

# CRISTALIZAÇÃO DE FILMES DE PEROVSKITA DEPOSITADOS POR SPRAY

**Gabriel Bartholazzi Lugão de Carvalho** – Gabriel\_Bartholazzi@poli.ufrj.br

**Paulo Victor Nogueira da Costa** – nogueirapv@gmail.com

**Dian Souza de Oliveira** – dian.souza@hotmail.com

**Leila Rosa de Oliveira Cruz** – leilacruz@ime.eb.br

Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Ciência dos Materiais

**Resumo.** *Haletos orgânicos-inorgânicos de perovskita vêm ganhando um grande espaço como um material muito promissor para ser utilizado como camada absorvedora em células solares. Sua deposição é normalmente realizada através da técnica de spin-coating, que não é vantajosa para uso em larga escala. Nesse sentido, este artigo analisa a cristalização de filmes de perovskita depositados por spray. Os filmes fabricados exibiram uma banda proibida de 1.55 eV e ótima absorção do espectro visível. Os resultados também mostraram que, utilizando-se uma temperatura de substrato igual a 90 °C, os filmes cristalizam quase instantaneamente durante a deposição. Já quando expostos a tempos prolongados de tratamento pós-deposição, os filmes apresentam uma degradação proporcional ao tempo de tratamento. Portanto, a técnica de spray permite a redução do tempo de tratamento, o que pode facilitar a futura comercialização de células solares de perovskita.*

**Palavras-chave:** Perovskita, Spray, Cristalização.

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de fontes de energia sustentáveis se tornou indispensável e a energia solar vem participando cada vez mais desse segmento. Isso vem causando um grande aumento na busca por dispositivos fotovoltaicos mais eficientes e baratos. A utilização de haletos orgânicos-inorgânicos de perovskita como camada absorvedora em células solares de filmes finos iniciou-se em 2009, quando esta foi utilizada como corante em células de Gratzel, com uma eficiência de 3,5 % (Snaith, 2013). Nos últimos anos, a rápida evolução do dispositivo levou a uma modificação de sua estrutura, com grande aumento de eficiência, atingindo valores acima de 20 % e despertando muito a atenção da comunidade científica (Yang *et al.*, 2017, Liang *et al.*, 2015). Atualmente, a principal estrutura de dispositivo construído é a heterojunção planar de perovskita, onde a perovskita é depositada entre uma camada transportadora de elétrons e uma camada transportadora de buracos.

Perovskita é o nome que recebe a estrutura  $ABX_3$  (A = cátion orgânico, B = cátion metálico e X = haleto). A camada absorvedora de células fotovoltaicas mais utilizada, e que atinge melhores resultados de eficiência, é o iodeto de metilamônio de chumbo dopado com cloro,  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$  (A =  $CH_3NH_3^+$ , B =  $Pb^{2+}$ , X = I/Cl). A sua alta performance como camada absorvedora é explicada pelas suas excelentes propriedades optoeletrônicas como: banda proibida direta em torno de 1.55 eV, comprimento de difusão de elétrons e buracos na ordem de 1  $\mu m$ , alto coeficiente de absorção na faixa de  $10^{-5} cm^{-1}$  (Liang *et al.*, 2015; Razza *et al.*, 2014; Stranks *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2016). Outra característica importante desse material é a possibilidade de se substituir os componentes  $ABX_3$  da perovskita por outros elementos de forma a modificar suas propriedades como, por exemplo, a banda de energia a partir da substituição de metilamônio e iodo pela formamida e bromo respectivamente (Walsh, 2015; Hanusch *et al.*, 2014). Estas propriedades estão diretamente relacionadas à qualidade do filme, portanto, uma boa cobertura, cristalinidade e espessura da camada são necessárias para se atingir os melhores resultados.

Uma outra grande vantagem da perovskita é a possibilidade de se fabricar o material a partir de uma solução líquida. A solução líquida de iodeto de metilamônio de chumbo dopado com cloro é formada misturando-se iodeto metilamônio ( $CH_3NH_3I$ ) e cloreto de chumbo ( $PbCl_2$ ) na proporção 3:1 em um solvente de dimetilformamida (DMF) (Barrows *et al.*, 2014). A vantagem encontra-se, justamente, nas técnicas simples que podem ser utilizadas para a deposição do filme a partir de uma solução líquida. As deposições mais reportadas na literatura são: deposição por spray, deposição por imersão e deposição por centrifugação, sendo esta última a mais utilizada entre todas devido a sua maior simplicidade e baixo custo (Liang *et al.*, 2015, Fan *et al.*, 2016). A técnica de deposição física a vapor também tem sido utilizada, mas requer um custo maior devido à utilização de vácuo e do material na fase sólida. Além disso, a dificuldade de se obter filmes homogêneos e em larga escala pelas técnicas de centrifugação e imersão faz com que novas técnicas devam ser otimizadas na busca pela reprodutibilidade em larga escala e baixo custo. Nesse sentido, a técnica de deposição por spray vem sendo reportada na literatura devido as suas vantagens de custo e aplicabilidade em escala industrial (Bishop *et al.*, 2017; Liang *et al.*, 2015).

Na técnica de deposição por spray existem variáveis particulares que devem ser controladas como a pressão da pistola e a distância entre a pistola e o substrato. Uma outra variável importante para uma boa cobertura do filme nessa

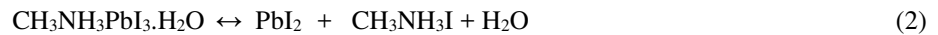
técnica é a temperatura do substrato. (Barrows *et al.*, 2012) reportam que a utilização de temperaturas baixas, menores que 75 °C, leva a uma baixa cobertura dos filmes e esse comportamento está relacionado com a temperatura de evaporação do solvente utilizado. Como o solvente de dimetilformamida (DMF) possui uma temperatura de evaporação de 153 °C, o solvente pode levar tempos maiores para secar causando uma piora na molhabilidade e encolhimento do filme levando a uma cobertura pobre com muitas ilhas. Por outro lado, caso a temperatura durante a deposição seja próxima a temperatura de evaporação, a solução pode secar instantaneamente ao atingir o substrato resultando em um aumento de buracos e variações de espessura ao longo do filme (Barrows *et al.*, 2012).

Durante a deposição por spray, um jato desta solução é depositado sobre um substrato aquecido. Nesse instante, parte do solvente é evaporado levando a supersaturação da solução e início da nucleação com pequenos cristais espalhados pelo substrato (Tidhar *et al.*, 2014; Liang *et al.*, 2015). Após a deposição, o substrato passa por um tratamento térmico para formação da fase perovskita e consequente crescimento dos grãos. O restante do solvente é evaporado junto com parte do composto orgânico, na forma de cloreto de metilamônio (MACl), para se obter a conversão estequiométrica da perovskita (Raga *et al.*, 2015; Xie *et al.*, 2015). Essa conversão pode ser descrita pela Eq. 1.



Essa transformação fica evidenciada, também, pela mudança visual de coloração que vai do amarelo, logo após a deposição, até o preto (Tidhar *et al.*, 2014). As variáveis de tratamento, tempo e temperatura, devem ser controladas de forma a maximizar a cristalinidade e formação completa da fase de perovskita, evitando sua degradação decorrente da prolongada exposição a altas temperaturas. (Daleh *et al.*, 2014) reportaram que o tempo para uma completa cristalização do filme, após uma deposição sobre um substrato à temperatura ambiente, vai depender da temperatura utilizada durante a cristalização. Ele observou que, para uma temperatura de 60 °C, não ocorria uma completa conversão, mesmo por tempos prolongados de 20 h; já para temperaturas de 100 °C, esse tempo era reduzido a somente 45 min. No entanto, em temperatura maior que 100 °C foi reportada uma rápida cristalização seguida por uma formação de regiões ricas de PbI<sub>2</sub> caracterizando a decomposição do filme e consequente cor amarelada.

O grande desafio tecnológico destas células é solucionar o problema da degradação que o filme de perovskita sofre sob diferentes agentes. Além da exposição a tempos prolongados de tratamento térmico, outros agentes como umidade, exposição a luz ultravioleta e oxigênio também causam danos à camada absorvedora de perovskita (Lee *et al.*, 2016; Niu, Guo e Wang, 2015). A umidade vem sendo reportada como o principal agente dessa degradação devido à alta sensibilidade da perovskita a água, o que causa uma quebra de suas ligações em um processo conhecido como hidrólise. As Eq. 2 e 3 descrevem esse processo de decomposição da perovskita na presença de umidade. Após a reação da Eq. 2 ter início, a presença de oxigênio e radiação ultravioleta leva a uma segunda etapa da degradação seguida pelas reações representadas nas Eqs. 4 e 5, respectivamente. Essas reações são o pivô da continuação do processo de degradação (Niu, Guo e Wang, 2015).



Portanto, neste trabalho, a técnica de spray foi utilizada para obter filmes de perovskita com propriedades adequadas para fabricação de células solares. Após a deposição, os filmes foram cristalizados a 100 °C, durante diferentes tempos para estudar a influência do tempo de tratamento térmico na cristalização da fase perovskita.

## 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparação dos substratos

Os substratos utilizados foram lâminas de vidro soda-lime. As lâminas foram cortadas em tamanhos de 1x1 cm. Em seguida, os substratos passaram por um processo de limpeza a fim de se eliminar qualquer resíduo, gordura e sujeira remanescente. Assim, foram realizadas duas agitações ultrassônicas com éter de petróleo por 15 min seguido de uma em água bidestilada por 15 min. Após a agitação, os substratos foram colocados dentro de uma estufa para secagem.

### 2.2 Preparação da solução de perovskita

A solução da perovskita de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> foi preparada a partir de uma mistura com fração molar 3:1 de iodeto de metil amônio (MAI) e cloreto de chumbo (PbCl<sub>2</sub>) dissolvidos em 1 ml de dimetilformamida (DMF), de forma que os precursores tivessem 15 % em peso da solução. A solução passou por uma agitação ultrassônica durante 2 h para que os precursores se dissolvessem por completo formando uma solução homogênea e sem precipitados. Por fim, o material foi filtrado em um filtro de politetrafluoretileno de 0,20 µm para eliminar partículas remanescentes.

### 2.3 Deposição do filme por spray

As deposições foram feitas dentro de uma capela com uma pistola comercial de spray da marca STEULA modelo BC 66, com bico de 0,8 mm de diâmetro. A pistola foi posicionada a uma distância de 10 cm do substrato e conectada a um cilindro de nitrogênio com uma pressão de  $1,03 \times 10^5$  Pa. Em seguida, 1 ml de solução foi colocado no recipiente da pistola e lançado, durante 1 s, sobre o substrato previamente aquecido a  $90^\circ\text{C}$  em uma placa quente. Esta temperatura foi adotada baseada na literatura (Liang *et al.*, 2015) e também para avaliar a real necessidade de um tratamento térmico pós-deposição. Esse processo de deposição se repetiu 6 vezes, todos sobre a mesma condição, com intervalos de 30 s, para garantir a evaporação do solvente e evitar a formação de ilhas e consequente falta de homogeneidade.

#### 2.4 Tratamento térmico

Após a deposição, todas amostras seguiram para outra placa quente já pré-aquecida a  $100^\circ\text{C}$  para promover a cristalização do filme na fase perovskita. As amostras eram retiradas individualmente da placa a cada 15 min, de forma a obter diferentes tempos de cristalização e avaliar a evolução microestrutural do filme.

#### 2.5 Caracterização

Após a preparação dos filmes, eles foram imediatamente caracterizados para evitar o efeito da degradação. Os difratogramas foram obtidos no difratômetro de raios x (DRX) da PANalytical da X'Pert PRO, com radiação  $K\alpha$  do cobre e com uma taxa de varredura de 0,05 °/s. Já os espectros de transmitância foram obtidos em um espectrofotômetro da Varian, modelo Carry 5000, varrendo de 1000 nm até 200 nm com uma taxa de 600 nm/min.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes da perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$  foram depositados sobre um substrato de vidro soda lime. Devido às propriedades hidrofóbicas do vidro, em geral, ele não fornece a melhor ancoragem para o filme. Apesar disso, a alta temperatura do substrato e baixa pressão da pistola utilizada na deposição permitiram a obtenção de filmes com uma boa cobertura como mostrado na Fig. 1. Além disso, um filme de cor escura, característica da perovskita, foi logo notado após poucas camadas depositadas, tal como na Fig. 1. De fato, os filmes de perovskita são conhecidos pela sua mudança de coloração, do amarelo para o marrom escuro, ao longo do processo de cristalização (Xie *et al.*, 2015). Isso indica que o filme, tal como depositado, já se encontrava na forma cristalina da perovskita.

Esse mesmo resultado foi encontrado por (Liang *et al.*, 2015) em seu trabalho sobre deposição de filmes de perovskita por spray onde o autor utilizou uma temperatura de deposição de  $110^\circ\text{C}$ . Tanto o resultado do autor quanto o deste artigo podem estar associados à alta temperatura do substrato, que facilitou a evaporação do cloreto de metilamônio (MAcI) e a cristalização do filme de perovskita através da supersaturação da solução levando a nucleação e crescimento dos grãos (Liang *et al.*, 2015). Outro autor, (Barrows *et al.*, 2012), obteve sua melhor condição de deposição, utilizando spray, com uma temperatura de substrato de  $75^\circ\text{C}$  seguido de um tratamento a  $90^\circ\text{C}$  por 90 min. O tempo prolongado de tratamento pós-deposição é um forte indício da importância de utilizar temperaturas mais elevadas durante a deposição a fim de reduzir ou suprimir a necessidade de um tratamento para a cristalização do filme.

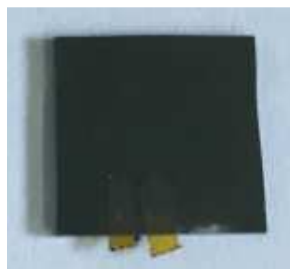


Figura 1 - Filme de perovskita sobre um substrato de vidro após a deposição.

A Fig. 2 mostra os padrões de DRX dos filmes submetidos ao tratamento térmico a  $100^\circ\text{C}$  por diferentes tempos. Os difratogramas exibem os picos mais intensos nos ângulos de  $14,39^\circ$  e  $28,74^\circ$ , associados aos planos (110) e (220) da estrutura tetragonal da perovskita, mostrando um crescimento preferencial ao longo destes planos. Picos secundários em  $25,56^\circ$ ,  $31,85^\circ$  e  $43,53^\circ$  foram identificados e relacionados aos planos (312), (310) e (330) da fase perovskita (Fan *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2016). Esses picos foram identificados mesmo na amostra como depositada o que confirma a transformação durante a deposição. A conversão completa para a fase perovskita antes do tratamento térmico é indicada, também, pela mínima presença de  $\text{PbI}_2$  representado pelos picos em  $12,74^\circ$ ,  $38,72^\circ$  e  $52,40^\circ$  (Eze *et al.*, 2016).

Com tempos de tratamento acima de 15 min, observa-se o crescimento dos picos associados ao  $\text{PbI}_2$ , indicando uma formação adicional de  $\text{PbI}_2$ . Isso também foi observado por outros autores (Dualeh *et al.*, 2014; Supasai *et al.*, 2013) para temperaturas um pouco maiores que a utilizada nesse trabalho. Portanto, futuras investigações devem ser necessárias para entender melhor essa rápida cinética de formação e evolução microestrutural do filme.

Para o tempo de 60 min, os picos do  $\text{PbI}_2$  estão muito maiores, indicando uma grande decomposição e consequente piora na qualidade dos filmes de perovskita, o que certamente comprometeria sua atuação como camada absorvedora da célula solar. Isso pode ser constatado, também, visualmente ao se observar as amostras tratadas durante tempos maiores com uma coloração amarelada, como na Fig. 3, indicando sua decomposição.

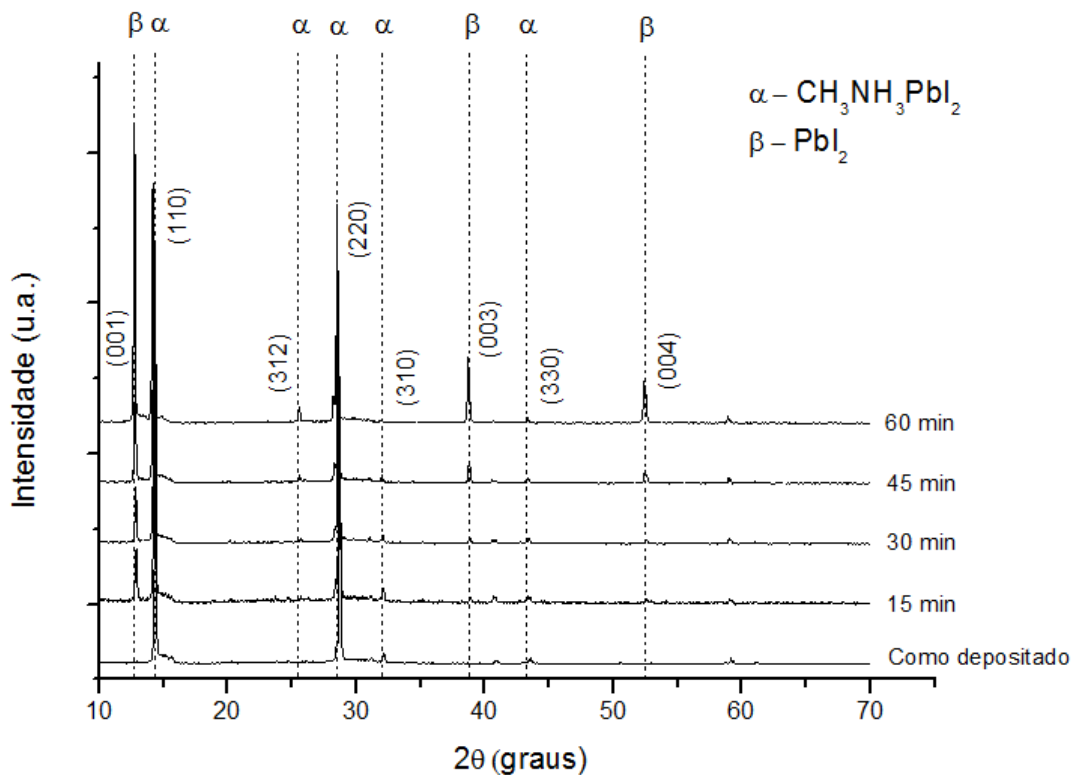


Figura 2 - Difratoograma de raios x de filmes de perovskita tratados a 100 °C durante diferentes tempos.

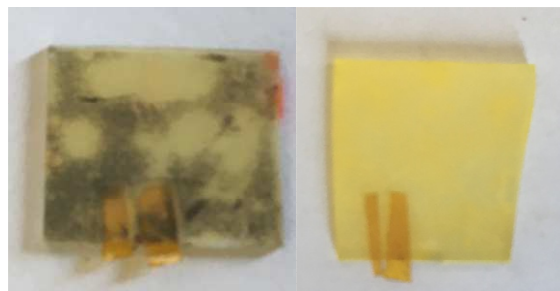


Figura 3 – Coloração típica de um filme de perovskita degradado.

Para confirmar o potencial dos filmes como camada absorvedora em células solares, é importante analisar os espectros de transmitância mostrados na Fig. 4. São apresentados os espectros da amostra como depositada e da amostra tratada durante 15 min. Observa-se uma queda brusca na faixa de 750-800 nm, a qual está de acordo com a absorção fundamental da perovskita de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  reportada na literatura, com banda de energia em 1,55 eV (Snaith, 2013). Apesar da aparência escura dos filmes, a absorção não foi completa na região do visível. Isso pode estar associado à dificuldade de se obter filmes totalmente uniformes pela técnica de spray (Barrows *et al.*, 2012). Essa não uniformidade leva ao aumento de transmitância da luz visível que passa pelos buracos contidos no filme.

Comparando-se as duas curvas, observa-se que para um tratamento de 15 min, os valores de transmitância foram um pouco maiores. Isso é esperado devido a maior formação da fase de  $\text{PbI}_2$  com os tempos maiores de cristalização confirmado no difratograma da Fig. 2. A fase  $\text{PbI}_2$  é prejudicial para as propriedades ópticas da camada de perovskita e, portanto, causa essa mudança nas curvas.

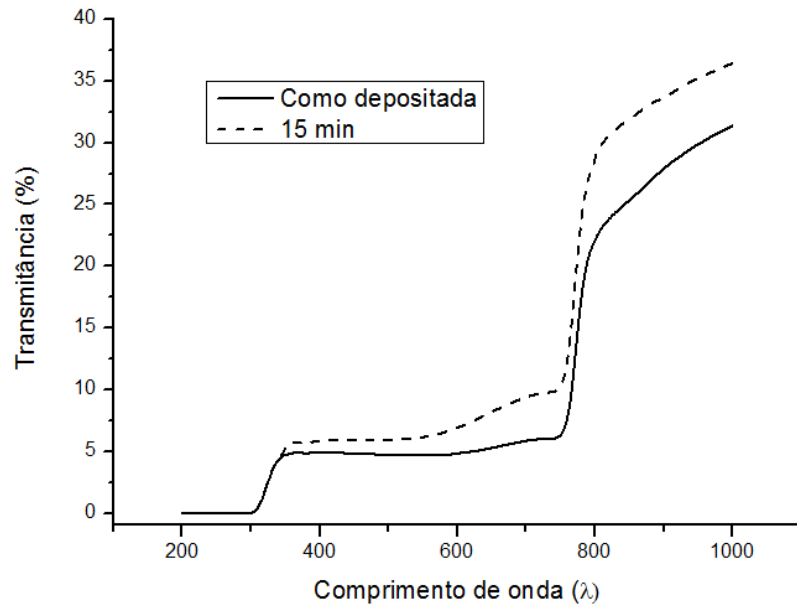


Figura 4 - Espectro de transmitância dos filmes de perovskita como depositado e tratado a 100 °C durante 15 min.

Com os dados de transmitância foi possível calcular o coeficiente de absorção do filme,  $\alpha$ , através da Eq. 6:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \frac{T_{f,s}}{T_s} \quad (6)$$

onde  $t$  é a espessura do filme,  $T_{f,s}$  é a transmitância do filme/substrato e  $T_s$  é a transmitância do substrato. Com o valor do coeficiente de absorção é possível plotar uma curva  $\alpha^2 \times h\nu$ . Através da extrapolação da região linear da curva, mostrada na Fig. 5, é possível obter o valor da banda proibida,  $E_g$ , da perovskita. Os valores da banda encontrados correspondem àqueles da literatura, 1,55 eV, com uma pequena variação para o filme tratado durante 15 min. Apesar da pequena variação, os valores podem ser considerados os mesmos o que, a princípio, mostra uma independência entre o tempo de tratamento e a banda proibida.

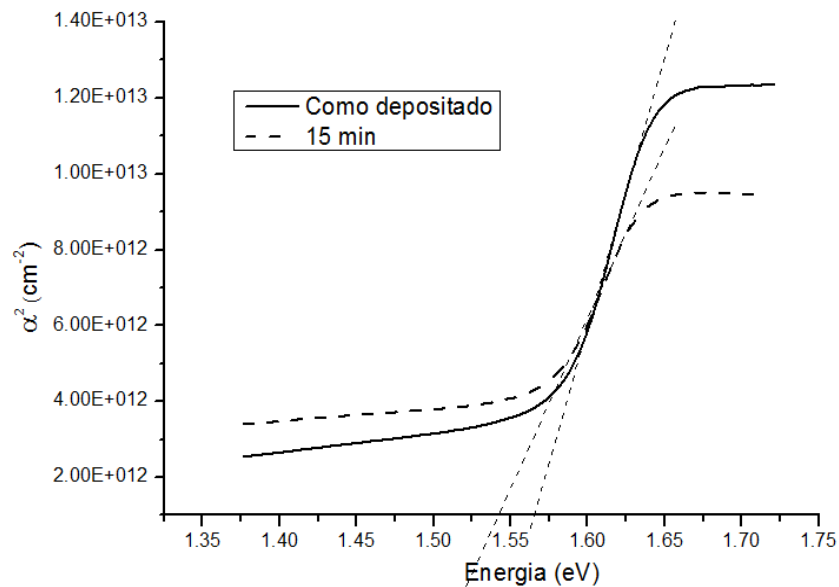


Figura 5 – Obtenção da banda proibida de filmes de perovskita como depositado e tratado a 100 °C durante 15 min.

#### 4. CONCLUSÃO

Os filmes de perovskita depositados por spray a 90 °C são cristalinos, sem necessidade de tratamento térmico pós-deposição, uma vez que realizando um tratamento térmico após a deposição, constatou-se a presença, cada vez maior, de  $PbI_2$  o que está associado à degradação do filme e conseqüente perda de suas propriedades como camada absorvedora. Assim, pode-se notar que a técnica de spray, além de poder ser aplicada em escala industrial, possui vantagens em termos

de redução do tempo de tratamento térmico devido a facilidade de se obter a conversão completa através da deposição da solução sobre substratos em altas temperaturas.

As análises de transmitância e banda de energia confirmaram o grande potencial que essa camada possui para ser utilizada em células solares. Com uma banda de 1,55 eV e boa absorção no espectro visível, além da possibilidade de se utilizar técnicas de deposição relativamente simples, a perovskita confirmou sua fama como camada absorvedora promissora. Assim, futuras pesquisas serão voltadas para a otimização da deposição por spray junto a busca por soluções para o problema de degradação, um dos principais empecilhos para a comercialização do dispositivo à base de perovskita.

## REFERÊNCIAS

- Barrows, A., Pearson, A., Kwak, C., Dunbar, A., Buckley, A. and Lidzey, D. (2014). Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n. 9, pp.2944-2950.
- Bishop, J., Mohamad, D., Wong-Stringer, M., Smith, A. and Lidzey, D. (2017). Spray-cast multilayer perovskite solar cells with an active-area of 1.5 cm<sup>2</sup>, *Scientific Reports*, vol. 7, n. 1.
- Dualeh, A., Tétreault, N., Moehl, T., Gao, P., Nazeeruddin, M. and Grätzel, M. (2014). Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, vol. 24, n. 21, pp.3250-3258.
- Eze, V., Lei, B. and Mori, T. (2016). Air-assisted flow and two-step spin-coating for highly efficient CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 55, n. 2.
- Fan, P., Gu, D., Liang, G., Luo, J., Chen, J., Zheng, Z. and Zhang, D. (2016). High-performance perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition, *Scientific Reports*, vol. 6, n. 1.
- Hanusch, F., Wiesenmayer, E., Mankel, E., Binek, A., Angloher, P., Fraunhofer, C., Giesbrecht, N., Feckl, J., Jaegermann, W., Johrendt, D., Bein, T. and Docampo, P. (2014). Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on Formamidinium Lead Bromide. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, n. 16, pp.2791-2795.
- Lee, S., Kim, S., Bae, S., Cho, K., Chung, T., Mundt, L., Lee, S., Park, S., Park, H., Schubert, M., Glunz, S., Ko, Y., Jun, Y., Kang, Y., Lee, H. and Kim, D. (2016). UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells, *Scientific Reports*, vol. 6, n. 1.
- Liang, Z., Zhang, S., Xu, X., Wang, N., Wang, J., Wang, X., Bi, Z., Xu, G., Yuan, N. and Ding, J. (2015). A large grain size perovskite thin film with a dense structure for planar heterojunction solar cells via spray deposition under ambient condition, *RSC Adv.*, vol. 5, n. 74, pp.60562-60569.
- Niu, G., Guo, X. and Wang, L. (2015). Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, n. 17, pp.8970-8980.
- Raga, S., Jung, M., Lee, M., Leyden, M., Kato, Y. and Qi, Y. (2015). Influence of Air Annealing on High Efficiency Planar Structure Perovskite Solar Cells, *Chemistry of Materials*, vol. 27, n. 5, pp.1597-1603.
- Razza, S., Di Giacomo, F., Matteocci, F., Cinà, L., Palma, A., Casaluci, S., Cameron, P., D'Epifanio, A., Licoccia, S., Reale, A., Brown, T. and Di Carlo, A. (2015). Perovskite solar cells and large area modules (100 cm<sup>2</sup>) based on an air flow-assisted PbI<sub>2</sub> blade coating deposition process, *Journal of Power Sources*, vol. 277, pp.286-291.
- Snaith, H. (2013). Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, n. 21, pp.3623-3630.
- Stranks, S., Eperon, G., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M., Leijtens, T., Herz, L., Petrozza, A. and Snaith, H. (2013). Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science*, vol. 342, n. 6156, pp.341-344.
- Supasai, T., Rujisamphan, N., Ullrich, K., Chemseddine, A. and Dittrich, T. (2013). Formation of a passivating CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PbI<sub>2</sub> interface during moderate heating of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> layers, *Applied Physics Letters*, vol. 103, n. 18, p.183906.
- Tidhar, Y., Edri, E., Weissman, H., Zohar, D., Hodes, G., Cahen, D., Rytchinski, B. and Kirmayer, S. (2014). Crystallization of Methyl Ammonium Lead Halide Perovskites: Implications for Photovoltaic Applications, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, n. 38, pp.13249-13256.
- Walsh, A. (2015). Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n. 11, pp.5755-5760.
- Xie, F., Choy, W., Zhang, D., Su, H., Ren, X., Wong, K. and Grätzel, M. (2015). Vacuum-assisted thermal annealing for stable, efficient perovskite photovoltaics, *SPIE Newsroom*.
- Yang, W., Park, B., Jung, E., Jeon, N., Kim, Y., Lee, D., Shin, S., Seo, J., Kim, E., Noh, J. and Seok, S. (2017). Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells, *Science*, vol. 356, n. 6345, pp.1376-1379.

## CRYSTALLIZATION OF PEROVSKITE FILMS DEPOSITED BY SPRAY

**Abstract.** *Organic-inorganic halide perovskites have emerged as a promising material to be employed as absorber layers in solar cells. Its deposition is usually carried out through spin-coating which is not advantageous for large-scale applications. In this sense, this paper analyses the perovskite film formation deposited by spray. The films fabricated exhibited a 1.55 eV band-gap as well as a high absorption in the visible spectrum. The analysis of film formation through*

*time showed that, the use of hot substrates heated up to 90 °C, the film crystallizes almost instantaneously when deposited. When exposed to prolonged post-deposition treatment times, the film presented a degradation proportional to time. Therefore, the spray technique enables a treatment time reduction which can facilitate the commercialization of perovskite solar cells in the future.*

**Key-words:** *Perovskite, Spray, Crystallization.*