

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

ALONSO WOLLMERSHEISER PERIM SANCHES

**INFLUÊNCIA DAS FASES INTERMEDIÁRIAS NAS PROPRIEDADES
ÓPTICAS DA PEROVSKITA HÍBRIDA ORGÂNICA-INORGÂNICA
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LONDRINA

2018

ALONSO WOLLMERSHEISER PERIM SANCHES

**INFLUÊNCIA DAS FASES INTERMEDIÁRIAS NAS
PROPRIEDADES ÓPTICAS DA PEROVSKITA
HÍBRIDA ORGÂNICA-INORGÂNICA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Câmpus* Londrina.

Área de concentração: Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço

**LONDRINA
2018**

TERMO DE LICENCIAMENTO

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



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

S211i Sanches, Alonso Wollmersheiser Perim

Influência das fases intermediárias nas propriedades ópticas da perovskita híbrida / orgânica-inorgânica CH₃NH₃PbI₃ / Alonso Wollmersheiser Perim Sanches. - Londrina : [s.n.], 2018.

63 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

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

Bibliografia: f. 51-58.

1. Perovskita 2. Filmes finos. 3. Materiais - Propriedades ópticas. 4. Materiais nanoestruturados. I. Lourenço, Sidney Alves, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. III. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

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



TERMO DE APROVAÇÃO

INFLUÊNCIA DAS FASES INTERMEDIÁRIAS NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DA PEROVSKITA HÍBRIDA ORGÂNICA-INORGÂNICA $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

por

ALONSO WOLLMERSHEISER PERIM SANCHES

Dissertação de Mestrado apresentada no dia 31 de agosto de 2018, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS pelo do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Câmpus Londrina, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O mestrando foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos membros abaixo assinados. Após avaliação da Dissertação, a Banca Examinadora considerou a Dissertação **Aprovada**. O presente termo assinado ficará depositado na Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM.

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço - Orientador
(UTFPR – Londrina)

Prof. Dr. Edson Laureto - Membro Titular
(UEL – Londrina)

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava - Membro Titular
(UTFPR – Londrina)

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais”

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me dar a vida, a força e a coragem necessária para prosseguir decididamente.

A minha família pela união, companheirismo e incentivo em todos os momentos. Aos meus pais, por todo amor, carinho e dedicação, por serem meus exemplos de vida. Aos meus irmãos queridos, à minha cunhada, à minha avó, à minha madrinha, à minha namorada, aos meus primos, e todos os familiares, por todo apoio.

Ao meu orientador, prof. Sidney Alves Lourenço, pela valiosa orientação e principalmente pela paciência, apoio, amizade e confiança, depositados em mim, sem os quais esse trabalho não seria realizado.

Aos professores do programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais (PPGCEM), pela dedicação e por toda minha formação.

Ao grupo de pesquisa DFMNano, pelos momentos de alegria e aprendizado.

Aos meus amigos de faculdade: Filippe, Felipe, Gabriel, João, Kamila, Everton, Breno, Bruno, Roberto, Rogério, Ricardo, Gabriela, Érika, Rafael, Karina, Haustin, Camille, Vitor Hugo, Ítalo, Roberta, Juliana e Eduardo.

Em especial ao amigo Neusmar, pelos valiosos conselhos.

Agradeço a Kelly Spacino do LARX-UDEL, pelo apoio na parte experimental, e ao professor Alexandre Urbano, pela ajuda com as análises de dados de DRX.

Ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM, da UTFPR do *câmpus* Curitiba, pelo uso do MEV.

A UTFPR, por proporcionar a realização desta pesquisa, e todos os seus colaboradores.

A CAPES pela bolsa de estudos fornecida para realização deste trabalho.

RESUMO

SANCHES, W. P. Alonso. **Influência das fases intermediárias nas propriedades ópticas da perovskita híbrida orgânica-inorgânica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$** . 63 p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2018.

O uso das perovskitas híbridas orgânico-inorgânico com a fórmula geral ABX_3 ($\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$; $\text{B}=\text{Pb}^{2+}$, Sn^{2+} ; $\text{X}=\text{I}^-$, Br^- , Cl^-) como absorvedores de luz se intensificou muito nos últimos anos devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas. A alta eficiência de conversão de radiação solar em energia elétrica, o baixo custo de produção e a possibilidade de processamento por solução em baixas temperaturas, favorecem o uso destes materiais em diferentes aplicações eletro-ópticas, incluindo dispositivos fotovoltaicos. Entretanto, este sistema ainda apresenta algumas limitações, como a baixa estabilidade estrutural a longo prazo. Questões envolvendo o mecanismo de formação e degradação desta classe de material, assim como seus processos de condução eletrônica permanecem sob investigação. Neste trabalho, filmes de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ foram produzidos pelo método de centrifugação em duas etapas, e os efeitos do tratamento térmico e da concentração dos precursores sobre as propriedades ópticas e estruturais foram analisados. O espectro de absorção óptica do filme de PbI_2 exibe os diferentes graus de coordenação do PbI_2 com o solvente dimetilformamida (DMF). Após a deposição do componente orgânico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI), diluído em isopropanol (IPA), sobre o filme de PbI_2 , o espectro de absorção óptica continua a apresentar estruturas associadas aos complexos de PbI_2/DMF na região de 360 a 520 nm, além da transição característica da perovskita em 760 nm. Na região espectral compreendida entre a absorção dos complexos associados ao PbI_2 e da perovskita, é evidenciada absorções de fases ainda não totalmente compreendidas na literatura. Ao adicionar o MAI/IPA, novos complexos podem ser gerados, como por exemplo, a fase $(\text{MA})_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$, recentemente relatada na literatura. Esta fase intermediária foi observada nos difratogramas de raios-X, comprovando os diferentes graus de complexações entre o PbI_2 , o MAI e os solventes. Análises de raios-X mostram que a intensidade dos picos do PbI_2 e da perovskita aumentam com o tempo de tratamento térmico, em detrimento da dissociação desta fase intermediária. É mostrado que a fase intermediária favorece a cristalização da perovskita em estrutura de nanofios. Supõe-se que a ausência de tratamento térmico do filme de PbI_2 é determinante para a formação de fases intermediárias. Também foi observado que diferentes razões estequiométricas acarretam em distintas composições de fases, morfologias e propriedades ópticas. É possível que o aumento da concentração de MAI favoreça a formação de fases intermediárias, enquanto o contínuo tratamento térmico leva a dissociação destas fases intermediárias em complexos de PbI_2 e perovskita.

Palavras-chave: Perovskita híbrida. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Fases intermediárias. Nanofios.

ABSTRACT

SANCHES, W. P. Alonso. **Influence of the intermediate phases on optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ organic-inorganic hybrid perovskite.** 63 p. Master's Dissertation - Post-Graduate Program in Materials Science and Engineering, Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2018.

The use of the organic-inorganic hybrid perovskites with the general formula ABX_3 ($\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$; $\text{B}=\text{Pb}^{2+}$, Sn^{2+} ; $\text{X}=\text{I}^-$, Br^- , Cl^-) as light absorbers has greatly intensified in recent years due to its optical and electronic properties. The high efficiency of converting solar radiation into electrical energy, the low production costs and the possibility of processing by low temperature solution, encourage the use of these materials in different electro-optical applications, including photovoltaic devices. However, this system still has some limitations, such as low long-term structural stability. Issues related to the formation and degradation mechanism of this class of material, as well its electronic conduction processes remain under investigation. In this work, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films were produced by two-step spin coating method, and the effects of heat treatment and precursor stoichiometry on the optical and structural properties were analyzed. The absorption spectra of the PbI_2 film exhibits different coordination degree of PbI_2 with the solvent dimethylformamide (DMF). After the deposition of the organic component $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI), diluted in isopropanol (IPA), over PbI_2 film, the spectra continues to exhibit structures associated to PbI_2/DMF complexes in the region of 360 to 520 nm, in addition to the characteristic transition of perovskite at 760 nm. In the spectral region between the PbI_2 complexes and perovskite absorptions, is evidenced absorptions of phases not fully understood in the literature. By adding MAI/IPA, new complexes can be generated, for example $(\text{MA})_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$ phase, recently reported in the literature. This intermediate phase was observed in X-ray diffractograms, demonstrating the different complexations degrees between PbI_2 , MAI and solvents. X-ray analysis shows that the intensity of PbI_2 and perovskite peaks increase with the annealing time, at the expense of the dissociation of this intermediate phase. It is shown that the intermediate phase favors crystallization of perovskite in nanowire structure. It is supposed that the absence of heat treatment of the PbI_2 film is determinant for the formation of intermediate phases. It was also observed that different stoichiometric ratios lead to different phases compositions, morphologies and optical properties. It is possible that increased MAI concentration favors the formation of intermediate phases, while the continuous heat treatment leads to the dissociation of these intermediate phases into PbI_2 complexes and perovskite.

Key words: Hybrid Perovskite. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Intermediate Phases. Nanowires.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – (A) Organograma do sistema cristalino do tipo perovskita; (B) Estrutura perovskita AMX_3 , onde os sítios A, M e X estão representados pelas cores verde, cinza e roxo, respectivamente; (C) Fatores de tolerância e (D) Gráfico dos níveis de energia de uma série de perovskitas halogenadas. 14
- Figura 2 - Representação esquemática da técnica de fabricação de filmes finos de perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ por centrifugação (*spin coating*), pelo método de uma etapa (A) e pelo método sequencial de duas etapas (B). 17
- Figura 3 - Técnica de *spin-coating*. 20
- Figura 4 - Esquema do aparato experimental para medição da absorção óptica, contendo uma lâmpada de fonte xenônio de 100W, duas lentes convergentes, um criostato de dedo frio, uma bomba de vácuo, um detector do tipo CCD e um software BW-Spec de processamento de dados. 22
- Figura 5 - Representação esquemática do sistema de medição de fotoluminescência 23
- Figura 6 - Criostato de dedo frio utilizado para as caracterizações ópticas do filme de perovskita. A imagem da direita representa o porta amostras deste criostato. 24
- Figura 7 - Microscópio eletrônico de varredura EVO MA 15, da marca Zeiss. 25
- Figura 8 - Difração de raio-x em uma estrutura cúbica cristalina 26

- Figura 9 - Espectros de absorção óptica da amostra A1. A curva preta representa o filme de PbI_2/DMF (1M), seco em temperatura ambiente por 5 minutos; A curva vermelha representa o mesmo filme de PbI_2 , após a deposição e centrifugação da solução MAI/IPA (0,25M), em temperatura ambiente; A curva verde representa o filme PbI_2/MAI após 15 minutos de tratamento térmico a $110\text{ }^\circ\text{C}$. As bandas de absorção das espécies estão representadas pelo seu $\lambda_{\text{máx}}$ como uma linha vertical tracejada. O tratamento térmico foi realizado no interior de um criostato, sob vácuo. A imagem da esquerda representa o filme de PbI_2 do qual foi obtido a curva preta e a imagem da direita representa o filme PbI_2/MAI em temperatura ambiente (curva vermelha).30
- Figura 10 - Difrátogramas dos filmes (4:1) PbI_2/MAI em função do tempo de tratamento térmico à $100\text{ }^\circ\text{C}$, em placa aquecedora (amostras B1, B2, B3 e B4). O gráfico no canto superior direito do difratograma representa a intensidade relativa entre o pico em $12,6^\circ$ (I_{Pb}) do PbI_2 e o pico em $14,1^\circ$ (I_{Perov}) da perovskita, em função do tempo de tratamento térmico.33
- Figura 11 - Microscopias Eletrônicas de Varredura dos filmes (4:1) PbI_2/MAI em função do tempo de tratamento térmico à $100\text{ }^\circ\text{C}$, em placa aquecedora (amostras B1, B2, B3 e B4).33
- Figura 12 - Representação esquemática do processo de formação da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Ao ser adicionado, o componente orgânico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ se intercala na rede inorgânica de PbI_2/DMF , promovendo a formação da fase intermediária $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{DMF}$, o que leva a uma expansão da rede ao longo do eixo c. O posterior tratamento térmico induz a evaporação do solvente DMF, favorecendo a cristalização da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$35
- Figura 13 - Espectros de absorção óptica e fotoluminescência dos filmes de perovskita contendo diferentes razões estequiométricas entre os precursores PbI_2 e MAI (amostras C1 a C9), antes da etapa de tratamento térmico (A e C), e após o tratamento térmico à $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos em placa aquecedora (B e D).38

- Figura 14 - Gráfico representativo da posição do pico de fotoluminescência, em comprimento de onda, em função da concentração dos precursores e do tratamento térmico. Os dados experimentais obtidos antes do tratamento térmico estão representados por círculos pretos, enquanto os obtidos após o tratamento térmico estão representados por quadrados vermelhos.40
- Figura 15 - A primeira coluna apresenta espectros de fotoluminescência, normalizados de 0 a 1, das amostras de diferentes concentrações de MAI e PbI_2 . A segunda coluna apresenta os gráficos da deconvolução das curvas de fotoluminescência por gaussianas, de amostras selecionadas da primeira coluna. A terceira coluna apresenta os gráficos da razão da intensidade integrada dos picos 2 (laranja) e 3 (marrom) em função da concentração de MAI. As linhas W e X representam o conjunto amostral sem tratamento térmico do filme, enquanto as linhas Y e Z representam os filmes após tratamento térmico em placa aquecedora à 100 °C por 10 minutos.41
- Figura 16 - Difractogramas (A) e Microscopias Eletrônicas de Varredura (B) dos filmes de perovskita, obtidos com diferentes concentrações de MAI sobre a camada de PbI_2 1M (amostras D1, D2 e D3). Os filmes foram tratados termicamente a 100 °C por 10 minutos em atmosfera ambiente.43
- Figura 17 - Espectros de absorção óptica do filme de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Amostra E1), em função do tempo de tratamento térmico a 100 °C, sob vácuo. A abreviação “T. amb.” denota por temperatura ambiente. Os espectros foram transladados de modo que o valor da absorbância fosse zero em 800 nm.45
- Figura 18 - Esquema de transferência de energia entre as bandas das diferentes espécies presentes no material, associados com os espectros normalizados de absorção óptica e fotoluminescência dos filmes de PbI_2 e de perovskita.46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Absorbância
AO	Absorção Óptica
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
DFMNano	Grupo de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difratômetro de Raio-X
E	Energia
eV	Elétron-Volt
GBL	Gama-Butirolactona
IPA	Isopropanol
LARX	Laboratório de Análises por Técnicas de Raio-X
M	Concentração Molar
MA	Metilamônio (CH_3NH_3^+)
MAI	Iodeto de Metilamônio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)
MAPbI ₃	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PL	Fotoluminescência
rpm	Rotações por minuto
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	Ultra-Violeta

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	Fator octaédrico
τ	Fator de tolerância de Goldschmidt
ε	Coefficiente de absorção
l	Espessura
C	Concentração molar
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
K	Kelvin
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 DESENVOLVIMENTO	12
2.1 REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1.1 PEROVSKITAS: ORIGEM, ESTRUTURA E PROPRIEDADES	12
2.1.2 PEROVSKITAS HÍBRIDAS: ESTADO DA ARTE	15
2.1.3 TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR CENTRIFUGAÇÃO (<i>SPIN COATING</i>).....	20
2.1.4 TÉCNICAS DE ANÁLISES DOS MATERIAIS	21
2.1.4.1 Absorção Óptica.....	21
2.1.4.2 Fotoluminescência.....	22
2.1.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24
2.1.4.4 Difração de Raio-X	26
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS	27
2.2.1 MATERIAIS.....	27
2.2.2 MÉTODOS.....	27
2.2.3 CARACTERIZAÇÕES	29
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
3 CONCLUSÕES.....	48
4 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
REFERÊNCIAS.....	51
APÊNDICE A – Análises de Perfilometria e Microscopia Óptica.....	59

1 INTRODUÇÃO

Perovskita é o nome dado ao mineral titanato de cálcio (CaTiO_3), descoberto pelo geólogo Gustav Rose em 1839. Após o primeiro registro, surgiram diversos novos materiais contendo a mesma estrutura cristalina. Assim, materiais arranjados na fórmula estrutural AMX_3 são atualmente classificados como estrutura perovskita¹. A grande classe perovskita (Figura 1A) pode ser dividida em duas subclasses: As perovskitas de óxidos inorgânicos (AMO_3), e as perovskitas de haletos (AMX_3), onde o ânion “X” representa algum elemento da família dos halogêneos (F^- ; Cl^- ; Br^-)². As perovskitas exibem uma gama de propriedades oriundas de sua estrutura particular e a presença de distorções em sua rede³. Algumas destas propriedades são: ferroeletricidade, ferromagnetismo, magnetoeletricidade, piezoeletricidade, supercondutividade, altas constantes dielétricas, condutividade iônica, luminescência, entre outras^{4,5}. Em decorrência de tais propriedades, as perovskitas são encontradas em diversas aplicações tecnológicas, das quais estão incluídas: dispositivos de memória em estado sólido, capacitores de alta densidade, transdutores piezoelétricos, matrizes de lasers, chaveadores eletro-ópticos, geradores de segundo harmônico, entre outras aplicações sensoriais⁶.

As perovskitas de haletos podem ser puramente inorgânicas, formadas por uma variedade de elementos da tabela periódica (CsPbX_3), ou podem ser híbridas, onde um dos cátions é uma molécula ou íon orgânico, como a estrutura $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ⁷. As perovskitas híbridas têm sido amplamente investigadas na última década para seu uso em diversas aplicações eletro-ópticas, incluindo dispositivos fotovoltaicos⁸, fotodetectores⁹, diodos emissores de luz¹⁰, lasers¹¹, transistores de efeito de campo e produção de hidrogênio¹². O interesse no uso das perovskitas híbridas como absorvedores de luz ou como transportadores de cargas se justifica devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas, tais como: alto coeficiente de absorção óptica na região do visível; longos comprimentos de difusão dos portadores de carga e energia do espaçamento entre bandas ajustável em todo o espectro solar visível¹³. Além das propriedades eletro-ópticas, as perovskitas atraem atenção pelo seu baixo custo de materiais e processos, devido a viabilidade de seu processamento por solução, que torna possível a obtenção de filmes deste material

por meio de diferentes técnicas de deposição¹⁴. Ainda, a baixa temperatura empregada no processo de síntese viabiliza a fabricação de dispositivos de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sobre substratos flexíveis¹⁵.

Entretanto, há uma série de desafios que devem ser superados para o avanço tecnológico das perovskitas híbridas, como: a estabilidade do material a longo prazo, frente a degradação ocasionada pela umidade, luz UV ou por ativação térmica; a histerese das curvas corrente-tensão ($I \times V$); a produção deste material em larga escala, entre outros pontos¹⁶. Deste modo, o processo de formação da perovskita, assim como a maneira com que ocorrem os processos de condução eletrônica destes materiais, permanecem sob investigação^{17,18}. Neste contexto, a compreensão destes fundamentos torna-se crucial no sentido de se perceber melhor o funcionamento, as capacidades e as limitações deste material para o desenvolvimento de sua tecnologia. É visto que a maioria dos trabalhos dedicados à síntese de perovskita contam com um objetivo em comum: o controle das transformações de fases, que regem a evolução e o crescimento do filme. Embora seja conhecido que fases intermediárias, podem estar presentes no processo de formação da perovskita¹⁹, poucos estudos abordam suas propriedades ópticas.

Devido a importância de se compreender com detalhes as propriedades deste material, assim como os fatores que afetam seu mecanismo de crescimento, neste trabalho, filmes finos de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, com alta concentração de PbI_2 , foram produzidos pela técnica de centrifugação, utilizando o método de deposição sequencial dos reagentes precursores, sob diferentes condições de síntese e processamento. Desta forma, os efeitos do tratamento térmico e da concentração dos precursores foram analisados, utilizando-se de técnicas de análise ópticas e estruturais, visando uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos na interação entre os precursores PbI_2 e $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI), que podem levar a formação de uma variedade de estruturas pela interação entre a parte orgânica, inorgânica e os solventes.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1.1 PEROVSKITAS: ORIGEM, ESTRUTURA E PROPRIEDADES

A estrutura perovskita é descrita pela estequiometria AMX_3 , onde o sítio “A” pode ser ocupado por cátions metálicos, em geral do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, o sítio “M” por metais de transição, enquanto o sítio “X” pode ser referente a um elemento do grupo dos não metais⁵. A estrutura de uma perovskita é formada pela coordenação de 6 ânions “X” ao cátion “M”, originando uma unidade MX_6 , octaédrica. Estes octaedros se ligam entre si pelos vértices, e com a conexão de 8 unidades, há a formação de uma vacância onde o cátion “A” é dodecoordenado pelos ânions (Figura 1B)²⁰.

Quando o sítio “X” é ocupado por oxigênio, essa estrutura passa a ser conhecida como de óxidos de perovskitas. A família de óxidos de perovskita de estrutura AMO_3 (onde “A” representa um cátion monovalente, “M” um metal de transição e “O” oxigênio), constitui uma das mais importantes classes de materiais devido à suas propriedades ferroelétricas e eletro-ópticas²¹. Na forma cristalina, os compostos AMO_3 são tipicamente semicondutores de *gap* largo (3 a 4 eV). Pertencem a esta família, por exemplo, o titanato de cálcio $CaTiO_3$, o zirconato de estrôncio $SrZrO_3$, o titanato de zircônio e chumbo $PbZrTiO_3$ (PZT) e o titanato de cálcio e bário $BaCaTiO_3$ (BCT)²².

Em 1958, Christian Möller investigou a fotocondutividade da perovskita $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br$ ou I), e notou seu comportamento semicondutor²³. Dieter Weber, em 1978, reportou que análogos orgânicos de ABX_3 , sendo “A” um cátion orgânico como o metilamônio ($CH_3NH_3^+$), “B” um metal divalente como o (Sn^{2+}, Pb^{2+}) e “X” um ânion haleto (I^-, Br^-, Cl^-), também se cristalizam na estrutura perovskita²⁴. Em uma perovskita híbrida, como $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPbI₃), o cátion orgânico de metilamônio (MA), que representa o sítio “A”, fica situado no interior da vacância criada pelos octaedros de $[PbI_6]^{-4}$.

A perovskita pode ser encontrada com algumas simetrias de rede, tais como cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica ou monoclinica. A estabilidade simétrica dessa estrutura é bastante frágil e depende de uma série de fatores. Para se acomodar em estados de menor energia, as estruturas perovskita podem sofrer vários tipos de distorções envolvendo os átomos que a compõem²⁵.

O tamanho dos íons exerce influência na estrutura da rede cristalina, sendo a estabilidade cristalográfica da perovskita dependente de um fator octaédrico μ ($\mu = r_M/r_X$) e de um fator de tolerância τ , o qual é definido como sendo a razão da distância A-X para a distância M-X em um modelo idealizado de esfera maciça²⁶. O fator de tolerância de Goldschmidt (τ) estima quanto os raios envolvidos na estrutura podem diferir do ideal sem destruir a estrutura perovskita, sendo representado pela seguinte fórmula:

$$\tau = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_M + r_X)} \quad (1)$$

Onde r_A , r_M e r_X são os raios iônicos dos sítios “A”, “M” e “X”, respectivamente. A estrutura cúbica ideal ocorre quando $\tau = 1$, não sendo muito comum, enquanto $\tau < 1$ indica que o cátion “A” é pequeno demais e $\tau > 1$ indica que “A” é grande demais para acomodar-se entre as cavidades das unidades octaédricas MX_6 . Quando $\tau < 1$, ocorre a chamada distorção octaédrica, onde o reduzido tamanho do cátion “A” resulta na diminuição da simetria do sistema²⁷. Desta forma, o tamanho dos constituintes da estrutura é capaz de modular as propriedades óticas e eletrônicas da perovskita, sendo que qualquer distorção em sua estrutura cúbica irá afetar suas propriedades físicas²⁸. A Figura 1C apresenta os fatores de tolerância calculados para uma série de perovskitas halogenadas.

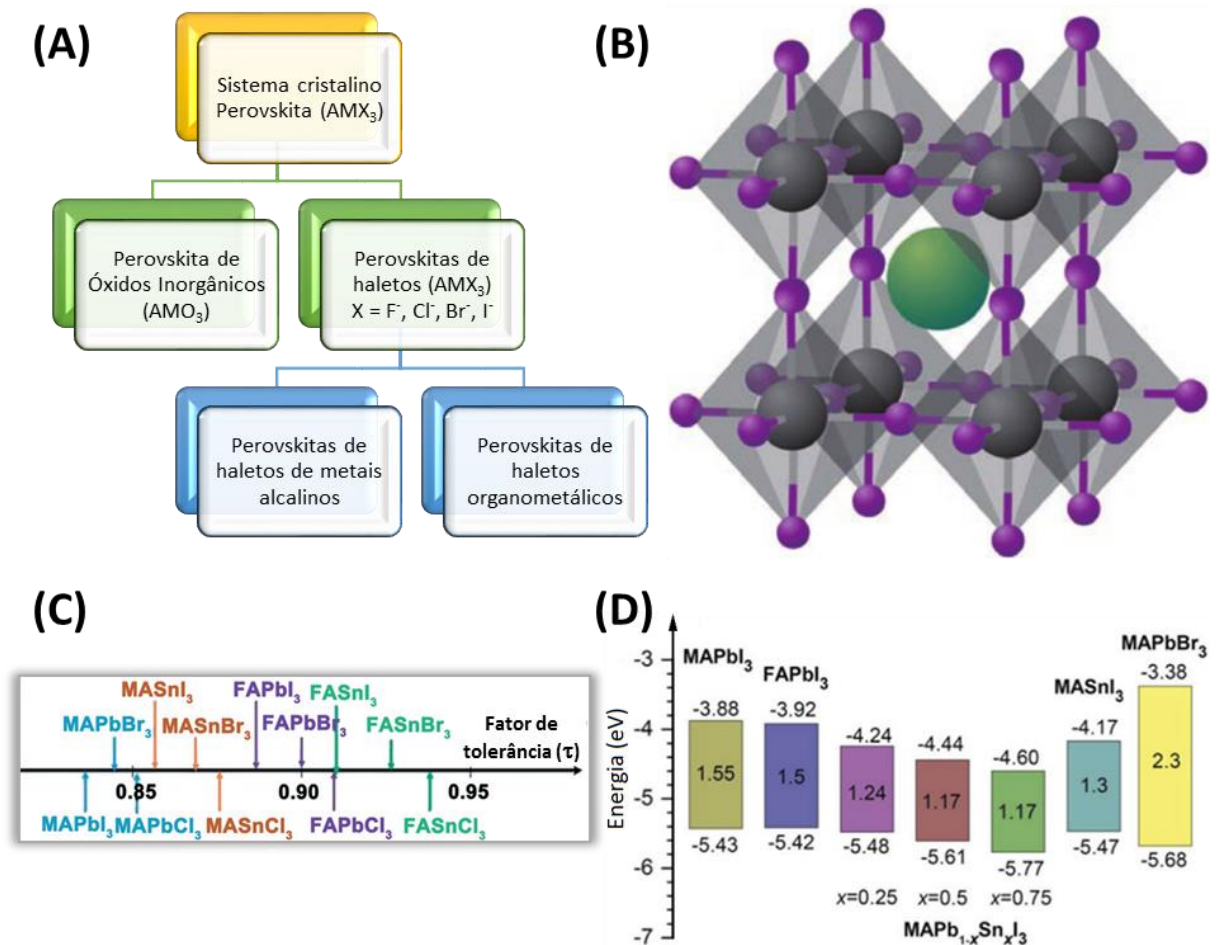


Figura 1 – (A) Organograma do sistema cristalino do tipo perovskita; (B) Estrutura perovskita AMX_3 , onde os sítios A, M e X estão representados pelas cores verde, cinza e roxo, respectivamente; (C) Fatores de tolerância e (D) Gráfico dos níveis de energia de uma série de perovskitas halogenadas.

Fonte: (A) Adaptado de (GAO; GRÄTZEL; NAZEERUDDIN, 2014)²; (B) (KALYANASUNDARAM; ZAKEERUDDIN; GRÄTZEL, 2016)²⁹; (C) (FAN; SUN; WANG, 2015)³⁰; (D) (ANSARI; QURASHI; NAZEERUDDIN, 2018)³¹.

Assim sendo, o ajuste da energia do hiato energético (*bandgap*) para cobrir todo o espectro solar visível e as cores de interesse para dispositivos luminescentes podem ser alcançados por uma escolha adequada dos elementos constituintes⁸ (Figura 1D). David Mitzi observou que, variando o comprimento da cadeia alquil (C_nH_{2n+1}) do cátion orgânico, é possível derivar uma série de perovskitas híbridas, com propriedades ajustáveis, incluindo o “*band-gap*” de absorção óptica³². Outra forma de ajustar o “*band-gap*” energético é pela substituição do íon halogênio, ou mesmo através de uma substituição parcial, por uma mistura entre dois íons halogêneos. Trocando o íon halogênio na sequência: I⁻, Br⁻, Cl⁻, é observado um aumento no fator de tolerância da perovskita (Figura 1C), ao tempo em que o espectro de absorção tende a menores comprimentos de onda²⁸.

2.1.2 PEROVSKITAS HÍBRIDAS: ESTADO DA ARTE

Recentemente, as perovskitas híbridas orgânico-inorgânicas têm-se revelado promissoras em razão do largo coeficiente de absorção, da elevada mobilidade de cargas, da facilidade de processamento por solução e também pelas propriedades óticas e eletrônicas ajustáveis.

A perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) se cristaliza na fase ortorrômbica para temperaturas até 162 K, tetragonal entre 162 K e 330 K e cúbica para temperaturas acima de 330 K⁸. Esta apresenta um *band-gap* energético de 1,55 eV³³, que corresponde a uma absorção óptica em 784 nm no espectro eletromagnético. Os éxcitons produzidos pela absorção de luz tem uma energia de ligação fraca (30 meV), o que permite a sua rápida dissociação em cargas livres à temperatura ambiente³⁴. Adicionalmente, foi demonstrado que o MAPbI_3 exibe um comportamento ambipolar, ou seja, o material é capaz de transportar ambas as cargas, elétrons e buracos (lacunas), entre os terminais de células solares³⁵. Além do balanço das propriedades de transporte de elétrons e buracos, o MAPbI_3 exibe outras duas propriedades eletro-ópticas interessantes para aplicações fotovoltaicas, tais quais: a elevada mobilidade de cargas, sendo de 7,5 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ para elétrons e entre 12,5 a 66 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ para os buracos³⁴; e comprimentos de difusão de carga (distância média que as cargas conseguem percorrer sem recombinar) maiores que 1 μm ¹⁸. A recombinação entre cargas ocorre numa unidade de tempo de centenas de nanosegundos²⁸. Outra propriedade desse sistema é a alta constante dielétrica presente, que implica nas propriedades de capacitância da perovskita. De fato, a espectroscopia de impedância mostrou que o MAPbI_3 pode atuar como um capacitor e acumular cargas³⁶.

Cálculos da estrutura de bandas e densidade de estados da perovskita mostram que a banda de condução (BC) da perovskita MAPbI_3 é constituída majoritariamente pelos orbitais p do $[\text{Pb}^{2+}]$, enquanto a banda de valência (BV) tem maior contribuição dos orbitais p do $[\text{I}]$ e menor contribuição dos orbitais s do $[\text{Pb}^{2+}]$ ²⁰. Deste modo, o íon orgânico não afeta diretamente os níveis energéticos da perovskita, porém ele afeta a distância de ligação $[\text{Pb}-\text{I}]$ e o ângulo $[\text{I}-\text{Pb}-\text{I}]$, influenciando indiretamente na estrutura eletrônica formada³⁷.

O efeito de histerese encontrado em dispositivos baseados em $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tem sido investigado. Histerese é um fenômeno observado em medidas de

corrente-tensão onde, dependendo do sentido do potencial aplicado, em sentido direto ou em sentido inverso, obtém-se valores diferentes de tensão, corrente e, conseqüentemente, eficiência para uma mesma célula³⁸. Ainda não se sabe exatamente a origem da histerese, porém este efeito vem sendo atribuído principalmente à presença de defeitos na estrutura das perovskitas, à migração de íons na estrutura do $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, às armadilhas de portadores de cargas e à ferroeletricidade^{39,40}.

Uma das variáveis principais na fabricação de dispositivos é a espessura da camada de perovskita. Se o filme for muito fino, o número de fótons absorvidos será baixo, resultando em baixas foto-correntes. Entretanto, se o filme for muito espesso, a eficiência da extração dos portadores de carga será baixa, resultando em uma elevada, e indesejável, taxa de recombinação destes portadores de carga¹⁴.

Tanto a morfologia quanto a espessura do filme dependem da rota de deposição do mesmo. A perovskita MAPbI_3 conta com dois precursores principais como componentes, o iodeto de metil-amônio (MAI) e o iodeto de chumbo (PbI_2). Os precursores podem ser depositados de forma simultânea ou independente, resultando em uma variedade de técnicas de deposição⁴¹. Dentre as várias técnicas de processamento de filmes de perovskitas documentadas até agora, três têm tudo maior destaque: deposição de solução em uma etapa, deposição sequencial de soluções em duas etapas, e processo de deposição assistida por vapor⁴².

Existem dois métodos de síntese por centrifugação (*spin coating*) do filme de perovskita MAPbI_3 : o método de uma etapa (Figura 2A) e o método de duas etapas (Figura 2B). No primeiro, o PbI_2 e o MAI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) são dissolvidos em uma única solução e esta é depositada por *spin coating*. A formação da perovskita por este método ocorre após o tratamento térmico do filme. Este método apresenta como desvantagem o difícil controle morfológico do filme de perovskita, prejudicando a qualidade e a reprodutibilidade²⁰. No método de duas etapas, inicialmente um filme de iodeto de chumbo é formado pela deposição e centrifugação de uma solução de PbI_2 , seguido, ou não, de posterior tratamento térmico do filme para a remoção do solvente residual. Na segunda etapa, uma solução de MAI é depositada sobre a camada de PbI_2 . Após a segunda etapa de deposição, é realizado outro tratamento térmico para a completa cristalização da perovskita²⁰.

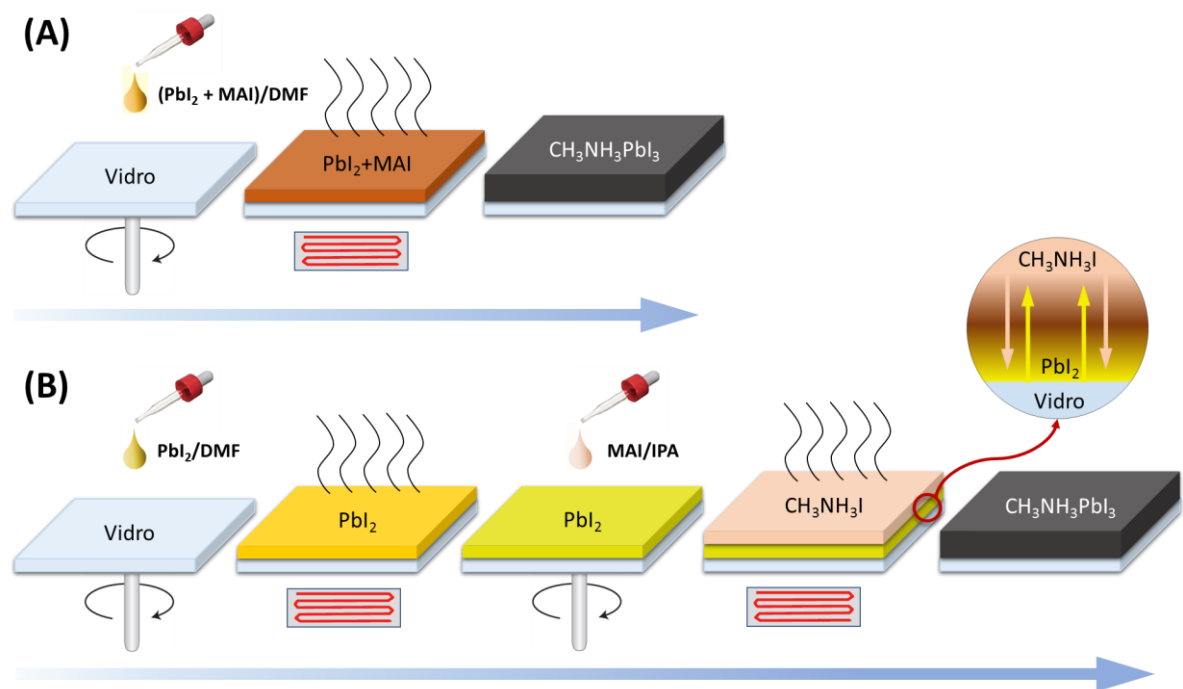


Figura 2 - Representação esquemática da técnica de fabricação de filmes finos de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por centrifugação (*spin coating*), pelo método de uma etapa (A) e pelo método sequencial de duas etapas (B).

Fonte: Adaptado de (IM et al., 2014)¹⁸

A formação da perovskita pelo método de centrifugação em duas etapas ocorre pela quebra da rede bidimensional do PbI_2 como resultado da interdifusão do MAI, acompanhado da reorientação dos cátions CH_3NH_3^+ (MA^+) para consequente formação da estrutura tridimensional MAPbI_3 ⁴³. Em uma perovskita híbrida, o íon orgânico MA^+ pode se movimentar no interior da vacância situada entre os octaedros de $[\text{PbI}_6]^{4-}$, e o espaçamento entre as camadas inorgânicas pode variar de acordo com a ocupação e orientação destes cátions orgânicos⁴⁴. A razão MA^+/PbI_2 tem papel importante no grau de compartilhamento dos halogêneos que, por sua vez, determinam o arranjo estrutural⁴⁵.

Um problema da deposição por duas etapas é a conversão incompleta do PbI_2 em perovskita. A conversão de PbI_2 em perovskita leva a uma expansão de aproximadamente duas vezes do volume inicial²⁰. Porém esta técnica se mostrou eficiente para fabricação dos filmes de perovskita em atmosfera ambiente, com alta umidade relativa⁴⁶.

O tratamento térmico tem duplo propósito no processo de formação da perovskita: remover o excesso de solvente remanescente no filme centrifugado e auxiliar a formação da estrutura cristalina de perovskita⁴⁷. É bem estabelecido que o

tratamento térmico dos filmes de MAPbI₃ provoca um aumento da cristalinidade e uma melhor uniformidade do filme⁴⁸, sendo que a cristalinidade do material tem um considerável efeito sobre a condutividade e recombinação das cargas⁴⁹. Foi proposto que o MAPbI₃ é encontrado tanto na fase cristalina, quanto em fase amorfa ou desordenada nos filmes, e estas regiões desordenadas do material são transformadas em cristalinas com o tempo de tratamento térmico⁴⁹. A temperatura de tratamento térmico exerce influência direta sobre o tamanho de grão da perovskita e, portanto, nas propriedades ópticas e estruturais da mesma.

Os solventes usados neste método devem ser ortogonais. A escolha de um solvente adequado é um fator determinante para a qualidade dos cristais resultantes. No caso das perovskitas híbridas, os solventes mais amplamente utilizados para o PbI₂ são: gama-butirolactona (GBL), N, N-dimetilformamida (DMF) e Dimetilsulfóxido (DMSO), enquanto um solvente muito utilizado para o MAI é o Isopropanol (IPA). O efeito dos diferentes solventes está relacionado aos seus diferentes graus de coordenação com os precursores¹³.

A fim de se conseguir um melhor controle sobre a morfologia dos filmes, foi desenvolvido o método da engenharia de solventes. Este é um método que consiste na preparação de uma solução da perovskita em uma mistura de solventes, e, nos últimos segundos da deposição dessa solução por *spin coating*, um solvente de baixa polaridade é gotejado sobre a amostra, o que leva a formação de complexos coordenados com o solvente, que são convertidos em perovskita com o subsequente tratamento térmico²⁰.

Alguns autores observaram que a solução precursora de PbI₂ é composta por complexos de [PbI_x]ⁿ⁻ coordenados em diferentes graus com os solventes⁵⁰⁻⁵². As unidades de [PbI₆]⁴⁻ podem formar redes tridimensionais, bidimensionais, unidimensionais, ou mesmo, zero dimensionais, dependendo do compartilhamento de iodo nos vértices das unidades octaédricas⁵³. Os diferentes complexos se diferem em arranjos cristalográficos, estequiometria e comportamento óptico⁵⁴, desta forma, o processo de formação da perovskita é dependente do tipo e da quantidade destes complexos presentes na solução. Este contexto favorece o aparecimento de fases intermediárias a depender da concentração dos precursores e dos solventes, podendo estas reduzir a rápida cristalização entre o PbI₂ e MAI⁵⁵. Fases intermediárias, podem estar presentes no processo de formação da perovskita sob diferentes rotas de processamento, que governam a evolução do filme e a

morfologia final das microestruturas¹⁹. A influência do solvente DMF na formação de fases intermediárias durante o processo de cristalização da perovskita, tem sido analisada pelo método de centrifugação em uma etapa^{56,57}. Também foi visto que filmes de PbI_2 mergulhados em solução de MAI contendo uma mistura de DMF e IPA pode produzir diferentes fases intermediárias dependendo da concentração de MAI e da temperatura de tratamento térmico⁵⁸. O entendimento cinético de como a fase intermediária se transforma durante o tratamento térmico está ausente e ainda é objeto de estudo⁵⁵.

O desempenho dos dispositivos de perovskita é condicionado à qualidade da camada de perovskita formada, e esta é dependente das técnicas de deposição empregadas, dos parâmetros de deposição, da razão estequiométrica dos reagentes, do tipo de solvente empregado, da temperatura e do tempo de tratamento térmico, das condições do ambiente durante a síntese, dentre outros. Estes fatores determinam a maneira que irão ocorrer as transformações no material, e a conversão dos reagentes para a forma final de perovskita que, por sua vez, determinarão a morfologia, a homogeneidade, a cristalinidade e as propriedades eletro-ópticas do material.

2.1.3 TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR CENTRIFUGAÇÃO (*SPIN COATING*)

A técnica de *spin-coating* vem sendo empregada há décadas para a deposição de filmes finos. Esta técnica consiste em gotear uma solução usando uma micropipeta sobre um substrato e submetê-lo a uma rotação controlada mediante o emprego de um *spinner*, de forma a espalhar homoganeamente a solução. No *spinner*, é possível controlar a velocidade de rotação (rpm) e o tempo de rotação (segundos). No processo de rotação, diversas forças – gravitacional, viscosa, rotacional e centrífuga – agem para formar o filme. O substrato é submetido a uma rotação que se inicia após o gotejamento. O resultado final é uma película fina de filme sobre o substrato. As principais características do filme obtido são a uniformidade na espessura e a ausência de defeitos mecânicos.

A técnica permite obter filmes com espessuras na faixa dos nanômetros, com boa reprodutibilidade. A espessura e a morfologia do filme dependem da velocidade de rotação, do tempo de rotação, do tipo de solvente, tipo de material, da concentração relativa soluto/solvente bem como de processos pós-deposição, como tratamento térmico⁵⁹.



Figura 3 - Técnica de *spin-coating*.

2.1.4 TÉCNICAS DE ANÁLISES DOS MATERIAIS

2.1.4.1 Absorção Óptica

A técnica de Absorção óptica (AO) consiste em avaliar o quanto de luz um material absorve, levando em conta o quanto de luz é transmitida através do mesmo. A absorção de luz acontece quando ocorrem transições de elétrons entre os níveis eletrônicos de uma molécula ou átomo por mudanças de energia⁶⁰.

Assim, a técnica se baseia em uma medida de transmitância (T), que é determinada pela razão entre a intensidade da radiação que atravessa a amostra (I) e a intensidade da radiação incidente (I_0)⁶¹.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

A intensidade transmitida varia com a distância (l) que a radiação percorre, de acordo com a Lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l} \quad (3)$$

Onde ϵ é o coeficiente de absorção, c a concentração molar e l a espessura do material ao qual a luz atravessa. Assim, a absorbância (A) pode ser definida a partir da Lei de Beer-Lambert:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) \quad (4)$$

A absorbância pode ser dada em função do comprimento de onda ou da energia dos fótons, onde a energia está relacionada com o comprimento de onda pela relação:

$$E(eV) = \frac{1239,8}{\lambda(nm)} \quad (5)$$

A Figura 4 ilustra o esquema do aparato experimental utilizado neste trabalho para a obtenção dos espectros de absorção óptica em função do tempo de tratamento térmico:

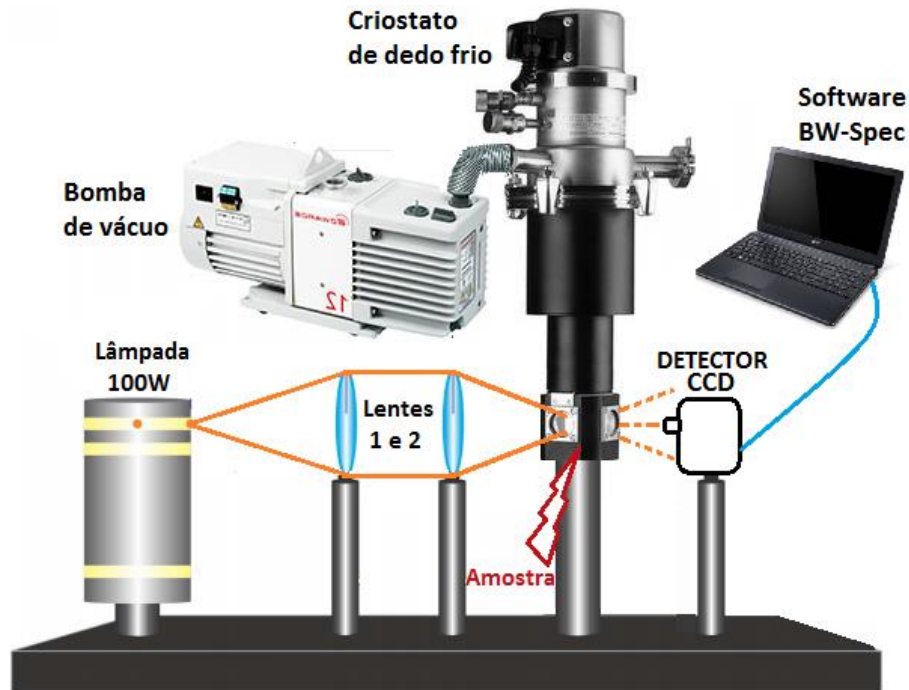


Figura 4 - Esquema do aparato experimental para medição da absorção óptica, contendo uma lâmpada de fonte xenônio de 100W, duas lentes convergentes, um criostato de dedo frio, uma bomba de vácuo, um detector do tipo CCD e um programa BW-Spec de processamento de dados.

2.1.4.2 Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL) é uma técnica utilizada para se obter as informações dos níveis energéticos de um material semiconductor. Ela ocorre quando o material absorve energia de um feixe incidente (fótons), o qual deve ser superior ao seu *band gap*, promovendo um elétron do seu estado fundamental para um estado excitado (de maior energia) disponível na banda de condução. Esta absorção da luz gera, portanto, um par elétron-buraco. No estado excitado, tanto o elétron na banda de condução, quanto o buraco na banda de valência, possuem excesso de energia. Em um próximo momento, através de um processo de relaxação intrabanda por emissão de fônons ópticos e acústicos (transição não radiativa), o elétron atinge o fundo da banda de condução e o buraco vai para o topo da banda de valência. Finalmente, após um intervalo de tempo característico do estado, ocorre a

recombinação do elétron com o buraco através da perda do excesso de energia, que corresponde à energia do espaçamento entre as bandas (*gap*) do semiconductor. Com esta recombinação radiativa, ocorre a liberação dessa energia absorvida na forma de luz. A análise dessa luz emitida contém informações sobre os níveis de energia envolvidos nessa transição os quais, por sua vez, são característicos de cada elemento, tornando seu espectro de emissão uma identidade única⁶².

O $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ é um material luminescente, o que significa que a saturação (*quenching*) da intensidade de fotoluminescência pode ser usada como medida da capacidade de extração de carga da camada de perovskita⁶³.

A técnica de fotoluminescência consiste na excitação da amostra por meio de um laser. Neste caso, as amostras foram excitadas por um laser de diodo de 405 nm. A detecção da emissão da amostra é realizada em função do comprimento de onda, e pode ser feita através de um espectrômetro. O esquema do sistema utilizado para medição da PL é apresentado na Figura 5

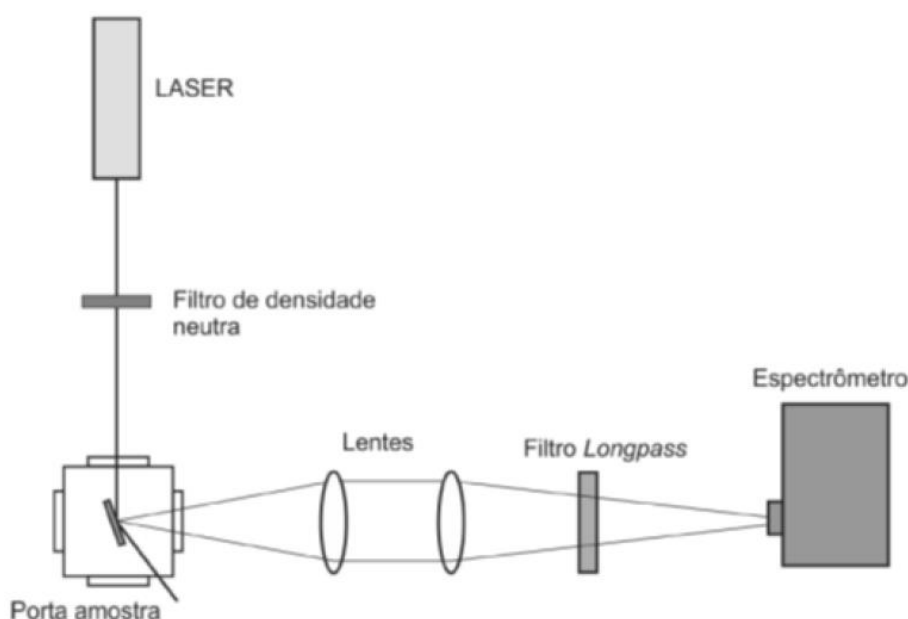


Figura 5 - Representação esquemática do sistema de medição de fotoluminescência
Fonte: (ZELAYA, 2015)⁵⁹

Para realização das análises ópticas, foi utilizado o criostato de dedo frio da Figura 6, o qual permite um ambiente a vácuo (que evita a oxidação da perovskita) e um controle de temperatura de 100 a 550 K. Este possui em seu interior um porta amostras contendo um orifício central, que permite que a radiação incida diretamente sobre a amostra.



Figura 6 - Criostato de dedo frio utilizado para as caracterizações ópticas do filme de perovskita. A imagem da direita representa o porta amostras deste criostato.

2.1.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (Figura 7) trouxe uma nova dimensão em estudos de morfologia, por produzir imagens de alta resolução e ampliação de até 300.000X. As imagens geradas por MEV são de caráter virtual, ou seja, as imagens da amostra são formadas em um monitor através da codificação dos sinais gerados pela interação elétron-amostra⁶⁴.



Figura 7 - Microscópio eletrônico de varredura EVO MA 15, da marca Zeiss.

O princípio do funcionamento do MEV se baseia na emissão de um feixe de elétrons gerado a partir de um filamento de tungstênio por efeito termoiônico, ou através de outras fontes. Os elétrons gerados sob alto vácuo são acelerados por uma diferença de potencial que varia entre 0,3 keV a 30 keV. Da colisão dos elétrons com a amostra, são gerados uma série de sinais diferentes que são captados por detectores específicos e transformados em sinais elétricos. Dos sinais gerados, os elétrons secundários e os retroespalhados são os utilizados para a formação das imagens⁶⁴.

Um efeito indesejado que pode ocorrer em amostras não condutoras é o efeito de carregamento. Neste, os elétrons se acumulam na superfície da amostra prejudicando a formação da imagem. Assim as amostras não metálicas são recobertas com uma fina camada de um material condutor permitindo o fluxo dos elétrons, evitando este efeito.

2.1.4.4 Difração de Raio-X

Somente a análise morfológica é insuficiente para uma completa caracterização do material, pois não fornece informações a respeito da disposição dos átomos no material. Para obter informações sobre os arranjos cristalinos presentes no material, utiliza-se a técnica de difração de raio X (DRX).

A técnica se baseia em um fenômeno da física ondulatória chamado de interferência. Uma onda, ao encontrar uma fenda ou um obstáculo da mesma ordem de grandeza do seu comprimento de onda, sofre desvios. Se a interferência sofrida pelo feixe gerar uma dispersão de feixes em direções específicas, tem-se o fenômeno da difração⁶⁵. Nesta técnica, um feixe de raios X é incidido sob a amostra em diferentes ângulos e parcialmente refletido pelos seus planos cristalográficos, com um ângulo igual ao incidente, e detectado por um sensor.

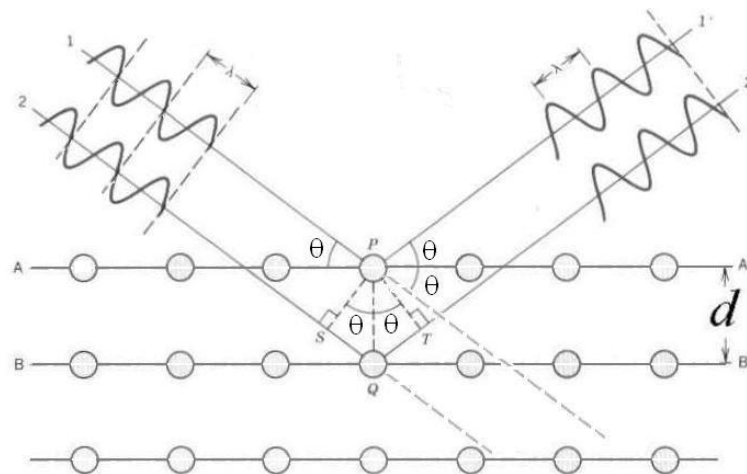


Figura 8 - Difração de raio-x em uma estrutura cúbica cristalina
 Fonte: (CALLISTER, 2011)⁶⁵

A difração, nas redes cristalinas, é regida segundo a Lei de Bragg. Esta lei diz que, para haver a formação de um padrão de difração, é necessário que a diferença de caminho óptico seja proporcional ao comprimento de onda incidente, ou seja:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Onde: n é a ordem da difração, d é a distância interplanar, $2d\sin\theta$ é a diferença de caminho óptico, θ é o ângulo de incidência e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 MATERIAIS

Para a confecção dos filmes de perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, foram utilizados os reagentes químicos da Tabela 1, todos obtidos da empresa Sigma-Aldrich.

Tabela 1 - Relação e características dos materiais utilizados.

Materiais	Nomenclatura	Pureza
PbI ₂	Iodeto de chumbo	99%
DMF	N,N-Dimetil-formamida	99,8% Anidro
CH ₃ NH ₃ I (MAI)	Iodeto de Metil-amônio	98%
IPA	Álcool Isopropílico	99,5% Anidro

2.2.2 MÉTODOS

As etapas de limpeza do substrato foram realizadas de acordo com o trabalho de Zelaya⁵⁹. Devido ao baixo custo, o vidro de microscópio foi utilizado como substrato para a deposição da camada de perovskita. Este vidro foi cortado em dimensões de 2,4 x 1,05 cm, com auxílio de um cortador de vidros e, em seguida, submetido a etapa de limpeza.

O processo de limpeza do substrato consiste em três fases. A primeira consiste de uma lavagem rápida, inserindo os substratos em um béquer de 100 mL contendo água destilada e três gotas de detergente, sendo o conjunto levado ao banho ultrassônico por 5 minutos. Este processo é repetido por duas vezes. A segunda fase consiste na imersão do substrato em um Becker contendo álcool isopropílico (IPA), com posterior banho ultrassônico por 10 minutos. Os substratos permanecem nesta solução até serem utilizados. Por último é realizada a secagem dos substratos com uma secadora de cabelos.

Os precursores da síntese da perovskita são obtidos pela dissolução do PbI₂ e do MAI em DMF e IPA, respectivamente. Como ambos PbI₂ e MAI são solúveis em DMF, o IPA é utilizado como solvente do MAI, pois o PbI₂ exibe baixa solubilidade neste solvente, evitando assim que o *spin coating* do MAI remova a camada de PbI₂.

Para confecção dos filmes de perovskita utilizados na análise de concentrações, primeiramente, uma solução de PbI_2 em DMF, à 70 °C, é depositada sobre um substrato de vidro e rotacionada no *spinner*. Em seguida, alguns dos filmes de PbI_2 são tratados termicamente em placa aquecedora (atmosfera ambiente). Em seguida, uma solução de MAI em IPA, é depositada sobre o filme de PbI_2 , e posteriormente submetida ao tratamento térmico em placa aquecedora ou no interior do criostato (vácuo). As quantidades depositadas e os parâmetros de *spin coating* empregados (velocidade e tempo de rotação) tanto na primeira quanto na segunda etapa de deposição são sempre idênticos. O conjunto amostral utilizado neste trabalho e os parâmetros de sua síntese estão representados pela Tabela 2.

Tabela 2 - Conjunto amostral utilizado.

Amostra	Quantidade depositada (μL)	Spin Coating (rpm/s)	Concentração PbI_2 (M)	TT 1ª etapa (°C/min)	Concentração MAI (M)	TT 2ª etapa (°C/min)
A1	75	3500/30	1	-	0,25	110/15
B1	75	3500/30	1	-	0,25	-
B2	75	3500/30	1	-	0,25	100/10
B3	75	3500/30	1	-	0,25	100/20
B4	75	3500/30	1	-	0,25	100/30
C1	75	3000/30	0,5	100/10	0,13	100/10
C2	75	3000/30	0,5	100/10	0,25	100/10
C3	75	3000/30	0,5	100/10	0,38	100/10
C4	75	3000/30	0,5	100/10	0,50	100/10
C5	75	3000/30	1	100/10	0,13	100/10
C6	75	3000/30	1	100/10	0,25	100/10
C7	75	3000/30	1	100/10	0,31	100/10
C8	75	3000/30	1	100/10	0,38	100/10
C9	75	3000/30	1	100/10	0,50	100/10
D1	75	3500/30	1	100/10	0,13	100/10
D2	75	3500/30	1	100/10	0,38	100/10
D3	75	3500/30	1	100/10	0,50	100/10
E1	100	1500/30	1	80/10	0,25	100/145

2.2.3 CARACTERIZAÇÕES

As propriedades ópticas dos filmes de perovskita foram caracterizadas com o auxílio de um mini espectrômetro CCD, modelo BRC112E da marca BWTEK, operando na faixa de 350 a 900 nm. Os dados foram processados no software BW-Spec. Foi utilizado uma fonte de luz xenônio de 100 W para as medidas de absorção óptica, e um laser de diodo de 405 nm com 100 mW de potência para as medidas de fotoluminescência.

As medidas de DRX dos filmes de perovskita foram realizadas no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X (LARX – Multiusuários – UEL), com um difratômetro modelo X'Pert PRO MPD da marca PANalytical, operando com uma fonte de radiação de Cu- $k\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30mA, ângulo de 5-60°, passo angular 0,05° e passo de tempo de 2 segundos, sob a supervisão do professor Alexandre Urbano. Os resultados foram analisados e comparados com as respectivas fichas cristalográficas JCPDS.

As Microscopias Eletrônicas de Varredura foram realizadas no microscópio EVA MA 15, da marca Zeiss, com filamento de tungstênio, operando com uma tensão de 20 kV. O equipamento está localizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM, na sede Centro da UTFPR – *câmpus Curitiba*.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 9 apresenta os espectros de absorção óptica da amostra A1, obtidos segundo a sequência de deposição dos precursores sobre uma lâmina de vidro, com subsequente tratamento térmico em um ambiente a vácuo. O filme de PbI_2 (curva preta) formado sobre a superfície de vidro, exibe coloração amarela, translucidez e bom recobrimento de superfície, conforme *inset* da Figura 9. O mesmo apresenta máximos de absorção localizados em 388 nm, 460 nm e 495 nm.

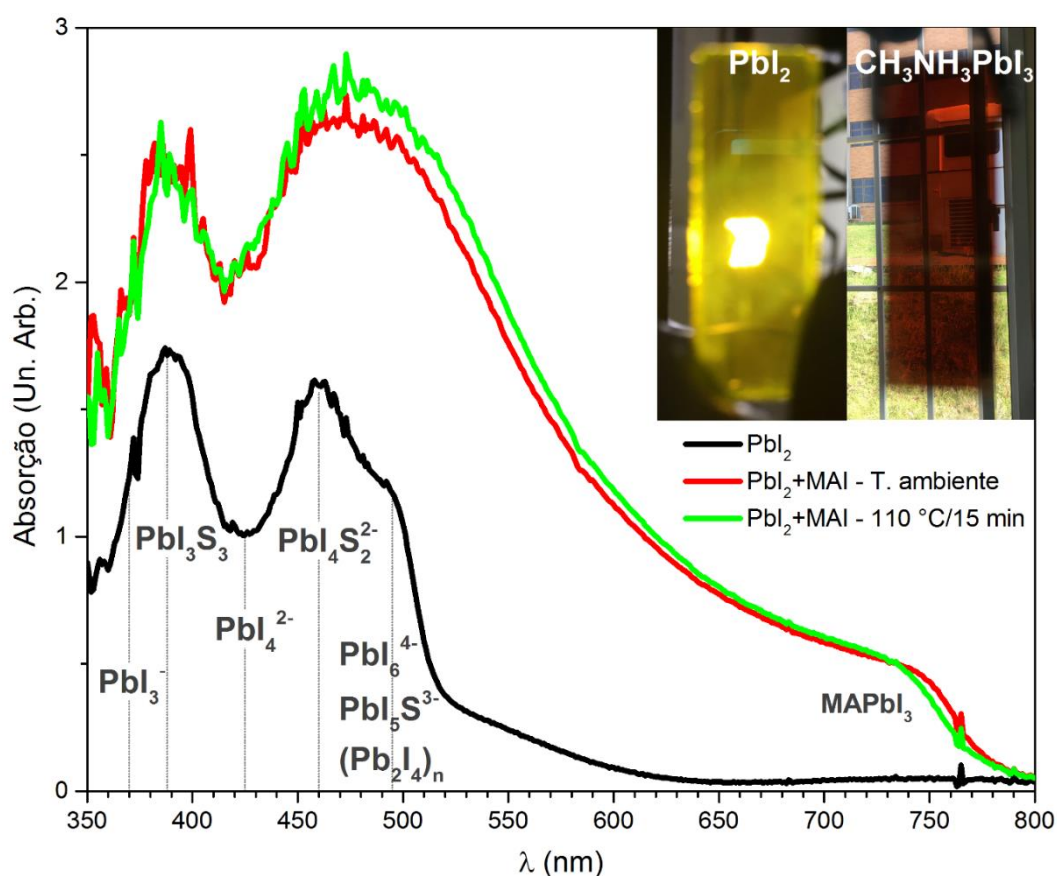


Figura 9 - Espectros de absorção óptica da amostra A1. A curva preta representa o filme de PbI_2/DMF (1M), seco em temperatura ambiente por 5 minutos; A curva vermelha representa o mesmo filme de PbI_2 , após a deposição e centrifugação da solução MAI/IPA (0,25M), em temperatura ambiente; A curva verde representa o filme PbI_2/MAI após 15 minutos de tratamento térmico a 110 °C. As bandas de absorção das espécies estão representadas pelo seu $\lambda_{\text{máx}}$ como uma linha vertical tracejada. O tratamento térmico foi realizado no interior de um criostato, sob vácuo. A imagem da esquerda representa o filme de PbI_2 do qual foi obtido a curva preta e a imagem da direita representa o filme PbI_2/MAI em temperatura ambiente (curva vermelha).

Foi constatado que o PbI_2 (330 nm) sofre complexações na presença de íons de iodo em excesso, produzindo compostos solúveis, como: PbI_3^- (370 nm); PbI_4^- (425 nm) e espécies de maior coordenação⁵². A coordenação do chumbo ocorre com a competição entre moléculas de solvente e os íons iodeto que, conseqüentemente, determinam as espécies existentes na solução precursora e nos filmes, onde espécies como PbIS_5^+ ; PbI_2S_4 ; PbI_3S_3^- ; $\text{PbI}_4\text{S}_2^{2-}$; $\text{PbI}_5\text{S}_2^{3-}$; PbI_6^{4-} assim como cadeias 1D de $[\text{Pb}_2\text{I}_4]_n$ podem estar presentes⁵¹. É conhecido que as moléculas de solvente DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) se intercalam no espaçamento entre as camadas bidimensionais de PbI_2 , sendo que o Pb^{2+} se coordena com moléculas de DMF através da ligação $[\text{Pb-O}]$, levando a formação de cristais de $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$ ⁵⁷. Também foi relatado que a solução de PbI_2 contém dispersões coloidais, formadas por complexos de $[\text{Pb-I}]_n$ ⁶⁶. As bandas de absorção de algumas destas espécies, estão representadas no gráfico por linhas verticais tracejadas. Ainda, observa-se uma absorção na região entre 520 e 630 nm do espectro do filme de PbI_2 , o qual, no melhor de nosso conhecimento, ainda não há na literatura, relatos sobre sua origem. Segundo Stamplecoskie et al.⁵², existe um equilíbrio entre os múltiplos complexos halogêneos em solução, sendo estes cineticamente instáveis. Assim é possível que existam complexos de ordem superior (com diferentes graus de coordenações) na solução que não foram isolados e quantificados pela comunidade acadêmica.

Após a deposição da solução de MAI/IPA (0,25M) sobre o filme de PbI_2 , foi realizado a centrifugação a 3500 rpm por 30 segundos. Observou-se que, durante a centrifugação, o filme passa por uma mudança de coloração, de amarelada para marrom clara, mantendo a translucidez e o recobrimento de superfície, conforme pode ser observado no *inset* da Figura 9. Xiao et al.⁶⁷, observou que a cristalização da perovskita ocorre durante o processo de centrifugação, evidenciando a rápida reação entre o PbI_2 e o MAI mesmo antes do processo de tratamento térmico. O espectro de absorção óptica do filme recém centrifugado comprova a formação da fase perovskita durante a centrifugação, caracterizada pela absorção em 760 nm, a qual é comumente atribuída a transição característica envolvendo a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ⁶⁸. Além da cristalização da perovskita após a deposição do MAI, há um aumento na intensidade de absorção na região entre 530 a 740 nm do espectro. O ganho de intensidade de absorção na região compreendida entre as absorções características dos complexos de PbI_2 e de perovskita tem sido debatido na comunidade científica e ainda é um

assunto em aberto^{47,51,52,69,70}. É possível notar que as bandas de absorção em baixos comprimentos de onda (<520 nm) tiveram um ganho de intensidade após a deposição do MAI, no entanto permaneceram com as mesmas características espectrais exibidas pelo filme de PbI_2 , indicando a presença de complexos de $[\text{PbI}_x]^{n-}$ remanescentes no filme, que não reagiram para a formação da perovskita.

O tratamento térmico do filme foi efetuado no interior de um criostato de dedo frio, em atmosfera de vácuo, o qual promoveu um aumento da absorção óptica na região de 500 a 640 nm, além de um deslocamento “*blue-shift*” da absorção da perovskita da ordem de 10 nm. Mesmo com o tratamento térmico, permanecem inalteradas as absorções em baixos comprimentos de onda.

A fim de investigar os efeitos decorrentes do tratamento térmico, em atmosfera ambiente, sobre a dinâmica de transformações do filme PbI_2/MAI , medidas de DRX e MEV foram efetuadas após a etapa de centrifugação do MAI, com diferentes tempos de tratamento térmico a 100 °C, em uma placa aquecedora (Amostras B1, B2, B3 e B4). Ressalta-se que, neste caso, a camada de PbI_2 não foi submetida ao tratamento térmico, antes do processo de deposição do MAI (Figura 11).

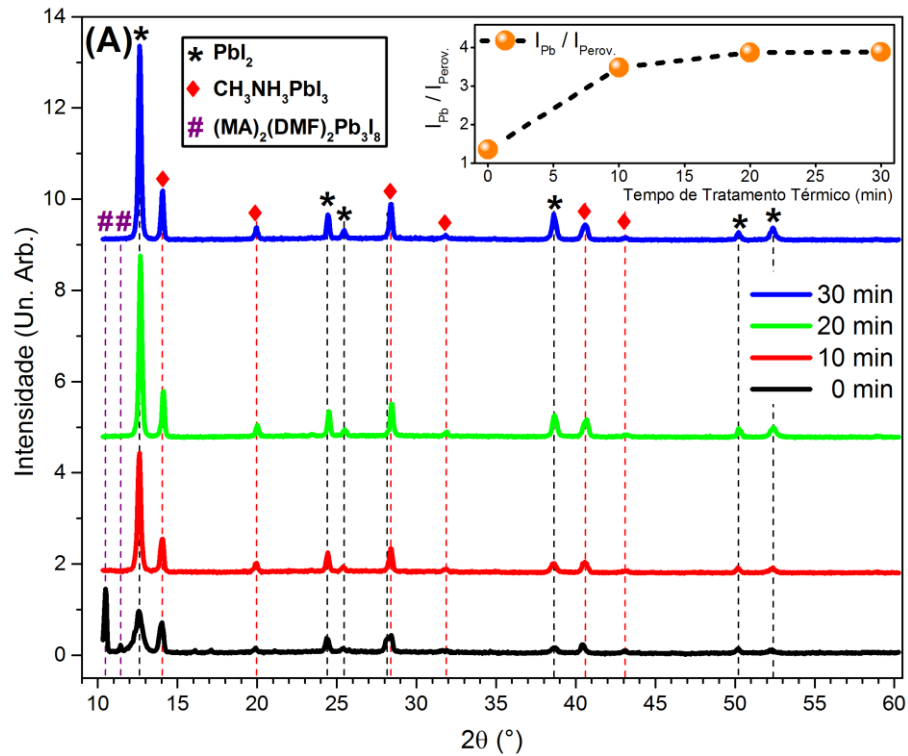


Figura 10 - Difratomogramas dos filmes (4:1) Pbl₂/MAI em função do tempo de tratamento térmico à 100 °C, em placa aquecedora (amostras B1, B2, B3 e B4). O gráfico no canto superior direito do difratograma representa a intensidade relativa entre o pico em 12,6° (I_{Pb}) do Pbl₂ e o pico em 14,1° ($I_{Perov.}$) da perovskita, em função do tempo de tratamento térmico.

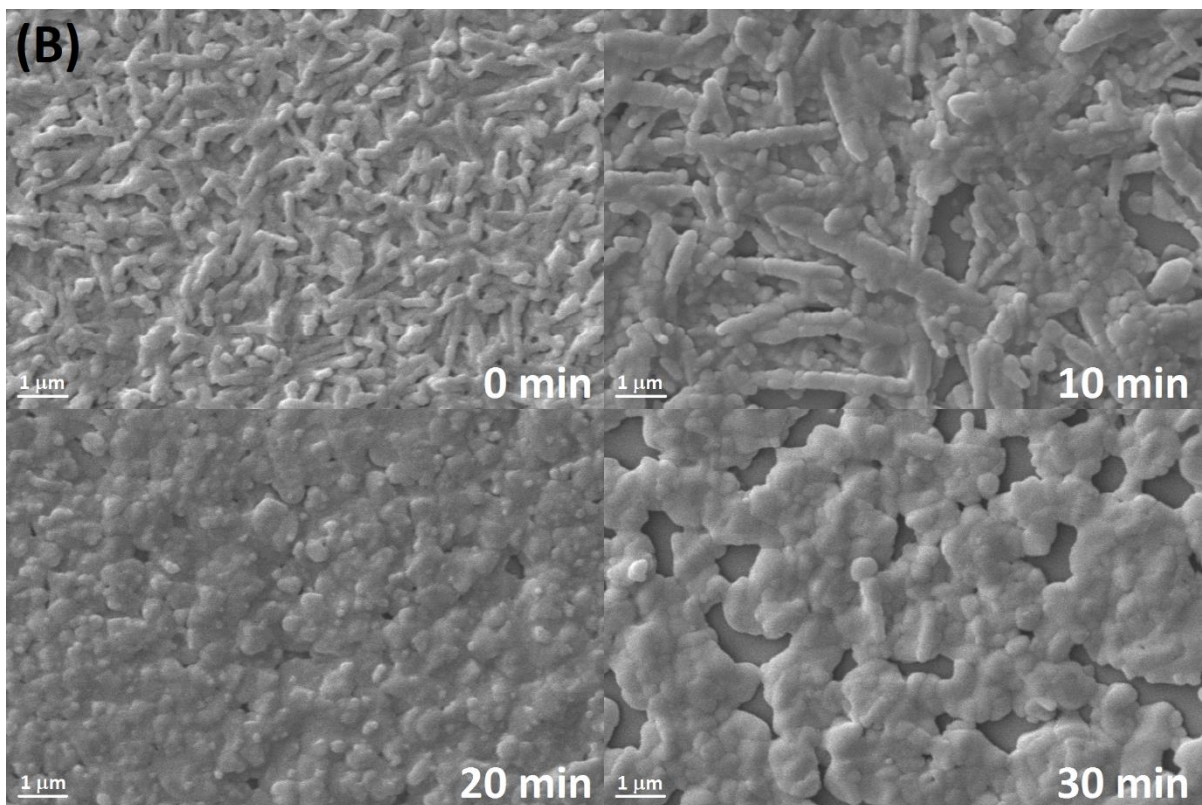


Figura 11 - Microscopias Eletrônicas de Varredura dos filmes (4:1) Pbl₂/MAI em função do tempo de tratamento térmico à 100 °C, em placa aquecedora (amostras B1, B2, B3 e B4).

Analisando o difratograma do filme PbI_2/MAI após centrifugação e anterior ao tratamento térmico (0 min), partindo de uma análise comparativa dos resultados obtidos com os cartões padrão para a perovskita tetragonal (4 mm) (JCPDS 241477) e para o PbI_2 na fase hexagonal (JCPDS n° 73-1754), nota-se que o filme apresenta três fases: a fase cristalina PbI_2 hexagonal, caracterizada pelos picos de difração localizados em $12,6^\circ$; $25,5^\circ$; $38,6^\circ$ e $52,3^\circ$, referentes aos planos (001); (002); (003) e (004),^{54,63,71} respectivamente; a fase perovskita tetragonal, cujos picos de difração, estão presentes em $14,17^\circ$ (110), $28,49^\circ$ (220), $43,27^\circ$ (330)⁴⁷, $31,86^\circ$ (310) e $43,19^\circ$ (314)⁷¹, e a fase cristalina ortorrômbica do sistema $(\text{MA})_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$, recentemente descoberto, que possui picos de difração em $10,24^\circ$ e $11,42^\circ$. Conforme relatado no trabalho de Petrov et al.⁵⁸, esta fase cristalina é formada para alta concentração relativa de PbI_2 ($3\text{PbI}_2:2\text{MAI}$) e se decompõem em duas fases: MAPbI_3 e PbI_2 . Como pode ser observado na Figura 11, a intensidade dos picos do MAPbI_3 e do PbI_2 aumentam com o tempo de tratamento térmico corroborando com o aumento das fases destas duas estruturas, em detrimento da dissociação da fase intermediária $(\text{MA})_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$.

O gráfico inserido no canto superior direito da Figura 11, ilustra a razão entre a intensidade do pico do PbI_2 ($12,6^\circ$) e da perovskita ($14,1^\circ$), em função do tempo de tratamento térmico. A razão entre as fases, quando antes ao tratamento térmico, é semelhante. Entretanto, a proporção de PbI_2 aumenta, até se estabilizar em vinte minutos de tratamento térmico. Este comportamento nos mostra que a decomposição da fase intermediária gera mais PbI_2 que MAPbI_3 . Vale ressaltar que a intensidade do pico em $14,17^\circ$ (110), está diretamente relacionada com a cristalinidade do filme fino de perovskita⁷¹. Corroborando com a absorção óptica, o difratograma comprova a existência da fase PbI_2 e da fase perovskita no filme não tratado termicamente, e confirma que o tratamento térmico empregado não foi capaz de promover a transformação completa dos complexos de PbI_2 em estrutura perovskita, nesta condição de excesso de PbI_2 .

A presença de fases intermediárias de $\text{PbI}_2/\text{MAI}/\text{DMF}$ no processo de formação da perovskita já foi previamente reportada por alguns autores^{54,57,72-74}. Guo et al.⁷², utilizando o método de deposição em uma etapa, reportou que as fases intermediárias são originadas a partir da intercalação do componente orgânico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ na rede inorgânica de PbI_2 , durante a evaporação do solvente. Conforme ilustrado na Figura 12, a inserção de MAI em um filme de PbI_2/DMF , promove a

intercalação de ambas as moléculas CH_3NH_3^+ e DMF no espaço entre as camadas do PbI_2 hexagonal, resultando em uma expansão da rede do PbI_2 e um maior espaçamento entre cada camada inorgânica, estabelecendo uma estrutura característica, composta por camadas orgânica-inorgânica alternadas, as quais são apontadas como sendo fases intermediárias⁵⁷. A adição de MAI enfraquece a interação entre o DMF e o PbI_2 , pois além de o componente orgânico situar-se em uma posição mais próxima à rede do PbI_2 ⁷², existe uma forte interação entre as moléculas DMF e CH_3NH_3^+ ⁷³. As camadas alternadas orgânicas-inorgânicas são organizadas com um alto grau de orientação devido as atrações iônicas entre o CH_3NH_3^+ e os octaedros de $[\text{PbI}_6]^{4-}$, enquanto que interações de Van der Waals ocorrem nas cadeias orgânicas da camada molecular. Tais forças de interação mantêm a estrutura em um confinamento bidimensional⁵⁴. A modificação estrutural desencadeada pelo tratamento térmico é acompanhada pela remoção das moléculas de DMF da fase intermediária, proporcionando a reação entre as moléculas de CH_3NH_3^+ e PbI_2 , mediante o rearranjo estrutural das unidades $[\text{PbI}_6]^{4-}$, que se conectam pelos vértices das unidades octaédricas ao longo da rede inorgânica, para formação da perovskita tridimensional $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ^{54,57}.

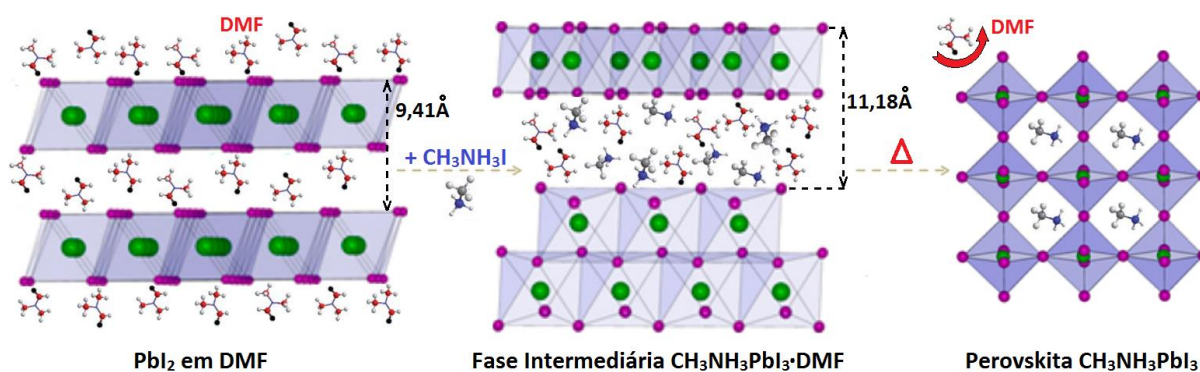


Figura 12 - Representação esquemática do processo de formação da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Ao ser adicionado, o componente orgânico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ se intercala na rede inorgânica de PbI_2/DMF , promovendo a formação da fase intermediária $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{DMF}$, o que leva a uma expansão da rede ao longo do eixo c. O posterior tratamento térmico induz a evaporação do solvente DMF, favorecendo a cristalização da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Fonte: Adaptado de (SHEN et al., 2014)⁵⁷ e (HAO et al., 2014)⁷³

Constata-se assim, que fases intermediárias podem estar presentes quando ocorre a interação entre os precursores e os solventes, no processo de formação da perovskita. Estruturas híbridas compostas por camadas bidimensionais orgânica-inorgânica alternadas possuem a fórmula genérica A_2MX_4 ⁷⁴, enquanto que estruturas

compostas por uma dupla camada inorgânica intercalada com uma camada orgânica, contendo dimensionamento 2,5D, detém a fórmula genérica $A_2(\text{MA})_2\text{Pb}_2\text{I}_7$ ⁵⁴. Devido à natureza iônica dos precursores da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, também é possível que existam complexos de iodeto de chumbo ($[\text{PbI}_3]^-$, $[\text{PbI}_4]^{2-}$, $[\text{PbI}_5]^{3-}$ ou $[\text{PbI}_6]^{4-}$) no entorno dos íons CH_3NH_3^+ solvatados com DMF, os quais podem formar coloides, que são favorecidos pela presença de impurezas, ou de agentes redutores presentes na solução precursora⁶⁶.

Trabalhos sobre a ação dos solventes na formação da perovskita mostram a importância do solvente DMF na mudança de estrutura 3D para 1D da perovskita MAPbI_3 ⁵⁸. Foi visto que a adição do DMF durante a segunda etapa de deposição, dissolve o filme de PbI_2 pré-depositado, e este atua como sítio preferencial para reação com o MAI, favorecendo o crescimento unidimensional. Em dada quantidade de DMF, a concentração de MAI determina a estrutura dos nanofios⁷⁵. Foi relatado que o contato do IPA com o filme de PbI_2 -DMF faz com que o PbI_2 se precipite imediatamente, uma vez que a extração do DMF pelo IPA aumentará drasticamente a supersaturação do PbI_2 ⁷⁶. É importante relatar que a sequência de formação dos nanofios inclui a formação de fases intermediárias, que atuam como agentes direcionadores da estrutura⁷⁷. Assim, a característica morfológica da fase intermediária é importante para a morfologia do filme de perovskita.

Na Figura 11, estão presentes as imagens de microscopia das amostras de PbI_2/MAI submetidas a diferentes tempos de tratamento térmico. Observa-se que o filme sem tratamento térmico (0 min) apresenta um conjunto de agregados esféricos que se unem para formar uma estrutura uniforme do tipo nanofios, bem distribuídos sobre a superfície de vidro. Com um curto intervalo de tempo de tratamento térmico (10 minutos), o comprimento e o diâmetro destes nanofios aumentam, assim como sua razão comprimento/diâmetro. Como a morfologia da fase intermediária $(\text{MA})_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$ identificada é do tipo agulha, conforme relatado por Petrov et al.⁷⁸, já era esperado que a fase final do filme de perovskita fosse de nanofios. A característica de crescimento 1D formada pela união de aglomerados foi explicada por Yan et al.⁴⁵, como resultado de um crescimento coloidal, compostos por planos sobrepostos de intermediários de PbI_2 na direção (100), que são unidos pelo compartilhamento de halogêneos. Com 20 minutos de tratamento térmico, o filme muda drasticamente sua morfologia, deixando de preservar o formato 1D da fase intermediária, passando a apresentar uma estrutura composta por agregados de

partículas com formato aparentemente esférico e, conforme o filme é tratado termicamente por 30 minutos, ocorre um aumento do tamanho dos grãos e a geração de buracos, conseqüentemente diminuindo o recobrimento de superfície, similarmente ao que ocorre em um processo de sinterização.

Alguns artigos dissertam sobre a formação coloidal dos nanofios a partir da interação inicial do PbI_2 com o DMF, e a influência do MAI no crescimento dos cristais^{45,75}. O PbI_2 quando dissolvido em DMF, se ordena na direção planar (001), devido à quebra das fracas interações de Van der Waals entre os planos (001), e então se coordena com o DMF para quebrar algumas ligações químicas no interior da camada (001) para completa dissolução. Quando o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ é adicionado à solução de PbI_2 , o mesmo é propenso a se precipitar devido a competição de dissolução com o MAI. É o MAI que vai se coordenar seletivamente com o PbI_2 na borda deste plano (001) devido a ligações pendentes nestes locais. Assim, esse modo de coordenação seletiva permite que o MAI atue como surfactante neste estágio para formar os nanofios coloidais de PbI_2 . Estes nanobastões ficam empilhados no plano (001), e amarrados juntos na forma de feixes de nanobastões através do compartilhamento dos átomos halogêneos. Um aumento na quantidade de componente orgânico faz com que a solução de MAI se torne um solvente, dissolvendo o colóide de PbI_2 precipitado e o coordenando de volta em direção a uma transformação tetragonal para coordenação máxima, fazendo com que a morfologia em 1D diminua e desapareça, enquanto camadas de discos hexagonais se tornam observáveis. Um aumento do conteúdo de componente orgânico entrará no modo de coordenação não seletiva, fazendo com que o tamanho dos colóides diminua, gerando cristais de perovskita menores⁴⁵. Desta forma, acreditamos que o ligeiro deslocamento da absorção da perovskita em 760 nm, gerado após tratamento térmico por 15 minutos (Figura 9), pode estar associado com a alteração dos tamanhos dos nanofios de perovskita, uma vez que a diminuição do tamanho dos nanofios pode aumentar o confinamento quântico dos filmes de perovskita, onde o tempo de tratamento térmico leva a estruturas com diferentes tamanhos de partículas. Resultados recentes mostram que a variação de tamanho de nanoplaquetas de perovskitas sintoniza a absorção óptica destes nanomateriais de 430 a 520 nm^{77,79,80}.

Ainda que a caracterização completa das características espectrais do estado excitado da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ continue indefinida, já foi relatado que a

estequiometria dos precursores exerce influência sobre a intensidade de absorção do espectro visível, com o filme sendo depositado pelo método de uma etapa⁶⁹. Portanto, foi feito um conjunto amostral com diferentes concentrações das soluções precursoras, para avaliar a influência da estequiometria nas propriedades ópticas e estruturais da perovskita, pelo método de deposição sequencial em duas etapas (Amostras C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8 e C9).

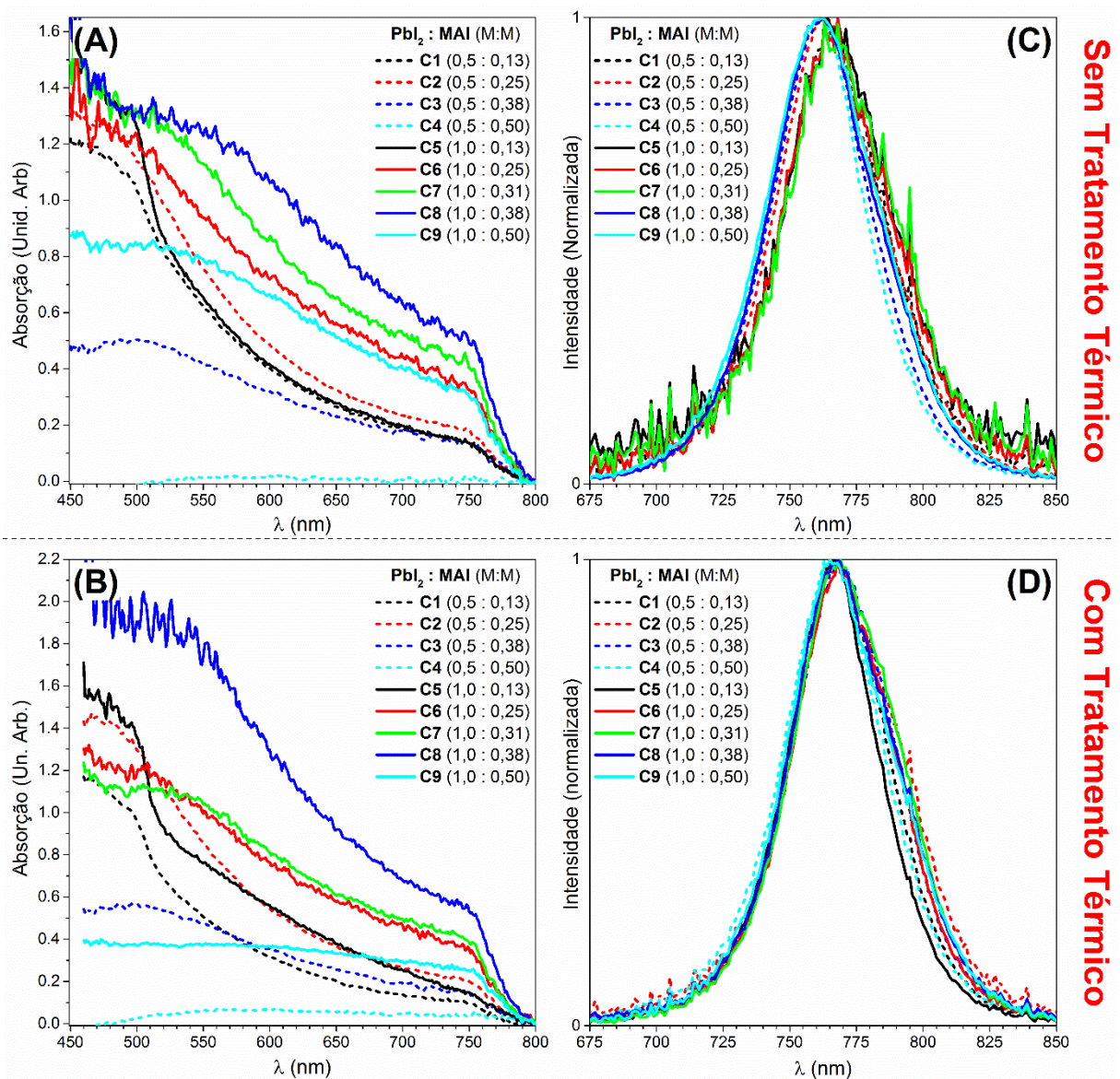


Figura 13 - Espectros de absorção óptica e fotoluminescência dos filmes de perovskita contendo diferentes razões estequiométricas entre os precursores PbI_2 e MAI (amostras C1 a C9), antes da etapa de tratamento térmico (A e C), e após o tratamento térmico à $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos em placa aquecedora (B e D).

A Figura 13 apresenta os espectros de absorção óptica e fotoluminescência dos filmes de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ produzidos com diferentes concentrações dos

precursores (PbI_2 e MAI), antes e após o processo de tratamento térmico a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos, da segunda etapa de deposição. Neste caso, foi realizado o tratamento térmico do filme de PbI_2 a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos, antes do processo de deposição do MAI. Os espectros de absorção óptica apresentam dois ombros de absorção: um ombro, localizado em 760 nm , cuja posição em comprimento de onda é fixa, independentemente da concentração dos precursores; e outro, em menor comprimento de onda, cuja posição e intensidade variam com a concentração dos precursores. Na Figura 13A, nota-se que a amostra contendo baixa concentração de MAI ($0,13\text{M}$) apresenta absorção da perovskita em 760 nm , assim como uma absorção acentuada em baixos comprimentos de onda, que são características do complexo de PbI_2 , conforme evidenciado na Figura 9. Analisando a partir da amostra com baixa concentração de PbI_2 ($0,5\text{M}$) e seguindo a ordem do aumento da concentração do MAI, observa-se que, de forma geral, conforme aumenta a concentração de MAI, ocorre um aumento de intensidade da AO de toda região espectral até uma dada concentração de MAI ($0,25\text{M}$), onde a partir deste valor, ocorre uma rápida diminuição da absorção em todo o espectro. Além disto, o aumento da concentração de MAI desloca as absorções correspondentes aos complexos de PbI_2 para maiores comprimentos de onda. Quando a concentração de PbI_2 sobe de $0,5\text{M}$ para $1,0\text{M}$, observa-se que, de forma geral, tanto a intensidade de absorção da perovskita quanto a absorção associada aos complexos de PbI_2 aumentam, e o deslocamento “*red shift*” do pico associado ao PbI_2 se intensifica. Assim, para baixa concentração de PbI_2 , baixos valores de concentração de MAI são suficientes para se ligarem ao PbI_2 e formar a estrutura de perovskita, e com o aumento de $0,5$ para 1M de PbI_2 observa que é necessário mais material de MAI para estabilizar as ligações com o PbI_2 para a formação da perovskita. Para baixas concentrações de MAI, há muita sobra de PbI_2 e assim as espécies intermediárias $[\text{PbI}_x^{n-}]$ podem estar presentes nos filmes. O efeito da concentração sobre os filmes submetidos ao tratamento térmico, apresentaram comportamento espectral semelhante ao filme não tratado termicamente (Figura 13B).

Os espectros de PL da Figura 13 possuem um pico de perfil gaussiano característico, e claramente um ombro adicional na região de maior comprimento de onda. O deslocamento dos picos de fotoluminescência em decorrência da concentração dos precursores e do processo de tratamento térmico estão quantificados pela Figura 14.

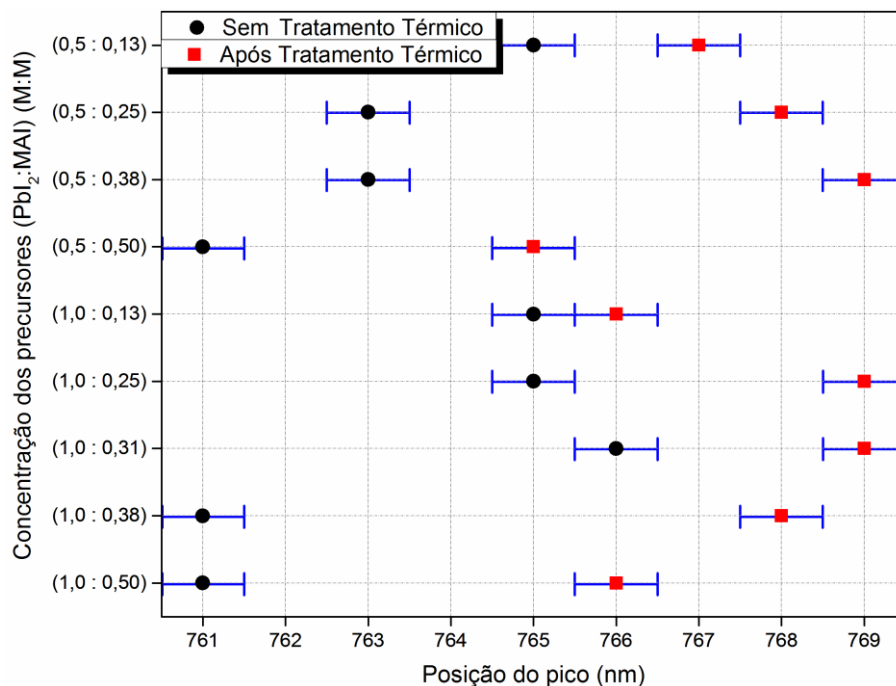
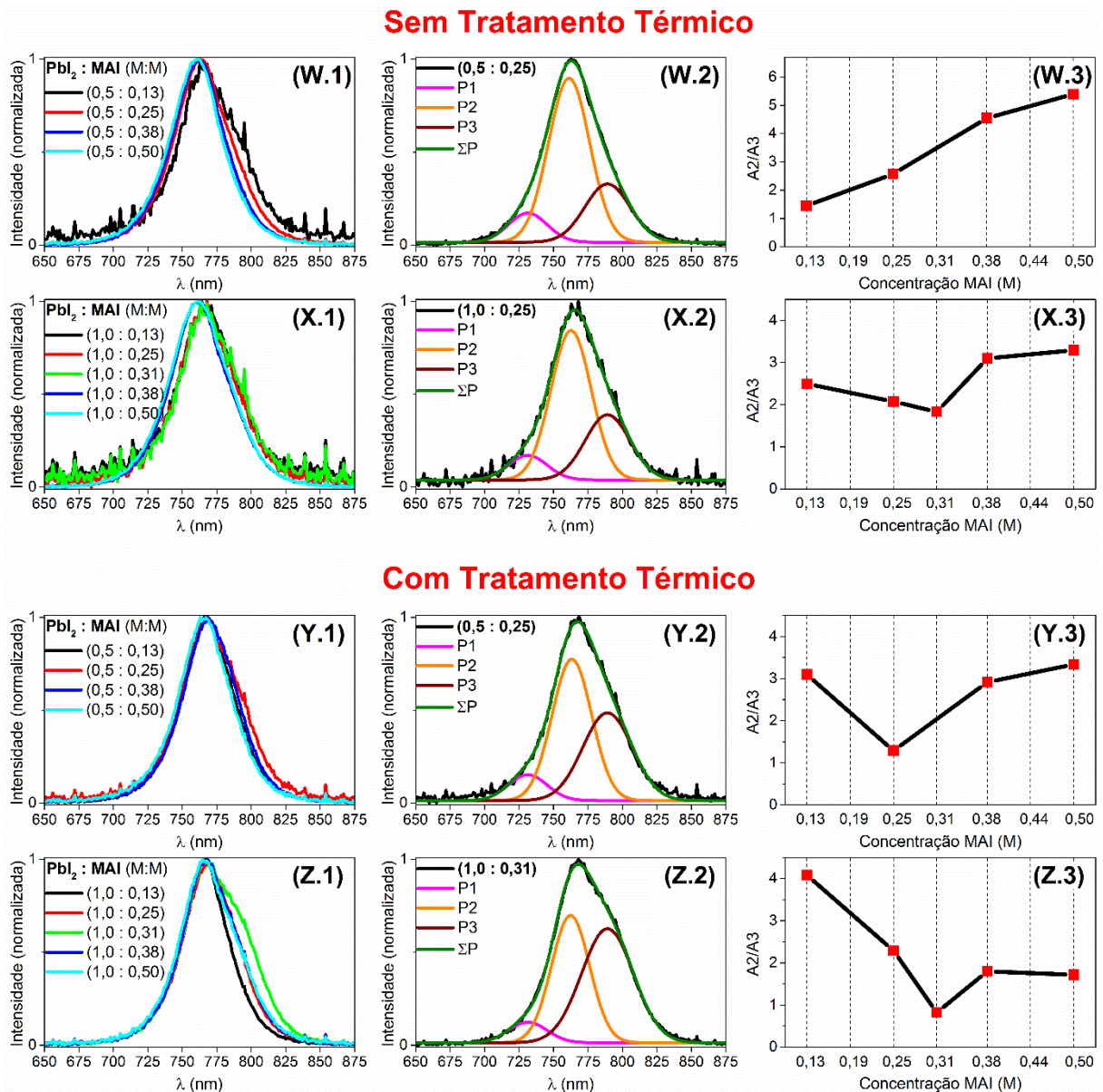


Figura 14 - Gráfico representativo da posição do pico de fotoluminescência, em comprimento de onda, em função da concentração dos precursores e do tratamento térmico. Os dados experimentais obtidos antes do tratamento térmico estão representados por círculos pretos, enquanto os obtidos após o tratamento térmico estão representados por quadrados vermelhos.

A Figura 14 consiste em um gráfico representativo da posição do pico de fotoluminescência das amostras contendo diferentes razões estequiométricas, antes e após o tratamento térmico das mesmas. Nota-se uma tendência de deslocamento “*red shift*” conforme o aumento da concentração de MAI até um valor máximo de concentração (de aproximadamente 0,38M para as amostras contendo 0,5M de PbI₂, e 0,31M para as amostras contendo 1M de PbI₂) e, a partir desta concentração o pico apresenta o “*blue shift*”, exceto a amostra com 0,5M de PbI₂ que não foi submetida ao tratamento térmico, que apresenta somente o “*blue shift*” com o aumento da concentração de MAI. Também é possível observar que o tratamento térmico acarreta em um deslocamento “*red shift*” do pico de fotoluminescência para todas as amostras, sendo que este deslocamento tende a aumentar conforme o aumento da concentração de MAI, até atingir o deslocamento máximo na concentração de 0,38M, onde, a partir desta, ocorre uma diminuição do deslocamento do pico de fotoluminescência em função do tratamento térmico. Conforme observado por Jiang et al.⁸¹, um aumento de 0,1M de PbI₂ ocasionou um deslocamento do pico de emissão da fotoluminescência de 770 nm para 774 nm. O mesmo comportamento foi observado no trabalho de Roldán-Carmona et al⁶⁹.

Afim de confrontar a assimetria dos picos de fotoluminescência das Figura 13C e Figura 13D, com a existência de múltiplos picos de emissão e entender os deslocamentos dos picos descritos acima, foi realizado para cada concentração, a deconvolução das curvas por gaussianas, o que resultou em três picos de emissão, para obtenção de um bom ajuste.



A Figura 15 apresenta algumas análises adicionais dos espectros de fotoluminescência das amostras obtidas com diferentes concentrações dos precursores, antes do tratamento térmico (linhas W e X) e após o tratamento térmico (linhas Y e Z), que foram apresentadas anteriormente nas Figura 13C e Figura 13D. As deconvoluções das curvas por gaussianas mostram claramente que existe uma condição de competição entre o picos 2 (762 nm) e 3 (789 nm) do ajuste, em função da concentração dos precursores. Para entender os deslocamentos dos picos de fotoluminescência com a variação da razão molar dos reagentes, deve-se considerar que a resposta da fotoluminescência das estruturas de perovskita são sensíveis aos parâmetros de rede. É conhecido que as interações orgânicas e inorgânicas afetam as tensões da rede, influenciando no *band gap* do material⁸². Por exemplo, se os cátions orgânicos se estabilizarem em uma configuração “cabeça-rabo”, a tensão de rede é reduzida e a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tende a se cristalizar em grãos maiores. Esta menor tensão leva a uma expansão da rede, resultando em uma redução do *band gap*, observada como um “*red shift*” no espectro de fotoluminescência^{83,84}.

Em uma recombinação Shockley-Read-Hall (SRH), elétrons (ou buracos) ficam presos por um nível energético na banda proibida (*deep level*), que é criado devido a defeitos pontuais na estrutura (*traps*)²⁰. Alguns autores atribuíram a assimetria dos picos de fotoluminescência à passivação destas armadilhas ou defeitos no interior da perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ^{68,85,86}. Shao et al.⁸⁷, cita que geralmente, a recombinação radiativa espontânea entre estados de armadilha ocasiona um deslocamento “*red-shift*” do pico de emissão quando comparado a transição de recombinação da banda, e a passivação destes estados de armadilha pode gerar um deslocamento *blue shift* no pico da fotoluminescência.

O mesmo autor, excitando suas amostras em diferentes comprimentos de onda, verificou que a maior densidade de armadilhas de carga estão próximas da superfície do filme e nos contornos de grão do MAPbI_3 tratados termicamente. A presença de uma grande concentração de armadilhas próximas a superfície dos filmes finos de perovskita pode ser explicada pela baixa estabilidade térmica destes materiais. Foi reportado que o MAPbI_3 sofre decomposição na temperatura de 300 °C, mas na superfície ou nos contornos de grão, a decomposição pode ocorrer em temperaturas muito menores. A decomposição do filme, pode levar a uma composição não estequiométrica com ligações pendentes, podendo gerar estados intermediários e armadilhas de carga⁷⁰. Sabe-se também que o movimento iônico

durante a interdifusão dos precursores cria desordens nos domínios cristalinos, resultando em uma alta densidade de estados de armadilha com energia inferior ao *band gap* do material. A exposição do filme à umidade é outro fator que leva a formação de estados de armadilha⁴⁸. Assim a variação do pico da fotoluminescência com a concentração pode ser devida a presença de defeitos com energia próxima a banda de condução da perovskita.

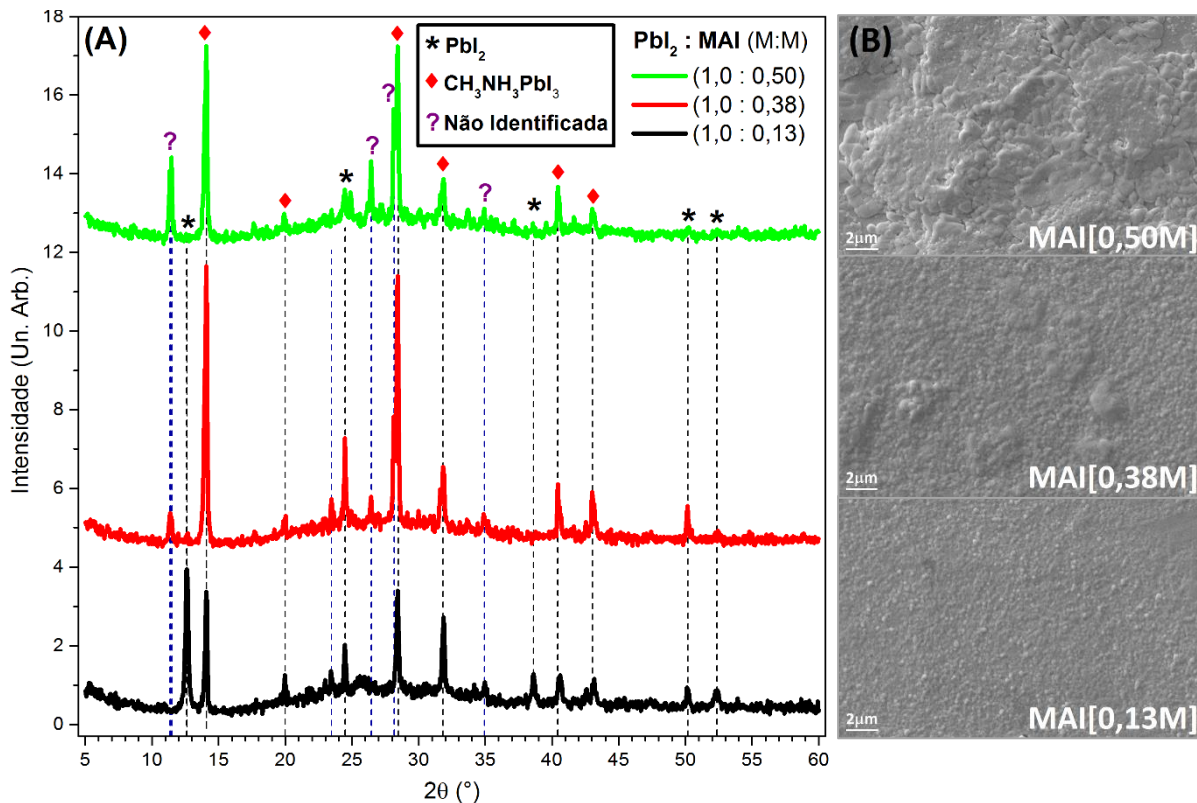


Figura 16 - Difratomogramas (A) e Microscopias Eletrônicas de Varredura (B) dos filmes de perovskita, obtidos com diferentes concentrações de MAI sobre a camada de PbI_2 1M (amostras D1, D2 e D3). Os filmes foram tratados térmicamente a 100 °C por 10 minutos em atmosfera ambiente.

A Figura 16 apresenta os difratogramas e as microscopias eletrônicas de varredura dos filmes de perovskita com concentrações de MAI variando de 0,13M a 0,50M sobre um filme de PbI_2 1M (amostras D1, D2 e D3). Tanto o filme de PbI_2 , quanto a bicamada PbI_2/MAI , foram tratados termicamente na placa aquecedora à 100 °C, por 10 minutos. No filme de baixa concentração de MAI (0,13M), de morfologia homogênea de grãos esféricos uniformes, coexistem as fases PbI_2 e perovskita. Com o aumento da concentração de MAI para 0,38M, a intensidade da fase PbI_2 diminui drasticamente, favorecendo o aumento da fase perovskita. Com isso, observa-se um aumento não uniforme do tamanho dos grãos. Este fato é um

indicativo de que baixas concentrações de MAI são insuficientes para a completa reação entre os precursores da perovskita, acarretando em um excesso de PbI_2 não reagido no filme. Ao mesmo tempo, há o surgimento de outra fase que possui picos de difração característicos em $11,45^\circ$; $11,47^\circ$; $13,96^\circ$; $26,42^\circ$; $28,15^\circ$ e $34,9^\circ$.

Pellegrino et al.⁵⁴, em uma condição de excesso de componente orgânico ($1\text{PbI}_2:3\text{MAI}$), identificou picos em $11,45^\circ$ e $34,9^\circ$ o qual atribuiu a uma fase intermediária com uma estrutura em camadas alternadas de unidades de PbI_2 e CH_3NH_3^+ , que mantém a orientação da camada inicial de PbI_2 . Na literatura, a atribuição do pico em $11,45^\circ$ não é unanimidade, este pico já foi associado a uma fase perovskita de baixa dimensão com fórmula MA_4PbI_6 ⁸⁸, assim como a fase bi-hidratada $\text{MA}_4\text{PbI}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁸. Jacobsson et al.⁸⁹, cita que a síntese da perovskita em uma condição de insuficiência de PbI_2 pode acarretar um acúmulo de espécies orgânicas nos contornos de grão. Ainda na Figura 16, observa-se que o aumento da concentração de MAI para 0,50M, além de eliminar a fase PbI_2 do filme, induz tanto o aumento desta fase intermediária quanto uma leve diminuição da intensidade da fase perovskita, fato este que é acompanhado de uma mudança brusca na morfologia do filme, onde há um aumento predominante do tamanho dos grãos, assim como a formação de grandes conglomerados de material com textura bem distinta. Essa perda de uniformidade do filme em altas concentrações relativas de MAI pode ser o motivo da queda de intensidade de absorção da Figura 13, devido ao aumento do espalhamento de luz por processos de reflectância.

Os resultados demonstraram que o aumento de componente orgânico no filme tende a favorecer a formação da fase intermediária, em uma condição de competição, em relação à formação da perovskita. Desta forma, acreditamos que as absorções presentes no intervalo de 550 a 650 nm (dependendo da concentração de MAI) nos espectros de AO das Figura 9 e Figura 13, para filmes de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ com alto grau de componente orgânico, estão associados com estados intermediários na formação da perovskita.

Na Figura 13, foi verificado que o aumento da concentração de MAI leva a um deslocamento da absorção associada aos complexos de PbI_2 para estados intermediários. Na Figura 17 é mostrado o espectro de absorção óptica da amostra E1, sintetizada a 1500 rpm, em função do tempo de tratamento térmico a 100°C . Neste caso o filme ficou mais espesso devido a menor velocidade de rotação do *Spinner*. Análises de perfilometria mostram que os filmes sintetizados a 1500 rpm

possuem espessura média de 765 nm, enquanto que os filmes sintetizados a 3500 detêm espessura média de 358 nm (APÊNDICE 1). Aqui, observa-se um deslocamento do pico dos estados intermediários em direção aos complexos de PbI_2 , contrário ao observado quando ocorre um aumento da concentração de MAI (Figura 13).

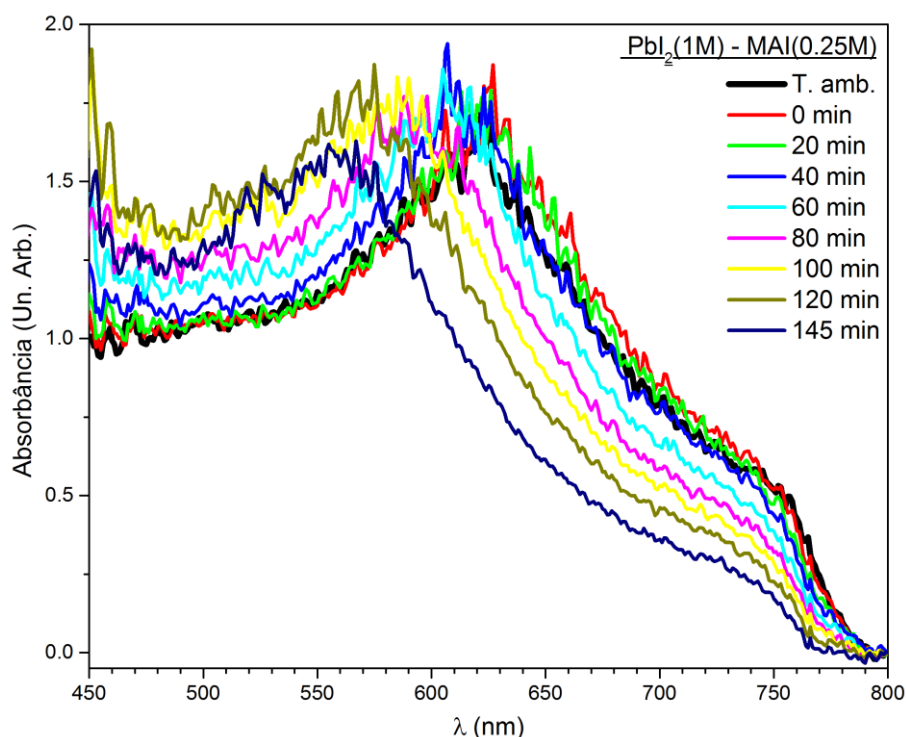


Figura 17 - Espectros de absorção óptica do filme de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Amostra E1), em função do tempo de tratamento térmico a $100\text{ }^\circ\text{C}$, sob vácuo. A abreviação “T. amb.” denota por temperatura ambiente. Os espectros foram transladados de modo que o valor da absorbância fosse zero em 800 nm.

O espectro mostra que a absorção da perovskita em 760 nm diminui de intensidade e sofre um pequeno deslocamento “*blue shift*” conforme o aumento do tempo de tratamento térmico, sendo que esta perda de intensidade de absorção inicia-se após 40 minutos de tratamento térmico à $100\text{ }^\circ\text{C}$. Outra absorção, inicialmente localizada em 627 nm, é progressivamente deslocada para menores comprimentos de onda (“*blue shift*”), percorrendo um deslocamento de 60 nm até chegar a 567 nm ao final de 145 minutos de tratamento térmico. Bi e colaboradores⁷⁰, observaram um aumento gradual da intensidade da absorção na faixa de 600 a 800 nm durante a primeira hora de tratamento térmico, juntamente com um aumento da cristalinidade e do tamanho de grão da perovskita. Contudo,

após três horas, surgiu uma pequena quantidade da fase PbI_2 , que pode ter sido originada da decomposição da perovskita. Stampelcoskie et al.:

Não foi encontrado na literatura uma explicação clara sobre a origem da absorção em 627 nm. Rahimnejad et al.⁵¹, observou uma banda de absorção em 690 nm, o qual ele atribuiu como sendo as espécies de MAPbI_3 em solução. O entendimento deste espectro pode ser baseado na perspectiva de que a menor velocidade de rotação empregada produziu um filme de maior espessura. Primeiramente, o tratamento térmico de 15 minutos a 100 °C efetuado no filme de PbI_2 pode não ter sido suficiente para a completa remoção do solvente DMF. Após o contato com a solução MAI/IPA, a cinética de transformação dos precursores em perovskita deste filme espesso pode ter ocorrido de maneira distinta à de um filme mais fino, visto que a interdifusão do MAI no PbI_2 necessita percorrer maiores distâncias pelo interior do material. Como o filme é espesso, a interação entre os precursores e os solventes DMF e IPA pode ter gerado diferentes estruturas intermediárias em distintas distâncias da superfície que, combinadas, resultaram na absorção em 627 nm. O contínuo tratamento térmico, induz a evaporação dos solventes, dissociando tanto as espécies intermediárias existentes, quanto a fase perovskita, formando mais complexos de $[\text{Pb}_x\text{I}_y]^{n-}$, o que leva a diminuição da absorção da perovskita e da região intermediária do espectro e, ao mesmo tempo, proporciona um aumento da absorção em menores comprimentos de onda. Além do “*blueshift*”, pode-se observar da Figura 17 o surgimento de um pequeno ombro em torno de 500 nm a partir de 20 minutos de tratamento térmico, que pode ser associado a formação de complexos de PbI_2 .

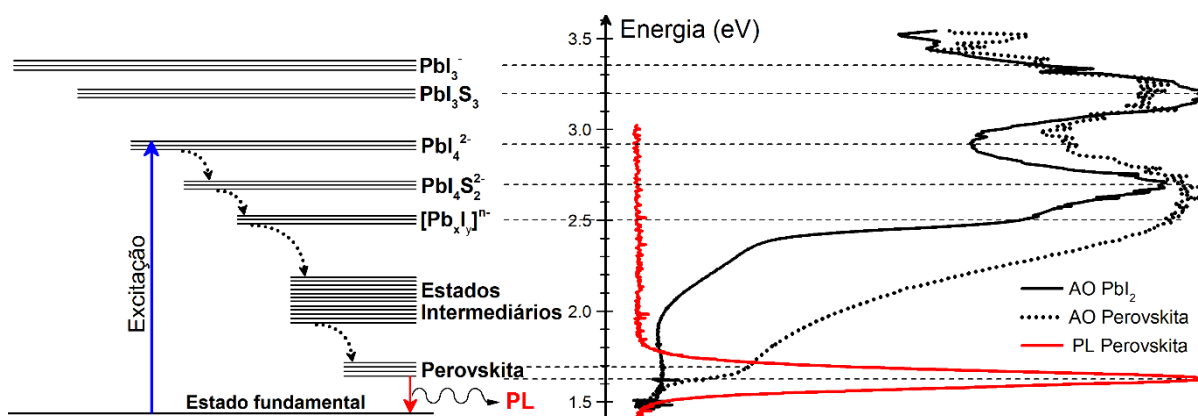


Figura 18 - Esquema de transferência de energia entre as bandas das diferentes espécies presentes no material, associados com os espectros normalizados de absorção óptica e fotoluminescência dos filmes de PbI_2 e de perovskita.

Neste trabalho, foi visto que diferentes sistemas intermediários podem se formar dependendo das condições de processamento, como temperatura de tratamento térmico e concentração dos precursores. Assim, foi proposto um modelo de transferência energética entre os estados que compõe o material.

A Figura 18 consiste em uma representação esquemática das transferências de energia entre as bandas das diferentes espécies presentes no material, as quais estão relacionadas com os respectivos espectros de absorção óptica e fotoluminescência dos filmes de PbI_2 e de perovskita. O esquema mostra que, ao incidir uma fonte de laser de diodo de 405 nm (3.06 eV) sobre o filme de perovskita, o elétron é excitado de seu estado fundamental para o topo da banda de condução da espécie PbI_4^{2-} , onde o elétron, por relaxações vibracionais na rede, atinge o fundo desta banda de condução, e então, também por processos não radiativos (cruzamento intersistemas ou conversão interna), sofre um decaimento até a subsequente espécie de menor nível energético, que no caso é o $\text{PbI}_4\text{S}_2^{2-}$, e assim sucessivamente. Portanto, o decaimento do elétron, a partir de seu estado excitado, se dá por processos não radiativos até atingir o fundo da banda de condução da perovskita, onde a partir deste ponto, o elétron sofre um decaimento radiativo para voltar ao seu estado fundamental de menor energia, emitindo um fóton de luz com energia correspondente a 765 nm (1,62 eV). É possível também observar que tanto os complexos de PbI_2 excitados, quanto as fases intermediárias, nesta condição de ensaio, não exibem fotoluminescência.

3 CONCLUSÕES

Este trabalho reportou os efeitos da estequiometria dos precursores e do tratamento térmico sobre as propriedades ópticas e estruturais dos filmes de perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, produzidos pelo método de deposição em duas etapas. Foi observado que os filmes de PbI_2 podem sofrer complexações em diferentes graus de coordenação com o solvente dimetilformamida (DMF), e as bandas de absorção destas espécies estão na região de 330 a 550 nm do espectro visível.

O difratograma de Raios-X, corrobora com as análises ópticas, e confirma que a transformação dos precursores em estrutura perovskita tem início durante a etapa de centrifugação. Ao adicionar o MAI/IPA sobre o filme de PbI_2 novos complexos podem ser gerados, como por exemplo, a fase $(\text{MA})_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$. Esta fase intermediária foi observada em nossos difratogramas de Raios-X, comprovando os diferentes graus de complexações entre o PbI_2 , o MAI e os solventes. Esta fase intermediária é termicamente instável e se decompõem em PbI_2 e perovskita, sendo que a intensidade dos picos de PbI_2 e perovskita aumentam com o tempo de tratamento térmico, em detrimento da dissociação desta fase intermediária.

Observa-se ainda que a fase intermediária favoreceu a cristalização da perovskita em estrutura de nanofios. O crescimento coloidal dos nanofios sugere que nossas soluções precursoras já exibiam dispersões coloidais. A presença de solvente DMF remanescente no filme de PbI_2 , devido à ausência do processo de tratamento térmico desta etapa, foi determinante para formação da fase intermediária.

Diferentes razões estequiométricas dos precursores acarretam em distintas composições de fases, morfologias e propriedades ópticas do material. Os espectros de absorção mostram uma variação de intensidade e posição de absorção em função da concentração, seguindo um comportamento padrão, e indicam um limite da concentração de componente orgânico (MAI) que pode ser incorporada sem prejuízo à qualidade do filme gerado.

Deste modo a principal contribuição deste trabalho foi mostrar que os solventes têm papel importante na cinética de coordenação do PbI_2 com o MAI, quando sintetizados pelo método de dois passos. Tanto a concentração quanto o

tratamento térmico alteram a configuração estrutural destes materiais e podem levar a diferentes fases intermediárias como $(MA)_2(DMF)_2Pb_3I_8$.

Assim, a perovskita sintetizada pelo método de deposição em duas etapas, na ausência de um adequado tratamento térmico da primeira etapa (filme de PbI_2) para eliminar o solvente DMF, pode levar a formação de estados intermediários e nanofios de perovskita.

4 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Procedendo o trabalho realizado nesta pesquisa, sugere-se:

- Medidas de DRX *in situ*, em função do tempo de tratamento térmico;
- Análise comparativa com método de síntese em uma etapa;
- A síntese em diferentes velocidades de rotação, verificando a influência da espessura nas propriedades do filme;
- A síntese com diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico;
- A síntese do material em ambiente controlado (*glove box*), avaliando a influência da umidade no processo de formação da perovskita;
- Realizar uma análise aprofundada da influência do tratamento térmico na taxa de evaporação do solvente DMF no filme de PbI_2 ;
- Realizar um mapeamento bidimensional da superfície dos filmes por perfilometria, verificando a uniformidade dos filmes;
- Produção de dispositivos fotovoltaicos e fotodetectores;
- A caracterização elétrica dos dispositivos fabricados.

REFERÊNCIAS

- 1 GIORGI, G.; YAMASHITA, K. **Organic-Inorganic Halide Perovskites: An Ambipolar Class of Materials with Enhanced Photovoltaic Performance.** *J. Mater. Chem. A* 2014, 3 (17), 8981-8991.
- 2 GAO, P.; GRÄTZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. **Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications.** *Energy Environ. Sci.* 2014, 1 (7), 2448–2463.
- 3 MELO, Danniely. de S. **Pigmentos Pretos a Base de Cobaltitas de Lantânio.** 2007. 83f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, 2007.
- 4 SUM, T. C.; MATHEWS, N. **Advancements in Perovskite Solar Cells: Photophysics behind the Photovoltaics.** *Energy Environ. Sci.* 2014, 7 (8), 2518–2534.
- 5 AZEVEDO, Luciana. M. S. **Síntese Do Niobato de Sódio a Partir Do Óxido de Nióbio e Do Nióbio Metálico.** 2010. 95f. Dissertação (Mestrado em ciência dos Materiais) - Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia, 2010.
- 6 BHALLA, A.; GUO, R.; ROY, R. **The Perovskite Structure - a Review of Its Role in Ceramic Science and Technology.** *Mater. Res. Innov.* 2000, 4 (1), 3–26.
- 7 SCHLOM, D. G.; CHEN, L. Q.; PAN, X.; SCHMEHL, A.; ZURBUCHEN, M. A. **A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides.** *J. Am. Ceram. Soc.* 2008, 91 (8), 2429–2454.
- 8 SABA, M.; QUOCHI, F.; MURA, A.; BONGIOVANNI, G. **Excited State Properties of Hybrid Perovskites.** *Acc. Chem. Res.* 2016, 49 (1), 166–173.
- 9 HUAN, W. K. D. H. **Perovskite-Based Photodetectors: Materials and Devices.** *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46 (17), 5204–5236.
- 10 PROTESESCU, L.; YAKUNIN, S.; BODNARCHUK, M. I.; KRIEG, F.; CAPUTO, R.; HENDON, C. H.; YANG, R. X.; WALSH, A.; KOVALENKO, M. V. **Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut.** *Nano Lett.* 2015, 15 (6), 3692–3696.
- 11 XING, G.; MATHEWS, N.; LIM, S. S.; YANTARA, N.; LIU, X.; SABBA, D.; GRÄTZEL, M.; MHAISALKAR, S.; SUM, T. C. **Low-Temperature Solution-Processed Wavelength-Tunable Perovskites for Lasing.** *Nat. Mater.* 2014, 13 (5), 476–480.

- 12 CHEN, Y. S.; MANSER, J. S.; KAMAT, P. V. **All Solution-Processed Lead Halide Perovskite-BiVO₄ Tandem Assembly for Photolytic Solar Fuels Production.** *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137 (2), 974–981.
- 13 SAIDAMINOV, M. I.; ABDELHADY, A. L.; MURALI, B.; ALAROUSU, E.; BURLAKOV, V. M.; PENG, W.; DURSUN, I.; WANG, L.; HE, Y.; MACULAN, G.; et al. **High-Quality Bulk Hybrid Perovskite Single Crystals within Minutes by Inverse Temperature Crystallization.** *Nat. Commun.* 2015, 6 (5), 1–6.
- 14 LIU, D.; GANGISHETTY, M. K.; KELLY, T. L. **Effect of CH₃NH₃PbI₃ Thickness on Device Efficiency in Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells.** *J. Mater. Chem. A* 2014, 2 (46), 19873–19881.
- 15 YOU, J.; HONG, Z.; YANG, Y. M.; CHEN, Q.; CAI, M.; SONG, T.; CHEN, C.; LU, S.; LIU, Y.; ZHOU, H.; et al. **Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility.** *ACS Nano* 2014, 8 (2), 1674–1680.
- 16 BI, E.; CHEN, H.; XIE, F.; WU, Y.; CHEN, W.; SU, Y.; ISLAM, A.; GRÄTZEL, M.; YANG, X.; HAN, L. **Diffusion Engineering of Ions and Charge Carriers for Stable Efficient Perovskite Solar Cells.** *Nat. Commun.* 2017, 8, 1–7.
- 17 PARK, N.-G.; GRÄTZEL, M.; MIYASAKA, T. **Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics - From Fundamentals to Device Architectures;** Springer, 2016.
- 18 IM, J.-H.; JANG, I.-H.; PELLET, N.; GRÄTZEL, M.; PARK, N.-G. **Growth of CH₃NH₃PbI₃ Cuboids with Controlled Size for High-Efficiency Perovskite Solar Cells.** *Nat. Nanotechnol.* 2014, 9 (11), 927–932.
- 19 WILLIAMS, S. T.; CHUEH, C.; JEN, A. K. **Navigating Organo-Lead Halide Perovskite Phase Space via Nucleation Kinetics toward a Deeper Understanding of Perovskite Phase Transformations and Structure – Property Relationships.** *small* 2015, 11 (26), 3088–3096.
- 20 SZOSTAK, Rodrigo. **Células Solares Híbridas Baseadas Em Perovskitas.** 2016. 67f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2016.
- 21 CULLIS, A. G.; CANHAM, L. T.; CALCOTT, P. D. J. **The Structural and Luminescence Properties of Porous Silicon.** *Appl. Phys. Rev.* 1997, 82 (3), 909.
- 22 SCHWARTZ, R. N.; WECHSLER, B. A.; WEST, L. **Spectroscopic and Photorefractive Properties of Infrared-Sensitive Rhodium-Doped Barium Titanate.** *Opt. Lett.* 1995, 19 (8), 536.
- 23 MOLLER, C. K. **Crystal Structure and Photoconductivity of Cesium Plumbohalides.** *Nature* 1958, 182 (4647), 1436.

- 24 WEBER, D. **CH₃NH₃PbX₃, Ein Pb(II)-System Mit Kubischer Perowskitstruktur.** *A J. Chem. Sci.* 1978.
- 25 WOODWARD, P. M. **Octahedral Tilting in Perovskites . II . Structure Stabilizing Forces.** *Acta Crystallogr.* 1997, *Seção B* (B53), 44–66.
- 26 PETROVIC, M.; CHELLAPPAN, V.; RAMAKRISHNA, S. **Perovskites : Solar Cells & Engineering Applications – Materials and Device Developments.** *Sol. Energy* 2015, 122, 678–699.
- 27 GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. **The Emergence of Perovskite Solar Cells.** *Nat. Photonics* 2014, 8, 506–514.
- 28 SOUZA, Viviana. L. de. **Preparação, Otimização e Caracterização de Células Solares Sensibilizadas Com Perovskita (PSCs).** 2015. 61f. Dissertação (Mestrado em Integrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2015.
- 29 KALYANASUNDARAM, K.; ZAKEERUDDIN, M. .; GRÄTZEL, M. **Recent Advances in Hybrid Halide Perovskites-Based Solar Cells.** *Mater. Matters* 2016, 11 (1), 3-10.
- 30 FAN, Z.; SUN, K.; WANG, J. **Perovskites for Photovoltaics: A Combined Review of Organic-Inorganic Halide Perovskites and Ferroelectric Oxide Perovskites.** *J. Mater. Chem. A* 2015, 3 (37), 18809–18828.
- 31 ANSARI, M. I. H.; QURASHI, A.; NAZEERUDDIN, M. K. **Frontiers, Opportunities, and Challenges in Perovskite Solar Cells: A Critical Review.** *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2018, 35, 1–24.
- 32 DAVID B. Mitzi. **Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials.** *Prog. Inorg. Chem.* 2007, 48 (1).
- 33 NOH, J. H.; IM, S. H.; HEO, J. H.; MANDAL, T. N.; SEOK, S. II. **Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic – Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells.** *Nano Lett.* 2013, 13, 1764–1769.
- 34 GRÄTZEL, M. **The Light and Shade of Perovskite Solar Cells.** *Nat. Mater.* 2014, 13 (9), 838–842.
- 35 LEE, M. M.; TEUSCHER, J.; MIYASAKA, T.; MURAKAMI, T. N.; SNAITH, H. J. **Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites.** *Science* (80-.). 2012, 338 (6107), 643–647.
- 36 MARCHIORO, A. **Interfacial Charge Transfer Dynamics in Solid-State Hybrid Organic-Inorganic Solar Cells,** École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2014.
- 37 GENG, W.; ZHANG, L.; ZHANG, Y.; LAU, W.; LIU, L. **First-Principles Study of Lead Iodide Perovskite Tetragonal and Orthorhombic Phases for Photovoltaics.** *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 19565–19571.

- 38 FERNANDES, Silvia. L. **Desenvolvimento de Células Solares de Perovskita Baseadas Em Filmes de Óxidos Nanoestruturados**. 2016. 132 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, 2016.
- 39 TRESS, W.; MARINOVA, N.; MOEHL, T.; ZAKEERUDDIN, S. M.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. **Understanding the Rate-Dependent J–V Hysteresis, Slow Time Component, and Aging in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells: The Role of a Compensated Electric Field**. *Energy Environ. Sci.* 2015, No. 8, 995–1004.
- 40 WU, B.; FU, K.; YANTARA, N.; XING, G.; SUN, S.; SUM, T. C. **Charge Accumulation and Hysteresis in Perovskite-Based Solar Cells: An Electro-Optical Analysis**. *Adv. Energy Mater.* 2015, 5 (1500829), 1–8.
- 41 SALIM, T.; SUN, S.; ABE, Y.; KRISHNA, A.; GRIMSDALE, A. C.; LAM, Y. M. **Perovskite-Based Solar Cells: Impact of Morphology and Device Architecture on Device Performance**. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 8943–8969.
- 42 LIU, X.; ZHAO, W.; CUI, H.; XIE, Y.; WANG, Y.; XU, T.; HUANG, F. **Organic–inorganic Halide Perovskite Based Solar Cells – Revolutionary Progress in Photovoltaics**. *Inorg. Chem. Front.* 2015, 2 (4), 315–335.
- 43 YANG, S.; ZHENG, Y. C.; HOU, Y.; CHEN, X.; CHEN, Y.; WANG, Y.; ZHAO, H.; YANG, H. G. **Formation Mechanism of Freestanding CH₃NH₃PbI₃ Functional Crystals: In Situ Transformation vs Dissolution–Crystallization**. *Chem. Mater.* 2014, 26 (23), 6705–6710.
- 44 STOUMPOS, C. C.; MALLIAKAS, C. D.; KANATZIDIS, M. G. **Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and near-Infrared Photoluminescent Properties**. *Inorg. Chem.* 2013, 52 (15), 9019–9038.
- 45 YAN, K.; LONG, M.; ZHANG, T.; WEI, Z.; CHEN, H.; YANG, S.; XU, J. **Hybrid Halide Perovskite Solar Cell Precursors: Colloidal Chemistry and Coordination Engineering behind Device Processing for High Efficiency**. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137 (13), 4460–4468.
- 46 PARK, N-G. **Methodologies for High Efficiency Perovskite Solar Cells**. *Nano Converg.* 2016, 3 (1), 15.
- 47 DUALEH, A.; TÉTREAU, N.; MOEHL, T.; GAO, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. **Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells**. *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24 (21), 3250–3258.
- 48 PATEL, J. B.; MILOT, R. L.; WRIGHT, A. D.; HERZ, L. M.; JOHNSTON, M. B. **Formation Dynamics of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Following Two-Step Layer Deposition**. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 7, 96–102.

- 49 PARK, B. W.; PHILIPPE, B.; GUSTAFSSON, T.; SVEINBJÖRNSSON, K.; HAGFELDT, A.; JOHANSSON, E. M. J.; BOSCHLOO, G. **Enhanced Crystallinity in Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites on Mesoporous TiO₂ via Disorder-Order Phase Transition.** *Chem. Mater.* 2014, 26 (15), 4466–4471.
- 50 WAKAMIYA, A.; ENDO, M.; TAKAHIRO, S.; TOKITOH, N. **Reproducible Fabrication of Efficient Perovskite-Based Solar Cells: X-Ray Crystallographic Studies on the Formation of CH₃NH₃PbI₃ Layers.** *Chem. Lett.* 2014, 711–713.
- 51 RAHIMNEJAD, S.; KOVALENKO, A.; FORÉS, S. M.; ARANDA, C.; GUERRERO, A. **Coordination Chemistry Dictates the Structural Defects in Lead Halide Perovskites.** *ChemPhysChem* 2016, 17, 2795–2798.
- 52 STAMPLECOSKIE, K. G.; MANSER, S.; KAMAT, P. V. **Dual Nature of the Excited State in Organic – Inorganic Lead Halide Perovskites.** *Energy Environ. Sci.* 2014, 8, 208–215.
- 53 SHI, E.; GAO, Y.; FINKENAUER, B. P.; AKRITI, A.; COFFEY, A. H.; DOU, L. **Two-Dimensional Halide Perovskite Nanomaterials and Heterostructures.** *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47 (16), 6046–6072.
- 54 PELLEGRINO, G.; D'ANGELO, S.; DERETZIS, I.; CONDORELLI, G. G.; SMECCA, E.; MALANDRINO, G.; LA MAGNA, A.; ALBERTI, A. **From PbI₂ to MAPbI₃ through Layered Intermediates.** *J. Phys. Chem. C* 2016, 120 (35), 19768–19777.
- 55 RONG, Y.; VENKATESAN, S.; GUO, R.; WANG, Y.; BAO, J.; LI, W.; FAN, Z.; YAO, Y. **Critical Kinetic Control of Non-Stoichiometric Intermediate Phase Transformation for Efficient Perovskite Solar Cells.** *Nanoscale* 2016, 8 (26), 12892–12899.
- 56 REN, Y.; DUAN, B.; XU, Y.; HUANG, Y.; LI, Z.; HU, L.; HAYAT, T.; WANG, H.; ZHU, J.; DAI, S. **New Insight into Solvent Engineering Technology from Evolution of Intermediates via One-Step Spin-Coating Approach.** *Sci. China Mater.* 2017, 60 (5), 392–398.
- 57 SHEN, D.; YU, X.; CAI, X.; PENG, M.; MA, Y.; SU, X.; XIAO, L.; ZOU, D. **Understanding the Solvent-Assisted Crystallization Mechanism Inherent in Efficient Organic – Inorganic Halide Perovskite Solar Cells.** *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 20454–20461.
- 58 PETROV, A. A.; SOKOLOVA, I. P.; BELICH, N. A.; PETERS, G. S.; DOROVATOVSKII, P. V.; ZUBAVICHUS, Y. V.; KHRUSTALEV, V. N.; PETROV, A. V.; GRÄTZEL, M.; GOODILIN, E. A.; et al. **Crystal Structure of DMF-Intermediate Phases Uncovers the Link between CH₃NH₃PbI₃ Morphology and Precursor Stoichiometry.** *J. Phys. Chem. C* 2017, 121 (38), 20739–20743.

- 59 ZELAYA, Victor. R. M. **Estudo de Pontos Quânticos Coloidais de CdSe Para Aplicações Em Dispositivos Fotovoltaicos**. 2015. 121 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina, 2015.
- 60 SKOOG, D. A. .; HOLLER, F. J. .; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**, 6th ed.; 2002.
- 61 FRANCHELLO, Flavio. **Estudo Das Propriedades Ópticas e Dos Processos Fotofísicos Em Blendas Poliméricas de PFO-DMP:P3HT**. 2014. 103 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.
- 62 PASTORE, Alexandre. M. .; WANDERLEY, Adilson. B. **Espectroscopia de Terras Raras: Er³⁺, Nd³⁺ e Yb²⁺**. Laboratório Avançado para Física Computacional. Instituto de Física de São Carlos. Universidade Federal de São Carlos. 2014. Disponível em: <http://www.ifsc.usp.br/~lavfis/images/BDAPostilas/ApEspOpt1/relatorio_espectroscopia.pdf>. Acesso em 13 set. 2017.
- 63 XIONG, H.; DELUCA, G.; RUI, Y.; LI, Y.; REICHMANIS, E.; ZHANG, Q.; WANG, H. **Solvent Vapor Annealing of Oriented Pbl₂ Films for Improved Crystallization of Perovskite Films in the Air**. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2017, 166, 167–175.
- 64 MANNHEIMER, Walter A. **Microscopia Dos Materiais: Uma Introdução**. 1. ed.; E-papers, 2002.
- 65 CALLISTER, William. D. **Fundamentos Da Ciência e Engenharia de Materiais**, 2. ed.; LTC, 2011.
- 66 LEVCHUK, I.; HOU, Y.; GRUBER, M.; BRANDL, M.; HERRE, P.; TANG, X.; HOEGL, F.; BATENTSCHUK, M.; OSVET, A.; HOCK, R.; et al. **Deciphering the Role of Impurities in Methylammonium Iodide and Their Impact on the Performance of Perovskite Solar Cells**. *Adv. Mater. Interfaces* 2016, 3 (22), 1–10.
- 67 XIAO, Z.; BI, C.; SHAO, Y.; DONG, Q.; WANG, Q.; YUAN, Y.; WANG, C.; GAO, Y.; HUANG, J. **Efficient, High Yield Perovskite Photovoltaic Devices Grown by Interdiffusion of Solution-Processed Precursor Stacking Layers**. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7 (8), 2619–2623.
- 68 XING, G.; MATHEWS, N.; SUN, S.; LIM, S. S.; LAM, Y. M.; GRÄTZEL, M.; MHAISALKAR, S.; SUM, T. C. **Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃**. *Science (80-.)*. 2013, 342 (6156), 344–347.
- 69 ROLDÁN-CARMONA, C.; GRATIA, P.; ZIMMERMANN, I.; GRANCINI, G.; GAO, P.; GRAETZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. **High Efficiency Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells: The Relevance of Non-Stoichiometric Precursors**. *Energy Environ. Sci.* 2015, 8 (12), 3550–3556.

- 70 BI, C.; SHAO, Y.; YUAN, Y.; XIAO, Z.; WANG, C.; GAO, Y.; HUANG, J. **Understanding the Formation and Evolution of Interdiffusion Grown Organolead Halide Perovskite Thin Films by Thermal Annealing.** *J. Mater. Chem. A* 2014, 2 (43), 18508–18514.
- 71 SU, T.; LI, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, F.; SHENG, Z. **Temperature-Modulated Crystal Growth and Performance for Highly Reproducible and Efficient Perovskite Solar Cells.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19 (20), 13147–13152.
- 72 GUO, X.; McCLEESE, C.; KOLODZIEJ, C.; SAMIA, A. C. S.; ZHAO, Y.; BURDA, C. **Identification and Characterization of the Intermediate Phase in Hybrid Organic–inorganic MAPbI₃ Perovskite.** *Dalt. Trans.* 2016, 45 (9), 3806–3813.
- 73 HAO, F.; STOUMPOS, C. C.; LIU, Z.; CHANG, R. P. H.; KANATZIDIS, M. G. **Controllable Perovskite Crystallization at a Gas–Solid Interface for Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion Efficiency over 10%.** *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 16411–16419.
- 74 AHMAD, S.; KANAUIA, P. K.; NIU, W.; BAUMBERG, J. J.; VIJAYA PRAKASH, G. **In Situ Intercalation Dynamics in Inorganic–Organic Layered Perovskite Thin Films.** *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6 (13), 10238–10247.
- 75 IM, J.-H.; LUO, J.; FRANCKEVIČIUS, M.; PELLET, N.; GAO, P.; MOEHL, T.; ZAKEERUDDIN, S. M.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M.; PARK, N.-G. **Nanowire Perovskite Solar Cell.** *Nano Lett.* 2015, 15 (3), 2120–2126.
- 76 ZHENG, H.; WANG, W.; YANG, S.; LIU, Y.; SUN, J. **A Facile Way to Prepare Nanoporous Pbl₂ Films and Their Application in Fast Conversion to CH₃NH₃Pbl₃.** *RSC Adv.* 2016, 6 (2), 1611–1617.
- 77 ZHU, P.; GU, S.; SHEN, X.; XU, N.; TAN, Y.; ZHUANG, S.; DENG, Y.; LU, Z.; WANG, Z.; ZHU, J. **Direct Conversion of Perovskite Thin Films into Nanowires with Kinetic Control for Flexible Optoelectronic Devices.** *Nano Lett.* 2016, 16 (2), 871–876.
- 78 PETROV, A. A.; PELLET, N.; SEO, J. Y.; BELICH, N. A.; KOVALEV, D. Y.; SHEVELKOV, A. V.; GOODILIN, E. A.; ZAKEERUDDIN, S. M.; TARASOV, A. B.; GRAETZEL, M. **New Insight into the Formation of Hybrid Perovskite Nanowires via Structure Directing Adducts.** *Chem. Mater.* 2017, 29 (2), 587–594.
- 79 LIN, H.; ZHOU, C.; TIAN, Y.; SIEGRIST, T.; MA, B. **Low-Dimensional Organometal Halide Perovskites.** *ACS Energy Lett.* 2018, 3, 54–62.
- 80 SICHERT, J. A.; TONG, Y.; MUTZ, N.; VOLLMER, M.; FISCHER, S.; MILOWSKA, K. Z.; GARCÍA CORTADELLA, R.; NICKEL, B.; CARDENAS-DAW, C.; STOLARCZYK, J. K.; et al. **Quantum Size Effect in Organometal Halide Perovskite Nanoplatelets.** *Nano Lett.* 2015, 15 (10), 6521–6527.

- 81 JIANG, F.; RONG, Y.; LIU, H.; LIU, T.; MAO, L.; MENG, W.; QIN, F.; JIANG, Y.; LUO, B.; XIONG, S.; et al. **Synergistic Effect of PbI_2 Passivation and Chlorine Inclusion Yielding High Open-Circuit Voltage Exceeding 1.15 V in Both Mesoscopic and Inverted Planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3(\text{Cl})$ -Based Perovskite Solar Cells.** *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26 (44), 8119–8127.
- 82 XIE, W.; WANG, Y.; ZHANG, X. **Synthesizing Conditions for Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Using Methylammonium Lead Iodide.** *J. Phys. Chem. Solids* 2017, 105 (February), 16–22.
- 83 GRANCINI, G.; MARRAS, S.; PRATO, M.; GIANNINI, C.; QUARTI, C.; DE ANGELIS, F.; DE BASTIANI, M.; EPERON, G. E.; SNAITH, H. J.; MANNA, L.; et al. **The Impact of the Crystallization Processes on the Structural and Optical Properties of Hybrid Perovskite Films for Photovoltaics.** *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5 (21), 3836–3842.
- 84 D'INNOCENZO, V.; SRIMATH, K., A. R.; DE BASTIANI, M.; GANDINI, M.; PETROZZA, A. **Tuning the Light Emission Properties by Band Gap Engineering in Hybrid Lead Halide Perovskite.** *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136 (51), 17730–17733.
- 85 DAR, M. I.; ABDI-JALEBI, M.; ARORA, N.; GRÄTZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. **Growth Engineering of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Structures for High-Efficiency Solar Cells.** *Adv. Energy Mater.* 2016, 6 (2), 1–8.
- 86 KONG, W.; YE, Z.; QI, Z.; ZHANG, B.; WANG, M.; RAHIMI-IMAN, A.; WU, H. **Characterization of an Abnormal Photoluminescence Behavior upon Crystal-Phase Transition of Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17 (25), 16405–16411.
- 87 SHAO, Y.; XIAO, Z.; BI, C.; YUAN, Y.; HUANG, J. **Origin and Elimination of Photocurrent Hysteresis by Fullerene Passivation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Planar Heterojunction Solar Cells.** *Nat. Commun.* 2014, 5, 5784.
- 88 SONG, Z.; WATTHAGE, S. C.; PHILLIPS, A. B.; TOMPKINS, B. L.; ELLINGSON, R. J.; HEBEN, M. J. **Impact of Processing Temperature and Composition on the Formation of Methylammonium Lead Iodide Perovskites.** *Chem. Mater.* 2015, 27 (13), 4612–4619.
- 89 JACOBSSON, T. J.; ANARAKI, E. H.; PHILIPPE, B.; STRANKS, S. D.; BOUDUBAN, M. E. F.; TRESS, W.; SCHENK, K.; TEUSCHER, J. **Unreacted PbI_2 as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells.** *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138 (32), 10331–10343.

APÊNDICE A - Análises de Perfilometria e Microscopia Óptica.

Tabela 3 - Conjunto amostral utilizado para análises de perfilometria e microscopia óptica, com respectivos valores da espessura dos filmes obtidos.

Amostra	Quantidade depositada (μL)	[PbI ₂ :MAI] (M:M)	Spin Coating (rpm/s)	TT 1ª etapa ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	TT 2ª etapa ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Espessura média (nm)
F1	75	1:0,25	1500/30	-	-	720
F2	75	1:0,25	1500/30	-	100/10	746
F3	75	1:0,25	1500/30	100/10	-	844
F4	75	1:0,25	1500/30	100/10	100/10	749
F5	75	1:0,25	3500/30	-	-	399
F6	75	1:0,25	3500/30	-	100/10	385
F7	75	1:0,25	3500/30	100/10	-	294
F8	75	1:0,25	3500/30	100/10	100/10	353
F9	75	1:0,25	5000/30	-	-	433
F10	75	1:0,25	5000/30	-	100/10	443
F11	75	1:0,25	5000/30	100/10	-	424
F12	75	1:0,25	5000/30	100/10	100/10	432

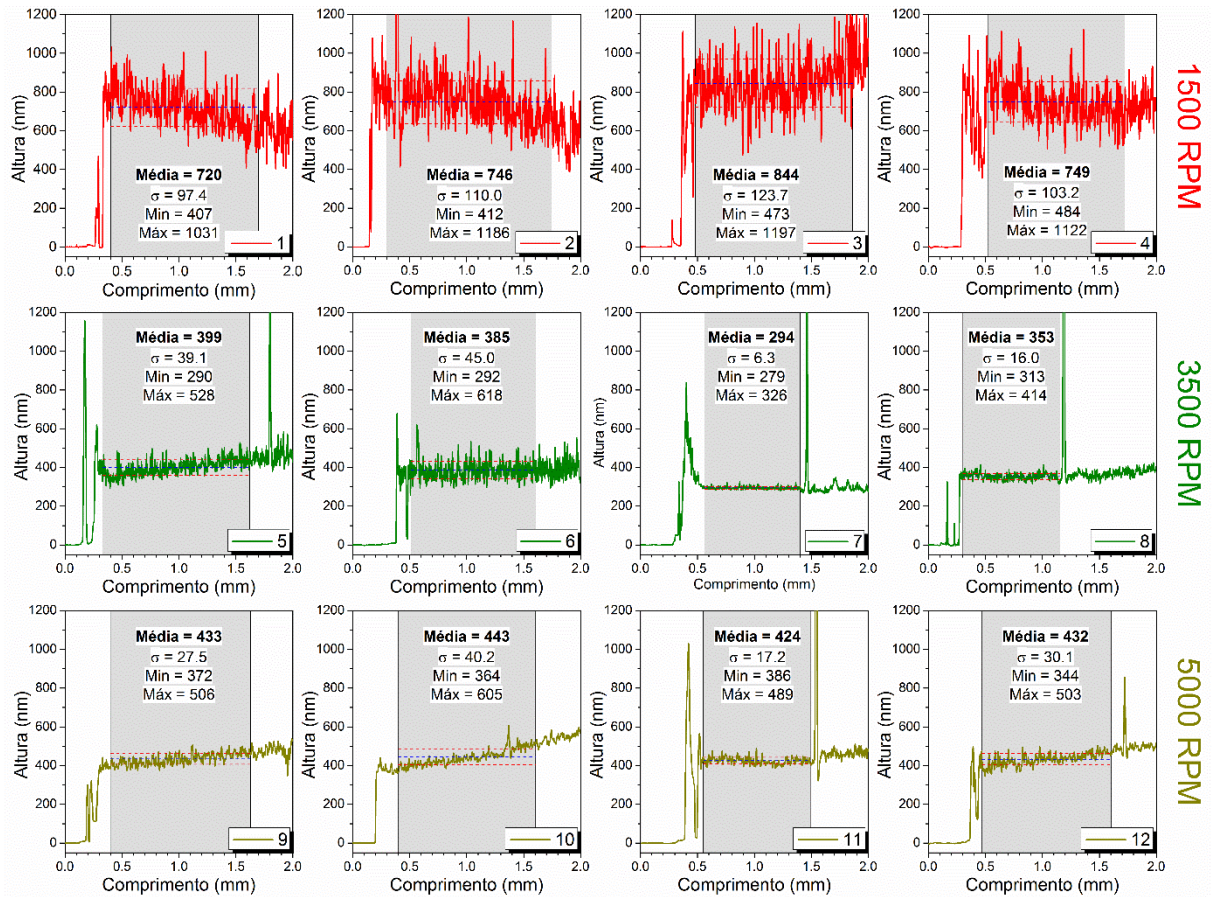


Figura 19 - Medidas de perfilometria das amostras F1 a F12, submetidas a diferentes velocidades de rotação (1500 rpm, 3500 rpm e 5000 rpm).

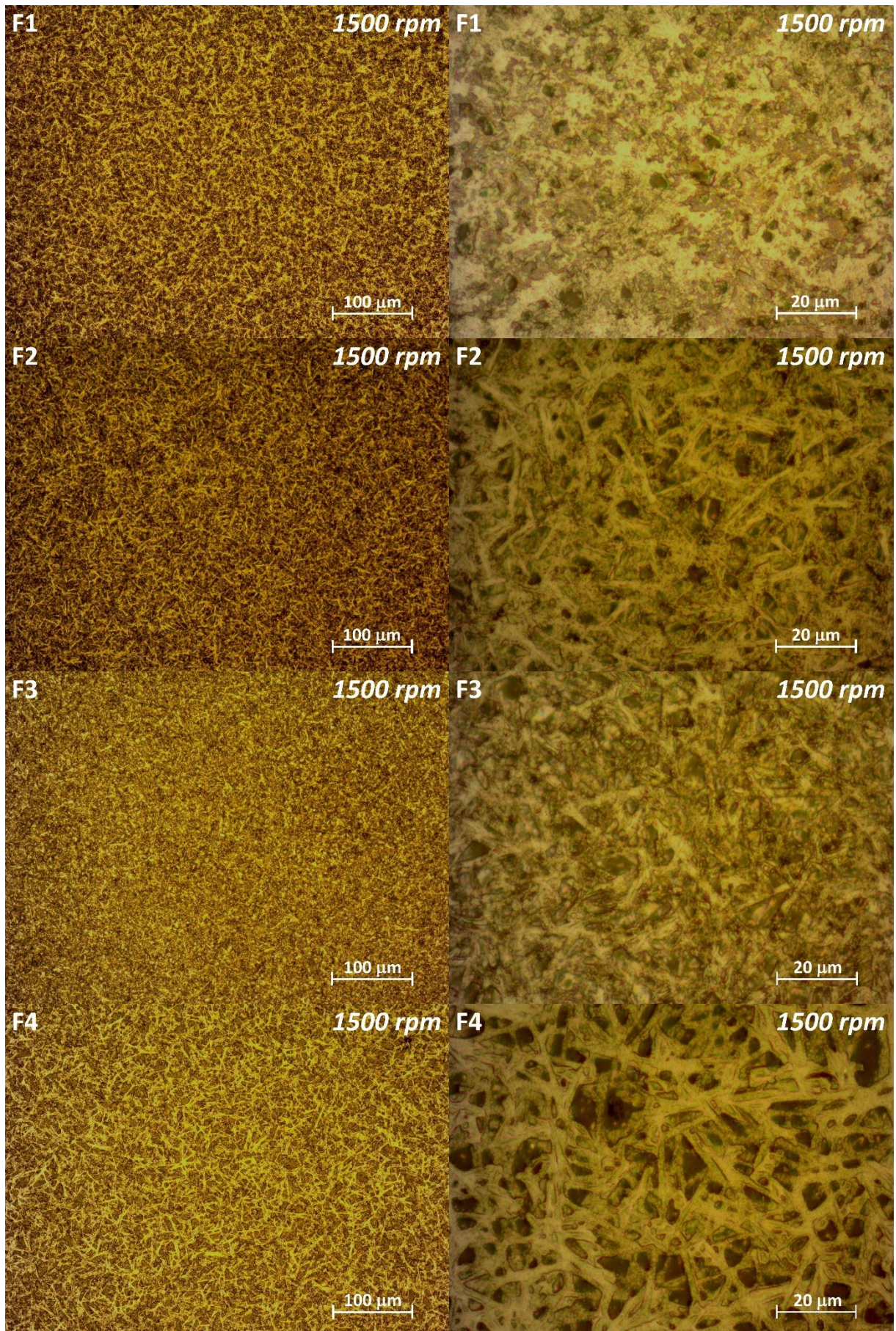


Figura 20 - Microscopias Ópticas das amostras F1 a F4, centrifugadas a 1500 rpm.

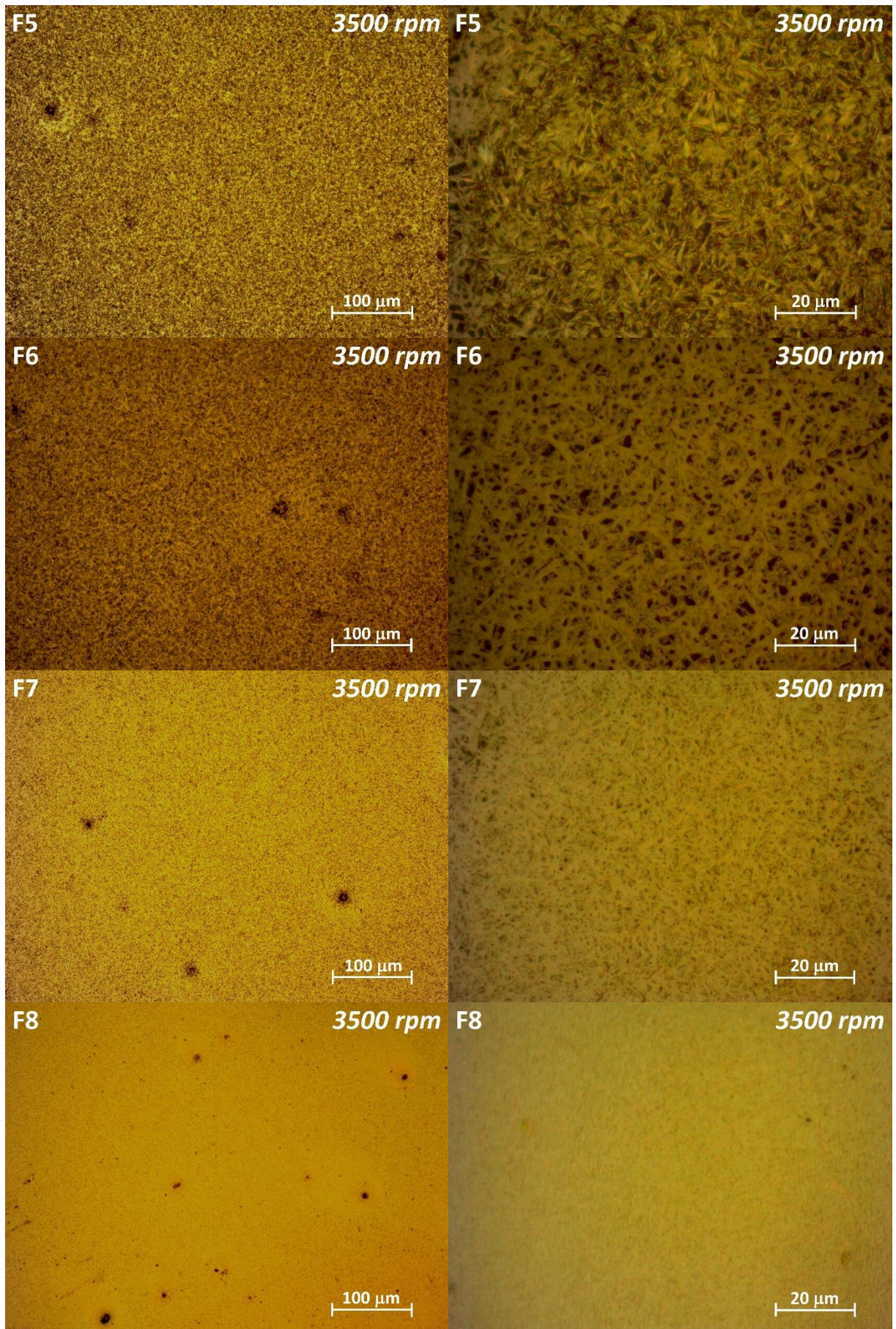


Figura 21 - Microscopias Ópticas das amostras F5 a F8, centrifugadas a 3500 rpm.

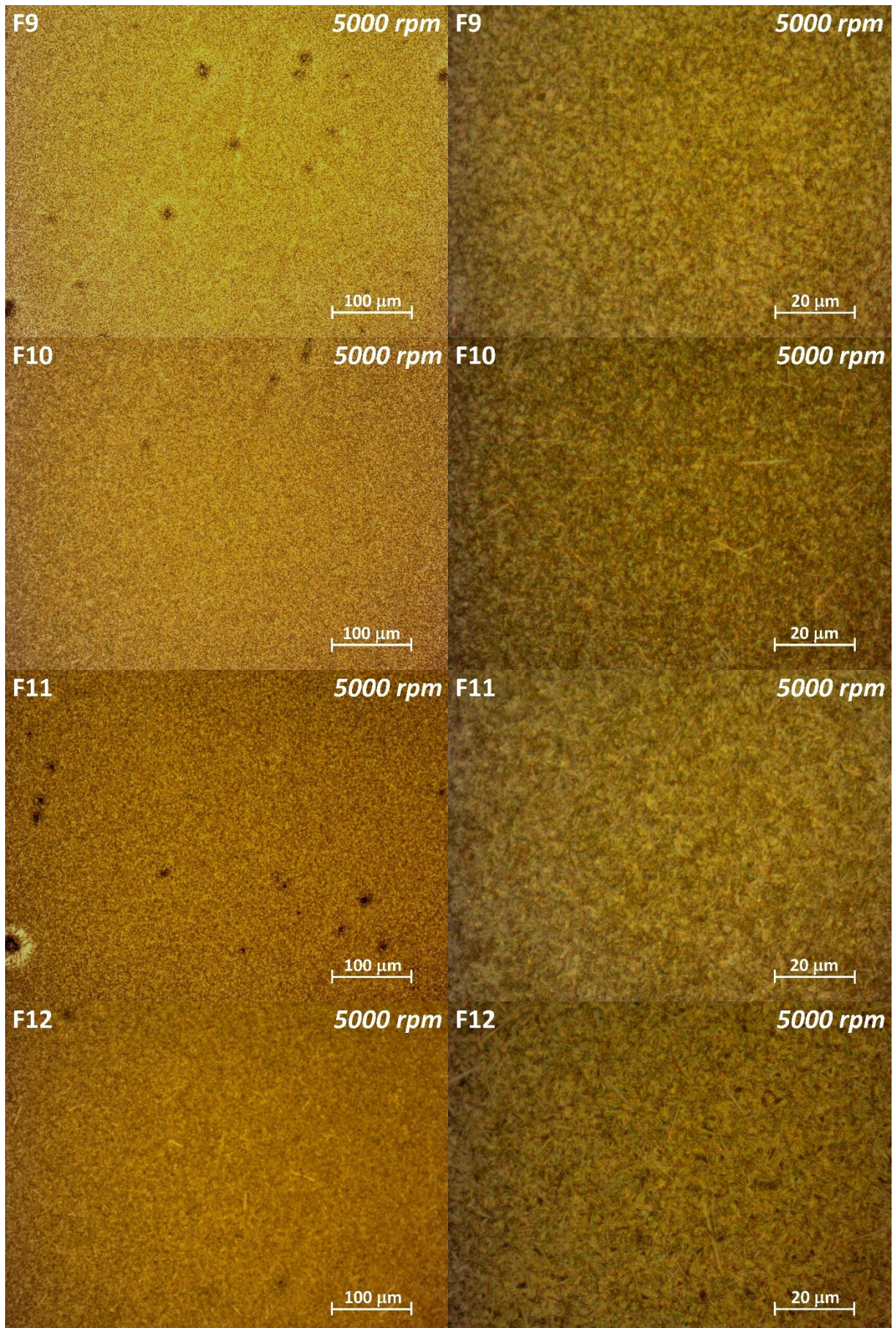


Figura 22 - Microscopias Ópticas das amostras F9 a F12, centrifugadas a 5000 rpm.