

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Estrutura, propriedades e efeitos de envelhecimento do iodeto de chumbo e metilamônio parcialmente substituído com guanidínio**

**Fernando Brondani Minussi**

Ilha Solteira-SP  
2022

**Fernando Brondani Minussi**

**Estrutura, propriedades e efeitos de envelhecimento do iodeto de chumbo e metilamônio parcialmente substituído com guanidínio**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Engenharia, Câmpus Ilha Solteira, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Química de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Ilha Solteira-SP

2022

FICHA CATALOGRÁFICA

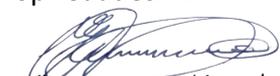
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M668e Minussi, Fernando Brondani.  
Estrutura, propriedades e efeitos de envelhecimento do iodeto de chumbo e metilamônio parcialmente substituído com guanidínio / Fernando Brondani Minussi. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2022  
83 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química de Materiais, 2022

Orientador: Eudes Borges de Araújo  
Inclui bibliografia

1. Perovskitas de haleto. 2. Guanidínio. 3. Estrutura e propriedades. 4. Envelhecimento.

  
Erika Renata Bocchi Lomba

Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação  
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação  
Supervisora Técnica de Seção  
CRB/8 -10792

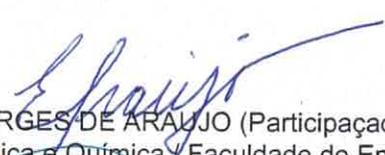
**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

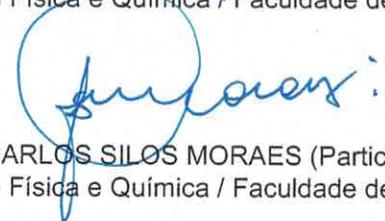
**TÍTULO DA TESE:** Estrutura, propriedades e efeitos de envelhecimento do iodeto de chumbo e metilamônio parcialmente substituído com guanidínio

**AUTOR: FERNANDO BRONDANI MINUSSI**

**ORIENTADOR: EUDES BORGES DE ARAUJO**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO (Participação Presencial)  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

  
Prof. Dr. JOAO CARLOS SILOS MORAES (Participação Presencial)  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

  
Prof. Dr. RENATO GRILLO (Participação Presencial)  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Documento assinado digitalmente

**gov.br**

JESIEL FREITAS CARVALHO  
Data: 25/11/2022 16:35:35-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. JESIEL FREITAS CARVALHO (Participação Virtual)  
INSTITUTO DE FÍSICA - LABORATÓRIO DE CRISTALOGRAFIA E MATERIAIS / Universidade Federal de Goiás

  
Prof. Dr. IVAIR APARECIDO DOS SANTOS (Participação Presencial)  
Departamento de Física / Universidade Estadual de Maringá

Ilha Solteira, 25 de novembro de 2022

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Maria Marli e Carlos, à minha irmã Roberta, à minha esposa Andressa, ao Prof. Eudes, aos colegas do grupo Ferroelétricos, aos amigos de Ilha Solteira e São Carlos, aos professores José Antônio Eiras (UFSCar), Jesiel Freitas Carvalho (UFG) e Sandro Marcio Lima (UEMS), à UNESP, ao DFQ e todos os seus membros, ao PPGCM, à CAPES, CNPq e FAPESP e, não menos importante, aos inibidores seletivos da recaptação de serotonina.

## RESUMO

As perovskitas de haleto (HPs) são uma classe de materiais conhecida por combinar inúmeras propriedades intrigantes, que advêm de diferentes possibilidades de composições e rotas de síntese, e lhes confere flexibilidade em aplicações. Embora tenham o potencial de revolucionar a optoeletrônica, perspectivas comerciais são limitadas pela instabilidade de seus dispositivos. Fatores comuns que levam à sua degradação são a exposição à umidade, oxigênio, luz e altas temperaturas. Em geral, estudos sobre a estabilidade de HPs são realizados em condições de degradação forçada, em filmes finos e/ou dispositivos, nos quais a presença de diferentes camadas pode alterar a forma como o material se transforma ao longo do tempo. Porém, pouco se conhece sobre possíveis modificações que as HP podem sofrer em condições não forçadas de degradação. Nesse cenário, o desenvolvimento de sistemas de cátions mistos vem se destacando como estratégia para alcançar propriedades otimizadas aliadas à maior estabilidade. Nos últimos anos, interesse tem sido dedicado ao estudo dos efeitos da incorporação de guanidínio ( $\text{GA}^+$ ) em várias HPs. Em particular, seu uso como um cátion substituto no iodeto de chumbo de metilamônio ( $\text{MAPbI}_3$ ) resultou em propriedades aprimoradas e, como consequência, em dispositivos mais eficientes e estáveis. Apesar disso, informações contraditórias ou inexistentes no sistema de iodeto de chumbo e metilamônio parcialmente substituído com guanidínio ( $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ) atrasam conquistas ainda melhores. No presente trabalho, demonstrou-se que soluções sólidas de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  possuem temperaturas de transição de fase dependentes da concentração de  $\text{GA}^+$  e que a permissividade dielétrica e a condutividade iônica diminuem, enquanto os tempos de relaxação aumentam com a substituição  $\text{GA}^+$ . Por sua vez, as energias de ativação para migração iônica passam por um máximo em concentrações intermediárias de  $\text{GA}^+$ . Por meio de um procedimento de envelhecimento no escuro sob condições brandas de umidade e temperatura por 6 meses, foram investigadas as mudanças intrínsecas que composições desse sistema podem sofrer. Foram avaliadas mudanças estruturais (composição de fase e parâmetros de rede), microestruturais (tamanhos de grão) e elétricas (energias de *band gap*, histerese *I-V*, condutividade iônica, tempos de relaxação, mobilidade de portadores e densidades de portadores e de armadilhas eletrônicas). Mostrou-se que o comportamento de envelhecimento pode ser afetado não apenas pela presença de cátions de  $\text{GA}^+$ , mas também por suas concentrações.

**Palavras-chave:** Perovskitas de haleto; Guanidínio; Estrutura e propriedades; Envelhecimento.

## ABSTRACT

Halide perovskites (HPs) are a class of materials known to combine numerous intriguing properties, which come from different possibilities of compositions and synthesis routes, and give them flexibility in applications. While they have the potential to revolutionize optoelectronics, commercial prospects are limited by the instability of their devices. Common factors that lead to their degradation are exposure to moisture, oxygen, light and high temperatures. In general, studies on the stability of HPs are carried out under conditions of forced degradation, in thin films and/or devices, in which the presence of different layers can change the way the material transforms over time. However, little is known about possible changes that HP can undergo under unforced degradation conditions. In this scenario, the development of mixed cation systems has been highlighted as a strategy to achieve optimized properties allied to greater stability. In recent years, interest has been devoted to studying the effects of guanidinium ( $\text{GA}^+$ ) incorporation in various HPs. In particular, its use as a surrogate cation in methylammonium lead iodide ( $\text{MAPbI}_3$ ) has resulted in improved properties and, as a consequence, in more efficient and stable devices. Despite this, contradictory or non-existent information on the system of lead iodide and methylammonium partially substituted with guanidinium ( $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ) delay even better achievements. In the present work, it was demonstrated that solid solutions of  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  have phase transition temperatures dependent on the concentration of  $\text{GA}^+$  and that the dielectric permittivity and ionic conductivity decrease, while the relaxation times increase with  $\text{GA}^+$  substitution. In turn, activation energies for ion migration pass through a maximum at intermediate concentrations of  $\text{GA}^+$ . Through a dark aging procedure under mild conditions of humidity and temperature for six months, the intrinsic changes that compositions of this system can undergo were investigated. Structural (phase composition and lattice parameters), microstructural (grain sizes) and electrical (band gap energies,  $I$ - $V$  hysteresis, ionic conductivity, relaxation times, carrier mobility and densities of carriers and electronic traps) were evaluated. It was shown that aging behavior can be affected not only by the presence of  $\text{GA}^+$  cations, but also by their concentrations.

**Keywords:** Halide perovskites; Guanidinium; Structure and properties; Aging.

## SUMÁRIO

<b>1 Introdução e justificativa</b>	<b>1</b>
<b>2 Materiais e métodos</b>	<b>5</b>
2.1 Síntese das amostras de perovskitas	5
2.2 Caracterização estrutural e térmica	6
2.3 Caracterização optoeletrônica e elétrica	7
2.4 Protocolo de envelhecimento e análises em função do tempo	8
<b>3 Caracterização do sistema <math>GA_xMA_{1-x}PbI_3</math></b>	<b>9</b>
3.1 Estrutura do sistema $GA_xMA_{1-x}PbI_3$	9
3.2 Comportamento dielétrico do sistema $GA_xMA_{1-x}PbI_3$	17
3.3 Transporte iônico no sistema $GA_xMA_{1-x}PbI_3$	20
3.4 Conclusões do capítulo	23
<b>4 Envelhecimento do sistema <math>GA_xMA_{1-x}PbI_3</math></b>	<b>23</b>
4.1 Evolução estrutural e da composição de fases	23
4.2 Evolução microestrutural	27
4.3 Evolução das propriedades elétricas e optoeletrônicas	30
4.4 Conclusões do capítulo	36
<b>5 Estudos em andamento e trabalhos futuros</b>	<b>37</b>
<b>6 Impacto e relevância econômica e social</b>	<b>38</b>
<b>7 Referências</b>	<b>38</b>
<b>Anexo A - Estrutura e propriedades do sistema <math>GA_xMA_{1-x}PbI_3</math></b>	<b>51</b>
A.1: Ajustes gaussianos de dados de DRX em função da temperatura	51
A.2: Análise por calorimetria exploratória diferencial	54
A.3: Algumas observações quanto à substituição por $GA^+$	55
A.4: Cálculo das condutividades e tempos de relaxação dielétrica	56
A.5: Sobre a condutividade iônica e defeitos no sistema $GA_xMA_{1-x}PbI_3$	61
A.6: Correlação entre a histerese $I-V$ e a concentração de $GA^+$	62
Referências do Anexo A	63
<b>Anexo B - Envelhecimento do sistema <math>GA_xMA_{1-x}PbI_3</math></b>	<b>64</b>
B.1: Segregados na superfície do $MAPbI_3$ envelhecido	64
B.2: Sobre a possível segregação de $GAPbI_3$ no $GA_xMA_{1-x}PbI_3$	65
B.3: A possível segregação progressiva de $GAPbI_3$ no $GA_xMA_{1-x}PbI_3$	66
B.4: Ajustes de Le Bail dos dados de difração de raios X	68

<b>B.5:</b> Evolução da composição elementar com o envelhecimento _____	<b>69</b>
<b>B.6:</b> Evolução da microestrutura com o envelhecimento _____	<b>70</b>
<b>B.7:</b> Crescimento de grão anormal no MAPbI <sub>3</sub> _____	<b>71</b>
<b>B.8:</b> Dependência das energias de band gap com o envelhecimento _____	<b>72</b>
<b>B.9:</b> Evolução da histerese <i>I-V</i> com o envelhecimento _____	<b>73</b>
<b>B.10:</b> Espectroscopia de impedância no MAPbI <sub>3</sub> envelhecido _____	<b>77</b>
<b>B.11:</b> Corrente limitada por cargas espaciais no MAPbI <sub>3</sub> _____	<b>79</b>
Referências do Anexo B _____	<b>83</b>

## MEMORIAL DO CANDIDATO

Durante o período do doutorado, de 2020 a 2022, a pesquisa desenvolvida pelo candidato pode ser dividida em três partes. Primeiramente, foram conduzidos estudos sobre o comportamento não usual do iodeto de chumbo e metilamônio na faixa da transição de fase tetragonal-cúbica e de sua resposta *ac* quando sob ação de campos elétricos contínuos. Os resultados desses estudos foram publicados nas referências

[1] F. B. Minussi, S. P. Reis and E. B. Araújo, An unusual frequency dispersion of the dielectric permittivity maxima at temperatures around the tetragonal–cubic phase transition of methylammonium lead iodide, *J. Appl. Phys.*, 2020, **127**, 244103.

[2] F. B. Minussi, S. P. Reis and E. B. Araújo, Effects of frequency, temperature, and dc bias electric field on the dielectric properties of methylammonium lead iodide from the perspective of a relaxor-like ferroelectric, *Acta Mater.*, 2021, **219**, 117235.

[3] F. B. Minussi, S. P. Reis and E. B. Araújo, DC bias electric field effects on ac electrical conductivity of MAPbI<sub>3</sub> suggesting intrinsic changes on structure and charge carrier dynamics, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2021, **33**, 475702.

A referência [1] foi selecionada como “*Editor’s Pick*” no tópico especial *Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskites*. Por sua vez, a referência [2] recebeu menção em reportagem da revista FAPESP (<https://agencia.fapesp.br/grupo-da-unesp-explora-a-fisica-das-perovskitas-materiais-com-grande-potencial-de-aplicacao-tecnologica/36701/>).

Na segunda parte do trabalho, que corresponde ao corpo da presente tese, ênfase foi dada ao estudo das características estruturais e (dielétricas) do sistema composto pelo iodeto de chumbo e metilamônio parcialmente substituído por guanidínio e o efeito do envelhecimento sobre as propriedades dessas composições. Os resultados foram publicados nas referências

[4] F. B. Minussi, E. M. Bertoletti, S. P. Reis, J. F. Carvalho and E. B. Araújo, Guanidinium substitution-dependent phase transitions, ionic conductivity, and dielectric properties of MAPbI<sub>3</sub>, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 2212.

[5] F. B. Minussi, E. M. Bertoletti, J. A. Eiras and E. B. Araújo, Intrinsic aging in mixed-cation lead halide perovskites, *Sustain. Energy Fuels*, 2022, **6**, 4925.

Por fim, na terceira parte do trabalho, realizou-se a síntese mecanoquímica e caracterização do sistema de triplos cátions dado pelo iodeto de chumbo e metilamônio, guanidínio e formamidínio. Os resultados foram publicados na referência

[6] F. B. Minussi, L. A. Silva and E. B. Araújo, Structure, optoelectronic properties and thermal stability of the triple organic cation  $GA_xFA_xMA_{1-2x}PbI_3$  system prepared by mechanochemical synthesis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 4715.

A referência [6] foi incluída na coleção “2022 PCCP HOT Articles”.

Outros artigos nos quais o candidato colaborou são dados nas referências

[7] S. R. Portes, F. B. Minussi, and E. B. Araújo Thermally activated processes and bias field effects on the electrical properties of  $BiFeO_3$  thin films, *Nanomaterials Science & Engineering*, 2020, **2**, 25.

[8] M.D. Bataliotti, F.B. Costa, F.B. Minussi, E. B. Araújo, N. Batista de Lima and J. C. S. Moraes, Characterization of tellurium dioxide thin films obtained through the Pechini method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2022, **103**, 378.

Além das atividades de pesquisa, o candidato atuou como docente bolsista nas disciplinas Física Geral (Engenharia Agrônoma, 2020.1), Fundamentos de Física I (Licenciatura em Matemática, 2020.2), e Física Geral (Engenharia Agrônoma, 2022.1), estagiário docente do programa PAADES em Química Geral (Ciências Biológicas, 2021.1) e professor voluntário (EaD) de Química no Cursinho Popular Carolina Maria de Jesus, vinculado ao IFSP, em 2020 e 2021. Atuou como avaliador de trabalhos nos XXXII (2020), XXXIII (2021) e XXXIV (2022) Congressos de Iniciação Científica da UNESP. É atualmente revisor nos periódicos *Journal of Physics D: Applied Physics* (2021 - atual), *European Journal of Inorganic Chemistry* (2022 - atual), *RSC Advances* (2022 - atual) e *Physica Scripta* (2022 - atual). Em 2021, recebeu o certificado “IOP Trusted Reviewer”. Em 2022, publicou um capítulo de livro intitulado “Perovskitas orgânico-inorgânicas de haletos: panorama atual, desafios e perspectivas” como parte do livro “Engenharia de materiais: materializando o futuro”.

## DECLARAÇÃO DE LICENÇA DE DEPOSIÇÃO E PARTILHA

### **Standard acknowledgement**

Part of this Thesis is reproduced/addapted from “F. B. Minussi, E. M. Bertoletti, S. P. Reis, J. F. Carvalho and E. B. Araújo, Guanidinium substitution-dependent phase transitions, ionic conductivity, and dielectric properties of MAPbI<sub>3</sub>, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 2212” with permission from the Royal Society of Chemistry.

### **Standard acknowledgement**

Part of this Thesis is reproduced/addapted from “F. B. Minussi, E. M. Bertoletti, J. A. Eiras and E. B. Araújo, Intrinsic aging in mixed-cation lead halide perovskites, *Sustain. Energy Fuels*, 2022, **6**, 4925” with permission from the Royal Society of Chemistry.

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

---

As perovskitas constituem uma classe de materiais cuja estrutura cristalina é caracterizada pela fórmula geral  $ABX_3$ , em que os octaedros  $BX_6$  são ligados pelos vértices, conforme representado na Figura 1.1. Diferentemente das típicas perovskitas titanato de bário ( $BaTiO_3$ ), titanato de chumbo ( $PbTiO_3$ ) e o titanato zirconato de chumbo (PZT), em que o sítio X é ocupado por um ânion de oxigênio ( $O^{2-}$ ), nas perovskitas de haletos (HPs), esse sítio é ocupado por um ânion de halogênio, como de iodo ( $I^-$ ), bromo ( $Br^-$ ) e cloro ( $Cl^-$ ). Já o sítio A é ocupado por um cátion monovalente inorgânico, como de cério ( $Cs^+$ ), ou orgânico, como o metilamônio ( $CH_3NH_3^+$ , ou  $MA^+$ ), formamidínio ( $[HC(NH_2)_2]^+$ , ou  $FA^+$ ) e guanidínio ( $[C(NH_2)_3]^+$ , ou  $GA^+$ ). Por sua vez, o sítio B é ocupado por um cátion divalente, como de chumbo ( $Pb^{2+}$ ), estanho ( $Sn^{2+}$ ) e germânio ( $Ge^{2+}$ ) [1].

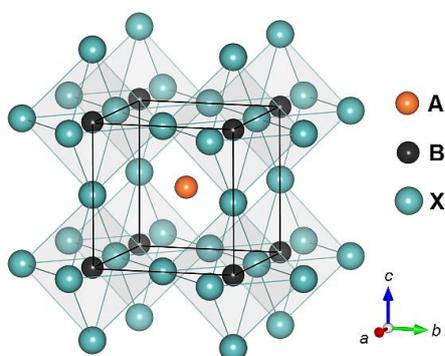


Figura 1.1 - Representação da estrutura típica das perovskitas.

As perovskitas de haletos estão entre os materiais mais ativamente estudados na atualidade. A maior parte do interesse por esses materiais se deve ao seu excelente desempenho em dispositivos optoeletrônicos. As primeiras células solares de perovskitas (PSCs) foram desenvolvidas em 2009, obtendo-se uma eficiência de conversão de energia de 3,8%, valor que saltou para 25,6% em pouco mais de uma década [2]. A dedicação a esses materiais trouxe novas aplicações em potencial, como em LEDs, lasers, detectores de radiação, transistores, baterias, sensores e geradores termoelétricos e triboelétricos [3]. Em parte, essa versatilidade e o avanço observado podem ser atribuídos à disponibilidade de composições possíveis (seja para sítios A, B e/ou X), às diversas rotas de síntese utilizadas (na presença de solventes ou não) e à preparação desses materiais sob diferentes arquiteturas (como filmes finos, pós, monocristais, etc.). Porém, as HPs também são bem conhecidas por sua baixa estabilidade contra diversas condições ambientais. De fato, esta última característica é uma das principais razões pelas quais os dispositivos optoeletrônicos de HPs podem estar longe de serem amplamente comerciáveis.

Por exemplo, espera-se que células solares operem por décadas. No entanto, as tecnologias de PSCs são atualmente caracterizadas por efeitos de degradação irreversíveis que ocorrem durante as primeiras mil horas de operação, principalmente em temperaturas elevadas [4]. A relevância deste tópico tem sido detalhada em inúmeros trabalhos sobre a degradação, instabilidade e possíveis estratégias para aumentar a estabilidade (algumas recentes podem ser encontradas em [5,6,7,8,9,10]).

O iodeto de chumbo e metilamônio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ou  $\text{MAPbI}_3$ ) e materiais e dispositivos à base de  $\text{MAPbI}_3$  servem como sistemas prototípicos para entender o comportamento de degradação da classe de HPs híbridas. Até hoje, os fatores mais comuns conhecidos por causar sua degradação são a exposição à umidade, oxigênio, luz, altas temperaturas e campos elétricos, e os mecanismos e a cinética dos fenômenos de degradação são dependentes da composição dos materiais, do tipo, da intensidade, e combinação dos agentes degradantes envolvidos [11,12,13,14,15,16,17], entre outros. Por sua vez, deve-se atentar também para a presença de camadas adicionais em dispositivos, que podem ser benéficas ou prejudiciais ao comportamento de degradação [18,19,20,21]. Hoje em dia, o encapsulamento é uma estratégia promissora para uso a longo prazo de PSC e outros dispositivos [22,23,24].

Uma estratégia consolidada para alcançar maior estabilidade e propriedades aprimoradas para suas aplicações optoeletrônicas em perovskitas de haleto é a formulação de composições contendo cátions mistos [25,26,27,28]. Em particular, sistemas de cátions mistos do sítio A são bem conhecidos, nos quais  $\text{MA}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{FA}^+$  e  $\text{GA}^+$  estão entre os mais comuns. A substituição parcial de cátions do sítio A por guanidínio (sistema  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ) tem sido utilizada satisfatoriamente para obter dispositivos mais estáveis e eficientes [29,30,31,32,33,34,35,36,37]. Conseqüentemente, o sistema  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  é um excelente modelo para estudar a degradação de perovskitas haleto de cátions mistos. Entretanto, a existência de informações conflitantes sobre esse sistema demanda atenção específica para o estudo de suas propriedades. O sistema  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  é conhecido por possuir um limite de solubilidade da ordem de  $x = 0,25$  [30,31,33]. Acima deste ponto, é mostrada a segregação de  $\text{GAPbI}_3$ , o que reduz a qualidade dos dispositivos. Por sua vez, é geralmente aceito que as soluções sólidas  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  adotam uma estrutura da rede tetragonal [30,31,33,37]. Essa alegação pode ser baseada na separação de certos picos característicos nos difratogramas de raios X [33], que serve como uma assinatura das estruturas típicas de perovskitas tetragonais. Esta característica é geralmente observada em monocristais de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ , mas não em seus filmes finos [30,38]. Apesar do argumento de orientação preferencial em filmes finos [33], também são relatados monocristais cujos difratogramas não exibem separação de picos para

maiores teores de  $GA^+$  [39] e pós que parecem apresentar uma perda dessa separação quando o conteúdo de  $GA^+$  é aumentado [31]. Diferentes configurações experimentais em medidas de difração de raios X, alinhadas a mudanças nos parâmetros de rede e cristalinidade causadas por diferentes rotas de síntese, podem desempenhar um papel nestes resultados aparentemente conflitantes. Por outro lado, este cenário sugere que, eventualmente, nem todas as soluções sólidas de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  são tetragonais à temperatura ambiente, levantando a necessidade de estudar possíveis diferentes estruturas deste sistema e temperaturas relacionadas de transições de fase, ainda não estudadas até o momento. Sob outra perspectiva, da mesma forma que em outras perovskitas de haletos de cátions mistos, é relatado que a substituição de  $MA^+$  por  $GA^+$  leva a uma migração iônica reduzida [40], que é uma característica importante para mitigar processos de degradação, segregação de fases e histerese  $I-V$ , entre outros. No entanto, o efeito da concentração de guanidínio na condutividade iônica de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  ainda não foi obtido. Além disso, energias de ativação de migração iônica contrastantes foram relatadas para composições semelhantes dentro do sistema  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  [39,40,41]. Surpreendentemente, outras propriedades importantes deste sistema, como os tempos de relaxação e a permissividade dielétrica, não foram detalhadamente estudadas até agora.

Uma abordagem comum para estudar a estabilidade de PSCs é rastrear como uma figura de mérito (por exemplo, o potencial de circuito aberto, densidade de corrente de curto-circuito e a eficiência de conversão de energia) varia com o tempo quando submetida a uma determinada condição [42,43,44,45]. Nesse sentido, grandes preocupações têm sido dadas ao estabelecimento de condições padronizadas de envelhecimento em PSCs [46,47]. Apesar da inquestionável necessidade de tais estudos de envelhecimento, alguns comentários podem ser feitos se houver interesse em obter o comportamento de envelhecimento da HP propriamente dita. Em dispositivos, algumas outras vias de degradação podem estar presentes, por exemplo, associadas à instabilidade interfacial entre as várias camadas de uma célula solar, o que afetaria sua eficiência sem necessariamente significar que a própria camada de HP foi degradada. Além disso, a existência de diferentes camadas, no mínimo, dificulta obter a evolução de algumas características, como a microestrutura e as fases presentes, dado que essas camadas limitam o acesso à camada interna do HP para análises detalhadas. Evidentemente, as caracterizações desejadas devem ser feitas, se possível, diretamente no HP para esclarecer eventuais modificações. Nesse sentido, vários estudos têm caracterizado o comportamento de filmes finos e monocristais de HPs sob a ação de um determinado estressor (umidade, temperatura, etc.) [48,49,50,51,52,53,54,55]. Embora essa seja uma boa abordagem para estudar a estabilidade de HPs em condições forçadas, a forma como as HPs mudam intrinsecamente ao longo do tempo

ainda está um ausente na literatura atual. A esse respeito, se as HPs são intrinsecamente estáveis ou não ainda é uma questão de debate [11], pois estudos termodinâmicos levaram a conclusões diferentes [11,13,56,57,58,59]. Porém, mesmo que os dados termodinâmicos fossem consensuais, ainda há a dificuldade de se introduzir todos os aspectos responsáveis pelas possíveis alterações desses materiais nos modelos termodinâmicos. Isso exige que dados experimentais mais amplos sejam obtidos, afinal, é razoável supor que tanto os efeitos de degradação forçada e quanto de quaisquer alterações nos HPs podem afetar as propriedades de suas células solares e outros dispositivos. Assim, torna-se necessário saber como as HPs podem mudar intrinsecamente ao longo do tempo. Um importante estudo a esse respeito tratou da estabilidade intrínseca de filmes finos de MAPbI<sub>3</sub> não encapsulados, mostrando que o armazenamento por longos períodos em condições inertes ou brandas pode preservar a fase e a integridade microestrutural [17]. No entanto, a simples presença do substrato pode alterar a forma como o material se transforma ao longo do tempo. Por exemplo, a introdução de uma deformação pela incompatibilidade estrutural e/ou de expansão térmica entre a HP e as demais camadas pode afetar os mecanismos e a velocidade de degradação do material [5,60,61,62]. Dada essa perspectiva, a questão sob o radar é: como as perovskitas de haleto mudam intrinsecamente com o tempo em condições não forçadas? Esses aspectos de envelhecimento das HPs não têm recebido muita atenção durante os últimos anos de desenvolvimento de materiais e dispositivos baseados em perovskitas de haletos. A princípio, seria de se esperar que o envelhecimento das HPs levaria a efeitos relacionados à degradação, como foi observado em nanocristais de CsPbBr<sub>3</sub> envelhecidos no vácuo [63]. No entanto, resultados recentes demonstram efeitos positivos do envelhecimento sobre as PSCs em condições apropriadas [64,65]. Poderia a tolerância a defeitos e/ou *self-healing* desses defeitos em HPs [66] superar os eventuais efeitos de degradação se dadas as condições corretas de envelhecimento? Resultados recém-publicados sugerem que ciclos de formação e recuperação de certos tipos de defeitos iônicos provêm efeito protetor dessas perovskitas contra a degradação ocasionada pela exposição à luz por longos tempos [67].

Considerando o cenário descrito, essa tese visou, primeiramente, realizar um conjunto de experimentos para obter os efeitos da concentração de guanidínio na estrutura, temperaturas de transição de fase e propriedades de soluções sólidas de GA<sub>x</sub>MA<sub>1-x</sub>PbI<sub>3</sub>. Apesar do crescente interesse pelo sistema, informações intrínsecas cruciais não acompanharam seu desenvolvimento em aplicações optoeletrônicas, tornando urgente a consolidação de seu entendimento fundamental. Os resultados obtidos sugerem que a incorporação de GA<sup>+</sup> na estrutura do MAPbI<sub>3</sub> reduz a temperatura de transição de fase tetragonal-cúbica. Por sua vez, a

dependência da permissividade dielétrica com a temperatura mostrou que o aumento da concentração de  $GA^+$  afeta o comportamento da polarização do material e as transições de fase em baixas temperaturas, tipicamente entre as redes tetragonal e ortorrômbica. A relaxação dielétrica parece ser controlada pela migração iônica, tendo sido encontrada uma dramática redução das condutividades iônicas com o aumento do conteúdo de  $GA^+$  e concomitante aumento das energias de ativação. Em segundo, foram investigadas as mudanças relacionadas ao envelhecimento que as HPs podem sofrer. Utilizando um processo de envelhecimento, por mais de 4000 horas, no escuro, à temperatura ambiente e em baixas umidades, demonstrou-se mudanças nos parâmetros estruturais e microestruturais de composições de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ . Essas mudanças são muito menos pronunciadas em composições mistas do que no  $MAPbI_3$  puro. Enquanto a energia de *band gap* permanece constante para todas as composições, no  $MAPbI_3$  ocorrem alterações das condutividades iônicas, tempos de relaxação, densidades de portadores de intrínsecos e de armadilhas eletrônicas e mobilidade de portadores de carga. Esses resultados ilustram que tanto fatores extrínsecos quanto intrínsecos devem ser considerados ao lidar com HPs e seus dispositivos.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 2.1 Síntese das amostras de perovskitas

Cinco composições do sistema  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  foram escolhidas, para  $x$  variando de 0,0 a 0,4. Para síntese dos pós de perovskitas, quantidades dos precursores  $PbI_2$  (Sigma-Aldrich, 99 %), MAI (Sigma-Aldrich, 98 %) e GAI (Sigma-Aldrich, 99 %) foram pesados nas proporções desejadas de cada composição e dissolvidas para soluções de  $0,75 \text{ mol.l}^{-1}$  em uma mistura consistindo em 70 %v de dimetilformamida (Sigma Aldrich, 99,8 %) e 30 %v de dimetilsulfóxido (Sigma Aldrich, 99,9 %). As soluções foram agitadas a  $\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas e depois evaporadas lentamente a  $70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$  por  $\sim 10$  horas no escuro e sob agitação magnética. As misturas amareladas restantes, compostas por adutos complexos formados entre os precursores e os solventes, foram secas em estufa a  $80 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$  por  $\sim 11$  horas. Nessa secagem, ocorre a eliminação das moléculas dos solventes e consequente conversão dos adutos nas perovskitas, marcado pelo escurecimento dos sólidos. Durante o tempo de secagem, os sólidos foram sendo fragmentados para expor seus interiores a fim de permitir a eliminação das moléculas de solvente e conversão completa dos adutos em perovskitas. Cerca de 1,7 g de pós foram sintetizados com esse procedimento. Os pós foram moídos, peneirados em peneira com abertura de  $250 \text{ }\mu\text{m}$  (60 mesh) e mantidos em frasco vedado com filme de PVC em dessecador.

Para síntese das amostras, cerca de 200 - 250 mg dos pós foram espalhados uniformemente em uma cavidade circular de 13 mm de diâmetro de um molde metálico e compactados com uma pressão de aproximadamente 220 MPa para produzir pastilhas de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ , como mostrado na Figura 2.1. Por fim, as pastilhas foram sinterizadas em forno elétrico a 120 °C por 2 horas e resfriadas lentamente até a temperatura ambiente dentro do forno.



Figura 2.1 - Pastilhas sinterizadas de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ .

## 2.2 Caracterização estrutural e térmica

Análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas usando um difratômetro Rigaku Ultima IV com radiação  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), em 40 kV e 20 mA, no modo de varredura contínua ( $2^\circ \text{ min}^{-1}$ ), na faixa de  $2\theta$  de 10 a  $60^\circ$ . Dados de DRX de alta definição foram coletados em um difratômetro Bruker D8 Discover usando radiação  $CuK\alpha_1$  de um monocromador Johansson acoplado a um tubo de raios X com ânodo de cobre, no modo *step scan* (tamanho do passo de  $0,02^\circ$ ), na faixa de  $2\theta$  de 5 a  $80^\circ$ , usando um detector linear, com tempos de integração de 260 s em uma faixa de  $3,6^\circ$  (passos de  $0,01052^\circ$  entre as leituras). As análises de DRX dependentes da temperatura foram realizadas usando um difratômetro Bruker D8 Discover, com radiação  $CuK\alpha$  em 40 kV e 40 mA. A amostra foi montada em um porta-amostras específico, acoplado a um sistema de câmara de temperatura Materials Research Instrument, e a medida realizada no intervalo de  $2\theta$  de  $27,0$  a  $29,5^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$ , em temperaturas de aquecimento de  $-100$  a  $70^\circ \text{ C}$  (passo de  $10^\circ \text{ C}$ ) em atmosfera de vácuo. Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento Netzsch DSC 204 F1 Nevio usando fragmentos de cerca de 2 mg de amostras sinterizadas, entre  $-80$  e  $100^\circ \text{ C}$  (5 minutos com temperatura constante em  $-80^\circ \text{ C}$ ), com taxa de aquecimento de  $10^\circ \text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$ , cadinhos de alumínio ( $40 \mu\text{l}$ ) e um fluxo de nitrogênio de  $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro Nicolet NEXUS 670, com 128 varreduras, resolução 4, de  $400$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , pela transmissão de pastilhas compostas de aproximadamente 2 mg de amostras sinterizadas das perovskitas dispersos em 200 mg de KBr. As imagens da microestrutura das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss EVO LS15, com feixe de

elétrons emitidos por um filamento de tungstênio, operando na faixa de potencial entre 10 e 20 kV, por análise de elétrons secundários. Estimativas das composições elementares foram realizadas por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) usando o equipamento Oxford Instruments INCA x-act em áreas de magnificação de 500x. Quando não especificado, as medições foram realizadas à temperatura ambiente (22 a 27 °C).

### 2.3 Caracterização optoeletrônica e elétrica

Espectros de espectroscopia de refletância difusa (UV/Vis) foram coletados em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, na faixa de 200 a 1100 nm, utilizando o modo de baixa velocidade com passos de 2 nm. Para medidas elétricas, uma matriz de 10 x 10 eletrodos circulares de ouro de cerca de 0,65 mm de diâmetro foi depositada em cima das amostras de pastilhas sinterizadas usando uma máscara de cobre, enquanto um eletrodo de ouro inferior foi depositado sobre toda a superfície da amostra. Dados de corrente por potencial em estado estacionário (IV) foram coletados usando um eletrômetro Keithley 6517B. As medidas foram realizadas em atmosfera ambiente, no escuro. Para estudar a histerese  $I-V$ , utilizou-se a faixa de -6 a +6 V com uma taxa de varredura de 0,1 V.s<sup>-1</sup>. Para extrair os parâmetros de transporte de portadores, as medidas foram realizadas de 0 a +40 V com uma taxa de varredura de 0,1 ou 0,2 V.s<sup>-1</sup>. Por fim, medidas dielétricas por espectroscopia de impedância foram realizadas em um sistema fechado Displex ARS CSW-202, usando um medidor LCR Agilent 4284A para coletar medições de condutância ( $G$ ) e susceptância ( $B$ ) na frequência ( $f$ ) de 600 Hz a 1 MHz, em temperaturas de -173 a 107 °C e taxa de aquecimento de 0,3 °C.min<sup>-1</sup>. Todas as medidas dielétricas foram realizadas no vácuo e no escuro para evitar efeitos externos. Para análise dos dados, as medições  $G$  e  $B$  registradas foram tratadas em termos de impedância complexa ( $Z^* = Z' - iZ''$ ) e permissividade dielétrica complexa ( $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ ). Os valores das componentes importantes usados neste estudo foram calculados usando as relações

$$Z' = \frac{G}{B^2 + G^2} \quad \text{e} \quad Z'' = \frac{B}{B^2 + G^2}$$

$$\epsilon' = \frac{B}{\omega C_0} \quad \text{e} \quad \epsilon'' = \frac{G}{\omega C_0}$$

sendo  $\omega = 2\pi f$  a frequência angular e  $C_0 = \epsilon_0 a/d$ , em que  $\epsilon_0$  é a permissividade do espaço livre,  $a$  é a área do eletrodo e  $d$  é a espessura da amostra. Vários eletrodos foram testados antes de iniciar o experimento e os espectros de impedância foram coletados para garantir a escolha de um eletrodo representativo das características elétricas gerais da amostra. Para tanto, foram consideradas as faixas de valores das componentes acima e as frequências de relaxação.

## 2.4 Protocolo de envelhecimento e análises em função do tempo

As pastilhas sinterizadas foram armazenadas em porta-amostras fechados com compartimentos individuais de 2 x 2 x 1 cm. Os porta-amostras foram selados com várias camadas de filme de PVC, cobertos com papel toalha, folha de alumínio e outras camadas de filme de PVC. Os porta-amostras selados foram mantidos em um dessecador preenchido com sílica gel. O dessecador foi coberto com camadas de filme de PVC e, por fim, com folhas de polietileno pretas. Este sistema foi mantido em uma sala a temperatura ambiente entre 22 e 25 °C e umidade relativa abaixo de 30 % por seis meses. Periodicamente, as amostras eram retiradas dos suportes para caracterizações programadas utilizando diferentes técnicas, conforme descrito na Tabela 2.1. Após cada caracterização, todo o procedimento de vedação descrito acima foi repetido.

Tabela 2.1 - Resumo da caracterização sequencial utilizada durante o estudo de envelhecimento de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ . O “x” marca quando uma técnica de caracterização foi realizada em relação ao tempo após a síntese da amostra. As amostras recém-sintetizadas (0 meses de envelhecimento) são mencionadas como “*pristine*” ao longo do texto. Entre parênteses está a abreviatura de cada técnica de caracterização.

Técnica de caracterização	Tempo de envelhecimento (meses)						
	0	1	2	3	4	5	6
Difratometria de raios X	x	x	x	x	x	x	x
Microscopia eletrônica de varredura	x			x			x
Espectroscopia de raios X por dispersão em energia	x			x			x
Espectroscopia de refletância difusa	x			x			x
Corrente por potencial em estado estacionário	x	x	x	x	x	x	x
Espectroscopia de impedância	x						x

É importante mencionar que, para cada composição, foram preparadas 5 amostras do mesmo pó, usando cuidadosamente as mesmas condições de sinterização e armazenamento. Desta forma, para a investigação usando as técnicas acima informadas, tínhamos à disposição cinco conjuntos de amostras, sendo cada conjunto formado com cinco pastilhas diferenciadas na composição ( $x = 0,0$  a  $0,4$ ). Como em algumas técnicas obrigatoriamente faz necessário a deposição de filmes metálicos, diferentes conjuntos de amostras foram utilizados nas técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Para os casos do MEV e EDS ao longo do tempo, as análises foram realizadas em fragmentos de uma amostra para evitar o efeito do revestimento de ouro no envelhecimento das amostras. Para espectroscopia de impedância, as medidas foram feitas usando dois fragmentos da mesma amostra para evitar que as diferenças observadas após seis meses de envelhecimento fossem afetadas por possíveis efeitos térmicos gerados durante as medidas na amostra *pristine*.

### 3. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$

#### 3.1 Estrutura do sistema $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$

A partir dos perfis de DRX, mostrados na Figura 3.1, uma clara formação de fases de perovskita é observada para todas as nossas composições de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ . É importante ressaltar que o pico típico de  $\text{PbI}_2$  em  $\sim 12,5^\circ$  é essencialmente inexistente, exceto por um sinal muito pequeno para  $x = 0,2$ . Nas composições  $x = 0,3$  e  $x = 0,4$ , novos picos nos difratogramas podem ser observados, que coincidem com o padrão de difração da rede hexagonal de  $\text{GAPbI}_3$ . De fato, conforme mencionado anteriormente, a literatura indica que o limite de solubilidade do  $\text{GA}^+$  na matriz de  $\text{MAPbI}_3$  é atingido em cerca de 25 % em mol ( $x = 0,25$ ). Portanto, esse mesmo comportamento era esperado para as amostras em estudo.

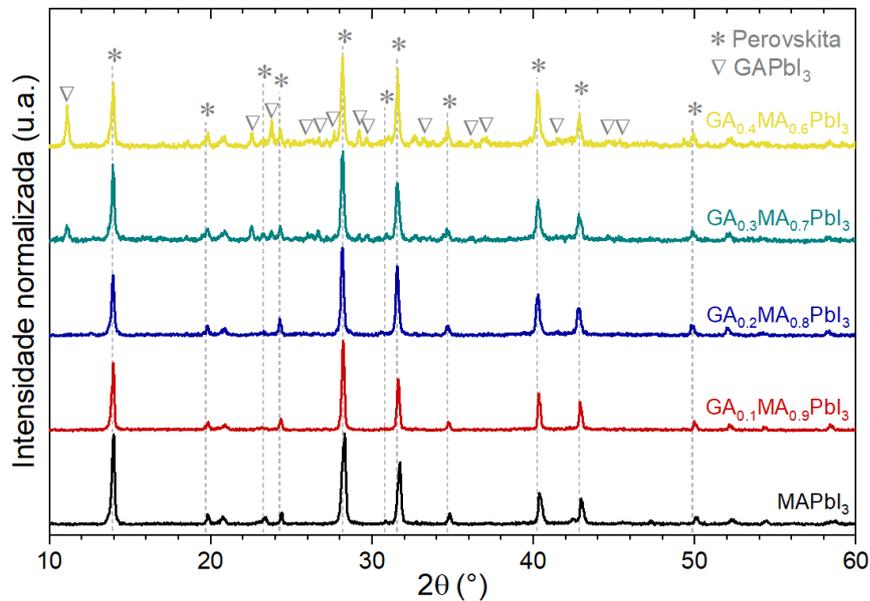


Figura 3.1 - Padrões de DRX das pastilhas sinterizadas de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ .

Do ponto de vista microestrutural (Figura 3.2), o processo de sinterização levou a altos graus de densificação e grãos bem formados, com tamanhos variando aproximadamente de 0,5 a 1,0  $\mu\text{m}$ . Observam-se estruturas alongadas para as composições  $x = 0,3$  e  $x = 0,4$ . Essas estruturas são semelhantes a cristallitos alongados de  $\text{GAPbI}_3$  formados por resfriamento lento em solução [68] e regiões semelhantes a hastes presentes em filmes de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  para  $x = 0,3$  ou acima [30], confirmando a esperada segregação de  $\text{GAPbI}_3$  nessas composições.

De forma geral, os resultados indicam boa qualidade das amostras e que o procedimento de síntese levou aos materiais desejados e com características dentro do esperado. Entretanto,

em virtude da existência de fases secundárias nas composições  $x = 0,3$  e  $x = 0,4$ , análises adicionais nessas composições não são discutidas no restante do texto.

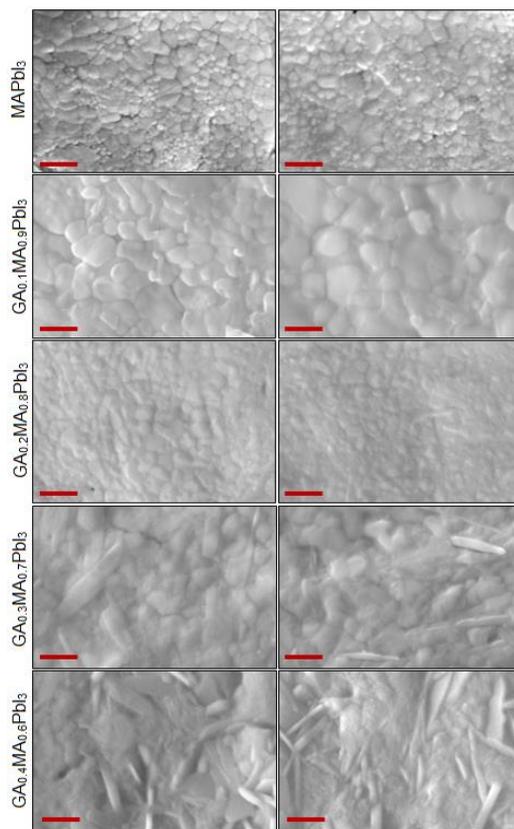


Figura 3.2 - Imagens em MEV de microestruturas representativas das pastilhas de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ . Barra de escala: 1  $\mu m$ .

Na Figura 3.3 são mostrados os difratogramas de alta definição das composições  $MAPbI_3$ ,  $GA_{0.1}MA_{0.9}PbI_3$  e  $GA_{0.2}MA_{0.8}PbI_3$  nas regiões importantes para diferenciar estruturas das redes tetragonais e cúbicas entre essas composições. Como é notado, as composições  $MAPbI_3$  e  $GA_{0.1}MA_{0.9}PbI_3$  mostram a típica separação entre os picos (002)/(110), (004)/(220) e (114)/(310), confirmando a rede tetragonal à temperatura ambiente. No entanto, ao aumentar o conteúdo de  $GA^+$  para  $GA_{0.2}MA_{0.8}PbI_3$ , vê-se que há um aparente colapso dos picos mencionados, sugerindo uma estrutura de rede cúbica. Porém, como pode ser visto, o pico de difração atribuído ao plano (200) na rede cúbica em  $GA_{0.2}MA_{0.8}PbI_3$  é claramente assimétrico, deixando a possibilidade de que, na verdade, trate-se de um pico resultante da superposição dos picos de difração pelos planos (004) e (220) da estrutura da rede tetragonal. Por outro lado, os picos atribuídos como (100) e (210) são bem definidos e simétricos. Além disso, o pico atribuído ao plano (213) da estrutura da rede tetragonal desaparece. Esses resultados levantam dúvidas sobre a estrutura correta. A partir dos parâmetros de rede calculados pela relação de

Bragg, nota-se uma diferença de apenas 0,27 % entre  $a$  e  $c$  para  $\text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$  tomado como tetragonal.

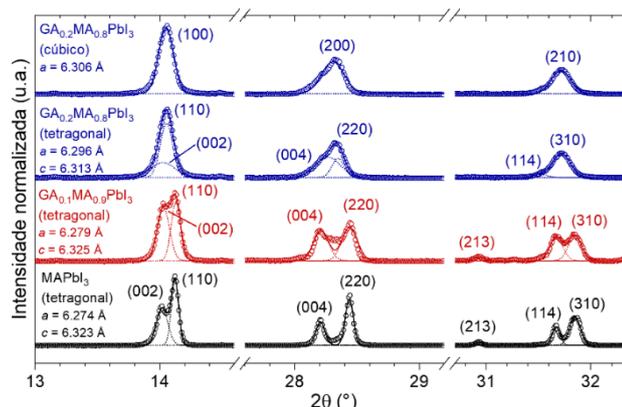


Figura 3.3 - Perfis de difração de raios X de alta definição das amostras de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  à temperatura ambiente. Apenas as regiões dos picos principais são mostradas. Atribuições dos planos são devidas aos grupos espaciais  $I4cm$  e  $Pm\bar{3}m$  tipicamente relatados para estruturas baseadas em  $\text{MAPbI}_3$  tetragonal e cúbico, respectivamente. Os parâmetros de rede mostrados para padrões de difração tetragonal são os das representações pseudocúbicas.

Considerando todos os resultados, especula-se que a inferência de uma estrutura para composições com maior concentração de  $\text{GA}^+$  é bastante difícil em virtude de uma transição contínua entre duas estruturas muito semelhantes. Essa especulação é baseada no fato de que, no  $\text{MAPbI}_3$  puro, a transição tetragonal-cúbica ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) é reportada por ocorrer de forma contínua, e não abrupta, ao longo de uma faixa de temperaturas da ordem de 30 °C [69] na vizinhança das temperaturas usualmente consideradas para essa transição, entre 54 e 57 °C [69,70]. Além disso, deve-se considerar que as diferenças nos dados de DRX entre as perovskitas tetragonais e cúbicas são muito sutis, levando a interpretações um tanto difusas. No geral, os resultados mostraram-se duvidosos o suficiente, levantando a necessidade de buscar uma possível mudança na transição de fase tetragonal-cúbica em função da concentração de  $\text{GA}^+$ . Nesse sentido, pôde-se sugerir que a composição  $\text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$  fosse cúbica à temperatura ambiente e, então, que há uma temperatura de transição  $\beta \rightarrow \alpha$  dependente da concentração de guanidínio, analogamente ao que é observado para o sistema similar de  $\text{MAPbI}_3$  substituído por formamidínio [71,72]. Para testar essa hipótese, realizou-se um estudo de DRX dependente da temperatura visando observar a evolução da separação entre os picos (004) e (220) na faixa de temperatura de -100 a 70 °C (173 a 343 K). Os resultados são resumidos na Figura 3.4.

Na Figura 3.4(a) são mostrados os padrões de DRX das composições estudadas em diferentes temperaturas. A separação dos picos (004) e (220) da estrutura da rede tetragonal

diminui progressivamente até colapsar com o aumento da temperatura, indicando a transição de fase  $\beta \rightarrow \alpha$ . Para o  $\text{MAPbI}_3$  puro, a separação dos picos desaparece entre 323 e 333 K, portanto, uma temperatura de transição de cerca de 328 K pode ser estimada. Deve ser mencionado que o (des)aparecimento de outros picos de DRX deveria ser levado em consideração para garantir se a estrutura da perovskita é de fato tetragonal ou cúbica, como mostrado na literatura [72]. Assim, confiar apenas nessa pequena faixa de medidas limita a capacidade de atestar a faixa de temperatura de transição acima mencionada. No entanto, a temperatura de transição obtida está de acordo com a esperada. Assim, pode-se assumir que a metodologia empregada é viável e pode ser extrapolada para estudar as demais composições de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ .

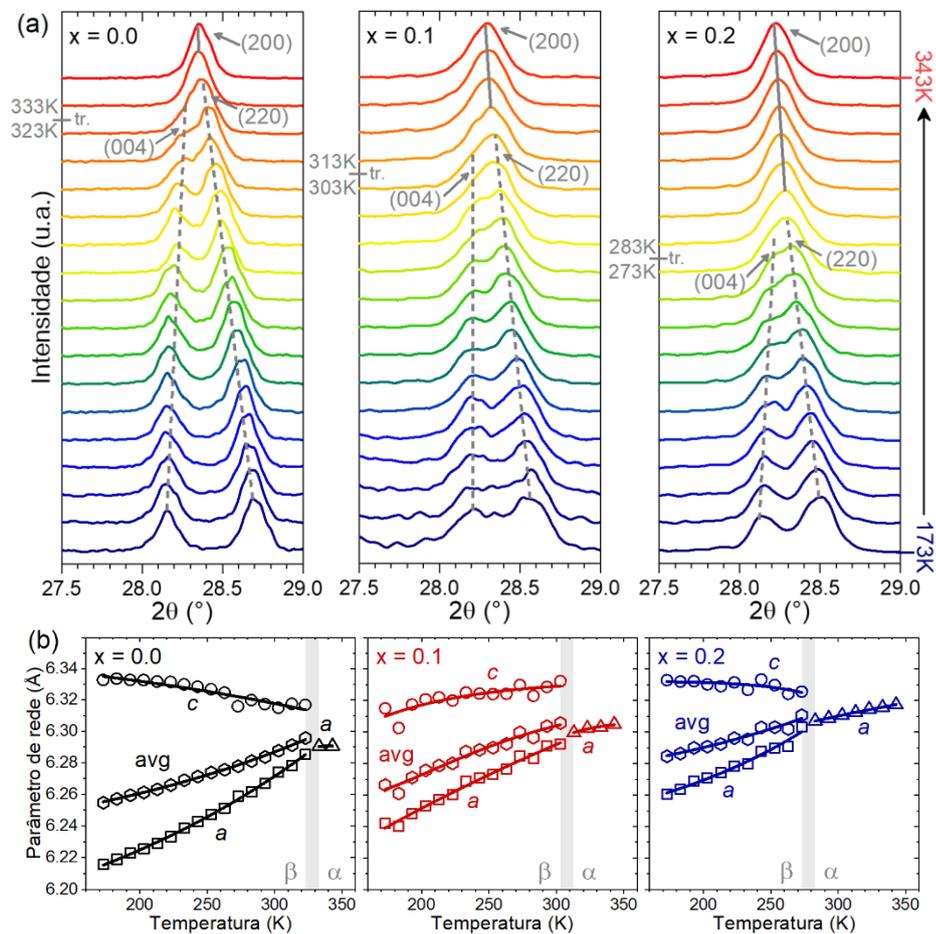


Figura 3.4 - Efeito da temperatura nas características de DRX do sistema  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ . (a) Evolução dos padrões de DRX de 27,5 a 29,0°. As linhas cinzas são guias para os olhos. (b) Variação dos parâmetros de rede com temperatura de 173 a 343 K. Obtidos a partir de ajustes de distribuições gaussianas (vide Nota Suplementar A.1), os parâmetros  $a'$  e  $c'$  foram usados para obter os parâmetros de rede  $a = a'/\sqrt{2}$  e  $c = c'/2$  na representação pseudocúbica da fase tetragonal. Os dados chamados de “avg” são os parâmetros de rede médios, dados por  $(2a + c)/3$ . As linhas são guias para os olhos.

Para o  $\text{GA}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbI}_3$ , o colapso dos picos (004) e (220) da estrutura da rede tetragonal ocorre entre 303 e 313 K, enquanto que, para  $\text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$ , isso ocorre entre 273 e 283 K, sugerindo assim transições de cerca de 308 K e 278 K, respectivamente. Este resultado sugere que a substituição do  $\text{MA}^+$  por  $\text{GA}^+$  leva a um deslocamento na temperatura da transição  $\beta \rightarrow \alpha$ , explicando por que o  $\text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$  pode ser cúbico à temperatura ambiente. Análises por calorimetria exploratória diferencial corroboram essa tendência (Nota Suplementar A.2). Não surpreendentemente, essa relação inversa da temperatura de transição  $\beta \rightarrow \alpha$  com a concentração de  $\text{GA}^+$  é semelhante à observada no sistema  $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ , para o qual um mínimo na temperatura de transição em torno de  $-13\text{ }^\circ\text{C}$  (260 K) ocorre em  $x = 0,3$  [72]. Da mesma forma, uma transição  $\beta \rightarrow \alpha$  foi observada no sistema  $\text{DMA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  ( $\text{DMA}^+$  é o cátion dimetilamônio) à temperatura ambiente [73]. Vale ressaltar que os cátions  $\text{GA}^+$ ,  $\text{FA}^+$  e  $\text{DMA}^+$  possuem raios iônicos efetivos consideravelmente maiores que do  $\text{MA}^+$ , de 278 pm, 253 pm e 272 pm versus 217 pm, respectivamente [74], explicando potenciais similaridades entre os sistemas. Especula-se que a variação da temperatura de transição  $\beta \rightarrow \alpha$  aparentemente induzida por  $\text{GA}^+$  possa estar ligada a algumas "anomalias" encontradas na literatura em concentrações intermediárias desse cátion (Nota Suplementar A.3). A partir da evolução dos picos com a temperatura, estimamos os parâmetros de rede de cada composição  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  em função da temperatura. Os resultados são mostrados na Figura 3.4(b). Para o  $\text{MAPbI}_3$ , a variação dos parâmetros de rede com a temperatura está de acordo com a relatada na literatura [69]. À medida que a concentração de  $\text{GA}^+$  aumenta, maiores valores de  $a$  são observados para ambas as fases tetragonal e cúbica, o que é esperado [30] uma vez que os cátions  $\text{GA}^+$  são maiores que os cátions  $\text{MA}^+$ . A partir desses dados, outras características dos cristais, a saber, as dependências do volume da célula e do fator de tetragonalidade com a temperatura, puderam ser calculadas. Os resultados são mostrados na Figura 3.5.

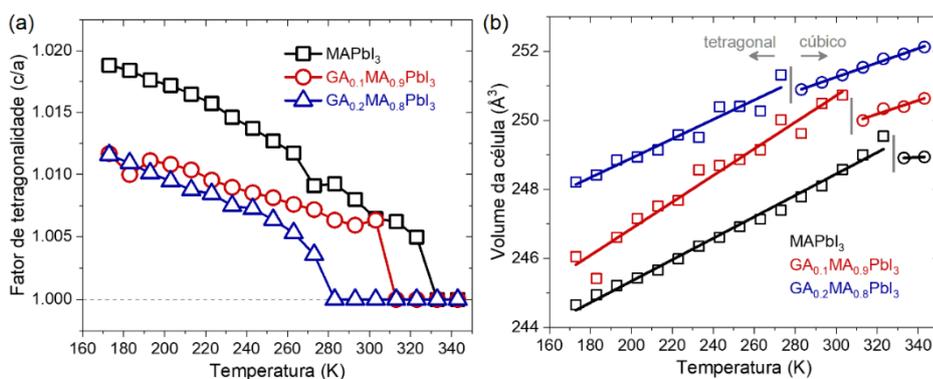


Figura 3.5 - a) Fator de tetragonalidade e b) volume da célula unitária em função da temperatura. Os dados na fase tetragonal foram calculados usando parâmetros da representação pseudocúbica. As linhas no volume da célula unitária em função da temperatura são ajustes lineares aos dados experimentais.

Na Figura 3.5(a), é possível notar que o fator de tetragonalidade apresenta uma clara tendência decrescente com a concentração de guanidínio, sugerindo que sua incorporação leva a uma maior similaridade estrutural entre as fases tetragonal e cúbica. Isso é corroborado com a sugestão de que, a partir de argumentos de entalpia de mistura, as perovskitas  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  podem ter uma estrutura próxima a cúbica [73]. É provável que isso esteja relacionado à diminuição da temperatura de transição com o aumento do conteúdo de  $GA^+$ . Quanto ao volume da célula (Figura 3.5(b)), obteve-se o aumento esperado com a concentração de  $GA^+$  em razão de seu raio efetivo maior que do  $MA^+$ . A partir de ajustes lineares dos dados de volume da célula em função da temperatura, foram estimados os coeficientes de expansão térmica volumétrica ( $\alpha_V$ ) para as fases tetragonal e cúbica. Os resultados estão resumidos na Tabela 3.1, que também apresenta uma comparação com alguns dados da literatura em sistemas similares. Uma comparação completa é dada em [75].

Tabela 3.1 - Coeficientes de expansão térmica volumétrica calculados e comparação com alguns resultados da literatura em materiais similares.

Composição	$\alpha_V$ ( $10^{-5} K^{-1}$ )		Referência
	Tetragonal	Cúbica	
MAPbI <sub>3</sub>	13	-	Este trabalho
GA <sub>0.1</sub> MA <sub>0.9</sub> PbI <sub>3</sub>	16	7.9	
GA <sub>0.2</sub> MA <sub>0.8</sub> PbI <sub>3</sub>	11	8.3	
MAPbI <sub>3</sub>	15.7		[70]
MAPbI <sub>3</sub>	4.2 (linear)	3.5 (linear)	[76]
FAPbI <sub>3</sub>	~20	~10	[77]
FA <sub>0.5</sub> MA <sub>0.5</sub> PbI <sub>3</sub>	22		[72]

Por comparação dos dados mostrados na Tabela 3.1, conclui-se que os valores de  $\alpha_V$  obtidos estão dentro da expectativa. Os resultados sugerem que a incorporação de guanidínio afeta o coeficiente de expansão térmica. Por si só, isso pode ser um fator interessante, pois permite controlar e mitigar a incompatibilidade de expansões e contrações entre a camada de perovskitas e as demais camadas em um dispositivo em condições operacionais. Nota-se uma aproximação dos coeficientes de expansão entre as estruturas tetragonal e cúbica com o aumento do teor de guanidínio. Isso potencialmente diminui as tensões térmicas que inevitavelmente ocorreriam por variações térmicas durante a operação de um dispositivo. Além disso, serve como corroboração para a proposta de maior similaridade entre as fases tetragonal e cúbica com o aumento do teor de guanidínio. Por fim, aparentemente, o coeficiente de expansão térmica do GA<sub>0.2</sub>MA<sub>0.8</sub>PbI<sub>3</sub> é inferior ao do MAPbI<sub>3</sub>. Resultado semelhante foi obtido a partir de cálculos via teoria do funcional da densidade, mostrando que a composição

$GA_{0.25}MA_{0.75}PbI_3$  tem um coeficiente de expansão térmica menor que  $MAPbI_3$ , associado a uma estrutura cristalina mais rígida do primeiro [78].

É estabelecido que as propriedades das perovskitas híbridas de haletos são fortemente dependentes das características dos cátions orgânicos do sítio A [79]. Assim, para adquirir mais informações sobre a estrutura das composições do sistema em estudo e os cátions orgânicos presentes, espectros obtidos via FTIR foram coletados. Os espectros e as informações das bandas de interesse são fornecidos na Figura 3.6 e na Tabela 3.2, respectivamente. Maior ênfase foi dada à região de baixos números de onda (800 a 1800  $cm^{-1}$ ), em que as bandas intensas relacionadas às ligações C-N e N-H estão presentes.

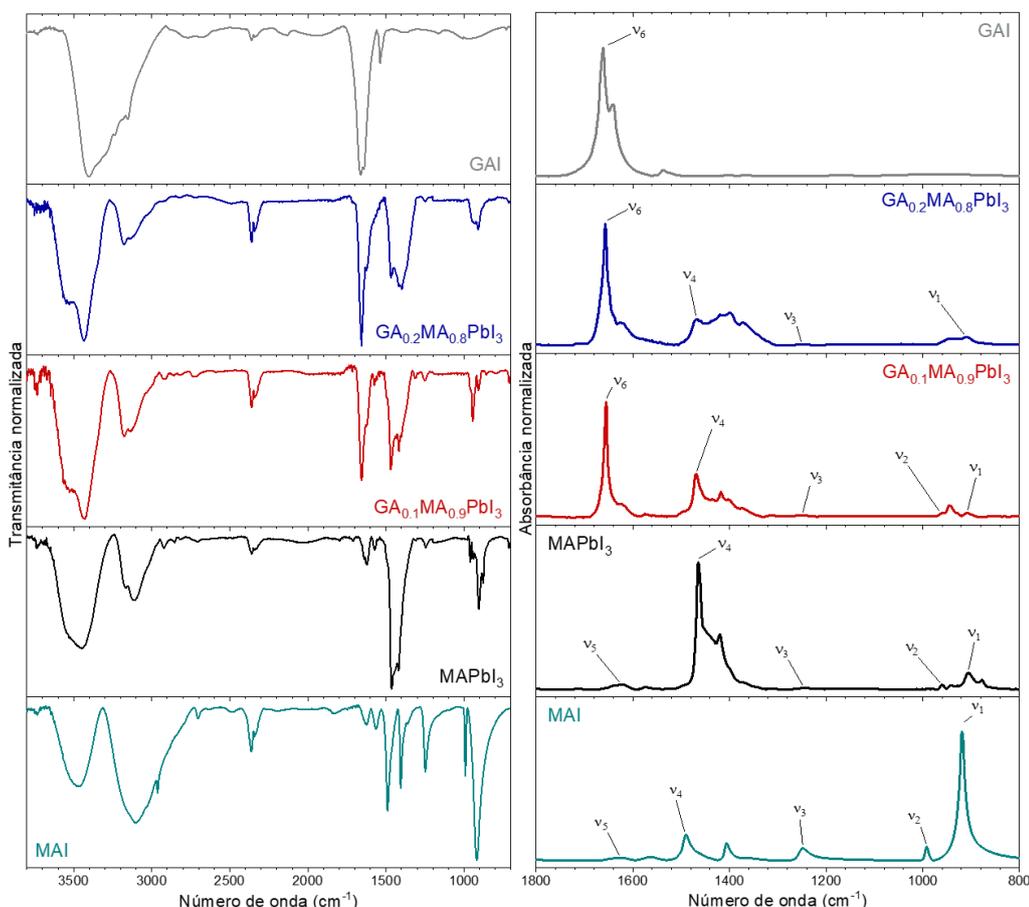


Figura 3.6 - Espectros de transmitância (esquerda) e absorvância (direita) normalizadas obtidos por FTIR para as perovskitas de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  em diferentes faixas de números de onda. Os espectros experimentais dos precursores MAI e GAI usados neste trabalho também são apresentados para melhor comparação. As bandas não atribuídas são de ligações C-H ou O-H ou de modos acoplados, sem utilidade para fins analíticos neste trabalho.

A partir dos resultados obtidos, nota-se que a substituição de cátions  $MA^+$  por  $GA^+$  levou a duas consequências principais. Em primeiro lugar, um ligeiro deslocamento das bandas associadas ao  $MA^+$  para valores de número de onda mais elevados. Uma interpretação física

para este resultado é discutida a seguir. Os cátions  $GA^+$  têm um momento de dipolo nulo, ou seja, menor do que  $MA^+$ , que é altamente polar [80]. Assim, quanto maior o valor de  $x$ , menos polarizado o meio se torna e, portanto, a estrutura composta por octaedros de  $PbI_6$  terá menor deslocamento de suas nuvens eletrônicas. Portanto, ao se diminuir o efeito indutivo, as nuvens eletrônicas nos cátions orgânicos também serão menos deslocadas, o que deve aumentar a densidade de carga na atmosfera química ao redor das ligações presentes nos cátions  $MA^+$ , aumentando a força de ligação. A correlação entre o número de onda de uma banda e a intensidade de ligação química pode ser avaliada qualitativamente por  $\bar{\nu} = (1/2\pi c) \cdot \sqrt{K/\mu}$ , em que  $K$  é a “constante de força” de uma ligação e  $\mu$  é a massa reduzida dos átomos ligados [81]. Isso significa que, uma vez que a força de ligação é aumentada, a posição da banda também é aumentada. Portanto, esse resultado do aparente aumento sutil do número de onda da banda com o valor de  $x$  pode indicar, por exemplo, um aumento na energia da ligação C-N, o que é muito desejável. Vale ressaltar que algumas vias de degradação térmica em perovskitas híbridas estão associadas à formação de espécies como  $CH_3I$  e  $NH_3$  [82], implicando uma quebra nas ligações C-N das moléculas. Além disso, descobriu-se que as ligações C-N podem ser facilmente rompidas sob a incidência de radiação, liberando  $NH_3$  e  $HI$  e deixando hidrocarbonetos [83]. Com base nessa ideia, mesmo que sutil, a aparente tendência de aumento do número de onda com  $x$  pode indicar que essas vias de degradação são mitigadas, uma vez seria necessária maior energia para quebrar as ligações, sugerindo um aumento na estabilidade dos materiais. Assim, quaisquer fatores que levem a um aumento nas energias de ligação podem se traduzir em maior estabilidade.

Tabela 3.2 - Características das bandas atribuídas nos espectros de FTIR. (-): bandas inexistentes ou que não puderam ser identificadas em virtude da sobreposição de bandas.

Modo de vibração	Símbolo	Cátion	Número de onda ( $cm^{-1}$ )				
			MAI	$x = 0,0$	$x = 0,1$	$x = 0,2$	GAI
$CH_3-NH_3^+$ rocking	$\nu_1$	$MA^+$	920	906	908	910	-
C-N stretching	$\nu_2$	$MA^+$	991	960	962	-	-
$CH_3-NH_3^+$ rocking	$\nu_3$	$MA^+$	1248	1246	1250	1250	-
$NH_3^+$ bending simt.	$\nu_4$	$MA^+$	1491	1466	1470	1468	-
$NH_3^+$ bending assmt.	$\nu_5$	$MA^+$	1626	1624	-	-	-
C=N stretching	$\nu_6$	$GA^+$	-	-	1654	1657	1660

Uma segunda mudança relevante associada ao aumento da concentração de guanidínio sobre os espectros de FTIR se refere à alteração das intensidades relativas das bandas presentes. Por exemplo, com apenas 10 % de guanidínio, a banda de estiramento C=N do  $GA^+$  ( $\nu_6$ ) é mais intensa que qualquer banda associada ao  $MA^+$ . A intensidade de banda reduzida em

perovskitas de haleto foi anteriormente relacionada a um baixo grau de liberdade de cátions  $FA^+$  no  $FAPbI_3$  [68]. Analogamente, pode-se argumentar que bandas intensas podem estar relacionadas a um maior grau de liberdade dos cátions. Com base nesta proposta, pode ser feita a hipótese de que os cátions  $GA^+$  estão mais “livres” na estrutura do que os cátions  $MA^+$ .

Apesar da importância dos cátions orgânicos para as propriedades da perovskitas híbridas de haleto, sua dinâmica em sistemas de cátions mistos não foi estudada em detalhes por FTIR ou técnicas similares. Até esta data, apenas alguns estudos foram realizados usando abordagens experimentais e computacionais combinadas em sistemas de cátions mistos [84,85]. Por exemplo, na composição  $FA_{0.125}MA_{0.875}PbI_3$ , há uma aparente supressão da liberdade rotacional da maioria dos cátions  $MA^+$  em comparação com o  $MAPbI_3$  puro [84], embora em temperaturas muito mais baixas. Este resultado exemplifica as mudanças drásticas que podem ocorrer quando da mistura de cátions orgânicos em comparação com os sistemas puros e destaca a importância de mais estudos sobre esse assunto. Entretanto, enfatiza-se que, apesar de atraentes, as discussões feitas acerca dos resultados de FTIR aqui mostrados são meramente tentativas. Mais dados com FTIR de alta resolução e técnicas relacionadas, como a espectroscopia Raman, seriam necessários para se obter resultados e interpretações mais elucidativos. De qualquer maneira, as mudanças aqui observadas quanto ao efeito do  $GA^+$  sobre os espectros de FTIR podem ajudar na explicação de por que a substituição dos cátions  $MA^+$  por  $GA^+$  afeta a temperatura de transição de fase  $\beta \rightarrow \alpha$ , dado que a dinâmica do metilamônio no  $MAPbI_3$  está intimamente relacionada às transições de fase induzidas pela temperatura neste material [86].

### 3.2 Comportamento dielétrico do sistema $GA_xMA_{1-x}PbI_3$

A resposta dielétrica dos materiais fornece informações sobre os mecanismos físicos e estruturais associados à separação de cargas, ou seja, à polarização dielétrica dos materiais. Além de sua relevância para o avanço do conhecimento fundamental de materiais, importantes características aplicadas em perovskitas de haleto também estão associadas a esses fenômenos [87]. Compreender as propriedades dielétricas é essencial para entender possíveis relações com as demais propriedades observadas para seus cristais e dispositivos. Além disso, em conjunto com sistemas como  $FA_xMA_{1-x}PbI_3$  [71] e  $DMA_xMA_{1-x}PbBr_3$  [88], avança a possibilidade de generalização e previsão de propriedades dielétricas de sistemas de cátions orgânicos mistos. Um importante parâmetro relacionado à polarização dielétrica é a permissividade dielétrica. Em geral, o valor de  $\epsilon'$  de um material corresponde à soma de diferentes contribuições em uma

determinada frequência, tal que  $\varepsilon' = \varepsilon_{sc} + \varepsilon_{dip} + \varepsilon_{ion} + \varepsilon_{op}$ , em que  $\varepsilon_{sc}$  representa as contribuições das cargas espaciais (como íons móveis),  $\varepsilon_{dip}$  das espécies dipolares (como os cátions  $MA^+$ ),  $\varepsilon_{ion}$  da separação de íons da rede e  $\varepsilon_{op}$  da deformação de nuvens eletrônicas à permissividade dielétrica. Esses mecanismos apresentam tempos de relaxação da ordem de femtossegundos para polarização eletrônica, picossegundos para polarização iônica e nanossegundos para polarização dipolar. Por outro lado, a contribuição de cargas espaciais, associada à redistribuição de espécies carregadas pela estrutura, como íons, possui tempos de relaxação da ordem de microssegundos a segundos [87]. No  $MAPbI_3$  puro, a polarização iônica deriva principalmente do deslocamento do  $Pb^{2+}$  do centro do octaedro de  $PbI_6$  [89] e ao deslocamento dos cátions  $MA^+$  em relação a esses octaedros [90]. Por sua vez, polarização de orientação (dipolar) advém do dipolo do cátion  $MA^+$  [90]. Na Figura 3.7 são dadas as curvas de dispersão da permissividade dielétrica em diferentes temperaturas para as perovskitas do sistema em estudo.

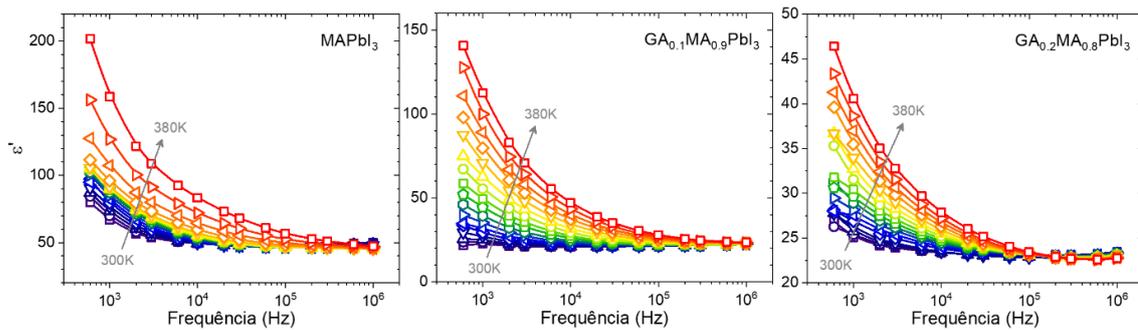


Figura 3.7 - Dispersão da permissividade dielétrica das perovskitas de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  na faixa entre 600 Hz e 1 MHz de 300 a 380 K. As linhas são guias para os olhos.

Pelas curvas de dispersão da permissividade dielétrica, observa-se o comportamento típico de relaxação dielétrica. Na faixa de frequências aqui estudada, essa queda está principalmente associada à relaxação das cargas espaciais das contribuições para a polarização do material. Normalmente, em 1 MHz, as contribuições à  $\varepsilon'$  por cargas espaciais não estão operando em virtude de seus altos tempos de relaxação. Os valores obtidos para o  $MAPbI_3$  estão de acordo com a literatura, sendo que para policristais de  $MAPbI_3$  puro em aproximadamente 27 °C (300 K) e 1 MHz, os valores experimentais de  $\varepsilon'$  relatados são de cerca de 50 a 60 [91,92]. Por sua vez, nota-se que a substituição parcial do  $MA^+$  pelo  $GA^+$  reduz a dispersão das permissividades, implicando em menores contribuições por cargas espaciais. Isso sugere que a introdução do  $GA^+$  reduz a mobilidade dos íons no material, como de fato foi obtido para os materiais estudados, tal como discutido na próxima seção.

Na Figura 3.8 são mostradas as dependências da temperatura da permissividade dielétrica para as composições estudadas em diferentes frequências. Observa-se que a introdução de cátions  $GA^+$  induz uma intensa modificação do comportamento da permissividade. Na temperatura ambiente, valores de  $\epsilon'$  de aproximadamente 50, 23 e 22 foram obtidos em 1 MHz ao aumentar a concentração de guanidínio. Essa diminuição de  $\epsilon'$  com a substituição de cátions  $MA^+$  é semelhante à observada no sistema  $FA_xMA_{1-x}PbI_3$  [84] e pode ser explicada com base no momento dipolar reduzido dos cátions substituintes quando comparados aos cátions  $MA^+$ .

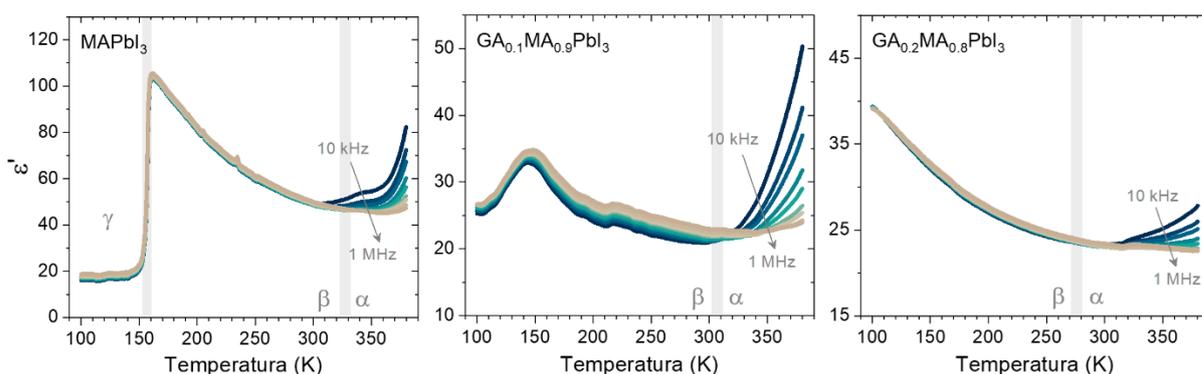


Figura 3.8 - Dependência da permissividade dielétrica, entre 10 kHz e 1 MHz, com a temperatura nas amostras de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ .

Pela dependência da permissividade dielétrica em função da temperatura, nota-se claramente uma mudança na forma das curvas induzida pela substituição por  $GA^+$ , sobretudo em baixas temperaturas. Para o  $MAPbI_3$ , a mudança acentuada de  $\epsilon'$  em torno de 160 K está associada à transição de fase ortorrômbica-tetragonal ( $\gamma \rightarrow \beta$ ). Para a composição  $GA_{0.1}MA_{0.9}PbI_3$ , essa mudança repentina se torna um pico amplo cujo máximo ocorre em torno de 150 K, sugerindo que a temperatura de transição  $\gamma \rightarrow \beta$  diminui e que a natureza dessa transição também é alterada. Eventualmente, a incorporação de  $GA^+$  pode levar à formação de diferentes fases em baixas temperaturas, como ocorre no sistema  $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ , em que o surgimento de uma estrutura “*large-cell cubic*” [84] altera a dependência de  $\epsilon'$  com a temperatura. Uma tendência semelhante foi observada em perovskitas  $DMA_xMA_{1-x}PbBr_3$  substituídas por  $DMA^+$ , para as quais o aumento da concentração de  $DMA^+$  acaba levando à supressão da transição de fase de baixa temperatura [88]. Também, é relatado que a presença de cátions  $GA^+$  afeta as flutuações dos cátions  $MA^+$  em baixas temperaturas [40]. Assim, cinética da transição de fases de baixas temperaturas pode ser reduzida, fazendo com que haja um alargamento do pico associado à essa transição. Na literatura, o alargamento da resposta dielétrica tem sido associada ao surgimento de um “estado vítreo” [88]. Nesse sentido, o

crescente número de trabalhos sobre um “comportamento vítreo” em perovskitas de haletos [93,94,95] fornece uma interessante perspectiva de que, eventualmente, o  $\text{GA}^+$  possa suprimir a transição de fase de baixa temperatura e levar a um “comportamento vítreo” no sistema  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ . Embora a razão real para as mudanças dielétricas em função da temperatura no sistema em estudo seja desconhecida, o fato de que o pico de  $\epsilon'$  não pode ser visto na composição  $\text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$  na faixa de temperatura estudada é uma evidência experimental robusta de que o guanidínio causa uma alteração nas transições de fase em baixas temperaturas. Considerando o cenário descrito, estudos futuros deverão ser conduzidos para investigar a natureza dessas transições de fase.

### 3.3 Transporte iônico no sistema $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$

Como mencionado anteriormente, fenômenos de migração iônica estão intimamente associados a várias características importantes em perovskitas haletos. Embora relacionados a efeitos prejudiciais, os fenômenos de migração de íons também abrem possibilidades para outras aplicações, como em baterias [96]. Para entender melhor a migração de íons no sistema  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ , realizou-se um estudo com base nos dados coletados via de espectroscopia de impedância, considerada uma técnica eficaz para estudar os fenômenos de migração de íons em perovskitas de haleto [97]. Embora se tratem de condutores mistos, em que tanto portadores iônicos e eletrônicos são responsáveis pelo de transporte de carga, tem-se que a resposta obtida via em técnicas transientes, como a espectroscopia de impedância, na faixa de frequências aqui estudada, seja dominada pelo transporte de íons e não de elétrons e buracos [98]. Na Figura 3.9 são mostradas as dependências da condutividade dc ( $\sigma$ ) com a temperatura na faixa de 300 a 380 K. Os detalhes sobre o procedimento de cálculo são discutidos na Nota Suplementar A.4.

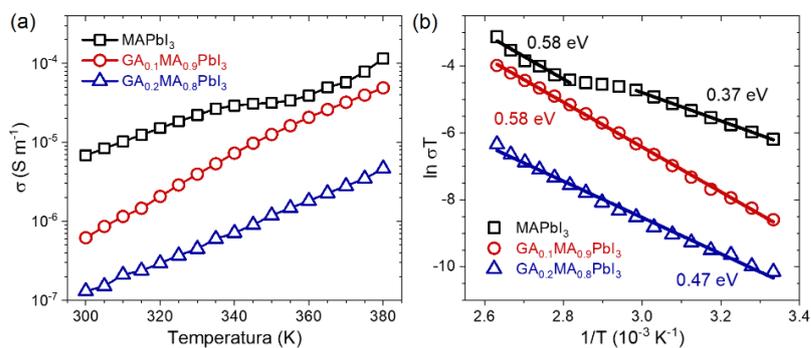


Figura 3.9 - (a) Dependência com a temperatura e (b) *plots* de Arrhenius das condutividades das amostras de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ . Os valores são as respectivas energias de ativação.

A Figura 3.9(a) mostra as condutividades em função da temperatura das composições de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  estudadas. Observa-se que a substituição de cátions  $\text{MA}^+$  por  $\text{GA}^+$  leva à

redução das condutividades iônicas em toda a faixa de temperatura estudada. Resultados semelhantes são relatados na literatura para perovskitas de haletos contendo cátions mistos [40]. Pode-se interpretar esses resultados pelo fato de que os sistemas mistos de MAPbI<sub>3</sub> são termodinamicamente mais estáveis que o composto puro [11]. Em princípio, isso pode levar a uma menor concentração de vacâncias e mobilidade iônica reduzida devido a distorções de rede da rede de perovskita. Interpretações físicas adicionais para este resultado e possíveis conexões com a literatura existente são brevemente fornecidas na Nota Suplementar A.5. Os resultados também contemplam a relação direta proposta entre o comportamento da migração iônica e a conhecida histerese *I-V*, mitigada em composições contendo o cátion GA<sup>+</sup>, vide discussão na Nota Suplementar A.6. Para obter as energias de ativação da condutividade ( $E_c$ ), modelou-se as condutividades dependentes da temperatura com a relação de Nernst-Einstein para a condutividade iônica, conforme usado em perovskitas de haleto [99], tal que  $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_c/k_B T)$ , em que  $\sigma_0$  é uma constante. Os resultados são mostrados na Figura 3.9(b), da qual se observa um aumento de 0,37 eV para o MAPbI<sub>3</sub> puro para 0,58 eV no GA<sub>0,1</sub>MA<sub>0,9</sub>PbI<sub>3</sub>, seguido por uma diminuição para 0,47 eV no GA<sub>0,2</sub>MA<sub>0,8</sub>PbI<sub>3</sub>. Esses valores são consistentes com as energias de ativação relatadas para migração de íons (vacâncias) de iodeto [100]. Por ora, parece não haver consenso quanto às energias de ativação reportadas na literatura para esse sistema, sendo relatado que podem tanto aumentar [40] quanto diminuir [41] com a incorporação de cátions GA<sup>+</sup>. Uma comparação é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Comparação das energias de ativação ( $E_a$ ) para o transporte iônico em composições do tipo GA<sub>x</sub>MA<sub>1-x</sub>PbI<sub>3</sub>.

Composição	$E_a$ (eV)	Comentário	Referência
MAPbI <sub>3</sub>	0.37	Espectroscopia de impedância em policristais	Este trabalho
GA <sub>0,1</sub> MA <sub>0,9</sub> PbI <sub>3</sub>	0.58		
GA <sub>0,2</sub> MA <sub>0,8</sub> PbI <sub>3</sub>	0.47		
GA <sub>0,03</sub> MA <sub>0,97</sub> PbI <sub>3</sub>	0.55	Medidas de condutividade dependente da temperatura em filmes finos	[36]
GA <sub>0,05</sub> MA <sub>0,95</sub> PbI <sub>3</sub>	0.56		
GA <sub>0,10</sub> MA <sub>0,90</sub> PbI <sub>3</sub>	0.61		
GA <sub>0,15</sub> MA <sub>0,85</sub> PbI <sub>3</sub>	0.64		
MAPbI <sub>3</sub>	0.33	Medidas de condutividade dependente da temperatura em monocristais	[39]
GA <sub>0,06</sub> MA <sub>0,94</sub> PbI <sub>3</sub>	0.59		
MAPbI <sub>3</sub>	0.40	Espectroscopia de impedância em células solares de filmes finos; no GA <sub>0,05</sub> MA <sub>0,95</sub> PbI <sub>3</sub> o transporte iônico foi muito lento para ser medido	[40]
GA <sub>0,05</sub> MA <sub>0,95</sub> PbI <sub>3</sub>	-		
MAPbI <sub>3</sub>	0.44	Simulações via primeiros princípios	
GA <sub>0,25</sub> MA <sub>0,75</sub> PbI <sub>3</sub>	0.78		
MAPbI <sub>3</sub>	0.52	Espectroscopia de impedância em monocristais	[41]
GA <sub>0,015</sub> MA <sub>0,985</sub> PbI <sub>3</sub>	0.37		

Pela análise da Tabela 3.3, parece haver uma tendência de que as energias de ativação aumentem com a concentração do substituinte. Entretanto, na verdade, resultados obtidos via espectroscopia de impedância podem representar uma média de valores das espécies iônicas sendo transportadas no material [98]. Além disso, as energias de ativação para o transporte de íons são dependentes do mecanismo e dos caminhos de migração, do tipo de estrutura cristalina, dos volumes das células unitárias e da presença de deformações locais nas células, entre outros. Assim, torna-se difícil apontar um único efeito responsável sobre os valores observados. Ainda, é possível que os resultados conflitantes da literatura possam ser devidos a diferentes arquiteturas de materiais, à técnica empregada e/ou às concentrações reais de  $\text{GA}^+$  incorporadas nos materiais serem diferentes das concentrações nominais [33,39,41]. Vale ressaltar, por exemplo, que nenhum outro trabalho apresentou o efeito do conteúdo de  $\text{GA}^+$  nas energias de ativação em amostras policristalinas.

Por fim, os tempos de relaxação dielétrica ( $\tau$ ) em função da temperatura nas composições de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  são mostradas na Figura 3.10. Considerando os resultados apresentados na Figura 3.10(a), nota-se que a substituição de  $\text{MA}^+$  por  $\text{GA}^+$  aumenta drasticamente os tempos de relaxação. Na temperatura ambiente, encontrou-se tempos de relaxamento de cerca de 70  $\mu\text{s}$  para o  $\text{MAPbI}_3$  policristalino, consistente com os valores esperados para a redistribuição de espécies carregadas, como íons móveis [101]. Assumindo um comportamento do tipo Arrhenius, tal que  $\tau = \tau_0 \exp(-E_r/k_B T)$ , sendo  $\tau_0$  uma constante, as energias de ativação para os processos de relaxação ( $E_r$ ) foram calculadas, conforme já usado para perovskitas de haleto [102]. Os resultados são mostrados na Figura 3.10(b).

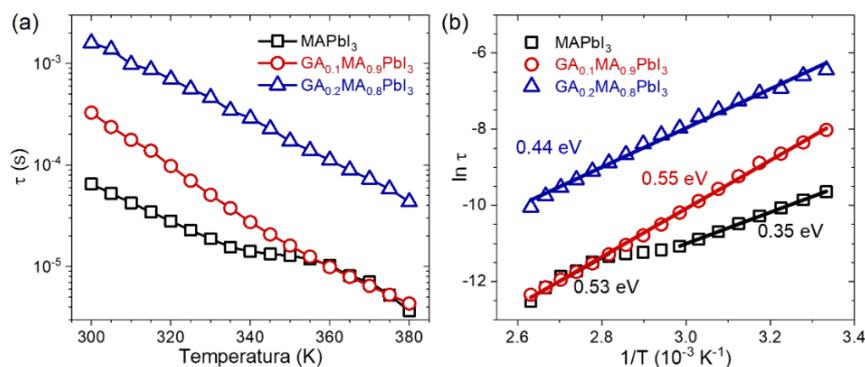


Figura 3.10 - (a) Dependência com a temperatura e (b) *plots* de Arrhenius dos tempos de relaxação das amostras de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ . Os valores são as respectivas energias de ativação.

As energias de ativação obtidas para os tempos de relaxação são essencialmente as mesmas obtidas para as energias de ativação da condutividade iônica, semelhante ao que é relatado para processos de baixa frequência [41,102]. Este resultado sugere que os processos

de relaxação dielétrica e condutividade estão relacionados às mesmas espécies, aqui atribuídos aos íons móveis na rede. Desta forma, é possível concluir que os cátions  $GA^+$  dificultam os processos de relaxação dielétrica por reduzirem a condutividade iônica no sistema.

### 3.4 Conclusões do capítulo

Os resultados sugerem que a substituição de cátions  $MA^+$  por  $GA^+$  na matriz de  $MAPbI_3$  reduz a temperatura de transição de fase tetragonal-cúbica. A transição de fase de baixa temperatura parece ser alterada também. A dependência da permissividade dielétrica com a temperatura mostrou que o aumento da concentração de  $GA^+$  no sistema  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  afeta o comportamento de polarização dielétrica do material. A relaxação dielétrica é controlada pela migração iônica, tendo sido encontrada uma dramática redução das condutividades e do tempo de relaxação com o aumento da concentração de  $GA^+$ .

## 4. ENVELHECIMENTO DO SISTEMA $GA_xMA_{1-x}PbI_3$

---

### 4.1 Evolução estrutural e da composição de fases

Na Figura 4.1 são mostrados os padrões de DRX das composições de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  estudadas, registrados para estudar a evolução da estrutura cristalina ao longo do tempo. Na Figura 4.1(a), são mostradas as regiões importantes para identificar as estruturas cristalinas de cada composição e outras fases eventualmente presentes. Como discutido anteriormente, as composições  $MAPbI_3$  e  $GA_{0.1}MA_{0.9}PbI_3$  são tetragonais à temperatura ambiente, enquanto a composição  $GA_{0.2}MA_{0.8}PbI_3$  pode ser considerada como cúbica. Do ponto de vista da composição de fases, a primeira característica interessante observada nos resultados de DRX é a ausência de formação de  $PbI_2$  em todas as composições independentemente do tempo de envelhecimento. No  $GA_{0.2}MA_{0.8}PbI_3$ , um pequeno pico de  $PbI_2$  já estava presente na amostra não envelhecida, mas aparentemente sem formação pronunciada com o tempo. Esse resultado se assemelha ao reportado em [103], em que se mostrou que amostras espessas de  $MAPbI_3$  foram estáveis contra a segregação de  $PbI_2$  após 18 meses de armazenamento em *glove box* com atmosfera de nitrogênio. Em perovskitas de haleto de chumbo degradadas, a formação de  $PbI_2$  é uma característica comum, que é facilmente identificada por meio do aparecimento/aumento do pico em difractogramas em  $\sim 12,5^\circ$  [17]. Por exemplo, vários caminhos de degradação podem levar à formação de  $PbI_2$ , em que se pode citar reações de decomposição promovidas/aceleradas por altas temperaturas [11,13],  $CH_3NH_3PbI_3 \rightleftharpoons CH_3NH_3I + PbI_2$ ,  $CH_3NH_3PbI_3 \rightleftharpoons CH_3NH_2 +$

$\text{HI} + \text{PbI}_2$  e  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{I} + \text{NH}_3 + \text{PbI}_2$ , reações com oxigênio molecular [11,104],  $4\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2 + 4\text{CH}_3\text{NH}_2 + 4\text{PbI}_2$ , e reações com umidade [48,105,106],  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $4\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{PbI}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . A conhecida degradação de perovskitas de haleto sob exposição à luz [107] não foi considerada pois todas as amostras foram envelhecidas no escuro. Como nenhum sinal claro de formação de  $\text{PbI}_2$  é perceptível nos resultados de DRX na Figura 4.1(a), pode-se supor que as amostras não tenham sofrido extensivamente das reações de degradação acima.

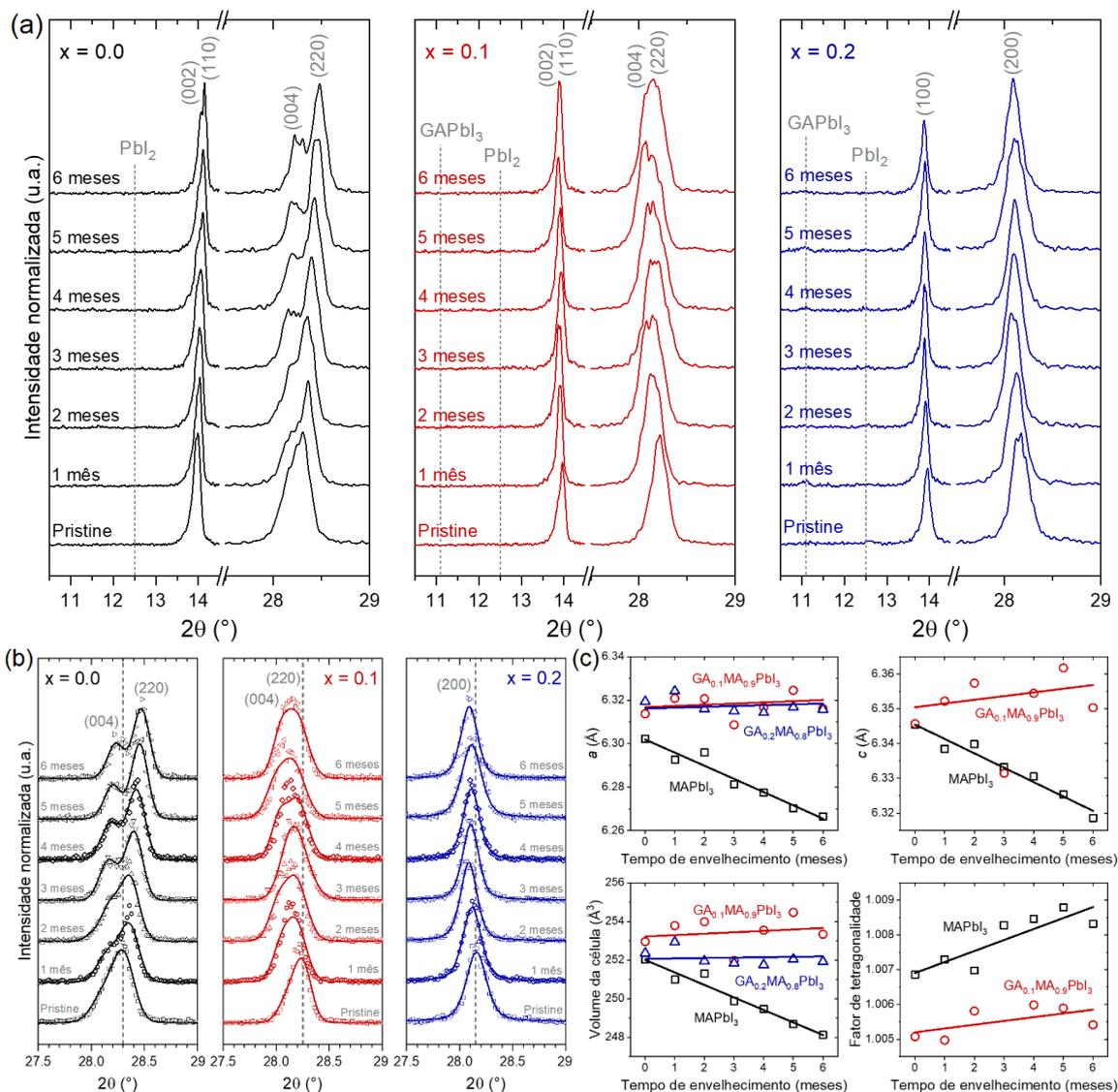


Figura 4.1 - (a) Perfis de DRX em função do tempo de envelhecimento em intervalos  $2\theta$  selecionados, mostrando apenas os picos representativos. b) Dados experimentais (pontos ocios) e ajustes de Le Bail (linhas grossas) na faixa representativa de 27,5 a 29,0°. As linhas tracejadas verticais fazem referência ao pico máximo de amostras *pristine* de cada composição. c) Propriedades cristalinas em função do tempo de envelhecimento obtidas por ajustes de Le Bail. Para as composições de estruturas tetragonais ( $x = 0,0$  e  $x = 0,1$ ) na temperatura ambiente,  $a$  e  $c$  são os parâmetros de rede na representação pseudocúbica, usados para calcular o volume da célula e o fator de tetragonalidade (ou seja, a razão  $c/a$ ). As linhas retas são guias para os olhos.

Embora a aparente inexistência de  $\text{PbI}_2$  seja uma corroboração da possível estabilidade intrínseca dos HPs, três fatos devem ser mencionados. Primeiro, para  $\text{MAPbI}_3$  puro, observa-se o aparecimento de pequenos segregados de superfície em amostras envelhecidas (Nota Suplementar B.1). Em virtude do aspecto mais brilhante (maior número atômico médio) em relação à ao restante da superfície da perovskita [108] e uma possível liberação de moléculas voláteis, conforme discutido no próximo parágrafo, pode-se deduzir que os pequenos segregados se devem provavelmente ao  $\text{PbI}_2$ . No entanto, é importante mencionar que qualquer segregação de  $\text{PbI}_2$  pode ser limitada à superfície, uma vez que a fração de fases secundárias permanece muito baixa para ser identificada nos respectivos difratogramas ao longo do tempo de envelhecimento. De fato, espera-se que a degradação do  $\text{MAPbI}_3$  seja principalmente um processo de superfície [17]. Em segundo lugar, para a composição  $\text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$ , parece ocorrer uma pequena formação de  $\text{GAPbI}_3$  após um mês de envelhecimento, pois um pico sutil em  $\sim 11,2^\circ$  aparece no difratograma, que persiste até o final do estudo de envelhecimento. Mesmo para a composição  $\text{GA}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbI}_3$ , nenhum sinal de  $\text{GAPbI}_3$  é visível nos difratogramas da Figura 4.1 em qualquer tempo de envelhecimento, mas alguns microconstituintes distintos podem ser observados após três meses de envelhecimento (mais detalhes na Nota Suplementar B.2). Porém, como discutido anteriormente, o sistema  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  possui um limite de solubilidade de  $\text{GA}^+$  de cerca de 25 % em mol ( $x = 0,25$ ). Esses resultados sugerem que as composições de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  podem formar soluções sólidas metaestáveis, sujeitas à segregação de fase progressiva se dado tempo suficiente para tal (mais detalhes na Nota Suplementar B.3). A segregação de fases associadas ao cátion do sítio A em perovskitas de cátions mistos é um fenômeno conhecido em várias composições, em que diferentes estressores podem desempenhar um papel relevante [109]. Em particular, foi relatado que no sistema  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  com valores de  $x$  na faixa de soluções sólidas há formação de uma fase 1D (possivelmente  $\text{GAPbI}_3$ ) após algumas horas de exposição à luz [110]. Não surpreendentemente, a taxa desta segregação de fase 1D parece ser proporcional à concentração de  $\text{GA}^+$  e não foi observada para composições com menos de 5 % em mol, o que está de acordo com uma eventual metaestabilidade em tal sistema. Por hipótese, pode-se sugerir que este processo de segregação é guiado pelo alívio do estresse causado pela incorporação de guanidínio na matriz hospedeira, já que os cátions  $\text{GA}^+$  são muito maiores que os cátions  $\text{MA}^+$ . Isso explicaria porque as taxas de segregação são aumentadas para maiores concentrações de  $\text{GA}^+$ . É importante ressaltar que a aparente observação da segregação de  $\text{GAPbI}_3$  sob condições de envelhecimento em condições brandas não foi relatada até agora na literatura e pode implicar que as composições de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  não são intrinsecamente estáveis a esse tipo de alteração.

O terceiro aspecto refere-se às mudanças nos parâmetros de rede do material. Por exemplo, há um sinal claro dessa mudança na separação dos picos associados aos planos (004) e (220) em  $\text{MAPbI}_3$  puro com o aumento do tempo de envelhecimento.

Para estudar as mudanças nos parâmetros de rede no sistema  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  com o envelhecimento, realizou-se ajustes de Le Bail para os dados experimentais de  $2\theta$  de 10 a  $50^\circ$  (detalhes na Nota Suplementar B.4). Na Figura 4.1(b), são mostrados os ajustes na faixa representativa de  $2\theta$  de  $27,5$  a  $29,0^\circ$ , enquanto que, na Figura 4.1(c), são mostrados os parâmetros de rede calculados, volume da célula e fator de tetragonalidade como uma função do tempo de envelhecimento. Na Figura 4.1(b), observa-se o deslocamento progressivo do pico com o tempo de envelhecimento no  $\text{MAPbI}_3$ . No entanto, este deslocamento é menos pronunciado nas composições contendo guanidínio. Quantitativamente, essas tendências podem ser verificadas pela variação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária com o envelhecimento. Para o  $\text{MAPbI}_3$ , uma redução acentuada é observada em todas essas características, mas permanece quase constante nas composições  $\text{GA}_{0,1}\text{MA}_{0,9}\text{PbI}_3$  e  $\text{GA}_{0,2}\text{MA}_{0,8}\text{PbI}_3$ . Por exemplo, a redução do volume da célula unitária e as mudanças nos parâmetros de rede podem ser consequências de qualquer perda de íons e moléculas da estrutura e, como mencionado anteriormente, de processos típicos que levam à degradação do material. De fato, foi proposto que a degradação de  $\text{MAPbI}_3$  é acoplada a um leve rearranjo dos octaedros de  $\text{PbI}_3$  após volatilização de  $\text{HI} + \text{CH}_3\text{NH}_2$  ou de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  com um custo de energia relativamente baixo [111]. No entanto, pode-se argumentar que as reações de decomposição mencionadas anteriormente não explicariam por si só as tendências observadas. Primeiro, como discutido anteriormente, a maior ocorrência desses processos deixaria posteriormente o  $\text{PbI}_2$ , o que não foi observado extensivamente nos resultados de DRX. Segundo, esses processos afetam os materiais em proporções estequiométricas (toda a fórmula  $\text{MAPbI}_3$  atua como reagente); assim, eles acabariam por resultar em "menos células unitárias", mas não em células unitárias modificadas. Com base nessa ideia, sugere-se que as tendências observadas resultam de perdas não estequiométricas de um ou mais componentes. Neste caso, pode-se esperar a consequente contração da célula unitária, como é observado para o  $\text{MAPbI}_3$ . Mesmo que a liberação de moléculas orgânicas como  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  para o ambiente possa provavelmente ser uma das principais causas das perdas de materiais que ocorrem nas amostras estudadas, infelizmente, não há como testá-la diretamente nas condições experimentais disponível. No entanto, considerando a possível liberação de moléculas contendo iodo, como  $\text{MAI}$ ,  $\text{HI}$  e iodo molecular, observaríamos uma redução da razão molar  $\text{I/Pb}$  com o tempo de envelhecimento. Para testar essa hipótese, usou-se os resultados das análises via de EDS ao longo do tempo (detalhes na

Nota Suplementar B.5), para os quais  $\text{MAPbI}_3$  puro apresenta a redução mais acentuada da razão molar I/Pb, enquanto as composições contendo  $\text{GA}^+$  mostraram razões molares I/Pb essencialmente constantes com o tempo de envelhecimento. Assim, por hipótese, obteve-se que as composições com parâmetros de rede constantes ao longo do tempo de envelhecimento parecem ser menos propensas à perda de iodo. Portanto, como as composições contendo  $\text{GA}^+$  apresentaram parâmetros de rede constantes e volumes celulares ao longo do período de envelhecimento, concluímos que elas são mais estáveis contra perdas de componentes voláteis. Por motivos de comparação, entretanto, deve-se enfatizar que a redução da razão molar I/Pb observada na amostra de  $\text{MAPbI}_3$  puro é muito mais lenta do que a observada em filmes finos submetidos a envelhecimento em ultra-alto vácuo [112], sugerindo que as condições de envelhecimento usadas aqui são mais sutis. É importante ressaltar que processos que leve à alteração da estequiometria devem afetar diretamente a concentração de vacâncias e de portadores eletrônicos, o que tem implicações nas características elétricas das composições estudadas, como discutido posteriormente. Por ora, menciona-se o comportamento peculiar observado na Figura 4.1(b) para o  $\text{MAPbI}_3$ , para o qual há uma clara separação progressiva dos picos (004) e (220) com o tempo de envelhecimento. Este resultado também pode ser visualizado através do fator de tetragonalidade crescente com o tempo de envelhecimento na Figura 4.1(c). O mesmo comportamento, embora menos intenso, é observado para a composição  $\text{GA}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbI}_3$ . Do ponto de vista estrutural, isto implica que as células unitárias tetragonais se tornam progressivamente mais alongadas ao longo do eixo z. Isso é um comportamento contrário ao observado em filmes finos, nos quais se concluiu, via resultados de DRX, que a estrutura da rede tetragonal tornou-se "mais cúbica" com o envelhecimento [17,111]. Os resultados contraditórios podem ser associados à possível diferença entre cristais em *bulk* e filmes finos, em que o substrato pode afetar a forma como o material muda com o tempo. A razão por trás do aumento do fator de tetragonalidade pode estar relacionada à mencionada perda de moléculas voláteis, assim como à uma relaxação estrutural em direção a uma determinada orientação preferencial de energia mais baixa e/ou ao alívio de tensões internas. Seja qual for a razão, fica evidente pelos resultados obtidos que a presença de cátions  $\text{GA}^+$  na composição do material afeta como essa mudança ocorre.

## 4.2 Evolução microestrutural

Além da evolução estrutural discutida nos parágrafos anteriores, outra característica importante a ser considerada nas HPs é sua microestrutura. Em HPs, por exemplo, inúmeros fenômenos estão associados ao tamanho de grão e à presença de contornos de grão (GBs), como

penetração de umidade [113] e acúmulo de armadilhas eletrônicas [114], tornando importante verificar possíveis alterações microestruturais. Na Figura 4.2 é mostrado o efeito do tempo de envelhecimento sobre os tamanhos de grão das composições estudadas (imagens adicionais para melhor comparação são fornecidas na Nota Suplementar B.6). Em todos os casos, nota-se um crescimento de grãos com o tempo de envelhecimento, o que indica a existência de processos de sinterização ocorrendo à temperatura ambiente. Este evento surpreendente concorda com os resultados que mostram que os processos de sinterização começam a ocorrer à temperatura ambiente no  $\text{MAPbI}_3$  [103]. No entanto, observa-se que o  $\text{MAPbI}_3$  puro apresentou a maior taxa de crescimento de grãos, seguido pela composição  $\text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$  e  $\text{GA}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbI}_3$ . Normalmente, os fenômenos de sinterização levam à densificação e/ou coalescência de partículas e grãos estão relacionados principalmente a dois fatores, a saber, a existência de uma força motriz guiando o transporte de espécies químicas para uma minimização de energia e as condições cinéticas para tal, ou seja, a difusão dessas espécies químicas.

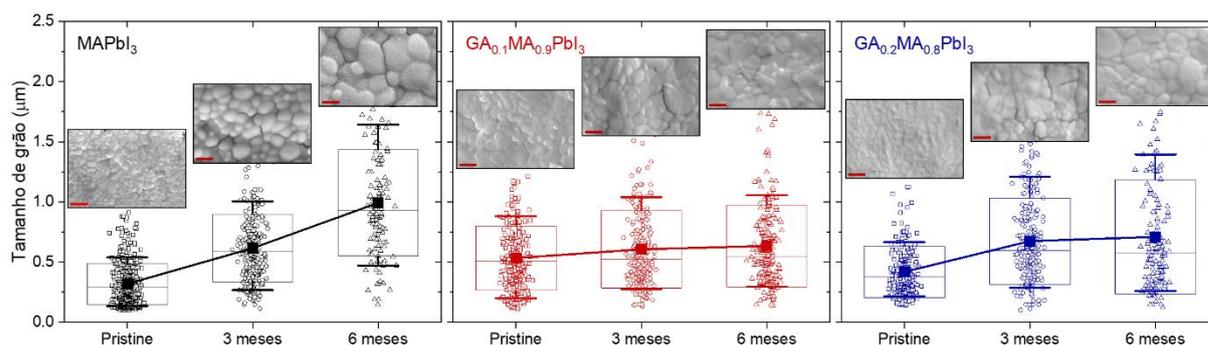


Figura 4.2 - Diagramas de caixas dos tamanhos de grãos em função do tempo de envelhecimento de cada composição e imagens de MEV representativas em cada tempo. Os tamanhos de grão foram considerados como o diâmetro esférico equivalente das partículas obtidos através da análise de imagem usando o *software ImageJ*. Os diagramas são os resultados de dados de três a seis imagens em cada condição de envelhecimento/composição. As caixas delimitam o desvio padrão, enquanto os traços delimitam os percentis de 10 a 90 %. Nas imagens em MEV, as barras de escala são de 1 µm.

A força motriz para a sinterização é a redução do potencial químico associado às interfaces, o que geralmente se traduz no aumento do raio de curvatura dos grãos, levando, em última instância, ao alívio de tensões e ao crescimento dos grãos. Assim, em policristais, a existência dos contornos de grão são uma força motriz para o crescimento de grão. Do ponto de vista cinético, as perovskitas de haleto possuem difusividades iônicas bastante altas [115,116], o que permite o crescimento de grãos à temperatura ambiente. No sistema  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ , foi mostrado no capítulo anterior que a condutividade iônica é inversamente proporcional

ao teor de guanidínio. Considerando que a difusividade e a condutividade iônica são características fortemente relacionadas, ou seja, uma alta difusividade deve significar também uma alta condutividade iônica, pode-se racionalizar os resultados da seguinte forma. No  $\text{MAPbI}_3$ , a força motriz do crescimento de grãos se deve principalmente à redução da área de GBs. Com maior condutividade iônica, ou seja, maior difusividade iônica, dentre as composições estudadas, o  $\text{MAPbI}_3$  contempla ambos requisitos para o crescimento de grão. Assim, possui a menor estabilidade contra o crescimento de grãos na temperatura ambiente entre as composições estudadas. Foi observado até mesmo um crescimento anormal de grãos em amostras envelhecidas (Nota Suplementar B.7), típico de estágios avançados de crescimento de grãos. Para a composição  $\text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$ , além da redução da área de GBs, deve haver também tendência de minimizar o elevado estresse interno causado pela substituição dos cátions  $\text{MA}^+$  por  $\text{GA}^+$ . Logo, espera-se que tenha a maior força motriz para o crescimento de grãos. No entanto, essa composição possui a menor condutividade iônica entre as três estudadas. Por esta razão, o crescimento de grãos na composição é cineticamente mitigado e, portanto, apresenta maior estabilidade contra o crescimento de grãos do que  $\text{MAPbI}_3$ . Quanto à composição  $\text{GA}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbI}_3$ , espera-se uma força motriz menor associada ao alívio de tensão do que a composição  $\text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$ . Fora isso, tem uma difusividade iônica menor que o  $\text{MAPbI}_3$  puro. Como resultado, o crescimento de grãos não é amplamente favorecido nem pela força motriz nem pelas condições cinéticas, tornando essa composição a mais estável contra o crescimento de grãos na temperatura ambiente. Também, vide capítulo anterior, é necessário considerar que a energia de ativação para transporte de íons nestas composições mostra a mesma tendência, ou seja,  $\text{MAPbI}_3 < \text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3 < \text{GA}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbI}_3$ , o que possivelmente desempenha um papel na estabilidade observada contra o crescimento de grãos. Em todas as composições, as distribuições de tamanho de grão se ampliam com o tempo de envelhecimento, que é uma assinatura de grãos maiores crescendo às custas dos grãos menores, como esperado em processos de sinterização. No entanto, na composição  $\text{GA}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbI}_3$ , a distribuição de tamanho de grão varia menos do que nas outras composições, corroborando a maior estabilidade. Por fim, embora tanto efeitos prejudiciais e benéficos possam estar relacionados aos contornos de grão [117], menciona-se que grandes tamanhos de grão são geralmente desejados para aplicações optoeletrônicas [118], Portanto, o crescimento de grão na temperatura ambiente pode ser um fenômeno benéfico. Essa parece ser uma mudança intrínseca à qual os policristais de HPs são propensos e deve ser considerada em desenvolvimentos futuros.

### 4.3 Evolução das propriedades elétricas e optoeletrônicas

Do ponto de vista da aplicação, uma das propriedades mais importantes das HPs são suas energias de *band gap*. Nesse sentido, estudou-se o efeito potencial do envelhecimento nessas energias nas nossas composições  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ , conforme mostrado na Figura 4.3. Os dados completos e o procedimento usado para os cálculos das energias de *band gap* por meio das curvas de refletância difusa UV/Vis registradas em diferentes momentos estão mostrados na Nota Suplementar B.8.

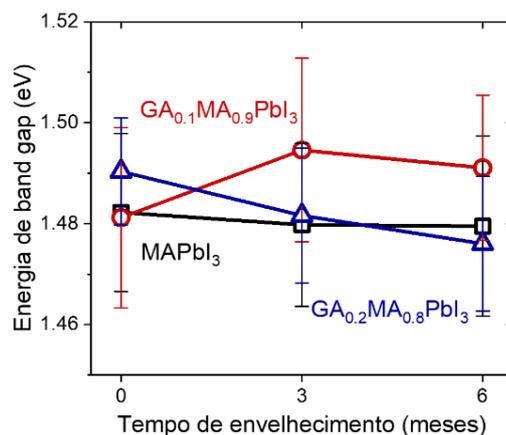


Figura. 4.3 - Energia de *band gap* em função do tempo de envelhecimento. As barras de erro são as incertezas estimadas dos ajustes lineares.

Nota-se que todas as energias de *band gap* das amostras recém-sintetizadas são semelhantes entre si e dentro da faixa de valores esperados [33,37]. Esses valores permanecem quase inalterados com o tempo de envelhecimento, uma vez que nenhuma tendência de mudança clara e proeminente é observada. Na literatura, uma relação direta, embora sutil, entre a energia do *band gap* e a expansão do volume da célula unitária é relatada para perovskitas de haleto com cátions mistos [33,55], possivelmente em virtude de uma sobreposição orbital reduzida. Considerando isso, por analogia, poderia ser esperada diminuição da energia de *band gap* no  $MAPbI_3$  à medida que ocorresse uma contração do volume da célula unitária com o tempo de envelhecimento, o que não foi verificado. Embora a princípio surpreendente, esta observação parece razoável por não terem sido observadas mudanças proeminentes nas composições química e de fases nas amostras. Isso parece estar de acordo com o reportado sobre filmes finos de composição  $FA_{0.85}MA_{0.10}Cs_{0.05}PbBr_3$ , em que não foram observadas transições eletrônicas adicionais após envelhecimento em *glove box* com  $N_2$  por 30 dias [119]. Do ponto de vista da microestrutura, as energias de *band gap* constantes com o tempo de envelhecimento estão de acordo com a observação de que as propriedades optoeletrônicas do  $MAPbI_3$  parecem ser independentes do tamanho de grão [120]. Assim, dentro das margens de

erro, conclui-se que o *band gap* do sistema  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  é essencialmente insensível às mudanças observadas anteriormente, ou seja, nos parâmetros de rede e volumes das células unitárias, possível segregação superficial de fases secundárias e aumento do tamanho de grão.

Na Figura 4.4 é mostrado o efeito do envelhecimento sobre a histerese  $I$ - $V$  das composições de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ . Este tópico é de particular importância, pois essa histerese é associada à instabilidade operacional de células solares e afeta a obtenção confiável e reprodutível de parâmetros relevantes, como a própria eficiência de conversão de energia (PCE) [121]. Esta histerese é geralmente relatada em um índice de histerese, que se relaciona, por exemplo, com as PCEs obtidos em varreduras diretas e reversas em células solares. Aqui, novamente, usou-se a diferença entre curvas  $I$  por  $V$  ao longo de toda a faixa de varredura para estimar essa histerese, conforme empregado no capítulo anterior e descrito na Nota Suplementar B.9.

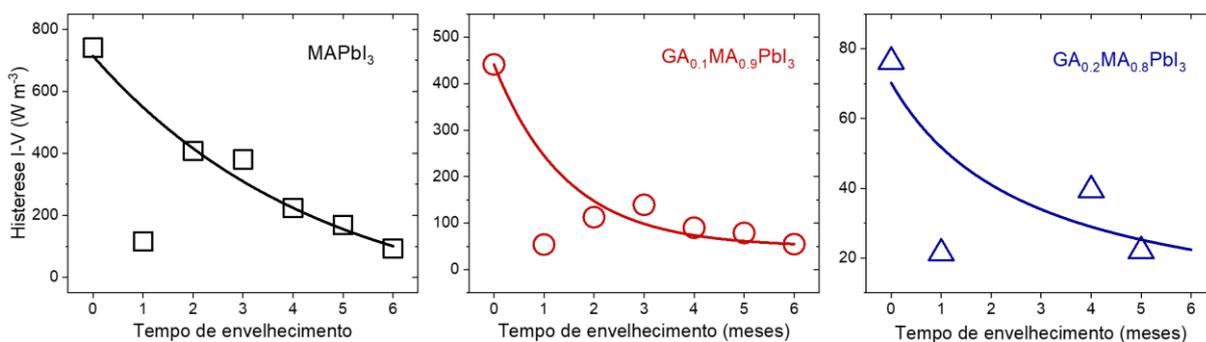


Figura 4.4 - Histerese  $I$ - $V$  em função do tempo de envelhecimento nas composições de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ . As linhas são guias para os olhos.

Ao longo de todo o período de medidas, a histerese mostrou-se inversamente proporcional à quantidade de guanidínio, o que está de acordo com os resultados do capítulo anterior. Vários fatores possíveis podem desempenhar um papel neste fenômeno, mas é amplamente aceito que a presença de íons móveis é uma das principais razões por trás da histerese [122]. Assim, pode-se dizer que o aumento da concentração de  $\text{GA}^+$  reduz a cinética de transporte iônico, conforme também mostrado no capítulo anterior. Curiosamente, como pode ser visto, há uma tendência de redução da histerese com o tempo de envelhecimento. Para a composição  $\text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$ , porém, essa tendência parece meramente tentativa, possivelmente em virtude da progressiva segregação de  $\text{GAPbI}_3$  com o tempo de envelhecimento. É importante ressaltar que uma baixa taxa de varredura de  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  foi usada no presente estudo. O grau de histerese é bastante dependente das taxas de varredura [123], afetando assim os resultados quantitativos. Por exemplo, uma histerese progressivamente

reduzida foi observada em células solares de MAPbI<sub>3</sub> envelhecidas quando as medidas são feitas em baixas taxas de varredura, mas verificou-se o contrário em taxas de varredura mais altas [123]. No entanto, isso foi atribuído à presença de PbI<sub>2</sub>, que não parece ser o caso principal em nossas amostras. Além disso, pode-se argumentar que o uso das mesmas taxas de varredura para todas as amostras e durante todo o tempo de envelhecimento torna os resultados comparáveis entre si. Um efeito de autoatenuação da histerese foi notado em várias PSCs envelhecidas sob diferentes condições [124], levando ao aumento das eficiências de conversão de energia ao longo do tempo, o que foi atribuído à uma melhor homogeneidade nos filmes após o envelhecimento. Uma histerese reduzida com a maturação progressiva à temperatura ambiente foi encontrada em células solares de MAPbI<sub>3</sub> [64]. Em outra célula solar de MAPbI<sub>3</sub>, o envelhecimento aumentou a histerese, o que foi sugerido como resultado da migração de íons aumentada ao longo do tempo [125]. Desta forma, considerando a relação entre a histerese e a migração iônica, pode-se sugerir que há uma redução na condutividade iônica com o tempo.

Os possíveis efeitos do envelhecimento nas alterações do transporte iônico foram estudados considerando análises de dados de espectroscopia de impedância registrados no MAPbI<sub>3</sub> puro e na mesma amostra seis meses depois. A Figura 4.5 mostra as dependências da condutividade ( $\sigma$ ) e dos tempos de relaxação ( $\tau$ ) com a temperatura. Detalhes adicionais são discutidos na Nota Suplementar B.10. Na Figura 4.5(a), os gráficos de Arrhenius de  $\sigma$  para o MAPbI<sub>3</sub> são mostrados. Em geral, para HPs, a condutividade obtida através de medidas de IS na faixa de frequência estudada pode ser utilizada para avaliar as propriedades do transporte de íons [126]. Com base nesses resultados, estima-se que o envelhecimento reduziu a condutividade iônica no MAPbI<sub>3</sub> em cerca de 50 vezes. Resultados semelhantes não foram mostrados para as composições contendo GA<sup>+</sup> pois as condutividades das amostras envelhecidas foram muito baixas mesmo para serem medidas. Isso corrobora a ideia de que o envelhecimento reduz a condutividade iônica das HPs estudadas e concorda com a interpretação feita para a redução da histerese. Deve-se notar que o tamanho de grão dos materiais pode alterar tanto o grau de histerese quanto o próprio transporte iônico, uma vez que ambos são comumente relacionados à presença de contornos de grão e aos defeitos presentes neles [114, 127, 128, 129]. A energia de ativação da temperatura ambiente aumenta significativamente com o envelhecimento, possivelmente contribuindo para a diminuição da histerese [130]. As energias de ativação calculadas de 0,3 a 0,6 eV são consistentes com os valores normalmente relatados para a migração de íons iodeto. Além disso, os íons iodeto são diretamente relacionados ao fenômeno de histerese em materiais e dispositivos de HPs [131]. Assim, apesar de uma possível influência do aumento do tamanho de grão nos resultados observados, o

cenário retratado sugere que a concentração e a mobilidade dos íons iodeto mudam durante o envelhecimento.

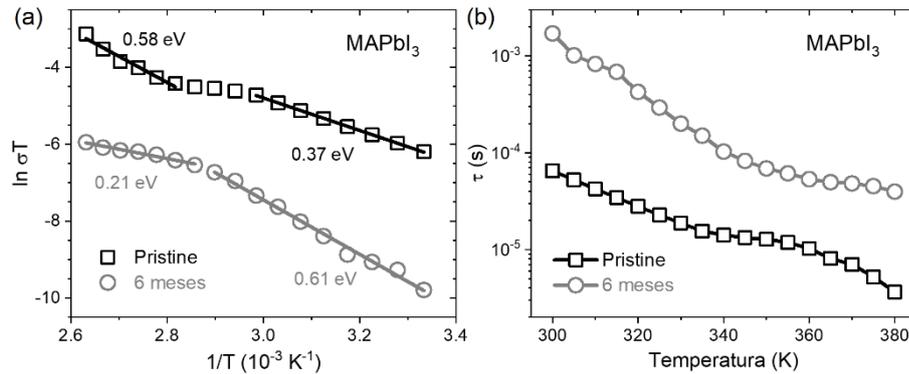


Figura 4.5 - (a) *Plot* de Arrhenius da condutividade. As linhas são os ajustes lineares dados experimentais. Os números são as respectivas energias de ativação em cada faixa de temperatura. (b) Tempo de relaxação em função da temperatura.

Anteriormente, argumentou-se que espécies químicas contendo iodo podem desorver das amostras, especialmente de  $\text{MAPbI}_3$ . Por exemplo, considere-se a liberação de iodo molecular, como amplamente relatado para este material [4,132,133,134]. Possíveis reações a esse respeito seriam  $2\text{I}_1^x + 2h' \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2V_1'$  e  $2\text{I}_1^x \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2V_1' + 2e'$ , guiadas no sentido direto por um aumento de entropia. O último equilíbrio parece ser favorecido no sentido direto para o  $\text{MAPbI}_3$  em baixas pressões parciais de  $\text{I}_2$ , na qual se espera que os defeitos em maior concentração sejam  $V_1'$  e  $e'$  [135]. De fato, mostrou-se que a eliminação de  $\text{I}_2$  do  $\text{MAPbI}_3$  aumenta a concentração de  $V_1'$  e provoca uma mudança de um comportamento do tipo  $p$  para um tipo  $n$  [132]. Por sua vez, a condução de iodeto no  $\text{MAPbI}_3$  é relatada pelo movimento de suas vacâncias [136,137] e/ou intersticiais [138]. Assim, se a concentração de  $V_1'$  aumentasse, seria esperado que a condutividade iônica também aumentasse. No entanto, considerando a química de defeitos do  $\text{MAPbI}_3$ , vários outros equilíbrios seriam indiretamente afetados neste caso. Uma vasta apresentação de equilíbrios de defeitos no  $\text{MAPbI}_3$  é apresentada em [139]. Por exemplo, o defeito pontual  $V_1'$  participa do equilíbrio de defeitos Schottky totais e parciais com baixas energias de formação, levando a concentrações reduzidas de  $V_{\text{MA}}'$  and  $V_{\text{Pb}}''$  [140] e, portanto, de suas contribuições para a condutividade iônica total. Vacâncias de iodeto também estão em equilíbrio com íons iodeto por meio da formação de pares de Frenkel em  $\text{I}_1^x \rightleftharpoons V_1' + I_1'$  e  $\text{I}_1^x \rightleftharpoons V_1' + I_{\text{GB}}'$ . Assim, à medida que a concentração de  $V_1'$  aumenta, as concentrações de iodeto nos contornos de grão e nos grãos em si diminuirão, reduzindo suas contribuições para a condutividade iônica. Isso está de acordo com a proposta de que iodetos intersticiais segregam para contornos de grão em um sistema modelo  $\text{CsPbI}_3$  [114], o que levaria a uma queda na

condutividade iônica em associada ao transporte desse tipo de defeito. Um estudo que demonstre ou refute diretamente a eliminação de  $I_2$  por HPs em condições semelhantes de envelhecimento, com correlação direta com a condutividade iônica, seria bastante elucidativo. Por ora, menciona-se que está claro que as mudanças de condutividade iônica e eletrônica do  $\text{MAPbI}_3$  submetido à atmosfera com controle de pressão parcial de  $I_2$  [137,139] demonstram que as interpretações aqui propostas são plausíveis. Por fim, a maior energia de ativação no  $\text{MAPbI}_3$  após 6 meses pode ser explicada com base na contração da célula unitária com o envelhecimento, vide Figura 4.1(c). Em altas temperaturas, na amostra envelhecida, um comportamento anômalo foi observado, na qual se nota uma energia de ativação (0,21 eV) menor do que na temperatura ambiente (0,61 eV). Isso também ocorreu no  $\text{MAPbI}_3$  recém-sintetizado, em que há uma região intermediária, de condutividade praticamente constante (energia de ativação aproximadamente nula), entre duas regiões de processos termicamente ativados. Essa região de condutividade constante se dá justamente na faixa da transição de fases  $\beta \rightarrow \alpha$ . Assim, no  $\text{MAPbI}_3$  envelhecido, a região de energia de ativação 0,21 eV pode ser, na verdade, análoga à região de condutividade constante da amostra recém-sintetizada, isto é, associada também à transição de fase  $\beta \rightarrow \alpha$ , sugerindo que essa transição foi deslocada para maiores temperaturas na amostra envelhecida. Esse resultado é plausível considerando que há aumento do fator de tetragonalidade do  $\text{MAPbI}_3$  com o envelhecimento, fazendo com que a estrutura da rede tetragonal se torne progressivamente mais distinta da cúbica, elevando a temperatura de transição de fases. Eventualmente, caso as medidas de condutividade tivesse sido feitas até maiores temperaturas na amostra envelhecida, possivelmente poderia ser vista uma nova região, com maior energia de ativação, tal como na amostra recém-sintetizada.

Na Figura 4.5(b) é mostrada uma consequência direta da redução da condutividade iônica, que diminui os tempos de relaxação relacionados aos portadores iônicos. Nota-se que o envelhecimento do  $\text{MAPbI}_3$  aumentou os tempos de relaxação em mais de uma ordem de grandeza em toda a faixa de temperatura estudada. Esta observação contrasta com o relato em que se propôs a aceleração de processos lentos por um fator de 10 a 100 possivelmente associado a íons mais móveis após o envelhecimento em uma célula solar de  $\text{MAPbI}_3$  [123]. De qualquer forma, a comparação dos resultados aqui apresentados com os relatados na literatura indica que a interpretação das mudanças da histerese  $I$ - $V$  ao longo do tempo em células solares parece ser mais complexa do que a simples argumentação de uma degradação das perovskitas. Possíveis alterações na microestrutura e aquelas associadas a instabilidades interfaciais, que dificultariam a coleta de transportadores de carga, também devem ser consideradas ao interpretar a modificação da histerese induzida pelo envelhecimento em HPs.

Por fim, foram estudadas as mudanças nos parâmetros relacionados aos portadores eletrônicos ao longo do tempo. Para isso, empregou-se o conhecido modelo de corrente limitada por cargas espaciais (SCLC). Aqui, as principais propriedades obtidas foram a densidade de portadores intrínsecos, a mobilidade elétrica e a densidade de armadilhas eletrônicas. Os dados experimentais e detalhes dos cálculos são fornecidos na Nota Suplementar B.11. É importante ressaltar que, embora extensivamente aplicado para modelar dados  $I-V$  de estado estacionário em HPs, o modelo SCLC pode levar a erros quantitativos nas estimativas de parâmetros de portadores de carga eletrônica em HPs e dispositivos relacionados, conforme discutido em [141,142,143]. Nesse sentido, a melhor abordagem possivelmente seria o uso do modelo de *drift-diffusion*. No entanto, como o interesse reside mais nas tendências com o envelhecimento do que nos valores reais dos parâmetros calculados, optou-se por utilizar o modelo SCLC em virtude de sua simplicidade. Infelizmente, isso só foi possível para MAPbI<sub>3</sub> puro, para o qual as características típicas de um comportamento SCLC em curvas de  $I-V$  são identificáveis. Para as composições contendo GA<sup>+</sup>, as curvas  $I-V$  obtidas impedem inequivocamente a aplicação do modelo SCLC. A partir da inspeção dos dados experimentais para essas composições, especulou-se que as concentrações de íons móveis e de armadilhas possam ser semelhantes, desviando-se do comportamento típico esperado para um modelo SCLC [142]. As composições GA<sub>0.1</sub>MA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> e GA<sub>0.2</sub>MA<sub>0.8</sub>PbI<sub>3</sub> devem ser tratadas usando o modelo *drift-diffusion*, que será objeto de trabalhos futuros. Portanto, a partir daqui, o foco é dado exclusivamente ao MAPbI<sub>3</sub> puro. Na Figura 4.6 são mostradas a densidade de portadores intrínsecos, a densidade de armadilhas eletrônicas e a mobilidade elétrica em função do tempo de envelhecimento nesse material.

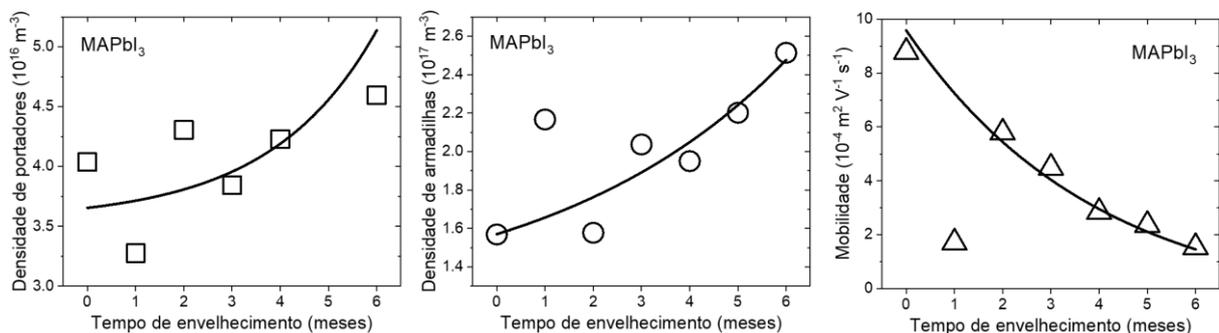


Figura 4.6 - Parâmetros dos portadores eletrônicos no MAPbI<sub>3</sub> em função do tempo de envelhecimento. As linhas são guias para os olhos.

Apesar das limitações do modelo SCLC no caso aqui, foi possível encontrar valores razoáveis para os parâmetros elétricos quando comparados aos relatados para o MAPbI<sub>3</sub> e

materiais similares [144,145,146]. A partir da análise dos resultados na Figura 4.6, conclui-se diretamente que as densidades de portadores intrínsecos e de armadilhas eletrônicas aumentam com o tempo de envelhecimento. Com base nas equações anteriores para liberação de  $I_2$ , o aumento da densidade de portadores de carga pode ser explicado como uma consequência direta da formação de elétrons livres adicionais. Analogamente, o aumento da densidade de armadilhas com o envelhecimento está relacionado com a formação progressiva de  $V_I^+$  uma vez que este defeito é comumente associado como fonte de estados de armadilhas eletrônicas no  $MAPbI_3$  [145]. Os resultados são consistentes com a formação de defeitos intrínsecos em filmes de cátions mistos envelhecidos sob condições inertes ou ambientais [119]. Um aumento na densidades de armadilhas eletrônicas em filmes de  $MAPbI_3$  sob estresse térmico também foi relatado [147]. No que diz respeito à mobilidade elétrica, há uma clara tendência de redução com o tempo de envelhecimento. Uma vez que o aumento do tamanho de grão deveria resultar em maior mobilidade elétrica [148,149], parece que a provável formação de  $V_I^+$  pode ser a causa dominante para a queda progressiva na mobilidade dos portadores de carga com o envelhecimento, o que deve ser devido a interação coulombiana entre cargas de sinais opostos. Os resultados indicam que parâmetros relevantes para aplicações optoeletrônicas se deterioram com o tempo de envelhecimento em  $MAPbI_3$ . Por hipótese, isso deve ser consequência das demais variações a que o material está sujeito, assim como a possível eliminação de  $I_2$ . Nesse sentido, vale ressaltar que pode haver um efeito autocatalítico, visto que a eliminação inicial do  $I_2$  aumenta sua concentração na atmosfera local à medida que o material envelhece no compartimento em que ficaram alojadas as amostras, o que pode desencadear e acelerar outros processos de degradação [4,134].

#### 4.4 Conclusões do capítulo

Diante do conjunto de resultados, conclui-se que o  $MAPbI_3$  pode ser considerado um material intrinsecamente instável, concordando com outros resultados reportados na literatura [57,58,133,150]. Nessa perspectiva, a incorporação de  $GA^+$  parece ser uma forma de aumentar a estabilidade intrínseca do material, como se pode concluir pelas menores variações em características estruturais e microestruturais. Em tese, essas composições parecem apresentar menor liberação de moléculas voláteis e devem preservar suas estequiometrias por mais tempo. Assim, considerando a estabilização entrópica de composições mistas [151], especula-se que essas conclusões podem ser extrapoladas para outros sistemas de cátions mistos. No entanto, deve-se atentar para possíveis vias diferenciais de modificação, como a segregação de fases secundárias. As composições com graus "intermediários" de substituição (por exemplo,  $x = 0,1$

no sistema  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ ) parecem ser ideais para esse propósito. Por fim, enfatiza-se que as condições de envelhecimento empregadas aqui podem se assemelhar às aquelas a que as HPs são submetidas quando em aplicações optoeletrônicas que não células solares ou quando armazenados na forma de pós. Portanto, esforços devem ser demandados no sentido de mitigar a ocorrência de alterações, como as aqui observadas, mesmo na ausência de estressores ambientais. A literatura atual se beneficiaria de dados adicionais sobre propriedades elétricas coletadas em amostras de outros sistemas de cátions mistos submetidas ao envelhecimento em condições semelhantes.

## 5. ESTUDOS EM ANDAMENTO E TRABALHOS FUTUROS

---

Nessa tese, abordou-se parte dos estudos que foram ou que estão sendo conduzidos pelo candidato. Buscou-se aqui condensar apenas as informações dentro de um trabalho interligado sobre o mesmo sistema de composições. Os resultados acerca da caracterização estrutural e (di)elétrica do sistema  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  estão publicados na referência [152], enquanto os estudos sobre o envelhecimento desse mesmo sistema estão publicados na referência [153].

Atualmente, estão sendo conduzidos estudos sobre o sistema de cátions triplos  $GA_xFA_yMA_{1-x-y}PbI_3$ , que já vem sendo usado em certos dispositivos, incluindo células solares, em outros grupos de pesquisa no mundo. Uma caracterização estrutural e térmica no conjunto de composições dado por  $GA_xFA_xMA_{1-2x}PbI_3$ , sintetizadas por uma rota mecanoquímica, sem uso de solventes, foi realizada e publicada também em 2022 [55]. Diversas outras composições do sistema  $GA_xFA_yMA_{1-x-y}PbI_3$  já foram sintetizadas por vias mecanoquímicas pelo grupo. Estudos sobre a estrutura, propriedades elétricas e estabilidade nessas composições se encontram em estágios avançados e deverão ser publicados ao longo dos próximos anos.

Em 2020 e 2021, maior foco foi dado à compreensão do comportamento não usual do  $MAPbI_3$  na faixa da transição de fase tetragonal-cúbica e de sua resposta *ac* quando sob ação de campos elétricos contínuos. Os resultados desses estudos foram publicados entre os mesmos anos acima [92,154,155]. Continuações desses trabalhos serão realizadas ao longo dos próximos anos, em que o grupo conduzirá estudos análogos para compreender a resposta *ac* de sistemas de cátions orgânicos mistos sob ação de campos elétricos contínuos. Isso deverá dar indícios de eventuais transições ferroicas ou da supressão de transições de fase induzidas pela mistura de diferentes cátions do sítio A. Uma continuação da investigação do envelhecimento intrínseco em perovskitas de haleto também será realizada no sistema  $GA_xFA_yMA_{1-x-y}PbI_3$ , visando identificar se há efeito não apenas da concentração de cátions substituintes, mas

também do tipo de cátion. Estudos dessa ordem deverão suportar questões sobre a estabilidade dos dispositivos fabricados com perovskitas de cátions mistos e podem dar subsídio a novas frentes de trabalho, como a possibilidade de reduzir a potencial toxicidade ambiental desses compostos mediante aumento da estabilidade.

## 6. IMPACTO E RELEVÂNCIA ECONÔMICA E SOCIAL

---

As perovskitas de haleto e seus dispositivos despontam como uma alternativa barata e de fácil síntese e processamento em aplicações optoeletrônicas, mas cujo potencial é limitado pela baixa estabilidade frente a tecnologias mais consolidadas. Nesse sentido, essa pesquisa tem como impacto a demonstração de diferentes visões sobre o reconhecido problema da degradação nesses materiais. Além da formação de recursos humanos especializados, espera-se que estudos como o aqui realizado colaborem com a consolidação de uma base científica para que as tecnologias de perovskitas de haleto atinjam um mercado comercialmente viável e com perspectiva de uso de seus dispositivos por longos tempos, minimizando o descarte e os impactos ambientais desses materiais. Isso deve baratear, por exemplo, a produção de energia solar fotovoltaica e trazer economia para seus usuários. Considerando a ampla investigação das perovskitas de haleto atualmente em vigência em todo o mundo, espera-se que essas tecnologias se firmem no Brasil e auxiliem na geração de empregos em indústrias e serviços especializados na área.

## 7. REFERÊNCIAS

---

- 1 S. Chatterjee and A. J. Pal, Influence of metal substitution on hybrid halide perovskites: towards lead-free perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 3793.
- 2 P. Zhang, M. Li and W.-C. Chen, A Perspective on perovskite solar cells: emergence, progress, and commercialization, *Front. Chem.*, 2022, **10**, 802890.
- 3 H. Kim, J. S. Han, J. Choi, S. Y. Kim and H. W. Jang, Halide perovskites for applications beyond photovoltaics, *Small Methods*, 2018, **2**, 1700310.
- 4 F. Fu, S. Pisoni, Q. Jeangros, J. Sastre-Pellicer, M. Kawecki, A. Paracchino, T. Moser, J. Werner, C. Andres, L. Duchêne, P. Fiala, M. Rawlence, S. Nicolay, C. Ballif, A. N. Tiwari and S. Buecheler, I<sub>2</sub> vapor-induced degradation of formamidinium lead iodide based perovskite solar cells under heat–light soaking conditions, *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**, 3074.
- 5 Y. Cheng and L. Ding, Pushing commercialization of perovskite solar cells by improving their intrinsic stability, *Energy Environ. Sci.*, 2021, **14**, 3233.

- 
- 6 L. Duan and A. Uddin, Defects and stability of perovskite solar cells: a critical analysis, *Mater. Chem. Front.*, 2022, **6**, 400.
- 7 M. T. Mbumba, D. M. Malouangou, J. M. Tsiba, L. Bai, Y. Yang and M. Guli, Degradation mechanism and addressing techniques of thermal instability in halide perovskite solar cells, *Solar Energy*, 2021, **230**, 954.
- 8 T. Huang, S. Tan and Y. Yang, Material, phase, and interface stability of photovoltaic perovskite: a perspective, *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 19088.
- 9 W. Chi and S. K. Banerjee, Stability improvement of perovskite solar cells by compositional and interfacial engineering, *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 1540.
- 10 W. W. Chi and S. K. Banerjee, Achieving resistance against moisture and oxygen for perovskite solar cells with high efficiency and stability, *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 4269.
- 11 Senocrate, G. Y. Kim, M. Grätzel and J. Maier, Thermochemical stability of hybrid halide perovskites, *ACS Energy Lett.*, 2019, **4**, 2859.
- 12 S. Bae, S. Kim, S.-W. Lee, K. J. Cho, S. Park, S. Lee, Y. Kang, H.-S. Lee and D. Kim, Electric-field-induced degradation of methylammonium lead iodide perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 3091.
- 13 Ciccioli and A. Latini, thermodynamics and the intrinsic stability of lead halide perovskites  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 3756.
- <sup>14</sup> Y. Chen and H. Zhou, Defects chemistry in high-efficiency and stable perovskite solar cells, *Journal of Applied Physics*, 2020, **128**, 060903.
- 15 A. Senocrate and J. Maier, Solid-state ionics of hybrid halide perovskites, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 8382.
- 16 J. A. McLeod and L. Liu, Prospects for mitigating intrinsic organic decomposition in methylammonium lead triiodide perovskite, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 2411.
- 17 I. Deretzis, E. Smecca, G. Mannino, A. La Magna, T. Miyasaka and A. Alberti, Stability and degradation in hybrid perovskites: is the glass half-empty or half-full?, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 3000.
- 18 Z. Ahmad, A. Mishra, S. M. Abdulrahim, D. Taguchi, P. Sanghyun, F. Aziz, M. Iwamoto, T. Manaka, J. Bhadra, N. J. Al-Thani, M. K. Nazeeruddin, F. Touati, A. Belaidi and S. A. Al-Muhtaseb, Consequence of aging at Au/HTM/perovskite interface in triple cation 3D and 2D/3D hybrid perovskite solar cells, *Sci Rep*, 2021, **11**, 33.
- 19 G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel and M. K. Nazeeruddin, One-year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering, *Nat Commun*, 2017, **8**, 15684.
- 20 K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, N. Mine, M. K. Nazeeruddin, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, A. Hagfeldt and M. Grätzel, not all that glitters is gold: metal-migration-induced degradation in perovskite solar cells, *ACS Nano*, 2016, **10**, 6306.

- 
- 21 S. Kundu and T. L. Kelly, Improving the moisture stability of perovskite solar cells by using PMMA/P3HT based hole-transport layers, *Mater. Chem. Front.*, 2018, **2**, 81.
- 22 F. Corsini and G. Griffini, Recent progress in encapsulation strategies to enhance the stability of organometal halide perovskite solar cells, *J. Phys. Energy*, 2020, **2**, 031002.
- 23 Y. Wang, I. Ahmad, T. Leung, J. Lin, W. Chen, F. Liu, A. M. C. Ng, Y. Zhang and A. B. Djurišić, Encapsulation and stability testing of perovskite solar cells for real life applications, *ACS Mater. Au*, 2022, **2**, 215.
- 24 M. Mohammadi, S. Gholipour, M. Malekshahi Byranvand, Y. Abdi, N. Taghavinia and M. Saliba, Encapsulation strategies for highly stable perovskite solar cells under severe stress testing: damp heat, freezing, and outdoor illumination conditions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 45455.
- 25 F. Xu, T. Zhang, G. Li and Y. Zhao, Mixed cation hybrid lead halide perovskites with enhanced performance and stability, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 11450.
- 26 J. Gong, P. Guo, S. E. Benjamin, P. G. Van Patten, R. D. Schaller and T. Xu, Cation engineering on lead iodide perovskites for stable and high-performance photovoltaic applications, *Journal of Energy Chemistry*, 2018, **27**, 1017.
- 27 C. Zhang, Y. Wang, X. Lin, T. Wu, Q. Han, Y. Zhang and L. Han, Effects of a site doping on the crystallization of perovskite films, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 1372.
- 28 F. Ünlü, E. Jung, J. Haddad, A. Kulkarni, S. Öz, H. Choi, T. Fischer, S. Chakraborty, T. Kirchartz and S. Mathur, Understanding the interplay of stability and efficiency in a-site engineered lead halide perovskites, *APL Materials*, 2020, **8**, 070901.
- 29 N. De Marco, H. Zhou, Q. Chen, P. Sun, Z. Liu, L. Meng, E.-P. Yao, Y. Liu, A. Schiffer and Y. Yang, Guanidinium: a route to enhanced carrier lifetime and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 1009.
- 30 D. Jodłowski, C. Roldán-Carmona, G. Grancini, M. Salado, M. Ralairisoa, S. Ahmad, N. Koch, L. Camacho, G. de Miguel and M. K. Nazeeruddin, Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells, *Nat Energy*, 2017, **2**, 972.
- 31 J. Kubicki, D. Prochowicz, A. Hofstetter, M. Sasaki, P. Yadav, D. Bi, N. Pellet, J. Lewiński, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel and L. Emsley, Formation of stable mixed guanidinium–methylammonium phases with exceptionally long carrier lifetimes for high-efficiency lead iodide-based perovskite photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 3345.
- 32 S. Kumar, P. K. Sarkar, B. Pradhan, M. Hossain, K. D. M. Rao and S. Acharya, Large-area transparent flexible guanidinium incorporated MAPbI<sub>3</sub> microstructures for high-performance photodetectors with enhanced stability, *Nanoscale Horiz.*, 2020, **5**, 696.
- 33 L. Gao, X. Li, Y. Liu, J. Fang, S. Huang, I. Spanopoulos, X. Li, Y. Wang, L. Chen, G. Yang and M. G. Kanatzidis, Incorporated guanidinium expands the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> lattice and enhances photovoltaic performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 43885.

- 
- 34 H. Dong, S. Pang, F. He, H. Yang, W. Zhu, D. Chen, H. Xi, J. Zhang, Y. Hao and C. Zhang, Annealing-Free, High-performance perovskite solar cells by controlling crystallization via guanidinium cation doping, *Solar RRL*, 2021, **5**, 2100097.
- 35 S. Ramos-Terrón, J. F. Illanes, D. Bohoyo-Gil, L. Camacho and G. de Miguel, Insight into the role of guanidinium and cesium in triple cation lead halide perovskites, *Sol. RRL*, 2021, **5**, 2100586.
- 36 Z. Li, L. Hao, D. Liu, X. Sun, Q. Zhao, Z. Shao, C. Chen, X. Wang, L. Wang, G. Cui and S. Pang, Inhibiting ion migration by guanidinium cation doping for efficient perovskite solar cells with enhanced operational stability, *Solar RRL*, 2022, 2200003.
- 37 E. Vega, M. Mollar and B. Marí, Effect of guanidinium on the optical properties and structure of the methylammonium lead halide perovskite, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **739**, 1059.
- 38 Y. Ding, Y. Wu, Y. Tian, Y. Xu, M. Hou, B. Zhou, J. Luo, G. Hou, Y. Zhao and X. Zhang, Effects of guanidinium cations on structural, optoelectronic and photovoltaic properties of perovskites, *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **58**, 48.
- 39 W. Wang and Q. Xu, Guanidinium cation doped  $(\text{Gua})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$  single crystal for high performance X-ray detector, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2021, **1000**, 165234.
- 40 D. W. Ferdani, S. R. Pering, D. Ghosh, P. Kubiak, A. B. Walker, S. E. Lewis, A. L. Johnson, P. J. Baker, M. Saiful Islam and P. J. Cameron, Partial cation substitution reduces iodide ion transport in lead iodide perovskite solar cells, *Energy & Environmental Science*, 2019, **12**, 2264.
- 41 Mahapatra, R. Runjhun, J. Nawrocki, J. Lewiński, A. Kalam, P. Kumar, S. Trivedi, M. M. Tavakoli, D. Prochowicz and P. Yadav, Elucidation of the role of guanidinium incorporation in single-crystalline MAPbI<sub>3</sub> perovskite on ion migration and activation energy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 11467.
- 42 M. M. Elnaggar, L. A. Frolova, A. M. Gordeeva, M. I. Ustinova, H. Laurenzen, A. V. Akkuratov, S. L. Nikitenko, E. A. Solov'eva, S. Yu. Luchkin, Y. S. Fedotov, S. A. Tsarev, N. N. Dremova, K. J. Stevenson, S. I. Bredikhin, S. Olthof, S. M. Aldoshin and P. A. Troshin, Improving stability of perovskite solar cells using fullerene-polymer composite electron transport layer, *Synthetic Metals*, 2022, **286**, 117028.
- 43 J. A. Schwenzler, T. Hellmann, B. A. Nejjand, H. Hu, T. Abzieher, F. Schackmar, I. M. Hossain, P. Fassel, T. Mayer, W. Jaegermann, U. Lemmer and U. W. Paetzold, Thermal stability and cation composition of hybrid organic-inorganic perovskites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 15292.
- 44 M. Pavlovets, M. C. Brennan, S. Draguta, A. Ruth, T. Moot, J. A. Christians, K. Aleshire, S. P. Harvey, S. Toso, S. U. Nanayakkara, J. Messinger, J. M. Luther and M. Kuno, Suppressing cation migration in triple-cation lead halide perovskites, *ACS Energy Lett.*, 2020, **5**, 2802.

- 
- 45 Farooq, M. R. Khan, T. Abzieher, A. Voigt, D. C. Lupascu, U. Lemmer, B. S. Richards and U. W. Paetzold, Photodegradation of triple-cation perovskite solar cells: the role of spectrum and bias conditions, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, **4**, 3083.
- 46 M. Saliba, M. Stolterfoht, C. M. Wolff, D. Neher and A. Abate, Measuring aging stability of perovskite solar cells, *Joule*, 2018, **2**, 1019.
- 47 M. V. Khenkin, E. A. Katz, A. Abate, G. Bardizza, J. J. Berry, C. Brabec, F. Brunetti, V. Bulović, Q. Burlingame, A. Di Carlo, R. Cheacharoen, Y.-B. Cheng, A. Colsmann, S. Cros, K. Domanski, M. Dusza, C. J. Fell, S. R. Forrest, Y. Galagan, D. Di Girolamo, M. Grätzel, A. Hagfeldt, E. von Hauff, H. Hoppe, J. Kettle, H. Köbler, M. S. Leite, S. Liu, Y.-L. Loo, J. M. Luther, C.-Q. Ma, M. Madsen, M. Manceau, M. Matheron, M. McGehee, R. Meitzner, M. K. Nazeeruddin, A. F. Nogueira, Ç. Odabaşı, A. Osherov, N.-G. Park, M. O. Reese, F. De Rossi, M. Saliba, U. S. Schubert, H. J. Snaith, S. D. Stranks, W. Tress, P. A. Troshin, V. Turkovic, S. Veenstra, I. Visoly-Fisher, A. Walsh, T. Watson, H. Xie, R. Yıldırım, S. M. Zakeeruddin, K. Zhu and M. Lira-Cantu, Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures, *Nat Energy*, 2020, **5**, 35.
- 48 M. A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M. I. Alonso, O. J. Weber, P. Azarhoosh, M. van Schilfgaarde, M. T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo and P. R. F. Barnes, Reversible hydration of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in films, single crystals, and solar cells, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 3397.
- 49 E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono, M. Maeda, Y. Jiang, Z. Hawash and Y. Qi, Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 9604.
- 50 L. Chen, Y.-Y. Tan, Z.-X. Chen, T. Wang, S. Hu, Z.-A. Nan, L.-Q. Xie, Y. Hui, J.-X. Huang, C. Zhan, S.-H. Wang, J.-Z. Zhou, J.-W. Yan, B.-W. Mao and Z.-Q. Tian, Toward long-term stability: single-crystal alloys of cesium-containing mixed cation and mixed halide perovskite, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 1665.
- 51 H. Kaslasi, Y. Feldman, Y. Rakita, D. Cahen and G. Hodes, Single-crystal growth and thermal stability of  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbBr}_3$ , *Crystal Growth & Design*, 2020, **20**, 4366.
- 52 Y. Yang, D. Wu, Z. Zhang, W. Cao, X. Zhao, Y. Hao, P. Yang and J. Wang, Rapid synthesis of inorganic halide perovskite single crystals with high thermal stability, *Chemical Physics Letters*, 2020, **759**, 137985.
- 53 Chen, S. Wang, Y. Song, C. Li and F. Hao, A critical review on the moisture stability of halide perovskite films and solar cells, *Chemical Engineering Journal*, 2022, **430**, 132701.
- 54 N. A. Manshor, Q. Wali, K. K. Wong, S. K. Muzakir, A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende and R. Jose, Humidity versus photo-stability of metal halide perovskite films in a polymer matrix, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 21629.
- 55 F. B. Minussi, L. A. Silva and E. B. Araújo, Structure, optoelectronic properties and thermal stability of the triple organic cation  $\text{GA}_x\text{FA}_x\text{MA}_{1-2x}\text{PbI}_3$  system prepared by mechanochemical synthesis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 4715.

- 
- 56 A. Latini, G. Gigli and A. Ciccioli, A study on the nature of the thermal decomposition of methylammonium lead iodide perovskite,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : an attempt to rationalise contradictory experimental results, *Sustainable Energy Fuels*, 2017, **1**, 1351.
- 57 B. Park and S. I. Seok, Intrinsic instability of inorganic–organic hybrid halide perovskite materials, *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1805337.
- 58 Y.-Y. Zhang, S. Chen, P. Xu, H. Xiang, X.-G. Gong, A. Walsh and S.-H. Wei, Intrinsic instability of the hybrid halide perovskite semiconductor  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , *Chinese Phys. Lett.*, 2018, **35**, 036104.
- 59 L. Ivanov, A. S. Steparuk, M. S. Bolyachkina, D. S. Tsvetkov, A. P. Safronov and A. Yu. Zuev, Thermodynamics of formation of hybrid perovskite-type methylammonium lead halides, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, **116**, 253.
- 60 J. Zhao, Y. Deng, H. Wei, X. Zheng, Z. Yu, Y. Shao, J. E. Shield and J. Huang, Strained hybrid perovskite thin films and their impact on the intrinsic stability of perovskite solar cells, *Sci. Adv.*, 2017, **3**, eaao5616.
- 61 N. Rolston, K. A. Bush, A. D. Printz, A. Gold-Parker, Y. Ding, M. F. Toney, M. D. McGehee and R. H. Dauskardt, Engineering stress in perovskite solar cells to improve stability, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1802139.
- 62 D.-J. Xue, Y. Hou, S.-C. Liu, M. Wei, B. Chen, Z. Huang, Z. Li, B. Sun, A. H. Proppe, Y. Dong, M. I. Saidaminov, S. O. Kelley, J.-S. Hu and E. H. Sargent, Regulating strain in perovskite thin films through charge-transport layers, *Nat Commun*, 2020, **11**, 1514.
- 63 D. Baranov, A. Fieramosca, R. X. Yang, L. Polimeno, G. Lerario, S. Toso, C. Giansante, M. D. Giorgi, L. Z. Tan, D. Sanvitto and L. Manna, Aging of self-assembled lead halide perovskite nanocrystal superlattices: effects on photoluminescence and energy transfer, *ACS Nano*, 2021, **15**, 650–664.
- 64 B. Wang, S. Bi, J. Zhou, N. Ahmad, D. Zhang, Y. Zhang and H. Zhou, Enhanced stability in perovskite solar cells via room-temperature processing, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 14749.
- 65 D. Commandeur, T. Draper, Z. T. Y. Alabdulla, R. Qian and Q. Chen, Dramatic maturing effects on all inorganic  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite solar cells under different storage conditions, *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 19642.
- 66 D. Cahen, L. Kronik and G. Hodes, Are defects in lead-halide perovskites healed, tolerated, or both?, *ACS Energy Lett.*, 2021, **6**, 4108.
- 67 N. Phung, A. Mattoni, J. A. Smith, D. Skroblin, H. Köbler, L. Choubrac, J. Breternitz, J. Li, T. Unold, S. Schorr, C. Gollwitzer, I. G. Scheblykin, E. L. Unger, M. Saliba, S. Meloni, A. Abate and A. Merdasa, Photoprotection in metal halide perovskites by ionic defect formation, *Joule*, 2022, S2542435122003038.
- 68 L. Dimesso, A. Quintilla, Y.-M. Kim, U. Lemmer and W. Jaegermann, Investigation of formamidinium and guanidinium lead tri-iodide powders as precursors for solar cells, *Materials Science and Engineering: B*, 2016, **204**, 27.

- 
- 69 P. S. Whitfield, N. Herron, W. E. Guise, K. Page, Y. Q. Cheng, I. Milas and M. K. Crawford, Structures, phase transitions and tricritical behavior of the hybrid perovskite methyl ammonium lead iodide, *Sci Rep*, 2016, **6**, 35685.
- 70 T. J. Jacobsson, L. J. Schwan, M. Ottosson, A. Hagfeldt and T. Edvinsson, Determination of thermal expansion coefficients and locating the temperature-induced phase transition in methylammonium lead perovskites using x-ray diffraction, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 10678.
- 71 Mohanty, D. Swain, S. Govinda, T. N. G. Row and D. D. Sarma, Phase diagram and dielectric properties of  $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ , *ACS Energy Lett.*, 2019, **4**, 2045.
- 72 O. J. Weber, B. Charles and M. T. Weller, Phase behaviour and composition in the formamidinium–methylammonium hybrid lead iodide perovskite solid solution, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 15375.
- 73 H. Park, A. Ali, R. Mall, H. Bensmail, S. Sanvito and F. El-Mellouhi, Data-driven enhancement of cubic phase stability in mixed-cation perovskites, *Mach. Learn.: Sci. Technol.*, 2021, **2**, 025030.
- 74 G. Kieslich, S. Sun and A. K. Cheetham, Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 4712.
- 75 T. Haeger, R. Heiderhoff and T. Riedl, Thermal properties of metal-halide perovskites, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 14289.
- 76 P. S. Whitfield, N. Herron, W. E. Guise, K. Page, Y. Q. Cheng, I. Milas and M. K. Crawford, Correction: Corrigendum: Structures, phase transitions and tricritical behavior of the hybrid perovskite methyl ammonium lead iodide, *Sci Rep*, 2017, **7**, 42831.
- 77 D. H. Fabini, C. C. Stoumpos, G. Laurita, A. Kaltzoglou, A. G. Kontos, P. Falaras, M. G. Kanatzidis and R. Seshadri, Reentrant structural and optical properties and large positive thermal expansion in perovskite formamidinium lead iodide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 15392.
- 78 J. He, W.-H. Fang, R. Long and O. V. Prezhdo, Increased lattice stiffness suppresses nonradiative charge recombination in  $MAPbI_3$  doped with larger cations: time-domain ab initio analysis, *ACS Energy Lett.*, 2018, **3**, 2070.
- 79 S. Liu, R. Guo and F. Xie, The effects of organic cation rotation in hybrid organic-inorganic perovskites: a critical review, *Materials & Design*, 2022, **221**, 110951.
- 80 G. Giorgi, J.-I. Fujisawa, H. Segawa and K. Yamashita, Organic–inorganic hybrid lead iodide perovskite featuring zero dipole moment guanidinium cations: a theoretical analysis, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 4694.
- 81 D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz and J. A. Vyvyan, Introduction to spectroscopy, Cengage Learning, Stamford CT, 5<sup>th</sup> ed., 2015.
- 82 L. Ma, D. Guo, M. Li, C. Wang, Z. Zhou, X. Zhao, F. Zhang, Z. Ao and Z. Nie, Temperature-dependent thermal decomposition pathway of organic–inorganic halide perovskite materials, *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 8515.

- 
- 83 S. Chen, C. Wu, B. Han, Z. Liu, Z. Mi, W. Hao, J. Zhao, X. Wang, Q. Zhang, K. Liu, J. Qi, J. Cao, J. Feng, D. Yu, J. Li and P. Gao, Atomic-scale imaging of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  structure and its decomposition pathway, *Nat Commun*, 2021, **12**, 5516.
- 84 V. Sharma, R. Mukhopadhyay, A. Mohanty, V. Sakai, M. Tyagi, D. Sarma, Contrasting effects of FA substitution on MA/FA rotational dynamics in  $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ , *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 13666.
- 85 H. Grüninger, M. Bokdam, N. Leupold, P. Tinnemans, R. Moos, G. De Wijs, F. Panzer, A. Kentgens, Microscopic (dis)order and dynamics of cations in mixed FA/MA lead halide perovskites, *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 1742.
- 86 M. T. Weller, O. J. Weber, P. F. Henry, A. M. D. Pumpo and T. C. Hansen, Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 4180.
- 87 J. N. Wilson, J. M. Frost, S. K. Wallace and A. Walsh, Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites, *APL Materials*, 2019, **7**, 010901.
- 88 M. Simenas, S. Balciunas, J. N. Wilson, S. Svirskas, M. Kinka, A. Garbaras, V. Kalendra, A. Gagor, D. Szewczyk, A. Sieradzki, M. Maczka, V. Samulionis, A. Walsh, R. Grigalaitis and J. Banys, Suppression of phase transitions and glass phase signatures in mixed cation halide perovskites, *Nat Commun*, 2020, **11**, 5103.
- 89 J. M. Frost, K. T. Butler and A. Walsh, Molecular ferroelectric contributions to anomalous hysteresis in hybrid perovskite solar cells, *APL Materials*, 2014, **2**, 081506.
- 90 Z. Fan, J. Xiao, K. Sun, L. Chen, Y. Hu, J. Ouyang, K. P. Ong, K. Zeng and J. Wang, Ferroelectricity of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 1155.
- 91 I. Anusca, S. Balčiūnas, P. Gemeiner, Š. Svirskas, M. Sanlialp, G. Lackner, C. Fettkenhauer, J. Belovickis, V. Samulionis, M. Ivanov, B. Dkhil, J. Banys, V. V. Shvartsman and D. C. Lupascu, Dielectric response: answer to many questions in the methylammonium lead halide solar cell absorbers, *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**, 1700600
- 92 F. B. Minussi, S. P. Reis and E. B. Araújo, Effects of frequency, temperature, and dc bias electric field on the dielectric properties of methylammonium lead iodide from the perspective of a relaxor-like ferroelectric, *Acta Materialia*, 2021, **219**, 117235.
- 93 K. Miyata, T. L. Atallah and X.-Y. Zhu, Lead halide perovskites: Crystal-liquid duality, phonon glass electron crystals, and large polaron formation, *Sci. Adv.*, 2017, **3**, e1701469.
- 94 T. W. J. van de Goor, Y. Liu, S. Feldmann, S. A. Bourelle, T. Neumann, T. Winkler, N. D. Kelly, C. Liu, M. A. Jones, S. P. Emge, R. H. Friend, B. Monserrat, F. Deschler and S. E. Dutton, Impact of orientational glass formation and local strain on photo-induced halide segregation in hybrid metal-halide perovskites, *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 15025.
- 95 E. M. Mozur, A. E. Maughan, Y. Cheng, A. Huq, N. Jalarvo, L. L. Daemen and J. R. Neilson, Orientational glass formation in substituted hybrid perovskites, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 10168.
- 96 M. H. Futscher and J. V. Milić, Mixed Conductivity of hybrid halide perovskites: emerging opportunities and challenges, *Front. Energy Res.*, 2021, **9**, 629074.

- 
- 97 M. A. Afroz, C. A. Aranda, N. K. Taylor, Yukta, P. Yadav, M. M. Tavakoli, M. Saliba and S. Satapathi, Impedance spectroscopy for metal halide perovskite single crystals: recent advances, challenges, and solutions, *ACS Energy Lett.*, 2021, **6**, 3275.
- 98 M. H. Futscher and C. Deibel, Defect spectroscopy in halide perovskites is dominated by ionic rather than electronic defects, *ACS Energy Lett.*, 2022, **7**, 140.
- 99 J.-W. Lee, S.-G. Kim, J.-M. Yang, Y. Yang and N.-G. Park, Verification and mitigation of ion migration in perovskite solar cells, *APL Materials*, 2019, **7**, 041111.
- 100 C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O'Regan, A. Walsh and M. S. Islam, Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells, *Nat Commun*, 2015, **6**, 7497.
- 101 K.-C. Kao, Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes, Academic Press, Amsterdam, 2004.
- 102 W. Li, Z. Man, J. Zeng, L. Zheng, G. Li and A. Kassiba, Relationship of giant dielectric constant and ion migration in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystal using dielectric spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 13348–13355.
- 103 C. Witt, A. Schmid, N. Leupold, M. Schultz, J. Höcker, A. Baumann, R. Moos and F. Panzer, Impact of pressure and temperature on the compaction dynamics and layer properties of powder-pressed methylammonium lead halide thick films, *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, **2**, 2619.
- 104 N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath and S. A. Haque, The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 8208.
- 105 M. Askar, G. M. Bernard, B. Wiltshire, K. Shankar and V. K. Michaelis, Multinuclear magnetic resonance tracking of hydro, thermal, and hydrothermal decomposition of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 1013.
- 106 P. Toloueinia, H. Khassaf, A. Shirazi Amin, Z. M. Tobin, S. P. Alpay and S. L. Suib, Moisture-induced structural degradation in methylammonium lead iodide perovskite thin films, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3**, 8240.
- 107 Rui-Peng Xu, Yan-Qing Li, Teng-Yu Jin, Yue-Qi Liu, Qin-Ye Bao, Conor O'Carroll, and Jian-Xin Tang. In situ observation of light illumination-induced degradation in organometal mixed-halide perovskite films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 7, 6737.
- 108 B. Roose, K. Dey, Y.-H. Chiang, R. H. Friend and S. D. Stranks, Critical assessment of the use of excess lead iodide in lead halide perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**, 6505.
- 109 L. Liu, J. Lu, H. Wang, Z. Cui, G. Giorgi, Y. Bai and Q. Chen, A-site phase segregation in mixed cation perovskite, *Materials Reports: Energy*, 2021, **1**, 100064.
- 110 L. C. Ellis, H. Javaid, E. C. Smith and D. Venkataraman, Hybrid perovskites with larger organic cations reveal autocatalytic degradation kinetics and increased stability under light, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 12176.

- 
- 111 A. Alberti, I. Deretzis, G. Pellegrino, C. Bongiorno, E. Smecca, G. Mannino, F. Giannazzo, G. G. Condorelli, N. Sakai, T. Miyasaka, C. Spinella and A. La Magna, Similar structural dynamics for the degradation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in air and in vacuum, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 3064.
- 112 K. X. Steirer, P. Schulz, G. Teeter, V. Stevanovic, M. Yang, K. Zhu and J. J. Berry, Defect tolerance in methylammonium lead triiodide perovskite, *ACS Energy Lett.*, 2016, **1**, 360.
- 113 J. S. Yun, A. Ho-Baillie, S. Huang, S. H. Woo, Y. Heo, J. Seidel, F. Huang, Y.-B. Cheng and M. A. Green, Benefit of grain boundaries in organic–inorganic halide planar perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 875.
- 114 J.-S. Park, J. Calbo, Y.-K. Jung, L. D. Whalley and A. Walsh, Accumulation of deep traps at grain boundaries in halide perovskites, *ACS Energy Lett.*, 2019, **4**, 1321.
- 115 A. Walsh and S. D. Stranks, Taking control of ion transport in halide perovskite solar cells, *ACS Energy Lett.*, 2018, **3**, 1983.
- 116 M. H. Futscher, J. M. Lee, L. McGovern, L. A. Muscarella, T. Wang, M. I. Haider, A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende and B. Ehrler, Quantification of ion migration in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells by transient capacitance measurements, *Mater. Horiz.*, 2019, **6**, 1497.
- 117 G. W. P. Adhyaksa, S. Brittman, H. Āboliņš, A. Lof, X. Li, J. D. Keelor, Y. Luo, T. Duvski, R. M. A. Heeren, S. R. Ellis, D. P. Fenning and E. C. Garnett, Understanding detrimental and beneficial grain boundary effects in halide perovskites, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1804792.
- 118 Q. An, F. Paulus, D. Becker-Koch, C. Cho, Q. Sun, A. Weu, S. Bitton, N. Tessler and Y. Vaynzof, Small grains as recombination hot spots in perovskite solar cells, *Matter*, 2021, **4**, 1683.
- 119 I. Levine, O. G. Vera, M. Kulbak, D.-R. Ceratti, C. Rehermann, J. A. Márquez, S. Levchenko, T. Unold, G. Hodes, I. Balberg, D. Cahen and T. Dittrich, Deep defect states in wide-band-gap  $\text{ABX}_3$  halide perovskites, *ACS Energy Lett.*, 2019, **4**, 1150.
- 120 L. A. Muscarella, E. M. Hutter, S. Sanchez, C. D. Dieleman, T. J. Savenije, A. Hagfeldt, M. Saliba and B. Ehrler, Crystal orientation and grain size: do they determine optoelectronic properties of  $\text{MAPbI}_3$  perovskite?, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, **10**, 6010.
- 121 F. Wu, R. Pathak and Q. Qiao, Origin and alleviation of J-V hysteresis in perovskite solar cells: a short review, *Catalysis Today*, 2021, **374**, 86.
- 122 S. N. Habisreutinger, N. K. Noel and H. J. Snaith, Hysteresis index: a figure without merit for quantifying hysteresis in perovskite solar Cells, *ACS Energy Lett.*, 2018, **3**, 2472.
- 123 W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, Understanding the Rate-Dependent J–V Hysteresis, Slow time component, and aging in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells: the role of a compensated electric field, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 995.

- 
- 124 Y. Zhang, Y. Zhu, M. Hu, N. Pai, T. Qin, Y.-B. Cheng, U. Bach, A. N. Simonov and J. Lu, Self-enhancement of efficiency and self-attenuation of hysteretic behavior of perovskite solar cells with aging, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, **13**, 2792.
- 125 A. Mahapatra, N. Parikh, P. Kumar, M. Kumar, D. Prochowicz, A. Kalam, M. M. Tavakoli and P. Yadav, Changes in the electrical characteristics of perovskite solar cells with aging time, *Molecules*, 2020, **25**, 2299.
- 126 D. Moia and J. Maier, Ion transport, defect chemistry, and the device physics of hybrid perovskite solar cells, *ACS Energy Lett.*, 2021, **6**, 1566.
- 127 T. S. Sherkar, C. Momblona, L. Gil-Escrig, J. Ávila, M. Sessolo, H. J. Bolink and L. J. A. Koster, Recombination in perovskite solar cells: significance of grain boundaries, interface traps, and defect ions, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 1214.
- 128 L. McGovern, I. Koschany, G. Grimaldi, L. A. Muscarella and B. Ehrler, Grain size influences activation energy and migration pathways in MAPbBr<sub>3</sub> perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, **12**, 2423.
- 129 Y. Shao, Y. Fang, T. Li, Q. Wang, Q. Dong, Y. Deng, Y. Yuan, H. Wei, M. Wang, A. Gruverman, J. Shield and J. Huang, Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic–inorganic halide perovskite films, *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 1752.
- 130 T. Zhang, H. Chen, Y. Bai, S. Xiao, L. Zhu, C. Hu, Q. Xue and S. Yang, Understanding the relationship between ion migration and the anomalous hysteresis in high-efficiency perovskite solar cells: a fresh perspective from halide substitution, *Nano Energy*, 2016, **26**, 620.
- 131 C. Li, S. Tscheuschner, F. Paulus, P. E. Hopkinson, J. Kießling, A. Köhler, Y. Vaynzof and S. Huettner, Iodine migration and its effect on hysteresis in perovskite solar cells, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 2446.
- 132 G. Y. Kim, A. Senocrate, T.-Y. Yang, G. Gregori, M. Grätzel and J. Maier, Large tunable photoeffect on ion conduction in halide perovskites and implications for photodecomposition, *Nature Mater.*, 2018, **17**, 445.
- 133 B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin, A. Babayigit, J. D’Haen, L. D’Olieslaeger, A. Ethirajan, J. Verbeeck, J. Manca, E. Mosconi, F. D. Angelis and H.-G. Boyen, Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite, *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**, 1500477.
- 134 S. Wang, Y. Jiang, E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono and Y. Qi, Accelerated degradation of methylammonium lead iodide perovskites induced by exposure to iodine vapour, *Nat Energy*, 2017, **2**, 16195.
- 135 A. Senocrate, T.-Y. Yang, G. Gregori, G. Y. Kim, M. Grätzel and J. Maier, Charge carrier chemistry in methylammonium lead iodide, *Solid State Ionics*, 2018, **321**, 69.
- 136 D. Barboni and R. A. De Souza, The thermodynamics and kinetics of iodine vacancies in the hybrid perovskite methylammonium lead iodide, *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 3266.

- 
- 137 A. Senocrate, I. Moudrakovski, G. Y. Kim, T.-Y. Yang, G. Gregori, M. Grätzel and J. Maier, The nature of ion conduction in methylammonium lead iodide: a multimethod approach, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 7755.
- 138 L. Minns, P. Zajdel, D. Chernyshov, W. van Beek and M. A. Green, Structure and interstitial iodide migration in hybrid perovskite methylammonium lead iodide, *Nat Commun*, 2017, **8**, 15152.
- 139 N. Leupold, A. L. Seibel, R. Moos, and F. Panzer. Electrical conductivity of halide perovskites follows expectations from classical defect chemistry. *Eur. J. Inorg. Chem*, 2021, 2882.
- 140 Walsh, D. O. Scanlon, S. Chen, X. G. Gong and S. Wei, Self-regulation mechanism for charged point defects in hybrid halide perovskites, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 1791.
- 141 Vincent M. Le Corre, Elisabeth A. Duijnste, Omar El Tambouli, James M. Ball, Henry J. Snaith, Jongchul Lim, and L. Jan Anton Koster. Revealing charge carrier mobility and defect densities in metal halide perovskites via space-charge-limited current measurements. *ACS Energy Lett.*, 2021, **6**,1087.
- 142 A. Duijnste, J. M. Ball, V. M. Le Corre, L. J. A. Koster, H. J. Snaith and J. Lim, Toward Understanding Space-Charge Limited Current Measurements on Metal Halide Perovskites, *ACS Energy Lett.*, 2020, **5**, 376.
- 143 M. S. Alvar, P. W. M. Blom and G.-J. A. H. Wetzelaer, Space-charge-limited electron and hole currents in hybrid organic-inorganic perovskites, *Nat Commun*, 2020, **11**, 4023.
- 144 L. M. Herz, Charge-carrier mobilities in metal halide perovskites: fundamental mechanisms and limits, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 1539.
- 145 H. Jin, E. Debroye, M. Keshavarz, I. G. Scheblykin, M. B. J. Roeffaers, J. Hofkens and J. A. Steele, It's a trap! On the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites, *Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 397.
- 146 V. Adinolfi, M. Yuan, R. Comin, E. S. Thibau, D. Shi, M. I. Saidaminov, P. Kanjanaboos, D. Kopilovic, S. Hoogland, Z.-H. Lu, O. M. Bakr and E. H. Sargent, The in-gap electronic state spectrum of methylammonium lead iodide single-crystal perovskites, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 3406.
- 147 M. R. Khan, J. A. Schwenzler, J. Lehr, U. W. Paetzold and U. Lemmer, Emergence of deep traps in long-term thermally stressed  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite revealed by thermally stimulated currents, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, **13**, 552.
- 148 O. G. Reid, M. Yang, N. Kopidakis, K. Zhu and G. Rumbles, Grain-size-limited mobility in methylammonium lead iodide perovskite thin films, *ACS Energy Lett.*, 2016, **1**, 561.
- 149 C. Q. Xia, J. Peng, S. Poncé, J. B. Patel, A. D. Wright, T. W. Crothers, M. Uller Rothmann, J. Borchert, R. L. Milot, H. Kraus, Q. Lin, F. Giustino, L. M. Herz and M. B. Johnston, Limits to electrical mobility in lead-halide perovskite semiconductors, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, **12**, 3607.

- 
- 150 G. P. Nagabhushana, R. Shivaramaiah and A. Navrotsky, Direct calorimetric verification of thermodynamic instability of lead halide hybrid perovskites, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2016, **113**, 7717.
- 151 F. Ünlü, E. Jung, S. Öz, H. Choi, T. Fischer and S. Mathur, Chemical processing of mixed-cation hybrid perovskites: stabilizing effects of configurational entropy, in *Perovskite Solar Cells*, eds. M. Grätzel, S. Ahmad and S. Kazim, Wiley, 1st edn., 2021, pp. 1.
- 152 F. B. Minussi, E. M. Bertoletti, S. P. Reis, J. F. Carvalho and E. B. Araújo, Guanidinium substitution-dependent phase transitions, ionic conductivity, and dielectric properties of MAPbI<sub>3</sub>, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 2212.
- 153 F. B. Minussi, E. M. Bertoletti, J. A. Eiras and E. B. Araújo, Intrinsic aging in mixed-cation lead halide perovskites, *Sustain. Energy Fuels*, 2022, **6**, 4925.
- 154 F. B. Minussi, S. P. Reis and E. B. Araújo, An unusual frequency dispersion of the dielectric permittivity maxima at temperatures around the tetragonal–cubic phase transition of methylammonium lead iodide, *Journal of Applied Physics*, 2020, **127**, 244103.
- 155 F. B. Minussi, S. P. Reis and E. B. Araújo, DC bias electric field effects on ac electrical conductivity of MAPbI<sub>3</sub> suggesting intrinsic changes on structure and charge carrier dynamics, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2021, **33**, 475702.

Nota Suplementar A.1: Ajustes gaussianos de dados de DRX em função da temperatura

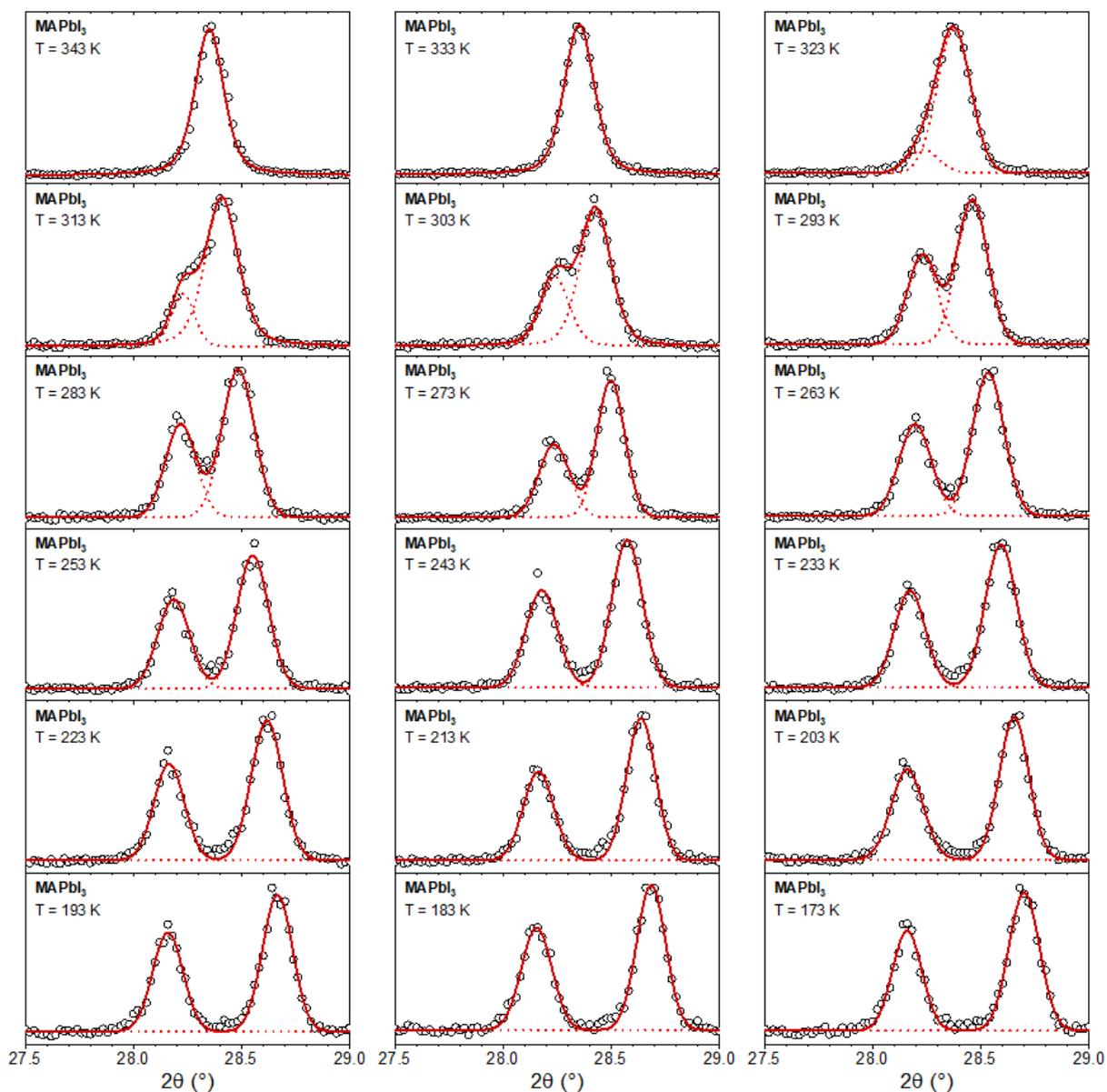


Figura A.1 - Ajustes gaussianos de dados de DRX do  $\text{MAPbI}_3$  em várias temperaturas. Círculos pretos são dados experimentais. As linhas vermelhas tracejadas são as Gaussianas de cada pico, enquanto as linhas vermelhas contínuas são as curvas cumulativas.

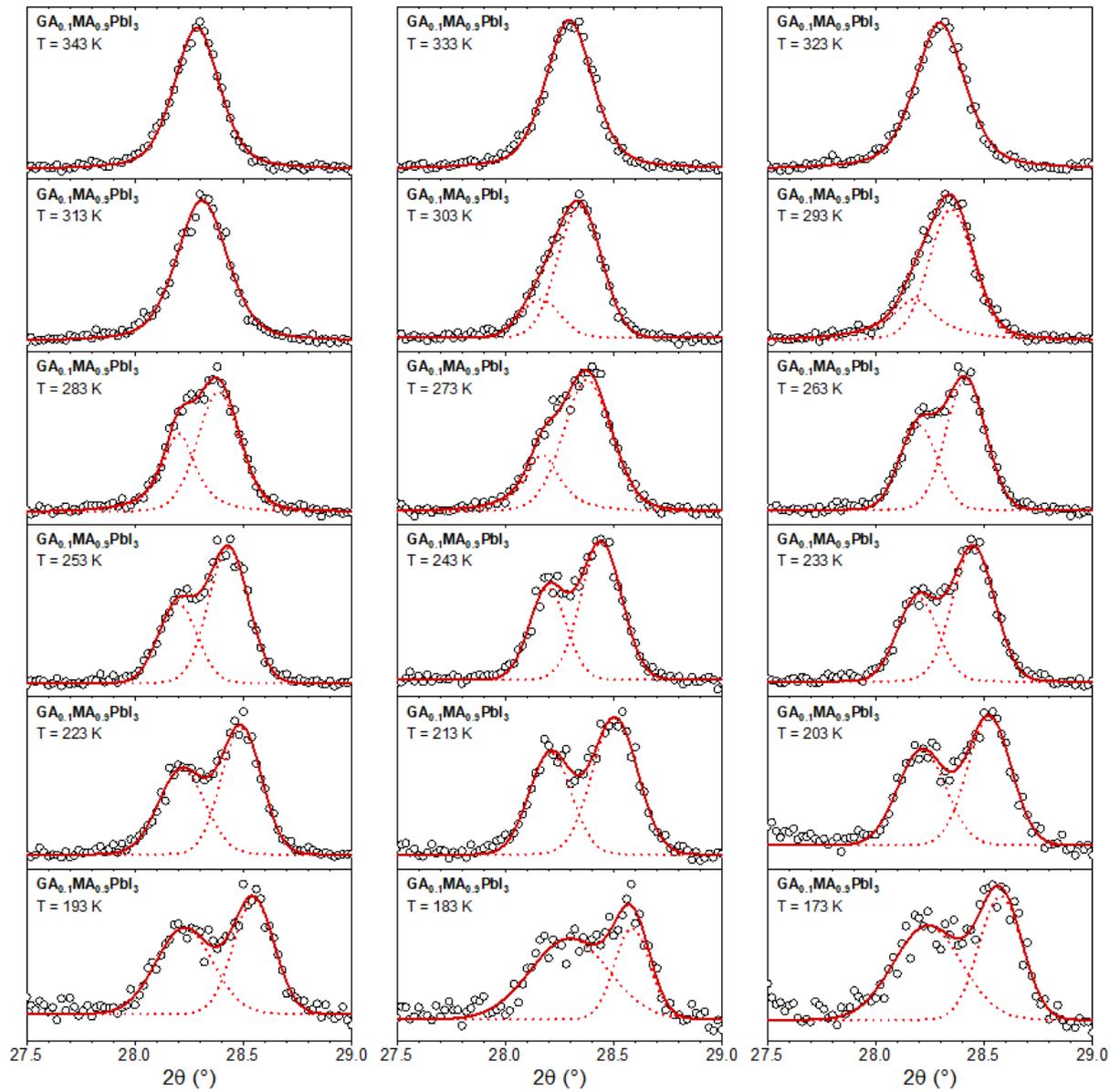


Figura A.2 - Ajustes gaussianos de dados de DRX da composição  $\text{GA}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbI}_3$  em várias temperaturas. Círculos pretos são dados experimentais. As linhas vermelhas tracejadas são as Gaussianas de cada pico, enquanto as linhas vermelhas contínuas são as curvas cumulativas.

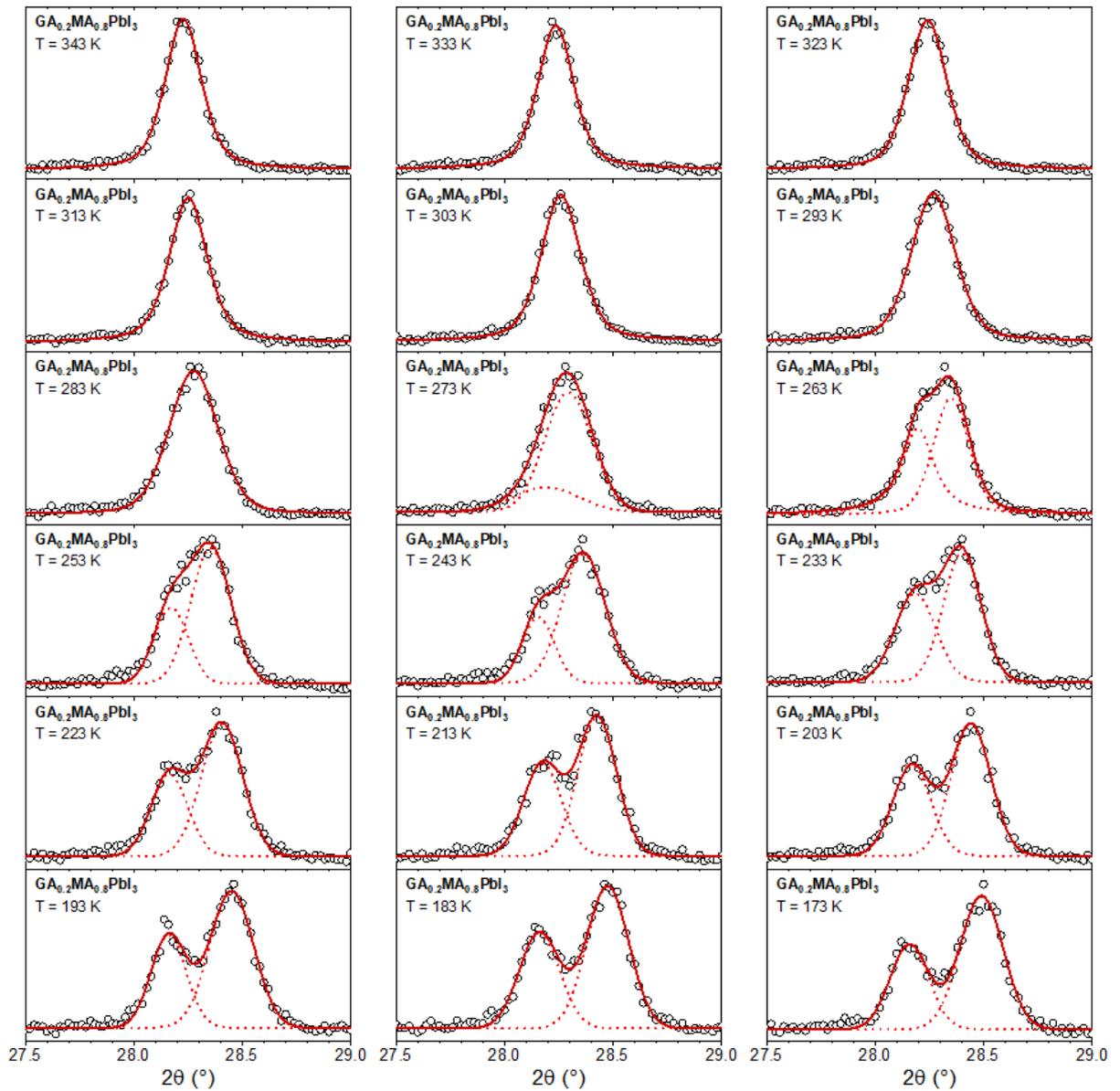


Figura A.3 - Ajustes gaussianos de dados de DRX da composição  $\text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$  em várias temperaturas. Círculos pretos são dados experimentais. As linhas vermelhas tracejadas são as Gaussianas de cada pico, enquanto as linhas vermelhas contínuas são as curvas cumulativas.

## Nota Suplementar A.2: Análise por calorimetria exploratória diferencial

Para obter maior coesão nas temperaturas de transição obtidas a partir da análise de DRX dependente da temperatura, foram realizados experimentos de calorimetria de varredura diferencial (DSC), cujos resultados são mostrados na Figura A.4. Apesar das instabilidades das linhas de base, foi possível extrair temperaturas de transição razoáveis relacionadas a picos endotérmicos em cada composição. Como demonstração da viabilidade de nossos resultados, calculou-se uma entalpia de transição de  $1,84 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o  $\text{MAPbI}_3$ , próximo ao valor reportado de  $2,58 \text{ kJ mol}^{-1}$  [1]. A comparação entre os resultados de DSC e DRX é apresentada na Tabela A.1, da qual se nota uma boa correspondência entre os resultados obtidos por ambas técnicas.

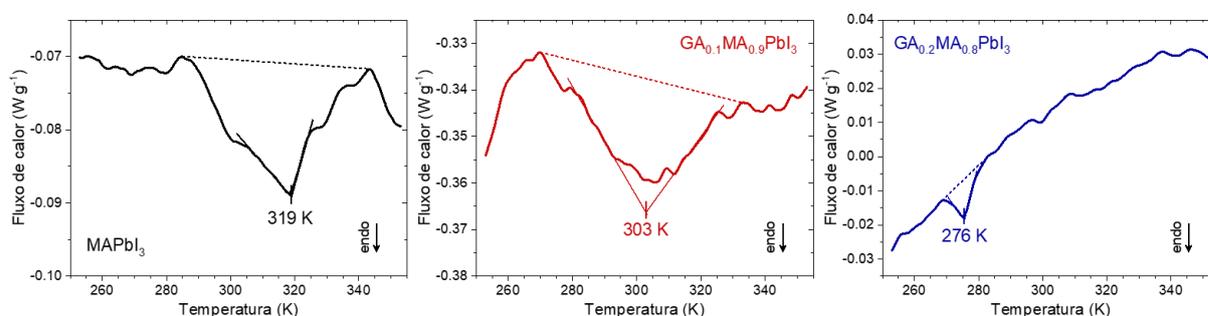


Figura A.4 - Curvas de DSC utilizadas para estimativa das temperaturas de transição.

Tabela A.1 - Resumo comparativo dos resultados de DSC e DRX nas temperaturas de transição tetragonal-cúbicas estimadas. Os valores da transição da coluna de DRX referem-se aos intervalos de transição estimados pela Figura 3.4(a) do texto principal.

Composição	$T_{\beta \rightarrow \alpha}$ (K)	
	DSC	RDX
$\text{MAPbI}_3$	319	323 - 333
$\text{GA}_{0,1}\text{MA}_{0,9}\text{PbI}_3$	303	303 - 313
$\text{GA}_{0,2}\text{MA}_{0,8}\text{PbI}_3$	276	273 - 283

### Nota Suplementar A.3: Algumas observações quanto à substituição por GA<sup>+</sup>

Kubicki et al. [2] relataram uma tendência interessante nos tempos de vida dos portadores de carga, com constantes de decaimento de aproximadamente 0,081, 0,935, 3,1 e 0,369  $\mu\text{s}$  para MAPbI<sub>3</sub>, GA<sub>0.05</sub>MA<sub>0.95</sub>PbI<sub>3</sub>, GA<sub>0.10</sub>MA<sub>0.90</sub>PbI<sub>3</sub> e GA<sub>0.25</sub>MA<sub>0.75</sub>PbI<sub>3</sub>, respectivamente. Uma possível explicação foi que a substituição de MA<sup>+</sup> por GA<sup>+</sup> pode inicialmente levar à estabilização, mas com maiores teores de GA<sup>+</sup>, a rede sofreria distorção adicional que afetaria negativamente a estabilidade dos portadores de carga. Embora pareça ser uma explicação consistente, é possível especular que, se as medidas forem realizadas em temperatura ambiente, o aumento da concentração de GA<sup>+</sup> também poderia causar a transição de uma estrutura tetragonal para cúbica, contribuindo para uma mudança no comportamento do crescimento das constantes de decaimento com o GA<sup>+</sup>. Em seus dados de DRX (fornecidos no respectivo material suplementar), observa-se que a separação de picos desaparece quando a concentração de GA<sup>+</sup> é aumentada de 20 para 25% e também um aparente desaparecimento do pico em  $\sim 31^\circ$ , sugerindo a transição proposta. Com base nessa mesma ideia, argumenta-se que as seguintes outras "anomalias" também podem estar ligadas à transição de fase induzida por GA<sup>+</sup>.

- a) Uma queda repentina no parâmetro de rede  $c$  calculado de GA<sub>0.10</sub>MA<sub>0.90</sub>PbI<sub>3</sub> para GA<sub>0.15</sub>MA<sub>0.85</sub>PbI<sub>3</sub> com base em um grupo espacial tetragonal  $I4cm$  [3].
- b) Em um sistema GA <sub>$x$</sub> (CsFAMA)<sub>1- $x$</sub> , a adição de GA<sup>+</sup> até  $x = 0,10$  leva a um aumento nos tempos de decaimento de fotoluminescência e na posição da energia do pico, seguido por uma redução em ambos os parâmetros para maiores concentrações de GA<sup>+</sup> [4].
- c) As vidas médias dos portadores e as intensidades de fotoluminescência são máximas em  $x = 0,15$  em filmes de GA <sub>$x$</sub> MA<sub>1- $x$</sub> PbI<sub>3</sub> com  $x$  até 0,30. Há também uma diminuição acentuada na intensidade do pico de difração referente ao plano (112) para  $x$  superior a 0,15 [5].

#### Nota Suplementar A.4: Cálculo das condutividades e tempos de relaxação dielétrica

As propriedades estudadas a partir da análise dos dados de espectroscopia de impedância são aquelas para as quais os processos físicos correspondentes ocorrem nas frequências (escalas de tempo) do potencial alternado aplicado. Uma característica importante para tal análise é a observação de um pico nos dados de impedância. Este pico está relacionado à frequência de relaxação de um determinado processo e pode ser estimado observando a frequência de pico em um gráfico da dispersão da parte imaginária da impedância ( $Z''$ ). No entanto, conforme mostrado na Figura A.5, este pico não é visível em várias (baixas) temperaturas na faixa de frequência estudada, o que impede sua simples determinação gráfica. Porém, a frequência de relaxação pode ser obtida matematicamente associando os dados de impedância a um modelo de circuito equivalente, que representa a resposta elétrica do material. Para modelar os dados de impedância, pode-se usar o modelo de relaxação de Cole-Cole [6]. Um circuito equivalente associado é dado na Figura A.6. Vale ressaltar que este modelo já foi aplicado a uma perovskita de iodeto de chumbo de cátion misto [7].

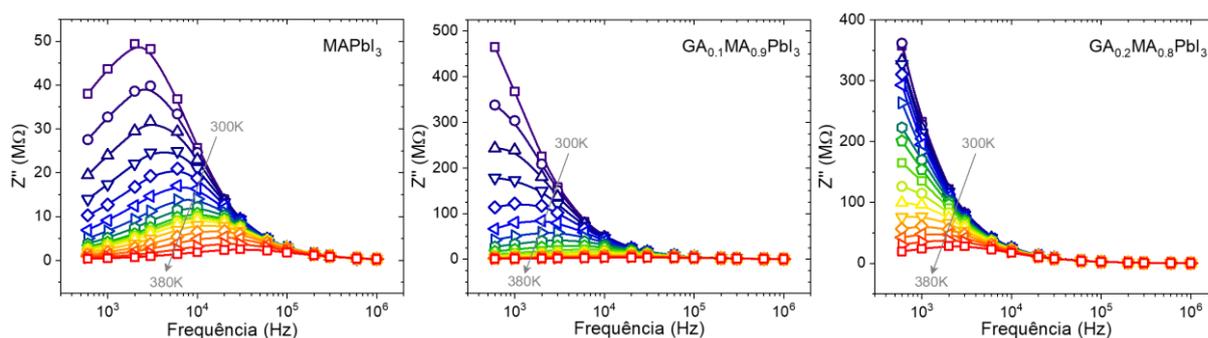


Figura A.5 - Dispersão da parte imaginária da impedância das perovskitas  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  nas faixas de 600 Hz a 1 MHz e 300 a 380 K. As linhas são guias para os olhos.

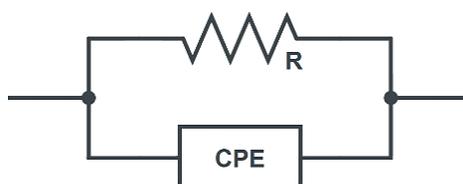


Figura A.6 - Ilustração de um possível circuito equivalente representando o modelo de Cole-Cole.

No modelo de Cole-Cole, assume-se que a amostra pode ser tratada como uma associação paralela entre um resistor de resistência  $R$  e um  $CPE$  (elemento de fase constante). Neste caso, a impedância do circuito complexo tem a forma dada por

$$Z^* = \frac{R}{1 + (i\omega\tau)^b}$$

em que  $\tau = 1/2\pi f_r$  é o tempo de relaxação médio,  $f_r$  é a frequência de relaxação média, e  $b$  é o coeficiente de Cole-Cole, um parâmetro empírico, no intervalo entre 0 e 1, que reflete a existência de uma distribuição de tempos de relaxação no material por flutuações térmicas, heterogeneidades estruturais, etc. Usando a relação de Euler  $i^b = \cos(b\pi/2) + i\text{sen}(b\pi/2)$ ,

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^b \left[ \cos\left(\frac{b\pi}{2}\right) + i\text{sen}\left(\frac{b\pi}{2}\right) \right]} = \frac{R}{\left[ 1 + (\omega\tau)^b \cos\left(\frac{b\pi}{2}\right) \right] + i \left[ (\omega\tau)^b \text{sen}\left(\frac{b\pi}{2}\right) \right]}$$

Chamando  $\theta = b\pi/2$  e multiplicando pelo complexo conjugado, segue que

$$Z^* = \frac{R([1 + (\omega\tau)^b \cos\theta] - i[(\omega\tau)^b \text{sen}\theta])}{[1 + (\omega\tau)^b \cos\theta]^2 + [(\omega\tau)^b \text{sen}\theta]^2} = \frac{R([1 + (\omega\tau)^b \cos\theta] - i[(\omega\tau)^b \text{sen}\theta])}{1 + 2(\omega\tau)^b \cos\theta + [(\omega\tau)^b]^2}$$

Separando os componentes real e imaginário, resulta que

$$Z' = \frac{R + R(\omega\tau)^b \cos\theta}{1 + 2(\omega\tau)^b \cos\theta + [(\omega\tau)^b]^2}$$

$$Z'' = \frac{R(\omega\tau)^b \text{sen}\theta}{1 + 2(\omega\tau)^b \cos\theta + [(\omega\tau)^b]^2}$$

Dividindo  $Z''$  por  $Z'$ ,

$$\frac{Z''}{Z'} = \frac{R(\omega\tau)^b \text{sen}\theta}{R + R(\omega\tau)^b \cos\theta}$$

$$Z'' + Z''(\omega\tau)^b \cos\theta - Z'(\omega\tau)^b \text{sen}\theta = 0$$

Isolando  $(\omega\tau)^b$ ,

$$(\omega\tau)^b = \frac{Z''}{Z' \text{sen}\theta - Z'' \cos\theta}$$

e substituindo em  $Z''$ , obtém-se

$$Z'' = \frac{R \text{sen}\theta \left[ \frac{Z''}{Z' \text{sen}\theta - Z'' \cos\theta} \right]}{1 + 2 \cos\theta \left[ \frac{Z''}{Z' \text{sen}\theta - Z'' \cos\theta} \right] + \left[ \frac{Z''}{Z' \text{sen}\theta - Z'' \cos\theta} \right]^2}$$

$$1 + 2 \cos\theta \left[ \frac{Z''}{Z' \text{sen}\theta - Z'' \cos\theta} \right] + \left[ \frac{Z''}{Z' \text{sen}\theta - Z'' \cos\theta} \right]^2 = \frac{R \text{sen}\theta}{Z' \text{sen}\theta - Z'' \cos\theta}$$

Multiplicando ambos os lados por  $[Z' \text{sen}\theta - Z'' \cos\theta]^2$ ,

$$[Z' \text{sen}\theta - Z'' \cos\theta]^2 + 2 \cos\theta Z'' [Z' \text{sen}\theta - Z'' \cos\theta] + Z''^2 = R \text{sen}\theta [Z' \text{sen}\theta - Z'' \cos\theta]$$

Realizando operações quadráticas e distributivas,

$$Z'^2 [\text{sen}\theta]^2 - 2Z''Z' [\cos\theta \text{sen}\theta] + Z''^2 [\cos\theta]^2 + 2Z''Z' [\cos\theta \text{sen}\theta] - 2Z''^2 [\cos\theta]^2 + Z''^2 = RZ' [\text{sen}\theta]^2 - RZ'' [\text{sen}\theta \cos\theta]$$

e cancelando os termos opostos,

$$Z'^2 [\text{sen}\theta]^2 - Z''^2 [\cos\theta]^2 + Z''^2 = RZ' [\text{sen}\theta]^2 - RZ'' [\text{sen}\theta \cos\theta]$$

segue que

$$Z''^2(1 - [\cos\theta]^2) + Z'^2[\sin\theta]^2 + RZ''[\sin\theta\cos\theta] - RZ'[\sin\theta]^2 = 0$$

Sendo  $1 - [\cos\theta]^2 = [\sin\theta]^2$ , então

$$Z''^2[\sin\theta]^2 + Z'^2[\sin\theta]^2 + RZ''[\sin\theta\cos\theta] - RZ'[\sin\theta]^2 = 0$$

Dividindo essa expressão por  $[\sin\theta]^2$ , segue que

$$Z''^2 + Z'^2 + RZ''[\cot g\theta] - RZ' = 0$$

Adicionando  $[(R/2)\cot g\theta]^2 + (R/2)^2$  em ambos os lados e sendo  $[\operatorname{cosec}\theta]^2 = 1 + [\cot g\theta]^2$ , obtém-se

$$\left[Z'' + \frac{R}{2}\cot g\theta\right]^2 + \left[Z' - \frac{R}{2}\right]^2 = \left[\frac{R}{2}\operatorname{cosec}\theta\right]^2$$

que toma a forma de uma equação de circunferência com raio  $(R/2)\operatorname{cosec}\theta$  centrada em  $[R/2, -(R/2)\cot g\theta]$ . Finalmente, isolando  $Z''$ , chega-se em

$$Z'' = \sqrt{\left[\frac{R}{2}\operatorname{cosec}\left(\frac{b\pi}{2}\right)\right]^2 - \left[Z' - \frac{R}{2}\right]^2} - \frac{R}{2}\cot g\left(\frac{b\pi}{2}\right)$$

Assim, por meio de um gráfico Nyquist da impedância (Figura A.7), o ajuste usando esta última expressão fornece os valores de  $R$  e  $b$ . Então, considerando a equação

$$\sigma = \frac{d}{aR}$$

em que  $d$  é a espessura da amostra (Figura A.8), e  $a = 3,47 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$  a área do eletrodo, as condutividades das amostras de cada material são calculadas em função da temperatura. Os valores de  $b$  obtidos variam de 0,75 a 0,97, dependendo da composição e da temperatura (aumentar o teor de  $\text{GA}^+$  e a temperatura reduz os valores de  $b$ ), desviando-se assim da relaxação de Debye ideal, garantindo a necessidade do uso do modelo Cole-Cole para se adequar aos dados.

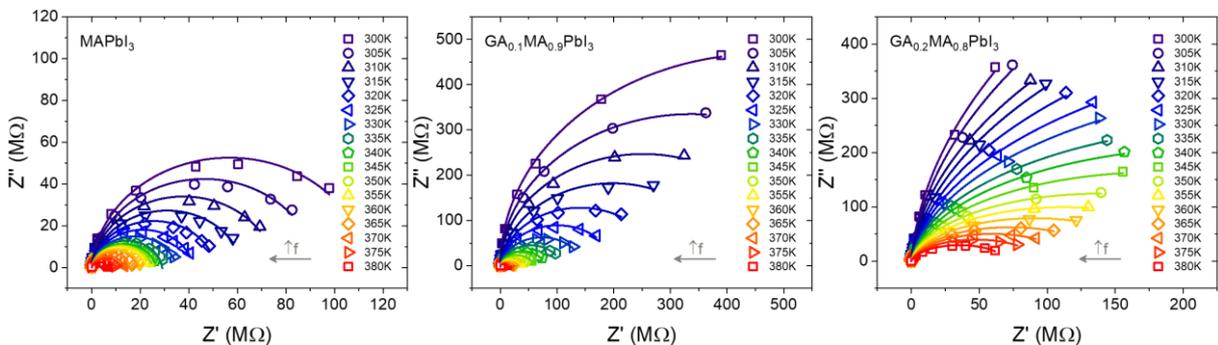


Figura A.6 - Plots de Nyquist das amostras de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ . Os pontos são os dados experimentais e as linhas são os ajustes usando a expressão obtida pelo modelo de Cole-Cole.

Apesar de trabalhoso, ressalta-se que o procedimento acima foi necessário para obter os parâmetros desejados para um conjunto de condições cujas as frequências de relaxação não puderam ser verificadas diretamente. O fato de tais frequências de relaxação estarem abaixo do limite inferior da faixa de frequência estudada demonstra que os tempos de relaxação são longos, indicando processos associados à migração iônica.

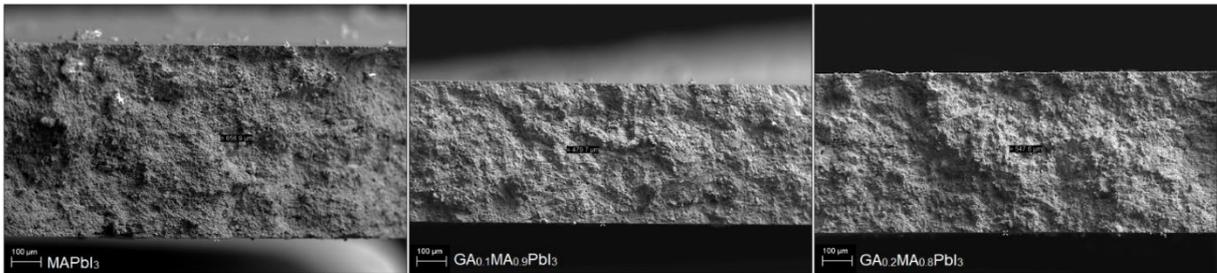


Figura A.8 - Imagens de MEV da transversal das amostras de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  usadas nas medidas de impedância. As espessuras medidas são de cerca de 657  $\mu\text{m}$ , 480  $\mu\text{m}$  e 548  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Barra de escala: 100  $\mu\text{m}$ .

Para perovskitas haletos, são esperadas contribuições iônicas e eletrônicas para os processos de transporte de cargas. No entanto, este último pode ser considerado menos relevante para explicar as condutividades dadas as baixas frequências de relaxação observadas na dispersão das impedâncias. Além disso, contribui o fato de que as medidas são feitas no escuro e em temperaturas moderadas, suficientes para ativar a migração de íons, mas não para representar um grande aumento na população de portadores intrínsecos em materiais com energias de *band gap* da ordem de 1,6 eV [3], muito maior do que a energia térmica média na faixa de temperatura estudada ( $k_B T \sim 0.03$  eV). Vale a pena notar que as energias de formação de defeitos pontuais no  $MAPbI_3$  são relatadas em valores tão baixos quanto 0,08 eV para vacâncias de I [8], bem abaixo das energias do *band gap*. Assim, espera-se uma alta concentração de defeitos, sugerindo alta condutividade iônica. De fato, a 303 K (30 °C), uma condutividade iônica da ordem de  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  é relatada para monocristais de  $MAPbI_3$ , cerca de duas ordens de magnitude maior que a condutividade eletrônica [9]. Além disso, é relatado que baixas pressões parciais de iodo (como nas medidas sob condições de vácuo empregadas) favorecem a condutividade iônica sobre a condutividade eletrônica [10]. Levando tudo em consideração, é razoável supor que a contribuição eletrônica para a condutividade encontrada pode ser desconsiderada para explicar nossos resultados. Agora, as escalas de tempo de relaxação dielétrica,  $\tau = RC$ , sendo  $C$  a capacitância (geométrica) da amostra, podem ser calculadas com as relações  $\sigma = d/aR$  e  $C = \epsilon' \epsilon_0 a/d$ . Daí, resulta-se em

$$\tau = \frac{d}{a\sigma} \frac{\varepsilon' \varepsilon_0 a}{d} = \frac{\varepsilon' \varepsilon_0}{\sigma}$$

que é uma forma conveniente dos tempos de relaxação associados em termos que representam as propriedades intrínsecas dos materiais. No caso aqui,  $\varepsilon'$  foi estimado pelo valor em 1 MHz em uma temperatura determinada, considerando que os platôs da dispersão de  $\varepsilon'$  são bastante grandes. Usando a relação acima, calculou-se a variação de  $\tau$  com a temperatura. Por fim, para confirmar o procedimento de cálculo, foram obtidas as frequências de relaxação de cada composição na faixa de temperatura estudada. Os resultados são apresentados na Figura A.9. A linha tracejada horizontal é o limite inferior da frequência usada nas medidas de impedância. Os pontos abaixo desta linha correspondem a dados de temperatura em cada composição para os quais um pico não pode ser identificado nos gráficos da dispersão das impedâncias e nos *plots* de Nyquist. A comparação dos resultados demonstra que a metodologia descreve adequadamente as frequências de relaxação (tempos). Importante mencionar que uma redução da frequência de relaxação na região de baixa frequência (geralmente atribuída à resposta do movimento de íons) após a incorporação do guanidínio foi relatada na literatura [11].

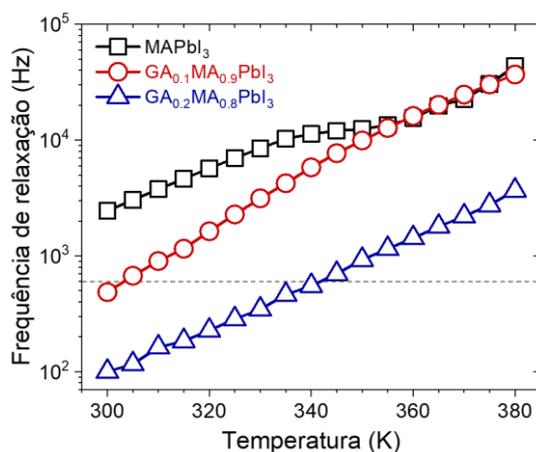


Figura A.9 - Frequências de relaxação calculadas em função da temperatura para as perovskitas de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ .

### **Nota Suplementar A.5: Sobre a condutividade iônica e defeitos no sistema $GA_xMA_{1-x}PbI_3$**

A condutividade iônica é dada por  $\sigma = qn_i\mu_i$ , sendo  $q$  é a carga do íon,  $n_i$  a densidade de “íons móveis” (vacâncias) e  $\mu_i$  a mobilidade dos íon/vacâncias [12]. É bem conhecido que a formação de defeitos pontuais, como vacâncias de  $MA^+$  e  $\Gamma^-$ , é guiada por um aumento na entropia configuracional [13]. A concentração de defeitos no material é dada pelo equilíbrio entre o aumento da entropia configuracional e a entalpia necessária para criar esses defeitos. Em perovskitas de cátions mistos, a substituição de cátions também deve contribuir para a entropia configuracional [14]. Portanto, a introdução de uma "fonte" adicional de entropia configuracional afetará a concentração de defeitos pontuais, diminuindo-a. Além disso, para uma entalpia de formação exotérmica em sistemas catiônicos mistos, particularmente com  $GA^+$ , em relação ao  $MAPbI_3$  puro [15] indica que a entalpia de formação de defeitos em sistemas mistos também é maior, o que contribui para a hipótese de redução da concentração de defeitos. Um resultado experimental que corrobora com este cenário retratado é que uma menor densidade de armadilhas eletrônicas na composição  $GA_{0.06}MA_{0.94}PbI_3$  foi encontrada em comparação com o  $MAPbI_3$  puro [16], dado que os estados de armadilhas eletrônicas podem se originar em defeitos pontuais [17], Além disso, foi observada uma redução na densidade de defeitos com o aumento de  $x$  até 0,2 no sistema  $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$  [18]. Assim, a possível redução da concentração de vacâncias explicaria, pelo menos em parte, o aumento dos tempos de vida dos portadores de carga [2,5,19] e maiores estabilidades [3,20,21] observadas na literatura para composições do sistema  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ .

## Nota Suplementar A.6: Correlação entre a histerese $I-V$ e a concentração de $GA^+$

Para avaliar a relação dos parâmetros obtidos no texto principal e a conhecida histerese corrente-potencial (histerese  $I-V$ ), obteve-se as curvas  $I-V$  para potenciais elétricos ascendentes e descendentes. A diferença entre as correntes medidas foi plotada em relação ao potencial para cada composição e as curvas resultantes foram integradas. Como as amostras possuem espessuras diferentes (Figura A.8), normalizou-se os valores para os parâmetros geométricos de cada amostra dividindo as áreas obtidas da integração dos dados pelo produto entre área do eletrodo e as espessuras das amostras. Os valores resultantes têm dimensões de energia por volume por unidade de tempo. Correlacionou-se esse valor com a diferença de dissipação de energia entre as curvas ascendente e descendente, presumivelmente decorrente da formação de correntes iônicas diretas e reversas. Os resultados são apresentados na Figura A.10, de onde se vê claramente que o valor da histerese segue a mesma tendência da condutividade iônica em função da concentração  $GA^+$ , como esperado a partir das interpretações mais aceitas para tais fenômenos [22]. Não surpreendentemente, nota-se a correlação inversa entre a histerese e os tempos de relaxação, conforme também reportado na literatura [23], aqui atribuída a portadores iônicos, o que pode ser devido ao acúmulo mais rápido de íons nos eletrodos, dificultando a coleta dos portadores eletrônicos [24], aumentando as perdas de energia.

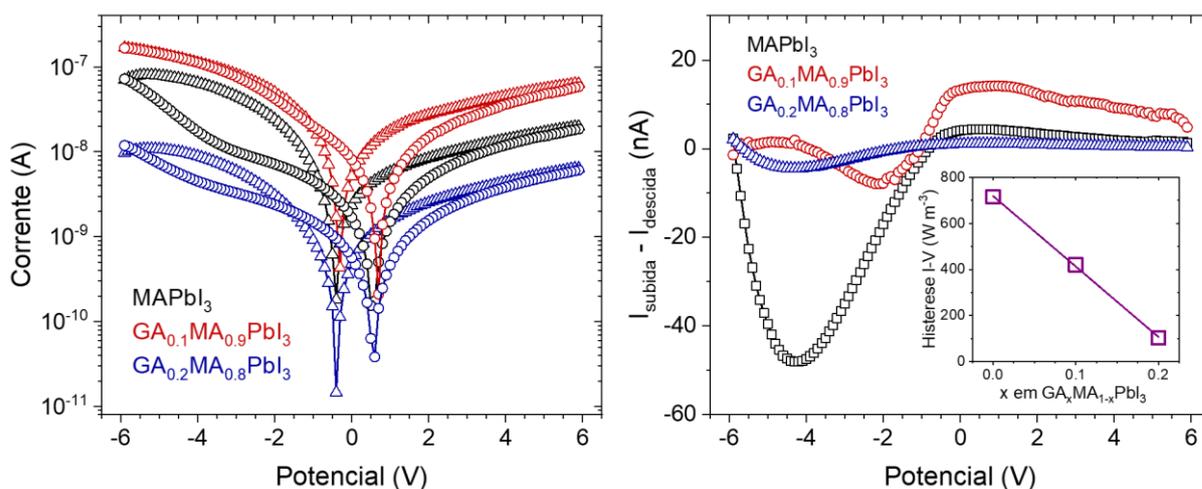


Figura A.10 - a) Curvas de potencial ascendente (triângulos) e descendente (círculos) para as amostras de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ . Os dados mostrados são os valores médios de três medidas em toda a amostra usando eletrodos diferentes. As medidas foram iniciadas em  $-6$  V (curvas ascendentes). b) Diferença de corrente entre as curvas ascendente e descendente em função do potencial. A inserção mostra a histerese resultante em função da concentração de  $GA^+$ .

## Referências do Anexo A

- 1 N. Onoda-Yamamuro et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1990, 51, 1383.
- 2 D. J. Kubicki et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140, 3345.
- 3 E. Vega et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 739, 1059.
- 4 S. Wu et al. *Chemical Communications*, 2019, 55, 4315.
- 5 Y. Ding et al. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 58, 48.
- 6 K. S. Cole and R. H. Cole. *Journal of Chemical Physics*, 1941, 9, 341.
- 7 M. Simenas et al. *Nature Communications*, 2020, 11, 5103.
- 8 W. Ming et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4, 16975.
- 9 W. Li et al. *Journal of Chemistry C*, 2020, 124, 13348.
- 10 G. Y. Kim et al. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30, 2002426.
- 11 A. Mahapatra et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22, 11467.
- 12 Moritz H. Futscher and Jovana V. Milić. *Frontiers in Energy Research*, 2021, 9, 1.
- 13 A. Walsh et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54, 1791.
- 14 Feray Ünlü et al. Chemical Processing of Mixed-Cation Hybrid Perovskites: Stabilizing Effects of Configurational Entropy. In: *Perovskite Solar Cells: Materials, Processes, and Devices*, 2022 Wiley-VCH GmbH.
- 15 D. W. Ferdani et al. *Energy and Environmental Science*, 2019, 12, 2264.
- 16 WanFu Wang and Qiang Xu. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2021, 1000, 165234.
- 17 X. Qiu et al. *Nanoscale*, 2020, 12, 22425.
- 18 Biwas Subedi et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 188, 228.
- 19 N. de Marco et al. *Nano Letters*, 2016, 16, 1009.
- 20 A. D. Jodlowski et al. *Nature Energy*, 2017, 2, 972.
- 21 G. S. Kumar et al. *Nanoscale Horizons*, 2020, 5, 696.
- 22 F. Wu, R. Pathak and Q. Qiao. *Catalysis Today*, 2021, 374, 86.
- 23 F. Ebadi et al. *Nature Communications*, 2019, 10, 1574.
- 24 O. Almora et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 195, 291.

### Nota Suplementar B.1: Segregados na superfície do $\text{MAPbI}_3$ envelhecido

Quando analisados por microscopia eletrônica de varredura, cristais de  $\text{PbI}_2$  parecem mais brilhantes do que os cristais de perovskita em virtude do maior número atômico médio [1]. Pequenos segregados claros na superfície não estavam presentes no  $\text{MAPbI}_3$  recém-sintetizado, mas passaram a ser identificados na microestrutura de amostras envelhecidas, como mostrado na Figura B.1, que provavelmente se devem ao  $\text{PbI}_2$ . Observa-se que a quantidade de tais segregados aumenta com o tempo de envelhecimento, consistente com fenômenos de degradação progressiva da superfície. Após três meses, essas partículas estavam mais concentradas próximas aos contornos de grão e/ou grãos pequenos, enquanto que, após seis meses, mostraram-se espalhadas por toda a superfície. Mais imagens para melhor comparação são fornecidas na Nota Suplementar B.6.

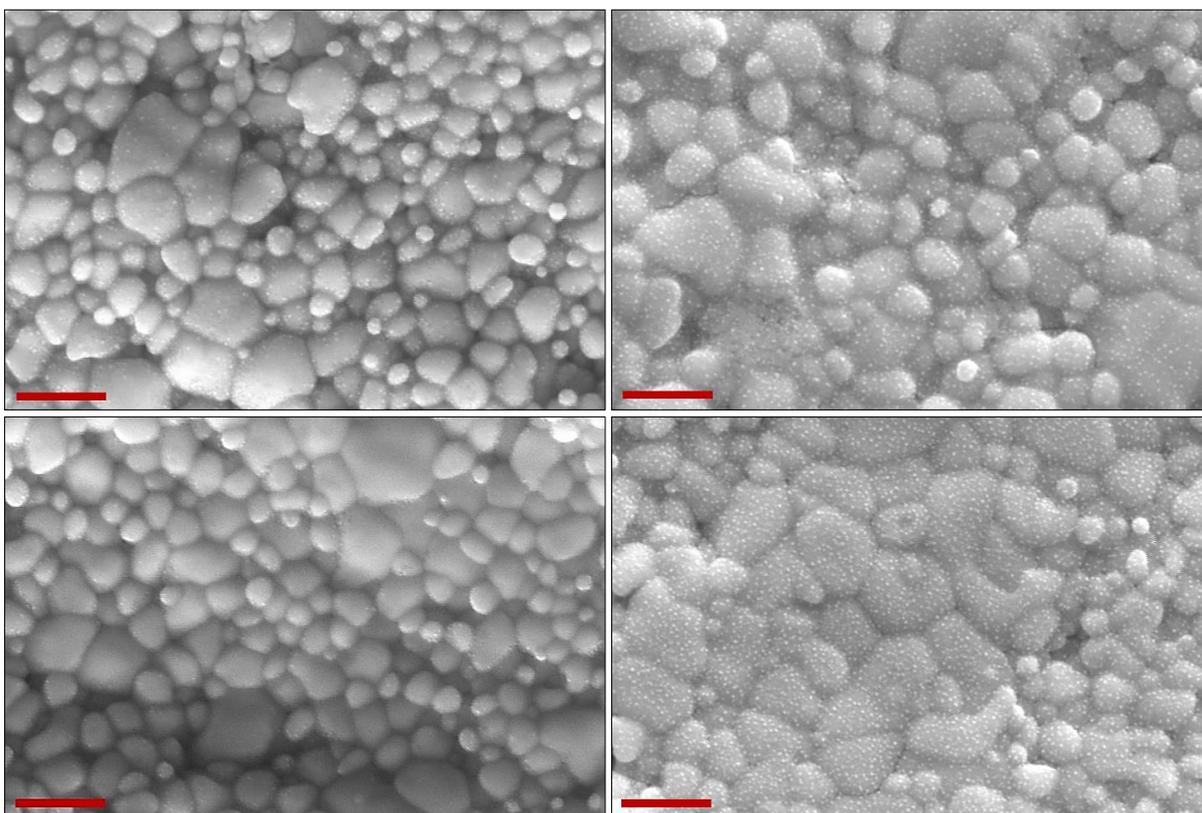


Figura B.1 - Imagens em MEV de amostras de  $\text{MAPbI}_3$  policristalinas envelhecidas por 3 meses (esquerda) e 6 meses (direita). Barras de escala: 2  $\mu\text{m}$ .

## Nota Suplementar B.2: Sobre a possível segregação de GAPbI<sub>3</sub> no GA<sub>x</sub>MA<sub>1-x</sub>PbI<sub>3</sub>

Como discutido no texto principal, cristais alongados, atribuídos a segregados de GAPbI<sub>3</sub>, estão comumente presentes na microestrutura de amostras de GA<sub>x</sub>MA<sub>1-x</sub>PbI<sub>3</sub> em concentrações de GA<sup>+</sup> acima do limite de solubilidade. Nas pastilhas utilizadas aqui, esses cristais alongados estavam presentes em amostras recém-sintetizadas de composições nominais GA<sub>0.3</sub>MA<sub>0.7</sub>PbI<sub>3</sub> e GA<sub>0.4</sub>MA<sub>0.6</sub>PbI<sub>3</sub> (vide Nota Suplementar B.3), mas não para concentrações as demais composições (vide Nota Suplementar B.6). No entanto, tais cristais alongados começaram a ser notados nas amostras de GA<sub>0.1</sub>MA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> e GA<sub>0.2</sub>MA<sub>0.8</sub>PbI<sub>3</sub> após 3 meses de envelhecimento, conforme mostrado na Figura B.2. Considerando a semelhança na morfologia desses cristais, é possível que esses também sejam segregados de GAPbI<sub>3</sub>. Isso implicaria que um fenômeno de separação de fases ocorre mesmo quando as composições estão abaixo do limite de solubilidade verificado experimentalmente de de GA<sup>+</sup> na matriz hospedeira de MAPbI<sub>3</sub>.

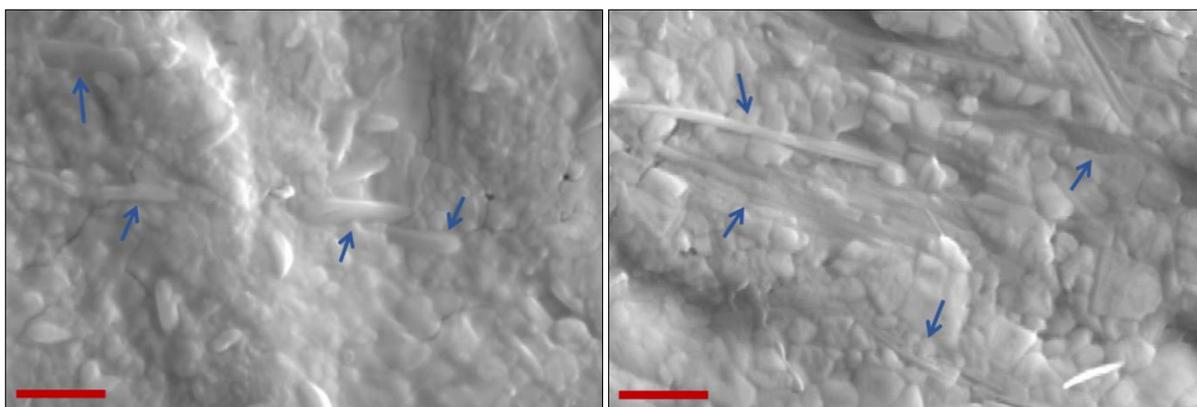


Figura B.2 - Imagens em MEV de amostras policristalinas de GA<sub>0.1</sub>MA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub> (esquerda) e GA<sub>0.2</sub>MA<sub>0.8</sub>PbI<sub>3</sub> (direita) envelhecidas por 3 meses. As setas indicam possíveis segregados de GAPbI<sub>3</sub>. Barras de escala: 2  $\mu$ m.

Importante mencionar que esta suposta segregação de GAPbI<sub>3</sub> é possivelmente um fenômeno localizado na superfície, pelo menos para a composição GA<sub>0.1</sub>MA<sub>0.9</sub>PbI<sub>3</sub>. Especula-se isso porque não há indicação de tal fase nos respectivos difratogramas. Assim, a fração de uma segunda fase deve ser bem pequena. Eventualmente, as restrições impostas no *bulk* do material podem aumentar as energias de ativação para essa segregação, impedindo que ocorra em qualquer lugar, exceto na superfície, onde as energias de ativação devem ser menores. Vale ressaltar que os supostos segregados de GAPbI<sub>3</sub> não são encontrados em toda a superfície. Ao contrário, são constituintes que aparecem em poucas partes das amostras.

### Nota Suplementar B.3: A possível segregação progressiva de $\text{GAPbI}_3$ no $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$

Para testar a hipótese de uma segregação progressiva de  $\text{GAPbI}_3$  ao longo do tempo, as composições de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  acima do limite de solubilidade, a saber,  $\text{GA}_{0.3}\text{MA}_{0.7}\text{PbI}_3$  e  $\text{GA}_{0.4}\text{MA}_{0.6}\text{PbI}_3$  foram caracterizadas em função do tempo. Os resultados são mostrados na Figura B.3. Conforme observado na Figura B.3(a), as estruturas alongadas típicas associadas aos cristais de  $\text{GAPbI}_3$  já estavam presentes nas amostras recém-sintetizadas. Essas amostras foram envelhecidas seguindo o mesmo procedimento descrito no texto principal. Os respectivos difratogramas de raios X foram coletados ao longo do tempo e são mostrados na Figura B.3(b).

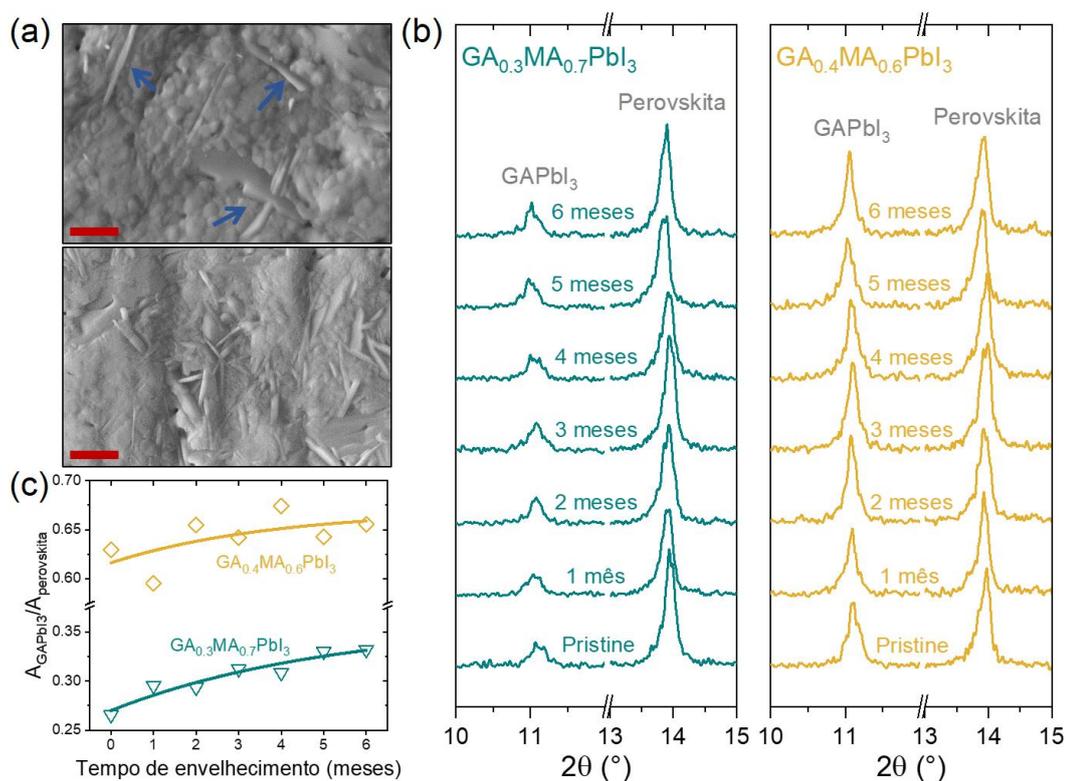


Figura B.3 - (a) Imagens SEM de amostras de  $\text{GA}_{0.3}\text{MA}_{0.7}\text{PbI}_3$  (cima) e  $\text{GA}_{0.4}\text{MA}_{0.6}\text{PbI}_3$  (baixo) intocadas. As setas indicam  $\text{GAPbI}_3$  segregado no  $\text{GA}_{0.3}\text{MA}_{0.7}\text{PbI}_3$ , que são abundantes no  $\text{GA}_{0.4}\text{MA}_{0.6}\text{PbI}_3$ . Barras de escala: 2  $\mu\text{m}$ . (b) Perfis de DRX em função do tempo de envelhecimento em intervalos  $2\theta$  selecionados, mostrando apenas os principais picos de  $\text{GAPbI}_3$  e perovskita. (c) Dependência do envelhecimento das razões entre as área dos picos de  $\text{GAPbI}_3$ /perovskita nos difratogramas. As linhas são guias para os olhos.

Considerando os picos proeminentes das fases  $\text{GAPbI}_3$  e perovskita, buscou-se uma possível evolução da proporção entre essas fases comparando as áreas dos respectivos picos. Os resultados são mostrados na Figura B.3(c). Como pode ser visto, há uma clara tendência de aumento na razão entre os picos em ambas as composições, o que possivelmente é consequência da segregação progressiva de  $\text{GAPbI}_3$ . Pode-se considerar que a matriz dessas composições é

inicialmente saturada em  $GA^+$ , com a composição prevista pelo limite de solubilidade (como seria esperado em equilíbrio termodinâmico). A segregação de  $GAPbI_3$  com o tempo provoca a redução da concentração de  $GA^+$  na matriz para abaixo do limite de solubilidade. Em princípio, isso significa que a segregação de  $GAPbI_3$  ocorre mesmo na matriz de solução sólida insaturada, conforme especulado na discussão do texto principal. Assim, com base nessa ideia, é feita a hipótese de que as composições de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  podem formar soluções sólidas metaestáveis.

## Nota Suplementar B.4: Ajustes de Le Bail dos dados de difração de raios X

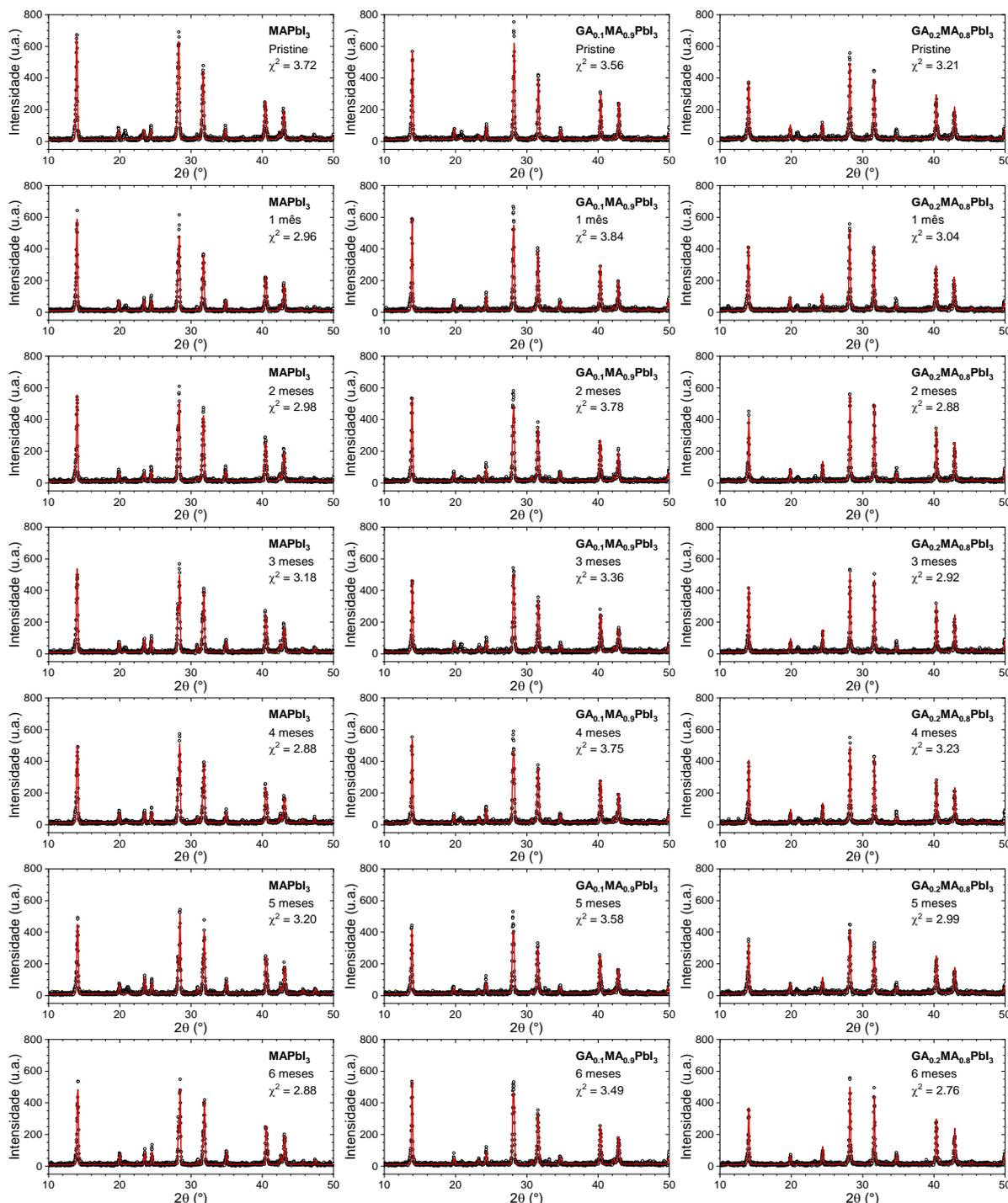


Figura B.4 - Dados experimentais (círculos pretos) e calculados (linhas vermelhas) usados para cálculo dos parâmetros de rede das composições  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  em função do envelhecimento. Para as composições  $MAPbI_3$  e  $GA_{0.1}MA_{0.9}PbI_3$  usou-se o grupo espacial  $I4cm$ . Para a composição  $GA_{0.2}MA_{0.8}PbI_3$ , usou-se o grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ . Os ajustes foram realizados usando o WinPLOTR implementado no software FullProf [2] (versão de março de 2021).

## Nota Suplementar B.5: Evolução da composição elementar com o envelhecimento

Na Figura B.5 é mostrada a razão molar I/Pb nas composições de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  em função do tempo de envelhecimento obtidas via EDS. Apesar das limitações quantitativas da técnica, pode-se notar que as mudanças são muito mais intensas para o  $MAPbI_3$  puro do que para as composições contendo  $GA^+$ . No  $MAPbI_3$ , de 0 a 3 meses, a razão molar I/Pb é reduzida em cerca de 7 %. Observe-se que somente no  $MAPbI_3$  existem alterações fora das faixas de erro da técnica. Por esta razão, acredita-se ser plausível que a perda de iodo seja consideravelmente maior nesta composição do que nas demais. No texto principal foi feita a hipótese de que há formação de pequenas quantidades de  $PbI_2$  localizadas na superfície, o que, entre outros fatores, pode derivar da ideia de que reações de superfície teriam energias de ativação mais baixas. Assim, propõem-se que a redução da razão molar I/Pb é uma possível consequência da liberação de moléculas contendo iodo. A formação de  $PbI_2$  induzida pela redução da razão I/Pb é corroborada na literatura [3]. Assim, embora não seja excluída a possibilidade de perdas de moléculas orgânicas não halogenadas, como  $CH_3NH_2$ , argumenta-se que a liberação de moléculas à base de iodo, incluindo iodo molecular, também é possível.

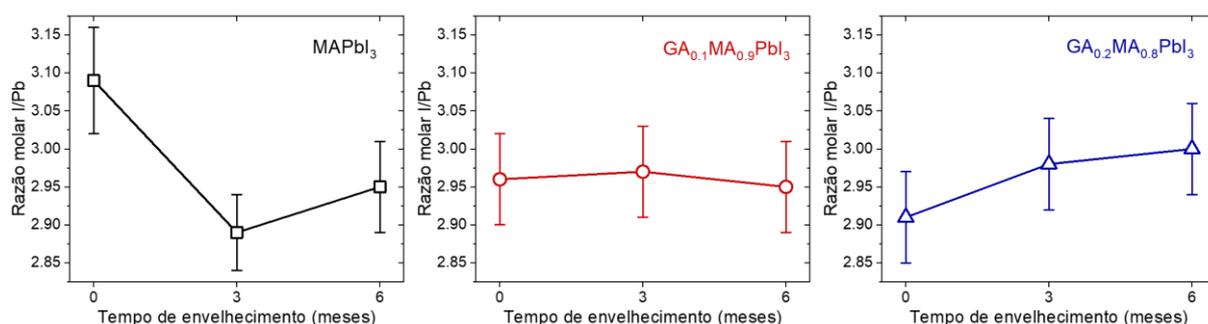


Figura B.5 - Razão molar entre iodo e chumbo para as composições de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  em função do tempo de envelhecimento. Estimativas baseadas em análises EDX de regiões ampliadas em 500x. As barras de erro foram calculadas a partir das incertezas de medição da técnica.

### Nota Suplementar B.6: Evolução da microestrutura com o envelhecimento

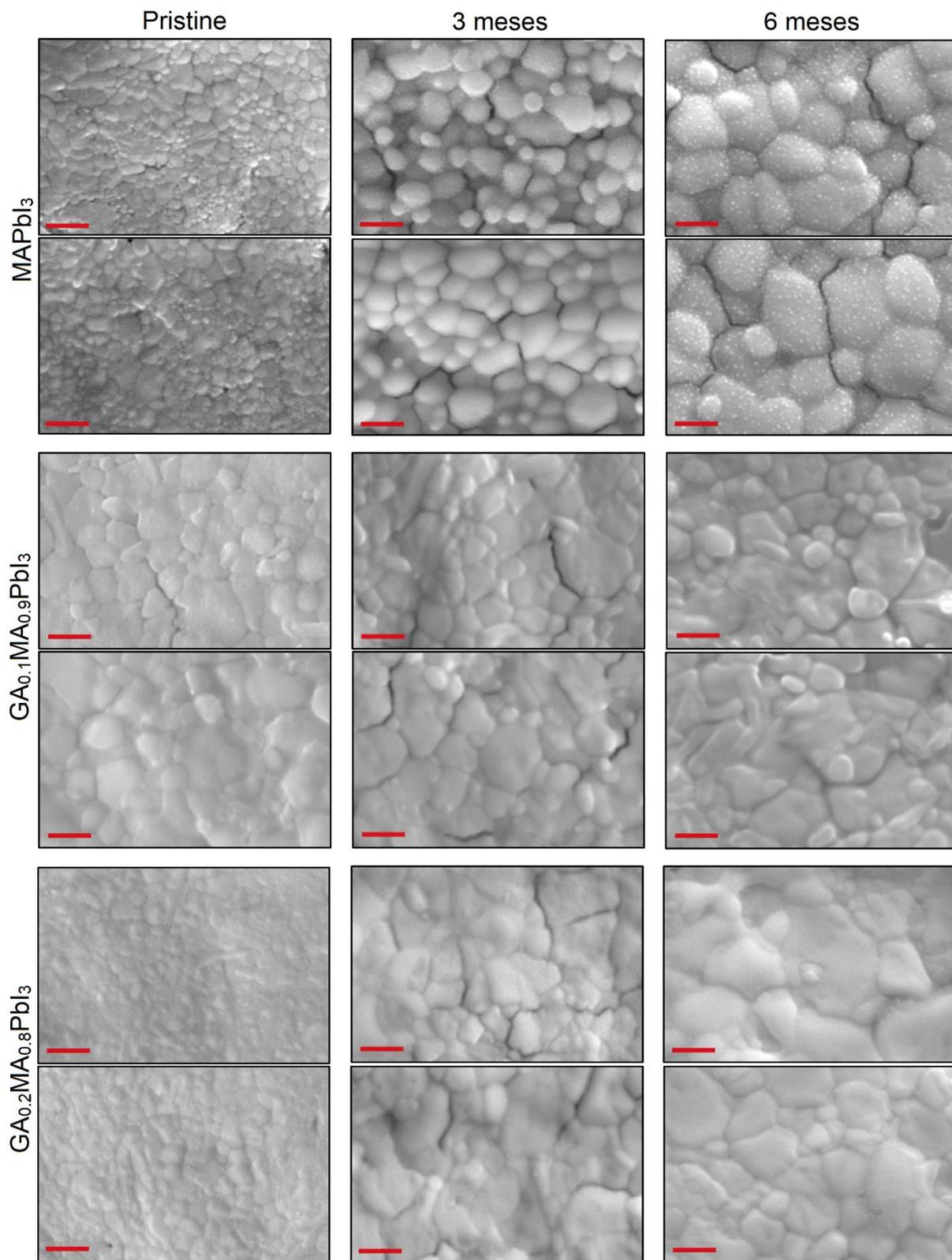


Figura B.6 - Evolução microestrutural de pastilhas de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  com o envelhecimento. Barras de escala: 1  $\mu$ m.

**Nota Suplementar B.7: Crescimento de grão anormal no MAPbI<sub>3</sub>**

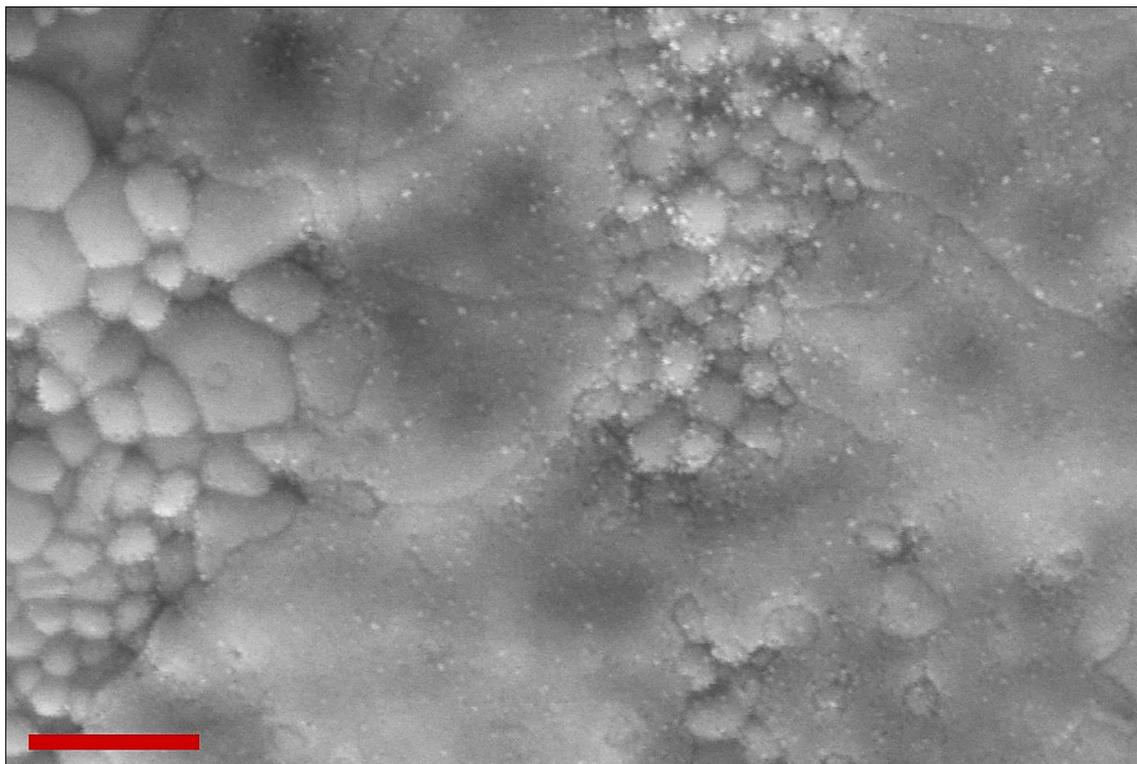


Figura B.7 - Imagem em MEV de pastilha de MAPbI<sub>3</sub> envelhecida por 3 meses mostrando grãos anormalmente grandes. Scale bars: 2  $\mu$ m.

## Nota Suplementar B.8: Dependência das energias de band gap com o envelhecimento

A partir de dados de refletância difusa de UV/Vis das composições de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  durante o envelhecimento, obteve-se os respectivos *plots* de Tauc. Os resultados são mostrados na Figura B.8. As energias de *band gap* ( $E_g$ ) foram calculadas com equação de Tauc, dada por  $(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g)$  em que  $\alpha$  é o coeficiente de extinção,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton incidente,  $\gamma$  é um fator que depende da natureza da transição eletrônica, e  $B$  é uma constante. Em nossa análise, foram consideradas transições eletrônicas relacionadas a uma *band gap* direto ( $\gamma = 1/2$ ), como frequentemente relatado para perovskitas de haletos [4].

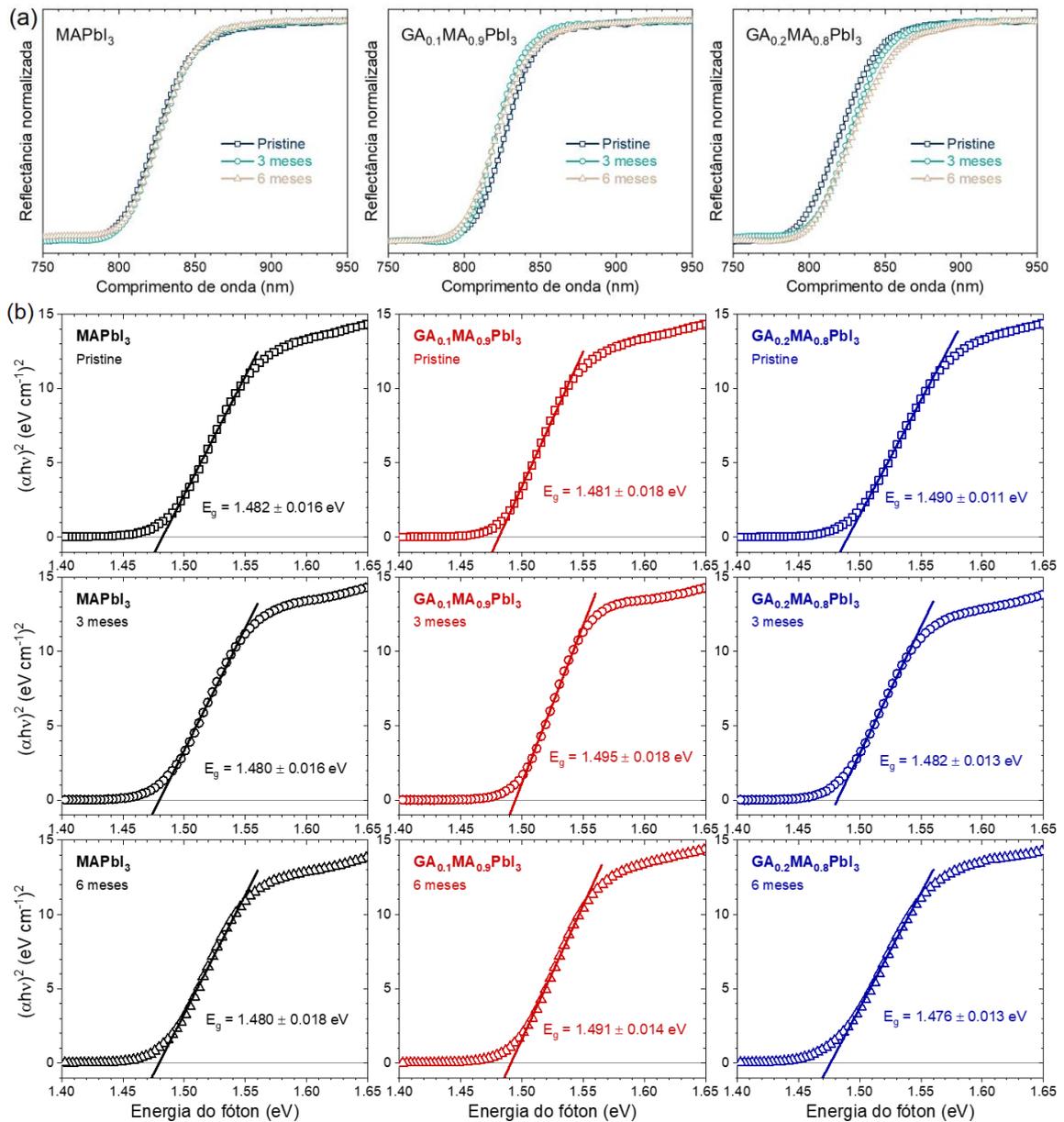


Figura B.8 - Evolução (a) da refletância difusa de UV/Vis normalizada e (b) dos *plots* de Tauc em função do envelhecimento nas pastilhas de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ , mostrando as respectivas energias de *band gap*. As retas espessas são os ajustes com a equação de Tauc linearizada.

## Nota Suplementar B.9: Evolução da histerese $I$ - $V$ com o envelhecimento

Para avaliar a histerese  $I$ - $V$ , obteve-se as curvas corrente-potencial para potenciais elétricos ascendentes e descendentes usando uma taxa de varredura de  $0,1 \text{ V.m}^{-1}$ , conforme descrito na Nota Suplementar A.6. A diferença entre as correntes medidas foi plotada em relação ao potencial para cada composição e as curvas resultantes foram integradas. Como as pastilhas  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  possuíam espessuras diferentes, os valores foram normalizados para os parâmetros geométricos de cada amostra dividindo as áreas integradas pelo produto entre a área do eletrodo e a espessura da amostra. Os valores resultantes têm dimensões de energia por volume por unidade de tempo. A histerese  $I$ - $V$  estimada para cada composição/tempo de envelhecimento consistiu da média dos resultados dos dados  $I$ - $V$  coletados em três eletrodos em toda a amostra. As curvas experimentais são mostradas nas Figuras B.9 a B.11. Os respectivos resultados são apresentados na Tabela B.1.

Tabela B.1 - Resultados da histerese  $I$ - $V$  para as composições de  $\text{GA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  em cada tempo de envelhecimento.

Composição	Histerese $I$ - $V$ ( $\text{W.m}^{-3}$ )						
	Pristine	1 mês	2 meses	3 meses	4 meses	5 meses	6 meses
$\text{MAPbI}_3$	699	190	407	466	214	188	186
	572	82	453	448	260	309	54
	952	76	363	227	200	11	38
	<b>741</b>	<b>116</b>	<b>408</b>	<b>380</b>	<b>224</b>	<b>169</b>	<b>93</b>
$\text{GA}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbI}_3$	294	56	62	95	113	80	57
	595	66	126	172	88	74	53
	435	39	150	151	69	82	54
	<b>441</b>	<b>54</b>	<b>113</b>	<b>139</b>	<b>9</b>	<b>79</b>	<b>55</b>
$\text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$	82	32	799	1078	32	34	69
	54	18	361	927	38	16	163
	93	14	243	231	48	16	324
	<b>76</b>	<b>21</b>	<b>467</b>	<b>745</b>	<b>39</b>	<b>22</b>	<b>185</b>

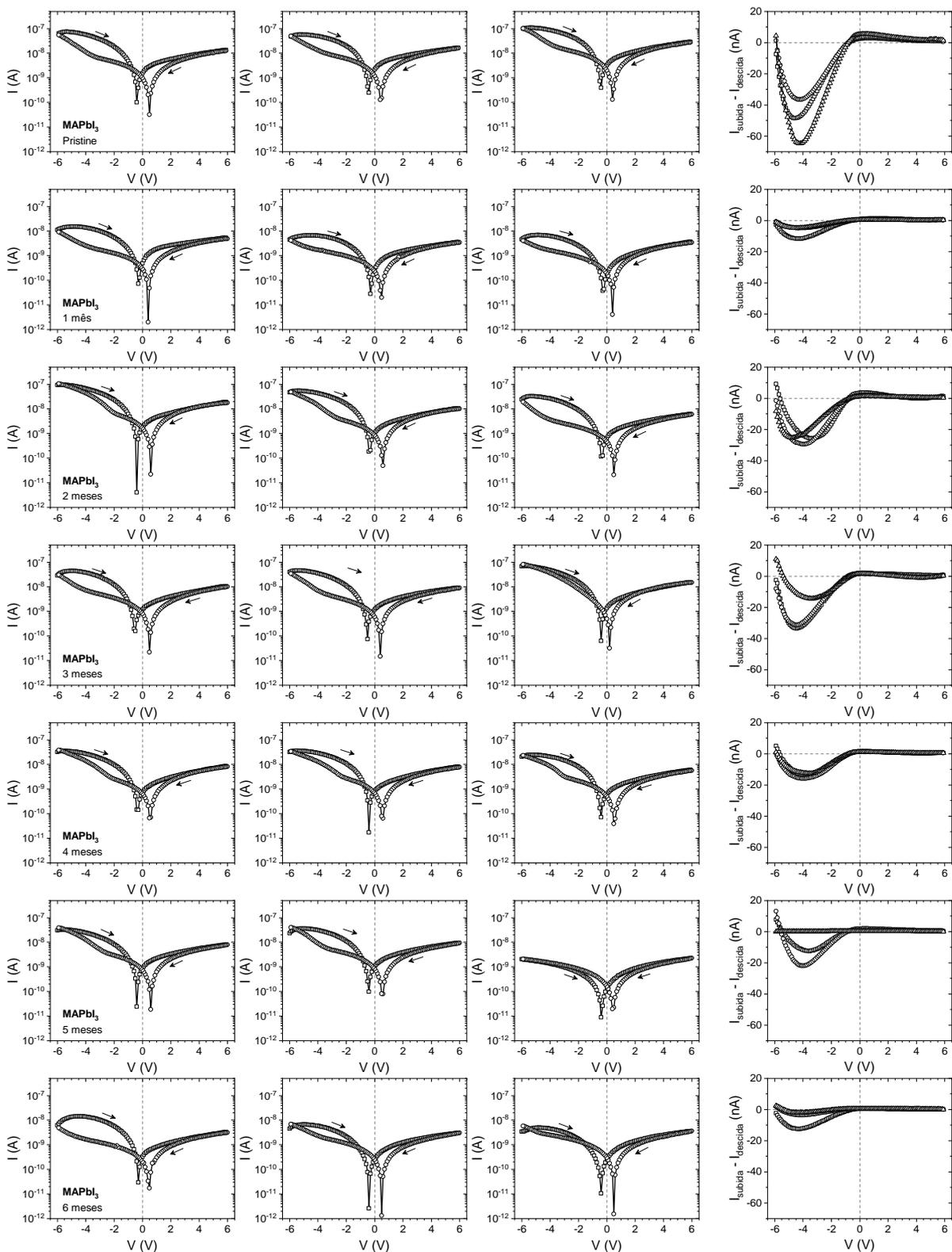


Figura B.9 - Evolução das curvas de corrente-potencial ascendente e descendente do MAPbI<sub>3</sub> em função do tempo de envelhecimento em três eletrodos. As setas indicam a direção da medição. Os gráficos à direita são as diferenças entre as curvas ascendentes e descendentes em cada eletrodo para um determinado tempo de envelhecimento.

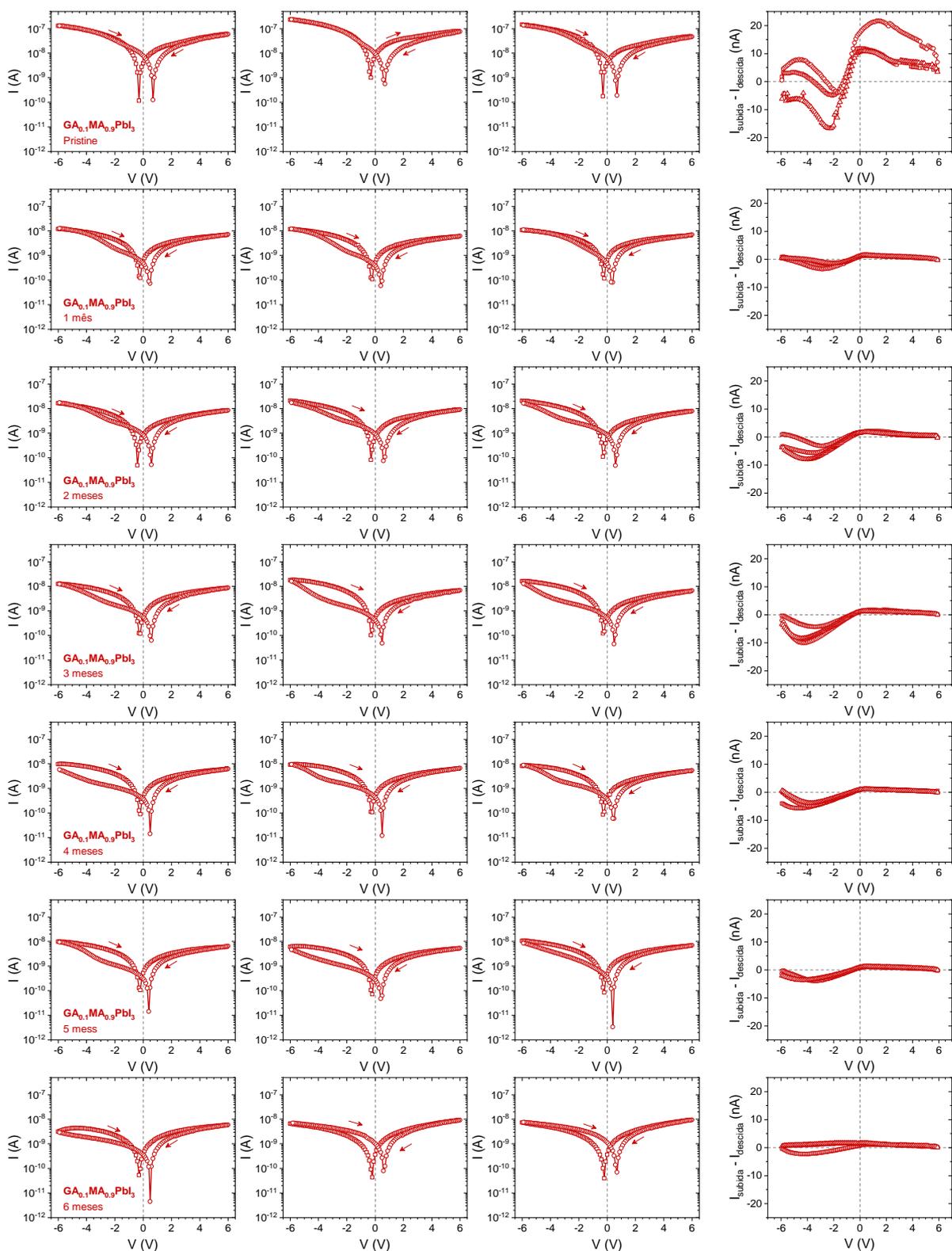


Figura B.10 - Evolução das curvas de corrente-potencial ascendente e descendente do  $\text{GA}_{0.1}\text{MA}_{0.9}\text{PbI}_3$  em função do tempo de envelhecimento em três eletrodos. As setas indicam a direção da medição. Os gráficos à direita são as diferenças entre as curvas ascendentes e descendentes em cada eletrodo para um determinado tempo de envelhecimento.

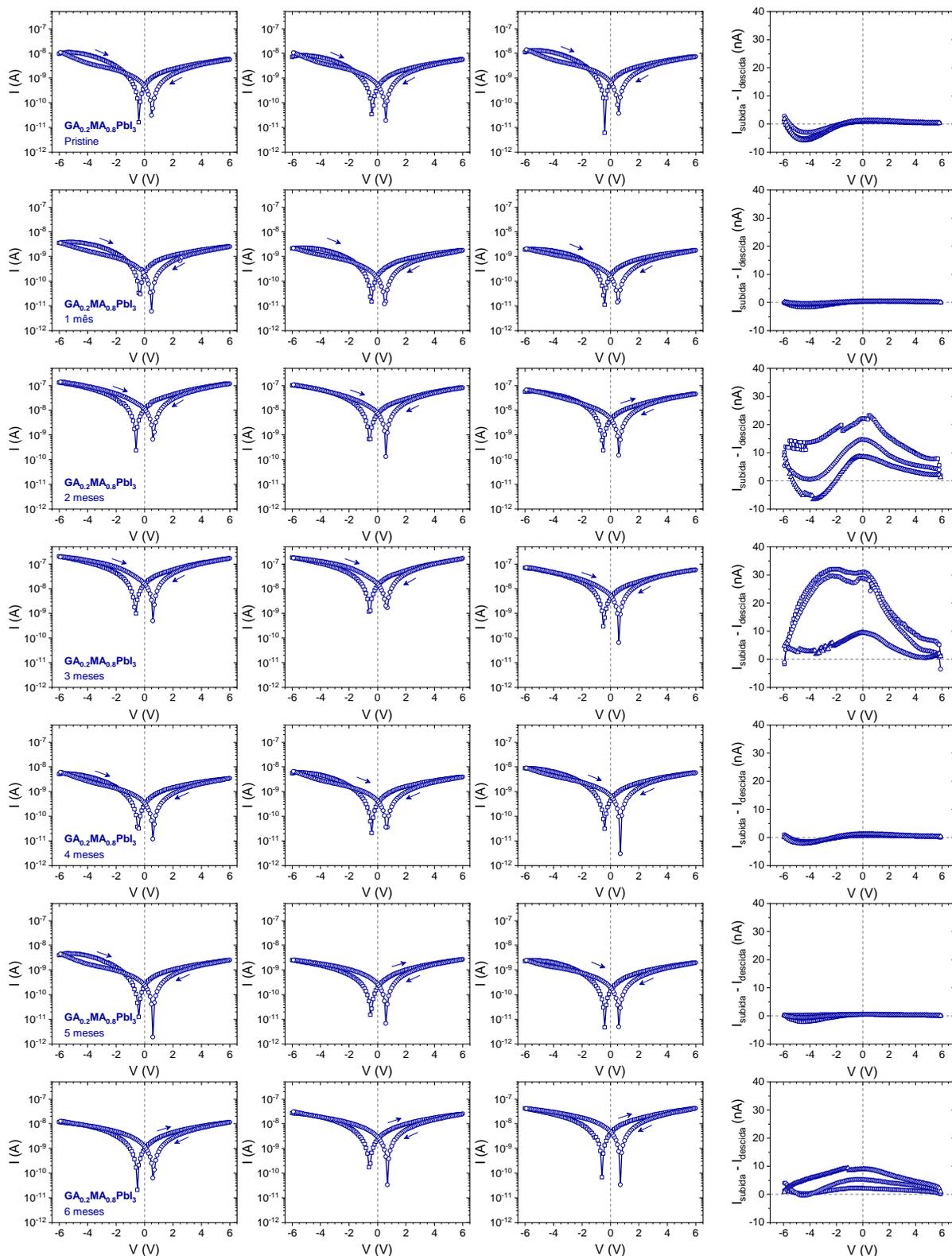


Figura B.11 - Evolução das curvas de corrente-potencial ascendente e descendente do  $\text{GA}_{0.2}\text{MA}_{0.8}\text{PbI}_3$  em função do tempo de envelhecimento em três eletrodos. As setas indicam a direção da medição. Os gráficos à direita são as diferenças entre as curvas ascendentes e descendentes em cada eletrodo para um determinado tempo de envelhecimento.

## Nota Suplementar B.10: Espectroscopia de impedância no MAPbI<sub>3</sub> envelhecido

Analogamente ao procedimento descrito na Nota Suplementar A.4, para analisar os dados de espectroscopia de impedância dependente da temperatura de MAPbI<sub>3</sub> puro e envelhecido, as medidas de  $G$  e  $B$  registradas foram tratadas em termos da impedância complexa ( $Z^* = Z' - iZ''$ ) e capacitância complexa ( $C^* = C' + iC''$ ). Os valores dos componentes importantes usados neste estudo foram calculados usando as relações

$$Z' = \frac{G}{B^2 + G^2}$$

$$Z'' = \frac{G}{B^2 + G^2}$$

$$C' = \frac{B}{\omega}$$

em que  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular. Os dados foram visualizados na forma de *plots* de Nyquist ( $Z''$  vs  $Z'$ ) e da dispersão do componente real da capacitância, mostrados na Figura B.12.

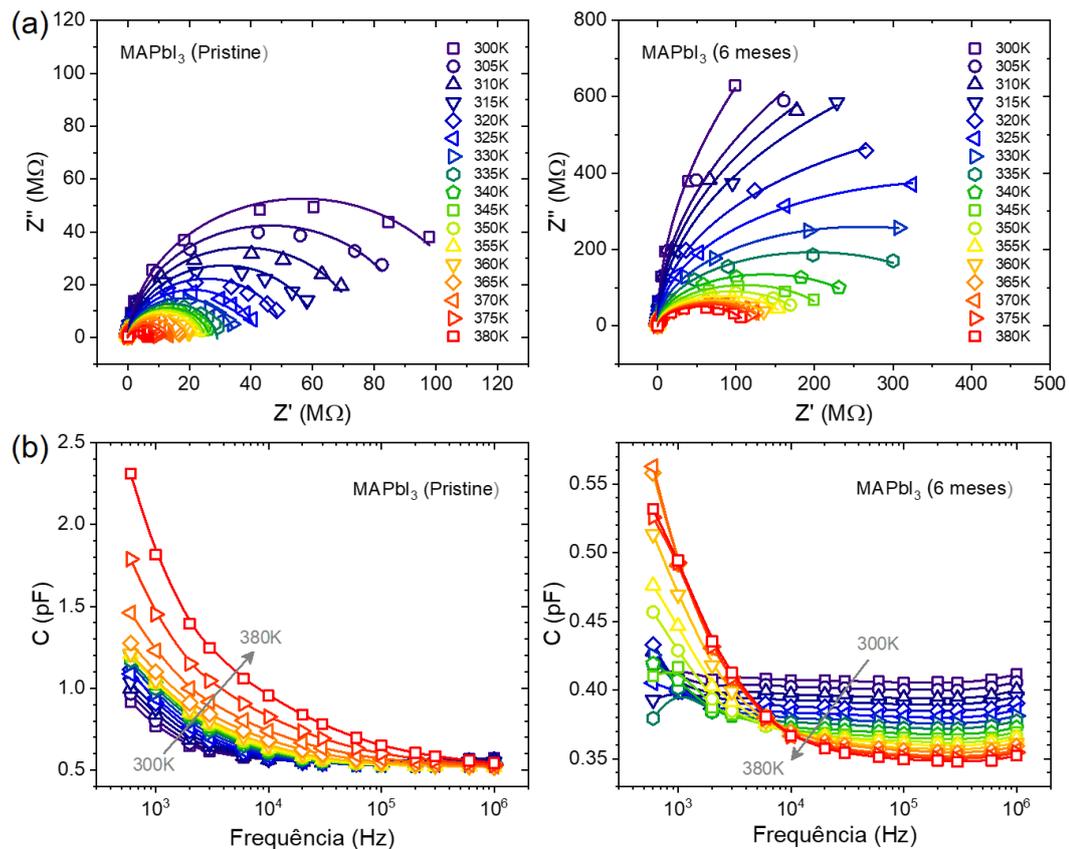


Figura B.12 - Dependência dos *plots* de Nyquist (cima) e da dispersão da capacitância real (baixo) no MAPbI<sub>3</sub> recém-sintetizado e após 6 meses de envelhecimento. Para os *plots* de Nyquist, as linhas são ajustes usando o modelo de Cole-Cole. Para dispersão da capacitância real, as linhas são guias para os olhos.

Considerando o modelo de Cole-Cole, os dados de  $Z''$  vs  $Z'$  podem ser ajustados usando a expressão

$$Z'' = \sqrt{\left[\frac{R}{2} \operatorname{cosec}\left(\frac{b\pi}{2}\right)\right]^2 - \left[Z' - \frac{R}{2}\right]^2} - \frac{R}{2} \cotg\left(\frac{b\pi}{2}\right)$$

com a qual se obtêm os valores de  $R$  e  $b$  em uma determinada temperatura. Então, considerando a relação

$$\sigma = \frac{d}{aR}$$

as condutividades são calculadas em função da temperatura. Para obter as energias de ativação da condutividade, ajustam-se as condutividades em função da temperatura com uma equação do tipo Arrhenius, tal que

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_c}{k_B T}\right)$$

Por meio de sua forma linearizada, isto é,

$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - \frac{E_c}{k_B T}$$

extrai-se a energia de ativação pelo coeficiente angular dos gráficos  $\ln \sigma T$  vs.  $1/T$ . Finalmente, os tempos de relaxação podem ser calculados usando a relação

$$\tau = RC$$

Considerando o longo platô na dispersão da capacitância,  $C$  pode ser aproximado pelo valor de  $C'$  em 1 MHz.

### Nota Suplementar B.11: Corrente limitada por cargas espaciais no MAPbI<sub>3</sub>

Discussões gerais do modelo de corrente limitada por cargas espaciais (SCLC) e suas aplicações em materiais e dispositivos de perovskitas de haleto podem ser encontradas respectivamente em [5] e [6]. Uma sequência de resultados comparativos em monocristais de HPs usando as seguintes equações pode ser encontrada em [7]. De forma resumida, para baixos potenciais, nota-se que a densidade de corrente varia de acordo com a lei de Ohm ( $J \propto V$ ),

$$J = qn_c\mu \frac{V}{d}$$

em que  $q$  é a carga elementar ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C),  $n_c$  a densidade dos portadores de carga livres no escuro,  $\mu$  a mobilidade dos portadores de carga e  $d$  a distância entre os contatos metálicos, ou seja, a espessura da amostra. Neste regime de condução, a concentração de portadores injetados é pequena em comparação com a concentração de portadores livres em equilíbrio com o cristal a uma dada temperatura.

À medida que o potencial aumenta, a densidade de portadores injetados aumenta e os estados de armadilhas eletrônicas começam a ser preenchidos. Ocorre uma transição do regime ôhmico para o chamado *trap-filled limit* (TFL), a partir do qual uma típica dependência  $J \propto V^n$  ( $n > 2$ ) é observada. Esta transição ocorre no potencial  $V_{TFL}$ , tal que

$$V_{TFL} = \frac{qn_t d^2}{2\varepsilon'\varepsilon_0}$$

em que  $n_t$  é a densidade de armadilhas eletrônicas,  $\varepsilon'$  é a permissividade dielétrica relativa e  $\varepsilon$  a permissividade do espaço livre ( $8,854 \cdot 10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup>). Usando esta expressão, a densidade das armadilhas pode ser calculada a partir dos valores experimentais de  $V_{TFL}$  em gráficos de  $\log J$  vs.  $\log V$ .

As armadilhas eletrônicas são preenchidas em potenciais suficientemente altos e, então, aparecem efeitos de cargas espaciais pelo acúmulo de cargas próximo aos contatos elétricos, que bloqueia a coleta dos portadores. Daí, ocorre um regime de transporte conhecido como região de Child, que se caracteriza pelas correntes apresentando uma dependência quadrática com o potencial ( $J \propto V^2$ ) de acordo com a famosa lei de Mott-Gurney,

$$J_D = \frac{9\varepsilon'\varepsilon_0\mu V_D^2}{8d^3}$$

sendo  $J_D$  e  $V_D$ , respectivamente, a densidade de corrente e o potencial na região de Child. A partir desta relação, é possível calcular a mobilidade dos portadores de carga, que pode então ser utilizada para obter a densidade de portadores de carga livres a partir da condutividade no regime ôhmico ( $\sigma_{ohmic}$ ), ou seja,

$$n_c = \frac{\sigma_{ohmic}}{q\mu}$$

Em conjunto, as relações acima permitem estimar a variação de  $n_t$ ,  $\mu$  e  $n_c$  com o tempo de envelhecimento. As medidas foram realizadas em três eletrodos distribuídos pela amostra. As curvas de  $J$  vs.  $V$  experimentais para as composições de  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$  em diferentes tempos do envelhecimento são mostradas na Figura B.13. Os parâmetros calculados para o  $MAPbI_3$  são dados na Tabela B.2.

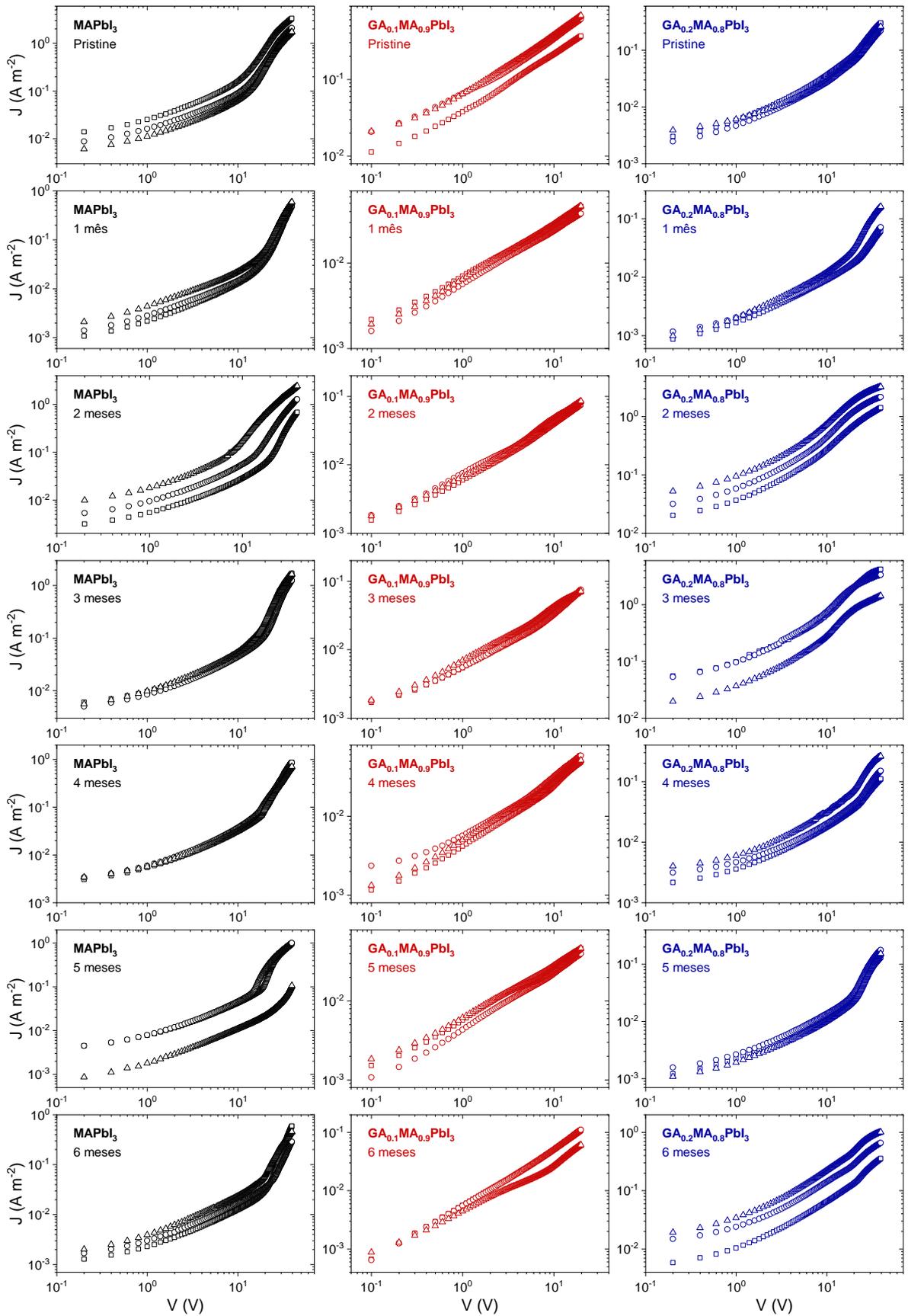


Figura B.13 - Evolução com o envelhecimento das curvas de densidade de corrente em função potencial para composições  $GA_xMA_{1-x}PbI_3$ . Cada gráfico mostra as medições em três eletrodos.

Tabela B.2 - Dados experimentais e parâmetros calculados para o MAPbI<sub>3</sub> em cada tempo de envelhecimento. Para os cálculos, considerou-se  $d = 650.10^{-6}$  m e  $\varepsilon' = 50$ . Os valores em negrito são as médias calculadas de cada parâmetro. \*: valor excluído.

Tempo de envelhecimento (meses)	Dados experimentais				Parâmetros calculados		
	$V_{TFL}$ (V)	$V_D$ (V)	$J_D$ (A.m <sup>-2</sup> )	$\sigma_{ohmic}$ (10 <sup>-6</sup> S m <sup>-1</sup> )	$n_t$ (10 <sup>17</sup> m <sup>-3</sup> )	$\mu$ (10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$n_c$ (10 <sup>16</sup> m <sup>-3</sup> )
0	11,4	28,6	1,92	8,8	1,5	12,9	4,2
	12,0	29,8	1,21	5,0	1,6	7,5	4,1
	12,8	27,0	0,78	3,6	1,7	5,9	3,8
	-	-	-	<b>5,8</b>	<b>1,6</b>	<b>8,8</b>	<b>4,0</b>
1	17,4	36,0	0,34	0,7	2,3	1,5	3,1
	16,2	36,0	0,36	0,8	2,1	1,5	3,3
	16,4	32,4	0,40	1,2	2,1	2,1	3,5
	-	-	-	<b>0,9</b>	<b>2,2</b>	<b>1,7</b>	<b>3,3</b>
2	17,0	31,6	0,37	1,6	2,2	2,0	4,8
	12,4	27,2	0,57	3,0	1,6	4,2	4,4
	7,0	18,4	0,68	6,6	0,9	11,1	3,7
	-	-	-	<b>3,7</b>	<b>1,6</b>	<b>5,8</b>	<b>4,3</b>
3	14,8	29,0	0,78	2,8	1,9	5,1	3,3
	18,0	32,2	0,69	2,5	2,3	3,7	4,2
	14,2	27,0	0,62	3,0	1,8	4,7	4,0
	-	-	-	<b>2,7</b>	<b>2,0</b>	<b>4,5</b>	<b>3,8</b>
4	17,2	39,0	0,85	1,9	2,2	3,1	3,8
	13,4	39,0	0,82	2,1	1,7	3,0	4,4
	14,4	39,0	0,68	1,8	1,9	2,5	4,5
	-	-	-	<b>1,9</b>	<b>2,0</b>	<b>2,8</b>	<b>4,2</b>
5	17,6	25,8	0,39	2,5	2,3	3,2	4,8
	13,6	20,8	0,27	2,7	1,8	3,5	4,7
	19,6	39,0	0,10	0,7	2,5	0,4	11,5*
	-	-	-	<b>1,9</b>	<b>2,2</b>	<b>2,4</b>	<b>4,7</b>
6	19,8	39,0	0,56	0,7	2,6	2,0	2,3
	21,6	39,0	0,27	1,0	2,8	1,0	6,2
	16,6	39,0	0,44	1,4	2,2	1,6	5,4
	-	-	-	<b>1,0</b>	<b>2,5</b>	<b>1,5</b>	<b>4,6</b>

## **Referências do Anexo B**

- 1** B. Roose et al. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11, 6505.
- 2** T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal. *Materials Science Forum*, 2001, 118, 378.
- 3** K. X. Steirer et al. *ACS Energy Letters*, 2016, 1, 2, 360.
- 4** V. Sarritzu et al. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6, 1701254.
- 5** F.-C. Chiu. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 2014, 578168.
- 6** J. Peng et al. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46, 5714.
- 7** W.-G. Li et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5, 19431.