



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA

IURI GOMES SILVA

**ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DA ESTABILIDADE DE FILMES FINOS DE
PEROVSKITAS HÍBRIDAS DE HALETO SINTETIZADOS POR SPIN-COATING**

FORTALEZA

2025

IURI GOMES SILVA

ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DA ESTABILIDADE DE FILMES FINOS DE PEROVSKITAS
HÍBRIDAS DE HALETO SINTETIZADOS POR SPIN-COATING

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S58a Silva, Iuri Gomes.
Análise e otimização da estabilidade de filmes finos de perovskitas híbridas de haletos sintetizados por spin-coating / Iuri Gomes Silva. – 2025.
69 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2025.
Orientação: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.
1. Filmes finos. 2. Células solares. 3. Fotovoltaico. 4. Spin-coating. 5. Perovskitas. I. Título.
CDD 530
-

IURI GOMES SILVA

ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DA ESTABILIDADE DE FILMES FINOS DE PEROVSKITAS
HÍBRIDAS DE HALETO SINTETIZADOS POR SPIN-COATING

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Física.

Aprovada em: 17/03/2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos William de Araújo
Paschoal (Orientador)
Departamento de Física - Universidade Federal do
Ceará (UFC)

Prof. Dr. Bruno Souza Araujo
Departamento de Física - Universidade Federal do
Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ariel Nonato Almeida de Abreu Silva
Departamento de Física - Universidade Federal do
Maranhão (UFMA)

A quem isto possa interessar.

AGRADECIMENTOS

Aos meus professores, que me guiaram e me inspiraram em cada importante passo da minha vida. Me dando lições, não apenas para o âmbito acadêmico, mas também para a vida.

A todos os membros do laboratório FotoMD do Departamento de Física da UFC. Mayra, Cláudio, Felipe, Davino, Petrus, Manoel, Juan, todos estes não só me acolheram como parte do grupo mas também me ensinaram e me auxiliaram durante todo o processo de pesquisa. Em especial ao Juan, que me ajudou muito mais do que eu poderia pedir durante todos os passos deste trabalho. O vocabulário que conheço não é vasto o suficiente para descrever a gratidão que tenho por cada ajuda, cada instrução e cada ensinamento de cada uma destas pessoas.

A todos os membros do Laboratório de Raios X (LRX) do Departamento de Física da UFC, liderado pelo professor Sasaki. Em especial ao Willame, que me proporcionou toda a ajuda que eu poderia pedir e dedicou todo o tempo que tinha em mãos a impulsionar este trabalho com a obtenção dos difratogramas.

À minha parceira, Emanuelle, que não apenas me proporcionou sorrisos e companhia no tempo que estivemos juntos, mas me apoiou, cuidou de mim e me motivou a continuar tentando o meu melhor durante todo o processo de concepção e escrita deste trabalho.

Ao meu maior herói e companheiro felino, Shadow, que não só é o ser vivo mais puro e motivador com o qual já tive contato, mas também é minha maior motivação para que siga a viver todos os dias.

À minha mãe, sem a qual eu jamais teria sequer existido, muito menos tido a chance de seguir o caminho acadêmico.

A todos meus colegas, com quem tive o prazer de compartilhar momentos e ideias durante todo o mestrado. Apesar da lista de nomes ser extensa demais para mencionar um a um, minha admiração por cada um destes é maior do que eu poderia resumir em um curto parágrafo. Espero algum dia poder ser uma fração do que são para mim.

Aos membros da banca examinadora, que dedicaram seu tempo na leitura e na avaliação deste trabalho. Em especial, sou extremamente grato ao meu orientador e professor Carlos William, não só pela sugestão do tema e pela orientação, mas também por toda a ajuda oferecida de maneira solícita a mim ao longo desses anos.

A todos aqueles que estiveram em minha vida em algum momento, afinal cada uma das experiências que me proporcionaram moldou uma parte de mim. Sem cada um desses seres vivos eu não seria quem sou hoje.

A todos aqueles que sustentam a produção científica brasileira, e por consequência proporcionam para milhões de pessoas a possibilidade de fazer parte do processo de descoberta científica sem a necessidade de se mudar para o exterior. Sem o ensino superior público, acredito que cursar alguma ciência natural não seria sequer uma opção no nosso país.

RESUMO

Desde o início dos estudos sobre as propriedades fotoelétricas das perovskitas de haleto, houve um grande crescimento na aplicação destes materiais nos mais diversos dispositivos optoeletrônicos, como LEDs, fotodetectores e células solares. Atualmente, há uma busca pela maximização da eficiência destas células solares através do desenvolvimento e estudo de diferentes perovskitas como materiais fotoativos e do aperfeiçoamento da fabricação destas células. Em geral, PSCs - Perovskite Solar Cells (Células Solares de Perovskita) são fabricadas através da sobreposição de filmes finos de diferentes materiais, que podem ser fabricados com o uso de diversas técnicas experimentais. Uma destas técnicas é o chamado spin-coating, processo no qual um fluido é depositado sobre um substrato e uniformemente espalhado através de centrifugação. Este trabalho tem como objetivo detalhar os mecanismos de formação de filmes por spin-coating e analisar os filmes fabricados desta forma através das técnicas de espectroscopia Raman e difração de raios X.

Palavras-chave: filme fino; célula solar; fotovoltaico; spin-coating; perovskita.

ABSTRACT

Ever since the photoelectrical properties of halide perovskites were studied, there was a soar of the application of such materials on a great variety of optoelectronic devices, such as LEDs, photodetectors and solar cells. Currently, there is a search for the optimization of these solar cells through the development and study of different perovskites as photoactive materials and through improvements on the fabrication of these cells. In general, PSCs (Perovskite Solar Cells) are fabricated through the overlay of thin films of different materials, that can be made by various experimental techniques. One of these techniques is spin-coating, a process in which a fluid is deposited over a substrate and evenly spread through centrifugation. This work intends to detail the mechanisms of thin film formation through spin-coating and analyze the films fabricated this way through the use of Raman spectroscopy and X ray diffraction.

Keywords: thin-film; solar cell; photovoltaic; spin-coating; perovskite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina típica de uma perovskita do tipo ABX_3	16
Figura 2 – Exemplo de configuração das camadas de células solares de perovskitas . . .	18
Figura 3 – Diagrama de bandas de uma heterojunção PIN	19
Figura 4 – Diagrama de bandas das camadas da PSC	21
Figura 5 – Ilustração do processo de spin-coating	23
Figura 6 – Relação entre a espessura final do filme e a velocidade angular de rotação (unidades arbitrárias)	24
Figura 7 – Exemplos de defeitos comuns em filmes	30
Figura 8 – Ultrasonic Cleaner 2510 da Branson utilizado para sonicação de substratos .	34
Figura 9 – Equipamento customizado utilizado para a limpeza de substratos sob plasma de ozônio	34
Figura 10 – Spin-coater modelo WS-650-23 da Laurell utilizado para a síntese dos filmes	35
Figura 11 – Curva de velocidade de rotação ao longo do tempo na deposição estática .	35
Figura 12 – Adaptação das ponteiros para deposição do anti-solvente	36
Figura 13 – Aspecto do filme após o tratamento térmico	36
Figura 14 – Esquematização da Lei de Bragg	37
Figura 15 – Equipamento X’Pert PRO MPD da Malvern PANalytical utilizado para ob- tenção das curvas de DRX	38
Figura 16 – Tipos de espalhamento, onde m e n são níveis de energia vibracional adjacentes	39
Figura 17 – Esquematização do processo de fotoluminescência	41
Figura 18 – Equipamento LabRAM HR da Horiba utilizado para obtenção das curvas de fotoluminescência	42
Figura 19 – Concentração de portadores de carga em função do tempo em um material irradiado por um pulso de luz externo	44
Figura 20 – Equipamento DeltaFlex da Horiba utilizado para obtenção das curvas de tempo de vida	44
Figura 21 – Espectro Raman dos filmes finos de $MAPbI_3$ sintetizados seguindo o processo descrito na referência (Saliba <i>et al.</i> , 2018). (a): Um filme recém sintetizado, demonstrando os picos em $96cm^{-1}$, $112cm^{-1}$ e $164cm^{-1}$. (b): Após a degradação, evidenciando a perda de definição dos picos.	45

Figura 22 – a) Espectro de fotoluminescência inicial, evidenciando as duas bandas que o compõem. b) Evolução do espectro de fotoluminescência, evidenciando o deslocamento de seu pico. c) Evolução da posição de pico das bandas ao longo do tempo, destacando a transição abrupta após 12 minutos acompanhada de imagens ópticas que evidenciam a degradação da morfologia do filme.	46
Figura 23 – Substratos usados após processo de limpeza a) Limpeza original b) Após mudança na concentração	48
Figura 24 – Curva de velocidade de rotação ao longo do tempo na deposição dinâmica .	49
Figura 25 – Comparação de filmes feitos por deposição estática (esquerda) vs deposição dinâmica (direita) após 2 horas desde a síntese de ambos	50
Figura 26 – Difratoograma de raios X do substrato de ITO após o processo de limpeza. O padrão de difração confirma a estrutura cristalina do substrato e sua adequação para deposição da perovskita.	51
Figura 27 – Difratoograma de raios X do filme de $MAPbI_3$ sintetizado através da deposição estática. Observa-se uma degradação natural para PbI_2 ao longo do tempo. Para facilitar a comparação, foram incluídos os códigos das bases de dados cristalográficas dos precursores PbI_2 e MAI , permitindo uma identificação clara das fases presentes.	52
Figura 28 – Difratoograma de raios X do filme de $MAPbI_3$ sintetizado através da deposição dinâmica, obtido em diferentes tempos de medida para avaliar sua estabilidade estrutural. Após 1h de síntese, o filme apresenta uma estrutura cristalina bem definida e, após 6h, mantém sua integridade total, demonstrando a eficiência do processo de deposição otimizado.	53
Figura 29 – Curvas de velocidade de rotação ao longo do tempo nas diferentes configurações analisadas no trabalho. Destacada em vermelho está a curva referente ao processo utilizado nos filmes de $MAPbI_3$, enquanto as demais em preto representam as variações a serem analisadas	54

Figura 30 – Comportamento de fase e polimorfismo de $FAPbI_3$ representado pela linha cinza, incluindo histerese durante o aquecimento e resfriamento para as amostras deuteradas ($FAPbI_3 - D$) e hidrogenadas ($FAPbI_3 - H$). As fases de $FAPbI_3$ previstas em baixa temperatura são baseadas na literatura, identificando fases tetragonais ou mistas.	55
Figura 31 – Difratoograma de raios X das fases α (em preto) e δ (em vermelho) de $FAPbI_3$. A fase α foi construída através dos dados de difração de nêutrons (Weller <i>et al.</i> , 2015), enquanto a fase δ foi obtida através dos dados de difração de monocristal (Stoumpos <i>et al.</i> , 2013)	56
Figura 32 – Difratoograma de raios X das amostras de $FAMA$ recém sintetizadas (em preto) e após 24 horas (em vermelho) com velocidades intermediárias de: a) 500 rpm. b) 1000 rpm. c) 1500 rpm. d) 2000 rpm. As setas pretas indicam os picos característicos da fase $\delta - FAPbI_3$	57
Figura 33 – Espectros de fotoluminescência das amostras recém sintetizadas com velocidades intermediárias de: a) 500 rpm. b) 1000 rpm. c) 1500 rpm. d) 2000 rpm.	59
Figura 34 – Medidas de tempo de vida médio dos portadores de carga das amostras 48h após serem sintetizadas com velocidades intermediárias de: a) 1000 rpm. b) 1500 rpm. c) 500 rpm. d) 2000 rpm.	60
Figura 35 – Medidas de tempo de vida médio dos portadores de carga das amostras recém sintetizadas com velocidades intermediárias de: a) 1000 rpm. b) 1500 rpm. c) 500 rpm. d) 2000 rpm.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados nas soluções precursoras de $MAPbI_3$	33
Tabela 2 – Reagentes utilizados nas soluções precursoras otimizadas de $MAPbI_3$	48
Tabela 3 – Reagentes utilizados nas soluções precursoras de $FAMA$	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

c-Si	silício cristalino
CB	banda de condução
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DSSCs	células solares sensibilizadas por corante
ETL	camada de transporte de elétrons
FAMA	$FA_{0,95}MA_{0,05}PbI_{2,85}Br_{0,15}$
GaAs	arsenieto de gálio
HTL	camada de transporte de buracos
PCE	eficiência de conversão de potência
PSCs	células solares de perovskita
SQL	limite de Shockley-Queisser
SRH	Shockley-Read-Hall
TFSCs	células solares de filmes finos
VB	banda de valência

LISTA DE SÍMBOLOS

\vec{E}_{bi}	Campo elétrico interno
E_{fn}	Energia de fermi do semiconductor tipo n
E_{fp}	Energia de fermi do semiconductor tipo p
V_{oc}	Voltagem do circuito aberto
h_f	Altura final do filme
ω	Frequência angular
η	Viscosidade do líquido
v	Velocidade radial do líquido
ρ	Densidade do líquido
q	Densidade de fluxo radial
ν	Viscosidade cinemática
c	Proporção de sólido no fluido
e	Taxa de evaporação do líquido
h	Constante de Planck

SUMÁRIO

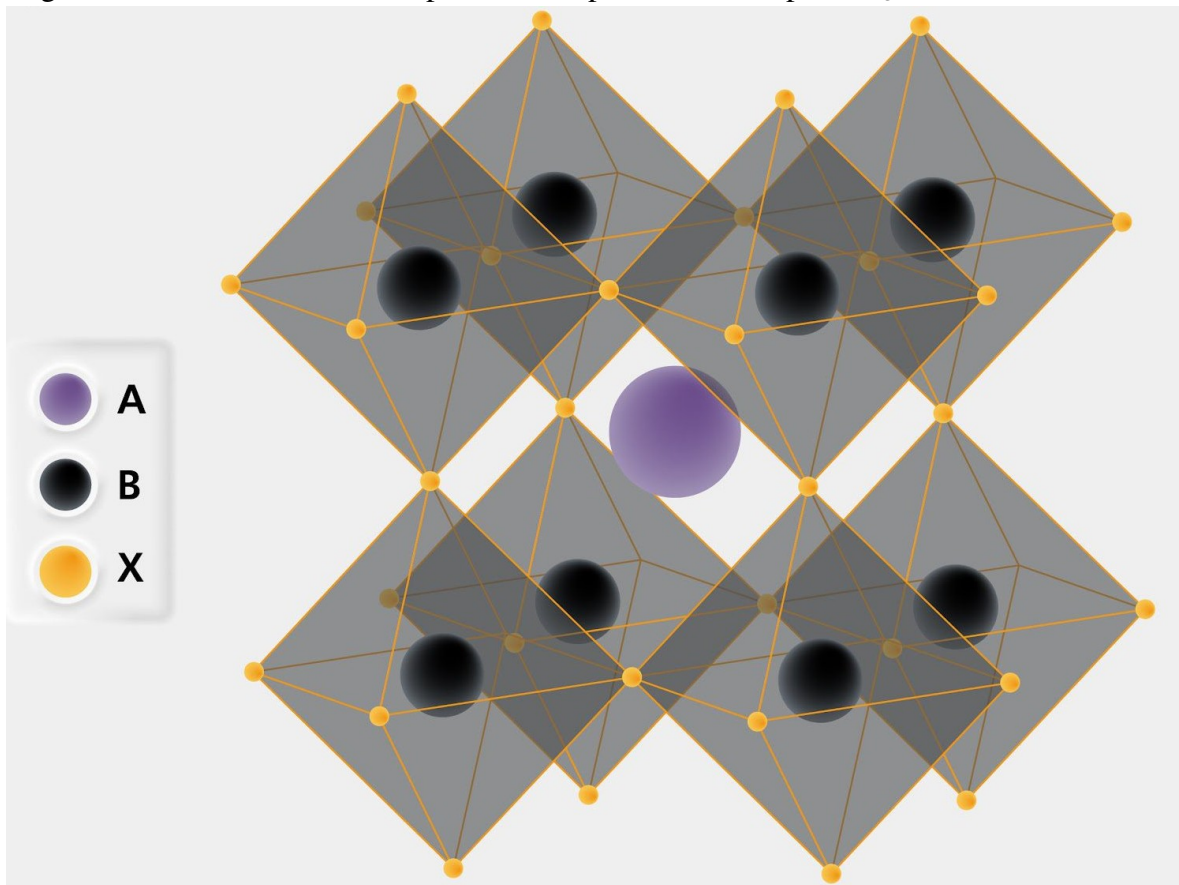
1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	funcionamento de células solares de perovskitas	18
2.2	Estado da arte	21
2.3	Spin-Coating	22
2.3.1	<i>Teoria</i>	22
2.3.1.1	<i>Equações de espessura de filmes</i>	23
2.3.1.1.1	Modelo de Emlie, Bonner e Peck	24
2.3.1.1.2	Modelo de Meyerhofer	26
2.3.1.2	<i>Tipos de deposição</i>	28
2.3.1.2.1	Deposição dinâmica	28
2.3.1.2.2	Deposição estática	29
2.3.2	<i>Defeitos comuns e como evitá-los</i>	29
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	33
3.1	Spin Coating	33
3.1.1	<i>Preparações prévias</i>	33
3.1.2	<i>Síntese de filmes</i>	35
3.2	Difração de Raios X	37
3.3	Espectroscopia Raman	39
3.4	Fotoluminescência	41
3.5	Tempo de Vida	43
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	45
4.1	Análise dos filmes de $MAPbI_3$	45
4.1.1	<i>Espectroscopia Raman e Fotoluminescência</i>	45
4.1.2	<i>Otimizações de rota de síntese</i>	48
4.2	Análise dos filmes de FAMA e a influência da velocidade intermediária .	53
4.2.1	<i>Polimorfismo de $FAPbI_3$</i>	55
4.2.2	<i>Difratometria de Raios X</i>	57
4.2.3	<i>Espectros de Fotoluminescência</i>	58
4.2.4	<i>Tempo de Vida de Portadores</i>	60

5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

Perovskitas são uma categoria de materiais cuja estrutura molecular possui geralmente a fórmula ABX_3 , onde A se refere a um cátion monovalente, B a um cátion bivalente, e X a um ânion monovalente (ver figura 1). Apesar da primeira perovskita ter sido descoberta ainda no século XIX por L. A. Perovski, o interesse nesses materiais cresceu nos últimos anos por conta de suas propriedades optoeletrônicas aplicáveis na indústria, como alta eficiência fotovoltaica (Wang *et al.*, 2024) e fotoluminescência (Pol *et al.*, 2022). Estas propriedades são principalmente notáveis nas perovskitas cujos ânions monovalentes pertencem à família VI da tabela periódica, chamadas perovskitas de haleto.

Figura 1 – Estrutura cristalina típica de uma perovskita do tipo ABX_3



Fonte: adaptado da referência (C *et al.*, 2015)

Inicialmente sintetizadas ainda no final do século XIX por Wells (WELLS, 1893), perovskitas de haleto com chumbo como cátion bivalente passaram a chamar atenção nos anos 90 após serem aplicadas em dispositivos eletroluminescentes por Era *et al.* (Era *et al.*, 1994). Em 99, Kagan *et al.* utilizaram perovskitas híbridas como canais semicondutores em transistores (Kagan *et al.*, 1999). Já em 2009, Kojima *et al.* utilizaram $MAPbI_3$, também uma perovskita

híbrida, como material sensibilizador em células solares sensibilizadas por corante (DSSCs), atingindo uma eficiência de conversão fotovoltaica de 3,8% (Kojima *et al.*, 2009).

A partir do trabalho de Kojima e seus colaboradores, diversos trabalhos foram feitos acerca de células solares de perovskita (PSCs) com o propósito de otimização dos dispositivos, com trabalhos mais recentes ultrapassando os 25% de eficiência de conversão fotovoltaica (Tan *et al.*, 2014), o que motiva a viabilização comercial deste tipo de dispositivo.

PSCs são um tipo de DSSC, que por sua vez são uma categoria de células solares de filmes finos (TFSCs), compostas por uma ou mais camadas de materiais fotovoltaicos depositados sobre um substrato. Possuem este nome por sua baixa espessura em comparação a células convencionais. Enquanto células à base de silício cristalino costumam ter espessura em torno de $100\mu\text{m}$ (Moehlecke *et al.*, 2020), TFSCs costumam ter espessura entre algumas dezenas de nanômetros (nm) a algumas unidades de micrômetro (μm) (Farhadi *et al.*, 2021).

A deposição de materiais para a fabricação dos filmes pode ser feita através de diversos métodos experimentais físicos e químicos, como laminamento (Tan, 1992), banho químico (Guire *et al.*, 2013), sputtering (Sigmund, 1987), entre outros. Um dos métodos mais simples e eficazes é a deposição por centrifugação, conhecida como spin coating (Cohen e Lightfoot, 2011), e é este o método escolhido para a fabricação dos filmes a serem analisados neste trabalho.

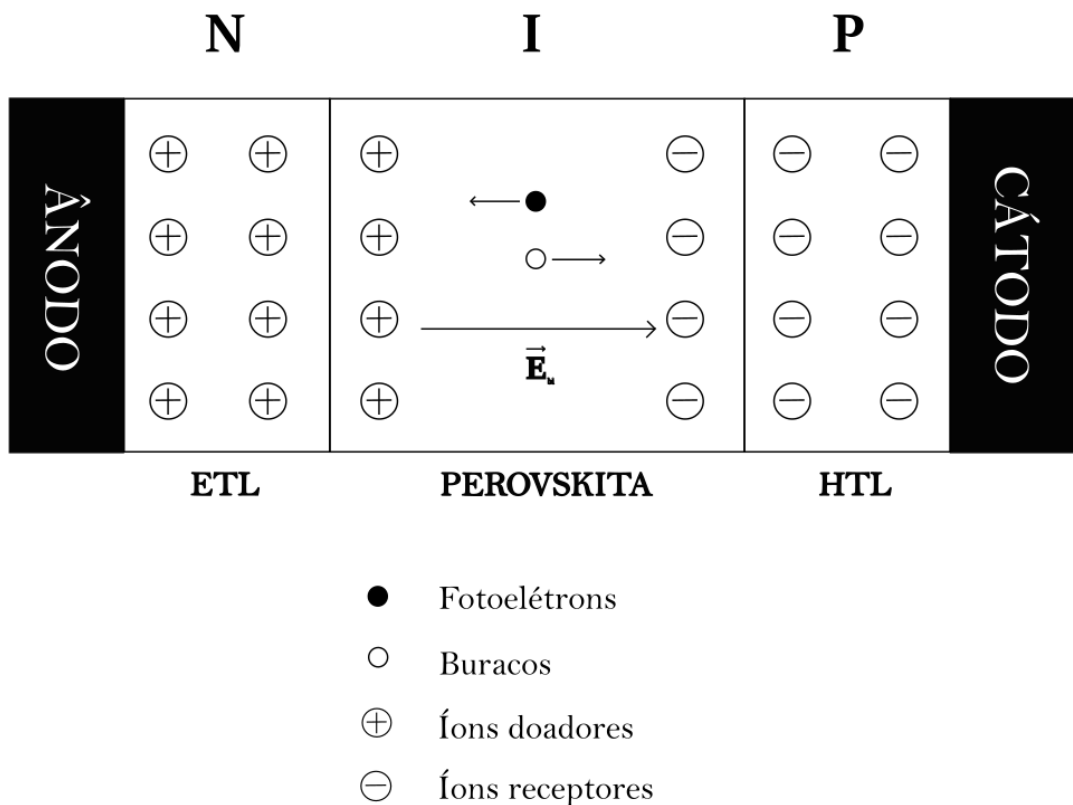
Apesar de sua alta atividade optoeletrônica, as PSCs ainda possuem obstáculos a contornar antes que possam ser amplamente comercializadas, como a rápida degradação de seu material fotoativo. Neste trabalho, buscaremos investigar e estudar as propriedades optoeletrônicas de filmes finos das perovskitas de haleto MAPbI_3 e FAMA sintetizadas pelo método de spin-coating e apresentar formas de incrementar a estabilidade dos filmes através da modificação dos parâmetros de síntese.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 funcionamento de células solares de perovskitas

Uma PSC pode ser vista como uma heterojunção do tipo PIN, onde a camada de transporte de elétrons (ETL) e a camada de transporte de buracos (HTL) funcionam como semicondutores do tipo N e do tipo P mediados por uma camada intermediária (I) formada pelo material fotoativo, no caso a perovskita. O contato entre as camadas induz a dispersão difusiva dos elétrons e dos buracos, o que proporciona a polarização desta junção, criando um campo elétrico interno \vec{E}_{bi} , como ilustrado na figura 2. Este campo elétrico induz o movimento dos elétrons e dos buracos na camada I, onde é criada a chamada região de depleção.

Figura 2 – Exemplo de configuração das camadas de células solares de perovskitas

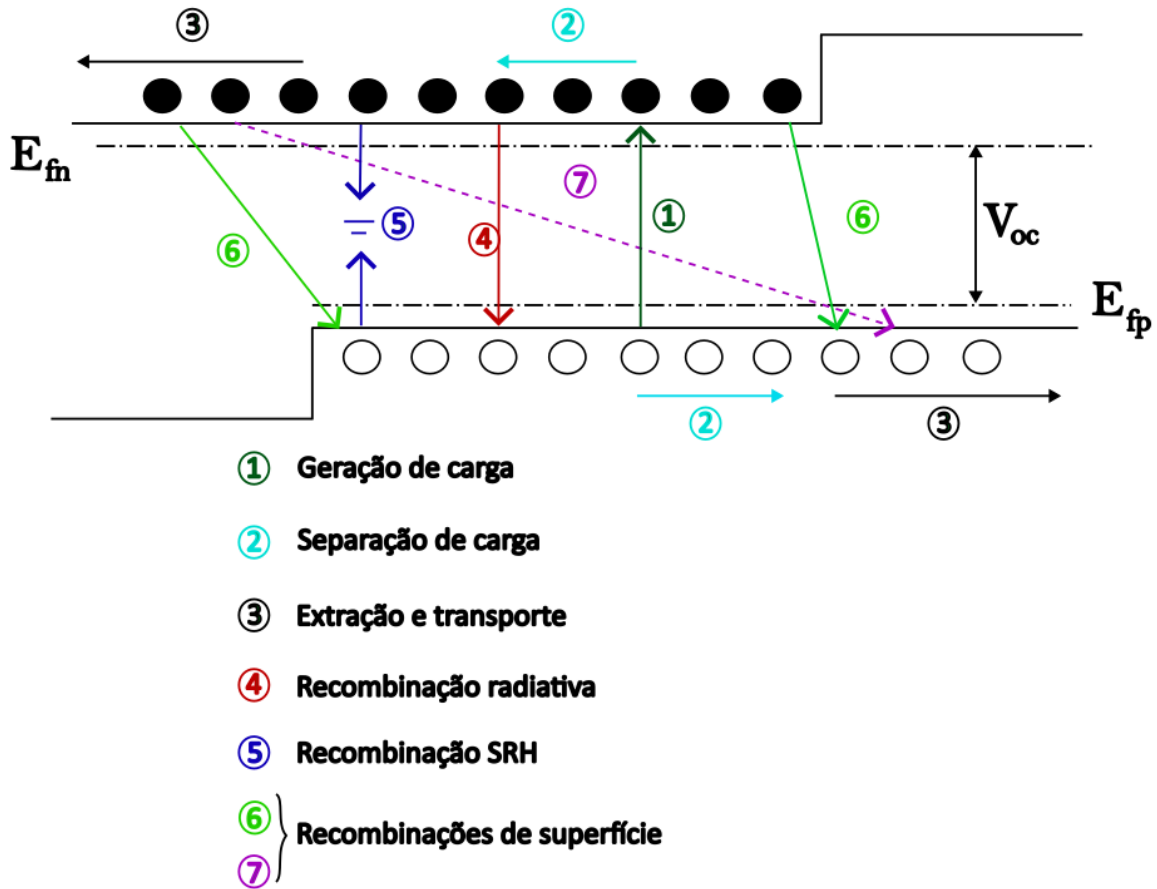


Fonte: elaborado pelo autor.

Nesta estrutura de célula solar, a dinâmica dos fotoelétrons é formada pelos fenômenos ilustrados e enumerados na figura 3. Enquanto os processos (1) a (3) são referentes aos passos necessários para o processo de geração de carga no material, os processos (4) a (7) são os principais fatores de mitigação da eficiência da célula fotovoltaica, referentes às diferentes

formas de recombinação que os excitons podem sofrer durante o processo como um todo.

Figura 3 – Diagrama de bandas de uma heterojunção PIN



Fonte: elaborado pelo autor.

A geração de carga diz respeito à excitação dos elétrons mais externos na banda de valência (VB) ao ganhar energia suficiente para que possam alcançar a banda de condução (CB) do material, deixando um buraco na banda de valência referente ao elétron perdido. Estes pares elétron-buraco são o que chamamos de éxcitons, uma quase-partícula eletricamente neutra, e sua energia de ligação E_b deve ser inferior à de dissociação dos mesmos em pares de cargas livres. No caso de perovskitas, E_b usualmente possui valor abaixo de 50 meV (Giebink *et al.*, 2011), então este não costuma ser um fator limitante.

Um fator importante a se destacar na geração de carga é que como a energia de excitação é dada pela absorção de fótons e a energia de cada fóton depende unicamente de sua frequência ($E = hf$, onde h é a constante de Planck e f a frequência respectiva do fóton), perovskitas com espaçamentos menores entre suas bandas possibilitam que partes de menor frequência no espectro de luz contribuam para a geração de carga, mas a uma menor fotovoltagem.

Após a dissociação dos éxcitons os elétrons e buracos, que agora atuam como cargas livres, movimentam-se para lados opostos da heterojunção pela influência do campo elétrico interno da mesma, que é o processo denominado como separação de carga. Ao se separarem para suas respectivas extremidades, ocorre a transição dessas cargas da perovskita para as camadas de transporte, processo este chamado de extração. Após isto, as cargas continuam a se mover em suas respectivas camadas, sendo transportadas para o respectivo eletrodo em contato com a camada de transporte.

Nem todas as cargas geradas inicialmente, entretanto, chegam aos eletrodos. Parte dos elétrons livres gerados liberam a energia previamente cedida a eles em forma de luz, retornando à camada de valência da perovskita. Consequentemente, o buraco que ele havia deixado nesta camada deixa de existir, efetivamente recombinando o par elétron-buraco. Este processo é o que chamamos de recombinação radiativa.

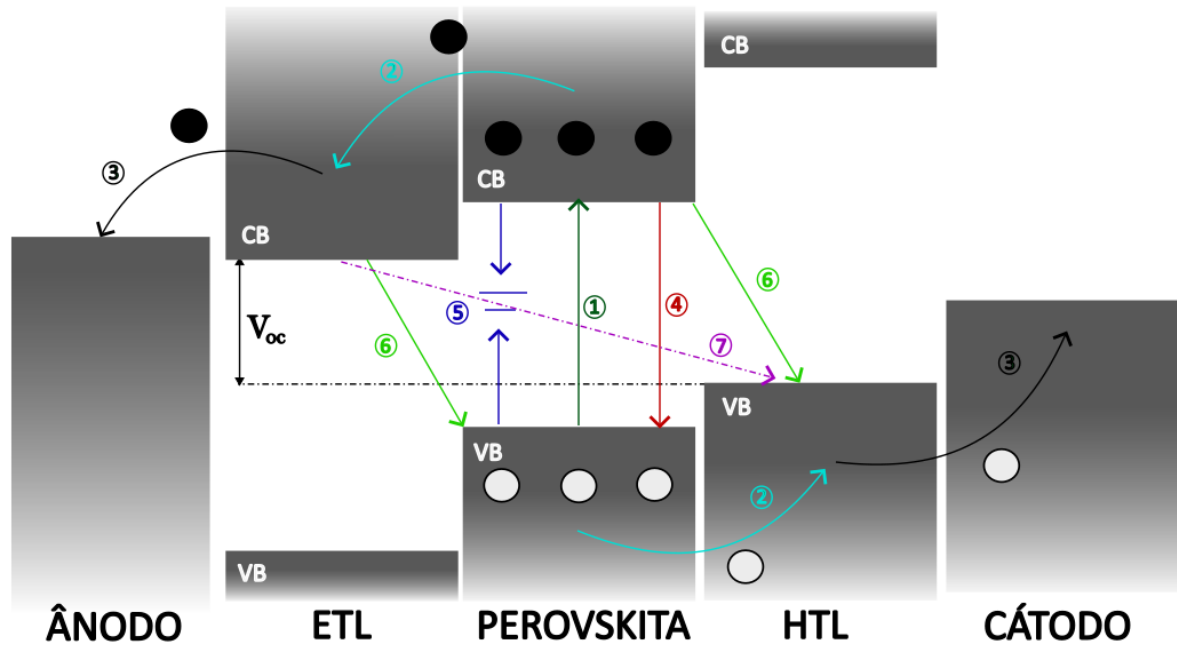
Defeitos na rede cristalina podem também gerar a perda de cargas móveis através das chamadas prisões, níveis de energia intermediários para onde os elétrons podem transitar na localidade do defeito, da qual não conseguem sair sem que haja outra excitação, diminuindo a quantidade de cargas móveis no cristal. Este tipo de recombinação não radiativa é a chamada recombinação Shockley-Read-Hall (SRH) (Shockley e Read, 1952).

Outra forma de recombinação não radiativa são as recombinações de superfície, que ocorrem nas interfaces entre as camadas pela repentina descontinuidade dos níveis energéticos. Estas recombinações podem ocorrer entre camadas próximas (6) ou entre camadas intermediadas (7). A probabilidade dos elétrons passarem para a camada seguinte depende diretamente da diferença de energia entre elas, com menores descontinuidades possuindo menor probabilidade de recombinação.

Os processos de fotoexcitação e recombinação determinam conjuntamente os quasi-níveis de Fermi E_{fn} e E_{fp} dos semicondutores, e consequentemente sua diferença V_{oc} , que é a voltagem efetiva do circuito aberto.

A presença das camadas de transporte de elétrons e de buracos possibilitam a diminuição da descontinuidade dos níveis de energia entre a perovskita e os eletrodos, atenuando o efeito das recombinações de superfície e assim possibilitando uma maior fotovoltagem. A fotovoltagem efetiva é então relacionada com a diferença entre a energia da banda de condução da camada de transporte de elétrons e a da banda de valência da camada de transporte de buracos, como ilustrado na figura 4.

Figura 4 – Diagrama de bandas das camadas da PSC



Fonte: elaborado pelo autor.

2.2 Estado da arte

Em conjunto com a inevitabilidade das recombinações (radiativas ou não) de éxcitons, as leis da termodinâmica impõem um limite superior sobre a eficiência de conversão de potência (PCE) de quaisquer células solares. Para células de junções p-n, como o caso das PSCs, foi elaborada ainda em 1960 uma teoria que prevê qual seria este limite superior, chamado hoje de limite de Shockley-Queisser (SQL) (Shockley e Queisser, 1961). Tendo como base esta teoria, o limite de eficiência para uma PSC com bandgap de $1,53\text{eV}$ seria de 31,34%.

Desde o trabalho de Kojima em 2009, PSCs atingiram 26% de eficiência em 15 anos, o que representa 83,0% de seu SQL. Em comparação, células baseadas em silício cristalino (c-Si) apresentam 26,7% de PCE, o equivalente a 82,2% de seu SQL. Já células solares com base em arsenieto de gálio (GaAs) atualmente apresentam uma PCE de 29,1%, o que representa 89,4% de seu SQL, valores consideravelmente mais altos do que os correspondentes de PSCs (Zhang *et al.*, 2023).

Outro fator importante a se considerar em limitante para a eventual aplicação das PSCs na indústria é a relativa instabilidade das perovskitas, que são rapidamente degradadas por fatores externos (como umidade, luminosidade, temperatura e estresse mecânico (Tumusange *et al.*, 2021)) e internos (como vacâncias na estrutura cristalina e defeitos dos filmes (Baishya

et al., 2024)). Técnicas avançadas de encapsulamento de filmes são usadas para contornar os fatores externos (Awais *et al.*, 2022). Fatores internos, por outro lado, podem ser contornados com adições de químicos que reagem com os defeitos compreensivos das perovskitas de maneira cíclica, impedindo que o cristal degrade em seus reagentes primários, como o Ferroceno (Fc) no caso da célula de MaPbI_3 (Zhang *et al.*, 2022).

Os últimos avanços significativos na eficiência de PSCs são atribuídos principalmente às melhoras no entendimento do processo de cristalização de filmes, resultando em um maior controle do mesmo, e nas técnicas de fabricação de dispositivos. Atualmente, alguns dos fatores que podem auxiliar no desenvolvimento de células mais eficientes envolvem a minimização das recombinações não-radiativas, especialmente as de superfície. A fabricação de filmes finos de maior uniformidade e o desenvolvimento de camadas de extração com energias mais apropriadas para o transporte são algumas das possíveis soluções para isto. Como a eficiência da célula depende diretamente da minimização das formas de recombinação, que por sua vez são causadas principalmente por defeitos de interface e da estrutura, é fundamental a minimização dos defeitos dos filmes a serem desenvolvidos. O estudo e aperfeiçoamento dos métodos de formação destes filmes é, portanto, um processo fundamental para o alcance da máxima eficiência possível.

2.3 Spin-Coating

2.3.1 Teoria

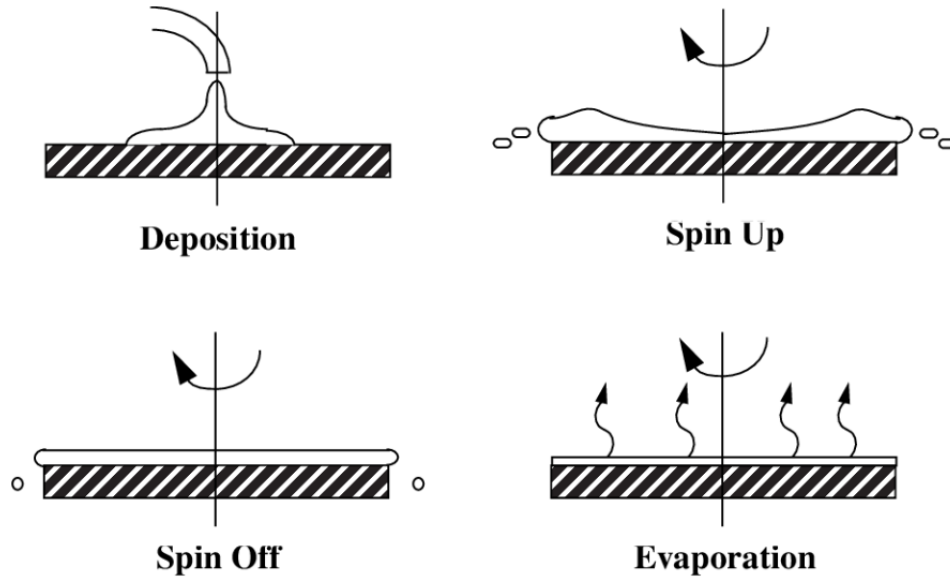
A técnica de Spin-Coating, em geral, se baseia no espalhamento radial que um líquido sofre ao ser acelerado rotacionalmente por consequência da primeira lei de Newton. Como o volume total deve ser constante, o espalhamento radial resulta em uma diminuição na altura da camada de líquido. Sendo este fluido uma solução aquosa de um material dissolvido em um solvente apropriado, a eventual evaporação do solvente resultará em uma camada cristalina extremamente fina do material desejado, que é o chamado filme fino. O processo descrito é normalmente dividido em quatro partes, ilustradas na figura 5:

- **Deposição:** processo onde o fluido é despejado sobre o substrato, esteja ele já rotacionando (deposição dinâmica) ou ainda parado (deposição estática).
- **Spin-up:** processo onde o fluido se espalha até as bordas do substrato à medida que é rotacionado. Ao alcançar a velocidade desejada, a força de arrasto equilibrará a aceleração rotacional, nivelando o fluido. O excesso de líquido forma gotículas que são expelidas

pelas bordas.

- **Spin-off:** processo onde o nível do fluido diminui principalmente pelo escoamento do solvente, uma vez que predominam forças de viscosidade sobre ele.
- **Evaporação:** processo onde o nível do fluido diminui principalmente pela evaporação do solvente.

Figura 5 – Ilustração do processo de spin-coating



Fonte: figura 2.1 da referência (SPIN..., 1998)

2.3.1.1 Equações de espessura de filmes

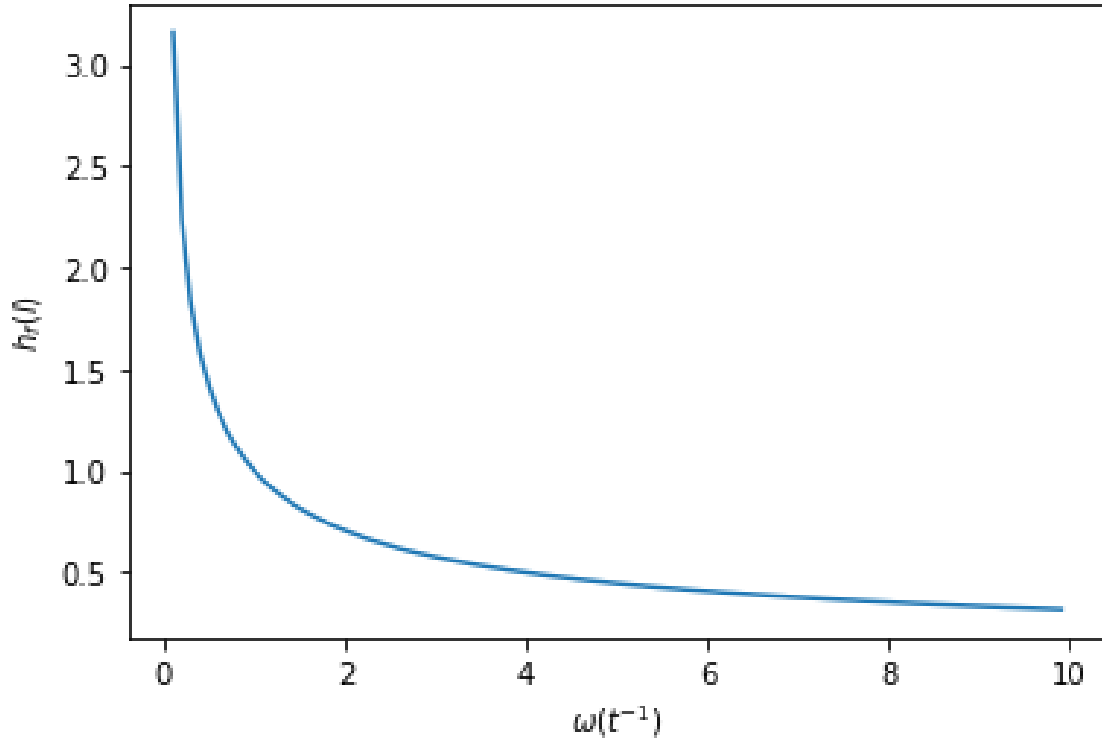
Dada a natureza fluidodinâmica do spin-coating e a não-uniformidade espacial da maior parte das variáveis influentes na formação dos filmes, é comum que seja expressa apenas uma proporcionalidade entre a altura final h_f do filme e a variável de fácil controle, a velocidade angular ω do substrato. Nomeadamente, no geral:

$$h_f \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (2.1)$$

porém, como em qualquer relação de proporcionalidade, não é possível prever numericamente um resultado sem que antes sejam coletados dados experimentais, o que gera a necessidade de se fazer um ou mais filmes teste sob diferentes velocidades, medir as alturas respectivas (usualmente por elipsometria (Podraza e Jellison, 2017) ou profilometria de superfície (Wang e Chu, 2013)) e calcular a curva de espessura para aquele composto para só então ser feito um novo filme com a espessura desejada ao ajustar a velocidade angular. No geral, a relação de

proporcionalidade apenas nos diz que a curva de espessura deve seguir o padrão da figura 6.

Figura 6 – Relação entre a espessura final do filme e a velocidade angular de rotação (unidades arbitrárias)



Fonte: elaborado pelo autor

A fim de ter uma melhor noção sobre a espessura final do filme sem que fosse necessário o filme teste, modelos teóricos foram propostos no século XX, sendo os mais aplicados o modelo de Emlie, Bonner e Peck (Emslie *et al.*, 1958), e o modelo de Meyerhofer (Meyerhofer, 1978).

2.3.1.1.1 Modelo de Emlie, Bonner e Peck

Este modelo considera o caso mais simples na dinâmica de um fluido sobre um disco rotacionando, o de um líquido Newtoniano sob uma superfície infinita desprezando quaisquer efeitos de Coriolis e forças de cisalhamento fora do plano horizontal. Neste caso, o equilíbrio entre força centrífuga e força de viscosidade nos dá:

$$-\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \rho \omega^2 r \quad (2.2)$$

onde η é a viscosidade do líquido, ρ é a densidade do líquido, ω é a velocidade angular do plano, r é o raio da camada de líquido, v é a velocidade radial do líquido e z é a direção perpendicular

ao plano de rotação. Integrando (2.2) em z , temos:

$$\frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{\rho}{\eta} \omega^2 r z + C_1 \quad (2.3)$$

onde C_1 é a constante de integração. Integrando novamente, temos:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\rho}{\eta} \omega^2 r z^2 + C_1 z + C_2 \quad (2.4)$$

Como estamos considerando que o líquido não desliza sobre o plano:

$$(v)_{z=0} = 0 \longrightarrow C_2 = 0 \quad (2.5)$$

E como não há força de cisalhamento na superfície:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_{z=h} = 0 \longrightarrow C_1 = \frac{\rho}{\eta} \omega^2 r h \quad (2.6)$$

Assim:

$$v(z) = \frac{\rho \omega^2 r}{\eta} \left(-\frac{z^2}{2} + h z \right) \quad (2.7)$$

Integrando a equação, temos que o fluxo radial por unidade de circunferência é:

$$q = \int_0^h v(z) dz = \frac{\rho \omega^2 r}{\eta} \left(-\frac{1}{2} \int_0^h z^2 dz + h \int_0^h z dz \right) \quad (2.8)$$

Assim:

$$q = \frac{\rho \omega^2 r h^3}{3\eta} \quad (2.9)$$

Isso nos permite achar uma equação diferencial para a espessura h dos filmes através da lei de conservação:

$$r \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial(rq)}{\partial r} \quad (2.10)$$

O que nos resulta em:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\rho \omega^2 r^2 h^3}{3\eta} \right) = -\frac{2\rho \omega^2 h^3}{3\eta} - \frac{\rho \omega^2 r h^2}{\eta} \frac{\partial h}{\partial r} \quad (2.11)$$

Comparando a eq.(2.11) com a derivada total:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{dh}{dt} - \frac{\partial h}{\partial r} \frac{dr}{dt} \longrightarrow \frac{dh}{dt} = -\frac{2\rho \omega^2 h^3}{3\eta} \quad (2.12)$$

Onde podemos integrar do início ao fim do procedimento:

$$\int_{h_0}^{h_f} \frac{dh}{h^3} = -\frac{2\rho \omega^2}{3\eta} \int_0^t dt \quad (2.13)$$

Assim:

$$\frac{1}{h_f^2} - \frac{1}{h_0^2} = \frac{4\rho\omega^2 t}{3\eta} \quad (2.14)$$

Onde podemos unir as frações para achar:

$$\frac{1}{h_f^2} = \frac{4\rho\omega^2 t h_0^2 + 3\eta}{3\eta h_0^2} \longrightarrow h_f^2 = \frac{3\eta h_0^2}{4\rho\omega^2 t h_0^2 + 3\eta} \quad (2.15)$$

Assim encontramos a espessura final dos filmes na forma:

$$h_f = \frac{h_0}{(1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 t / (3\eta))^{1/2}} \quad (2.16)$$

onde h_0 é a espessura inicial do filme, que pode ser expressa como uma função do raio r .

Notemos que a eq (2.16) não entra em consenso com a eq.(2.1) para ω diferente de 1rad/s , e ainda converge para um valor final de h_f nulo à medida que $t \rightarrow \infty$, o que não ocorre no experimento. Isto é resultado das simplificações utilizadas no modelo para que possamos obter um resultado analítico para as equações diferenciais encontradas. Um modelo mais complexo seria proposto no final do século XX para melhor acurácia da estimativa.

2.3.1.1.2 Modelo de Meyerhofer

Este modelo tem como principal diferencial a consideração do fluido como uma combinação de um solvente líquido sob efeito de evaporação e um soluto sólido que determinará a espessura final dos filmes.

Considerada a composição do fluido, podemos designar as variáveis L e S como o volume do solvente e do soluto, respectivamente. Ao definirmos estas variáveis por unidade de área, temos:

$$\frac{V(t)}{A(t)} = L(t) + S(t) \longrightarrow h(t) = L(t) + S(t) \quad (2.17)$$

O que nos permite definir também a concentração (ou proporção) de sólido por unidade de área:

$$c(t) = \frac{S(t)}{L(t) + S(t)} = \frac{S(t)}{h(t)} \longrightarrow S(t) = c(t)h(t) \quad (2.18)$$

Assim, tal qual no modelo de Emlie, podemos escrever uma lei de conservação para $L(t)$ e $S(t)$. Como estamos ainda desconsiderando efeitos de Coriolis e forças de cisalhamento fora do plano, a parte sólida obedece as mesmas condições do modelo prévio. Sendo assim:

$$\frac{dS}{dt} = -c \frac{1}{r} \frac{\partial(rq)}{\partial r} = -c \frac{2\omega^2 h^3 \rho}{3\eta} \quad (2.19)$$

Notemos ainda que:

$$1 - c(t) = \frac{L(t)}{h(t)} \longrightarrow L(t) = (1 - c(t))h(t) \quad (2.20)$$

Já que a parte líquida do flúido está agora sob efeito de evaporação constante, é adicionado o fator de evaporação e na equação de continuidade:

$$\frac{dL}{dt} = -(1 - c) \frac{1}{r} \frac{\partial(rq)}{\partial r} - e = -(1 - c) \frac{2\rho\omega^2 h^3}{3\eta} - e \quad (2.21)$$

Como as eqs.(2.19) e (2.21) são acopladas, foi feita uma análise numérica que determina dois regimes predominantes. Entre o tempo inicial t_0 e um tempo intermediário t_i o fluxo de matéria é predominado pela expulsão do flúido devido ao movimento circular, enquanto entre o tempo t_i e o tempo final t_f , a quantidade de $S(t)$ se torna basicamente constante, e o fluxo é predominado pela evaporação de líquido. O ponto de transição determinado entre essas duas fases é aquele em que o fluxo e a evaporação possuem a mesma contribuição, i.e:

$$e = (1 - c_0) \frac{2\rho_0\omega^2 h^3}{3\eta_0} \quad (2.22)$$

onde c_0 , h_0 , ρ_0 e η_0 são os valores iniciais das variáveis, uma vez que é assumido que a evaporação é negligenciável no primeiro regime, conservando assim as proporções de soluto e solvente. Isolando h , temos:

$$h = \left(\frac{3\eta_0 e}{2(1 - c_0)\rho_0\omega^2} \right)^{1/3} \quad (2.23)$$

Se esta é a altura total na transição e a altura de sólido permanece constante no segundo regime até a evaporação total do líquido, podemos utilizar a eq.(3.18) para encontrar a altura final h_f do filme:

$$h_f = S_f = \left(\frac{3c_0^3\eta_0 e}{2(1 - c_0)\rho_0\omega^2} \right)^{1/3} \quad (2.24)$$

onde podemos perceber que não há influência explícita do tempo como na eq.(3.16) e, embora pareça não concordar com a relação (2.1), pode ser reescrita usando uma taxa de evaporação na forma:

$$e = C\sqrt{\omega} \quad (2.25)$$

onde C é uma constante. Assim:

$$h_f = \left(\frac{3c_0^3\eta_0 C}{2(1 - c_0)\rho_0\omega^{3/2}} \right)^{1/3} \longrightarrow h_f \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (2.26)$$

Tal qual é visto na relação (2.1).

É válido ainda destacar que, como não estamos mais tratando o fluido como puramente líquido, o valor a ser utilizado nas variáveis ρ e η não são a densidade e viscosidade usuais do líquido no composto. Como temos a razão η/ρ na eq(2.23), definiremos a chamada viscosidade cinemática ν , tal que:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.27)$$

A viscosidade cinética do fluido como um todo está relacionada com as viscosidades de suas partes através da lei de potência:

$$\nu = \nu_{solvente} + c^\gamma \nu_{soluto} \quad (2.28)$$

onde γ é um parâmetro adimensional diferente para cada solução. Usualmente, para substâncias fotoresistivas, o valor de γ é em torno de 2,5.

Notemos que, mesmo que este modelo leve em consideração mais fatores do que o modelo de Emslie, ainda desconsidera a variação de parâmetros como a densidade e viscosidade durante o processo, além de considerar uma velocidade angular ω constante, desprezando a aceleração de início do processo de spin-coating.

Outros modelos foram propostos para considerar demais aspectos do procedimento, como o de Flack (Flack *et al.*, 1984), que leva em consideração a transição entre os regimes de escoamento e evaporação como não abrupta, e o de Lawrence (Lawrence e Zhou, 1991), que leva em consideração o caráter não-newtoniano dos fluidos. Ainda assim, o modelo de Meyerhofer prevê suficientemente bem a espessura final dos filmes (Herrera *et al.*, 2017), e é o mais utilizado até hoje neste aspecto.

2.3.1.2 Tipos de deposição

2.3.1.2.1 Deposição dinâmica

Recomendada na maioria dos casos, a deposição dinâmica consiste na aceleração prévia do substrato até a velocidade angular desejada antes da adição do fluido sobre o mesmo. Este processo garante que a aceleração do fluido será rápida (possibilitando a aplicação dos modelos de Emslie e Meyerhofer como previsões dos resultados), e consequentemente gerando menos variações entre diferentes substratos. Para maior consistência na qualidade dos filmes produzidos, as deposições deste tipo devem seguir as seguintes precauções:

- A deposição deve ocorrer apenas alguns segundos após o início da rotação do substrato, o suficiente para que o processo de aceleração seja encerrado e o substrato esteja sob a velocidade angular constante desejada.
- O fluido deve ser depositado o mais próximo o possível do centro do substrato, caso contrário não haverá cobertura do fluido no centro, gerando um buraco no meio do filme.
- O fluido deve ser despejado de maneira suave, repentina e única. Espaçamentos e inconsistências na deposição possibilitarão a formação de bolhas ou de múltiplas camadas nos filmes, tornando-os não-uniformes.
- A pipeta da qual será despejado o líquido não deve tocar o substrato ou conter bolhas de ar junto do fluido. A presença de bolhas no fluido gerará buracos nos filmes, e o toque da pipeta no substrato poderá danificar o mesmo ou mudar suas propriedades.

2.3.1.2.2 Deposição estática

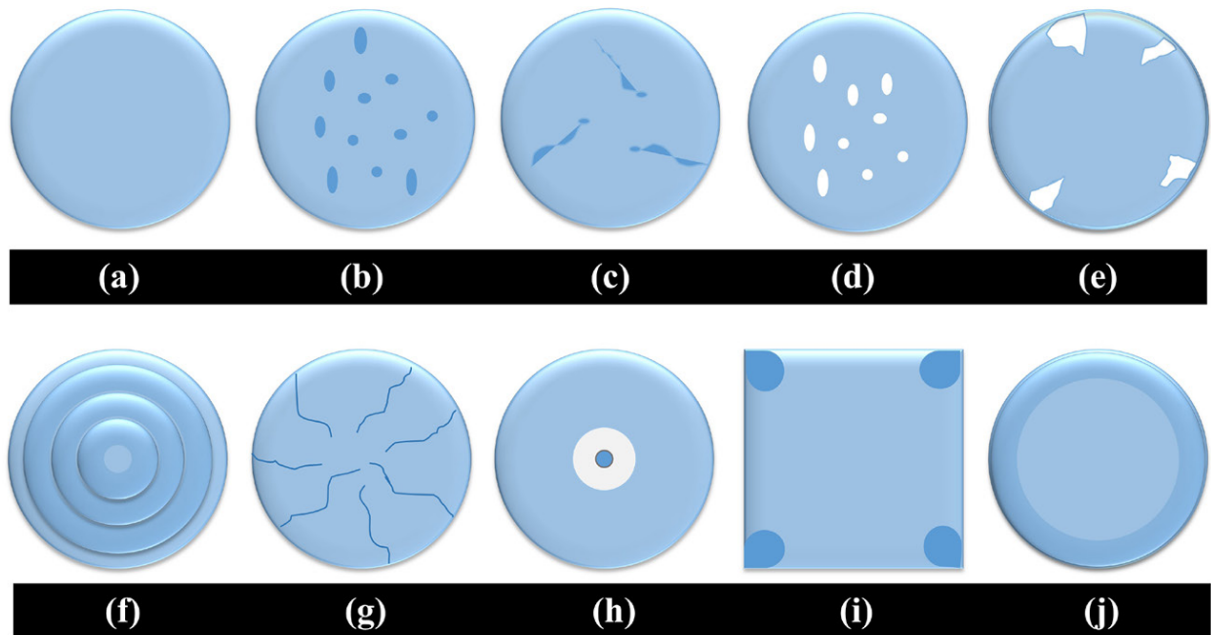
Caso o fluido seja demasiadamente viscoso ou a velocidade de rotação desejada seja menor que 1000 rpm a deposição dinâmica não é boa o suficiente para que o material cubra totalmente o substrato. É portanto recomendado o uso da deposição estática, que consiste no cobrimento prévio de toda a parte ativa do substrato antes mesmo do início da aceleração. O processo de rotação é então iniciado apenas para o escoamento do excesso de fluido e auxílio na evaporação do solvente.

O processo de cobrimento da superfície ativa do substrato por si só já é um fator que induz a não uniformidade do filme final. Como são substâncias viscosas, costumeiramente será utilizada a pipeta para empurrar o fluido pelo substrato, o que possibilita o contato entre ambos que, como mencionado no último ponto de precaução da deposição dinâmica, pode danificar a camada superficial do substrato ou alterar suas propriedades superficiais, como sua molhabilidade, o que afetaria diretamente na adesão do soluto e consequentemente causaria defeitos no filme.

2.3.2 Defeitos comuns e como evitá-los

Por ser um processo delicado, a formação de filmes (sejam eles nanométricos ou micrométricos) está sujeita a uma grande variedade de fatores, todos eles determinantes sobre a qualidade final da amostra. Um filme de boa qualidade é aquele que possui maior homogeneidade possível em sua estrutura, como ilustrado na figura 7(a).

Figura 7 – Exemplos de defeitos comuns em filmes



Fonte: figura 10.3 da referência (Sanfelice e Balogh, 2022)

Como o filme é composto pelo soluto da tinta a ser depositada no spin-coater, aglomerações do soluto na solução da tinta geram precipitados, regiões de maior concentração do material que são espalhadas pela superfície no processo de centrifugação, como ilustrado na figura 7(b). Isto pode ser evitado garantindo uma boa solubilização do soluto na preparação das tintas, utilizando quantidade suficiente de solventes para que a solução se torne homogênea e preferencialmente monofásica.

A formação dos chamados cometas, ilustrados na figura 7(c), se dá principalmente pela presença de impurezas no substrato ou no flúido, como partículas de poeira. Isso torna essencial o processo de limpeza na preparação de substratos para evitar este tipo de defeitos. Para o caso das impurezas estarem no flúido, é possível minimizar o risco deste defeito através da filtragem do líquido imediatamente antes da centrifugação no spin-coater. É possível também que os cometas sejam formados pela aglomeração do material durante o processo de secagem e, como prevenção disto, podem ser adicionados surfactantes na solução, efetivamente realizando uma mistura de solventes (Fairman, 2014).

Como mencionado na sessão sobre deposição dinâmica, buracos como os ilustrados na figura 7(d), chamados pinholes, são causados principalmente na presença de bolhas na solução prévia, sendo portanto recomendada a degasagem da tinta antes de ser aplicada a técnica. Estas bolhas podem também ser formadas durante o processo de evaporação ao serem utilizados

solventes com baixos pontos de ebulição ou evaporações demasiadamente rápidas. Como mencionado durante a sessão do modelo de meyerhofer, a taxa de evaporação é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade angular ω , portanto uma diminuição da mesma poderia evitar este tipo de defeito.

A não cobertura total da superfície do substrato, ilustrada na figura 7(e), pode ocorrer por alguns fatores determinantes, como a aplicação do método de deposição dinâmica para substâncias de alta viscosidade, inhomogeneidades no substrato e em sua molhabilidade ou uso de material insuficiente para a área ativa a ser coberta. É válido ressaltar que, por mais sofisticado que seja o spin-coater, o processo de formação do filme tem como característica inerente a perda da maior parte do material no escoamento da solução, portanto é necessário o uso de uma quantidade muito maior de tinta do que apenas a que ficará sobre o substrato ao final para evitar este tipo de defeito.

A figura 7(f) ilustra o caso onde diversas camadas de filme são sobrepostas umas às outras, causando desigualdades no nível do filme. Este tipo de defeito pode ser causado por uma má deposição da solução (como mencionado na sessão de deposição dinâmica), ou pelo uso de substâncias de alta viscosidade e rápida taxa de evaporação. Uma prevenção para isto seria a diminuição da concentração da tinta, o que diminuiria sua viscosidade (como visto na eq(2.28)) no caso desta ser o problema. Caso o problema esteja na deposição, o treino prévio do uso adequado da pipeta seria o recomendado para adquirir a memória muscular desejada.

O aparecimento de estrias, ilustradas na figura 7(g), se dá principalmente pelo aumento da tensão superficial da tinta durante o processo. Tal qual o caso dos cometas, estes defeitos podem ser evitados através da mistura de substâncias surfactantes com a solução da tinta, criando solventes mistos cuja solução possui baixa tensão superficial.

Na figura 7(h) temos a ausência de líquido na área central do substrato e há a proeminência da marca do rotor. Como mencionado previamente, a não cobertura do centro da superfície pode ser causada durante a deposição dinâmica quando é pipetada a tinta longe do centro do substrato. A marca do rotor se torna proeminente principalmente quando ocorre uma deformação do substrato como um todo, causada quando a sucção (realizada pelo equipamento a fim de sustentação) é aplicada em um substrato de baixa resistência. A prevenção para este tipo de deformação seria o uso de substratos de maior espessura (usualmente acima de 1 mm).

Os casos ilustrados nos itens (i) e (j) da figura 7 são os defeitos mais comuns do processo de spin-coating, e representam o acúmulo de material nas bordas do substrato. O caso

em (i) retrata o acúmulo nas pontas em substratos de superfície poligonal por conta da maior tensão superficial do fluido nestas pontas. Já em (j), temos o acúmulo por toda a borda do substrato, ainda que não poligonal. Como o fluido precisa formar gotículas para ser jogado no processo de spin-off, é natural que haja um acúmulo maior da solução nas bordas do que no centro, gerando uma camada mais grossa de filme nessas bordas. Isto pode ser contornado a partir de um processo em dois estágios. O fluido é inicialmente rotacionado à velocidade angular necessária para que se obtenha a espessura desejada do filme por tempo suficiente para que a maior parte do líquido tenha evaporado. Como a maior concentração de líquido estará nas bordas durante o processo, o líquido que ainda não tenha evaporado estará justamente nesta parte do substrato. A amostra é então rapidamente acelerada para uma velocidade angular muito mais alta do que a que estava, expulsando o fluido restante e resultando em um filme mais homogêneo.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Spin Coating

3.1.1 Preparações prévias

Os substratos de vidro cobertos por um filme de óxido de índio e estanho (ITO) foram obtidos de maneira comercial, assim como os reagentes utilizados para síntese. Os processos iniciais tomaram como base a metodologia descrita por Saliba *et al* (Saliba *et al.*, 2018).

As soluções precursoras foram preparadas através da dissolução das quantidades estequiométricas dos reagentes listados na tabela 1 em 0,8 mililitros de dimetilformamida (DMF) e 0,1 mililitros de dimetilsulfóxido (DMSO). A solubilização dos reagentes foi obtida através da agitação da solução em um agitador Vortex de tubos. As soluções obtidas foram filtradas através de filtros de politetrafluoretileno (PTFE) para a retirada de partículas de impurezas.

Tabela 1 – Reagentes utilizados nas soluções precursoras de $MAPbI_3$

Reagentes	Quantidades
MAI	250,0 mg
PbI_2	582,7 mg
$MABr$	23,4 mg
$PbBr_2$	7,1 mg

A limpeza dos substratos se deu inicialmente através do processo de sonicação, utilizando um sonicador Branson 2510 com temperatura média de água entre 50 e 55 °C (ver figura 8). Os substratos foram postos em um recipiente onde poderiam ser cobertos com o fluido necessário para cada passo da limpeza.

A sonicação foi feita primeiramente em uma solução de 45ml de água mili-q para 5ml de detergente, entre as quais foi retirada a solução e partículas sobre cada um dos substratos esfregando-os sob um jato de água mili-q. Os processos de sonicação subsequentes foram em 50 ml de acetona e em 50 ml de álcool isopropílico, respectivamente, onde após cada um destes processos os substratos foram novamente esfregados, desta vez sob um jato de álcool isopropílico.

Posteriormente, os substratos foram tratados sob plasma de ozônio utilizando um equipamento customizado (figura 9) sobre uma chapa a 150°C sob radiação ultravioleta por 20

Figura 8 – Ultrasonic Cleaner 2510 da Branson utilizado para sonicação de substratos



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 9 – Equipamento customizado utilizado para a limpeza de substratos sob plasma de ozônio



Fonte: Elaborado pelo autor

minutos para serem propriamente esterelizadas.

A radiação UVC é energética o suficiente para causar fotodissociação das moléculas de oxigênio, separando-as em átomos que se recombinam em ozônio, que é aquecido e ionizado. Esta técnica permite uma esterilização efetiva da superfície (Verding *et al.*, 2024). Após este tratamento, a chapa e a lâmpada são desligadas e os substratos retornam lentamente à temperatura ambiente.

Figura 10 – Spin-coater modelo WS-650-23 da Laurell utilizado para a síntese dos filmes



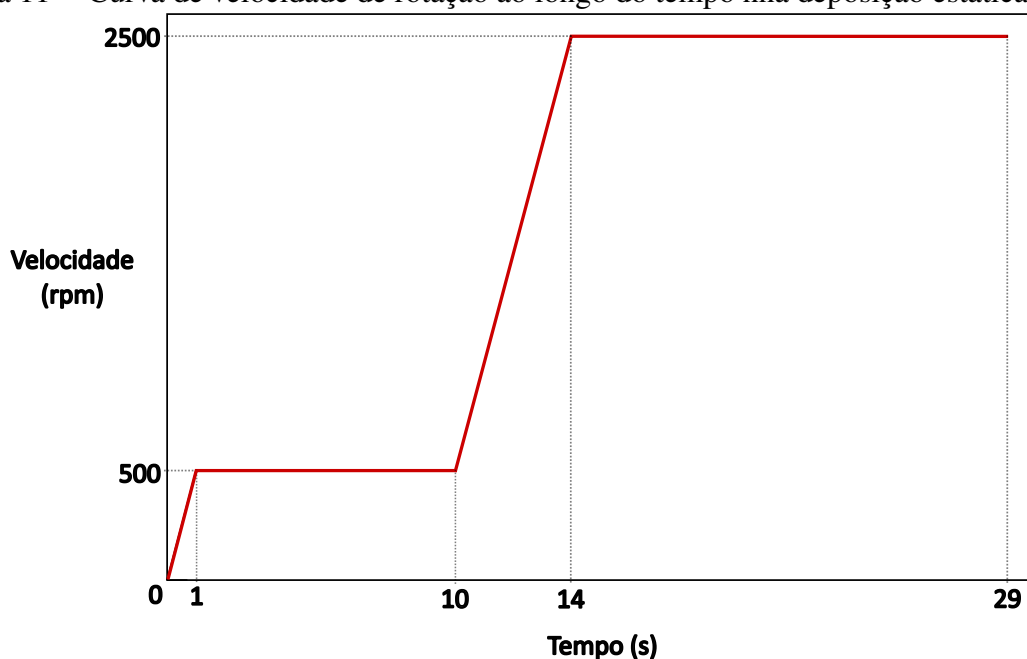
Fonte: Elaborado pelo autor

3.1.2 Síntese de filmes

Os filmes foram sintetizados sobre os substratos utilizando um spin-coater modelo WS-650-23 da Laurell (figura 10).

A técnica de spin coating utilizada para a síntese foi o tratamento por antisolvente, que consiste na deposição de um fluido ao final do processo de síntese para a precipitação rápida do soluto (Paek *et al.*, 2017). As soluções precursoras foram depositadas de maneira estática, onde foram acelerados pelo spin coater conforme a curva de velocidades de rotação ilustrada na figura 11.

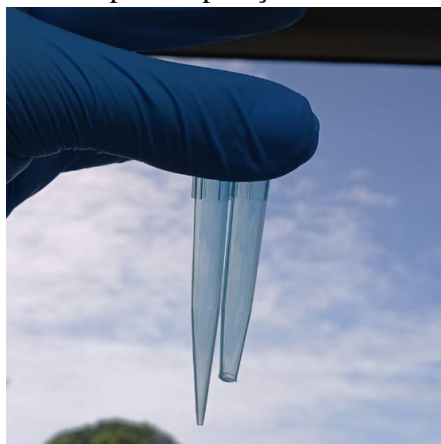
Figura 11 – Curva de velocidade de rotação ao longo do tempo nna deposição estática



Fonte: Elaborado pelo autor

O anti-solvente escolhido a ser utilizado no processo de síntese foi o acetato de etila. As pontas das micropipetas utilizadas foram adaptadas através do corte das pontas (ver figura 12) para facilitar a deposição do líquido, uma vez que este deve ser despejado de maneira rápida e contínua.

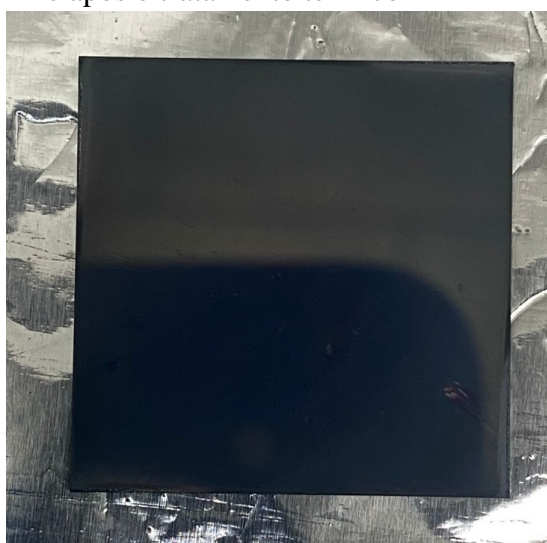
Figura 12 – Adaptação das pontas para deposição do anti-solvente



Fonte: Elaborado pelo autor

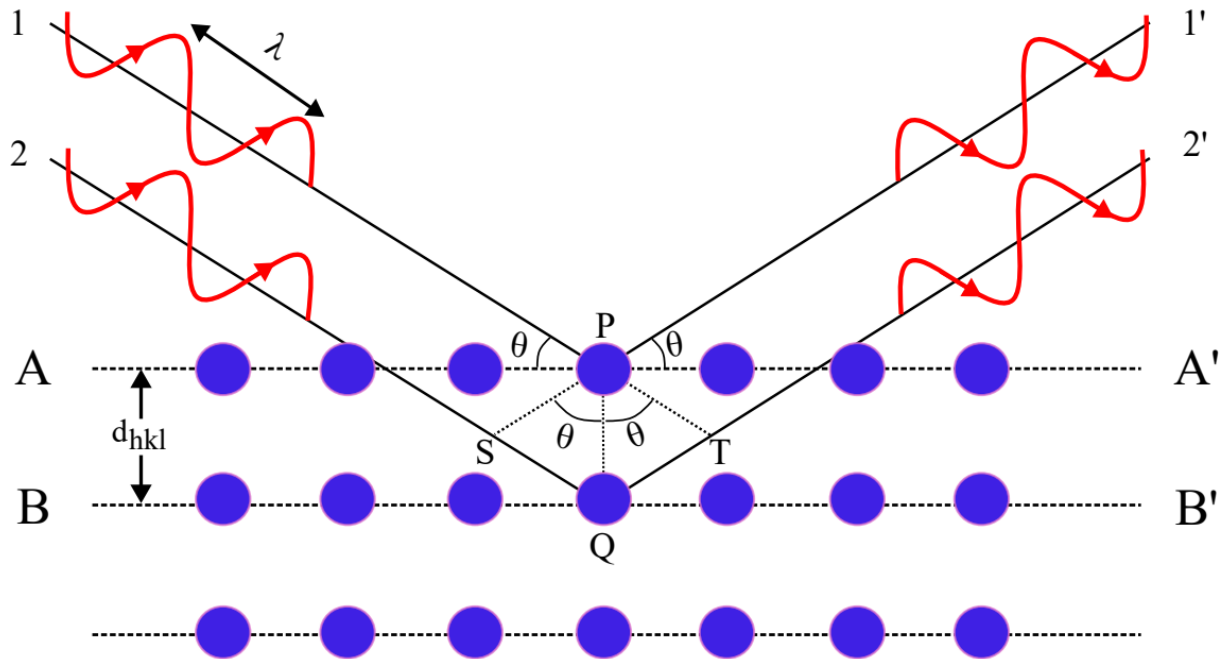
Após o fim da rotação, os substratos foram postos sobre uma chapa a 65°C por 1 minuto, onde os filmes produzidos sofrem uma mudança de coloração, de um cinza semitransparente a um vermelho carmesim escuro. Passado este minuto, os substratos foram transferidos para uma segunda chapa, desta vez a 130°C por 3 minutos, onde o filme escureceram até apresentarem uma coloração preta brilhosa (figura 13) e estavam devidamente finalizados.

Figura 13 – Aspecto do filme após o tratamento térmico



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 14 – Esquematização da Lei de Bragg



Fonte: Adaptado da referência (Cullity e Weymouth, 1957)

3.2 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X consiste na mudança de direção das ondas de raio X incidentes por espalhamento Rayleigh ao interagirem com os átomos da rede cristalina. Como as ondas chegam ao material em fase, a diferença de caminho percorrido por cada onda ao interagirem com átomos diferentes da rede gera uma diferença de fase nestas ondas, que após estes desvios chegam a um detector.

A onda resultante da interferência entre as ondas fora de fase possuirá a mesma frequência e o dobro da amplitude das ondas incidentes se, e somente se, a diferença de caminho seja um múltiplo do comprimento de onda da radiação. Esta é a chamada lei de Bragg (ver figura 14).

Podemos notar que a lei de Bragg pode ser escrita como:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação, θ é o ângulo que o raio incidente faz com o plano de difração, d é a distância entre os planos e hkl são os índices de Miller que definem o plano. Sabendo então o comprimento de onda da radiação monocromática, podemos variar o ângulo de incidência desta radiação no cristal e analisar a intensidade da

radiação captada pelo detector, essencialmente medindo a distância d entre os átomos da rede naquele plano de difração. Esta é a chamada análise estrutural ou cristalografia de raios X.

Como os filmes produzidos pelo método de spin-coating são policristalinos, é utilizada a técnica de difração de pó. Esta técnica consiste em, dada a orientação aleatória dos cristalitos do pó, todos os planos de difração possíveis do cristal estarão sendo representados simultaneamente no difratograma resultante.

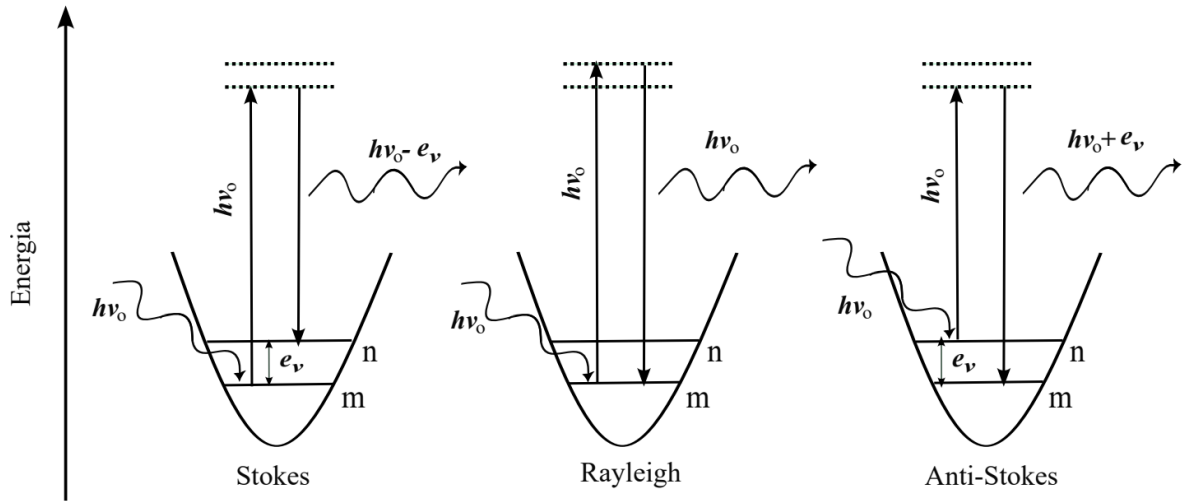
As medidas de raios X foram conduzidas no Laboratório de Raios X (LRX) do Departamento de Física da UFC, onde foi utilizado o difratômetro da Panalytical X'Pert PRO - modelo MPD, usando radiação de cobalto ($\lambda = 1,78896\text{\AA}$) e operando com 40 kV e 40 mA. A geometria usada foi de feixe paralelo usando um monocromador e uma fenda de $1/4^\circ$. O porta amostra foi montado em um spinner e a geometria do feixe difratado consiste de uma fenda soller de 0.02° . O intervalo foi de 6° a 100° com passo de $0,013^\circ$.

Figura 15 – Equipamento X'Pert PRO MPD da Malvern PANalytical utilizado para obtenção das curvas de DRX



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 16 – Tipos de espalhamento, onde m e n são níveis de energia vibracional adjacentes



Fonte: Adaptado da referência (Sala, 2008)

3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman consiste no estudo do espectro de intensidade das ondas espalhadas por um dado material ao ser irradiado por uma fonte monocromática. Enquanto a maior parte dos fótons incidentes são espalhados de maneira elástica, mantendo sua energia inicial no chamado espalhamento Rayleigh, aproximadamente um a cada 10^7 fótons é espalhado de maneira inelástica (Sala, 2008), trocando energia com a rede cristalina do material, configurando o espalhamento Raman.

A energia ganha ou perdida pelos fótons incidentes após a interação com o material é transferida por ou para os fônons da rede cristalina. Fônons são quasipartículas que representam a quantização dos modos de vibração da rede. Podemos classificar o espalhamento Raman como do tipo Stokes, caso a radiação emitida possua energia menor do que a absorvida, ou anti-Stokes, caso contrário (figura 16).

Nem todos os modos de vibração da rede cristalina são Raman ativos, i.e. nem todos são excitados pela luz incidente. A atividade Raman está relacionada com a interação do campo eletromagnético da radiação incidente com a nuvem eletrônica do material, sob a qual é gerado um momento de dipolo induzido. Esta relação pode ser expressa matematicamente como:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (3.2)$$

onde \vec{P} é o vetor momento de dipolo induzido, \vec{E} é o campo elétrico incidente e α é a polarizabilidade da molécula do material, representando o módulo do dipolo induzido em comparação ao campo elétrico sob a qual é permeada. Como a polarizabilidade da molécula depende de

sua geometria, e consequentemente de suas vibrações (Sala, 2008), representadas aqui como oscilações harmônicas, podemos expandir α em termos das coordenadas normais em relação a sua posição de equilíbrio. Assim, em primeira aproximação:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (3.3)$$

Representando α em termos dos deslocamentos de energia do estado atômico (Sakurai e Napolitano, 2017), podemos expandir a hamiltoniana de interação tal que:

$$H(t) = \frac{1}{2} \alpha E^2 = \frac{E^2}{2} \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \right] \quad (3.4)$$

Assim, os elementos de matriz que ligam os estados inicial $|\Psi_i\rangle$ e final $|\Psi_f\rangle$ da molécula para uma mudança de polarização $(d\alpha/dq)_0$ não nula seriam:

$$\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle = \frac{1}{2} E^2 \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \langle \Psi_f | q | \Psi_i \rangle \quad (3.5)$$

onde, em uma aproximação harmônica, a coordenada normal q poderia ser expressa em termos dos operadores de criação Q^\dagger e aniquilação Q da forma:

$$q = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q + Q^\dagger) \quad (3.6)$$

Assim:

$$\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} E^2 \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \left[\langle \Psi_f | Q | \Psi_i \rangle + \langle \Psi_f | Q^\dagger | \Psi_i \rangle \right] \quad (3.7)$$

onde podemos utilizar as relações entre estes operadores e os autoestados de energia:

$$Q |\Psi_n\rangle = |\Psi_{n-1}\rangle \quad (3.8)$$

$$Q^\dagger |\Psi_n\rangle = |\Psi_{n+1}\rangle \quad (3.9)$$

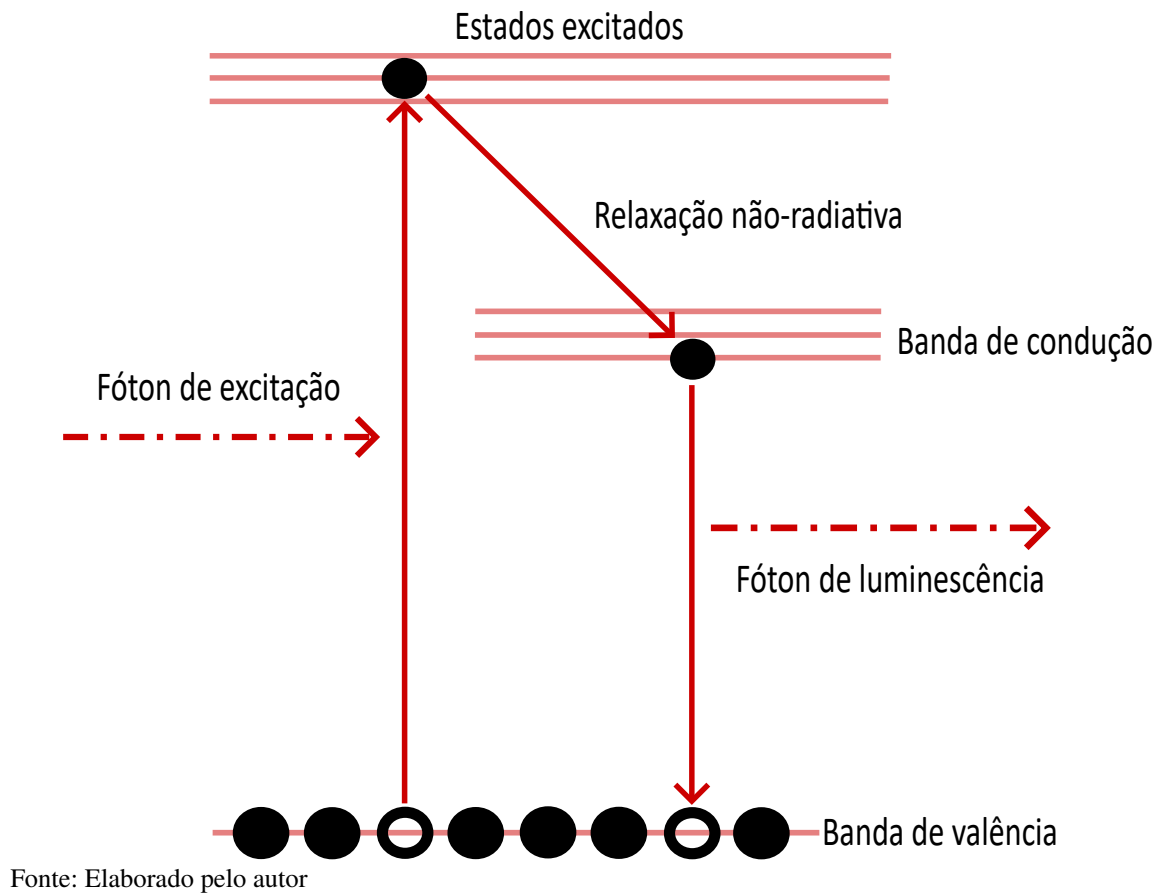
Aplicando então a ortogonalidade entre autoestados:

$$\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \delta_{mn} \quad (3.10)$$

Temos que os modos vibracionais visíveis na espectroscopia Raman, em uma aproximação de potencial harmônico, correspondem apenas a transições entre estados adjacentes de energia vibracional.

As medidas de espectroscopia Raman das amostras foram conduzidas utilizando o microscópio Raman de alta resolução LabRAM Jobin-Yvon da Horiba equipado com um dispositivo de carga acoplada (CCD) resfriado com nitrogênio líquido e um laser de hélio-neônio de emissão monocromática de 632,5 nanômetros de comprimento de onda como fonte de excitação por meio de um microscópio objetivo Olympus confocal de ampliação 100x.

Figura 17 – Esquematisação do processo de fotoluminescência



3.4 Fotoluminescência

O processo de fotoluminescência consiste na emissão de luz de um material após ter sido fotoexcitado. A fotoexcitação é a absorção de um fóton energético o suficiente para que um elétron da camada de valência de um material seja excitado para a camada de condução, deixando uma vacância chamada de buraco na camada de valência. Este par elétron-buraco é o que denominamos de éxciton, uma quasipartícula responsável pelo porte de carga em semicondutores e isolantes. Os elétrons excitados podem ser recombinados com seus respectivos buracos ao emitirem energia na forma de radiação, gerando a fotoluminescência (figura 17).

A radiação emitida neste processo possui um comprimento de onda maior do que o da fonte responsável pela excitação. Isto se dá pelo fato de que o elétron é geralmente excitado com uma energia levemente acima do mínimo necessário para a transição entre estados eletrônicos e perde parte do excesso de energia para as vibrações da rede antes de ser recombinado. Essa perda de energia e consequente aumento no comprimento de onda é denominada Stokes shift.

As medidas de espectros de fotoluminescência das amostras foram conduzidas utilizando o microscópio Raman de alta resolução LabRAM HR da Horiba (figura 18) equipado

com uma grade de difração de 1800 linhas por milímetro e um dispositivo de carga acoplada (CCD) digital resfriado com nitrogênio líquido e com um laser de hélio-neônio de emissão monocromática de 632,5 nanômetros como fonte de excitação por meio de um microscópio objetivo Olympus confocal de ampliação 100x, permitindo uma alta resolução espacial e garantindo que a excitação fosse localizada em uma área bem definida do filme fino. O espectro de PL obtido revela a intensidade da emissão óptica em função do comprimento de onda ou da energia do fóton, permitindo a análise da qualidade do filme, a presença de estados intermediários na banda proibida e a eficiência da emissão luminosa do material.

Figura 18 – Equipamento LabRAM HR da Horiba utilizado para obtenção das curvas de fotoluminescência



Fonte: Elaborado pelo autor

Ao utilizar um laser monocromático cuja energia possa excitar os elétrons do material a ser estudado até a sua camada de condução e investigar a intensidade da radiação de comprimentos de onda diferentes do laser incidente, tal qual na espectroscopia Raman, é possível observar um pico de intensidade no comprimento de onda correspondente ao da radiação emitida pelo processo de fotoluminescência. Dada a baixa probabilidade inerente ao espalhamento Raman, estes picos de fotoluminescência tendem a ter uma amplitude significativamente maior quando comparados aos picos relacionados aos modos vibracionais da amostra, o que dificulta a investigação por modos vibracionais de parte do espectro nas amostras estudadas.

3.5 Tempo de Vida

Como a principal aplicação atual para os materiais estudados é o seu uso em células solares, o tempo de vida dos portadores de carga gerados no processo de fotoabsorção é uma propriedade relevante na determinação de sua eficiência como agente fotoativo.

O tempo de vida de portadores de carga consiste no tempo médio entre a criação e a recombinação de pares elétron-buraco na rede cristalina. Em outras palavras, ele indica o tempo necessário para que as concentrações de portadores de carga retornem aos seus valores de equilíbrio após serem perturbados por um fator externo, como ao serem iluminados. A depender do material, este tempo de vida pode variar de poucos nanossegundos a até alguns microsegundos (Kao, 2004).

Como consequência da fotoabsorção, a concentração de portadores de carga de um material aumentará com a incidência de uma luz externa suficientemente energética, até chegar a um novo ponto de equilíbrio. Assumindo que o material passe de uma concentração p_0 de portadores de carga para uma nova concentração \bar{p} , a concentração p após ser interrompida a radiação pode ser descrita pela equação:

$$\frac{dp}{dt} = g - \frac{p}{\tau} \quad (3.11)$$

onde g é a taxa de geração térmica de portadores de carga e τ é o tempo de vida médio destes portadores. Como em condições de equilíbrio não deve haver mudança nas populações de portadores, então:

$$g = \frac{p_0}{\tau} \longrightarrow \frac{dp}{dt} = \frac{p_0 - p}{\tau} \quad (3.12)$$

Transladando a coordenada p para a variação que teve desde seu equilíbrio:

$$p' = p - p_0 \longrightarrow \frac{dp}{dt} = -\frac{p'}{\tau} = \frac{dp'}{dt} \quad (3.13)$$

O que nos leva à relação:

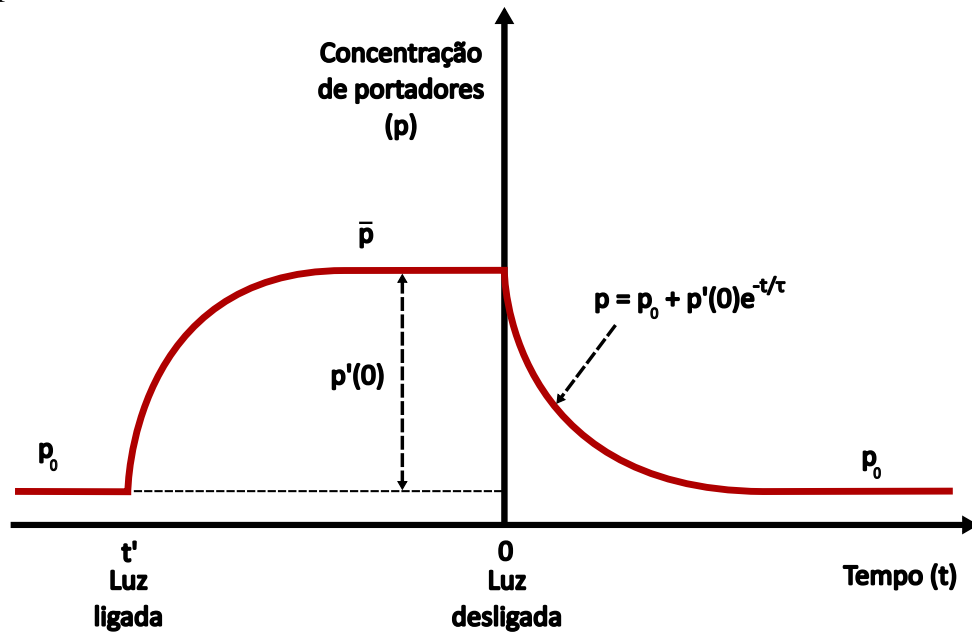
$$p' = p'(0)e^{-t/\tau} = (\bar{p} - p_0)e^{-t/\tau} \quad (3.14)$$

Assim:

$$p = p_0 + (\bar{p} - p_0)e^{-t/\tau} \quad (3.15)$$

onde podemos ver que o excesso da população de portadores cai exponencialmente para zero com uma constante de tempo igual ao tempo de vida médio τ (ver figura 19).

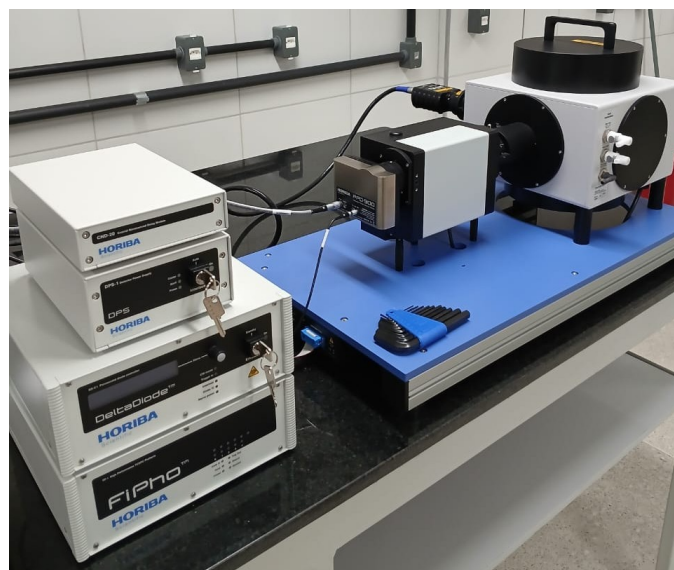
Figura 19 – Concentração de portadores de carga em função do tempo em um material irradiado por um pulso de luz externo



Fonte: Elaborado pelo autor

As medidas de tempo de vida foram conduzidas no anexo do laboratório de fotovoltaicos do Departamento de Física da UFC, onde foi utilizado o equipamento DeltaFlex da Horiba (figura 20), equipado com um laser monocromático de 400 nanômetros de comprimento de onda e um porta-amostras adequado para filmes finos.

Figura 20 – Equipamento DeltaFlex da Horiba utilizado para obtenção das curvas de tempo de vida



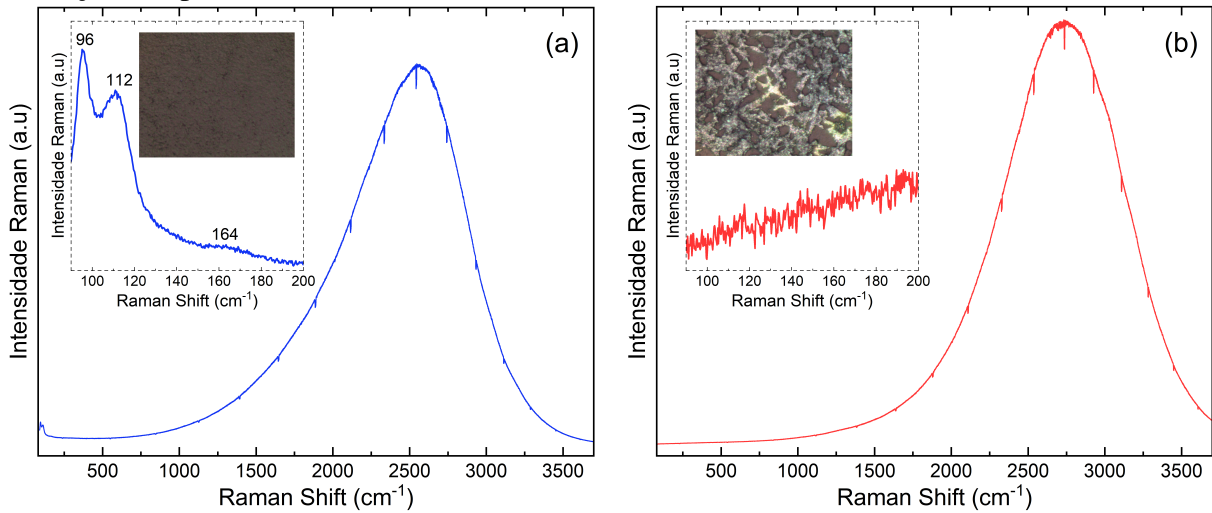
Fonte: Elaborado pelo autor

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Análise dos filmes de $MAPbI_3$

4.1.1 Espectroscopia Raman e Fotoluminescência

Figura 21 – Espectro Raman dos filmes finos de $MAPbI_3$ sintetizados seguindo o processo descrito na referência (Saliba *et al.*, 2018). (a): Um filme recém sintetizado, demonstrando os picos em 96cm^{-1} , 112cm^{-1} e 164cm^{-1} . (b): Após a degradação, evidenciando a perda de definição dos picos.



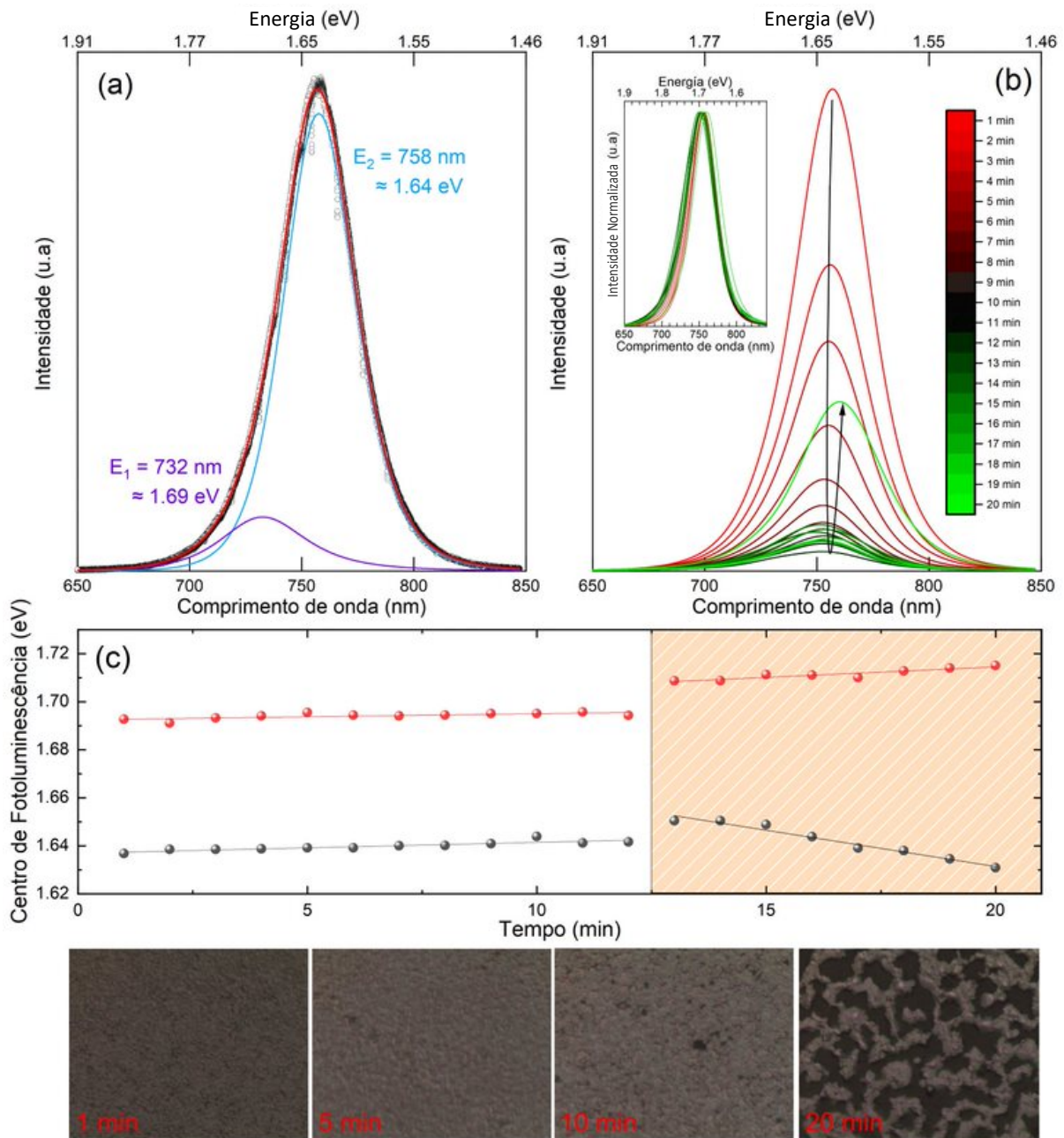
Fonte: Elaborado pelo autor

Informações sobre a dinâmica e estrutura dos filmes cristalinos fabricados são reveladas na análise de seu espectro Raman em baixos números de onda. Podemos observar que, logo após sua síntese (figura 21(a)), são observados picos nas regiões de 96cm^{-1} , 112cm^{-1} e 164cm^{-1} , característicos da estrutura de $MAPbI_3$ e relacionados principalmente com as vibrações das ligações $Pb-I$ na rede da perovskita, conforme discutido na literatura (Martínez *et al.*, 2020).

Conforme o progresso da degradação da amostra, é possível notar uma significativa alteração no espectro Raman mensurado (figura 21(b)), o que é indicativo de um processo de modificação estrutural no material. Há uma redução na intensidade do sinal Raman da amostra, o que pode estar associado a uma menor qualidade cristalina do filme. Além disso, há uma perda de definição dos picos na região de análise, o que sugere a formação de subprodutos do processo de degradação que possuam assinaturas vibracionais em diferentes regiões do espectro Raman, tal qual é o caso do iodeto de chumbo (PbI_2). O processo de degradação se torna evidente nas

imagens de microscopia óptica obtidas na mesma posição de análise da amostra, confirmando a perda de homogeneidade e evidenciando a modificação estrutural pela mudança de coloração do material, que passa a ter um tom amarelado, característico do iodeto de chumbo.

Figura 22 – **a)** Espectro de fotoluminescência inicial, evidenciando as duas bandas que o compõem. **b)** Evolução do espectro de fotoluminescência, evidenciando o deslocamento de seu pico. **c)** Evolução da posição de pico das bandas ao longo do tempo, destacando a transição abrupta após 12 minutos acompanhada de imagens ópticas que evidenciam a degradação da morfologia do filme.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os filmes de MAPbI_3 produzidos demonstraram uma intensa emissão óptica inicial, o

que pode ser atribuído à sua grande seção de choque e ao efeito de fotoluminescência da amostra. Há, entretanto, uma significativa variação de seu espectro de fotoluminescência conforme a degradação do filme é progredida. Além da inevitável redução de sua intensidade conforme a diminuição da concentração de material fotoativo, a comparação entre as figuras 21(a) e 21(b) evidencia um deslocamento do centro de fotoluminescência. Este comportamento pode ser atribuído à introdução de defeitos estruturais na rede cristalina que, ao inserirem níveis de energia intermediários na banda proibida, favorecem processos de recombinação não radiativa, reduzindo assim a eficiência luminescente do material. Um estudo mais granular deste processo pode ser observado na figura 22.

O ajuste da curva de fotoluminescência inicial (Figura 22(a)) revela a presença de duas bandas de emissão, centradas em $E_1 = 1,69\text{eV}$ (≈ 732) e em $E_2 = 1,64\text{eV}$ ($\approx 758\text{nm}$). A presença de múltiplas bandas de emissão indica a existência de múltiplos estados de recombinação, o que pode estar associado a diferentes domínios estruturais ou a efeitos de confinamento, frequentemente relatados na literatura (Hill *et al.*, 2017). A existência de múltiplos estados eletrônicos sugere uma distribuição de defeitos ou variações na qualidade cristalina do filme, o que pode influenciar na sua estabilidade sob condição ambiente.

Conforme são realizadas subseqüentes medidas na mesma posição ao longo do tempo (Figura 22(b)), é observada uma progressiva redução da intensidade de fotoluminescência, acompanhada de um deslocamento de sua banda para maiores comprimentos de onda. A análise da evolução desta banda em função do tempo (Figura 22(c)) revela que este deslocamento, inicialmente linear e controlado, sofre uma transição abrupta após 12 minutos de exposição, o que sugere uma mudança no mecanismo de degradação.

Este ponto de transição pode estar correlacionado à penetração de oxigênio na estrutura do filme, gerando uma aceleração no processo de degradação e formando regiões abundantes em PbI_2 , como sugerem as imagens de microscopia óptica registradas em diferentes tempos na parte inferior da figura 22(c). Enquanto a superfície se mantém inicialmente homogênea, pequenas lacunas de alto contraste óptico passam a ser introduzidas na estrutura, indicativas da fisiorção de oxigênio e início do processo de degradação (Martínez *et al.*, 2020). Conforme o avanço deste processo o tamanho destas lacunas aumenta, levando à fragmentação do filme e à perda completa de sua continuidade estrutural dentro de um intervalo de 20 minutos desde sua síntese. Este comportamento evidencia a instabilidade da amostra em condições ambiente e destaca a necessidade de processos de otimização de sua estabilidade, seja através de passivações

de superfície, encapsulamento das amostras ou otimizações em seu processo de síntese, que foi o caminho escolhido a ser estudado.

4.1.2 Otimizações de rota de síntese

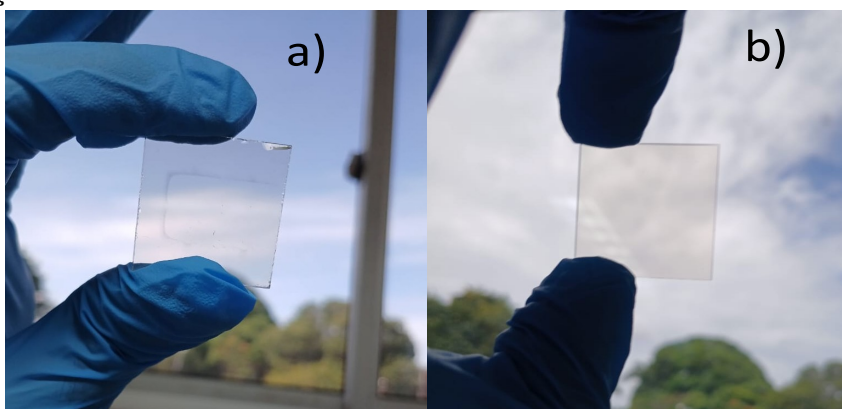
O primeiro passo a ser modificado nesta otimização de estabilidade foi a composição da solução precursora. Ao utilizarmos apenas os reagentes da tabela 2 para cada 0,8 ml de *DMF* e 0,1 ml de *DMSO*, essencialmente retirando a dopagem de bromo da solução, foi notado que os filmes passaram a durar cerca de 30 minutos sob condição ambiente, aumentando consideravelmente o tempo até sua degradação.

Tabela 2 – Reagentes utilizados nas soluções precursoras otimizadas de $MAPbI_3$

Reagentes	Quantidades
<i>MAI</i>	250,0 mg
<i>PbI₂</i>	582,7 mg

Além da baixa estabilidade das amostras, um outro problema neste processo de síntese foi notada durante a reutilização de substratos prévios. Foram observadas manchas, presumidamente feitas por excesso de sabão durante a limpeza, nos substratos tais qual o da figura 23(a). Sendo estas manchas provenientes do protocolo de limpeza, outras iterações do processo apenas pioram o estado dos substratos e condenam a síntese a ser realizada sobre superfícies mais rugosas e menos aderentes, consequentemente piorando a qualidade dos filmes feitos.

Figura 23 – Substratos usados após processo de limpeza a) Limpeza original b) Após mudança na concentração



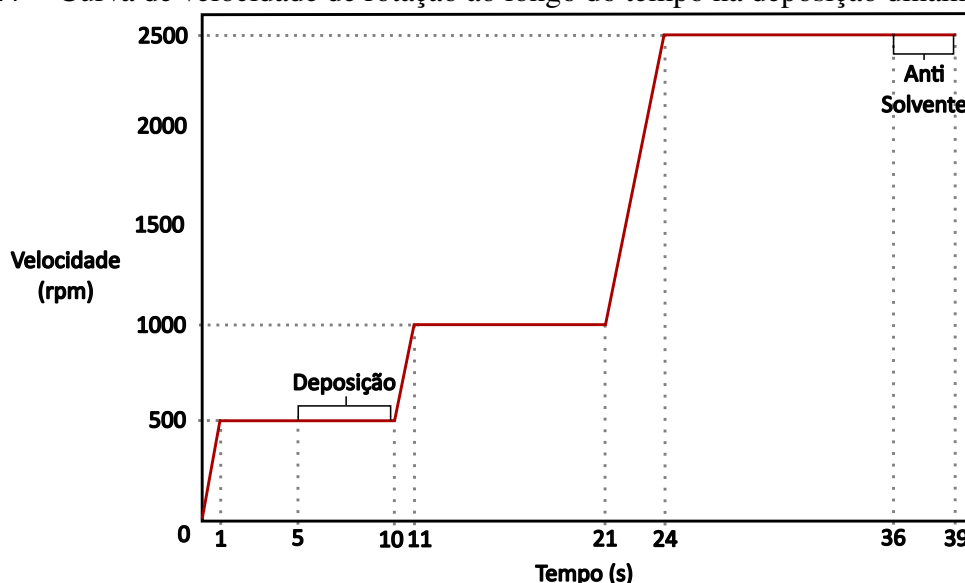
Fonte: Elaborado pelo autor

Enquanto o processo anterior consistia em uma concentração de 10%, reduzimos

esta para 2% ao utilizar apenas 1 ml de sabão para 49 mililitros de água mili-q. Esta única alteração essencialmente eliminou a formação de manchas sobre os substratos, que permaneceram uniformemente transparentes mesmo após múltiplas iterações dos processos de limpeza e de deposição, tal qual ilustra a figura 23(b).

Foi modificada também a curva de velocidades do processo de síntese, onde foi priorizada a deposição dinâmica. As soluções precursoras foram depositadas enquanto os substratos já estavam em uma velocidade estável de 500 rpm, dentro de 5 segundos antes da aceleração até uma velocidade intermediária, onde permanecem por 10 segundos até serem aceleradas novamente até a velocidade final de 2500 rpm por 15 segundos, tal qual ilustra a figura 24.

Figura 24 – Curva de velocidade de rotação ao longo do tempo na deposição dinâmica



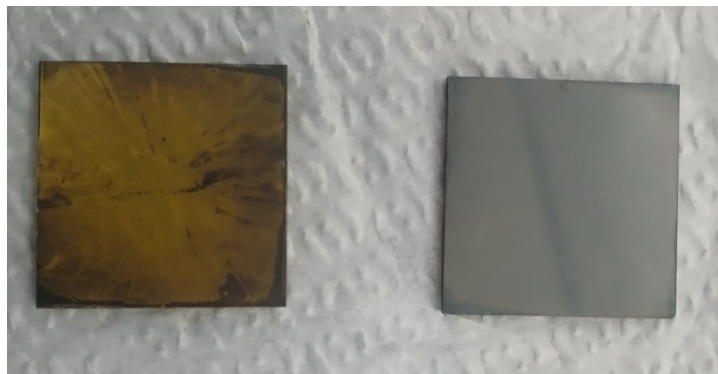
Fonte: Elaborado pelo autor

As mudanças realizadas nestes processos tiveram como resultado uma ampliação considerável do tempo até a degradação do material. Em particular, a substituição do processo de spin para uma deposição dinâmica foi o fator que surtiu maior efeito sobre a estabilidade dos filmes, tal qual ilustra a figura 25.

Enquanto os filmes feitos sob deposição estática rapidamente sofrem uma mudança de coloração para o amarelo alaranjado característico do iodeto de chumbo, evidenciando sua degradação, os filmes feitos sob deposição dinâmica permanecem com a coloração escura por horas, adquirindo apenas uma tonalidade de cinza fosco conforme são resfriados até a temperatura ambiente.

Para analisar a influência do método de deposição na qualidade de formação e

Figura 25 – Comparação de filmes feitos por deposição estática (esquerda) vs deposição dinâmica (direita) após 2 horas desde a síntese de ambos



Fonte: Elaborado pelo autor

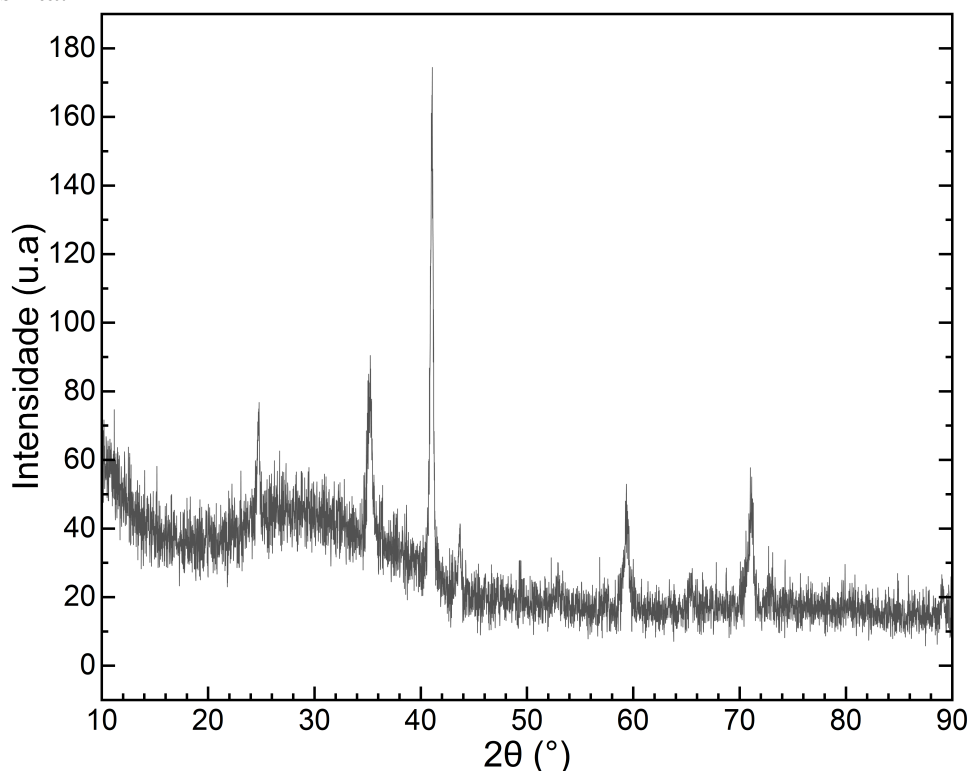
estabilidade da estrutura cristalina da perovskita formada foi aplicado o método de difração de raios X em pó em diferentes amostras da perovskita de $MAPbI_3$ sintetizadas a partir da mesma solução precursora, diferindo apenas na curva de velocidade de deposição.

A solução precursora foi depositada sobre substratos de vidro revestidos com óxido de índio e estanho (ITO), especificamente os MSE PRO ITO Coated Glass Substrate fornecidos pela MSE Supplies. Estes substratos apresentam uma espessura padrão de 1,1 mm, com um revestimento de ITO de aproximadamente 100 nm e uma transmitância óptica superior a 84% na região do visível. A resistência de folha escolhida foi 12-15 Ω/sq , garantindo uma boa condução elétrica sem comprometer a transparência óptica. O vidro base utilizado para o substrato é do tipo soda-lime glass (SLG), com temperatura de transição vítrea de 564°C. Além disso, o substrato possui uma rugosidade RMS típica inferior a 5 nm, o que favorece a deposição uniforme do filme de perovskita. A possibilidade de padrões customizados via gravação a laser ou corrosão química permite a adaptação do substrato para diferentes arquiteturas de dispositivos optoeletrônicos.

O difratograma obtido para o ITO (Figura 26) exhibe picos característicos de sua estrutura cristalina, evidenciando um filme fino com granulação nanocristalina. Isto resulta em picos de difração amplos e de baixa intensidade, o que dificulta a distinção clara entre as reflexões cristalográficas, reduzindo a precisão do refinamento estrutural. Desta forma, O ITO pode cristalizar tanto em uma fase cúbica (especialmente relacionada ao In_2O_3) quanto em uma fase tetragonal distorcida (relacionada ao SnO_2). A presença de múltiplas fases sobrepostas no difratograma gera picos próximos ou sobrepostos, tornando difícil atribuir corretamente as contribuições individuais de cada fase durante o refinamento. Este foi o background utilizado para o refinamento dos outros difratogramas.

A amostra sintetizada a partir do processo estático apresentou uma formação bem-

Figura 26 – Difratoograma de raios X do substrato de ITO após o processo de limpeza. O padrão de difração confirma a estrutura cristalina do substrato e sua adequação para deposição da perovskita.



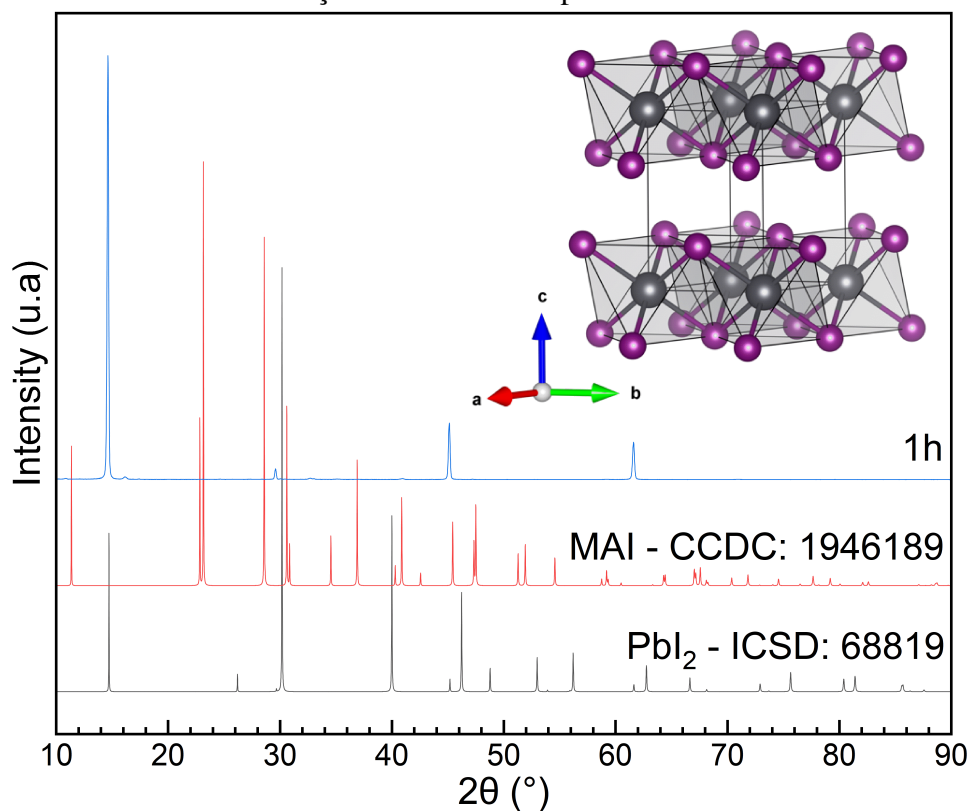
Fonte: Elaborado pelo autor

sucedida porém efêmera do filme de $MAPbI_3$ (Figura 27). A degradação da perovskita em seus subprodutos é evidenciada no compartilhamento de picos com as estruturas de iodeto de metilamônio (MAI) e iodeto de chumbo (PbI_2), tal qual indicado nos espectros de fotoluminescência e espalhamento Raman. Como visto nos resultados de fotoluminescência (Figura 22), após aproximadamente 10 minutos o filme perde sua integridade estrutural e inicia uma rápida degradação da perovskita. O tempo de aquisição do difratograma de raios X é, entretanto, significativamente maior do que este intervalo, o que sugere que o filme já esteja em sua maior parte degradado durante a medida, influenciando sua análise estrutural.

Essa degradação pode ser atribuída à instabilidade intrínseca da perovskita, especialmente quando exposta a umidade, oxigênio ou temperaturas elevadas. O iodeto de chumbo pode ser formado como um subproduto da degradação da perovskita ou resultar de um processo de segregação de fase. Enquanto a simples presença de PbI_2 não seja necessariamente maléfica para a perovskita, uma vez que pode ser usado como agente passivador de defeitos superficiais (Chen *et al.*, 2019), as quantidades excessivas presentes nas amostras sintetizadas chegam a comprometer as propriedades optoeletrônicas do filme.

Em contraste, o difratograma correspondente à amostra depositada de forma dinâmica

Figura 27 – Difratoograma de raios X do filme de $MAPbI_3$ sintetizado através da deposição estática. Observa-se uma degradação natural para PbI_2 ao longo do tempo. Para facilitar a comparação, foram incluídos os códigos das bases de dados cristalográficas dos precursores PbI_2 e MAI , permitindo uma identificação clara das fases presentes.



Fonte: Elaborado pelo autor

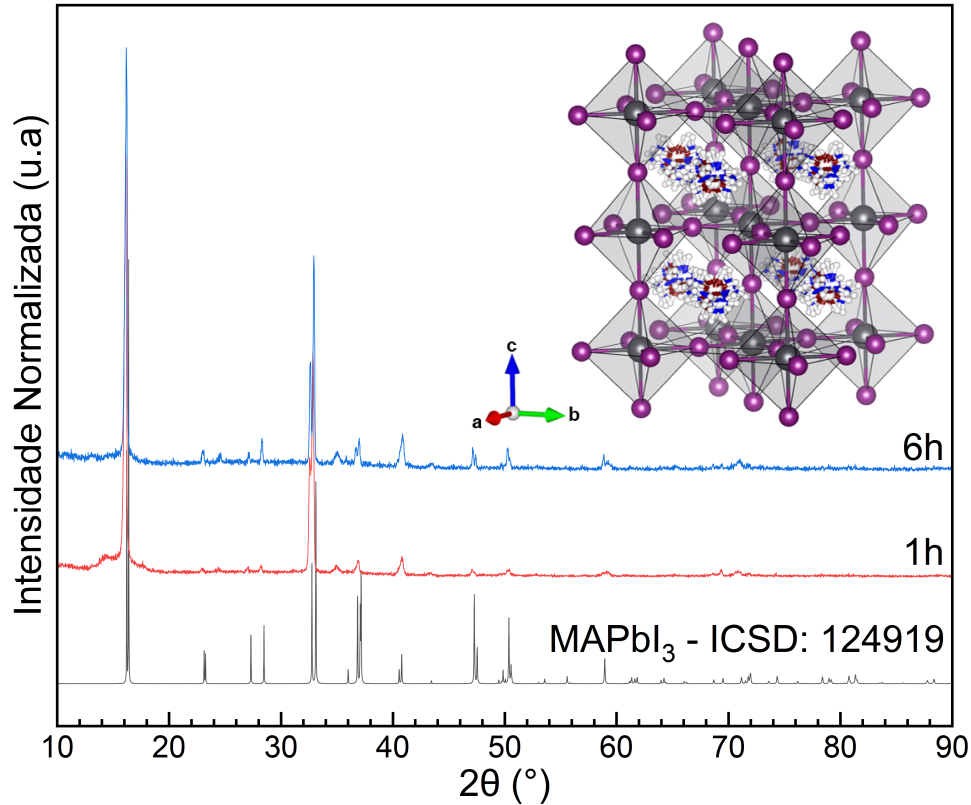
(Figura 28) apresenta não somente uma estrutura cristalina bem definida coerente com a reportada na literatura, mas também permanece íntegro e sem sinais significativos de degradação mesmo após 6 horas desde sua síntese.

A estabilidade observada no difratograma da amostra sintetizada de forma dinâmica reforça os achados de espectroscopia Raman, que indicaram que a formação de PbI_2 ocorre rapidamente em filmes menos estáveis, impactando suas propriedades optoeletrônicas. Nos espectros de fotoluminescência, essa degradação foi confirmada pela diminuição progressiva da intensidade de emissão característica da $MAPbI_3$, evidenciando a rápida decomposição da perovskita quando exposta ao ambiente.

Assim, a capacidade de manter a estrutura cristalina íntegra ao longo do tempo conforme verificado na amostra sintetizada de forma dinâmica destaca a eficiência do processo de deposição otimizado, reduzindo a formação prematura de PbI_2 e resultando em filmes de melhor qualidade e estabilidade.

Com base nesse processo de otimização da produção de filmes finos, foi possível

Figura 28 – Difratoograma de raios X do filme de $MAPbI_3$ sintetizado através da deposição dinâmica, obtido em diferentes tempos de medida para avaliar sua estabilidade estrutural. Após 1h de síntese, o filme apresenta uma estrutura cristalina bem definida e, após 6h, mantém sua integridade total, demonstrando a eficiência do processo de deposição otimizado.



Fonte: Elaborado pelo autor

desenvolver filmes de $FA_{0,95}MA_{0,05}PbI_{2,85}Br_{0,15}$ (FAMA), que reportadamente apresentam propriedades ajustadas para maior estabilidade e desempenho optoeletrônico. A incorporação parcial de FA (formamidínio) na estrutura da perovskita auxilia na redução da degradação térmica e ambiental, melhorando significativamente a durabilidade do material (Tay *et al.*, 2025).

A síntese e caracterização detalhada desses filmes serão discutidas na próxima seção, explorando as condições ideais para a obtenção de materiais de alta qualidade para aplicações em células solares de perovskita.

4.2 Análise dos filmes de FAMA e a influência da velocidade intermediária

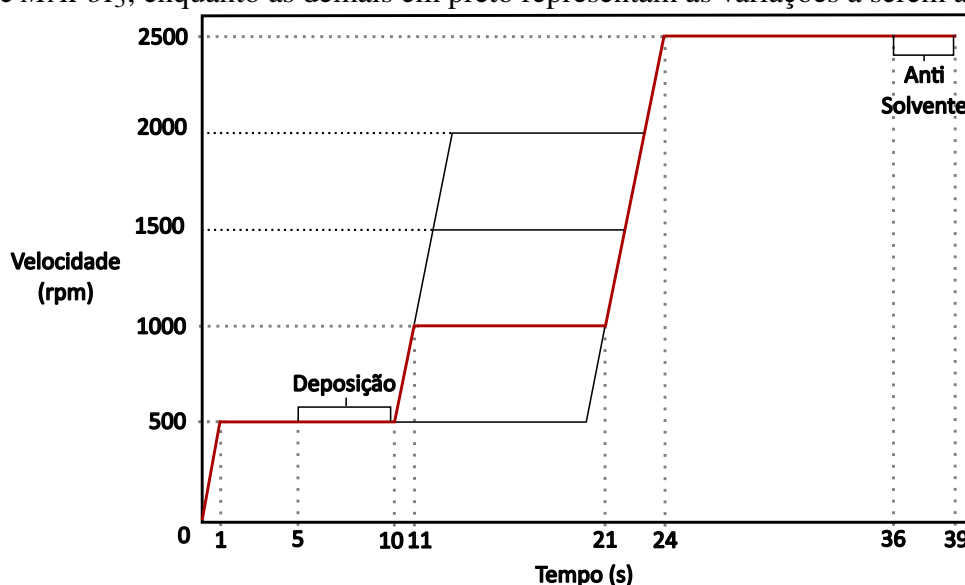
Como é sugerido pela literatura que as perovskitas de FAMA possuam uma estabilidade de múltiplos dias em condição ambiente e apresentam um aumento de sua durabilidade conforme é baixada a proporção de MA na estrutura (Tay *et al.*, 2025), foi decidido o uso de perovskitas de FAMA com 5% de MA como objeto de estudo no contexto de análise da influência da velocidade intermediária do processo de deposição dinâmica na estabilidade dos filmes.

As soluções precursoras de FAMA foram produzidas através dos mesmos processos das soluções de $MAPbI_3$, utilizando as quantidades listadas na tabela 1 para cada 0,8 ml de DMF e 0,1 ml de DMSO.

Tabela 3 – Reagentes utilizados nas soluções precursoras de FAMA

Reagentes	Quantidades
$MABr$	23,4 mg
$MACl$	22,0 mg
FAI	217,0 mg
PbI_2	582,7 mg
$PbBr_2$	7,1 mg

Figura 29 – Curvas de velocidade de rotação ao longo do tempo nas diferentes configurações analisadas no trabalho. Destacada em vermelho está a curva referente ao processo utilizado nos filmes de $MAPbI_3$, enquanto as demais em preto representam as variações a serem analisadas

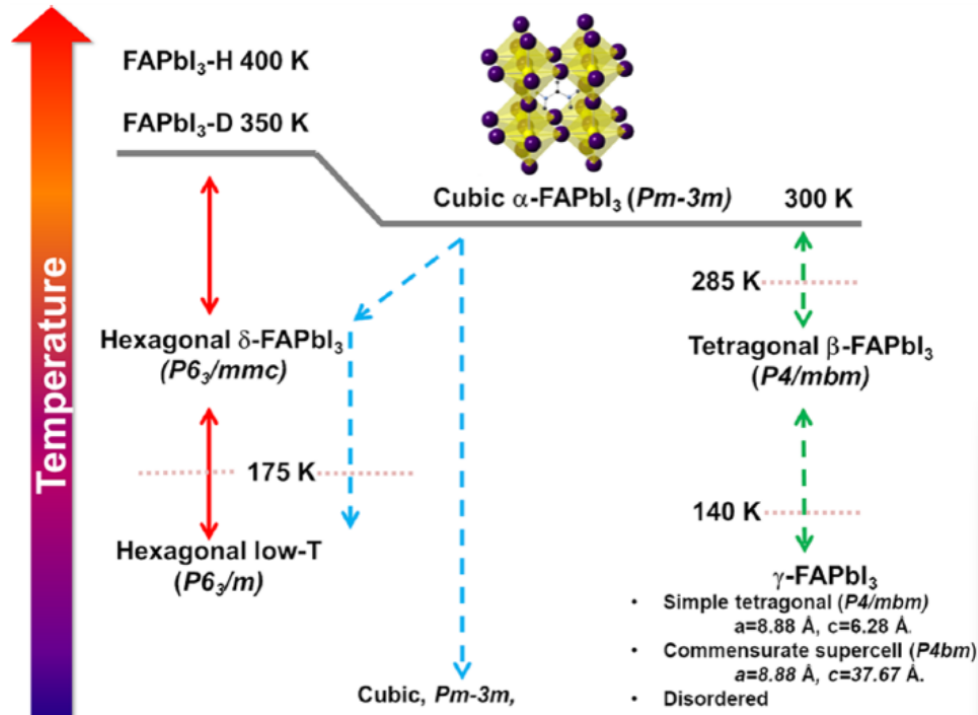


Fonte: Elaborado pelo autor

A principal diferença entre a configuração de velocidades do spin coater entre os processos ilustrados pelas figuras 11 e 24 se dá pela adição de um período de pausa intermediária de 10 segundos em sua aceleração ao alcançar a velocidade de 1000 rpm. Um dos alvos de estudo durante o processo de otimização da rota de síntese foi a posição desta velocidade constante intermediária e como esta afetaria a degradação e as demais propriedades dos filmes sintetizados. Assim, foram produzidos filmes a partir das mesmas soluções precursoras nas diferentes configurações de velocidade ilustradas na figura 29.

4.2.1 Polimorfismo de $FAPbI_3$

Figura 30 – Comportamento de fase e polimorfismo de $FAPbI_3$ representado pela linha cinza, incluindo histerese durante o aquecimento e resfriamento para as amostras deuteradas ($FAPbI_3 - D$) e hidrogenadas ($FAPbI_3 - H$). As fases de $FAPbI_3$ previstas em baixa temperatura são baseadas na literatura, identificando fases tetragonais ou mistas.



Fonte: (Weber *et al.*, 2018)

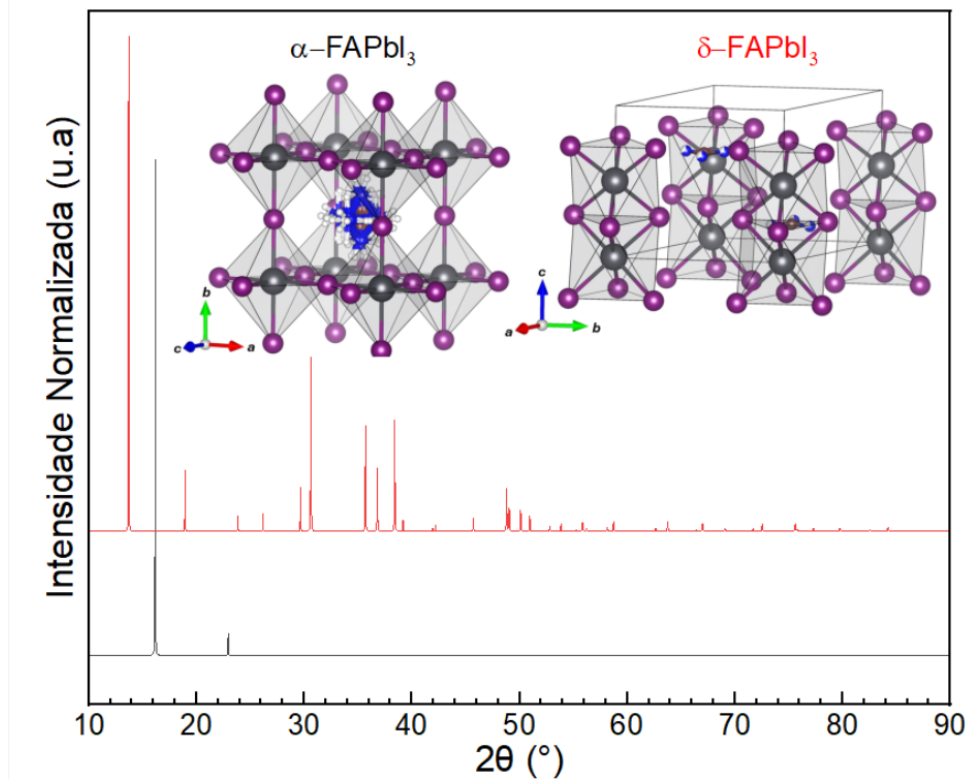
Para analisar a estrutura cristalina dos filmes sintetizados sob diferentes condições, é importante discutir o polimorfismo estrutural sob condição ambiente apresentado pela perovskita predominante nas soluções de *FAMA* utilizadas, a de iodeto de chumbo e formamidínio ($FAPbI_3$). O comportamento de fase desta perovskita ainda está sendo discutido, apresentando discrepâncias na literatura.

O $FAPbI_3$ cristaliza em dois polimorfos principais: a fase cúbica α ($Pm - 3m$), meta-estável à temperatura ambiente, e a fase hexagonal δ ($P6_3mc$), termodinamicamente favorecida. A conversão de α para δ ocorre cineticamente em escalas de tempo variáveis, dependendo das condições ambientais (Sun *et al.*, 2017).

A figura 30 apresenta um diagrama de fases baseado em estudos de difração de raios X e nêutrons, ilustrando sua evolução térmica. Nela é possível identificar uma sequência de transições para a fase cúbica α ($Pm - 3m$) acima de 285K, passando por fases tetragonais intermediárias ($P4/mbm$ e $P4bm$) e, em algumas condições, uma fase hexagonal de baixa temperatura ($P6_3/m$) abaixo de 175K. Os polimorfos cúbico e hexagonal podem mudar rapidamente a

depender do ambiente químico em que se encontram (Weber *et al.*, 2018).

Figura 31 – Difratoograma de raios X das fases α (em preto) e δ (em vermelho) de $FAPbI_3$. A fase α foi construída através dos dados de difração de nêutrons (Weller *et al.*, 2015), enquanto a fase δ foi obtida através dos dados de difração de monocristal (Stoumpos *et al.*, 2013)



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 31 ilustra as estruturas e difratogramas de ambas as fases α e δ , evidenciando suas diferenças estruturais. Enquanto a fase α apresenta a forma característica de perovskitas de haleto típicas, com octaedros $[PbI_6]^{-4}$ ligados pelos vértices e espaçados por cátions FA^+ , a fase δ apresenta um compartilhamento de faces entre os octaedros ao longo da direção $[001]$, gerando um empacotamento estrutural menos simétrico e mais complexo.

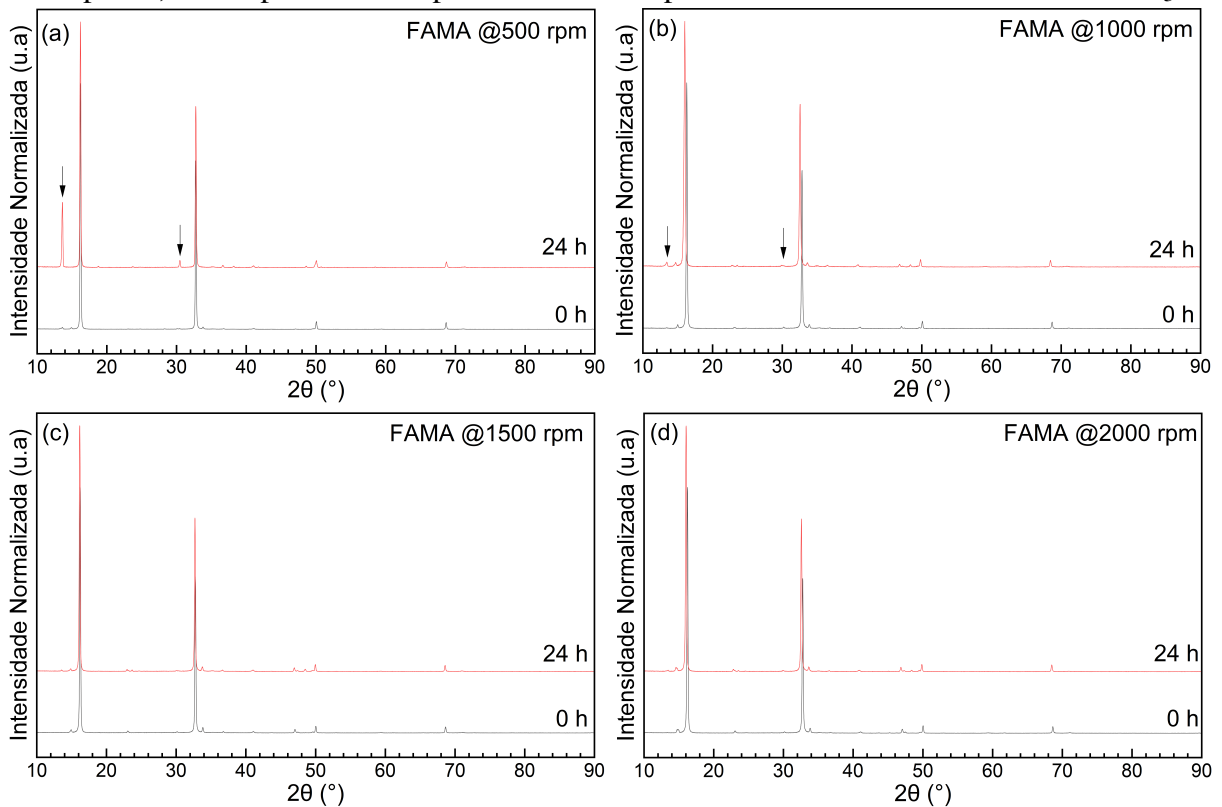
Esta baixa simetria da fase δ promove uma contribuição significativa de múltiplos planos cristalográficos no padrão de difração de raios X desta fase em comparação à fase α , o que é evidenciado pela maior quantidade de picos em seu difratograma. O deslocamento do pico de maior intensidade, correspondente a $2\theta = 16^\circ(2)$ na fase α , indica que há também um maior espaçamento interplanar na fase δ , uma vez que este passa a centrar-se em $2\theta = 14^\circ(2)$.

Enquanto a fase α possui um band-gap direto de aproximadamente $1,42\text{eV}$, sua fase δ possui menor conectividade eletrônica, aumentando seu bandgap para cerca de $2,53\text{eV}$, o que limita sua eficiência fotovoltaica (Stoumpos *et al.*, 2013). A estabilização da fase α em temperatura ambiente ainda é um desafio a ser superado, o que tem impulsionado estratégias

como dopagem e engenharia de defeitos na pesquisa contemporânea, o que nos motiva a analisar esta estabilidade estrutural nos filmes dopados.

4.2.2 Difratometria de Raios X

Figura 32 – Difrátograma de raios X das amostras de *FAMA* recém sintetizadas (em preto) e após 24 horas (em vermelho) com velocidades intermediárias de: **a)** 500 rpm. **b)** 1000 rpm. **c)** 1500 rpm. **d)** 2000 rpm. As setas pretas indicam os picos característicos da fase δ – *FAPbI₃*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os filmes sintetizados sob diferentes velocidades intermediárias foram submetidos a medidas de difração de raios X em pó imediatamente após suas cristalizações e resubmetidos ao processo de medida 24 horas após suas respectivas fabricações. Os resultados destas medidas estão ilustrados na figura 32. Todos os filmes apresentaram uma formação cristalina bem definida e condizente com fase α da perovskita de *FAPbI₃* logo após sua síntese, com pequenas variações nos valores de 2θ justificadas pela presença de *MA* e *Br* na estrutura cristalina.

As medidas do dia seguinte, entretanto, evidenciaram diferenças significativas na estabilidade estrutural da fase de *FAPbI₃* entre as amostras. Enquanto todas apresentaram um aumento de intensidade nos picos característicos da fase δ para que se tornassem perceptíveis,

este aumento foi muito mais evidente na amostra sintetizada a 500 rpm (Figura 32(a)). Ademais, os mesmos picos aparentam cada vez menores conforme é aumentada a velocidade intermediária. Isto indica que o aumento da rotação no processo de spin-coating e os consequentes aumentos na velocidade de secagem do solvente e na compactação do filme impedem a transição para a fase δ , garantindo maior estabilidade estrutural.

Esta diferença estrutural entre as amostras determina que a escolha adequada da rotação no processo de spin-coating é essencial para garantir a qualidade e a durabilidade dos filmes de perovskitas para aplicações em dispositivos solares. Desta forma, como a fase α se mantém estável nos demais casos mesmo após um período de 24 horas sem a presença significativa da fase δ , podemos notar que uma maior eficiência na produção de filmes de FAMA estruturalmente estáveis é obtida na utilização de velocidades intermediárias mais altas. Uma outra característica que é influenciada por estes parâmetros é a densidade dos filmes produzidos, que seria analisada através de suas curvas de fotoluminescência.

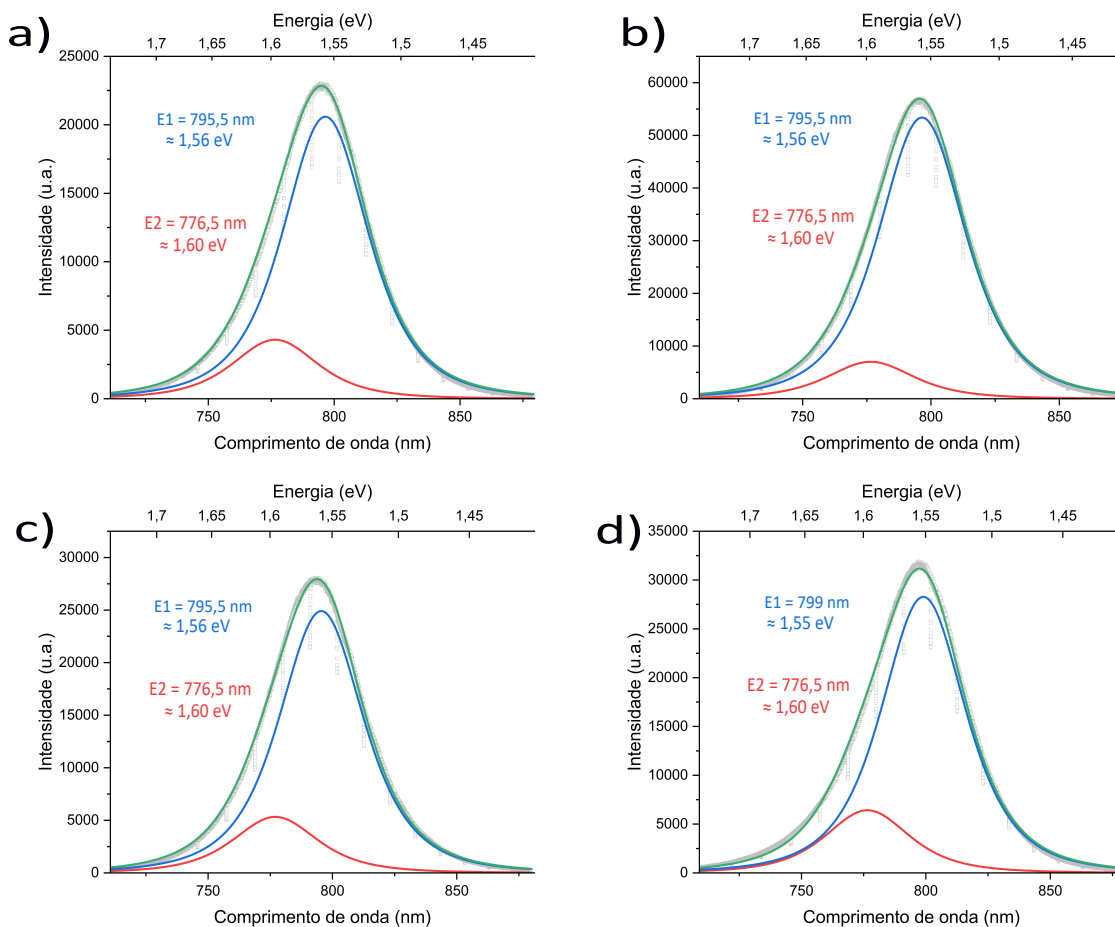
4.2.3 Espectros de Fotoluminescência

O ajuste das curvas de fotoluminescência iniciais (Figura 33) revela a presença de duas bandas de emissão. Dado o polimorfismo da estrutura cristalina descrita, é possível que esta multiplicidade de bandas seja um resultado dos diferentes domínios estruturais das amostras.

É possível notar que, enquanto as amostras referentes às velocidades intermediárias de 500, 1000 e 1500 rpm (Figura 33 (a), (b) e (c), respectivamente) mantiveram um padrão na posição de seus picos de emissão, centrados em $E_1 = 1,56\text{eV}$ ($\approx 795,5\text{nm}$) e em $E_2 = 1,60\text{eV}$ ($\approx 776,5\text{nm}$), a amostra referente à síntese sob velocidade intermediária de 2000 rpm (Figura 33 (d)) apresentou um desvio em seu pico principal, centrado então em $E_1 = 1,55\text{eV}$ ($\approx 799\text{nm}$). Este desvio está provavelmente associado à formação de níveis de energia intermediários na banda proibida, o que é indicativo de uma maior presença de defeitos na estrutura cristalina desta amostra.

A intensidade dos espectros de fotoluminescência é um importante fator na análise da eficiência de uma determinada amostra como material fotoativo, uma vez que é indicativa da quantidade de elétrons que passam pelo processo de fotoabsorção na área irradiada do material (Rau, 2007). Enquanto a arbitrariedade das unidades de intensidade impediria uma comparação quantitativa sobre os espectros caso fossem obtidos separadamente, a aquisição destes sob as mesmas configurações instrumentais e em intervalos de tempo similares entre síntese e medida

Figura 33 – Espectros de fotoluminescência das amostras recém sintetizadas com velocidades intermediárias de: **a)** 500 rpm. **b)** 1000 rpm. **c)** 1500 rpm. **d)** 2000 rpm.



Fonte: Elaborado pelo autor

permite que possamos comparar as intensidades apresentadas pelas escalas que acompanham os respectivos espectros.

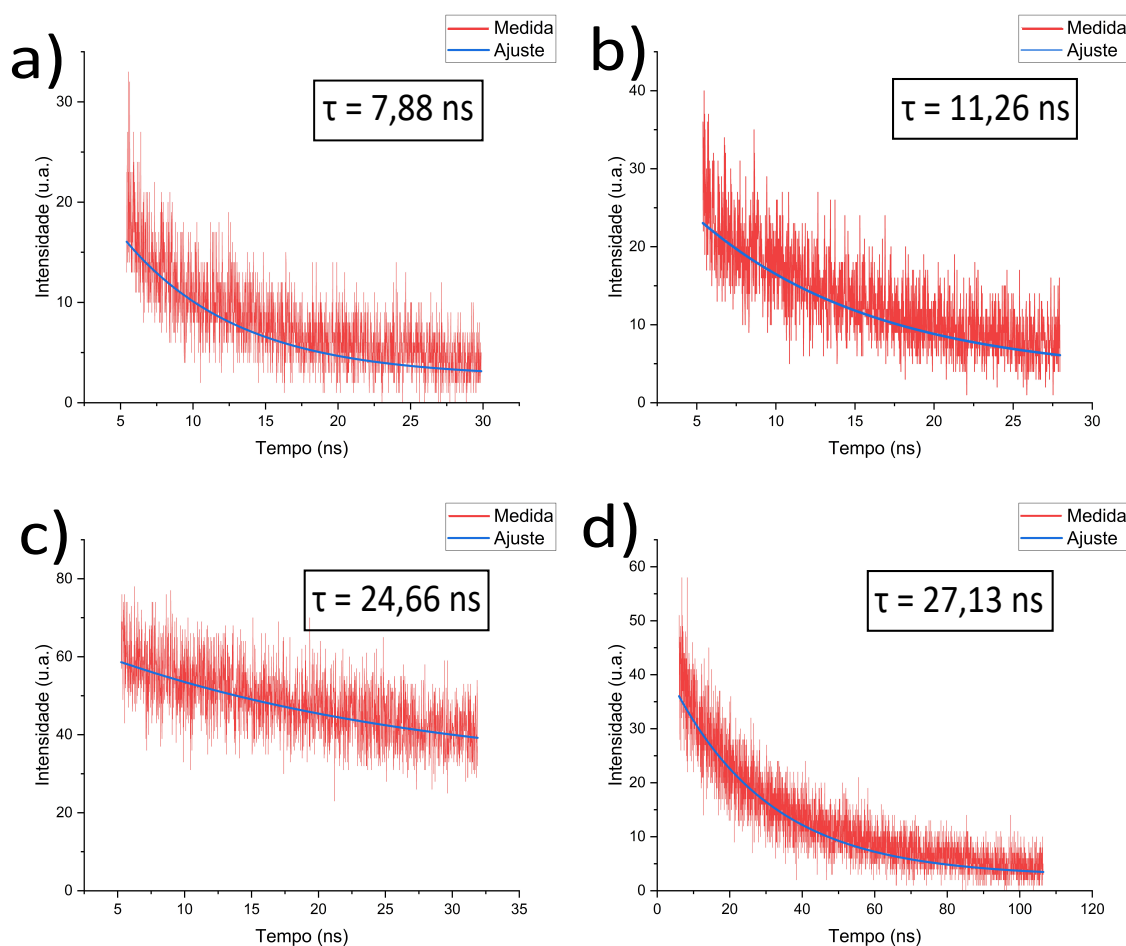
Comparando as intensidades dos picos de fotoluminescência vemos que, apesar do pico centrado em $1,60\text{eV}$ ter apresentado intensidades similares entre todas as amostras, há uma grande discrepância de intensidades no pico predominante em cada uma. Enquanto as amostras (a), (c) e (d) apresentaram atividades fotoluminescentes equiparáveis entre si, a amostra (b), referente à velocidade intermediária de 1000 rpm apresenta aproximadamente o dobro da intensidade das demais.

Esta discrepância indica que os filmes sintetizados nesta configuração apresentam uma maior densidade de material fotoativo em comparação aos demais. Isto pode ser explicado pelo fato do aumento da velocidade de rotação do substrato proporcionar também uma maior perda da solução precursora como um todo no processo de centrifugação.

Desta forma, enquanto o aumento da velocidade intermediária torna o processo de secagem do solvente mais eficiente, tal qual observado nos difratogramas de raios X, torna também a retenção de soluto menos eficiente. Isto indica que a escolha mais adequada de rotação na síntese dos filmes é aquela que equilibra estes dois fatores, representada pela velocidade intermediária de 1000 rpm dentro do espaço amostral analisado.

4.2.4 Tempo de Vida de Portadores

Figura 34 – Medidas de tempo de vida médio dos portadores de carga das amostras 48h após serem sintetizadas com velocidades intermediárias de: **a)** 1000 rpm. **b)** 1500 rpm. **c)** 500 rpm. **d)** 2000 rpm.



Fonte: Elaborado pelo autor

As mesmas amostras utilizadas na análise estrutural por DRX foram posteriormente utilizadas na investigação do tempo de vida dos portadores de carga, 48h após suas respectivas sínteses. Feita a análise de seu espectro de fotoluminescência, utilizamos o pico de sua atividade

como comprimento de onda referente à recombinação de portadores. Os resultados destas medidas estão ilustrados na figura 34.

Notemos que, comparativamente, o tempo de vida calculado pelo ajuste das medidas das amostras sintetizadas a 500 rpm (Figura 34(c)) e 2000 rpm (Figura 34(d)) é significativamente maior do que aquele calculado para as amostras sintetizadas a 1500 rpm (Figura 34(b)) e a 1000 rpm (Figura 34(a)). Esta diferença corrobora com a presença dos picos característicos de degradação no difratograma de raios X nas amostras (c) e (d), enfatizando assim a influência do processo de degradação nas propriedades optoeletrônicas do material.

Uma análise isolada da figura 34 sugeriria que as amostras (c) e (d) teriam maior êxito ao serem aplicadas em dispositivos optoeletrônicos. Entretanto, o contexto de transição estrutural pela degradação do material evidenciada pelos difratogramas de raios X sugere que este aumento no tempo de vida tenha como origem uma maior interação de íons de oxigênio (peróxidos e superóxidos) com a rede cristalina (He *et al.*, 2020). Esta interação seria, portanto, facilitada nestas configurações de síntese.

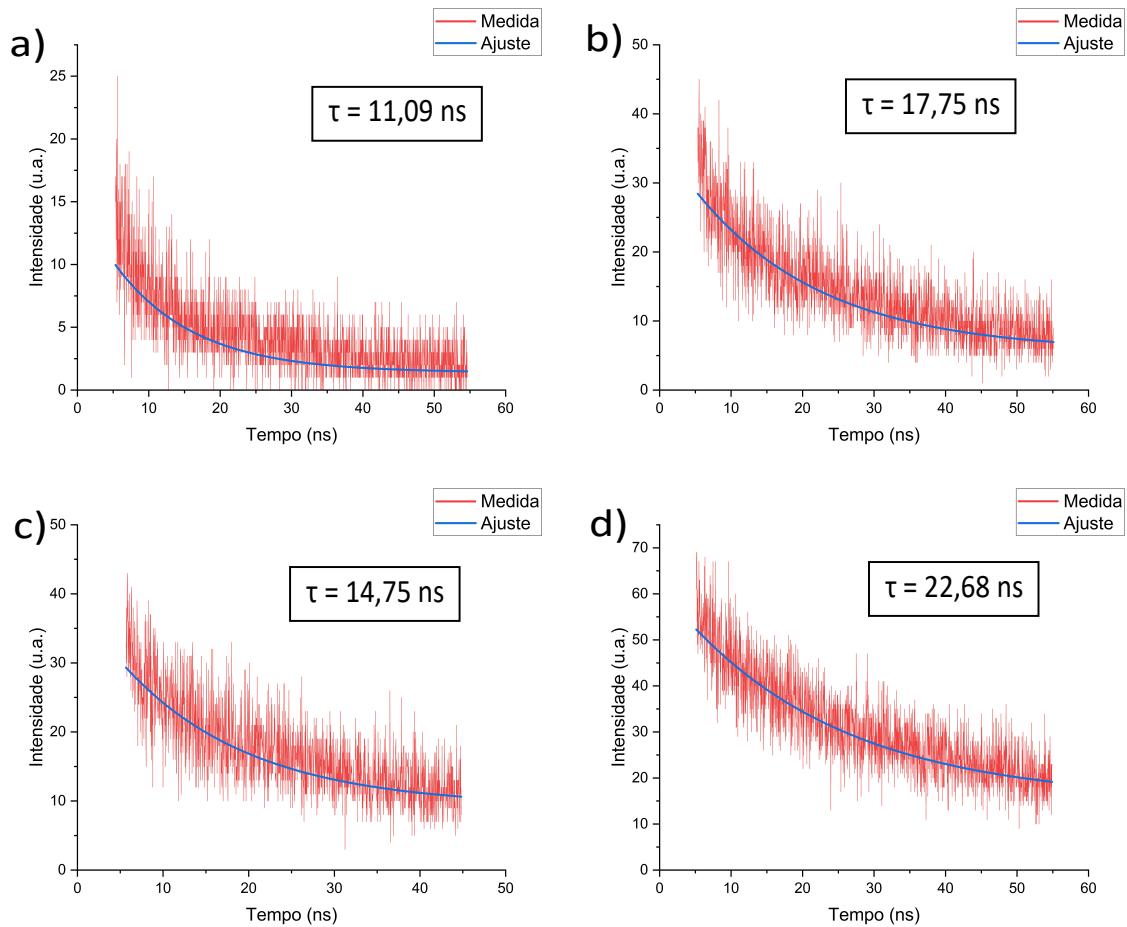
Considerando que esta interação com os íons de oxigênio é feita na interface entre o filme fino e o ar atmosférico e todos os substratos possuem a mesma área, o aumento significativo na concentração de oxigênio na estrutura cristalina indica um aumento na área de contato entre o material e o ambiente. Isto evidencia uma maior falta de uniformidade no nível das superfícies produzidas nestas configurações, o que é detrimental para a qualidade dos filmes finos sintetizados.

Com o intuito de investigar a possibilidade de que esta diferença fosse gerada conforme o processo de degradação progredisse, foram produzidos novos filmes finos sob as mesmas condições. Estes filmes foram submetidos ao mesmo experimento imediatamente após suas sínteses a fim de comprovar a reprodutibilidade destes resultados (Figura 35).

Apesar dos valores de tempo de vida médio terem mudado consideravelmente entre as amostras sintetizadas em suas respectivas configurações, ainda há uma significativa diferença entre o valor de τ calculado para a amostra sintetizada sob 1000 rpm (Figura 35(a)) e aquele calculado para as demais amostras, mantendo ainda os extremos de tempo de vida máximo e mínimo entre as amostras (d) e (a), respectivamente.

Este resultado, agora reproduzido em um intervalo de tempo pequeno o suficiente entre a síntese e a medida para que seja desconsiderada a deformação superficial gerada no processo de degradação, confirma que uma minimização de interações superficiais nos filmes

Figura 35 – Medidas de tempo de vida médio dos portadores de carga das amostras recém sintetizadas com velocidades intermediárias de: **a)** 1000 rpm. **b)** 1500 rpm. **c)** 500 rpm. **d)** 2000 rpm.



Fonte: Elaborado pelo autor

é obtida através do método de síntese correspondente ao processo de deposição dinâmica com velocidade intermediária de 1000 rpm dentre as rotas analisadas. A replicabilidade nestas condições implica também na otimização da uniformidade superficial dos filmes neste mesmo processo de síntese.

A interpretação apresentada nos parágrafos anteriores pressupõe que, por se tratarem de amostras do mesmo material e mesma estrutura, tal qual visto nos difratogramas de raios X, há uma consistência na probabilidade de absorção e reemissão da radiação incidente. Para a comprovação ou refutação desta análise seria necessário medir a espessura e uniformidade de cada uma das amostras e comparar estas aos espectros de fotoluminescência e tempos de vida correspondentes. A análise seria, portanto, refutada na ausência de correlação entre estes dados, o que indicaria uma alteração na propriedade de fotoluminescência do material. Seguindo este raciocínio, o filme de maior otimização para aplicação em células solares seria o sintetizado sob

velocidade intermediária de 2000 rpm, uma vez que se mostra estruturalmente estável por mais de 24h (figura 32(d)), possui baixa fotoluminescência (figura 33(d)) e possui o maior tempo de vida (figuras 34(d) e 35(d)).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi feita uma análise dos mecanismos de formação e degradação de filmes finos de perovskitas de haleto sintetizados por spin-coating, focando na otimização da estabilidade desses filmes. Foi abordada a influência de diferentes parâmetros de síntese sobre as propriedades estruturais e optoeletrônicas dos filmes, utilizando das técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman, fotoluminescência e tempo de vida de portadores.

Os resultados obtidos demonstram como o controle das condições de deposição e rotação no processo de síntese influenciam a estabilidade dos filmes produzidos. Ao analisar o comportamento estrutural e optoeletrônico de amostras que diferem apenas na forma que é conduzida sua síntese, foi possível determinar uma rota que otimizasse não apenas as propriedades optoeletrônicas dos materiais estudados, mas também sua estabilidade sob condição ambiente.

Dada a importância ambiental da utilização de energia solar como fonte primária e a relevância de filmes finos de perovskitas de haleto como agentes fotoativos na viabilização econômica deste tipo de energia, o estudo realizado contribui para a minimização do maior obstáculo até a comercialização destes dispositivos, aproximando-os de uma ampla aplicação comercial.

REFERÊNCIAS

- AWAIS, M.; GANGADHARAN, D. T.; TAN, F.; SAIDAMINOV, M. I. How to make 20% efficient perovskite solar cells in ambient air and encapsulate them for 500 h of operational stability. **Chemistry of Materials**, v. 34, n. 18, p. 8112–8118, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01422>. Acesso em: 02 jan. 2025.
- BAISHYA, H.; ADHIKARI, R. D.; PATEL, M. J.; YADAV, D.; SARMAH, T.; ALAM, M.; KALITA, M.; IYER, P. K. Defect mediated losses and degradation of perovskite solar cells: Origin, impacts and reliable characterization techniques. **Journal of Energy Chemistry**, v. 94, p. 217–253, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095495624001888>. Acesso em: 20 fev. 2025.
- C, E.; JM, F.; PR, B.; BC, O.; A, W.; MS, I. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. **Nature Communications**, v. 6, p. 7497, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/ncomms8497>. Acesso em: 12 fev. 2025.
- CHEN, Y.; MENG, Q.; XIAO, Y.; ZHANG, X.; SUN, J.; HAN, C. B.; GAO, H.; ZHANG, Y.; LU, Y.; YAN, H. Mechanism of pbi2 in situ passivated perovskite films for enhancing the performance of perovskite solar cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 47, p. 44101–44108, 2019. PMID: 31680509. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13648>. Acesso em: 02 fev. 2025.
- COHEN, E.; LIGHTFOOT, E. J. Coating processes. In: _____. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. p. 1–68. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471238961.1921182203150805.a01.pub3>. Acesso em: 20 jan. 2025.
- CULLITY, B. D.; WEYMOUTH, J. W. Elements of x-ray diffraction. **American Journal of Physics**, v. 25, n. 6, p. 394–395, 09 1957. Disponível em: <https://doi.org/10.1119/1.1934486>. Acesso em: 13 fev. 2025.
- EMSLIE, A. G.; BONNER, F. T.; PECK, L. G. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. **Journal of Applied Physics**, v. 29, n. 5, p. 858–862, 05 1958. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1723300>. Acesso em: 14 ago. 2024.
- ERA, M.; MORIMOTO, S.; TSUTSUI, T.; SAITO, S. Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 6, p. 676–678, 08 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.112265>. Acesso em: 20 jan. 2025.
- FAIRMAN, E. Avoiding aggregation during drying and rehydration of nanocellulose. 2014. Disponível em: <https://digitalcommons.library.umaine.edu/honors/172>. Acesso em: 14 jan. 2025.
- FARHADI, B.; ZABIHI, F.; ZHOU, Y.; LIU, A. A theoretical survey on the potential performance of a perovskite solar cell based on an ultrathin organic-inorganic electron transporting layer. **Journal of Nano- and Electronic Physics**, v. 13, p. 1007, 01 2021.
- FLACK, W.; SOONG, D.; BELL, A.; HESS, D. A mathematical model for spin coating of polymer resists. **Journal of Applied Physics**, v. 56, p. 1199 – 1206, 09 1984.

- GIEBINK, N. C.; WIEDERRECHT, G. P.; WASIELEWSKI, M. R.; FORREST, S. R. Thermodynamic efficiency limit of excitonic solar cells. *Phys. Rev. B, American Physical Society*, v. 83, p. 195326, May 2011. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.195326>. Acesso em: 15 jan. 2025.
- GUIRE, M. R. D.; BAUERMANN, L. P.; PARIKH, H.; BILL, J. Chemical bath deposition. In: . **Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films**. Vienna: Springer Vienna, 2013. p. 319–339. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-211-99311-8_14. Acesso em: 12 jan. 2025.
- HE, J.; FANG, W.-H.; LONG, R.; PREZHDO, O. V. Why oxygen increases carrier lifetimes but accelerates degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ under light irradiation: Time-domain ab initio analysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 34, p. 14664–14673, 2020. PMID: 32786790. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.0c06769>. Acesso em: 10 fev. 2025.
- HERRERA, R. P.; CATARINO-CENTENO, R.; GONZÁLEZ-ALATORRE, G.; GOICOCHEA, A. G.; PÉREZ, E. Enhancement of the hydrophobicity of recycled polystyrene films using a spin coating unit. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, 06 2017.
- HILL, A. H.; SMYSER, K. E.; KENNEDY, C. L.; MASSARO, E. S.; GRUMSTRUP, E. M. Screened charge carrier transport in methylammonium lead iodide perovskite thin films. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 5, p. 948–953, 2017. PMID: 28181440. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b00046>. Acesso em: 14 fev. 2025.
- KAGAN, C. R.; MITZI, D. B.; DIMITRAKOPOULOS, C. D. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors. **Science**, v. 286, n. 5441, p. 945–947, 1999. Disponível em: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.286.5441.945>. Acesso em: 20 jan. 2025.
- KAO, K. C. 7 - electrical conduction and photoconduction. In: KAO, K. C. (ed.). **Dielectric Phenomena in Solids**. San Diego: Academic Press, 2004. p. 381–514. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123965615500177>. Acesso em: 10 fev. 2025.
- KOJIMA, A.; TESHIMA, K.; SHIRAI, Y.; MIYASAKA, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009. PMID: 19366264. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja809598r>. Acesso em: 20 jan. 2025.
- LAWRENCE, C.; ZHOU, W. Spin coating of non-newtonian fluids. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 39, n. 2, p. 137–187, 1991. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037702579180010H>. Acesso em: 08 jan. 2025.
- MARTÍNEZ, W. O. H.; GIUDICI, P.; GUERRERO, N. B. C.; IBARRA, M. L.; PEREZ, M. D. Effect of high energy proton irradiation on MAPbI_3 films for space applications observed by micro-Raman spectroscopy. **Mater. Adv.**, RSC, v. 1, p. 2068–2073, 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1039/D0MA00583E>. Acesso em: 15 fev. 2025.
- MEYERHOFER, D. Characteristics of resist films produced by spinning. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 7, p. 3993–3997, 07 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.325357>. Acesso em: 20 fev. 2025.

MOEHLECKE, A.; MARCONDES, T. L.; AQUINO, J. d.; ZANESCO, I.; LY, M. Cost-effective thin n-type silicon solar cells with rear emitter. **Materials Research**, ABM, ABC, ABPol, v. 23, n. 1, p. e20190536, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0536>. Acesso em: 10 jan. 2025.

PAEK, S.; SCHOUWINK, P.; ATHANASOPOULOU, E. N.; CHO, K. T.; GRANCINI, G.; LEE, Y.; ZHANG, Y.; STELLACCI, F.; NAZEERUDDIN, M. K.; GAO, P. From nano- to micrometer scale: The role of antisolvent treatment on high performance perovskite solar cells. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 8, p. 3490–3498, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05353>. Acesso em: 11 fev. 2025.

PODRAZA, N.; JELLISON, G. Ellipsometry. In: LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; KOPPENAAL, D. W. (Ed.). **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)**. Third edition. Oxford: Academic Press, 2017. p. 482–489. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124095472109916>. Acesso em: 20 fev. 2025.

POL, T. P. A. van der; DATTA, K.; WIENK, M. M.; JANSSEN, R. A. J. The intrinsic photoluminescence spectrum of perovskite films. **Advanced Optical Materials**, v. 10, n. 8, p. 2102557, 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adom.202102557>. Acesso em: 20 jan. 2025.

RAU, U. Reciprocity relation between photovoltaic quantum efficiency and electroluminescent emission of solar cells. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 76, p. 085303, Aug 2007. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.085303>. Acesso em: 16 fev. 2025.

SAKURAI, J.; NAPOLITANO, J. **Modern Quantum Mechanics**. Cambridge University Press, 2017. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=v89CDwAAQBAJ>. Acesso em: 22 fev. 2025.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. [S. l.]: Unesp, 2008.

SALIBA, M.; CORREA-BAENA, J.-P.; WOLFF, C. M.; STOLTERFOHT, M.; PHUNG, N.; ALBRECHT, S.; NEHER, D.; ABATE, A. How to make over 20% efficient perovskite solar cells in regular (n-i-p) and inverted (p-i-n) architectures. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 13, p. 4193–4201, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00136>. Acesso em: 20 fev. 2025.

SANFELICE, R. C.; BALOGH, D. T. Filmes por centrifugação (spin-coating). **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**, v. 0, p. 327 – 344, 2022. Disponível em: openaccess.blucher.com.br/article-details/10-23583. Acesso em: 12 jan. 2025.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 3, p. 510–519, 03 1961. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1736034>. Acesso em: 20 fev. 2025.

SHOCKLEY, W.; READ, W. T. Statistics of the recombinations of holes and electrons. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 87, p. 835–842, Sep 1952. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.87.835>. Acesso em: 12 fev. 2025.

SIGMUND, P. Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: beam interactions with materials and atoms**, v. 27, n. 1, p. 1–20, 1987. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X87900048>. Acesso em: 20 nov. 2024.

SPIN COATING FOR RECTANGULAR SUBSTRATES. *In: .* [S. n.], 1998. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:149449477>. Acesso em: 20 fev. 2025.

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. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 15, p. 9019–9038, 2013. PMID: 23834108. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ic401215x>. Acesso em: 15 fev. 2025.

SUN, S.; DENG, Z.; WU, Y.; WEI, F.; ISIKGOR, F. H.; BRIVIO, F.; GAULTOIS, M. W.; OUYANG, J.; BRISTOWE, P. D.; CHEETHAM, A. K.; KIESLICH, G. Variable temperature and high-pressure crystal chemistry of perovskite formamidinium lead iodide: a single crystal x-ray diffraction and computational study. **Chem. Commun.**, The Royal Society of Chemistry, v. 53, p. 7537–7540, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C7CC00995J>. Acesso em: 20 fev. 2025.

TAN, A. **Tin and Solder Plating in the Semiconductor Industry**. Springer Netherlands, 1992. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=DyrohYIFCiYC>. Acesso em: 12 nov. 2024.

TAN, Z.-K.; MOGHADDAM, R. S.; LAI, M. L.; DOCAMPO, P.; HIGLER, R.; DESCHLER, F.; PRICE, M.; SADHANALA, A.; PAZOS, L. M.; CREDGINGTON, D.; HANUSCH, F.; BEIN, T.; SNAITH, H. J.; FRIEND, R. H. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. **Nature Nanotechnology**, v. 9, n. 9, p. 687–692, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.149>. Acesso em: 15 fev. 2025.

TAY, D. J. J.; FEBRIANSYAH, B.; SALIM, T.; KOVALEV, M.; SHARMA, A.; KOH, T. M.; MHAISALKAR, S. G.; AGER, J. W.; MATHEWS, N. Understanding the mechanisms of methylammonium-induced thermal instability in mixed-fama perovskites. **Small**, v. 21, n. 7, p. 2403389, 2025. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.202403389>. Acesso em: 17 fev. 2025.

TUMUSANGE, M. S.; SUBEDI, B.; CHEN, C.; JUNDA, M. M.; SONG, Z.; YAN, Y.; PODRAZA, N. J. Impact of humidity and temperature on the stability of the optical properties and structure of mapbi3, ma0.7fa0.3pb3 and (fapbi3)0.95(mapbbr3)0.05 perovskite thin films. **Materials**, v. 14, n. 14, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/14/4054>. Acesso em: 20 fev. 2025.

VERDING, P.; JOY, R. M.; REENAERS, D.; KUMAR, R. S. N.; ROUZBAHANI, R.; JEUNEN, E.; THOMAS, S.; DESTA, D.; BOYEN, H.-G.; POBEDINSKAS, P.; HAENEN, K.; DEFERME, W. The influence of uv–ozone, o2 plasma, and cf4 plasma treatment on the droplet-based deposition of diamond nanoparticles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 16, n. 1, p. 1719–1726, 2024. PMID: 38154790. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.3c14014>. Acesso em: 12 fev. 2025.

WANG, F.; WANG, T.; SUN, Y.; LIANG, X.; YANG, G.; LI, Q.; LI, Y.; ZHOU, X.; ZHU, Q.; NG, A.; LIN, H.; YUAN, M.; SHI, Y.; WU, T.; HU, H. Two-step

perovskite solar cells with > 25% efficiency: Unveiling the hidden bottom surface of perovskite layer. **Advanced Materials**, n/a, n. n/a, p. 2401476, 2024. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202401476>. Acesso em: 12 fev. 2025.

WANG, H.; CHU, P. K. Chapter 4 - surface characterization of biomaterials. In: BANDYOPADHYAY, A.; BOSE, S. (Ed.). **Characterization of Biomaterials**. Oxford: Academic Press, 2013. p. 105–174. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124158009000048>. Acesso em: 20 jan. 2025.

WEBER, O. J.; GHOSH, D.; GAINES, S.; HENRY, P. F.; WALKER, A. B.; ISLAM, M. S.; WELLER, M. T. Phase behavior and polymorphism of formamidinium lead iodide. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 11, p. 3768–3778, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00862>. Acesso em: 15 fev. 2025.

WELLER, M. T.; WEBER, O. J.; FROST, J. M.; WALSH, A. Cubic perovskite structure of black formamidinium lead iodide, $[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]\text{PbI}_3$, at 298 K. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 16, p. 3209–3212, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01432>. Acesso em: 15 fev. 2025.

WELLS, H. L. Über die cäsium- und kalium-bleihalogenide. **Zeitschrift für anorganische Chemie**, v. 3, n. 1, p. 195–210, 1893. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.18930030124>. Acesso em: 20 jan. 2025.

ZHANG, D.; LI, D.; HU, Y.; MEI, A.; HAN, H. Degradation pathways in perovskite solar cells and how to meet international standards. **Communications Materials**, v. 58, n. 3, p. 510–519, 08 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s43246-022-00281-z>. Acesso em: 20 jan. 2025.

ZHANG, L.; MEI, L.; WANG, K.; LV, Y.; ZHANG, S.; LIAN, Y.; LIU, X.; MA, Z.; XIAO, G.; LIU, Q.; ZHAI, S.; ZHANG, S.; LIU, G.; YUAN, L.; GUO, B.; CHEN, Z.; WEI, K.; LIU, A.; YUE, S.; NIU, G.; PAN, X.; SUN, J.; HUA, Y.; WU, W.-Q.; DI, D.; ZHAO, B.; TIAN, J.; WANG, Z.; YANG, Y.; CHU, L.; YUAN, M.; ZENG, H.; YIP, H.-L.; YAN, K.; XU, W.; ZHU, L.; ZHANG, W.; XING, G.; GAO, F.; DING, L. Advances in the application of perovskite materials. **Nano-Micro Letters**, IOP Publishing, v. 15, n. 1, p. 177, jul 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01140-3>. Acesso em: 08 ago. 2024.