 12, p. 6371–6397, 2014.

GAULDING, E. A. et al. Embedding PbS Quantum Dots (QDs) in Pb-Halide Perovskite Matrices: QD Surface Chemistry and Antisolvent Effects on QD Dispersion and Confinement Properties. **ACS Materials Letters**, v. 2, n. 11, p. 1464–1472, 2 nov. 2020.

GENG, X. et al. High-performance single crystal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite x-ray detector. **Applied Physics Letters**, v. 118, n. 6, p. 063506, 8 fev. 2021.

GIORGI, G.; YAMASHITA, K. **Organic-Inorganic halide perovskites: an ambipolar class of materials with enhanced photovoltaic performances**. [s.l.: s.n.].

GUJAR, T. P. et al. The role of PbI_2 in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite stability, solar cell parameters and device degradation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 1, p. 605–614, 2018.

GUPTA, R. et al. Room temperature synthesis of perovskite (MAPbI_3) single crystal by anti-solvent assisted inverse temperature crystallization method. **Journal of Crystal Growth**, v. 537, 1 maio 2020.

HAN, J. et al. Hybrid PbS Quantum-Dot-in-Perovskite for High-Efficiency Perovskite Solar Cell. **Small**, v. 14, n. 31, 2 ago. 2018.

HINES, M. A.; SCHOLLES, G. D. Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution. **Advanced Materials**, v. 15, n. 21, p. 1844–1849, 4 nov. 2003.

HONG, S.-K.; YEON, K.-H. Energy transfer from a conjugated polymer to a quantum dot in the semiclassical approach. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 46, n. 21, p. 1157–1162, 2005.

HU, L. et al. PbS colloidal quantum dots as an effective hole transporter for planar heterojunction perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 2, p. 516–518, 14 jan. 2015.

HU, M. et al. Large and Dense Organic–Inorganic Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Wafer Fabricated by One-Step Reactive Direct Wafer Production with High X-ray Sensitivity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 14, p. 16592–16600, 8 abr. 2020.

IEA. **World Energy Balances: Overview**. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview>>. Acesso em: 13 ago. 2022.

INSTITUTO DE TECNOLOGIA DA PREFEITURA DE HYOGO. **Informações do equipamento**. Disponível em: <<https://www.hyogo-kg.jp/kiki/3106750>>. Acesso em: 6 ago. 2022.

JASIM, K. E. Quantum Dots Solar Cells. Em: **Solar Cells - New Approaches and Reviews**. [s.l.] InTech, 2015.

JUNIOR, N. **Preparação e Caracterização de Semicondutores de PbS e Bi₂S₃ obtidos pelo Método de Deposição em Banho Químico**. Ilha Solteira: Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira, 2002.

KARANI, A. et al. Perovskite/Colloidal Quantum Dot Tandem Solar Cells: Theoretical Modeling and Monolithic Structure. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 4, p. 869–874, 13 abr. 2018.

KASPRZAK, J. et al. Bose–Einstein condensation of exciton polaritons. **Nature**, v. 443, n. 7110, p. 409–414, set. 2006.

KWON, Y. S. et al. A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic–inorganic hybrid solar cells based on a perovskite. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 4, p. 1454, 2014.

LEE, D. G. et al. Effect of TiO₂ particle size and layer thickness on mesoscopic perovskite solar cells. **Applied Surface Science**, v. 477, p. 131–136, 31 maio 2019.

LFFS. **Perfilômetro**. Disponível em: <<https://lffs.paginas.ufsc.br/equipamentos-multiusuarios/perfilometro>>. Acesso em: 13 jun. 2022.

LI, C. Y. et al. Anti-solvent mixture-mediated reduction of photocurrent hysteresis in high-impurity perovskite precursor based MAPbI₃ solar cells. **Solar Energy**, v. 214, p. 86–92, 15 jan. 2021.

LI, M. et al. Synthesis of PbS-CH₃NH₃PbI₃ core-shell nanoparticles with enhanced photoelectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 706, p. 395–400, 2017.

LIU, J. et al. A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, n. 9, p. 2963–2967, 2014.

LI, Z. et al. Room-Temperature Continuous-Wave Operation of Organometal Halide Perovskite Lasers. **ACS Nano**, v. 12, n. 11, p. 10968–10976, 27 nov. 2018.

MACHADO, F. **Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em solução de NaDDBS**. Minas Gerais: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, mar. 2010.

MENÉNDEZ-PROUPIN, E. et al. Mixed-anion mixed-cation perovskite (FAPbI₃)_{0.875}(MAPbBr₃)_{0.125}: an abinitio molecular dynamics study. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 10, n. 17, p. 9592–9603, 2022.

NING, Z. et al. Quantum-dot-in-perovskite solids. **Nature**, v. 523, n. 7560, p. 324–328, 15 jul. 2015.

NREL. **Best Research-Cell Efficiency Chart**. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>. Acesso em: 11 jul. 2022.

PARK, K. et al. Light–Matter Interactions in Cesium Lead Halide Perovskite Nanowire Lasers. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 18, p. 3703–3710, 15 set. 2016.

PELLEGRINO, G. et al. From PbI₂ to MAPbI₃ through Layered Intermediates. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 35, p. 19768–19777, 2016.

RAELE, R. **Avaliação da citotoxicidade de quantum dots, in vitro, em células raw 264.7**. Recife: [s.n.].

RANJAN, R. et al. Enhanced thermal and moisture stability via dual additives approach in methylammonium lead iodide based planar perovskite solar cells. **Solar Energy**, v. 225, p. 200–210, 1 set. 2021.

RAPHAEL, E. et al. **Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente**. **Quimica Nova** Sociedade Brasileira de Química, , 1 jan. 2018.

RAZZA, S. et al. Perovskite solar cells and large area modules (100 cm²) based on an air flow-assisted PbI₂ blade coating deposition process. **Journal of Power Sources**, v. 277, p. 286–291, mar. 2015.

REILLY, N. et al. Ultrasmall colloidal PbS quantum dots. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 1–2, p. 1–4, 15 set. 2014.

SAIDAMINOV, M. I. et al. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. **Nature Communications**, v. 6, 6 jul. 2015.

SANCHES, A. **Influência das fases intermediárias nas propriedades ópticas da perovskita híbrida orgânica-inorgânica CH₃NH₃PbI₃**. Londrina: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

SHANG, Q. et al. Enhanced Optical Absorption and Slowed Light of Reduced-Dimensional CsPbBr₃ Nanowire Crystal by Exciton–Polariton. **Nano Letters**, v. 20, n. 2, p. 1023–1032, 12 fev. 2020.

SHRESTHA, A. et al. Mechanistic insight into the nucleation and growth of oleic acid capped lead sulphide quantum dots. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 20, p. 14055–14062, 2016.

SILVA, B. **Síntese e funcionalização de pontos quânticos de cdse para aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. Londrina: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.

SOARES, D. D. S. et al. Efeito da etapa de centrifugação no tamanho de nanocristais de celulose. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 3, 9 maio 2017.

STAMPLECOSKIE, K. G.; MANSER, J. S.; KAMAT, P. V. Dual nature of the excited state in organic–inorganic lead halide perovskites. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 1, p. 208–215, 2015.

SU, T. et al. Temperature-modulated crystal growth and performance for highly reproducible and efficient perovskite solar cells. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 20, p. 13147–13152, 2017.

TOMASZEWSKA, E. et al. Detection Limits of DLS and UV-Vis Spectroscopy in Characterization of Polydisperse Nanoparticles Colloids. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1–10, 2013.

TROUGHTON, J.; HOOPER, K.; WATSON, T. M. Humidity resistant fabrication of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells and modules. **Nano Energy**, v. 39, p. 60–68, set. 2017.

VILLALVA, M. **Fator de forma como indicador de qualidade dos módulos FV**. Disponível em: <<https://canalsolar.com.br/fator-de-forma-como-indicador-de-qualidade-dos-modulos-fv/>>. Acesso em: 14 dez. 2021.

VITORETI, A. B. F. et al. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **Química Nova**, 27 nov. 2016.

VIVO, P. et al. Influence of TiO_2 compact layer precursor on the performance of perovskite solar cells. **Organic Electronics**, v. 41, p. 287–293, 1 fev. 2017.

XING, G. et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. **Nature Materials**, v. 13, n. 5, p. 476–480, 16 maio 2014.

XIONG, H. et al. Solvent vapor annealing of oriented PbI_2 films for improved crystallization of perovskite films in the air. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 166, p. 167–175, 2017.

XU, F. et al. Efficient Exciton Funneling in Cascaded PbS Quantum Dot Superstructures. **ACS Nano**, v. 5, n. 12, p. 9950–9957, 27 dez. 2011.

XU, M. F. et al. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells by SiO_2 layer incorporation. **Organic Electronics**, v. 108, 1 set. 2022.

YAMAMOTO, N. **Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2014.

YAN, L. et al. General Post-annealing Method Enables High-Efficiency Two-Dimensional Perovskite Solar Cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 39, p. 33187–33197, 3 out. 2018.

YANG, Z. et al. Colloidal Quantum Dot Photovoltaics Enhanced by Perovskite Shelling. **Nano Letters**, v. 15, n. 11, p. 7539–7543, 11 nov. 2015.

YE, F. et al. High-Quality Cuboid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Single Crystals for High Performance X-Ray and Photon Detectors. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 6, p. 1806984, 20 fev. 2019.

ZELAYA, V. **Estudo de pontos quânticos coloidais de CdSe para aplicações em dispositivos fotovoltaicos**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2015.

ZHANG, J. et al. Binary Solvent Engineering for High-Performance Two-Dimensional Perovskite Solar Cells. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 3, p. 3487–3495, 4 fev. 2019.

ZHANG, Q. et al. Room-Temperature Near-Infrared High-Q Perovskite Whispering-Gallery Planar Nanolasers. **Nano Letters**, v. 14, n. 10, p. 5995–6001, 8 out. 2014.

ZHANG, S. et al. Strong Exciton-Photon Coupling in Hybrid Inorganic-Organic Perovskite Micro/Nanowires. **Advanced Optical Materials**, v. 6, n. 2, p. 1701032, jan. 2018.

ZHANG, X. et al. Stable high efficiency two-dimensional perovskite solar cells via cesium doping. **Energy & Environmental Science**, v. 10, n. 10, p. 2095–2102, 2017.

ZHAO, G. et al. PbS QDs as Electron Blocking Layer Toward Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 9, n. 1, p. 194–199, jan. 2019.

ZHOU, R. et al. Band-structure tailoring and surface passivation for highly efficient near-infrared responsive PbS quantum dot photovoltaics. **Journal of Power Sources**, v. 333, p. 107–117, 30 nov. 2016a.

ZHOU, R. et al. A novel anion-exchange strategy for constructing high performance PbS quantum dot-sensitized solar cells. **Nano Energy**, v. 30, p. 559–569, 1 dez. 2016b.

ZHOU, R. et al. Synergistic combination of semiconductor quantum dots and organic-inorganic halide perovskites for hybrid solar cells. **Coordination Chemistry Reviews**. Elsevier B.V., , 1 nov. 2018.

ZHU, Z. et al. Efficiency Enhancement of Perovskite Solar Cells through Fast Electron Extraction: The Role of Graphene Quantum Dots. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 10, p. 3760–3763, 12 mar. 2014.