

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO – CÂMPUS  
DE BAURU

ROBERTO DE A. RAMOS JÚNIOR

**CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA UTILIZANDO  
AS TÉCNICAS CELIV E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA**

BAURU

2022

ROBERTO DE A. RAMOS JÚNIOR

**CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA UTILIZANDO  
AS TÉCNICAS CELIV E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA**

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em ciência e tecnologia de materiais, sob orientação do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff.

BAURU

2022

Ramos Jr., Roberto de Aguiar.

Caracterização de células solares de perovskita utilizando as técnicas CELIV e espectroscopia de impedância elétrica/Roberto de Aguiar Ramos Júnior, 2022

132f.: il.

Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista (Unesp). Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. Caracterização elétrica. 2.Células Solares de Perovskita. 3.CELIV. 4.Espectroscopia de Impedância Elétrica. 5.Transporte de cargas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ROBERTO DE AGUIAR RAMOS JÚNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 26 dias do mês de outubro do ano de 2022, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de ROBERTO DE AGUIAR RAMOS JÚNIOR, intitulada **CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA UTILIZANDO AS TÉCNICAS CELIV E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências UNESP Bauru, Prof. Dr. GREGÓRIO COUTO FARIA (Participação Virtual) do(a) IFSC / USP/São Carlos (SP), Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências UNESP Bauru, Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UNESPCampus de Presidente Prudente. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: Cum laude \_\_\_\_\_ . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus.

Aos meus pais, por todo suporte durante todos os anos de estudo e todo amor dado a mim.

A minha esposa e filho, por me apoiarem, amarem e compreenderem minha ausência por conta de meu trabalho.

Ao meu irmão pela amizade e apoio.

A todos os meus amigos pelas horas essenciais de diversão que permitiram que eu relaxasse.

A todos os professores que tive, pois todo meu conhecimento foi construído graças a eles.

Ao meu orientador, pelas instruções e ideias durante o doutorado.

Ao professor Luis Vicente de Andrade Scalvi, por ter me iniciado nos meios acadêmicos.

A Miguel H. Boratto por todo tempo que doou a mim discutindo ideias e teorias.

A Augusto B. Neto e Gregório Couto Farias pela discussão de ideias.

A Larissa de O. Garcia, Silvia L. Fernandes e Hugo G. de Lemos pela parceria de trabalho e fornecimento de células.

A meus colegas de laboratório, que auxiliaram com o que podiam.

E finalmente, a todos que me ajudaram de alguma forma.

“A natureza é um enorme jogo de xadrez disputado por deuses e que temos o privilégio de observar. As regras do jogo são o que chamamos de física fundamental e compreender essas regras é a nossa meta.”

(Richard P. Feynman)

## RESUMO

Mesmo com o avanço das células solares a base de perovskita (CSPs) nos últimos anos, vários fatores demandam investigações a fim de que esta tecnologia atinja seu potencial comercial. Entre diversos fatores, o transporte elétrico, com várias questões peculiares e que impactam diretamente na eficiência do dispositivo e em seu tempo de vida, merece destaque e atenção especial. Neste âmbito, o uso de técnicas de caracterização elétrica avançadas é de extrema importância. Dentre as diversas técnicas que podem ser utilizadas, destacam-se a extração de portadores de carga por meio do aumento linear da tensão (CELIV) e a impedância de espectroscopia elétrica (EIE) por serem técnicas de simples aplicação e que podem ser utilizadas em dispositivos eletrônicos. Desta forma, esta tese explora o uso de CELIV e EIE em diferentes situações de células solares, objetivando contribuir para o entendimento de duas questões principais relacionadas ao transporte elétrico em CSPs: (i) o impacto de diferentes materiais na camada transportadora de elétrons (CTE) e (ii) como a concentração de brometo influencia no efeito de imersão da luz presente nas CSPs de cátions mistos. O estudo (i) utilizou células com arquitetura n-i-p com CTE compacta de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositada por dois métodos: *sputtering* reativo e sol-gel-*spin-coating*. Nota-se um aumento da histerese nas células para amostras com CTE depositadas via *spin-coating*. Para investigar este efeito, foi realizado CELIV, foto-CELIV e EIE nas amostras. As mobilidades obtidas por foto-CELIV mostram uma dependência inversa com a rampa de tensão para ambas as amostras, e valores muito próximos *e.g.*,  $0,45 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  e  $0,38 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  com rampa de  $10000 \text{ Vs}^{-1}$  para CSPs com CTE depositada por *spin-coating* e por *sputtering* reativo, respectivamente. Por outro lado, a densidade de portadores da amostra com CTE por *sputtering* reativo foi cerca de 1,1 vezes maior também para esta rampa de tensão. A explicação para este fenômeno de menor mobilidade, mas maior densidade de portadores mora no tempo de recombinação característico dos portadores. Os tempos de recombinação, calculados variando o tempo de *delay* entre o pulso de luz e a rampa de tensão são de  $1,4 \pm 0,1 \mu\text{s}$  e  $25 \pm 1,2 \mu\text{s}$  para a amostrada com CTE depositada por *sputtering* contra  $0,4 \pm 0,1$  e  $4,6 \pm 0,9$  para a amostra com CTE depositada via *spin-coating*. Notou-se também menor acúmulo de cargas nas interfaces da amostra com CTE depositada via *sputtering*. Estes resultados indicam que a histerese maior nas CSPs montadas sobre Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositado por *spin-coating* estão relacionados ao maior acúmulo de cargas nas regiões de interface, maior difusão iônica e tempos de recombinação menores que estas amostras possuem o que altera o balanço entre injeção e extração de portadores. A fim de resolver este problema dois passivadores diferentes foram usados nessas células: PMMA sobre a camada da perovskita e Mxenes no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Houve uma pequena redução na mobilidade, com

o uso destes passivadores, de  $2,89 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para  $0,987 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  e  $1,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para a amostra controle (CTE depositada via *spin-coating*) e para as melhores amostras com PMMA e Mxene, respectivamente. Entretanto, o uso de passivadores aumentou substancialmente os tempos de recombinação e diminuiu o acúmulo de cargas nas interfaces, melhorando a ECE das células. No estudo (ii) foram estudadas células com 5at% Br e 17at% Br ambas com imersão da luz. Os resultados apontaram uma mudança no mecanismo responsável pelo efeito da imersão da luz de acordo com a quantidade de Br, sendo que para o primeiro caso, o efeito a imersão da luz está ligado ao preenchimento de defeitos de *bulk* e deslocamento iônico uma vez que se observou diminuição do tempo de recombinação e aumento de mobilidade com o tempo de imersão da luz. Concentrações mais altas já possuem uma ativação diferente para o efeito a imersão da luz, uma vez que não há mudança evidente da mobilidade com o tempo de imersão da luz, nem no espectro C-f. Embora este resultado seja interessante, as causas desta mudança demandariam investigações adicionais para serem explicadas. Em conclusão, utilizando CELIV e EIE foi possível investigar a mudança de propriedades de transporte elétrico diferentes CSPs, levantando informações importantes que podem auxiliar na compreensão dos fenômenos investigados. Estas informações puderam ser levantadas graças ao potencial das técnicas, que usadas em conjunto levantam estudos complementares a respeito do transporte de cargas.

**Palavras-chave:** células solares de perovskita; caracterização elétrica; transporte de cargas; CELIV; espectroscopia de impedância elétrica.

## ABSTRACT

Even with the advancement of perovskite solar cells (PSCs) in recent years, several factors demand investigations for this technology to reach its potential in power conversion efficiency (PCE). Among several factors, electrical transport, with peculiar issues that directly impact the PCE of the device and its lifetime, deserves special attention. In this context, the use of advanced characterization techniques that allow a systematic understanding of how the electrical transport is being affected according to the deposition and/or operating conditions of PSCs is extremely important. Among the techniques that can be used, we can highlight the charges extraction in a linearly increased voltage (CELIV) and the electrical impedance spectroscopy (EIS) as they are techniques of simple application and can be used in complete devices, thus raising integral information with respect to transport. This way, this thesis explores the use of CELIV and EIE in different situations of PSCs, aiming to contribute to the understanding of two main issues related to electrical transport: (i) how the deposition method of the electron transport layer (ETL) impacts in it and (ii) how the percentage of bromide in the cell influences the light soaking effect present in PSCs of mixed cations. In (i) cells with n-i-p architecture were used with compact ETL of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> deposited by two methods: reactive sputtering and sol-gel-spin-coating. There is an increase in hysteresis in cells for samples with ETL deposited via spin-coating. To investigate this effect, CELIV, photo-CELIV and EIS were performed on the samples. The mobilities obtained by photo-CELIV show an inverse dependence on the voltage ramp for both samples, and very close values e.g.,  $0.45 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  and  $0.38 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  with a ramp of  $10000 \text{ Vs}^{-1}$  for PSCs with ETL deposited by spin-coating and by reactive sputtering, respectively. On the other hand, the carrier density of the sample with ETL by reactive sputtering was about 1.1 times higher also for this voltage ramp. The explanation for this phenomenon of lower mobility, but higher carrier density lies in the characteristic recombination time of carriers. The recombination times, calculated by varying the delay time between the light pulse and the voltage ramp, are  $1.4 \pm 0.1 \mu\text{s}$  and  $25 \pm 1.2 \mu\text{s}$  for the sampled with ETL deposited by sputtering versus  $0.4 \pm 0.1 \mu\text{s}$  and  $4.6 \pm 0.9 \mu\text{s}$  for the sample with ETL deposited via spin-coating. There was also less charge accumulation at the interfaces of the sample with ETL deposited via sputtering. These results indicate that the higher hysteresis in the PSCs mounted on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> deposited by spin-coating are related to the higher charge accumulation in the regions at the interfaces, higher ionic diffusion, and shorter recombination times that these samples have, which alters the balance between injection and extraction of carriers. To solve this problem two different passivators were used in these cells: PMMA on the perovskite layer and Mxenes mixed with the compact Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. There was a small

reduction in mobility with the use of these passivators, from  $2.89 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  to  $0.987 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  and  $1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  for the control sample (ETL deposited via spin-coating) and for the best samples with PMMA and Mxene, respectively. However, the use of passivators substantially increased recombination times and decreased charge accumulation at interfaces, improving cell PCE. In (ii) cells with 5at% Br and 17at% Br, both with light soaking were studied. The results showed a change in the mechanism responsible for the light immersion effect according to the amount of Br, and for the first case, the light soaking effect is linked to the filling of bulk defects and ionic displacement since it is observed a decrease in recombination time and an increase in mobility with light immersion time. Higher concentrations already have a different activation for the light immersion effect, since there is no evident change in mobility with light immersion time, nor in the C-f spectrum. Although this result is interesting, the causes of this change would require further investigation to be explained. In conclusion, using CELIV and EIS it was possible to investigate the change of electrical transport properties of different PSCs, raising important information that can help in the understanding of the investigated phenomena. This information could be collected thanks to the potential of the techniques, which used together raise complementary studies regarding the transport of charges.

**Keywords:** perovskite solar cells; electrical characterization; charge transport; CELIV; electrical impedance spectroscopy.

## Lista de Figuras

Figura 1: célula unitária da perovskita. Na MAPI o cátion orgânico $\text{CH}_3\text{NH}_3$ assume o sítio A, o cátion metálico Pb assume o sítio B e o haleto I assume o sítio X. Adaptado de [10].....	3
Figura 2: evolução da ECE para diversas tecnologias de células solares ao longo dos últimos 25 anos, incluindo as tandem e dispositivos de painel. Adaptado de: <a href="https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html">https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html</a> .....	4
Figura 3 - Representação de CELIV, figura de cima mostra as quantidades de entrada enquanto a figura de baixo mostra as quantidades de saída (resultados obtidos). .....	7
Figura 4 - Funcionamento de uma célula solar, (a) representa a junção necessária para obter o dispositivo que é absorvedor de luz (i) sanduichado por contatos seletivos em uma configuração similar à de diodo (ii). (b) e (c) diagrama de energia da junção, no qual os círculos representam os portadores (sinal negativo elétrons, sinal positivo buracos) e as flechas onduladas representam os fótons incidentes; (b) ilustra a absorção do fóton e a geração dos portadores a partir dela e (c) ilustra os efeitos que ocorrem até a extração dos portadores de carga; (d) resume todos os efeitos que ocorrem durante o funcionamento da célula considerando as perdas elétricas e ópticas ( $P_{\text{lost,el}}$ e $P_{\text{lost,op}}$ respectivamente) com relação a potência incidente ( $P_{\text{in}}$ ). Os números em (d) representam: (1) absorção do fóton; (2) geração dos pares elétrons buraco; (3) separação e extração de cargas pelas camadas seletoras; (4) recombinação radiativa; (5-7) recombinação Shockley-Read-Hall (SRH). Adaptado de Almora (2020) [77].....	13
Figura 5 - diagrama de bandas simplificado dos níveis de energia dos semicondutores utilizados em uma célula solar (a) isolados); (b) após a junção e atingido o equilíbrio. Dimensionamento e distorções de banda não são considerados. Adaptado de Almora, 2020 [77].....	16
Figura 6 - (a) corrente como função da tensão no escuro e sob iluminação de uma célula solar; (b) potência como função da tensão. Os detalhes mostram um zoom da corrente e potência como função da tensão no escuro. Fonte: Almora, 2020 [77].....	18
Figura 7 - Possíveis curvas de histerese em curvas J-V de CSPs. A variação de tensão é dada pelas flechas presentes nas linhas. O detalhe mostra a curva P-V correspondente e as linhas tracejadas em (a) correspondem a curva que a corrente tende com a diminuição da taxa de varredura. Figura adaptada de Almora, 2020 [77].....	19
Figura 8: (a) circuito equivalente de um capacitor real e o circuito equivalente mais simples para uma célula solar em AC; (b) voltametria cíclica mostrando as curvas características de um capacitor ideal, real e de um pseudo capacitor. As direções de varredura são indicadas pelas flechas. Fonte: Adaptado de Almora (2020) [77].....	22

Figura 9: Perfil de acúmulo de cargas em uma região de depleção. Círculos cheios com “+” e “-” são os doadores aceitadores fixos, respectivamente. Círculos vazios são íons neutros com seus respectivos elétrons (e) ou buracos (h+). Fonte: Adaptada de Almora, 2020 [77].	24
Figura 10: diagrama de energia do lado p de uma junção abrupta com armadilhas profundas de <i>bulk</i> em um nível $E_t$ e concentração de defeitos $N_t$ . O painel de baixo mostra a densidade de cargas e as variações da região de espaço de cargas sobre perturbação da tensão. Fonte: adaptado de Almora, 2020 [77].	25
Figura 11 – CGs típicos em CSPs, antes e após o preenchimento, sendo que em (a) os CGs possuem alta densidade de defeitos e em (b) baixa densidade de defeitos. Fonte: Sherkar, <i>et. al.</i> (2017) [93].	28
Figura 12 – Modelo de recombinação através das interfaces com CTE ou CTB. Os elétrons (esferas pretas) ou buracos (esferas brancas) gerados, dependendo da interface, podem ser transferidos para a camada transportadora, mas recombinar com buracos (ou elétrons) presentes na perovskitas através da interface antes da extração. Fonte: Adaptado de Hutter, <i>et. al.</i> (2017) [98].	29
Figura 13 - Arquiteturas possíveis para as células solares de perovskita. (a) planar n-i-p; (b) planar p-i-n; (c) mesoporosa. Fonte: <a href="https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction">https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction</a> , acessado em 24/09/2021.	31
Figura 14: Paíes da Fluxim, equipamento das medidas e mesa de medidas	37
Figura 15: (a) espectro de CELIV e foto-CELIV sobrepostos, mostrando a corrente de injeção que pode surgir; (b) subtração das curvas presentes em (a) utilizada para cálculo da densidade de portadores foto gerados extraídos.	38
Figura 16 (a) região de máximo do transiente com pontos importantes para a análise dos dados, como a região em que as correntes foram consideradas para determinação do $j_{(0)}$ e sua indeterminação e a suavização utilizada para reduzir o ruído de $dj/dt$ ; (b) $dj/dt$ da curva obtida no CELIV; (c) $dj/dt$ da suavização; (d) região de $j_{(0)}$ em destaque a seleção feita para determinação do $j_{(0)}$ e sua indeterminação.	39
Figura 17: (a) perturbação senoidal aplicada nas medidas de impedância; (b) resposta da corrente a perturbação de potencial mostrada em (a); (c) diagrama <i>Nyquist</i> de um circuito RC; (d) esquema da medida em condição de circuito aberto em uma célula solar iluminada.	41
Figura 18 – (a) arquitetura das células utilizadas, a camada compacta de $Nb_2O_5$ foi depositada por <i>sputtering</i> reativo (CTE-RS) ou <i>spin-coating</i> (CTE-SC) (b) diagrama de bandas simplificado da célula.	43
Figura 19 - JV em varredura reversa e direta da amostra (a) CTE-SC e (b) CTE-RS.	44

Figura 20 – CELIV variando a taxa da rampa de tensão (A) para amostra (a) CTE-SC e (b) CTE-RS. Os pontos destacados com asteriscos correspondem ao final do transiente do photo-CELIV, considerados como $j_{(0)}$ . .....	45
Figura 21 – photo-CELIV utilizando várias rampas de tensão (a) CTE-SC e (b) CTE-RS. $\Delta j$ como função do tempo para (c) CTE-SC e (d) CTE-RS. ....	46
Figura 22 – (a) mobilidade calculada em função da velocidade da rampa de tensão, o detalhe mostra um aumento da região entre 6 e 10 kV/s para melhor visualização; (b) densidade de portadores extraídos e razão entre $t_{1/2}$ das células. ....	47
Figura 23 – photo-CELIV variando a intensidade da luz. (a) CTE-SC; (b) CTE-RS; (c) e (d) mostram as respostas de photo-CELIV subtraída da de CELIV, para excluir corrente por injeção de portadores para amostra CTE-SC e CTE-RS respectivamente.....	48
Figura 24 – (a) $t_{1/2}$ em função da intensidade da luz utilizada no foto-CELIV; (b) mobilidades e (c) densidade de portadores de ambas as amostras em função da intensidade da luz. ....	48
Figura 25 photo-CELIV variando o tempo de espera entre o pulso de luz e a rampa de tensão para amostra (a) CTE-RS e (b) CTE-SC; (c) mobilidade dos portadores em função do tempo de espera de ambas as amostras. ....	49
Figura 26 – densidade de portadores em função de $t_{del}$ com <i>fitting</i> para recombinação de Langevin (em azul) e exponencial duplo (em vermelho) que melhor se ajustou a curva para amostra em (a) CTE-SC e (b) CTE-RS. ....	50
Figura 27 – EIE das amostras no escuro e sob iluminação AM 1.5. As regiões destacadas são: Região 1 – região de baixa frequência no escuro; Região 2 – região de frequência intermediária no escuro e Região 3 – região de alta frequência sob iluminação.....	51
Figura 28 – MEV da superfície da perovskita de PSC (a) filme de $Nb_2O_5$ depositado por <i>sputtering</i> reativo; (b) filme de $Nb_2O_5$ depositado por <i>spin-coating</i> ; (c) superfície da perovskita da amostra CTE-RS; (d) superfície da perovskita da amostra CTE-SC; (e) ângulo de contato entre a solução da perovskita e o filme de $Nb_2O_5$ depositado por <i>spin-coating</i> ; (f) ângulo de contato entre a solução da perovskita e o filme de $Nb_2O_5$ depositado por <i>sputtering</i> reativo. Fonte: adaptada de <b>Paper 1</b> .....	53
Figura 29: Arquitetura investigada nesta seção e zoom da região de interface, a camada de PMMA é utilizada em espessura suficiente para planificar a superfície da perovskita, facilitando a deposição da CTB e reduzindo consequentemente a densidade de defeitos da interface perovskita CTB.....	55
Figura 30: confocal da superfície das perovskitas das amostras (a) CTE-SC; (b) 1PMMA; (c) 5PMMA; (d) 10PMMA.....	56

Figura 31: foto-CELIV subtraído do CELIV em (a) CTE-SC (amostra controle); (b) 1PMMA; (c) 5PMMA; (d) 10PMMA. ....	57
Figura 32: (a) mobilidade e (b) densidade de portadores em função da rampa de tensão.....	58
Figura 33: foto-CELIV subtraído de CELIV com variação da intensidade do pulso: (a) amostra controle; (b) 1PMMA; (c) 5PMMA e (d) 10PMMA.....	59
Figura 34: (a) mobilidade dos portadores e (b) densidade de portadores em função da intensidade da luz prévia à rampa de tensão para amostras variando a espessura da camada de PMMA.....	60
Figura 35: foto-CELIV subtraído de CELIV com variação do tempo de <i>delay</i> entre o pulso de luz e a rampa de tensão: (a) amostra controle; (b) 1PMMA; (c) 5PMMA e (d) 10PMMA. ....	61
Figura 36: (a) mobilidade e (b) densidade de cargas em função do tempo de <i>delay</i> de todas as amostras. Detalhe: mobilidade em função dos menores tempos de <i>delay</i> .....	62
Figura 37: Impedância eletroquímica das amostras no escuro. As regiões destacadas correspondem a região de baixa frequência (Região 1) e de frequência intermediária (Região 2).....	63
Figura 38: Arquitetura das células investigadas neste estudo. A concentração de Mxene foi variada e a amostra controle não possui incorporação de Mxene. ....	64
Figura 39: densidade de corrente em função da tensão das amostras (a) CTE-SC (controle); (b) 0.3Mxene; 0.6Mxene.....	65
Figura 40: foto CELIV subtraído de CELIV para amostras (a) CTE-SC; (b) 0.3 Mxene; (c) 0.6Mxene. ....	66
Figura 41: (a) mobilidade em função da rampa de tensão e (b) densidade de portadores em função da rampa de tensão das amostras. ....	67
Figura 42: foto-CELIV variando o tempo de <i>delay</i> entre o pulso de luz e a rampa de tensão das amostras (a) CTE-SC; (b) 0.3Mxene; (c) 0.6Mxene. ....	68
Figura 43: densidade de portadores em função do tempo de <i>delay</i> e ajustes utilizados para parametrização dos resultados para as amostras (a) CTE-SC; (b) 0.3Mxene; (c)0.6Mxene....	69
Figura 44: capacitância em função da frequência das amostras em (a) no escuro; (b) sob iluminação de led branco com intensidade de 72 mW/cm <sup>2</sup> .....	70
Figura 45: (a) XPS dos filmes finos utilizados como camadas compactas nas células solares, a legenda da figura indica em quais células os filmes compactos foram utilizados; (b) UPS dos filmes finos de controle (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) e com 0,4 %p de Mxene; (c) diagrama simplificado de bandas da célula solar, montado a partir da identificação dos níveis de energia das camadas através das medidas realizadas em (a) e (b). ....	71

Figura 46: medidas J-V de amostras com diferentes tempos de iluminação e variação dos parâmetros da célula ( $J_{SC}$ , $V_{OC}$ e FF) em (a) amostra 5Br e (b) 17Br. ....	74
Figura 47: foto-CELIV subtraído de CELIV das amostras em (a) 5Br e (b) 17Br. Cada subquadro da Figura representa uma rampa de tensão com diferentes tempos de imersão da luz. ....	75
Figura 48: mobilidade em função do tempo de imersão da luz em diferentes rampas de tensão em (a) 5Br; (c) 17Br. Densidade de portadores em função do tempo de imersão da luz em diferentes rampas de tensão (b) 5Br; (d) 17Br. ....	77
Figura 49: transientes para diferentes tempos de imersão da luz na amostra: (a) 5Br e (b) 17Br ....	79
Figura 50: densidade de portadores extraídos para as amostras (a) 5Br, (b) 17Br. Tempos de recombinação calculados a partir do <i>fitting</i> para (c) dos resultados de (a) e (d) dos resultados de (b). ....	80
Figura 51: capacitância em função da frequência para as amostras (a) 5Br; (b) 17Br. ....	81
Figura 52 - Comparação entre o erro obtido na mobilidade calculada obtida pela solução proposta por Lorrman e outras soluções encontradas na literatura. Fonte: Lorrmann, et. al. (2010) [160]. ....	106
Figura IV53: execução do programa com erro na digitação do diretório. ....	114

## Índice de Tabelas

Tabela 1: nome dos dispositivos, arquitetura utilizada, materiais de cada camada e composição das perovskitas das amostras estudadas. ....	35
Tabela 2: parâmetros das CSPs extraídos das medidas de JV .....	44
Tabela 3 – Valores de parametrização exponencial dupla obtidas a partir das curvas de densidade de portadores em função do tempo de espera. ....	50
Tabela 4: Rugosidade da superfície da perovskita para amostras com soluções de diferentes concentrações de PMMA depositadas sobre a perovskita. ....	56
Tabela 5: tempos de recombinação característico, coeficientes e <i>R-square</i> dos <i> fittings</i> . ....	62
Tabela 6: Parâmetros das células extraídos das medidas de JV .....	65
Tabela 7: Tempos de recombinação das amostras, calculados através da parametrização das curvas de $n \times \text{delay time}$ . ....	69

## Lista de Abreviaturas

AC	corrente alternada
BC	banda de condução
BV	banda de valência
C	capacitância por unidade de área
CB	clorobenzeno
CELIV	Extração de cargas por meio do aumento linear da tensão
CE	circuito equivalente
C <sub>g</sub>	capacitância geométrica
CGs	contornos de grãos
CSOs	células solares orgânicas
CSPs	Células Solares de Perovskita
CSSCs	células solares sensibilizadas por corantes
CTE	camada transportadora de elétrons
CTE-RS	célula com camada transportadora de elétrons depositada por <i>sputtering-reativo</i>
CTE-SC	célula com camada transportadora de elétrons depositada por <i>spin-coating</i>
CTB	camada transportadora de buracos
DC	corrente direta
ECE	eficiência de conversão de energia
EIE	espectroscopia de impedância elétrica
EIL	Efeito de imersão da luz
ETL	<i>electrons transport layer</i>
FF	fator de preenchimento
FV	fotovoltaico
IH	índice de histerese
J <sub>sc</sub>	corrente de curto-circuito
mpp	ponto de potência máxima
OC	<i>open circuit</i>
PCE	<i>power conversion efficiency</i>

PMMA	polimetilmetacrilato
PVK	perovskita
$R_s$	resistência de <i>shunt</i>
RSCs	região de cargas espaciais
SC	<i>short circuit</i>
SRH	Shockley-Read-Hall
TOF	<i>time of flight</i>
VD	varredura direta
$V_{oc}$	potencial de circuito aberto
VR	varredura reversa

## Sumário

1	Introdução.....	2
1.1	Uma breve história dos dispositivos fotovoltaicos, até as CSPs.....	2
1.2	Desafios e possibilidades de estudo das CSPs.....	4
1.2	CELIV e células solares.....	5
1.3	Contribuições de Impedância para CSPs.....	9
1.4	Motivação e objetivos.....	10
2	A física das células solares.....	12
2.1	Princípios de funcionamento das células solares.....	12
2.1.1	Curvas JV e o fenômeno de histerese.....	17
2.2	Elementos capacitivos de uma CSP.....	20
2.2.1	Capacitância de depleção.....	23
2.2.2	Capacitância Química.....	26
2.3	Mecanismos de recombinação das CSPs.....	27
3	Materiais e Métodos.....	30
3.1	Dispositivos estudados.....	30
3.2	Medidas e tratamento de dados CELIV.....	35
3.3	Espectroscopia de Impedância Elétrica.....	40
4	Resultados e discussão.....	43
4.1	Impacto do método de deposição do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	43
4.2	Efeito da camada de passivação no transporte.....	55
4.2.1	PMMA entre perovskita e Spyro-MeOTAD.....	55
4.2.2	Mxene como passivador da CTE.....	63
4.3	Influência da adição de Br no transporte de cargas.....	73
5	Conclusão.....	82
6	Produções científicas.....	84
6.1	Artigos publicados.....	84

6.2 Patentes depositadas .....	84
REFERÊNCIAS .....	85
Apêndice A. Equações para determinação de $\mu$ e n através de CELIV .....	100
A.1 – Aproximações para os regimes de baixa e alta condutividade .....	102
A.2 Fator de correção apresentado por Jůska .....	103
A.3 – Equação de Lorrmann .....	104
Apêndice B. Algoritmo de tratamento de dados CELIV .....	106
B.1 Lógica do algoritmo .....	107
B.2 Execução do algoritmo.....	112
B.3 Validação do algoritmo .....	116
B.4 Módulo datatreatment.py .....	118
B.5 Módulo ask.py .....	121
B.6 Módulo constantvalues.py.....	122
B.7 Módulo ramp_time_treatment.py .....	123
B.8 Módulo light_intensity_and_delay_time_treatment.py .....	126
B.9 Módulo smooth_tool.py .....	132

## 1 Introdução

A evolução dos dispositivos fotovoltaicos é marcada pelo surgimento de diferentes tipos de células solares. O uso de medidas elétricas, por sua vez, auxiliou na compreensão de fenômenos, sendo fundamentais para o desenvolvimento da tecnologia. Neste sentido, este capítulo visa introduzir as contribuições das técnicas utilizadas nesta tese para o desenvolvimento das células solares nas últimas décadas.

### 1.1 Uma breve história dos dispositivos fotovoltaicos, até as CSPs

O efeito fotovoltaico (FV) foi primeiramente observado em 1839 por Alexandre Edmond Becquerel. Enquanto estudava experimentos eletroquímicos ele concluiu que alguns eletrólitos apresentavam corrente elétrica quando expostos a luz. A primeira célula FV, baseada em silício, foi proposta por Charles Fritts [1]. A célula proposta por Fritts foi aprimorada até 1941, quando a primeira célula de silício com alta eficiência foi proposta por Russel Ohl. Esta célula é composta por uma junção de silício p-n, *i.e.*, utilizando impurezas tipo p e tipo n [2]. Esta é reconhecida como a célula solar de primeira geração.

Apesar da produção das células de primeira geração demandarem processos custosos para purificação de Si, elas são as mais utilizadas comercialmente, representando 90% do mercado [3]. O custo destas células é uma barreira para seu uso em larga escala, mesmo com a redução de preço dos módulos nos últimos anos [3]. A segunda geração de células solares é baseada em silício amorfo ou em células solares composta por heterojunções (composta por junções p-i-n ou n-i-p) [4], a principal vantagem dessa geração em relação a primeira é a maior absorção do material ativo, em comparação com o silício.

Em 1991 as células solares de terceira geração surgiram, marcada pelas células solares orgânicas e pelas células solares sensibilizadas por corantes (CSSCs). Estas células possuem como vantagem o baixo custo de manufatura e no caso das células solares orgânicas, a flexibilidade. Entretanto, a eficiência dessas células não é comparável com a de silício, e sua rápida degradação é uma barreira para aplicação em escala, mesmo com o salto de eficiência obtido nas células solares orgânicas utilizando não fulerenos como aceitadores [5].

Em 2012 dispositivos baseados em uma estrutura híbrida foram propostos e revolucionaram o campo de dispositivos fotovoltaicos [6], as células solares de perovskitas (CSPs). A primeira reportada era baseada em uma mistura de iodeto de chumbo e metil amônio

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (ou MAPI) como camada ativa, que é baseada na grande família das perovskitas (daí o motivo do nome dos dispositivos).

As perovskitas possuem fórmula geral  $\text{ABX}_3$  na qual a estrutura cristalina é a do mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) mostrada na Figura 1. No caso da MAPI o cátion A é o metilamônio ( $\text{CH}_3\text{N}_3$ ), o cátion B é o chumbo e o ânion X é o iodo [7]. Outras composições de perovskita híbrida são utilizadas atualmente, as quais substituem parcial ou totalmente o metilamônio por formamidíneo ( $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ ) e/ou Cs; o iodo por Br ou Cl; e Sn ou Cl substituindo Pb [8,9].

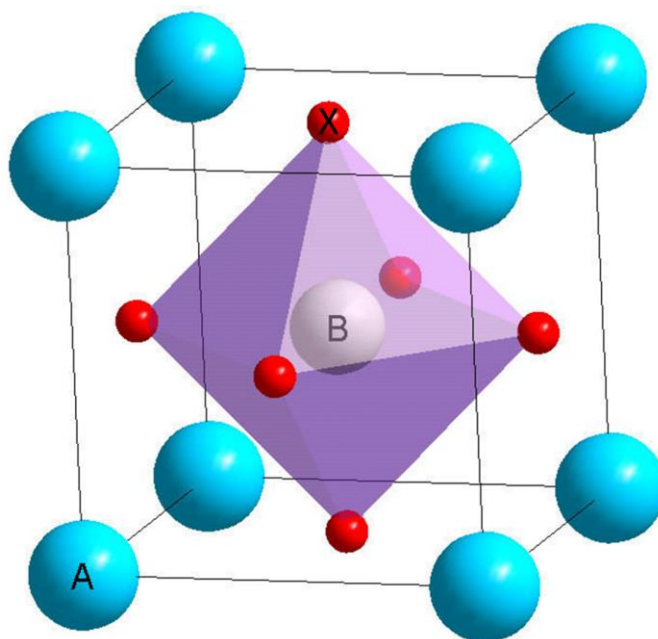


Figura 1: célula unitária da perovskita. Na MAPI o cátion orgânico  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  assume o sítio A, o cátion metálico Pb assume o sítio B e o haleto I assume o sítio X. Adaptado de [10].

O grande sucesso das células baseadas em perovskitas está relacionado a seu *bandgap*, que permite alta absorvância em todo o espectro visível. Como consequência, desde sua primeira publicação a eficiência de conversão de energia (ECE) destes dispositivos aumentou rapidamente, alcançando 25% em poucos anos [2,3,6,11,12].

A Figura 2 mostra um panorama geral da evolução da ECE de diferentes células solares. Os dados da Figura 2 mostram as ECEs das principais células 1995. As CSPs são as que estão mais próximas às de Si uma vez que a produção de outras tecnologias que aparecem no quadro com ECE maior envolvem processos complexos e custosos o que dificulta a aplicação comercial, ou ainda demandam melhorias em sua estabilidade, como é o caso das células solares orgânicas, que passaram por um bom aumento em ECE nos últimos anos, mas ainda não possuem o tempo de vida necessário para serem comercializadas.

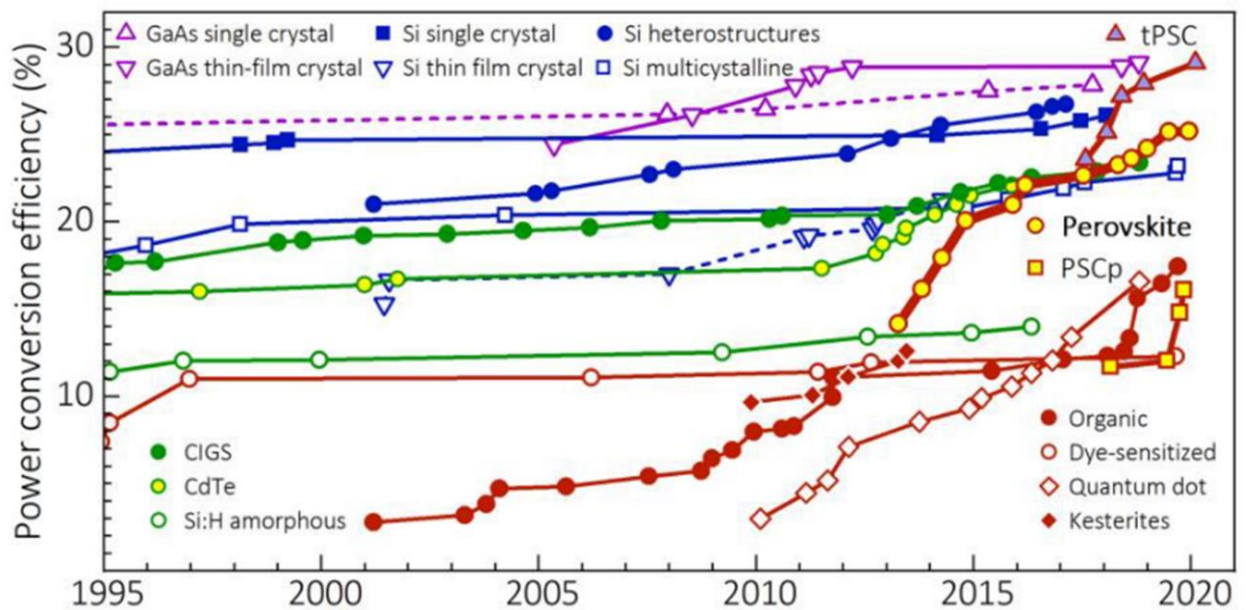


Figura 2: evolução da ECE para diversas tecnologias de células solares ao longo dos últimos 25 anos, incluindo as tandem e dispositivos de painel. Adaptado de: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

## 1.2 Desafios e possibilidades de estudo das CSPs

Um dos desafios relacionados à montagem de CSPs encontra-se na escolha das camadas transportadoras. Como será mostrado, as camadas transportadoras precisam possuir propriedades específicas para se aproveitar ao máximo os portadores gerados pela absorção da luz na camada ativa. Neste sentido, um material bom para uso como camada transportadora de elétrons (CTE) em CSPs é o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Isto se justifica devido às propriedades eletrônicas que este material apresenta, similares às do  $\text{TiO}_2$  (que é o material mais utilizado em dispositivos de configuração n-i-p), com o adicional de possuir maior estabilidade química e posição da banda de valência 0,5 eV abaixo da do  $\text{TiO}_2$  permitindo que ele bloqueie os buracos mais efetivamente [13–16]. O *bandgap* do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é de aproximadamente 3,5 eV sendo dependente de sua estequiometria e cristalinidade [17,18].

Estudos utilizando  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como CTE reportaram dispositivos com alta eficiência e histerese reduzida, em relação a dispositivos montados com  $\text{TiO}_2$ . Entretanto, o custo do método de deposição proposto nestes trabalhos é elevado, de forma que métodos mais baratos de deposição precisam ser utilizados para atingir escalabilidade industrial utilizando este material. Assim, Shen e colaboradores (2018) propuseram um método sol-gel para obtenção de filmes finos e compactos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e obtiveram dispositivos com eficiência de 19,2% [19]. Entretanto, apesar dos valores de eficiência apresentados, houve diminuição do  $V_{OC}$  e aumento da histerese.

Em contrapartida dispositivos com CTE compacta de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositados por *sputtering* reativo resultaram dispositivos também com eficiência elevada de 21,7% e histerese reduzida [20]. As geometrias de célula e materiais utilizados na construção são idênticas, sendo que a diferença entre os trabalhos está no método de deposição da camada compacta. Assim, pode-se considerar que o que está prejudicando o funcionamento da célula é o método de deposição da camada compacta. Entretanto, nenhum estudo havia sido elaborado até então para se mensurar o impacto do método de deposição no transporte de cargas nas CSPs.

Uma possibilidade para melhorar a eficiência de células solares é o uso de camadas de passivação, tanto para melhorar as interfaces entre a perovskitas com as camadas transportadoras quanto para melhorar a qualidade do transporte elétrico nas camadas transportadoras [21–24]. Uma escolha bem conhecida e utilizada em dispositivos n-i-p é o PMMA entre a perovskita e a camada transportadora de buracos (CTB). O uso de uma camada ultrafina entre estas camadas melhorou a eficiência da célula de 18,5% para 20,4 % e mitigou a histerese [24]. Embora se saiba que esta melhora foi devido a passivação da interface, através da planarização da superfície da perovskita, nenhum estudo sistemático foi feito para se medir a qualidade dessa passivação, e nem como ela estava impactando no transporte elétrico.

Outro ramo interessante está no estudo da composição das perovskitas, para melhorar sua estabilidade. Trabalhos na literatura mostraram que o ânion de iodeto possui uma energia de ativação muito pequena para difundir pela estrutura da perovskita, entre 0,2 e 0,7 eV [25–36] de forma que a difusão iônica fica bastante facilitada, acelerando sua degradação. Uma forma de reduzir este movimento é através da alteração da composição da perovskita, substituindo o iodeto por brometo [35], uma vez que esta substituição leva a uma estrutura cristalina mais compacta e aumenta a barreira de difusão reduzindo a difusão iônica [37]. Apesar desta alteração resultar em um aumento de estabilidade da PSC devido a redução da difusão iônica, pouco se sabe a respeito dos impactos desta troca no transporte de cargas.

## 1.2 CELIV e células solares

Várias técnicas foram desenvolvidas para medir a mobilidade de portadores tanto em materiais amorfos quanto em cristalinos. Embora a maior parte dessas técnicas sejam de simples aplicação, a interpretação dos resultados não é tão direta, principalmente em células solares. Essa dificuldade se dá por conta da arquitetura complexa das células solares que afeta os valores obtidos no experimento. Em meio a essas técnicas destaca-se a extração de portadores de carga

por meio do aumento linear da tensão (CELIV, do inglês *charge extraction in a linearly increased voltage*) [38].

A técnica CELIV foi proposta por Jůska e colaboradores em 2000 [38] para superar dificuldades relacionadas a aplicação da técnica *Time of flight (TOF)*, e.g. a necessidade de amostras de elevada espessura; a separação da corrente de extração da corrente de deslocamento; a possibilidade de medir materiais de alta condutividade; a possibilidade de medir simultaneamente as cargas extraídas e a mobilidade como uma função do tempo; além da possibilidade de obter outros parâmetros experimentais [38].

CELIV baseia-se na aplicação de uma rampa de potencial em reverso a partir de um potencial de *offset* ( $V_{\text{off}}$ ) que geralmente é escolhido de forma a não permitir extração prévia  aplicação da rampa de tensão<sup>1</sup>. A taxa de variação dessa rampa e o potencial final aplicado podem ser ajustados de acordo com as propriedades da amostra. Ao fim da rampa de tensão  possível manter o potencial final aplicado por alguns microssegundos para garantir a extração completa dos portadores (sejam eles foto gerados ou de equilíbrio) [39]. No foto-CELIV a amostra é mantida em condição de circuito aberto ( $V_{\text{off}} = V_{\text{OC}}$  no caso das células solares) e um pulso de luz com duração  $t_l$  é aplicado gerando portadores que não são extraídos previamente ao pulso de tensão, além disso pode-se aguardar um tempo de *delay* ( $t_{\text{del}}$  na figura) entre o pulso de luz e a rampa de tensão, com intuito de estudar mecanismos de recombinação dos portadores foto gerados.

---

<sup>1</sup> Nas células solares este potencial geralmente é igual ao  $V_{\text{OC}}$  da célula para reproduzir a medida nas mesmas condição do foto-CELIV.

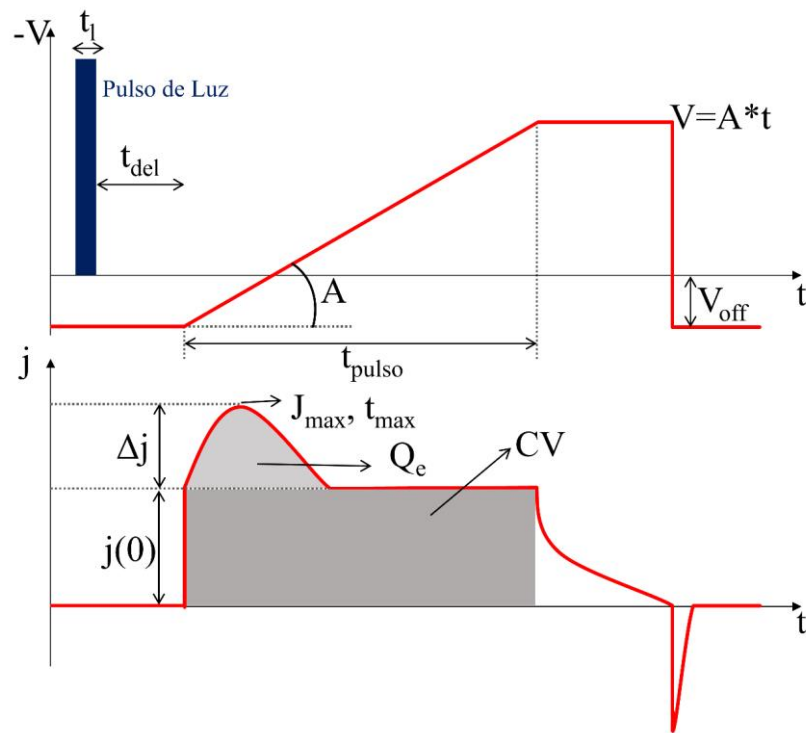


Figura 3 - Representação de CELIV, figura de cima mostra as quantidades de entrada enquanto a figura de baixo mostra as quantidades de saída (resultados obtidos).

A partir desta configuração um transiente de corrente, de forma gaussiana com altura  $\Delta j$  é registrado (vide Figura 3), que se soma a corrente de deslocamento  $j(0)$  no dispositivo que aparece devido a rampa de tensão. Aqui está a principal vantagem de CELIV em relação Time of Flight (TOF) que é a facilidade na separação da resposta relacionada a corrente de deslocamento da resposta relacionada a extração de portadores, devido à forma do potencial aplicado. Na TOF o potencial é em pulso enquanto no CELIV o potencial é em forma de rampa. O formato da resposta relacionada a corrente de extração é afetado por uma série de fatores diferentes e consequentemente, as informações que podem ser retiradas através da medida. Além disso, os parâmetros experimentais podem ser alterados na medida e influenciam no transiente de corrente, permitindo assim levantamento de maiores informações a respeito da amostra. Estes parâmetros são: rampa de tensão  $A$ , a largura da rampa  $t_{\text{pulso}}$ , o tempo de *delay* entra o pulso de luz e a rampa de tensão  $t_{\text{del}}$ , o potencial final  $V$ , a intensidade e o tempo do pulso de luz.

Na Figura 3 pode-se observar a forma geral da corrente obtida em uma medida de CELIV. Os parâmetros principais obtidos são a resposta capacitiva  $j(0)$ ,  $t_{\text{max}}$ , e  $\Delta j$ . A razão  $\Delta j/j_0$

é útil para determinar o regime de condutividade da amostra, sendo que para amostras com alta condutividade  $\frac{\Delta j}{j_0} > 1$  e materiais no regime de baixa condutividade  $\frac{\Delta j}{j_0} < 1$ .

Como já mencionado, os parâmetros experimentais que podem ser alterados no experimento são o tempo de *delay* ( $t_{del}$ ), a intensidade do pulso de luz ( $I$ ) e a velocidade da rampa de tensão ( $A$ ). O tempo de *delay* determina a quantidade de cargas que se recombinam antes da extração, sendo que para CSPs, os  $t_{del}$  mais recorrentes estão entre 1 e  $10^2 \mu s$  [40]. Quanto maior o tempo de *delay* menor será a densidade de cargas extraídas e consequentemente, menor  $\Delta j$ . Através dos transientes com diferentes tempos de *delay* a cinética da recombinação pode ser investigada. Para isso, é necessário a parametrização de um plote da densidade de cargas extraídas como função de  $t_{del}$  para determinar os tempos característicos de recombinação. Além disso, a variação de  $t_{del}$  permite investigar se há dependência da mobilidade dos portadores de carga com a densidade de cargas (como sugerido para materiais orgânicos e desordenados) ou não através do plote de  $\mu$  como função de  $t_{del}$ . Se este é o caso é esperado uma mudança em  $t_{max}$  para tempos maiores ou menores com o aumento de  $t_{del}$  como consequência da variação da mobilidade dos portadores com a diminuição da densidade de cargas [40].

A velocidade da rampa de tensão é outro parâmetro que pode ser variado para levantamento de informações a respeito do transporte elétrico da amostra. Os valores típicos de  $A$  para CSPs estão em entre  $10^4$  e  $10^5$  V/s, e podem ser alterados tanto pela mudança na tensão máxima atingida quanto no tempo da rampa. Como  $A$  afeta tanto a densidade de portadores extraídos quanto a resposta capacitiva  $j_{(0)}$ ,  $\Delta j/j_0$  varia junto de  $A$ . A dependência da mobilidade com o campo elétrico pode ser estudada através do uso de diferentes taxas de tensão. Em amostras com recombinação intensa é conveniente utilizar rampas de tensão mais rápidas, para limitar o tempo de trânsito.

O tempo da corrente máxima é um dos parâmetros mais importantes para calcular a mobilidade dos portadores, uma vez, que a mobilidade e a densidade de portadores são determinadas através de<sup>2</sup>

$$\mu = \frac{d^2}{2At_{max}^2} \left[ \frac{1}{6,2 \left( 1 + 0,002 \frac{\Delta j}{j_0} \right)} + \frac{1}{1 + 0,12 \frac{\Delta j}{j_0}} \right]^2 \quad (1)$$

<sup>2</sup> As demonstrações das equações são mostradas e demonstradas no Apêndice A.

$$n = \frac{1}{d q} \int_0^{t_{rampa}} \Delta j dt \quad (2)$$

onde  $\mu$  é a mobilidade  $d$  é a espessura da amostra,  $A$  a rampa de tensão,  $t_{max}$  o tempo de máximo do pico de corrente,  $\Delta j$  é a altura do máximo e  $j_{(0)}$  a corrente de deslocamento. Intuitivamente tempos máximos mais curtos ( $t_{max}$ ) estão ligados a extração mais rápida e, conseqüentemente, a maiores mobilidades. Outro fator importante é a corrente no fim do transiente, principalmente quando o valor de equilíbrio não atinge  $j_{(0)}$ , que é uma indicação direta de que os portadores foto gerados não foram extraídos completamente e pode estar relacionado a estados *intra bandgap* que fazem o transporte mais dispersivo [41], fazendo com que a onda de portadores demore mais tempo para ser extraída. Levando isso em conta, uma métrica importante que não foi mencionada, mas precisa ser entendida é a largura a meia altura do transiente  $t_{\frac{1}{2}}$  que permite um *insight* quanto a dispersividade do transporte.  $t_{\frac{1}{2}}$  pequeno indica que a maior parte dos portadores foram extraídos homoganeamente, enquanto  $t_{\frac{1}{2}}$  amplo está relacionado a espalhamento das cargas geradas devido a transporte dispersivo e ampla densidade de defeitos do bulk ou estados interfaciais de aprisionamento [41,42].

Embora CELIV levante informações qualitativas e quantitativas e foto-CELIV caracterize muito bem as propriedades dos foto portadores, elas foram pouco utilizadas na caracterização de CSPs. Além disso, os trabalhos que fazem uso delas [43–47] não a exploram amplamente, levantando informações pouco precisas sobre funcionamento do dispositivo. Por outro lado, em células solares orgânicas (CSOs) CELIV foi muito utilizada, auxiliando na compreensão dos fenômenos de degradação nestes dispositivos [48–50]. Assim, torna-se importante utilizar o conhecimento adquirido na extensa literatura relacionada a CSPs e o potencial da técnica CELIV a fim de contribuir para a melhor compreensão das causas dos fenômenos que estes dispositivos apresentam.

### 1.3 Contribuições de Impedância para CSPs

A resposta da corrente ou da tensão de um dispositivo depende das condições a que este é submetido, para mensurar estas respostas são comumente utilizadas técnicas de domínio do tempo, como espectroscopia de impedância elétrica (EIE) que usa uma pequena perturbação na frequência de oscilação do potencial ou da corrente aplicadas [51]. Como uma técnica de caracterização EIE levanta informação sobre quase todas as propriedades de um dispositivo, de potenciais *built-in* e densidade de *doping* [52,53] até acoplamento interfacial [54,55], densidade

de defeitos [56,57], mecanismos de recombinação [58–60] e densidade de estados [61]. Os próximos parágrafos têm por objetivo introduzir o leitor às principais interpretações do funcionamento de células solares de perovskita que surgiram através da aplicação da técnica EIE.

Zhao e colaboradores [36] utilizaram medidas de espectroscopia de impedância em células solares de PEDOT:PSS /  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /PCBM para levantar as causas do efeito da imersão da luz (EIL) nestas células. Eles encontraram que o EIL está associado a uma diminuição do acúmulo de cargas nas interfaces com eletrodos. Além disso, através do espectro de C-f argumentaram que os defeitos de bulk da perovskita eram em maioria carregados positivamente e poderiam ser neutralizados pelos elétrons foto-gerados através da iluminação.

Juarez-Perez [62] e colaboradores a partir do circuito equivalente de dispositivos completos e incompletos que o uso de camadas transportadoras de buracos em células n-i-p não só aumenta a probabilidade de extração dos buracos, reduzindo a recombinação, como também reduz a resistência de contato entre a perovskita e o Au, reduzindo a resistência em série do dispositivo.

Através da análise da capacitância química presente nos espectros de impedância de células solares de perovskita, para dispositivos com CTE e CTB de diferentes espessuras Kim e colaboradores [61] encontraram claros indícios de acúmulo de carga no *bulk* da perovskita, uma vez que ela não dependia da espessura das camadas transportadoras, mas sim da espessura da perovskita.

Além destas contribuições diversos estudos utilizaram EIE para levantar informações a respeito da origem da histerese nas CSPs. Entre as teorias levantadas com a ajuda desta técnica as que mais são discutidas e aceitas na literatura relacionadas a movimentação iônica, efeitos ferroelétricos, corrente de deslocamento devido a despolarização de acumulação iônica, fluxo de elétron e buraco desbalanceados devido a extração ineficiente [51,63].

Esta pequena introdução com as principais contribuições da técnica, mostra que ela é excelente para levantar informações a respeito do funcionamento da célula. Além disso, por conta da ampla diversidade de modelos existentes na literatura para explicar as respostas relativas a cada *range* de frequência [64–70] ela pode ser adaptada de acordo com a situação que está sendo investigada e com as informações adicionais que se possui de outras medidas para fornecer o melhor modelo para aquela situação.

#### 1.4 Motivação e objetivos

A principal vantagem e motivo de escolha da técnica CELIV para estudar CSPs é poder medir os dispositivos completos, de forma que as alterações feitas em qualquer camada podem ser analisadas com eles em funcionamento. Desta forma este trabalho teve como motivação contribuir com o desenvolvimento da tecnologia de células solares, que por sua vez, vem se tornando cada vez mais necessária devido ao aumento de demanda energética.

Neste sentido, o objetivo principal do estudo foi determinar através do uso de CELIV e EIE quais alterações são observadas no transporte elétrico de CSPs de acordo com mudanças feitas, ou nas camadas transportadoras ou na própria perovskita. Para alcançar este objetivo foram investigados dispositivos com diferentes métodos de deposição da camada transportadora de elétrons (CTE), *i.e.*, *sputtering* reativo e *spin-coating*. Também foi estudado o impacto de passivadores na CTE e entre a perovskita e a camada transportadora de buracos (CTB) e alterando a composição da perovskita. CELIV e foto-CELIV foram realizados nas amostras variando a rampa de tensão e os tempos de *delay* entre o pulso de luz e a rampa de tensão, o que permitiu estudar mudanças na mobilidade e em sua tendência no tempo da rampa (que está relacionado a participação de defeitos no transporte de cargas), além da mudança nos tempos de recombinação. Através de EIE foi possível identificar sistematicamente as mudanças no acúmulo de carga. Associando os resultados de CELIV e EIE pôde-se então estudar como as mudanças na arquitetura da CSP estavam impactando o transporte. Medidas de mobilidade, extração de cargas e tempo de recombinação em função do tempo de imersão da luz foram realizadas em amostras com diferentes quantidades de Br a fim de se investigar possíveis variações no mecanismo responsável por este efeito.

Os resultados foram então interpretados e com o auxílio da extensa literatura existente para CSPs foram propostos modelos na tentativa de explicar as mudanças observadas na tendência da mobilidade em função da rampa de tensão, tempos de recombinação e acúmulo de carga das células.

## **2 A física das células solares**

No capítulo 1, foram apresentadas as principais contribuições de CELIV em células solares fornecendo ao leitor uma perspectiva das possíveis contribuições destas técnicas às Células Solares de Perovskita (CSPs). Também foram dadas as contribuições de EIE já no campo de CSPs, uma vez que o uso desta técnica para caracterizar esses dispositivos foi maior. Este capítulo visa apresentar um modelo mais detalhado do funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos, com enfoque nas CSPs. Assim, primeiramente será apresentada a fenomenologia que gera as curvas de corrente-tensão (J-V) do dispositivo fotovoltaico. Em seguida serão apresentados os elementos capacitivos que podem estar presentes em uma CSP, seguidos por fim de uma descrição dos principais mecanismos de recombinação presentes nas CSPs.

### **2.1 Princípios de funcionamento das células solares**

Uma célula fotovoltaica (ou dispositivo fotovoltaico) é um dispositivo que converte luz em eletricidade [71]. Através de uma junção de semicondutores, todas as condições necessárias para que haja a conversão de luz solar em corrente elétrica são satisfeitas. Estas condições são: absorção do fóton, geração dos portadores de carga e separação e extração dos portadores de carga. No caso das CSPs, estas condições são satisfeitas pela heterojunção p-i-n ou n-i-p. Onde o “i” significa um absorvedor intrínseco sanduichado entre um material com dopante-n e um material com dopante-p [72]. A Figura 5 ilustra as três condições e os elementos mencionados.

Semicondutores são os materiais mais utilizados em aplicações fotovoltaicas, embora alguns dispositivos mistos de semicondutores e eletrólito também possam funcionar [73] de forma similar à que será apresentada. Apesar dos conceitos principais serem introduzidos, recomenda-se um entendimento de física do estado sólido [74,75] e da física de dispositivos semicondutores [76] para melhor compreensão dos conteúdos apresentados.

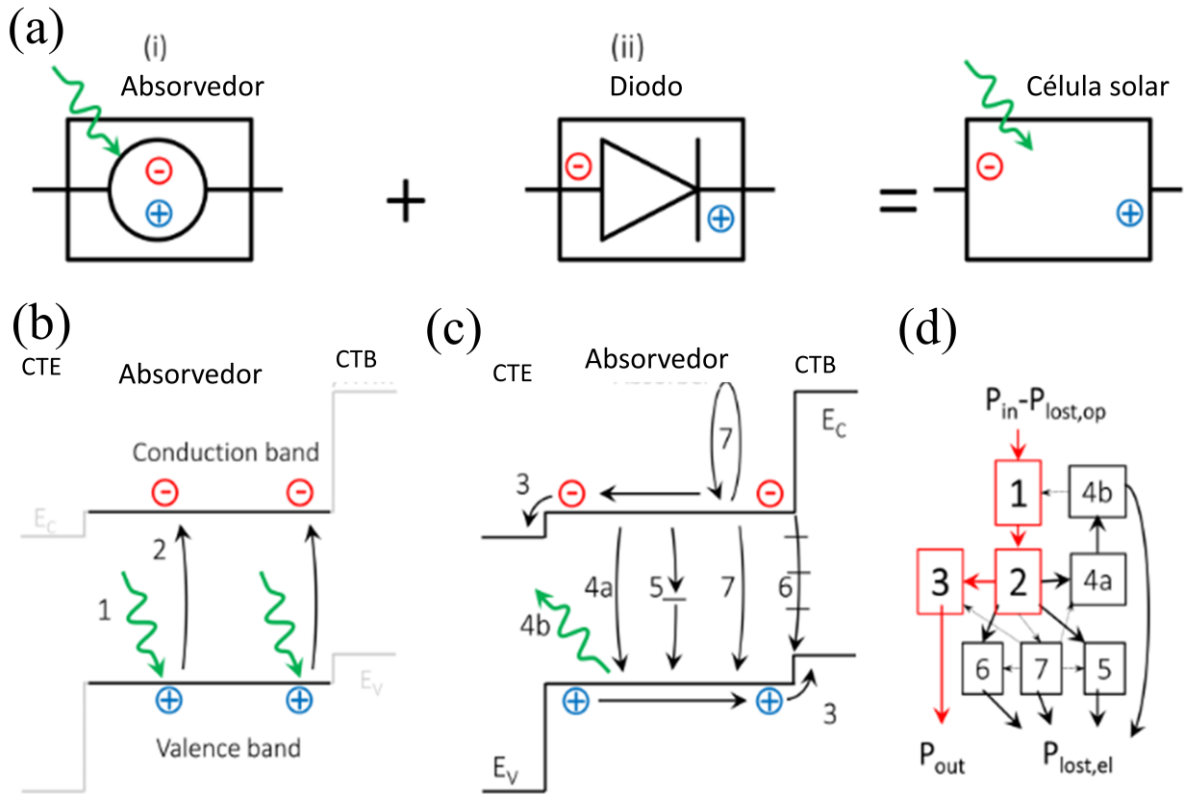


Figura 4 - Funcionamento de uma célula solar, (a) representa a junção necessária para obter o dispositivo que é absorvedor de luz (i) sanduichado por contatos seletivos em uma configuração similar à de diodo (ii). (b) e (c) diagrama de energia da junção, no qual os círculos representam os portadores (sinal negativo elétrons, sinal positivo buracos) e as flechas onduladas representam os fótons incidentes; (b) ilustra a absorção do fóton e a geração dos portadores a partir dela e (c) ilustra os efeitos que ocorrem até a extração dos portadores de carga; (d) resume todos os efeitos que ocorrem durante o funcionamento da célula considerando as perdas elétricas e ópticas ( $P_{\text{lost,el}}$  e  $P_{\text{lost,op}}$  respectivamente) com relação a potência incidente ( $P_{\text{in}}$ ). Os números em (d) representam: (1) absorção do fóton; (2) geração dos pares elétrons buraco; (3) separação e extração de cargas pelas camadas seletoras; (4) recombinação radiativa; (5-7) recombinação Shockley-Read-Hall (SRH). Adaptado de Almora (2020) [77].

O semiconductor que atua como absorvedor (i) é responsável por coletar a fração de potência da luz incidente ( $P_{\text{in}}$ ) após as perdas ópticas ( $P_{\text{lost,op}}$  na Figura 4(d)) devidas a transmissão e reflexão. A absorção pode acontecer se a energia do fóton  $E_{\text{ph}}$ <sup>3</sup> for maior ou igual ao  $E_{\text{g}}$  do material absorvedor, *i.e.*, a diferença entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência,  $E_{\text{c}}$  e  $E_{\text{v}}$  respectivamente, ou a LUMO e HOMO para semicondutores orgânicos.

<sup>3</sup>  $E_{\text{ph}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ , onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da luz,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz.

Na absorção (1 na Figura 4(b)), os fótons transferem sua energia para os elétrons da banda de valência (BV) induzindo sua transição para a banda de condução (BC). Esta excitação deixa estados vazios na BV com carga efetiva positiva e igual a  $+q$  (um buraco), desta forma, ocorre a formação de um par elétron-buraco (2 na Figura 4(b)). Os elétrons gerados ( $\Delta n$ ) e os buracos gerados ( $\Delta p$ ) recombinam através dos processos representados pelos números 4 a 7 na Figura 4(c) em tempos característicos  $\tau_n$  e  $\tau_p$  com taxas  $U_n = \Delta n/\tau_n$  e  $U_p = \Delta p/\tau_p$ .

Para evitar que os portadores gerados pela absorção de luz recombinem, utiliza-se materiais seletores que possibilitem a formação de uma estrutura similar à de diodo como mostrado em (ii) na Figura 4(a). A extração dos portadores (3 na Figura 4(c)) ocorre em direções bem definidas, *i.e.*, o par elétron-buraco chega à uma das interfaces, com a camada transportadora de elétrons (CTE) ou de buracos (CTB)<sup>4</sup>; então os buracos são extraídos pela CTB enquanto os elétrons são bloqueados e acelerados pelo campo elétrico interno na direção da CTE onde são extraídos, ou os buracos são bloqueados na CTE e acelerados pelo campo elétrico interno na direção da CTB, para a chegada nas interfaces do absorvedor/CTE e absorvedor/CTB respectivamente.

Com relação a recombinação, ela pode ser radiativa (4) na Figura 4(c) e não radiativa (5-7) na Figura 4(c). A energia dissipada devido a estes mecanismos gera a uma perda de potência ( $P_{\text{lost,el}}$ ) via fótons ou vibração da rede (*e.g.* liberação de fônons).

A recombinação radiativa (4a na Figura 4(c)) consiste em uma transição entre as bandas na qual um elétron da BC retorna a um estado vazio na BV emitindo fótons (4b na Figura 4(c)) que raramente são reabsorvidos por outros eventos [78,79]<sup>5</sup>. A energia do fóton emitido neste processo é igual a energia perdida pelo elétron que relaxou para o estado vazio da BV, caso o elétron esteja no mínimo da BC a energia do fóton é igual ao *bandgap* do absorvedor. Recombinação não radiativa pode ocorrer de diversas formas, uma delas é através de estados *intra-bandgap* (5 da Figura 4(c)). Um modelo que descreve bem esta recombinação é o Shockely-Read-Hall (SRH) [80,81] que descreve o elétron caindo em níveis de armadilha intermediários ao *bandgap* antes de chegar a BV, dissipando sua energia para a rede a cada transição entre armadilhas. Outro possível mecanismo de recombinação é através das interfaces e contornos de grãos (CGs), a recombinação superficial (6 na Figura 4(c)) onde defeitos presentes entre as interfaces (sejam elas entre CGs, sejam nas interfaces com a CTE ou a CTB) mediam o caminho do elétron da BC para a BV. O último mecanismo de recombinação que

<sup>4</sup> É importante mencionar que alguns textos se referem a estas camadas como camada seletora de elétrons (CSE) e camada seletora de buracos (CSB).

<sup>5</sup> Este é o caso mais simples de transição direta em semicondutores.

impacta em  $P_{\text{lost,el}}$  é a recombinação Auger (7 na Figura 4(c)) que é um efeito de três partículas (1 buraco + 2 elétrons; 2 buracos + 1 elétron, não esquematizado na Figura 4(c)). Nesta recombinação um elétron transfere parte de sua energia para outro elétron (ambos na BC), e recombina com um buraco na BV, o elétron que absorveu a energia ganha energia cinética. Este processo permite que a terceira partícula contribua para a extração ou outro processo de recombinação, mas desperdiça a  $P_{\text{in}}$ .

Em materiais de baixa mobilidade, a recombinação dos portadores de carga livres, geralmente é descrita pelo modelo de Langevin, no qual a variação da densidade de portadores no tempo, devido a recombinação pode ser descrito por:

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + t/\tau_\sigma} \quad (3)$$

onde,  $n_0$  é a densidade de portadores logo após a incidência da luz e  $\tau_\sigma$  é o tempo de relaxação dos portadores dividido por um fator  $\beta$  que representa o caráter da recombinação em relação a recombinação puramente de Langevin ( $\beta < 1$  se reduzida, e  $\beta > 1$  se aprimorada) [41].

Na Figura 4 a ideia de perdas de potência é introduzida, levando em conta uma componente óptica, devido a perdas que ocorrem devido a reflexão da luz que está incidindo no material ( $P_{\text{lost}} = P_{\text{lost,op}} + P_{\text{lost,el}}$ ). Este conceito é importante uma vez que leva ao conceito de Eficiência de Conversão de Energia (ECE), que é basicamente a razão entre a potência incidente de luz  $P_{\text{in}}$  e a de saída elétrica  $P_{\text{out}}$ , como mostra a Equação 4. A ECE de uma célula solar de junção simples é teoricamente restringida pelo limite de balanceamento Shockley-Queisser [82].

$$PCE = \frac{P_{\text{in}} - P_{\text{lost}}}{P_{\text{in}}} = \frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} \quad (4)$$

$P_{\text{out}}$  nas células solares é calculada pela densidade de corrente ( $J_{\text{out}}$ ) e tensão ( $V_{\text{out}}$ ),  $P_{\text{out}} = J_{\text{out}} \cdot V_{\text{out}}$ . É importante frisar que os materiais absorvedores selecionados precisam possuir  $E_g$  que permita que ele absorva o tanto quanto possível do espectro de fluxo dos fótons e comprimento de difusão e tempo de vida de portadores longos para aumentar a probabilidade de coleta.

Com relação aos materiais transportadores, feitos com semicondutores, é preciso considerar a natureza de condutividade para escolhê-los, sendo que os transportadores de buraco devem ser tipo p e os de elétrons tipo n, ou com materiais com dopagem tipo-n e dopagem tipo-p no caso das CSPs [72]. A partir daí, é necessário considerar que os níveis de

energia dos materiais precisam garantir a formação de junção retificadora. A Figura 5(a) mostra um diagrama de energia simplificado e genérico de semicondutores intrínseco, tipo p e tipo n.

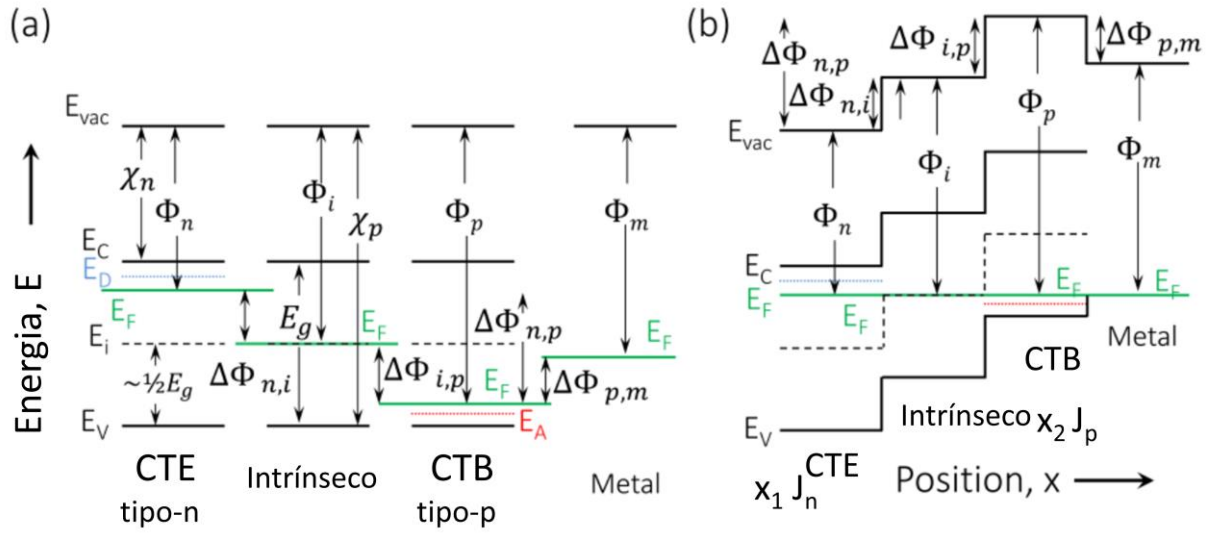


Figura 5 - diagrama de bandas simplificado dos níveis de energia dos semicondutores utilizados em uma célula solar (a) isolados; (b) após a junção e atingido o equilíbrio. Dimensionamento e distorções de banda não são considerados. Adaptado de Almora, 2020 [77].

O nível de energia intrínseco se localiza aproximadamente na metade da energia entre a BC e BV, sendo determinado por:

$$E_i = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left[ \frac{N_V}{N_C} \right] \quad (5)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $N_c$  e  $N_v$  são as densidades de estados efetivas na BC e BV, respectivamente dadas por:

$$N_{c(v)} = 2M_{c(v)} \left( \frac{2\pi m_{e(h)}^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6)$$

onde  $m_e^*$  e  $m_h^*$  são a massa efetiva dos elétrons em  $E_C$  e  $E_V$ , respectivamente e  $M_C$  e  $M_V$  são números equivalentes ao mínimo da BC e o máximo da BV, respectivamente. Além disso a densidade intrínseca de portadores pode ser determinada por:

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp \left[ -\frac{E_g}{2k_B T} \right] \quad (7)$$

É importante destacar que  $E_C$ ,  $E_V$ ,  $E_i$ ,  $N_C$ ,  $N_V$  e  $n_i$  são característicos do semiconductor e em teoria, independentes do tipo de condutividade. Também é conveniente definir a afinidade

eletrônica e de buracos,  $\chi_n$  e  $\chi_p$ , que são as energias necessárias para liberar um portador de carga da BC ou BV, respectivamente, até a energia de vácuo  $E_{vac}$ <sup>6</sup>.

Outra quantidade importante que aparece na Figura 5 é o nível de Fermi  $E_F$ , que é a energia na qual a probabilidade de ocupação é 50% assumindo uma função de distribuição Fermi-Dirac. A energia necessária para liberar um elétron do nível de Fermi para  $E_{vac}$  é conhecida como função trabalho do material  $\Phi$ . O  $E_F$  também é responsável pela determinação do tipo de condutividade sendo que semicondutores intrínsecos possui  $E_F$  próximo a  $E_i$ , no meio do *bandgap* devido à ausência de níveis de defeito; semicondutores tipo-p possuem  $E_F$  próximo a BV e tipo-n possuem  $E_F$  próxima à BC. O deslocamento de  $E_F$  ocorre devido a defeitos de nível raso [76].

O equilíbrio de uma junção de materiais com diferentes  $\Phi$  têm como condição de equilíbrio a igualdade de  $E_F$  como mostra a Figura 5(b) que por sua vez gera um diagrama de energia do tipo degrau, similar ao da Figura 4. Além disso, a Figura 5(b) mostra que  $E_{vac}$  e  $E_i$  seguem as diferenças de função trabalho ( $\Delta\Phi_{n,i}, \Delta\Phi_{i,p}, \Delta\Phi_{n,p}, \Delta\Phi_{p,m}$ ) que têm consequências importantes uma vez que a posição efetiva  $x$  do nível de vácuo dá forma ao potencial elétrico, *e.g.* em uma situação unidimensional:

$$-q\varphi(x) = E_{vac}(x) = E_i(x) + \left( \chi_n + \frac{E_g}{2} + \frac{k_B T}{2} \log \left[ \frac{N_C}{N_V} \right] \right) \quad (8)$$

Dessa forma as variações em  $E_{vac}$  entre os eletrodos pode resultar em um potencial *built-in*  $V_{bi}$ . Dessa forma, a formação de uma junção retificadora requer uma sequência de materiais, com função trabalho apropriadas e para obter dispositivos fotovoltaicos, estes fatores devem ser levados em consideração de maneira a formar uma estrutura seletiva de portadores de cargas usando materiais que possuem boa absorção de luz.

### 2.1.1 Curvas JV e o fenômeno de histerese

Como mencionado, a forma de se determinar a eficiência de conversão de energia (ECE) de uma célula solar é através da curva J-V, a Figura 6(a) mostra uma representação desta curva em um dispositivo genérico, destacando os pontos de foco que são a corrente em  $V = 0$ , que equivale a condição de curto circuito (SC do inglês *short circuit*) e define  $J_{SC}$ ; e a tensão em  $J = 0$  que marca a condição de circuito aberto (OC do inglês *open circuit*) e define  $V_{OC}$ . Através da curva J-V pode-se calcular a densidade de potência  $P = J \cdot V$  como mostra a Figura 6(b). A

<sup>6</sup> A energia de vácuo está associada a energia de um elétron livre e estacionário que não está ligado ao material.

linha tracejada corresponde a região que  $P > 0$ , indicando que a tensão elétrica aplicada na célula está realizando trabalho sobre ela. Trabalho é realizado pela célula apenas quando ela se encontra sob iluminação (curva azul clara) quando  $P < 0$  na região  $0 < V < V_{oc}$ . Todos os pontos no quarto quadrante da curva  $J - V$  geram uma curva de potência aproximadamente quadrada, na qual a maior potência dessa região, correspondente ao ponto de potência máxima (mpp do inglês *maximum power point*) também mostrado na Figura 6. No mpp a potência  $P_{mpp} = J_{mpp}V_{mpp}$  representa uma fração da potência  $P_{sc-oc} = J_{sc}V_{oc}$  e a razão é conhecida como fator de preenchimento (FF do inglês *fill factor*):

$$FF = \frac{P_{mpp}}{P_{sc-oc}} = \frac{J_{mpp}V_{mpp}}{J_{sc}V_{oc}}$$

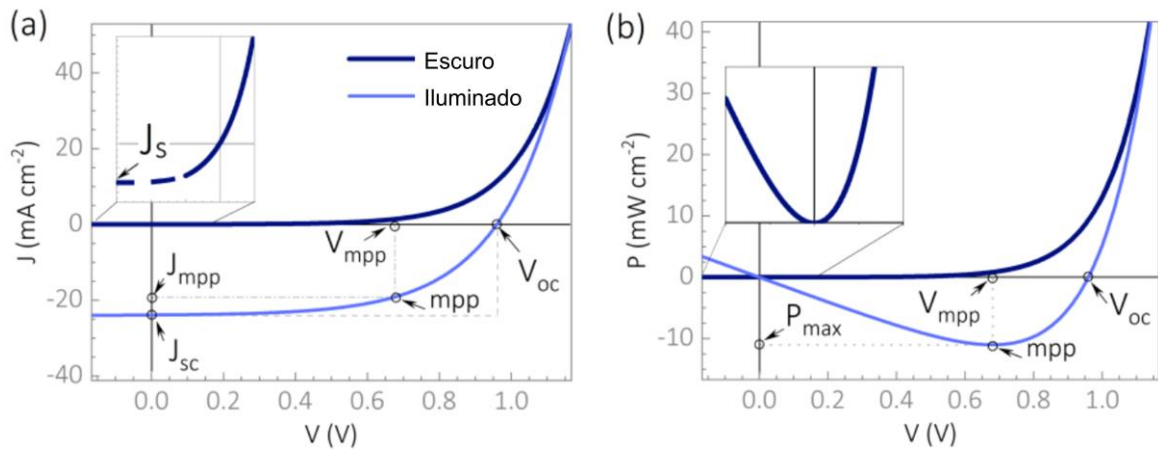


Figura 6 - (a) corrente como função da tensão no escuro e sob iluminação de uma célula solar; (b) potência como função da tensão. Os detalhes mostram um zoom da corrente e potência como função da tensão no escuro. Fonte: Almora, 2020 [77].

O FF está relacionado ao formato da curva J-V, sendo que quanto mais quadrada a curva maior o FF e conseqüentemente o  $P_{mpp}$ . Também através da curva J-V pode-se calcular a ECE considerando que  $P_{out} = P_{mpp}$  e  $P_{in} = P_{AM1.5g}$ <sup>7</sup>:

$$PCE = \frac{P_{mpp}}{P_{AM1.5G}} = \frac{FF J_{sc} V_{oc}}{P_{AM1.5G}}$$

que é o parâmetro mais importante de uma célula solar e têm seu valor muito relacionado aos parâmetros complementares de performance  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  e FF.

A curva J-V das CSPs resulta diferentes curvas no mesmo range de tensão dependendo dos parâmetros de medida. Tipicamente, a direção de varredura em uma variação de tensão e a

<sup>7</sup> O AM1.5G é o espectro padrão de irradiação usado em medidas J-V de células solares

velocidade de varredura são os parâmetros que mais influenciam, como notado em 2014 [83,84]. A Figura 7 mostra os padrões gerais de histerese na curva J-V, a variação de tensão de OC para SC é definido como varredura direta (VD) e o inverso é definido como varredura reversa (VR).

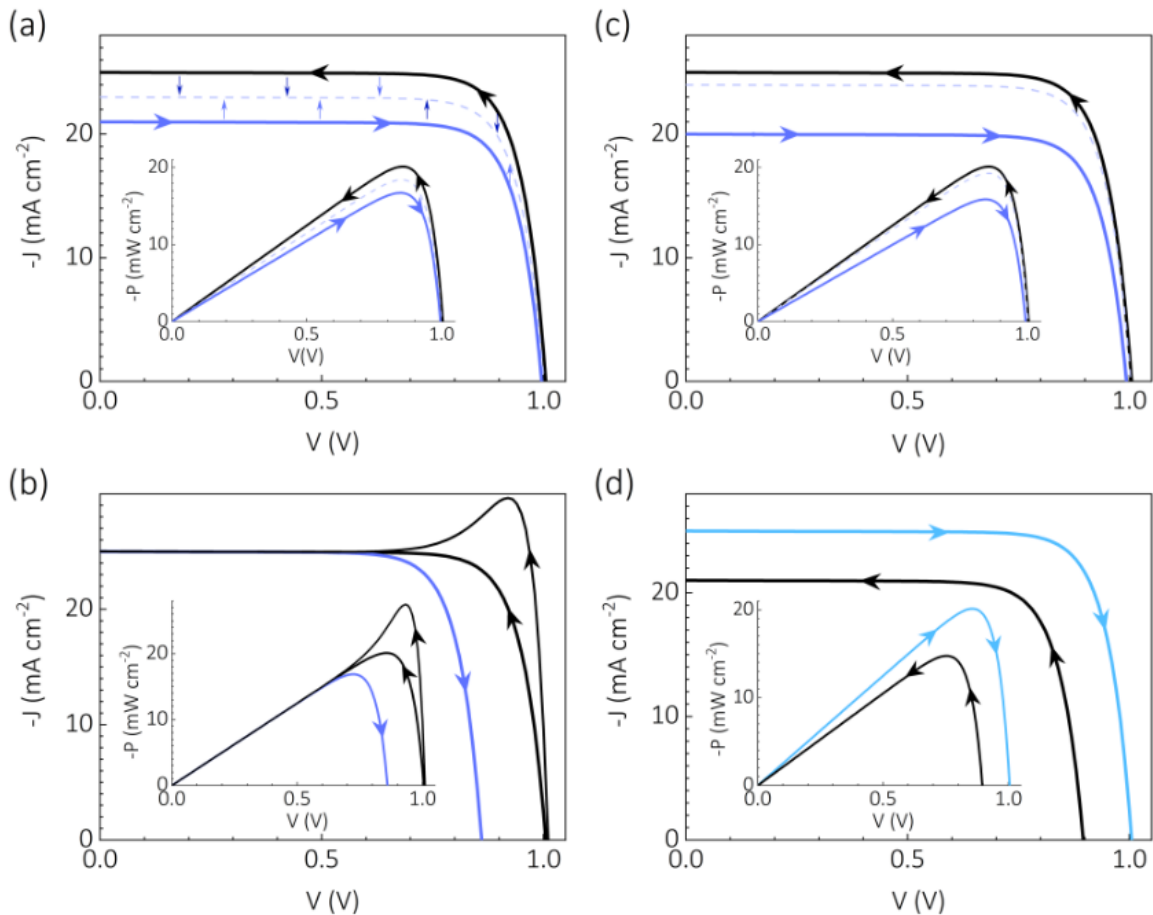


Figura 7 - Possíveis curvas de histerese em curvas J-V de CSPs. A variação de tensão é dada pelas flechas presentes nas linhas. O detalhe mostra a curva P-V correspondente e as linhas tracejadas em (a) correspondem a curva que a corrente tende com a diminuição da taxa de varredura. Figura adaptada de Almora, 2020 [77].

O detalhe de cada quadro da Figura 7 mostram as curvas P-V associadas a corrente como função da tensão, eles evidenciam o primeiro problema devido a histerese: subestimação ou superestimação da ECE. A primeira observação de histerese foi devida a um  $P_{mpp}$  em VD maior que em VR, como mostra a Figura 7(a)-(c). Entretanto, com as CSPs baseadas em compostos mistos o comportamento invertido foi identificado, como mostra a Figura 7(d). A descrição de cada efeito segue a teoria apresentada por Almora [77].

A Figura 7(a) mostra histerese que depende da taxa de varredura, as curvas J-V divergem dependendo da direção da varredura e convergem para taxas de varredura muito baixas. Neste caso, a histerese tem sua origem associada a uma alta capacitância carregando e

descarregando em VD e VR, respectivamente. O elemento capacitivo usado nas simulações de Almora possui capacitância constante que muda simetricamente  $J_{SC}$  e quase nada do  $V_{OC}$ . Entretanto, a capacitância geralmente é dependente da tensão ( $C \propto \sqrt{V}$  ou  $C \propto \exp\frac{qV}{m_c k_B T}$ ), onde  $q$  é a carga do elétron,  $V$  a tensão aplicada,  $m_c$  a massa efetiva dos portadores,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura da amostra.

O caso da Figura 7(b) também está associado a um elemento capacitivo onde  $C \propto \exp[qV/m_c k_B T]$ . Dois casos variantes podem decorrer dependendo das razões entre  $m_c$  e o fator de idealidade  $m$ . Quando  $m_c/m \approx 1$  o  $V_{OC}$  apresenta um  $\Delta V_{OC}$  entre as curvas VD e VR, com quase nenhuma mudança na  $J_{SC}$ , enquanto para  $m_c/m \rightarrow 2$  ocorre uma distorção na potência próximo ao mpp além da  $\Delta V_{OC}$ . Esta distorção no mpp resulta em valores de FF superiores a 100% e conseqüentemente ECEs acima das predições teóricas.

Na Figura 7(c) a histerese é causada devido a efeitos relacionados ao histórico de polarização e iluminação que criam assimetrias nas varreduras, mudando o  $J_{SC}$  em uma quantidade  $\Delta J_{SC}$ . Neste terceiro padrão o elemento capacitivo é dependente do tempo e significativamente maior em VD do que em VR. A Figura 7(d) mostra um padrão de histerese que dificilmente é explicada em termos de elementos capacitivos, sendo que neste caso há uma mudança tanto no  $V_{OC}$  quanto no  $J_{SC}$  resultando em um mpp maior em VD. Na prática, a histerese raramente aparece dessa forma, sendo comum interseções entre as curvas feitas em VD e VR e até mesmo mudanças apenas no FF. Estes elementos capacitivos que são essenciais para entender efeitos importantes das CSPs serão introduzidos na próxima seção.

## 2.2 Elementos capacitivos de uma CSP

Os elementos capacitivos presentes em uma PSC podem influenciar muito seu funcionamento, como já mencionado anteriormente. Dessa forma, a caracterização desta propriedade é uma ferramenta poderosa para estudar estes dispositivos, pois fornece informações inclusive, a respeito da densidade de defeitos. Entretanto, antes de aprofundar a introdução aos elementos capacitivos de uma PSC, é conveniente definir o conceito de capacitor.

Um capacitor é um componente eletrônico de dois terminais que armazena energia na forma de campo elétrico. Condutores sujeitos a uma diferença de potencial, com um espaço entre eles podem ser considerados um capacitor. A proporção entre a mudança infinitesimal na

densidade de cargas  $Q$  e a mudança infinitesimal de tensão em um capacitor é chamada de capacitância total por unidade de área, dada por

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{1}{V} \frac{dE}{dV} \quad (9)$$

onde o lado direito da equação é a capacitância em termos da energia acumulada.

Os dois condutores são geralmente chamados de placas, independente da geometria, em analogia ao capacitor de placas paralelas, que permite a definição da capacitância geométrica

$$C_g = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d_g} \quad (10)$$

onde  $d_g$  é a distância efetiva entre as placas do capacitor,  $\epsilon$  e  $\epsilon_0$  são a permissividade elétrica do material entre as placas e a permissividade elétrica do vácuo, respectivamente. Neste modelo a quantidade de carga depende apenas da polarizabilidade do meio entre as placas, uma vez que as cargas acumulam nelas.

A Eq. 10 mostra que  $C_g$  é constante em qualquer tensão, de forma que a carga acumulada nas placas pode ser obtida pela integração da Eq. 9, que resulta em

$$C = \frac{Q}{V} \quad (11)$$

que é uma definição prática quando  $C$  é independente da tensão.

A Figura 8(a) mostra o circuito equivalente (CE) em condições de corrente alternada (AC) de um capacitor o qual inclui as perdas de tensão ôhmicas ( $V_\Omega$ ) por conta do resistor em série ( $R_S$ ) e a corrente de fuga através do resistor em paralelo ( $R_P$ ). Este CE também é o mais simples para simular uma célula solar, neste caso, porém,  $R_P$  está relacionada a resistência *shunt* e a resistência de recombinação do diodo para célula solar operando em *direct current* (DC). Vale ressaltar que se  $R_P \rightarrow \infty$ , apenas a corrente de deslocamento flui pelo circuito.

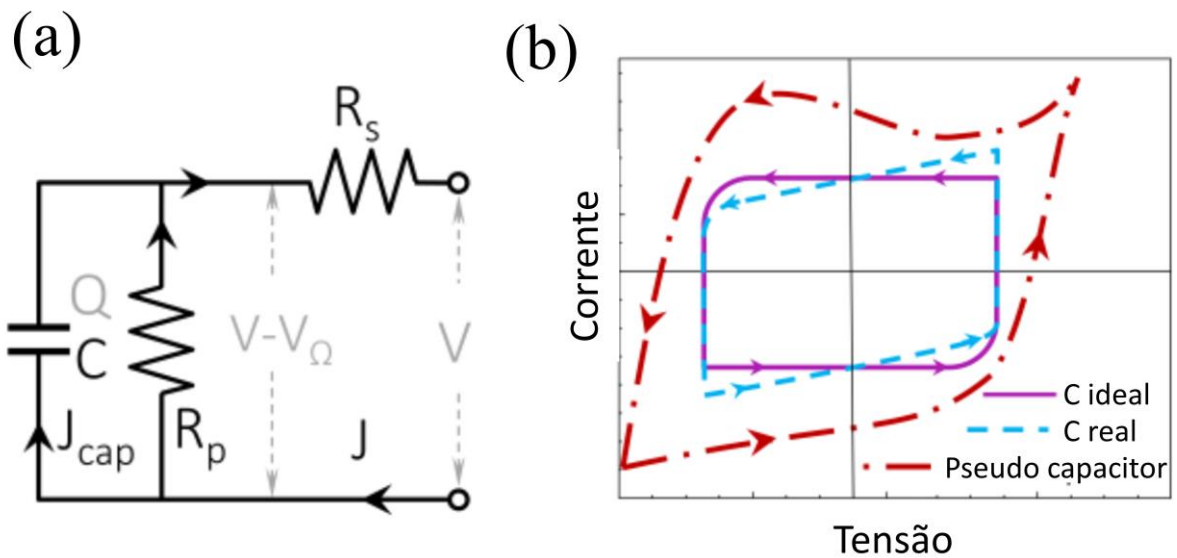


Figura 8: (a) circuito equivalente de um capacitor real e o circuito equivalente mais simples para uma célula solar em AC; (b) voltametria cíclica mostrando as curvas características de um capacitor ideal, real e de um pseudo capacitor. As direções de varredura são indicadas pelas flechas. Fonte: Adaptado de Almora (2020) [77].

A Figura 8(b) mostra a voltametria cíclica dos capacitores ideais, reais e de pseudo capacitores. Um capacitor ideal fornece uma histerese perfeita, com a forma de um quadrado quase perfeito no J-V, como mostra a linha rosa. Capacitores reais podem apresentar corrente de fuga através do *bulk* do material colocado entre as placas, como mostra a linha azul tracejada da figura. Por fim, o pseudo capacitor apresenta distorções características de correntes faradaicas (correntes que aparecem devido a processos de oxidação ou redução), como mostra a linha vermelha tracejada [85,86].

Agora que o conceito geral de capacitância foi definido, a resposta capacitiva das células solares pode ser apresentada. Vale ressaltar, que todas as definições apresentadas a seguir são baseadas nas definições oferecidas por Almora [77]. A primeira, já mencionada, é a capacitância geométrica ( $C_g$ ), entretanto, como a célula solar é composta por diversos materiais faz-se necessário reescrever a Eq. 10 como

$$C_g = \left( \sum_l \frac{1}{C_{g,l}} \right)^{-1} = \left( \sum_l \frac{d_l}{\epsilon_0 \epsilon_l} \right)^{-1} \quad (12)$$

onde  $d_l$  é a espessura e  $\epsilon_l$  é a constante dielétrica da  $l$ -ésima camada na região de alta frequência do espectro de impedância.

Entretanto, as células solares de estado sólido são compostas por semicondutores, que sobre perturbação têm sua densidade de portadores variando significativamente, diferente dos dielétricos. Assim, a capacitância destes dispositivos satisfaz a Eq. 9 como [87–89]:

$$C = q \left| \frac{\partial}{\partial V} \int_0^d n \, dx \right| \quad (13)$$

na qual a derivada da tensão impõe a variação de portadores de carga móveis nas concentrações  $n$  e  $p$ , respectivamente. A Eq. 13 destaca a importância de integrar uma região do espaço e considerando o potencial aplicado para determinar a capacitância.

Esta integração, dentro da região de depleção para pequenas tensões aplicadas, leva a capacitância da camada de depleção  $C_{dl}$  que está relacionada a doping e armadilhas de nível profundo [77]. Em tensões maiores e diretas, quando a contribuição da região de depleção é negligenciável, obtém-se a capacitância química (ou de difusão)  $C_{\mu}$ . Ambos os elementos capacitivos serão mais bem explicados nas subseções subsequentes.

### 2.2.1 Capacitância de depleção

Com a formação de uma estrutura similar à junção p-n, os elétrons fracamente ligados em defeitos doadores do semicondutor n alcançam os buracos mais próximos em defeitos aceitadores do semicondutor p. Como resultado, surge uma região de *space charge* (RSCs) com larguras  $w_n$  e  $w_p$  nos lados n e p da junção, respectivamente levando a região quase neutra para outra posição. Isso é ilustrado na Figura 9, para uma junção abrupta unilateral (densidade de defeitos de um tipo é muito maior que a outra) na qual  $N_D$  e  $N_A$  representam as densidades de doadores e aceitadores. Como a neutralidade do dispositivo precisa ser garantida, dentro da região de espaço de cargas

$$N_D w_n = N_A w_p \quad (14)$$

neste caso, a região total de depleção possui largura  $w = w_n + w_p$ , no equilíbrio  $w$  depende apenas das propriedades dielétricas dos materiais da junção.

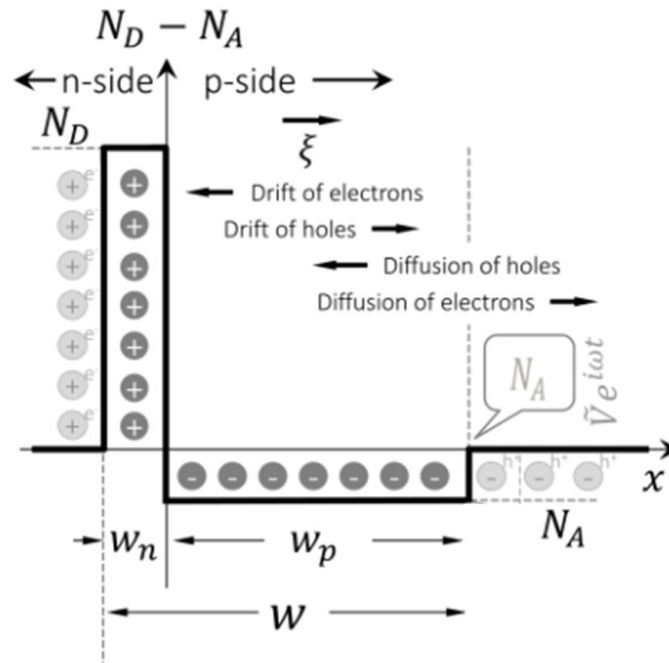


Figura 9: Perfil de acúmulo de cargas em uma região de depleção. Círculos cheios com “+” e “-” são os doadores e aceitadores fixos, respectivamente. Círculos vazios são íons neutros com seus respectivos elétrons (e) ou buracos (h+). Fonte: Adaptada de Almora, 2020 [77].

Entretanto, nas bordas da região de depleção, um incremento de tensão  $\partial V$  ioniza a mesma quantidade de carga  $dQ_{dl}$  em cada fim do espaço de cargas, mas com sinais opostos em cada lado. Este é um comportamento típico de um capacitor de placas paralelas, de forma que a equação 13 se torna [87,89]:

$$C_{dl} = \frac{q}{2} \left| \frac{\partial}{\partial V} \int_0^{d^{\leftarrow}} \frac{(n - p)}{n + p} dx \right| \quad (15)$$

Além desta contribuição para  $C_{dl}$ , há também a contribuição de armadilhas profundas. A Figura 10 mostra um diagrama de energia e a respectiva densidade no lado p de uma junção, na qual existe uma armadilha aceitadora profunda com energia em um nível  $E_t$ , acima da BV e com concentração  $N_t$ . O dobramento da banda ( $qV_{bi}$ ) dentro da região de cargas espaciais  $w$  também é mostrado, sendo que o nível intrínseco segue o potencial eletrostático e os defeitos aceitadores abaixo do nível de Fermi podem ser ionizados.

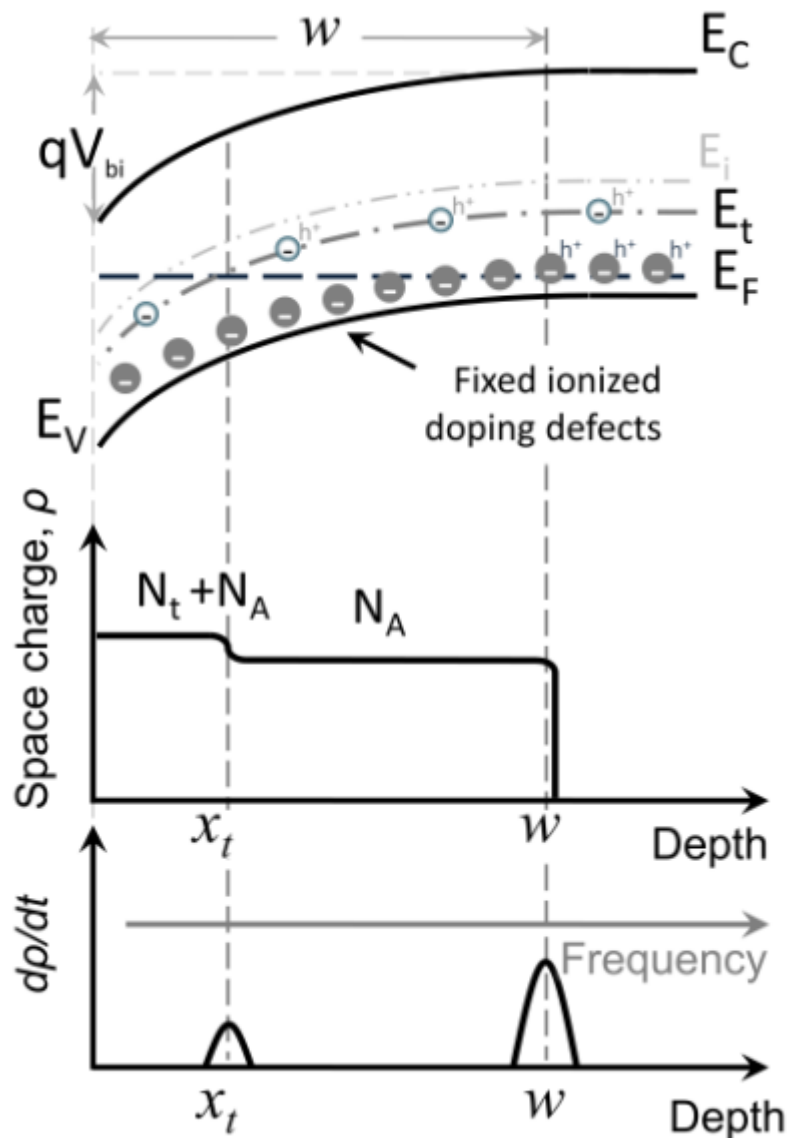


Figura 10: diagrama de energia do lado p de uma junção abrupta com armadilhas profundas de *bulk* em um nível  $E_t$  e concentração de defeitos  $N_t$ . O painel de baixo mostra a densidade de cargas e as variações da região de espaço de cargas sobre perturbação da tensão. Fonte: adaptado de Almora, 2020 [77].

A presença de uma armadilha cria um degrau no perfil de densidade de cargas  $\rho(x)$  na posição  $x(t)$  onde  $E_F(x) = E_t(x)$ . Em toda junção só é possível obter valores diferentes de zero para a derivada de  $\rho(x)$  sobre uma perturbação de tensão AC em  $x_t$  e  $w$ . Tipicamente  $N_t$  é muito menor que a concentração de dopantes de forma que em uma tensão variável, o sinal AC da corrente dá informação tanto de  $w$  quanto de  $x_t$  que estão associados ao nível de dopagem e o nível das armadilhas profundas respectivamente. Entretanto, os dopantes e as armadilhas profundas não só contribuem para a corrente em diferentes pontos da região do espaço de cargas, como também possuem tempos de resposta característicos bem diferentes.

Para uma armadilha aceitadora no equilíbrio, o aumento do potencial reverso aumenta a distância relativa entre  $E_F$  e  $E_V$  na região de banda dobrada de forma que  $x_t$  e  $w$  aumentam conforme estas armadilhas são ionizadas. Os processos de aprisionamento e liberação em  $x_t$  devido a excitação por tensão possuem tempo característico  $\tau = \omega_{em}^{-1}$ , que também caracteriza processos detalhados de captura e emissão térmica. Assumindo não degenerescência, a taxa de emissão resulta em

$$\omega_{em} = \omega_0 \exp\left[-\frac{E_t}{k_B T}\right] \quad (16)$$

na qual  $\omega_0 = N_V v_{th} \sigma_{CS}$  equivale a frequência de tentativa de escape. A quantidade  $v_{th} = \sqrt{2k_B T / \pi m_h^*}$  é a velocidade térmica dos buracos e  $\sigma_{CS}$  é a seção transversal de captura que se assumida independente da temperatura, permite a escrita de  $\omega_0$  como

$$\omega_0 = \frac{8\pi M_V m_h^* \sigma_{CS} k_B^2}{h^3} T^2 \quad (17)$$

A dependência dos processos de emissão/captura no tempo e temperatura derivam a contribuição de carregamento/descarregamento da região de depleção e, portanto, a capacitância. É importante notar que  $E_t$  mais raso está associado a  $\omega_{em}$  maior a uma dada temperatura e que um  $E_t$  suficientemente profundo o sinal correspondente pode evoluir com a temperatura com o fator exponencial predominando de forma que  $\omega_{em}$  diminui com T.

### 2.2.2 Capacitância Química

As capacitâncias descritas na subseção anterior são válidas para situações em que a corrente DC passando na amostra é negligível ou não muito maior que as correntes de deslocamento devido a transientes ou a perturbações AC, *i.e.*, em potenciais de *offset* baixos no reverso ou direto.

Conforme o potencial de polarização se aproxima de  $V_{bi}$  a região de espaço de cargas encolhe até o limite do comprimento de Debye e a concentração dos portadores minoritários aumenta ao longo do dispositivo se aproximando da concentração dos portadores majoritários. Então, a injeção de portadores faz com que a concentração de portadores móveis no *bulk* sobreponha e exceda a configuração dipolar da  $C_{dl}$ . Com isso, em polarização direta com tensões altas ocorre um aumento exponencial da capacitância no qual o mecanismo principal de acúmulo de cargas é na forma não-dipolar/não-dielétrica [51]. Assim, a carga aumentada da região quase neutra contribui para a integral da Eq. 13, que fornece a capacitância química por unidade de área [89]

$$C_{\mu} = q \int_0^d \frac{1}{n+p} \frac{\partial(np)}{\partial V} dx \quad (18)$$

ou, para o caso que  $N_A \ll N_D$  no escuro [89,90]

$$C_{\mu} = \frac{q\tau_n}{m_c k_B T} J_S \exp\left[\frac{qV}{k_B T}\right] \quad (19)$$

### 2.3 Mecanismos de recombinação das CSPs

Como mencionado na seção anterior, muitos processos de recombinação ocorrem nas células solares, sendo os principais responsáveis pela perda de potência. Nas CSPs o principal tipo de recombinação que ocorre é de natureza não geminada, uma vez que a energia de ligação dos éxcitons é baixa (menor que 50 meV), o que permite que os éxcitons sejam instantaneamente dissociados [91].

Estes processos podem ocorrer em uma transição de banda a banda ou assistida por defeitos. O segundo mecanismo mencionado é descrito pelo modelo SRH e no geral é maior em semicondutores com alto grau de desordem energética devido a estados localizados em níveis de energia dentro do *bandgap* e próximos as bandas de condução ou valência (estados de calda), conhecidos como energia de Urbach ( $E_U$ ) [91].

Simulações da taxa de recombinação em função da tensão em perovskitas de iodeto de chumbo e metil-amônia ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) considerando vários valores de  $E_U$  mostraram que o aumento de  $E_U$  causa a diminuição de recombinação bimolecular e o aumento da recombinação assistida por estados de calda, indicando que o mecanismo dominante de recombinação depende de  $E_U$ , sendo que a recombinação bimolecular domina em perovskitas com  $E_U$  pequeno enquanto que recombinação assistida por defeitos presentes nos estados de calda domina a recombinação em células com  $E_U$  alto [91].

Uma das vantagens das perovskitas de haleto mistos é a sua processabilidade em solução e baixas temperaturas, entretanto, os filmes resultantes destes processos são policristalinos com alta densidade de defeitos e *pin-holes* [72]. Em particular, a superfície e os contornos de grão das perovskitas possuem alta densidade de defeitos. A origem de boa parte dos estados de calda ocorre devido a defeitos que se formam durante a cristalização da perovskita, nos contornos de grão (CGs) que se formaram, devido à descontinuidade do cristal e devido à natureza aleatória de orientação da rede cristalina nessas regiões [92]. Alguns trabalhos abordando os CGs trazem *insights* importantes a respeito da origem dos estados de calda e dos mecanismos de recombinação ocorrendo em uma PSC operando.

Sherkar e colaboradores investigaram a influência dos CGs e a correlação deles com defeitos iônicos existentes em CSPs. Eles mostraram que apesar da presença de defeitos nos CGs, existe uma diferença entre a atuação dos defeitos dessa região se a célula possui alta densidade de defeitos (CGs abertos, característicos de morfologias não compactas) ou baixa densidade de defeitos (CGs fundidos, característicos de morfologias compactas). A Figura 11 mostra a diferença entre estes dois casos. No primeiro caso os elétrons são capturados pelos defeitos e a região se torna negativamente carregada, servindo como centro de recombinação enquanto no segundo, as armadilhas possuem carga positiva devido a vacância de iodeto, que difunde através destas regiões. Com a captura de elétron, essa região se torna neutra de forma que o transporte é pouco impactado [93].

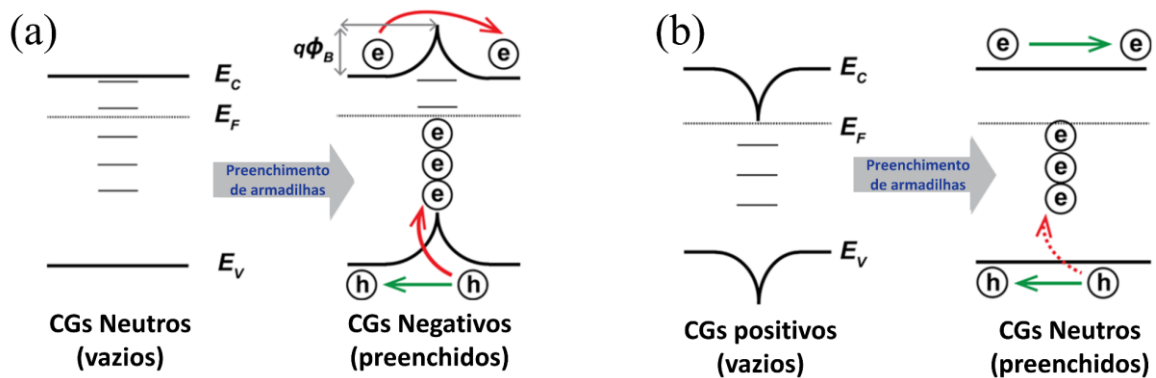


Figura 11 – CGs típicos em CSPs, antes e após o preenchimento, sendo que em (a) os CGs possuem alta densidade de defeitos e em (b) baixa densidade de defeitos. Fonte: Sherkar, *et. al.* (2017) [93].

An e colaboradores investigaram o impacto dos contornos de grão de CSPs alterando o tamanho do grão médio em aproximadamente uma ordem de magnitude [94]. Segundo eles, pequenas variações no contorno de grão causam variações de até 200 mV no  $V_{OC}$  devido à redução da recombinação nas amostras com grãos maiores. Com simulações dos resultados, eles concluíram que o efeito dominando a recombinação em CSPs com grãos pequenos é a recombinação SRH uma vez que nestas amostras os CGs se tornam mais acessíveis.

A origem de diversas teorias tentando justificar a influência dos CGs na recombinação das CSPs está associada a rica microestrutura do filme de perovskita, *i.e.*, nem todos os grãos possuem a mesma orientação cristalográfica, o que pode influenciar o tipo de CG de forma que fica difícil determinar com precisão a relação entre estas regiões e o transporte elétrico. É importante mencionar que diversos outros fenômenos podem ocorrer nos CGs como complexação química [95], excesso de  $PbI_2$  ou haletos orgânicos [96,97] e a presença de fases

amorphas (especialmente no caso de composições não estequiométricas) que também podem funcionar como centros de recombinação não radiativa.

As regiões de interface também atuam como centros de recombinação não radiativa. O impacto dessas regiões na recombinação foi explorado tanto entre as perovskitas com as camadas transportadoras quanto entre as camadas transportadoras com o eletrodo. A Figura 12 mostra um dos mecanismos propostos para explicar a recombinação nas interfaces. Embora os portadores atinjam a interface e sejam transferidos com sucesso da perovskitas para a CTE (ou CTB), antes da extração ser completa eles se recombinam com os portadores opostos que se encontram próximos a eles, efeito que aumenta muito com a presença de defeitos interfaciais que podem funcionar como armadilhas para os portadores que foram transferidos [98]. Outros modelos considerando a qualidade das interfaces levam em consideração que interfaces ruins levam à redução da divisão do nível de quase-Fermi, possibilitando a recombinação não radiativa [99–101]. Para reduzir este problema, diversos trabalhos sugerindo uma camada de passivação para melhorar a qualidade da interface entre a perovskita e as camadas transportadoras podem ser encontrados na literatura [23,24,102,103].

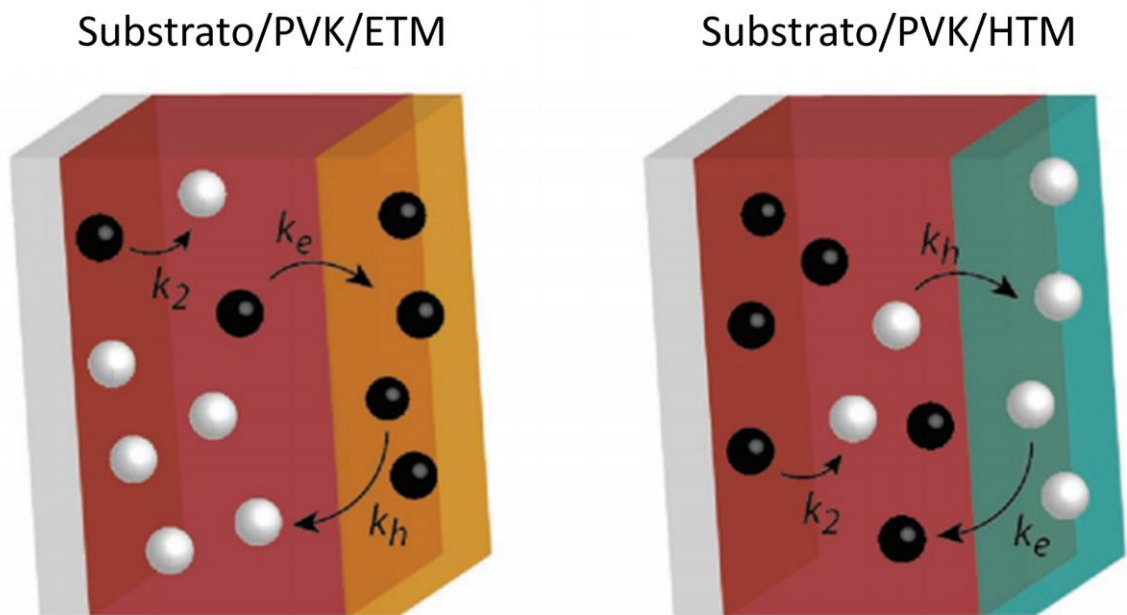


Figura 12 – Modelo de recombinação através das interfaces com CTE ou CTB. Os elétrons (esferas pretas) ou buracos (esferas brancas) gerados, dependendo da interface, podem ser transferidos para a camada transportadora, mas recombinar com buracos (ou elétrons) presentes na perovskitas através da interface antes da extração. Fonte: Adaptado de Hutter, *et. al.* (2017) [98].

### 3 Materiais e Métodos

Nos últimos capítulos a importância das células solares para nossa sociedade atual, bem como as expectativas em torno das células solares de perovskitas (CSPs) foram introduzidas. Além disso, foram introduzidas também as contribuições potenciais das técnicas espectroscopia de impedância elétrica (EIE) e extração de cargas por meio do aumento linear da tensão (CELIV) para esta tecnologia e o princípio de funcionamento das células solares. Este capítulo visa mostrar as arquiteturas das CSPs trabalhadas, bem como os materiais utilizados em cada camada além de apresentar os fundamentos das técnicas utilizadas, e os tratamentos de dados utilizados para analisar os resultados obtidos.

#### 3.1 Dispositivos estudados

As CSPs são tipicamente montadas como uma sequência de filmes finos nano-estruturados. Existem diversas arquiteturas possíveis para as CSPs, as mais utilizadas se baseiam em dispositivos planares e dispositivos mesoscópicos [4]. A Figura 13 mostra um diagrama dessas arquiteturas, os dispositivos planares baseiam-se em um sanduíche da perovskita (PVK) por um semicondutor tipo-n, que atuará como camada transportadora de elétrons (CTE), e um semicondutor tipo-p, que atuará como camada transportadora de buracos (CTB), formando estrutura retificadora similar à junção n-i-p, como mostrado nos capítulos anteriores. A ordem de deposição das camadas pode ser escolhida de acordo com as necessidades de estudo. Dessa forma, como mostrado na figura, pode-se obter tanto dispositivos p-i-n quanto dispositivo n-i-p.

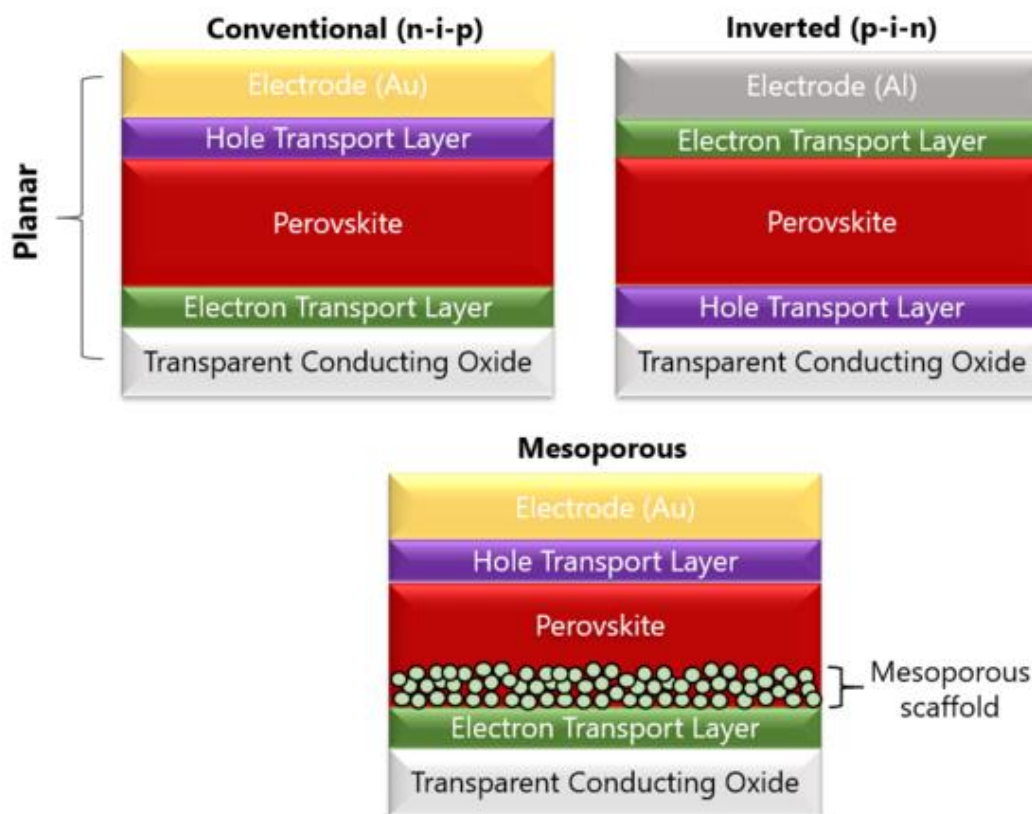


Figura 13 - Arquiteturas possíveis para as células solares de perovskita. (a) planar n-i-p; (b) planar p-i-n; (c) mesoporosa. Fonte: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>, acessado em 24/09/2021.

Nas CSPs estudadas neste trabalho, foram utilizadas perovskitas duplas de cério formamidíneo de haletos mistos (estrutura  $Cs_xFA_{1-x}Pb(Br_yI_{1-y})_3$ ). Os materiais que compõem a célula foram escolhidos de forma a permitir a investigação da influência do método de deposição das CTEs no funcionamento da célula (1), bem como a influência de camadas de passivação (2) e o impacto da alteração da quantidade de brometo nas perovskitas (3). Para isso, em (1) foram utilizadas células de arquitetura n-i-p mesoporosa com CTE compacta de  $Nb_2O_5$  depositado por *sputtering* reativo ou *spin-coating*, na camada mesoporosa  $TiO_2$  e *Spiro-MeOTAD* como CTB. Para isso, os dispositivos foram montados como segue.

A limpeza dos substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) 2,2 mm, 7-8 Ohm / Sq FTO TEC 7 – MSE Supplies com dimensões de 2,5cm x 2,5cm (altura x largura) foi feita de forma padrão em todos os estudos, após a corrosão de uma faixa de 5 mm. A corrosão foi feita utilizando zinco em pó e ácido clorídrico concentrado. Este processo é de suma

importância para a montagem do dispositivo pois este local será o contato do ânodo (dispositivos n-i-p) ou cátodo (dispositivos p-i-n) quando o ouro for depositado.

Após o ataque químico o FTO foi lavado com água deionizada e detergente Extran diluído na proporção 50% v/v em água. Em seguida os substratos foram lavados com água, acetona e isopropanol por 20 min cada em banho ultrassônico. Então os substratos foram secos com jato de nitrogênio e levados para *glove box* com atmosfera controlada de H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> < 0,1 ppm.

A deposição por *spin-coating* foi feita através do sol-gel proposto por Shen e colaboradores [104] que parte de 25 µL de óxido de nióbio, 2 mL de álcool etílico P.A. e 40 µL de ácido clorídrico (2 M). A mistura ficou 2 h sob agitação em temperatura ambiente, e foi depositada sobre o FTO a 4000 rpm/30 segundos com uma aceleração de 500 rpm. s<sup>-1</sup>. Então os filmes passaram por um pré-tratamento térmico na chapa aquecedora a 150 °C por 30 min [105].

A deposição por *sputtering* reativo foi realizada utilizando alvo de Nb metálico (99,9% de pureza) em um sistema Kurt J. Lesker, equipamento de responsabilidade do professor doutor José Humberto Dias da Silva. A temperatura do substrato durante a deposição e a potência do plasma foram de 600 °C e 240 W, respectivamente. A pressão da câmara foi mantida em 5,0x10<sup>-3</sup> Torr por um fluxo de 40 sccm de argônio de alta pureza e fluxo de oxigênio de 3,5 sccm. O tempo de deposição foi de 3 min para a obtenção de filmes de ~ 100 nm de espessura, comparável aos filmes depositados por *spin-coating*.

Sobre os filmes compactos foi depositada uma camada mesoporosa de TiO<sub>2</sub>. Para isso foi utilizada uma pasta comercial de TiO<sub>2</sub> da Greatcell Solar Materials (30-NRD) em solução de 150 mg / mL em álcool etílico P.A. A solução foi depositada por *spin-coating* a 3000 rpm por 30 s. Então, os filmes passaram por pré-tratamento em chapa aquecedora a 110°C/10 min para evaporação do solvente. Após a evaporação do solvente os substratos de FTO contendo as camadas compacta de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e mesoporosa de TiO<sub>2</sub> foram tratados termicamente por uma rampa de 3 etapas a 150 °C/ 30 min, 370 °C/30 min e 550 °C por 60 min com aquecimento de 5 °C por min.

Para a obtenção das perovskitas mistas foram preparadas na *glove box* 2 soluções contendo separadamente iodetos (solução 1) e brometos (solução 2). A solução 1 é composta de 1,2 M de PbI<sub>2</sub>, 1 M de FAI e 0,2 M de Cs em DMSO:DMF 4:1. A solução 2 é composta por 1,2 M de PbBr<sub>2</sub>, 1,0 M de FAbR e 0,2 M de CsBr em DMSO:DMF 1:1. As soluções após preparadas são mantidas sob agitação constante a 70 °C ao longo de uma noite. Então, foram misturados 0,83 ml da solução 1 com 0,17 ml da solução 2 a fim de se obter a estequiometria

$\text{Cs}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ . A solução resultante foi então mantida sob agitação a 70 °C por 30 minutos e filtrada com um filtro PTFE de 0,20  $\mu\text{m}$ . A solução foi então depositada por *spin-coating* em cima da camada mesoporosa através do seguinte procedimento: 1000 rpm por 6 segundos seguido por 6000 rpm por 25 segundos, adicionando o anti-solvente, clorobenzeno (CB), 5 segundos antes do final do programa. Por fim, os filmes de PVK foram tratados a 60°C por 2 min para evaporação do solvente e início do processo de cristalização e 120°C por 30 min para completar a cristalização do filme.

A solução de Spiro-OMeTAD foi preparada utilizando 73 mg de Spiro-OMeTAD em 1ml de CB, dopada com 29  $\mu\text{L}$  de 4- terc-butilpiridina, 29  $\mu\text{L}$  do complexo de cobalto FK209 (300 mg/mL em acetonitrila) e 18  $\mu\text{L}$  de bis (trifluorometanossulfonil) imida de lítio (Li-TFSI) (520 mg/mL em acetonitrila). A solução foi então depositada por *spin-coating* sobre o filme de perovskita com rotação de 4000 rpm por 60 segundos.

Em (2) utilizou-se configuração similar a (1) com a CTE depositada por *spin-coating*, entretanto, com camadas de PMMA de diferentes espessuras (controladas pela concentração de diluição do PMMA em clorobenzeno) entre a perovskita e o Spiro-MeOTAD com o intuito de melhorar esta interface. As soluções foram preparadas com 10 mg/ml, 5 mg/ml e 1 mg/ml de PMMA em CB, que após misturadas passaram por agitação durante a noite em temperatura ambiente. A deposição das camadas foi feita com velocidade de rotação de 4000 rpm por 60 segundos e tratados a 70 °C por 30 minutos.

Além disso, também foi utilizado como passivador MXenes de Ti ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ) diluídas na solução da CTE com o objetivo de melhorar a condutividade nesta camada. Para isso, a Mxene foi obtida pelo método de delaminação intensiva da camada. Neste método, a fase MAX foi esfoliada em uma solução 12M de LiF / 9M de HCL sobre agitação constante por 24 h a temperatura ambiente. A solução foi então lavada com água de alta pureza em vários processos de centrifugação a 5000 rpm por 5 minutos até atingir o pH 5. Então, as Mxenes foram filtradas a vácuo usando um filtro de PVDF (Millipore, 0,25  $\mu\text{m}$ ) e secadas em um dissecador a temperatura ambiente. Após a obtenção da Mxene seca, elas foram diluídas em 2 ml de etanol e passaram por sonicação de 20 minutos sobre fluxo constante de nitrogênio. Estas soluções foram então misturadas na solução precursora de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nas concentrações de 4%p e 8%p, as nomenclaturas utilizadas para as amostras foram 0.3Mxene e 0.6Mxene, levando em conta as proporções v.v, como mostrado na Tabela 1.

Em (3) utilizou-se arquitetura p-i-n empregando uma monocamada de MeO-2PACz como CTB, PVK de composição  $\text{CS}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  com  $x = 0,05$ ; e 0,17; PCBM como CTE e uma camada passivadora de BCP (Batocuproína). Para isso, foi preparada uma solução

a 1mM, contendo 0,35 mg de MeO-2PACz por mL de álcool isopropílico (IPA). Então esta solução foi depositada a 3000 rpm / 30 segundos sobre o FTO seguido de tratamento térmico a 100 °C por 10 min para evaporação do solvente. Devido a boa compatibilidade com o FTO para formação da monocamada foram utilizados apenas 70 µL de solução estoque por deposição.

A perovskita foi preparada e depositada sobre a CTB de forma similar à descrita anteriormente, exceto que para  $x=0,05$  as soluções 1 e 2 foram misturadas na proporção de 0,95 mL e 0,05 mL, respectivamente.

Em seguida foi preparada uma solução de PCBM a 20 mg/ml em CB que ficou sobre agitação a 70 °C durante a noite. Esta solução foi então depositada sobre a perovskita por *spin-coating* a 1000 rpm por 20 segundos. Após evaporação do solvente foi feita a deposição por *spin-coating* do BCP a 4000 rpm por 60 segundos, a partir de uma solução de 0,5 mg/mL em álcool isopropílico.

Optou-se pela troca de arquitetura n-i-p mesoporosa para p-i-n devido a facilidade de obtenção desta última, uma vez que os materiais que a compõem podem ser obtidos em temperaturas mais baixas, além de maior potencial de escalabilidade industrial em conjunto com potencial de produção em substratos flexíveis.

A evaporação do ouro foi feita da mesma forma em todos os dispositivos estudados. As amostras foram colocadas em máscara de sombra e levadas a uma evaporadora. O ouro de alta pureza foi colocado em um cadinho de tungstênio e evaporado a uma taxa de 0,2 Å/s nos primeiros 5 nm seguido de uma taxa 1 Å/s até a espessura de 80 nm.

As estruturas de perovskitas, arquiteturas das células e o nome utilizado para cada dispositivo na discussão dos resultados estão listados na Tabela 1. As duas primeiras linhas descrevem os dispositivos estudados em (1) nos quais os índices (c) e (m) nos dispositivos mesoporosos são para indicar qual é a camada compacta e mesoporosa respectivamente. Com relação a nomenclatura, foi utilizado CTE-SC para a amostra com CTE compacta depositada por *spin-coating* e CTE-RS para a amostra com CTE compacta depositada por *sputtering* reativo. Em (2), as quantidades que acompanham os nomes dos materiais usados para passivar dizem respeito a suas concentrações de diluição. As quatro últimas linhas descrevem os dispositivos estudados em (3) nos quais foi considerado o percentual de Br de cada amostra para a nomenclatura. Vale mencionar os dispositivos estudados em (1) e (3) foram fornecidos pela Dra. Sílvia Letícia Fernandes e pela mestrandia Larissa de Oliveira Garcia<sup>8</sup> assim como as estimativas de espessura deles e que os dispositivos estudados em (2) foram fornecidos pelo

---

<sup>8</sup> Para maiores informações a respeito da construção da célula o leitor pode consultar Garcia, 2021 [105].

Dr. Hugo Gajardoni de Lemos, todos pesquisadores do LNMD da Unesp de Bauru e as espessuras medidas em perfilômetro da Onin pela Dr. Silvia Letícia Fernandes.

Nome da amostra	Arquitetura	Materiais empregados	Composição da PVK	Espessura (nm)
<b>CTE-SC</b>	n-i-p meso	Nb <sub>2</sub> O <sub>5(c)</sub> /TiO <sub>2(M)</sub> /PVK/S piro-MeOTAD	CS <sub>0,17</sub> FAO <sub>0,83</sub> Pb( I <sub>0,83</sub> Br <sub>0,17</sub> ) <sub>3</sub>	800
<b>CTE-RS</b>	n-i-p meso	Nb <sub>2</sub> O <sub>5(c)</sub> /TiO <sub>2(M)</sub> /PVK/S piro-MeOTAD	CS <sub>0,17</sub> FAO <sub>0,83</sub> Pb( I <sub>0,83</sub> Br <sub>0,17</sub> ) <sub>3</sub>	890
<b>1PMMA</b>	n-i-p meso	Nb <sub>2</sub> O <sub>5(c)</sub> /TiO <sub>2(M)</sub> /PVK/P MMA/Spiro-MeOTAD	CS <sub>0,17</sub> FAO <sub>0,83</sub> Pb( I <sub>0,83</sub> Br <sub>0,17</sub> ) <sub>3</sub>	900
<b>5PMMA</b>	n-i-p meso	Nb <sub>2</sub> O <sub>5(c)</sub> /TiO <sub>2(M)</sub> /PVK/P MMA/Spiro-MeOTAD	CS <sub>0,17</sub> FAO <sub>0,83</sub> Pb( I <sub>0,83</sub> Br <sub>0,17</sub> ) <sub>3</sub>	920
<b>10PMMA</b>	n-i-p meso	Nb <sub>2</sub> O <sub>5(c)</sub> /TiO <sub>2(M)</sub> /PVK/P MMA/Spiro-MeOTAD	CS <sub>0,17</sub> FAO <sub>0,83</sub> Pb( I <sub>0,83</sub> Br <sub>0,17</sub> ) <sub>3</sub>	925
<b>0.3Mxene</b>	n-i-p meso	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Mxene <sub>(c)</sub> /TiO <sub>2(M)</sub> / PVK/PMMA/Spiro- MeOTAD	CS <sub>0,17</sub> FAO <sub>0,83</sub> Pb( I <sub>0,83</sub> Br <sub>0,17</sub> ) <sub>3</sub>	890
<b>0.6Mxene</b>	n-i-p meso	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Mxene <sub>(c)</sub> /TiO <sub>2(M)</sub> / PVK/PMMA/Spiro- MeOTAD	CS <sub>0,17</sub> FAO <sub>0,83</sub> Pb( I <sub>0,83</sub> Br <sub>0,17</sub> ) <sub>3</sub>	900
<b>5Br</b>	p-i-n	meo2- pacz(SAM)/PVK/PCBM/ BCP	CS <sub>0,17</sub> FAO <sub>0,83</sub> P b(I <sub>0,95</sub> Br <sub>0,05</sub> ) <sub>3</sub>	490
<b>17Br</b>	p-i-n	meo2- pacz(SAM)/PVK/PCBM/ BCP	CS <sub>0,17</sub> FAO <sub>0,83</sub> P b(I <sub>0,83</sub> Br <sub>0,17</sub> ) <sub>3</sub>	510

Tabela 1: nome dos dispositivos, arquitetura utilizada, materiais de cada camada e composição das perovskitas das amostras estudadas.

### 3.2 Medidas e tratamento de dados CELIV

Esta seção tem por objetivo apresentar o equipamento nas quais as medidas foram feitas e mostrar os tratamentos de dados realizados nos resultados de CELIV para obtenção dos valores de máximo de corrente, de corrente de deslocamento e da área abaixo do transiente, valores fundamentais para os cálculos de mobilidade e densidade de cargas. Além disso, também é mostrado o método utilizado para estimativa do erro associado aos cálculos de mobilidade.

As medidas foram feitas em um PAIOS da Fluxim, equipamento feito com intuito de ser uma plataforma com todas as caracterizações elétricas necessárias para caracterizar uma célula solar. A Figura 14 mostra uma foto do equipamento, o equipamento (azul) possui tudo que é necessário para várias medidas feitas no domínio do tempo, desde gerador de ondas arbitrário até osciloscópio. Ele quem faz todo o controle da medida, a partir dos parâmetros programados na interface gráfica que o acompanha no computador. O porta amostras possui um formato de mesa, o que facilita o ajusta da amostra, que fica na horizontal para as medidas. A iluminação (quando utilizada) é feita por baixo da amostra utilizando um LED branco com intensidade ajustável (máxima de  $72 \text{ mW/cm}^2$ ), além disso, o porta amostras possui guias ajustáveis para posicionamento da amostra garantindo que a mesma fique apoiada e não se mexa durante a medida. Com relação ao tratamento de dados, o equipamento faz a exportação no formato *.txt* com as informações das medidas em colunas. A partir deste arquivo todos os tratamentos para levantamento de informações podem ser feitos, como discutido a seguir.

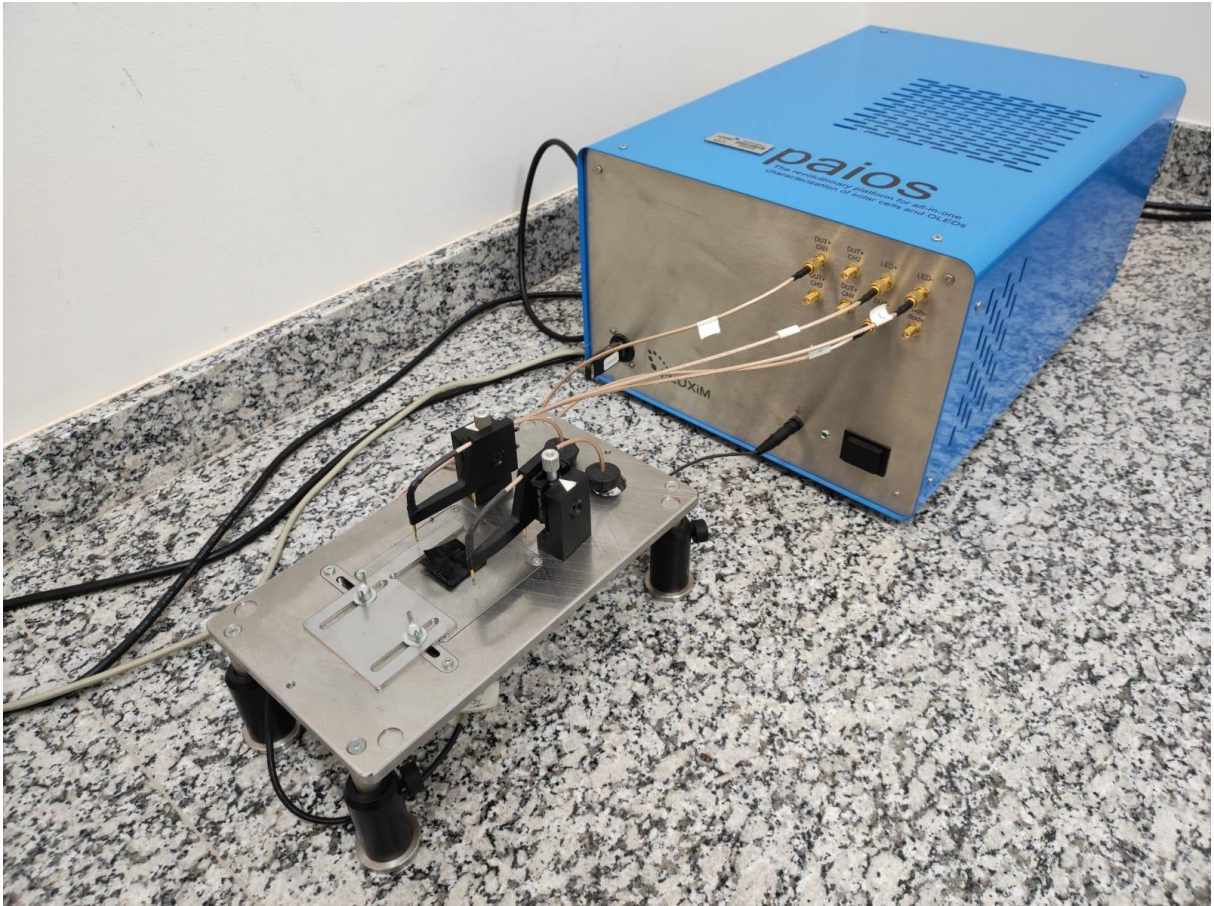


Figura 14: Paios da Fluxim, equipamento das medidas e mesa de medidas

É comum haver uma corrente de injeção nos espectros de CELIV como mostrado na Figura 15(a), i.e., aumento da corrente no tempo durante a rampa de tensão, que impede a detecção de  $j_{(0)}$  impossibilitando o cálculo da mobilidade pela equação de Lorrman. Este comportamento é característico de células solares com baixa resistência *shunt* e está associado a sobreposição da corrente de deslocamento com injeção de portadores dos eletrodos na amostra [106]. Uma maneira de minimizar este problema é subtrair o espectro de foto-CELIV do de CELIV, como mostra a Figura 15(b). O que se obtém com essa subtração é um espectro de  $\Delta j$  em função do tempo, sem a corrente de injeção uma vez que a tangente de ambas as curvas é idêntica para uma mesma rampa de tensão. Por fim, nestes casos,  $j_{(0)}$  é aproximado pelo ponto da curva de CELIV que corresponde ao pico no foto-CELIV, uma vez que em curvas sem injeção este ponto também corresponde a  $j_{(0)}$ .

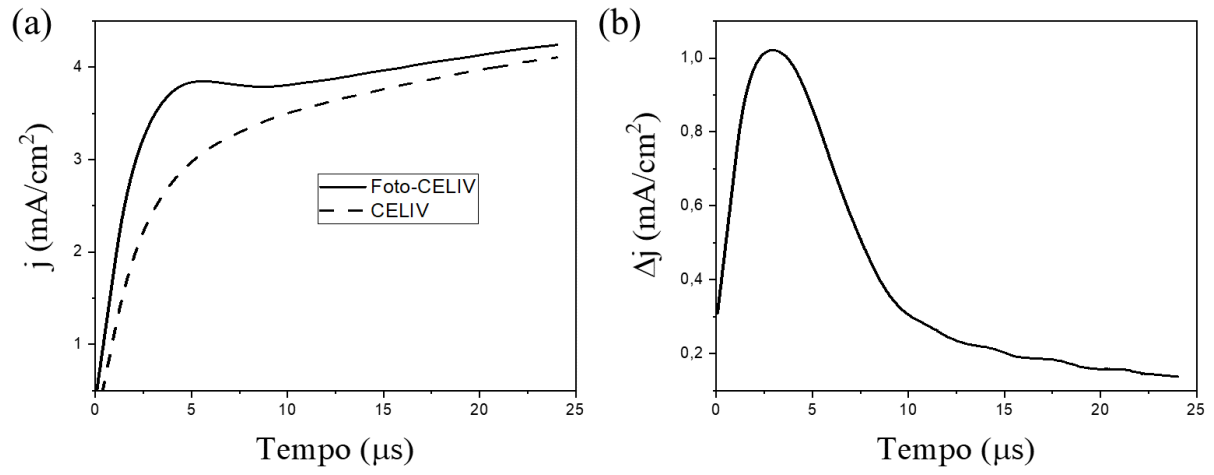


Figura 15: (a) espectro de CELIV e foto-CELIV sobrepostos, mostrando a corrente de injeção que pode surgir; (b) subtração das curvas presentes em (a) utilizada para cálculo da densidade de portadores foto gerados extraídos<sup>9</sup>.

A maior fonte de erro no cálculo da mobilidade através de CELIV se encontra na correta determinação de  $t_{\max}$  [107]. A maior dificuldade na determinação do ponto de máximo se encontra no ruído associado à medida, mas também ao alargamento do transiente quando o transporte é difuso, como mostra a Figura 16(a), desta forma levou-se em conta que os possíveis pontos de máximo satisfazem  $dj/dt = 0$ . Ou seja, todos os valores de corrente que satisfazem esta condição foram considerados ponto de máxima corrente e os tempos associados a estes pontos foram considerados tempos máximos.

<sup>9</sup> Todas as curvas estão suavizadas para facilitar a visualização.

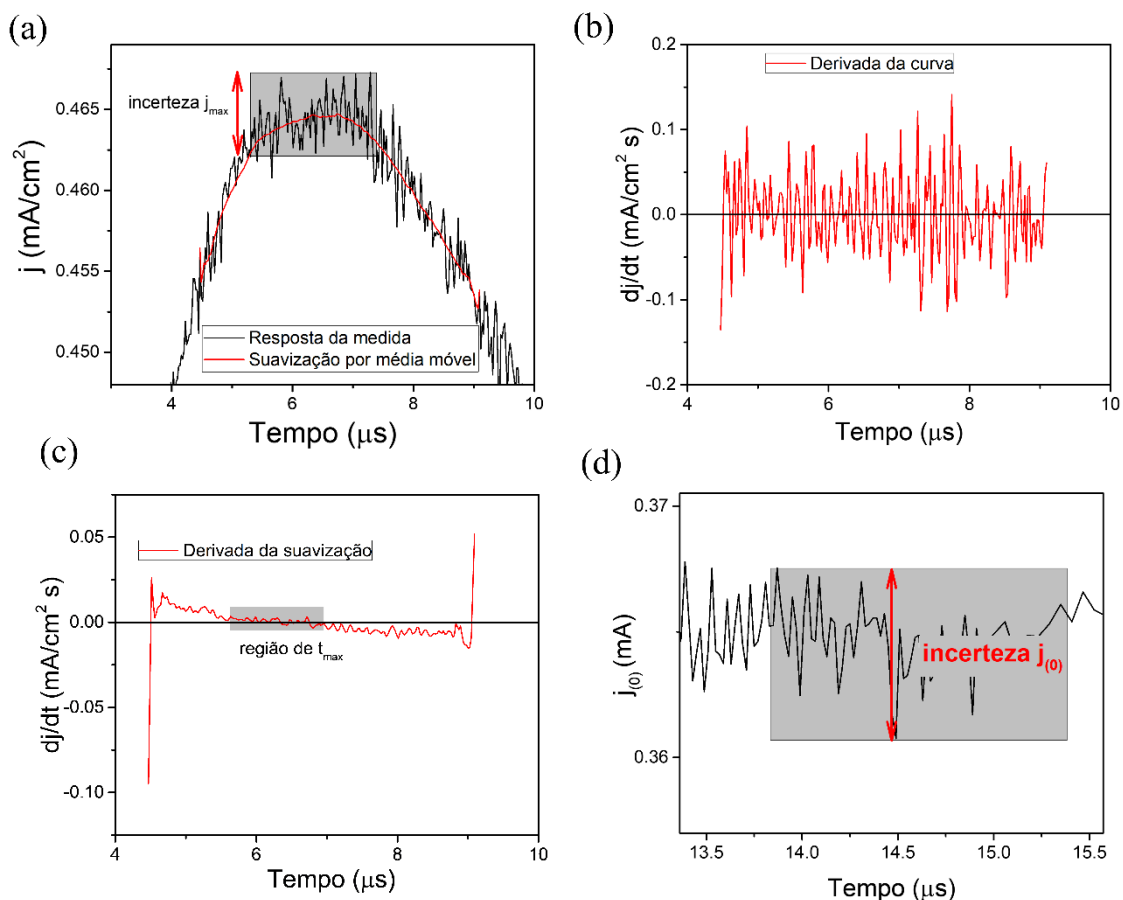


Figura 16 (a) região de máximo do transiente com pontos importantes para a análise dos dados, como a região em que as correntes foram consideradas para determinação do  $j_{(0)}$  e sua indeterminação e a suavização utilizada para reduzir o ruído de  $dj/dt$ ; (b)  $dj/dt$  da curva obtida no CELIV; (c)  $dj/dt$  da suavização; (d) região de  $j_{(0)}$  em destaque a seleção feita para determinação do  $j_{(0)}$  e sua indeterminação.

Um dos problemas em se utilizar diretamente a derivada da corrente obtida na medida é que o ruído da curva obtida pode superestimar a região de máximo, como mostra a Figura 16(b) que apresenta valores de derivada nula e consequentemente possíveis máximos, até 8,5 segundos, que claramente não é o caso do transiente da Figura 16(a). Para minimizar este efeito foi utilizada uma suavização do transiente utilizando o método de média móvel de forma que o ruído fosse reduzido sem influenciar nos resultados obtidos. A linha vermelha da Figura 16(a) representa a suavização e a Figura 16(c) mostra a derivada desta curva em relação ao tempo. Como é possível notar na área destacada, a região de máximo ( $dj_{\text{suavizado}}/dt = 0$ ) converge para valores mais realistas de tempo máximo. Após a determinação desta região de possíveis tempos máximos o tempo máximo mediano e a dispersão dos valores são considerados como  $t_{\text{max}}$  e a incerteza em  $t_{\text{max}}$  utilizados na Eq. 55 respectivamente.

Outras dificuldades devido ao ruído da medida que podem levar a desvios na mobilidade calculada residem na determinação de  $j_{\max}$  e  $j_{(0)}$ . Para determinar a incerteza relacionada a estes valores levou-se em conta toda a amplitude de ruído das regiões em que eles são obtidos, como mostram as áreas destacadas em cinza e as setas das Figura 16(a) e (d) respectivamente. O valor médio de corrente foi considerado como  $j_{\max}$  ou  $j_{(0)}$  e o desvio padrão destes valores como incerteza na medida.

Por fim, foi avaliado o impacto dessas incertezas na mobilidade calculada. Para isso foi utilizada teoria de erros, que determina que a incerteza em um valor calculado pode ser determinada através de

$$\delta y = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 (\delta x_i)^2} \quad (20)$$

onde  $\delta y$  representa a incerteza na quantidade calculada,  $\frac{\partial y}{\partial x_i}$  é a derivada parcial de  $y$  em relação a cada a quantidade que  $y$  é função. Assim, o cálculo do erro nas medidas pode ser feito levando em conta a dependência de  $\mu$  com  $d^2, t^{-2}, A^{-1}, \Delta j$  e  $j_0$  quando a equação de Lorrmann é utilizada.

Para garantir a solução efetiva deste cálculo, cada derivada foi resolvida numericamente utilizando o método das diferenças finitas [108], no qual a derivada de uma função pode ser calculada por

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (21)$$

executada levando em conta cada valor medido que influencia em  $\mu$ , as indeterminações destes valores e  $h = 10^{-20}$ .

Como este tratamento de dados leva um longo tempo e não foi encontrado nenhum software que o faça de forma automatizada<sup>10</sup>, foi escrito um programa que faz todos estes tratamentos. Este programa economiza um tempo precioso para o pesquisador poder focar no que importa: as informações que a medida está trazendo a respeito da amostra. Caso o leitor queira olhar na íntegra, a lógica e o uso do programa são mostrados no Apêndice B. Vale ressaltar que este programa está em fase de registro de proteção intelectual.

### 3.3 Espectroscopia de Impedância Elétrica

---

<sup>10</sup> O software que acompanha o PAIOS possui um módulo de tratamento de dados, entretanto este é muito ineficiente, resultando em valores calculados com desvios enormes.

O conceito de impedância, introduzido entre 1880 e 1900 por Heaviside, baseia-se em uma função complexa que expressa a razão entre a tensão e corrente [109]. A espectroscopia de impedância consiste na medida da resposta na corrente elétrica de um material por conta da ação de um campo elétrico variando no tempo com diferentes frequências (método potenciostático) [110], de forma que a impedância é definida em unidade de Ohms [111]. A espectroscopia de impedância elétrica (EIE) é um método bem estabelecido, que permite investigação acerca dos elementos indutivos, capacitivos e resistivos de materiais e dispositivos completos. Para células fotovoltaicas a EIE pode trazer informações a respeito dos principais mecanismos de recombinação [112], da densidade de doping [113], dos defeitos de nível profundo [114] e da densidade de estados [115].

Considerando uma amostra capacitiva sobre a ação de um potencial constante  $\bar{V}$  e densidade de corrente  $\bar{j}(\bar{V})$  se uma pequena perturbação de forma  $\tilde{V} = |\tilde{V}| \exp[i\omega t]$  é aplicada em  $\bar{V}$ , o potencial que passa a ser aplicado na amostra e a corrente relacionada a este podem ser descritos por:

$$V = \bar{V} + |\tilde{V}| \exp[i\omega t] \quad (22)$$

$$j = \bar{j} + |\tilde{j}| \exp[i\omega t] \quad (23)$$

onde  $\tilde{j}$  carrega informações sobre a resistência e a capacitância da amostra. Assim, se a variação de tensão aplicada possui forma senoidal, como na Figura 17(a) a corrente medida possuirá forma senoidal também, podendo apresentar uma diferença de fase  $\phi$ , como mostrado na Figura 17(b) de forma que  $\tilde{j}$  também pode ser escrito como  $\tilde{j} = |\tilde{j}| \exp[-i\phi]$ .

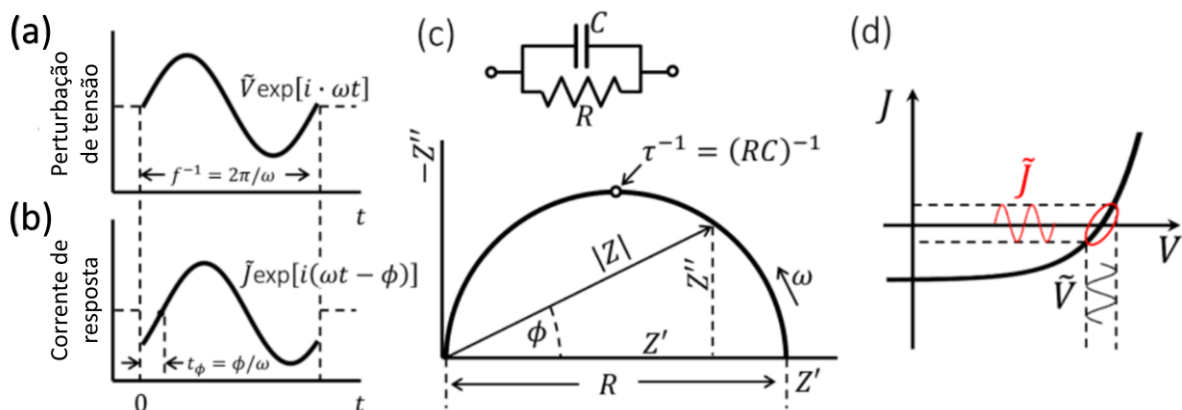


Figura 17: (a) perturbação senoidal aplicada nas medidas de impedância; (b) resposta da corrente a perturbação de potencial mostrada em (a); (c) diagrama Nyquist de um circuito RC; (d) esquema da medida em condição de circuito aberto em uma célula solar iluminada.

Isto posto, a impedância é definida como:

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{V}(t)}{\tilde{j}(t)} = \frac{\tilde{V}}{\tilde{j}} \exp i\phi = |Z| \exp i\phi \quad (24)$$

como há uma dependência de  $\phi$  com a frequência de perturbação da tensão ( $f = \frac{\omega}{2\pi}$ ) existe um espectro de impedância. Um dos plotes mais comuns na representação da impedância é o *Nyquist*, mostrado na Figura 17(c). Como a impedância é uma grandeza complexa, ela pode ser representada em termos de uma componente real e uma complexa  $Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$ , o plote de *Nyquist* consiste em uma representação da parte complexa como função da real. Uma das vantagens deste gráfico é que ele permite a identificação do circuito equivalente (CE) do sistema estudado, como exemplo a Figura 17(c) mostra o plote de um sistema resistor-capacitor (RC) com um tempo característico  $\tau$ . O *Nyquist* deste sistema, como mostrado possui a forma de um semicírculo, sendo que o diâmetro deste semicírculo equivale a resistência do RC e o tempo característico está no ponto de inflexão (máximo em y) do semicírculo. Assim, a parte real da impedância  $Z'$  carrega informação a respeito da dissipação de energia de forma que, para um circuito RC em frequências baixas ( $\omega \rightarrow 0$ ) não há diferença de fase ( $\phi \rightarrow 0$ ). Por outro lado, a parte complexa da impedância  $Z''$  carrega informação a respeito da acumulação de energia que é representada como a capacitância.

A equação 24 só é válida em sistemas lineares, ou seja, em sistemas ôhmicos onde a corrente se comporta linearmente com a tensão, de forma que a perturbação na tensão não é um problema. Já em sistemas não ôhmicos, como uma célula solar, onde a resistência depende da tensão,  $\tilde{V}$  deve ser ajustado de forma que a curva  $J - V$  seja linear no alcance da medida, como ilustrado na Figura 17(d) em uma célula solar iluminada com a perturbação sendo aplicada em torno do circuito aberto. Além da representação de *Nyquist*, o espectro de impedância pode ser convertido em um espectro de capacitância em função da frequência através de

$$C(\omega) = \frac{1}{i \omega Z''} \quad (25)$$

que é uma representação muito útil uma vez que revela claramente os acúmulos de carga que estão acontecendo no sistema estudado [116]. Os espectros de impedância apresentados neste trabalho foram realizados em um Autolab da Metrohm, equipado com módulo de impedância FRA32M.

## 4 Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na tese: (i) efeito do método de deposição da camada compacta no transporte de cargas em CSPs; (ii) efeito do uso de PMMA como passivador de superfície da perovskita; (iii) efeito do uso de Mxene de carbeto de titânio na passivação da camada compacta depositada por *spin-coating* e (iv) efeito da quantidade de Br nas perovskitas.

### 4.1 Impacto do método de deposição do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Para investigar a dependência do funcionamento da célula com o método de deposição do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, células utilizando Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositado por diferentes métodos foram montadas. Como mostra a Tabela 1 na amostra CTE-RS o método de deposição foi *sputtering* reativo enquanto na CTE-SC foi *spin-coating*. A Figura 18(a) e (b) mostra as arquiteturas das células e o diagrama de bandas da célula solar respectivamente, para melhor visualização do sistema estudado e o diagrama de bandas simplificado das células solares, que mostra. Vale ressaltar que embora a arquitetura tenha sido mantida a forma de deposição da camada compacta de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi alterada, sendo o objeto de estudo o impacto desta alteração. Além disso, o diagrama de bandas mostrado na Figura 18(b) mostra o motivo pelo qual Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi utilizado, a posição relativa de suas bandas de energia em relação as bandas do TiO<sub>2</sub> privilegiam a extração de elétrons.

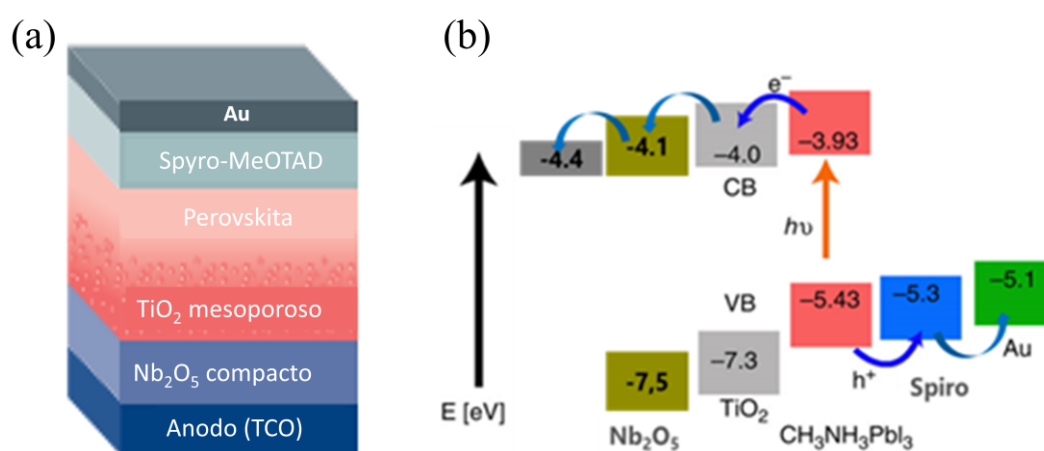


Figura 18 – (a) arquitetura das células utilizadas, a camada compacta de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi depositada por *sputtering* reativo (CTE-RS) ou *spin-coating* (CTE-SC) (b) diagrama de bandas simplificado da célula.

A Figura 19 mostra a curva JV das células (medidas com passo de 200 mV/s). Embora ambas as células tenham sido montadas utilizando os mesmos materiais, é notável a diferença no comportamento de corrente em função da tensão. A histerese é muito maior para amostra SC- CTE, afóra os valores de  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$  e FF e conseqüentemente ECE que são menores para esta célula.

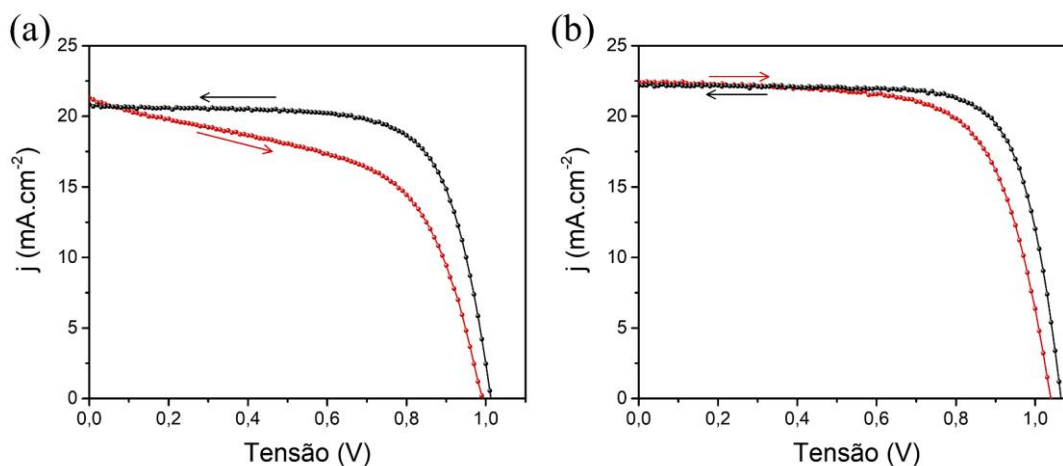


Figura 19 - JV em varredura reversa e direta da amostra (a) CTE-SC e (b) CTE-RS.

A Tabela 2 mostra os parâmetros extraídos das células através das medidas JV. A Tabela 2 mostra que, como já mencionado, os parâmetros das células CTE-RS são no geral maiores que os das células CTE-SC. A Tabela 2 também mostra o índice de histerese (IH) das células, que é uma medida da magnitude da histerese em CSPs [117]. O IH das células CTE-SC é cerca de duas vezes maior que o IH das CTE-RS. Este último resultado indica que a troca do método de deposição da CTE está influenciando no transporte elétrico da célula, uma vez que um IH elevado está relacionado a fenômenos que influenciam na extração das cargas, aumentando a histerese.

Tabela 2: parâmetros das CSPs extraídos das medidas de JV.

	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	ECE (%)	HI
<b>CTE-RS</b>					
Reverso	22,0 ± 0,9	1,05 ± 0,02	73 ± 2	17 ± 1	0,10 ± 0,07
Direto	22,2 ± 0,9	1,05 ± 0,01	70 ± 1	16 ± 1	
<b>CTE-SC</b>					
Reverso	20,2 ± 0,8	0,99 ± 0,03	70 ± 1	14,0 ± 0,7	0,21 ± 0,07
Direto	20,4 ± 1,4	0,96 ± 0,04	54 ± 2	10,7 ± 1,1	

Dessa forma, para levantar as diferenças no transporte de cargas destas células foram realizadas medidas de CELIV e photo-CELIV nas amostras variando a velocidade da rampa de tensão. As velocidades de rampa utilizadas foram de 1000 a 10000 V/s, e o potencial final utilizado foi de -500 mV. A Figura 20 mostra os resultados de CELIV no qual ambas as amostras apresentaram injeção de corrente, como mostra a Figura 20 (a) e (b) que geralmente é associada a uma resistência de *shunt* ( $R_s$ ) baixa [106]. Nenhum pico de extração foi observado, como esperado, uma vez que as CSPs possuem baixa densidade de portadores intrínsecos [118].

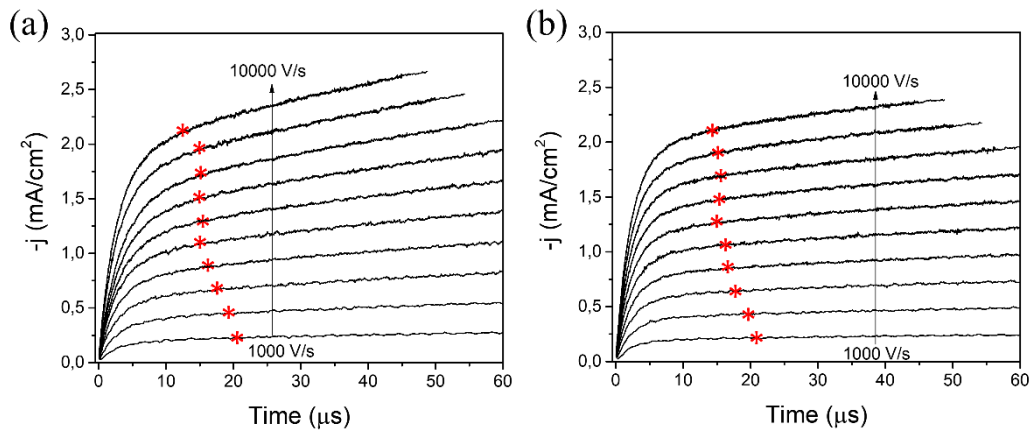


Figura 20 – CELIV variando a taxa da rampa de tensão (A) para amostra (a) CTE-SC e (b) CTE-RS. Os pontos destacados com asteriscos correspondem ao final do transiente do photo-CELIV, considerados como  $j_{(0)}$ .

A Figura 21 (a) e (b) mostra os transientes de photo-CELIV e a Figura 21 (c) e (d) mostra  $\Delta j$  em função do tempo; *i.e.*, espectro de photo-CELIV subtraído do de CELIV. Nota-se que não há extração completa dos portadores foto gerados uma vez que nenhuma das curvas retorna para o sinal de CELIV ( $j=0$  na Figura 21 (c) e (d)). Assim, foi considerado como  $j_{(0)}$  o valor de corrente nas curvas de CELIV correspondente ao tempo do fim do transiente nas curvas de photo-CELIV, destacado pelo asterisco vermelho presente em cada espectro da Figura 20 (a) e (b).

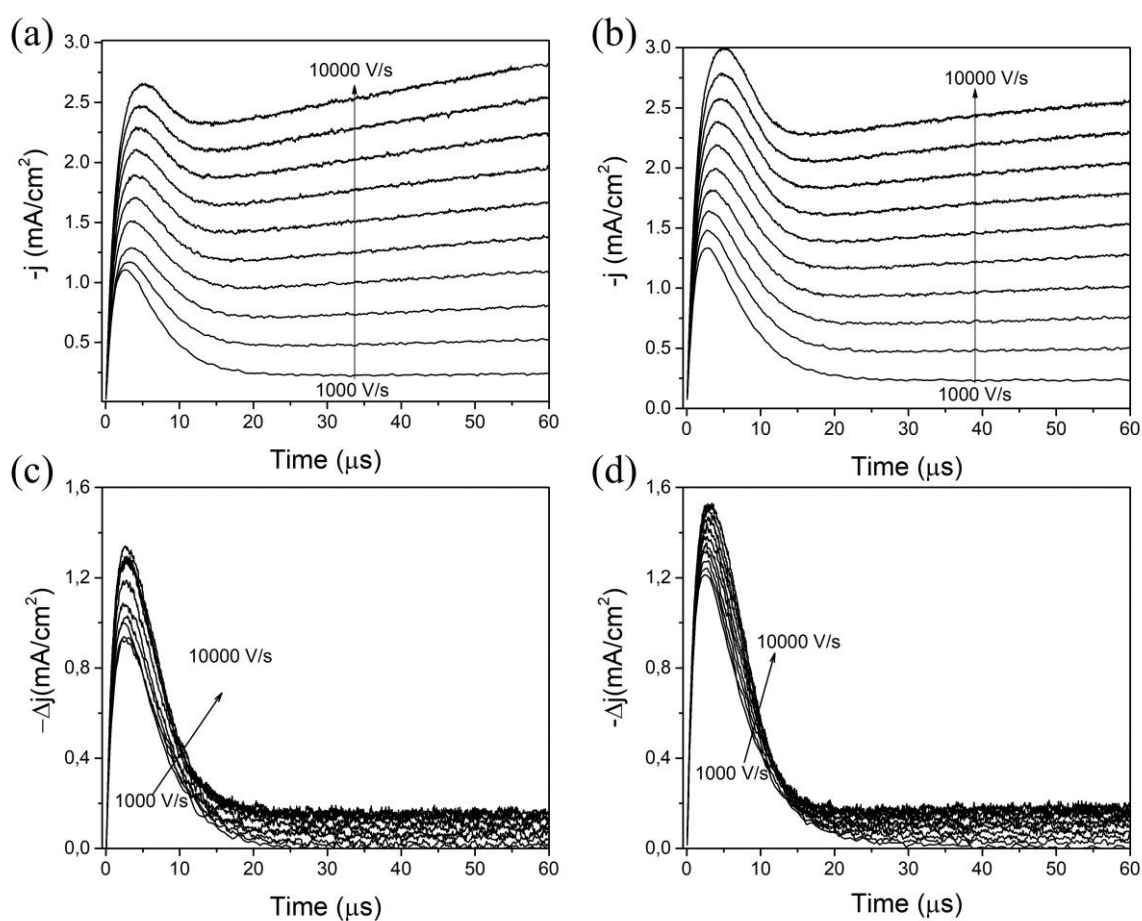


Figura 21 – photo-CELIV utilizando várias rampas de tensão (a) CTE-SC e (b) CTE-RS.  $\Delta j$  como função do tempo para (c) CTE-SC e (d) CTE-RS.

Utilizando as Equações 1 e 2 as densidades de portadores extraídos e as mobilidades foram calculadas para ambas as amostras em todas as taxas de varreduras utilizadas, como mostra a Figura 22. A Figura 22(b) também mostra a razão  $t_{1/2}$  entre as CSPs, através deste resultado é possível observar que o transporte elétrico nas células CTE-RS possui mais efeitos dispersivos no transporte de cargas, uma vez que  $t_{1/2}$  dessas amostras é maior em todas as taxas de varredura medidas. As mobilidades calculadas são iguais, considerando o erro, como mostra a Figura 22(a).

A Figura 22(a) também mostra que a mobilidade dos portadores de ambas as células segue uma dependência inversa à taxa da rampa de tensão, *i.e.*, quanto maior a rampa de tensão menor a mobilidade dos portadores. Este resultado indica que ambas as células possuem uma ampla densidade de defeitos, o que torna a mobilidade dependente do tempo [38].

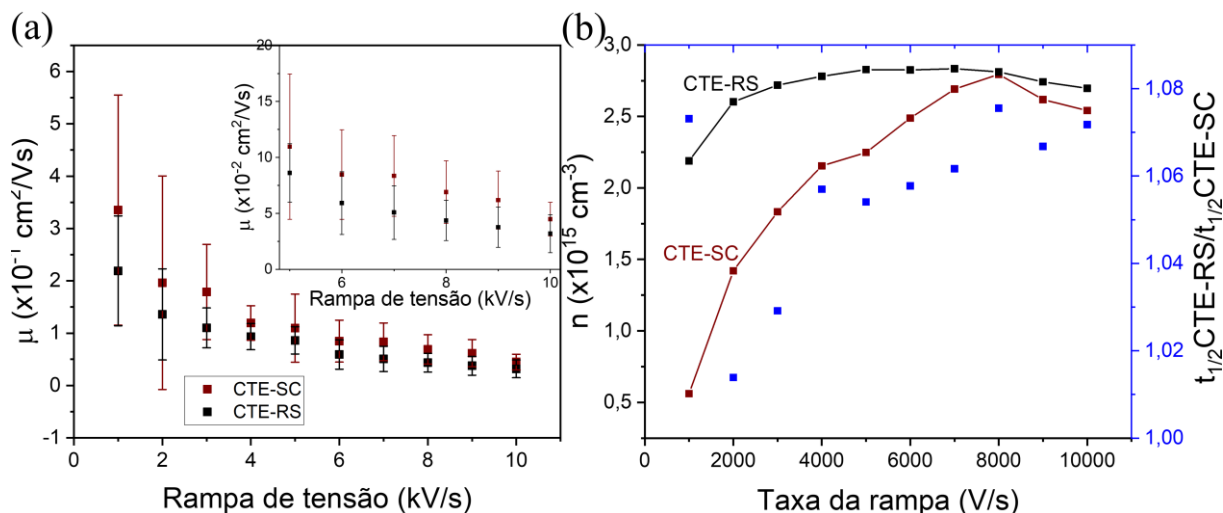


Figura 22 – (a) mobilidade calculada em função da velocidade da rampa de tensão, o detalhe mostra um aumento da região entre 6 e 10  $\text{kV/s}$  para melhor visualização; (b) densidade de portadores extraídos e razão entre  $t_{1/2}$  das células.

Para levantar informações a respeito dos mecanismos de aprisionamento photo-CELIV variando a intensidade do pulso de luz foi realizado. As medidas foram feitas com uma rampa de tensão de 10000  $\text{V/s}$ , com intensidades variando de 0 a 72  $\text{mW/cm}^2$ . A Figura 23 mostra os resultados, na qual as curvas em vermelho representam as medidas da célula CTE-SC e em preto da amostra CTE-RS. Para limpar a contribuição da corrente por portadores injetados foi feita a subtração da curva de escuro, como mostram as Figura 23 (c) e (d). Nota-se que há um alargamento de  $t_{1/2}$  para ambas as amostras e uma mudança em  $t_{\text{max}}$  para valores maiores de tempo com o aumento da intensidade da luz o que indica um aumento de efeitos dispersivos participando do transporte elétrico.

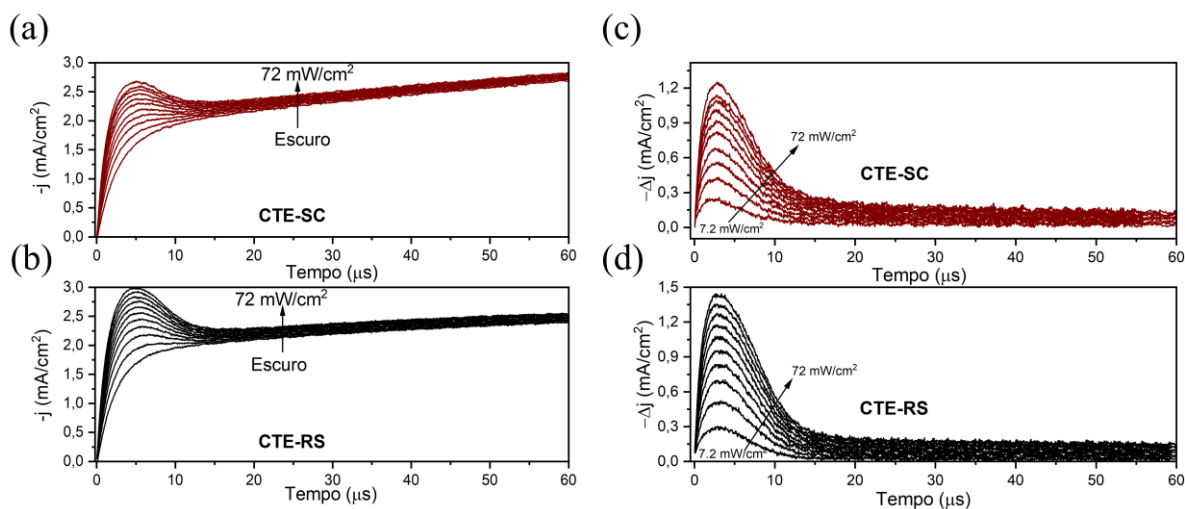


Figura 23 – photo-CELIV variando a intensidade da luz. (a) CTE-SC; (b) CTE-RS; (c) e (d) mostram as respostas de photo-CELIV subtraída da de CELIV, para excluir corrente por injeção de portadores para amostra CTE-SC e CTE-RS respectivamente.

Estas observações do transiente são corroboradas pelos cálculos, mostrados na Figura 24. A largura meia altura estimada dos transientes é maior para a amostra CTE-RS o que indica transporte mais dispersivo nessas amostras, entretanto a razão entre  $t_{1/2}$  das amostras é muito próxima de 1 como mostra a Figura 24(a) de forma que se pode considerar que o transporte nas células é similar. Mais importante ambas as amostras apresentaram um aumento em  $t_{1/2}$  com o aumento da intensidade da luz que sugere aumento de efeitos dispersivos atuando no transporte. Estes efeitos podem ser defeitos rasos, uma vez que seu tempo de captura é próximo ao tempo de liberação o que dificulta o movimento dos portadores assim como sua extração alargando o transiente [106].

Essa tendência é acompanhada pela mobilidade calculada para os portadores da amostra CTE-SC como mostra a Figura 24 (b) que diminui com o aumento da intensidade da luz. Este efeito de redução da mobilidade com a intensidade de luz foi observado em amostras de InSe e atribuída a um aumento da altura da barreira de deriva, i.e., a barreira de potencial entre grãos, devido ao aprisionamento de portadores por centros de recombinação rápidos [119]. Já as mobilidades da amostra CTE-RS contrapõem a tendência de  $t_{1/2}$ , apresentando aumento na mobilidade dos portadores com a intensidade da luz. Este comportamento, mais esperado está associado ao preenchimento de defeitos profundos com tempos de recombinação longos reduzindo a altura da barreira de deriva.

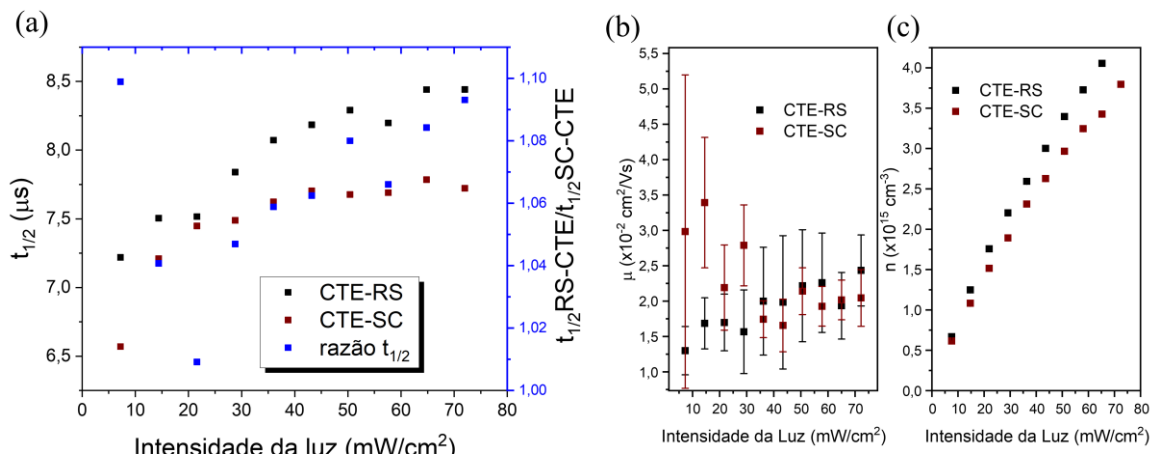


Figura 24 – (a)  $t_{1/2}$  em função da intensidade da luz utilizada no foto-CELIV; (b) mobilidades e (c) densidade de portadores de ambas as amostras em função da intensidade da luz.

Para investigar melhor os mecanismos de recombinação presente nas amostras, foi realizado photo-CELIV variando o tempo de espera ( $t_{\text{del}}$ ) entre o pulso de luz e a aplicação da rampa de potencial. As medidas foram feitas com uma taxa de rampa de 10000 V/s, e tempos de espera variando de 1 a 100  $\mu\text{s}$ . A Figura 25 mostra  $\Delta j$  em função de  $t_{\text{del}}$  e as mobilidades dos portadores para ambas as amostras. A mobilidade dos portadores não apresentou dependência com  $t_{\text{del}}$ , diferente do esperado para recombinação bimolecular [107]. Assim, pode-se assumir que os canais de recombinação presentes nas amostras não estão afetando a mobilidade dos portadores e que recombinação bimolecular não é o mecanismo governando a recombinação assistida por defeitos.

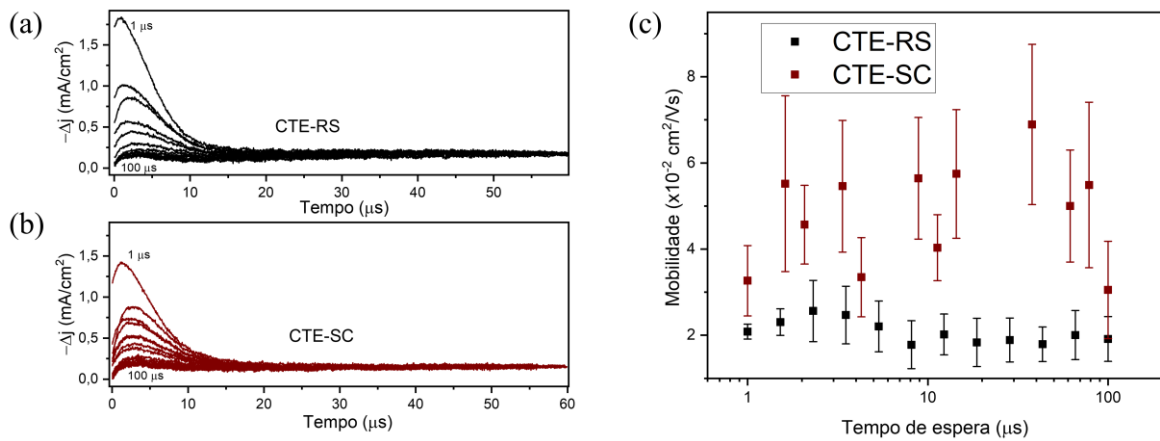


Figura 25 photo-CELIV variando o tempo de espera entre o pulso de luz e a rampa de tensão para amostra (a) CTE-RS e (b) CTE-SC; (c) mobilidade dos portadores em função do tempo de espera de ambas as amostras.

A densidade de portadores em função de  $t_{\text{del}}$  é mostrada na Figura 26. A equação para recombinação de Langevin (em azul), não parametrizou as curvas, corroborando que recombinação bimolecular não é o mecanismo que domina os processos de recombinação nessas amostras. Este resultado já foi observado anteriormente em CSPs utilizando MAPI como camada ativa [41]. Um bom *fitting* foi obtido utilizando uma função exponencial dupla do tipo  $n(t) = n_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + n_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$ , onde  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são tempos de recombinação característicos, relativos a centros de recombinação distintos atuando, um dominando a recombinação para tempos menores e outro para tempos mais longos.

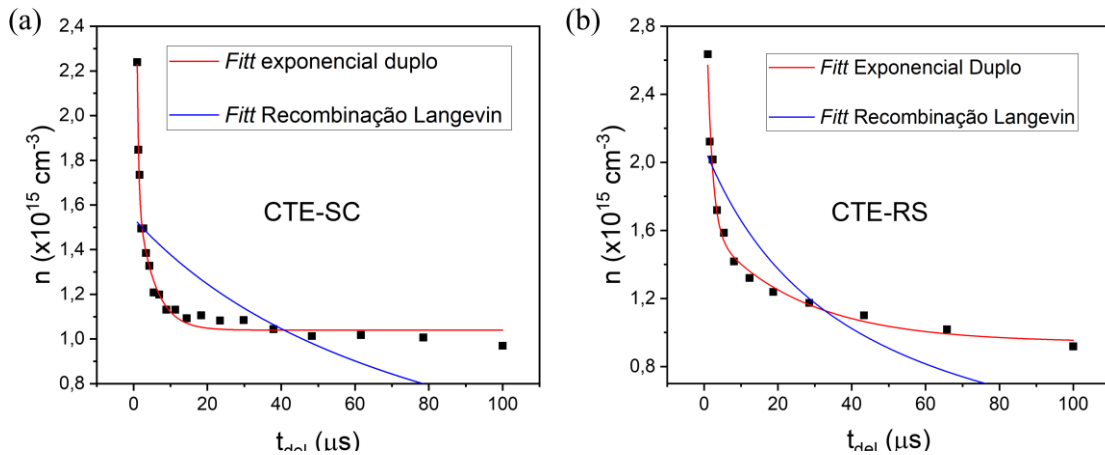


Figura 26 – densidade de portadores em função de  $t_{del}$  com *fitting* para recombinação de Langevin (em azul) e exponencial duplo (em vermelho) que melhor se ajustou a curva para amostra em (a) CTE-SC e (b) CTE-RS.

A presença de dois regimes de recombinação foi observada anteriormente em CSPs, no qual o regime mais lento de recombinação foi atribuído a presença de elétrons aprisionados com tempos de vida longo na camada ativa produzindo um efeito de foto *doping* e prevenindo a recombinação de portadores [120]. A Tabela 3 mostra os valores obtidos pela parametrização, nos quais  $\tau_1$  e  $\tau_2$  da amostra CTE-RS foram 3,5 vezes e 5,4 vezes maiores que da amostra CTE-SC. Isso, combinado com os resultados de mobilidade apresentados sugerem que o que domina a diferença de performance entre as CSPs são os processos de recombinação que estão acontecendo na amostra CTE-SC.

Tabela 3 – Valores de parametrização exponencial dupla obtidas a partir das curvas de densidade de portadores em função do tempo de espera.

Amostra	$n_1$ ( $\times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )	$n_2$ ( $\times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_2$ ( $\mu\text{s}$ )
CTE-SC	$1,1 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,9$	$0,4 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,9$
CTE-RS	$1,1 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,4$	$25 \pm 1,2$

Para levantar maiores informações a respeito dos possíveis centros de recombinação que estão atuando nas CSPs foram realizadas medidas de EIE, utilizando como potencial de *offset* 0 V e amplitude de oscilação de 10 mV no escuro e sob iluminação do espectro 1.5 AM. A Figura 27 mostra os resultados na representação C-f que mostra os sistemas de acumulação de cargas da amostra em maiores detalhes [51].

Com relação aos resultados no escuro, há um pequeno aumento a no valor da capacitância de baixa frequência para amostra CTE-RS ( $<10^3$  Hz, Região 1 da Figura 27), principalmente próximo de 100 mHz, que está associada a processos lentos, *i.e.*, a acúmulo de carga nas interfaces entre a CTE/CTB e a perovskitas (PVK) sejam estas cargas pesadas (íons)

ou leves (elétrons/buracos) ou nos defeitos de *bulk* [121,122]. Assim pode-se assumir o dispositivo CTE-SC está sofrendo mais estes efeitos. O platô em altas frequências (entre 10 e 100 kHz, Região 2 da Figura 27) está associado com a largura da região de depleção, que é maior na amostra CTE-RS indicando que esta PSC possui uma região de depleção mais larga que a CTE-SC, o que justifica os valores de  $V_{OC}$  e FF mais elevados nessa amostra [123].

Sob iluminação, ambas as amostras apresentaram um aumento anômalo na capacitância de baixa frequência. Este aumento já foi bastante explorado na literatura, sendo que os principais motivos para este comportamento foram sumarizados por Bisquert *et. al.* [124] sendo os principais: (i) mudança na polarização dos eletrodos [125], (ii) mudança na polarizabilidade do bulk [126], ou (iii) mudança da capacitância química [127]. Há também diferenças nas frequências de redução da capacitância em alta frequência (Região 3 da Figura 27), sendo que para CTE-RS ela ocorre entre  $10^3$  e  $5 \times 10^4$  Hz e para CTE-SC ela ocorre entre  $3 \times 10^3$  e  $10^5$  Hz. A diminuição da capacitância no domínio de altas frequências sob iluminação, pode estar associada ao acúmulo de cargas no bulk da perovskitas, associado a aprisionamento de portadores por defeitos [61,64] ou ao movimento de íons com mobilidade elevada [64].

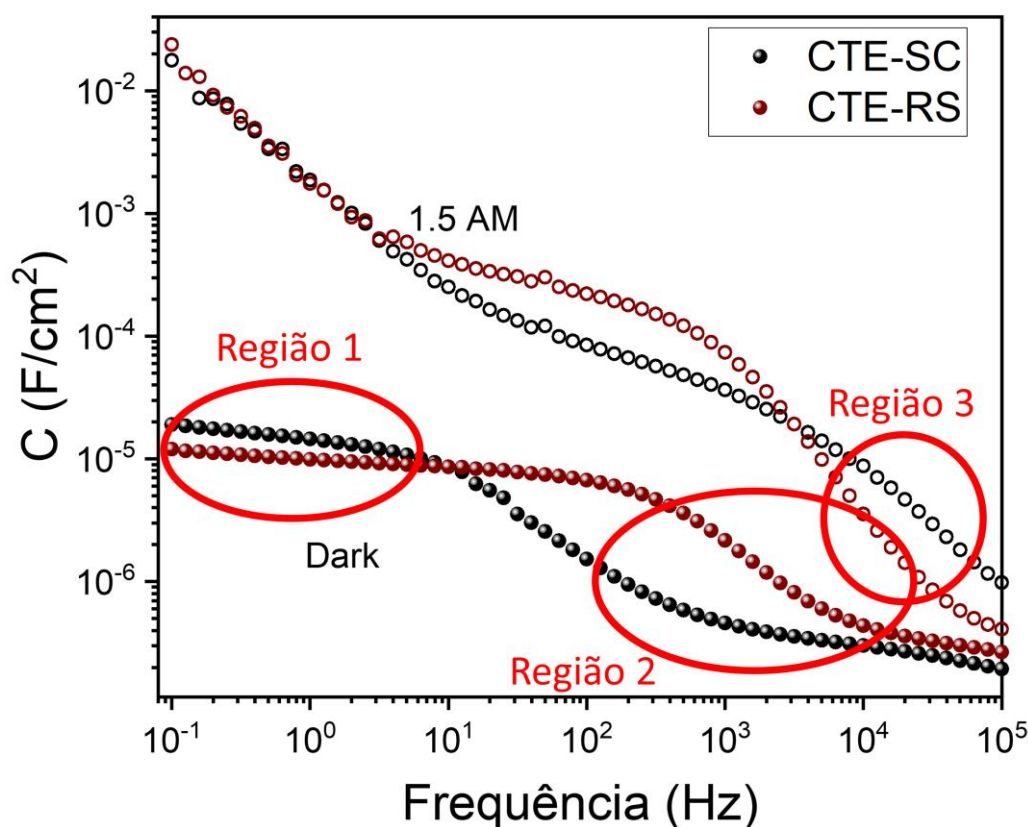


Figura 27 – EIE das amostras no escuro e sob iluminação AM 1.5. As regiões destacadas são: Região 1 – região de baixa frequência no escuro; Região 2 – região de frequência intermediária no escuro e Região 3 – região de alta frequência sob iluminação.

Levando em conta os resultados discutidos, como a recombinação das células CTE-RS é mais lenta que para as células CTE-SC, as mobilidades possuem valores comparáveis e que a densidade de cargas da amostra CTE-RS é maior para as mesmas intensidades de luz. Este fato indica que a cristalinidade da perovskita na amostra CTE-RS é maior, o que melhora a coleta de luz dessas células solares [128–132]. Além disso, a hipótese de maior cristalinidade também justifica a difusão iônica mais pronunciada para as amostras SC-CTE, uma vez que a mobilidade iônica está diretamente ligada ao grau de cristalinidade da perovskitas [133]. Estas diferenças de cristalinidade se manifestam muitas vezes na morfologia da perovskita, dessa forma, foi realizado MEV da superfície das perovskitas para corroborar com a hipótese levantada, as micrografias são mostradas na Figura 28 (b) e (d) para amostra CTE-RS e CTE-SC, através dela o tamanho dos grãos de ambas as amostras foi estimado em 400 e 300 nm para CTE-RS e SC-CTE, respectivamente. Além disso, o MEV da superfície das camadas compactas mostrou que os grãos do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depositado por *sputtering* reativo são ligeiramente maiores que os grãos do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depositado por *spin-coating*, como mostra a Figura 28 (a) e (c). Isso levou a hipótese que o que estava influenciando a cristalização das perovskitas era o ângulo de contato da solução precursora sobre os filmes compactos, uma vez que este é um fator determinante para a dinâmica de cristalização das perovskitas, *i.e.*, quanto maior o ângulo de contato da solução precursora da perovskita com o substrato maior o tamanho médio dos grãos após a cristalização. Medidas de ângulo de contato comprovaram que o ângulo de contato da solução de perovskita sobre os filmes depositados por *sputtering* reativo é maior que o ângulo de contato sobre os filmes depositados por *spin-coating*, como mostrado no **Paper 1** e esquematizado na Figura 28 (e) e (f). Grãos maiores estão relacionados a menos contornos de grãos (CGs) que assim como as superfícies são regiões conhecidas de impurezas e defeitos em filmes policristalinos de perovskitas [133–136].

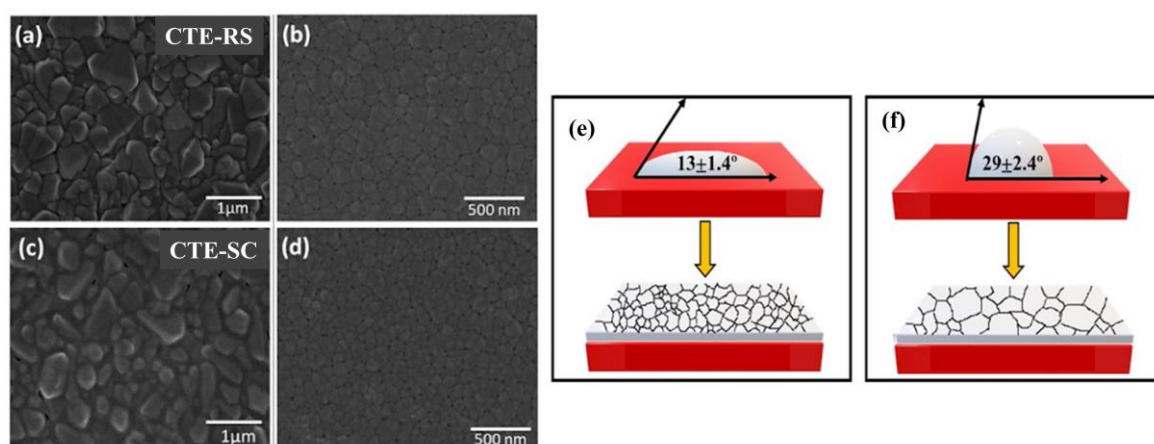


Figura 28 – MEV da superfície da perovskita de PSC (a) filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositado por *sputtering* reativo; (b) filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositado por *spin-coating*; (c) superfície da perovskita da amostra CTE-RS; (d) superfície da perovskita da amostra CTE-SC; (e) ângulo de contato entre a solução da perovskita e o filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositado por *spin-coating*; (f) ângulo de contato entre a solução da perovskita e o filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositado por *sputtering* reativo. Fonte: adaptada de **Paper 1**.

A física dos CGs em perovskitas híbridas é diferente da dos semicondutores policristalinos [137]. O caráter de dopagem da perovskitas em conjunto com a carga dos defeitos devido a difusão iônica faz com que os defeitos presentes nessas regiões se tornem neutros quando preenchidos por elétrons e carregados quando vazios [138–140]. Assim, quando os CGs estão vazios eles tendem a aprisionar os elétrons livres ficando com carga neutra e afetando pouco o transporte eletrônico [133]. Além disso os CGs funcionam como caminhos para os íons, aumentando a difusão iônica [134]. Desta forma amostras com mais regiões de CGs possuem alta densidade de defeitos, aumentando a mobilidade iônica e reduzindo a densidade de elétrons fotogerados livres.

Com relação a recombinação, um pouco mais de cuidado é necessário uma vez que as CSPs são materiais complexos, com muitos centros de recombinação onde os principais estão contidos em estados formados no bulk dos grãos da perovskita e em seus CGs [120,133,137,141–143]. Além disso, as interfaces com a CTE e CTB também funcionam como centros de recombinação, agindo através do mecanismo de recombinação Shockley-Read-Hall (SRH) [22,24,102,103,144]. Com relação aos CGs, não há consenso a respeito da natureza de sua contribuição na recombinação, como já mencionado anteriormente. Neste contexto, considerando os resultados de CELIV, EIE e MEV uma combinação de fatores está aumentando a recombinação SRH na amostra CTE-SC e como consequência, reduzindo o tempo de recombinação nestas CSPs.

Neste sentido as hipóteses que se pode levantar estão relacionadas à influência do método de deposição da CTE na cristalinidade da perovskitas sendo que ela pode estar (i) mudando a natureza dos defeitos presentes nos CGs ou (ii) mudando a qualidade da interface perovskitas com as camadas transportadoras. (i) pode ser justificado por uma alteração na formação do cristal da perovskitas devido a mudança na qualidade da CTE com o método de deposição. Essa alteração pode estar fazendo com que as regiões de CGs possuam alta densidade de armadilhas se comportando como centros de recombinação SRH (diferentemente de CGs com baixa densidade de armadilhas) [137], pois, como reportado por Bastiani e colaboradores o substrato possui grande influência nas propriedades estruturais e óticas das perovskitas, pois muda sua dinâmica de cristalização [145]. Como os filmes depositados por

*sputtering* reativo possuem um grau de compactação maior que os depositados por *spin-coating*, a qualidade da camada mesoporosa pode estar variando conseqüentemente causando este efeito.

(ii) possui explicação mais direta: espera-se elevada rugosidade da camada depositada por *spin-coating* fazendo com que a interface entre a perovskita e esta camada fique ruim, se tornando uma região com alta densidade de defeitos e conseqüentemente aumentando a recombinação SRH [103]. O principal fundamento para esta hipótese é o aumento da capacitância de baixa frequência observada nas medidas de EIE, relacionada a polarização dos eletrodos devido a aprisionamento nas interfaces das camadas transportadoras.

Em síntese, a pior performance apresentada nas curvas J-V das amostras CTE-SC está relacionada a uma junção de fatores, sendo que os principais estão associados ao aumento da recombinação SRH nessas amostras devido ao acúmulo de carga em estados *intrabandgap* que servem de armadilha para os portadores, em sua maioria presentes nas regiões de interface e *bulk* da perovskita. O aumento na densidade de armadilhas nessas regiões está provavelmente relacionado a uma mudança na cristalização da perovskita devido a mudança nas propriedades da superfície do substrato, corroborado pela medida do ângulo de contato entre a solução precursora da perovskita e os diferentes filmes compactos. O uso de maiores variações auxiliaria a compreender melhor o impacto que os defeitos presentes em cada uma dessas regiões está tendo no transporte, como por exemplo o aumento da espessura da perovskita (aumentando com isso a densidade de defeitos presentes no *bulk*).

## 4.2 Efeito da camada de passivação no transporte

Esta seção apresenta o estudo de duas camadas de passivação, utilizadas nas células solares com arquitetura semelhantes às discutidas no capítulo anterior com CTE depositada por *spin-coating*. As passivações investigadas foram de PMMA entre a perovskita e o Spyro-MeOTAD e de Mxene de carbeto de titânio na camada compacta de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . As configurações utilizadas nas CSPs bem como os nomes dados a cada configuração podem ser consultadas na Tabela 1.

### 4.2.1 PMMA entre perovskita e Spyro-MeOTAD

As camadas de PMMA foram depositadas com espessuras diferentes, suficientes apenas para redução da rugosidade da superfície da perovskita, que servirá de substrato para o crescimento da CTB [105]. Com isso, a densidade de defeitos da interface perovskita/CTB é reduzida, diminuindo a recombinação nesta região e a extração é pouco influenciada, pois a camada de PMMA é tão fina que permite o tunelamento de buracos para a CTB. A estrutura das perovskitas utilizadas bem como maiores detalhes a respeito das arquiteturas podem ser consultados na Tabela 1. Vale ressaltar que a amostra controle possui a arquitetura CTE-SC (camada compacta de nióbio depositada por *spin-coating* sem o passivador sobre a perovskita), pois as células com PMMA sobre a perovskita também possuem camada compacta de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depositada por *spin-coating*.

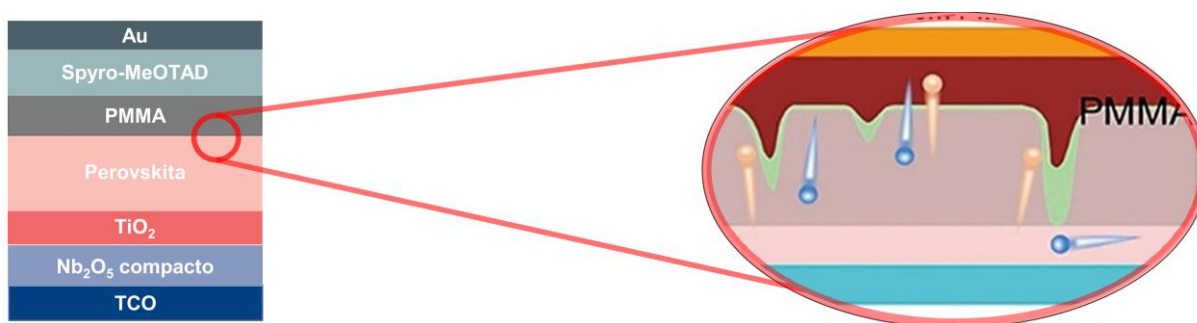


Figura 29: Arquitetura investigada nesta seção e zoom da região de interface, a camada de PMMA é utilizada em espessura suficiente para planificar a superfície da perovskita, facilitando a deposição da CTB e reduzindo consequentemente a densidade de defeitos da interface perovskita CTB.

Para controlar as espessuras das camadas de PMMA, foram utilizadas diferentes concentrações de PMMA de diluição em clorobenzeno, *i.e.*, 1 mg/ml, 5 mg/ml e 10 mg/ml. As nomenclaturas utilizadas nas discussões, mostradas na Tabela 1 fazem referência a esta

quantidade, *e.g.*, 1PMMA está relacionada a amostra que a camada de PMMA foi depositada a partir de uma solução de 1mg/ml em clorobenzeno.

A Figura 30 mostra a microscopia confocal das superfícies da perovskita nas amostras previamente à deposição do Spyro-MeOTAD com ampliação de 50x e a Tabela 4 mostra os valores de rugosidade obtidos a partir desta microscopia. Nota-se a redução na rugosidade da superfície de acordo com a espessura da camada de PMMA, o que sugere que a planarização se torna mais efetiva de acordo com o aumento da espessura da camada.

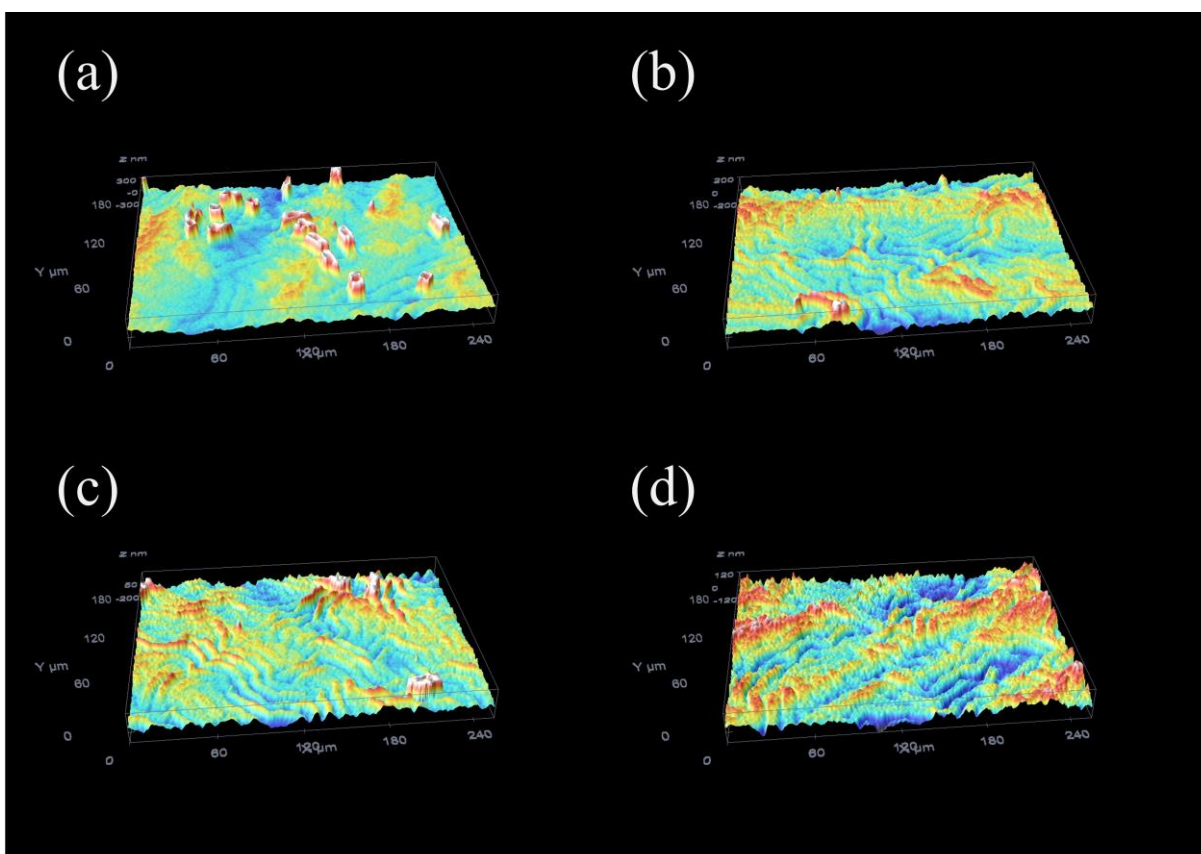


Figura 30: confocal da superfície das perovskitas das amostras (a) CTE-SC; (b) 1PMMA; (c) 5PMMA; (d) 10PMMA.

Tabela 4: Rugosidade da superfície da perovskita para amostras com soluções de diferentes concentrações de PMMA depositadas sobre a perovskita.

<b>Amostra</b>	<b>Rms (nm)</b>
<b>CTE-SC</b>	106,4
<b>1PMMA</b>	80,7
<b>5PMMA</b>	67,1
<b>10PMMA</b>	40,1

A fim de investigar a dependência da mobilidade dos portadores foto gerados com a rampa de tensão, foi feito foto-CELIV nas amostras, a Figura 31 mostra apenas a resposta relacionada a extração dos portadores foto gerados (foto-CELIV subtraído de CELIV). Pode-se notar que a adição da camada de PMMA entre a perovskita e a CTB causam alterações tanto na altura quanto na largura a meia altura do pico no espectro de CELIV, indicando influência desta camada no transporte de cargas. A alteração no formato do transiente da amostra controle pode estar relacionada a uma mudança nos tipos de defeitos agindo na amostra devido ao aumento da taxa, uma vez que o formato do transiente é grandemente influenciado por eles [106].

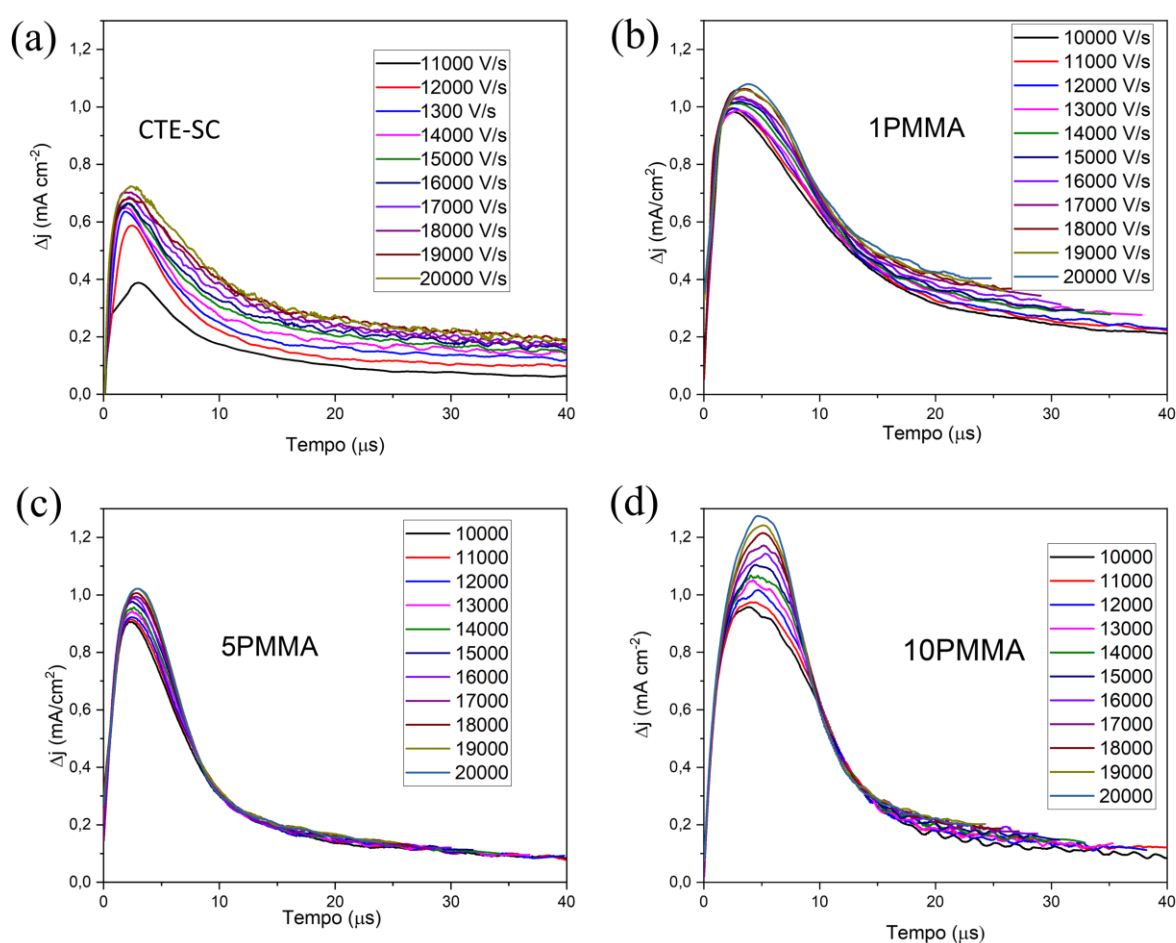


Figura 31: foto-CELIV subtraído do CELIV em (a) CTE-SC (amostra controle); (b) 1PMMA; (c) 5PMMA; (d) 10PMMA.

As Figura 32 (a) e (b) mostram as mobilidades e densidade de portadores calculadas para as amostras, respectivamente. Todas as amostras apresentam comportamento similar em função da rampa de tensão, *i.e.*, redução da mobilidade com o aumento da rampa de tensão, o que sugere que o uso de PMMA não gera passivação dos defeitos de bulk da perovskita, que

são mais impactantes na mobilidade dos portadores em função da rampa de tensão, como já discutido no capítulo anterior. A comparação da mobilidade entre as amostras mostra variação tecnicamente nula da mobilidade (considerando a incerteza da medida) com o aumento da espessura da camada de PMMA, resultado esperado uma vez que a camada é tão fina que não deveria influenciar na velocidade de deriva dos portadores. Em contrapartida, a densidade de portadores foto gerados aumenta sistematicamente com a espessura da camada de PMMA, sugerindo que há aumento na eficiência da extração.

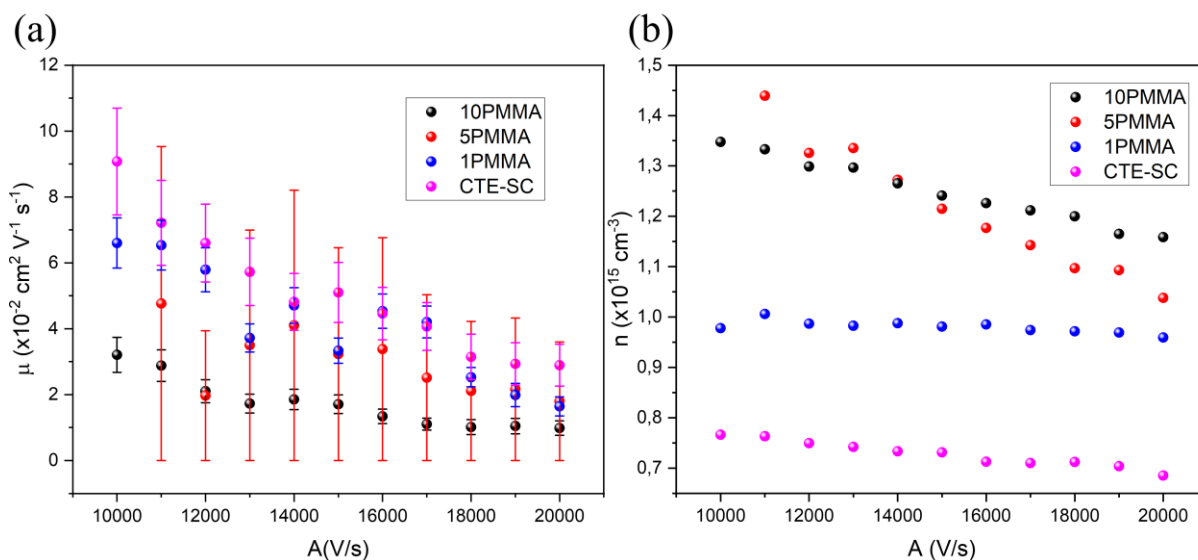


Figura 32: (a) mobilidade e (b) densidade de portadores em função da rampa de tensão.

A Figura 33 mostra medidas de foto CELIV subtraído de CELIV variando a intensidade da luz em todas as amostras, as medidas foram feitas com uma rampa de tensão de 20000 V/s em todas as amostras, para que todas estivessem no mesmo regime de transporte de cargas. A tendência nas medidas foi semelhante às tendências variando a rampa de tensão, ou seja, a amostra com o aumento da quantidade de PMMA o transporte se torna mais difuso (aumento de  $t_{1/2}$ ) e a extração mais efetiva (aumento da altura do pico).

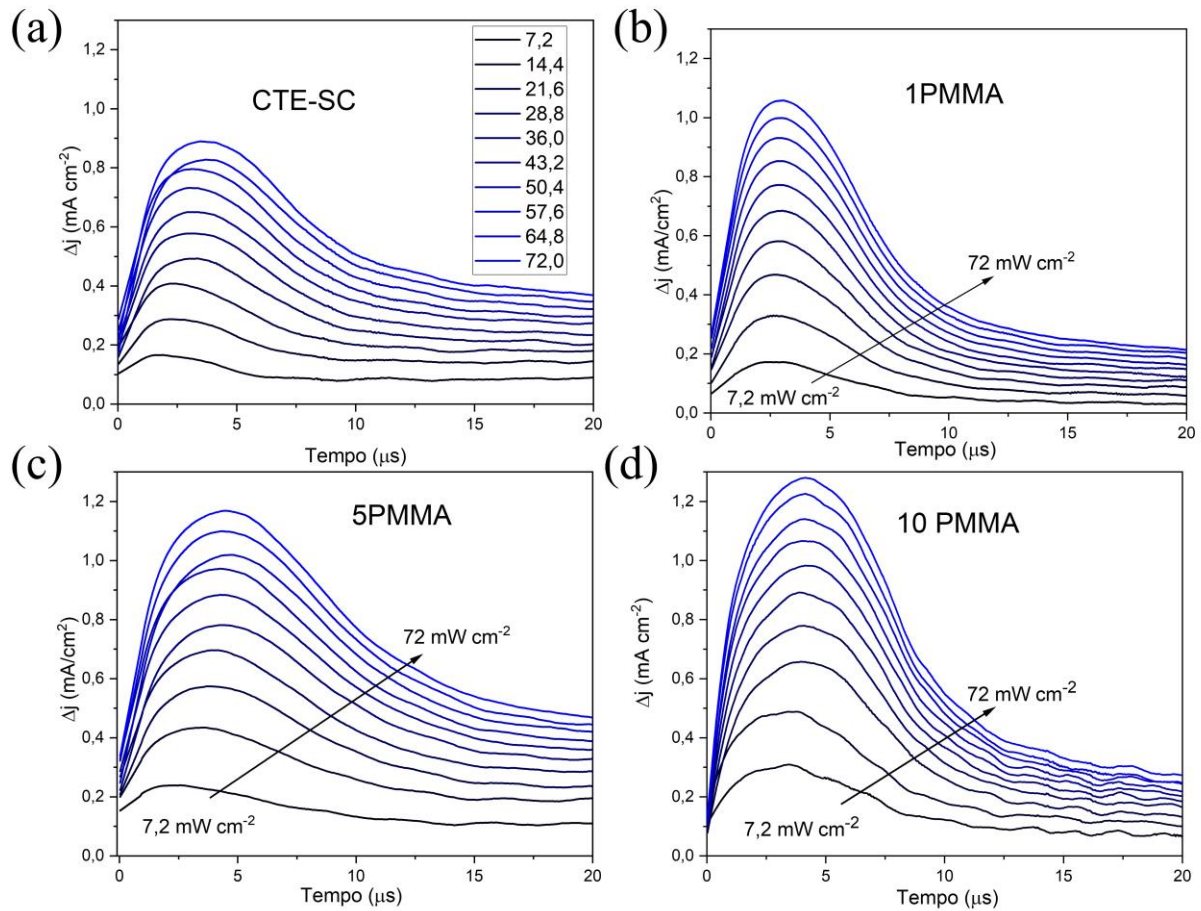


Figura 33: foto-CELIV subtraído de CELIV com variação da intensidade do pulso: (a) amostra controle; (b) 1PMMA; (c) 5PMMA e (d) 10PMMA

Os cálculos relacionados a esta medida são mostrados na Figura 34. Novamente a mobilidade pouco variou entre os dispositivos, reforçando que a camada de PMMA não está afetando na velocidade de deriva dos portadores nas espessuras investigadas. Além disso, não há uma dependência clara da mobilidade com a intensidade da luz em nenhuma das amostras, o que sugere que a dinâmica de preenchimento de defeitos do *bulk*, que participam mais ativamente do transporte elétrico para elétrons e buracos, não está se alterando devido a adição da camada de PMMA. Além disso, a Figura 34(b) mostra que a amostra com a camada mais espessa de PMMA possui maior densidade de portadores extraídos, mesmo para baixas intensidades de luz, sugerindo também que a extração é mais efetiva nesta amostra.

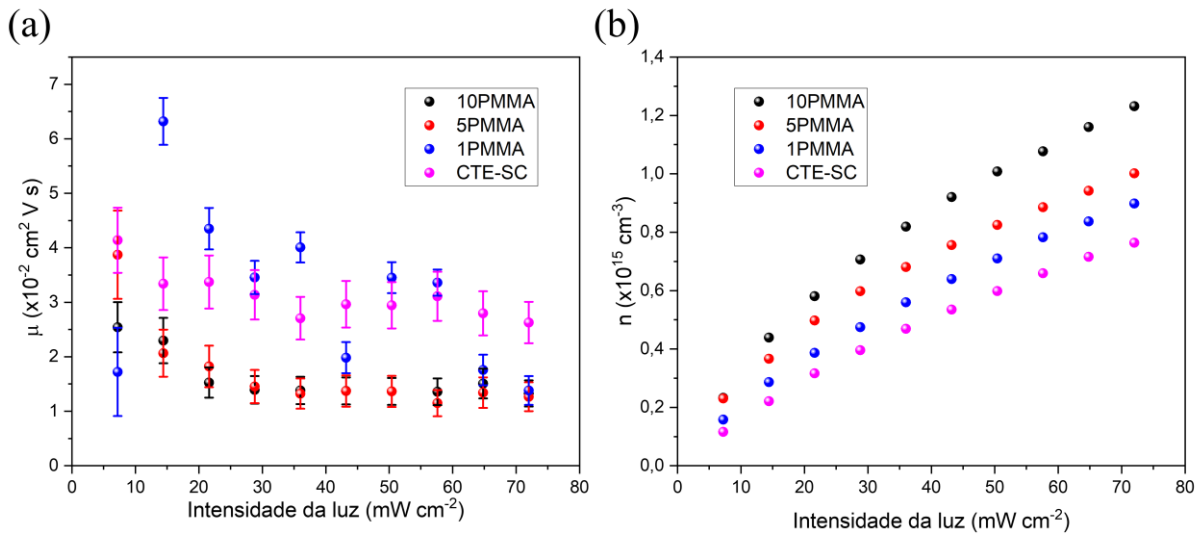


Figura 34: (a) mobilidade dos portadores e (b) densidade de portadores em função da intensidade da luz prévia à rampa de tensão para amostras variando a espessura da camada de PMMA.

A Figura 35 mostra a corrente resultante da subtração do foto-CELIV de CELIV com diferentes tempos de *delay* para os 4 tipos de amostra. Pelo formato das curvas nota-se que a queda na densidade de portadores é mais acentuada nas amostras padrão e 1PMMA. Também é possível notar a mudança no formato da curva, que indica transporte mais dispersivo, com presença de mais defeitos atuando [106].

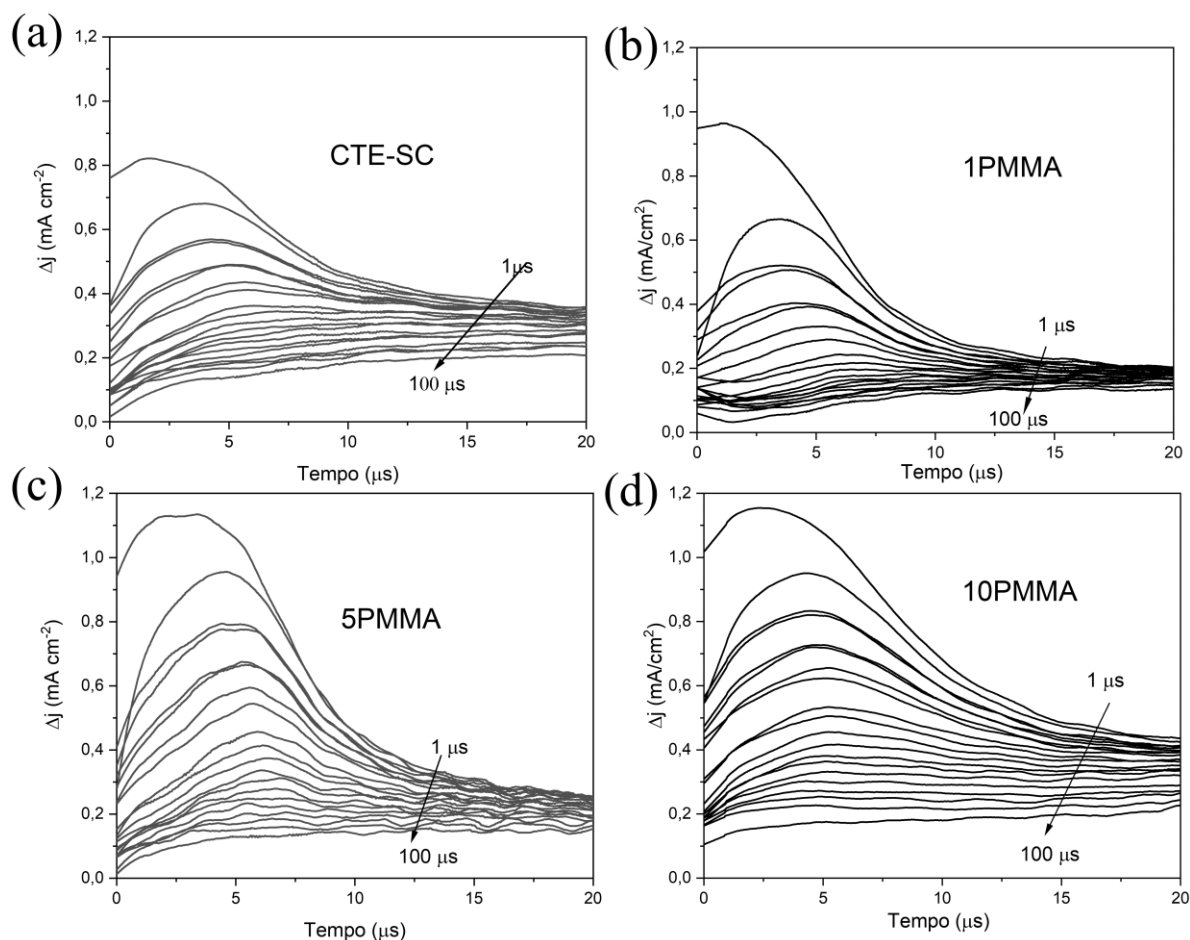


Figura 35: foto-CELIV subtraído de CELIV com variação do tempo de *delay* entre o pulso de luz e a rampa de tensão: (a) amostra controle; (b) 1PMMA; (c) 5PMMA e (d) 10PMMA.

A Figura 36 mostra os valores de mobilidade e densidade de portadores extraídos calculados a partir destas medidas. A mobilidade de todas as amostras apresenta grande queda após  $2 \mu\text{s}$  de tempo de *delay*, se aproximando de 0 após  $20 \mu\text{s}$ . Na literatura foi reportado previamente o comportamento inverso para amostras MAPI, ou seja, um aumento da mobilidade em função do tempo de *delay* e o resultado foi atribuído a espalhamento entre portadores mais intenso para maiores densidades de portadores [41], entretanto os tempos característicos de recombinação obtidos neste trabalho são cerca de 5x maiores que os tempos de recombinação obtidos do *fitting* das medidas aqui apresentadas, de forma que a dinâmica de recombinação neste caso é mais lenta. No caso das amostras investigadas neste trabalho, o que pode estar causando a influência inversa é a ação mais ativa dos defeitos de tempo curto no transporte.

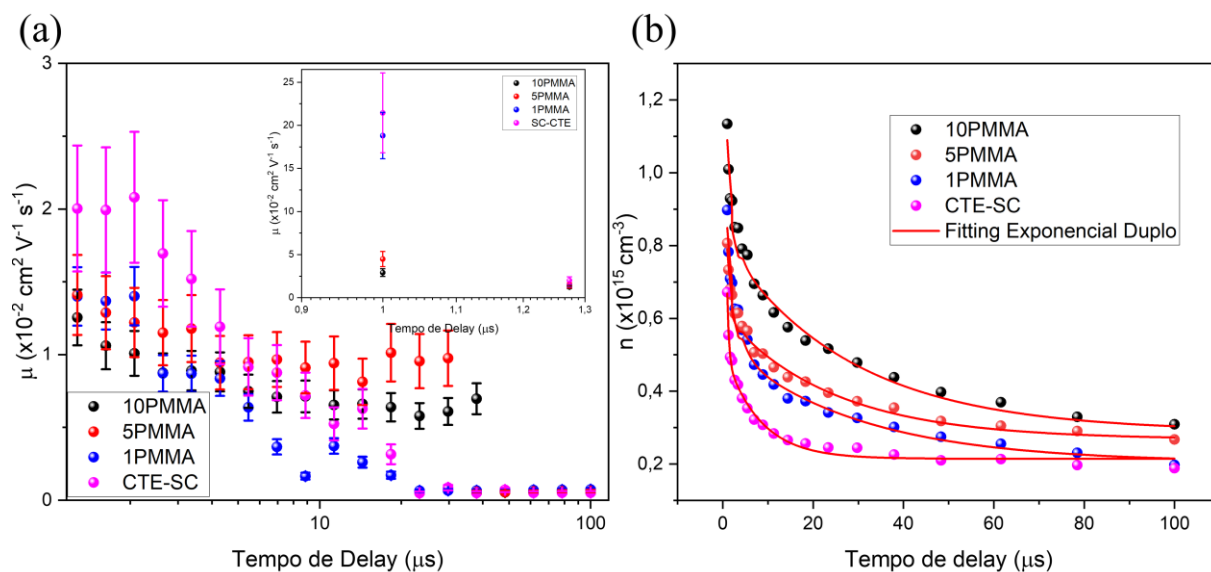


Figura 36: (a) mobilidade e (b) densidade de cargas em função do tempo de *delay* de todas as amostras. Detalhe: mobilidade em função dos menores tempos de *delay*.

Com relação aos tempos de recombinação, a Tabela 5 mostra os tempos característicos obtidos através do *fitting* da Figura 36(b). Todos os  *fittings* foram do tipo exponencial duplo, assim como os utilizados no capítulo anterior. Nota-se que os tempos de recombinação aumentam sistematicamente com o aumento da espessura da camada de PMMA indicando que a passivação da superfície da perovskita funciona, e que provavelmente os tempos de recombinação mais longos estão relacionados a defeitos entre a interface da perovskita e do Spiro-MeOTAD, uma vez que estes são os que mais sofreram mudança com a passivação.

Tabela 5: tempos de recombinação característico, coeficientes e R-square dos  *fittings*

<i>Amostra</i>	$n_1 (x10^{14} cm^{-3})$	$\tau_1 (\mu s)$	$n_2 (x10^{14} cm^{-3})$	$\tau_2 (\mu s)$	$R^2$
<i>CTE-SC</i>	$2,59 \pm 0,16$	$0,38 \pm 0,10$	$3,04 \pm 0,23$	$7,70 \pm 1,0$	0,990
<i>1PMMA</i>	$4,62 \pm 0,95$	$1,14 \pm 0,27$	$3,44 \pm 0,19$	$24,0 \pm 3,8$	0,991
<i>5PMMA</i>	$5,79 \pm 1,10$	$1,49 \pm 0,40$	$5,24 \pm 0,33$	$28,0 \pm 5,6$	0,989
<i>10PMMA</i>	$5,42 \pm 0,56$	$2,03 \pm 0,45$	$3,21 \pm 0,33$	$29,2 \pm 9,1$	0,988

A fim de investigar os acúmulos de carga, foi realizado espectroscopia de impedância elétrica nas amostras. A Figura 37 mostra os resultados de capacitância em função da frequência de todas as amostras. Houve redução da capacitância de baixa frequência ( $<10^3$  Hz, Região 1 na Figura 37) com aumento da espessura da camada de PMMA, entretanto o platô não foi atingido, indicando que estes mecanismos ainda estão presentes. Como esta resposta é relacionada a acúmulo de portadores nas interfaces da PSC [121,122], pode-se assumir que

houve redução destes efeitos. Também houve redução da capacitância no platô em frequências intermediárias (entre 10 e 100 kHz, Região 2 da Figura 37), que está associado com a largura da região de depleção [123].

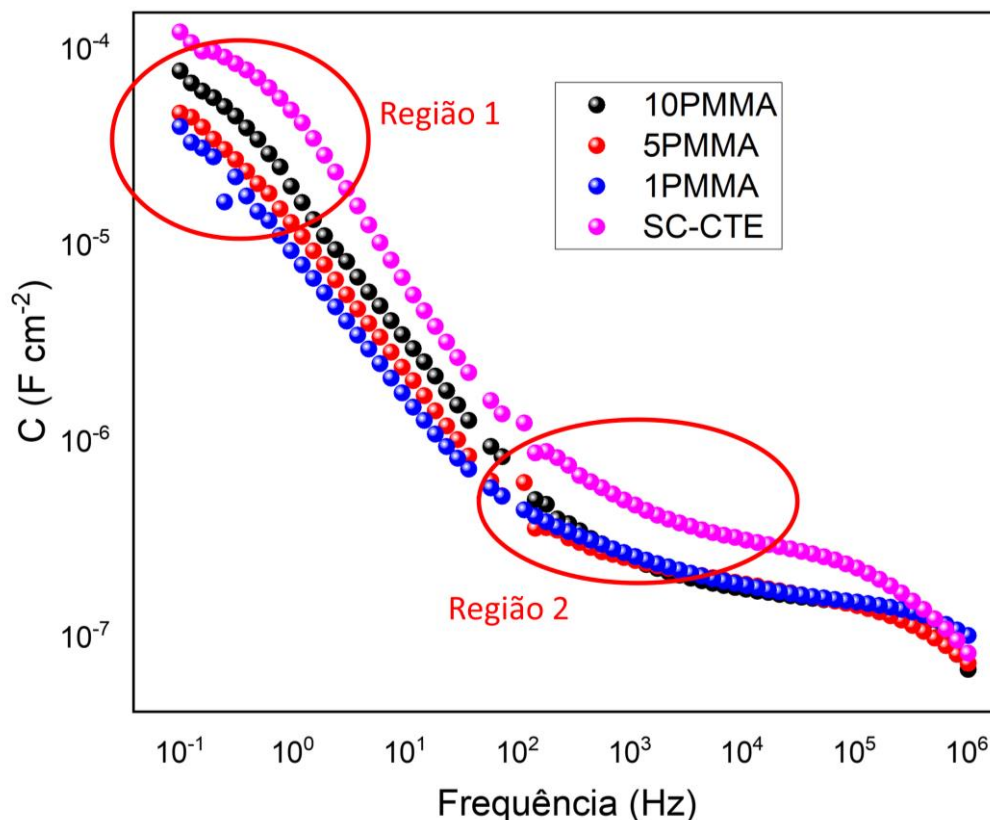


Figura 37: Impedância eletroquímica das amostras no escuro. As regiões destacadas correspondem a região de baixa frequência (Região 1) e de frequência intermediária (Região 2).

Considerando o aumento nos tempos característicos de recombinação, a redução no acúmulo relacionado a interfaces ou defeitos de *bulk*, que nenhuma alteração foi feita nas camadas sob a perovskita, de forma que sua dinâmica de crescimento não foi alterada, que o comportamento da mobilidade em função da rampa de tensão não está se alterando (o que indica que os defeitos de *bulk* continuam presentes influenciando da mesma forma o transporte dos portadores de carga) pode-se concluir que o uso da camada de PMMA está passivando os defeitos na interface entre a perovskita e o Spyro-MeOTAD, uma vez que este fato explicaria todos estes resultados. Vale mencionar que esta melhora na qualidade da PSC através da passivação com PMMA já foi observada na literatura para células solares com perovskita de CsPbI<sub>2</sub>Br [21], entretanto nenhum mecanismo foi proposto para explicar o efeito.

#### 4.2.2 Mxene como passivador da CTE

A passivação com Mxene de carbeto de titânio foi feita na tentativa de melhorar as propriedades de transporte da CTE, resultado já observado em alguns trabalhos da literatura com diferentes CTEs, gerando aumentos de até 6,5% com sua incorporação [146–149]. Para isso a Mxene foi misturada na solução da CTE antes de sua deposição nas concentrações de 0,4 %p e 0,8 %p. Novamente, as nomenclaturas utilizadas para as amostras nas discussões fazem alusão a estas concentrações na proporção volume-volume, *e.g.*, a amostra 0.3Mxene está relacionada a amostra que 0,4 %p de Mxene foi diluída na solução precursora de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Neste estudo, a amostra de controle também foi similar a CTE-SC, motivo pelo qual ela será referenciada por este nome nas discussões.



Figura 38: Arquitetura das células investigadas neste estudo. A concentração de Mxene foi variada e a amostra controle não possui incorporação de Mxene.

A Figura 39 mostra as melhores curvas de densidade de corrente em função da tensão de todas as amostras e a Tabela 6 mostra os parâmetros das células. A inserção de Mxene na solução da camada compacta causa um aumento de ECE das células e na  $J_{SC}$ , embora não aumente grandemente o  $V_{OC}$  e o FF. Este resultado isoladamente indica um possível aumento na extração de cargas, sem grandes alterações no potencial de *built-in* dos dispositivos, uma vez que a alteração deste causaria consequentemente uma mudança no  $V_{OC}$  [150].

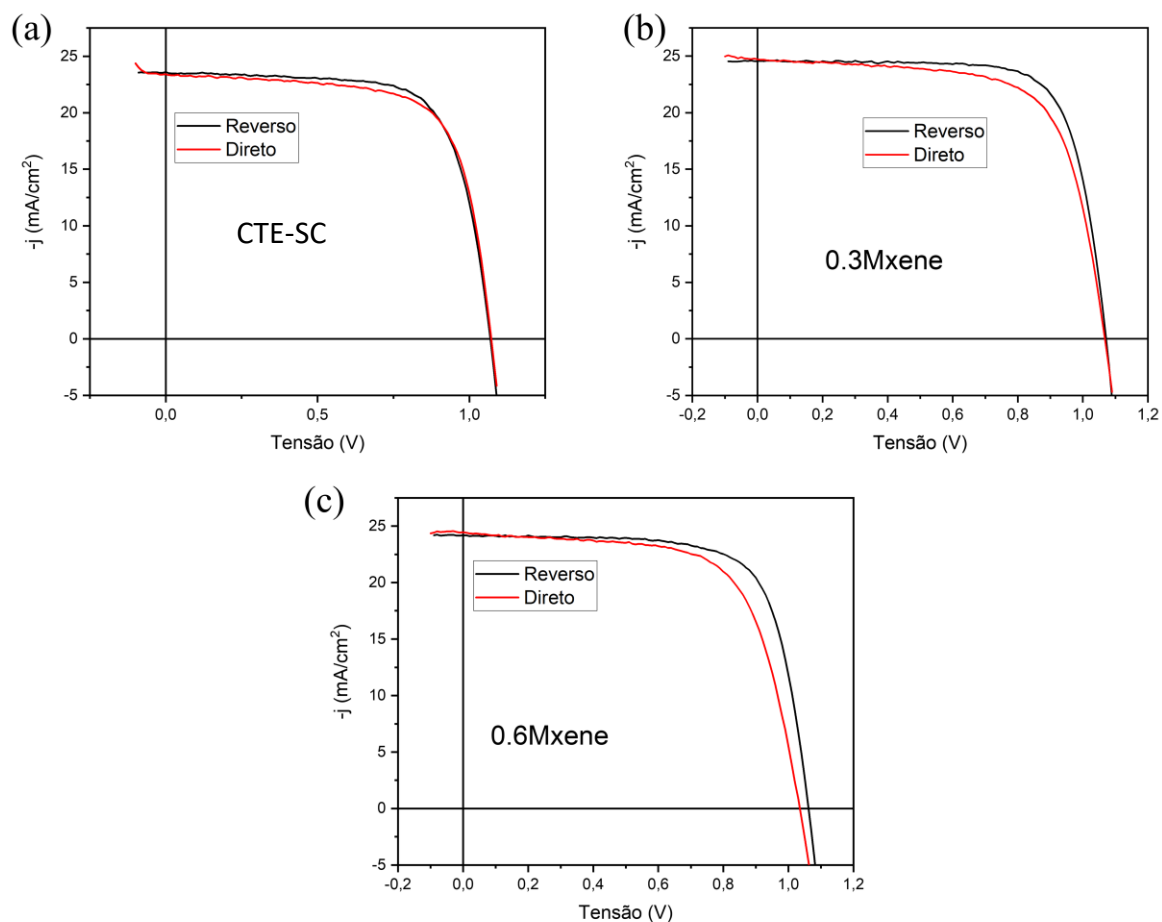


Figura 39: densidade de corrente em função da tensão das amostras (a) CTE-SC (controle); (b) 0.3Mxene; 0.6Mxene.

Tabela 6: Parâmetros das células extraídos das medidas de JV

	Jsc (mA.cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	ECE (%)
<b>CTE-SC</b>				
Reverso	23,5 ± 0,9	1,07 ± 0,02	71 ± 2	17,9 ± 0,9
Direto	23,3 ± 0,9	1,07 ± 0,03	70 ± 2	17,6 ± 1,0
<b>0.3Mxene</b>				
Reverso	24,6 ± 1,0	1,07 ± 0,04	73,9 ± 1,5	19,5 ± 0,7
Direto	24,7 ± 1,6	1,07 ± 0,08	68,7 ± 1,9	18,1 ± 1,1
<b>0.6Mxene</b>				
Reverso	24,2 ± 0,8	1,06 ± 0,05	72,3 ± 1,6	18,6 ± 0,8
Direto	24,4 ± 1,1	1,03 ± 0,04	66,5 ± 1,8	16,8 ± 1,0

Os resultados de foto CELIV variando a rampa de tensão são mostrados na Figura 40. As rampas de tensão necessárias para obter um bom sinal de extração na amostra 0.6Mxene foram ligeiramente maiores que nas amostras 0.3Mxene e CTE-SC, entre 20000 V/s e 30000 V/s, entretanto, a critério de comparação este fato não deve ser relevante, uma vez que a informação do tipo de transporte é levantada a partir da tendência da mobilidade em função da rampa de tensão [41]. Os transientes com maior  $\Delta j$  foram os da amostra 0.3 Mxene, o que sugere que a densidade de portadores extraídos desta amostra foi maior que nas outras. Também é possível notar que não houve variação no formato do transiente com a adição de Mxene na CTE o que indica que os defeitos agindo na amostra possuem mesma natureza, causando o mesmo tipo de efeito dispersivo no transporte.

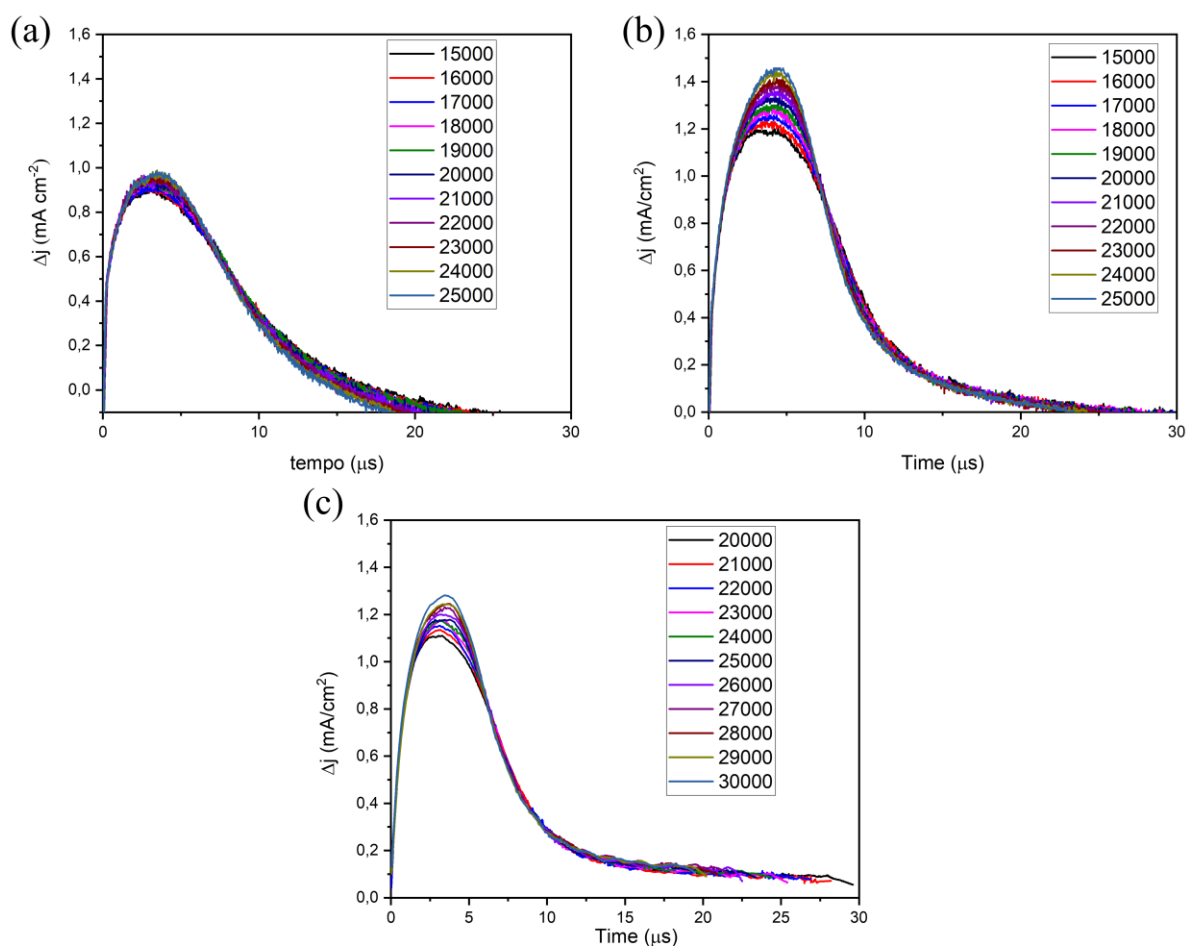


Figura 40: foto CELIV subtraído de CELIV para amostras (a) CTE-SC; (b) 0.3 Mxene; (c) 0.6Mxene.

A tendência nas mobilidades calculadas a partir das curvas corrobora essas observações feitas a partir dos transientes, como mostra a Figura 41(a) na qual todas as amostras apresentaram mesma tendência de queda na mobilidade em função da rampa de tensão, que como já discutido nas seções anteriores, está relacionado a diferença entre os tempos de captura e liberação por defeitos rasos nas amostras [38]. Além disso, a princípio a adição de Mxene na

CTE têm um efeito negativo na mobilidade, mas este efeito é revertido com o aumento da quantidade de Mxene utilizado, de forma que os valores de mobilidade obtidos a mesma taxa na amostra 0.6Mxene (20 a 25 kV/s) convergem para resultados semelhantes às da amostra CTE-SC. Contrariamente ao que ocorre com a mobilidade, a densidade de portadores extraídos na amostra 0.3Mxene é muito superior às das amostras CTE-SC e 0.6 Mxene. Este resultado pode estar associado a dois efeitos: (i) geração de portadores mais efetiva, (ii) maiores tempos de recombinação assistida por defeitos. Como a princípio não há nada que justifique geração mais efetiva de portadores, uma vez que a cristalização da perovskita na amostra 0.3Mxene pode ser considerada similar à cristalização na amostra 0.6Mxene, pode-se entender que a densidade de portadores maior nesta amostra está associada a (ii).

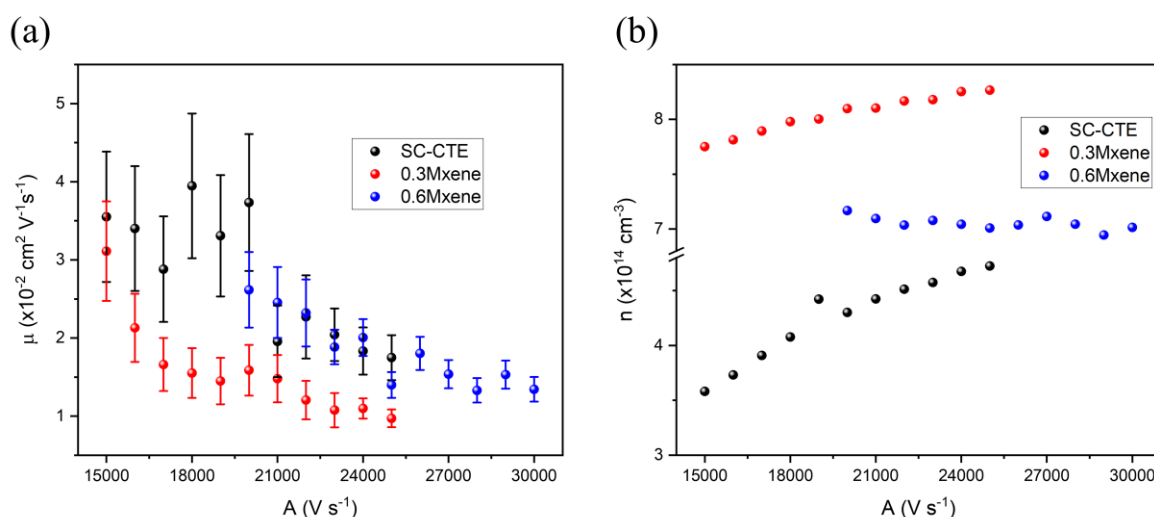


Figura 41: (a) mobilidade em função da rampa de tensão e (b) densidade de portadores em função da rampa de tensão das amostras.

A fim de investigar em maiores detalhes esta hipótese foi feito foto-CELIV variando o tempo de *delay* entre o pulso de luz e a rampa de tensão, os transientes são mostrados na Figura 42. Assim como nas amostras passivadas com PMMA o formato do pico de extração se altera de acordo com o tempo de *delay*, a interpretação aqui é a mesma, este fato está associado a um aumento nos efeitos dispersivos atuando, devido a presença de mais defeitos atuando no transporte [106]. Com relação aos picos de extração, é interessante notar que eles continuam presentes até 100  $\mu\text{s}$  de tempo de *delay* nas amostras 0.3Mxene e 0.6Mxene, esta observação indica mecanismos mais lentos de recombinação atuando nestas amostras. Outro fato que chama a atenção no pico de extração 0.3Mxene é o aparecimento de um possível pico duplo neles. Este resultado é interessante pois significaria que para determinados tempos de *delay* há

a separação no tempo característico de extração de elétrons e buracos (por isso dois picos, um para elétrons e outro para buracos), entretanto as curvas com a resposta de foto-CELIV para vários tempos de *delay* não possuem estes picos duplos, sugerindo que esta distorção no pico de extração está relacionado a algum artefato oriundo do processo de subtração das curvas.

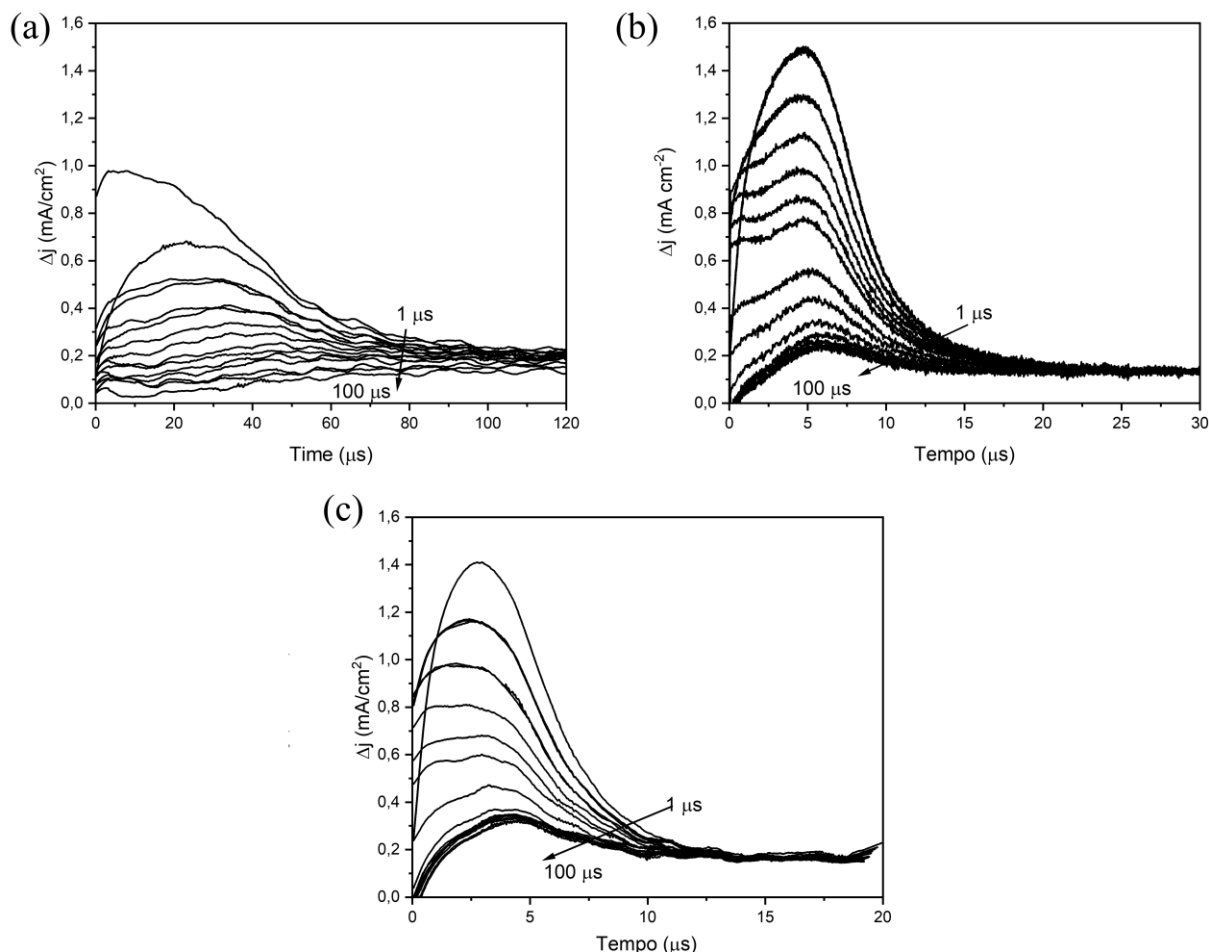


Figura 42: foto-CELIV variando o tempo de *delay* entre o pulso de luz e a rampa de tensão das amostras (a) CTE-SC; (b) 0.3Mxene; (c) 0.6Mxene.

A Figura 43 mostra a densidade de portadores em função do tempo de *delay* calculado a partir dos transientes da Figura 42. Foi necessário um *fitting* de decaimento exponencial duplo para obter um bom resultado nos dados da amostra CTE-SC, como mostrado na Figura 43(a). Por outro lado, para o *fitting* correto das amostras 0.3Mxene e 0.6Mxene foi necessário um *fitting* exponencial simples. Como o número de exponenciais é associado a diferentes defeitos agindo na recombinação SRH, um dominando os tempos mais curtos e outro dominando os tempos mais longos [41], o número de exponenciais menor nas amostras com Mxene é um indicativo de passivação de um destes defeitos e o valor de tempo característico das amostras

com Mxene sugere que é o defeito que domina a recombinação com tempos característicos menores.

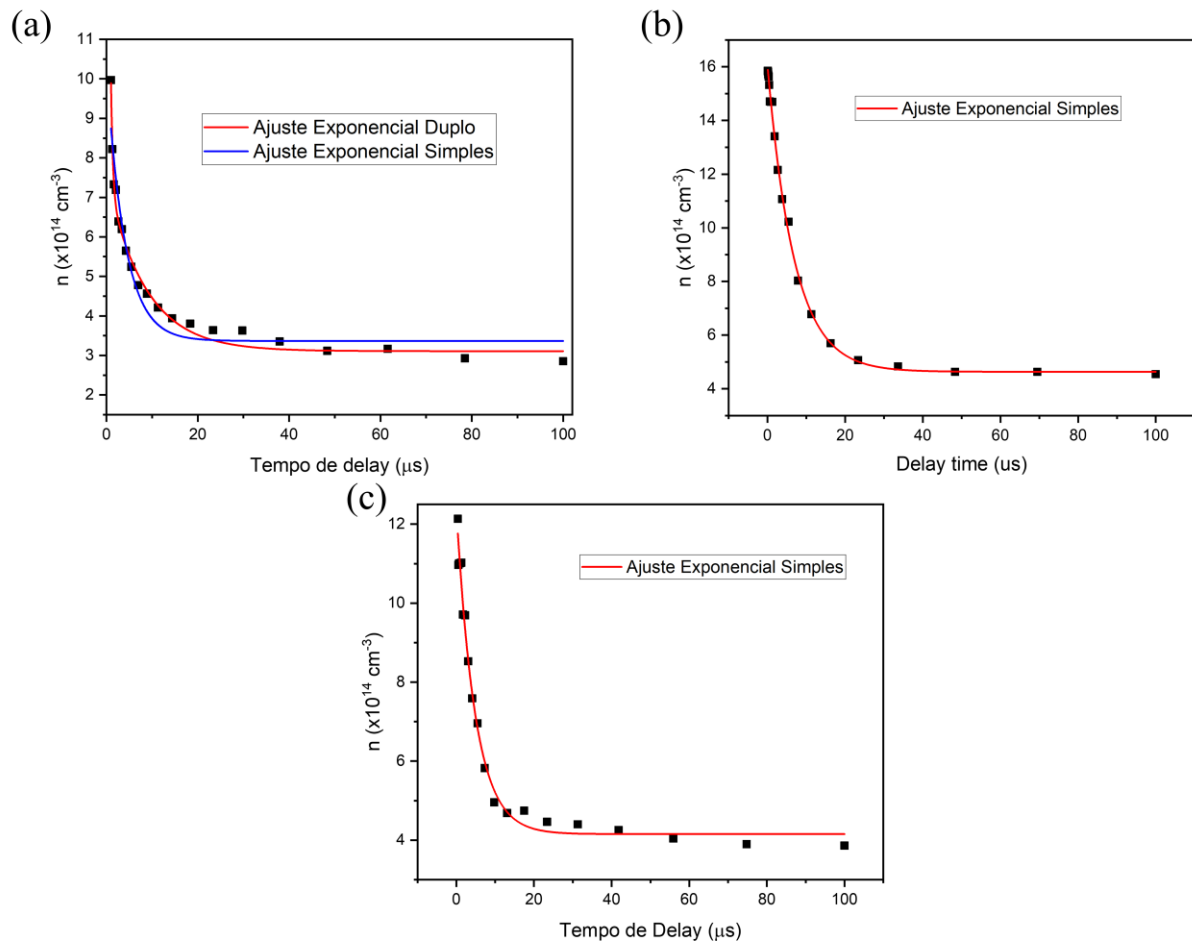


Figura 43: densidade de portadores em função do tempo de *delay* e ajustes utilizados para parametrização dos resultados para as amostras (a) CTE-SC; (b) 0.3Mxene; (c)0.6Mxene.

A Tabela 7 mostra os parâmetros utilizados nas parametrizações utilizadas na Figura 43. Como o número de exponenciais mudou entre a amostra CTE-SC que é a amostra de controle e as amostras 0.3Mxene e 0.6Mxene a comparação entre elas ficou comprometida, entretanto, é possível notar que o tempo de recombinação característico da amostra 0.3Mxene é menor que o tempo característico da amostra 0.6Mxene de forma que se pode assumir que os portadores recombinam a uma taxa mais lenta na amostra 0.3Mxene, justificando a densidade de portadores maior extraída nesta amostra.

Tabela 7: Tempos de recombinação das amostras, calculados através da parametrização das curvas de  $n \times \text{delay time}$ .

Amostra	$n_1$ ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ )	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	$n_2$ ( $\times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ )	$\tau_2$ ( $\mu\text{s}$ )	$R^2$
CTE-SC	$4,8 \pm 0,7$	$0,4 \pm 0,1$	$4,0 \pm 1,0$	$8,5 \pm 1,2$	0,987
0.3Mxene	$11,4 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,2$	-	-	0,998

<b>0.6Mxene</b>	$4,9 \pm 1,2$	$4,9 \pm 0,3$	-	-	0,991
-----------------	---------------	---------------	---	---	-------

A fim de levantar informações a respeito dos defeitos que foram passivados devido a adição de Mxene na CTE foi realizado EIE nas amostras. A Figura 44 mostra o espectro de capacitância das amostras em função da frequência no escuro e sob iluminação de um led branco com intensidade de  $72 \text{ mW/cm}^2$  obtidas através desta medida. No escuro, ocorre uma diminuição de capacitância desde  $10 \text{ Hz}$  até  $10^6 \text{ Hz}$  com a adição de Mxene com redução mais efetiva na amostra 0.3Mxene. Para frequências menores, nota-se valores de capacitância maiores para as amostras com Mxene, provavelmente por conta da não formação do platô entre  $10^1$  e  $10 \text{ Hz}$  na amostra CTE-SC. Com luz nota-se um aumento muito maior da capacitância de baixa frequência ( $<1000 \text{ Hz}$ ) nas amostras com Mxene do que na amostra CTE-SC e a mesma tendência da medida no escuro para altas frequências. Este aumento é interpretado como processos de acúmulo de íons e portadores nas interfaces [123]. Isto indica que a adição de Mxene está contribuindo de alguma forma para o aumento de acúmulo nas interfaces. Este aumento pode estar associado a formação de uma barreira entre a perovskita e a CTE, devido a adição de Mxene.

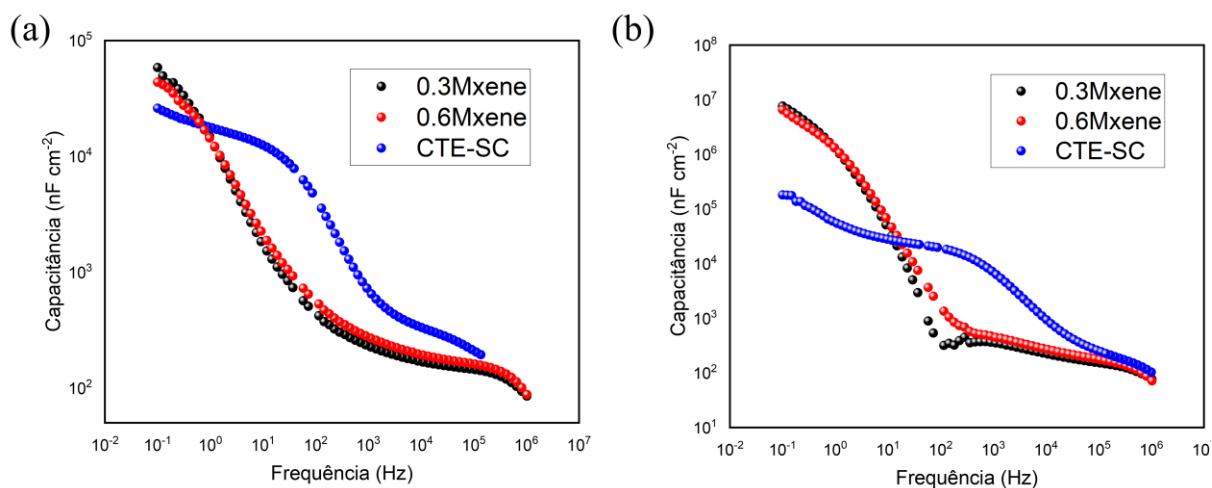


Figura 44: capacitância em função da frequência das amostras em (a) no escuro; (b) sob iluminação de led branco com intensidade de  $72 \text{ mW/cm}^2$ .

Caracterizações de XPS e UPS da camada compacta com Mxenes de carbeto de titânio 0.4% p e um filme apenas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram realizadas pelo grupo do LNMD para auxiliar na compreensão destes resultados. O que se encontrou, através do XPS foi que a adição de  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  no  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  desloca o nível 3d do Nb para energias de ligação menores. Através do UPS foi observado uma pequena redução nos níveis de energia do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com a adição das Mxenes de

carbeto de titânio. Os níveis de Fermi do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com 0.4 %p de Mxene foram de 4,03 e 4,10 eV, respectivamente. O mínimo da banda de condução foi encontrado como -7,59 eV e -7,75 eV para os filmes apenas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com Mxene respectivamente, e através do *bandgap* dos filmes (determinado através do espectro de absorção) foi possível determinar a posição do máximo da banda de valência de ambos os filmes permitindo assim a montagem do diagrama de bandas simplificado da célula solar com 0.4%p de  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  incorporada na camada compacta de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , mostrado em conjunto com as medidas de XPS e UPS na Figura 45. Através dos níveis de energia das amostras com Mxene nota-se um possível motivo pelo qual há a redução da recombinação: a extração de elétrons fica mais facilitada por conta do movimento mínimo da banda de condução para energias menores. Com isso, a extração de elétrons se torna mais eficiente, mitigando a recombinação na interface CTE/perovskita.

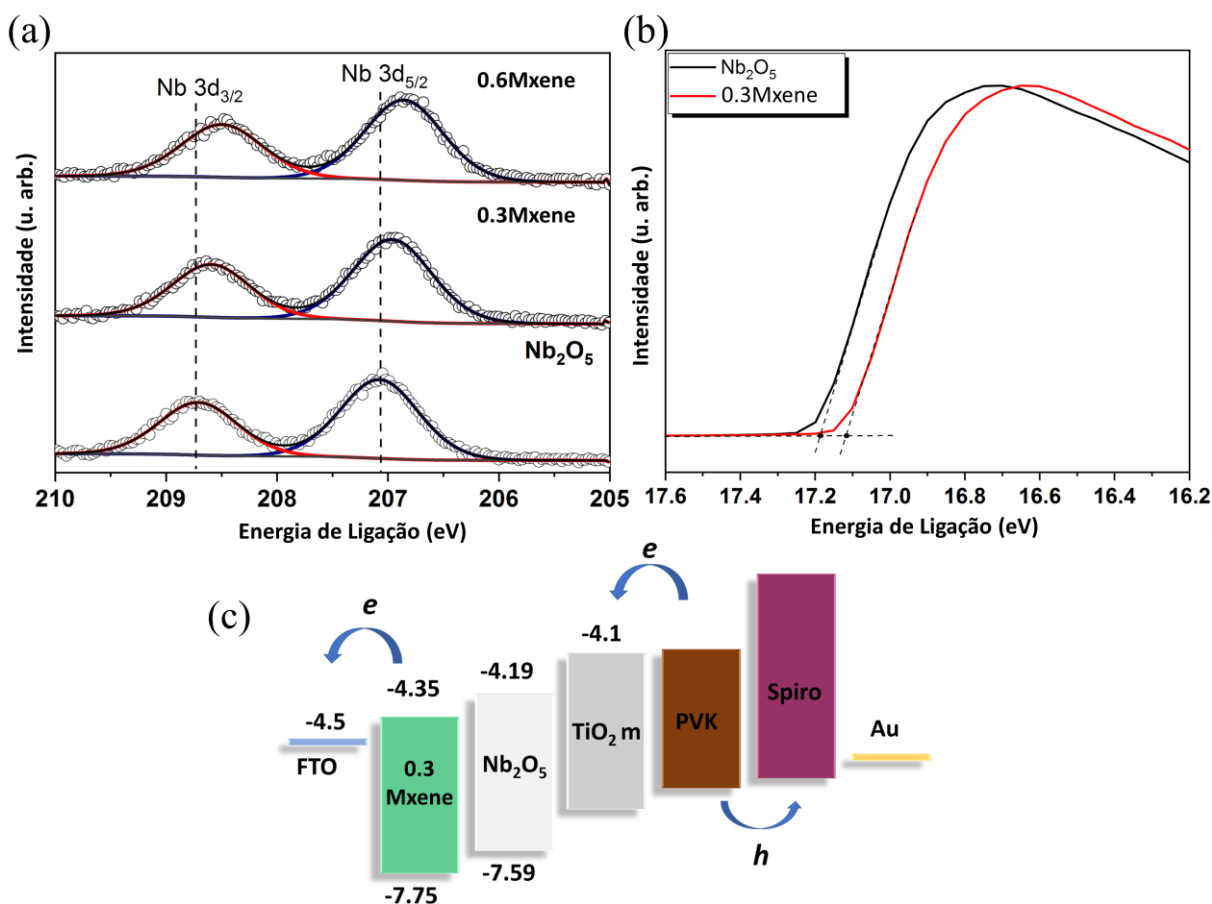


Figura 45: (a) XPS dos filmes finos utilizados como camadas compactas nas células solares, a legenda da figura indica em quais células os filmes compactos foram utilizados; (b) UPS dos filmes finos de controle ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e com 0,4 %p de Mxene; (c) diagrama simplificado de bandas da célula solar, montado a partir da identificação dos níveis de energia das camadas através das medidas realizadas em (a) e (b).

Os resultados indicam que a melhora nos parâmetros da célula está associada a uma melhor eficiência na extração das cargas devido as mudanças que ocorrem na recombinação

dos portadores. Enquanto a amostra padrão (CTE-SC) possui dois tempos característicos de recombinação, um com tempo bem baixo e outro com tempo um pouco mais longo, as amostras com Mxene possuem apenas um tempo característico com tempo mais longo, como discutido previamente nas Figuras Figura 42 e Figura 43. De acordo com as medidas de XPS e UPS, estes resultados estão atribuídos a extração mais eficiente de elétrons da camada compacta com Mxene de aditivo devido a uma redução da posição relativa da banda de condução. Ainda, de acordo com este resultado, o acúmulo de cargas mais proeminente nas células com Mxene de aditivo está relacionado à uma difusão iônica maior nestas células, necessitando maiores investigações para compreender os motivos que levam a este resultado.

### 4.3 Influência da adição de Br no transporte de cargas

Esta seção apresenta os estudos realizados em amostras com duas concentrações diferentes de Br na busca de se levantar o impacto de sua variação no funcionamento das células. Ambas as configurações são mostradas na Tabela 1. Para estes estudos foi adotada a configuração p-i-n devido a sua maior reprodutibilidade. Durante as investigações preliminares foi notado efeito de imersão da luz (EIL) nestas amostras, aproveitando disso, os estudos também foram realizados variando o tempo de exposição à luz a fim de se investigar se a quantidade de Br tinha alguma relação com o EIL.

A Figura 46 mostra as medidas de J-V das amostras 5Br e 17Br. É importante frisar que as medidas foram feitas utilizando LED branco, com potência de emissão menor que da luz 1,5 AM, de forma que os valores de  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$  e ECE estão subestimados. Da Figura 46, fica evidente que o efeito é mais pronunciado na amostra 5Br na qual a variação máxima dos parâmetros foi de 31%, 42,5% e 3,3% contra 22,7%, 18,4% e 21,2% da 17Br em  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$  e FF, respectivamente. Anteriormente, o EIL foi atribuído a vários efeitos como: preenchimento de defeitos no bulk e interfaces [36], migração de íon gerando estrutura tipo alfinete na perovskita [151], segregação de fase com regiões ricas em brometo e ricas em iodeto [152–155] que reduz o *bandgap* no geral (efeito Hoke) [154].

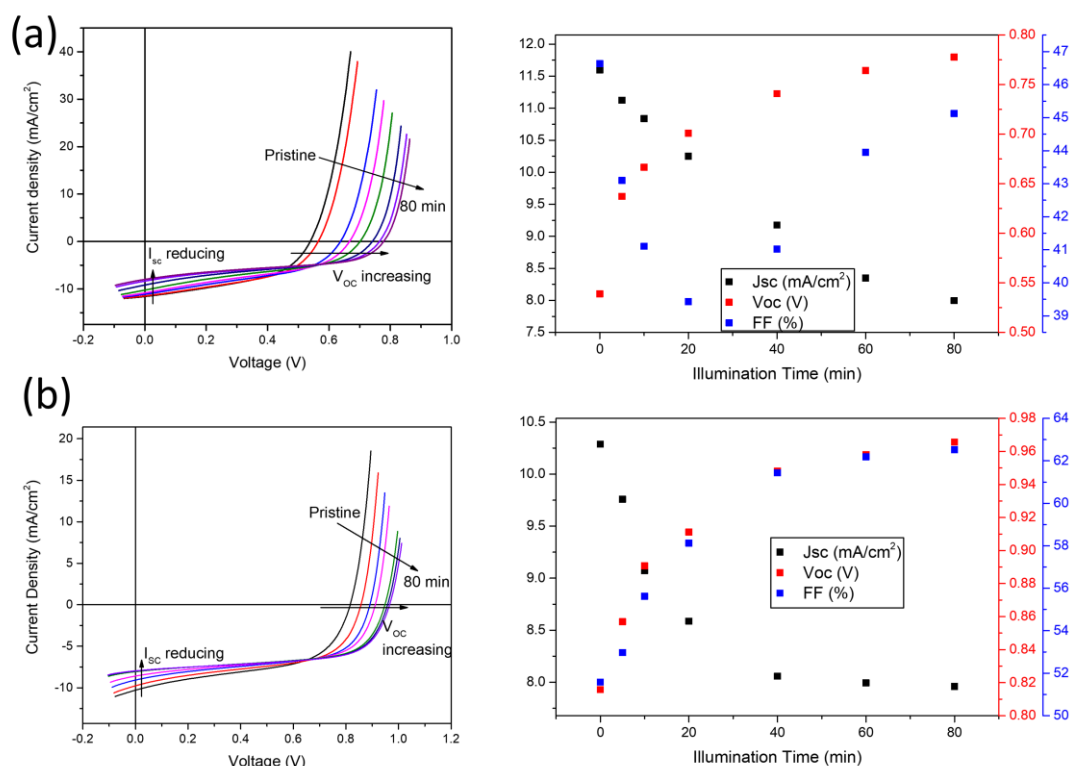


Figura 46: medidas J-V de amostras com diferentes tempos de iluminação e variação dos parâmetros da célula ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  e FF) em (a) amostra 5BR e (b) 17Br.

De acordo com a literatura, os portadores foto gerados são responsáveis pelo aumento no FF devido a neutralização de defeitos de *bulk*, como consequência ocorre um aprimoramento no transporte dos portadores de carga [36]. Desta forma é esperado um aumento na mobilidade dos portadores foto gerados com o aumento do tempo de imersão da luz. Para avaliar isto, medidas de foto-CELIV foram feitas em ambas as amostras com diferentes tempos de imersão da luz. A Figura 47 mostra os resultados da subtração do foto-CELIV de CELIV com diferentes rampas e tempos de iluminação. Independente do tempo de iluminação e da rampa de tensão o transporte é mais efetivo na amostra 17Br que possui um pico mais definido (menor  $t_{1/2}$ ). Apesar deste fato, a medida realizada a 50000 V/s apresenta um desvio interessante do restante dos resultados, uma mudança no formato do transiente e em sua intensidade para os maiores tempos de imersão da luz, indicando uma mudança no transporte, com a presença de mais defeitos rasos atuando [106]. O que subentende a criação de defeitos rasos no dispositivo devido ao EIL.

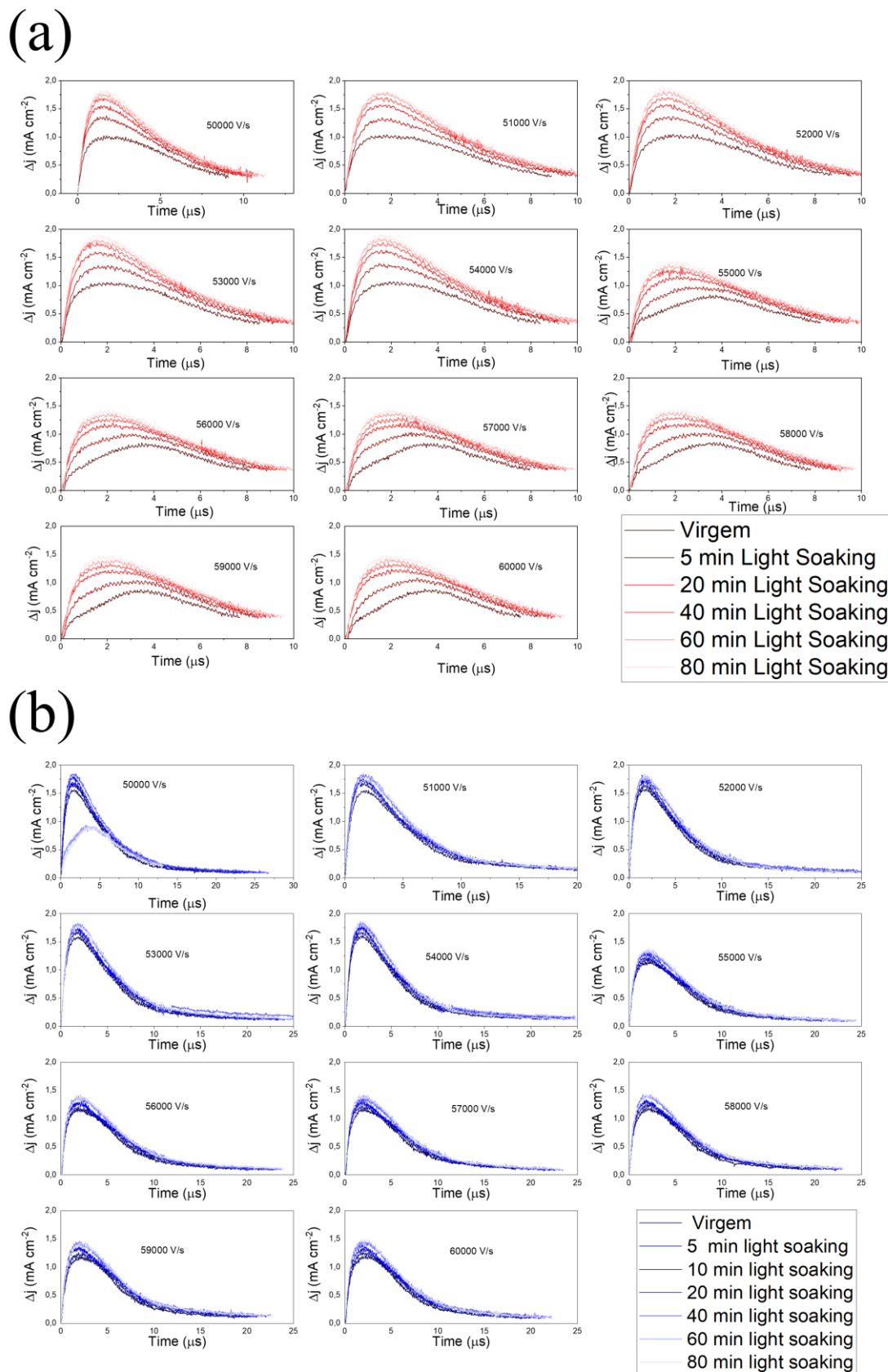


Figura 47: foto-CELIV subtraído de CELIV das amostras em (a) 5Br e (b) 17Br. Cada subquadro da Figura representa uma rampa de tensão com diferentes tempos de imersão da luz.

A presença deste efeito apenas para 50000 V/s pode estar associado ao tempo de captura e liberação dos defeitos rasos, esta rampa pode ser o limiar destes tempos no dispositivo, o que implica que para rampas mais rápidas os portadores são extraídos tão rapidamente que não há tempo destes defeitos rasos participarem ativamente do transporte, o que gera um efeito aparente de eles não estarem presentes na amostra. A participação destes defeitos no transporte de portadores tem como efeito a redução da mobilidade e da densidade de portadores, e consequentemente da redução da intensidade do transiente e o deslocamento de seu ponto de máximo para tempos maiores, como observado na Figura 47.

A Figura 48 mostra os cálculos de mobilidade e densidade dos portadores foto-gerados de ambas as amostras, calculados das medidas da Figura 47. Independente da rampa de tensão a mobilidade da amostra 5Br tende a aumentar com o tempo de imersão da luz, saturando em  $22 \pm 2$  minutos de acordo com o *fitting* dos resultados. O mesmo ocorre com a densidade de portadores, mas o tempo de saturação neste caso é de  $17 \pm 3$  minutos. O mesmo não acontece com mobilidade da amostra 17Br, nela não há correlação clara entre o tempo de imersão da luz e a mobilidade. Desconsiderando a medida feita a 50000 V/s a densidade de portadores aumenta com o tempo de imersão da luz com tempo de saturação em  $14 \pm 2$  minutos de acordo com o *fitting* dos dados.

Estes resultados indicam que há uma mudança entre o motivo de imersão da luz de acordo com a quantidade de Br na amostra. Para menor quantidade o efeito aparenta ter origem na melhoria da eficiência no transporte de cargas, que pode estar associado a uma redução dos efeitos dispersivos atuando que aumentam a mobilidade e a extração de cargas. Esta diminuição nos efeitos dispersivos pode estar associada ao preenchimento de defeitos rasos presentes na amostra por conta da iluminação [36]. Por outro lado, com quantidades maiores de Br o mesmo não ocorre e outro efeito está associado ao aumento na densidade de portadores extraídos.

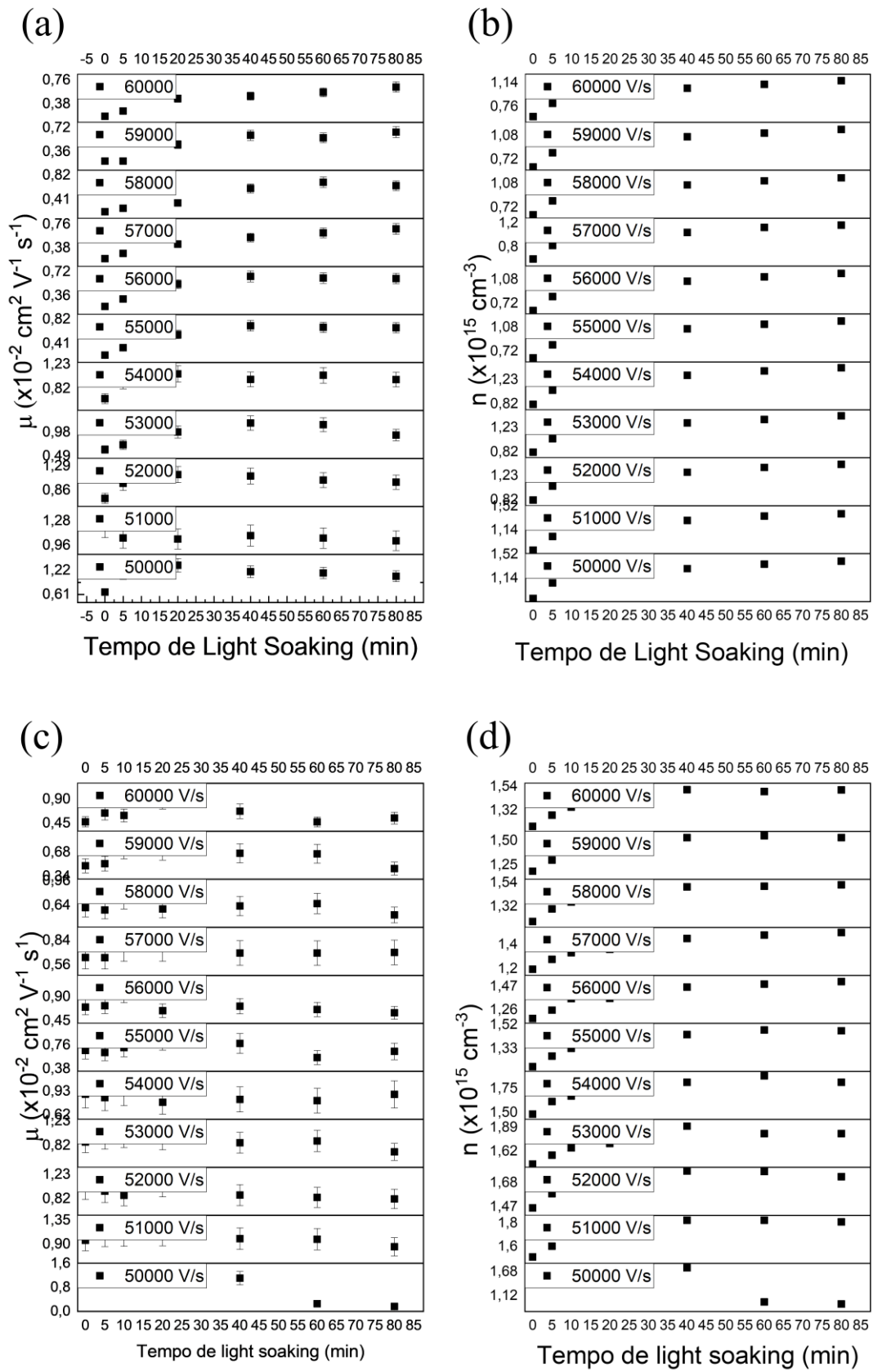


Figura 48: mobilidade em função do tempo de imersão da luz em diferentes rampas de tensão em (a) 5Br; (c) 17Br. Densidade de portadores em função do tempo de imersão da luz em diferentes rampas de tensão (b) 5Br; (d) 17Br.

Como existem defeitos dispersivos influenciando na mobilidade, é importante entender como a recombinação se altera devido à imersão da luz, pois o preenchimento de defeitos a priori alteraria os tempos característicos de recombinação da amostra. Para isso, foto-CELIV variando o tempo de *delay* entre o pulso de luz e a aplicação da rampa de tensão foi efetuado, os transientes são mostrados na Figura 49. Pelo formato dos transientes, pode-se afirmar que o transporte vai ficando menos dispersivo conforme o tempo de imersão da luz, como já tinha sido discutido nos parágrafos anteriores, conforme o tempo de imersão da luz aumenta a definição do pico aumenta, assim como sua largura diminui. Como o efeito na mobilidade já havia sido investigado e a falta de definição para tempos de *delay* próximos a 100  $\mu$ s para a amostra 5Br é muito ruim, estas não foram calculadas.

A Figura 50 mostra o plote de densidade de portadores em função do tempo de *delay* para ambas as amostras. Como pode-se notar, há uma tendência de queda no tempo de recombinação com o tempo de imersão da luz. É interessante notar que após uma redução inicial, após aproximadamente 40 minutos de iluminação ocorre um aumento nos tempos de recombinação de ambas as amostras. Apesar deste aumento, pode-se notar que a amostra 5Br apresentou uma saturação em seu tempo de recombinação após 40 minutos enquanto a amostra 17Br continuou a ter seu tempo de recombinação característico aumentando.

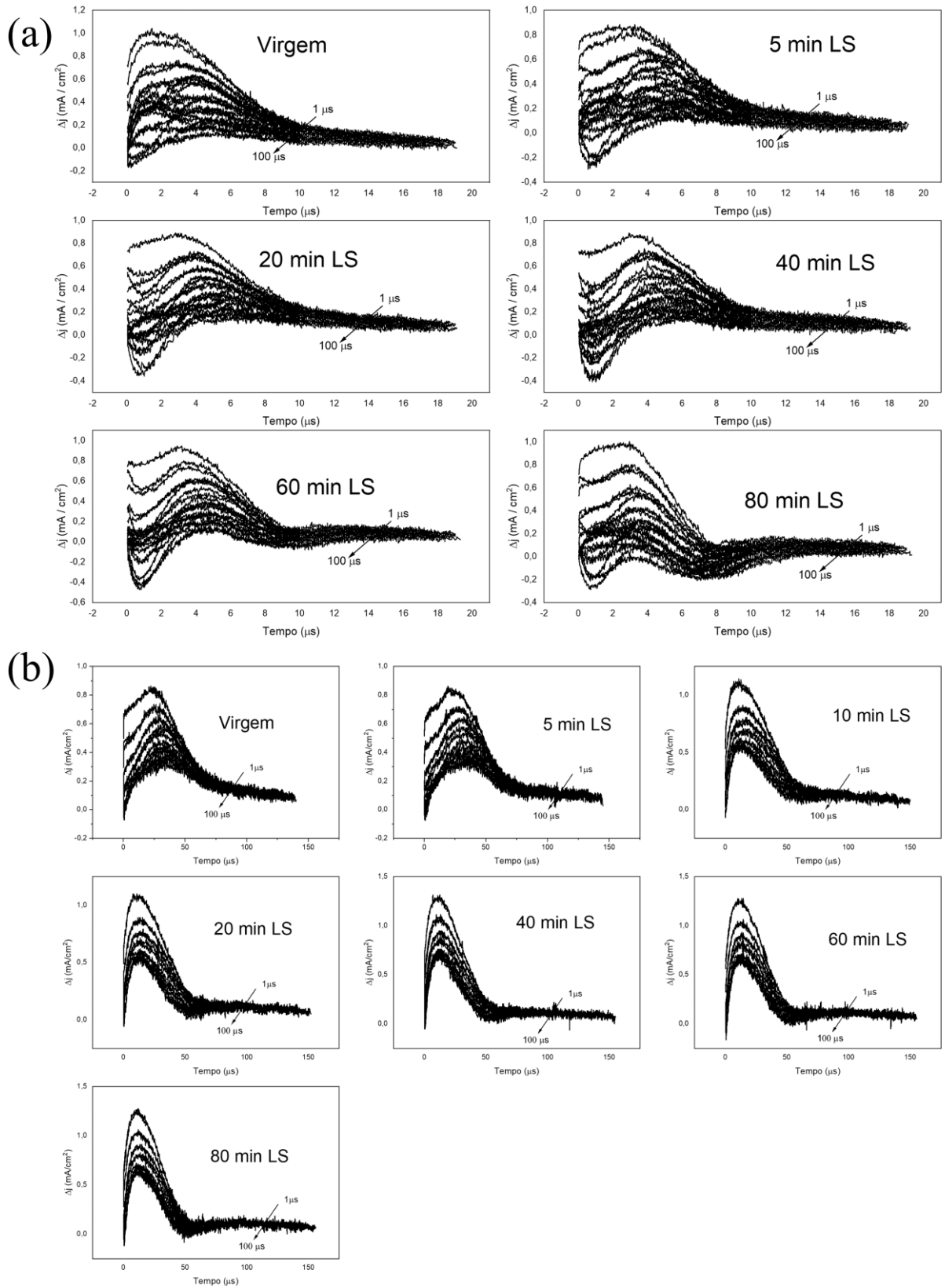


Figura 49: transientes para diferentes tempos de imersão da luz na amostra: (a) 5Br e (b) 17Br

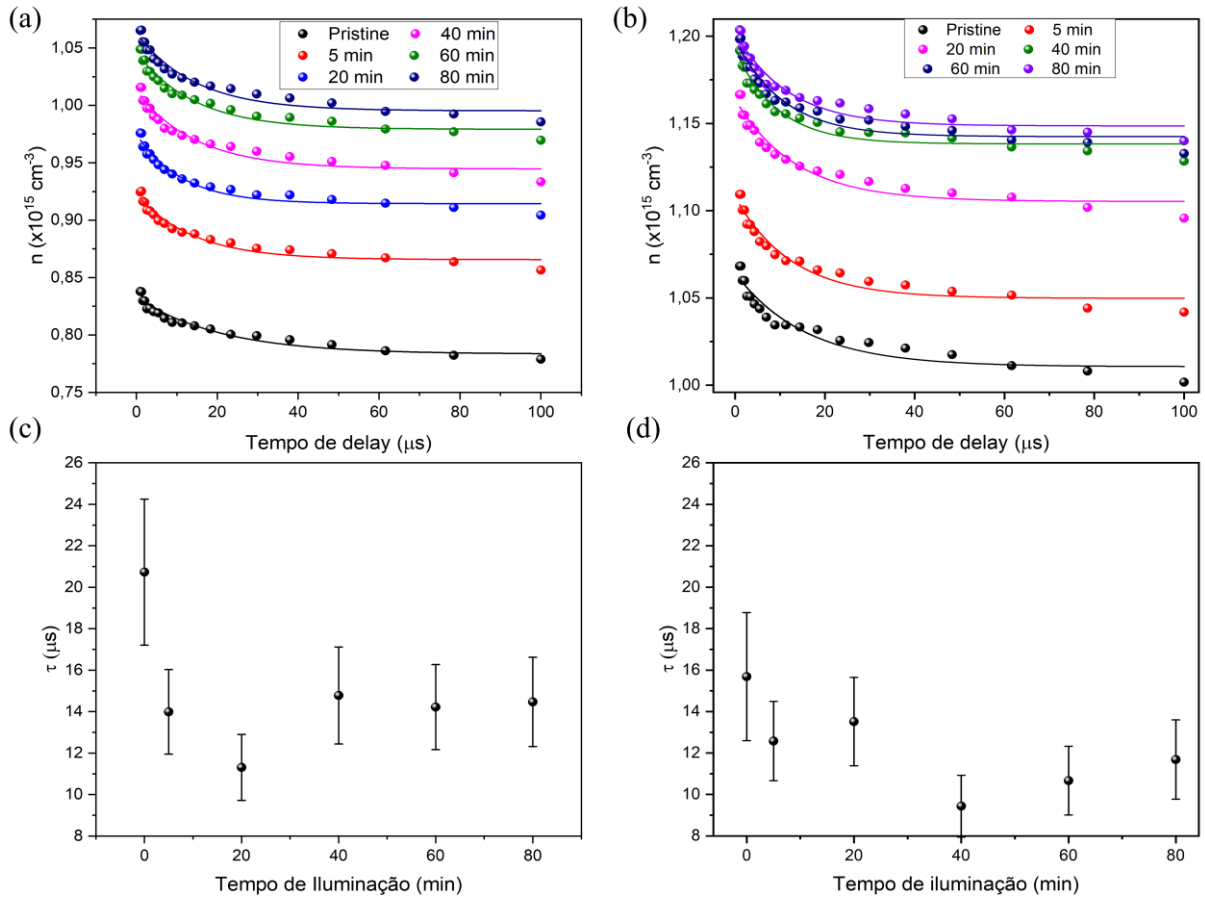


Figura 50: densidade de portadores extraídos para as amostras (a) 5Br, (b) 17Br. Tempos de recombinação calculados a partir do *fitting* para (c) dos resultados de (a) e (d) dos resultados de (b).

Um possível efeito para explicar o efeito de imersão da luz é o preenchimento de defeitos [36], que é interpretado como um aumento das cargas acumuladas na amostra. Para caracterizar os mecanismos de preenchimento de defeitos com o LS EIE no escuro foi realizada nas amostras. Os resultados de capacitância em função da frequência são mostrados na Figura 51, nenhuma diferença é notada entre a amostra virgem e com 5 minutos de iluminação para amostra 17Br, como mostrado na Figura 51(b). Como observado nas medidas J-V e CELIV, este tempo de LS causa mudanças no comportamento elétrico da amostra. Desta forma este resultado no espectro C-V para a amostra 17Br indica que o preenchimento de defeitos não é o mecanismo responsável para o efeito LS. Por outro lado, a amostra 5Br apresenta um grande aumento nas capacitâncias de alta e baixa frequência, que pode ser atribuída ao acúmulo de cargas no bulk e movimento iônico, respectivamente [36,51].

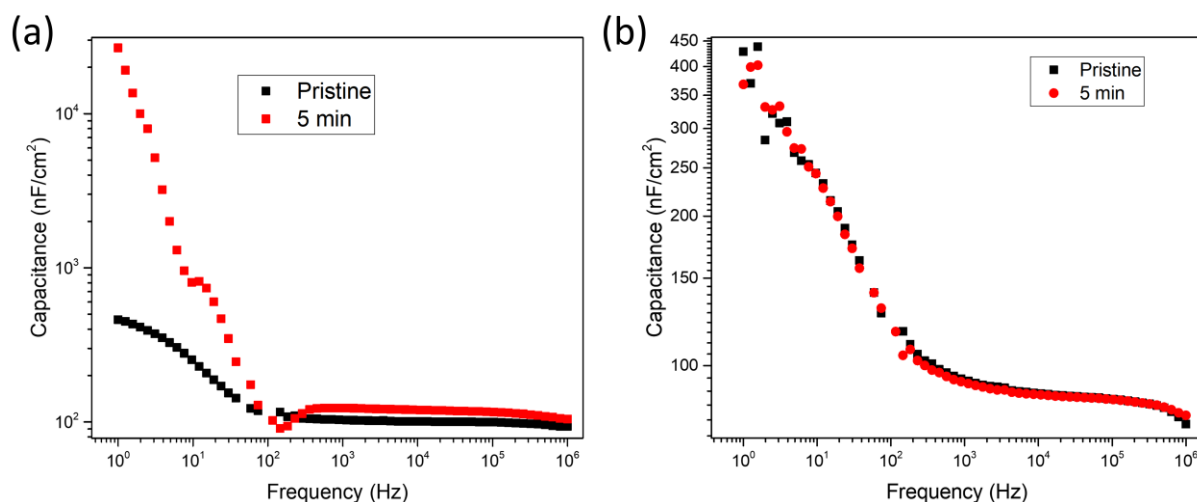


Figura 51: capacitância em função da frequência para as amostras (a) 5Br; (b) 17Br.

Pode-se assumir que a quantidade de Br na perovskita está mudando o mecanismo responsável pela EIL. Com o aumento da quantidade de Br mudanças estruturais e eletrônicas são causadas na perovskita conforme o grau de empacotamento do cristal aumenta [156] e uma mudança local da banda de valência para valores maiores devido a segregação fotoinduzida de fases ocorre [157]. Este último, inclusive é bastante sério, uma vez que aumenta a recombinação SRH [158].

Primeiramente, para baixas quantidades de Br, a causa do efeito imersão da luz está associada ao acúmulo de portadores no bulk e deslocamento iônico, como discutido. Estes efeitos são responsáveis também pela diminuição do tempo de recombinação e aumento das cargas extraídas, como verificado nas Figura 48 e Figura 50. Com o aumento da quantidade de Br, até 17%, a segregação de fases domina a imersão da luz. Esta hipótese é fundamentada na ausência de mudança no espectro C-f da amostra 17Br. Além disso, a mudança local da banda de valência devido a segregação fotoinduzida dos íons de Br e I justificam a diminuição dos tempos de recombinação com o tempo de imersão da luz observados, uma vez que estas regiões atuam como pontos de recombinação SRH [152].

Em suma, a utilização de CELIV e EIE combinadas em CSPs com diferentes quantidades de Br permitiram a determinação da mudança no mecanismo dominando o EIL. Entretanto, algumas questões ainda não foram respondidas e nem propriamente discutidas. É importante frisar que estudos adicionais são necessários no sentido de se buscar respostas para algumas das questões que ficaram em aberto e confirmação das hipóteses levantadas.

## 5 Conclusão

O uso da técnica CELIV combinado com espectroscopia de impedância elétrica é ferramenta poderosa para investigar efeitos que ocorrem nas células solares de perovskita. Talvez, a única deficiência apresentada por esta combinação de técnicas para caracterizar o transporte de cargas é que ela se torna qualitativa, em determinado nível, não permitindo apontamentos a respeito da natureza dos defeitos que estão se alterando conforme as mudanças nas amostras. Porém, vale a pena ressaltar que com o uso apropriado de simulações utilizando as condições de contorno corretas (de acordo com cada situação) para parametrizar os resultados, este problema pode ser corrigido. Outra abordagem válida é o uso da literatura conhecida para ponderar sobre estas naturezas, principalmente se o dispositivo já for bem conhecido na literatura, o que nem sempre ocorre. Através da aplicação desta combinação neste trabalho foi possível investigar duas configurações diferentes de células solares de perovskita (CSPs), estudando o impacto da mudança da forma de deposição de camada transportadora de elétrons (CTE) no transporte elétrico, a influência do uso de camadas de passivação e da quantidade de Br na perovskita de íons mistos. As conclusões de cada caso seguem nos próximos parágrafos.

A mudança da forma de deposição da CTE aumenta a histerese da célula na medida de J-V, através das informações levantadas pelo uso das técnicas mencionadas, pode-se conjecturar que esta piora está associada a dois fatores: (i) a mudança da deposição altera os contornos de grão da perovskita fazendo com que eles influenciem negativamente o transporte elétrico; (ii) uma piora na qualidade da interface da perovskita com mudança na forma de deposição das camadas transportadoras. Ambos os fatores geram um aumento de recombinação assistida por defeitos devido ao acúmulo de carga em armadilhas presentes nas regiões de interface e *bulk*. O aumento na densidade de armadilhas nessas regiões está provavelmente relacionado a uma mudança na cristalização da perovskita devido a mudança nas propriedades da superfície do substrato.

Com relação a passivação com PMMA houve uma melhora nas propriedades da célula, associada a um aumento dos tempos característicos de recombinação, que mesmo com a redução na mobilidade dos portadores devido a adição da camada de PMMA permitiu um aumento na densidade de portadores extraída. O aumento do tempo de recombinação pode estar associado a uma melhora na interface entre a perovskita e a camada transportadora de buracos, uma vez que o PMMA planifica a superfície da perovskita reduzindo sua rugosidade. Os

resultados de impedância apontam justamente para a redução de acúmulo nas interfaces da célula com o aumento da concentração de PMMA.

A passivação da CTE com Mxene melhorou os parâmetros da célula, mas aumentou a histerese presente nas curvas J-V. Estes resultados podem estar associados a mudança na recombinação assistida por defeitos que mudou radicalmente com a adição desta camada. Enquanto para células sem Mxene dois tempos característicos foram encontrados, sugerindo a presença de dois centros de recombinação agindo com tempos característicos diferentes, na célula com Mxene apenas um tempo característico foi encontrado. Este resultado é indicativo da passivação de um dos centros de recombinação, responsável pelo aumento da densidade de portadores extraídos. Mesmo assim, houve redução da mobilidade dos portadores e aumento do acúmulo de cargas na interface, o que pode ser uma justificativa para o aumento da histerese da amostra.

O estudo da variação da quantidade de Br na perovskita mostrou que há uma mudança no mecanismo dominando o efeito de imersão da luz conforme a quantidade de Br na perovskita. Para baixas quantidades de Br, a causa do efeito imersão da luz está associada ao acúmulo de portadores no bulk e deslocamento iônico, enquanto para grandes quantidades o efeito é causado por conta de segregação de fases de perovskita ricas em Iodeto ou Brometo.

## 6 Produções científicas

### 6.1 Artigos publicados

**Paper 1:** FERNANDES, SILVIA LETICIA ; GARCIA, LARISSA DE OLIVEIRA ; RAMOS JR, ROBERTO DE AGUIAR ; AFFONÇO, LUCAS JORGE ; BAGNIS, DIEGO ; VILAÇA, RODRIGO ; PONTES, FENELON MARTINHO ; DA SILVA, JOSE HUMBERTO DIAS ; GRAEFF, CARLOS F.O. . The role of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> deposition process on perovskite solar cells. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, v. 14, p. 043703, 2022.

**Paper 2:** DOS SANTOS, STEVAN B. O. ; BORATTO, MIGUEL H. ; RAMOS, ROBERTO A. ; SCALVI, LUIS V.A. . Influence of Pb<sup>2+</sup> doping in the optical and electro-optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films. *MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS*, v. 278, p. 125571, 2022.

**Paper 3:** BORATTO, MIGUEL H. ; NOZELLA, NATAN L. ; RAMOS, ROBERTO A. ; SILVA, RAFAEL APARECIDO DA ; GRAEFF, CARLOS F. O. . Flexible conductive blend of natural rubber latex with PEDOT:PSS. *APL Materials*, v. 8, p. 121107, 2020.

**Paper 4:** FERNANDES, SILVIA L. ; AFFONÇO, LUCAS J. ; JUNIOR, ROBERTO A. R. ; DA SILVA, JOSÉ H. D. ; LONGO, ELSON ; GRAEFF, CARLOS F. DE O. . Niobium Oxide Films Deposited by Reactive Sputtering: Effect of Oxygen Flow Rate. *Jove-Journal of Visualized Experiments*, v. 1, p. e59929, 2019.

### 6.2 Patentes depositadas

BORATTO, MIGUEL H. ; GRAEFF, C. F. O. ; NOZELLA, N. L. ; JUNIOR, ROBERTO A. R. ; RAMOS JUNIOR, ROBERTO AGUIAR . **MÉTODO DE OBTENÇÃO DE FITA FLEXÍVEL CONDUTORA E FITA FLEXÍVEL CONDUTORA OBTIDA**. 2020, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10202002576, título: "MÉTODO DE OBTENÇÃO DE FITA FLEXÍVEL CONDUTORA E FITA FLEXÍVEL CONDUTORA OBTIDA", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 23/12/2020

## REFERÊNCIAS

- [1] A. Luke and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2nd ed. (Jhon Willey & Sons Inc, 2003).
- [2] J. Chandrasekaran, D. Nithyaprakash, K. B. Ajjan, S. Maruthamuthu, D. Manoharan, and S. Kumar, *Hybrid Solar Cell Based on Blending of Organic and Inorganic Materials - An Overview*, Renewable and Sustainable Energy Reviews.
- [3] S. Koebrich, T. Bowen, and A. Sharpe, 2018 Renewable Energy Data Book, 2018.
- [4] S. L. Fernandes, Desenvolvimento de Células Solares de Perovskita Baseadas Em Filmes Óxidos Nanoestruturados, Doutorado, Universidade Estadual Paulista Prof Júlio de Mesquita Filho - Araraquara, 2016.
- [5] C. Yan, S. Barlow, Z. Wang, H. Yan, A. K. Y. Jen, S. R. Marder, and X. Zhan, *Non-Fullerene Acceptors for Organic Solar Cells*, Nature Reviews Materials 2018 3:3 3, 1 (2018).
- [6] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, and M. G. Kanatzidis, *All-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiency*, Nature **485**, 486 (2012).
- [7] P. Gao, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *Organohalide Lead Perovskites for Photovoltaic Applications*, Energy Environ Sci **7**, 2448 (2014).
- [8] S. Shao, J. Liu, G. Portale, H. H. Fang, G. R. Blake, G. H. ten Brink, L. J. A. Koster, and M. A. Loi, *Highly Reproducible Sn-Based Hybrid Perovskite Solar Cells with 9% Efficiency*, Adv Energy Mater **8**, 1702019 (2018).
- [9] F. Li et al., *A Cation-Exchange Approach for the Fabrication of Efficient Methylammonium Tin Iodide Perovskite Solar Cells*, Angewandte Chemie International Edition **58**, 6688 (2019).
- [10] J. Hermet, Theoretical Study of Protonic Conduction in Gd-Doped BaCeO<sub>3</sub>: An Electrolyte for Fuel Cell, Centrale Paris, 2013.
- [11] NREL, *Best Research-Cell Efficiency Chart*, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [12] M. GREEN, K. EMERY, Y. HISHIKAWA, W. WARTA, E. DUNLOP, D. BARKHOUSE, O. GUNAWAN, T. GOKMEN, T. TODOROV, and D. MITZI, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 40)*, Ieee Trans Fuzzy Syst **20**, 1114 (2012).
- [13] M. A. Aegerter, *Sol-Gel Niobium Pentoxide: A Promising Material for Electrochromic Coatings, Batteries, Nanocrystalline Solar Cells and Catalysis*, Solar Energy Materials and Solar Cells **68**, 401 (2001).

- [14] D. D. A. Barros Filho, P. P. Abreu Filho, U. Werner, and M. A. Aegerter, *Photoelectrochemical Properties of Sol-Gel Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Films*, *J Solgel Sci Technol* **8**, 735 (1997).
- [15] D. D. A. B. Filho, D. W. Franco, P. P. A. Filho, and O. L. Alves, *Niobia Films: Surface Morphology, Surface Analysis, Photoelectrochemical Properties and Crystallization Process*, *J Mater Sci* **33**, 2607 (1998).
- [16] A. Ghicov and P. Schmuki, *Self-Ordering Electrochemistry: A Review on Growth and Functionality of TiO<sub>2</sub>nanotubes and Other Self-Aligned MO<sub>x</sub> Structures*, *Chemical Communications* 2791 (2009).
- [17] S. L. Fernandes, A. C. Véron, N. F. A. Neto, F. A. Nüesch, J. H. Dias da Silva, M. A. Zaghete, and C. F. de O. Graeff, *Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Hole Blocking Layer for Hysteresis-Free Perovskite Solar Cells*, *Mater Lett* (2016).
- [18] X. Ling et al., *Room-Temperature Processed Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as the Electron-Transporting Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells*, *ACS Appl Mater Interfaces* **9**, 23181 (2017).
- [19] D. Shen, W. Zhang, Y. Li, A. Abate, and M. Wei, *Facile Deposition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Film as an Electron-Transporting Layer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells*, *ACS Appl Nano Mater* **1**, 4101 (2018).
- [20] S. L. Fernandes, L. G. S. Albano, L. J. Affonço, J. H. D. da Silva, E. Longo, and C. F. de O. Graeff, *Exploring the Properties of Niobium Oxide Films for Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells*, *Front Chem* **7**, 50 (2019).
- [21] B. Yuan, C. Li, W. Yi, F. Juan, H. Yu, F. Xu, C. Li, and B. Cao, *PMMA Passivated CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Film for Highly Efficient and Stable Solar Cells*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **153**, 110000 (2021).
- [22] Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin, and J. You, *Surface Passivation of Perovskite Film for Efficient Solar Cells*, *Nature Photonics* 2019 13:7 **13**, 460 (2019).
- [23] R. Wang et al., *Constructive Molecular Configurations for Surface-Defect Passivation of Perovskite Photovoltaics*, *Science* (1979) **366**, 1509 (2019).
- [24] J. Peng et al., *Interface Passivation Using Ultrathin Polymer–Fullerene Films for High-Efficiency Perovskite Solar Cells with Negligible Hysteresis*, *Energy Environ Sci* **10**, 1792 (2017).
- [25] J. M. Azpiroz, E. Mosconi, J. Bisquert, and F. de Angelis, *Defect Migration in Methylammonium Lead Iodide and Its Role in Perovskite Solar Cell Operation*, *Energy Environ Sci* **8**, 2118 (2015).

- [26] D. W. Ferdani, S. R. Pering, D. Ghosh, P. Kubiak, A. B. Walker, S. E. Lewis, A. L. Johnson, P. J. Baker, M. S. Islam, and P. J. Cameron, *Partial Cation Substitution Reduces Iodide Ion Transport in Lead Iodide Perovskite Solar Cells*, *Energy Environ Sci* **12**, 2264 (2019).
- [27] M. L. Petrus, J. Schlipf, C. Li, T. P. Gujar, N. Giesbrecht, P. Müller-Buschbaum, M. Thelakkat, T. Bein, S. Hüttner, and P. Docampo, *Capturing the Sun: A Review of the Challenges and Perspectives of Perovskite Solar Cells*, *Adv Energy Mater* **7**, 1700264 (2017).
- [28] A. Pockett, G. E. Eperon, N. Sakai, H. J. Snaith, L. M. Peter, and P. J. Cameron, *Microseconds, Milliseconds and Seconds: Deconvoluting the Dynamic Behaviour of Planar Perovskite Solar Cells*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 5959 (2017).
- [29] S. Meloni et al., *Ionic Polarization-Induced Current-Voltage Hysteresis in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells*, *Nat Commun* (2016).
- [30] Y. Yuan and J. Huang, *Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability*, *Acc Chem Res* **49**, 286 (2016).
- [31] Y. Yuan, Q. Wang, Y. Shao, H. Lu, T. Li, A. Gruverman, and J. Huang, *Electric-Field-Driven Reversible Conversion Between Methylammonium Lead Triiodide Perovskites and Lead Iodide at Elevated Temperatures*, *Adv Energy Mater* **6**, 1501803 (2016).
- [32] E. Mosconi, D. Meggiolaro, H. J. Snaith, S. D. Stranks, and F. de Angelis, *Light-Induced Annihilation of Frenkel Defects in Organo-Lead Halide Perovskites*, *Energy Environ Sci* **9**, 3180 (2016).
- [33] I. Levine, P. K. Nayak, J. T.-W. Wang, N. Sakai, S. van Reenen, T. M. Brenner, S. Mukhopadhyay, H. J. Snaith, G. Hodes, and D. Cahen, *Interface-Dependent Ion Migration/Accumulation Controls Hysteresis in MAPbI<sub>3</sub> Solar Cells*, *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 16399 (2016).
- [34] C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O'regan, A. Walsh, and M. Saiful Islam, *Ionic Transport in Hybrid Lead Iodide Perovskite Solar Cells*, *Nat Commun* (2015).
- [35] R. García-Rodríguez, D. Ferdani, S. Pering, P. J. Baker, and P. J. Cameron, *Influence of Bromide Content on Iodide Migration in Inverted MAPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells*, *J Mater Chem A Mater* **7**, 22604 (2019).
- [36] C. Zhao, B. Chen, X. Qiao, L. Luan, K. Lu, and B. Hu, *Revealing Underlying Processes Involved in Light Soaking Effects and Hysteresis Phenomena in Perovskite Solar Cells*, *Adv Energy Mater* **5**, 1500279 (2015).

- [37] C. Lin, S. Li, W. Zhang, C. Shao, and Z. Yang, *Effect of Bromine Substitution on the Ion Migration and Optical Absorption in MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells: The First-Principles Study*, ACS Appl Energy Mater **1**, 1374 (2018).
- [38] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, and J. Kočka, *Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon*, Phys Rev Lett **84**, 4946 (2000).
- [39] G. Juška, N. Nekrašas, K. Genevičius, J. Stuchlik, and J. Kočka, *Relaxation of Photoexcited Charge Carrier Concentration and Mobility in Mc-Si:H*, Thin Solid Films **451–452**, 290 (2004).
- [40] A. J. Mozer, G. Dennler, N. S. Sariciftci, M. Westerling, A. Pivrikas, R. Österbacka, and G. Juška, *Time-Dependent Mobility and Recombination of the Photoinduced Charge Carriers in Conjugated Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells*, Phys Rev B **72**, 035217 (2005).
- [41] M. SALA, *Investigations of Carrier Dynamics in Lead Halide Perovskites*, Master Thesis, ING - Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione, 2018.
- [42] O. Semeniuk, G. Juska, J. O. Oelerich, M. Wiemer, S. D. Baranovskii, and A. Reznik, *Charge Transport Mechanism in Lead Oxide Revealed by CELIV Technique*, Sci Rep **6**, 1 (2016).
- [43] A. Aukštuolis, M. Girtan, G. A. Mousdis, R. Mallet, M. Socol, M. Rasheed, and A. Stanculescu, *Measurement of Charge Carrier Mobility in Perovskite Nanowire Films by Photo-Celiv Method*, Proceedings of the Romanian Academy Series A - Mathematics Physics Technical Sciences Information Science **18**, 34 (2017).
- [44] M. T. Neukom, *Charge Carrier Dynamics of Methylammonium Lead-Iodide Perovskite Solar Cells*, (2016).
- [45] Y. Chen, J. Peng, D. Su, X. Chen, and Z. Liang, *Efficient and Balanced Charge Transport Revealed in Planar Perovskite Solar Cells*, ACS Appl Mater Interfaces **7**, 4471 (2015).
- [46] R. Soltani et al., *Improved Charge Carrier Dynamics in Polymer/Perovskite Nanocrystal Based Hybrid Ternary Solar Cells*, Physical Chemistry Chemical Physics **20**, 23674 (2018).
- [47] M. K. Jeon, R. T. Ginting, and J. W. Kang, *Impact of Short-Time Annealing of Methylammonium Lead Iodide on the Performance of Perovskite Solar Cells Prepared under a High Humidity Condition*, Molecular Crystals and Liquid Crystals **660**, 79 (2018).

- [48] M. Stephen, K. Genevičius, G. Juška, K. Arlauskas, and R. C. Hiorns, *Charge Transport and Its Characterization Using Photo-CELIV in Bulk Heterojunction Solar Cells*, *Polym Int* **66**, 13 (2017).
- [49] A. Pivrikas, N. S. Sariciftci, G. Juška, and R. Österbacka, *A Review of Charge Transport and Recombination in Polymer/Fullerene Organic Solar Cells*, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **15**, 677 (2007).
- [50] G. Juška, *Photo-CELIV Technique for the Investigations of Charge Carriers Transport and Recombination in the Organic Solar Cells*, *Renewable Energy and the Environment Optics and Photonics Congress* (2012), Paper EM3C.2 EM3C.2 (2012).
- [51] P. Lopez-Varo, J. A. Jiménez-Tejada, M. García-Rosell, S. Ravishankar, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, and O. Almora, *Device Physics of Hybrid Perovskite Solar Cells: Theory and Experiment*, *Adv Energy Mater* **8**, 1702772 (2018).
- [52] W. A. Laban and L. Etgar, *Depleted Hole Conductor-Free Lead Halide Iodide Heterojunction Solar Cells*, *Energy Environ Sci* **6**, 3249 (2013).
- [53] W. Liu and Y. Zhang, *Electrical Characterization of TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Heterojunction Solar Cells*, *J Mater Chem A Mater* **2**, 10244 (2014).
- [54] X. Xu, Z. Liu, Z. Zuo, M. Zhang, Z. Zhao, Y. Shen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Yang, and M. Wang, *Hole Selective NiO Contact for Efficient Perovskite Solar Cells with Carbon Electrode*, *Nano Lett* **15**, 2402 (2015).
- [55] W. Chen, Y. Wu, J. Liu, C. Qin, X. Yang, A. Islam, Y. B. Cheng, and L. Han, *Hybrid Interfacial Layer Leads to Solid Performance Improvement of Inverted Perovskite Solar Cells*, *Energy Environ Sci* **8**, 629 (2015).
- [56] M. Samiee, S. Konduri, B. Ganapathy, R. Kottokkaran, H. A. Abbas, A. Kitahara, P. Joshi, L. Zhang, M. Noack, and V. Dalal, *Defect Density and Dielectric Constant in Perovskite Solar Cells*, *Appl Phys Lett* **105**, 153502 (2014).
- [57] H. S. Duan, H. Zhou, Q. Chen, P. Sun, S. Luo, T. bin Song, B. Bob, and Y. Yang, *The Identification and Characterization of Defect States in Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Photovoltaics*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 112 (2014).
- [58] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, and J. Huang, *Origin and Elimination of Photocurrent Hysteresis by Fullerene Passivation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Planar Heterojunction Solar Cells*, *Nature Communications* 2014 5:1 **5**, 1 (2014).
- [59] I. Zarazua, G. Han, P. P. Boix, S. Mhaisalkar, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, J. Bisquert, and G. Garcia-Belmonte, *Surface Recombination and Collection Efficiency in*

- Perovskite Solar Cells from Impedance Analysis*, Journal of Physical Chemistry Letters **7**, 5105 (2016).
- [60] L. Contreras-Bernal, M. Salado, A. Todinova, L. Calio, S. Ahmad, J. Idígoras, and J. A. Anta, *Origin and Whereabouts of Recombination in Perovskite Solar Cells*, Journal of Physical Chemistry C **121**, 9705 (2017).
- [61] H. S. Kim, I. Mora-Sero, V. Gonzalez-Pedro, F. Fabregat-Santiago, E. J. Juarez-Perez, N. G. Park, and J. Bisquert, *Mechanism of Carrier Accumulation in Perovskite Thin-Absorber Solar Cells*, Nat Commun **4**, (2013).
- [62] E. J. Juarez-Perez, M. Wußler, F. Fabregat-Santiago, K. Lakus-Wollny, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann, and I. Mora-Sero, *Role of the Selective Contacts in the Performance of Lead Halide Perovskite Solar Cells*, Journal of Physical Chemistry Letters **5**, 680 (2014).
- [63] R. S. Sanchez, V. Gonzalez-Pedro, J. W. Lee, N. G. Park, Y. S. Kang, I. Mora-Sero, and J. Bisquert, *Slow Dynamic Processes in Lead Halide Perovskite Solar Cells. Characteristic Times and Hysteresis*, Journal of Physical Chemistry Letters **5**, 2357 (2014).
- [64] D. A. Jacobs, H. Shen, F. Pfeffer, J. Peng, T. P. White, F. J. Beck, and K. R. Catchpole, *The Two Faces of Capacitance: New Interpretations for Electrical Impedance Measurements of Perovskite Solar Cells and Their Relation to Hysteresis*, J Appl Phys **124**, (2018).
- [65] E. J. Juarez-Perez, R. S. Sanchez, L. Badia, G. Garcia-Belmonte, Y. S. Kang, I. Mora-Sero, and J. Bisquert, *Photoinduced Giant Dielectric Constant in Lead Halide Perovskite Solar Cells*, Journal of Physical Chemistry Letters **5**, 2390 (2014).
- [66] O. Almora, C. Aranda, I. Zarazua, and A. Guerrero, *Noncapacitive Hysteresis in Perovskite Solar*, ACS Energy Lett **209** (2016).
- [67] A. Guerrero, A. Bou, G. Matt, O. Almora, T. Heumüller, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, Y. Hou, and C. Brabec, *Switching Off Hysteresis in Perovskite Solar Cells by Fine-Tuning Energy Levels of Extraction Layers*, Adv Energy Mater **8**, 1 (2018).
- [68] E. Ghahremanirad, A. Bou, S. Olyaei, and J. Bisquert, *Inductive Loop in the Impedance Response of Perovskite Solar Cells Explained by Surface Polarization Model*, J. Phys. Chem. Lett **8**, 1402 (2017).
- [69] M. v. Kovalenko, L. Protesescu, and M. I. Bodnarchuk, *Properties and Potential Optoelectronic Applications of Lead Halide Perovskite Nanocrystals*, Science.

- [70] O. Almora, C. Aranda, and G. Garcia-Belmonte, *Do Capacitance Measurements Reveal Light-Induced Bulk Dielectric Changes in Photovoltaic Perovskites?*, *Journal of Physical Chemistry C* **122**, 13450 (2018).
- [71] *Photovoltaics and Electricity - U.S. Energy Information Administration (EIA)*, <https://www.eia.gov/energyexplained/solar/photovoltaics-and-electricity.php>.
- [72] L. Schmidt-Mende et al., *Roadmap on Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Semiconductors and Devices*, *APL Mater* **9**, 109202 (2021).
- [73] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, Md. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Dye-Sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers*, *Nat Chem* **6**, 242 (2014).
- [74] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics Solution Manual, 8th Edition*, Jhon Wiley & Sons.
- [75] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, 1 st (Cengage Learning, Harcourt, USA, 1976).
- [76] M. Sze, Simon and K. N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*, 1 st (Jhon Willey & Sons, New Jersey, USA, 2007).
- [77] O. Almora, *Hysteresis and Capacitive Features of Perovskite Solar Cells*, Jaume I de Castelló, 2020.
- [78] J. E. Parrott, *Radiative Recombination and Photon Recycling in Photovoltaic Solar Cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **30**, 221 (1993).
- [79] L. M. Pazos-Outón et al., *Photon Recycling in Lead Iodide Perovskite Solar Cells*, *Science* (1979) **351**, 1430 (2016).
- [80] R. N. Hall, *Electron-Hole Recombination in Germanium [21]*, *Physical Review*.
- [81] W. Shockley and W. T. Read, *Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons*, *Physical Review* **87**, 835 (1952).
- [82] W. Shockley and H. J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells*, *J Appl Phys* **32**, 510 (1961).
- [83] E. L. Unger, E. T. Hoke, C. D. Bailie, W. H. Nguyen, A. R. Bowring, T. Heumüller, M. G. Christoforo, and M. D. McGehee, *Hysteresis and Transient Behavior in Current-Voltage Measurements of Hybrid-Perovskite Absorber Solar Cells*, *Energy Environ Sci* **7**, 3690 (2014).

- [84] H.-S. Kim and N.-G. Park, *Correction to “Parameters Affecting  $I - V$  Hysteresis of  $CH_3NH_3PbI_3$  Perovskite Solar Cells: Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous  $TiO_2$  Layer”*, *J Phys Chem Lett* **5**, 3434 (2014).
- [85] E. Lim, C. Jo, and J. Lee, *A Mini Review of Designed Mesoporous Materials for Energy-Storage Applications: From Electric Double-Layer Capacitors to Hybrid Supercapacitors*, *Nanoscale* **8**, 7827 (2016).
- [86] L. Liu, H. Zhao, and Y. Lei, *Review on Nanoarchitected Current Collectors for Pseudocapacitors*, *Small Methods* **3**, 1800341 (2019).
- [87] D. L. Heald, P. F. Ordnung, J. G. Skalnik, and E. N. Nansen, *Thermodynamic Considerations of  $P-n$  Junction Capacitance*, *Solid State Electron* **16**, 1055 (1973).
- [88] J. J. Liou and F. A. Lindholm, *Improved Forward-voltage  $p/n$  Junction Space-charge Region Capacitance Based on Time-domain Reasoning*, *J Appl Phys* **62**, 565 (1998).
- [89] J. E. Parrott and L. Ph. Leonidou, *A General Theory of  $p-n$  Junction Capacitance*, *Physica Status Solidi (a)* **25**, 231 (1974).
- [90] J. E. PARROTT, *A Problem in the Calculation of Diffusion Capacitance*, *International Journal of Electronics* **47**, 561 (1979).
- [91] S. Nazerdeylami, *Dominant Recombination Mechanism in Perovskite Solar Cells: A Theoretical Study*, *Solar Energy* **206**, 27 (2020).
- [92] C. H. Seager, *Grain Boundaries in Polycrystalline Silicon*, [Http://Dx.Doi.Org/10.1146/Annurev.Ms.15.080185.001415](http://dx.doi.org/10.1146/annurev.ms.15.080185.001415) **15**, 271 (2003).
- [93] T. S. Sherkar, C. Momblona, M. Sessolo, H. J. Bolink, and L. Jan Anton Koster, *Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions*, **2**, (2017).
- [94] 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).
- [95] P. R. Cantwell, M. Tang, S. J. Dillon, J. Luo, G. S. Rohrer, and M. P. Harmer, *Grain Boundary Complexions*, *Acta Mater* **62**, 1 (2014).
- [96] J. an Yang, A. Xiao, L. Xie, K. Liao, X. Deng, C. Li, A. Wang, Y. Xiang, T. Li, and F. Hao, *Precise Control of  $PbI_2$  Excess into Grain Boundary for Efficacious Charge Extraction in Off-Stoichiometric Perovskite Solar Cells*, *Electrochim Acta* **338**, 135697 (2020).
- [97] D. Y. Son et al., *Self-Formed Grain Boundary Healing Layer for Highly Efficient  $CH_3NH_3PbI_3$  Perovskite Solar Cells*, *Nat Energy* **1**, 1 (2016).

- [98] E. M. Hutter, J. J. Hofman, M. L. Petrus, M. Moes, R. D. Abellón, P. Docampo, and T. J. Savenije, *Charge Transfer from Methylammonium Lead Iodide Perovskite to Organic Transport Materials: Efficiencies, Transfer Rates, and Interfacial Recombination*, *Adv Energy Mater* **7**, 1602349 (2017).
- [99] C. M. Wolff, P. Caprioglio, M. Stolterfoht, and D. Neher, *Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces*, *Advanced Materials* **31**, 1902762 (2019).
- [100] M. Stolterfoht et al., *The Impact of Energy Alignment and Interfacial Recombination on the Internal and External Open-Circuit Voltage of Perovskite Solar Cells*, *Energy Environ Sci* **12**, 2778 (2019).
- [101] M. Stolterfoht et al., *Visualization and Suppression of Interfacial Recombination for High-Efficiency Large-Area Pin Perovskite Solar Cells*, *Nature Energy* 2018 3:10 **3**, 847 (2018).
- [102] Q. An, P. Fassl, Y. J. Hofstetter, D. Becker-Koch, A. Bausch, P. E. Hopkinson, and Y. Vaynzof, *High Performance Planar Perovskite Solar Cells by ZnO Electron Transport Layer Engineering*, *Nano Energy* **39**, 400 (2017).
- [103] J. J. Yoo et al., *An Interface Stabilized Perovskite Solar Cell with High Stabilized Efficiency and Low Voltage Loss*, *Energy Environ Sci* **12**, 2192 (2019).
- [104] D. Shen, W. Zhang, Y. Li, A. Abate, and M. Wei, *Facile Deposition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Film as an Electron-Transporting Layer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells*, *ACS Appl Nano Mater* **1**, 4101 (2018).
- [105] LARISSA DE OLIVEIRA GARCIA, ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITAS DE CÁTIOS MISTOS, Universidade Estadual Paulista - Júlio de Mesquita Filho Câmpus de Bauru, 2022.
- [106] M. Neukom, S. Züfle, S. Jenatsch, and B. Ruhstaller, *Opto-Electronic Characterization of Third-Generation Solar Cells*, *Sci Technol Adv Mater* **19**, 291 (2018).
- [107] O. J. Sandberg and M. Nyman, *Charge Extraction by a Linearly Increasing Voltage of Photo-Generated Carriers: The Influence of Two Mobile Carrier Types, Bimolecular Recombination, and Series Resistance*, *Org Electron* **64**, 97 (2019).
- [108] R. L. Burden, J. D. Faires, and A. M. Burden, *Numerical Analysis*, 10th ed. (Cengage Learning, 2015).
- [109] D. D. MacDonald, *Reflections on the History of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, *Electrochim Acta* **51**, 1376 (2006).

- [110] L. Callegaro, *Electrical Impedance: Principles, Measurement and Applications*, 1st ed. (CRC Press, 2016).
- [111] J. Bisquert and F. Fabregat-Santiago, *No Title*, in *Dye Sensitized Solar Cells*, edited by K. Kalyanasundaram (CRC Press, Switzerland, 2010), p. 1376.
- [112] O. Almora, K. T. Cho, S. Aghazada, I. Zimmermann, G. J. Matt, C. J. Brabec, M. K. Nazeeruddin, and G. Garcia-Belmonte, *Discerning Recombination Mechanisms and Ideality Factors through Impedance Analysis of High-Efficiency Perovskite Solar Cells*, *Nano Energy* **48**, 63 (2018).
- [113] O. Almora, L. G. Gerling, C. Voz, R. Alcubilla, J. Puigdollers, and G. Garcia-Belmonte, *Superior Performance of V2O5 as Hole Selective Contact over Other Transition Metal Oxides in Silicon Heterojunction Solar Cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **168**, 221 (2017).
- [114] O. Almora, M. García-Batlle, and G. Garcia-Belmonte, *Utilization of Temperature-Sweeping Capacitive Techniques to Evaluate Band Gap Defect Densities in Photovoltaic Perovskites*, *Journal of Physical Chemistry Letters* **10**, 3661 (2019).
- [115] B. J., *Chemical Capacitance of Nanostructured Semiconductors: Its Origin and Significance for Nanocomposite Solar Cells*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**, 5360 (2003).
- [116] P. Lopez-Varo, J. A. Jiménez-Tejada, M. García-Rosell, S. Ravishankar, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, and O. Almora, *Device Physics of Hybrid Perovskite Solar Cells: Theory and Experiment*, *Adv Energy Mater* **8**, 1 (2018).
- [117] G. A. Nemnes, C. Besleaga, A. G. Tomulescu, A. Palici, L. Pintilie, A. Manolescu, and I. Pintilie, *How Measurement Protocols Influence the Dynamic J-V Characteristics of Perovskite Solar Cells: Theory and Experiment*, *Solar Energy* **173**, 976 (2018).
- [118] Y. Chen, J. Peng, D. Su, X. Chen, and Z. Liang, *Efficient and Balanced Charge Transport Revealed in Planar Perovskite Solar Cells*, (2015).
- [119] A. S. Abdinov, R. F. Babayeva, S. I. Amirova, N. A. Ragimova, and R. M. Rzayev, *Effect of Light on the Mobility of Free Carriers in Indium-Monoselenide Crystals*, *Electronic Properties of Semiconductors* **48**, 1009 (2014).
- [120] T. Leijtens, G. E. Eperon, A. J. Barker, G. Grancini, W. Zhang, J. M. Ball, A. R. S. Kandada, H. J. Snaith, and A. Petrozza, *Carrier Trapping and Recombination: The Role of Defect Physics in Enhancing the Open Circuit Voltage of Metal Halide Perovskite Solar Cells*, *Energy Environ Sci* **9**, 3472 (2016).

- [121] H. S. Kim and N. G. Park, *Correction to “Parameters Affecting I–V Hysteresis of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells: Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous TiO<sub>2</sub> Layer,”* Journal of Physical Chemistry Letters **5**, 3434 (2014).
- [122] H. S. Kim, I. H. Jang, N. Ahn, M. Choi, A. Guerrero, J. Bisquert, and N. G. Park, *Control of I-V Hysteresis in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cell*, Journal of Physical Chemistry Letters **6**, 4633 (2015).
- [123] V. Srivastava, S. H. Reddy, M. Mohan, B. Anitha, B. Adara, and M. A. G. Namboothiry, *Study on the Defect Density of States in Light Soaking Effect Enhanced Performance of Perovskite Solar Cells*, J Phys D Appl Phys **52**, (2019).
- [124] J. Bisquert, G. Gàrcia-Belmonte, and A. Guerrero, *Impedance Characteristics of Hybrid Organometal Halide Perovskite Solar Celss*, in *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics* (Springer, 2016), pp. 163–199.
- [125] O. Almora, I. Zarazua, E. Mas-Marza, I. Mora-Sero, J. Bisquert, and G. Garcia-Belmonte, *Capacitive Dark Currents, Hysteresis, and Electrode Polarization in Lead Halide Perovskite Solar Cells*, Journal of Physical Chemistry Letters **6**, 1645 (2015).
- [126] C. Xiao et al., *Mechanisms of Electron Beam-Induced Damage in Perovskite Thin Films Revealed by Cathodoluminescence Spectroscopy*, Journal of Physical Chemistry. C **119**, 26904 (2015).
- [127] T. Y. Yang, G. Gregori, N. Pellet, M. Grätzel, and J. Maier, *The Significance of Ion Conduction in a Hybrid Organic-Inorganic Lead-Iodide-Based Perovskite Photosensitizer*, Angew Chem Int Ed Engl **54**, 7905 (2015).
- [128] B. Zhang, D. Liu, P. Chen, W. Liu, J. Zhao, H. Li, and H. Liu, *Improved Perovskite Crystallization via Antisolvent-Assisted Processed Using Additive Engineering for Efficient Perovskite Solar Cells*, J Alloys Compd **855**, 157396 (2021).
- [129] Z. Guo, J. S. Manser, Y. Wan, P. V. Kamat, and L. Huang, *Spatial and Temporal Imaging of Long-Range Charge Transport in Perovskite Thin Films by Ultrafast Microscopy*, Nat Commun **6**, 1 (2015).
- [130] V. D’Innocenzo, G. Grancini, M. J. P. Alcocer, A. R. S. Kandada, S. D. Stranks, M. M. Lee, G. Lanzani, H. J. Snaith, and A. Petrozza, *Excitons versus Free Charges in Organo-Lead Tri-Halide Perovskites*, Nat Commun **5**, 1 (2014).
- [131] S. H. Chang, K. F. Lin, C. H. Chiang, S. H. Chen, and C. G. Wu, *Plasmonic Structure Enhanced Exciton Generation at the Interface between the Perovskite Absorber and Copper Nanoparticles*, Scientific World Journal **2014**, (2014).

- [132] X. Ziang et al., *Refractive Index and Extinction Coefficient of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Studied by Spectroscopic Ellipsometry*, *Opt Mater Express* **5**, 29 (2015).
- [133] 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* **4**, 1683 (2021).
- [134] Y. Shao et al., *Grain Boundary Dominated Ion Migration in Polycrystalline Organic–Inorganic Halide Perovskite Films*, *Energy Environ Sci* **9**, 1752 (2016).
- [135] P. Cui, P. Fu, D. Wei, M. Li, D. Song, X. Yue, Y. Li, Z. Zhang, Y. Li, and J. M. Mbengue, *Reduced Surface Defects of Organometallic Perovskite by Thermal Annealing for Highly Efficient Perovskite Solar Cells*, *RSC Adv* **5**, 75622 (2015).
- [136] X. Wu, M. T. Trinh, D. Niesner, H. Zhu, Z. Norman, J. S. Owen, O. Yaffe, B. J. Kudisch, and X.-Y. Zhu, *Trap States in Lead Iodide Perovskites*, *J Am Chem Soc* **137**, 2089 (2015).
- [137] 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* **2**, 1214 (2017).
- [138] W.-J. Yin, J.-H. Yang, J. Kang, Y. Yan, and S.-H. Wei, *Halide Perovskite Materials for Solar Cells: A Theoretical Review*, *J Mater Chem A Mater* **3**, 8926 (2015).
- [139] A. Walsh, D. O. Scanlon, S. Chen, X. G. Gong, and S.-H. Wei, *Self-Regulation Mechanism for Charged Point Defects in Hybrid Halide Perovskites*, *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 1791 (2015).
- [140] W.-J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, *Unusual Defect Physics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cell Absorber*, *Appl Phys Lett* **104**, 063903 (2014).
- [141] G.-J. A. H. Wetzelaer, M. Scheepers, A. M. Sempere, C. Momblona, J. Ávila, and H. J. Bolink, *Trap-Assisted Non-Radiative Recombination in Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells*, *Advanced Materials* **27**, 1837 (2015).
- [142] W. E. I. Sha, H. Zhang, Z. S. Wang, H. L. Zhu, X. Ren, F. Lin, A. K.-Y. Jen, and W. C. H. Choy, *Quantifying Efficiency Loss of Perovskite Solar Cells by a Modified Detailed Balance Model*, *Adv Energy Mater* **8**, 1701586 (2018).
- [143] M. Vogel, S. Doka, Ch. Breyer, M. Ch. Lux-Steiner, and K. Fostiropoulos, *On the Function of a Bathocuproine Buffer Layer in Organic Photovoltaic Cells*, *Appl Phys Lett* **89**, 163501 (2006).

- [144] Z. Wang, J. Lou, X. Zheng, W. H. Zhang, and Y. Qin, *Solution Processed Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Electrodes for High Efficient Ultraviolet Light Stable Planar Perovskite Solar Cells*, ACS Sustain Chem Eng (2019).
- [145] M. De Bastiani, V. D’Innocenzo, S. D. Stranks, H. J. Snaith, and A. Petrozza, *Role of the Crystallization Substrate on the Photoluminescence Properties of Organo-Lead Mixed Halides Perovskites*, APL Mater **2**, 081509 (2014).
- [146] L. Yang et al., *SnO<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene Electron Transport Layers for Perovskite Solar Cells*, J Mater Chem A Mater **7**, 5635 (2019).
- [147] L. Huang, X. Zhou, R. Xue, P. Xu, S. Wang, C. Xu, W. Zeng, Y. Xiong, H. Sang, and D. Liang, *Low-Temperature Growing Anatase TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Multi-Dimensional Heterojunctions at MXene Conductive Network for High-Efficient Perovskite Solar Cells*, Nanomicro Lett **12**, 1 (2020).
- [148] Z. Guo, L. Gao, Z. Xu, S. Teo, C. Zhang, Y. Kamata, S. Hayase, and T. Ma, *High Electrical Conductivity 2D MXene Serves as Additive of Perovskite for Efficient Solar Cells*, Small **14**, 1802738 (2018).
- [149] S. Qamar, K. Fatima, N. Ullah, Z. Akhter, A. Waseem, and M. Sultan, *Recent Progress in Use of MXene in Perovskite Solar Cells: For Interfacial Modification, Work-Function Tuning and Additive Engineering*, Nanoscale **14**, 13018 (2022).
- [150] O. J. Sandberg, M. Nyman, and R. Österbacka, *Direct Determination of Doping Concentration and Built-in Voltage from Extraction Current Transients*, Org Electron **15**, 3413 (2014).
- [151] T. Zhang, S. H. Cheung, X. Meng, L. Zhu, Y. Bai, C. H. Y. Ho, S. Xiao, Q. Xue, S. K. So, and S. Yang, *Pinning Down the Anomalous Light Soaking Effect toward High-Performance and Fast-Response Perovskite Solar Cells: The Ion-Migration-Induced Charge Accumulation*, Journal of Physical Chemistry Letters **8**, 5069 (2017).
- [152] A. J. Barker et al., *Defect-Assisted Photoinduced Halide Segregation in Mixed-Halide Perovskite Thin Films*, ACS Energy Lett **2**, 1416 (2017).
- [153] D. J. Slotcavage, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, *Light-Induced Phase Segregation in Halide-Perovskite Absorbers*, ACS Energy Lett **1**, 1199 (2016).
- [154] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, *Reversible Photo-Induced Trap Formation in Mixed-Halide Hybrid Perovskites for Photovoltaics*, Chem Sci **6**, 613 (2015).

- [155] D. W. deQuilettes, W. Zhang, V. M. Burlakov, D. J. Graham, T. Leijtens, A. Osherov, V. Bulović, H. J. Snaith, D. S. Ginger, and S. D. Stranks, *Photo-Induced Halide Redistribution in Organic–Inorganic Perovskite Films*, *Nat Commun* **7**, 11683 (2016).
- [156] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. il Seok, *Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells*, *Nano Lett* **13**, 1764 (2013).
- [157] K. Suchan, A. Merdasa, C. Rehermann, E. L. Unger, and I. G. Scheblykin, *Complex Evolution of Photoluminescence during Phase Segregation of MAPb(II-XBrx)3 Mixed Halide Perovskite*, *J Lumin* **221**, 117073 (2020).
- [158] A. J. Knight, A. D. Wright, J. B. Patel, D. P. McMeekin, H. J. Snaith, M. B. Johnston, and L. M. Herz, *Electronic Traps and Phase Segregation in Lead Mixed-Halide Perovskite*, *ACS Energy Lett* **4**, 75 (2019).
- [159] S. Bange, M. Schubert, and D. Neher, *Charge Mobility Determination by Current Extraction under Linear Increasing Voltages: Case of Nonequilibrium Charges and Field-Dependent Mobilities*, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **81**, 035209 (2010).
- [160] J. Lorrmann, B. H. Badada, O. Inganäs, V. Dyakonov, and C. Deibel, *Charge Carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage: Analytic Framework and Ambipolar Transients*, *J Appl Phys* **108**, 113705 (2010).
- [161] P. G. Guest, *Estimation of Polynomial Coefficients*, in *Numerical Methods of Curve Fitting*, 1st ed., Vol. 1 (Cambridge press, New York, 1961), pp. 147–201.
- [162] W. F. S., *The Calculus of Observations; a Treatise on Numerical Mathematics*. By E. T. Whittaker, Sc.D., F.R.S. and G. Robinson, M.A., B.Sc. [Pp. Xvi + 395. London: Blackie & Son, Ltd. 1924. Price 18s. Net.], *J Inst Actuar* **55**, 202 (1924).



### Apêndice A. Equações para determinação de $\mu$ e $n$ através de CELIV

Embora o funcionamento da técnica tenha sido mostrado na sessão introdutória, é importante também conhecer como é o tratamento dos dados experimentais, para isso, este apêndice mostra as equações mais aceitas da literatura para extração de mobilidade e densidade de portadores.

Considerando que o dispositivo medido se comporte como um capacitor de placas paralelas e que nenhum portador possui mobilidade muito maior que os outros e que o dispositivo está sob iluminação, podemos assumir que a variação do número de portadores no tempo é dada por:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n + U_n + \frac{1}{q} \nabla J_n \quad \text{e} \quad \frac{\partial p}{\partial t} = G_p + U_p + \frac{1}{q} \nabla J_p \quad (26)$$

onde  $G_{n(p)}$  e  $U_{n(p)}$  são as taxas de geração de recombinação para elétrons e buracos respectivamente. Estas equações se combinadas com a equação de Poisson permitem obter a profundidade de extração  $l(t)$ . Além disso, a integral da equação de Poisson entre os dois eletrodos fornece a quantidade de cargas extraídas. A corrente extraída nos eletrodos é dada pela integral da equação e continuidade (sobre a condição  $G=U=0$ , onde  $G$  representa a geração e  $U$  a recombinação).

A taxa de recombinação pode ser considerada nula durante a extração considerando que a maioria dos portadores recombinaram durante  $t_{del}$  e extração rápida. Vale ressaltar que este não é o caso para todos os materiais, principalmente quando uma alta densidade de portadores é esperada. De toda a forma, a hipótese de recombinação zero durante a rampa de tensão permite a obtenção de equações mais simples que são amplamente utilizadas na literatura [38,40,107,159]. É importante frisar que os cálculos de parâmetros levando em conta a hipótese de taxa de recombinação zero é o método padrão para analisar os transientes de CELIV. Assim, no caso unidimensional, e considerando os eletrodos muito mais grossos que a camada ativa:

$$\frac{Q(t)}{\varepsilon \varepsilon_0} = \frac{en}{\varepsilon \varepsilon_0} l(t) = E(0, t) - E(d, t) \quad (27)$$

$$j(d) = \frac{dQ}{dt} = \sigma E(d, t) = en \frac{dl(t)}{dt} \quad (28)$$

onde  $l(t)$  é a comprimento de extração e  $\sigma$  a condutividade. A equação 28 fornece o campo elétrico nos eletrodos e é necessária para calcular tanto a comprimento de extração quando o transiente de corrente. Se a tensão é aumentada linearmente durante a extração de cargas, uma variação linear do campo elétrico dentro da região ativa até o comprimento de extração é esperada. Dessa forma, para  $x > l(t)$  o campo permanecerá constante na posição, assim:

$$E(x, t) = \begin{cases} E(0, t) - \frac{en}{\varepsilon \varepsilon_0} & 0 \leq x \leq l(t) \\ E(d, t) & l(t) < x \leq d \end{cases} \quad (29)$$

O potencial elétrico e a corrente por sua vez, podem ser escritos como:

$$V(t) = At = \int_0^d E(x, t) dx = E(d, t)d + \frac{E(0, t) - E(d, t)}{2} l(t) \quad (30)$$

$$J(t) = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{dE(x, t)}{dt} + \sigma E(x, t) \quad (31)$$

O primeiro termo da equação 31 diz respeito a corrente de deslocamento fluindo em um capacitor sob a atuação de um campo elétrico variante no tempo e o segundo é a lei de Ohm para densidade de corrente. O transiente de corrente pode ser obtido tomando a média da Eq. 31 sobre a espessura do filme, considerando as equações 29, 30 e substituindo  $E(d, t)$  de 28

$$j(t) = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} \int_0^{l(t)} \frac{dE(x, t)}{dt} dx + \frac{\sigma}{d} \int_{l(t)}^d E(d, t) dx \quad (32)$$

$$= \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} A + \frac{\sigma}{d} E(d, t)[d - l(t)] = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} A + \frac{\sigma}{d} \left(1 - \frac{l(t)}{d}\right) \frac{dl(t)}{dt}$$

onde  $\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} A$  na última igualdade da equação 32 está relacionada a corrente de deslocamento do dispositivo ( $j_{(0)}$ ) e o segundo termo descreve o transiente de corrente sobre a ação de um campo elétrico externo e a distribuição de campo elétrico interno. Como mencionado acima, a relação para  $j(t)$  depende do comprimento de extração  $l(t)$  que não é acessível experimentalmente. Dessa forma, combinando as equações 28-30:

$$\frac{dl(t)}{dt} = \frac{en\mu}{2 \varepsilon \varepsilon_0 d} l(t)^2 + \frac{\mu A}{d} t \quad (33)$$

que é uma equação diferencial de primeira ordem em  $l(t)$ . No início do transiente ( $t = 0$ ) todas as cargas de equilíbrio se encontram no interior do dispositivo, de forma que o comprimento de

extração  $l(0) = 0$ . A resposta inicial na corrente está relacionada apenas a  $j(0)$ , de forma que o segundo termo na Equação 32 também é nulo. Consequentemente as condições de contorno da Eq. 33 são:

$$l(0) = 0 \quad (34)$$

$$\left. \frac{dl(t)}{dt} \right|_0 = 0 \quad (35)$$

Assim, a partir do valor de corrente em que  $l(t) = d$ , que é, no final do transiente, quando  $j(t) = j_0$ , a constante dielétrica do material pode ser diretamente estimada de

$$\varepsilon\varepsilon_0 = \frac{J_0 d}{A} \quad (36)$$

Além disso, da inclinação inicial do transiente, a condutividade do bulk pode ser obtida da Eq. 33 com facilidade relativa, resultando em:

$$\sigma = \varepsilon\varepsilon_0 \left. \frac{d \left[ \frac{j(t)}{j(0)} \right]}{dt} \right|_{t=0} \quad (37)$$

É possível obter soluções analíticas para a Eq. 33 apenas nas aproximações de baixa ou alta condutividade. Entretanto, diferentes soluções paramétricas foram propostas na literatura [40,159,160], que permitem o cálculo de  $\mu$  e  $n$  em diversos casos gerais. Um dos mais bem aceitos foi proposto por Lormann e colaboradores, tendo como mérito ser uma solução definitiva para extração de parâmetros [160]. Entretanto, antes de apresentar a solução proposta por Lormann é conveniente mostrar as soluções aproximadas propostas por Jůska [38].

### A.1 – Aproximações para os regimes de baixa e alta condutividade

O tempo de relaxação dos portadores na aproximação de baixa condutividade é dado por:

$$\tau_\sigma = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\sigma} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{e n \mu} \quad (38)$$

onde  $\tau_\sigma$  é o tempo de relaxação e  $\sigma$  é a condutividade do material.  $\tau_\sigma$  nesta aproximação é assumido como muito maior que o tempo de trânsito  $\tau_{tr}$  de forma que não acontece redistribuição no campo elétrico durante o processo de extração. Com isso, o primeiro termo da equação 33 pode ser negligenciado e a integração da equação dá a solução

$$l(t) = \frac{\mu A}{2d} t^2 \quad (39)$$

o tempo de trânsito pode ser obtido fazendo  $l(t) = d$

$$\tau_{tr} = d \sqrt{\frac{2}{\mu A}} \quad (40)$$

e a Equação 32 pode ser simplificada para

$$j(t) = j_{(0)} + \frac{\sigma A}{d} t \left( 1 - \frac{A\mu}{2d^2} t^2 \right) \quad (41)$$

A derivada da Eq. 41 permite o cálculo do ponto de máximo da corrente, assim:

$$t_{max} = \frac{\tau_{tr}}{\sqrt{3}} = d \sqrt{\frac{2}{3A\mu}} \quad (42)$$

O caso de alta condutividade é dado quando  $\tau_{\sigma} \ll \tau_{tr}$ , que com cálculos similares aos de baixa condutividade resulta na seguinte expressão para o tempo da corrente máxima

$$t_{max} = \sqrt[3]{\frac{\tau_{\sigma} d^2}{\mu A}} \quad (43)$$

Além disso, a densidade de portadores extraídos pode ser obtida a partir de

$$n = -\frac{1}{d \cdot q} \left( \int_0^{t_{rampa}} j(t) \cdot dt - \frac{C_g \cdot V(t_{rampa})}{s} \right) \quad (44)$$

onde  $d$  é a espessura do dispositivo,  $q$  é a carga do elétron e o segundo termo dentro do parêntesis leva em conta a corrente de deslocamento da amostra, que deve ser subtraída.

## A.2 Fator de correção apresentado por Jůska

Jůska e colaboradores também apresentaram um fator de correção obtido por uma solução numérica da Eq. 32, que mostrou a necessidade da introdução de um fator de correção na expressão obtida analiticamente para a mobilidade. De acordo com o trabalho [40], a mobilidade pode ser obtida em casos gerais através de

$$\mu = \chi \frac{2d^2}{A t_{max}^2} \quad (45)$$

onde o fator de correção  $\chi$  foi calculado como

$$\chi = \frac{1}{3 \left( 1 + 0.36 \frac{\Delta j}{j_{(0)}} \right)} \quad (46)$$

É importante ressaltar que essa correção só serve quando  $\frac{\Delta j}{j_{(0)}} \approx 0$ , ou seja, a densidade de cargas extraída é muito baixa. Esta condição é atendida apenas quando o material estudado possui mobilidade baixa, ou quando a intensidade da luz utilizada na excitação da amostra é muito pequena.

### A.3 – Equação de Lorrmann

A equação proposta por Lorrmann e colaboradores é baseada em um escalamento de parâmetro que rende um sistema adimensional que é então resolvido numericamente [160]. No que diz respeito ao comprimento e tempo de extração ( $\tilde{l}$  e  $\tilde{t}$  respectivamente) eles são numericamente divididos pela espessura da amostra e o tempo de trânsito de baixa condutividade respectivamente. A rampa de tensão  $A$  e a densidade de corrente são escaladas de uma forma mais complexa para que se possa haver equações para o comprimento de extração e densidade de corrente escaladas que dependem apenas da rampa de tensão escalada. Os parâmetros em escala são

$$\tilde{l} = \frac{l(t)}{d} \quad (47)$$

$$\tilde{t} = \frac{en\mu}{2\varepsilon\varepsilon_0} \sqrt{\tilde{A}t} \quad (48)$$

$$\tilde{A} = \frac{2\varepsilon^2\varepsilon_0^2}{e^2n^2d^2\mu} A \quad (49)$$

$$\tilde{j} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{e^2n^2d\mu} j \quad (50)$$

Considerando isso, as equações 32 e 33 podem ser reescritas:

$$\tilde{j} = \tilde{A} + (1 - \tilde{l}) \left( 2\sqrt{\tilde{A}\tilde{t}} - \tilde{l}^2 \right) \quad (51)$$

$$\frac{d\tilde{l}}{dt} = -\frac{1}{\sqrt{\tilde{A}}} \tilde{l}^2 - 2\tilde{l} \quad (52)$$

Esta escala é vantajosa pois permite o cálculo numérico de  $\tilde{j}$  sobre uma ampla faixa de valores de entrada. Além disso, das relações escaladas para  $\tilde{t}$  e  $\tilde{V}$  obtém-se

$$\mu = \frac{2d^2}{A t_{max}^2} \tilde{t}_{max}^2 \quad (53)$$

e

$$n = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A t_{max}}{e d^2} \frac{1}{\tilde{t}_{max} \sqrt{V}} \quad (54)$$

As Eqs. 53 e 54 são paramétricas em  $\tilde{t}_{max}$  e em  $\tilde{A}$ . O cálculo numérico permite relacionar estes dois parâmetros com a razão entre  $\Delta j$  e  $j_0$ , que é igual a razão das variáveis não escaladas. A extração de parâmetros leva a:

$$\mu = \frac{d^2}{2 A t_{max}^2} \left[ \frac{1}{6,2 \left( 1 + 0,002 \frac{\Delta j}{j_0} \right)} + \frac{1}{1 + 0,12 \frac{\Delta j}{j_0}} \right]^2 \quad (55)$$

$$n = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A t_{max}}{0,455 e d^2} \frac{\Delta j}{j_0} \left( 1 + 0,238 \frac{\Delta j}{j_0} \right)^{1,055} \quad (56)$$

Que dependem somente de variáveis experimentalmente acessíveis. As Eqs. 55 e 56 foram obtidas de simulação computacional através do *fitting* das relações paramétricas, de forma que resultassem em equações para  $\tilde{t}_{max}$  e  $\tilde{t}_{max} \tilde{A}^{0.5}$  como uma função de  $\Delta j/j_0$ . O erro relativo é o menor encontrado na literatura e permite a estimativa de  $\mu$  e  $n$  com um erro relativo menor que 5%, considerando uma grande variedade de condições experimentais. A comparação entre esta solução com algumas propostas é mostrada na Figura 52. É possível notar que a solução apresentada por Lorrmann é a que apresenta o menor erro relativo dentro da maior amplitude de  $\Delta j/j_0$ . Entretanto, é bom frisar que esta solução não leva em conta a ocorrência de recombinação durante a extração dos portadores fotogerados.

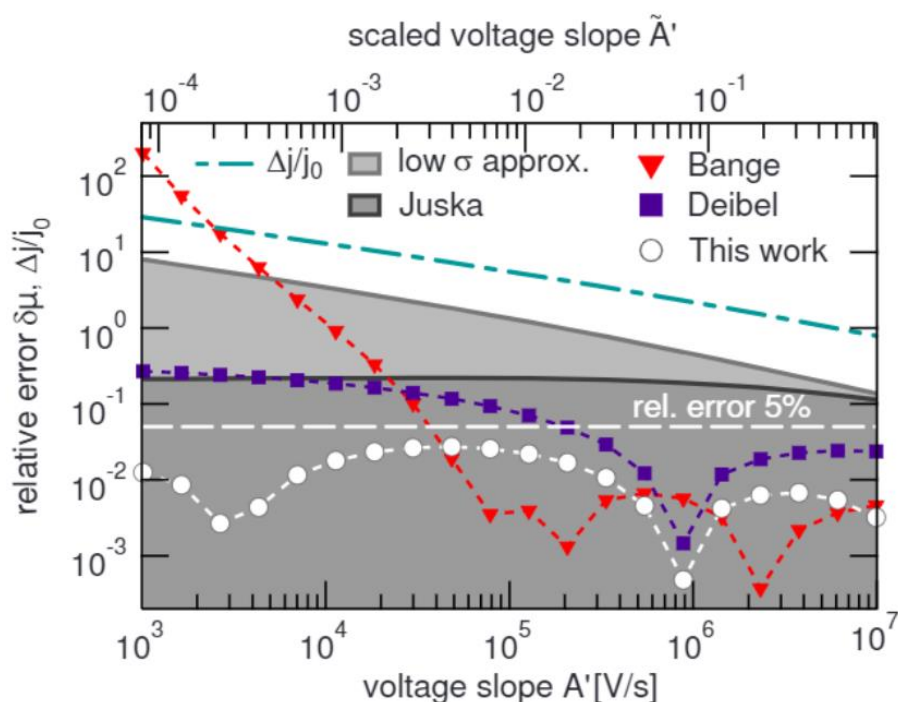


Figura 52 - Comparação entre o erro obtido na mobilidade calculada obtida pela solução proposta por Lorrman e outras soluções encontradas na literatura. Fonte: Lorrmann, et. al. (2010) [160].

Embora as equações propostas por Lorrmann e colaboradores possuam um erro pequeno na mobilidade determinada, existem também fatores sistemáticos de erro que devem ser levados em consideração como: a indeterminação em  $j_0$  e  $j_{\max}$  devido ao ruído da medida, a dificuldade de determinação de  $t_{\max}$  também devido ao ruído e ao alargamento do transiente em amostras muito dispersivas e a incerteza na medida da espessura da amostra. Estes fatores se levados em conta, geram uma incerteza na mobilidade calculada. A próxima subseção mostra como estes fatores foram levados em conta para estimar a incerteza das mobilidades calculadas neste trabalho.

## Apêndice B. Algoritmo de tratamento de dados CELIV

Como mostrado na seção 4.2.3 o tratamento de dados das medidas CELIV é um processo demorado. O tratamento de um conjunto de 10 resultados feito da forma apresentada leva em torno de 2 dias. Para diminuir este tempo de processamento e poder focar na análise dos resultados, que é o que traz informações de fato, foi escrito um algoritmo em Python 3.10. Este

Apêndice tem como intuito explicar o funcionamento do algoritmo bem como a lógica principal utilizada em sua construção.

## B.1 Lógica do algoritmo

O algoritmo foi escrito em diferentes módulos com o intuito de facilitar sua leitura, cada seção do Apêndice B apresenta um módulo do algoritmo. Foram utilizadas bibliotecas que permitem a manipulação de dados e a montagem de gráficos, como mostra a Tabela I. A organização do algoritmo foi em módulos para deixar a leitura e uso mais simples, a importação dessas bibliotecas está distribuída conforme a necessidade de cada módulo.

Nome da livreria	Motivo de uso no programa
<i>os.path</i>	Permite a checagem do diretório fornecido para leitura do arquivo de dados
<i>numpy</i>	Cria e manipula objetos <i>array</i> necessária para uso de outras bibliotecas
<i>scipy.signal – savgol-filter</i>	Quando inserido dados na forma de <i>array</i> faz a suavização da curva, retirando o ruído.
<i>scipy – integrate</i>	Faz a integração dos dados, é passado como parâmetros quais dados pertencem ao eixo das ordenadas e das abscissas, todos devem ser inseridos como objetos tipo <i>array</i>
<i>pandas</i>	Cria objeto do tipo <i>dataframe</i> , que facilita o trabalho com arquivos com muitos dados (como é o caso)
<i>matplotlib.pyplot</i>	Permite a montagem dos gráficos
<b>random - uniform</b>	Usado para estimativa do erro associado ao cálculo das medidas

Tabela I: bibliotecas usadas no algoritmo para tratamento de dados se uso principal no programa. Os hifens presentes após o nome da biblioteca representam os casos que apenas funções específicas da biblioteca foram utilizadas, assim como o nome após a hífen é o nome da função.

O módulo *data\_treatment.py* contém as funções montadas para manipular os dados. Nele estão definidas as funções que fazem a leitura dos dados, a separação da parte que contém informação da corrente e do tempo, a checagem da existência do diretório e arquivo fornecidos no início da execução do algoritmo, a suavização dos dados, a integração dos dados, a identificação dos picos de corrente e do tempo relacionado a este pico, e o cálculo de

mobilidade. Os nomes definidos para cada função foram pensados para deixar o uso delas o mais intuitivo possível, por exemplo a função *separate\_odd\_columns(data\_frame)* tem como entrada um objeto do tipo *data frame* e retorna apenas as colunas ímpares dele.

Este módulo, como mencionado possui todas as funções necessárias para manipular os dados, de forma que todas as funções têm um papel essencial na execução dos scripts que fazem os tratamentos sendo assim um módulo auxiliar, *i.e.*, roda por trás dos scripts principais, e têm o objetivo de deixar a leitura e qualquer alteração necessária mais simples. Como um exemplo pode-se olhar para a função que faz a suavização das curvas a *smooth\_current\_noise(current\_data\_as\_array)* (linhas 45 a 49 do Apêndice B.4) esta função aceita como entrada os dados de corrente (relacionadas às colunas ímpares dos arquivos de dados<sup>11</sup>) convertidos para o objeto tipo *array* e retorna os dados de corrente suavizados em listas. Para isso a função realiza um loop *for* uma vez que a função *savgol\_filter*<sup>12</sup> do módulo *scipy.signal* é aplicada apenas em um índice da *array* multidimensional<sup>13</sup> por vez. A função *savgol\_filter* utiliza como parâmetros principais a *array* que será suavizada, o número de coeficientes para suavização e a ordem do polinômio usado para o *fitting* da curva.

Como o formato das curvas de CELIV não se altera entre uma medida e outra a ordem do polinômio não é um parâmetro que necessita ser acertado, entretanto o mesmo não pode ser dito do número de coeficientes. Para medidas com muito ruído é necessário um número maior de coeficientes enquanto medidas com pouco ruído necessitam coeficientes baixos para não distorcer a informação alterando a análise. A suavização é utilizada em 3 locais dos códigos de tratamento o que forçaria o usuário procurar por estes trechos no código toda vez que precisasse alterar este parâmetro. Com a definição dessa função em um módulo auxiliar tudo que o usuário precisa fazer é alterar este parâmetro no módulo auxiliar e a mudança será aplicada todas as vezes que esta função for chamada.

Os outros módulos auxiliares são os módulos *ask.py* e *constantvalues.py* mostrados no 0.5 e 0.6 respectivamente. Os nomes de cada função destes módulos também foram pensados para deixar as funções as mais intuitivas possíveis, bem como o nome dos módulos: *ask.py* possui todas as perguntas que podem ser feitas ao usuário durante a execução do algoritmo e *constantvalues.py* possui todos os valores de constante utilizados nos cálculos.

---

<sup>11</sup> Vale mencionar que Python é uma linguagem baseada em índice inicial 0, o que faz com que todas as colunas de dados ímpares sejam lidas como pares por ele e vice-versa.

<sup>12</sup> Esta função utiliza o método de filtro Savitzky-Golay para suavizar dados, aplicando diversos procedimentos matemáticos [161,162].

<sup>13</sup> *Array* multidimensional é um objeto *array* composto por várias *arrays*, o acesso a cada *array* é dado por índices

Os módulos *ramp\_time\_treatment.py* e *light\_intensity\_and\_delay\_time\_treatment.py* são os módulos que se encontram o *script* principal, *i.e.*, o *script* que é rodado para fazer todo o processamento necessário e como os próprios nomes sugerem, o primeiro faz o tratamento de medidas que o parâmetro variado foi o tempo da rampa de tensão enquanto o segundo faz o tratamento que o parâmetro variado foi tanto a intensidade de luz quanto o tempo de *delay* entre a luz e a rampa de tensão. Os módulos são mostrados no Apêndice B.7 e 8, respectivamente. A estrutura geral deles segue a mesma lógica, de forma compreendendo um dos *scripts* o outro será compreendido em consequência. Pode se tomar como referência para isso o *ramp\_time\_treatment.py* que é o mais curto, uma vez que só trata um tipo de medida. Todas as referências à linhas de código feitas adiante são relacionadas a este módulo, de forma que se aconselha ao leitor fazer a leitura dos próximos parágrafos acompanhando o Apêndice B.4.

O início do algoritmo (linhas 19 a 24) possui a definição de todas as variáveis importantes para o tratamento dos dados, como será mostrado na seção de experiência do usuário, estas linhas são as que permitem o algoritmo fazer todas as perguntas para que o usuário dê a entrada dos parâmetros das medidas que serão tratadas. A inserção de dados é feita da forma mais simples possível (por exemplo, a espessura da amostra é inserida em nm), por conta disso há um fator de conversão nas grandezas que é puxado do módulo *constantvalues.py*.

As linhas 28 a 44 do código são as responsáveis por fazer a leitura dos dados de CELIV e foto-CELIV. A leitura é feita a partir do fornecimento do diretório que contém os arquivos seguido do nome completo do arquivo que contém os dados (é necessário informar a extensão do arquivo). A leitura é feita separadamente devido a forma de exportação do *software* do PAIOS, que faz a exportação dos resultados de CELIV e foto-CELIV em arquivos diferentes. Para evitar a quebra do código caso algo seja digitado incorretamente há uma checagem em loop de validação do diretório, que será acionada toda vez que o diretório fornecido for inexistente (linhas 30 a 32 e 41 a 43 do *script*).

Após a leitura dos arquivos, é feita a separação dos dados, armazenando em uma variável apenas os resultados de corrente (colunas ímpares) e em outro os dados de tempo (colunas pares) tanto de CELIV quanto de foto-CELIV e a subtração das correntes (linhas 45 a 49). Vale mencionar que a leitura é feita utilizando a biblioteca *pandas*, de forma que os dados são tratados pela linguagem como tendo o tipo *dataframe*<sup>14</sup>. Os arquivos de CELIV e foto-CELIV usualmente possuem uma diferença de número de linhas, gerando um problema em

---

<sup>14</sup> Dados tabulares potencialmente heterogêneos de duas dimensões, com tamanho mutável. As vantagens de trabalhar com este tipo de dado são que a estrutura de dados é baseada em eixos rotulados (linhas e colunas) e todas as operações aritméticas entre duas estruturas distintas são feitas para os mesmos rótulos de linhas e colunas.

potencial pois as operações feitas entre duas estruturas do pacote pandas são efetuadas até o número de linhas da menor, de forma que o *dataframe* resultante pode possuir menos linhas que o de corrente do foto-CELIV. Este fato isoladamente não representa um problema, entretanto os dados de tempo foram aproveitados do arquivo de foto-CELIV o que pode fazer com que o número de linhas das colunas de tempo difira do número de linhas das colunas de corrente (caso o CELIV tivesse um número de linhas menor que o foto-CELIV) e a continuidade do *script* demandava arquivos com números homogêneos (número de linhas constante entre pares).

Para evitar este problema foi feita a sanitização de dados na linha 51 através da função definida nas linhas 11 a 16, que compara o número de linhas dos *dataframes* com as informações de tempo com o número de linhas dos *dataframes* com as informações de corrente e corta o *dataframe* maior para que ambos fiquem com o mesmo número de linhas. A quantidade de informação perdida neste corte é pequena (entre 10 e 15 linhas), uma vez que o CELIV e foto-CELIV são rodados nas mesmas condições. Garantindo a homogeneidade do número de linhas entre os dois *dataframes* (um contendo a informação com as correntes subtraídas e outro o tempo do foto-CELIV) o código faz a junção dos dados (linha 57).

O *software* do PAIOS faz a exportação do arquivo quando mais de um conjunto de resultados com alguma variação na medida além da rampa é feito agrupando por variação secundária como mostra a Figura I que mostra o que cada coluna do *.txt* exportado possui de informação. Este conjunto de medidas tem como variação secundária o tempo de iluminação da amostra previamente à medida. Pode-se notar que o agrupamento foi feito pelo software por tempo de iluminação prévio da amostra e não por rampas. Muitas vezes é interessante agrupar por variação de rampas, ou seja, da rampa inicial medida até a final e depois o próximo conjunto de medidas. As linhas 59 a 68 são para rearranjar os dados caso o arquivo inserido possua mais de um conjunto de medidas.

```

Column 01: Device1: Ramp Rate=50.0 V/ms, Time (us)
Column 02: Device1: Ramp Rate=50.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 03: Device1-after-5-min-illumination: Ramp Rate=50.0 V/ms, Time (us)
Column 04: Device1-after-5-min-illumination: Ramp Rate=50.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 05: Device1-after-11-min-illumination: Ramp Rate=50.0 V/ms, Time (us)
Column 06: Device1-after-11-min-illumination: Ramp Rate=50.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 07: Device1-after-21a-min-illumination: Ramp Rate=50.0 V/ms, Time (us)
Column 08: Device1-after-21a-min-illumination: Ramp Rate=50.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 09: Device1-after-41-min-illumination: Ramp Rate=50.0 V/ms, Time (us)
Column 10: Device1-after-41-min-illumination: Ramp Rate=50.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 11: Device1-after-61-min-illumination: Ramp Rate=50.0 V/ms, Time (us)
Column 12: Device1-after-61-min-illumination: Ramp Rate=50.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 13: Device1-after-81-min-illumination: Ramp Rate=50.0 V/ms, Time (us)
Column 14: Device1-after-81-min-illumination: Ramp Rate=50.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 15: Device1: Ramp Rate=51.0 V/ms, Time (us)
Column 16: Device1: Ramp Rate=51.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 17: Device1-after-5-min-illumination: Ramp Rate=51.0 V/ms, Time (us)
Column 18: Device1-after-5-min-illumination: Ramp Rate=51.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 19: Device1-after-11-min-illumination: Ramp Rate=51.0 V/ms, Time (us)
Column 20: Device1-after-11-min-illumination: Ramp Rate=51.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 21: Device1-after-21a-min-illumination: Ramp Rate=51.0 V/ms, Time (us)
Column 22: Device1-after-21a-min-illumination: Ramp Rate=51.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 23: Device1-after-41-min-illumination: Ramp Rate=51.0 V/ms, Time (us)
Column 24: Device1-after-41-min-illumination: Ramp Rate=51.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 25: Device1-after-61-min-illumination: Ramp Rate=51.0 V/ms, Time (us)
Column 26: Device1-after-61-min-illumination: Ramp Rate=51.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 27: Device1-after-81-min-illumination: Ramp Rate=51.0 V/ms, Time (us)
Column 28: Device1-after-81-min-illumination: Ramp Rate=51.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 29: Device1: Ramp Rate=52.0 V/ms, Time (us)
Column 30: Device1: Ramp Rate=52.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 31: Device1-after-5-min-illumination: Ramp Rate=52.0 V/ms, Time (us)
Column 32: Device1-after-5-min-illumination: Ramp Rate=52.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 33: Device1-after-11-min-illumination: Ramp Rate=52.0 V/ms, Time (us)
Column 34: Device1-after-11-min-illumination: Ramp Rate=52.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 35: Device1-after-21a-min-illumination: Ramp Rate=52.0 V/ms, Time (us)
Column 36: Device1-after-21a-min-illumination: Ramp Rate=52.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 37: Device1-after-41-min-illumination: Ramp Rate=52.0 V/ms, Time (us)
Column 38: Device1-after-41-min-illumination: Ramp Rate=52.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 39: Device1-after-61-min-illumination: Ramp Rate=52.0 V/ms, Time (us)
Column 40: Device1-after-61-min-illumination: Ramp Rate=52.0 V/ms, Device Current (mA)
Column 41: Device1-after-81-min-illumination: Ramp Rate=52.0 V/ms, Time (us)
Column 42: Device1-after-81-min-illumination: Ramp Rate=52.0 V/ms, Device Current (mA)

```

Figura I: forma de exportação do software quando mais de uma variação é feita. No arquivo do qual a Figura foi retirada as medidas foram feitas variando a rampa de tensão de 50 a 52 kV/s com tempos de iluminação antes da medida variando.

A linha 70 cria o cabeçalho para exportação e as linhas 71 a 72 exportam estes dados no formato *.csv*, usando tabulação como separador de colunas. Assim, nesta parte o primeiro arquivo que o programa dá como saída é exportado, este arquivo contém os dados para plotar o gráfico de  $\Delta j \times t$ .

A linha 75 inicia as manipulações para encontrar informações da amostra, sendo que da linha 75 até a 87 são feitos os cálculos de densidade de cargas. As primeiras linhas fazem a conversão do tipo do objeto (de *dataframe* para *array*) para atender a necessidade da função que calcula as integrais. As linhas 89 a 91 geram um novo *dataframe* que armazena os resultados calculados. Neste *dataframe* serão inseridos também os resultados dos cálculos de mobilidade e incerteza na mobilidade.

Da linha 93 a 99 são encontrados os valores de corrente máxima e o tempo associado a esta corrente ( $t_{\max}$ ). Como as medidas possuem um grau elevado de ruído, optou-se por fazer a suavização das curvas e então passar o algoritmo de busca de picos nos dados suavizados, processo feito das linhas 93 a 95. Os valores de  $t_{\max}$  foram encontrados através do índice da corrente máxima, processo executado das linhas 97 a 99. Nas linhas 103 a 106 ambos os valores foram armazenados em um *dataframe* para facilitar os cálculos de mobilidade. As linhas 107 a

126 realizam o cálculo da mobilidade das medidas, sempre convertendo os resultados para o Sistema Internacional de Unidades. Os valores de corrente de deslocamento são retirados dos dados de CELIV, considerando os valores de corrente que possuem o mesmo índice da corrente máxima do photo-CELIV. O cálculo da incerteza é feito na linha 127, este cálculo é feito estimando o erro nos valores encontrados em relação ao que é encontrado pelo método descrito na seção 4.2.3. Em comparação feita usando como base 40 medidas, foi encontrado um desvio médio na mobilidade em torno de 20%, este é o valor de referência considerado.

Para finalizar o algoritmo, as linhas 130 a 137 geram o *dataframe* que armazena os resultados calculados e a linha 139 faz a exportação deste *dataframe* para um arquivo de extensão *.csv*, o local de armazenamento do arquivo é fornecido pelo usuário. As linhas 141 a 148 fazem o plote do gráfico destacando os pontos de máximo encontrados para que o usuário saiba se tudo correu bem na execução do algoritmo e se os resultados calculados são confiáveis. Com a lógica do algoritmo explicada, pode-se mostrar qual a experiência do usuário ao executá-lo, este é o objeto da próxima seção.

## B.2 Execução do algoritmo

A execução correta do algoritmo é mais importante que a compreensão da lógica utilizada, por este motivo esta seção tem como objetivo mostrar tudo que é necessário para a correta execução do algoritmo. Para poder executá-lo é necessário um interpretador de Python, e o próprio Python 3.10 instalado no computador. Como interpretador recomendo o uso do software *Pycharm Community*. Após a instalação de ambos no computador, o script pode ser pego com todos os módulos necessário no seguinte endereço: [https://github.com/robertoramosjr/CELIV\\_Data\\_Treatment/tree/master/project\\_script](https://github.com/robertoramosjr/CELIV_Data_Treatment/tree/master/project_script)<sup>15</sup>, é necessário que cada módulo seja salvo no interpretador com o mesmo nome que ele possui no endereço para que o código funcione. Após todos os módulos serem inseridos no interpretador é necessário baixar os pacotes das bibliotecas usadas, para isso, recomenda-se o uso do seguinte comando (sem aspas) no terminal do interpretador: “*pip install pandas, matplotlib, numpy, scipy*” com isso todas as bibliotecas utilizadas que não são nativas do Python serão instaladas, possibilitando a execução do algoritmo.

---

<sup>15</sup> Gitub é uma comunidade de programadores, que serve para versionamento e compartilhamento de *scripts* e programas, nela diversos códigos *open-source* estão disponíveis.

Após a instalação dos pacotes o código está pronto para ser executado, para isso, no *Pycharm* pode-se utilizar o atalho de teclas Shift+F10. A estrutura de funcionamento dos módulos segue o mesmo princípio, então novamente será usado como referência o *script* que trata as medidas com variação da rampa de tensão. O primeiro ponto a se atentar é o formato do arquivo que precisa ser fornecido como entrada, *i.e.*, o arquivo que contém as informações de tempo e corrente das várias rampas (o cabeçalho com as informações das medidas deve ser descartado, para que estas informações não sejam perdidas recomenda-se salvar o arquivo que esta parte foi excluída com outro nome), a estrutura necessária é mostrada na Figura II. O arquivo deve conter apenas as informações de corrente e tempo durante a aplicação da rampa de tensão, deve seguir o padrão americano de separador de decimais (utilizando o “.” para separar os decimais) e tabulação separando as colunas. Além disso, a corrente deve estar na unidade de mA e o tempo em  $\mu$ s uma vez que as conversões feitas durante a execução do código levam em conta as entradas com estas unidades.

300.2E-3	24.8005E-3	150.1E-3	26.4298E-3	100.067E-3	28.8918E-3	75.05E-3
600.4E-3	23.2137E-3	300.2E-3	25.402E-3	200.133E-3	24.8325E-3	150.1E-3
900.6E-3	20.545E-3	450.3E-3	21.9759E-3	300.2E-3	22.4724E-3	225.15E-3
1.2008E+0	19.6795E-3	600.4E-3	18.8925E-3	400.267E-3	19.2129E-3	300.2E-3
1.501E+0	16.7584E-3	750.5E-3	15.7406E-3	500.334E-3	16.4284E-3	375.25E-3
1.8012E+0	14.4143E-3	900.6E-3	13.8905E-3	600.4E-3	13.3141E-3	450.3E-3
2.1014E+0	13.4406E-3	1.0507E+0	11.2867E-3	700.467E-3	11.0232E-3	525.35E-3
2.4016E+0	12.3226E-3	1.2008E+0	9.1626E-3	800.534E-3	8.64601E-3	600.4E-3
2.7018E+0	11.2046E-3	1.3509E+0	6.8329E-3	900.6E-3	6.37616E-3	675.45E-3
3.002E+0	10.5555E-3	1.501E+0	4.70877E-3	1.00067E+0	5.57279E-3	750.5E-3
3.3022E+0	10.5915E-3	1.6511E+0	5.39397E-3	1.10073E+0	2.10636E-3	825.55E-3
3.6024E+0	9.04081E-3	1.8012E+0	3.4754E-3	1.2008E+0	-367.409E-6	900.6E-3
3.9026E+0	9.11294E-3	1.9513E+0	2.99575E-3	1.30087E+0	-474.406E-6	975.65E-3
4.2028E+0	9.07688E-3	2.1014E+0	871.618E-6	1.40093E+0	-2.60173E-3	1.0507E+0
4.503E+0	9.14901E-3	2.2515E+0	-1.45808E-3	1.501E+0	-5.94587E-3	1.12575E+0
4.8032E+0	8.0671E-3	2.4016E+0	-2.48589E-3	1.60107E+0	-8.27801E-3	1.2008E+0
5.1034E+0	7.09339E-3	2.5517E+0	-2.96553E-3	1.70113E+0	-10.4324E-3	1.27585E+0
5.4036E+0	5.75904E-3	2.7018E+0	-3.99334E-3	1.8012E+0	-11.3161E-3	1.3509E+0
5.7038E+0	5.5066E-3	2.8519E+0	-5.56931E-3	1.90127E+0	-12.0918E-3	1.42595E+0
6.004E+0	5.21809E-3	3.002E+0	-5.43227E-3	2.00133E+0	-12.5931E-3	1.501E+0
6.3042E+0	5.39841E-3	3.1521E+0	-6.39155E-3	2.1014E+0	-13.7176E-3	1.57605E+0
6.6044E+0	4.92959E-3	3.3022E+0	-7.35084E-3	2.20147E+0	-15.6144E-3	1.6511E+0
6.9046E+0	4.56895E-3	3.4523E+0	-6.93972E-3	2.30153E+0	-16.9949E-3	1.72615E+0
7.2048E+0	4.20832E-3	3.6024E+0	-8.37865E-3	2.4016E+0	-18.2004E-3	1.8012E+0
7.505E+0	4.38864E-3	3.7525E+0	-8.03605E-3	2.50167E+0	-18.7585E-3	1.87625E+0
7.8052E+0	4.06406E-3	3.9026E+0	-9.61202E-3	2.60173E+0	-19.0123E-3	1.9513E+0
8.1054E+0	4.74927E-3	4.0527E+0	-10.2287E-3	2.7018E+0	-18.8077E-3	2.02635E+0

Figura II: recorte da formatação necessária do arquivo com os dados de entrada do algoritmo.

A primeira coisa que é pedida é o diretório dos arquivos que serão tratadas, esta entrada deve ser feita corretamente para que o código continue a rodar. Uma forma de se encontrar o diretório no formato correto, caso o sistema operacional utilizado seja Windows, é clicar com o botão direito do mouse em cima do arquivo, Propriedades no menu que aparecerá. Quando isto for feito, uma nova janela abrirá, nela terá o nome do arquivo a extensão do mesmo e uma descrição com nome Local, onde está descrito o caminho do diretório.

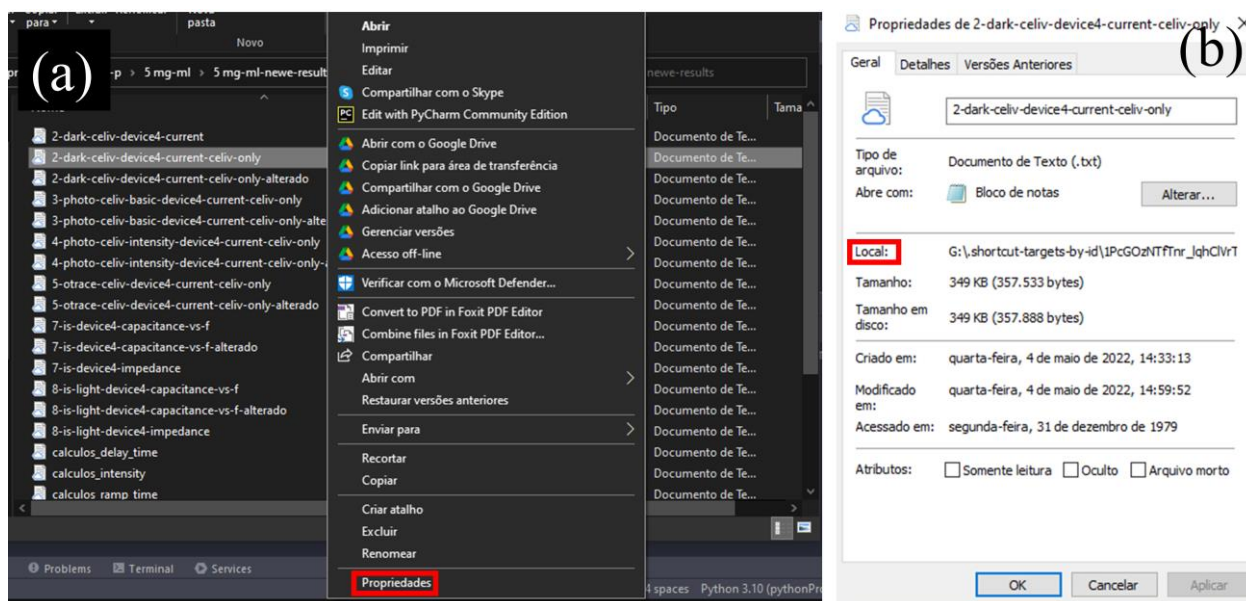


Figura III: (a) caixa de diálogo aberta ao se clicar com o botão direito do mouse em cima do arquivo, a caixa vermelha destaca qual opção deve ser selecionada para abrir a janela mostrada em (b) que é onde se consegue o caminho do arquivo que será tratado pelo programa, a caixa vermelha destaca onde a informação é mostrada.

A Figura IV mostra a execução do código, o caminho do diretório deve ser seguido de uma barra para a esquerda (“\”) seguido do nome do arquivo com a extensão (.txt no caso da Figura IV), se algo for digitado incorretamente o programa pedirá para que o caminho seja reinserido, pois o que foi digitado é inválido, como nas primeiras linhas da Figura IV53. Após a inserção do caminho do arquivo, o programa pedirá informações relacionadas a amostra e a medida, que devem ser inseridas nas unidades pedidas pelo programa e utilizando o sistema americano de separador de decimais, caso necessário. A última informação pedida pelo programa é o número de medidas de um mesmo tipo no arquivo, esta informação é necessária para o rearranjo dos dados, como explicado na seção anterior. No caso da Figura IV53, não havia nenhuma variação secundária, então foi digitado 1.

```

Insira o caminho do arquivo do ramp time dark CELIV
a
Arquivo inválido ou inexistente

Insira o caminho do arquivo do dark-CELIV CELIV |
G:\shortcut-targets-by-id\1PcG0zNTffnr_lqhCLVrTInbUJNY0ntQe\Equipamentos\PAIOS\2022\Roberto\pma study on n-1-p10 mg-ml\2-dark-celiv-device1-current-celiv-only-alterado-10-17-kv-s.txt
Insira o caminho do arquivo do ramp time photo CELIV
G:\shortcut-targets-by-id\1PcG0zNTffnr_lqhCLVrTInbUJNY0ntQe\Equipamentos\PAIOS\2022\Roberto\pma study on n-1-p10 mg-ml\3-photo-celiv-basic-device1-current-celiv-only-alterado-10-17-kv-s.txt
Qual a espessura da amostra em nm?
600
Qual a área de sessão transversal da amostra em cm quadrados?
9.14
Qual a velocidade da primeira rampa da medida em V/s?
18000
Qual a velocidade da última rampa da medida em V/s?
17000
Qual o passo de variação da rampa de potencial entre uma medida e outra em V/s?
1000
Quantas medidas de um mesmo tipo os arquivos de ramp time possuem?
1

```

Figura IV53: execução do programa com erro na digitação do diretório.

Após a inserção destes dados o código fará os cálculos e pedirá o caminho para exportar os dados, a entrada do caminho para exportação segue o mesmo princípio da entrada do caminho para inserir os dados que serão tratados, a Figura mostra o preenchimento dessas informações. Neste exemplo os arquivos foram salvos em *.txt*. no mesmo diretório em que os arquivos com as medidas estavam salvos.

```
Insira o nome do arquivo para salvar os dados de delta j
G:\.shortcut-targets-by-id\1Pc60zNTfTnr_lqhCLVrTinbUJNY0tQe\Equipamentos\PAIOS\2022\Roberto\pmma study on n-i-p\10 mg-ml\delta_j_ramp_time.txt
Insira o nome do arquivo para salvar os dados de n e u
G:\.shortcut-targets-by-id\1Pc60zNTfTnr_lqhCLVrTinbUJNY0tQe\Equipamentos\PAIOS\2022\Roberto\pmma study on n-i-p\10 mg-ml\calculos_ramp_time.txt
```

Figura V: Formato de caminho e nome para exportar os resultados dos cálculos realizados pelo *script*.

Por fim o programa mostra um gráfico destacando os pontos de máximo identificados por ele sobrepostos a suavização que ele fez, como mostra a Figura. Este ponto é essencial pois aqui o usuário terá um *feedback* da qualidade do processo, tanto na suavização quanto na determinação do ponto de máximo.

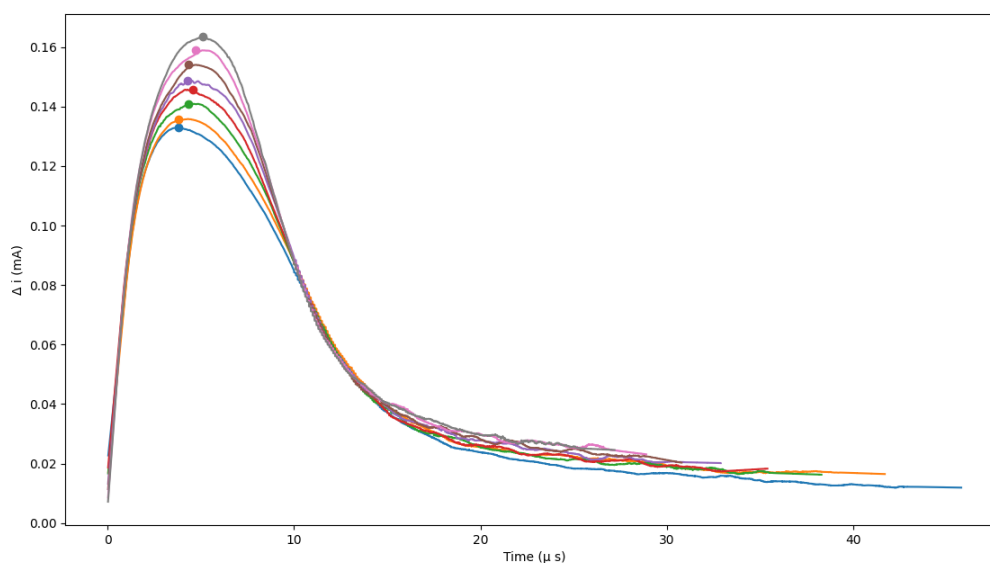


Figura VI: gráfico plotado pelo *script* com os resultados dos cálculos após sua execução, os pontos destacados por um círculo com as mesmas cores das curvas são os pontos de máximo encontrados.

Estes são os pontos principais para a correta execução do código. Tudo que falta para que o leitor utilize sem medo o *script* proposto é sua validação, que será apresentada na próxima seção.

### B.3 Validação do algoritmo

A validação do algoritmo foi feita em cada um dos módulos principais, para isso, ele foi utilizado em um conjunto de 20 medidas, e comparado com os valores calculados pelo processo descrito na seção 4.2.3. A Tabela II mostra os testes feitos em medidas de variação da rampa de tensão. Pela tabela pode-se notar que os valores de densidade de portadores calculados são muito próximos, o que implica que o método de integração escolhido para uso no algoritmo foi apropriado. Os valores de mobilidade possuem um desvio bem alto, o que pode se associar a dois motivos: a imprecisão na determinação de  $t_{\max}$  pelo método da seção 4.2.3, ou uma escolha ruim do número de coeficientes utilizados na suavização que o algoritmo faz antes de encontrar os valores de máximo.

Teste	$\mu$ seção 4.2.3 ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$\mu$ algoritmo ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	desvio %	n seção 4.2.3 ( $\text{cm}^{-3}$ )	n algoritmo ( $\text{cm}^{-3}$ )	desvio %
1	8,5508E-04	1,0490E-03	22,7	2,1663E+15	2,1468E+15	0,9
2	9,5799E-04	1,1307E-03	18,0	2,0892E+15	2,1285E+15	1,9
3	1,0082E-03	1,0661E-03	5,7	2,1092E+15	2,1832E+15	3,5
4	9,9246E-04	1,0498E-03	5,8	2,1557E+15	2,1505E+15	0,2
5	9,3954E-04	1,0786E-03	14,8	2,1714E+15	2,1663E+15	0,2
6	1,0857E-03	1,3107E-03	20,7	2,3528E+15	2,3203E+15	1,4
7	9,9224E-04	1,3173E-03	32,8	2,3256E+15	2,3282E+15	0,1
8	1,1411E-03	1,3828E-03	21,2	2,3403E+15	2,3454E+15	0,2
9	1,3040E-03	1,3462E-03	3,2	2,3467E+15	2,3500E+15	0,1
10	1,1330E-03	1,2768E-03	12,7	2,3795E+15	2,3802E+15	0,03
11	1,1207E-03	1,3923E-03	24,4	2,3683E+15	2,3699E+15	0,07
12	4,5619E-04	5,1026E-04	11,9	7,5851E+15	7,5385E+15	0,6
13	4,4323E-04	5,0370E-04	13,6	7,6382E+15	7,5940E+15	0,6
14	4,3409E-04	5,0165E-04	15,6	7,6783E+15	7,6324E+15	0,6
15	4,3237E-04	4,9545E-04	14,6	7,7196E+15	7,6711E+15	0,6
16	4,3052E-04	5,0445E-04	17,2	7,7579E+15	7,7092E+15	0,6
17	4,1920E-04	4,9500E-04	18,1	7,7704E+15	7,7226E+15	0,6
18	4,2696E-04	4,9630E-04	16,2	7,7955E+15	7,7440E+15	0,6
19	4,3784E-04	4,9767E-04	13,7	7,8226E+15	7,7773E+15	0,6
20	4,4559E-04	5,0733E-04	13,9	7,8337E+15	7,7816E+15	0,6

Tabela II: comparação entre os resultados calculados pelo método descrito na seção 4.2.3 e pelo algoritmo.

Para o teste da segunda escolha, foi feita a suavização utilizando diversos coeficientes diferentes em um conjunto de. A Figura(a) mostra os plots sobrepostos de uma dessas medidas com diversos coeficientes de suavização. Há uma perda de precisão com o aumento do número de coeficientes na altura da curva, que está associado a determinação de  $\Delta j$ , entretanto  $t_{\max}$  pouco varia de acordo com a curva. Para se mensurar o impacto dessa variação em  $\Delta j$  e em  $t_{\max}$  por conta da variação do coeficiente, foi realizado novo cálculo nas últimas 9 medidas da Tabela utilizando 15 coeficientes na suavização. A Figura VII(b) mostra o percentual de variação da mobilidade calculada com relação ao método da seção 4.2.3 para 65 e 15 coeficientes, o primeiro foi escolhido por ser o número de coeficientes utilizado nos cálculos apresentados na Tabela e o segundo por apresentar uma precisão maior em relação aos resultados. As variações apresentadas em ambos os casos se encontram na mesma faixa de variação percentual, o que sugere que o que está resultando nestes desvios é realmente a imprecisão em  $t_{\max}$  pelo método descrito na Seção 4.2.3.

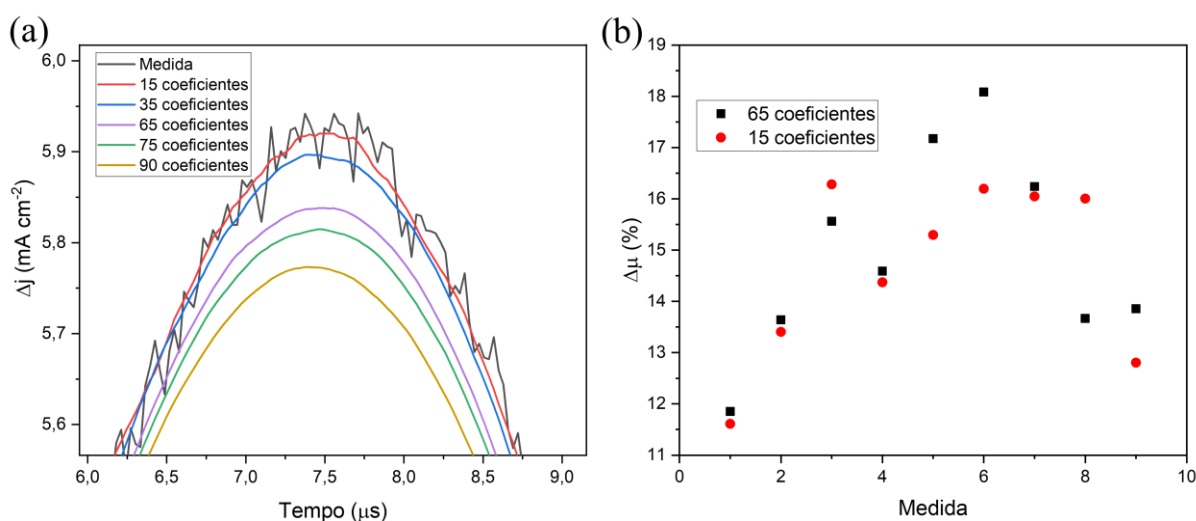


Figura VII: (a) efeito da alteração do coeficiente de suavização na precisão da suavização; (b) efeito do uso de uma suavização mais apropriada na variação percentual da mobilidade calculada em relação ao método da Seção 4.2.3.

Apesar de o uso de uma suavização adequada não ter trazido nenhuma melhora nos desvios da mobilidade calculada, aconselha-se a suavização prévia dos resultados através do módulo *smooth\_tool.py* com diferentes coeficientes, para uma noção de qual o melhor coeficiente para se utilizar quando for rodar o tratamento de dados. Com relação a margem de desvio apresentada, elas estão dentro dos valores de erro pelas próprias incertezas, que se encontram na faixa de 20% do valor calculado, de forma que a credibilidade nos valores calculados pode ser dita como boa não apresentando assim impedimentos ao uso do algoritmo.

## B.4 Módulo datatreatment.py

```
1  import os.path
2  import numpy as np
3  from scipy.signal import savgol_filter
4  from scipy import integrate
5  import pandas as pd
6
7
8  def separate_odd_columns(data_frame):
9      return data_frame.iloc[:, 1::2]
10
11
12  def separate_even_columns(data_frame):
13      return data_frame.iloc[:, ::2]
14
15
16  def read_data(path):
17      if path.endswith('.txt'):
18          return pd.read_table(path, sep='\t', header=None)
19      elif path.endswith('.xlsx'):
20          return pd.read_excel(path, sheet_name='Planilha1', header=None, engine="openpyxl")
21
22
23  def is_valid_file(file_path):
24      return True if file_path != "" and os.path.exists(file_path)\
25          and (file_path.endswith('.txt') or file_path.endswith('.xlsx')) else False
26
27
28  def is_bigger_data_frame(data_frame_1, data_frame_2):
29      return len(data_frame_1) > len(data_frame_2)
30
31
32  def equalize_data_frame_rows(data_frame_1, data_frame_2):
33      return data_frame_1.iloc[0:len(data_frame_2)-1, :]
34
35
36  def integrate_data(array_y, array_x):
37      temp_list = []
38      for key, value in enumerate(array_y):
39          temp_list.append(
40              integrate.trapezoid(array_y[key], array_x[key])
41          )
42      return temp_list
43
```

```
45 def smooth_current_noise(current_data_as_array):
46     temp_list = []
47     for key, values in enumerate(current_data_as_array):
48         temp_list.append((savgol_filter(current_data_as_array[key], 65, 2).tolist()))
49     return temp_list
50
51
52 def find_peaks(current_smoothed_as_array):
53     temp_list = []
54     for key, value in enumerate(current_smoothed_as_array):
55         temp_list.append(current_smoothed_as_array[key].max())
56     return temp_list
57
58
59 def find_peak_index(data_to_find_peak, peak_list):
60     temp_list = []
61     for key, values in enumerate(data_to_find_peak):
62         temp_list.append(np.where(data_to_find_peak[key] == peak_list[key]))
63     return temp_list
64
65
66 def find_data_related_to_indexes(time_data, index_list):
67     temp_list = []
68     for key, value in enumerate(time_data):
69         temp_list.append(time_data[key][index_list[key]].tolist())
70     return temp_list
71
72
73 def flatten_list_of_lists(list_of_lists):
74     return [item for sublist in list_of_lists for item in sublist]
75
```

```
75
76
77 def mobility_calculus(data_frame_with_required_data):
78     mobility = (
79         data_frame_with_required_data['first term of mobility calculations (cm^2/s)'] /
80         data_frame_with_required_data['ramp rates (V/s)']
81     ) *\
82     (
83     (
84         (1 / (6.2 * (1 + (0.002 * (
85             data_frame_with_required_data['delta_j (A/m^2)'] /
86             data_frame_with_required_data['j0 (A/m^2)']
87         )
88         )))) +
89         (1 / (1 + (0.12 * (
90             data_frame_with_required_data['delta_j (A/m^2)'] /
91             data_frame_with_required_data['j0 (A/m^2)']
92         )
93         )))
94     )
95     ** 2
96     )\
97     .round(30)
98     return mobility
```

## B.5 Módulo ask.py

```
1 def file_name(data_name):
2     return input(f"Insira o nome do arquivo para salvar os dados de {data_name} \n")
3
4
5 def file_path(measurement_name):
6     return input(f"Insira o caminho do arquivo do {measurement_name} CELIV \n")
7
8
9 def device_area():
10    return float(input('Qual a área de sessão trasnversal da amostra em cm quadrados? \n'))
11
12
13 def device_thickness():
14    return float(input('Qual a espessura da amostra em nm? \n'))
15
16
17 def scan_rate():
18    return float(input('Qual a taxa de varredura em V/s? \n'))
19
20
21 def initial_ramp_rate():
22    return int(input('Qual a velocidade da primeira rampa da medida em V/s? \n'))
23
24
25 def final_ramp_rate():
26    return int(input('Qual a velocidade da última rampa da medida em V/s? \n'))
27
28
29 def meas_number(tipo_de_medida):
30    return int(input(f'Quantas medidas de um mesmo tipo os arquivos de {tipo_de_medida} possuem? \n'))
31
32
33 def intensity_number():
34    return int(input('Quantas intensidades de luz foram medidas? \n'))
35
36
37 def delay_time_number():
38    return int(input('Quantos delay times foram medidos? \n'))
39
40
41 def ramp_step():
42    return int(input('Qual o passo de variação da rampa de potencial entre uma medida e outra em V/s? \n'))
```

## B.6 Módulo constantvalues.py

```
1  ELECTRON_CHARGE = 1.6 * 10 ** (-19)
2
3  DEVICE_AREA = 1.4 * 10 ** (-5)
4
5  DEVICE_THICKNESS = 478 * 10 ** (-9)
6
7  INTEGRAL_CORRECTION_FACTOR = 1 * 10 ** (-9)
8
9  CURRENT_CORRECTION_FACTOR = pow(10, -3)
10
11 CHARGE_DENSITY_CORRECTION_FACTOR = pow(10, -6)
12
13 CTTS_PRODUCT = INTEGRAL_CORRECTION_FACTOR * CHARGE_DENSITY_CORRECTION_FACTOR \
14               / ELECTRON_CHARGE
15
16 SQR_METER_TO_SQR_CENTIMETER = pow(10, 4)
17
18 SQUARED_TIME_CORRECTION_FACTOR = pow(10, -12)
19
20 NANOMETER_TO_METER = pow(10, -9)
21
22 SQR_CENTIMETER_TO_SQR_METER = pow(10, -4)
23
24 INTENSITIES = [(n * 7.2) for n in list(range(1, 11))]
25
26 FIRST_DELAY_TIME = 0
27
28 LAST_DELAY_TIME = 100
```

## B.7 Módulo ramp\_time\_treatment.py

```
1 import pandas as pd
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 import ask
4 import datatreatment as dt
5 import constantvalues as cv
6 import numpy as np
7 import messages as msgs
8 from random import uniform
9
10
11 def sanitize_data_frames():
12     global odd_columns_subtracted, time_photo_celiv_ramp_time
13     if dt.is_bigger_data_frame(time_photo_celiv_ramp_time, odd_columns_subtracted):
14         time_photo_celiv_ramp_time = dt.equalize_data_frame_rows(time_photo_celiv_ramp_time, odd_columns_subtracted)
15     return
16     odd_columns_subtracted = dt.equalize_data_frame_rows(odd_columns_subtracted, time_photo_celiv_ramp_time)
17
18
19 device_thickness = ask.device_thickness() * cv.NANOMETER_TO_METER
20 device_area = ask.device_area() * cv.SQR_CENTIMETER_TO_SQR_METER
21 initial_ramp = ask.initial_ramp_rate()
22 final_ramp = ask.final_ramp_rate() + 1000
23 meas_number = ask.meas_number('ramp time')
24 ramp_step = ask.ramp_step()
25
26 CHARGE_DENSITY_CALCULATION = cv.CTTS_PRODUCT / (device_area * device_thickness)
27
28 path_dark = ask.file_path("ramp time dark")
29
30 while not dt.is_valid_file(path_dark):
31     msgs.message_invalid_path()
32     path_dark = ask.file_path("dark-CELIV")
33
34 current_dark_celiv_ramp_time = dt.separate_odd_columns(dt.read_data(path_dark))
35
36
37 current_dark_celiv_ramp_time_as_array = current_dark_celiv_ramp_time.transpose().to_numpy()
38
39 path_photo = ask.file_path("ramp time photo")
40
41 while not dt.is_valid_file(path_photo):
42     msgs.message_invalid_path()
43     path_photo = ask.file_path("photo-celiv")
44
45 current_photo_celiv_ramp_time = dt.separate_odd_columns(dt.read_data(path_photo)).abs()
46
47 time_photo_celiv_ramp_time = dt.separate_even_columns(pd.read_table(path_photo, sep='\t', header=None))
```

```
42     msgs.message_invalid_path()
43     path_photo = ask.file_path("photo-celiv")
44
45     current_photo_celiv_ramp_time = dt.separate_odd_columns(dt.read_data(path_photo)).abs()
46
47     time_photo_celiv_ramp_time = dt.separate_even_columns(pd.read_table(path_photo, sep='\t', header=None))
48
49     odd_columns_subtracted = current_photo_celiv_ramp_time.subtract(current_dark_celiv_ramp_time).dropna()
50
51     sanitize_data_frames()
52
53     delta_j = pd.concat([time_photo_celiv_ramp_time, odd_columns_subtracted], axis=1).sort_index(axis=1)
54
55     odd_columns_subtracted_corrected = odd_columns_subtracted / (device_area * pow(10, 4))
56
57     delta_j_corrected = pd.concat([time_photo_celiv_ramp_time, odd_columns_subtracted_corrected], axis=1).sort_index(axis=1)
58
59     delta_j_rearranged = pd.DataFrame()
60     for i in range(meas_number):
61         for value in range((i*2), len(delta_j_corrected.columns), (meas_number*2)):
62             delta_j_rearranged = pd.concat(
63                 [
64                     delta_j_rearranged, delta_j_corrected.iloc[:, value:(value+2)].reset_index()
65                 ],
66                 axis=1
67             )\
68             .drop(labels='index', axis=1)
69
70     headers = sorted(list(range(initial_ramp, final_ramp, ramp_step)) * 2) * meas_number
71     delta_j_rearranged.set_axis(headers, axis=1)\
72     .to_csv(ask.file_name('delta j').replace('\', '/'), sep='\t', index=False)\
73
74
75     delta_j_transposed_in_arrays = delta_j.transpose().to_numpy()
76
77     time_photo_celiv_ramp_time_transposed = time_photo_celiv_ramp_time.dropna()\
78     .transpose()\
79     .to_numpy()
80
81     odd_columns_subtracted_transposed_in_arrays = odd_columns_subtracted.transpose().to_numpy()
82
83     integration_results = dt.integrate_data(
84         odd_columns_subtracted_transposed_in_arrays, time_photo_celiv_ramp_time_transposed
85     )
```

```

86
87 density_of_carriers = [element * CHARGE_DENSITY_CALCULATION for element in integration_results]
88
89 results = pd.DataFrame([density_of_carriers])\
90     .transpose()\
91     .set_axis(['n (cm^-3)'], axis=1)
92
93 odd_columns_subtracted_smoothed = np.array(dt.smooth_current_noise(odd_columns_subtracted_transposed_in_arrays))
94
95 current_peaks = dt.find_peaks(odd_columns_subtracted_smoothed)
96
97 indexes_list = dt.find_peak_index(odd_columns_subtracted_smoothed, current_peaks)
98
99 time_max_values = dt.flatten_list_of_lists(
100     dt.find_data_related_to_indexes(time_photo_celiv_ramp_time_transposed, indexes_list)
101 )
102
103 peak_values = pd.DataFrame([current_peaks, time_max_values])\
104     .transpose()\
105     .set_axis(['current peak', 'peak time'], axis=1)
106
107 peak_values['delta_j (A/m^2)'] = peak_values['current peak'] * cv.CURRENT_CORRECTION_FACTOR / device_area
108
109 peak_values['first term of mobility calculations (cm^2/s)'] = (
110     ((device_thickness ** 2) * cv.SQR_METER_TO_SQR_CENTIMETER) /
111     (2 * peak_values['peak time'] ** 2 * cv.SQUARED_TIME_CORRECTION_FACTOR)
112 )\
113     .round(decimals=30)
114
115 displacement_current = pd.Series(
116     dt.flatten_list_of_lists(
117         dt.find_data_related_to_indexes(current_dark_celiv_ramp_time_as_array, indexes_list)
118     )
119 )
120
121 peak_values['j0 (A/m^2)'] = displacement_current * cv.CURRENT_CORRECTION_FACTOR / device_area
122
123 peak_values['ramp rates (V/s)'] = pd.Series(list(range(initial_ramp, final_ramp, ramp_step)) * meas_number)\
124     .sort_values(ascending=True, ignore_index=True)
125
126 results['mobility (cm^2 / Vs)'] = dt.mobility_calculus(peak_values)
127 results['\u03c3\u038c'] = results['mobility (cm^2 / Vs)'] * uniform(0.105, 0.235)
128 results['ramp rate (V/s)'] = peak_values['ramp rates (V/s)']
129
130 output_data = pd.DataFrame(
131     [
132         results['ramp rate (V/s)'],
133         results['mobility (cm^2 / Vs)'],
134         results['\u03c3\u038c'],
135         results['n (cm^-3)']
136     ]
137     ).transpose()
138
139 output_data.to_csv(ask.file_name('n e u').replace('\', '/'), sep='\t', index=False)
140
141 for k, v in enumerate(odd_columns_subtracted_smoothed):
142     plt.plot(time_photo_celiv_ramp_time_transposed[k], odd_columns_subtracted_smoothed[k])
143 plt.xlabel('Time (\u038c s)')
144 plt.ylabel('\u0394 i (mA)')
145 for k, v in enumerate(current_peaks):
146     plt.scatter(time_max_values[k], current_peaks[k])
147
148 plt.show()

```

B.8 Módulo `light_intensity_and_delay_time_treatment.py`

```
1 import pandas as pd
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 import ask
4 import datatreatment as dt
5 import constantvalues as cv
6 import numpy as np
7 import messages as msgs
8 from random import uniform
9
10
11 def sanitize_data_frames():
12     global current_delay_time, dark_celiv_delay_time
13     if dt.is_bigger_data_frame(dark_celiv_delay_time, current_delay_time):
14         dark_celiv_delay_time = dt.equalize_data_frame_rows(dark_celiv_delay_time, current_delay_time)
15     return
16     current_delay_time = dt.equalize_data_frame_rows(current_delay_time, dark_celiv_delay_time)
17
18
19 intensity_path = ask.file_path("light instensity")
20 while not dt.is_valid_file(intensity_path):
21     msgs.message_invalid_path()
22     intensity_path = ask.file_path("light intensity")
23
24 delay_time_path = ask.file_path('delay_time')
25 while not dt.is_valid_file(delay_time_path):
26     msgs.message_invalid_path()
27     delay_time_path = ask.file_path('delay_time')
28
29 device_thickness = ask.device_thickness() * cv.NANOMETER_TO_METER
30 device_area = ask.device_area() * cv.SQR_CENTIMETER_TO_SQR_METER
31 ramp_rate = ask.scan_rate()
32
33 meas_number_intensity = ask.meas_number('CELIV intensidade')
34 intensity_number = ask.intensity_number()
35
36 meas_number_delay_time = ask.meas_number('CELIV delay time')
37 delay_time_number = ask.delay_time_number()
38
39 CHARGE_DENSITY_CALCULATION = cv.CTTS_PRODUCT / (device_area * device_thickness)
40
41 data_file_intensity = dt.read_data(intensity_path).abs().dropna()
42 data_file_delay_time = dt.read_data(delay_time_path).abs().dropna()
43
44
```

```
45 time_intensity = dt.separate_even_columns(data_file_intensity).iloc[:, meas_number_intensity:]
46 time_intensity_as_array = time_intensity.transpose().to_numpy()
47 current_intensity = dt.separate_odd_columns(data_file_intensity).iloc[:, meas_number_intensity:]
48
49 dark_celiv_intensity = dt.separate_odd_columns(
50     pd.concat(
51         [data_file_intensity.iloc[:, :(meas_number_intensity * 2)]]
52         * int((len(current_intensity.columns) / meas_number_intensity)),
53         axis=1,
54         ignore_index=True
55     )
56 )
57 dark_celiv_intensity_as_array = dark_celiv_intensity.transpose().to_numpy()
58
59 current_intensity_subtracted = current_intensity - dark_celiv_intensity.values
60 current_intensity_subtracted_as_array = current_intensity_subtracted.transpose().to_numpy()
61
62 delta_j_results_intensity = pd.concat([time_intensity, current_intensity_subtracted], axis=1).sort_index(axis=1)
63
64 delta_j_results_intensity_corrected = delta_j_results_intensity / (device_area * pow(10, 4))
65
66 delta_j_results_intensity_rearranged = pd.DataFrame()
67 for i in range(meas_number_intensity):
68     for value in range((i*2), len(delta_j_results_intensity_corrected.columns), (meas_number_intensity*2)):
69         delta_j_results_intensity_rearranged = pd.concat(
70             [
71                 delta_j_results_intensity_rearranged,
72                 delta_j_results_intensity_corrected.iloc[:, value:(value+2)].reset_index()
73             ],
74             axis=1
75         )\
76         .drop(labels='index', axis=1)
77 headers = sorted([(n * 7.2) for n in list(range(1, 11))] * 2) * meas_number_intensity
78
79 integration_results_intensity = dt.integrate_data(current_intensity_subtracted_as_array, time_intensity_as_array)
80 density_of_carriers_intensity = [element * CHARGE_DENSITY_CALCULATION for element in integration_results_intensity]
81
82 results_intensity = pd.DataFrame([sorted((cv.INTENSITIES * meas_number_intensity)), density_of_carriers_intensity])\
83     .transpose()\
84     .set_axis(['Light Intensity (mW/cm2)', 'n (cm^-3)'], axis=1)
85
86 current_intensity_subtracted_smoothed = np.array(dt.smooth_current_noise(current_intensity_subtracted_as_array))
87 current_peaks_light_intensity = dt.find_peaks(current_intensity_subtracted_smoothed)
88 results_intensity['current peak'] = pd.DataFrame([current_peaks_light_intensity]).transpose()
89
```

```
90 peaks_indexes_intensity = pd.Series(
91     dt.find_peak_index(
92         current_intensity_subtracted_smoothed, current_peaks_light_intensity
93     )
94 )
95 time_max_light_intensity = dt.flatten_list_of_lists(
96     dt.find_data_related_to_indexes(time_intensity_as_array, peaks_indexes_intensity)
97 )
98 results_intensity['peak time'] = pd.DataFrame([time_max_light_intensity]).transpose()
99
100 results_intensity['delta_j (A/m^2)'] = results_intensity['current peak'] * cv.CURRENT_CORRECTION_FACTOR / device_area
101
102 results_intensity['first term of mobility calculations (cm^2/s)'] = (
103     ((device_thickness ** 2) * cv.SQR_METER_TO_SQR_CENTIMETER) /
104     (2 * results_intensity['peak time'] ** 2 * cv.SQUARED_TIME_CORRECTION_FACTOR)
105 )\
106     .round(decimals=30)
107
108 displacement_current_intensity = pd.Series(
109     dt.flatten_list_of_lists(
110         dt.find_data_related_to_indexes(dark_celiv_intensity_as_array, peaks_indexes_intensity)
111     )
112 )
113 results_intensity['j0 (A/m^2)'] = displacement_current_intensity * cv.CURRENT_CORRECTION_FACTOR / device_area
114
115 results_intensity['ramp rates (V/s)'] = pd.Series([ramp_rate] * meas_number_intensity * intensity_number)\
116     .sort_values(ascending=True, ignore_index=True)
117
118 results_intensity['mobility (cm^2 / Vs)'] = dt.mobility_calculus(results_intensity)
119 results_intensity['\u03c3\u03bc'] = results_intensity['mobility (cm^2 / Vs)'] * uniform(0.105, 0.235)
120
121 output_data_intensity = pd.DataFrame(
122     [
123         results_intensity['Light Intensity (mW/cm2)'],
124         results_intensity['mobility (cm^2 / Vs)'],
125         results_intensity['\u03c3\u03bc'],
126         results_intensity['n (cm^-3)']
127     ]
128 ).transpose()
129
130 time_delay_time = dt.separate_even_columns(data_file_delay_time).iloc[:, :]
131 time_delay_time_as_array = time_delay_time.transpose().to_numpy()
132 current_delay_time = dt.separate_odd_columns(data_file_delay_time).abs().iloc[:, :]
133
134
```

```
135 dark_celiv_delay_time = dt.separate_odd_columns(  
136     pd.concat(  
137         [data_file_intensity.iloc[:, :(meas_number_intensity * 2)]]  
138         * int((len(current_delay_time.columns) / meas_number_delay_time)),  
139         axis=1,  
140         ignore_index=True  
141     )  
142 )  
143  
144 sanitize_data_frames()  
145  
146 dark_celiv_delay_time_as_array = dark_celiv_delay_time.transpose().to_numpy()  
147  
148 current_delay_time_subtracted = current_delay_time - dark_celiv_delay_time.values  
149  
150 delta_j_results_delay_time = pd.concat([time_delay_time, current_delay_time_subtracted], axis=1).sort_index(axis=1)  
151  
152 delta_j_results_delay_time_corrected = delta_j_results_delay_time / (device_area * pow(10, 4))  
153 delta_j_results_delay_time_rearranged = pd.DataFrame()  
154 for i in range(meas_number_delay_time):  
155     for value in range((i*2), len(delta_j_results_delay_time_corrected.columns), (meas_number_delay_time*2)):  
156         delta_j_results_delay_time_rearranged = pd.concat(  
157             [  
158                 delta_j_results_delay_time_rearranged,  
159                 delta_j_results_delay_time_corrected.iloc[:, value:(value+2)].reset_index()  
160             ],  
161             axis=1  
162         )\  
163         .drop(labels='index', axis=1)  
164  
165 headers_delay_time = sorted(  
166     list(np.logspace(cv.FIRST_DELAY_TIME, np.log10(cv.LAST_DELAY_TIME), delay_time_number)) * 2  
167 )\  
168 * meas_number_delay_time  
169  
170 current_delay_time_subtracted_as_array = current_delay_time_subtracted\  
171     .abs()\  
172     .transpose()\  
173     .to_numpy()\  
174     .round(decimals=30)  
175  
176 integration_results_delay_time = dt.integrate_data(current_delay_time_subtracted_as_array, time_delay_time_as_array)  
177 density_of_carriers_delay_time = [element * CHARGE_DENSITY_CALCULATION for element in integration_results_delay_time]  
178
```

```

179 results_delay_time = pd.DataFrame(
180     ([
181         sorted(
182             list(np.logspace(cv.FIRST_DELAY_TIME, np.log10(cv.LAST_DELAY_TIME), delay_time_number))
183             * meas_number_delay_time
184         ),
185         density_of_carriers_delay_time
186     ])
187 )\
188 .transpose()\
189 .set_axis(['Delay time (us)', 'n (cm-3)'], axis=1)
190
191
192 current_delay_time_subtracted_smoothed = np.array(dt.smooth_current_noise(current_delay_time_subtracted_as_array))
193 current_peaks_delay_time = dt.find_peaks(current_delay_time_subtracted_smoothed)
194 results_delay_time['current peak'] = pd.DataFrame([current_peaks_delay_time]).transpose()
195
196 peaks_indexes_delay_time = pd.Series(
197     dt.find_peak_index(
198         current_delay_time_subtracted_smoothed, current_peaks_delay_time
199     )
200 )
201 time_max_delay_time = dt.flatten_list_of_lists(
202     dt.find_data_related_to_indexes(time_delay_time_as_array, peaks_indexes_delay_time)
203 )
204 results_delay_time['peak time'] = pd.DataFrame([time_max_delay_time]).transpose()
205 results_delay_time['delta_j (A/m2)'] = (
206     results_delay_time['current peak']
207     * cv.CURRENT_CORRECTION_FACTOR
208     / device_area
209 )
210
211 results_delay_time['first term of mobility calculations (cm2/s)'] = (
212     ((device_thickness ** 2) * cv.SQR_METER_TO_SQR_CENTIMETER) /
213     (2 * results_delay_time['peak time'] ** 2 * cv.SQUARED_TIME_CORRECTION_FACTOR)
214 )\
215 .round(decimals=30)
216
217 displacement_current_delay_time = pd.Series(
218     dt.flatten_list_of_lists(
219         dt.find_data_related_to_indexes(dark_celiv_delay_time_as_array, peaks_indexes_delay_time)
220     )
221 )
222 results_delay_time['j0 (A/m2)'] = displacement_current_delay_time * cv.CURRENT_CORRECTION_FACTOR / device_area
223 results_delay_time['ramp rates (V/s)'] = pd.Series([ramp_rate] * meas_number_delay_time * delay_time_number)\
224     .sort_values(ascending=True, ignore_index=True)
225

```

```
226 results_delay_time['mobility (cm2 / Vs)'] = dt.mobility_calculus(results_delay_time)
227 results_delay_time['\u03c3\u038c'] = results_delay_time['mobility (cm2 / Vs)'] * uniform(0.105, 0.235)
228
229 output_data_delay_time = pd.DataFrame(
230     [
231         results_delay_time['Delay time (us)'],
232         results_delay_time['mobility (cm2 / Vs)'],
233         results_delay_time['\u03c3\u038c'],
234         results_delay_time['n (cm-3)']
235     ]
236     ).transpose()
237
238 fig, (ax1, ax2) = plt.subplots(1, 2)
239 for k, v in enumerate(current_intensity_subtracted_smoothed):
240     ax1.plot(time_intensity_as_array[k], current_intensity_subtracted_smoothed[k])
241 ax1.set_title('Intensity CELIV')
242 for k, v in enumerate(current_delay_time_subtracted_smoothed):
243     ax2.plot(time_delay_time_as_array[k], current_delay_time_subtracted_smoothed[k])
244 ax2.set_title('delay time CELIV')
245
246 ax1.set_xlabel='Time (\u038cs)', ylabel='\u0394j (mA/cm2)'
247 ax2.set_xlabel='Time (\u038cs)', ylabel='\u0394j (mA/cm2)'
248
249 for k, v in enumerate(peaks_indexes_intensity):
250     ax1.scatter(time_max_light_intensity[k], current_peaks_light_intensity[k])
251 for k, v in enumerate(peaks_indexes_delay_time):
252     ax2.scatter(time_max_delay_time[k], current_peaks_delay_time[k])
253 plt.show()
254
255 delta_j_results_intensity_rearranged.set_axis(headers, axis=1)\
256     .to_csv(
257         ask.file_name('delta_j intensity').replace('\', '/'), sep='\t', index=False
258     )
259
260 delta_j_results_delay_time_rearranged.set_axis(headers_delay_time, axis=1)\
261     .to_csv(
262         ask.file_name('delta_j delay time').replace('\', '/'), sep='\t', index=False
263     )
264
265 output_data_intensity.to_csv(ask.file_name('intensity').replace('\', '/'), sep='\t', index=False)
266
267 output_data_delay_time.to_csv(ask.file_name('delay time').replace('\', '/'), sep='\t', index=False)
```

## B.9 Módulo smooth\_tool.py

```
1 import pandas as pd
2 import ask
3 import messages as msgs
4 import datatreatment as dt
5 import numpy as np
6 import matplotlib.pyplot as plt
7
8 results_path = ask.file_path("para suavizar")
9
10 meas_number = 2 * (int(input('Qual o número de medidas para suavizar? \n')))
11
12 while not dt.is_valid_file(results_path):
13     msgs.message_invalid_path()
14     results_path = ask.file_path("para suavizar")
15
16 results = pd.read_table(results_path, sep='\t', decimal=',', header=None).iloc[1:, :]
17 to_smooth = dt.separate_odd_columns(results).transpose().to_numpy()
18 to_reunite = dt.separate_even_columns(results)
19 to_plot = to_reunite.transpose().to_numpy()
20
21 smoothed = np.array(dt.smooth_current_noise(to_smooth))
22
23 smoothed_dataframe = pd.DataFrame(smoothed).transpose().set_axis(list(range(1, meas_number, 2)), axis=1)
24
25 for k, v in enumerate(smoothed):
26     plt.plot(to_plot[k], smoothed[k])
27     plt.xlabel('Time (\u03BC s)')
28     plt.ylabel('\u0394 j (mA/cm\u00B2)')
29
30 plt.show()
31
32 smoothed_data = pd.concat([to_reunite, smoothed_dataframe], axis=1).sort_index(axis=1, ascending=True)
33
34 smoothed_data.to_csv(
35     ask.file_name('resultados suavizados').replace('\\', '/'),
36     sep='\t',
37     index=False,
38     decimal=',',
39     header=False
40 )
```