



# PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE CONVENCIONAL PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA SOLAR

## ARTIGO ORIGINAL

FERNANDES, Thaís Maria de Souza<sup>1</sup>, PAES JUNIOR, Herval Ramos<sup>2</sup>

FERNANDES, Thaís Maria de Souza. PAES JUNIOR, Herval Ramos. **Produção e caracterização de filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  depositados por spray-pirólise convencional para aplicação em célula solar.** Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento. Ano. 08, Ed. 07, Vol. 02, pp. 05-22. Julho de 2023. ISSN: 2448-0959, Link de acesso:

<https://www.nucleodoconhecimento.com.br/tecnologia/celula-solar>

## RESUMO

Filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  foram depositados por spray-pirólise pressurizado convencional em substrato de vidro visando a aplicação em célula solar. Foram investigados os efeitos dos parâmetros de deposição, como temperatura (250, 300 e 350°C), tempo (10 e 20 min) e fluxo da solução precursora (0,5 e 1,0 mL/min) nas propriedades das amostras. A propriedade morfológica revelou que a maioria dos filmes apresentou aspecto uniforme, isento de trincas e aderente ao substrato. Todas as amostras superaram o valor de coeficiente de absorção referenciado ( $0,50 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) e podem ser consideradas semicondutoras. A caracterização estrutural comprovou a formação de filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  com estrutura da perovskita. A amostra depositada por 10 minutos, à 300°C e com 1 mL/min. de fluxo da solução precursora é a mais adequada para aplicação em célula fotovoltaica como camada absorvedora de fótons, pois se mostrou sem trincas, com coeficiente de absorção de  $1,01 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , gap ótico de 1,75 eV, resistividade elétrica de 10,90 KΩm, espessura de 2,76 μm, energia de ativação de 0,71 eV e o melhor desempenho entre as amostras com número de mérito, 9,27.

Palavras-chave: Spray-pirólise, Perovskita, Célula solar.



## INTRODUÇÃO

As células solares com estrutura cerâmica de perovskita, iodeto de chumbo de metil amônio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ou  $\text{MAPbI}_3$ ), reveladas em 2009 (KOJIMA *et al.*, 2009), evoluíram rapidamente e num curto espaço de tempo. Em 2023, alcançaram uma eficiência de conversão de energia solar em elétrica equiparável às que dominam o mercado feitas de silício. Por isso, elas se apresentam de forma promissora, chamando a atenção de cientistas que se empenham em pesquisar e otimizar esta tecnologia (AILI *et al.*, 2023).

O estudo da produção e caracterização de  $\text{MAPbI}_3$ , como semicondutor para aplicação em célula solar, se justifica devido às suas propriedades de flexibilidade e transparência. Em comparação com as que dominam o mercado atualmente, que são opacas, as células de perovskita podem alcançar espessuras nanométricas (KIM; TATSUMA, 2017). Essas características permitem, por exemplo, que vidros de janelas de prédios e carros funcionem também como produtores de energia através dessa nova tecnologia. Dessa forma, a produção de energia elétrica fica mais próxima do consumidor e não instaladas nos tetos das residências ou em usinas distantes.

Além disso, há a vantagem que elas podem ser sintetizadas por abordagens simples de solução, uma característica muito atraente para a fabricação de células solares de baixo custo visto que as de silício possuem um processo sofisticado e oneroso de produção (ZHANG; CHENG; MIN, 2021).

Uma comparação quantitativa entre os dois tipos de célula solar vem sendo estudado nos seguintes quesitos: custo, 0,30 contra 0,13\$/W; eficiência, ambas tecnologias em torno de 25%; e tempo de vida, 25 e 1 ano; dados para silício e perovskita, respectivamente (ROY, P.; *et al.*, 2020).

O método de deposição de filmes de estrutura perovskita mais citado nas referências bibliográficas é *spin-coating* (KOJIMA *et al.*, 2009; IM *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2015; GAO *et al.*, 2017; SWAIN *et al.*, 2018), mas existem também outros trabalhos em *dip-*



*coating* (BURSCHKA, *et al.* 2013) , deposição química a partir da fase vapor sob baixa pressão (SHEN *et al.*, 2016) e spray-pirólise ultrassônico (REMEIKA *et al.*, 2017; HAIBO *et al.*, 2016). Portanto, não há condições otimizadas para sua preparação pela técnica de deposição por spray-pirólise pressurizado convencional (SPC).

Por isso, o objetivo principal deste trabalho foi depositar filmes de  $\text{MAPbI}_3$ , sobre substrato de vidro, pela técnica de SPC que é eficiente, versátil e de baixo custo quando comparada a outros métodos de deposição (ROY, P.; *et al.*, 2020). Mas também investigar os parâmetros de deposição e caracterizar as propriedades morfológicas, elétricas, óticas e estruturais dos filmes com a finalidade de aplicação em dispositivos fotovoltaicos como camada absorvedora.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro pela técnica de SPC. O equipamento contém um recipiente onde se coloca a solução aquosa composta por íons solúveis de interesse. Por gravidade, o líquido desce até o atomizador entrando em contato com o gás de arraste com pressão de  $1,50\text{Kg}/\text{cm}^2$ . Um grande número de gotas, extremamente pequenas, sai do bico do atomizador, a uma distância de 23cm do bico ao substrato, em direção a um substrato previamente aquecido. Ocorrendo o contato, acontecem reações químicas, vaporização dos compostos voláteis, onde as substâncias precursoras sofrem decomposição térmica (pirólise) formando o filme desejado (LICURGO; ALMEIDA NETO; PAES JUNIOR, 2020).

Os parâmetros de deposição são testados com base nas experiências laboratoriais de outros pesquisadores(LICURGO; ALMEIDA NETO; PAES JUNIOR, 2020; MANHANINI; PAES JUNIOR, 2017; MANHANINI; PAES JUNIOR, 2017; ALVES; PAES JUNIOR, 2020; SANCHEZ; PAES JUNIOR, 2021), visando eliminar trincas e recobrir totalmente o substrato com filmes aderentes.

Após uma sequência de testes, os resultados satisfatórios, apresentados nesse artigo possuem os seguintes parâmetros de deposição que variaram: tempo de deposição



(10 e 20 min.), fluxo da solução precursora (0,5 e 1,0mL/min.) e temperatura de deposição (250, 300 e 350°C).

Para a preparação da solução precursora, com concentração de 0,025M, foram misturados 1,38g de iodeto de chumbo ( $\text{PbI}_2$ , pó, 99,0% de pureza), 7,14mL de iodeto de metil amônio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ , diluído em 2-propanol) e 150mL de solvente dimetilformamida (DMF, 99,8% de pureza), em um agitador magnético por 40 minutos à 60°C. Todos os produtos adquiridos pela Sigma Aldrich.

A caracterização morfológica foi realizada pelo microscópio de varredura a laser (confocal) modelo OLS4000 da Olympus, com aumento de 1075x. A espessura foi obtida através da secção transversal calculando-se uma média aritmética de seis medidas em diferentes pontos para cada amostra.

A caracterização elétrica foi realizada pela medida da variação da condutividade elétrica em função da temperatura através do método de dois contatos coplanares. Com essa análise, verifica-se o comportamento de natureza semicondutora requerida para a camada de estrutura perovskita bem como a energia de ativação ( $E_a$ ) do processo de condução elétrica dos filmes.

A faixa de temperatura (T) utilizada variou entre 550°C e 350°C, em intervalos decrescentes de 25°C, com a finalidade de gerar 9 medidas. A temperatura não pôde passar de 550°C, preservando, dessa forma, a integridade do substrato de vidro, e, abaixo de 350°C, o multímetro Agilent Technologie, modelo 3458<sup>a</sup>, apresentava “overload” na leitura da resistência da amostra. Utilizou-se o valor da resistência em cada temperatura medida ( $R_{(T)}$ ) e da espessura da amostra (x) para calcular o valor da condutividade ( $\sigma_{(T)}$ ) através da Eq. A:

$$\sigma_{(T)} = \frac{1}{R_{(T)} \cdot x} \times \frac{L}{d} \quad (\text{A})$$



onde,  $L$  é a distância entre as ponteiros da sonda e  $d$  é a medida do diâmetro das extremidades das ponteiros. Foram realizadas três medidas em cada filme e calculados os valores médios. Com os dados coletados obtiveram-se as curvas de variação da condutividade elétrica em função da temperatura utilizando a Eq. B:

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{\Delta E_a}{kT} \quad (\text{B})$$

onde,  $\sigma_0$ , é um fator pré-exponencial,  $T$ , é a temperatura absoluta e  $k$  é a constante de Boltzmann ( $8,62 \times 10^{-5} \text{eV/átomo.K}$ ). As energias de ativação ( $E_a$ ) do processo de condução elétrica foram calculadas multiplicando os coeficientes angulares das curvas de variação da condutividade elétrica em função da temperatura com a constante de Boltzmann.

Para determinar a resistência de folha ( $R_{sh}$ ), utilizou o sistema de quatro pontas, através da média aritmética de 10 medidas em pontos diferentes e aleatórios do filme. Com a espessura do filme e  $R_{sh}$  foi possível calcular, através da Eq. C, a resistividade elétrica ( $\rho$ ) das amostras de forma indireta:

$$\rho = x \cdot R_{sh} \quad (\text{C})$$

A caracterização ótica foi realizada por um espectrofotômetro de feixe duplo modelo Shimadzu UV-1800. Com este equipamento foi possível determinar a transmitância ( $T$ ), coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e o gap ótico ( $E_g$ ) em função do comprimento de onda ( $350 < \lambda < 1000 \text{nm}$ ) da radiação incidente (luz). Por meio da medida da transmitância foi obtido  $\alpha$  através da Eq. D:

$$\frac{I}{I_0} = T = \exp(-\alpha x) \quad (\text{D})$$



onde,  $I$  é a intensidade da radiação incidente que passa pelo filme e  $I_0$  é a intensidade da radiação emitida.

Isolando-se  $\alpha$ , tem-se a Eq. E:

$$-\alpha = \frac{1}{x} (\ln T) \quad (E)$$

Através dos valores de  $\alpha$  e utilizando metodologia gráfica proposta por (TAUC; MENTH, 1972), foi traçada a curva de coeficiente de absorção multiplicado pela energia do fóton ao quadrado,  $(\alpha h\nu)^2$ , versus energia do fóton,  $h\nu$  (onde,  $h$  é a constante de Planck,  $4,136 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$ , e  $\nu$  é a frequência da radiação eletromagnética), e através da extrapolação da curva foram obtidos os valores de  $E_g$  dos filmes.

Número de mérito é uma expressão numérica usada para caracterizar o desempenho de materiais ou dispositivos em relação a outros do mesmo tipo. A Eq. F apresenta a relação entre os parâmetros mais significativos para o funcionamento da camada absorvedora na conversão fotovoltaica, o coeficiente de absorção e a resistividade (MANHANINI; PAES JUNIOR, 2017):

$$F = \frac{\alpha}{\rho} \quad (F)$$

onde,  $F$  é o número de mérito.

Para a realização da caracterização estrutural foi empregado o difratômetro de raios X, de marca Shimadzu XRD-7000, com radiação incidente monocromática Cu-K $\alpha$  (comprimento de onda da radiação incidente,  $\lambda$ , de 1,5406Å), na faixa de varredura contínua  $2\theta$  com início em  $10^\circ$  até  $62^\circ$  e velocidade de  $4^\circ/\text{min}$ . Dessa forma, identificou-se a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes, bem como a



orientação preferencial do crescimento dos grãos quando da utilização de diferentes parâmetros de deposição.

A partir da fórmula de Scherrer, Eq. G, e utilizando o pico de maior intensidade foi calculado o tamanho dos cristalitos ( $D_{hkl}$ ):

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (G)$$

onde, K é uma constante que depende da geometria do cristalino, admitido como 0,9 para cristalito esférico (CULLITY; STOCK, 2001),  $B_{hkl}$  é a largura de pico à meia altura (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg do pico de maior intensidade.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tab. I são explicitados os parâmetros de deposição para cada amostra e a média das espessuras dos filmes. Todos resultados apresentados em tabelas e gráficos, apesar de serem mostrados todos juntos de forma resumida neste artigo, devem ser analisados aos pares, ou seja, fixam-se dois parâmetros e modifica-se o terceiro para se obter a lógica argumentativa.

Dessa forma, por exemplo, pode-se analisar três amostras em conjunto variando-se apenas a temperatura em 250, 300 e 350°C, quando se fixa o fluxo da solução precursora em 1,0mL/min. e o tempo em 10 minutos. Em um outro bloco de análise varia-se o tempo de deposição em 10 e 20 minutos e fixa-se a temperatura e o fluxo em 300°C e 1,0mL/min. E em uma última possibilidade de combinação, modifica-se o fluxo em 0,5 e 1,0mL/min. e mantém constante os outros dois parâmetros.

Pela análise da micrografia da seção transversal das amostras por microscopia confocal, comprovou-se, como esperado, que a espessura do filme aumenta com um maior tempo de deposição e com a elevação do fluxo da solução precursora. Isso se explica porque se tem maior quantidade de material atingindo o substrato. Observou-



se também que o aumento da temperatura de deposição diminui a espessura do filme devido a maior volatilização da solução precursora (LIU; JOHNSTON, 2013).

Tabela I: Parâmetros de deposição variáveis (temperatura, fluxo e tempo) e média da espessura dos filmes de MAPbI<sub>3</sub> depositados por SPC

Amostras	Temperatura de deposição (°C)	Fluxo da solução precursora (mL/min)	Tempo de deposição (min)	Média da espessura dos filmes (µm)
D1	250	1,0	10	3,06 ± 0,12
D2	300	0,5	10	2,01 ± 0,14
D3	300	1,0	10	2,76 ± 0,04
D4	300	1,0	20	3,77 ± 0,22
D5	350	1,0	10	2,51 ± 0,09

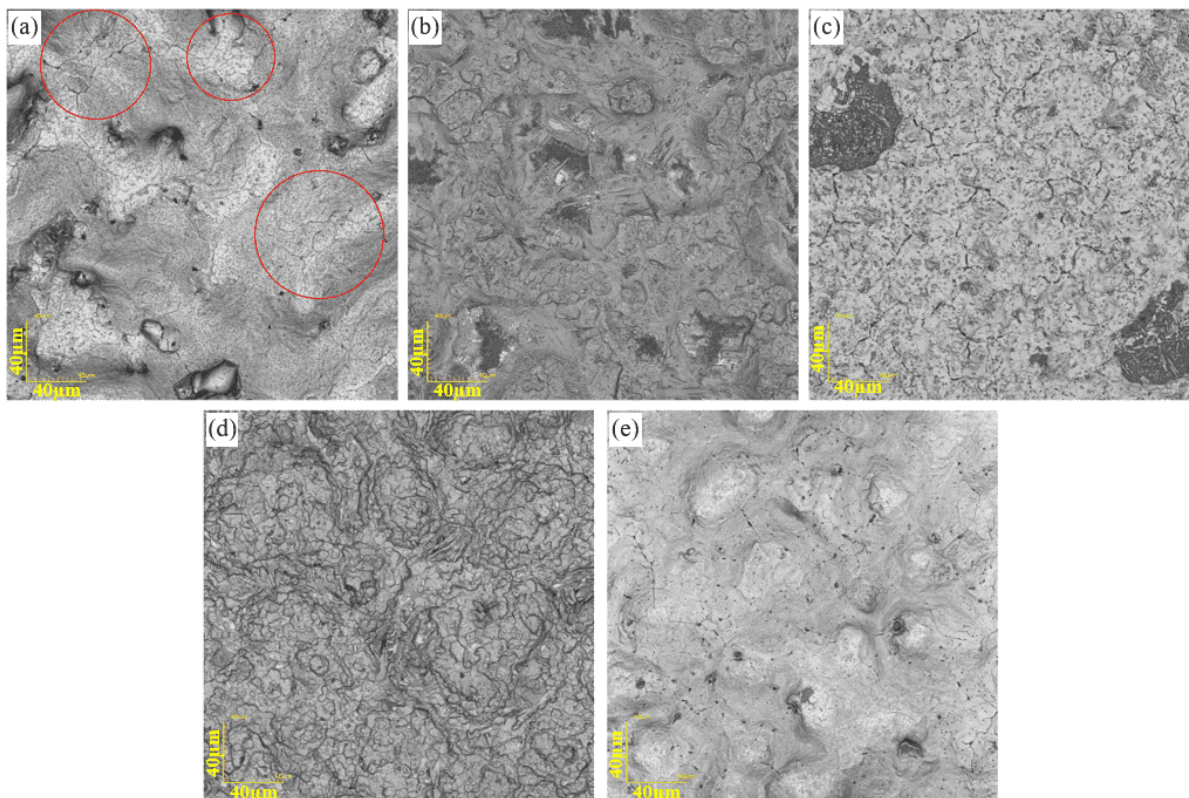
Fonte: dados da pesquisa.

Filmes depositados por spray-pirólise tendem a ser mais espessos do que por técnicas que utilizam alto vácuo (ROCKS *et al.*, 2017). As espessuras encontradas neste trabalho estão na média das relatadas na literatura que oscilam entre 1 e 5µm, aproximadamente (PARK, 2015).

Na Fig. 1 são apresentadas as micrografias de topo dos filmes. Morfologicamente os filmes foram adequados para serem depositados pela técnica de SPC. As análises da morfologia dos filmes revelaram amostras com aspecto uniforme por toda sua superfície, filmes aderentes ao substrato, padrão morfológico similar e sem trincas, com exceção da amostra D1, principalmente na região dos círculos em vermelho. Concluindo, com isso, que a temperatura de deposição de 250°C interferiu negativamente na qualidade do filme. Pode-se notar também que a amostra D4 apresenta característica morfológica diferente das demais devido ao maior tempo de deposição (20 min).



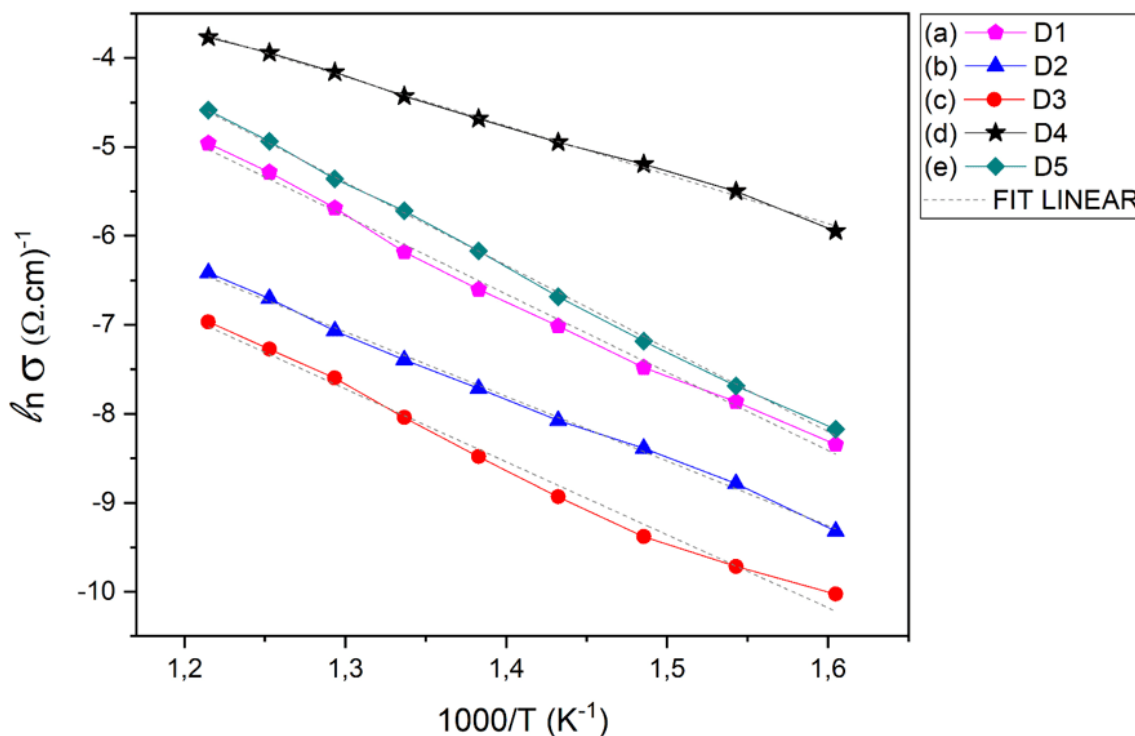
Figura 1 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal com aumento de 1075X dos filmes de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  obtidos com parâmetros de deposição variáveis, sendo: (a) D1 com círculos vermelhos indicando algumas regiões de trincas, (b) D2, (c) D3, (d) D4 e (e) D5



Fonte: dados da pesquisa.

São apresentadas na Fig. 2 as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura da base aquecedora do sistema de caracterização elétrica de duas pontas. As amostras apresentaram curvas características de material semicondutor, pois a condutividade aumentou com o aumento da temperatura de medida. De acordo com o gráfico, a amostra mais condutora foi D4 e a de menor condutividade, D3.

Figura 2 – Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura da base aquecedora do sistema de caracterização elétrica de duas pontas sendo, (a) D1, (b) D2, (c) D3, (d) D4 e (e) D5



Fonte: dados da pesquisa.

Analisando o valor de R na Tab. II comprovou-se que em todos os filmes o coeficiente de ajuste linear tendeu a 1 não sendo por isso necessário o cálculo com duas energias de ativação (uma na faixa de baixa e outra de alta temperatura). As energias de ativação variaram de 0,43eV, para D4, até 0,80eV para D5. A média da resistência de folha corrobora com a resistividade elétrica, onde percebe-se que amostras mais resistentes eletricamente apresentaram maior  $R_{sh}$ .

Tabela II: Média da Resistência de folha, Ajuste linear, Energia de ativação e Resistividade elétrica dos filmes de MAPbI<sub>3</sub> depositados por SPC

Amostras	Média da Resistência de folha (GΩ/□)	Ajuste linear, R	Energia de ativação (eV)	Resistividade elétrica (KΩm)
D1	6,60 ± 0,32	0,9944	0,76	13,07
D2	3,95 ± 0,49	0,9977	0,63	8,20
D3	4,08 ± 0,36	0,9892	0,71	10,90



D4	$7,79 \pm 0,23$	0,9977	0,43	24,88
D5	$4,27 \pm 0,46$	0,9989	0,80	19,55

Fonte: dados da pesquisa.

Na Fig. 3 são apresentadas as curvas de transmitância *versus* comprimento de onda dos filmes de MAPbI<sub>3</sub>. Para análise e comparação com as referências bibliográficas, foram consideradas medidas de  $T$  e  $\alpha$  para  $\lambda$  de 700nm (KIM *et al.*, 2012). A transmitância ótica dos filmes diminuiu com o aumento do tempo de deposição (por exemplo, de D3 para D4) e com o aumento do fluxo da solução precursora (por exemplo, de D2 para D3). Este fato está relacionado ao aumento da espessura do filme, pois quanto mais espesso o filme menor a transmitância.

Tabela III: *Gap* ótico, Coeficiente de absorção e Figura de Mérito dos filmes de MAPbI<sub>3</sub> depositados por SPC

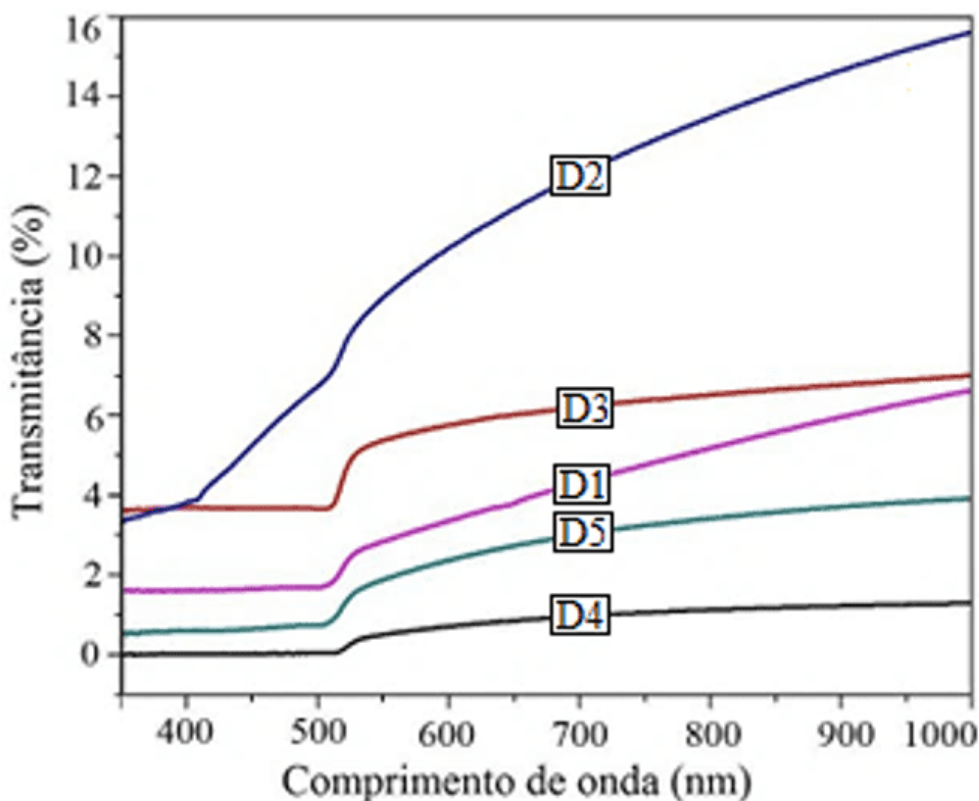
Amostras	<i>Gap</i> ótico (eV)	Coeficiente de absorção (cm <sup>-1</sup> )	Figura de mérito
D1	1,70	$1,03 \times 10^4$	7,88
D2	1,85	$1,05 \times 10^4$	1,28
D3	1,75	$1,01 \times 10^4$	9,27
D4	1,50	$1,23 \times 10^4$	4,94
D5	1,80	$1,02 \times 10^4$	5,22

Fonte: dados da pesquisa.

Na Tab. III são apresentados os valores de *gap* ótico e coeficiente de absorção dos filmes. Notou-se que com o aumento da espessura do filme, devido à variação dos parâmetros de deposição, o valor de  $E_g$  diminuiu. Sendo o filme menos espesso, ele indicou ser também mais uniforme e menos rugoso, podendo reduzir a reflexão da luz incidente. De modo geral, os efeitos dos parâmetros de deposição elevam-se o valor de  $E_g$  com a melhora estrutural, isto é, menor quantidade de defeitos, sendo estes responsáveis por estados intermediários de energia entre a banda de valência e a banda de condução. A técnica SPC permite a deposição de filmes mais espessos quando comparada com outras técnicas de deposição. Portanto, se mostra vantajosa para aplicação como camada absorvedora, pois alcançou coeficiente de absorção

melhor que o apresentado por (KIM *et al.*, 2012) de  $0,50 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ . A maior parte da luz incidente numa perovskita é absorvida apenas com uma espessura de  $2 \mu\text{m}$  do filme de  $\text{MAPbI}_3$ , revelando-se assim este material como muito promissor para a produção de células fotovoltaicas de elevada eficiência (KIM *et al.*, 2012). O gap ótico para o filme de  $\text{MAPbI}_3$ , depositado por *spin-coating* sobre  $\text{TiO}_2$ , foi determinado em  $1,50 \text{eV}$  (KIM *et al.*, 2012), corroborando com o gap ótico encontrado para a amostra D4.

Figura 3 – Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda das amostras D1 à D5 de  $\text{MAPbI}_3$  depositados por SPC sobre substrato de vidro com marco à  $700 \text{nm}$  para fins de comparação



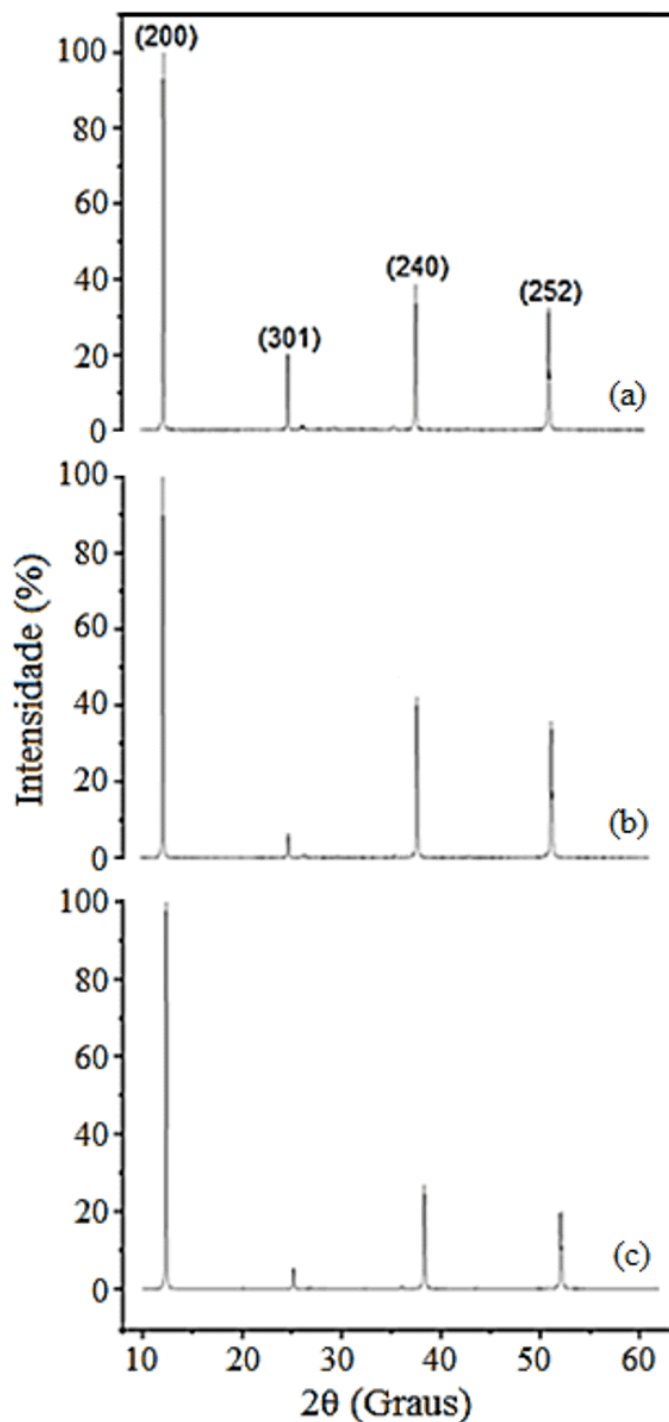
Fonte: dados da pesquisa.

Na Tab. III, são apresentados os valores da Figura de Mérito para as amostras. A amostra de melhor desempenho foi D3 com o valor de 9,27 e a amostra de menor desempenho D2 com o valor de 1,28.



Para a identificação das fases presentes nos difratogramas de difração de raios-x dos filmes foram utilizados os arquivos JCDPS #46-1836 e JCDPS #48-2095 como mostra a Fig. 4. Verificou-se que todas as amostras, independentemente da condição de preparação, foram policristalinas com quatro picos principais e em ordem decrescente de intensidade em  $12,07^\circ$ ;  $38,22^\circ$ ;  $52,54^\circ$  e  $25,14^\circ$  correspondendo aos planos (200), (240), (252) e (301), respectivamente. Os três picos de maior intensidade foram indexados como sendo da estrutura perovskita desejada,  $\text{MAPbI}_3$ , e, o menor, do solvente não evaporado. Notou-se que na amostra de maior temperatura de deposição, D5, a  $350^\circ\text{C}$ , o pico de DMF é o menor em intensidade quando comparado com D2 e D4 por conta da maior evaporação do solvente em temperaturas mais elevadas da base aquecedora. Para as amostras D2, D4 e D5, o pico de maior intensidade é o mesmo,  $2\theta = 12,07^\circ$ , sendo o tamanho do cristalito de 81,2nm. Observa-se que o tamanho de cristalito dos filmes não se alterou para a variação de parâmetros de deposição adotada.

Figura 4 – Difratogramas de raios X dos filmes de MAPbI<sub>3</sub> obtidos com parâmetros de deposição variáveis. Amostras: (a) D2, (b) D4 e (c) D5



Fonte: dados da pesquisa.



## CONCLUSÃO

Com base nos resultados pode-se concluir que a escolha dos parâmetros de deposição do sistema SPC são fatores que influenciam as propriedades dos filmes de MAPbI<sub>3</sub>. As micrografias obtidas por microscopia confocal da superfície dos filmes apresentam aspecto contínuo e homogêneo, com exceção da amostra D1 que exibiu muitas trincas. Nota-se também que todos os filmes depositados apresentam característica de semicondutor. As amostras podem ser consideradas como absorvedoras, alcançando um elevado coeficiente de absorção. Portanto, os resultados indicam que a amostra D3 é a mais adequada para aplicação em célula solar por se apresentar sem trincas, com coeficiente de absorção de  $1,01 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ , gap ótico de 1,75eV, resistividade elétrica de 10,90KΩm, espessura de 2,76μm e energia de ativação de 0,71eV e o melhor desempenho entre as amostras com número de mérito, 9,27. Os resultados obtidos e apresentados neste trabalho demonstram que é possível por meio da técnica SPC produzir filmes de MAPbI<sub>3</sub> para aplicação em células solares com destaque para a simplicidade e eficiência da técnica de deposição.

## AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro, ao Laboratório de Licenciatura em Química (LCQUI) e à Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) por toda assistência prestada.

## REFERÊNCIAS

ALLI, W. *et al.* Recent promise of lead-free halide perovskites in optoelectronic applications. **Chemical Engineering Journal**, 451, 4, 2023, 138926. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894722044059>>. Acesso em: 10 maio 2023.



ALVES, A. E.; PAES JUNIOR, H. R. The effect of Sn-doping on optical, electrical and morphological Properties of spray-pyrolysed ZnO films. **Revista Perspectivas Online: Exatas & Engenharia**, 10, 2020, 1-12.

BURSCHEKA, J. *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. **Nature**, 499, 2013, p. 316-319. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23842493/>>. Acesso em: 10 maio 2023.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 2<sup>a</sup> ed, New York: Prentice Hall, 2001.

GAO, L. *et al.* Large-area high-efficiency perovskite solar cells based on perovskite films dried by the multi-flow air knife method in air. **Journal of Materials Chemistry A**, 5(4), 2017, 1548-1557.

HAIBO, H. *et al.* Two-step ultrasonic spray deposition of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> for efficient and large-area perovskite solar cell. **Nano Energy**, 27, 2016, p. 352-358. Disponível em: <<https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-e1a214da-8453-30d4-a960-5087c48c9d23/tab/summary>>. Acesso em: 11 maio 2023.

IM, J. H. *et al.* 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. **Nanoscale**, 3, 2011, p. 4088-4093. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/51625168\\_65\\_efficient\\_perovskite\\_quantum-dot-sensitized\\_solar\\_cell](https://www.researchgate.net/publication/51625168_65_efficient_perovskite_quantum-dot-sensitized_solar_cell)>. Acesso em: 10 maio 2023.

KIM, G. M.; TATSUMA, T. Semi-transparent Perovskite Solar Cells Developed by Considering Human Luminosity Function. **Scientific Reports**, 7, 2017, 10699. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/319509076\\_Semi-transparent\\_Perovskite\\_Solar\\_Cells\\_Developed\\_by\\_Considering\\_Human\\_Luminosity\\_Function](https://www.researchgate.net/publication/319509076_Semi-transparent_Perovskite_Solar_Cells_Developed_by_Considering_Human_Luminosity_Function)>. Acesso em: 10 maio 2023.

KIM, H-S. *et al.* Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. **Scientific Reports**, 2, 2012, 591. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/srep00591>>. Acesso em: 26 maio 2023.

KOJIMA, A. *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the American Chemical Society**, 131, 2009, p. 6050-6051. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19366264/>>. Acesso em: 05 maio 2023.

LIU, M.; JOHNSTON, M. B.; SNAITH, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. **Nature**, 501, 2013, p. 395-398. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24025775/>>. Acesso em: 11 maio 2023.





LICURGO, J. S. C.; ALMEIDA NETO, G. R.; PAES JUNIOR, H. R. Structural, electrical and optical properties of copper-doped zinc oxide films deposited by spray pyrolysis. **Cerâmica**, 66, 2020, p. 284-290. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/ce/a/jCcJ7kTwF3RXYYNrcsDGyDN/?lang=en>>. Acesso em: 11 maio 2023.

MANHANINI, C. S.; PAES JUNIOR, H. R. Influência da temperatura de deposição nas propriedades de filmes de disseleneto de cobre e índio depositados por spray-pirólise. **Matéria (Rio de Janeiro)**, 22, 2017.

MANHANINI, C. S.; PAES JUNIOR, H. R. Filmes de disseleneto de cobre e índio depositados por spray-pirólise. **Cerâmica**, 63, 2017, 366. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/ce/a/XfbqdSWRtqXGfGy73srN8Dg/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 11 maio 2023.

PARK, N-G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. **Materials Today**, Elsevier, v.18, 2015, p. 65-72. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114002570>>. Acesso em: 11 maio 2023.

REMEIKA, M. *et al.* Transferrable optimization of spray-coated Pbl<sub>2</sub> films for perovskite solar cell fabrication. **Journal of Materials Chemistry A**, 5, 2017, 5709-5718.

ROCKS, C. *et al.* Understanding surface chemistry during MAPbI<sub>3</sub> spray deposition and its effect on photovoltaic performance†. **Journal of Materials Chemistry C**, 5, 2017, p. 902-916. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/tc/c6tc04864a>>. Acesso em: 11 maio 2023.

ROY, P.; *et al.* A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status. **Solar Energy**. Elsevier, v. 198, pp. 665-688, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.080>>. Acesso em: 26 maio 2023.

SANCHEZ, S. A. I.; PAES JUNIOR, H. R. Preparação e caracterização de filmes de zno e zno:al para utilização como sensor de vapor etanol. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, 12, 2021, p. 97-117. Disponível em: <<https://www.nucleodoconhecimento.com.br/meio-ambiente/zno-e-znoal>>. Acesso em: 11 maio 2023.

SHEN, P. *et al.* Low-pressure hybrid chemical vapor growth for efficient perovskite solar cells and large-area module. **Advanced Materials Interfaces**, 3, 2016, 1500849.

SWAIN, B. S. *et al.* CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> nanocubes-array for solar cell application. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 74, 2018, p. 361–368. Disponível



em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369800117318565>>.  
Acesso em: 10 maio 2023.

TAUC, J.; MENTH, A. J. States in the Gap. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 8 - 10, 1972, 569-585.

YANG, Z. *et al.* An up-scalable approach to CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> compact films for high-performance perovskite solar cells. **Nano Energy**, 15, 2015, p. 670-678. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285515002438>>.  
Acesso em: 10 maio 2023.

ZHANG, Y-W.; CHENG, W-Y. T.; MIN, Y. Balance the thickness, transparency and stability of semi-transparent perovskite solar cells by solvent engineering and using a bifunctional additive. **Applied Surface Science**. Elsevier, v. 537, 147908, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147908>>. Acesso em: 26 maio 2023.

Enviado: 16 de março, 2023.

Aprovado: 18 de abril, 2023.

---

<sup>1</sup> Doutoranda/Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Especialista em Metodologia de Ensino de Matemática e Física, Graduada em Licenciatura em Física. ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-3485-0256>. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9698286175114175>.

<sup>2</sup> Orientador. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4344-3461>.